

等离子体物理及其材料处理专题编者按

Preface to the special topic: Several problems in plasma physics and material treatment

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 090101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.090101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.090101>

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

电介质材料和物理专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics

物理学报. 2020, 69(12): 120101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.120101>

光学超构材料专题编者按

Preface to the special topic: Optical metamaterials

物理学报. 2020, 69(15): 150101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.150101>

柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

物理学报. 2020, 69(17): 170101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.170101>

太赫兹自旋光电子专题编者按

Preface to the special topic: Terahertz spintronic optoelectronics

物理学报. 2020, 69(20): 200101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.200101>

百岁铁电: 新材料、新应用专题编者按

Preface to the special topic—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

物理学报. 2020, 69(21): 210101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.210101>

低维材料非线性光学与器件专题编者按

Preface to the special topic: Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(18): 180101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.180101>

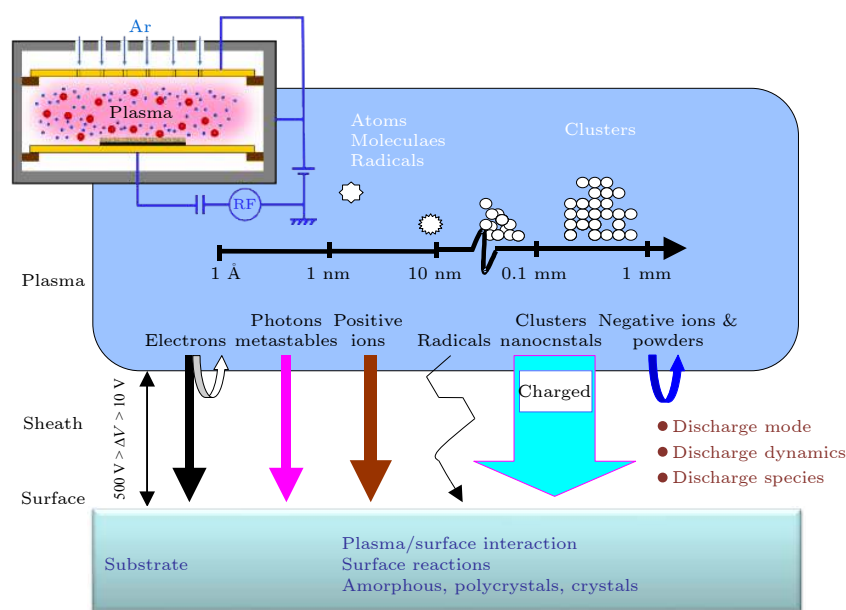
专题: 等离子体物理及其材料处理

等离子体物理及其材料处理专题编者按

DOI: 10.7498/aps.70.090101

气体放电产生的等离子体是集成电路制备不可或缺的关键技术, 利用等离子体中活性粒子赋予的独特物理和化学特性, 可为超大规模集成电路制备提供具有定向性、选择性和纳米级精细性的绿色先进加工技术, 大规模应用于其沉积、刻蚀、封装、清洗等工艺制程. 在材料表面改性、新材料制备、生物灭菌消毒、等离子体隐身、医疗器具及人造器官的清洗、臭氧生成、新型光源、废弃物处理等领域也具有极其重要的应用前景, 其低温加工的特性使其成为柔性可穿戴智能材料和器件最合适的加工技术之一.

等离子体材料处理技术与等离子体和材料的相互作用密切相关. 不同的等离子体源及其放电设计具有不同的等离子体温度、密度、活性种类和结构特性, 适应不同种类的材料处理; 不同种类的材料处理对等离子体特性也有不同的要求, 并且反过来影响等离子体放电的过程和特性. 因此需要深入研究等离子体放电技术、等离子体特性诊断、等离子体材料处理的机理等, 特别是针对各种应用需求建立其与等离子体特性的关联与机制, 促进等离子体材料处理技术在精细加工、新材料制备等各领域的应用. 研究方法包括理论数值模拟、诊断和实验研究.



等离子体放电及与材料相互作用示意图

鉴于等离子体放电与材料相互作用领域关键物理问题研究的挑战性与紧迫性,《物理学报》特组织“等离子体物理及其材料处理”专题,邀请国内部分活跃在该领域前沿的专家撰稿,以综述和研究论文的形式,从等离子体物理及其材料处理的角度,较全面、深入地探讨该领域最新研究成果. 主要有以下三方面内容: 1) 等离子体放电基本过程和机理研究,包括低气压感性耦合等离子体源模拟研究进展、大气压脉冲放电等离子体射流特性及机理研究、常压针-板放电等离子体密度演化研究; 2) 等离子体特性与诊断研究,包括容性耦合等离子体中电子加热过程及放电参数控制、电非对称双频容性耦合 CF_4/Ar 放电电极间距对放电模式和刻蚀剖面影响的研究、基于前馈神经网络的等离子

体光谱诊断方法研究; 3) 等离子体材料相互作用研究, 包括非热等离子体材料表面处理及功能化研究进展、常压等离子体对柔性多孔材料表面处理均匀性的研究进展、多孔材料的低温刻蚀技术、等离子体制备自修复超疏水涂层纤维、大气压电晕等离子体射流制备氧化钛薄膜的研究、等离子体对石墨烯的功能化改性、螺旋波等离子体制备多种碳基薄膜原位诊断研究、等离子气化技术用于固体废物处理的研究进展.

希望本专题能促进等离子体物理及其材料处理技术的进步, 以及与各交叉研究领域的交流, 扩大国内等离子体物理及其材料处理研究的影响, 推动该领域研究的蓬勃发展.

(客座编辑: 东华大学 张菁, 石建军)

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Preface to the special topic: Several problems in plasma physics and material treatment

DOI: [10.7498/aps.70.090101](https://doi.org/10.7498/aps.70.090101)

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

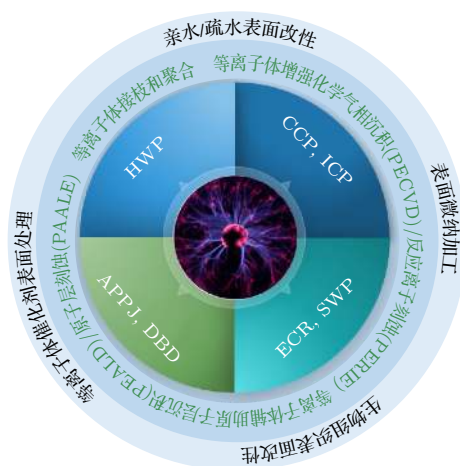


图 1 非热等离子体材料表面处理及功能化过程中的等离子体源、等离子体工艺以及具体应用

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

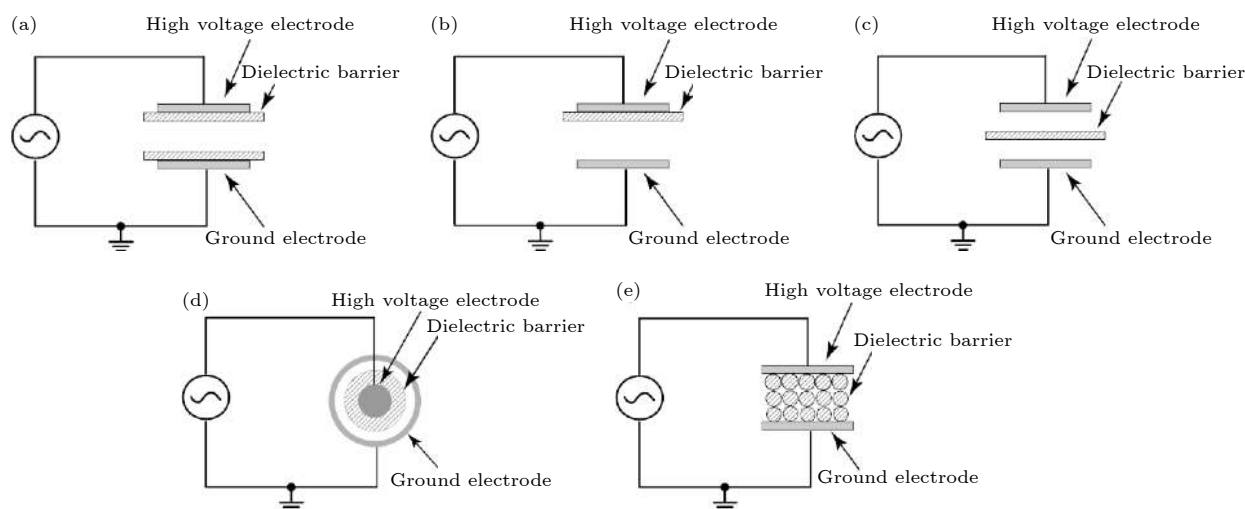


图 2 DBD 等离子体设备示意图 (a)—(c) 平板型放电电极结构; (d), (e) 填充床型放电电极结构 [1]

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]

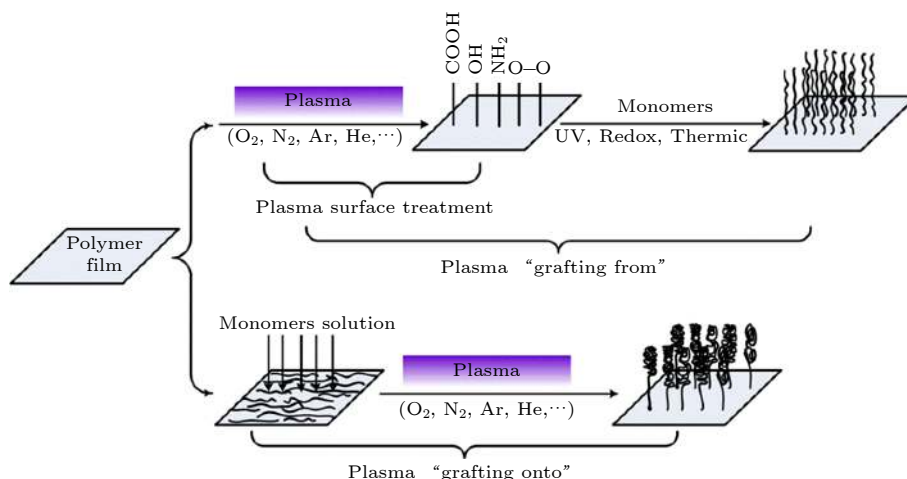


图3 等离子体表面接枝处理两种工艺模式——“接枝自”模式和“接枝到”模式^[1]

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(↑)	Bélar等 ^[75]
RF-ICP (27.12 MHz, 200 W)	O ₂ , CO ₂	PET	亲水性(↑)、含氧基团数量(↑)	Tkavc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

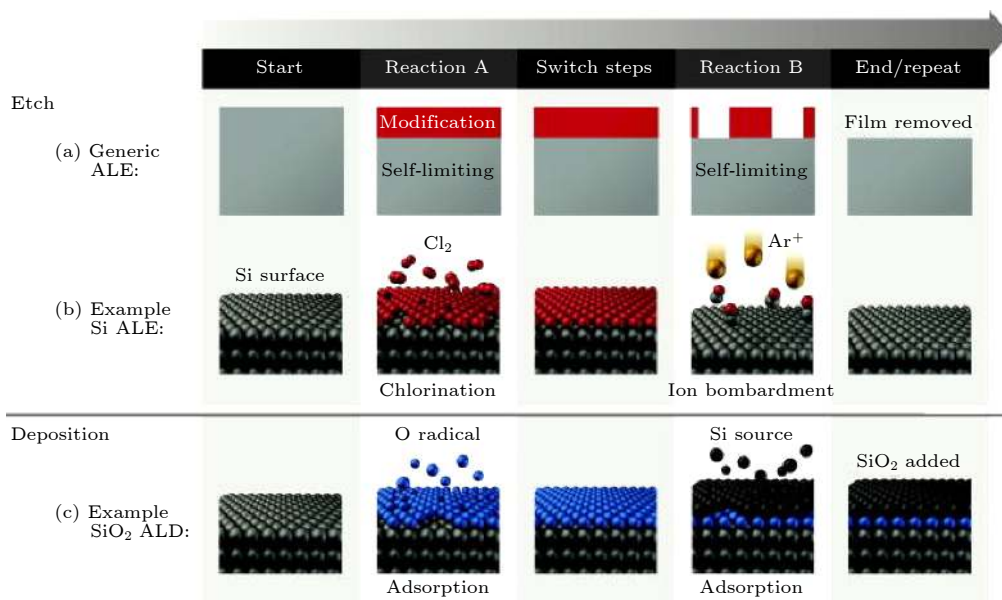


图 4 ALE 过程示意图 (a) ALE 工艺; (b) Si ALE 工艺; (c) SiO_2 ALD 工艺. ALE 工艺与 ALD 工艺类似, 区别在于反应 B 中发生钝化层的移除而不是吸附^[103]

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'-

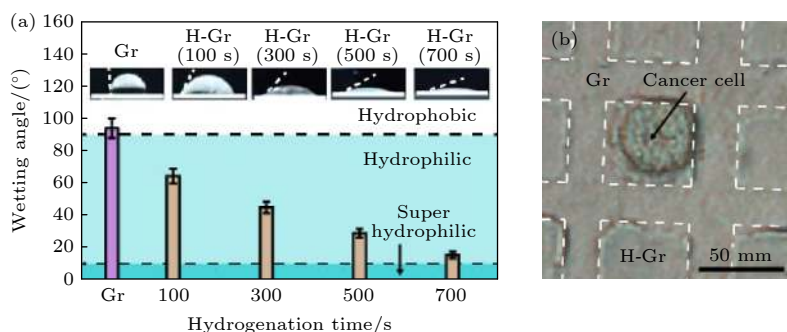


图 5 H_2 等离子体表面处理石墨烯 (a) 处理 700 s 时石墨烯的水接触角从原始样品的 93° 下降至 16° ; (b) 改性石墨烯表面亲水性区域对癌细胞的吸附定位^[114]

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, Halleuyah 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



低气压感性耦合等离子体源模拟研究进展

张钰如 高飞 王友年

Numerical investigation of low pressure inductively coupled plasma sources: A review

Zhang Yu-Ru Gao Fei Wang You-Nian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095206 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202247

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202247>

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

13.56 MHz/2 MHz柱状感性耦合等离子体参数的对比研究

Experimental investigation of plasma parameters in 13.56 MHz/2 MHz cylindrical inductively coupled plasma

物理学报. 2019, 68(10): 105202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190071>

非平衡感应耦合等离子体流场与电磁场作用机理的数值模拟

Numerical investigation on interaction mechanisms between flow field and electromagnetic field for nonequilibrium inductively coupled plasma

物理学报. 2019, 68(18): 185202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190865>

一种耦合外部电路的脉冲感应推力器磁流体力学数值仿真模型

A magnetohydrodynamic numerical model with external circuit coupled for pulsed inductive thrusters

物理学报. 2018, 67(1): 015201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171225>

大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度和反应路径的数值模拟

Numerical simulation on particle density and reaction pathways in methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure

物理学报. 2018, 67(8): 085202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172192>

双等离子体团相互作用的磁流体力学模拟

Simulations for two colliding plasma bubbles embedded into an external magnetic field

物理学报. 2017, 66(7): 075202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.075202>

爆轰流体力学模型敏感度分析与模型确认

Sensitivity analysis and validation of detonation computational fluid dynamics model

物理学报. 2017, 66(11): 116401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.116401>

专题: 等离子体物理及其材料处理

低气压感性耦合等离子体源模拟研究进展*

张钰如 高飞 王友年†

(大连理工大学物理学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2020 年 12 月 31 日收到; 2021 年 1 月 27 日收到修改稿)

感性耦合等离子体源具有放电气压低、等离子体密度高、装置结构简单等优点, 因此常被用于材料刻蚀及表面处理工艺中. 为了深入了解感性耦合等离子体的特性及其与表面的相互作用, 数值模拟成为了目前人们普遍采用的研究手段之一. 针对具体问题, 可以选择不同的模拟方法, 如整体模型、流体力学模型、流体力学/蒙特卡罗碰撞混合模型、偏压鞘层模型、粒子模拟/蒙特卡罗碰撞混合模型等. 其中, 整体模型计算效率最高, 常被用于模拟复杂的反应性气体放电. 但整体模型无法给出各物理量的空间分布, 因此二维及三维的流体力学模型, 也得到了人们的广泛关注. 在低气压等极端的放电条件下, 由于电子能量分布函数显著偏离麦氏分布, 则需要耦合蒙特卡罗碰撞模型, 来精确地描述等离子体内部的动理学行为. 此外, 通过耦合偏压鞘层模型, 还可以自治地模拟鞘层的瞬时振荡行为对等离子体特性的影响. 对于等离子体中的非局域及非热平衡现象, 则需要采用基于第一性原理的粒子模拟方法来描述. 最后对目前感性耦合放电中的前沿问题进行了展望.

关键词: 感性耦合等离子体, 整体模型, 流体力学模型, 混合模型, 偏压鞘层模型, 粒子模拟**PACS:** 52.50.Qt, 52.65.-y**DOI:** 10.7498/aps.70.20202247

1 引言

早在 1884 年, Hittorf^[1] 通过激发缠绕在真空管外侧的线圈, 首次观察到感性放电, 即“无电极的环形放电”. 随着人们对感性放电认识的不断加深, 感性放电得到了进一步发展. 目前, 等离子体材料处理工艺中普遍采用的感性耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 源, 具有如下两种结构: 当驱动线圈处在一个平面内, 被置于放电腔室上方时, 称为平面线圈 ICP 或盘香形线圈 ICP; 当驱动线圈缠绕在介质管的外侧时, 称为柱状线圈 ICP^[2].

在感性耦合放电过程中, 当在线圈中通入环向电流后, 会在整个放电装置内部激发出交变的磁场. 根据法拉第电磁感应定律, 交变的磁场又会感

应出环向电场. 在该电场的作用下, 放电腔室内部的电子被加速, 通过电离碰撞等过程产生等离子体, 这一放电模式被称为感性模式 (或 H 模式). 如果线圈中通入的电流较低时, 线圈两端存在较高的电压降, 此时的放电主要由容性耦合产生的静电场来维持, 这一放电模式被称为容性模式 (或 E 模式). 与 H 模式相比, 当放电处于 E 模式时, 电子密度较低, 鞘层较厚, 实验中观测到的发光强度较弱. 由于在感性耦合放电中存在两种放电模式, 当往返调节通入线圈的电流或功率时, 会观察到模式转换^[3-6], 甚至回滞现象^[7-10].

在感性耦合放电中, 尤其是当放电处于 H 模式时, 大量的电子在感性电场的作用下做环向运动, 增加了与背景气体碰撞的概率. 因此, 即使在较低的气压下, ICP 源仍具有较高的等离子体密度. 与传统的容性耦合等离子体 (capacitively

* 国家自然科学基金 (批准号: 11875101, 11935005)、辽宁省自然科学基金 (批准号: 2020-MS-114) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: DUT20LAB201, DUT21LAB110) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ynwang@dlut.edu.cn

coupled plasma, CCP) 源相比, ICP 源的密度要高 1—2 个量级. 此外, 在 ICP 放电中, 功率是通过介质窗或器壁耦合给等离子体, 即在反应腔室内部并不需要高压电极, 这显著地降低了鞘层电势降, 并有效地抑制了由于高能离子轰击而引起的污染及介电损伤. 在 CCP 源的发展历程中, 为了实现对离子能量和离子通量的独立控制, 人们采用双频源来驱动放电. 而在 ICP 源中, 同样可以通过在放置衬底的电极上施加一个容性耦合的射频偏压源, 来实现这种独立调控 [11–14].

正是由于 ICP 源具有上述优点, 因此得到了人们越来越广泛的关注 [15,16]. 但在实际的等离子体材料表面处理工艺中, 放电腔室内部类似于一个“黑匣子”, 即人们对放电过程知之甚少, 只能通过材料表面的处理结果来推测所产生的等离子体的特性参数. 的确, 等离子体放电过程是极其复杂的. 首先, 在实际的工艺过程中, 普遍采用反应性气体 (如 O_2 , CF_4 , Cl_2 , HBr 等) 或更为复杂的混合气体放电. 在反应腔室内部, 除了大量的电子和各种正离子外, 还可能存在着多种多样的负离子、处于激发态的粒子及中性基团等. 各种粒子的不同属性, 使得反应腔室内部存在复杂的物理化学过程. 除了放电气体的组分外, 等离子体的状态还受到多种其他外界参数的影响, 如气体的流速、气压, 电源的频率、功率, 腔室的几何尺寸和材料属性等. 此外, 在 ICP 源内部, 各物理量的变化存在多个空间尺度和多个时间尺度, 如图 1 所示. 例如, 反应腔室的尺寸在 cm 到 m 的量级, 而电极表面的鞘层厚度为 μm 到 mm 的量级, 刻蚀槽的线宽则在 nm 量级. 在时间尺度方面, 电磁场变化的特征时间为 ns 量级, 等离子体运输的特征时间为 μs 量级, 而表面化学反应的特征时间为 s 量级.

面对如此复杂的等离子体源, 如果无法对其内部的放电过程进行深入了解, 将在很大程度上限制对材料刻蚀及表面处理机制的理解. 目前, 人们普遍采用的研究方法有实验诊断和数值模拟. 在实验诊断方面, 通常是在 ICP 源上搭载不同的诊断系统, 如探针、光谱、质谱仪等, 以实现对等离子体各状态参数的实时监测. 与实验诊断相比, 仿真模拟具有成本低、输出参数全面等优点. 因此, 仿真模拟可以作为一种经济、高效的手段, 用来预测工艺结果、优化工艺过程, 并为 ICP 源的进一步发展提供科学依据.

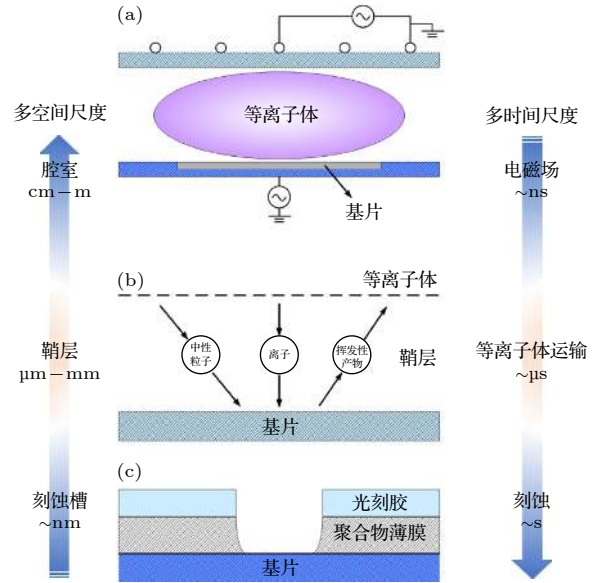


图 1 多时间尺度和多空间尺度变化示意图

Fig. 1. Schematic diagram of multi-scale variations.

目前, 在 ICP 源的模拟研究方面, 采用的模型主要有整体模型、流体力学模型、流体/蒙特卡罗碰撞混合模型、偏压鞘层模型和粒子模拟. 本文将详细介绍这五种模型, 以及近年来所取得的研究进展, 并对 ICP 源的下一步发展进行展望.

2 整体模型

2.1 理论模型

整体模型, 又称零维模型, 即在模型中不考虑各种物理量的空间维度. 正是由于该模型忽略了等离子体的空间变化, 因此计算效率较高, 常被用于定性分析等离子体状态随外界放电参数的演化规律, 尤其适用于复杂的混合气体放电.

在整体模型中, 通过联立求解各种粒子的粒子数平衡方程及能量平衡方程, 来确定各种粒子的数密度和电子温度 [17–20]. 其中, 第 j 类粒子的粒子数平衡方程为

$$\frac{dn_j}{dt} = R_{in}^{(j)} - R_{out}^{(j)} + \sum_V R_{+,V}^{(j)} - \sum_V R_{-,V}^{(j)} + \sum_S R_{+,S}^{(j)} - \sum_S R_{-,S}^{(j)}, \quad (1)$$

其中 n_j 为第 j 类粒子的密度. 可以认为当放电达到稳态后, 第 j 类粒子的产生和损失相等. 粒子的产生途径包括气体的泵入 $R_{in}^{(j)}$, 体区的化学反应 $R_{+,V}^{(j)}$ 和表面反应 $R_{+,S}^{(j)}$; 而粒子的损失途径包括气体的

泵出 $R_{\text{out}}^{(j)}$, 体区的化学反应 $R_{-,V}^{(j)}$ 和器壁表面的碰撞过程 $R_{-,S}^{(j)}$. 气体的泵入源项为

$$R_{\text{in}}^{(j)} = 4.48 \times 10^7 Q_{\text{in}}/V, \quad (2)$$

其中 Q_{in} 为气体的流速, V 为反应腔室的体积. 由于在实际的放电过程中, 只会泵入原料气体, 因此泵入源项 $R_{\text{in}}^{(j)}$ 只出现在原料气体的粒子数守恒方程中.

气体的泵出会导致粒子的损失

$$R_{\text{out}}^{(j)} = 1.27 \times 10^{-5} n_j Q_{\text{in}}/(P_{\text{out}}V), \quad (3)$$

其中 P_{out} 为出口处的气压. 由于负离子在鞘层电场的约束下, 只存在于放电腔室的中心处, 因此由于气体泵出而引起的损失 $R_{\text{out}}^{(j)}$ 只会影响中性粒子和正离子的密度. 在模拟中, 通过调节 P_{out} , 使得腔室内部的气压保持恒定.

以二体反应为例, 由于体区的碰撞而引起的第 j 类粒子的产生项和损失项分别为

$$R_{+,V}^{(j)} = k_V n_1 n_2, \quad (4)$$

$$R_{-,V}^{(j)} = k_V n_j n_3, \quad (5)$$

其中, k_V 为体区碰撞反应的速率系数; n_1 , n_2 和 n_3 分别为反应物的数密度. 例如, 当发生电离反应 $e + A \rightarrow 2e + A^+$ 时, 电子 e 及离子 A^+ 的产生项以及中性粒子 A 的损失项为 $k_{\text{iz}} n_e n_A$. 其中 k_{iz} 为该电离反应的速率系数, n_e 和 n_A 分别为电子 e 和中性粒子 A 的密度. 当发生吸附反应 $e + B \rightarrow B^-$ 时, 负离子 B^- 的产生项以及电子 e 和中性粒子 B 的损失项为 $k_{\text{att}} n_e n_B$. 其中 k_{att} 为该吸附反应的速率系数, n_e 和 n_B 分别为电子 e 和中性粒子 B 的密度.

第 j 类粒子在器壁表面的损失, 可以表示为

$$R_{-,S}^{(j)} = k_S^{(j)} n_j. \quad (6)$$

由于负离子被限制在放电腔室的中心处, 不会到达器壁表面而损失, 因此假设表面损失项 $R_{-,S}^{(j)}$ 仅会出现在中性粒子和正离子的粒子数守恒方程中. 此外, 根据表面反应的具体产物, 需要在相应的粒子数守恒方程中添加表面反应的产生项 $R_{+,S}^{(j)}$. 例如, 当发生表面反应 $A^+ + \text{wall} \rightarrow A$ 时, 中性粒子 A 的产生项以及离子 A^+ 的损失项为 $k_S^{(A^+)} n_{A^+}$, 其中 $k_S^{(A^+)}$ 为该表面反应的速率系数, n_{A^+} 为离子 A^+ 的密度.

对于中性粒子和正离子来说, 器壁表面的损失系数有所不同, 因此下面分开讨论. 如果第 j 类粒

子为中性粒子 (下文中标记为 n), 则损失系数为

$$k_S^{(n)} = \left[\frac{A_n^2}{D_n} + \frac{2V(2 - \gamma_n)}{Av_n \gamma_n} \right]^{-1}, \quad (7)$$

其中, A_n 是中性粒子的扩散长度, 在圆柱形腔室中, 其表达式为

$$A_n^2 = \left[\left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{2.405}{R} \right)^2 \right]^{-1}; \quad (8)$$

D_n 是中性粒子的扩散系数, 其表达式为

$$D_n = \frac{eT_n \lambda_n}{v_n m_n}; \quad (9)$$

γ_n 是中性粒子在器壁上的复合系数, $v_n = \left(\frac{8eT_n}{\pi m_n} \right)^{1/2}$ 是中性粒子的平均热速度, T_n , m_n 和 λ_n 分别是中性粒子的温度、质量和平均自由程; e 是单位电荷; A 是反应腔室的表面积, L 和 R 分别是腔室的高度和半径.

对于正离子 (下文中标记为 i) 而言, 其在器壁表面的损失系数为

$$k_S^{(i)} = u_{B,i} \frac{A_{\text{eff},i}}{V}, \quad (10)$$

其中 $u_{B,i}$ 是玻姆速度, 即正离子进入鞘层的最小速度. 对于电正性等离子体来说, 玻姆速度的表达式为

$$u_{B,i} = \left(\frac{eT_e}{m_i} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

在电负性气体放电中, 需要对玻姆速度进行修正

$$u_{B,i} = \left[\frac{eT_e(1 + \alpha_s)}{m_i(1 + \gamma_- \alpha_s)} \right]^{1/2}, \quad (12)$$

其中, m_i 是正离子的质量, α_s 是鞘层边界处的负离子密度与电子密度之比, $\gamma_- = T_e/T_-$ 是电子温度 T_e 与负离子温度 T_- 的比值.

$A_{\text{eff},i}$ 是正离子在器壁表面的有效损失面积

$$A_{\text{eff},i} = 2\pi(R^2 h_{L,i} + RL h_{R,i}), \quad (13)$$

其中 $h_{L,i}$ 和 $h_{R,i}$ 分别是轴向和径向边界处的密度与中心处的密度之比. 在电正性气体放电中

$$h_{L,i} = 0.86 \left[3 + \frac{L}{2\lambda_i} + \left(\frac{0.86Lu_{B,i}}{\pi D_{a,i}} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (14)$$

$$h_{R,i} = 0.80 \left[4 + \frac{R}{\lambda_i} + \left(\frac{0.80Ru_{B,i}}{\chi_{01} J_1(\chi_{01}) D_{a,i}} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (15)$$

式中的第三项代表高压条件下扩散过程对密度分布的影响. λ_i 是正离子的平均自由程, $J_1(\chi_{01})$ 是

一阶贝塞尔函数, $\chi_{01} \approx 2.405$ 是零阶贝塞尔函数的第一个零点. $D_{a,i}$ 是正离子的双极扩散系数

$$D_{a,i} = D_i (1 + \gamma_+), \quad (16)$$

其中 D_i 是正离子的扩散系数, $\gamma_+ = T_e/T_+$ 是电子温度 T_e 与正离子温度 T_+ 的比值.

在电负性气体放电中, 同样需要做修正. 对于中等电负性的情况, 等离子体由一个电负性的核心区和一个电正性的边界区组成, 且核心区的负离子密度分布近似呈抛物线形状. 需要注意的是: 在该电正性的边界区域内, 并非净电荷呈电正性, 而是此处的等离子体具有“电正性”的特点, 即等离子体由电子和正离子组成, 负离子密度近似为零. 在此放电条件下, 边界处与中心处的密度比值为

$$h_{L,i} = h_{a,L,i} \\ = 0.86 \left[3 + \frac{\eta L}{2\lambda_i} + \left(\frac{0.86 L u_{B,i}}{\pi D_{a,i}} \right)^2 \right]^{-1/2} / (1 + \alpha_0), \quad (17)$$

$$h_{R,i} = h_{a,R,i} \\ = 0.8 \left[4 + \frac{\eta R}{\lambda_i} + \left(\frac{0.80 R u_{B,i}}{\chi_{01} J_1(\chi_{01}) D_{a,i}} \right)^2 \right]^{-1/2} / (1 + \alpha_0), \quad (18)$$

其中, $\eta = 2T_+/(T_+ + T_-)$, α_0 是放电中心处的电负度, 即放电中心处的负离子密度与电子密度之比. 当有负离子存在时, 正离子的双极扩散系数修正为

$$D_{a,i} = D_i \frac{1 + \gamma_+ + \gamma_+ \alpha_s}{1 + \gamma_+ \alpha_s}. \quad (19)$$

随着电负性的提高, 电正性的边界区域会逐渐消失. 当电负性进一步提高时, 负离子不再处于玻尔兹曼平衡态, 即电负性核心区的离子密度分布变得平坦 (此现象一般出现在气压较高的情况下). 此时, 边界处与中心处的密度比值可进一步表示为

$$h_{L,i} = (h_{a,L,i}^2 + h_{c,i}^2)^{1/2}, \quad (20)$$

$$h_{R,i} = (h_{a,R,i}^2 + h_{c,i}^2)^{1/2}, \quad (21)$$

$$h_{c,i} \approx \frac{1}{\gamma_-^{1/2} + \gamma_+^{1/2} n_*^{1/2} n_{i,0} n_{-,0}^{-3/2}}, \quad (22)$$

其中, $n_* = 15\eta^2 v_i / (56k_{\text{rec}} \lambda_i)$, $v_i = [8eT_+ / (\pi m_i)]^{1/2}$ 表示正离子的平均热速度, k_{rec} 表示正负离子复合反应的速率系数, $n_{i,0}$ 和 $n_{-,0}$ 分别表示放电中心处的正离子密度和负离子密度.

当所有离子的密度确定后, 电子密度由准中性条件给出

$$\sum_i q_i n_i - e n_e = 0, \quad (23)$$

其中 q_i 为第 i 类正离子或负离子所带电荷量.

对于功率平衡方程, 可以认为当放电达到稳态后, 等离子体的吸收功率与损耗功率相等, 即

$$\frac{d \left(\frac{3}{2} n_e T_e \right)}{dt} = \frac{P_{\text{abs}}}{V} - P_V - \frac{P_W}{V} = 0, \quad (24)$$

其中, P_{abs} 表示电子从电源中吸收的能量. 在 ICP 放电中, 如果在下电极上施加一个射频偏压电源, 则该项表示线圈功率与偏压电源功率之和. P_V 表示电子在体区和中性粒子发生弹性及非弹性碰撞而引起的功率损失. 当放电中存在多种中性粒子时, 该项需要对所有的中性粒子所引起的功率损失进行求和, 即

$$P_V = e n_e \sum_l n^{(l)} \varepsilon_c^{(l)} k_{iz}^{(l)}, \quad (25)$$

$$\varepsilon_c^{(l)} = \frac{k_{el}^{(l)}}{k_{iz}^{(l)}} \frac{3m_e}{m^{(l)}} T_e + \varepsilon_{iz}^{(l)} + \sum_j \varepsilon_{ex,j}^{(l)} \frac{k_{ex,j}^{(l)}}{k_{iz}^{(l)}}, \quad (26)$$

其中, $n^{(l)}$ 和 $m^{(l)}$ 分别是第 l 类中性粒子的密度和质量; m_e 是电子质量; $k_{el}^{(l)}$, $k_{iz}^{(l)}$ 和 $k_{ex,j}^{(l)}$ 分别表示电子与第 l 类中性粒子发生弹性碰撞、电离碰撞及其他类型的非弹性碰撞的速率系数; $\varepsilon_{iz}^{(l)}$ 和 $\varepsilon_{ex,j}^{(l)}$ 分别表示电子与第 l 类中性粒子发生相应碰撞的阈值能.

方程 (24) 中的 P_W 表示带电粒子流到器壁上引起的功率损失

$$\frac{P_W}{V} = \sum_i n_i e (\varepsilon_e + \varepsilon_i) k_s^{(i)}, \quad (27)$$

其中, $k_s^{(i)}$ 为方程 (10) 定义的正离子在器壁表面的损失系数. ε_e 表示每个电子在器壁损失的平均动能, 当电子的能量分布函数为麦克斯韦分布时, $\varepsilon_e = 2T_e$. $\varepsilon_i = V_p + V_s$ 表示每个离子在器壁损失的平均动能, V_p 为等离子体电势, 即离子被加速到玻姆速度的电势. 在电正性和电负性等离子体中, V_p 表达式分别为

$$V_p = T_e / 2, \quad (28)$$

$$V_p = \frac{1}{2} \frac{(1 + \alpha_s)}{(1 + \gamma_- \alpha_s)} T_e, \quad (29)$$

其中 V_s 表示鞘层电势, 通过器壁处的通量平衡条件来获得.

2.2 研究进展

如前文所述, 整体模型常被用于研究复杂混合气体放电中的等离子体特性, 如 Ar/H₂^[21], Ar/N₂^[22], Ar/Cl₂^[19,23], Ar/Cl₂/N₂^[24], SF₆/Ar^[25], SF₆/Ar/O₂^[26] 等. Kimura 和 Kasugai 假设电子服从麦克斯韦分布, 采用整体模型研究了 Ar/H₂^[21] 和 Ar/N₂^[22] 混合气体放电中气体组分对等离子体特性的影响, 并将模拟结果与实验测量结果进行了对比. 如图 2 所示, 在 Ar/H₂ 放电中, 随着 H₂ 含量的增加, H₃⁺ 离子密度显著增加, 并在 H₂ 含量高于 20% 时达到饱和; 由于 Ar⁺-H₂ 电荷交换碰撞反应的增强, Ar⁺ 离子密度显著下降. 在 Ar/N₂ 放电中, 随着 Ar 含量的增加, Ar⁺ 离子密度显著增加, 而当 Ar 含量不超过 80% 时, N⁺ 和 N₂⁺ 离子密度几乎不随气体组分而改变.

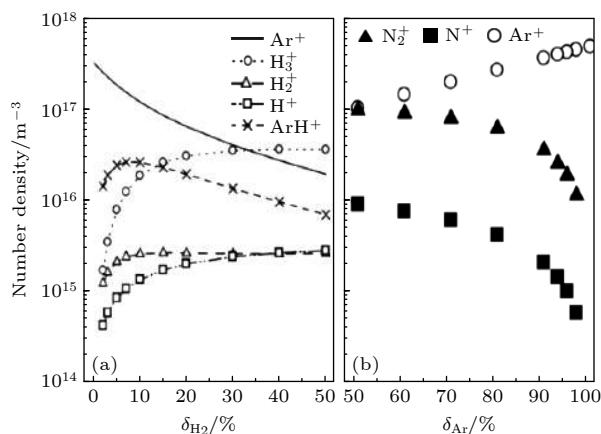


图 2 (a) 气压为 20 mTorr (1 mTorr $\approx$ 0.133 Pa) 时 Ar/H₂ 放电^[21] 和 (b) 气压为 30 mTorr 时 Ar/N₂ 放电^[22] 中的正离子密度

Fig. 2. Positive ion densities calculated in (a) Ar/H₂ discharges at 20 mTorr and (b) Ar/N₂ discharges at 30 mTorr. Reprinted from Ref. [21, 22], with the permission of AIP Publishing.

基于 Cl₂ 的等离子体常用于刻蚀工艺, 如多晶硅的刻蚀等. Thorsteinsson 和 Gudmundsson^[19,23] 采用整体模型, 针对 Ar/Cl₂ 混合气体, 详细研究了连续波放电和脉冲调制射频放电中的等离子体特性, 并讨论了各种粒子的产生和损失过程. 研究表明: 在连续波放电中, 随着 Ar 含量的增加, Cl₂ 分子的解离率增加, 电负性呈比例下降; 当 Ar 含量不超过 70% 时, Cl⁺ 离子的密度随 Ar 含量的增加而增加. 当射频源被脉冲调制时, 在脉冲周期的后辉光阶段, 电子密度和正离子密度迅速下降,

而负离子密度则维持在较高水平. 此外, 由于在实际工艺中, 粒子通量直接影响刻蚀的选择性及各向异性, 他们还讨论了时间平均的 Cl 原子通量与正离子通量之比随 Ar 含量等参数的变化趋势. Chanson 等^[24] 在 Ar/Cl₂ 混合气体中加入 N₂, 并系统研究了 N₂ 含量对各种粒子密度的影响. 研究表明: 随着 N₂ 含量的增加, 电子密度有所降低, 电子温度有所升高; 电负性的变化主要依赖于气压.

SF₆ 作为原料气体, 常被用于刻蚀硅及二氧化硅等材料. Yang 等^[25] 采用整体模型, 系统研究了 SF₆/Ar 混合气体中, 不同的线圈功率和气体比率下 F 原子的产生和损失过程. 图 3 给出了当 Ar 含量为 30% 时, 不同气压下 F 原子的产生和损失速率. 结果表明: F₂ 的分解反应是 F 原子最主要的产生渠道, 且该反应的速率随着气压的增加, 先增加后下降; F 原子在器壁表面生成 F₂, 是最主要的损失机制, 且该反应的速率也随着气压先增加后下降.

通过在混合气体中加入 O₂, 产生的 O 原子可以增强侧壁表面的钝化过程, 从而降低横向刻蚀速

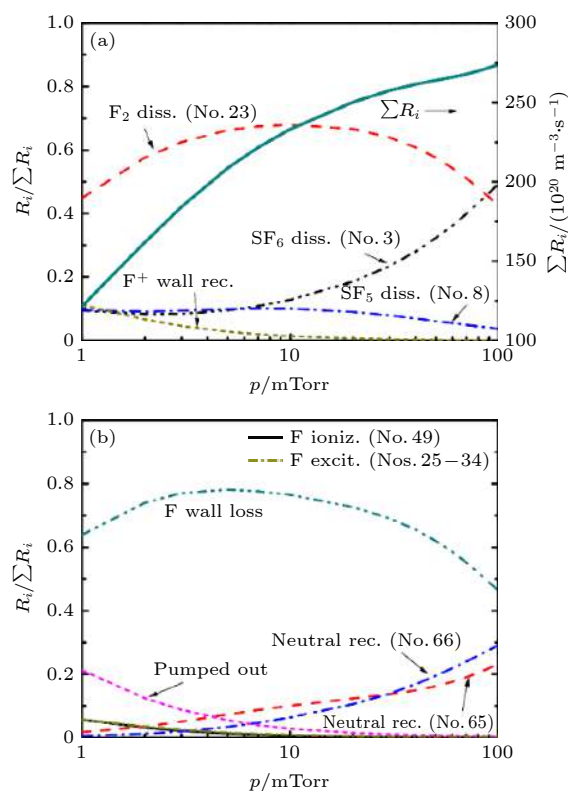


图 3 SF₆/Ar 放电中, 当 Ar 含量为 30% 时, F 原子的 (a) 产生和 (b) 损失速率^[25]

Fig. 3. Relative (a) creation and (b) loss reaction rates of F atoms, as a function of pressure, for Ar fraction of 30% in the SF₆/Ar plasma. Reprinted with permission from Ref. [25]. Copyright [2016], American Vacuum Society.

率. Pateau 等^[26]研究了 $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ 混合气体放电中, O_2 含量的影响. 研究表明: 在几十 mTorr ($1 \text{ mTorr} \approx 0.133 \text{ Pa}$) 的气压范围内, 当 O_2 含量从 0 增加至 40% 时, 尽管 SF_6 的含量有所降低, F 原子的密度却有所增加. 这主要是由于: 一方面, SF_6 的分解率随 O_2 含量而增加; 另一方面, O 原子密度的增加会增强其与含 F 类自由基的碰撞, 提高 F 原子的产生率. 此外, $\text{O}(3\text{p})$ 是最主要的氧原子, 其密度随 O_2 的含量而增加, 并在 40% O_2 含量时达到最大值.

此外, 整体模型还常被用于研究某些特定的物理化学过程对等离子体特性的影响. 例如, Annusova 等^[27]在模型中考虑了 41 个 O_2 的振动激发态, 系统研究了低气压感性放电中的振动激发过程. 研究表明: 模拟得到的 $\text{O}_2(X, v=4-18)$ 密度与实验测量结果符合得较好; 除了负离子和臭氧分子外, 振动激发过程对其他粒子的密度影响较小. Le Dain 等^[28]采用整体模型, 研究发现在 C_4F_8 放电中, 随着线圈功率的增加, 等离子体从电负性跳变为电正性. 这是由于当功率较高时, C_4F_8 在电子的碰撞作用下会分解成较轻的分子, 如 CF_2 , CF 等. 这些分子与电子发生碰撞电离, 生成大量电子, 因此等离子体的电负性显著下降.

3 流体力学模型

3.1 理论模型

在整体模型中, 通常假设等离子体是均匀分布的, 因此计算效率较高. 但是, 采用整体模型无法得到各物理量的空间分布信息, 因此不能够完全满足感性耦合等离子体源的研究需求.

流体力学模型的基本思想是: 将等离子体看成一种流体, 通过一系列的流体力学方程, 来描述等离子体中各种粒子 (如电子、离子、分子、自由基和激发态粒子等) 的行为. 在模拟过程中, 人们感兴趣的是等离子体的一些宏观行为, 如粒子的密度、平均速度和能量密度等. 这些宏观物理量的空间分布, 可以通过求解只含有位置坐标和时间变量的宏观守恒方程, 即玻尔兹曼的各阶矩方程来获得.

首先, 将玻尔兹曼方程在速度空间上积分, 即可得到连续性方程. 电子、离子和中性粒子的连续性方程如下所示:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_e = S_e, \quad (30)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot n_i \mathbf{u}_i = S_i, \quad (31)$$

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} + \nabla \cdot n_n \mathbf{u}_n = S_n, \quad (32)$$

其中 n_e , n_i 和 n_n 分别表示电子、离子和中性粒子的密度, $\mathbf{\Gamma}_e$ 为电子通量, $\mathbf{u}_i$ 和 $\mathbf{u}_n$ 分别为离子和中性粒子的速度. 以二体反应为例, $S_e = \sum_a k_a n_1 n_2 - \sum_b k_b n_3 n_e$ 为电子的源项, 角标 a 表示产生电子的碰撞反应, 如电离反应、解吸附反应等; 角标 b 表示损失电子的碰撞反应, 如吸附反应、复合反应等; k_a 和 k_b 表示碰撞反应的速率系数, n_1 , n_2 和 n_3 表示反应物的密度. 同理, 离子的源项为 $S_i = \sum_a k_a n_1 n_2 - \sum_b k_b n_3 n_i$, 中性粒子的源项为 $S_n = \sum_a k_a n_1 n_2 - \sum_b k_b n_3 n_n$.

将玻尔兹曼方程两端乘以 v 后, 对速度积分, 即可得到动量守恒方程. 对于电子来说, 由于其质量很小, 通常可以忽略加速度项及惯性项. 因此, 电子的运动可以采用漂移扩散近似来描述:

$$\mathbf{\Gamma}_e = -\frac{1}{m_e \nu_{en}} \nabla (n_e k_B T_e) - \frac{e n_e}{m_e \nu_{en}} \mathbf{E}_s, \quad (33)$$

其中, ν_{en} 为电子与中性粒子的弹性碰撞频率, m_e 和 T_e 分别为电子的质量和温度, k_B 为玻尔兹曼常数, e 为单位电荷, $\mathbf{E}_s$ 为电子所受的静电场力.

对于离子和中性粒子的输运过程, 则采用完整的动量方程来描述:

$$\frac{\partial n_i m_i \mathbf{u}_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i m_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i) = -\nabla p_i + Z_i e n_i \mathbf{E}_s + \mathbf{M}_i, \quad (34)$$

$$\frac{\partial n_n m_n \mathbf{u}_n}{\partial t} + \nabla \cdot (n_n m_n \mathbf{u}_n \mathbf{u}_n) = -\nabla p_n - \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_n + \mathbf{M}_n, \quad (35)$$

其中, m_i 和 m_n 为离子和中性粒子的质量, ∇p_i 和 ∇p_n 为离子和中性粒子的压力梯度项, Z_i 为离子所带电荷数. $\boldsymbol{\pi}_n$ 为中性粒子的黏滞压力张量

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_n = -\eta \left[\nabla^2 \mathbf{u}_n + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}_n) \right], \quad (36)$$

其中 η 为黏滞系数. 当放电气压较低时, 通常不考虑等离子体与背景气体的黏滞输运过程, 即此项可以忽略. $\mathbf{M}_i$ 和 $\mathbf{M}_n$ 分别表示由于离子与中性粒子碰撞而引起的动量转移, 表达式分别为

$$\mathbf{M}_i = \sum_n -\frac{m_i m_n}{m_i + m_n} n_i \mathbf{u}_i \nu_{in}, \quad (37)$$

$$M_n = \sum_i \frac{m_n m_i}{m_n + m_i} n_n \mathbf{u}_i \nu_{in}, \quad (38)$$

其中 ν_{in} 为离子与中性粒子发生弹性碰撞的频率.

将玻尔兹曼方程两边同时乘以 $\frac{1}{2}mv^2$ 并对速度积分, 即可得到能量守恒方程. 电子的能量守恒方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n_e k_B T_e \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_e - e \mathbf{E}_s \cdot \mathbf{I}_e - W_e + P_{ind}, \quad (39)$$

其中 $\mathbf{q}_e$ 为能流密度, 其表达式为

$$\mathbf{q}_e = \frac{5}{2} k_B T_e \mathbf{I}_e - \frac{5}{2} \frac{n_e k_B T_e}{m_e \nu_{en}} \nabla (k_B T_e). \quad (40)$$

在方程 (39) 中, W_e 表示电子由于碰撞过程而引起的能量损失, 表达式为

$$W_e = \sum_j \varepsilon_j k_j n_n n_e, \quad (41)$$

其中, ε_j 表示电子在碰撞反应 j 中的能量交换, k_j 表示该反应的速率系数. 当 ε_j 为正时, 表示电子通过碰撞过程损失能量, 如电离反应、激发反应等; 当 ε_j 为负时, 表示电子通过碰撞过程获得能量, 如超弹性碰撞反应、退激发反应等. P_{ind} 为感应电场沉积功率

$$P_{ind} = J_\theta E_\theta, \quad (42)$$

其中 J_θ 和 E_θ 分别为等离子体电流和感应电场的角向分量. 在感性放电中, 如果考虑 E 模式状态, 则还需要将等离子体电流和感性电场的径向分量和轴向分量的贡献包含进来.

离子和中性粒子的能量守恒方程分别为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(C_{v,i} n_i k_B T_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{v,i} n_i k_B T_i \mathbf{u}_i) \\ &= -\nabla \cdot \mathbf{q}_i - p_i \nabla \cdot \mathbf{u}_i + E_i, \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(C_{v,n} n_n k_B T_n)}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{v,n} n_n k_B T_n \mathbf{u}_n) \\ &= -\nabla \cdot \mathbf{q}_n - p_n \nabla \cdot \mathbf{u}_n + E_n, \end{aligned} \quad (44)$$

其中, $C_{v,i}$ 和 $C_{v,n}$ 分别是离子和中性粒子的热容, T_i 和 T_n 分别是离子和中性粒子的温度, $\mathbf{q}_i$ 和 $\mathbf{q}_n$ 分别是离子和中性粒子的能流密度, E_i 和 E_n 分别是离子和中性粒子由于碰撞而损失的能量, 具体形式可参考文献 [29, 30]. 对于低气压放电, 由于离子和中性粒子的温度远小于电子温度, 因此可以采用“冷流体”近似, 即认为离子及中性粒子的温度与室温相同, 从而避免求解能量守恒方程.

在放电过程中, 由于电荷分离而产生的静电

场, 通过求解泊松方程获得

$$\mathbf{E}_s = -\nabla \phi, \quad (45)$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{e}{\varepsilon_0} \left(\sum_i Z_i n_i - n_e \right), \quad (46)$$

其中 ϕ 为静电势, ε_0 为真空中的介电常数.

由线圈中变化的电流引起的电磁场则通过麦克斯韦方程组来描述

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (47)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (48)$$

其中 $\mathbf{E}$ 为感应电场; $\mathbf{B}$ 为感应磁场; μ_0 为真空中的磁导率; $\mathbf{J}$ 为等离子体电流, 表达式为

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = \frac{n_e e^2}{m_e} \mathbf{E} - \nu_{en} \mathbf{J}. \quad (49)$$

对于上述麦克斯韦方程组, 可以采用时域有限差分进行数值求解, 并将计算得到的感应电场和等离子体电流代入方程 (42), 求解沉积功率 P_{ind} .

此外, 在单频放电中, 还可以对电磁场及等离子体电流做谐波近似, 即假设等离子体中的电磁场及等离子体电流随时间的变化是简谐的

$$\mathbf{E} \sim \tilde{\mathbf{E}} e^{-i\omega t}, \quad \mathbf{B} \sim \tilde{\mathbf{B}} e^{-i\omega t}, \quad \mathbf{J} \sim \tilde{\mathbf{J}} e^{-i\omega t}, \quad (50)$$

其中, ω 为电源的圆频率. 在此假设下, 麦克斯韦方程组可以转化为

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega \mathbf{B}, \quad (51)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} - i\omega \varepsilon_0 \mu_0 \mathbf{E}. \quad (52)$$

将 (51) 式两边取旋度, 将 (52) 式代入, 并利用广义欧姆定律 $\mathbf{J} = \sigma_p \mathbf{E}$, 整理可得

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_p \mathbf{E} = 0, \quad (53)$$

其中 c 为真空中的光速; σ_p 为电导率, 表达式为

$$\sigma_p = \frac{e^2 n_e}{m_e (\nu_{en} - i\omega)}; \quad (54)$$

ε_p 为等离子体的相对介电常数, 表达式为

$$\varepsilon_p = 1 + \frac{i\sigma_p}{\omega \varepsilon_0}. \quad (55)$$

通过求解方程 (53), 即可获得电场各分量的空间分布, 及周期平均的感应电场沉积功率

$$P_{ind} = \frac{1}{2} \text{Re}(\sigma_p |E_\theta|^2). \quad (56)$$

需要注意的是, 上面介绍的方程, 是流体模型中包

含的最基本的物理过程. 当研究特定的物理问题时, 需要根据具体的放电条件对流体模型进行修正.

3.2 研究进展

Kudryavtsev 和 Serditov^[31] 采用流体模型, 研究了双腔室 ICP 源中的非局域现象. 其中, 射频功率施加在源区, 通过电子的热传导过程传输到扩散腔室. 研究表明: 在不同的气压下, 电子密度的空间分布有很大不同, 如图 4 所示. 当气压为 50 mTorr 时, 放电处于局域状态, 即电子密度的最大值局域在源区. 这是由于当气压较高时, 热传导过程的特征长度小于扩散过程的特征长度, 即电子主要在源区吸收能量并引起电离. 当气压为 5 mTorr 时, 热传导过程的特征长度有所增加. 由于热量的快速传递, 电子温度在整个放电腔室内部的分布都比较均匀, 即源区和扩散区的电离过程相当. 此外, 由于源区尺寸较小, 由扩散过程引起的粒子损失较多, 因此密度最大值出现在扩散腔室内部.

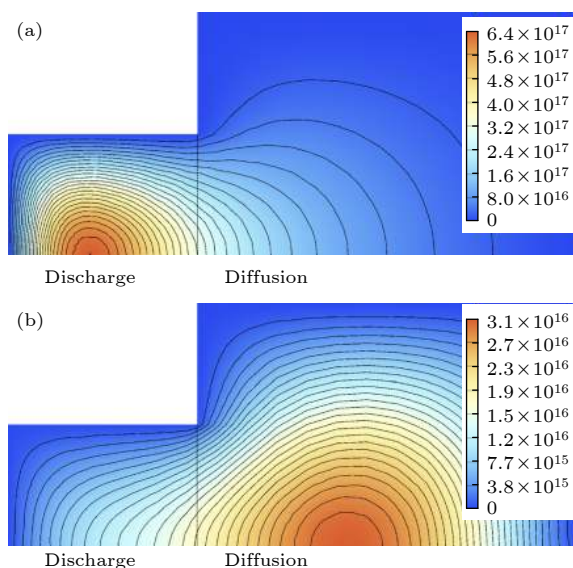


图 4 当气压分别为 (a) 50 mTorr 和 (b) 5 mTorr 时, 双腔室 ICP 中的电子密度分布^[31]

Fig. 4. Two dimensional distribution of the electron density in the considered two-chamber ICP source for 50 mTorr (a) and 5 mTorr (b). Reprinted from Ref. [31], with the permission of AIP Publishing.

Sun 等^[32] 针对大面积平面线圈 ICP 放电过程, 研究了双频双线圈参数对等离子体均匀性的影响. 其中, 内侧五匝线圈, 频率在 2.26—6.78 MHz 范围内可调, 外侧两匝线圈, 频率固定为 13.56 MHz. 首先, 双频线圈的电流固定为 10 A, 研究发现随着内侧线圈频率的降低, 内侧线圈附近的角向电场逐

渐减弱, 而外侧线圈附近的角向电场基本不变. 这使得电子密度的最大值从放电中心处逐渐向径向边缘处转移. 当内侧线圈频率为 3.39 MHz 时, 等离子体密度的径向均匀性最好, 如图 5 所示. 当固定内侧线圈频率为 2.26 MHz 时, 随着内侧线圈电流从 6 A 增加至 18 A, 内侧线圈附近的角向电场显著增强, 放电中心处的等离子体密度有所提高. 等离子体密度的径向分布从边缘高过度为中心高, 径向均匀性在 14 A 时达到最佳.

为了进一步优化大面积放电中等离子体的径向均匀性和角向均匀性, Brcka^[33] 提出了两种新型的多线圈驱动的 ICP 放电装置, 如图 6 所示. 其中, 图 6(a) 为分布式多线圈 ICP (distributed multiple ICP, DM-ICP), 即四个独立线圈均匀地分布在介质窗上方. 图 6(b) 为集成式多线圈 ICP (integrated multicoil ICP, IMC-ICP), 即四个线圈叠加放置在介质窗上方. 在放电过程中, 每个线圈的电流、频率、相位等, 均会影响腔室内部的等离子体特性. 例如在 DM-ICP 放电中, 当四个线圈同相位时, 由于相邻位置的两个线圈内的电流方向相反, 感应磁场互相抵消, 放电过程受到抑制, 因此等离子体密度较低. 而当相邻的线圈反相位时, 相邻线圈内的电流方向相同, 即等离子体的产生过程得到增强.

Zheng 等^[34] 也提出了一种新型的 ICP 源装置, 即螺线管形线圈垂直放置于真空腔室内部, 线圈的接地端置于介质窗上方, 如图 7 所示. 与传统的平面线圈 ICP 源相比, 该方法可以有效地降低等离子体与线圈之间的容性耦合. 例如, 在平面线圈 ICP 放电中, 随着吸收功率从 0.1 W 增加至 15 W, 介质窗下方的直流鞘层电势降的最大值从 40 V 增加至 100 V. 这一幅值超过了介电材料的溅射能量阈值, 因此会引起介质窗的介电损伤, 并造成等离子体的严重污染. 而在螺线管线圈放电中, 由于线圈的接地端置于介质窗上方, 即使当吸收功率为 15 W 时, 介质窗下方的直流鞘层电势降的最大值仅为 18 V. 正是由于在螺线管线圈放电中, 介质窗上的电势降被有效抑制, 离子轰击到介质窗和腔室器壁上引起的能量损失显著下降. 因此, 在相同的吸收功率下, 螺线管线圈 ICP 源可以产生更高密度的等离子体.

Jeong 等^[35] 采用二维流体力学模型, 研究了在脉冲调制的带有偏压源的感性放电中电子密度和电子温度随时间的演化. 其中, 线圈源始终采用

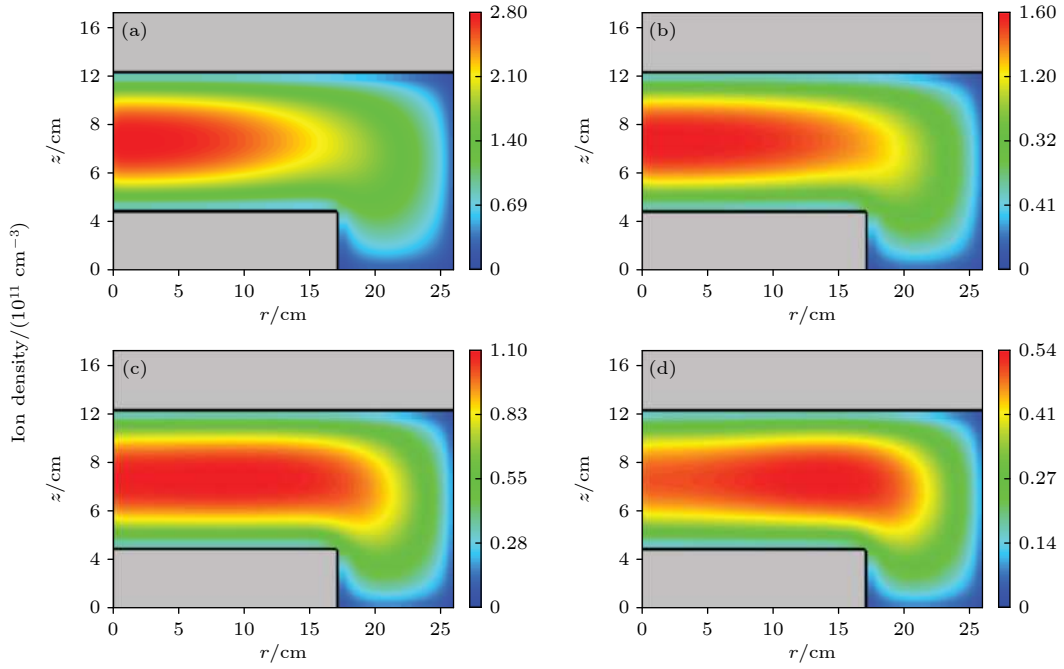

 图 5 不同低频频率下的离子密度分布 (a) 6.78 MHz; (b) 4.52 MHz; (c) 3.39 MHz; (d) 2.26 MHz^[32]

Fig. 5. Distributions of the ion density at different LFs: (a) 6.78 MHz; (b) 4.52 MHz; (c) 3.39 MHz; (d) 2.26 MHz. Reprinted from Ref. [32], with the permission of AIP Publishing.

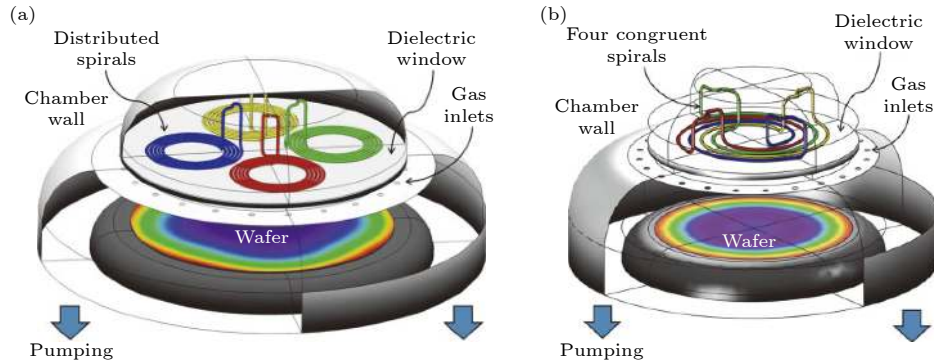

 图 6 (a) 分布式多线圈 ICP; (b) 集成式多线圈 ICP^[33]

Fig. 6. (a) DM-ICP and (b) IMC-ICP source configurations. Reprinted with permission from Ref. [33]. Copyright (2016) The Japan Society of Applied Physics.

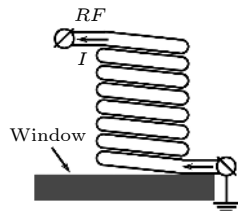

 图 7 螺线管线圈示意图^[34]

Fig. 7. Schematic diagram of the solenoid coil. Reprinted from Ref. [34], with the permission of AIP Publishing.

脉冲调制, 偏压源状态可选关闭、连续波或同步脉冲调制. 研究表明: 偏压源的状态对体区的等离子体参数和下极板表面的离子角度分布均有影

响. Agarwal 等^[36]采用三维流体力学模型, 研究了非轴对称的感性放电过程. 其中, 放电由四匝分段线圈联合驱动, 角向分段的法拉第屏蔽被镶嵌在介质窗上方. 研究表明: 线圈接地端的位置 (如置于介质窗上方或法拉第屏蔽上方), 会显著影响放电腔内部的电场分布, 进而改变等离子体密度的均匀性.

此外, 流体力学模拟还可以用来辅助解释实验现象. 例如, Zhang 等^[37]在实验上观察到在 O_2 放电中, 当气压为 10 mTorr 时, 基片表面的悬浮电势呈凸形分布; 当气压增加为 100 mTorr 时, 悬浮电势呈凹形分布. 由于在 Ar 放电中, 并未观察到

悬浮电势随气压的变化, 因此推测在 O_2 放电中, 悬浮电势的分布变化是由负离子引起的. 模拟结果表明: 在 O_2 放电中, 当气压较低时, 负离子被双极场限制在放电中心处; 随着气压的升高, 等离子体电负性增强, 双极扩散过程受到抑制, 正负离子密度的峰值均出现在线圈附近. 正是由于离子的扩散过程受到抑制, 放电中心处的正离子通量有所降低, 因此高压下悬浮电势呈凹形分布.

4 流体力学/蒙特卡罗碰撞混合模型

4.1 理论模型

在流体力学模型中, 通常假设电子服从麦克斯韦分布. 然而在实际的放电过程中, 尤其是当放电气压较低且电场较强时, 电子能量分布函数显著偏离麦氏分布, 即此时流体力学模型无法精确地描述等离子体内部的动理学行为. 为了克服流体力学模型的上述缺陷, 流体/蒙特卡罗碰撞 (Monte Carlo collision, MCC) 混合模型, 受到了人们越来越广泛的关注. 所谓的混合模型, 即采用电子 MCC 模块, 描述电子与中性粒子的碰撞过程. 通过统计碰撞后所有粒子的动理学信息, 自恰地求解电子能量分布函数, 以及相应的反应速率系数. 随后, 将相关结果输入到流体力学模块中, 进一步计算等离子体密度、电场等参量的时空分布. 而后, 电场分布又被反馈到 MCC 模块中, 用于推动粒子. 两个模块互相迭代, 直至收敛.

在 MCC 模块中, 通常采用伪碰撞技术来处理电子与中性粒子之间的碰撞过程^[38]. 对于能量为 ε_i 的电子, 与密度为 n_g 的中性粒子发生第 j 种碰撞的频率为

$$\nu_{i,j} = (2\varepsilon_i/m_e)^{1/2} \sigma_{i,j} n_g, \quad (57)$$

其中 $\sigma_{i,j}$ 为第 j 种碰撞在能量为 ε_i 时对应的碰撞截面. 假设在模型中, 考虑的碰撞类型共有 N_{type} 种, 则能量为 ε_i 的电子的总碰撞频率为

$$\nu_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{type}}} \nu_{i,j}. \quad (58)$$

最大碰撞频率为

$$\nu_{\max} = \max \{\nu_i\}. \quad (59)$$

随后, 对于能量为 ε_i 的电子, 产生一个随机数 R ($0 \leq R \leq 1$), 并由此判断即将发生的碰撞类型

$$\begin{aligned} R &\leq \frac{\nu_{i,1}}{\nu_{\max}}, && \text{碰撞类型一,} \\ \frac{\nu_{i,1}}{\nu_{\max}} < R &\leq \frac{\nu_{i,1} + \nu_{i,2}}{\nu_{\max}}, && \text{碰撞类型二,} \\ &\dots && \\ R &> \frac{\nu_i}{\nu_{\max}}, && \text{伪碰撞.} \end{aligned} \quad (60)$$

如果电子发生伪碰撞, 则它的能量和速度均不会改变. 如果电子发生弹性碰撞, 则根据动量守恒定律和能量守恒定律, 碰撞后电子的速度可由相关公式确定^[39,40]. 如果电子发生激发碰撞或电离碰撞, 还需要考虑碰撞过程中电子损失的能量, 以及电离过程中新产生电子的能量分配.

此外, 电子在电磁场的作用下, 运动轨迹会发生改变, 因此可依据牛顿方程对电子的位置和速度进行更新. 为了提高程序的运算效率, 还可以采用不等时间步长等方法^[41,42].

当 MCC 模块运行一定周期后, 通过统计一个周期内不同时刻的所有电子的速度和位置信息, 可以得到时空分辨的电子能量分布函数 $f(\varepsilon, r, t)$. 第 j 类碰撞反应的系数 $k_j(r, t)$ 可通过对相应的碰撞截面 $\sigma_j(\varepsilon)$ 积分获得

$$k_j(r, t) = \int_0^\infty f(\varepsilon, r, t) \sigma_j(\varepsilon) \left(\frac{2\varepsilon}{m_e} \right)^{1/2} d\varepsilon. \quad (61)$$

随后, 该反应系数被输入到流体力学模块中, 用于求解连续性方程中的源项.

4.2 研究进展

Kushner 教授是混合模拟领域的领军人物, 其团队开发的 HPEM (hybrid plasma equipment model) 包含多个模块, 可用于模拟等离子体放电中的多种物理过程. 在等离子体处理工艺中, 电子能量分布函数 (electron energy distribution function, EEDF) 至关重要, 直接决定了电子碰撞反应的源项, 以及晶圆表面各种活性粒子的通量. 因此, Logue 和 Kushner^[43] 采用 HPEM 模型, 系统研究了在 Ar/N_2 脉冲调制射频感性耦合等离子体中, 外界放电参数对 EEDF 的调控. 研究表明: 在脉冲周期的不同时刻, EEDF 呈现出不同的分布, 但脉冲占空比不会对周期平均的 EEDF 及电子碰撞反应源项产生显著影响, 如图 8 所示. 此外, 气压对 EEDF 的调控十分显著: 随着气压的增加, 电子能量弛豫距离缩短, 电子密度增加, 电磁波的趋

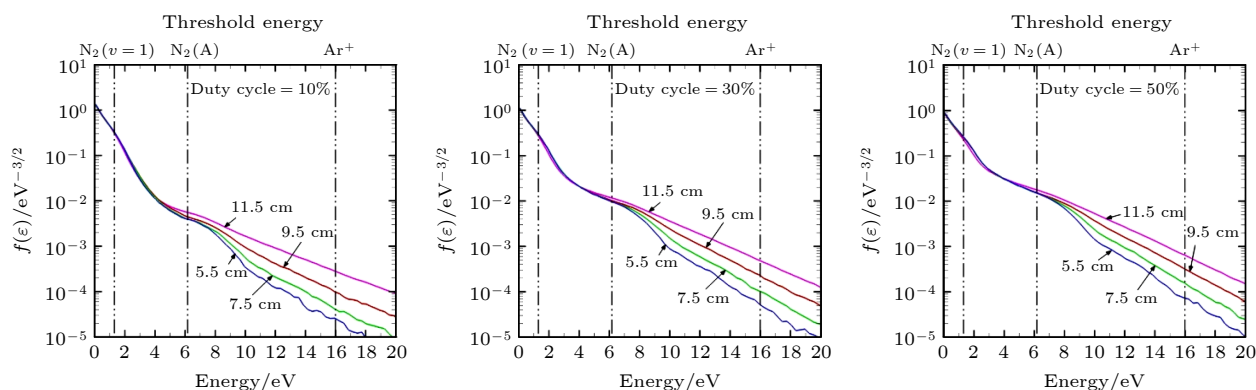


图 8 气压为 50 mTorr 时, 不同轴向位置处周期平均的 EEDF^[43]

Fig. 8. Pulse averaged $f(\varepsilon)$ at different heights at 50 mTorr. Reprinted from Ref. [43], with the permission of AIP Publishing.

肤深度减小, 这使得趋肤层外部 EEDF 的高能尾显著下降, 且不同轴向位置处的 EEDF 差异变得明显.

Tinck 和 Bogaerts^[44] 采用 HPEM 模型, 研究了复杂混合气体 $\text{CF}_4/\text{CHF}_3/\text{H}_2/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{HBr}$ 中的化学反应过程. 在他们的模型中, 包含了 30 种带电粒子、35 种中性粒子, 以及约 600 个反应. 通过改变每种气体的占比, 详细研究了等离子体特性随气体组分的变化. 研究表明: 随着 CF_4 含量的增加, F 原子密度增加, O 原子密度下降, 这使得刻蚀速率有所增加. 随着 H_2 含量的增加, H^+ , H_2^+ 和 H_3^+ 离子密度显著增加. 但由于这些离子质量较轻、溅射产额较低, 因此整体而言, 溅射过程被抑制. 随着 Cl_2 含量的增加, Cl 原子密度显著增加. 尽管 F 原子活性更高, 但由于 Cl 原子通量比 F 原子高几个量级, Cl 原子成为最主要的刻蚀粒子. 随着 HBr 含量的增加, Cl 原子和 F 原子的含量均有所降低, 这使得化学刻蚀过程有所减弱. 同时, 由于 HBr^+ 和 Br^+ 离子密度的增加, 溅射速率有所上升.

最近, Qu 等^[45] 采用 HPEM 模型研究了脉冲调制射频 Ar/ Cl_2 感性放电中的等离子体特性. 在后辉光阶段, 脉冲不彻底关闭, 即此时采用较低功率维持放电. 采用这种高低功率交替放电的好处是, 避免后辉光阶段过低的密度引起的不稳定性, 并缩短下一脉冲周期的起辉时间. 研究表明: 当放电从低功率向高功率转换时, 趋肤层内 (高度为 11 cm 处) 的电子温度会出现一个峰值; 而当放电从高功率向低功率转换时, 趋肤层内的电子温度会出现一个谷值. 随着高低功率转换所对应的上升沿和下降沿时间的延长, 电子温度这一峰值

和谷值会逐渐消失. 此外, 随着低功率幅值的增加, 电子温度这一峰值和谷值也会逐渐减弱.

在刻蚀过程中, 除了离子和自由基外, 光子也起着至关重要的作用, 例如光子会增强刻蚀过程中的协同反应、对 low- k 材料造成损伤等. 基于此, Tian 和 Kushner^[46] 采用 HPEM 模型, 研究了在 Ar/ Cl_2 混合气体中等离子体特性及真空紫外光子随放电参数的改变. 研究表明: 随着气压从 10 mTorr 增加为 100 mTorr, 体平均的电子密度下降, Cl 密度先上升后趋于饱和; Cl^+ 密度显著下降, Cl_2^+ 密度显著上升, 成为最主要的正离子; 由 $\text{Ar}(1s_4)$ 和 $\text{Ar}(1s_2)$ 辐射的光子密度有所下降, 而由 $\text{Cl}(3p^4s)$ 辐射的光子密度显著增加; 轰击到基片表面的光子通量逐渐超过总的离子通量. 此外, 材料表面 Cl 原子的复合系数以及混合气体中 Cl_2 的含量, 均对光子通量有着显著影响.

此外, Zhao 和 Wang^[47] 采用自己开发的二维混合模型, 研究了 Ar 感性放电中亚稳态原子对模式跳变及回滞过程的影响. 研究表明: 亚稳态原子的存在会提高等离子体密度, 但并不会影响密度随功率的变化趋势. 此外, 亚稳态原子对 E 模式和 H 模式下的 EEDF 影响不大, 由此推测亚稳态可能不是回滞发生的决定性因素.

Xu 等^[48] 在此模型的基础上, 耦合等效回路模型, 研究了外部因素 (如匹配网络) 对 H_2 放电中回滞现象的影响. 在等效回路模型中, 各电路元件的值由电子密度、电子温度、碰撞频率以及空间电磁场等参数计算求得. 研究表明: 当气压为 20 mTorr 时, 通过往返调节串联电容, 等离子体各状态参量, 如密度、温度等, 均发生明显的跳变, 但没有观察到回滞现象. 而当气压升高至 100 mTorr

时, 通过往返调节串联电容, 发现了明显的回滞环, 如图 9 所示.

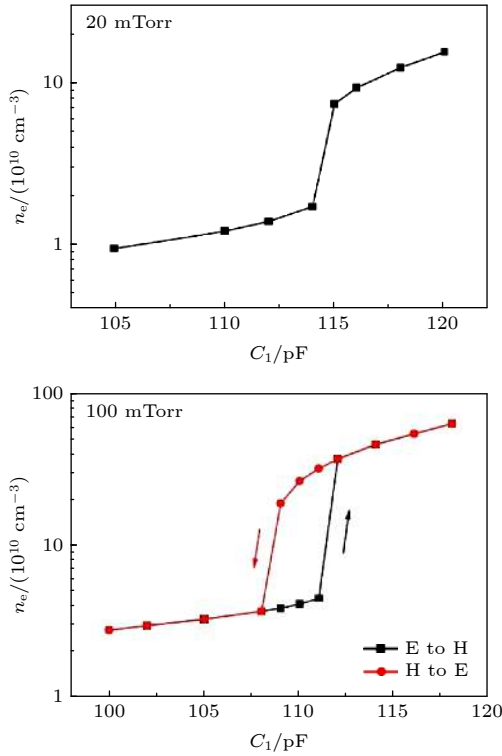


图 9 不同气压下, 电子密度随串联电容的演化^[48]

Fig. 9. Electron density n_e versus the matching capacitance C_1 . Reprinted with permission from Ref. [48].

5 偏压鞘层模型

5.1 理论模型

尽管在 ICP 源中, 放电主要靠感性电场维持, 在某些放电条件下, 例如当在基片台上施加一个射频偏压源时, 鞘层特性也会对放电过程产生显著影响. 因此, 需要采用独立的偏压鞘层模型, 来精确地描述鞘层的瞬时振荡行为^[49].

由于鞘层的厚度远小于极板半径, 可以近似采用一维的鞘层模型. 在鞘层中, 正离子的密度 n_+ 和速度 u_+ 采用连续性方程来描述

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + \frac{\partial(n_+ u_+)}{\partial x} = 0, \quad (62)$$

$$\frac{\partial u_+}{\partial t} + u_+ \frac{\partial u_+}{\partial x} = -\frac{Z_+ e}{m_+} \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\nabla p_+}{n_+ m_+} + \frac{M_+}{n_+ m_+}, \quad (63)$$

其中, e 为单位电荷, Z_+ 为正离子所带电荷数, m_+ 为正离子的质量, p_+ 为正离子的压力, M_+ 为正离子与中性粒子碰撞而引起的动量转移. V 为鞘层内的电势, 通过求解泊松方程来获得

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0} \left(\sum_+ Z_+ n_+ - \sum_- Z_- n_- - n_e \right), \quad (64)$$

其中, ε_0 为真空中的介电常数, Z_+ 和 Z_- 分别为正离子和负离子所带电荷数. 负离子密度 n_- 和电子密度 n_e 满足玻尔兹曼分布

$$n_- = n_{-0} \exp \frac{e(V_p - V)}{k_B T_-}, \quad (65)$$

$$n_e = n_{e0} \exp \frac{e(V_p - V)}{k_B T_e}, \quad (66)$$

其中, n_{-0} , n_{e0} 和 V_p 分别为等离子体和鞘层交界处的负离子密度、电子密度和等离子体电势, T_- 和 T_e 分别为负离子温度和电子温度, k_B 为玻尔兹曼常数.

如果在极板上施加一个电流偏压源, 则根据电流平衡方程, 有

$$I_i + I_e + I_d = I_0 \sin(\omega t), \quad (67)$$

其中, I_0 和 ω 分别是偏压源的电流幅值及圆频率, I_i 和 I_e 分别代表离子流和电子流. I_d 为位移电流, 表达式为

$$I_d = C_s \frac{d}{dt} (V_p - V_e) + (V_p - V_e) \frac{dC_s}{dt}, \quad (68)$$

式中 C_s 为鞘层等效电容, 表达式为

$$C_s = \varepsilon_0 A / d_s, \quad (69)$$

其中 A 为极板面积, d_s 为鞘层厚度. 通过求解上述电流平衡方程, 可以得到极板表面的瞬时电势 V_e .

需要注意的是, 上述偏压鞘层模型需要与相应的等离子体模型进行耦合, 来描述带有偏压源的感性放电过程. 此外, 该偏压鞘层模型还可以与离子 MCC 模型进行耦合, 用于模拟轰击到基片表面的离子能量角度分布. 首先, 将偏压鞘层模型中计算得到的鞘层内的电场等参数传递给离子 MCC 模型. 然后, 在离子 MCC 模型中, 离子经历碰撞, 并且在电场的作用下, 其运动轨迹会发生改变. 最后, 通过统计到达基片表面的离子信息, 获得离子的能量角度分布.

5.2 研究进展

Zhang 等^[50] 将偏压鞘层模型与二维流体力学模型耦合, 系统研究了带有偏压源的感性放电过程, 重点关注了在不同的线圈电流下, 偏压源对等离子体特性的影响. 研究结果表明: 当线圈电流较低时, 等离子体密度随着偏压幅值的增加而增加;

而当线圈电流较高时, 等离子体密度随着偏压幅值呈现先下降后上升的趋势. 此外, 通过电离率的时空分布也可以清楚地观察到放电模式随偏压幅值的改变. 图 10 给出了当线圈电流为 11 A, 频率为 13.56 MHz, 偏压源频率为 2 MHz 时, 不同偏压幅值下电离率的时空分布. 研究表明: 当偏压幅值为 60 V 时, 环向电流激发的感性电场对放电起主导作用, 因此电离率的峰值出现在介质窗下方; 随着偏压幅值的增加, 偏压源的影响变得重要, 电离率的时空分布受到显著影响, 即电离率的峰值出现在下极板附近偏压鞘层扩张的相位.

Wen 等 [51] 将偏压鞘层模型与整体模型和离子 MCC 模型耦合, 研究了不同放电条件下的离子能量角度分布, 并与实验诊断结果进行了比较. 研究表明: 当偏压源的频率由 0.6 MHz 增加为

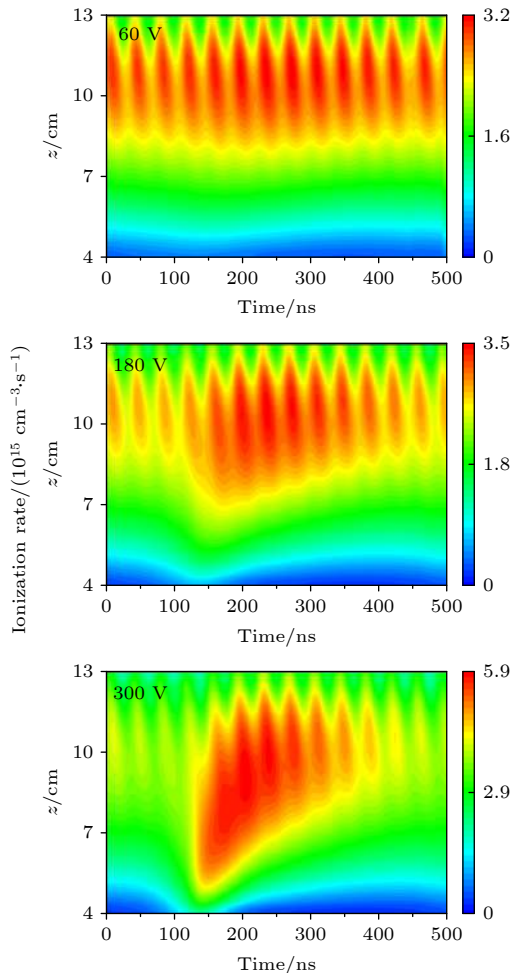


图 10 不同偏压幅值下, $r = 7$ cm 处电离率的时空分布 [50]

Fig. 10. Spatiotemporal distributions of the ionization rate at $r = 7$ cm at different bias voltages. Reprinted with permission from Ref. [50]. Copyright [2015], American Vacuum Society.

13.56 MHz 时, 高能峰和低能峰之间的能量间隔减小, 如图 11 所示. 这是因为当偏压源的频率较低时, 离子的渡越时间小于射频周期, 即离子能量受到离子进入鞘层时的相位的影响. 当偏压源的频率较高时, 随着偏压的增加, 离子能量分布由单峰变

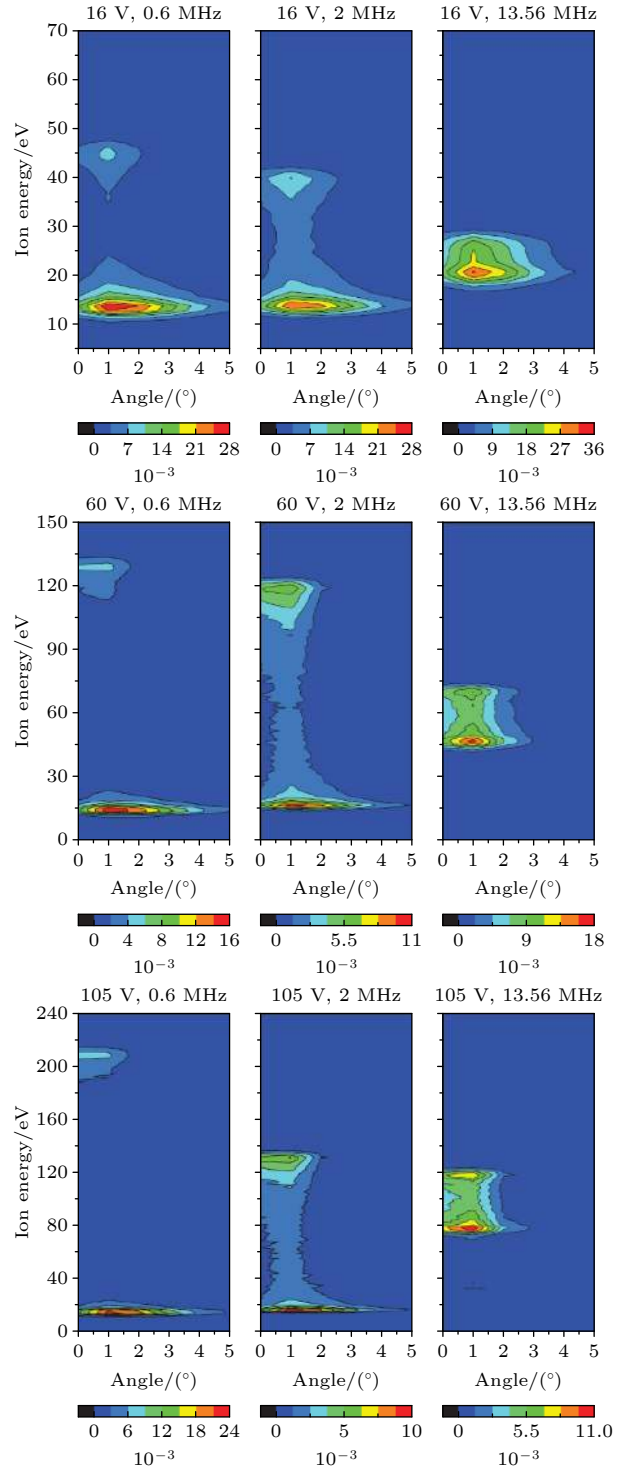


图 11 不同偏压频率及幅值下的离子能量角度分布 [51]

Fig. 11. IEADs versus RF bias frequencies and amplitudes. Reprinted from Ref. [51], with the permission of IOP Publishing.

成双峰, 且双峰的间隔变宽. 这是由于随着偏压的增加, 鞘层电压降增加, 离子渡越鞘层的时间变短.

6 粒子模拟/蒙特卡罗碰撞混合模型

6.1 理论模型

上文中介绍的模型, 均是建立在一定的假设之上. 如果要对等离子体放电过程进行更为精确的模拟, 尤其是描述其中的非局域、非热平衡现象, 则需要采用粒子模拟/蒙特卡罗碰撞 (particle-in-cell/Monte Carlo collision, PIC/MCC) 混合模型. PIC/MCC 模型是基于第一性原理的动理学方法, 并且不存在数值耗散问题, 因此模拟结果较为可靠.

在 PIC/MCC 模型中, 通常假设中性粒子的分布是均匀的, 而带电粒子的特性则通过追踪大量的宏粒子来获得^[52,53]. 其中, 每个宏粒子可以代表 10^3 — 10^9 个真实粒子, 荷质比与真实粒子相同. 为了减少离散粒子的数值噪声, 通常要求每个空间网格内的宏粒子数目要远大于 1. 在模拟过程中, 首先需要根据每个宏粒子的坐标, 将其信息分配到临近的格点上, 以获得放电腔室内部的电荷及电流分布. 例如, 格点 (x_i, y_j) 处的电荷密度为

$$\rho(x_i, y_j) = \sum_p q_p S(x_p, y_p, x_i, y_j), \quad (70)$$

其中, q_p 表示位于 (x_p, y_p) 处的宏粒子所带电荷量, $S(x_p, y_p, x_i, y_j)$ 表示权重函数. 需要注意的是, 该权重函数的形式不是唯一的, 但需要满足归一化条件. 以二维直角坐标系为例, 假设宏粒子的坐标位于 $x_i < x_p < x_{i+1}$, $y_j < y_p < y_{j+1}$, 则常用的权重函数的形式为^[54]

$$S(x_p, y_p, x_i, y_j) = \frac{(x_{i+1} - x_p)(y_{j+1} - y_p)}{(x_{i+1} - x_i)(y_{j+1} - y_j)}. \quad (71)$$

在获得放电腔室内部的电荷及电流密度分布后, 通过求解麦克斯韦方程组, 可以得到每个格点处的电场 $\mathbf{E}(x_i, y_j)$ 及磁场 $\mathbf{B}(x_i, y_j)$. 然后采用相同的权重函数, 将格点处的电磁场再次分配到宏粒子所在位置. 随后, 宏粒子在电磁场的作用下运动

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (72)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{v}, \quad (73)$$

其中 m 和 q 表示粒子的质量和所带电荷量, $\mathbf{v}$ 和 $\mathbf{x}$ 表示粒子的速度和位置.

为了处理带电粒子与中性粒子之间的碰撞过程, 还需要将上述 PIC 模型与 MCC 模型耦合^[38,54]. 与第 4 节介绍的模型相比, 本节采用的 MCC 模型中, 还需要考虑离子与中性粒子的碰撞过程. 其中, 离子与中性粒子之间的弹性碰撞和电荷交换碰撞, 可以采用硬球模型来描述^[39]. 在分子气体及电负性气体放电中, 由于涉及到的碰撞过程更为复杂, 需要根据具体的反应类型选择不同的处理方式.

需要注意的是, 为了提高程序的稳定性, PIC/MCC 模型需要采用非常小的时间步长和空间网格, 这使得该方法十分耗时. 此外, PIC/MCC 模型通常只能采用规则网格, 即只能模拟简单的放电腔室结构, 这在一定程度上限制了 PIC/MCC 模型的应用.

6.2 研究进展

由于 ICP 源中的等离子体密度比 CCP 源高 1—2 个量级, 为了保证模拟结果的精确性, PIC/MCC 模型中的宏粒子数目也需要按比例增加, 这使得计算效率进一步下降. 因此, 针对 ICP 源的 PIC/MCC 模拟研究工作十分有限.

Takao 等^[55,56] 采用二维的 PIC/MCC 模型, 研究了微型 ICP 源的特性及放电过程中的容性耦合效应. 在他们的研究中, 腔室的半径和高度均在 mm 量级, 线圈频率高于 100 MHz, 吸收功率仅为几瓦甚至几十毫瓦. 研究结果表明: 在此放电条件下, 鞘层厚度约占腔室高度的 10%, 说明在微型 ICP 源的模拟过程中, 鞘层不应该被忽略. 此外, 尽管采用的放电气压较高, 为 500 mTorr, 但整个腔室内部的电子能量均偏离麦克斯韦分布. 此外, 当模型中只包含感性耦合效应时, 功率沉积主要是由电子的角向运动引起的; 而当模型中包含容性耦合效应时, 功率沉积主要是由电子的轴向运动引起的; 随着频率的降低和功率的提高, 容性耦合效应有所增强.

此外, Mattei 等^[57] 提出了一种隐式的电磁 PIC/MCC 模型, 用来研究感性耦合 Linac4 负氢离子源的特性. 研究结果表明: 当 Linac4 负氢离子源运行约 0.15 μs 后, 放电模式发生转化, 电子密度的空间分布也发生显著改变^[58]. 此外, H^+ 及 H_2^+ 离子与中性粒子的碰撞过程, 并不会对放电模式

的转化产生影响,但会影响 H 模式下的等离子体特性^[59].

7 结 论

目前,芯片刻蚀工艺的发展趋势是芯片尺寸越来越大、刻蚀线宽越来越窄,这也对材料刻蚀工艺提出了更高要求,如更好的均匀性、更高的各向异性、更高的刻蚀率及选择性等.为了实现上述目标,就需要不断对感性耦合等离子体特性进行调控.例如,通过在下极板施加独立的偏压源,并调控偏压源的波形等,以实现轰击到基片表面的离子能量和离子通量的独立控制;通过采用脉冲调制,改变脉冲频率、占空比等参数,对后辉光阶段的等离子体特性进行调控,以实现刻蚀剖面的优化;通过采用双频甚至多频源驱动放电,并改变电源的频率、相位及电流幅值比,实现对等离子体均匀性的调控等.此外,放电过程中的模式跳变等现象,会引起放电的不稳定性,进而影响刻蚀过程,因此需要采用一定的方法来抑制.如通过增加法拉第屏蔽、改变介质窗形状、施加轴向磁场、改变线圈形状等,来降低放电过程中的容性耦合效应.总之,感性耦合等离子体源的数值模拟研究具有深远意义,相关研究结果可以用来优化工艺过程,并为 ICP 源的进一步发展提供科学依据.

参考文献

- [1] Hittorf W 1884 *Wiedemanns Ann. Phys.* **21** 90
- [2] Lieberman M A, Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New York: Wiley) pp462, 463
- [3] Czerwicz T, Graves D B 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2827
- [4] Xu H J, Zhao S X, Zhang Y R, Gao F, Li X C, Wang Y N 2015 *Phys. Plasmas* **22** 043508
- [5] Wegner Th, Kullig C, Meichsner J 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 025006
- [6] Kim J H, Chung C W 2020 *Phys. Plasmas* **27** 023503
- [7] Lee M H, Lee K H, Hyun D S, Chung C W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 191502
- [8] Gao F, Zhao S X, Li X S, Wang Y N 2010 *Phys. Plasmas* **17** 103507
- [9] Moon J H, Kim K H, Hong Y H, Lee M Y, Chung C W 2020 *Phys. Plasmas* **27** 033511
- [10] Wegner Th, Kullig C, Meichsner J 2016 *Phys. Plasmas* **23** 023503
- [11] Lee H C, Lee M H, Chung C W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 071501
- [12] Schulze J, Schungel E, Czarnetzki U 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 024102
- [13] Lanham S J, Kushner M J 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 083301
- [14] Lee H W, Kim K H, Seo J I, Chung C W 2020 *Phys. Plasmas* **27** 093508
- [15] Wang J W, Song Y X, Ren T L, Li J C, Chu G L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 245202 (in Chinese) [王建伟, 宋亦旭, 任天令, 李进春, 褚国亮 2013 *物理学报* **62** 245202]
- [16] Zhang G L, Hua Y, Gao Z Y, Ren C S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 105202 (in Chinese) [张改玲, 滑跃, 郝泽宇, 任春生 2019 *物理学报* **68** 105202]
- [17] Gudmundsson J T 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 76
- [18] Thorsteinsson E G, Gudmundsson J T 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 015001
- [19] Thorsteinsson E G, Gudmundsson J T 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 115201
- [20] Toneli D A, Pessoa R S, Roberto M, Gudmundsson J T 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 325202
- [21] Kimura T, Kasugai H 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 083308
- [22] Kimura T, Kasugai H 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 033305
- [23] Thorsteinsson E G, Gudmundsson J T 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 115202
- [24] Chanson R, Rhallabi A, Fernandez M C, Cardinaud C, Landesman J P 2013 *J. Vac. Sci. Technol., A* **31** 011301
- [25] Yang W, Zhao S X, Wen D Q, Liu W, Liu Y X, Li X C, Wang Y N 2016 *J. Vac. Sci. Technol., A* **34** 031305
- [26] Pateau A, Rhallabi A, Fernandez M C, Boufnichel M, Roqueta F 2014 *J. Vac. Sci. Technol., A* **32** 021303
- [27] Annusova A, Marinov D, Booth J P, Sirse N, Lino da Silva M, Lopez B, Guerra V 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 045006
- [28] Le Dain G, Rhallabi A, Girard A, Cardinaud C, Roqueta F, Boufnichel M 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 085002
- [29] Bukowski J D, Graves D B, Vitello P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 2614
- [30] Xu X, Rauf S, Kushner M J 2000 *J. Vac. Sci. Technol., A* **18** 213
- [31] Kudryavtsev A A, Serditov K Yu 2012 *Phys. Plasmas* **19** 073504
- [32] Sun X Y, Zhang Y R, Li X C, Wang Y N 2015 *Phys. Plasmas* **22** 053508
- [33] Brecka J 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 07LD08
- [34] Zheng B, Shrestha M, Wang K, Schuelke T, Shun'ko E, Belkin V, Fan Q H 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 123302
- [35] Jeong Y D, Lee, Y J, Kwon D C, Choe H H 2017 *Curr. Appl. Phys.* **17** 403
- [36] Agarwal A, Bera K, Kenney J, Likhanskii A, Rauf S 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 424001
- [37] Zhang A, Kim K H, Kwon D C, Chung C W 2019 *Phys. Plasmas* **26** 083509
- [38] Vahedi V, Surendra M 1995 *Comput. Phys. Commun.* **87** 179
- [39] Nanbu K 2000 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28** 971
- [40] Georgieva V 2006 *Ph. D. Dissertation* (Antwerp: University of Antwerp)
- [41] Sommerer T J, Kushner M J 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 1654
- [42] Ventzek P L G, Hoekstra R J, Kushner M J 1994 *J. Vac. Sci. Technol., B* **12** 461
- [43] Logue M D, Kushner M J 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 043301

- [44] Tinck S, Bogaerts A 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 195203
- [45] Qu C, Nam S K, Kushner M J 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 085006
- [46] Tian P, Kushner M J 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 024005
- [47] Zhao S X, Wang Y N 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 275203
- [48] Xu H J, Zhao S X, Gao F, Zhang Y R, Li X C, Wang Y N 2015 *Chin. Phys. B* **24** 115201
- [49] Kwon D C, Chang W S, Park M, You D H, Song M Y, You S J, Im Y H, Yoon J S 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 073311
- [50] Zhang Y R, Gao F, Li X C, Bogaerts A, Wang Y N 2015 *J. Vac. Sci. Technol., A* **33** 061303
- [51] Wen D Q, Liu W, Gao F, Lieberman M A, Wang Y N 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 045009
- [52] Vahedi V, DiPeso G, Birdsall C K, Lieberman M A, Rognlien T D 1993 *Plasma Sources Sci. Technol.* **2** 261
- [53] Kawamura E, Birdsall C K, Vahedi V 2000 *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 413
- [54] Birdsall C K 1991 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** 65
- [55] Takao Y, Kusaba N, Eriguchi K, Ono K 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 093309
- [56] Takao Y, Eriguchi K, Ono K 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 093306
- [57] Mattei S, Nishida K, Onai M, Lettry J, Tran M Q, Hatayama A 2017 *J. Comput. Phys.* **350** 891
- [58] Nishida K, Mattei S, Mochizuki S, Lettry J, Hatayama A 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 233302
- [59] Nishida K, Mattei S, Lettry J, Hatayama A 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 043305

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Numerical investigation of low pressure inductively coupled plasma sources: A review^{*}

Zhang Yu-Ru Gao Fei Wang You-Nian[†]*(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education,**School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)*

(Received 31 December 2020; revised manuscript received 27 January 2021)

Abstract

Inductively coupled plasmas have been widely used in the etch process due to the high plasma density, simple reactor geometry, etc. Since the plasma characteristics are difficult to understand only via experiments, the numerical study seems to be a valuable and effective tool, which could help us to gain an in-depth insight into the plasma properties and the underlying mechanisms. During the past few years, various models have been employed to investigate inductive discharges, such as global model, fluid model, fluid/Monte Carlo collision hybrid model, biased sheath model, particle-in-cell/Monte Carlo collision hybrid model, etc. Since the plasma parameters are volume averaged in the global model, which effectively reduces the computational burden, it is usually used to study the reactive gas discharges with a complex chemistry set. In order to obtain the spatial distribution, a two-dimensional or three-dimensional fluid model is necessary. However, in the fluid model, the electron energy distribution function is assumed to be Maxwellian, which is invalid under special discharge conditions. For instance, strong electric field and low pressure may result in non-Maxwellian distributions, such as bi-Maxwellian distribution, two-temperature distribution, etc. Therefore, a fluid/Monte Carlo collision hybrid model is adopted to take the electron kinetics into account. Besides, a separate biased sheath model is necessary to study the influence of the sheath on the plasma properties self-consistently. The particle-in-cell/Monte Carlo collision hybrid model is a fully kinetic method based on the first-principles, which could be used to investigate the non-local and non-thermal equilibrium phenomena. In conclusion, the numerical investigation of inductively coupled plasmas has a significant importance for plasma process optimization.

Keywords: inductively coupled plasma, global model, fluid model, hybrid model, biased sheath model, particle-in-cell model

PACS: 52.50.Qt, 52.65.-y

DOI: 10.7498/aps.70.20202247

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11875101, 11935005), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 2020-MS-114), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. DUT20LAB201, DUT21LAB110).

[†] Corresponding author. E-mail: ynwang@dlut.edu.cn

等离子体对石墨烯的功能化改性

赵雯琪 张岱 崔明慧 杜颖 张树宇 区琼荣

Graphene modification based on plasma technologies

Zhao Wen-Qi Zhang Dai Cui Ming-Hui Du Ying Zhang Shu-Yu Ou Qiong-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095208 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202078

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202078>

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

Cu-Ag协同表面改性TiO₂的第一性原理研究

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO₂: the first-principle calculation

物理学报. 2017, 66(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117101>

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性及储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite

物理学报. 2020, 69(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy

物理学报. 2020, 69(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124>

镍层间掺杂多层石墨烯的电子结构及光吸收特性研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of nickel-doped multilayer graphene

物理学报. 2019, 68(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190523>

He离子辐照对石墨烯微观结构及电学性能的影响

Effect of He ion irradiation on microstructure and electrical properties of graphene

物理学报. 2020, 69(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191344>

介电层表面直接生长石墨烯的研究进展

Research progress of direct synthesis of graphene on dielectric layer

物理学报. 2017, 66(21): 216804 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216804>

专题: 等离子体物理及其材料处理

等离子体对石墨烯的功能化改性*

赵雯琪[#] 张岱[#] 崔明慧[#] 杜颖 张树宇[†] 区琼荣[‡]

(复旦大学电光源研究所, 工程与应用技术研究院超越照明研究所, 上海 200433)

(2020 年 12 月 8 日收到; 2021 年 1 月 30 日收到修改稿)

等离子体态物质富含高反应活性粒子群, 包括电子、离子、自由基、光子等, 是催化或直接参与化学反应的重要因子, 在化学合成与材料改性领域有重要应用价值, 往往可以使热平衡条件下难以发生, 甚至不能发生的化学反应, 在等离子体催化下得以发生和加速. 常规条件下的石墨烯就是低反应活性物质, 往往需要在高温甚至高压和强酸强碱条件下才能发生化学反应, 对于新型石墨烯衍生材料的合成与改性是一个束缚. 而等离子体催化石墨烯反应, 可以在常温常压无腐蚀性条件下, 引发石墨烯的还原、氧化、缺陷修复、掺杂、接枝、外延生长和交联等一系列化学反应, 为石墨烯功能化改性及其新型复合材料合成提供了更多可能性, 值得深入探索. 过去十多年, 等离子体在石墨烯合成与改性方面的研究报道并不鲜见, 特色鲜明, 然而, 较多的报道停留在技术路线的尝试以及结果呈现层面, 化学反应动力学研究鲜有涉及, 本文对这些研究报道进行综合论述, 主要是对部分代表性研究结果的再报告和总结性讨论, 旨在促进相关领域的深入研究.

关键词: 石墨烯, 等离子体, 表面改性, 掺杂, 催化**PACS:** 52.77.-j, 52.77.Dq, 81.15.Gh, 81.05.ue**DOI:** 10.7498/aps.70.20202078

1 引言

石墨烯是一种碳原子基于 sp^2 杂化组成的六角蜂窝状二维材料, 作为第一种人造二维材料, 颠覆了几十年来人们对于“二维晶体不能稳定存在”这一理论的认识, 其发现者 Novoselov 和 Geim 也荣获 2010 年诺贝尔物理学奖. 石墨烯具备许多优异性质, 如室温电子迁移率 $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 杨氏模量 1 TPa, 本征强度 130 GPa, 热导率 $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 可见光透过率达 97.7%^[1]. 石墨烯被发现后便迅速成为了研究热点, 被冠以 21 世纪材料之王的美誉, 在光电、能源、生物医学等众多领域都展现了重要的应用前景. 然而, 兼备以上优异特性的器件级石墨烯材料尚未诞生, 当前量产化

的石墨烯鳞片尺寸最大也是亚毫米级, 其特异性能只存在于微观完美单晶尺度内, 而宏观尺度器件中的多晶石墨烯在光、电、热、力学性能远未及理论上限, 显得极为“普通”, 与其应有的特性相去甚远, 至今未见石墨烯不可替代性的应用出现, 只是以填料或者载体材料的形式应用于复合材料中. 从微尺度单晶本征石墨烯到宏观石墨烯器件的必由之路就是多晶复合材料, 而单晶本征石墨烯之间的光、电、热、力学功能性连接和改性可能是单晶本征石墨烯通往多晶复合材料器件的路径之一. 比如, 在光电领域应用中往往需要通过掺杂调控石墨烯能带结构; 在能源领域应用中, 常常需要合成电、热、力学性能优异的三维石墨烯纳米复合材料. 可见, 石墨烯的功能化改性是继其生产之后极为关键的研究内容, 受到广泛的关注, 涌现了大量研究成果.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51677031, 11975081) 资助的课题.

[#] 同等贡献作者.[†] 通信作者. E-mail: zhangshuyu@fudan.edu.cn[‡] 通信作者. E-mail: qrou@fudan.edu.cn

其中, 等离子体对石墨烯的功能性修饰研究, 呈现了一条独特的技术路线: 非平衡态等离子体催化反应. 非平衡态等离子体具有低温高能的反应特性, 与高温或强酸碱性的平衡态化学反应条件形成鲜明对比, 就如同等离子体反应性刻蚀之于酸碱湿法刻蚀一样, 拥有巨大的潜在开发价值. 本文将等离子体功能化改性石墨烯研究的新近研究报道作简单论述, 以促进该技术路线的深入研究.

等离子体可以被简单地理解为部分电离的气体, 由带电的离子和电子、以及中性的原子、分子和自由基组成. 低温等离子体基本满足洛伦茨气体条件: 直接从电场中获得能量的是带电粒子, 电子和离子, 而带电粒子的主要碰撞过程是与中性粒子的碰撞, 通过非弹性碰撞将能量传递给中性粒子或离子, 激活中性粒子和离子. 由于电子的质量远小于离子和中性粒子, 更易于被电场加速获得高能量, 呈现出等离子体高活性特质; 而中性粒子和离子则依赖与电子的碰撞获得能量, 被激活后的中性粒子和离子拥有很高的内能, 而动能和速度往往远小于电子, 整体上表现为等离子体的热力学温度低的特性. 被电子激活的高活性中性粒子虽然运动速度不高, 但是寿命较长且不被电磁场约束, 具备良好扩散性, 是重要的反应物, 可参与各种化学过程. 电子催化协同其激活的离子和中性粒子直接参与物理化学过程, 可以在室温条件下实现在高温和强酸强碱条件下都难以发生的化学反应, 在惰性材料表面发生沉积、还原、氧化、刻蚀、掺杂等功能化改性. 石墨烯碳-碳双键的键能高, 具有优异的化学稳定性, 而这也导致石墨烯的化学反应依赖高温或强酸强碱条件, 此类反应条件不仅环境友好性差, 还存在工艺兼容性问题, 温度敏感和不耐酸碱的材料均不适用, 比如柔性电子和微电子等领域. 因此, 非平衡态的等离子体催化无疑提供了一条极具想象空间的石墨烯功能化改性技术路线, 值得深入研究. 在过去二十多年的研究中, 早期等离子体催化被广泛应用于碳纳米管和石墨烯的增强化学气相合成和掺杂, 后期也被应用于催化石墨烯的还原和氧化反应, 基础机理涉及等离子体增强化学气相沉积、刻蚀、氧化反应、还原反应、掺杂等系列物理化学过程, 如图 1 所示. 这些过程并存于等离子体对石墨烯的功能化改性过程中, 但有主次之别. 本文将主反应机制作为分类依据分别对相关研究报道进行论述, 在此基础上, 总结该主题研究中尚值得探讨的问题.

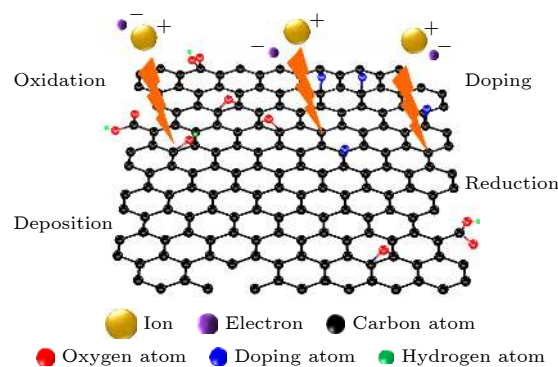


图 1 等离子体技术改性石墨烯的主要物理过程示意图

Fig. 1. A schematic diagram of the main physical processes of graphene modification based on plasma technologies.

2 等离子体化学气相沉积

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 是目前制备高质量大面积石墨烯的主流方法 [2,3]. 利用高温分解碳源, 碳原子热扩散、溶解进金属基底后重新析出, 结晶得到石墨烯单晶. 传统的热 CVD 生长石墨烯的两个必要条件是高温和金属基底催化, 在不耐高温的半导体领域和有机电子学领域, 或者在非铜基等金属衬底的应用场景, 石墨烯均无法原位生长后直接应用, 往往需要在铜基衬底生长后进行大面积转移, 而石墨烯膜的大面积转移至今仍是极具挑战性的课题 [4,5]. 在等离子体对碳源的分解和激活作用下, 无需高温反应条件就能发生催化碳素生成的化学反应, 并加速反应进程, 固态生成物气相形核, 沉淀到衬底上并逐步外延生长成碳的各种同素异形体薄膜. 将衬底浸没在高活性的富碳的等离子体中, 等离子体一方面加速碳素生成反应进程, 沉积率得到提高; 另一方面, 等离子体刻蚀非晶态碳素的过程也同步发生, 避免了非晶成分的大量沉积, 是一种沉积与逆沉积过程双向增强作用. 等离子体与传统热平衡沉积方法结合, 是常见的碳素材料生长增强途径之一, 如等离子体增强化学气相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) [6]、等离子体引发聚合 (plasma-induced polymerization) 等, 均能起到提高碳素生成反应速率和拓展反应类型并增强碳素晶体质量的作用.

早在石墨烯发现之前, PECVD 就已被广泛应用于金刚石 [7]、碳纳米管 [8,9]、碳纤维等碳材料的生长 [10]. 1998 年, Ren 等 [11] 利用等离子增强热丝化学

气相沉积 (plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition, PEHFCVD), 于 666 °C 在镀镍玻璃上生长出排列于数平方厘米内的碳纳米管. 2002 年, Boskovic 等^[12] 以 CH_4 和 H_2 为工作气体, 通过射频等离子体增强化学气相沉积 (radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, RF-PECVD) 实现了室温下碳纤维的生长.

传统 CVD 生长石墨烯往往需要 800—1000 °C 高温分解碳源获得原子态碳并激活金属催化剂, 而等离子体则是通过电场加热电子, 高能电子直接或间接将能量转移给碳源分子, 使之分解, 不依赖热效应, 只需要较低的温度激活金属衬底催化剂^[13–18]. Kim 等^[19] 研究了微波等离子体增强化学气相沉积 (microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, MWPECVD) 生长石墨烯, 生长温度在 450—750 °C 范围内, 相较于热 CVD 生长温度有显著降低, 并通过调节 H_2 和 CH_4 的气体比例, 得到不同层数的石墨烯. 研究表明, 随着 CH_4 气体比例的增加, 石墨烯层数增加, 当 $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 80:1$ 时, 合成了高质量的平方厘米级单层石墨烯, 有望

实现基于石墨烯薄膜的大面积电子器件的制造. Peng 等^[14] 利用 RF-PECVD 在镍基底上生长石墨烯, 发现等离子体可促进 CH_4 在无氢条件下分解为碳原子的能力, 碳原子随机溶解在镍原子间隙中, 并在冷却过程析出, 形成石墨烯的蜂窝状结构, 如图 2(a) 所示. 当温度降至 475 °C 以下, 由于等离子体产生的碳原子不再溶入镍基底, 因此无法实现石墨烯的生长. 除温度以外, 不同的气源也对石墨烯生长有一定影响. Cai 等^[20] 以 C_2H_2 作为碳源, 利用 RF-PECVD 在镍基底上制备了垂直生长的石墨烯纳米片, 用作对称双电层电容器 (EDLC) 的电极, 对比以 CH_4 为碳源的样品, 石墨烯生长速度有明显提高 (2.7 倍), 性能方面比电容大大增加.

PECVD 不仅降低了石墨烯的生长温度, 还解除了热 CVD 对金属基底的依赖, 实现了非金属衬底上石墨烯的生长^[21]. Wang 等^[22] 于 2004 年以 CH_4 和 H_2 作为气源, 采用 RF-PECVD 在金属、半导体和绝缘体等多种基底上成功生长厚度约 1 nm 的石墨烯, 且无需金属催化剂和基底预处理, 简化了制备过程. Malesevic 等^[23] 使用 MWPECVD 在

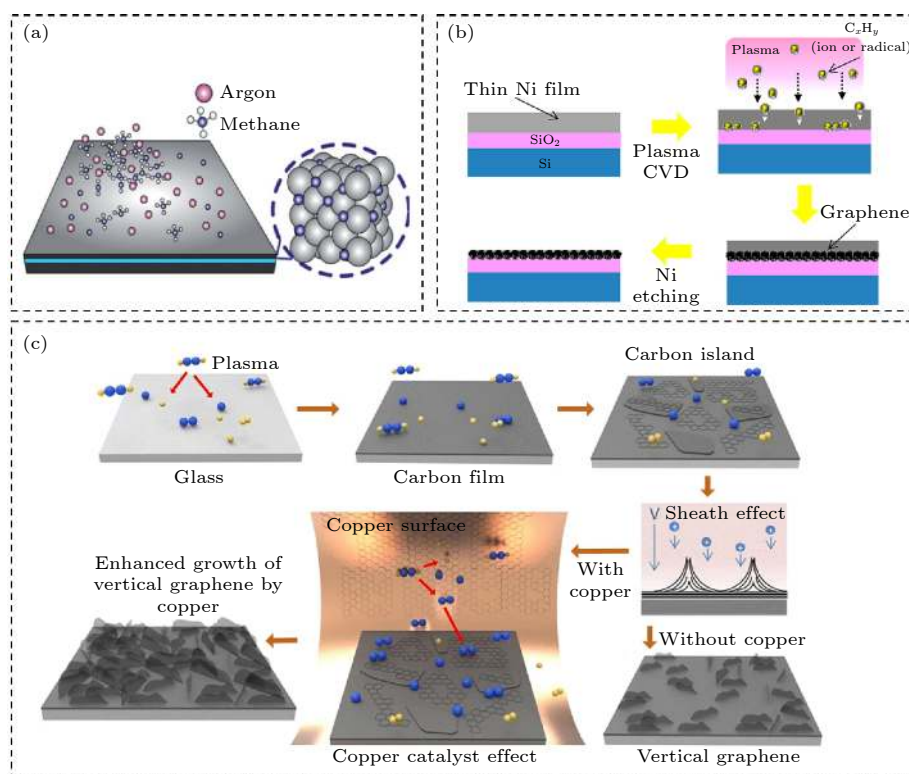


图 2 (a) PECVD 方法在 Ni 基板上生长石墨烯示意图^[14]; (b) PECVD 方法在 Si/SiO₂ 基板上生长单层石墨烯示意图^[25]; (c) PECVD 方法在 Cu 催化与非催化条件下生长垂直石墨烯示意图^[28]

Fig. 2. A schematic diagram of (a) growing graphene on a Ni substrate by PECVD^[14], (b) growing monolayer graphene on a Si/SiO₂ substrate by PECVD^[25] and (c) growing vertical graphene by PECVD with and without Cu catalysis^[28].

Si, SiO₂, Ni, Pt 等多种基底上合成了垂直排列的少层石墨烯片. 研究指出, 石墨烯的生长分为三步: 第一步中, 形成平行于衬底表面的不连续基底石墨层, 由于存在温度梯度引起的内应力、离子轰击和基体材料与石墨的晶格不匹配, 基底石墨层存在很多裂纹, 且裂纹密度随着时间延长而增加; 第二步中, 垂直石墨烯从这些向上卷曲的裂纹处形核, 从而改变了石墨烯生长方向, 从平行于基底生长变为垂直基底生长, 前两个步骤在 30 s 内完成; 最后一步为碳自由基在垂直石墨烯边缘的积累与生长, 持续几分钟后获得微米宽的石墨烯薄片. Tseng 等^[24]利用 PECVD 在 Si 衬底上直接生长大面积石墨烯, 通过控制 CH₄ 与 H₂ 的比例, 得到水平石墨烯片和垂直石墨烯纳米片. 该研究阐述了等离子体在沉积过程中起到的促进作用: 等离子体中的高能粒子破坏了 Si 表面的 Si—O 和 Si—H 键, 使表面产生许多高反应活性的 Si 悬空键, 促进了碳原子在 Si 衬底上形核生长为石墨烯. Kato 和 Hatakeyama^[25]利用 PECVD 的方法在 SiO₂ 表面直接生长单层石墨烯, 如图 2(b) 所示. 该方法先在 SiO₂ 表面蒸镀一层 Ni 膜, 用 CH₄ 与 H₂ 的混合气体作为等离子体气源, 分解产生的高能粒子穿透 Ni 层, 在 SiO₂ 表面沉积, 沉积过程结束后, 刻蚀掉表面的 Ni 层, 暴露出石墨烯层. 通过调节等离子体功率与 Ni 层厚度, 可以控制石墨烯的生长层数, 实现单层石墨烯在 SiO₂ 表面的生长.

基于 PECVD 的水平石墨烯与垂直石墨烯在金属或非金属基底上的生长机理, 均与等离子体气氛有着密不可分的关系. 对于水平石墨烯的生长, Yang 等^[26]提出了形核与长大机制, 认为等离子体中含有的大量反应性自由基能够大幅提升形核速率, 在沉积一段时间后, SiO₂ 基底表面被纳米石墨烯岛均匀完整覆盖, 纳米石墨烯岛的大小从数纳米到数十纳米不等. 石墨烯的形核与外延生长过程同步发生, 石墨烯纳米岛不断增加和长大, 最终相互连接形成大面积的石墨烯薄膜. 对于垂直石墨烯的生长, 其形核位置是核心问题. Zhao 等^[27]认为衬底表面的非均匀性以及等离子体与衬底之间的鞘层自偏压效应, 导致了碳源输运和石墨烯外延生长的各向异性: 点状金催化剂导致了洋葱状石墨岛生成, 并垂直外延长大形成花瓣状垂直石墨烯结构; 由于等离子体自偏压效应和局域场增益效应, 石墨烯缺陷、褶皱处或者非晶碳堆积处更易于被等离子

体刻蚀并激活, 成为外延生长的反应活性位点, 碳原子在这些活性位点上垂直往上生长, 直至石墨烯上边缘闭合. Ma 等^[28]阐述了在 Cu 催化及无催化剂条件下垂直石墨烯的生长差异, 如图 2(c) 所示. 在等离子体作用下烃类气体中的碳氢键离解, 在玻璃基板上形成一层超薄无定形碳, 此后石墨烯纳米片与无定形碳岛同时生长; 受制于无定形碳岛, 石墨烯纳米片的水平生长不连续, 加上等离子体与衬底间的鞘层自偏压效应与轰击作用, 这些因素都促使石墨烯在垂直方向优先生长; 在 Cu 催化条件下, 烃类气体可以在 Cu 表面解离, 游离的反应性自由基迁移到等离子体中, 增加了自由基密度, 因此相较于无催化剂生长, 垂直石墨烯在玻璃基板上有着更高的密度.

许多研究指出, PECVD 制备石墨烯时, 石墨烯的生长过程也伴随等离子体的刻蚀. 早期 Zhu 等^[29]等研究了 RF-PECVD 制备石墨烯纳米片的过程, 以及实验参数对石墨烯片结构和性能的影响. 提出石墨烯薄片是由碳原子在表面扩散沉积和氢原子刻蚀之间动态平衡的结果, 石墨烯薄片的垂直排列是由等离子体自偏压电场与其各向异性极化率的共同作用造成的. Wei 等^[30]的研究也表明, 石墨烯生长过程中, 氢等离子体从边缘进行刻蚀并去除边缘缺陷, 经过氢等离子体处理后, 边缘优先形成锯齿状, 成为反应活性位点, 碳自由基优先选择这些活性位点沉积生长, 导致了石墨烯的外延生长, 于是, 锯齿形构型边缘转变为扶手椅构型, 最终发展成大面积石墨烯.

基于等离子体增强的 PECVD 技术, 不仅大幅降低了石墨烯的生长温度, 也拓展了金属催化剂的种类, 还是生长垂直石墨烯的重要技术路线. 近年来对于 PECVD 生长石墨烯的研究取得了很多进展, 如 Hussain 等^[31]在 450 °C 的低温低功率条件下成功制备了垂直石墨烯; 在 Ag^[32]、泡沫 Cu^[33] 以及不锈钢^[34] 等不同衬底上定向生长石墨烯; 根据应用场景的不同, 制备具有合适形貌的石墨烯纳米片或纳米阵列, 如菜花状、花瓣状、准迷宫状、迷宫状和絮凝状石墨烯阵列^[35], 三维石墨烯^[36] 等.

PECVD 可控外延生长石墨烯的研究持续受到关注, 但受制于生长机理的不明确, 石墨烯结构不可控, 离产业应用尚有较大距离. 显然, 等离子体气氛等工艺条件对石墨烯生成控制是至关重要的, 然而, 等离子体各工艺参数的独立精确控制依

然是个难题,来自不同实验设备之间的工艺参数也缺乏平行参照性,等离子体中参与生成过程的粒子种类多、能量分布宽、化学反应通道也多,难以调控等离子体气氛达到精准选择特定反应和生长机制.因此,借助新技术方法、升级技术路线,通过完善等离子体气氛和石墨烯生长过程的在线监测,研究等离子体催化石墨烯外延生长的动力学机理和理论模型仍将是重要内容.

值得关注的还有离子注入法在各类衬底材料上生长石墨烯的技术路线,相较于 CVD 过程,离子注入法不受衬底材料的碳溶解度的限制,可精确控制注入的碳剂量,精确控制石墨烯的层数^[37–40].2010 年, Garaj 等^[41]首先研究了离子注入法用于合成石墨烯,先在 Si/SiO₂ 基片蒸镀 500 nm 的非晶 Ni,在 Ar 和 H₂ 中退火,得到再结晶的 Ni 膜.将能量为 30 eV 的碳离子注入到 Ni 膜中,剂量分别为 2×10^{15} , 4×10^{15} , 7.9×10^{15} 和 1.3×10^{16} ions/cm²,相当于 0.5, 1, 2 和 3 层石墨烯所需的碳原子数目,再在真空中快速加热到 1000 °C,碳原子在 Ni 膜中扩散,保温 1 h 后,以 5–20 °C/min 的速度冷却至室温,碳的溶解度随温度降低而降低,碳原子在 Ni 膜表面形成不同层数的石墨烯.类似地, Lee 等^[42]研究了在 Cu 基板上通过离子注入的方法生长石墨烯.由于碳在铜中的溶解度很小, CVD 方法只能得到单层石墨烯,该研究中通过离子注入的方法将碳离子注入到铜箔中,通过精确控制碳的注入量与退火过程,得到了完整性良好的大面积双层石墨烯.除了在 Ni, Cu 等过渡金属表面生长石墨烯, Zhao 等^[43]将该项技术推广到半导体材料领域,实现石墨烯在 Ge 基板上的层数可控生长.通过精确控制碳离子的注入量,碳原子可以从近表面衬底分离到催化剂表面上,并在退火过程中形成具有预定层数的石墨烯.离子注入技术广泛应用于半导体工艺中,技术成熟,与现有半导体工艺兼容度高,因此,该技术路线在原位生长高质量电子级应用石墨烯方面有显著优越性,尤其是在非金属衬底上生长单晶石墨烯领域有独特性.

3 等离子体还原

等离子体的还原性可以通过生成还原性离子和自由基的种类和密度来调控.等离子体中存在大量自由电子和离子,一方面,自由电子被化合物俘

获可直接将阳离子还原,高能电子和离子碰撞化合物分子使之分解,也可直接还原阳离子;另一方面,自由电子和离子激活 H, NH_x, CH_x 等还原性基团,这些激发态的还原性自由基与 O²⁻, Cl⁻ 等阴离子反应并生成挥发性气体,发生氧化还原反应,从而实现阳离子的还原.早期,等离子体曾被广泛应用于氧化镍 (NiO)^[44,45]、氧化铟锡 (ITO)、氟掺杂氧化锡 (FTO)^[46] 等各种氧化物的还原改性,在等离子体还原气氛中,无需高温高压等极端条件就可将金属氧化物还原成对应的金属单质.

2004 年石墨烯被发现之后,量产石墨烯技术就一直是该领域的研发焦点.至今为止,量产石墨烯的方法是氧化还原石墨矿,此法生产的石墨烯表面存在大量含氧基团,氧原子含量高达百分之几十的原子百分比,因此,石墨烯的脱氧还原也一直是该领域的研究热点^[47].传统的还原法有热还原法和化学试剂还原法,热还原需要高温条件及较长处理时间^[48],化学试剂还原常用肼和硼氢化钠,有一定毒性且反应时间长,不符合绿色化学的要求^[49].等离子体还原不需要其他化学试剂,也不依赖高温条件,如图 3(a) 所示,在高速粒子的催化作用下,高反应活性粒子与含氧基团反应并生成 CO₂, CO, H₂O 等挥发性气体脱离材料主体^[50],在数秒到几分钟内脱去石墨烯表面氧基团.此外,等离子体还可以实现对石墨烯基和金属化合物纳米复合材料的同步还原,获得低氧杂质和高比表面积的石墨烯基复合材料.

H₂ 具有极强的还原性、扩散性及其小分子化合物的强挥发性等,是还原性等离子体最常用的反应性气体.2007 年, Gómez Navarro 等^[48]在室温条件下将氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 浸没于氢等离子体中 5–10 s,结果表明等离子体还原 5 s 与肼试剂还原 24 h 的效果相当.氢等离子体的强反应活性不仅表现在对石墨烯表面氧基团的脱除作用,石墨烯加氢反应也会同时发生. Eng 等^[51]用微波氢等离子体处理 GO,还原时间为 30 s,他们发现氧基团脱去之后,部分石墨烯主链被氢化生成石墨烷,高度氢化的石墨烯内部异质结构之间仍然保有快速的电子传输速率.对于浸没在氢等离子体中的石墨烯,各种高能粒子的轰击和刻蚀效应产生的缺陷,氧基团脱离后留下的穴位缺陷,部分氢化的石墨烯异质结构,以及杂质原子替位杂环等,赋予了这种石墨烯衍生物新的特性. Muhammad

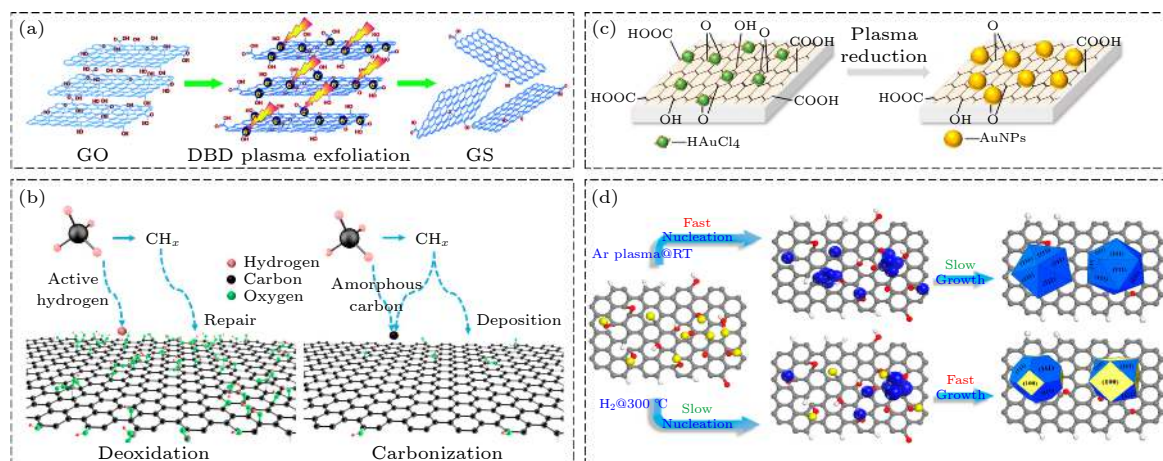


图 3 (a) DBD 等离子体还原 GO 示意图^[50]; (b) CH₄/Ar 等离子体同步还原与修复 GO 过程^[54]; (c) Ar 等离子体一步还原 HAuCl₄ 与 GO 示意图^[57]; (d) 等离子体还原与热还原形核生长过程示意图^[60]

Fig. 3. A schematic diagram of (a) GO reduction using DBD plasma^[50], (b) GO reduction and repair using CH₄/Ar plasma^[54], (c) one-step reduction of HAuCl₄ and GO using Ar plasma^[57], (d) nucleation and growth process using plasma reduction and thermal reduction, respectively^[60].

Hafiz 等^[52]利用射频氢等离子体还原处理石墨烯, 制备的还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 具有比表面积高和热点密度高的特性, 是一种优秀的 CO₂ 气体传感器材料. Cardinali 等^[53]利用氩等离子体在室温下处理多层 GO 片时, 发现还原后的 rGO 层数明显减少, 比表面积和透光率显著提高, 证明了等离子体对多层石墨烯的剥离效应.

等离子体催化的化学反应理论上是可逆的, 并且是双向反应同时进行的, 正、逆反应速率之差主要在于反应物与生成物浓度的控制和等离子体气氛的控制. 等离子体气氛中的石墨烯刻蚀效应与外延生长就是一对可逆的过程, 当等离子体中没有输入性碳源时, 仅表现出刻蚀效应; 如果混合进含碳气体, 等离子体中碳粒子浓度较高时, 则碳的沉积速率大于刻蚀速率, 将表现出石墨烯生成效应. Yang 等^[54]利用兼顾还原性和沉积性的 CH₄/Ar 等离子体对 GO 进行改性处理, 发现石墨烯被还原的同时, 缺陷率也降低了, 碳氧比显著提高, 如图 3(b) 所示. 由于 CH₄ 分子在等离子体中被分解后生成的活性粒子, 如 CH_x, C, H 等, 均具有还原性, 能与含氧自由基反应并将其去除; 同时, 含碳粒子也具有非挥发性, 易于沉积下来, 尤其易于与石墨烯的缺陷活性空位或者边缘发生反应并沉积下来, 起到修复穴位缺陷或者外延生长的作用. 在反应初期, CH_x, C, H 等反应性粒子优先与含氧基团反应; 当含氧基团脱除后, 对 CH_x, C, H 消耗减少, 这些反应性粒子主要参与石墨烯的刻蚀和修

复、外延生长反应, 当碳源浓度较大时, 碳的沉积速率远大于刻蚀速率, 将导致无定形碳的大量沉积, 合理控制碳源浓度, 平衡刻蚀与沉积速率之间的关系, 可望同步实现石墨烯的还原与修复.

经等离子体还原、氢化、刻蚀、修复、外延生长等多重表面改性的石墨烯, 往往具有导电性好、比表面积大和多热点等特性, 这是电化学电极材料所需要的关键性能, 可能提高活性催化剂的负载量和分散性, 电化学活性催化剂材料的获得往往也是通过还原贵金属盐类取得. 因此, 对负载了贵金属盐类的 GO 同步原位还原, 有可能在石墨烯表面获得高密度负载量且均匀分散的活性催化剂, 也能提高贵金属的利用效率. Xu 等^[55]利用室温氢等离子体还原 GO 和氯化钯 (PdCl₂) 混合物, 在浸渍过程中, 由于 GO 含有大量的含氧官能团, 如—COOH, —CO, —OH 等, 溶液中 Pd²⁺通过物理吸附、静电作用或电荷转移相互作用吸附到 GO 表面, 形成 Pd²⁺/GO 络合物. 用氢等离子体处理 Pd²⁺/GO 络合物, 同步实现 Pd²⁺与 GO 的还原, 最终得到在石墨烯表面负载粒径 2 nm 的 Pd 纳米颗粒, 颗粒分散良好, 该复合材料在羰基硫加氢反应中表现出较高的催化效率. 类似地, Ma 等^[56]采用氢等离子体还原铂离子 (Pt⁴⁺) 和 GO, 制备了三维结构的石墨烯纳米铂复合材料, 有效比表面积大, 表现出很高的甲醇催化氧化活性. 非氢等离子体也可以实现金属离子与 GO 的同步还原, Yang 等^[57]用氩等离子体催化还原 GO 与氯金酸 (HAuCl₄) 混合物, 在室

温条件下合成了 rGO 负载纳米金的复合材料. 如图 3(c) 所示, GO 的氧官能团对金阳离子有锚定作用, 在氩等离子体中的电子等活性粒子催化作用下, 金离子被还原成单质并凝聚成纳米金晶. 通过控制等离子体处理时间和 HAuCl_4 前体的浓度, 可以调控纳米金晶的大小和密度. Zhang 等^[58] 通过氧化预处理方法在石墨烯上制造更高密度的氧原子位点, 增加石墨烯对金离子的锚定位点, 氩等离子体还原后, 纳米金晶密度显著提高, 金晶尺度减小. 等离子体催化还原性活性极高, 对许多化合物均具有强还原性, 因此, 还可同步还原多种化合物生成多元合金复合材料. Yang 等^[59] 利用氩等离子体对负载于 GO 上的铂盐和钯盐实施了同步还原, 在 rGO 表面均匀析出了不同形貌的铂钯 (PtPd) 合金相纳米颗粒, 具有良好的甲醇催化氧化效果.

在无氢离子体中, 惰性气体没有反应活性, 电子直接还原阳离子是主要反应机制, 而在氢等离子体中, 氢自由基和电子协同还原, 还原性更强. 对固定比例的石墨烯与金属盐混合物而言, 除石墨烯表面的氧基锚定点数量外, 还原速率对形核数量也有正向影响, 等离子体的强还原气氛相较于热还原具有更高的形核密度, 因此, 更易于还原出高密度、小尺度的金属纳米晶, 并且, 等离子体还原温度低, 金属离子热迁移率低, 还原出的纳米晶也具有更好的分散性. 如图 3(d) 所示, 分别用室温氩等离子体与氢气气氛 300 °C 热处理生长金属纳米颗粒^[60].

等离子体还原石墨烯复合材料有 3 个特性: 一是低温, 往往在室温条件下就可以发生快速还原, 不依赖还原添加剂; 二是普适性, 等离子体对众多化合物均有强还原性; 三是高效, 等离子体的催化使还原反应具有极高的反应速率. 低温特性使等离子体在不耐高温的电子器件原位处理方面具有独特优势, 普适性让等离子体在多元复合材料合成中具有广阔的发展空间, 高效还原性使等离子体更具实用价值. 然而, 等离子体还原石墨烯基材料的过程中, 同时还伴随有氢化、刻蚀和沉积等多重表面改性过程, 这些过程很难分别独立调控, 并且, 这些过程对含氧基团和石墨烯碳的作用几乎是无差别的, 不同的过程往往产生的功能化效果是相反的, 因此, 如何独立有效调控这些反应过程, 仍然值得探索.

4 等离子体氧化

石墨烯具有零带隙结构和高导电、导热性能的理论基础是结构完整的大面积平面 π - π 共轭体系, 同时具备大面积、结构完整性、共轭性和平面性四个条件的石墨烯才拥有大量接近零质量的离域 π 电子, 这是决定石墨烯光电性能的根本. 石墨烯表面结构的改变, 如缺陷、表面基团接枝、褶皱、掺杂、氧化和氢化等都将导致石墨烯的结构完整性和共轭性、平面性的部分甚至全部丧失, 不仅会改变石墨烯的光电性能, 还可能导致新功能甚至新材料体系的诞生. 第 3 节所述氢等离子体过度还原石墨烯导致其被氢化, 部分 $\text{C}=\text{C}$ 共轭 π 键变成了 $\text{C}-\text{H}$ 饱和单键, 石墨烯被部分改性成石墨烷, 电子迁移率和电导率降低, 同时, 局部区域的石墨烯能隙被打开, 形成石墨烯基二维异质结构, 这是一种全新的材料体系, 必然存在尚未被发现的性能值得进一步探索. 相较第 3 节所述的石墨烯还原和加氢钝化, 石墨烯加氧活化和表面刻蚀更具颠覆性.

结构完整的石墨烯表面覆盖着 π 电子云, 起到了阻挡外来粒子靠近碳原子的作用^[61], 只有足够高能量的活性粒子才能接近石墨烯表面并与之反应; 同时石墨烯的缺陷位点、空位和边缘反应活性相对较高^[62,63], 因此热平衡反应条件下, 石墨烯的反应往往是由边缘、缺陷点向内侵蚀的发展顺序. 而非平衡态的等离子体态粒子具有很高的能量和反应活性, 能同时与石墨烯中任何节点发生反应. 尤其是等离子体态氧粒子, 是具有超强电负性和反应活性的强氧化因子, 常被应用于材料表面钝化、表面清洗、刻蚀等表面功能化改性. 等离子体态活性氧与材料表面元素反应, 如果生成非挥发性固体氧化物, 则该表面会被氧化钝化; 如果生成非固态挥发性氧化物, 则会刻蚀表面. 自 20 世纪 60 年代开始, 氧等离子体便应用于硅半导体加工技术, 可在低温下实现几乎无缺陷的氧化, 制备氧化硅膜等. 对于石墨烯来说, 通过调控等离子体的条件参数, 可实现对石墨烯表面接枝或者刻蚀等表面功能化改性.

在等离子体态氧的强氧化作用下, 适度的氧化处理, 石墨烯表面发生加氧接枝反应, 氧原子在石墨烯表面会形成环氧键, 即“桥式构型”. 这种环氧的桥式构型是氧原子在石墨烯表面上最容易形成

的构型,使碳原子从 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化^[61],随后环氧基团可转变成其他类型的含氧基团,如羧基、羟基、羰基等^[64,65].含氧基团破坏了石墨烯的 π - π 共轭结构的完整性和平面性,使得石墨烯的带隙打开,显示出半导体性质,丰富了石墨烯基材料的电学、光学、热学性质^[66,67].将单层石墨烯 (single layer graphene, SLG)、双层石墨烯 (bilayer graphene, BLG) 和少层石墨烯 (few-layer graphene, FLG) 进行 3 s 的氧等离子体处理后, X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析证明短时间温和的氧等离子体处理在石墨烯表面接枝了环氧基与羟基;并且 SLG 出现光致发光现象 (图 4(a)), 30 nm 激光激励下在 700 nm 处出现单一宽峰.根据第一性原理模拟计算,当氧含量达到原子百分比为 5% 时,带隙增大到 3.2 eV,并呈现 p 型掺杂;而 BLG 和 FLG 的光学行为在等离子体处理前后保持不变,均未出现光致发光现象,并仍保持半金属性质.这是由于氧等离子体处理是从上而下逐层进行的.当只有顶层的石墨烯受到氧等离子体处理时,顶层发射的光子可能会被未受到处理的石墨烯层淬灭从而没有光致发光行为^[68,69].因此,选择不同的石墨烯原料,调控氧等离子体处理条件,能够可控地改性石墨烯,为石墨烯在光电子领域的应用奠定了基础.

将石墨烯持续暴露在氧等离子体中,会引入更多的环氧基团.石墨烯表面含氧量的增加和温度提

升促进了氧原子在石墨烯表面的扩散^[70]:氧原子扩散时并非在六元环间跳跃,而是更容易沿着碳原子的顶部扩散^[71],直至形成稳态结构或其他含氧基团^[72].能量最低的结构是在一个六元碳环中形成两个相对的环氧基^[73],另外两个碳原子保持 sp^2 杂化^[72],随着环氧基的增加会最终形成环氧基链,并吸引附近的氧原子在链内扩散,此时环氧基中的 C—C 键稳定性下降,容易开环、断裂,一旦引入新的氧原子,就会分解成两个半醌.由于此过程是自持放热反应^[74],会引发“多米诺效应”使环氧基链断裂分解,而石墨烯片也随之发生断裂^[75,76],暴露更多具有悬挂键、缺陷位点或空位的边缘部位,从而更容易受到氧原子“攻击”,加速氧化过程.等离子体中氧分子的活性很低,更容易吸附在富含悬挂键的石墨烯边缘^[77];石墨烯上的环氧基也能扩散到边缘或缺陷部位,形成其他种类的含氧基团;环氧基中的 C—C 键也可能断裂形成 C—O—C 醚基,再转变为其他氧化基团^[76].这些氧化基团除了能够改变石墨烯的固有性质外,也能成为反应的活性位点.Zhao 等^[78]用功率为 15 W 的射频氧等离子体处理 Hummer 法制备的 GO 薄片用于气体传感器,处理时长为 15 min, XPS 分析结果显示 GO 薄片羟基含量由 10% 增至 20%,羰基含量由 35% 增至 41%,碳-碳双键比例由 45% 下降到 28%,氧等离子体处理为 GO 薄片进一步引入了含氧基团、悬挂键、空位等缺陷,并观察到处理后的 GO

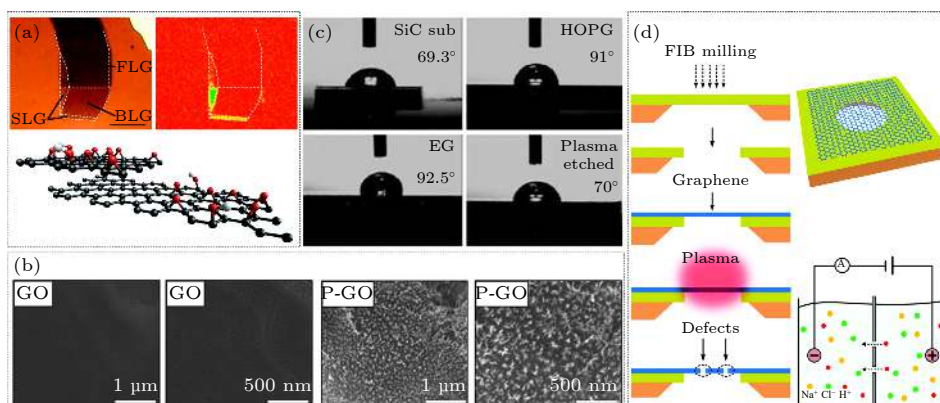


图 4 氧等离子体处理对石墨烯的功能化修饰 (a) SLG, BLG, FLG 经氧等离子体处理后的光致发光行为及表面原子结构示意图^[67]; (b) GO 与氧等离子体处理后的 GO (P-GO) 表面扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图^[78]; (c) 碳化硅衬底 (SiC)、高序热解石墨 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) 以及 SiC 上的 SLG 和氧等离子体处理后的 SLG 上的水滴^[86]; (d) 单层纳米多孔石墨烯膜的制备与性能测试示意图^[89]

Fig. 4. Functional modification of graphene by oxygen plasma treatment: (a) Photoluminescence image of SLG, BLG and FLG after exposure to O_2 plasma and a schematic illustration of the atomic structure of graphene after O_2 plasma treatment^[67]; (b) SEM photos of pristine GO and P-GO surfaces^[78]; (c) water droplets on SiC, HOPG, SLG on SiC, and oxygen-plasma-etched graphene on SiC^[86]; (d) a schematic illustration of preparation and characterization of monolayer nanoporous graphene films^[89].

薄片上出现凹坑 (如图 4(b) 所示), 这些缺陷能够作为活性位点以吸附更多的气体分子, GO 薄片制备的气体传感器经氧等离子体处理后其灵敏度提升了 3 倍. Lu 等^[63] 使用射频氧等离子体处理 CVD 生长的单层石墨烯, 以 20 W 的功率处理 10—40 s, 他们发现处理后的石墨烯, 其氧气还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 催化性能提升, 可用于固体酸燃料电池中的无金属电催化剂, 并且发现 30 s 处理时长的石墨烯 ORR 催化活性最佳. 这是由于氧等离子体处理使石墨烯产生了大量含氧基团与丰富边缘缺陷, 而处理 30 s 的石墨烯羰基含量最高, 这些含氧基团与边缘缺陷使石墨烯具备了 ORR 催化活性, 可用于固体酸燃料电池中的无金属电催化剂.

延长氧等离子体处理时间, 增大等离子体功率, 离等离子体源更近, 会增加石墨烯的缺陷程度^[79], 使氧原子与石墨烯发生反应最终释放 CO_2 , CO, 使石墨烯达到反应刻蚀效果, 而物理溅射所需能量过高, 可忽略不计. Feng 等^[80] 在 30 Pa 工作压力下, 分别用 20, 40 和 60 W 功率的射频氧等离子体处理多层石墨烯, 随着处理时间的增长, 多层石墨烯厚度明显降低, 并且随功率的增大石墨烯厚度的减小速率分别为 9, 15, 20 nm/min. 对于 CO_2 , CO 的形成, 不同的仿真模拟给出了多种反应机制. 而相同结论是该反应更容易发生在边缘或缺陷处^[81], 并且环氧基在此过程仍发挥着重要作用, 能够扰乱六元环结构, 形成新基团促进 CO_2 , CO 生成^[82], 但室温下 CO_2 , CO 较难形成, 提高温度有利于 CO_2 , CO 的释放^[65]. 等离子体刻蚀已成为集成电路制造的关键工艺, 氧等离子体对石墨烯的强大刻蚀作用也使其成为石墨烯图案化的最佳备选工艺. 在 2007 年便出现了利用光刻技术与氧等离子体对石墨烯进行刻蚀制备石墨烯纳米带以调节带隙的报道^[83], 2008 年 Ponomarenko 等^[84] 用高分辨电子束光刻与氧等离子体刻蚀制备了石墨烯量子点器件, 氧等离子体用于刻蚀掩模以外的石墨烯, 量子点最小可达 10 nm, 为石墨烯在电子领域的应用开拓了新的前景. Hui 等^[85] 发现在铜箔表面 CVD 生长的石墨烯进行射频氧等离子体处理时, 首先石墨烯作为铜箔的屏障, 被轻度氧化为类还原氧化石墨烯状态, 随后氧等离子体在石墨烯表面产生缺陷位点的过程与基底铜箔被氧化为氧化亚铜过程形成竞争关系, 从而延长了石墨烯能

够承受的氧等离子体处理时间. 当铜箔被完全氧化为氧化亚铜后石墨烯进一步受到氧化、刻蚀, 形成重度氧化 GO, 拉曼分析结果显示, D 峰与 G 峰之比表明石墨烯能够承受的氧等离子体处理时间延长到了 80 min, 为石墨烯基器件的图形化提供了新途径.

等离子体氧化处理后的石墨烯表面, 或者接枝上极性含氧基团, 如羧基、羰基、羟基等, 或者形成大量表面缺陷、孔洞等微结构, 这些表面微形貌的改变, 赋予了石墨烯材料许多新的宏观性能, 实现不同的石墨烯功能化修饰. 石墨烯被氧化和刻蚀速率与等离子体工作压力、功率大小、处理时间等参数有关. 一般认为, 随着等离子体功率的增大, 处理时间增长, 与等离子体源距离更近, 会增加石墨烯的缺陷程度^[79]. 通过控制氧等离子体处理的条件, 可以对石墨烯实现不同的功能化修饰. 例如, 利用水接触角观测轻度的氧等离子体处理过的石墨烯的表面, 发现其表面亲水性显著改善, 如图 4(c) 示, 而石墨烯的表面结构仍然完好, 这是调控石墨烯粉体在不同溶剂中的溶解性及其薄膜表面黏接性的有效方案^[86]. Sahoo 等^[87] 对用于超级电容器电极的垂直石墨烯纳米片进行微波氧等离子体处理, 等离子体引发表面接枝作用, 在石墨烯表面引入含氧基团, 改善了电极材料与电解液的浸润性, 处理后的电极材料比电容提高了 10 倍, 同时发现增大等离子体功率能够增强材料润湿性的稳定性, 而等离子体处理时间的影响较小. 他们认为这是由于增大等离子体功率时引入的主要含氧基团由羧基转为羰基和羟基, 同时羟基的增多对电容的提升有明显作用. 另一方面, 除了对石墨烯进行图案化刻蚀, 通过控制参数, 氧等离子体也可以在单层石墨烯上制造小尺寸的纳米孔或亚纳米孔. 如图 4(d) 所示, 单层石墨烯片悬浮在直径 2 μm 的孔上, 对该部分的石墨烯进行 0—5 s 的短时间氧等离子体处理, 在其表面形成缺陷、纳米孔, 并对薄膜的选择透过性进行测试. 合成的纳米孔允许水分子通过而不允许 K^+ , Na^+ , Cl^- 离子通过, 使得石墨烯膜具有优越的渗透性. 利用石墨烯及其衍生物, 结合氧等离子体可制备具有精细纳米结构的选择性透过膜, 应用于水和气体净化领域^[88,89]. 然而, 目前等离子体的氧化处理过程中, 引入功能化的含氧基团同时易产生大量缺陷影响材料性能; 刻蚀时石墨烯层数的变化也不易控制. Sugiura 等^[90] 改进

了等离子体装置,采用原位透射电子显微镜观察微波氧等离子体(功率为20 W,工作压力4.6 Pa)刻蚀多层石墨烯的过程,结合电子能量损失谱,发现石墨烯边缘的被刻蚀速率明显高于中心部位;Lee和Jeong^[91]以0.4 W的空气等离子体长时间(2 h)处理多层石墨烯后,原子力显微镜结果表明多层石墨烯厚度下降1.2—3.5 nm不等,表面刻蚀程度并不均匀,难以达到石墨烯层数的精确调控.同时,等离子体发生系统的复杂性,实验室用等离子体设备的差异,都为调控石墨烯层数的工艺化带来了挑战.随着等离子体装置的改进,原位表征技术的发展,机理研究的深入,能更充分发挥氧等离子体的优势以拓宽石墨烯基材料的应用.

氧等离子体具有极强的反应活性,石墨烯中的碳与活性氧反应后生成 CO_x 挥发性气体,易受氧离子刻蚀损伤.因此,对氧等离子体反应气氛的调控是控制表面接枝及表面刻蚀程度的关键,比如等离子体中氧粒子浓度、样品在等离子体中的位置、反应时间等.短时间、低氧浓度和远程处理,可降低高能粒子对石墨烯表面的溅射和反应刻蚀双重

损伤,实现表面功能基团接枝和点缺陷、纳米孔缺陷制造,尤其适用于石墨烯原位改性;反之,等离子体中心区高浓度活性氧粒子长时间的溅射和反应性刻蚀,可对石墨烯进行破坏性重构,适合石墨烯粉体和三维复合材料的立体改性.

5 等离子体掺杂

石墨烯是纯碳素材料,任何非碳元素的引入都属于杂质,所以,前述石墨烯的氢化和氧化也会引入新的非碳元素,是掺杂过程.

本征石墨烯的费米能级位于狄拉克点,表现为一种带隙为零的准金属特性(图5(a))^[92].对石墨烯进行化学掺杂已经被证明是调控其电子结构,进而调节其物理和化学性能的有效手段之一^[93].掺杂石墨烯的狄拉克点将相对费米能级发生移动,如图5(b)所示,若狄拉克点在费米能级之下,则为n型掺杂半导体,反之则为p型掺杂半导体^[94,95].根据结构不同,化学掺杂可被分为两类:表面转移掺杂和取代掺杂.表面转移掺杂是通过石墨烯和掺

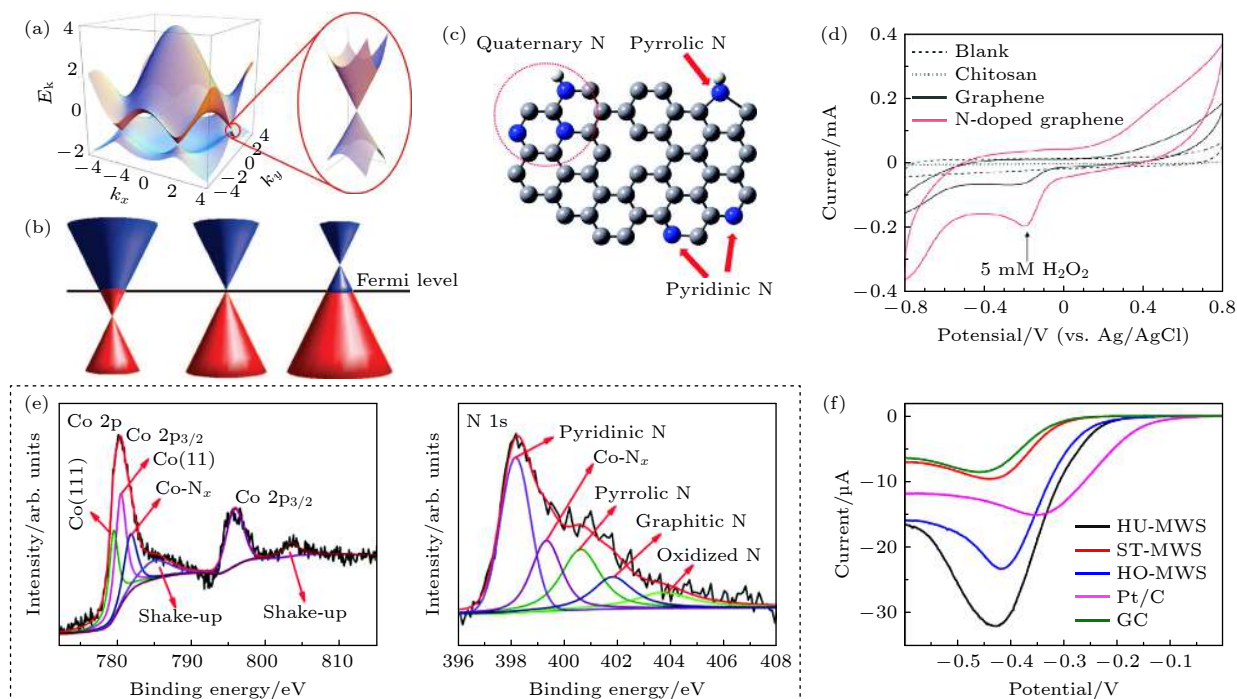


图5 (a) 本征石墨烯的能带结构^[92]; (b) 石墨烯狄拉克点位置和费米能级随不同掺杂类型变化原理图^[95]; (c) 石墨烯氮掺杂的三种构型: 吡啶氮、吡咯氮和石墨氮^[103]; (d) 氮掺杂石墨烯催化 H_2O_2 电化学还原的循环伏安曲线^[103]; (e) 氮掺杂 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{graphene}$ 的Co 2p轨道分峰谱(左)和N 1s轨道分峰谱(右)^[108]; (f) 硫掺杂石墨烯催化OER反应极化曲线^[112]

Fig. 5. (a) Band structure of pristine graphene^[92]; (b) the position of the Dirac point and the Fermi level as a function of doping type^[95]; (c) bonding configurations for nitrogen atoms in N-graphene^[103]; (d) cyclic voltammograms of H_2O_2 on N-graphene electrode^[103]; (e) Co 2p deconvolution spectra (left) and N 1s deconvolution spectra of N- $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{graphene}$ (right)^[108]; (f) linear sweep voltammograms for OER of S-graphene^[112].

杂剂之间的电荷转移实现的, 这种方式不破坏石墨烯内部的化学键. 而取代掺杂则是杂原子替代石墨烯中的碳原子^[93]. 对于石墨烯基复合材料, 掺杂引起的自旋和态密度的变化可以改善其催化和传感性能.

石墨烯掺杂方法和形式多样, 包括: 在化学气相沉积过程中引入含有掺杂元素的气体^[96]、GO 在含有掺杂元素的气氛中退火^[97,98]、GO 与掺杂剂在保护性气氛中退火^[99]等. 这一类方法都需要较高的温度 (700—1000 °C) 来提供掺杂反应需要的活化能. 而等离子体技术可以实现室温下石墨烯的掺杂, 同时可大幅缩短反应时间, 使其在柔性石墨烯电子学领域极具前景, 近年来等离子体技术在石墨烯及其复合材料掺杂领域也取得了大量研究进展.

由于石墨烯具有巨大比表面积, 对杂质吸附和负载容量大, O₂, NH₃, NO₂ 等众多分子都可大量吸附在石墨烯表面, 催化反应条件下即可形成表面接枝掺杂. 传统的催化方式是高温, 而在升温过程中, 杂质分子会大量脱附, 未达反应温度前就可能损失殆尽. 等离子体具有低温催化特性, 通过采用氢气等还原性气体或者卤素、氧气等氧化性气体作为媒介, 调控催化掺杂气氛, 是较为理想的石墨烯表面接枝掺杂技术, 尤其是对原位掺杂. Elias 等^[100]发现, 机械剥离法制备的石墨烯经 H₂/Ar 等离子体 (10% H₂) 处理后, 氢原子可以与碳原子形成 C—H 键, 使石墨烯中的碳原子从 sp² 杂化转变为 sp³ 杂化, 同时石墨烯从半导体转化为绝缘体. 由于氢原子不会进入石墨烯晶格, 所以这一过程是可逆的: 氢原子重度掺杂的氢化石墨烯经退火处理后, 杂化方式、晶格常数和半金属特性都可以得到恢复. Wu 等^[101]研究了 Cl₂, CF₄ 和 H₂ 等离子体对石墨烯共轭结构的破坏性刻蚀强, 导致电导率大幅下降; 而 Cl₂ 等离子体轻度处理对石墨烯的刻蚀相对缓慢, 初期主要是表面加氯反应, 氯化石墨烯电导率不降反增. 值得指出的是, 长时间的 Cl₂ 等离子体处理将会在石墨烯中造成离子溅射和反应性刻蚀缺陷, 导致电阻增大, 结构性损伤是不可逆的. 为了抑制等离子体鞘层内的离子溅射反应性刻蚀, Pham 等^[102]通过在电感耦合射频等离子体腔的射频线圈与石墨烯样品之间设置双层接地网栅, 阻止了高能离子通过, 而只允许 Cl 自由基通过并与石墨烯发生 20 min 的反应. 该方法实现了

重度氯掺杂, 石墨烯中氯杂质含量高达 47.2 % (原子百分比), 550 nm 波长处的透光率 > 97.7%, 面电阻为 240 Ω/sq, 表明石墨烯主体结构未受损, 等离子体的离子溅射反应性刻蚀可控.

与表面接枝掺杂方式不同, 取代掺杂是杂原子取代石墨烯中碳原子的晶格位置, 生成杂环, 同时改变石墨烯的结构和电荷分布, 对石墨烯能带结构和导电性的影响较表面接枝掺杂更大, 可制备 p 型或 n 型半导体石墨烯, 应用于微电子领域; 石墨烯中引入化学反应活性的杂原子可制造热点, 应用于催化和传感领域. 取代掺杂方式有原位掺杂和后处理技术, 原位掺杂技术是在合成石墨烯的同时引入杂质原子, 比如化学气相沉积法生长石墨烯时引入含氮气体制备氮化石墨烯; 后处理技术是将石墨烯置于特定的气氛中进行化学改性处理, 比如热退火、等离子体改性. 相较于平衡态的热退火掺杂方式, 非热平衡的等离子体掺杂除了具有低温特性外, 还具有高反应活性, 可催化低反应活性元素的化学反应. 等离子体与化学气相沉积原位掺杂及热退火掺杂协同作用, 可拓宽掺杂元素种类和温度窗口. 等离子体的刻蚀作用可以在石墨烯中引入缺陷, 为杂原子进入提供更多的活性空位, 并且, 杂原子周围的缺陷还可以提供更大的比表面积, 提升杂原子的催化性能, 这对石墨烯负载金属催化剂的电化学活性材料而言, 是极为重要的特性.

石墨烯的取代掺杂以三族、五族、六族元素为主, 比如氮掺杂、硼掺杂、硫掺杂、磷掺杂等, 五族、六族元素在石墨烯中是施主型杂质, 对石墨烯的电子导电性有积极意义, 可制备金属性或 n 型半导体石墨烯; 而三族是受主型杂质, 可改性石墨烯成 p 型半导体.

氮原子在元素周期表中是碳原子的右邻, 因而受到了更多的关注, 成为石墨烯掺杂的首选元素之一. 氮原子掺杂的石墨烯主要有三种构型: 吡啶氮、吡咯氮和三级氮 (石墨氮), 如图 5(c) 所示^[103]. 氮等离子体可为掺杂反应提供大量活性单原子态的活性氮粒子, 同时在石墨烯中制造丰富的空位缺陷, 增强氮原子替位反应, 易于获得高浓度氮掺杂石墨烯. Lin 等^[104]通过调控氮等离子体气氛, 室温下对不同石墨烯基体实现了杂质浓度可控的氮掺杂, 在 BLG 中, 杂质氮主要是石墨氮, 有少量吡咯氮和吡啶氮, 狄拉克点偏离费米能级 0.45 eV; 而在 SLG 中, 几乎无差别地生成了三种结构的氮杂

质. Akada 等^[105]利用氮等离子体实现了对 HOPG 进行重度氮掺杂, 氮杂质比例可高达 8.9%. 研究发现氮杂质的结构类型与石墨烯中的缺陷种类密切相关: 氮原子会优先填补晶格中的点缺陷空位, 形成石墨氮, 石墨型氮会导致石墨烯功函数降低; 点缺陷空位填补之后, 氮原子开始填补大面积缺陷区或者边缘形成吡啶和吡咯型氮, 吡啶和吡咯型氮掺杂会导致石墨烯功函数上升. Wang 等^[103]利用氮等离子体对石墨烯进行了掺杂改性, 氮掺杂石墨烯具有良好的 H_2O_2 电还原活性(图 5(d)) 和生物传感性能, 葡萄糖检测灵敏度高、选择性好, 在存在干扰的情况下, 葡萄糖最低检测限可达 0.01 mmol/L. Shao 等^[106]通过氮等离子体掺杂改性制备了具有良好 ORR 催化活性的氮掺杂石墨烯, 由于不需要金属催化剂, 其耐用性优于商用 Pt/C 催化剂.

与氮等离子体稍有不同, 氨等离子体中不仅含有大量活性 N 原子, 还存在丰富的 NH_x 自由基, N 原子的尺度与碳原子相近, 易于进入石墨烯晶格中取代碳原子成为替位杂质; 而 NH_x 自由基由于尺度较大, 只能接枝在石墨烯表面, 成为接枝型杂质, 因此, 氨等离子体对石墨烯掺杂可同时达到表面接枝掺杂和取代掺杂的双重改性目的. Baraket 等^[107]采用氨气甲烷混合气体放电的 PECVD 生长石墨烯, 石墨烯中氮杂质比例从 5%—20% (原子百分比) 精确可控, 其中多达 45% 的氮是伯胺氮, 表面胺化的石墨烯具有良好的电化学特性, 可用于微电子和生化传感领域. Dou 等^[108]使用氨等离子体处理 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{graphene}$ 复合材料, 同时实现了 Co_9S_8 和石墨烯的氮掺杂和缺陷生成, 如图 5(e) 所示, 高缺陷率的氮掺杂 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{graphene}$ 复合材料的析氧催化活性与商用贵金属催化剂 Pt/C 相近.

硼原子在元素周期表中是碳原子的左邻, 比碳原子少一个价电子, 因此, 石墨烯中硼原子取代碳原子属于 p 型掺杂. 取代位的硼原子与相邻碳原子以 sp^2 杂化方式成键, 不会改变石墨烯的平面共轭结构. Ji 等^[109]使用 B_2H_6 和 H_2 混合气体放电等离子体改性 GO, 石墨烯中形成多种含硼官能团: BC_3 , BC_2O 和 BCO_2 , 硼杂质含量 0.48% 的石墨烯作为超级电容电极时, 比容量和循环性能提升了 28.9%. Elumalai 等^[110]以阳极石墨棒为碳源, 四苯硼酸钠为硼源, 乙腈为氮源, 利用液相等离子体剥离技术制备硼、氮共掺石墨烯, 硼和氮的掺杂含量最高可达 6.9% 和 12.4% (原子百分比), 石

烯中 N—B—C 三元化合相大量存在. 相比于高温条件下的化学气相沉积法和固相反应法掺杂, 等离子体掺杂的化合态更多元, 电化学活性更优.

硫有较强的电负性, 因此, 硫掺杂更易于打开石墨烯的能隙, 并获得更大的禁带宽度, 但是, 由于硫原子半径比碳原子大很多, 在石墨烯中引入硫原子替位掺杂比硼、氮等小半径原子更困难. Abdelkader-Fernández 等^[111]将石墨烯浸没于 CS_2 等离子体中处理 5 min, 硫杂质含量可达 2.3% (原子百分比), 主要以 C—S—C/C—S—H 化合态存在, 有少量 C—SO—C 和 C—SO₂—C 化合态, 由于硫原子对石墨烯表面的极化作用, 导致石墨烯的催化氧气还原反应活性显著提升. Wong 等^[112]利用 H_2S 等离子体分别对 Hummers 法、Staudenmaier 法和 Hofmann 法制备的氧化石墨进行剥离和硫掺杂处理, 石墨烯经硫掺杂后催化氧气析出反应 (oxygen evolution reaction, OER) 的活性明显提升, 峰值电流是商用 Pt/C 催化剂的两倍, 如图 5(f) 所示.

同是五族的磷原子比氮原子的原子半径更大, 给电子能力也更强, 因此, 磷原子取代掺杂难度更大, 杂质磷原子也更有助于打开石墨烯带隙. 杂质磷原子主要接枝在石墨烯表面上, 磷原子在石墨烯层间形成共价键, 有助于在不显著影响载流子迁移率的前提下打开石墨烯的光学带隙; 另一方面, 磷掺杂可显著增强石墨烯的催化活性. Denis^[113,114]通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算指出: 0.5% (原子百分比) 的磷原子掺杂可以使石墨烯具有 0.3—0.4 eV 的光学带隙. Chu 等^[115]通过水热法 GO 与植酸反应和等离子体后处理制备了磷掺杂富缺陷石墨烯, 在掺杂磷原子和缺陷的协同促进作用下, 石墨烯催化多巴胺电化学氧化的活性显著提升. 然而, 与氮源 (N_2 或 NH_3) 等离子体不同, PH_3 是一种剧毒气体, 因此寻找替代 PH_3 的磷掺杂源十分重要. Chen 等^[116]先将 GO 和红磷混合, 再经过微波等离子体处理, 即可实现制备原子百分比为 5 % 磷掺杂石墨烯.

石墨烯具有极高的比表面积、机械性能与导电性, 是理想的催化剂载体和电极材料, 通过掺杂或者制造特定缺陷的方式在石墨烯上制造高密度高活性催化相, 将是极具潜力的贵金属基催化剂的替代品. 石墨烯的缺陷态往往能增强杂质和催化剂的活性, 等离子体掺杂改性无疑能实现最丰富的杂质化合态和缺陷态, 尤其适合多元共掺杂合成复合材

料. 然而, 低温等离子体中粒子的能量分布范围很宽, 而处于不同能量状态的粒子所能起到的掺杂效果是不同的: 例如, 能量较高的离子、自由基等可以对石墨烯网络进行刻蚀进而形成取代掺杂, 而能量较低的分子、自由基等则只能实现表面接枝掺杂^[107]. 因此对于掺杂类型、杂质化合态和缺陷态的定量控制仍是个待解难题. 另一方面, 目前对于等离子体掺杂石墨烯反应机理的研究多基于等离子体光谱技术来进行推断^[117], 而在半导体器件制备领域常用的低能电子衍射、原位 X 射线吸收光谱等在线监测技术在其中还应用较少, 开发并合理运用原位监测技术对从反应动力学层面上深入理解掺杂过程将会有很大帮助.

综上所述, 使用等离子体技术可显著降低掺杂反应的活化能, 实现室温下石墨烯高效掺杂, 拓展了其应用场景. 当然, 基于等离子体技术制备掺杂石墨烯还面临着一些挑战, 比如掺杂物种和掺杂位点难以准确控制、掺杂动力学过程尚不清楚等. 这些问题都是未来值得研究的重点方向.

6 总结与展望

非平衡态等离子体可以在常温条件下产生高反应活性的粒子群, 如电子、离子、自由基、激发态原子/分子、光子等, 这些高能粒子的活性远高于热平衡高温高压条件下的粒子活性, 因此, 常常作为一种催化技术被广泛应用于材料合成与改性, 使热平衡条件下难以发生, 甚至不能发生的化学反应, 在等离子体催化下得以进行和加速.

等离子体的反应气氛可以通过成分、放电条件和模式调控, 提供氧化、还原、刻蚀、沉积等多种反应动力学机制, 不但可以对石墨烯进行还原、修复、掺杂、交联等表面修饰和功能化, 还可以同步合成石墨烯-金属多元纳米复合材料, 多种等离子体催化反应机制混用和复用, 实现石墨烯基复合材料电化学性能的优化和提升, 甚至衍生出新的材料体系和新性能, 是一条极具前景的技术路线.

等离子体对石墨烯及其复合材料的功能化改性, 虽然取得了一些令人振奋的成果, 也仍然存在一些亟待解决的问题, 比如等离子体引发石墨烯外延生长结晶度偏低, 等离子体还原率和氧化率与高能高活性粒子的溅射、反应性刻蚀损伤之间的矛盾与统一, 等离子体催化掺杂的位点、价态和剂量的

精准选择性, 等离子体制造缺陷的种类、价态、大小和密度定量控制^[118], 等离子体同步合成石墨烯基多元复合材料的微结构、杂质态和缺陷态调控. 等离子体气氛是一个多变量系统, 而石墨烯的四价碳原子呈反应中性, 因此, 等离子体催化石墨烯的反应过程复杂, 沉积、还原、氧化、掺杂、溅射、刻蚀等动力学过程相生相克, 难以分别独立控制, 这些动力学过程的研究和定量控制有赖于等离子体改性过程的在线监测、诊断和原位表征^[119,120].

参考文献

- [1] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [2] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [3] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Ri Kim H, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Özyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [4] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [5] Muñoz R, Gómez Aleixandre C 2013 *Chem. Vap. Deposition* **19** 297
- [6] Chhowalla M, Teo K B K, Ducati C, Rupasinghe N L, Amaratunga G A J, Ferrari A C, Roy D, Robertson J, Milne W I 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5308
- [7] Wu Y, Qiao P, Chong T, Shen Z 2002 *Adv. Mater.* **14** 64
- [8] Hiramatsu M, Shiji K, Amano H, Hori M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4708
- [9] Shiji K, Hiramatsu M, Enomoto A, Nakamura M, Amano H, Hori M 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 831
- [10] Tanaike O, Kitada N, Yoshimura H, Hatori H, Kojima K, Tachibana M 2009 *Solid State Ionics* **180** 381
- [11] Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, Wang J H, Bush P, Siegal M P, Provencio P N 1998 *Science* **282** 1105
- [12] Boskovic B O, Stolojan V, Khan R U A, Haq S, Silva S R P 2002 *Nat. Mater.* **1** 165
- [13] Qi J L, Zheng W T, Zheng X H, Wang X, Tian H W 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 6531
- [14] Peng K J, Wu C L, Lin Y H, Liu Y J, Tsai D P, Pai Y H, Lin G R 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 3862
- [15] Wang S M, Pei Y H, Wang X, Wang H, Meng Q N, Tian H W, Zheng X L, Zheng W T, Liu Y C 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 455402
- [16] Wang S, Qiao L, Zhao C, Zhang X, Chen J, Tian H, Zheng W, Han Z 2013 *New J. Chem.* **37** 1616
- [17] Kim Y S, Lee J H, Kim Y D, Jerng S K, Joo K, Kim E, Jung J, Yoon E, Park Y D, Seo S, Chun S H 2013 *Nanoscale* **5** 1221
- [18] Terasawa T o, Saiki K 2012 *Carbon* **50** 869
- [19] Kim Y, Song W, Lee S Y, Jeon C, Jung W, Kim M, Park C Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 263106
- [20] Cai M, Outlaw R A, Quinlan R A, Premathilake D, Butler S M, Miller J R 2014 *ACS Nano* **8** 5873
- [21] Yu K, Bo Z, Lu G, Mao S, Cui S, Zhu Y, Chen X, Ruoff R S, Chen J 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 202

- [22] Wang J, Zhu M, Outlaw R A, Zhao X, Manos D M, Holloway B C 2004 *Carbon* **42** 2867
- [23] Malesevic A, Vitchev R, Schouteden K, Volodin A, Zhang L, Tendeloo G V, Vanhulsel A, Haesendonck C V 2008 *Nanotechnology* **19** 305604
- [24] Tseng W S, Chen Y C, Hsu C C, Lu C H, Wu C I, Yeh N C 2020 *Nanotechnology* **31** 335602
- [25] Kato T, Hatakeyama R 2012 *ACS Nano* **6** 8508
- [26] Yang W, He C, Zhang L, Wang Y, Shi Z, Cheng M, Xie G, Wang D, Yang R, Shi D, Zhang G 2012 *Small* **8** 1429
- [27] Zhao J, Shaygan M, Eckert J, Meyyappan M, Rüttmeli M H 2014 *Nano Lett.* **14** 3064
- [28] Ma Y, Jang H, Kim S J, Pang C, Chae H 2015 *Nanoscale Res. Lett.* **10** 308
- [29] Zhu M, Wang J, Holloway B C, Outlaw R A, Zhao X, Hou K, Shutthanandan V, Manos D M 2007 *Carbon* **45** 2229
- [30] Wei D, Lu Y, Han C, Niu T, Chen W, Wee A T S 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 14121
- [31] Hussain S, Kovacevic E, Berndt J, Santhosh N M, Pattyn C, Dias A, Strunskus T, Ammar M R, Jagodar A, Gaillard M, Boulmer Leborgne C, Cvelbar U 2020 *Nanotechnology* **31** 395604
- [32] Muralova K, Zahradnick R, Bednar J 2019 *Diamond Relat. Mater.* **97** 107439
- [33] Wei N, Li Q, Cong S, Ci H, Song Y, Yang Q, Lu C, Li C, Zou G, Sun J, Zhang Y, Liu Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 4813
- [34] Su F, Chen G, Sun J 2019 *Tribol. Int.* **130** 1
- [35] Zhang H, Wu S, Lu Z, Chen X, Chen Q, Gao P, Yu T, Peng Z, Ye J 2019 *Carbon* **147** 341
- [36] Chu J, Han Y, Li Y, Jia P, Cui H, Duan S, Feng P, Peng X 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 325101
- [37] Wang X, Zhang Y, Tang M, Han D, Fu E, Xue J, Zhao Z 2015 *Carbon* **93** 230
- [38] Gutierrez G, Le Normand F, Muller D, Aweke F, Speisser C, Antoni F, Le Gall Y, Lee C S, Cojocar C S 2014 *Carbon* **66** 1
- [39] Mun J H, Lim S K, Cho B J 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** G89
- [40] Baraton L, He Z, Lee C S, Maurice J L, Cojocar C S, Gourgues Lorenzon A F, Lee Y H, Pribat D 2011 *Nanotechnology* **22** 085601
- [41] Garaj S, Hubbard W, Golovchenko J A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 183103
- [42] Lee J S, Jang C W, Kim J M, Shin D H, Kim S, Choi S H, Belay K, Elliman R G 2014 *Carbon* **66** 267
- [43] Zhao Y, Han D, Wang X, Hu Z, Chen Y, Chen Y, Zhou D, Li Y, Fu E G, Zhao Z 2019 *Carbon* **153** 776
- [44] Gallon H J, Tu X, Twigg M V, Whitehead J C 2011 *Appl. Catal., B* **106** 616
- [45] Wu H, Xu C, Xu J, Lu L, Fan Z, Chen X, Song Y, Li D 2013 *Nanotechnology* **24** 455401
- [46] Major S, Kumar S, Bhatnagar M, Chopra K L 1986 *Appl. Phys. Lett.* **49** 394
- [47] Compton O C, Nguyen S T 2010 *Small* **6** 711
- [48] Gómez Navarro C, Weitz R T, Bittner A M, Scolari M, Mews A, Burghard M, Kern K 2007 *Nano Lett.* **7** 3499
- [49] Gilje S, Han S, Wang M, Wang K L, Kaner R B 2007 *Nano Lett.* **7** 3394
- [50] Zhou Q, Zhao Z, Chen Y, Hu H, Qiu J 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 6061
- [51] Eng A Y S, Sofer Z, Šimek P, Kosina J, Pumera M 2013 *Chem. Eur. J.* **19** 15583
- [52] Muhammad Hafiz S, Ritikos R, Whitcher T J, Md. Razib N, Bien D C S, Chanlek N, Nakajima H, Saisopa T, Songsirittthigul P, Huang N M, Rahman S A 2014 *Sens. Actuators, B* **193** 692
- [53] Cardinali M, Valentini L, Fabbri P, Kenny J M 2011 *Chem. Phys. Lett.* **508** 285
- [54] Yang C, Gong J, Zeng P, Yang X, Liang R, Ou Q, Zhang S 2018 *Appl. Surf. Sci.* **452** 481
- [55] Xu W, Wang X, Zhou Q, Meng B, Zhao J, Qiu J, Gogotsi Y 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 14363
- [56] Ma Y, Wang Q, Miao Y, Lin Y, Li R 2018 *Appl. Surf. Sci.* **450** 413
- [57] Yang C, Yu Y, Xie Y, Zhang D, Zeng P, Dong Y, Yang B, Liang R, Ou Q, Zhang S 2019 *Appl. Surf. Sci.* **473** 83
- [58] Zhang D, Du Y, Yang C, Zeng P, Yu Y, Xie Y, Liang R, Ou Q, Zhang S 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 1359
- [59] Yang C, Zhang D, Zhao W, Cui M, Liang R, Ou Q, Zhang S 2020 *J. Alloys Compd.* **835** 155334
- [60] Liu C J, Zhao Y, Li Y, Zhang D S, Chang Z, Bu X H 2014 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2** 3
- [61] Goverapet Srinivasan S, van Duin A C T 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 13269
- [62] Kim K, Park H J, Woo B C, Kim K J, Kim G T, Yun W S 2008 *Nano Lett.* **8** 3092
- [63] Lu X, Yang X, Tariq M, Li F, Steimecke M, Li J, Varga A, Bron M, Abel B 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 2445
- [64] Felten A, Eckmann A, Pireaux J J, Krupke R, Casiraghi C 2013 *Nanotechnology* **24** 355705
- [65] Seah C M, Vigolo B, Chai S P, Mohamed A R 2016 *Carbon* **105** 496
- [66] Nourbakhsh A, Cantoro M, Vosch T, Pourtois G, Clemente F, van der Veen M H, Hofkens J, Heyns M M, De Gendt S, Sels B F 2010 *Nanotechnology* **21** 435203
- [67] Xiao N, Dong X, Song L, Liu D, Tay Y, Wu S, Li L J, Zhao Y, Yu T, Zhang H, Huang W, Hng H H, Ajayan P M, Yan Q 2011 *ACS Nano* **5** 2749
- [68] Gokus T, Nair R R, Bonetti A, Böhmeler M, Lombardo A, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C, Hartschuh A 2009 *ACS Nano* **3** 3963
- [69] Nourbakhsh A, Cantoro M, Klekachev A V, Pourtois G, Hofkens J, van der Veen M H, Heyns M M, De Gendt S, Sels B F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 16619
- [70] Lu N, Yin D, Li Z, Yang J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 11991
- [71] Dai Y F, Ni S, Li Z Y, Yang J L 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 405301
- [72] Xiang H J, Wei S H, Gong X G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035416
- [73] Yan J A, Chou M Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125403
- [74] Kutana A, Giapis K P 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 14721
- [75] Sun T, Fabris S 2012 *Nano Lett.* **12** 17
- [76] Xu Z, Xue K 2010 *Nanotechnology* **21** 045704
- [77] Barinov A, Malcioglu O B, Fabris S, Sun T, Gregoratti L, Dalmiglio M, Kiskinova M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 9009
- [78] Zhao H, Fan S, Chen Y, Feng Z, Zhang H, Pang W, Zhang D, Zhang M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 40774
- [79] Huang C H, Su C Y, Lai C S, Li Y C, Samukawa S 2014 *Carbon* **73** 244
- [80] Feng T, Xie D, Tian H, Peng P, Zhang D, Fu D, Ren T, Li X, Zhu H, Jing Y 2012 *Mater. Lett.* **73** 187
- [81] Koizumi K, Boero M, Shigeta Y, Oshiyama A 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1592
- [82] Sun T, Fabris S, Baroni S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 4730
- [83] Han M Y, Özyilmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805

- [84] Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, Yang R, Hill E W, Novoselov K S, Geim A K 2008 *Science* **320** 356
- [85] Hui L S, Whiteway E, Hilke M, Turak A 2017 *Carbon* **125** 500
- [86] Shin Y J, Wang Y, Huang H, Kalon G, Wee A T S, Shen Z, Bhatia C S, Yang H 2010 *Langmuir* **26** 3798
- [87] Sahoo G, Polaki S R, Ghosh S, Krishna N G, Kamruddin M 2018 *J. Power Sources* **401** 37
- [88] Surwade S P, Smirnov S N, Vlassiounk I V, Unocic R R, Veith G M, Dai S, Mahurin S M 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 459
- [89] Qi H, Li Z, Tao Y, Zhao W, Lin K, Ni Z, Jin C, Zhang Y, Bi K, Chen Y 2018 *Nanoscale* **10** 5350
- [90] Sugiura H, Kondo H, Higuchi K, Arai S, Hamaji R, Tsutsumi T, Ishikawa K, Hori M 2020 *Carbon* **170** 93
- [91] Lee B J, Jeong G H 2013 *Vacuum* **87** 200
- [92] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [93] Liu H, Liu Y, Zhu D 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3335
- [94] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [95] Gierz I, Riedl C, Starke U, Ast C R, Kern K 2008 *Nano Lett.* **8** 4603
- [96] Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G 2009 *Nano Lett.* **9** 1752
- [97] Wang X, Li X, Zhang L, Yoon Y, Weber P K, Wang H, Guo J, Dai H 2009 *Science* **324** 768
- [98] Li X, Wang H, Robinson J T, Sanchez H, Diankov G, Dai H 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 15939
- [99] Sheng Z H, Shao L, Chen J J, Bao W J, Wang F B, Xia X H 2011 *ACS Nano* **5** 4350
- [100] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610
- [101] Wu J, Xie L, Li Y, Wang H, Ouyang Y, Guo J, Dai H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 19668
- [102] Pham V P, Kim K H, Jeon M H, Lee S H, Kim K N, Yeom G Y 2015 *Carbon* **95** 664
- [103] Wang Y, Shao Y, Matson D W, Li J, Lin Y 2010 *ACS Nano* **4** 1790
- [104] Lin Y P, Ksari Y, Aubel D, Hajjar Garreau S, Borvon G, Spiegel Y, Roux L, Simon L, Themlin J M 2016 *Carbon* **100** 337
- [105] Akada K, Terasawa T o, Imamura G, Obata S, Saiki K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 131602
- [106] Shao Y, Zhang S, Engelhard M H, Li G, Shao G, Wang Y, Liu J, Aksay I A, Lin Y 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 7491
- [107] Baraket M, Stine R, Lee W K, Robinson J T, Tamanaha C R, Sheehan P E, Walton S G 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 233123
- [108] Dou S, Tao L, Huo J, Wang S, Dai L 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1320
- [109] Ji W, Liu Y, Shan Z, Zhang X, Ding F, Li X 2019 *Ceram. Int.* **45** 7095
- [110] Elumalai S, Su C Y, Yoshimura M 2019 *Front. Mater.* **6** 216
- [111] Abdelkader-Fernández V K, Domingo Garcia M, Lopez Garzon F J, Fernandes D M, Freire C, de la Torre M D L, Melguizo M, Godino Salido M L, Perez Mendoza M 2019 *Carbon* **144** 269
- [112] Wong C H A, Sofer Z, Klímová K, Pumera M 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 31849
- [113] Denis P A 2010 *Chem. Phys. Lett.* **492** 251
- [114] Denis P A 2013 *Comput. Mater. Sci.* **67** 203
- [115] Chu K, Wang F, Tian Y, Wei Z 2017 *Electrochim. Acta* **231** 557
- [116] Chen X J, Bo X, Ren W H, Chen S, Zhao C 2019 *Mater. Chem. Front.* **3** 1433
- [117] Rybin M, Pereyaslavtsev A, Vasilieva T, Myasnikov V, Sokolov I, Pavlova A, Obraztsova E, Khomich A, Ralchenko V, Obraztsova E 2016 *Carbon* **96** 196
- [118] Dou S, Tao L, Wang R, El Hankari S, Chen R, Wang S 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705850
- [119] Bazaka K, Baranov O, Cvelbar U, Podgornik B, Wang Y, Huang S, Xu L, Lim J W M, Levchenko I, Xu S 2018 *Nanoscale* **10** 17494
- [120] Ouyang B, Zhang Y, Xia X, Rawat R S, Fan H J 2018 *Mater. Today Nano* **3** 28

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Graphene modification based on plasma technologies*

Zhao Wen-Qi # Zhang Dai # Cui Ming-Hui # Du Ying

Zhang Shu-Yu † Ou Qiong-Rong ‡

*(Institute of Future Lighting, Academy for Engineering and Technology, Institute for Electric Light Sources,**Fudan University, Shanghai 200433, China)*

(Received 8 December 2020; revised manuscript received 30 January 2021)

Abstract

Plasma contains highly reactive species, including electrons, ions, radicals, photons, etc., which are critical for catalyzing or directly participating in chemical reactions. Plasma is a highly efficient tool in chemical synthesis and material modification, since it can make the chemical reactions that are difficult or even impossible to occur under thermal equilibrium conditions take place and accelerate through its catalysis. The chemical reactivity of graphene under conventional conditions is low, which means that the reaction of graphene requires high temperature, high pressure and/or strong acid or alkali, thereby restricting the synthesis and modification of novel graphene-derived materials. Plasma-assisted graphene reaction can trigger a series of chemical reactions, such as reduction, oxidation, defect repair, doping, grafting, epitaxial growth and cross-linking of graphene, under ambient temperature and pressure without any corrosive conditions. It provides great potentials for the functional modification of graphene and the synthesis of graphene composites, which deserve further exploration. Over the past decade, a number of studies of graphene synthesis and modification by using plasma with distinctive characteristics have been reported. However, most of reports focused on the presentation of technical routes and corresponding results, and the research on chemical reaction kinetics is still far from being fully addressed. In this review, we make a comprehensive discussion about these reports by mainly summarizing and discussing some of the representative results, in order to promote further research in the relevant fields.

Keywords: graphene, plasma, surface modification, doping, catalysis**PACS:** 52.77.-j, 52.77.Dq, 81.15.Gh, 81.05.ue**DOI:** 10.7498/aps.70.20202078

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51677031, 11975081).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: zhangshuyu@fudan.edu.cn‡ Corresponding author. E-mail: grou@fudan.edu.cn

等离子气化技术用于固体废物处理的研究进展

孙成伟 沈洁 任雪梅 陈长伦

Research progress of plasma gasification technology for solid waste treatment

Sun Cheng-Wei Shen Jie Ren Xue-Mei Chen Chang-Lun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095210 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201676

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201676>

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

荧光寿命显微成像技术及其应用的最新研究进展

Recent progress of fluorescence lifetime imaging microscopy technology and its application

物理学报. 2018, 67(17): 178701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180320>

基于固体介质的倍频程连续光谱产生的研究进展

Research progress on octave supercontinuum generation in solid medium

物理学报. 2018, 67(12): 124203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180706>

室温磁制冷技术的研究进展

Progress of room temperature magnetic refrigeration technology

物理学报. 2017, 66(11): 110701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.110701>

冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展

Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma

物理学报. 2018, 67(21): 215202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181451>

半导体上转换单光子探测技术研究进展

Research progress of semiconductor up-conversion single photon detection technology

物理学报. 2018, 67(22): 221401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180618>

全固态磁制冷系统物理模型的研究进展

Research progress of physical model of full-solid-state magnetic refrigeration system

物理学报. 2019, 68(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191139>

专题: 等离子体物理及其材料处理

等离子气化技术用于固体废物处理的研究进展*

孙成伟 沈洁 任雪梅 陈长伦†

(中国科学院合肥物质科学研究院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

(2020 年 10 月 10 日收到; 2021 年 2 月 22 日收到修改稿)

社会经济的快速发展致使固体废物的产量迅速增加, 传统的处理工艺, 如填埋、焚烧和堆肥等方法, 不仅效率低下, 而且存在着二次污染和资源浪费等诸多问题, 因此, 急需探索新的固体废物处理技术. 等离子气化技术因具有高效、环保和能源转化率高等特点而被应用于固体废物的处理. 本文介绍了等离子气化技术处理固体废物的背景与意义, 综述了等离子气化技术在不同固体废物处理中的应用, 就国内外等离子气化技术水平与研究进展进行了详细的阐述, 并对目前等离子气化固体废物应用中存在的问题进行了着重分析. 综合多方面因素指出等离子气化技术是固体废物资源无害化处理的有效方式.

关键词: 固体废物, 等离子气化技术, 商业应用**PACS:** 52.77.-j, 52.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.70.20201676

1 引言

人口的不断增长和经济的快速发展致使固体废物的产量迅速增加, 据估计, 2050 年固体废物产量将达到 270 亿吨^[1]. 固体废物具有来源广、品种多、数量大、组成复杂等特点, 在自然界中会发生化学和物理的转化, 对土壤和水质产生潜在破坏, 最终危及生态环境和人类健康^[2].

首先, 土壤是固体废物倾倒的主要场所, 固体废物中的重金属、有机污染物和其他有毒元素在土壤中的不断积累会对土质和植被造成破坏性影响^[3]; 其次, 将海洋、湖泊作为固体废物的排放地会直接污染水体, 造成水体生态环境的失衡, 不利于水中动植物的生长和繁殖^[4]; 另外, 诸如飞灰等危险固体废物含有大量的氯、重金属、可溶性盐等有害物质, 会直接对环境造成危害^[5].

常见的固体废物处理方法主要包括填埋^[6]、固化封装^[7]、焚烧^[8]、热解^[9]、生物堆肥^[10]等. 但这些处理技术在实际应用中存在诸多问题. 如填埋法会

占用土地资源, 产生的浸出液还会导致严重的污染问题^[11]; 焚烧工艺易产生二噁英和重金属等毒性物质; 而堆肥处理速度缓慢, 同时也会对空气造成污染^[12]. 总之, 这些处理工艺在实际应用中大多存在着处理量小、二次污染大和资源浪费等多种弊端. 自 20 世纪 80 年代以来, 许多研究者致力于环境友好型固体废物处理技术的深入研究, 并形成了一系列成熟的技术思路, 如光氧化技术、热解技术和热等离子气化技术等^[13–15]. 其中, 热等离子体对固体废物的处理具有高温 (10^3 — 10^4 K)、高焓值、高反应活性、可控性好等优点, 为固体废物的无害化、减量化和资源化处理开辟了新途径, 对实现经济的可持续发展具有十分重要的现实意义.

2 等离子气化技术简介

等离子体是由电子、离子和中性粒子组成的物质的第四态^[16], 具有化学性质活泼、高温和高能量密度等特殊的物理化学性质. 目前, 等离子体技术在机械加工、冶金、化工和表面处理领域得到了广

* 安徽省自然科学基金 (批准号: 2008085MB46, 1808085MA13) 和国家自然科学基金 (批准号: 51877208) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: clchen@ipp.ac.cn

泛应用^[17–20],而在固体废物的处理方面,等离子气化技术的研究也在不断深入. 固体废物的处理利用了等离子体的高温、高能量、高熔值的属性. 等离子炬是使废物气化的能量来源之一,电极间的放电将气体介质电离,产生高温电弧,高温电弧加热流过的气体介质,从而产生高温、离子化和传导性的等离子体,等离子体火焰的温度一般在 4000—7000 °C,最高可达上万度,这为固体废物热解成简单的原子提供所需的能量. 在高温条件下,固体废物中的无机成分熔融,经急冷固化形成玻璃体^[21],可作为建筑材料;有机成分被分解成合成气(主要成分为 CO 和 H₂)直接燃烧处理^[22],或作为优质燃料以及用于化学合成工业,气化过程中等离子体能够加热合成气至 1200—1300 °C 的高温,可以将复杂的有机物质彻底分解成简单的小分子物质,避免了二噁英和呋喃等有毒物质的产生.

3 等离子气化固体废物的应用

根据成分特性,固体废物可简单分为城市废物、危险废物和工业废物. 城市废物指城市日常生活中产生的各种废弃物^[23–25];而危险废物包括放射性废物、飞灰和医疗废物等^[26,27];第三类则是来自于工业生产中生成的废物,如冶金矿渣和化工废物等^[28].

3.1 城市固体废物的处理

城市生活废物成分复杂,包括金属、玻璃和塑料等各种废弃物^[29],而且有机成分在其中占有很大比重. 由于具有高热值、不易运输和难储存等特点,可将其制成垃圾衍生燃料(refuse derived fuel, RDF)来实现高效的等离子气化处理. Agon 等^[30]利用单级等离子体气化技术将 RDF 转化为合成气,如图 1 所示. 该装置主要部件包括进料器、流化床反应器、泥渣收集器、淬火室和燃烧室. 该反应器体积为 0.22 m³,并涂有特殊耐火材料,厚度为 400 mm 的绝缘材料将反应器的内表面与水冷的外墙隔开,以减少反应器的热损失. 反应器的温度由外置的热电偶进行测量,为了防止耐火涂层被破坏,反应器在实验之前预热至大约 1200 K 的温度,再用等离子炬进一步加热. 等离子体炬安装在反应器的顶部,炬的阳极是一个旋转的水冷铜盘,位于电弧室外部,这种结构产生的氧-氢-氩等离子

体射流具有高电弧电压、高等离子体温度和高等离子体速度特性^[31]. 废料经变速螺旋进料器添加到流化床反应器中,产生的合成气通过气化炉上方出口进入到淬火室中,随后通过滤袋过滤固体颗粒后在燃烧室中燃烧处理.

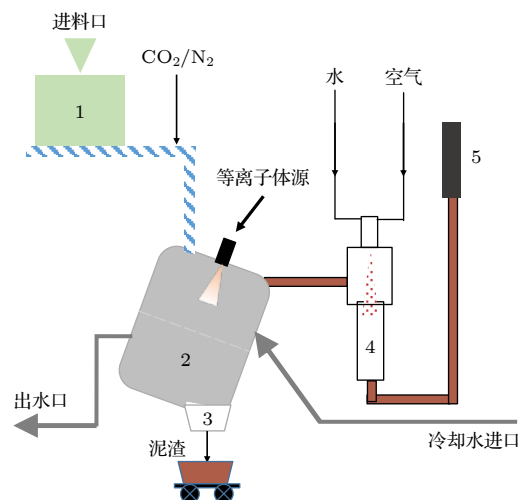


图 1 反应器示意图 (1, 料斗; 2, 反应器; 3, 泥渣收集桶; 4, 淬火室; 5, 加力燃烧室)^[30]

Fig. 1. Schematic diagram of reactor. 1, material hopper; 2, reactor; 3, slag collection bucket; 4, quenching chamber; 5, afterburner^[30].

该气化系统具有很高的处理效率,实验结果表明碳转化效率在 80%—100% 之间,最大气化效率达到 95%;与两级等离子气化系统相比,单级反应器产生的合成气质量更高,但两级等离子气化系统在玻璃化炉渣等固体残留物的回收方面更占优势^[32].

Shie 等^[33]将一个 10 kW 的射频等离子体反应器用于气化城市固体废物中的生物质废料. 通过机械预处理工艺将生活垃圾/木材制成混合废料,并以此为处理对象,研究射频等离子体炬气化废物的可行性和操作性能. 结果表明:该设备对废物的处理迅速,90% 的气体产物在处理 2 min 内生成,合成气的产率在 88.59%—91.84% 之间,无机成分在处理过程中转化为不可溶的无害玻璃熔岩.

3.2 危险废物处理

核反应堆、医院、工业生产和研究机构会产生大量低放射性废物,这些低放射性废物由于体积庞大而难以储存运输,长久的存放或不当的处理会对人体安全产生隐患. 为便于放射性废物的运输、

存放和处理, 巴西核动力研究机构研发了一种用于缩减放射性废物体积的等离子气化反应器^[34]. 该装置使用空气作为工作气体, 石墨电极固定在机械臂中作为放电阴极, 根据废物的特性, 设计了一个碳基复合材料坩埚, 将样品与反应器的处理室连接, 避免了反应器底部的熔化池干扰渣的收集, 而且碳基复合材料坩埚充当阳极. 通过气体比重瓶密度分析法测量了等离子气化处理前后废物的质量、密度和体积的变化.

结果表明, 石墨电极产生的等离子体电弧处理致密的放射性固体废物具有很大的应用潜力. 与常规压缩放射性废物的方法相比, 经过 30 min 的热等离子体处理, 废物的体积减小系数达到 1:99. 因此, 该技术可以安全且具有成本效益地对放射性废物减容.

Trnovcevic 等^[35]使用高频微波发生器驱动的微波等离子体对放射性废物固化处理. 经微波等离子体高效处理, 玻璃颗粒和放射性废物熔化成非晶物质, 其中放射性物质被固化在玻璃体中, 从而形成稳定、不可浸出的玻璃化产品, 降低了放射性废物对周围环境的污染.

医疗废物中含有化学品和医疗设备等多种危害物, 毒害程度不亚于放射性废物, 在有害含碳废物中占有特殊地位^[36]. 图 2(a) 为 Messerle 等^[21]研制的用于将医疗废物在高温下转化为简单的稳定物质的直流等离子体废物处理设备. 该装置由电源系统、等离子控制系统、等离子体反应器和废气净化系统组成. 反应器呈立方体, 如图 2(b) 所示, 内衬采用耐火材料制成, 厚度为 0.065 m, 内侧面积 0.45 m², 体积为 0.091 m³, 配备 76 kW 直流等离子体炬, 形成的等离子体流速达到 600 L/min, 等离子体火焰温度高达 5000 K, 能够为反应器提供 1700 K 的高温. 医疗废物通过进料口添加到废气化区, 气化生成的二噁英、呋喃等有毒物质在 1400 °C 的高温下彻底裂解成小分子物质, 其他气态产物在冷却装置中冷却, 然后在气体清洁单元中过滤洗涤, 而熔渣产物积聚在反应器底部的炉渣形成区中.

该装置的能源转化率较常规焚烧更高, 最终的处理产物主要为高热量的合成气 and 中性炉渣等无害物质^[37], 尾气经过清洁后毒害大大降低. 此外, 等离子体产生的高温破坏了潜在的致病结构 (微生物、病毒、菌株), 实现了医疗废物的无害化处理.

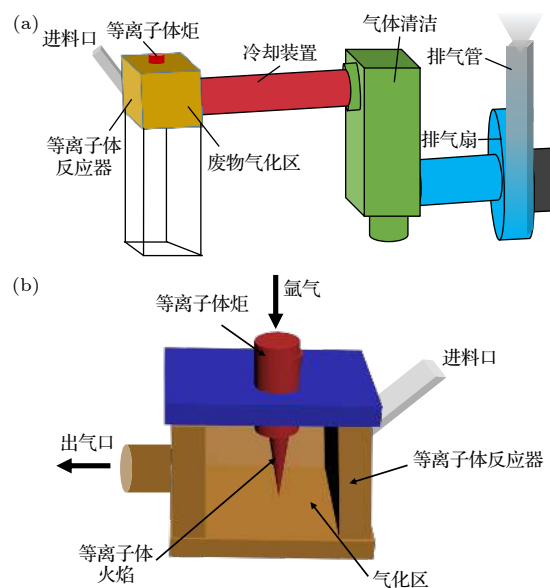


图 2 (a) 等离子气化医疗废物装置示意图^[21]; (b) 等离子体气化反应器示意图^[21]

Fig. 2. (a) Schematic diagram of plasma gasification medical waste equipment^[21]; (b) schematic diagram of the plasma gasification reactor^[21].

飞灰中含有铜、铅和铬等多种重金属物质, 等离子体处理可以实现飞灰体积的减容, 从而降低重金属物质对环境的污染^[38]. Ma 等^[39]利用直流等离子体电弧对飞灰玻璃化处理. 飞灰置于石墨坩埚中, 通过石墨盖中孔对其加热, 处理过程中, 飞灰转化为玻璃化渣体, 二噁英在紫外线辐射和电弧的热量下分解成无害的小分子物质^[40]. 结果表明, 等离子体处理后, 飞灰体积减少率为 68.7%—82.2%, 质量减少率为 23.8%—56.7%, 同时, 飞灰含有的重金属经过玻璃化后浸出量远低于排放标准.

3.3 工业废物处理

工业生产过程不可避免地会产生大量的残留物和废弃物, 如矿渣、电镀污泥和碎屑等. 由于这些固体废物含有较高的重金属, 长期的积累和不当存放会对环境造成不良影响, 亦会对人类健康产生危害. Sefteljani 和 Schenk^[41]使用氢等离子体熔炼还原铁矿石, 研究还原过程中炉渣的形成和氧化铁的还原行为. 结果发现, 相较于其他钢铁制造工艺, 氢等离子体对氧化铁的还原处理能够有效降低二氧化碳的排放, 在还原过程中, 氢气可被视为氧化铁的还原剂, 氢的利用率随着液态渣中氧化铁的含量减少而降低; 且氧化铁的还原速率与等离子态下氢的种类有关, 其中离子化的氢 H⁺是最强的还原剂.

Yugeswaran 等^[42]研制了一种低功率转移弧等离子炬, 利用其高能量密度、高温和快速淬火等特点对锆石进行分解^[43]. 如图 3(a) 所示, 炬由一个充当阳极的石墨坩埚 (直径为 70 mm, 高度为 100 mm) 构成, 阳极的顶面直径为 60 mm, 底面直径为 40 mm, 底部连接到电源的正极. 锆石原料置于阳极坩埚中, 通过阴极尖端和石墨阳极之间产生的等离子弧对坩埚中的锆石原料分解处理. 研究发现, 等离子体炬功率和加工时间显著影响锆石解离程度和产物纯度, 与空气作为工作气体相比, 氩气能够显著提高锆石解离百分比.

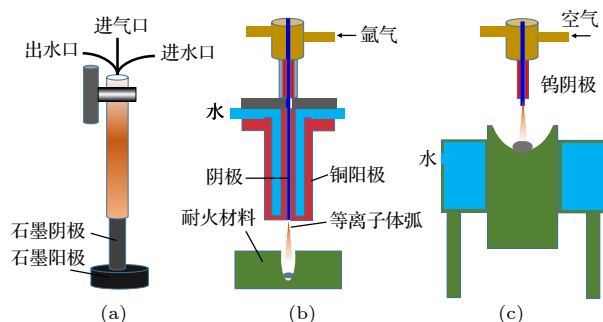


图 3 (a) 低功率转移弧等离子炬^[42]; (b) 非转移弧与 (c) 转移弧等离子炬反应器^[47]

Fig. 3. (a) Low power transfer arc plasma torch^[42]; (b) non-transfer arc and (c) transfer arc plasma reactor^[47].

电镀工业产生的电镀污泥含有多种重金属元素, 如铬、铁、镍、铜等, 是一种复杂而低结晶的混合物, 具有水溶性高、易流失和不稳定的特点^[44,45]. 传统的活性炭惰性化处理能够使电镀污泥呈惰性稳定, 但无法起到减容的效果^[46]. 近年来, 等离子体技术被广泛用于电镀污泥的无害化处理, 该技术可以把电镀污泥转化为惰性渣. 图 3(b) 和图 3(c) 所示为两种处理电镀污泥的等离子体炬反应器^[47], 分别为非转移弧等离子体炬和转移弧等离子体炬. 通过向电镀污泥中掺入玻璃颗粒, 使污泥中的金属锌、铬、铁和二氧化硅化学键合后生成惰性产物. 对比电镀污泥处理和浸出测试结果发现, 直流转移弧等离子体炬在电镀污泥的惰性化处理方面表现出更高的效率.

4 等离子气化技术研究现状

4.1 国外等离子气化技术

国外等离子体固体废物处理技术起源于 20 世纪 60 年代, 但限于设备的高技术和高成本等原因,

多用于低放射性废物和医疗废物等危害品的处理. 自 90 年代开始, 随着技术的不断完善和装置成本的降低, 逐步涉及其他固体废物的处理. 目前, 国外等离子体废物处理技术已经取得巨大进展, 有的开始商业化运行, 有的正处于形成产业化的阶段.

4.1.1 美国西屋等离子体公司等离子气化技术

美国有许多技术成熟且商业运作的等离子体技术公司, 如西屋等离子体公司、Phoenix Solutions 公司和 Startech 公司^[48,49]. 其中以西屋等离子体公司 (后被加拿大 Alter 公司收购) 最具代表性, 该公司几十年来一直从事生活垃圾、污泥和废旧物品的处理研究, 具有丰富的等离子气化废物的经验. 自 2000 年开始, 西屋等离子体公司在全球推广其气化处理技术, 目前已有 4 个成功运营业绩, 同时在日本建立了规模达 220 t/d 的城市生活垃圾等离子体处理厂^[50]. 图 4 是该公司研制的等离子气化系统的示意图^[51].

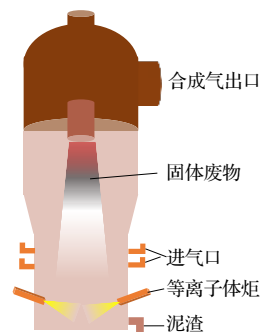


图 4 等离子气化系统的示意图^[51]

Fig. 4. Schematic of the plasma gasification system^[51].

整个等离子体气化系统主要包括等离子气化炉和等离子炬. 等离子炬由一对管状水冷铜电极组成, 通过中间的通孔引入载气. 直流等离子炬的使用既提高了气化炉内温度, 又能将其他无机废物转变成玻璃化渣体. 气化过程主要包括四个工艺段: 废物气化、等离子体处理、合成气净化 and 熔渣处理. 将城市固体废物通过位于气化炉顶部的进料系统投入到气化炉后, 在氧化剂 (氧气和蒸汽) 和高温下分解生成合成气. 随后, 这些在气化过程中产生的粗合成气和熔渣落入下部的等离子体处理区, 粗合成气在极高的温度下转化为精炼合成气, 并从气化炉顶部引出, 冷却后通过净化装置以消除其中的空气污染物. 而所有的无机熔渣则逐渐下沉至底部

形成支持床层, 随后通过排渣口移出. 在整个气化过程中, 炉内产生的合成气保留了原始废料中大部分的化学能. 而传统的燃烧处理使得化学能以热量的形式释放, 造成了资源的浪费. 同时, 废料中的无机成分诸如玻璃和混凝土会以熔融炉渣的形式从底部流出, 经冷却后得到玻璃化固体材料, 可作为无害的产品销售, 也可以与底部流出的熔融金属统一回收并进一步纯化^[52].

该气化技术处理的固体废物广泛, 无需进行任何预分拣即可直接对固体废物处理; 其次, 气化产生的合成气经过净化后可直接排放^[53]; 另外, 由于炉内的操作温度可达 1200—1500 °C, 较高的气化温度和缺氧的环境避免了二噁英和呋喃等有毒物质的生成.

4.1.2 韩国等离子气化技术

近几十年来, 韩国在等离子体气化固体废物方面的研究也在不断发展, 实际上, 韩国核环境技术研究所 20 世纪 90 年代初就已利用等离子体技术处理低放射性废物, 并开发了商业化的放射性废物处理装置^[54]. 位于韩国大田的韩国原子能研究所建造了处理低放射性废物的熔化器设备. 该设备不仅可以处理放射性土壤、金属以及混凝土, 而且无需对废物分类和压缩^[55].

韩国浦项科技大学开发了一种热等离子体废物处理工艺^[56], 装置如图 5 所示. 该设备可用于食品、金属和玻璃等城市废物的处理, 经热等离子体熔融处理后废物转化为无毒熔渣, 尾气经清洁处理后不含氮氧化物和硫化物等污染气体.

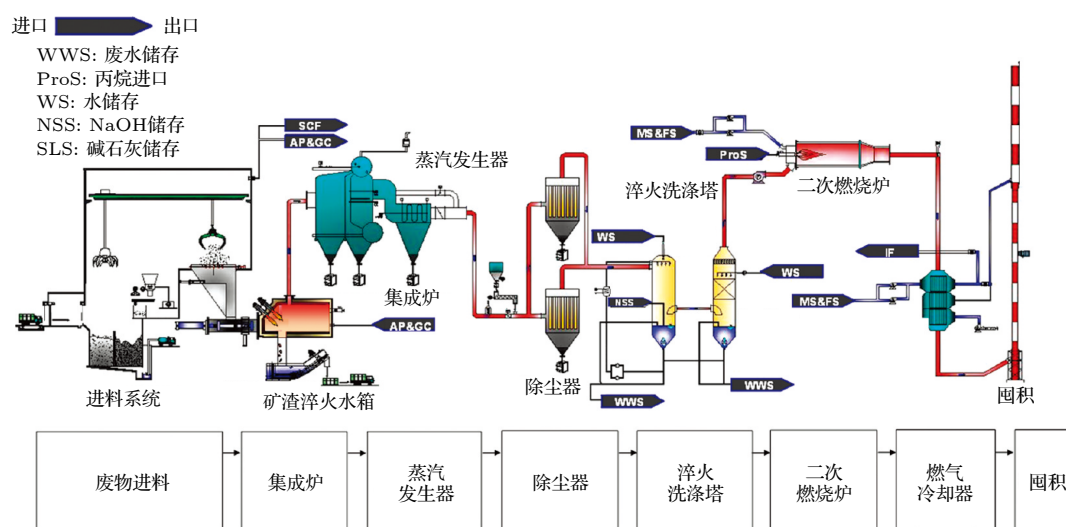


图 5 热等离子体工艺处理城市废物示意图^[56]

Fig. 5. Schematic diagram of thermal plasma process for municipal solid waste treatment^[56].

装置的核心是配备了两个非转移弧等离子体炬的气化炉^[56], 如图 6 所示, 气化炉由炉体、非转移弧等离子体炬、辅助燃烧器、废料供给系统、熔渣出口等部分组成. 辅助燃烧器的作用是点燃废料, 预热炉温 (最初 12 h 达到 600 °C). 200 kW 的等离子体炬以 30°角嵌入气化炉, 热效率能够达到 70%, 工作电压和电流分别约为 571 V 和 293 A, 炉内的工作压力保持在 101 kPa, 氩气作为载气以 500 L/min 的流速通入热等离子体炬. 通过辅助燃烧器点燃废物并预热熔炉, 使得炉内的温度保持在 1400 °C, 随后在等离子体炬作用下废物全部被熔化. 另外, 炉内的等离子流可在炉内产生离心力,

使气化后的飞灰和未燃烧的废物附着在熔炉壁上, 防止排放到外部环境中.

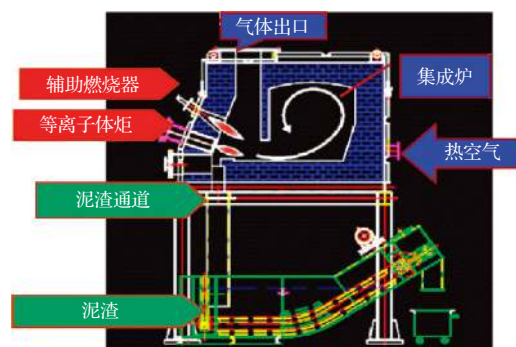


图 6 集成炉示意图^[56]

Fig. 6. Schematic of the integrated furnace^[56].

4.1.3 英国 Advanced Plasma Power (APP) 公司等离子体气化技术

英国 APP 公司在斯温顿建有一个 RDF 处理工厂, 日处理规模达到 2.4 t, 该装置采用两级等离子体气化技术. 来自气化炉的粗合成气通过耐火衬里的管道流向等离子转换器. 等离子转换器呈圆柱形, 由焊接的钢结构和耐火材料构成. 石墨电极及电极密封组件位于顶部中央, 密封组件提供气密性以防止气体进入或流出电极周围. 在气化过程中, 通过控制等离子弧的功率, 在石墨电极和矿渣池间 (大约 150—200 mm) 形成稳定的电弧, 以保持炉渣处于熔化状态, 并将出炉气体的温度维持在所需的温度 (通常为 1050—1150 °C). 等离子转换器可以使内部合成气进行旋转, 使渣体快速掉落, 从而除去合成气中的颗粒物. 如图 7 所示, RDF 通过变速螺旋进料器以 100 kg/h 的速度添加到气化炉中, 在高温下 RDF 转化为粗合成气. 在等离子体转换室中, 1000 °C 的高温能够实现粗合成气的精炼, 气化器中携带的灰粒和无机物在等离子转换室内沉降, 并在熔体内吸收^[57]. 在热回收系统中, 经过精炼的合成气冷却至 200 °C 以下, 然后通过干式过滤器和湿式洗涤器去除残留的颗粒物和酸性气体污染物 (主要是 HCl 和 H₂S).

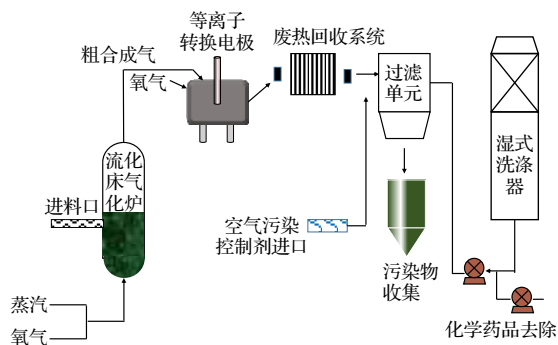


图 7 APP 公司等离子气化工艺示意图^[57]

Fig. 7. Schematic diagram of APP company plasma gasification process^[57].

该工艺能够最大限度地实现焦油和挥发性有机化合物的消除, 使合成气适用于燃气轮机发电; 另外, 在处理过程中, 碳的转化效率达到 97%, 能源的转化率超过 87%^[58].

4.1.4 英国 Tetronics 公司等离子体气化技术

Tetronics 等离子体公司是一家由英国钢铁和煤炭研究委员会资助的等离子体技术供应商, 对等

离子技术的研究处于世界领先地位, 特别是其直流等离子体技术已用于众多工业领域, 最成功的是对贵金属的回收. 自 1989 年以来, Tetronics 利用直流等离子熔炼技术每年从 8000—23000 t 的不锈钢粉尘中回收镍、铬、锰和铁等金属, 除此之外, 利用该技术还每年从 1000—3000 t 的汽车和工业催化剂中回收铂族金属.

图 8 所示为该公司研制的直流等离子体处理飞灰的工艺流程图^[59]. 该等离子体系统由安装在炉顶上的直流空心石墨阴极以及底部炉体组成, 氩气注入到阴极中心, 在阴极和炉体阳极间产生稳定的等离子弧, 使炉体中待处理物熔融气化. 处理过程中, 炉体的运行功率保持在 100 kW, 温度维持在 1600 °C.

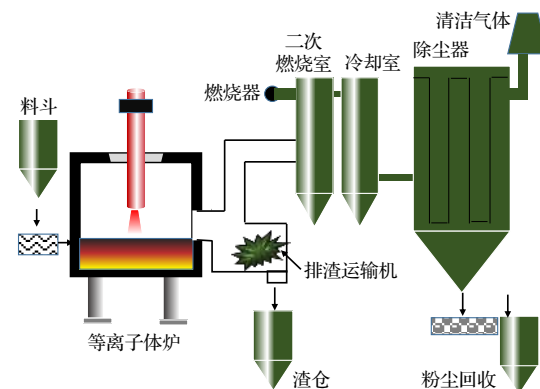


图 8 等离子玻璃化飞灰的示意图^[59]

Fig. 8. Schematic diagram of plasma vitrification fly ash^[59].

Tetronics 公司研制的金属回收装置能够实现多种粉状废料一起处理而无需压块, 反应条件和炉温的可变性使废料转化为炉渣和金属产物, 从而最大程度地提高了废物的回收价值, 并使次要废物最小化, 实现了较低的空气和水排放.

4.1.5 俄罗斯科学院电物理与电力研究所等离子气化技术

在过去的 20 年中, 俄罗斯科学院电物理与电力研究所在等离子气化领域进行了深入研究, 开发了多种工作时长达数小时的交流等离子体炬. 这些设备的功率在 5—500 kW 之间, 热效率达到 90%—95%, 多应用于塑料废物、煤炭和木材的处理^[60,61].

该装置的主要部件是竖井式气化炉, 气化炉为圆柱形, 外壳直径为 1.6 m, 高度为 4.2 m, 气化炉内径为 0.6 m, 采用下流气化方式运行, 并配备带有棒状电极的三相等离子体炬^[62,63], 如图 9 所示,

电极通常选用铜或钨基材料制成,底部有一个尖端几何形状,选用高温耐火材料(一般为纯硅)作为电极注入气体导管.该电源基于两个串联部件:1)输入电压为380 V的感应调节器,输出电压在0—760 V之间可调;2)输出电压在0—2000 V范围内可调的第二变压器,最大电流为200 A,通常使用移动电极进行等离子点火.废料从顶部投入到竖井式气化炉中,在炉内的低氧高温环境下,废料气化产生大量的合成气体,然后通过燃烧室燃烧处理,燃烧生成的废气经清洁系统去除颗粒物和酸性气体后由烟囱排出.

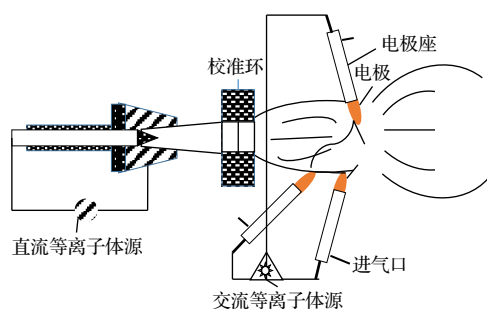


图9 三相交流等离子体炬示意图^[63]

Fig. 9. Scheme of the three-phase AC plasma torch^[63].

三相交流等离子体炬的使用弥补了直流等离子体技术的一些关键缺陷,能够减轻由热、机械甚至化学效应所导致的电极腐蚀,大大延长了电极寿命;与直流相比,三相交流等离子体系统可以使用简易的变压器运行,从而显著降低成本支出.但该工艺在稳定性和高效性方面仍需提高.

4.1.6 以色列环境能源公司等离子气化技术

以色列环境能源公司于2007年在以色列北部建造了一座中试规模的等离子气化熔融(plasma gasification melting, PGM)工厂^[64],并配备了使之商业化运作的相应设备,随后该示范工厂进行了长期运行以研究PGM技术的工艺特性,图10(a)为PGM的设备示意图.城市固体废物通过气化炉上部的进料系统添加到气化炉内,气化产生的合成气流入燃烧室中燃烧处理,这个过程中产生的余热可以通过汽轮机用于发电,产生的电能不仅为等离子体炬和系统的其余部分提供电力,还可以出售给外部用户.烟气中的飞灰和 SO_x 分别通过洗涤蒸发器和反应吸收器除去,气化后的固体残渣通过等离子体炬熔融,并由收集器收集.

PGM设备的核心是等离子体气化炉^[65],是一

种典型的固定床气化反应器.结构如图10(b)所示,等离子体炬嵌入反应器底部,功率可由中央控制系统调节.空气和高温蒸汽(1000 °C)作为气化剂,通过喷嘴注入气化炉中,一部分空气作为载气通入等离子体炬中,电弧在等离子体炬尖端的电极之间形成,这样流过电弧的空气被电离,形成高温等离子体,温度可高达6000 °C.

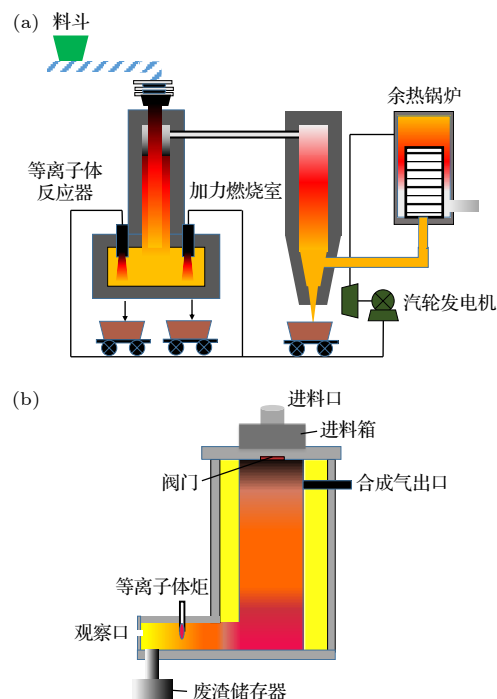


图10 (a) PGM设备示意图; (b) PGM气化炉示意图^[64]

Fig. 10. (a) Schematic diagram of PGM equipment; (b) schematics of PGM gasifier^[64].

PGM技术相较于传统气化技术具有更高的能源转化效率,合成气的最低热值可达 $10 \text{ MJ}/(\text{N}\cdot\text{m}^3)$,最大能源效率达58%.可使固体废物的体积减少95%以上^[66],大多数重金属被封装在熔渣中,冷却后可作为建筑材料使用,从而降低了污染物的排放.

以色列北部的示范工厂的运行证实,该技术非常适合将医疗废物转化为高产率的合成气和无害固体熔渣.该公司随后与位于圣地亚哥的Envitech公司合作,利用PGM技术为不断增长的医疗废物提供一个良好的处理方式,而Envitech公司的空气污染控制系统用于废气的清洁处理,从而实现废气的安全排放.

4.1.7 德国Bellwether公司等离子体气化技术

Bellwether公司于2007年在罗马尼亚建立了

一座处理规模为 12 t/h 的等离子体废物处理厂^[50], 主要用于城市生活废物和工业废物的处理, 可以实现 80%—85% 气化效率, 气化过程中产生的合成气输送至当地的发电厂, 能够替代 28000 t 的煤炭, 大大缓解了当地的能源危机. Bellwether 公司随后以该技术为依托, 在全球范围内积极推广其等离子气化技术, 力求实现固体废物处理的商业化应用.

Bellwether 公司使用气化熔融与等离子重整工艺 (integrated multifuel gasification, IMG) 相结合的方式对城市固体废物进行处理^[67], 装置主要由进料系统、热解干燥室、等离子反应器、灰渣处理系统组成. 废料通过进料系统添加到气化炉中干燥热解, 然后在高温环境下气化形成粗合成气; 随后送入等离子反应器, 在等离子弧下进一步重整为精合成气, 而二噁英和呋喃等有害物质被等离子弧彻底分解, 最终形成高质量、清洁的合成气. 经重整后的合成气体可直接用于发电, 无机废物经熔融后在处理器中急冷成固态渣体, 方便处理和回收.

IMG 气化技术能够提高气化效率, 减少在气化过程中所需能耗, 经气化熔融后, 二次重整工艺中所需的能耗减少, 通过能量循环再利用, 系统整体效率显著提升, 总能量转化效率达到 80%, 且监测到的污染排放也符合环保标准.

4.1.8 法国 Europlasma 公司等离子体气化技术

Europlasma 公司采用 CHO-Power 多级气化工工艺在法国建造了一座示范性质的等离子废物处理装置^[68], 该工艺采用非转移弧等离子体炬, 装置的设计主要是为了处理工业废料和生物质, 该工厂已于 2015 年 11 月达到运行状态.

图 11 所示为气化过程示意图, 城市固体废物在 200 °C 下进行干燥, 然后在 650—950 °C 的温度下转化为合成气, 其中涉及部分的废物燃烧, 燃烧产生的热量可以将废物的有机部分转化为所需的粗合成气, 合成气主要由 CO, H₂ 和 H₂O 组成, 但也包含一定量的焦油和粉尘. 粗合成气随后在等离子体炬 1 的高温 (1100 °C) 处理下除去其中的杂质, 形成精炼的合成气. 废物中的无机成分则从气化器中排出, 通过飞灰熔化单元进一步处理, 在等离子体炬 2 的高温作用下形成熔渣.

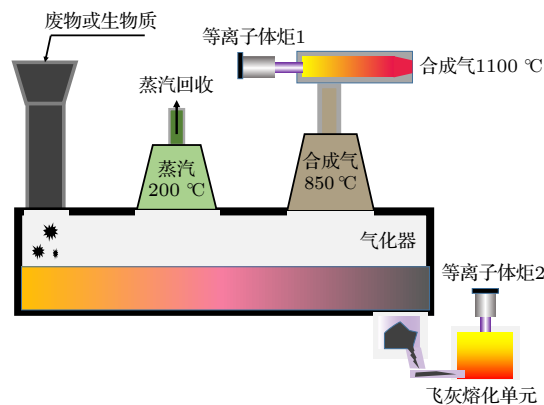


图 11 气化过程示意图^[68]

Fig. 11. Schematic diagram of gasification process^[68].

4.1.9 印度等离子体气化技术

红泥是铝土矿在碱浸过程中产生的一种不溶性渣, 生产 1 t 氧化铝的同时, 会产生大约 1.0—1.5 t 红泥, 目前印度产生近 3106 t 红泥, 红泥处理面临严重问题. 印度矿产与技术研究所将等离子体技术用于红泥废物的处理^[69], 该研究的目的是从红泥废料中生产生铁. 图 12 所示为直流转移弧等离子体反应器, 反应器的炉膛使用氧化铝材料隔热, 并在上部开有排气口. 炉膛上设有出铁口, 用于从炉体中排出金属和炉渣. 石墨电极以垂直方式放置, 石墨阳极固定于炉体底部. 阳极和阴极的末端装有水冷设施. 炉膛上的石墨套管带有陶瓷绝缘层, 避免电极短路.

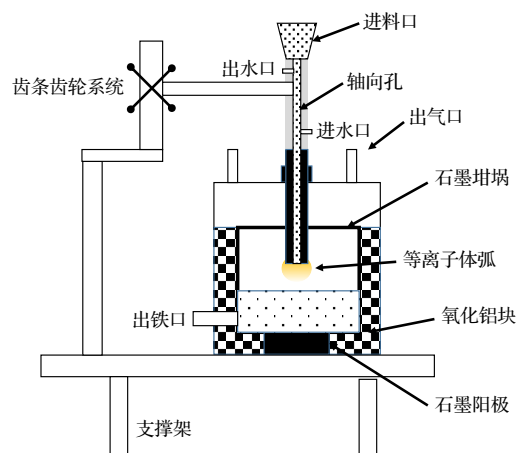


图 12 直流等离子体反应器示意图^[69]

Fig. 12. Schematic diagram of direct current plasma reactor^[69].

冶炼通过直流弧等离子炬完成的, 恒定功率为 12.5 kW (电流为 250 A; 电压为 50—60 V), 使用石墨粉作为还原剂, 研究了还原剂量和时间等不

同参数对生铁产量和性质的影响,以便以最低的成本优化生产工艺. 冶炼过程中,使用石灰石、白云石、石英和碳酸钙等材料作为助熔剂,在使用前,将它们筛分到相同的尺寸,然后通过球磨机将其均匀混合. 红泥废料处理前需预热 2—3 min,以除去残留的水分,然后废料在连续等离子气体下送入炉内. 研究表明,热等离子体技术可以从红泥废料中成功产生生铁;研究还发现生铁的最大回收率达到 71%,最佳熔炼时间约为 15 min.

从上面的研究进展可以看出,等离子气化固体废物的研究与应用在国外取得了不错的进展,并且已从基础研究阶段逐渐地向产业化迈进,气化技术的发展已经基本成熟,多个主流公司正积极推进着该项技术产业化应用的快速发展. 然而该技术的核心部分仍具有一定的垄断性,想要实现广泛的应用尚需时日.

4.2 国内等离子体气化技术

与国外长期研究和应用等离子气化固体废物的技术相比,国内在该领域的应用研究相对较晚. 国内科研机构进行了等离子气化固体废物的基础研究和相关示范装置的技术积累,并取得了一定的成果^[70–72],国内还有一些能源公司也在积极研究和开发等离子体气化技术,并形成中试规模的等离子体固体废物处理装置.

4.2.1 中国科学院力学研究所等离子气化技术

从 20 世纪 90 年代开始,中国科学院力学研究所便从事等离子气化医疗废物和城市生活垃圾的研究工作^[67],目前,已建成了实验室规模的模拟医疗废物的处理装置,之后又与企业合作建成了两座危险废物的处理设备,设备的处理量达到 5—10 t/d. 此外,中国科学院力学所正在建设处理 50 t/d 的城市生活垃圾示范装置,该过程包括垃圾预处理、等离子体气化、气体冷却、脱酸除尘、发电. 可见中国科学院力学所对城市生活垃圾等离子气化技术进行了有益的尝试,并形成了独立自主的等离子体气化技术和示范装置.

4.2.2 中国科学院等离子体物理研究所等离子气化技术

中国科学院等离子体物理研究所建成了一座

熔炉式等离子炉并用于飞灰的处理^[40]. 如图 13 所示,炉体由进料系统、石墨坩埚、石墨阴极、石墨阳极等部分组成. 该装置使用功率为 100 kW 的直流弧等离子体炬,等离子体气体通过石墨阴极轴线上的通孔供给,通过放电产生高温等离子体,随后能量被转移到炉体的阳极上熔融飞灰,电弧产生的热量和紫外线能将二噁英等有害物分解成小分子,飞灰熔化后从熔炉中排出,同时在重力作用下,金属沉入炉底,并定期从炉中排出,废气通过污染消除装置进行处理. 在无任何添加剂下,飞灰经热等离子体处理后转变成颗粒状熔渣,体积减小为原始的 1/3,重量减小了 2/3;在等离子体炉缺氧高温的环境下,复杂的废物被完全分解成简单的分子,有毒有害物质在这个过程中被高温彻底分解;飞灰经等离子体玻璃化后,熔渣中的重金属浸出值低于标准水平.

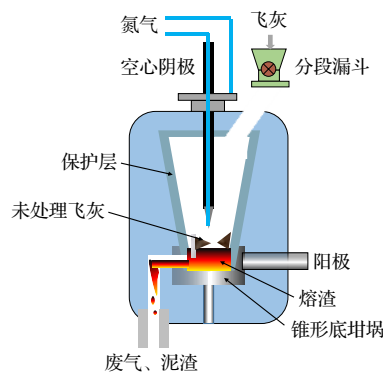
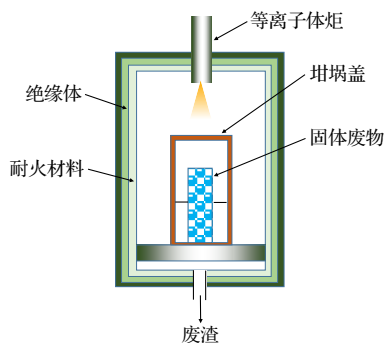


图 13 玻璃化炉的示意图^[40]

Fig. 13. Schematic diagram of vitrification furnace^[40].

4.2.3 台湾研究所等离子气化技术

台湾核能研究所于 1993 年开始自行研发等离子体炬,在突破这一关键技术后,于 1996 年开发了功率为 100 kW 的非转移弧等离子炬装置^[73]. 如图 14 所示,反应器进行了特殊设计,能够获得最佳的温度分布,废物通过坩埚覆盖,避免在处理过程中溢出或扩散. 该装置使用氩气作为等离子点火气体,处理过程中改用空气作为工作气体,等离子体中心区的温度可以达到 10000 °C,电子密度达到 $6 \times 10^{22} / \text{m}^3$,气化炉中心区的高温能够将医疗废物转变成玻璃态熔渣. 浸出率分析结果表明,熔渣基质对含金属相的封装非常有效. 台湾原子能研究所采用热等离子体熔融系统对飞灰无害化处理,灰渣在等离子体焚烧炉中玻璃化为无害的炉渣,可用作建筑和装饰材料,消除了无处存放的问题^[74].

图 14 等离子体玻璃化系统的示意图^[73]Fig. 14. Schematic of the plasma vitrification system^[73].

4.2.4 广西环境保护科学研究院等离子体气化技术

广西环境保护科学研究院采用 30 t/d 的低温热解耦合等离子体工艺技术处理农村生活垃圾^[75]. 两年的实际运行效果表明, 低温热解耦合等离子体处理技术可有效实现农村生活垃圾的无害化与减量化, 设备每年可处理生活垃圾 9900 t, 热解碳化后废渣产率为 12%, 其中 80% 的废渣可综合利用; 热解炉内温度保持在 650 °C 左右, 能有效抑制二噁英等有毒有害物质的生成, 同时, 烟气净化系统能有效控制烟气中的二噁英, SO₂, NO_x 颗粒物等主要污染物.

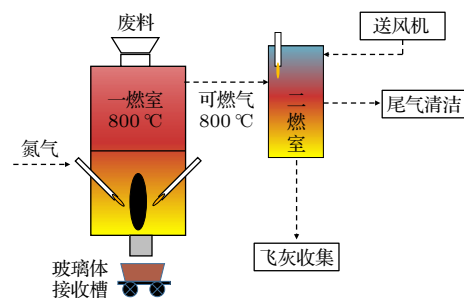
4.2.5 广州能源研究所等离子体气化技术

广州能源研究所在等离子气化废物领域进行了深入研究, 建成了 100 kW 直流弧等离子体热解气化系统. 该装置使用氮气作为工作气体对有机固体废物和生物质进行气化处理^[76,77], 研究了不同废物的气化特性. 另外, 为了研究等离子体对废橡胶的热解过程, 广州能源研究所通过直流弧等离子体反应器对废橡胶热解处理以生产气体燃料和回收炭黑, 该研究对废橡胶的资源化利用具有积极的意义^[78].

4.2.6 核工业西南物理研究院等离子体气化技术

大体积和不稳定的低放射性废树脂的处置为一大难题, 为了实现安全妥善处理, 核工业西南物理研究院研制了等离子体高温焚烧实验装置并用于低放射性废树脂的处理研究^[79]. 流程如图 15 所示, 等离子体高温焚烧系统主要包括废物预处理、一燃室、二燃室、尾气处理单元. 其中一燃室安装

了 3 套等离子体炬, 单炬最大功率为 100 kW, 二燃室安装了 1 套等离子体炬, 单炬最大功率为 50 kW, 等离子体炬均采用直流非转移弧方式, 使用氮气作为载气. 经电弧放电后产生高温等离子体, 在反应器中形成 1400 °C 的均匀高温区. 在这个反应区里, 高温等离子体对废物直接进行高温气化处理, 有机物质被分解气化, 生成可燃性气体, 无机物熔化形成熔渣. 放射性废物处理结果表明: 等离子体技术可以实现低放射性废树脂减容和稳定化的效果, 经等离子体处理后, 树脂中的有机成分和无机成分分别被高温分解和熔融, 低放射性废树脂的减质比达到 13.95, 尾气中氮氧化物质量浓度为 20—300 mg/m³, 二氧化硫质量浓度为 0—95 mg/m³, 均低于国家排放标准. 浸出实验表明, 放射性核素被包容在玻璃体中, 固化体性能稳定.

图 15 等离子体焚烧工艺流程图^[79]Fig. 15. Process flow diagram of plasma incineration^[79].

除此之外, 华中科技大学、清华大学以及中山大学等机构对固体废物的等离子气化研究也取得了进展^[80–82]. 另外, 国内还有一些能源公司也在积极研究自主的等离子气化固体废物技术, 并形成中试规模的等离子体处理装置.

由此可见, 国内在等离子气化废物的研究方面对象较为单一, 主要致力于医疗废物、飞灰和生物质等固体废物的研究, 对城市生活废物和工业废物的气化研究仍然缺乏; 而且不同固体废物在含水率和组成成分方面差异较大, 并且没有加以分类, 因此, 需要根据废物特性, 研究出适合国内固体废物处理的等离子气化技术.

5 等离子气化废物技术的优势及存在的问题和解决措施

5.1 等离子气化废物技术的优势

高效处理: 在等离子体的作用下, 可以提供极

高的温度条件, 高效转化固体废物为合成气和无机熔渣. 而传统的焚烧工艺由于无法提供高温条件, 仍会有大量的未燃尽废物存在.

环保、资源化处理: 焚烧处理工艺可以实现固体废物的减量化, 但不可避免地会产生大量二噁英和呋喃等毒害物质. 而在低氧高温条件下, 等离子气化工艺能够将大分子有机物彻底裂解成小分子物质, 这在很大程度上避免了有毒污染物的生成. 另外, 在气化处理的过程中, 气化产生的可燃气体可以通过燃气轮机产生电力, 无机成分生成的熔渣可用于路基材料, 实现了废物的无害化、资源化利用.

广泛、灵活处理: 等离子气化技术不仅可以处理复杂的城市固体废物, 还可以对工业废物和一些危险废物无害化处理, 如化工废物、医疗废物、飞灰等; 而且等离子气化装置采用自动化工艺, 表现出良好的灵活性^[83].

5.2 等离子气化废物技术应用存在的问题和解决措施

等离子气化技术在工艺设计、特殊材料、热等离子源方面需要较大的成本, 使用过程中等离子源系统和一些组件的更换也需要一定的开支^[84]. 由于等离子气化工艺在技术和设备方面需要保持更先进、更高效, 才能在固体废物处理领域与传统技术相竞争, 因此难以降低其初始成本, 但可以通过合理的资金运用建立高效和功能性的等离子废物处理设施. 另外, 等离子气化过程可以将固体废物转化为高附加值的产品, 如高纯氢、合成气和其他有价值的化合物^[85,86], 这些可以补贴等离子气化设施高昂的运行成本.

等离子气化是一个高能量密集型的过 程, 这会消耗大量电力, 给电网带来额外的容量负荷, 并增加运营成本. 可以通过优越的工艺设计来提高能量利用, 制定合理的工艺方案来处理能量密集型气化并改善其经济性, 例如使用隔热材料避免能量的损失; 也可以与其他工序结合, 产生附加产品或对废热进行回收利用, 如将气化过程与蒸汽轮机集成, 用以回收额外的热能; 将等离子气化过程从批量处理模式转换为连续处理, 缩短升温 and 降温时间、改善原料装载和处理量, 从而大大降低对未来应用的挑战.

等离子体气化炉通常工作温度范围为 1200—

1700 °C, 瞬间高温对耐火材料性能提出了较高的要求, 且垃圾气化后会产生大量水蒸气, 会对上部炉衬耐火材料产生腐蚀. 针对气化炉的高温环境, 需要开发耐高温和抗热应力损毁的耐火材料. 而且等离子炬工作过程中存在着强烈的热辐射, 这就需要研制抗温度梯度和热应力的耐火材料, 另外, 水蒸气对气化炉的腐蚀也需要相应的应对措施.

等离子气化技术的商业应用需要相应的配套设施的支持, 如废料预处理系统、废气清洁设备等. 这些问题通过将固体废物制成 RDF 来解决, 理想的等离子气化装置进料是均质的含有较高可燃成分的废物, 而过多的金属和玻璃渣土会降低 RDF 的热值并可能引起一些操作问题. 因此, 可以配备完善的废料预处理装置对废物分拣优化, 从而提高等离子气化进料的质量, 改善其气化工艺.

此外, 采用标准化的等离子废物处理设施和生产工艺, 能够使等离子体废物处理更为经济. 因此, 需要制定严格的工艺设计、工艺安全和操作标准. 各国政府还应鼓励等离子气化废物的研究和应用, 以应对能源危机和不断增加的固体废物问题.

6 结 论

等离子气化技术对固体废物的处理广泛, 包括城市废物、危险废物和工业废物, 气化过程可以将碳基废料转化为合成气和燃料, 这个过程中既解决了环境污染问题又缓解了能源紧张.

等离子气化固体废物处理技术在国外取得了不错的成果, 成熟的技术正在逐步形成并由实验室研究向产业化发展, 各个主流公司都在积极推动该技术在 全球的蓬勃发展. 国内等离子气化技术也实现了中试规模的处理装置, 并具有一定的产业化应用.

等离子体气化是一种可行的资源无害化废物处理技术, 但在应用过程中也存在一些亟待解决的问题, 如成本高昂、能耗巨大、基础研究缺乏等. 这些问题可以通过处理工艺中获得的高附加值的产品或与其他装置结合提高能源利用率的方式得到解决.

参考文献

- [1] Laurent A, Bakas I, Clavreul J, Bernstad A, Niero M, Gentil E, Hauschild M Z, Christensen T H 2014 *Waste Manage.* **34**

573

- [2] Liu Y J, Liu Y T, Li H, Fu X D, Guo H W, Meng R H, Lu W J, Zhao M, Wang H T 2016 *Environ. Int.* **97** 15
- [3] Sultan M, Waheed S, Ali U, Sweetman A J, Jones K C, Malik R N 2019 *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **170** 195
- [4] Gallo F, Fossi C, Weber R, Santillo D, Sousa J, Ingram I, Nadal A, Romano D 2018 *Environ. Sci. Eur.* **30** 13
- [5] Funari V, Mäkinen J, Salminen J, Braga R, Dinelli E, Revitzer H 2017 *Waste Manage.* **60** 397
- [6] Sauve G, Van Acker K 2020 *J. Environ. Manage.* **261** 110216
- [7] Lin Z Z, Wang Z, Hu Y F, Liu Y L, Xu J 2017 *Environ. Eng. Sci.* **34** 607
- [8] Zhang J J, Zhang S G, Liu B 2020 *J. Cleaner Prod.* **250** 119507
- [9] Chaturvedi S, Yadav B P, Siddiqui N A, Chaturvedi S K 2020 *J. Oceanic Eng. Sci.* **5** 136
- [10] Lim S L, Lee L H, Wu T Y 2016 *J. Cleaner Prod.* **111** 262
- [11] Yao P 2017 *Arabian J. Chem.* **10** S2567
- [12] Kumar A, Samadder S R 2017 *Waste Manage.* **69** 407
- [13] Munir M T, Mardon I, Al-Zuhair S, Shawabkeh A, Saqib N U 2019 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **116** 109461
- [14] Fang S W, Gu W L, Chen L, Yu Z S, Dai M Q, Lin Y, Liao Y F, Ma X Q 2018 *Bioresour. Technol.* **258** 5
- [15] Inglezakis V J, Amzebek A, Kuspangaliyeva B, Sarbassov Y, Balbayeva G, Yerkina A, Pouloupoulos S G 2018 *Desalin. Water Treat.* **112** 218
- [16] Jiang B, Zheng J T, Qiu S, Wu M B, Zhang Q H, Yan Z F, Xue Q Z 2014 *Chem. Eng. J.* **236** 348
- [17] Ghasali E, Alizadeh M, Niazmand M, Ebadzadeh T 2017 *J. Alloys Compd.* **697** 200
- [18] Shi B L, Dai Y F, Xie X H, Li S Y, Zhou L 2016 *Plasma Chem. Plasma Process.* **36** 891
- [19] Niu H Z, Chen Y F, Zhang D L, Zhang Y S, Lu J W, Zhang W, Zhang P X 2016 *Mater. Des.* **89** 823
- [20] Miller K K, Gottfried J L, Walck S D, Pantoya M L, Wu C C 2019 *Combust. Flame* **206** 211
- [21] Messerle V E, Mosse A L, Ustimenko A B 2018 *Waste Manage.* **79** 791
- [22] Yayalík I, Koyun A, Akgün M 2020 *Plasma Chem. Plasma Process.* **40** 1401
- [23] Pujara Y, Pathak P, Sharma A, Govani J 2019 *J. Environ. Manage.* **248** 109238
- [24] Meena M D, Yadav R K, Narjary B, Yadav G, Jat H S, Sheoran P, Meena M K, Antil R S, Meena B L, Singh H V, Meena V S, Rai P K, Ghosh A, Moharana P C 2019 *Waste Manage.* **84** 38
- [25] Chen Y C 2018 *Waste Manage.* **79** 828
- [26] Peterson R A, Buck E C, Chun J, Daniel R C, Herting D L, Ilton E S, Lumetta G J, Clark S B 2018 *Environ. Sci. Technol.* **52** 381
- [27] Ghasemi L, Yousefzadeh S, Rastkari N, Naddafi K, Far N S, Nabizadeh R 2018 *J. Environ. Health Sci. Eng.* **16** 171
- [28] Ahmed M J K, Ahmaruzzaman M 2016 *J. Water Process Eng.* **10** 39
- [29] Gundupalli S P, Hait S, Thakur A 2017 *Waste Manage.* **60** 56
- [30] Agon N, Hrabovský M, Chumak O, Hlína M, Kopecký V, Masláni A, Bosmans A, Helsén L, Skoblja S, Van Oost G, Vierendeels J 2016 *Waste Manage.* **47** 246
- [31] Hrabovsky M, Kopecky Kopecky V, Sember V, Kavka T, Chumak O, Konrad M 2006 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** 1566
- [32] Materazzi M, Lettieri P, Mazzei L, Taylor R, Chapman C 2015 *Fuel Process. Technol.* **137** 259
- [33] Shie J, Chen L X, Lin K L, Chang C Y 2014 *Energy* **66** 82
- [34] Prado E S P, Miranda F S, Petracconi G, Potiens Jr A J 2020 *Radiat. Phys. Chem.* **168** 108625
- [35] Trnovcevic J, Schneider F, Scherer U W 2017 *Radiat. Eff. Defects Solids* **172** 23
- [36] Rajan R, Robin D T, Vandananani M 2019 *J. Ayurveda Integr. Med.* **10** 214
- [37] Messerle V E, Mosse A L, Ustimenko A B 2016 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **44** 3017
- [38] Pei S L, Chen T L, Pan S Y, Yang Y L, Sun Z H, Li Y J 2020 *J. Hazard. Mater.* **398** 122959
- [39] Ma W C, Fang Y H, Chen D M, Chen G Y, Xu Y X, Sheng H Z, Zhou Z H 2017 *Fuel* **210** 145
- [40] Zhao P, Ni G H, Jiang Y M, Chen L W, Chen M Z, Meng Y D 2010 *J. Hazard. Mater.* **181** 580
- [41] Seftjani M N, Schenk J 2018 *Metals* **8** 1051
- [42] Yugeswaran S, Ananthapadmanabhan P V, Lusvarghi L 2015 *Ceram. Int.* **41** 265
- [43] Yugeswaran S, Ananthapadmanabhan P V, Thiagarajan T K, Ramachandran K 2015 *Ceram. Int.* **41** 9585
- [44] Peng G L, Deng S B, Liu F L, Qi C D, Tao L Y, Li T, Yu G 2020 *J. Cleaner Prod.* **262** 121416
- [45] Chen H X, Yuan H H, Mao L Q, Hashmi M Z, Xu F N, Tang X J 2020 *Chemosphere* **240** 124885
- [46] Orescanin V, Mikelic I L, Kollar R, Mikulic N, Medunic G 2012 *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **63** 337
- [47] Vieira Cubas A L, Machado M D M, Machado M d M, Gross F, Magnago R F, Siegel Moecke E H, de Souza I G 2014 *Environ. Sci. Technol.* **48** 2853
- [48] Fabry F, Rehmet C, Rohani V, Fulcheri L 2013 *Waste Biomass Valorization* **4** 421
- [49] Sanito R C, You S J, Chang T J, Wang Y F 2020 *J. Environ. Manage.* **270** 110910
- [50] Yang D Y, Yu J R 2014 *New Technology & New Process* **2** 106 (in Chinese) [杨德宇, 俞建荣 2014 新技术新工艺 **2** 106]
- [51] Ramos A, Berzosa J, Espí J, Clarens F, Rouboa A 2020 *Energy Convers. Manage.* **209** 112508
- [52] Ren Y F 2011 *Power Equipment* **25** 370 (in Chinese) [任一峰 2011 发电设备 **25** 370]
- [53] Ruj B, Ghosh S 2014 *Fuel Process. Technol.* **126** 298
- [54] Choi K, Sheng J W, Lee M C, Song M J 2000 *Waste Manage.* **20** 575
- [55] Jeong J, Baik M H, Kang M J, Ahn H J, Hwang D S, Hong D S, Jeong Y H, Kim K 2016 *Nucl. Eng. Technol.* **48** 1368
- [56] Byun Y, Namkung W, Cho M, Chung J W, Kim Y S, Lee J H, Lee C R, Hwang S M 2010 *Environ. Sci. Technol.* **44** 6680
- [57] Materazzi M, Lettieri P, Mazzei L, Taylor R, Chapman C 2014 *Fuel Process. Technol.* **128** 146
- [58] Taylor R, Ray R, Chapman C 2013 *Fuel* **106** 401
- [59] Rani D A, Gomez E, Boccaccini A R, Hao L, Deegan D, Cheeseman C R 2008 *Waste Manage.* **28** 1254
- [60] Rutberg P G, Kuznetsov V A, Serba E O, Popov S D, Surov A V, Nakonechny G V, Nikonov A V 2013 *Appl. Energy* **108**

505

- [61] Surov A V, Popov S D, Popov V E, Subbotin D I, Serba E O, Spodobin V A, Nakonechny G V, Pavlov A V 2017 *Fuel* **203** 1007
- [62] Rutberg P G, Bratsev A N, Kuznetsov V A, Popov V E, Ufimtsev A A, Shtengel S V 2011 *Biomass Bioenergy* **35** 495
- [63] Fulcheri L, Fabry F, Takali S, Rohani V 2015 *Plasma Chem. Plasma Process.* **35** 565
- [64] Zhang Q L, Dor L R, Fenigshtein D, Yang W H, Blasiak W 2012 *Appl. Energy* **90** 106
- [65] Zhang Q L, Dor L R, Zhang L, Yang W H, Blasiak W 2012 *Appl. Energy* **98** 219
- [66] Zhang Q L, Wu Y S, Dor L R, Yang W H, Blasiak W 2013 *Appl. Energy* **112** 405
- [67] Wang X, Zhang C F, Wang X L, Hu Y C 2012 *Modern Chemical Industry* **32** 20 (in Chinese) [王希, 张春飞, 王晓亮, 胡蕴成 2012 *现代化工* **32** 20]
- [68] Fourcault A, Marias F, Michon U 2010 *Biomass Bioenergy* **34** 1363
- [69] Jayasankar K, Ray P K, Chaubey A K, Padhi A, Satapathy B K, Mukherjee P S 2012 *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **19** 679
- [70] Tang B S, Lin J, Qian S, Wang J D, Zhang S 2014 *Mater. Lett.* **128** 68
- [71] Zhou H, Meng A H, Long Y Q, Li Q H, Zhang Y G 2014 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **36** 107
- [72] Zhao X G, Jiang G W, Li A, Wang L 2016 *Waste Manage.* **48** 604
- [73] Chu J P, Hwang I, Tzeng C C, Kuo Y Y, Yu Y J 1998 *J. Hazard. Mater.* **58** 179
- [74] Yang S F, Chiu W T, Wang T M, Chen C T, Tzeng C C 2014 *Waste Manage.* **34** 1079
- [75] Huang F P, Huang Z N, Xie Q J, Xie J Y, He S M, Tan Y L, Tan X 2019 *Environmental Engineering* **37** 199 (in Chinese) [黄付平, 黄智宁, 谢启军, 谢建跃, 何少媚, 覃岳隆, 覃霞 2019 *环境工程* **37** 199]
- [76] Tang L, Huang H 2004 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **72** 35
- [77] Zhao Z L, Huang H T, Wu C Z, Li H B, Chen Y 2001 *Eng. Life Sci.* **1** 197
- [78] Huang H, Tang L, Wu C Z 2003 *Environ. Sci. Technol.* **37** 4463
- [79] Cheng M C, Tong H H, Lan W, Zhang J S, Geng S F, Zhu H L 2013 *High Voltage Engineering* **39** 1584 (in Chinese) [程昌明, 童洪辉, 兰伟, 张劲松, 耿少飞, 朱海龙 2013 *高电压技术* **39** 1584]
- [80] Yan B H, Cheng Y, Li T Y, Cheng Y 2017 *Energy* **121** 10
- [81] Ma S, Zhao Y C, Yang J, Zhang S B, Zhang J Y, Zheng C G 2017 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **67** 791
- [82] Du C M, Cai X W, Yu Z T, Song C L, Yu Z 2019 *High Voltage Engineering* **45** 2999 (in Chinese) [杜长明, 蔡晓伟, 余振棠, 宋春莲, 俞哲 2019 *高压电技术* **45** 2999]
- [83] Danthurebandara M, Van Passel S, Vanderreydt I, Van Acker K 2015 *Waste Manage.* **45** 458
- [84] Li J, Liu K, Yan S J, Li Y J, Han D 2016 *Waste Manage.* **58** 260
- [85] Favas J, Monteiro E, Rouboa A 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 10997
- [86] Perna A, Minutillo M, Lavadera A L, Jannelli E 2018 *Waste Manage.* **73** 424

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Research progress of plasma gasification technology for solid waste treatment^{*}

Sun Cheng-Wei Shen Jie Ren Xue-Mei Chen Chang-Lun[†]

(*Institute of Plasma Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

(Received 10 October 2020; revised manuscript received 22 February 2021)

Abstract

The rapid development of social economy leads the output of solid waste to increase rapidly. The traditional treatment methods, such as landfilling, incineration and composting, are not only inefficient, but also have many limitations, such as secondary pollution and waste of resources. Therefore, it is urgent to explore new solid waste treatment technology. Due to its high efficiency, environmental protection and high energy conversion, the plasma gasification technology has been applied to the harmless treatment of solid waste. This article introduces the background and significance of plasma gasification technology in solid waste treatment, and summarizes the application of plasma gasification technology to different solid waste treatments, the technical level and research progress of plasma gasification of solid waste in the world are described in detail, and the existing problems in the current application of plasma gasification of solid waste are emphatically analyzed. It is pointed out that plasma gasification technology is an effective way to treat solid waste.

Keywords: solid waste, plasma gasification technology, commercial application

PACS: 52.77.-j, 52.75.-d

DOI: 10.7498/aps.70.20201676

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant Nos. 2008085MB46, 1808085MA13) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51877208).

[†] Corresponding author. E-mail: clchen@ipp.ac.cn

容性耦合等离子体中电子加热过程及放电参数控制

王丽 温德奇 田崇彪 宋远红 王友年

Electron heating dynamics and plasma parameters control in capacitively coupled plasma

Wang Li Wen De-Qi Tian Chong-Biao Song Yuan-Hong Wang You-Nian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095214 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210473

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210473>

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

脉冲射频容性耦合氩等离子体的发射探针诊断

Diagnosis of capacitively coupled plasma driven by pulse-modulated 27.12 MHz by using an emissive probe

物理学报. 2020, 69(8): 085201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191864>

甚高频激发的容性耦合Ar+O₂等离子体电负特性研究

Electronegativity of capacitively coupled Ar+O₂ plasma excited at very high frequency

物理学报. 2017, 66(18): 185202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.185202>

相位角对容性耦合电非对称放电特性的影响

Effect of phase angle on plasma characteristics in electrically asymmetric capacitive discharge

物理学报. 2018, 67(22): 225203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181400>

13.56 MHz/2 MHz柱状感性耦合等离子体参数的对比研究

Experimental investigation of plasma parameters in 13.56 MHz/2 MHz cylindrical inductively coupled plasma

物理学报. 2019, 68(10): 105202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190071>

非平衡感应耦合等离子体流场与电磁场作用机理的数值模拟

Numerical investigation on interaction mechanisms between flow field and electromagnetic field for nonequilibrium inductively coupled plasma

物理学报. 2019, 68(18): 185202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190865>

激光诱导氮气等离子体时间分辨光谱研究及温度和电子密度测量

Time-resolved spectra and measurements of temperature and electron density of laser induced nitrogen plasma

物理学报. 2017, 66(9): 095201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.095201>

专题: 等离子体物理及其材料处理

容性耦合等离子体中电子加热过程
及放电参数控制*王丽¹⁾²⁾ 温德奇³⁾ 田崇彪¹⁾ 宋远红^{1)†} 王友年¹⁾¹⁾ (大连理工大学物理学院, 大连 116024)²⁾ (德国波鸿鲁尔大学电子工程与信息科学学院, 波鸿 D-44780)³⁾ (美国密歇根州立大学电子与计算机工程学院, 东兰辛 48823)

(2021 年 3 月 11 日收到; 2021 年 4 月 23 日收到修改稿)

容性耦合等离子体放电因在工业界有重要的应用价值而受到广泛关注. 对于容性耦合等离子体放电的研究主要集中于对等离子体参数的控制, 以实现更好的工艺效果, 例如高深宽比刻蚀等. 而关于等离子体参数的调控主要分为气体、腔室以及源这三个方面. 改变这些外部参数, 可以直接影响鞘层的动力学过程以及带电粒子的加热过程, 进而实现对电子和离子能量、通量, 等离子体均匀性, 中性基团的密度等的控制, 最终提高工艺质量和生产效率. 本文梳理了近些年容性耦合等离子体研究的几个主要方向, 尤其对等离子体放电中非常基础且重要的电子加热动力学问题进行了详尽的讨论, 并重点介绍了一些通过外部放电参数调控容性耦合等离子体放电的手段和相关的研究热点.

关键词: 容性耦合等离子体, 电子加热机制, 电子动力学, 模拟方法和实验诊断**PACS:** 52.65.-y, 52.65.Rr, 52.50.Dg, 52.80.Pi**DOI:** 10.7498/aps.70.20210473

1 引言

半导体芯片制造过程中, 至少有三分之一的工序用到了等离子体技术, 与其他的等离子体源相比, 容性耦合等离子体源 (capacitively coupled plasma, CCP) 具有腔室结构简单, 能够产生大面积均匀等离子体的优势, 因而被广泛应用于刻蚀、薄膜沉积与溅射等工艺中^[1,2]. 如图 1 和图 2 显示出了与 CCP 放电有关的一些重点内容. 不同的等离子体工艺往往对等离子体参数有不同的要求, 例如等离子体薄膜沉积一般需要较低的离子轰击能量 (几十电子伏), 过高的离子能量可能会造成薄膜表面的损伤; 而在等离子体刻蚀和溅射的工艺中, 一般要求较高的离子能量. 在工业界普遍要求的高

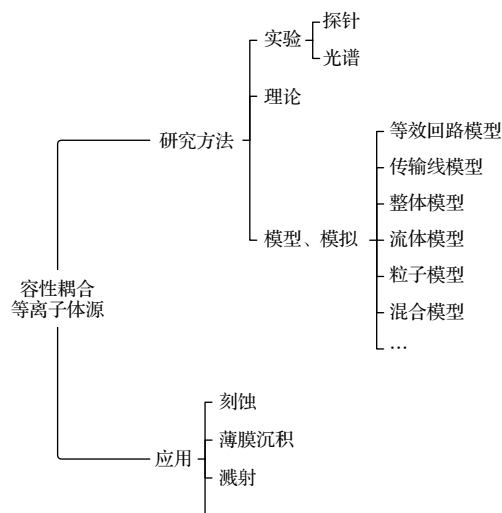


图 1 容性耦合等离子体源重点内容结构图

Fig. 1. Important elements related to capacitively coupled plasma source.

* 国家自然科学基金 (批准号: 12020101005, 11975067) 和国家留学基金管理委员会 (批准号: 201906060024) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: songyh@dlut.edu.cn

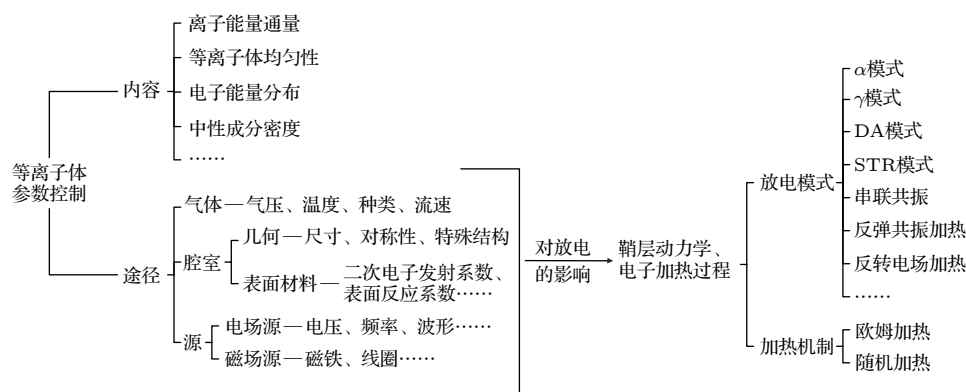


图2 CCP放电中等离子体参数控制重点内容结构图

Fig. 2. Important elements related to plasma parameter control in CCP discharge.

纵宽比刻蚀工艺中, 离子能量往往需要达到几百上千电子伏, 才能很好地实现离子对刻蚀槽底部的轰击. 然而, 大量的正电荷在刻蚀槽底部的积累会造成正电荷充电效应, 从而造成旁刻等问题. 近几年来, 一些研究者提出了运用放电产生的高能电子打到刻蚀槽的底部的方法来中和正电荷, 从而使刻蚀维持更长的时间且得到更好的刻蚀槽形貌. 这就需要对电子轰击到基板上的能量分布进行调控. 此外, 薄膜沉积、溅射和刻蚀等工艺往往要求比较高的离子通量, 因此要求放电中产生高密度的等离子体, 并保持较好的放电均匀性, 以提高工艺效率, 并达到大面积处理的目的.

为了实现上述要求, 研究者们通过理论分析、实验诊断、建立模型和数值模拟等方法对等离子体放电过程进行了细致的研究, 以期找到更好的方式来实现对等离子体参数的控制, 包括调控离子通量和能量、电子能量分布、等离子体均匀性, 以及放电中产生的某些特定的中性成分的密度等. 相应的调控主要从气体、腔室以及驱动电源等三个方面展开. 对气体的调控主要包括气体种类、组分、气压、温度和进气气流等. 对放电腔室而言, 改变腔室的尺寸、几何对称性、表面材料以及设置一些特殊的结构等都会对放电产生很大影响. 例如, 表面材料可以很大程度上影响带电粒子轰击到表面诱导的二次电子发射过程, 所产生的二次电子在鞘层电场中可以获得很高的能量, 进而影响电离等过程^[3,4]. 对于源的控制, 目前绝大多数的研究主要集中于功率源, 包括改变电源功率大小、频率和波形等, 例如近些年广泛研究的裁剪波形, 通过多个谐波的叠加形成特定的驱动源波形, 来优化等离子体放电. 调节波形可很好地控制鞘层动力学过程和放电

的对称性, 从而实现对带电粒子通量和能量的调控^[5-9]. 近些年来, 很多研究者把关注点放到磁控CCP上^[10-13], 通过在一侧极板附近放置磁铁等方式, 可以对等离子体施加外界磁场. 通常来说, 由于电子质量小, 较容易被磁化, 而离子不易被磁化. 磁化的电子在容性放电的电场中, 运动轨迹会发生很大的改变. 通过调控磁场的大小和均匀性等方式, 可以控制电子加热过程, 从而获得更好的等离子体参数^[14-16]. 本质上, 这些外界参数的改变实际上在改变鞘层动力学过程, 以及电子和离子的加热过程. 最终的等离子体参数, 如带电粒子密度、轰击极板的能量、径向均匀性、化学反应所产生的某些中性成分的密度等均为这些过程的产物. 因此, 很好理解放电中鞘层动力学以及带电粒子尤其是电子的加热机制等, 便可以更清晰地找到控制等离子体参数的方法. 近些年关于低气压容性耦合等离子体放电的研究大多基于此展开^[7,9,15,17-22].

容性耦合等离子体放电的研究虽然整体脉络比较清晰, 但是每一个分支, 比如对各种外部参数的调控, 又都涉及到一系列相对复杂的物理和工艺过程. 比如对于驱动电源波形的调控, 就涉及到波形的设计和稳定性等实际工艺问题. 不同的裁剪波形具有不同的优势, 实现这些复杂的波形要涉及到功率匹配等问题^[23-25], 这些都是CCP放电重要的研究方向. 本文选取一些CCP放电中较为常见、能够显著影响等离子体特性的现象, 以及相对容易地控制等离子体参数的方法, 结合近些年研究者们普遍关注的热点问题进行讨论. 文章的结构如下: 第二部分介绍CCP放电的主要研究方法及各种方法的优势; 第三部分介绍CCP放电中的电子加热过程, 包括电子加热的机制以及常见放电模式等;

第四部分介绍调控等离子体放电的方法, 包括裁剪波形放电、表面材料及二次电子发射、以及磁化容性耦合等离子体等; 最后对本文内容进行总结.

2 CCP 放电研究方法概述

2.1 CCP 放电基本结构

图 3(a) 和图 3(b) 是两种典型的 CCP 放电结构示意图, 即几何对称和非对称结构的放电. 这两种放电结构都呈现“鞘层-等离子体-鞘层”的“三明治”结构. 一个电极经匹配网络与电源相连接, 另一个电极接地, 整个腔室采用金属罩进行屏蔽. 原料气体通过“淋浴喷头”式的电极表面均匀地泵入放电腔室中. 在电极对称的单频 CCP 中, 电极上的驱动电压波形在时间上是对称的, 电流通过下电极直接流到上电极, 流到侧壁的电流非常小, 因此, 鞘层厚度和鞘层电压降是对称的, 且流经鞘层的电流密度是相同的, 不会在任何的电极上形成偏压. 对于几何非对称的 CCP 放电 (图 3(b)), 由于一侧电极面积比另一侧电极面积小, 为保持总电流守恒, 流经下电极的电流密度较大, 这样在下电极表面的电荷密度要更大, 较强的空间电荷效应导致了较厚的鞘层, 并且形成负的直流偏压, 即下电极的时间平均鞘层电压降比上电极的鞘层电压降大. 这种直流自偏压有助于增强离子轰击表面的能量, 从而调节刻蚀工艺. 通常情况下, 等离子体输运到侧壁和电极上会被吸收, 形成外电路中的电流. 以电正性气体为例, 在主等离子体区, 等离子体损失主要通过径向和轴向进行扩散 (气体的复合反应占比很低, 可忽略), 因此, 放电中心区形成“等离子体源”, 而侧壁和电极类似于“汇”, 这样等离子体

在放电中心的密度高于侧壁鞘层边缘处的密度 (径向), 且主等离子体密度高于电极鞘层区边缘的密度 (轴向).

然而, 不同外界参数下, CCP 放电可能有别于以上基本的物理图像. 为了研究具体外界条件下 CCP 放电的各个等离子体参数, 需要用到数值模拟和实验诊断方法.

2.2 数值模拟和理论模型

理论上, 完整、准确地描述等离子体放电状态需要求解位置、速度空间和时间七个维度上的玻尔兹曼方程 [26]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla_r f + \frac{F}{m} \cdot \nabla_v f = \frac{\partial f}{\partial t} \bigg|_c, \quad (1)$$

其中, $f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t)$ 表示等离子体在位置 (x, y, z) 、速度 (v_x, v_y, v_z) 和时刻 t 处的分布函数; F 是等离子体中粒子受力, 包括外部施加的和等离子体电流和空间电荷分布产生的电磁力、重力等. 右端项是粒子之间的碰撞对分布函数的影响, 对于维持等离子体放电至关重要, 因为 CCP 放电中能量从电磁场中转移到等离子体中主要是通过碰撞完成的. 值得注意的是, 波-粒子相互作用的朗道阻尼也会加热电子, 该效应在 CCP 放电中可以忽略, 因此不做过多讨论. 在通常的 CCP 放电中, 等离子体密度是 $10^{15} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$, 粒子碰撞的时间尺度远远小于等离子体在场的作用下输运的特征时间尺度, 并且碰撞过程依赖于粒子能量和速度方向, 因此大大增加了理论上耦合碰撞项的难度. 在实际理论研究处理中, 往往需要对碰撞进行简化处理, 而在大规模数值模拟中则借助于粒子蒙特卡罗模拟 (见后文) 来具体描述粒子碰撞.

2.2.1 流体模拟

将速度的零次、一次方和二次方分别乘以方程 (1) 并且在速度空间进行积分, 则分别得到玻尔兹曼方程的各阶矩方程, 即空间和时间依赖的流体方程组, 包括粒子数密度平衡方程、动量平衡方程和能量平衡方程. 如果带电粒子由于频繁碰撞而处于热力学平衡的状态, 则此类粒子的速率分布函数是麦克斯韦分布. 这样, 碰撞截面和速率分布函数已知条件下, 对其进行积分, 最终可以得到与各种碰撞对应的速率系数 [5]. 对于电子与中性成分的碰撞, 速率系数通常是电子温度的函数, 而离子与中

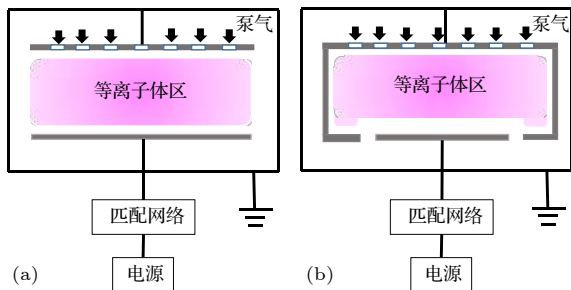


图 3 (a) 几何对称 CCP 放电腔室结构; (b) 几何非对称 CCP 放电腔室结构

Fig. 3. (a) Schematics of geometrically symmetric CCP discharge; (b) schematics of geometrically asymmetric CCP discharge.

性成分的碰撞通常是常数或者离子温度的函数,从而使得对于流体力学方程组的求解变得可行.

在典型的容性耦合等离子体放电中,电子由于其质量小,因此更容易从电磁场中吸收能量,从而保持较高的动能和温度(随机热运动的能量,即扣除定向移动的能量).因此对于电子,研究者通常求解连续性方程和能量平衡方程.对于动量平衡方程则忽略电子惯性项,采用漂移扩散近似,即电子的通量直接表达成电子压强梯度下的扩散项和电场作用下的迁移项之和.值得注意的是,由于容性耦合等离子体电离度很低,表现出各向同性的性质,因此压强梯度是电子温度的线性函数,即 $p = nkT$,这里 n 是电子密度, k 是玻尔兹曼常数, T 是电子热力学温度.对于高电离度或者磁化的等离子体,气压张量通常是一个三维矩阵,对角项不能被简化.离子质量较大,不易被加速,与中性成分碰撞截面较大,因此在主体区,电场较弱,离子与背景气体之间存在着更为频繁的能量交换,导致离子温度远低于电子温度,而接近背景气体温度.在鞘层中,电场较强,离子温度高于背景气体温度.也正是由于离子质量较大,离子的惯性不能被忽略,因此离子通量和密度的确定需要求解连续性方程和完整的动量平衡方程.

流体力学模拟需要求解特定边界条件下封闭的偏微分方程组,可以采用有限差分、有限体积和有限元法[27–29].有限差分法需要对偏微分方程组进行空间和时间离散,而有限体积法是先在一个离散的体积元内对物理量进行积分,然后再求解离散的方程组.这两种方法通常在正交网格上进行求解,因此这也决定了这两种方法大多应用于规则几何结构的容性耦合等离子体源,如柱形或者矩形.对于复杂几何腔室下的放电,需要有限元法,如商业软件 COMSOL[30].

流体模拟计算速度相对较快,因此通常在二维空间进行模拟,并且已经被证明可以给出合理的等离子体密度轮廓和电子温度分布[31].但是,如上所述,纯流体力学模拟需要进行多种假设,从而使得纯流体模拟并不能准确地给出容性耦合放电的各种物理现象.例如电子能量分布假设为麦克斯韦分布,然而实际容性放电中,电子能量分布存在少部分的高能尾(分布函数偏离麦克斯韦分布),恰恰是这些少量的高能电子,其能量高于气体电离碰撞阈值,从而维持等离子体放电.为克服这一困难,研

究者开发了混合模拟方法,即采用蒙特卡罗方法追踪电子在电场作用下的加速和与其他成分的碰撞,得到较为准确的电子能量分布函数和复杂的化学反应过程[32].再如,纯流体模拟中,忽略了电子惯性项,从而使得和电子惯性相关的物理现象很难被研究,比如串联共振现象(具体见后文)和部分场反转现象[33–36].此外,面向半导体刻蚀工艺的容性等离子体源,其气压通常为几十 mTorr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa),电子的非局域动力学效应非常显著,甚至表面发射的二次电子(具体见后文)呈现出弹道效应[37–39],这也使得流体力学模拟存在着一定的不足,需要由其他模拟方法弥补.

2.2.2 PIC/MCC 模拟

不同于流体模拟,质点网格/蒙特卡罗碰撞模拟 (particle-in-cell and Monte-Carlo collision, PIC/MCC) 方法直接追踪大量的粒子,并且能够相对准确地描述带电粒子和中性成分之间的碰撞[40–43].为减少计算量,采用宏粒子来代表 N 个真实粒子.宏粒子的质量和电荷都是真实粒子的 N 倍,保持荷质比和真实粒子相同.在非相对论牛顿力学框架下,电磁场作用下的宏粒子运动与真实粒子的运动一致.

PIC/MCC 模拟的流程如图4所示,在一个时间步 Δt 内,主要包括几个模块:首先,带电粒子在电场或磁场作用下运动,即更新粒子的速度和位置.此时,部分粒子由于超出模拟域,将会被边界吸收,并可能造成二次电子发射.对于介质边界带电粒子会积累在边界上,形成的静电场会影响放电.在等离子体区的带电粒子与中性成分发生碰撞,包括电子与中性成分之间的弹性和非弹碰撞、离子与中性成分之间的各向同性弹性散射和向后散射[44](注:这两种散射已取代过去常采用的弹性碰撞和电荷交换碰撞)、以及电负性气体中正负带电粒子的复合反应等.在带电粒子与中性气体碰撞

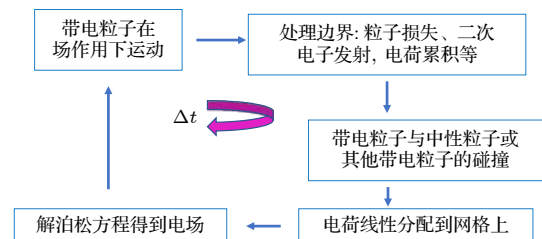


图4 PIC/MCC 模拟流程图

Fig. 4. Flow chart of the PIC/MCC simulation.

后, 其动量和能量会发生转移, 因此速度会再次更新. 接下来, 将带电粒子的电荷分配到网格上形成离散的电荷密度分布, 从而可以求解泊松方程或者电场的分布. 最后, 在场作用下, 带电粒子再次被推动. 此过程不断进行, 直到达到稳态, 即各个物理量周期性重复.

根据以上流程可以看出, 粒子模拟方法假设很少, 可以给出方程 (1) 的准确解. 对于低电离度的容性耦合等离子体放电, 粒子模拟方法对于模拟各种动力学效应具有优势.

由于粒子蒙特卡罗模拟需要追踪大量的带电粒子, 需要的计算量会很大. 并且, 为了防止数值加热并能准确的分辨物理过程, 时间步长 Δt 和空间步长 Δx 需要满足以下条件^[40], 即:

$$\Delta x < \lambda_D, \quad (2)$$

$$\Delta t \cdot \omega_{pe} < 0.2, \quad (3)$$

$$\max(v_t) \Delta t < \Delta x, \quad (4)$$

其中 v_t 是粒子运动度, ω_{pe} 为电子等离子体频率. 此外为了在碰撞过程中有较好的统计效果, 实际模拟中一个网格内的宏粒子数一般要高于 50—100. 以上条件的制约使得粒子模拟非常耗时, 因此大部分粒子模拟的课题组都采用一维模拟对 CCP 放电进行机理性研究^[45–51]. 如在后文将要介绍的裁剪电压波形对电子加热的影响、磁化 CCP、条纹放电模式等. 对于需要考虑等离子体径向运输的物理问题, 如腔室几何效应^[52,53]、静电波和电磁波的径向传播、等离子体均匀性^[54–57]等, 则需要二维模拟. 根据作者的模拟经验, 针对低气压 (低于 100 mTorr) 简单化学反应的氩气 CCP 放电, 一维 (one dimensional, 1D) 模拟大约需要 1—2 天^[17,58], 柱坐标小腔室 (10 cm 腔室半径, 2 cm 电极间距)、低密度 (10^{15} — 10^{16} m⁻³) 的串行二维 (two dimensional, 2D) 模拟需要 1—2 周^[18], 针对略大一些腔室结构 (12 cm 腔室半径, 6.7 cm 电极间距), 基于 GPU 的 2D 并行 PIC/MCC 模拟同样需要 10 天左右^[19,59]. 对于复杂化学反应的电负性气体放电, 需要追踪的带电粒子种类将会多于两种, 并且碰撞过程更加复杂, 因此计算量和耗时更大. 由于巨大的计算量, 目前三维 PIC/MCC 模拟以及针对复杂气体的 2D PIC/MCC 模拟均较为少见.

将不同的模型和模拟方法进行比较, PIC/MCC 模拟显然能够更准确地描述 CCP 放电中的物理过

程, 给出更精确的模拟结果. 然而显而易见的是, PIC/MCC 方法也是最“昂贵”的, 尤其是多维的模拟, 往往耗时较多, 且对计算机要求较高. 近些年来研究者们针对 PIC/MCC 模拟方法不断进行开发和提升, 以期缩短 PIC/MCC 模拟时间并实现多维的模拟. 例如匈牙利 Donkó 课题组的 Hartmann 等^[3,59] 开发的基于 GPU 的 2D PIC/MCC 模型等. 除此之外, 采用不等权重、较大的离子时间步长, 以及对程序进行并行化等均可实现对 PIC/MCC 模型的加速^[60]. 相信随着计算机性能的提高, 三维及复杂气体的多维 PIC/MCC 模拟也将逐步实现.

为了方便地维护和升级程序, 开发面向对象的 PIC/MCC 程序也是很重要的, 即不同功能设计成一个特定的类封装起来. 当需要考虑新的物理过程时, 只需要设计新的类. 比如针对化学反应过程设计特定类来管理, 则很容易将惰性气体的程序扩展到复杂反应的气体, 而不需要对程序进行大的改动^[60,61].

2.2.3 理论模型

除数值模拟外, 理论建模也是研究和理解 CCP 放电的重要手段. 针对不同物理问题建立的理论模型有很多, 其目的在于深刻理解 CCP 放电中各种物理过程的本质. 这里仅简单介绍两种, 即等效回路模型和整体模型. 更复杂和精确的模型可以参考具体物理问题的文献. 整个 CCP 放电是依赖于空间和时间的复杂系统, 在理论建模时不可避免地进行一些假设. 例如, 在射频 CCP 的鞘层中离子密度会下降, 而电子密度会伴随鞘层的塌缩和扩张而快速振荡. 这一复杂的过程在最简化的均匀鞘层模型中, 离子密度被假设为空间均匀的, 而电子密度在鞘层内突然降为零. 这样, 在鞘层中几乎只有位移电流, 从而可以将鞘层等效成电容^[1]. 在等离子体主体区, 电子与中性气体通过碰撞导致动量转移, 这种碰撞效应等效成电阻, 而电子的惯性等效成电感. 因此, CCP 放电可以用一个简化的等效回路来描述. 这种模型虽然简单, 但应用很广. 例如, 深刻地揭示了 CCP 放电中一些非线性谐波的产生, 如串联共振的激励^[33]. 此外, 由于等效回路中各个电学元件可以用等离子体参量 (如电子密度和电子温度等) 来表达, 这样等效回路中电阻两端的电压和流过回路的电流可以表达为等离子体物理量的函数, 从而近似估计出等离子体沉积功率^[62].

最后考虑带电粒子产生和损失平衡、功率的吸收和损失平衡, 即整体模型, 可快速估计 CCP 放电中等离子体密度和电子温度. 理论和数值计算结果是否可靠, 需要实验诊断来验证.

2.3 实验诊断

实验诊断既可以发现容性放电中新的现象, 如 CF_4 气体中条纹放电结构^[49], 也可以证实模拟和模型预言, 如 Drift-Ambip (DA) 电子加热模式的存在^[46]. 因此, 实验是研究等离子体放电的另一种重要手段. 在低气压 CCP 放电中, 主要通过实验测量等离子体密度、电子温度、电子能量概率分布函数、电子激发率和电磁场等^[63]. 其中等离子体密度、电子温度和电子能量分布函数的测量主要通过探针来完成, 例如采用简单的 Langmuir 探针, 通过调节施加在探针上的偏压大小, 测量探针上的电流, 就可以得到伏安特性曲线, 通过其上的饱和电子流和离子流就可以分别得到等离子体密度和电子温度. 另外, 电流对电压的二阶导函数可以获得等离子体的电子能量分布函数. 对于反应性气体放电, Langmuir 探针测量到的电流中将包含负离子, 这将导致测量的电子密度不准, 此时需要采用微波共振探针测量电子密度. 往往探针有一定的体积, 对等离子体放电有影响. 另外, 高次谐波的存在也会对探针的测量造成射频干扰. 因此探针的使用有一定的局限性.

除探针外, 采用光谱法也可以测量电子激发率等特定的物理量^[64–66], 我们知道, 电子围绕原子核运动时, 其能级只能是一系列分立的特定值. 在容性耦合等离子体放电中, 高能电子与中性成分碰撞损失能量, 而原子会被激发, 从而产生处于各个能级的激发态. 这些激发态原子或分子在退激发时, 将会发射特定波长的光. 因此通过搜集光子可知道激发态原子的退激发行为, 从而获得电子的动力学信息. 这种发射光谱测量法是容性耦合等离子体中分析电子加热动力学最常用的方法. 此外, 吸收光谱法和激光诱导荧光法有时也会用来测定某些特定物质的绝对密度.

3 电子加热动力学

3.1 欧姆加热和随机加热

电子加热过程即电源功率通过电子被等离子

体吸收的过程, 是容性耦合等离子体放电中最基本的物理过程. 虽然离子通过鞘层被加速并轰击到电极或侧壁上也会损失一部分能量, 但大多情况下, 离子与中性碰撞产生的电离对维持等离子体放电的影响很小, 因此研究者主要关注电子加热机理. 值得注意的是, 电子加热并不是专指电子动能的提高, CCP 中的“电子加热”通常指电子在等离子体中的功率吸收.

在早期的研究中, 电子加热过程主要分为两类, 即欧姆加热和随机加热 (即无碰撞加热)^[67–70]. 欧姆加热是指电子与中性粒子在碰撞过程中, 电子将动量持续地转移给中性粒子, 导致电子流和射频电场相位不同步, 产生功率吸收. 这种加热主要发生在主等离子体区且与碰撞过程直接相关. 但是, 在低气压下, 背景气体的数密度很低, 导致电子和中性粒子的碰撞频率很低, 因此通过碰撞产生的电子功率吸收很少. 实验中发现, 此时电子的功率吸收被认为源于电子与鞘层的相互作用, 即经典的 Hard Wall 模型^[71]. 电子与扩张的鞘层相互作用, 类似于小质量的硬球与质量无限大的墙壁相撞, 在相对运动 (鞘层扩张) 时小球 (电子) 从墙壁 (鞘层) 中获得能量; 当小球 (电子) 与墙壁 (鞘层) 相向运动 (鞘层收缩) 时, 往往损失能量. 电子与鞘层电场之间随机化的相位差, 造成另一种净能量吸收. 这种随机加热机制在很长一段时间内被认为是低气压电子加热的主要机制.

以上的基于 Hard Wall 模型的随机加热假设鞘层是一个质量无限大的边界, 并且在鞘层内部没有电子. 然而, 真实放电中, 在鞘层边缘, 电子密度迅速下降, 这样电子密度和电子温度 (总电子动能扣除定向运动的能量) 存在明显的梯度. 因此近几年, Schulze 等^[72,73] 提出, 鞘层边缘的电子密度和温度梯度的变化导致双极扩散场在鞘层扩张时大于鞘层塌缩时, 因此电子在鞘层扩张时吸收的功率 (正值) 比鞘层塌缩时损失的功率绝对值 (负值) 大, 最终造成低气压下的净电子功率吸收. 这种机制也被基于 PIC/MCC 模拟的玻尔兹曼分析法所验证^[74]. 因此, 气压加热 (也即无碰撞加热) 在近几年也被认为是低气压下电子加热的主要机制, 是随机加热的重要补充.

此外, 由于真实的 CCP 腔室通常有两个电极, 因此电子除了可以被单侧鞘层加热外, 还可以在两个鞘层之间反复运动, 并被持续加热. 具体的物理

图像为, 当电子被扩张的一侧鞘层加热后, 朝对面电极运动, 如果在到达对面鞘层时, 刚好此鞘层也处于扩张相位, 则电子再一次被加热. 这个过程反复进行, 直至电子能量足够高, 克服鞘层的势垒从而损失在电极上, 或者与中性气体碰撞, 造成激发或电离. 这种加热机制被称为反弹共振加热. 可以看出, 这种加热机制的存在对放电条件有一定要求, 即电子从一侧鞘层运动到另一侧鞘层的时间需要为半个射频周期或者半个周期的整数倍^[50].

欧姆加热及随机加热是 CCP 放电中基础的物理过程, 随着对 CCP 放电研究的深入, 研究者们对电子的加热机制也进行了更深入的解读^[75,76], 理解这些加热机制对于进一步研究和理解 CCP 放电具有重要意义.

3.2 几种典型的放电模式

根据电子加热机理和放电特性的不同, 容性耦合等离子体放电中具体命名了几种常见的放电模式. 其中, 自由电子与扩张的鞘层相互作用所产生的电子功率吸收被定义为 α -模式^[77]. 当放电中极板表面有二次电子发射时, 新发射的二次电子可以被鞘层中的电场加热到很高的能量, 进而与中性粒子发生电离碰撞. 这样, 由二次电子加热所主导的放电被定义为 γ -模式^[78], 其主要发生在高压、高放电电压的情况下. 在强电负性气体放电中, 研究者们还报道了 DA 模式^[46], 如图 5(c) 中, Liu 等^[79]给出了强电负性 CF_4 放电中电子密度的时空分布图像, 在这种情况下主等离子体区的电子密度非常低, 导致体区的导电性很低 (载流子少), 体区漂移电场很强. 此外, 电子密度在鞘层边缘位置形成峰值, 且电子密度在等离子体区一侧的梯度很高,

从而在该位置形成了一个很强的双极扩散场, 如图 5(b) 所示. 与电正性气体放电中鞘层边缘所形成的双极扩散场不同, 该电场加速电子向极板运动. 在强电负性气体 DA 模式放电中, 电子功率吸收主要发生在体区的漂移电场和鞘层边缘的双极扩散场中. 除 DA 加热模式之外, Liu 等^[49]报道了强电负性气体中的条纹模式 (STR 模式): 在一些放电条件下, 电子、离子密度呈梳状分布, 电场、电离速率等时空分布图像呈条纹状分布. 图 6 给出了 CF_4 放电中实验测量的电子碰撞激发速率以及 PIC/MCC 模拟中得到的电离速率的时空分布图像, 可以观察到清晰的条纹结构. 关于电负性气体中条纹的产生, 有两个条件是不可缺少的. 首先, 与 DA 模式类似, 等离子体区的电场起到很重要的作用, 这依赖于很低的电子密度和很高的电负性; 其次, 离子的等离子体频率要接近或者大于射频频率, 这样, 离子就能感应射频场从而产生振荡. 当同时满足两个条件时, 在外加射频电源的作用下, 正负离子会不停地向相反的方向来回振荡, 从而出现电荷分离并因此在等离子体内部产生一个电场, 电子可以在体区电场的作用下被加速, 当电子的能量达到电离阈值的时候就会发生电离. 如果在正负离子密度峰值的位置通过电离碰撞等产生的离子和通过复合反应等损失掉的离子达到平衡, 条纹就可以稳定存在了.

由于不同的放电模式依赖于不同的放电参数, 因此当外界放电参数, 例如气压、电压幅值和波形、腔室表面材料等发生变化时, 便会导致放电模式的转变. 如图 7 所示^[80], 在 PIC 模拟氧气放电中, 不考虑二次电子发射系数时, 电子吸收功率的时空分布图像中出现了显著的条纹结构, 电离主要

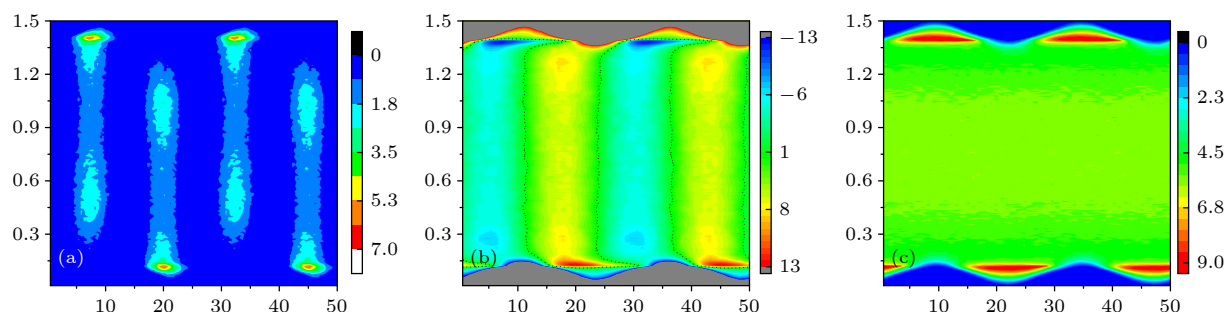


图 5 (a) 时空分布的电子碰撞电离图; (b) 电场图; (c) 电子密度图. 放电条件: 四氟化碳气体, $L = 1.5$ cm, $P = 90$ Pa, $f = 40$ MHz, 功率 20 W, 单频波^[79]

Fig. 5. Spatio-temporal plots of the ionization rate (a), electric field (b) and electron density (c). The discharge conditions are: CF_4 gas, $L = 1.5$ cm, $P = 90$ Pa, $f = 40$ MHz, single frequency voltage waveform with a power 20 W^[79].

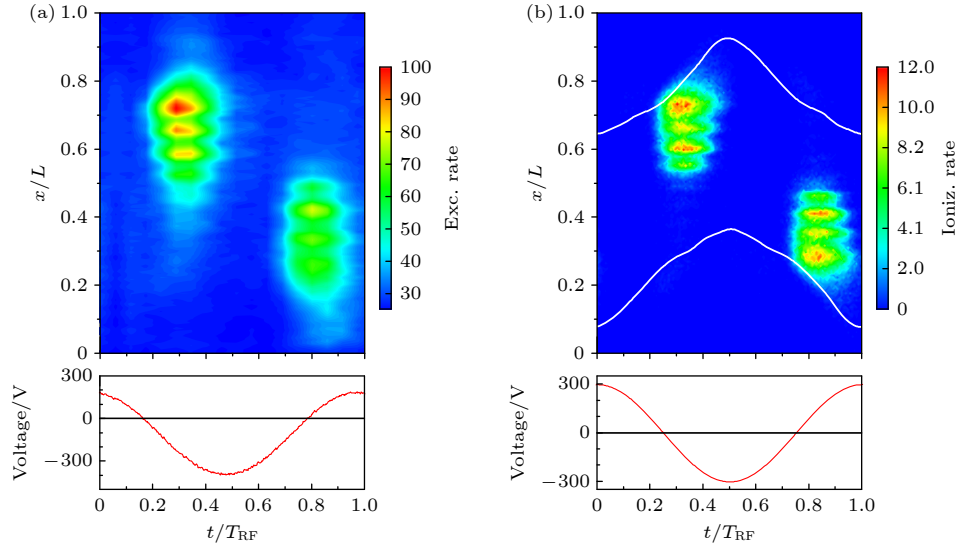


图 6 (a) CF_4 放电中, 实验测得电子碰撞激发速率的时空分布图; (b) PIC/MCC 模拟的电子碰撞电离速率时空分布图. 放电条件: $L = 1.5$ cm, $P = 100$ Pa, $f = 8$ MHz, $V_0 = 300$ V^[49]

Fig. 6. (a) Spatio-temporal plots of the excitation rate from experiment; (b) ionization rate from PIC/MCC simulations. The discharge conditions: CF_4 gas, $L = 1.5$ cm, $P = 100$ Pa, $f = 8$ MHz, $V_0 = 300$ V^[49].

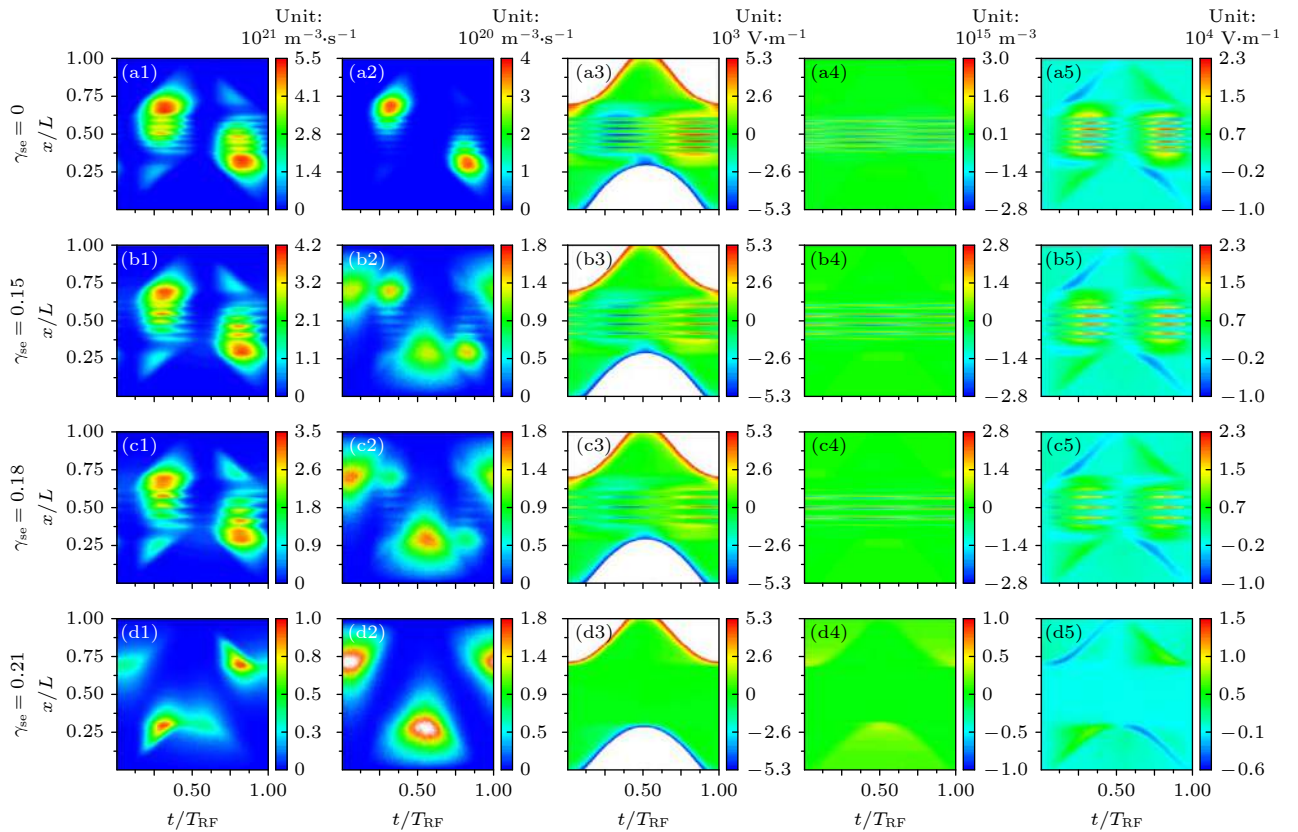


图 7 时空分布的电子碰撞解离速率图 (第一列); 电子碰撞电离速率图 (第二列); 电场图 (第三列); 净电荷密度图 (第四列) 和电子吸收功率图 (第五列); 放电条件: 氧气, $L = 3$ cm, $P = 40$ Pa, $f = 6$ MHz, $V_0 = 200$ V^[80]

Fig. 7. Spatio-temporal plots of the dissociation rate (first column), ionization rate (second column), electric field (third column), charge density (fourth column), and electron power absorption rate (fifth column). The discharge conditions: oxygen gas, $L = 3$ cm, $P = 40$ Pa, $f = 6$ MHz, $V_0 = 200$ V^[80].

发生在等离子体区, 此时的放电为 STR 模式. 随着极板表面离子诱导二次电子发射系数的升高, 条

纹间距逐渐增大. 在电离率的图像中, 除了体区条纹状的结构外, 鞘层内由于二次电子所造成的电离

也变得非常显著. 当二次电子发射系数为 0.21 时, 等离子体区的条纹结构消失, 电离主要发生在鞘层内, 此时的放电模式为 γ -模式. 因此在该放电条件下, 增大腔室表面的二次电子发射系数可以导致电子加热由条纹模式向 γ -模式转变. 其他放电条件的改变也会诱导放电模式的变化.

电子在 CCP 放电中的加热过程及不同的放电模式会直接影响带电粒子在基片表面的通量能量分布、中性成分的产生等等离子体工艺中最关心的物理参数. 因此, 正确理解并深入研究上述常见放电模式及其随放电条件的变化, 以及不同放电模式下等离子体的参数特性能够帮助我们更好地调控放电状态, 进而提高工艺效率和效果.

3.3 串联共振现象和反转电场

除了上述电子加热模式之外, CCP 放电中还有一些常见的现象会对电子加热过程产生重要影响, 例如串联共振现象以及鞘层塌缩位置出现的电场反转等. 其中, 串联共振现象是等离子体区与鞘层之间的一种随时间变化的非线性相互作用. Czarnetzki 等 [33] 运用等效回路模型对串联共振现象进行了研究, 他们发现, 在非对称的放电 (包括几何非对称、电非对称等) 中, 鞘层中电压和电荷呈非线性关系, 这是激励起串联共振的主要原因, 运用等效回路模型, 串联共振的角频率可以被给出: $\omega_{\text{psr}} = \omega_{\text{pe}} \sqrt{s/l}$, l 为等离子体区长度, s 为鞘层厚度. 因此, 改变放电中的这些参数, 等离子体串联共振频率便会随之发生变化. 此外, 串联共振只会在较低的气压下被激励起来; 在高气压下, 剧烈的碰撞会使得串联共振很快衰减消失, 其衰减的特征时间正比于 $2/v_{\text{en}}$, v_{en} 是电子和中性粒子的有效碰撞频率 [35].

串联共振现象最早是在几何非对称放电中被发现并研究的, 在电非对称效应被提出之后, 串联共振现象在几何对称而电非对称放电中也被发现, 研究者对此做了大量的研究 [81–83]. 近些年来, 波鸿鲁尔大学等的一些学者通过 PIC/MCC 模拟对串联共振现象的动力学过程进行了研究 [36,51,84,85], 他们发现在鞘层快速扩张的过程中, 最接近鞘层位置的电子会被迅速加速跑向等离子体区, 从而使鞘层边缘附近出现净余正电荷并产生了局域的电场. 在该电场的作用下, 附近的冷电子会被加速聚集到鞘层附近, 而鞘层的继续扩张会使得该部分电子再次获得很高的能量并打向等离子体区. 因此, 串联共振的发生会诱导鞘层扩张过程中出现多束高能电子束, 这些高能电子可以传播到等离子体区并造成大量的电离, 从而使等离子体密度得到很大提升 [51,86]. 例如在对高斯波驱动等离子体放电的研究过程中, 由于放电中很强的电非对称性, 功率电极一侧出现了很厚的鞘层并且鞘层扩张速度非常快, 鞘层扩张过程中会激励起很强的串联共振. 如图 8(a) 和图 8(b) 分别给出了放电中心位置的电流密度和功率电极一侧的鞘层电压降在一个周期内随时间演化的图像, 电流密度和鞘层电压降均出现了剧烈的振荡. 通过对鞘层电压降进行傅里叶分析 (图 8(c)), 可以得到串联共振频率, 即大概为驱动电源频率的 34 倍. 图 9 给出了电场、电子吸收功率以及电离速率的时空分布图像. 在鞘层扩张的过程中, 鞘层边缘激励起了很强的振荡, 该振荡使鞘层边缘的电子被迅速加速, 从而产生了多束高能电子. 由电离速率的图像 (图 9(c)) 可以看到, 被加速的电子可以传播到等离子体区并与中性粒子发生很强的电离碰撞反应, 进而影响等离子体密度.

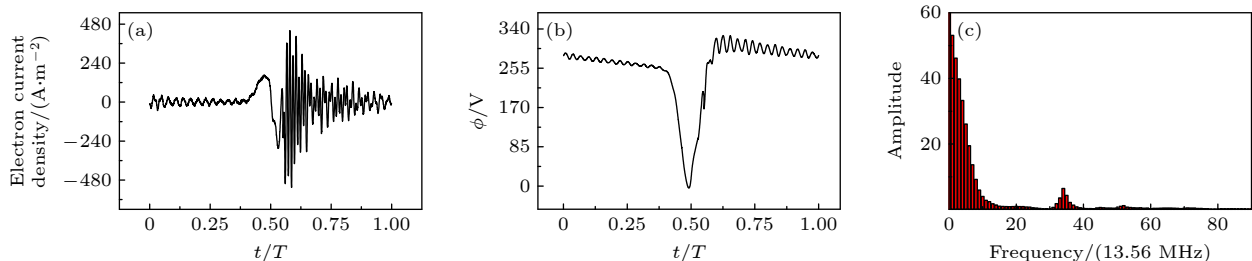


图 8 (a) 放电中心位置的电流密度图; (b) 功率源极板鞘层电压图; (c) 鞘层电压的傅里叶分析图. 放电条件: 氩气, $L = 2$ cm, $P = 20$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $\Delta\tau = 6$ ns, $V_0 = 400$ V, 高斯波形

Fig. 8. (a) Current density at the discharge center; (b) voltage drop of the sheath at the powered electrode; (c) the Fourier spectrum of the sheath voltage at the powered electrode. Discharge conditions: Ar gas, $L = 2$ cm, $P = 20$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $\Delta\tau = 6$ ns, $V_0 = 400$ V, Gaussian waveform.

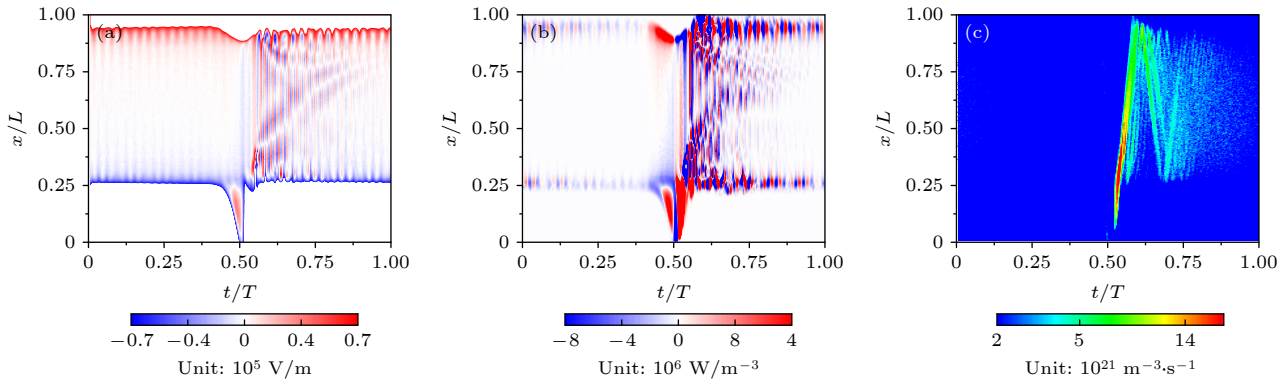


图9 时空分布的(a)电场图、(b)电子吸收功率图、(c)电子碰撞激发率图. 放电条件: $L = 2$ cm, $P = 20$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $\Delta\tau = 6$ ns, $V_0 = 400$ V, 高斯波形

Fig. 9. Spatio-temporal plots of electric field (a), electron power absorption (b), and ionization rate (c). Discharge conditions: Argon gas, $L = 2$ cm, $P = 20$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $\Delta\tau = 6$ ns, $V_0 = 400$ V, Gaussian waveform.

在容性耦合等离子体放电中, 等离子体区的电势一般要高于极板电势, 但是在某些放电条件下, 由于电子向极板的运动被限制, 电子通过扩散很难与极板上时间平均的正离子通量平衡, 因此在鞘层塌缩的时刻会在鞘层附近产生一个反转电场, 使得极板的电势高于体区电势, 从而加速电子打向极板, 保证时间平均的正负电荷平衡. 电子向极板的运动被限制在低气压下主要是由于电子的惯性造成的, 即多数电子很难跟随鞘层的塌缩打到极板上, 因而在很短的鞘层塌缩间隙, 电子通量很小. 在高气压下, 这种现象主要是由于剧烈的碰撞造成的^[87].

在近期对真实的能量依赖的二次电子发射的研究中, 研究者发现极板上大量的二次电子发射同样会造成反转电场的产生^[3,39,88,89], 这主要是因为极板表面的二次电子实际上减小了电子向极板方向的通量. 由于在一个射频周期的绝大多数时间内, 鞘层电势都相对较高, 电子无法克服鞘层电势流向极板, 因此只有在鞘层塌缩的时刻, 通过反转电场的作用使得更多的电子加速打到极板上, 才能使极板上的正负电荷在一个周期内达到平衡.

近些年对磁化容性耦合等离子体放电的研究发现, 当在放电中出现一个外加的平行于极板的均匀磁场时, 由于电子的运动被磁场所约束, 电子流向极板的运动被限制, 这也造成在鞘层塌缩时出现一个很强的反转电场. 该反转电场可以很大程度上影响放电特性, 在 Kushner^[90] 以及 Sharma 等^[91] 的研究中, 该反转电场被发现可以诱导放电的非对称性. 近期在对容性耦合氧气放电的研究中, 运用玻尔兹曼分析的方法^[73,75,76] 对磁化容性耦合等离子体中反转电场产生的原因进行了研究, 即总的电

场可以分解为惯性项、气压梯度项、欧姆碰撞项以及磁场导致的洛伦兹力项. 图 10 分别给出了没有外界磁场和外加 200 G ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) 平行于极板的均匀电场时, 靠近接地电极一侧的轴向电场在鞘层塌缩时刻的分布情况^[15]. 图 10 中也分别给出了 PIC 模拟结果和玻尔兹曼解析模型的结果. 在无磁场条件下, 电场为正值, 没有反转电场出现, 而在磁场等于 200 G 时, 出现了很强的负的反转电场. 通过对比解析模型给出的各项电场大小可以看出, 只有磁场项为负值, 因此该反转电场主要是由磁场导致的. 实际上, 由于磁场对电子的束缚, 为了满足极板上正负电荷的平衡, 鞘层塌缩位置便会出现一个反转电场, 一旦反转电场产生, 由于 $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 方向的漂移运动, 该方向的电子速度 v_z 会增大, 而由玻尔兹曼公式 (动量平衡方程) 推导得到的磁场项为 $E_B = v_z B_y$, 其中 B_y 为 y 方向磁场的大小. 因此, v_z 的增大将进一步增强反转电场, 直至在一个射频周期内极板上的正负电荷达到平衡.

串联共振及反转电场等现象不仅会影响电子加热过程, 还会直接造成等离子体密度、极板上的粒子通量、打到基片上的带电粒子能量以及化学反应过程等的变化. 通过控制外部放电参数来调控串联共振和电场反转的产生可以帮助提高等离子体参数. 例如, 在高纵宽比的刻蚀中, 离子的表面充电效应会极大地限制刻蚀的效果和可持续刻蚀的时间. 波鸿鲁尔大学的一些研究者们提出了利用反转电场加速电子, 从而使高能电子打到刻蚀槽底部中和过剩的正电荷的方法^[3,92]. 该方法也被模拟证实可以有效改善刻蚀效果^[93,94].

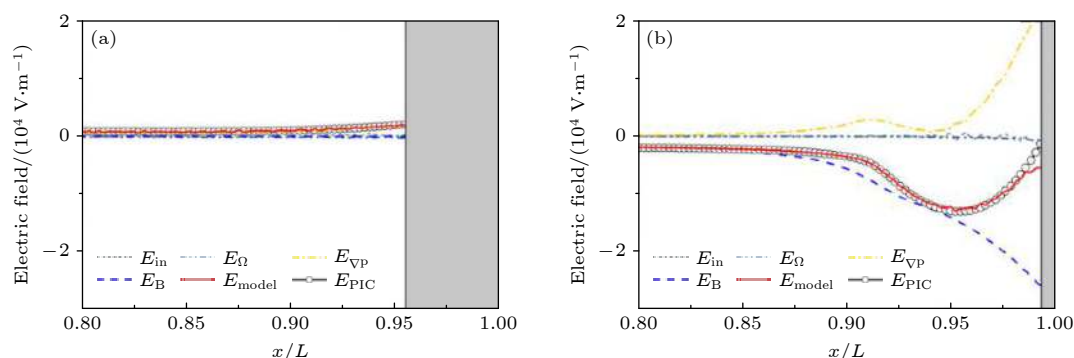


图 10 PIC/MCC 及玻尔兹曼分析模型给出的 $t/T_{\text{RF}} = 0.5$ 时, 磁场为 0 G (a) 和 200 G (b) 时接地极板附近电场的空间分布图. 放电条件: 氧气, $L = 2.5$ cm, $P = 100$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 300$ V^[15]

Fig. 10. Spatial distribution of the electric field near the grounded electrode from the PIC/MCC simulation and Boltzmann term analysis model at the time $t/T_{\text{RF}} = 0.5$ at $B = 0$ G (a) and $B = 200$ G (b). Discharge conditions: oxygen gas, $L = 2.5$ cm, $P = 100$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 300$ V^[15].

3.4 电磁效应

CCP 放电中, 串联共振和反转电场等现象都是基于空间电荷场, 即静电场下的电子动力学过程. 当驱动频率高于 13.56 MHz 时, 如 60—100 MHz, 等离子体中传播的电磁波波长与等离子体腔室半径可以比较, 因此电磁效应如驻波效应、趋肤效应^[95,96]等凸显, 导致等离子体密度在径向上变得极其不均匀, 最终影响刻蚀工艺的质量^[95,97–101].

柱形容性耦合等离子体中, 电磁波主要在鞘层中沿径向传播, 并且其电场和磁场是两种电磁场的叠加, 分别以轴向中心对称和反对称, 即对称模式和反对称的电磁波^[56,102,103]. 这两种电磁波的波数都与鞘层厚度有关^[97,103], 因此通过调节等效的鞘层厚度可以调控电磁波在等离子体中的波长, 比如设计特定形状的电极^[104–106]、在驱动电极上加介质层等^[107]. 此外, 鞘层厚度也可以通过低频的电压波形来控制, 因此在甚高频的容性耦合等离子体电源上引入一个低频源, 可以抑制驻波效应^[35,108].

近几年, 实验上发现驱动频率为 60 MHz 时, 放电中心的电子密度也可以远高于放电边缘密度. 基频对应的电磁波波长远大于腔室半径, 因此对应的驻波效应并不显著. 传输线模型和基于磁探针的实验诊断发现放电腔室中存在着非线性谐波, 并且这种非线性谐波由等离子体和鞘层相互作用的串联共振激励^[56,109,110]. 谐波对应的波长小于腔室半径, 并使得电子沉积功率在放电中心位置远大于放电边缘位置, 最终使得等离子体密度更不均匀.

目前, 研究者们对于放电中电磁效应的控制还在进行不断地探索, 以期实现更好的等离子体均匀性. 由于相关的模拟需要至少二维的电磁模型, 相

对较难实现, 因此开发更先进的代码来开展相关的研究是非常必要的.

4 CCP 放电中等离子体参数调控

4.1 裁剪波放电

如引言中所介绍的, 不同等离子体工艺中往往对离子轰击极板的能量和通量有不同的要求. 刻蚀工艺中离子轰击能量一般要达到成百上千电子伏特, 而沉积工艺中一般要求极板上的能量为几十电子伏特, 但是它们都要求较高的离子通量以提高表面处理效率. 因此, 在实际工艺中, 往往需要通过调节外部放电条件来控制等离子体参数. 在单频放电中, 可以采用提高电压幅值和频率的方法提升离子通量和等离子体密度, 然而, 这种方法通常也会导致离子轰击能量的升高, 并且在高频下, 电磁效应变得非常显著, 等离子体均匀性迅速降低^[111,112]. 为了更好地控制离子通量和能量, 研究者们提出了用双频电源驱动 CCP 放电的方法: 运用较低的频率来控制等离子体能量, 较高的频率控制离子通量. 这种方法取得了一定的效果, 然而一些研究表明, 由于电子的加热过程和随时间演化的电离动力学过程在双频下无法完全解耦, 在很多情况下双频放电无法达到理想的对离子通量和能量的独立控制^[113,114].

在 2008 年, Heil 等^[115]突破性地提出了运用电非对称效应 (electrical asymmetry effect, EAE) 调控离子能量和通量的方法, 获得了广泛的关注并在近些年来一直是 CCP 放电的研究热点. 最早期的关于 EAE 的研究一般采用一个基频波和其二次

谐波叠加的波形驱动放电, 通过调节两个波形之间的相位角, 可以很好地控制放电中的自偏压. 如图 11 所示, Schüngel 等 [116] 通过实验, PIC 模拟以及解析模型的方法给出了归一化的自偏压随着相位角的变化情况. 从图 11 可以看到, 在 0 到 90° 的范围内, 自偏压随着相位角呈线性变化. 自偏压的变化会直接影响鞘层的电压降进而影响轰击到极板上的离子能量. 图 12 给出了氩气放电中一侧极板上离子能量分布图像随相位角的变化 (103 mTorr) [117], 改变相位角可以使离子最大轰击能量提升接近 3 倍. 而极板上的离子通量随着相位角的变化在 103 mTorr 下只有 12% 的浮动, 在 30 mTorr 下只有 5% 的浮动 (如图 13 所示 [117]).

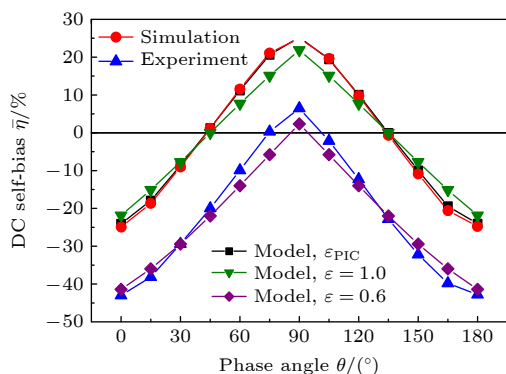


图 11 模拟、实验及模型给出的归一化的直流自偏压随相位角的变化图. 放电条件: $L = 2.5$ cm, $P = 10$ Pa, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 150$ V [116].

Fig. 11. Normalized DC self-bias as a function of the phase angle from experiments, simulations and models. Discharge conditions: $L = 2.5$ cm, $P = 10$ Pa, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 150$ V [116].

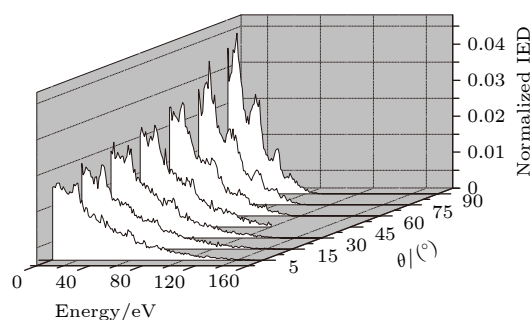


图 12 不同相位角下, 功率极板上的氩离子能量分布. 放电条件: $L = 2.5$ cm, $P = 103$ mTorr, $f_1 = 13.56$ MHz, $f_2 = 27.12$ MHz, $V_0 = 150$ V [117].

Fig. 12. Ion energy distribution at the powered electrode as a function of the phase angle. Discharge conditions: $L = 2.5$ cm, $P = 103$ mTorr, $f_1 = 13.56$ MHz, $f_2 = 27.12$ MHz, $V_0 = 150$ V [117].

因此这种 EAE 的波形可以很好地实现对离子通量和能量的独立控制 [116].

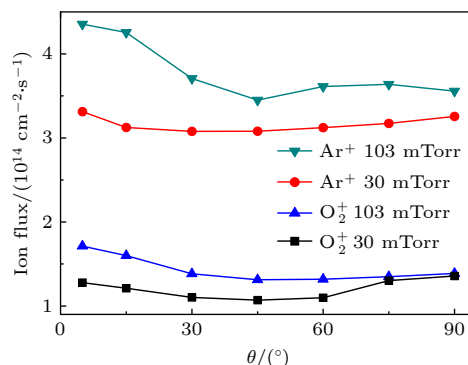


图 13 在 103 和 30 mTorr 下, 不同相位角下氩气及氧气放电中功率极板上的离子通量. 放电条件: $L = 2.5$ cm, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 150$ V [117].

Fig. 13. Ion flux at the powered electrode as a function of the phase angle in argon and oxygen discharge at 103 and 30 mTorr. Other discharge conditions: $L = 2.5$ cm, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 150$ V [117].

在后期关于电非对称效应的研究中, 研究者们提出了更多种类的裁剪波形驱动 CCP 放电的方法, 即运用多个谐波叠加产生的波形驱动放电. 原则上, 任何一种波形都可以通过多次谐波叠加的方式获得. 而关于裁剪波形的应用也不再局限于实现对离子通量和能量的控制. 在这些研究中, 电非对称效应普遍被认为可以分为两个种类: 一类是由于驱动电源的正负幅值不同而造成的非对称效应, 即幅值非对称效应, 常见的此类波形有峰波和谷波 [118]; 另一类是由于波形的上升沿和下降沿的斜率不同造成的非对称效应, 即斜率非对称效应, 常见的波形为锯齿波 [119,120].

近些年来, 一些研究者将关注点放在了运用裁剪波形驱动放电控制电子动力学过程 [5,83,116,121]. 例如通过波形调节放电的对称性, 可以控制串联共振效应的产生, 进而影响鞘层扩张过程中的电子功率吸收以及高能电子束的产生 [86]. 此外, 研究发现运用多频、高电压幅值的峰波和谷波驱动放电, 会在—侧极板附近产生很厚的鞘层, 鞘层塌缩时间很短, 因此电子无法通过扩散充分地轰击到极板上. 这会导致在鞘层塌缩的时候出现一个很强的反转电场, 该反转电场可以加速电子轰击到极板上从而使时间平均的正负电荷通量达到平衡. 相关的研究表明, 在反转电场的作用下, 电子轰击到极板上的能量会得到明显的提升. 在高纵横比刻蚀中这些高

能电子可以中和刻蚀槽底部过剩的正电荷从而避免旁刻等现象^[3].

随着对裁剪波形驱动 CCP 放电研究的深入, 裁剪波的更多优势也逐渐被报道, 例如 Schüngel 等^[122] 和 Zhang 等^[123] 报道了裁剪波形对 CCP 放电均匀性的改善. 图 14 给出了运用 8 次谐波叠加的波形驱动氢气放电时, 电子密度的空间分布随着基频波相位角的变化. 当相位角为 0 时, 电子密度呈边缘高中间低的分布. 逐渐提高相位角, 放电中心位置的等离子体密度有所提升, 当相位角为 π 时, 等离子体密度呈现较均匀的分布.

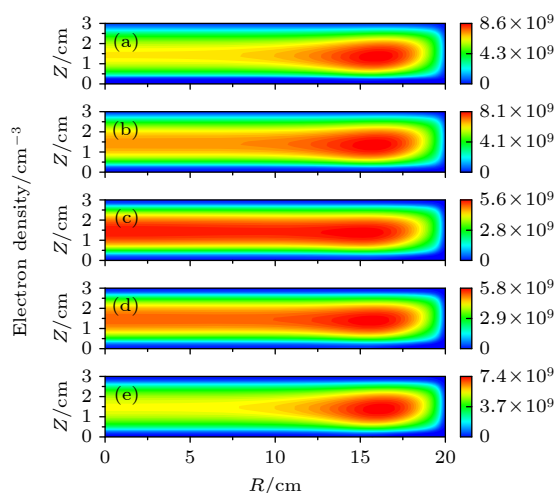


图 14 随相位角的变化, 电子密度空间分布图. 放电条件: $P = 200$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 100$ V, 两个半径为 15 cm 的平行板电极, 电极间隙为 3 cm, 电极和侧壁之间的距离为 5 cm^[123]

Fig. 14. Spatial distributions of the electron density at different phase angles. Discharge conditions: $P = 200$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 100$ V; the discharge is two plane and parallel electrodes with radii of 15 cm; the electrode gap is 3 cm, and the distance between electrodes and side-walls is 5 cm^[123].

总之, 近些年的大量研究都表明利用裁剪波形驱动 CCP 放电, 可以很好地实现对极板上带电粒子的通量能量分布、放电均匀性的控制. 此外, 一些研究还表明裁剪波形可以调控放电中中性成分的密度^[124]. 除了单纯的裁剪波导致的电非对称效应, 电非对称效应与几何非对称效应^[125–127] 以及磁非对称效应的耦合等^[14,16,128] 均逐渐被提出及研究, 开展并深入相关的研究能够为加深对 CCP 放电过程的理解以及更好地实现对实际工艺中等离子体参数的控制提供很大的帮助.

4.2 真实二次电子发射

等离子体与表面的相互作用一直是 CCP 放电中的重要研究课题^[4,129–132], 通过选取合适的放电条件和参数, 通过刻蚀和沉积等可以很好地改变材料表面的形貌. 同时, 材料表面的粗糙程度及温度等特性也会对放电本身的等离子体参数产生影响, 并进一步影响工艺过程. 因此, 很好地理解等离子体与材料表面的相互作用过程对实现等离子体参数的调控有重大意义. 在等离子体与表面的相互作用中, 一个很重要的过程就是材料表面的二次电子发射效应. 在较高的放电电压下, 鞘层内的正离子可以被鞘层电场加速并以很高的能量轰击到极板表面, 这些高能离子会诱导大量的二次电子发射 (γ -电子). 在早期对二次电子发射的研究中, 由于缺乏较实际的二次电子发射系数的数据, 在模拟中通常将二次电子发射系数设为一个常数. 尽管如此, 早期的研究中已经证实了二次电子对放电特性的重要影响. 例如, 相关研究表明, 当在放电中考虑一个较高的 γ -系数时, 放电被 γ -模式所主导, 即电子的功率吸收主要由鞘层内的二次电子实现^[77,80]. 对应的 γ -模式主要在高气压高电压的放电条件下发生. 在双频放电中, 二次电子被发现可以很大程度上影响对离子通量和能量的独立控制^[5,133]. 一些研究还表明, 如果两个极板采用不同的材料, 由于其二次电子发射系数不同, 放电中会产生自偏压, 即放电的对称性被破坏^[4,131]. 除了离子诱导的二次电子发射, 高能中性粒子、亚稳态原子以及一些光子等也会导致材料表面发射二次电子^[134,135].

在近几年关于等离子体与材料表面相互作用的研究中, 研究者们发现材料本身的特性会很大程度上影响离子诱导二次电子发射过程, 同时离子入射的能量不同也会导致二次电子发射系数的不同^[136]. Daksha 等^[137] 通过将研究真实的表面二次电子发射过程的模型的结果与假设 γ -系数为常数得出的结果进行对比发现, 忽略能量和表面材料依赖的二次电子发射模型在很多放电条件下会给出不准确的结果.

由于这些离子诱导的二次电子很多都在鞘层扩张的过程中从极板表面发射出来, 因此这些二次电子可以在鞘层中被加速到很高的能量并注入等离子体区. 在低气压下, 这些二次电子可以几乎

无碰撞的穿越等离子区, 以很高的能量轰击到对面的极板上并造成大量的电子诱导二次电子发射. δ -电子的发射系数与极板表面材料、电子入射能量和角度有很大关系. 近些年来, 研究者们对真实的电子诱导二次电子发射以及电子在材料表面的弹性和非弹性反射过程进行了研究^[3,15,134,138], 他们发现, 考虑真实的电子诱导二次电子发射过程得到的结果与简单模型给出的电子加热机制和电离动力学等的模拟结果差别很大. 在低气压和高电压的放电条件下, 这些 δ -电子对放电中电离碰撞的贡献可以达到将近 50%. 在对 δ -电子的研究中, Sun 等^[138] 对比了极板表面均采用 Cu 材料以及接地电极为 Cu 材料、功率电极为 SiO₂ 材料的两种情况. 图 15 给出了不同电源电压下这两种情况的离子密度峰值及其比值, 由于 SiO₂ 表面的 δ -电子发射系数要高于 Cu 表面的二次电子发射系数, 因此在第二种情况下功率电极一侧发射了更多的 δ -电子, 这些 δ -电子注射到等离子体区会发生大量的电离, 因此使得等离子体密度得到很大的提升.

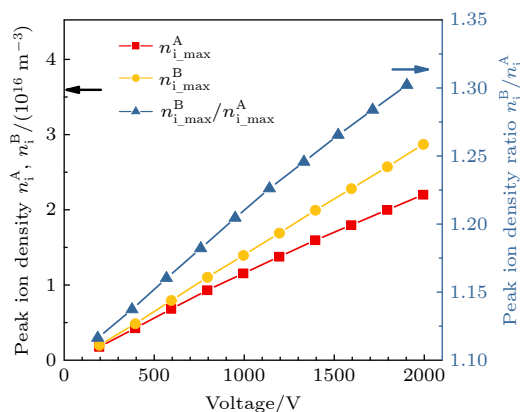


图 15 不同电压下, A 和 B 两种情况下离子密度峰值及其比值, 其中情况 A 为两个极板材料都是铜; 情况 B 为功率电极材料为二氧化硅, 接地电极材料为铜; 放电条件: 氩气, $L = 4.0$ cm, $P = 2.0$ Pa, $f = 13.56$ MHz^[138]

Fig. 15. Peak electron density in case A and case B and the peak density ratio as a function of the driving voltage amplitude. In case A, the surface material is Cu for both the powered and grounded electrode. In case B, the powered electrode is made of SiO₂, while the grounded electrode is made of Cu. Discharge conditions: Argon gas, $L = 4$ cm, $P = 2.0$ Pa, $f = 13.56$ MHz^[138].

在近期的一些关于二次电子发射的研究中, 研究者们结合了真实的材料和能量依赖的 γ -电子发射过程及表面材料、能量和角度依赖的 δ -电子发射过程^[3,139]. 相关的研究表明, 在高电压低气压的放

电条件下 (刻蚀工艺要求的放电条件) γ -电子对电离的直接贡献不大, 但是却能很大程度上影响 δ -电子的发射过程, 进而间接地对电离过程以及等离子体密度等产生重要影响. 以上的研究表明, 在对容性耦合等离子体放电的模拟研究中, 应尽可能考虑较真实的二次电子发射过程, 以给出相对可靠的结果. 此外, 通过改变表面材料来控制二次电子发射过程也为工艺上提供了一种调控等离子体参数的有效方法.

4.3 磁化容性耦合等离子体

研究发现, 在 CCP 源中加入磁场可以很好地改善等离子体参数. 例如, 磁化 CCP 最显著的优势是可以很大程度上提高等离子体密度^[16,128]. 磁化放电中等离子体密度升高的主要原因有以下几个方面: 1) 由于磁场的束缚, 电子在被鞘层加速后会在等离子体区发生更充分的碰撞, 因而在极板上的能量损失大幅度地降低; 2) 由于作回旋运动, 电子被扩张的鞘层加速远离鞘层之后, 又在洛伦兹力的作用下回到鞘层附近, 因此电子与鞘层相互作用的时间增长, 从而使电子的吸收功率大幅度地增加; 3) 当放电中存在磁场时, 极板附近会在鞘层塌缩时出现一个反转电场, 该反转电场会很大程度上增强电子吸收功率, 从而使放电过程中发生更多的电离.

近些年来, 磁非对称效应渐成为新的研究热点^[14,16,128], 当在放电中加入平行于极板的非均匀磁场时, 在磁场较强的位置由于电子被磁场的束缚会产生一个局域的等离子体密度峰值, 而在其他磁场较弱的位置, 磁场对电子动力学过程影响很小, 因此放电中会产生轴向不对称性. 通过改变磁场的大小, 可以调节放电中自偏压的大小, 进而实现对轰击到极板上的离子能量的调控. 除了非均匀的磁场外, 研究者们报道了均匀的平行于极板的磁场所诱导的非对称效应: 在该放电模式下, 一侧极板附近鞘层塌缩的反转电场会使得局域的电离速率增强, 从而使等离子体密度图像变得不对称^[90,91]. Oberberg 等^[140] 在实验上对磁化氩气 CCP 的研究发现, 调节磁场来调控放电的对称性可以实现对放电中串联共振现象的控制.

在近期对磁化电负性氧气放电的研究中, 发现当放电中加入均匀的平行于极板的磁场时, 虽然增加磁场的大小可以使电子和正离子的密度升高, 但

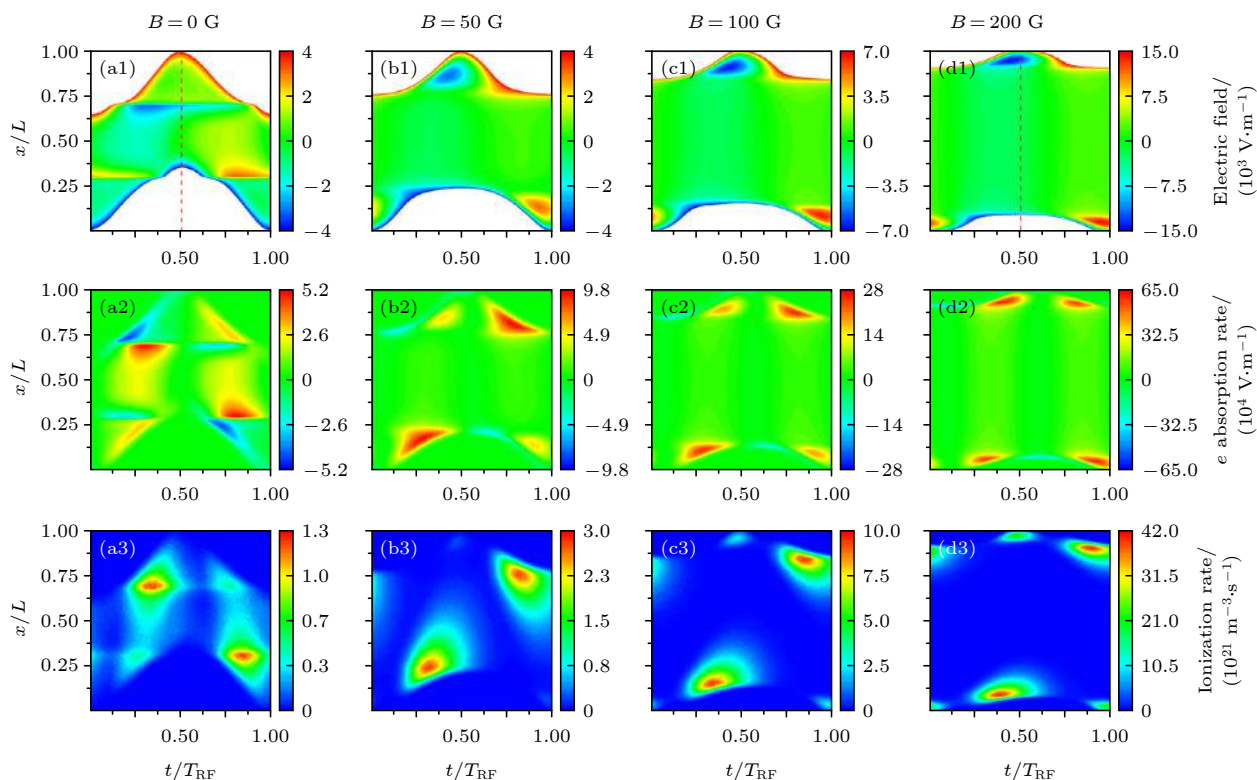


图 16 时空分布的电场图 (第一行)、电子功率吸收率图 (第二行) 和电离速率图 (第三行); 在磁场 $B = 0$ G (第一列)、 $B = 50$ G (第二列)、 $B = 100$ G (第三列) 和 $B = 200$ G (第四列) 下的时空分布图. 放电条件: 氧气, $L = 2.5$ cm, $P = 100$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 300$ V^[15]

Fig. 16. Spatio-temporal plots of the electric field (first row), electron power absorption rate (second row), and ionization rate (third row) at $B = 0, 50, 100, 200$ G. Discharge conditions: oxygen gas, $L = 2.5$ cm, $P = 100$ mTorr, $f = 13.56$ MHz, $V_0 = 300$ V^[15].

是时空平均的 O 离子密度几乎不随磁场发生变化^[15]. 这与电负性气体放电中复杂的化学反应过程有关: 随着磁场的增加, 负离子的产生源项和损失源项均增大, 最终导致负离子的密度几乎不发生变化. 除此之外, 磁场的存在还会对电子的动力学过程产生重要影响. 图 16 给出了不同磁场大小下, 电场、电子吸收功率以及电离速率的时空分布^[15]. 从图 16 可以看到, 没有磁场时, 由于电子密度很低, 等离子体区出现了很强的漂移电场, 鞘层边缘由于很大的电子密度梯度而产生了较强的双极扩散场. 电子在漂移电场和双极扩散场中加热, 因此, 体区的电离速率很高, 此时放电被 DA 模式主导. 当磁场增加到 50 G 时, 等离子体区的电子密度升高, 漂移扩散场变得很弱, 而磁场的出现会使得电子与扩张的鞘层相互作用时间增长. 在这种情况下, 电子功率吸收和电离主要发生在扩张的鞘层附近, 此时的放电为 α -模式. 除此之外, 在鞘层塌缩的时刻出现了反转电场. 当进一步增大磁场时, 鞘层扩张位置的电子吸收功率和电离率进一步升高. 反转电场的强度增大, 并且对电子的功率吸收和电

离率做出很大贡献.

以上介绍的关于磁化 CCP 的研究展示了磁控 CCP 的很多可能性, 然而关于磁化等离子体放电的研究还不够全面, 对不同放电参数下磁化等离子体特性的理解还不够深入. 因此, 进行更多的更接近真实放电的磁化 CCP 放电的研究是非常必要的, 这依赖于多维的模拟和实验研究的开展.

5 结 论

本文围绕着容性耦合等离子体放电, 结合近些年一些前沿研究, 主要介绍了 CCP 放电的研究方法、放电中的电子加热机制、一些常见的影响电子加热的现象, 以及常见的通过调节外部放电参数改变等离子体放电特性的方法.

CCP 放电的电子加热主要有欧姆加热与随机加热两种. 当放电中电子功率吸收主要发生在扩张的鞘层附近时, 放电为 α -模式; 当腔室表面的二次电子发射在放电中发挥重要作用时, 即二次电子在鞘层中的加热为功率吸收的主要来源, 放电为 γ -模

式;在强电负性放电中,DA模式一般起到主导作用,在这种情况下,等离子体区的电子密度非常低,电子主要在体区的漂移电场及鞘层边缘位置的双极扩散场中加热,电离主要发生在等离子体区和塌缩鞘层的边缘;除此之外,在一些放电条件下,强电负性放电中的带电粒子密度、电场、电离速率等呈条纹状分布,即条纹模式,该模式下电子主要在体区的条纹电场中被加热.除了常见的加热模式外,CCP放电中的串联共振、反转电场等现象也会影响电子功率吸收.最后,在静电研究的基础上,介绍了甚高频CCP中的电磁效应.

对于CCP放电中等离子体参数的控制主要由气体、腔室和源几个方面展开.本文着重介绍了几种比较重要的影响等离子体参数的外部条件,包括裁剪波形放电、材料表面的二次电子发射效应以及磁化CCP.裁剪波形放电可以很好地实现对极板表面离子通量和能量的独立控制,可以控制电子加热动力学过程以及电子的能量分布,还可以调控放电中所生成的中性成分密度等.除此之外,讨论了材料和能量依赖的离子诱导二次电子及电子诱导二次电子发射过程在放电中发挥的作用,在低气压高电压的放电条件下, δ -电子与中性成分的电离可以对放电贡献很大,而 γ -电子可以很大程度上影响 δ -电子的发射过程.因此在模型中考虑真实的二次电子发射过程是非常必要的.在对磁化CCP放电的研究中,研究者们通过模拟和实验等方法探究了外加磁场对等离子体密度、带电粒子能量分布和电子加热动力学过程的影响以及由磁场导致的放电非对称性.这些研究表明外界磁场可以作为一个很好的手段来调控等离子体参数,达到更好的工艺效果.

本文的讨论涉及到了容性耦合放电的一些主要内容,但是CCP放电的研究还在继续深入,各种不同的外部参数下等离子体放电的特性和一些新的现象还需要研究者们进行深层次的探索.希望本文的内容能够帮助大家对CCP放电有一个整体的清晰的把握并对CCP放电的研究有所启发.

参考文献

- [1] Lieberman M A, Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharge for Materials Processing* (New York: Wiley-Interscience) pp1–5
- [2] Chabert P, Braithwaite N 2011 *Physics of Radio-Frequency Plasmas* (New York: Cambridge University Press)
- [3] Hartmann P, Wang L, Nösges K, Berger B, Wilczek S, Brinkmann R P, Mussenbrock T, Juhasz Z, Donkó Z, Derzsi A, Lee E, Schulze J 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 075014
- [4] Korolov I, Derzsi A, Donkó Z, Schulze J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 064102
- [5] Schulze J, Schüngel E, Donkó Z, Czarnetzki U 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 015017
- [6] Lafleur T, Booth J P 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 395203
- [7] Lafleur T, Delattre P A, Johnson E V, Booth J P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 124104
- [8] Bruneau B, Lafleur T, Booth J P, Johnson E 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 025006
- [9] Donkó Z, Derzsi A, Vass M, Schulze J, Schuengel E, Hamaguchi S 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 104008
- [10] Turner M M, Hutchinson D, Doyle R A, et al. 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2069
- [11] Vasenkov A V 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 834
- [12] Zheng B, Y Fu, Wang K, et al. 2021 *Plasma Sources Sci. Technol.* DOI: 10.1088/1361-6595/abe9f9
- [13] Stefan R, Nikita B, Marcel R, et al. 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 094001
- [14] Oberberg M, Berger B, Buschheuer M, Engel D, Wölfel C, Eremin D, Lunze J, Brinkmann R P, Awakowicz P, Schulze J 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 075013
- [15] Wang L, Wen D Q, Hartmann P, Donkó Z, Derzsi A, Wang X F, Song Y H, Wang Y N, Schulze J 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 105004
- [16] Yang S, Innocenti M E, Zhang Y, Yi L, Jiang W 2017 *J. Vac. Sci. Technol., A* **35** 061311
- [17] Zhang Q Z, Wang Y N, Bogaerts A 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 3048
- [18] Wen D Q, Kawamura E, Lieberman M A, et al. 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 495201
- [19] Wang L, Peter H, Donko Z, Song Y H, et al. 2021 *Plasma Sources Sci. Technol.* DOI: 10.1088/1361-6595/abf206
- [20] Brandt S W, Berger B, Donko Z, et al. 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 095021
- [21] Song S H, Kushner M J 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 055028
- [22] Derzsi A, Lafleur T, Booth J P, et al. 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 015004
- [23] Franek J, Brandt S, Berger B, Liese M, Barthel M, Schungel E, Schulze J 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 053504
- [24] Schmidt F, Schulze J, Johnson E, Booth J P, Keil D, French D M, Trieschmann J, Mussenbrock T 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 095012
- [25] Wang J K, Dine S, Booth J P, et al. 2019 *J. Vac. Sci. Technol., A* **37** 021303
- [26] Cargill P J 2007 *Plasma Phys. Controlled Fusion* **49** 197
- [27] Hammond E P, Mahesh K, Moin P J 2002 *J. Comput. Phys.* **176** 402
- [28] Larson M G, Bengzon F 2013 *The Finite Element Method: Theory, Implementation and Applications* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag)
- [29] Lu J P, Guan Z 2004 *Numerical Methods for Partial Differential Equations* (Beijing: Tsinghua University Press) pp77–80 (in Chinese) [陆金甫, 关治 2004 偏微分方程数值解法 (北京: 清华大学出版社) 第77—80页]
- [30] Rebiai S, Bahouh H, Sahli S 2013 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **20** 1616
- [31] Liu Y X, Liang Y S, Wen D Q, Bi Z H, Wang Y N 2015

- Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 025013
- [32] Kushner M J 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 194013
- [33] Czarnetzki U, Mussenbrock T, Brinkmann R P 2006 *Phys. Plasmas* **13** 123503
- [34] Lieberman M A, Lichtenberg A J, Kawamura E, Mussenbrock T, Brinkmann R P 2008 *Phys. Plasmas* **15** 063505
- [35] Wen D Q, Kawamura E, Lieberman M A, Lichtenberg A J, Wang Y N 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 015007
- [36] Mussenbrock T, Brinkmann R P, Lieberman M A, Lichtenberg A J, Kawamura E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 085004
- [37] Fu Y, Zheng B, Wen D Q, Zhang P, Fan Q H, Verboncoeur J P 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 091t01
- [38] Derzsi A, Korolov I, Schüngel E, Donkó Z, Schulze J 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 034002
- [39] Horváth B, Daksha M, Korolov I, Derzsi A, Schulze J 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 124001
- [40] Birdsall C K, Langdon A B 1985 *Plasma Physics Via Computer Simulation* (New York: McGraw-Hill)
- [41] Verboncoeur J P 2005 *Plasma Phys. Controlled Fusion* **47** A231
- [42] Donkó Z, Derzsi A, Vass M, et al. 2021 [arXiv:2103.09642](https://arxiv.org/abs/2103.09642) [physics.plasm-ph]
- [43] Donkó Z 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 024001
- [44] Nanbu K 2000 *IEEE Trans Dielectr. Electr. Insul.* **28** 971
- [45] Turner M M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1312
- [46] Schulze J, Derzsi A, Dittmann K, Hemke T, Meichsner J, Donko Z 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 275001
- [47] Kim H C, Lee J K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 085003
- [48] Turner M M, Chabert P 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 205001
- [49] Liu Y X, Schüngel E, Korolov I, Donko Z, Wang Y N, Schulze J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 255002
- [50] Liu Y X, Zhang Q Z, Jiang W, Hou L J, Jiang X Z, Lu W Q, Wang Y N 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 055002
- [51] Wilczek S, Trieschmann J, Eremin D, Brinkmann R P, Schulze J, Schüngel E, Derzsi A, Korolov I, Hartmann P, Donkó Z, Mussenbrock T 2016 *Phys. Plasmas* **23** 063514
- [52] Jiang W, Wang H Y, Bi Z H, Wang Y N 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 035013
- [53] Zhang Q Z, Zhao S X, Jiang W, Wang Y N 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 305203
- [54] Eremin D, Bienholz S, Szeremley D, Trieschmann J, Ries S, Awakowicz P, Mussenbrock T, Brinkmann R P 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 025020
- [55] Eremin D 2017 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **45** 527
- [56] Wen D Q, Kawamura E, Lieberman M A, Lichtenberg A J, Wang Y N 2017 *Phys. Plasmas* **24** 083517
- [57] Eremin D, Brinkmann R P, Mussenbrock T 2017 *Plasma Processes Polym.* **14** 1600164
- [58] Wen D Q, Zhang Q Z, Jiang W, et al. 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 233303
- [59] Wang L, Hartmann P, Donkó Z, et al. 2021 *Plasma Sources Sci. Technol.* DOI: 10.1088/1361-6595/abf31d
- [60] Gudmundsson J T, Kawamura E, Lieberman M A 2013 *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 035011
- [61] Verboncoeur J P, Langdon A B, Gladd N T 1995 *Comput. Phys. Commun.* **87** 199
- [62] Chabert P, Braithwaite N (translated by Wang Y N, Xu J, Song Y H) 2015 *Physics of Radio-Frequency Plasmas* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [夏伯特P, 布雷斯韦特N 著(王友年, 徐军, 宋远红 译) 2015 射频离子体物理学 (北京: 科学出版社)]
- [63] Liu J, Wen D Q, Liu Y X, Gao F, Lu W Q, Wang Y N 2013 *J. Vac. Sci. Technol., A* **31** 061308
- [64] Zhu X M, Pu Y K 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 403001
- [65] Li J, Liu F X, Zhu X M, Pu Y K 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 292001
- [66] Xue C, Gao F, Wen D Q, Wang Y N 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 023303
- [67] Godyak V A, Piejak R B 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 996
- [68] Lieberman M A 1989 *IEEE Trans. Plasma Sci. Soc.* **17** 338
- [69] Kaganovich I D, Polomarov O V, Theodosiou C E 2006 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** 696
- [70] Gozadinos G, Turner M M, Vender D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 135004
- [71] Lafleur T, Chabert P, Turner M M, Booth J P 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 015016
- [72] Schulze J, Donkó Z, Derzsi A, et al. 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 015019
- [73] Schulze J, Donkó Z, Lafleur T, Wilczek S, Brinkmann R P 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 055010
- [74] Wilczek S, Schulze J, Brinkmann R P, Donkó Z, Trieschmann J, Mussenbrock T 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 181101
- [75] Vass M, Wilczek S, Lafleur T, et al. 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 085014
- [76] Vass M, Wilczek S, Lafleur T, et al. 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 025019
- [77] Belenguer P, Boeuf J P 1990 *Phys. Rev. A* **41** 4447
- [78] Booth J P, Curley G, Marić D, Chabert P 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 015005
- [79] Liu G H, Liu Y X, Wen D Q, Wang Y N 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 034006
- [80] Wang L, Wen D Q, Zhang Q Z, Song Y H, Zhang Y R, Wang Y N 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 055007
- [81] Schulze J, Kampschulte T, Luggenhölscher D, Czarnetzki U 2007 *J. Phys. Conf. Ser.* **86** 012010
- [82] Berger B, You K, Lee H C, Mussenbrock T, Awakowicz P, Schulze J 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 12LT02
- [83] Schüngel E, Brandt S, Donkó Z, et al. 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 044009
- [84] Schulze J, Heil B G, Luggenhölscher D, Brinkmann R P, Czarnetzki U 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 195212
- [85] Schulze J, Heil B G, et al. 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 42003
- [86] Donkó Z, Schulze J, Czarnetzki U, Luggenhölscher D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 131501
- [87] Schulze J, Donkó Z, Heil B G, Luggenhölscher D, Mussenbrock T, Brinkmann R P, Czarnetzki U 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 105214
- [88] Campanell M D, Khrabrov A V, Kaganovich I D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 255001
- [89] Campanell M 2013 *Phys. Rev. E* **88** 033103
- [90] Kushner M J 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1436
- [91] Sharma S, Kaganovich I D, Khrabrov A V, Kaw P, Sen A 2018 *Phys. Plasmas* **25** 080704
- [92] Krüger F, Wilczek S, Mussenbrock T, Schulze J 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 075017
- [93] Zhang P, Zhang L, Xu L 2020 *Plasma Processes Polym.* **17** 2000014
- [94] Zhang P, Zhang L, Lü K 2020 *Plasma Chem. Plasma Process.* **40** 1605
- [95] Lee I, Graves D B, Lieberman M A 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 015018
- [96] Liu J, Zhang Y, Zhao K, Wen D, Wang Y 2021 *Plasma*

- Sources Sci. Technol.* **23** 035401
- [97] Lieberman M A, Booth J P, Chabert P, et al. 2002 *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 283
- [98] Chabert P, Raimbault J L, Rax J M, Lieberman M A 2004 *Phys. Plasmas* **11** 1775
- [99] Rauf S, Bera K, Collins K 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 035003
- [100] Kawamura E, Lieberman M A, Graves D B 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 064003
- [101] Kawamura E, Lichtenberg A J, Lieberman M A, Marakhtanov A M 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 035007
- [102] Sansonnens L, Howling A A, Hollenstein C 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 302
- [103] Lieberman M A, Lichtenberg A J, Kawamura E, Chabert P 2016 *Phys. Plasmas* **23** 013501
- [104] Yang Y, Kushner M J 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 152001
- [105] Yang Y, Kushner M J 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113306
- [106] Schmidt H, Sansonnens L, Howling A A, Hollenstein C, Elyakoubi M, Schmitt J P M 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4559
- [107] Kawamura E, Wen D Q, Lieberman M A, Lichtenberg A J 2017 *J. Vac. Sci. Technol., A* **35** 05c311
- [108] Zhao K, Liu Y X, Kawamura E, Wen D Q, Lieberman M A, Wang Y N 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 055017
- [109] Zhao K, Wen D Q, Liu Y X, Lieberman M A, Economou D J, Wang Y N 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 185002
- [110] Lieberman M A, Lichtenberg A J, Kawamura E, Marakhtanov A M 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 055011
- [111] Surendra M, Graves D B 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 2091
- [112] Cao Z, Walsh J L, Kong M G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 021501
- [113] Lee J K, Manuilenko O V, Babaeva N Y, Kim H C, Shon J W 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 89
- [114] Kawamura E, Lieberman M A, Lichtenberg A J 2006 *Phys. Plasmas* **13** 053506
- [115] Heil B G, Schulze J, Mussenbrock T, Brinkmann R P, Czarnetzki U 2008 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 1404
- [116] Schüngel E, Zhang Q Z, Iwashita S, Schulze J, Hou L J, Wang Y N, Czarnetzki U 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 285205
- [117] Zhang Q Z, Jiang W, Hou L J, Wang Y N 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 013308
- [118] Delattre P A, Lafleur T, Johnson E, Booth J P 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 235201
- [119] Bruneau B, Gans T, O'Connell D, Greb A, Johnson E V, Booth J P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 125002
- [120] Bruneau B, Novikova T, Lafleur T, Booth J P, Johnson E V 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 065010
- [121] Hartmann P, Wang L, Nösges K, et al. 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 255202
- [122] Schüngel E, Mohr S, Schulze J, Czarnetzki U 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 054108
- [123] Zhang Y R, Hu Y T, Gao F, Song Y H, Wang Y N 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 055003
- [124] Korolov I, Steuer D, Bischoff L, Hübner G, Liu Y, Schulz-von der Gathen V, Böke M, Mussenbrock T, Schulze J 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 125203
- [125] Schulze J, Schüngel E, Czarnetzki U 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 092005
- [126] Berger B, Brandt S, Franek J, Schüngel E, Koepke M, Mussenbrock T, Schulze J 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 223302
- [127] Schüngel E, Eremin D, Schulze J, Mussenbrock T, Czarnetzki U 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 053302
- [128] Yang S, Chang L, Zhang Y, Jiang W 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 035008
- [129] Schulze J, Donko Z, Schüngel E, et al. 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 45007
- [130] Donke Z, Schulze J, Hartmann P, et al. 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 033502
- [131] Lafleur T, Chabert P, Booth J P 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 135201
- [132] Proto A, Gudmundsson J T 2018 *Atoms* **6** 65
- [133] Donkó Z, Schulze J, Hartmann P, Korolov I, Czarnetzki U, Schüngel E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 081501
- [134] Derzsi A, Horváth B, Korolov I, Donkó Z, Schulze J 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 043303
- [135] Phelps A V, Pitchford L C, Pédoussat C, Donkó Z 1999 *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** B1
- [136] Daksha M, Derzsi A, Wilczek S, Trieschmann J, Mussenbrock T, Awakowicz P, Donkó Z, Schulze J 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 085006
- [137] Daksha M, Derzsi A, Mujahid Z, Schulenberg D, Berger B, Donkó Z, Schulze J 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 034002
- [138] Sun J Y, Wen D Q, Zhang Q Z, Liu Y X, Wang Y N 2019 *Phys. Plasmas* **26** 063505
- [139] Derzsi A, Horváth B, Donkó Z, Schulze J 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 074001
- [140] Oberberg M, Engel D, Berger B, Wölfel C, Eremin D, Lunze J, Brinkmann R P, Awakowicz P, Schulze J 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 115021

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Electron heating dynamics and plasma parameters control in capacitively coupled plasma^{*}

Wang Li¹⁾²⁾ Wen De-Qi³⁾ Tian Chong-Biao¹⁾

Song Yuan-Hong^{1)†} Wang You-Nian¹⁾

1) (*School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

2) (*Department of Electrical Engineering and Information Science, Ruhr-University Bochum, Bochum D-44780, Germany*)

3) (*Department of Electrical and Computer Engineering, Michigan State University, East Lansing 48823, USA*)

(Received 11 March 2021; revised manuscript received 23 April 2021)

Abstract

Capacitively coupled plasma (CCP) has gain wide attention due to its important applications in industry. The researches of CCP mainly focus on the discharge characteristics and plasma parameters under different discharge conditions to obtain a good understanding of the discharge, find good methods of controlling the charged particle properties, and improve the process performance and efficiency. The controlling of plasma parameters is based on the following three aspects: gas, chamber, and power source. Changing these discharge conditions can directly influence the sheath dynamics and the charged particle heating process, which can further influence the electron and ion distribution functions, the plasma uniformity, and the production of neutral particles, etc. Based on a review of the recent years' researches of CCP, the electron heating dynamics and several common methods of controlling the plasma parameters, i.e. voltage waveform tailoring, realistic secondary electron emission, and magnetized capacitively coupled plasma are introduced and discussed in detail in this work.

Keywords: capacitively coupled plasma, electron heating, electron dynamics, simulation methods and experiments

PACS: 52.65.-y, 52.65.Rr, 52.50.Dg, 52.80.Pi

DOI: 10.7498/aps.70.20210473

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12020101005, 11975067) and the China Scholarship Council (Grant No. 201906060024).

[†] Corresponding author. E-mail: songyh@dlut.edu.cn



多孔材料的低温刻蚀技术

张权治 张雷宇 马方方 王友年

Cryogenic etching of porous material

Zhang Quan-Zhi Zhang Lei-Yu Ma Fang-Fang Wang You-Nian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 098104 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202245

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202245>

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

流注放电低温等离子体中电子输运系数计算的蒙特卡罗模型

Monte Carlo simulations of electron transport coefficients in low temperature streamer discharge plasmas

物理学报. 2017, 66(19): 195101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.195101>

多孔材料的温度和压强计算

Temperature and pressure calculation of porous materials

物理学报. 2017, 66(5): 056401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056401>

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>

低磁场下驻波对螺旋波等离子体均匀性的影响

Effect of standing wave on the uniformity of a low magnetic field helicon plasma

物理学报. 2017, 66(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.045201>

激光诱导氮气等离子体时间分辨光谱研究及温度和电子密度测量

Time-resolved spectra and measurements of temperature and electron density of laser induced nitrogen plasma

物理学报. 2017, 66(9): 095201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.095201>

螺旋波等离子体原型实验装置中天线的优化设计与功率沉积

Optimal design of helicon wave antenna and numerical investigation into power deposition on helicon physics prototype experiment

物理学报. 2019, 68(20): 205201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182107>

专题: 等离子体物理及其材料处理

多孔材料的低温刻蚀技术*

张权治 张雷宇 马方方 王友年†

(大连理工大学物理学院, 大连 116024)

(2020 年 12 月 31 日收到; 2021 年 2 月 20 日收到修改稿)

随着半导体芯片特征尺寸的持续减小, 低介电常数的多孔材料在微电子领域得到广泛应用. 然而, 多孔材料在等离子体刻蚀工艺中面对严峻的挑战. 等离子体中的活性自由基很容易在多孔材料内部扩散, 并与材料发生不可逆的化学反应, 在材料内部造成大面积损伤. 本文介绍了业内比较前沿的低温刻蚀技术, 通过降低基片台的温度, 使得刻蚀产物或者刻蚀前驱气体在多孔材料内部凝结成液态或者固态, 进而在等离子体刻蚀过程中, 阻止活性自由基在材料内部的扩散, 保护多孔材料免受损伤. 刻蚀完毕后, 再通过升高基片台的温度, 使凝结物挥发, 得到完整无损的刻蚀结构. 这一刻蚀技术只需要控制基片台的温度, 无需增加工艺的复杂度以及调整等离子体状态, 在半导体工艺中具有较好的应用前景.

关键词: 低温等离子体, 多孔材料, 等离子体损伤, 低温刻蚀, 孔填充**PACS:** 81.65.Cf, 52.80.Pi, 78.55.Mb, 52.65.-y**DOI:** 10.7498/aps.70.20202245

1 引言

遵循摩尔定律, 半导体芯片的特征尺寸已经由 1971 年的 10 μm 减小到 2020 年的 7 nm, 并且正在朝向更小的 5 nm 发展^[1,2]. 这使得低介电常数 (low- k) 材料常被选作层间电介质, 即金属导线之间的绝缘材料, 以便减少寄生电容和电阻-电容之间的信号延迟 (R-C delay). 多孔硅酸盐材料 (p-SiOCH) 是最为常用的 low- k 电介质材料^[3]. 通过增加材料内部的开孔率和孔直径, 可以有效减小材料的介电常数值, 比如当开孔率大于 25%, 且孔直径大于 1.0 nm 时, 其有效介电常数可以减小到 2.3 以下^[4]. 由于多孔材料内部的孔是互通的, 在等离子体工艺过程中 (如等离子体刻蚀、等离子体增强气相沉积、等离子体清洗), 等离子体内部的活性自由基很容易在材料内部的孔洞之间扩散、传播, 进而与材料内壁发生不可逆的化学反应, 造成去甲基化 (demethylation: carbon loss, 即 C 元素损

失) 等现象^[4,5], 增强材料的亲水性, 造成材料介电常数升高, 甚至引起电流泄漏, 这一现象被称为等离子体损伤^[6]. 因此, 在多孔材料的等离子体处理工艺中, 需要对材料实施保护措施.

在诸多多孔材料保护方法中, 孔填充技术是最为直接有效的手段. Frot 等^[7,8] 首次提出了这种孔填充技术 (P4 技术: post porosity plasma protection). 在等离子体刻蚀工艺进行前, 预先对小孔内部填充聚合物材料, 在等离子体刻蚀工艺过程中, 这些填充材料可以有效抑制活性自由基的扩散, 以保护多孔材料内部免受损伤. 刻蚀完成之后, 再通过高温加热 (约 400 $^{\circ}\text{C}$) 等手段将填充材料移除, 留下完整的刻蚀结构. 这种工艺技术最大的缺点是需要额外增加孔填充和填充物移除工序, 增加工艺复杂度和时间成本.

低温刻蚀技术的概念最早是在 20 世纪 80 年代, 由日本研究团队提出的^[9-11]. 在等离子体刻蚀过程中, 通过在常用刻蚀气体 (如 SF_6) 中添加钝化气体 (如 C_4F_8), 且将基片台的温度降低到 -100 $^{\circ}\text{C}$

* 国家自然科学基金 (批准号: 11675036, 11935005) 和大连理工大学启动经费 (批准号: DUT19RC(3)045) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ynwang@dlut.edu.cn

至 130 °C 之间, 在刻蚀槽的侧壁形成钝化层, 起到保护侧壁免受等离子体侵蚀的作用, 而在刻蚀槽底部形成的钝化层则会在离子定向轰击的作用下被移除 (即离子辅助刻蚀), 进而实现各向异性的高纵宽比刻蚀工艺. 有时还会在工艺气体中额外添加 O_2 以辅助钝化层的形成. 来自比利时微电子研究中心 (interuniversity microelectronics center, IMEC) 的 Zhang 等 [12,13] 最早尝试将这种技术应用到多孔材料的刻蚀工艺中. 他们指出刻蚀过程中形成的副产物 (如 SiO_xF_y 和 C_xH_yOH 等) 在极低温度下, 会在材料表面凝结, 进而在刻蚀过程中保护材料免受等离子体活性自由基的损伤. 刻蚀完成之后, 只需加热基片台温度, 这些凝结的副产物即可挥发殆尽. 与 P4 工艺技术相比, 这种技术流程很简单, 经济效益也高, 但是往往需要将基片台温度降至 -100 °C 以下, 这对于机台设备是个挑战, 并且需要较长时间才能实现如此多的温降, 很难推广应用.

近年, IMEC 又提出一种新的低温刻蚀工艺技术, 它是一种 P4 工艺和传统低温刻蚀技术的折中 [14–18]. 在等离子体刻蚀开始之前, 预先将腔室内充入前驱气体 (如 C_4F_8 , C_6F_6), 使气体填充多孔材料内部, 再降低基片台的温度, 前驱气体会在材料内部凝结成液态, 并在刻蚀过程中持续保护材料. 刻蚀结束后, 恢复基片台温度至室温, 凝结物就会蒸发殆尽. 通过选择合适的前驱气体, 这种工艺可以实现 -50 °C 的多孔材料无损伤刻蚀.

本文将针对多孔材料的无损伤等离子体刻蚀工艺, 介绍两种低温刻蚀技术, 以及不同气体组分下的低温刻蚀过程, 阐述多孔材料的刻蚀损伤机

制、保护机制、实验诊断方法和研究进展等, 并对比分析各自的优缺点.

2 多孔材料损伤机制和诊断方法

图 1 给出了多孔材料产生等离子体损伤过程示意图, 以及有无等离子体损伤前后的材料化学结构 [6]. 在等离子体放电中, 会产生大量的光子、带电粒子和活性自由基. 由于多孔材料内部的孔隙是相互连通的, 因此这些活性粒子很容易在材料内部扩散, 进而与材料发生化学反应, 诱导去甲基化, 即碳元素损失 (如图 1(a) 和图 1(b)), 并形成 Si—OH 化学键, 导致材料的亲水性增加, 并升高整体的介电常数. 多孔材料的孔隙越大, 活性粒子越容易扩散, 造成的损伤也就越严重. 此外, 随着芯片特征尺寸的减小, 这种材料损伤甚至会导致结构坍塌, 以至失去绝缘层的作用. 因此, 实际工艺中需要对多孔材料采取保护措施, 并检测材料损伤程度. 实验上常用的诊断手段包含傅里叶变换红外光谱法, 光谱椭偏仪测量, 稀释的氢氟酸 (dHF: Diluted HF) 酸浸泡法和材料的电学属性 (如击穿电压和漏电流) 测量手段 [6]. 由于本文主要用到前三种诊断手段, 仅对这三种技术进行简要介绍. 表 1 中对比了这三种诊断技术的优缺点 [6].

傅里叶变换红外光谱 (Fourier transformed infrared spectroscopy, FTIR) 是一种用来表征多孔低介电常数材料的常用技术. 多孔低介电常数材料的主要吸收峰为 $950\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ 的 Si—O—Si 基团和 1273 cm^{-1} 的 Si—CH₃ 基团. 而多孔材料经过等离子体中的自由基化学改性受到损伤后,

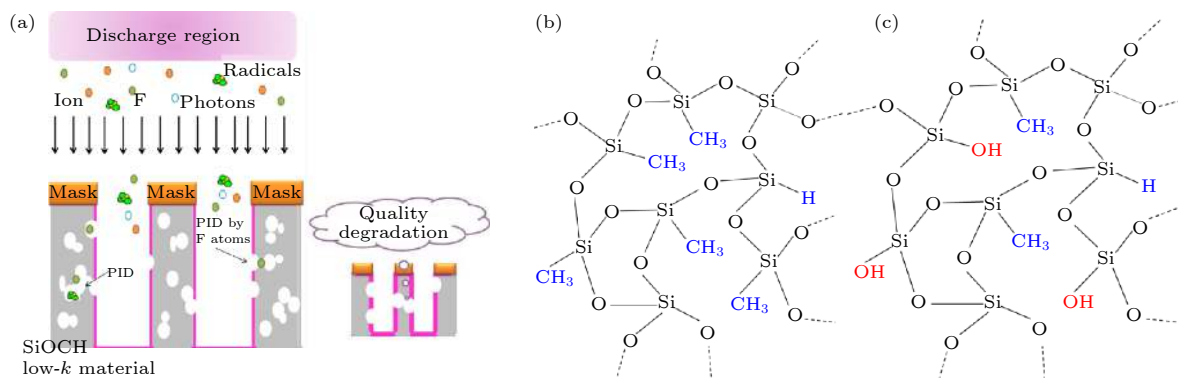


图 1 (a) 等离子体损伤示意图; (b) 无等离子体损伤和 (c) 等离子体损伤后的 low- k 多孔材料化学结构 [6]

Fig. 1. (a) Schematic of plasma induced damage; chemical structure of low- k porous materials (b) before plasma damage and (c) same structure after plasma damage [6].

表 1 等离子体材料损伤检测手段^[6]Table 1. Characterization methods of plasma induced damage^[6].

	优点	缺点
傅里叶变换红外光谱	通过吸收峰变化, 可表征材料化学结构变化	对操作环境较敏感, 要避免材料二次污染的影响
光谱椭偏仪测量	通过反射率变化, 可间接推测介电常数等变化	需要额外数据处理
dHF 酸浸泡法	操作简单, 易观测损伤	使用化学试剂, 腐蚀损伤材料

Si—CH₃ 基团将部分损失, 相应的 Si—CH₃ 基团的 1273 cm⁻¹ 吸收峰将降低. 同时吸收光谱将出现额外的 930, 960 以及 3000—3700 cm⁻¹ 的吸收峰, 这些峰分别对应 Si—F, Si—OH 和 —OH 基团, 根据对应吸收峰在处理前后的大小变化, 可以判断多孔材料的损伤程度.

光谱椭偏仪测量是利用线偏振光与样品相互作用, 反射后转变为椭圆偏振光的性质, 通过使用合适的数据处理模型, 得到材料的光学常数. 对于多孔 SiO₂ 透明材料, 可使用柯西模型和 Cauchy 公式, 处理反射的椭圆偏振光数据, 得到薄膜的厚度、折射率和介电常数.

dHF 酸浸泡法是一种简单且容易重复实现的等离子体损伤检测方法. 当低介电常数的多孔材料暴露在等离子体中时, 等离子体中的活性自由基将与多孔材料发生化学改性, 原本疏水的 Si—CH₃ 会变成亲水的 Si—OH, 同时化学反应也可能导致孔隙的坍塌, 使得多孔材料表面变得致密而亲水. 由于 dHF 溶解亲水表面的速率比溶解疏水表面的速率高几个数量级, 因此将这种材料浸入 1/300 (质量分数比) 稀 dHF 水溶液中 30—60 s, 之后测量薄膜进行等离子体处理前后的厚度变化, 就可以观察到材料的损伤程度. 半导体行业上首选这种检测损伤方法.

3 多孔材料的低温刻蚀

目前多孔材料的无损伤刻蚀技术主要包含 P4, 极低温刻蚀和低温刻蚀技术. 如图 2 所示, 三种技术对温度控制都有一定的要求^[14]. P4 技术需要在刻蚀进行之前, 通过高温使聚合物填充到材料内部, 并在刻蚀完成后, 通过高温加热移除聚合物. 而低温刻蚀和极低温刻蚀则是在较低的基片温度下进行刻蚀工艺, 以达到保护材料的目的. P4 技术发展较早, 且需要使用高温加热来填充和清除聚合物, 工艺较为复杂, 成本较高. 相比而言, 低温刻蚀技术只需降低基片温度来实现无损伤刻蚀, 工艺复

杂度低, 具有非常好的应用前景. 因此, 本文将针对低温刻蚀工艺进行综述介绍.

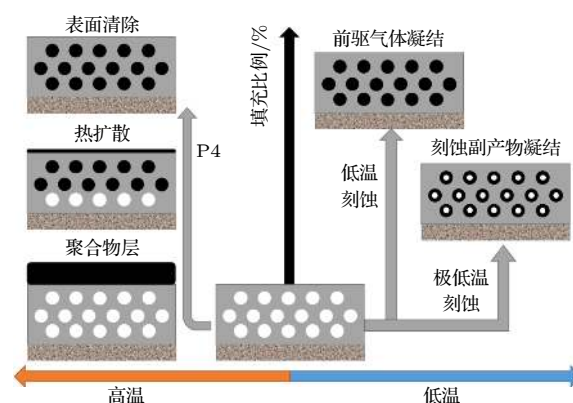


图 2 多孔材料无损伤刻蚀技术: P4, 极低温刻蚀, 低温刻蚀 (利用刻蚀前驱气体凝结作用)^[14]

Fig. 2. Damage free etching of porous low-*k* material: Post porosity plasma protection (P4), cryogenic etch and low temperature etch using precursor condensation^[14].

3.1 极低温刻蚀 (刻蚀副产物凝结)

来自 IMEC 的 Zhang 等^[13]首次将低温刻蚀技术应用到多孔材料的刻蚀. 他们首先研究了纯 SF₆ 等离子体在不同基片温度下, 对多孔材料的刻蚀情况. 如图 3 所示, 通过对比 OSG-2.0 材料在刻蚀前后和不同基片温度下刻蚀结构的 FTIR 谱线, 可以看到在 -120 °C 时, Si—CH₃ 元素对应的峰值最接近原始 (即刻蚀前的黑色曲线) 的峰值, 随着温度的升高, Si—CH₃ 峰值急剧下降, 代表甲基 (CH₃) 的损失增多, 等离子体损伤增大. 并且在有偏压时 (图 3(b)), 由于离子轰击作用增强, 接近常温时的材料损伤更为剧烈. 但无论有无偏压, 在极低温 (-120 °C) 下, 多孔材料都可以实现近乎无损伤的刻蚀效果.

图 4 所示是 OSG-2.0 材料在不同基片温度下的刻蚀速率^[13], 当有 150 W 偏压时, 由于离子轰击基片的作用增强, 其刻蚀速率远大于偏压为 0 W 的情况. 随着温度的降低, 刻蚀速率逐渐下降. 在 -120 °C 时, 有偏压时的刻蚀速率是无偏压时的

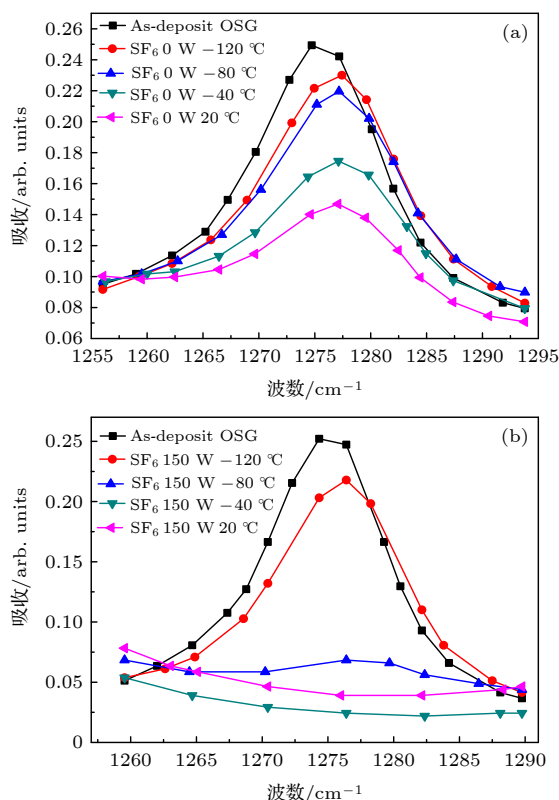


图3 OSG-2.0材料刻蚀前后的FTIR谱线 (a)无偏压刻蚀; (b)有偏压刻蚀^[13]

Fig. 3. FTIR spectra of OSG-2.0 material (before and after plasma etching): (a) Without bias; (b) with bias^[13].

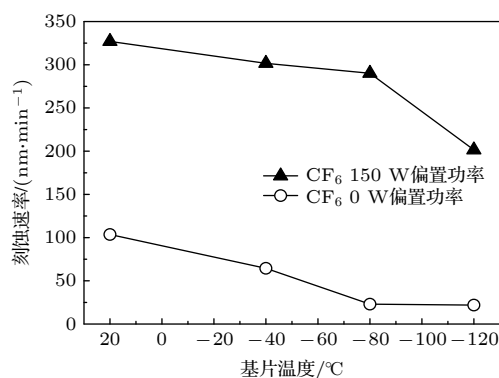


图4 OSG-2.0材料在不同基片温度下的刻蚀率^[13]

Fig. 4. Etching rate of OSG-2.0 material at different chuck temperature^[13].

8倍, 由于偏压只会增强纵向刻蚀速率(离子垂直向下轰击), 这有助于实现各向异性的材料刻蚀(即纵向刻蚀速率远大于横向刻蚀速率)。

图5对比了纯 SF_6 气体放电和 $\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{SF}_6$ 混合气体放电对多孔材料的刻蚀效果^[13]。可以看出, 有偏压时材料介电常数(k 值)普遍偏大, 即由于离子的轰击作用增强, 材料损伤较大。随着基片温度的降低, 材料 k 值逐渐减小, 暗示材料损伤在

减小, 在 $-120\text{ }^\circ\text{C}$ 时材料损伤达到最小。此外, 混合气体放电刻蚀中, 材料的 k 值要更小一些, 甚至在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 材料的 k 值也非常小。这说明混合气体放电中更容易在较低温度下生成容易钝化的聚合物(SiO_xF_y)以保护材料免受损伤。

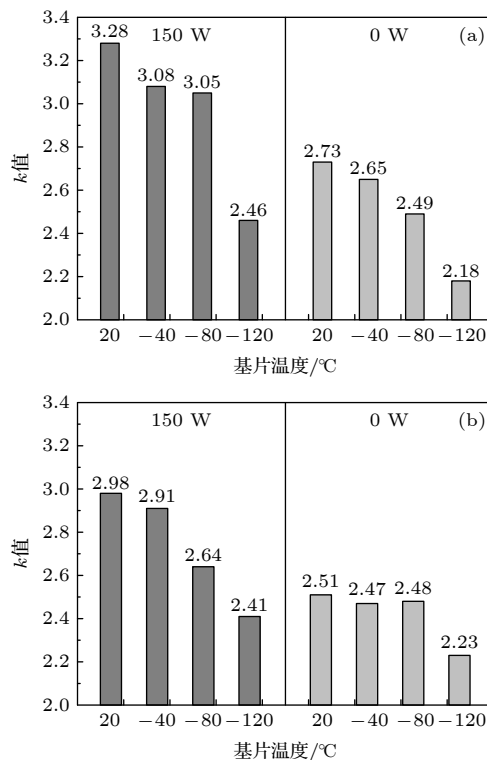


图5 等离子体刻蚀后 OSG-2.0 材料的介电常数 k 值 (a) 纯 SF_6 等离子体刻蚀; (b) $\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{SF}_6$ 等离子体^[13]

Fig. 5. k value of OSG-2.0 material (before and after plasma etching): (a) Pure SF_6 plasma etching; (b) $\text{SiF}_4/\text{O}_2/\text{SF}_6$ plasma etching^[13].

Rezvanov 等^[19]进一步研究了 CF_3Br 和 CF_4 等离子体对多孔材料的极低温刻蚀过程。图6所示是多孔材料在 CF_3Br 等离子体中的刻蚀率和材料折射率与基片温度的关系。刻蚀速率并不是随着基片温度而单调变化, 在 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 时刻蚀速率最小, 并且在 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 附近达到饱和。在低温下形成的沉积物质很容易通过加热移除, 例如在 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 以下温度经等离子体刻蚀后的材料, 在加热处理后, 折射率非常接近刻蚀前的材料折射率(pristine RI虚线), 说明沉积物质不仅起到了保护材料的作用, 在加热处理后皆被移除掉。然而, $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度时, 经等离子体刻蚀后的材料, 在加热处理后折射率仍然很高, 表征着材料损伤的发生。因此, $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 以下温度的等离子体刻蚀对多孔材料造成的损伤非常小。

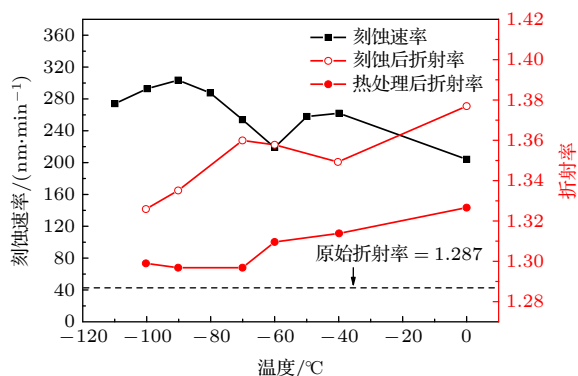


图6 不同基片温度下, 多孔材料在 CF_3Br 等离子体中的刻蚀率和材料折射率^[19]

Fig. 6. Etching rate and refractive rate of porous material after CF_3Br plasma etching at various chuck temperature^[19].

如图7所示, 他们进一步测量了不同温度下多孔材料刻蚀前后的 FTIR 谱线. 相比于刻蚀前 (pristine, 图7(a)), 谱线上多出许多小峰 (对应 $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{Br}_y$ 和 $-\text{SiF}_x$ 元素), 这些小峰对应着易沉积的刻蚀产物, 使低 k 材料变得更加亲水 (对应水吸收峰). 在经过 30 min 的 300 °C 加热处理后, 这些谱线峰值消失, 但是材料仍保持一定的亲

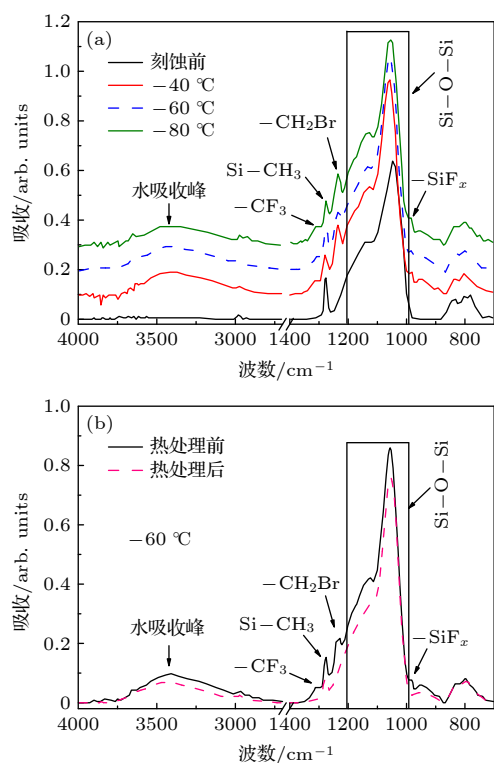


图7 在不同温度下, CF_3Br 等离子体刻蚀多孔材料的 FTIR 谱线 (a) 加热处理前; (b) 加热处理后^[19]

Fig. 7. FTIR spectra of porous material after CF_3Br plasma etching: (a) Before annealing; (b) after annealing^[19].

水性 (对应图7(b) 中的水吸收峰). 他们推测刻蚀产物中可能仍含有一定浓度的 $\text{Si}-\text{CH}_x\text{Br}_y$ 元素, 该元素增加了材料的亲水性.

相比于 CF_3Br 等离子体, CF_4 等离子体含有更高浓度的 F (易于刻蚀), 并且不会与多孔材料 (SiO_2 基体) 反应生成难以挥发掉的化合物. 因此, Rezvanov 等^[19] 进一步研究了不同基片温度下, 多孔材料在 CF_4 等离子体中的刻蚀率和材料折射率. 如图8所示, 材料的刻蚀速率随着温度的下降而急剧减小. 在 -70 °C 以上温度时, 材料的折射率几乎不变, 但是在 -90 °C 时, 折射率突然增大, 表征着大量沉积物 (CF_x 类聚合物) 的生成, 并导致了刻蚀速率的急剧减小. 在将材料加热处理后, -90 °C 刻蚀温度时的材料折射率几乎恢复至与材料刻蚀之前相同的折射率值, 表征材料几乎无损伤发生. 此外, 对比图6中的结果, 即便是在 -60 °C 的刻蚀温度, CF_4 等离子体刻蚀处理后的材料折射率仍小于 CF_3Br 等离子体刻蚀情况. 因此, 对于多孔材料的刻蚀, CF_4 等离子体的性能要高于 CF_3Br 等离子体, 其在 -60 °C 附近温度就可以实现多孔材料低损伤刻蚀, 并保持较高的刻蚀率 (120 nm/min).

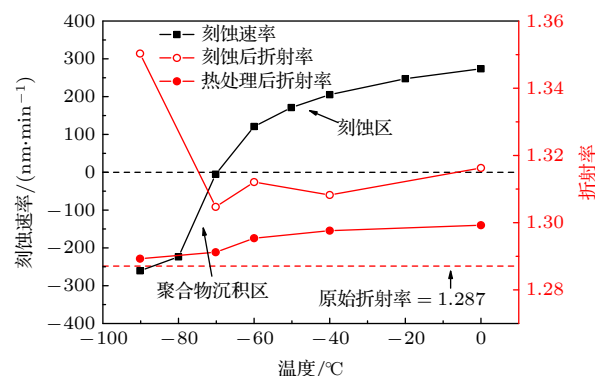


图8 不同基片温度下, 多孔材料在 CF_4 等离子体中的刻蚀率和材料折射率^[19]

Fig. 8. Etching rate and refractive rate of porous material after CF_4 plasma etching at various chuck temperature^[19].

3.2 低温刻蚀 (刻蚀前驱气体凝结)

前面介绍的极低温刻蚀工艺, 皆是利用刻蚀生成的副产物在较低温下的凝结作用, 来抑制等离子体中自由基的扩散, 进而保护多孔材料免受损伤. 然而这种工艺对于工艺混合气体的比例、基片温控极为严苛. 为进一步优化低温刻蚀工艺, 来自 IMEC 的 Zhang 等^[14] 又提出了利用刻蚀前驱气体在低温下的凝结-液化作用来实现多孔材料的保护.

他们首先检测了不同气体 (SF_6 和 C_4F_8) 在无等离子体放电情况下, 于材料内部的凝结作用. 如图 9 所示, 在腔室内充入 SF_6 后, 随着基片温度的降低, 材料的折射率只是略微升高, 这表征 SF_6 在低温时只是部分凝结在材料的内部表面. 而在腔室内充入 C_4F_8 后, 当温度降低到 -110°C 以下, 材料的折射率迅速升高并到达饱和, 这表征此时 C_4F_8 气体可以充分在材料内部表面发生凝结, 甚至填满材料内部孔隙. 由此, 他们指出可以在刻蚀进行之前, 将基片台温度降低, 并充入易于凝结的前驱气体, 使其液化并附着在材料内壁. 刻蚀过程中, 通过保持较低的基片台温度, 凝结的液化气体会一直保护材料. 当刻蚀工艺完成之后, 恢复基片台温度至室温, 凝结的液化气体会自然挥发, 进而留下完好无损的刻蚀结构.

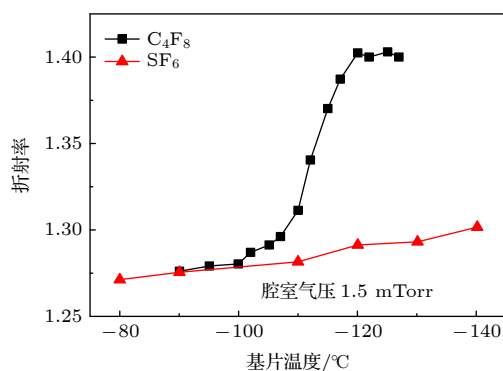


图 9 多孔材料内部分别充入 SF_6 和 C_4F_8 气体后, 在不同温度下的折射率 (反应气体的凝结比例, $1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$)^[14]

Fig. 9. Change of refractive index as a function of temperature, showing the condensation of pure SF_6 or C_4F_8 into a porous low- k SBA-2.2^[14].

为验证这一技术的可行性, 他们检验了利用 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{SF}_6$ 混合气体进行低温刻蚀的结果. 如图 10 所示, 随着基片温度的下降, 材料的折射率迅速升高 (图 10(a)), 表征大量前驱气体凝结在材料内部, 填充材料内部孔隙. 由于这些凝结物可以有效阻止等离子体内部活性自由基的扩散, 起到保护材料的作用. 如图 10(b) 所示, 当温度降低到 -110°C 以下时, 刻蚀过后材料的介电常数很小 (接近原始 k 值), 由此实现了多孔材料的无损刻蚀. 但是在垂直的刻蚀方向上, 这些凝结物仍需要由等离子体移除, 因此等离子体的刻蚀速率有所减小.

尽管 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{SF}_6$ 混合气体可以实现预期的低温刻蚀效果, 但是其对基片的温度要求仍极为苛刻,

实现 -110°C 的低温不仅对刻蚀机台是个挑战, 且需要较长液氮处理时间, 这会降低工艺生产效率. 为此, IMEC 进一步研制了一种新的工艺气体 HBPO (high boiling point organic), 以实现在较高温度下的液化效果^[16]. 图 11 对比了几种气体在低温下在多孔材料内部的凝结效果 (对应材料折射率), 可以看出, HBPO 气体在 -50°C 左右即可近似实现 C_4F_8 气体在 -120°C 附近温度的效果.

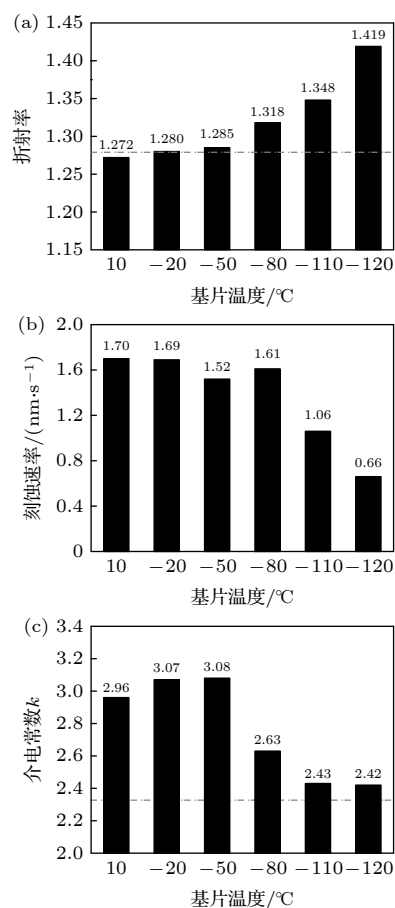


图 10 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{SF}_6$ 等离子体刻蚀多孔材料 (a) 折射率; (b) 刻蚀率; (c) 介电常数 k ^[14]

Fig. 10. Plasma etch results with mixture of $\text{C}_4\text{F}_8/\text{SF}_6$ at different chuck temperature: (a) Refractive index; (b) etching rate; (c) k value^[14].

他们进一步检验了不同基片温度下, 等离子体刻蚀多孔材料后的介电常数^[16]. 如图 12 所示, 室温时材料 k 值最高, 表征相当程度的材料损伤. 随着基片温度的降低, 材料的 k 值一直在减小, 即低温凝结逐渐起到保护材料的作用. 当基片温度在 -50°C 时, 材料的介电常数十分接近刻蚀之前的 k 值, 意味着实现了近乎无损的多孔材料刻蚀效果. 由此可见, 放电气体的选取对于推广低温刻蚀工艺技术是十分重要的.

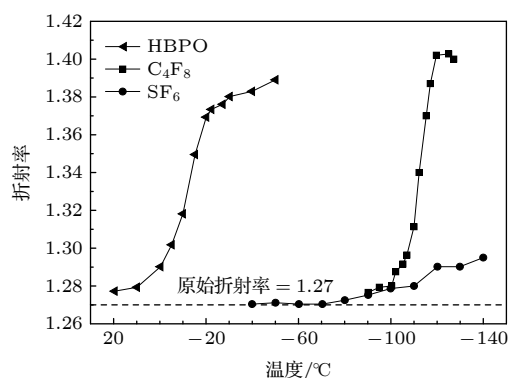


图 11 多孔材料内部分别充入 HBPO, SF_6 和 C_4F_8 气体后, 在不同温度下的折射率 (反应气体的凝结比例)^[16]

Fig. 11. Refractive index of porous material at various chuck temperature in HBPO, SF_6 and C_4F_8 gas^[16].

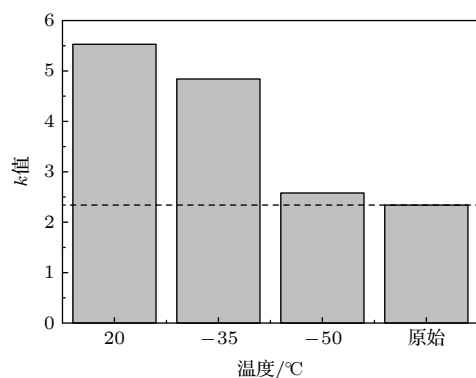


图 12 不同温度下, HBPO 等离子体刻蚀多孔材料后的介电常数^[16]

Fig. 12. k value of porous material after HBPO plasma etching at various chuck temperature^[16].

为丰富工艺气体的选择可能性, IMEC 进一步尝试对比了多种工艺气体 (合成气体) 的低温刻蚀效果^[18]. 图 13 列出了多种工艺气体在不同温度下, 刻蚀多孔材料的刻蚀速率和介电常数 k 值. 通过对比可以发现, HBPO, Mikado 和 Sumida 三种气体分别在 -50, -55 和 -60 °C 时进行的等离子体刻蚀, 可实现较为接近材料原始 k 值 (2.31) 的效果, 表征近乎无损刻蚀的实现.

前面的研究内容皆为实验结果, 且缺少低温基片对等离子体状态影响的研究. 因此, 本课题组利用 Kushner 等^[20,21] 开发的 HPEM 混合模型 (流体耦合蒙特卡罗模型)^[22,23], 模拟研究了低温基片对等离子体 ($\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$) 放电特征和材料刻蚀效果的影响^[24]. 模型首先求解流体模型 (求解粒子连续性方程, 能量和动量守恒方程), 计算等离子体腔室内的放电过程, 得到等离子体密度、温度等宏观参数, 再耦合离子蒙特卡罗模型 (模拟一定量带电粒子运

动和碰撞过程), 输出带电粒子和活性自由基到达基片表面的通量和能量分布. 进一步将这些物理量作为输入量, 导入表面刻蚀模型, 通过耦合大量的自由基与材料表面之间的化学反应 (包含刻蚀挥发和沉积过程), 实现等离子体刻蚀过程的模拟 (包含刻蚀剖面 and 刻蚀速率的演化过程).

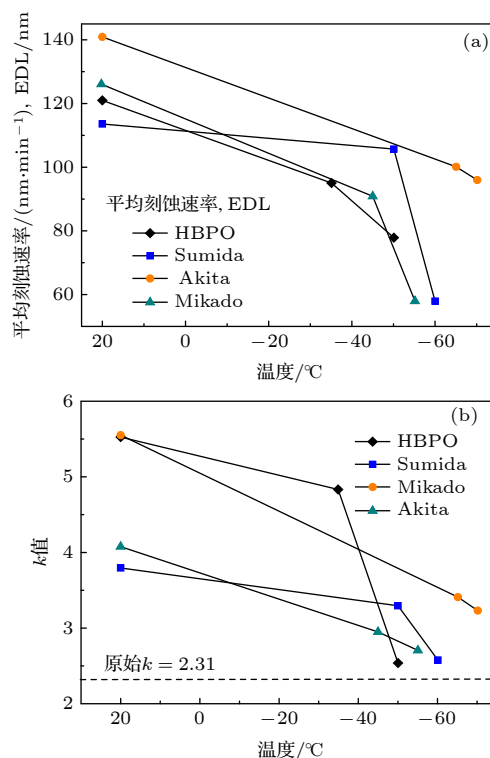


图 13 多种工艺气体在不同温度下, 对多孔材料刻蚀过程中的刻蚀率和介电常数 k 值^[18]

Fig. 13. Etching rate and k value of porous material for different gas discharge as a function of chuck temperature^[18].

图 14 所示是不同温度下, 模拟的刻蚀剖面^[24]. 图中红色代表材料损伤, 黄色代表凝结液化的 C_4F_8 , 灰色代表多孔材料, 黑色是衬底 (即空白). 在 -50 °C 时, 由于 C_4F_8 还没有凝结, 材料损伤很大. 在 -95—-104 °C 之间温度时, 材料内部开始凝结很大一部分 C_4F_8 (黄色物质增多), 其对材料起到了一定的保护作用, 但是由于材料表面并没有完全被液化的 C_4F_8 覆盖, 因此少量等离子体自由基仍可以向材料内部扩散, 造成损伤. 但是当温度降低到 -110 °C 以下, 材料内部几乎被凝结的 C_4F_8 填充, 材料损伤降到最低. 由于凝结的 C_4F_8 也需要由等离子体移除, 这会降低刻蚀速率.

图 15 进一步给出了不同基片温度下刻蚀轮廓的演化过程^[24]. 在 -50 °C 温度下, 由于 C_4F_8 没有凝结, t_1 时刻就产生一定程度的刻蚀损伤, 随着刻蚀

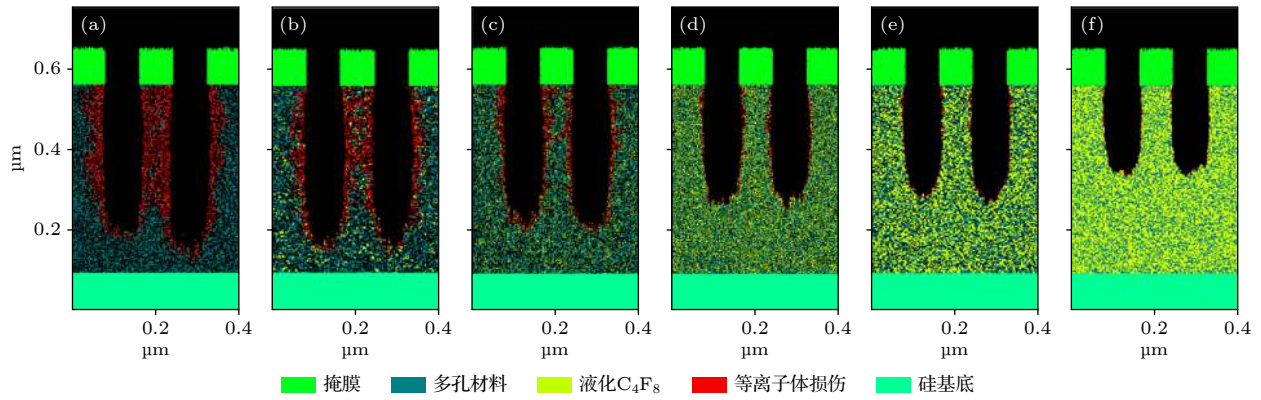


图 14 计算得到的不同温度下的刻蚀轮廓 (a) $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$; (f) $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [24]

Fig. 14. Etching profiles at various chuck temperature: (a) $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$; (f) $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [24].

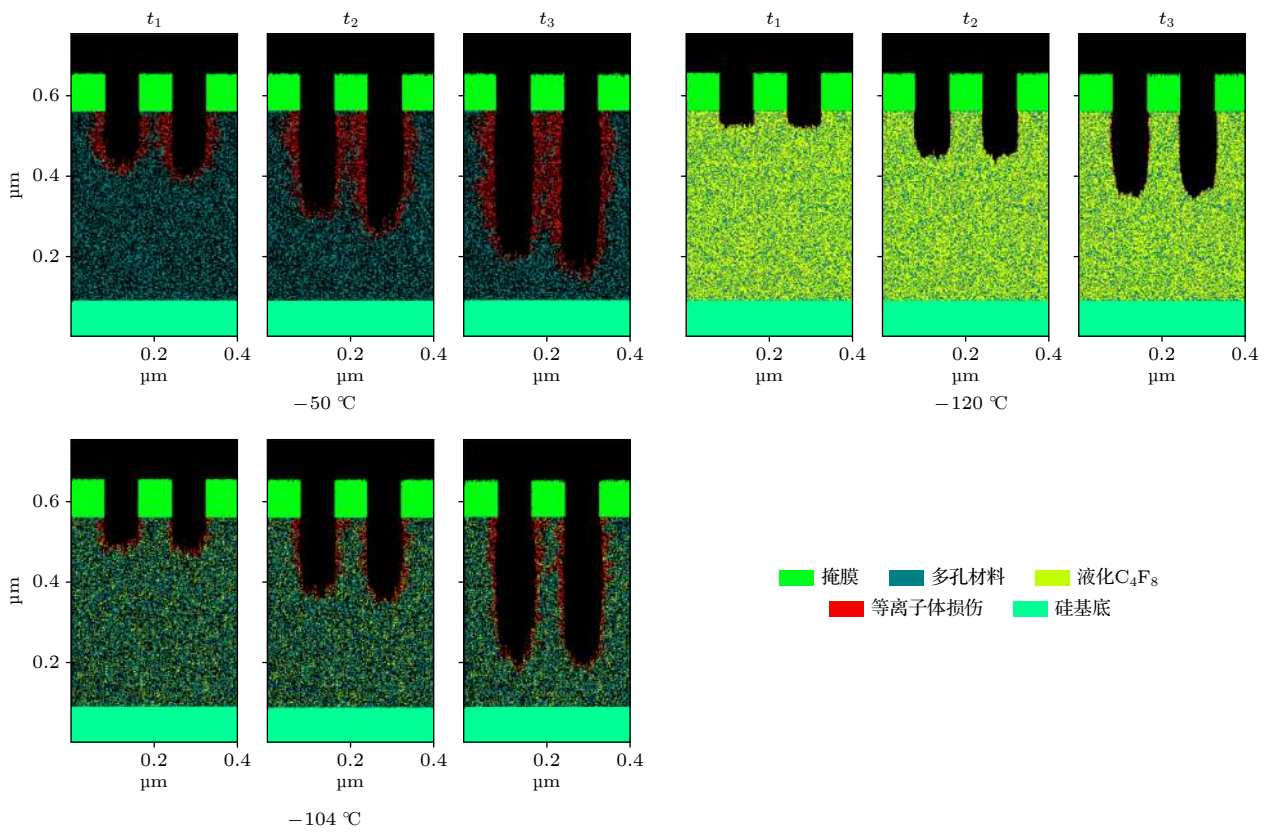


图 15 不同基片温度 (-50 , -104 , $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下 3 个时刻 (t_1 , t_2 , t_3) 的刻蚀轮廓 [24]

Fig. 15. Evolution of etching profiles at various chuck temperature (-50 , -104 , $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$) [24].

的纵向进行, 刻蚀损伤也在横向发展, 直到 t_3 时刻中间结构几乎被损伤殆尽. 在 $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下, 部分 C_4F_8 凝结在材料内部, 形成一定的保护作用, 因此在 t_1 时刻, 几乎没有材料损伤发生, 刻蚀在离子辅助轰击的作用下, 仍可以向下进行. 然而, 随着时间的推进, 由于材料并没有完全被凝结的 C_4F_8 保护起来, 仍有部分自由基可以缓慢向材料内部扩散, 造成一定的损伤. 在 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下, C_4F_8

几乎完全凝结在材料内部, 自由基的横向扩散被完全阻隔, 因此 3 个时刻的刻蚀损伤几乎为零. 以上的模拟过程, 可以清晰地观测到自由基的扩散和等离子体损伤的过程以及低温保护机制.

为确认模型的准确性, 图 16 给出了相应放电参数下的等离子体刻蚀实验结果 [24]. 如图 16(a) 和图 16(b) 所示, 在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下刻蚀材料后, 由于材料内部受到大量等离子体损伤, 导致刻蚀结构近

乎完全被 dHF 酸腐蚀. 而在 $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下, 由于低温导致 C_4F_8 大量凝结成液态并附着在材料表面, 保护材料免受损伤, 在被浸到 dHF 酸溶液后, 刻蚀结构仍保持完整. 这与图 14 中的模拟结果一致.

进一步模拟了不同基片温度对等离子体状态的影响. 图 17 所示是不同基片温度对应的感性耦合放电中的等离子体空间分布和轰击到基片上的离子能量分布^[24]. 感性耦合放电会在线圈附近诱发很强的环向交变电场, 这一电场平行于腔室侧

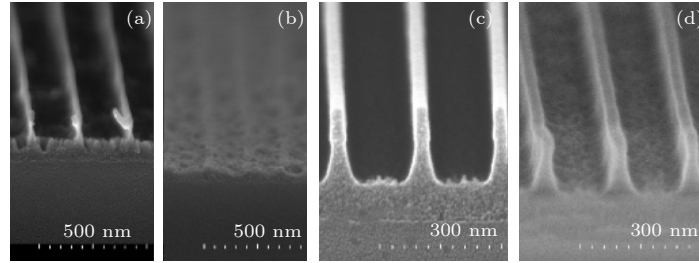


图 16 $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ 等离子体刻蚀多孔材料的截面结构 (a) $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻蚀后结构; (b) $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻蚀后浸到 dHF 酸溶液 30 s; (c) $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻蚀后结构; (d) $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻蚀后浸到 dHF 酸溶液 30 s^[24]

Fig. 16. Cross-sectional images of narrow spacing trench profiles: (a) $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, after plasma etching; (b) $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, after plasma etching and 0.5% dHF dip 30 s; (c) $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, after plasma etching; (d) $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, after plasma etching and 0.5% dHF dip 30 s^[24].

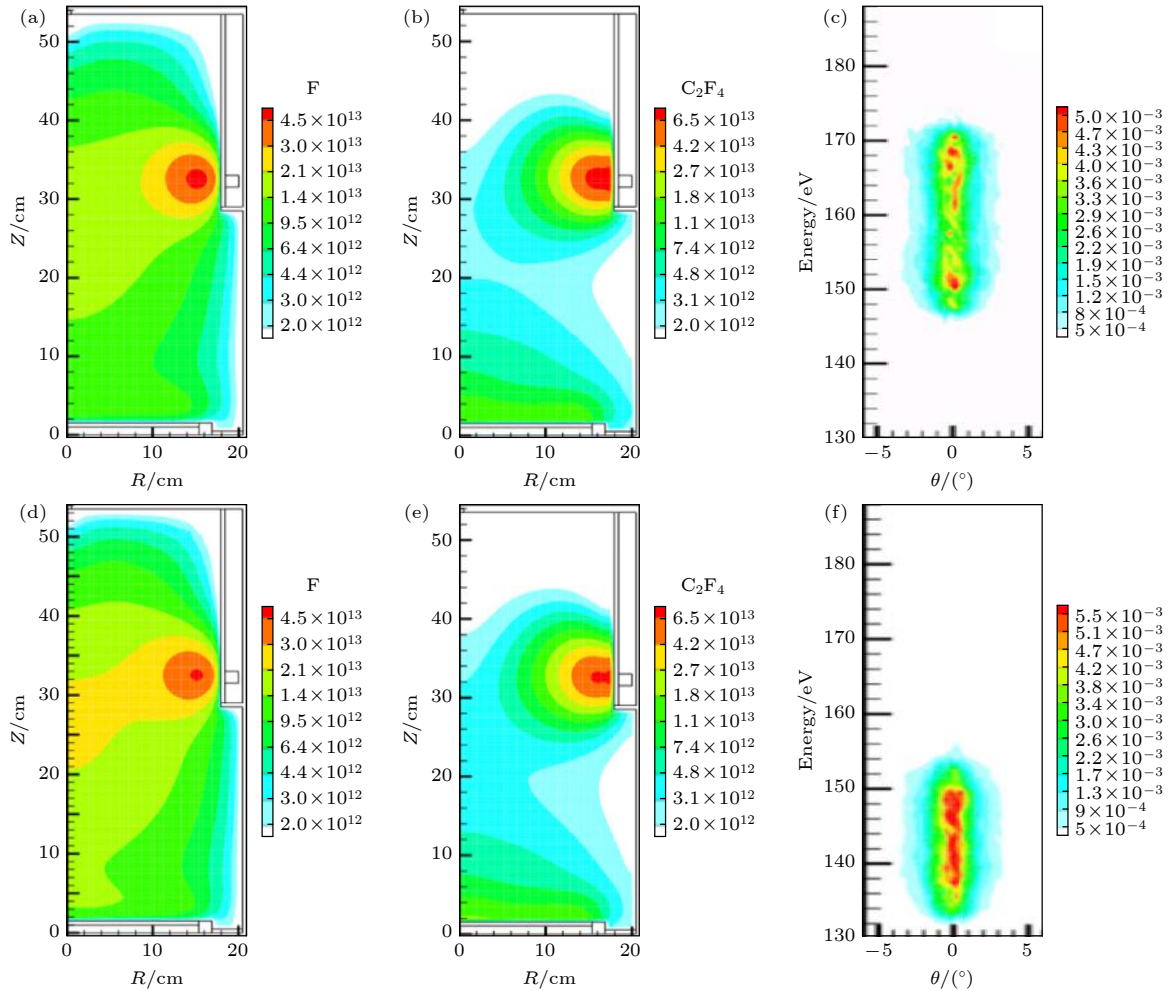


图 17 低温刻蚀 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, (a) F 密度分布, (b) C_2F_4 自由基分布, (c) 离子能量分布; 低温刻蚀 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, (d) F 密度分布, (e) C_2F_4 自由基分布, (f) 离子能量分布^[24]

Fig. 17. Calculated (a) and (d) F atom density (in cm^{-3}), (b) and (e) C_2F_4 molecule density (in cm^{-3}), and (c) and (f) normalized ion energy and angular distributions, at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a)–(c) and $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d)–(f)^[24].

壁, 可以长时间加速电子而不损失到侧壁, 因此线圈附近的功率耦合效率最高, 等离子体密度也是最高的. 等离子体由线圈附近逐渐向下方的腔室扩散, 并到达底部的基片 (如图 17(a)、图 17(b)、图 17(d)、图 17(e)). 此外, 如图 17(c) 和图 17(f) 所示, 基片电极上的射频功率源会在电极上诱导出自偏直流电压和直流鞘层, 加速离子到很高的能量轰击基片, 这些离子入射角度很小, 可以实现定向的离子轰击辅助刻蚀效果.

通过对比两个基片温度情况, 可以清晰看到当温度由 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降到 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 基片附近的 F 密度和 C_2F_4 密度均有升高 (图 17(a)、图 17(b)、图 17(d)、图 17(e)), 这是由于根据理想气体方程 ($pv = nkT$), 基片附近较低的温度导致了更高的中性气体浓度. 而放电线圈距离基片台很远, 低温基片电极并不会对线圈附近的等离子体产生影响. 基片电极附近的气体浓度升高会增大粒子之间的碰撞概率和电离效率, 产生略高的等离子体密度. 此外, 碰撞概率的增加又会进一步影响等离子体轰击到极板上的带电粒子通量 (碰撞会阻尼粒子的定向运动, 减小粒子通量), 并最终减小基片上的自偏直流电压^[25]和离子轰击能量 (如图 17(f)). 由此可以判断, 基片温度会对基片附近的等离子体的状态产生一定的影响, 并反过来调制到达基片的自由基和离子通量以及能量, 最终影响刻蚀过程, 即低温基片会升高基片上方的自由基密度和通量, 减小离子轰击能量. 这种影响与基片和室温之间的温差紧密相关.

4 结 论

低温刻蚀可以有效减小等离子体 (刻蚀) 工艺对多孔材料造成的损伤. 低温刻蚀机制有两种, 一种是利用刻蚀副产物在极低温度下的沉积作用 ($< -80\text{ }^{\circ}\text{C}$), 来抑制活性自由基扩散, 并保护材料免受损伤, 刻蚀完成后通过加热基片温度来使沉积物挥发 (约 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$); 一种是利用刻蚀前驱气体在低温下的凝结作用 ($< -50\text{ }^{\circ}\text{C}$), 让气体预先填充材料, 在低温的作用下, 凝结成液态并附着在材料内部, 进而在刻蚀过程中保护材料, 刻蚀完成后只需要将基片温度恢复至室温, 凝结物即可挥发殆尽. 前者对混合气体的比例较为敏感且基片调制温度范围很大, 工艺实现难度较大, 而后者对气体的选择更加灵活, 且对基片温度的调控要求相对宽

松. 因此, 后者更有望在实际工业应用中得到推广使用.

此外, 基片温度对等离子体放电过程也会产生一定影响, 这种影响会最终反过来调制刻蚀效果. 当基片温度降低, 基片附近的中性气体浓度会升高, 诱导更高的碰撞概率, 调制轰击到基片表面的粒子通量和能量, 进而影响刻蚀效果. 实际工艺优化中, 不能忽略基片刻蚀温度与等离子体状态之间的相互影响.

参考文献

- [1] Sicard E, Boyer A 2019 *EMC Compo* Haining, China, October 21–23, 2019 fhal-02403882
- [2] Iwai H 2007 *Second International Conference on Industrial and Information Systems*, Sri Lanka, August 8–11, 2007 p571
- [3] Wang T T, Ye C, Ning Z Y, Cheng S H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 892 (in Chinese) [王婷婷, 叶超, 宁兆元, 程珊华 2005 物理学报 **54** 892]
- [4] Zhang L, Marneffe J F, Heyne M, Naumov S, Sun Y T, et al. 2015 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4** N3098
- [5] Baklanov M, Marneffe J F, Shamiryan D, Urbanowicz A, Shi H, Rakhimova T, Huang H, Ho P 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 041101
- [6] Lioni K, Volksen W, Magbitang T, Darnon M, Dubois G 2015 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4** N3071
- [7] Frot T, Volksen W, Purushothaman S, Bruce R, Dubois G 2011 *Adv. Mater.* **23** 2828
- [8] Frot T, Volksen W, Purushothaman S, Bruce R L, Magbitang T, Miller D C, Deline V R, Dubois G 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 3043
- [9] Tachi S, Tsujimoto K, Okudaira S 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 616
- [10] Tachi S, Tsujimoto K, Arai S, Kure T 1991 *J. Vac. Sci. Technol., A* **9** 796
- [11] Tsujimoto K, Okudaira S, Tachi S 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 3319
- [12] Zhang L, Ljajzouli R, Lefaucheux P, Tillocher T, Dussart R, Mankelevich Y A, de Marneffe J F, de Gendt S, Baklanov M R 2013 *ECS Solid State Lett.* **2** N5
- [13] Zhang L, Ljajzouli R, Lefaucheux P, Tillocher T, Dussart R, Mankelevich Y A, de Marneffe J F, de Gendt S, Baklanov M R 2013 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** N131
- [14] Zhang L, de Marneffe J F, Leroy F, Lefaucheux P, Tillocher T, Dussart R, Maekawa K, Yatsuda K, Dussarrat C, Goodyear A, Cooke M, De Gendt S, Baklanov M R 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 175203
- [15] Dussart R, Tillocher T, Lefaucheux P, Boufnichel M 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 123001
- [16] Chanson R, Zhang L, Naumov S, Mankelevich Yu A, Tillocher T, Lefaucheux P, Dussart R, De Gendt S, De Marneffe J F 2018 *Sci. Rep.* **8** 1886
- [17] Chanson R, Tahara S, Vanstreels K, de Marneffe J F 2018 *Plasma Research Express* **1** 015006
- [18] Chanson R, Dussart R, Tillocher T, Lefaucheux P, Dussarrat C, De Marneffe J F 2019 *Front. Chem. Sci. Eng.* **13** 511
- [19] Rezvanyan A, Miakonkikh A, Vishnevskiy A, Rudenko K, Baklanov M 2017 *J. Vac. Sci. Technol. B* **35** 021204

- [20] Kushner M 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 194013
 [21] Sankaran A, Kushner M J 2004 *Vac. Sci. Technol., A* **22** 1242
 [22] Hu Y T, Zhang Y R, Song Y H, Wang Y N 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 225203 (in Chinese) [胡艳婷, 张钰如, 宋远红, 王友年 2018 物理学报 **67** 225203]
 [23] Jiang X Z, Liu Y X, Bi Z H, Lu W Q, Wang Y N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 015204 (in Chinese) [蒋相占, 刘永新, 毕振华, 陆文琪, 王友年 2012 物理学报 **61** 015204]
 [24] Zhang Q Z, Tink S, De Marneffe J F, Zhang L P, Bogaerts A 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 173104
 [25] Zhang Q Z, Jiang W, Hou L J, Wang Y N 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 013308

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Cryogenic etching of porous material*

Zhang Quan-Zhi Zhang Lei-Yu Ma Fang-Fang Wang You-Nian[†]

(School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 31 December 2020; revised manuscript received 20 February 2021)

Abstract

With the shrinkage of chip feature sizes, porous materials are widely used in microelectronics. However, they are facing severe challenges in plasma etching, as the reactive radicals can diffuse into the interior of material and damage the material, which is called plasma induced damage. In this paper, we review two kinds of etching processes based on low chuck temperature, i.e. cryogenic etching. By lowering the chuck temperature, either the etching by-products or the precursor gas can condense in the porous material, and thus preventing the radicals from diffusing and protect the material from being damaged by plasma. The technology of cryogenic filling inside the porous material is simple but effective, which allows it to have a good application prospect.

Keywords: low temperature plasma, porous material, plasma induced damage, cryogenic etching, pore filling

PACS: 81.65.Cf, 52.80.Pi, 78.55.Mb, 52.65.-y

DOI: 10.7498/aps.70.20202245

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11675036, 11935005) and the Scientific Research Foundation from Dalian University of Technology, China (Grant No. DUT19RC(3)045).

[†] Corresponding author. E-mail: ynwang@dlut.edu.cn

常压等离子体对柔性多孔材料表面处理均匀性的研究进展

徐雨 王超梁 覃思成 张宇 何涛 郭颖 丁可 张钰如 杨唯 石建军 杜诚然 张菁

Treatment uniformity of atmospheric pressure plasma on flexible and porous material surface: A critical review

Xu Yu Wang Chao-Liang Qin Si-Cheng Zhang Yu He Tao Guo Ying Ding Ke Zhang Yu-Ru
Yang Wei Shi Jian-Jun Du Cheng-Ran Zhang Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 099401 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210077

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210077>

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

低磁场下驻波对螺旋波等离子体均匀性的影响

Effect of standing wave on the uniformity of a low magnetic field helicon plasma

物理学报. 2017, 66(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.045201>

100 MeV质子双环双散射体扩束方案设计

Design of 100-MeV proton beam spreading scheme with double-ring double scattering method

物理学报. 2019, 68(5): 054104 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181787>

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>

多孔材料的温度和压强计算

Temperature and pressure calculation of porous materials

物理学报. 2017, 66(5): 056401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056401>

光电离速率影响大气压空气正流注分支的机理研究

Influence of photoionization rates on positive streamer branching in atmospheric air

物理学报. 2019, 68(9): 095202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190060>

冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展

Research progress of metal catalysts enhanced synthesized by cold plasma

物理学报. 2018, 67(21): 215202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181451>

专题: 等离子体物理及其材料处理

常压等离子体对柔性多孔材料表面
处理均匀性的研究进展*徐雨¹⁾²⁾³⁾ 王超梁¹⁾²⁾³⁾ 覃思成¹⁾ 张宇¹⁾ 何涛¹⁾ 郭颖¹⁾²⁾³⁾ 丁可¹⁾²⁾³⁾
张钰如⁴⁾ 杨唯¹⁾²⁾³⁾ 石建军¹⁾²⁾³⁾ 杜诚然¹⁾²⁾³⁾ 张菁^{1)2)3)†}

1) (东华大学理学院, 上海 201620)

2) (东华大学, 纺织行业先进等离子体技术与应用重点实验室, 上海 201620)

3) (东华大学, 教育部磁约束核聚变研究中心, 上海 201620)

4) (大连理工大学物理学院, 大连 116024)

(2021 年 1 月 12 日收到; 2021 年 3 月 12 日收到修改稿)

柔性多孔材料在当今众多前沿科学与技术领域发挥着重要作用, 其表面改性将进一步赋予其多样和优异的表面性能, 拓展其在功能和智能可穿戴等领域的应用. 常压等离子体技术由于低温、低能耗、高效、环保、低成本、不改变材料本体特性、易于实现卷对卷制备等优势, 在应用环境、样品材料选择上展现出良好的适应性, 在低熔点柔性材料大面积低成本表面处理方面具有很好的应用前景和研究价值. 本文综述了近年来常压等离子体柔性多孔材料表面改性的几个实例及在新材料、新能源、环保、生物医学中的应用. 探讨了柔性多孔材料常压等离子体均匀处理所遇到的稳定性及渗透性的问题与挑战. 综述了本课题组在常压等离子体稳定放电、卷对卷常压等离子体多孔介质处理及内部渗透性和均匀性方面的研究工作, 介绍了本课题组在常压等离子体纳米颗粒膜沉积动力学及膜结构调控方面的突破和思路. 常压等离子体柔性多孔介质表面处理技术走向应用仍然存在诸多挑战, 需要结合常压等离子体的放电方式及特性、处理材料的结构及加工特性、等离子体和材料的相互作用等来进行综合考虑, 才能提供合理可行的解决方案.

关键词: 常压等离子体, 柔性多孔材料, 材料改性, 均匀性**PACS:** 94.30.ct, 96.25.hm, 96.12.kc, 68.37.-d**DOI:** 10.7498/aps.70.20210077

1 引言

低温等离子体是一种适合于温度敏感材料的表面处理及微纳米结构及器件制备的反应离子技术, 是现阶段微纳米材料和器件产业制程的关键技术, 占硅基和其他半导体材料加工工艺过程约 1/3, 包括表面微纳米结构的刻蚀、薄膜沉积、元器件的封装等. 自 20 世纪 70 年代以来, 低温等离子体技术催生和引领了现代芯片制造业及信息产业的发

展, 具有对温度敏感的各类基底材料适用性广、废水废气排放量小、微纳米结构可调性好、制备材料和技术扩展性强、多元技术结合性强等优势, 由于其独特的高效、低温、环保、低能耗等技术优势, 在新材料、新能源、环保和生物医学等方面获得越来越重要的应用, 是纳米绿色先进制备技术.

近年来, 随着常压低温等离子体稳定放电技术的发展, 各类常压等离子体连续表面微纳米功能化改性及薄膜沉积技术研究与应用发展迅速, 尤其适合大规模连续化工业生产进程, 已达到应用前期水

* 国家自然科学基金 (批准号: 12075054) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2232019A3-12) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jingzh@dhnu.edu.cn

平. 从产业技术研究、发展、应用及市场发展的规律看, 低气压低温等离子体微纳米芯片产业周期长、起点高, 国际三大巨头垄断局面通过联合攻关才有望突破. 常压等离子体技术处于产业化突破前期, 融合物理、材料、能源、环保、医学和化学等学科前沿技术, 将有望在新材料、新能源、环保和生物医学等领域率先取得突破, 形成与现有绿色技术趋势相吻合的难以替代的先进技术.

2 常压等离子体的特点及其在柔性多孔介质表面处理中的应用

常压等离子体放电是极具应用价值的材料表面改性技术. 它利用非沉积性气体放电产生的离子、电子、自由基、激发态原子/分子等活性粒子与材料表面相互作用, 依据材料表面的物理相态和化学结构的差异, 有选择性地分解材料表面原子/分子键, 刻蚀改变被处理材料的表面物理形貌, 同时在表面引入一些微小的化学基团, 改变表面的物理/化学特性; 或者通过沉积性气体的电离、裂解、活性粒子与表面的反应沉积, 化学键接上其他原子/分子并形成薄膜, 改变被处理材料的表面物理/化学性质, 并通过沉积薄膜厚度、组分、结构和形貌的控制, 赋予被处理材料独特的功能性. 具有独特的低温、低能耗、高效、环保、低成本、不改变材料本体特性、易于实现卷对卷制备等优势, 尤其适合低熔点柔性材料的大面积低成本表面处理^[1,2].

纤维纺织材料大都可以看作柔性多孔材料, 具有良好的柔韧性、多孔性、巨大的比表面积、织造结构多变性等特点, 是常压等离子体放电表面改性技术研究应用的最重要领域, 对纤维织物亲水性、黏结性、染色性的研究已取得显著的改性和节能减排效果^[3-5]. 近年来, 常压等离子体技术结合各种半导体、金属纳米材料结构应用于纺织材料, 形成各类新颖结构的柔性功能材料和器件, 在新材料、生物医学、新能源和环保等方面得到越来越广泛的应用^[6,7].

Ivanova 等^[8]利用常压扩散共面表面阻挡放电 (diffusion coplanar surface barrier discharge, DCSBD) 产生的非热等离子体对聚对苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET) 和聚丙烯 (polypropylene, PP) 纳米材料进行活化处理, 然后进行聚 L-丙交酯 (PLLA) 纳米颗粒涂敷. 如

图 1 所示, 等离子体活化处理的 PET 和 PP 织物的亲水性和渗透性得到了改善, 穿透时间方法测得的穿透时间从 400 s (未处理的聚合物) 减少到 6 s, 聚 L-丙交酯 (poly(L) lactide, PLLA) 纳米颗粒在 PET 和 PP 微纳米纤维上的分布均匀性得到改善. 这种等离子体连续活化预处理将纳米颗粒均匀输送到聚合物纤维表面, 适用于浸渍敷料生产, 在廉价、方便、快速和全自动化方面具有相当大的优势.

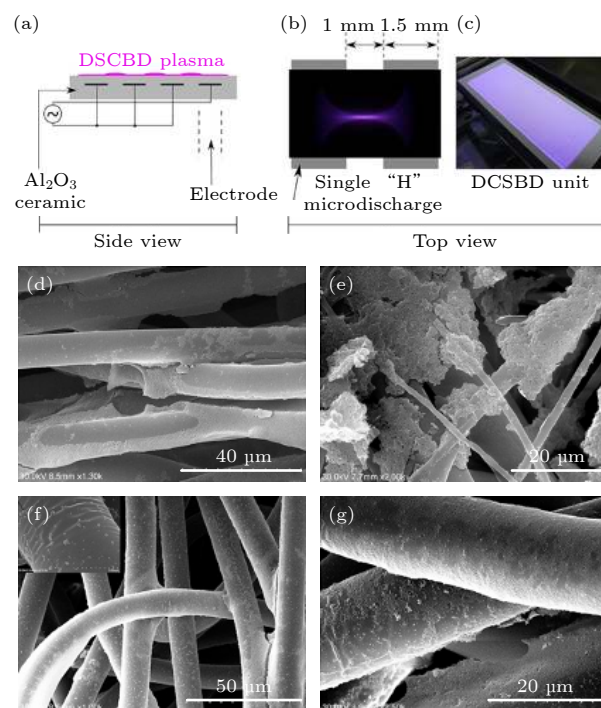


图 1 (a) DCSBD 电极系统; (b) 在开放环境下的一次“H”型微放电; (c) 在开放环境下 300 W 表面等离子体; 不同样品上印刷 PLLA 纳米颗粒的扫描电子显微镜照片, 其中 (d)–(g) 分别为 (d) 未经处理的 PET, (e) 未经处理的 PP, (f) 经等离子体处理的 PET, (g) 经等离子体处理的 PP^[8].
Fig. 1. (a) DCSBD electrode system; (b) one H-shaped micro-discharge in ambient air; (c) surface plasma in ambient air at 300 W; scanning electron microscope images of PLLA nanoparticles printed on (d) untreated PET, (e) untreated PP, (f) plasma treated PET, and (g) plasma-treated PP^[8].

Meunier 等^[9]通过采用 20 kHz 介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD), 在微纤化纤维素 (microfibrillated cellulose, MFC) 中产生许多放电细丝, 同时利用氦气和六甲基二硅氧烷为载气和前驱体气体对 MFC 做了表面改性. 通过改性后的样品表面和底部同时展现出了疏水亲油特性 (如图 2 所示), 可以应用于含油废水的去污.

Armenise 等^[6]通过常压氮氧混合介质阻挡放电, 在平均孔径 300–600 μm 的聚氨酯多孔结构

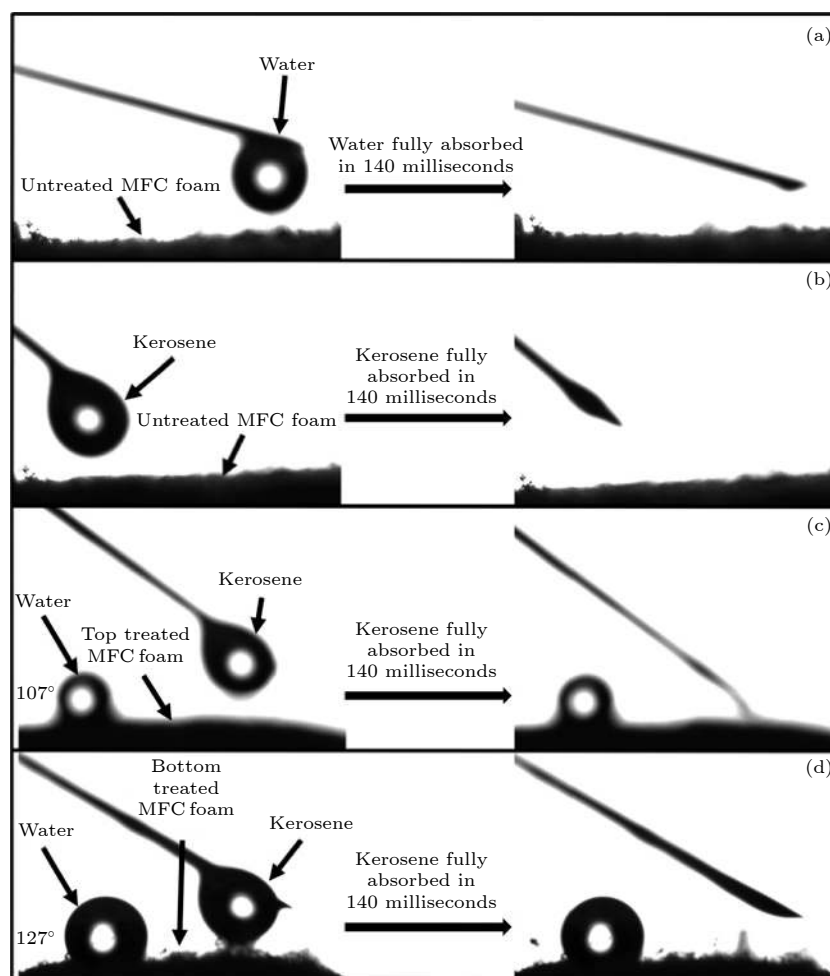


图 2 未经处理的 MFC 泡沫与 (a) 水或 (b) 煤油的相互作用; 等离子体处理的 MFC 泡沫 (占气隙体积的一部分) 与水 and 煤油在 (c) MFC 泡沫顶部和 (d) 底部的相互作用^[9]

Fig. 2. Interaction of untreated MFC foam with either (a) water or (b) kerosene. Interaction of plasma-treated MFC foam (taking up a portion of the gas gap volume) with water and kerosene on (c) the top side and (d) the bottom side of the MFC foam^[9].

泡沫的外部 and 内部放电. 扫描电子显微镜观察和水接触角测量表明, 等离子体处理后的泡沫表面粗糙度和润湿性分别增加; 同时 X 射线光电子能谱分析结果表明, 含氧基多孔材料的内外表面功能化程度一致. 研究者通过 Cd^{2+} 吸附实验, 发现等离子体处理泡沫对水中重金属离子的吸附量提高了 10 倍多.

超级电容器又称双层电容器是一种新型储能装置, 具有充电时间短, 使用寿命长, 温度物性好, 节约能源和绿色环保等优点. Chien 等^[10] 研究了利用直流脉冲氮气常压等离子体射流 (atmospheric pressure plasma jet, APPJ) 处理的数十微米孔径的碳布在制备的超级电容器中的表现. 经表面处理后, 碳布的水接触角由 144.71° 降至 0° . 改善的润湿性可以促进电解液渗透到多孔电极中, 从而提高电容. 未经表面处理的碳布制备的超级电容器

的比 (面) 电容为 315.0 F/g (55.67 mF/cm^2); 用 APPJ 表面处理的碳布制备的超级电容器的比 (面) 电容为 580.2 F/g (106.89 mF/cm^2). 电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 表明, 碳布经 APPJ 处理后, 电极/电解液界面的电荷转移阻抗降低, 提高了超级电容器的其他性能. 经 1000 次循环伏安稳定性试验, 电容保留率为 85%.

对 PTFE 超细纤维复合微孔滤膜进行常压等离子体放电处理, 处理后的微孔滤膜对病毒、细菌等有害微生物的阻隔效率达到 99% 以上, 是非常时期医学军事必需的防护装备^[11]; 通过各种等离子体表面氧化、还原、接枝、沉积处理的透明柔性电极、生物相容缓释药物载体、全聚合物压电/热电人体呼吸能量捕捉器、良好黏附强度和机械柔韧性的 Ag/PI 电极等, 可广泛应用于人体健康和检

测、全球定位、自体发电、生物组织工程材料、杂化催化、油水分离和化学传感等方面^[12–20].

综上所述,常压等离子体技术对柔性多孔介质的表面处理在柔性功能材料和器件等方面具有重要的应用价值,随着世界各国对绿色生态制备技术越来越重视,相关技术突破将快速引领纳米绿色先进制备技术的发展,并迅速形成市场规模.我国率先签署了应对全球气候变化的《巴黎协定》,对常压等离子体表面改性技术在纺织绿色先进加工及柔性纺织功能材料和器件制备方面的应用也有迫切需求.

3 常压等离子体柔性多孔介质表面处理的问题与挑战

常压等离子体纺织表面改性技术的应用必须解决织物内外处理效果不均匀这一难题.处理效果不均匀的根本物理机制在于纺织材料是柔性多孔介质,等离子体在其微孔内部渗透性较差^[21,22].首先,按照德拜屏蔽原理,德拜长度 $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_0 e^2}}$ (其中 ϵ_0 为真空介电常数, k 为玻尔兹曼常数, T_e 为电子温度, n_0 为等离子体内部的电子密度, e 为电子电量),在常见均匀辉光放电等离子体条件下(等离子体温度和密度通常为 4 eV 和 10^{10} cm^{-3}),德拜长度为数百微米,当微孔孔隙低于该尺度时,等离子体较难在孔隙内形成,而仅仅限于介质表面.而织物大都由大量直径数十微米的单根纤维纺成毫米直径的纱线,再按照一定结构织造而成,具有丰富的微孔.在常压非辉光放电情况下,必须提高击穿电压才能在微孔内产生等离子体放电^[23,24].但由于柔性纺织材料熔点较低、纤维直径较小的原因,容易造成织物纤维结构的破坏.所以,一般常压等离子体纺织材料表面处理时,一般都趋向于采用均匀辉光放电等离子体,但织物孔隙一般小于德拜长度,处理效果仅限于织物表面,内部处理效果差,织物比表面积大的优势难以发挥.

其次,常压等离子体平均自由程短,微孔介质比表面积大、内部孔隙小,等离子体扩散长度有限^[19,21,22,25],活性粒子相互之间及与表面碰撞频繁,尤其在反应性等离子体薄膜沉积时,活性粒子易凝聚形成数纳米至数百纳米的较大的颗粒,织物内外表面沉积层的厚度、组分、结构、形貌等更加不均匀.我们前期实验中还观察到,射频辉光放电等离

子体沉积时,这些纳米颗粒聚集悬浮在鞘层边缘,等离子体区域难以获得沉积薄膜,常压等离子体均匀沉积难度更大^[26].

同时,一般柔性介质,例如织物加工宽度可达数米、速度可达每分钟数百米以上,这种高速运行的巨量纤维聚集体的加工特点(假设孔隙率 20%,厚度 0.5 mm、宽度 100 mm 截面内纤维的数量就超过上万根),增加了获得均匀改性效果的难度.织物结构不同,等离子体改性效果的差异也比较大^[27,28].

此外,织物一般动态使用,未经处理的内部纤维很快暴露于表面,导致织物表面改性效果很快丧失.这样,由于常压等离子体和柔性微孔介质相互作用不均匀带来的内外改性效果不均匀的问题,成为制约常压等离子体纺织材料表面改性技术应用的关键.所以,必须深入了解等离子体与柔性微孔介质相互作用的机理及规律,探讨影响微孔介质内外改性均匀性的内在物理机制,才能有助于解决长期困扰常压等离子体表面改性技术在纺织行业应用的难题,提高表面改性的效果和耐久性,研制具有长效性的功能纺织材料和器件,为等离子体绿色先进制备技术在纺织节能减排和高科技纺织品领域的发展应用提供科学依据.

4 常压等离子体柔性多孔介质表面处理研究现状与进展

4.1 常压等离子体放电模式及其物理特性

国内外应用于材料表面改性的常压等离子体的研究非常活跃.通过各种直流、交流 (communication current, AC)、射频 (radio frequency, RF)、脉冲调制射频 (pulsed-RF)、高压脉冲 (high voltage pulse, HV) 等离子体放电模拟、诊断和实验,以及各种电极形式和组合,可以获得常压辉光或者扩散型均匀放电^[29–32],减少放电不均匀对材料的损伤.典型的亚微秒或纳秒高压脉冲 ($\mu\text{s-HV}$ 或 ns-HV) 放电时间可以短至十几纳秒,脉冲放电电流密度幅值可达 A/cm^2 ,瞬时等离子体强度比较高,但产生的等离子体密度按时间平均比较低. 13.56 MHz 常压射频辉光放电 (radio frequency atmospheric pressure glow discharge, RF-APGD) 的击穿和维持电压都比较低,产生的等离子体密度可达 $10^{10} \text{—} 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (氦气中)^[33].本课题组在基金重点项目的

支持下,通过脉冲调制射频放电的频率及其占空比,降低了连续射频放电的热积累引起的放电不稳定性,在一定范围内获得较高的等离子体放电强度^[34–36].

图3(a)和图3(b)分别显示了脉冲调制射频辉光放电的均匀稳定放电模式(α 模式)和击穿柱状放电模式(γ 模式),图3(c)显示的是占空比分别为6%,8%,16%和32%的大气压脉冲调制射频辉光放电的电流-电压特性曲线,其中射频频率为15 MHz,调制频率为500 kHz^[34].随放电峰值电压的增加,放电峰值电流增加,此时放电工作在图3(a)所示的 α 辉光放电模式;当电压继续增加,放电从均匀辉光放电的 α 模式,转变到图3(b)所示的柱状放电的 γ 模式.每条电流-电压特性曲线的第一个点和最后一个点(即虚线圆圈中的点)分别对应射频放电产生时以及 α - γ 放电模式转变后的电压电流峰值.当占空比为6%,8%,16%和32%时,放电的 α - γ 模式转变电压分别为1140,1060,980和800 V,放电的 α - γ 模式转变电流分别为424,416,300和237 mA.随着占空比的上升,放电的 α - γ 模式转变电压和 α - γ 模式转变电流都单调下降, α 放电模式的工作电流范围减少.所以在大气压脉冲调制射频辉光放电中,采用低占空比的方法可以在更高的放电强度下获得稳定的 α 模式放电.当占空比足够小时,射频放电段只工作在放电起辉和熄灭阶段,通过限制大气压脉冲调制射频辉光放电在起辉和熄灭阶段有助于提高放电稳定性^[33].

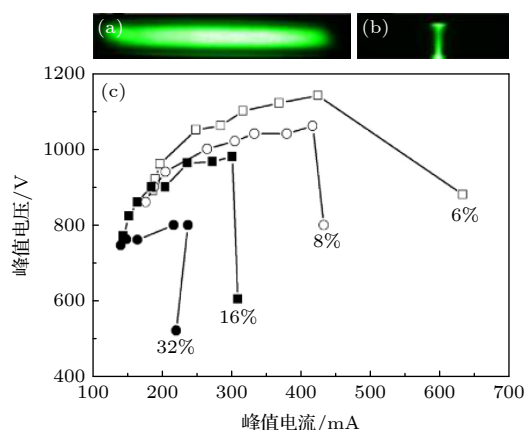


图3 (a) α 模式和(b) γ 模式放电光学照片; (c) 不同调制脉冲占空比时大气压射频辉光放电的电流-电压特性^[34]

Fig. 3. Photographs of discharge (a) α mode and (b) γ mode; (c) current-voltage characteristics of pulse-modulated RF APGDs with different duty cycle^[34].

数值模拟和实验研究发现,通过脉冲调制射频辉光放电与常压脉冲放电相互作用,在常压脉冲调制射频辉光放电“关闭”段引入高压脉冲放电,利用高压脉冲放电中产生的等离子体活性粒子(特别是电子)对射频放电的作用,有效地降低了射频辉光放电的起辉和维持电压^[33,37].图4(a)是脉冲调制射频放电和引入高压脉冲后的放电电流-电压特性曲线,射频频率为10.2 MHz,脉冲调制射频功率的占空比是50%,调制频率为10 kHz^[35].两条曲线中电压的幅值都随放电电流的增大而增大.同时,在相同的放电电流下,引入高压脉冲后射频放电的电压幅值降低了30–40 V左右,说明在引入高压脉冲之后,脉冲调制射频辉光放电的起辉和维持都更容易.

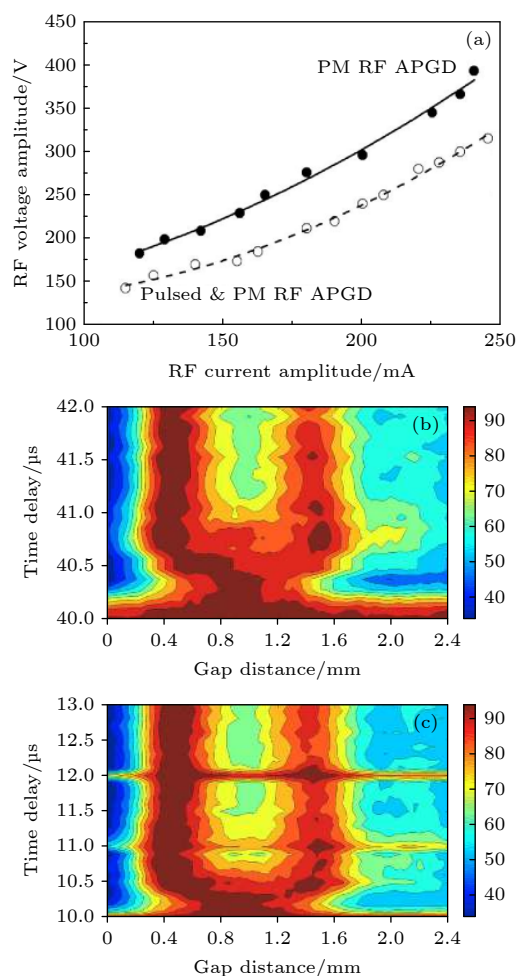


图4 (a) 常压脉冲放电辅助脉冲调制射频辉光放电电流电压特性;脉冲放电和射频放电段时间间隔为(b) 40和(c) 10 μ s时,射频起辉阶段的空间结构分布随延时的变化^[35]

Fig. 4. (a) Current voltage characteristics of RF discharge burst with (dash) and without (solid) pulsed discharge in pulse modulated RF APGD; temporal evolution of discharge spatial profile during RF discharge burst ignition with the time interval between pulsed discharge and RF discharge burst of (b) 40 and (c) 10 μ s^[35].

图 4(b) 和图 4(c) 分别是在高压脉冲信号关闭 40 和 10 μs 延时处, 引入脉冲调制射频放电后, 起辉阶段的空间结构分布随时间的变化 [35]. 拍摄的等离子体图像曝光时间为 100 ns, 每 100 ns 拍摄一张, 触发的零时刻是高压脉冲放电被触发的时刻. 射频功率被脉冲调制信号触发打开后, 放电从电极间距的中间开始产生, 在延时小于 40.3 μs 时, 放电空间结构分布主要呈现钟型的分布. 根据剩余电子理论, 之前脉冲放电熄灭后捕获的剩余电子在射频功率被触发打开后在电场的作用下来回振荡, 从而使得放电空间呈现出钟型的结构分布 [37,38]. 当延时时间增大到 40.6 μs 后, 放电间距中呈现出峰型的空间结构分布, 这是因为随着射频功率被触发打开, 等离子体的密度增大, 靠近电极处的鞘层开始逐渐形成 [39]. 当触发延时增大到 40.8 μs 时, 射频放电段中双峰型的空间结构分布完全形成. 因此, 整个放电起辉过程大约从 39.9 到 40.8 μs , 经历了 0.9 μs . 在放电的其他条件都保持不变, 脉冲放电和射频放电段之间的时间间隔缩短到 10 μs 时, 脉冲调制射频放电起辉阶段的空间结构分布随时间的变化情况如图 4(c) 所示. 整个起辉阶段放电的主要空间结构变化趋势和动力学过程都和延时 40 μs 时基本一致, 但是可以发现, 放电的空间结构分布从钟型演变到双峰型整个过程只用了

0.6 μs , 比图 4(b) 要缩短了约 0.3 μs . 这说明, 高压脉冲放电和射频放电段之间时间间隔的缩短对射频开启段的起辉起到了辅助作用, 高压脉冲放电和脉冲调制射频放电之间的相互影响仍可用剩余电子理论来解释.

4.2 常压等离子体微孔介质表面及内部放电的均匀性

常压等离子体与微孔介质相互作用的研究主要集中在无机催化剂领域, 利用各种频率电源与电极组合, 研究了等离子体放电与催化剂的孔隙尺寸、结构、介电常数等的关系, 探索在催化剂微孔内产生微放电, 协同催化剂提高对有机污染气体的处理效率 [21,23,40–42]. 等离子体在不同孔径中的放电是其对柔性微孔介质表面及内部改性均匀性的基础. 利用二维流体模型, 研究发现了不同微孔的大小对等离子体的电势分布有显著的影响 [41]. 如图 5 所示, 随着孔径从 10 μm 增至 200 μm , 在侧壁和底部附近都观察到鞘层. 电势在孔的上部相当恒定, 但它沿孔底部附近的垂直方向以及靠近侧壁的水平方向显著下降. 这表明 200 μm 孔内有较强的微放电, 而这种现象在 10 和 20 μm 孔径时未观察到.

常压等离子体模拟研究显示 [24], 对数百微米左右孔隙的催化剂, 2–100 kV 的 AC 放电可以在

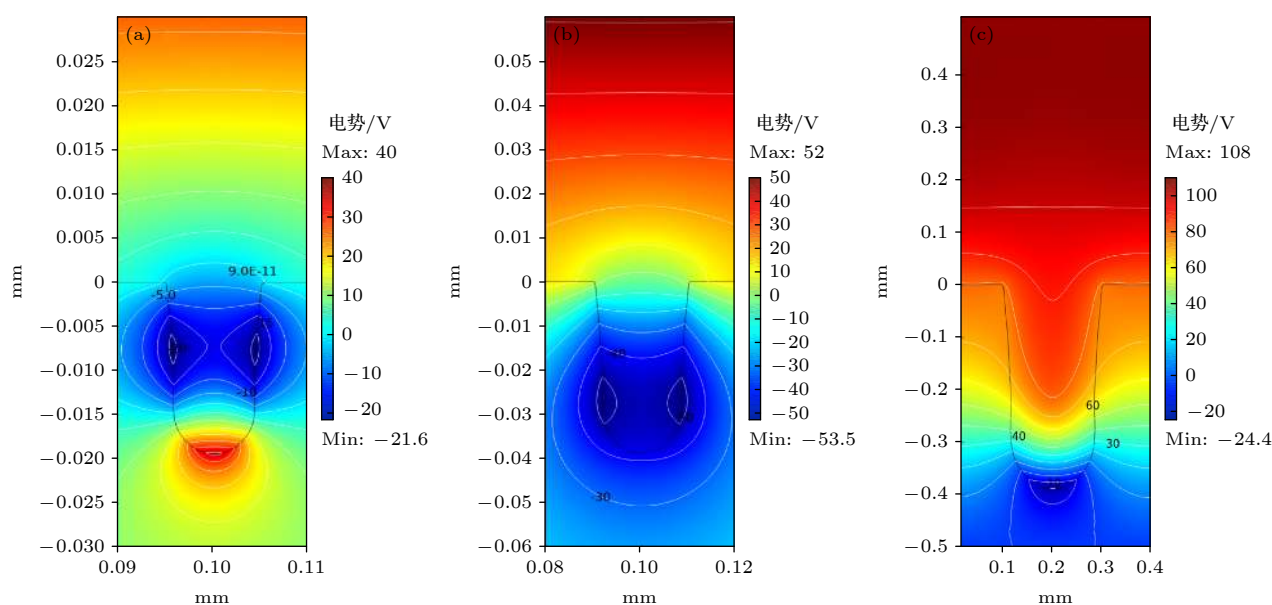


图 5 氦气 20 kV 连续放电下, 电势在不同微孔直径大小中的分布 (a) 10 μm ; (b) 20 μm ; (c) 200 μm , 其中图的横纵坐标为微孔的几何尺寸, 右侧颜色条为电势大小, 单位 (V)

Fig. 5. Distributions of the potential for different pore sizes of (a) 10 μm , (b) 20 μm , (c) 200 μm , for a helium discharge sustained at 20 kV.

微孔内产生局部电场增强效应和微放电现象; 对 10 nm 以上孔隙的催化剂, 在 $10^{17}/\text{cm}^3$ 较高电子密度条件下, fs 脉冲等离子体放电可以发生在孔隙周围及内部^[43]. 这说明放电电源特征参数和初始电荷条件对微孔内等离子体引入有重要影响. 但模拟和实验都发现, 增加反应气体如 CO_2 等含量时, 放电均匀性破坏, 孔隙内的火花放电破坏了无机催化剂的绝缘性^[44–46]. 对柔性微孔介质孔隙内部均匀处理而言, 必须探索更合适的等离子体放电方式和条件.

在常压等离子体和柔性微孔介质作用方面, 研究了负直流电晕诱发微孔聚四氟乙烯微放电, 微孔尺度的降低能够数倍地提高放电等离子体的强度, 但没有涉及对微孔聚四氟乙烯结构的影响问题^[47]. 通过 25 kHz 的 AC 平行板和强制反应性气体扩散, 毫米尺度孔隙的三维聚氨酯多孔材料介质内部较为均匀地沉积了功能性憎水或者亲水薄膜^[48,49].

本课题组构建了由聚合物纤维单/双丝平纹筛网织物组成的微孔介质模型, 如图 6 所示为大孔隙层/小孔隙层/致密层组成的微孔介质模型示例. 筛网织物的孔隙和单丝直径均为数十至数百微米. 将不同结构的筛网织物按照一定的组合方式多层叠加压紧, 能够反映柔性微孔介质厚度、孔隙和孔隙率分布、介电常数等微孔介质结构特性, 以代表常规织物的结构特征. 通过处理沉积前后内外各层介质的表面特性变化, 以反应等离子体处理沉积的均匀性与作用机理.

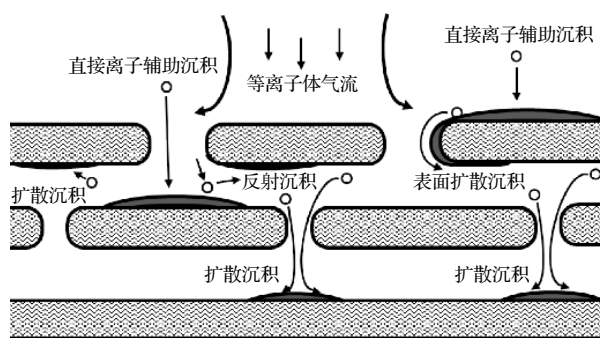


图 6 柔性微孔介质等离子体沉积模型示意图

Fig. 6. Schematic diagram of plasma deposition model for flexible microporous substrate.

图 6 上面一层开口孔隙的大小表示等离子体放电通道的尺度, 不同单/双丝直径范围对应等离子体投影面积大小. 中间一层孔隙可以小于上面一层, 用于研究表面处理沉积的结构形貌. 下面一层

孔隙可以采用和中间一层一致或者采用致密薄膜. 在上层微孔孔隙等于或者大于等离子体德拜长度时, 中间一层正对等离子体的纤维受到直接离子辅助沉积, 而反面纤维 (即投影面积下的纤维) 主要受离子反射沉积, 或者活性粒子气相扩散沉积或表面扩散沉积. 如果等离子体能够渗透微孔内部, 各层织物上下表面结构性能差异不大. 如果不能渗透微孔, 则内外层织物表面结构差异明显. 从各层织物上下表面结构特性的差异, 反映等离子体在微孔内部的渗透性及其相互作用特征.

4.3 柔性微孔介质涂层均匀性研究

本课题组通过 AC 和纳秒脉冲六甲基二硅氧烷 $\text{HMDSO}/\text{Ar}/\text{O}_2$ 等离子体放电, 进行了卷对卷超高分子量聚乙烯微孔隔膜 (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE) 的实时沉积涂层研究^[50,51]. 通过棒-板不对称电极设计, 率先成功地在 UHMWPE 表面沉积了平均粒径 100 nm 左右的 $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$ 有机无机杂化纳米颗粒膜, X 射线能谱仪 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 研究发现 12 μm 厚、200 nm 左右孔隙的 UHMWPE 隔膜内部一定深度渗入了 Si 和 O 元素, 如图 7(b) 和图 7(c) 所示. 由于纳米颗粒易团聚和高成本的因素, 商用涂层隔膜一般采用亚微米量级的 Al_2O_3 颗粒, 粒径范围 100—600 nm, 颗粒膜涂层主要通过黏结剂涂敷于表面^[51], 如图 7(e) 和图 7(f) 所示.

尽管 $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$ 杂化有机无机纳米颗粒薄膜涂层很薄, 为纳米量级, 但经过涂覆的 UHMWPE 隔膜由于 Si 和 O 元素渗入内部一定深度, 耐热收缩性达到商用 5 μm 厚度 Al_2O_3 纳米颗粒膜涂层隔膜的水平; 涂层与隔膜表面黏结牢度更好, 如图 8(a) 所示. 同时, 样品也表现了更好的吸液能力和更低的阻抗^[50,51]. 但图 7(b) 和图 7(c) 所示的截面涂层均匀性分布表明, 涂层的内部渗透性还有待提高, 隔膜力学性能也有所降低. 在实验中, 观察到提高放电功率, 会导致隔膜结构一定程度的损伤. 这主要是由于 AC 常压等离子体的放电细丝对多孔介质表面有一定的轰击作用. 图 8(b) 显示了不同样品在剥离实验中的表现, 可以看出, 通过等离子体沉积的 $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$ 杂化膜在胶带上并没有留下明显的剥离的薄膜痕迹, 而商用 Al_2O_3 涂层却被大量剥离到胶带上, 进一步证实了等离子体涂层在柔性多孔隔膜上黏附性的良好表现.

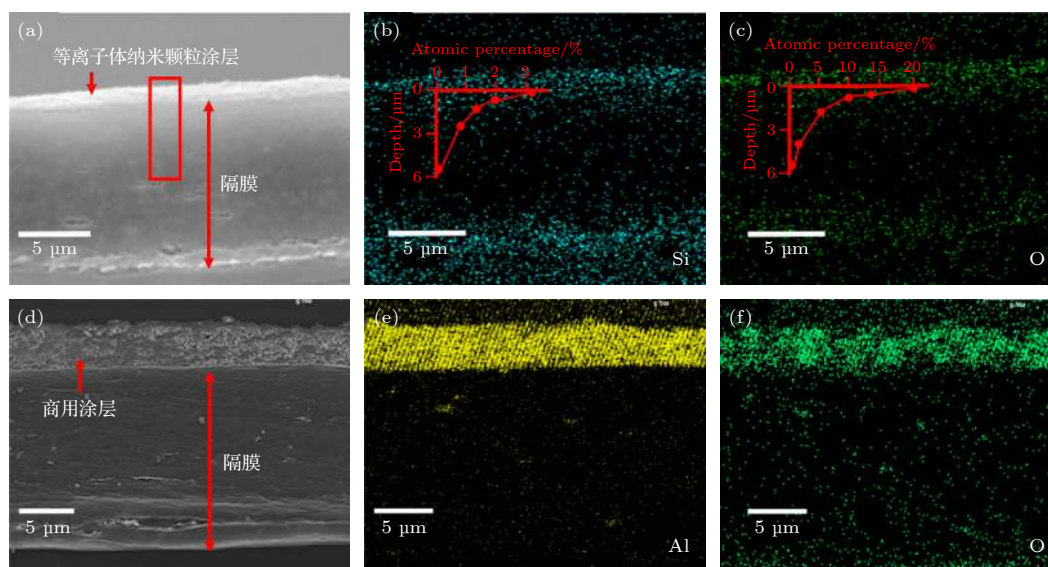


图 7 UHMWPE 隔膜截面的扫描电子显微镜 (SEM), EDS 及元素浓度分布 (a)–(c) $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$ 纳米颗粒膜涂层; (d)–(f) Al_2O_3 纳米颗粒膜涂层^[51]

Fig. 7. Cross-section scanning electron microscope (SEM) images and EDS of UHMWPE: (a)–(c) $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$ coating; (d)–(f) Al_2O_3 coating^[50].

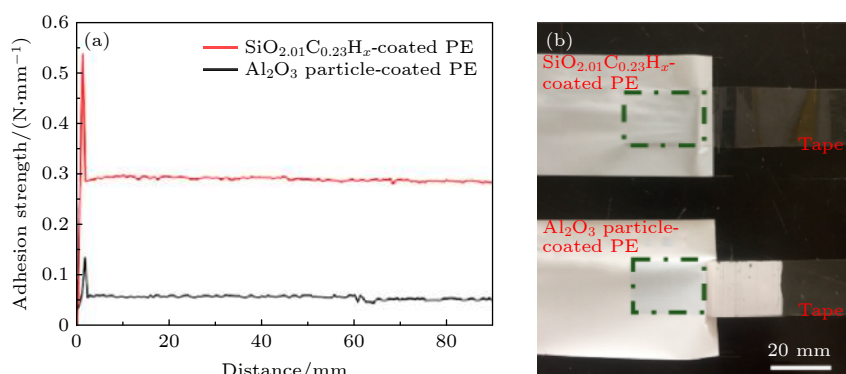


图 8 (a) 不同涂层样品的黏附强度; (b) 180° 剥离试验后的隔膜和胶带的光学照片^[51]

Fig. 8. (a) Adhesion strengths of different coating samples; (b) the optical photo of the separators and tapes after the 180° peel-off test^[51].

综上, 不对称电场的 AC 常压等离子体放电可以在亚微米量级的多孔隔膜介质内部一定深度沉积上 100 nm 平均粒径和厚度的 $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$ 杂化纳米颗粒膜, 颗粒膜和多孔介质黏结良好, 纳米量级涂覆的 UHMWPE 隔膜耐热收缩性达到和商用 Al_2O_3 颗粒膜涂层隔膜的水平, 也表现了更好的吸液能力和更低的阻抗. 但需要研究采取更合适的放电方式和条件避免多孔介质力学性能的破坏.

4.4 常压等离子体成膜过程动力学研究

除了放电模式、孔隙尺度、电极形式等对处理沉积的内外均匀性产生影响外, 通过动力学过程的研究, 可以了解等离子体表面反应或者气相反应的

程度, 从而研究影响等离子体的渗透性和均匀性的反应机理. 如图 9 所示, 采用脉冲调制射频辉光放电和激光散射成像, 本课题组率先成功地进行了常压射频等离子体 TiO_2 纳米颗粒膜沉积过程的动力学研究^[26]. 发现由于常压等离子体平均自由程短, 活性粒子极易聚集形成颗粒云并带负电, 悬浮于鞘层附近. 在周期固定的情况下调整占空比, 改变颗粒渡越到基底的时间, 在整个放电区域内获得不同粒径和孔隙分布的 TiO_2 纳米颗粒膜. 颗粒大小分布及聚集状态明显将影响其在多孔介质内部的渗透及沉积处理均匀性.

图 9(a) 是等离子体中颗粒 (亮光部分) 在随着放电 (0–0.1 s) 与熄灭 (0.1–0.2 s) 阶段的位置变

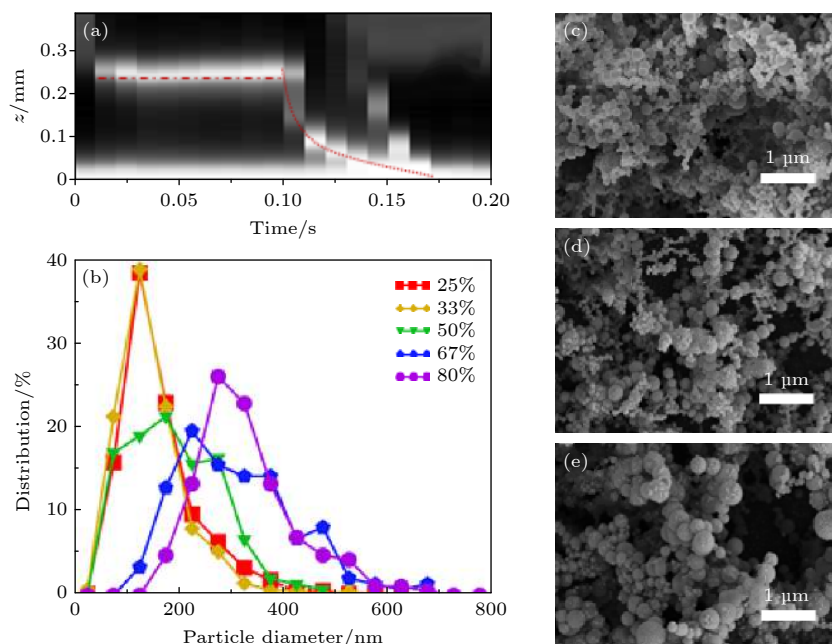


图 9 (a) 50% 占空比时鞘层悬浮颗粒随关闭时间的变化; (b) 不同占空比时纳米颗粒薄膜的粒径分布; 不同占空比时沉积纳米颗粒膜的 FE-SEM 图像, (c)—(d) 图对应的占空比分别为 (c) 33%, (d) 50%, (e) 67%^[26]

Fig. 9. (a) Motion of sheath trapped particles with 50% duty cycle; (b) particle size distribution of nanoparticle films at different duty cycles; FE-SEM images of deposited nanoparticle films at different duty cycles of (c) 33%, (d) 50%, (e) 67%^[26].

化. 从图 9(a) 可以看出, 颗粒在放电过程中被鞘层限制, 聚集悬浮于基片上方, 而一旦放电停止, 颗粒开始下落至基片上. 图 9(b) 是通过调节脉冲调制等离子体占空比所得的 TiO_2 沉积薄膜的颗粒分布. 从图 9(b) 可以看出, 占空比越高时, 等离子体沉积薄膜的平均粒径越大, 粒径分布越宽. 这是由于占空比越高时, 渡越时间短, 颗粒在下落过程中, 大的颗粒先渡越抵达基片表面, 而小颗粒会由于下次放电开启得较早而来不及全部下落到基片表面. 图 9(c)—(e) 是占空比分别为 33%, 50% 和 67% 时沉积的纳米颗粒膜的 SEM 图像. 详细内容可以参考文献 [26].

综上所述, 放电条件和微孔介质特性极大地影响了常压等离子体与微孔介质相互作用的均匀性. 模拟结果显示^[26], 减小脉冲高压上升沿、提高电场强度、提高等离子体初始电荷密度, 可以在微纳米尺度的介质孔隙内引入等离子体. 但由于柔性纺织材料熔点低、纤维细的特点, 以及制备过程高速运行等使用限制条件, 常压等离子体柔性微孔介质表面处理对等离子体中活性粒子的种类、密度、电子能量, 以及等离子体的气体温度、放电均匀性和稳定性等都提出了更高的要求, 需要在较低气体温度、较高等离子体密度、较短作用时间等约束条件

下, 将等离子体引入柔性微孔介质内部, 并减少对织物结构的破坏. 在等离子体沉积处理时, 还需要深入研究常压反应性等离子体气相反应动力学过程以及活性粒子的聚集现象, 通过脉冲调制, 调控气相粒子的沉降及其粒径分布, 以及活性粒子在微孔内部的碰撞、扩散、黏附、表面扩散等过程对沉积薄膜结构特性的影响, 才能在孔隙内部获得均匀的反应和结构形貌可控沉积.

5 结 论

柔性功能材料和器件是未来智能可穿戴器件的基础, 由于常压等离子体具有独特的低温、低能耗、高效、环保、低成本、不改变材料本体特性、易于实现卷对卷制备等优势, 尤其适合低熔点柔性材料的大面积低成本表面处理, 在柔性功能材料表面处理和器件研究应用方面具有重要价值. 但常压等离子体平均自由程短、活性粒子易凝聚, 织物含大量微孔, 当微孔孔隙低于等离子体德拜长度时, 普遍存在等离子体难以渗透微孔内部, 导致织物内外表面处理不均匀的现象. 这是阻碍常压等离子体技术在柔性多孔材料尤其是纺织物表面处理应用中的瓶颈问题.

本文首先探讨了常压等离子体特性, 以及常压等离子体在柔性多孔介质表面处理中的应用, 尤其是在柔性功能材料和器件研制应用中的重要性; 探讨了纺织物柔性微孔介质的结构及其加工特性, 与常压等离子体放电的相互影响, 以及等离子体在微孔介质内部放电的渗透性; 综述了适合于柔性多孔材料表面改性和功能化的常压等离子体技术及其放电物理过程, 通过脉冲调制射频辉光放电, 获得低温稳定放电, 结合脉冲调制射频辉光放电和高压脉冲, 进一步提高放电的稳定性; 率先成功实现了不对称电场卷对卷 AC 常压等离子体放电, 在亚微米量级的多孔 UHMWPE 隔膜介质内部一定深度沉积上 $\text{SiO}_{2.01}\text{C}_{0.23}\text{H}_x$ 杂化纳米颗粒膜, 颗粒膜和多孔介质黏结良好, 在极低的涂层厚度下耐热收缩性达到和商用 Al_2O_3 颗粒膜涂层隔膜的水平, 也表现了更好的吸液能力和更低的阻抗; 采用脉冲调制射频辉光放电和激光散射成像, 率先成功地进行了常压射频等离子体 TiO_2 纳米颗粒膜沉积过程的动力学研究, 以及沉积 TiO_2 纳米颗粒膜的粒径和孔隙分布调控. 探讨了常压等离子体与柔性微孔介质相互作用的规律, 综述了提高多孔介质表面处理均匀性的研究结果和可能途径. 有助于解决常压等离子体技术在柔性多孔材料表面处理应用中的关键问题, 推动常压等离子体在环境友好纺织技术及柔性功能材料及器件研制方面的实际应用.

参考文献

- [1] Herbert T (Shishoo R) 2007 *Plasma Technologies for Textiles* (Cambridge: Woodhead Publ. Ltd) pp79–128
- [2] Jelil R A 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 5913
- [3] Parida D, Jassal M, Agarwal A K 2012 *Plasma Chem. Plasma P.* **32** 1259
- [4] Lommatzsch U, Pasedag D, Baalman A, Ellinghorst G, Wagner H E 2007 *Plasma Process Polym.* **4** S1041
- [5] Elabid A E A, Zhang J, Shi J, Guo Y, Ding K, Zhang J 2016 *Appl. Surf. Sci.* **375** 26
- [6] Armenise V, Fanelli F, Milella A, D'Accolti L, Uricchio A, Fracassi F 2020 *Surf. Interfaces* **20** 100600
- [7] Zhu J, Chen J, Luo Y, Sun S, Qin L, Xu H, Zhang P, Zhang W, Tian W, Sun Z 2019 *Energy Storage Mater.* **23** 539
- [8] Ivanova T V, Krumpolec R, Homola T, Musin E, Baier G, Landfester K, Cameron D C, Černák M 2017 *Plasma Process Polym.* **14** 1600231
- [9] Meunier L F, Profili J, Babaei S, Asadollahi S, Sarkissian A, Dorris A, Beck S, Naudé N, Stafford L 2020 *Plasma Process Polym.* **18** 2000158
- [10] Chien H H, Liao C Y, Hao Y C, Hsu C C, Cheng I C, Yu I S, Chen J Z 2018 *Electrochim. Acta* **260** 391
- [11] NFPA 1999 *Standard on Protective Clothing for Emergency Medical Operation* (Quincy: National Fire Protection Association)
- [12] Talem P, Delaigue M, Murphy P, Fabretto M 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8465
- [13] Wang T, Wang X, Yang B, Chen X, Liu J 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** D282
- [14] Zhu S, Gao Y, Hu B, Li J, Su J, Fan Z, Zhou J 2013 *Nanotechnology* **24** 335202
- [15] Fanelli F, Fracassi F 2016 *Plasma Process Polym.* **13** 470
- [16] Pothiraja R, Bibinov N, Awakowicz P 2011 *J. Phys. D Appl. Phys.* **44** 355206
- [17] Intraruovo F, Gristina R, Brun F, Mohammadi S, Ceccone G, Sardella E, Rossi F O, Tromba G, Favia P 2014 *Plasma Process Polym.* **11** 184
- [18] Bashir M, Bashir S, Rees J M, Zimmerman W B 2014 *Plasma Process Polym.* **11** 279
- [19] Fisher E R 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9312
- [20] Hawker M J, Pegalajar-Jurado A, Fisher E R 2014 *Langmuir* **30** 12328
- [21] Hensel K 2009 *Eur. Phys. J. D* **54** 141
- [22] Babaeva N Y, Kushner M J 2014 *Plasma Sources Sci. T.* **23** 065047
- [23] Hensel K, Katsura S, Mizuno A 2005 *IEEE T. Plasma Sci.* **33** 574
- [24] Zhang Y, Wang H Y, Jiang W, Bogaerts A 2015 *New J. Phys.* **17** 083056
- [25] Lu X, Wu S, Gou J, Pan Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 7488
- [26] Xu Y, Khrapak S A, Ding K, Schwabe M, Shi J J, Zhang J, Du C R 2019 *arXiv: 1903.09379*
- [27] Jelil R A, Zeng X, Koehl L, Perwuelz A 2012 *Text. Res. J.* **82** 1859
- [28] Píchal J, Klenko Y 2009 *Eur. Phys. J. D* **54** 271
- [29] Feng C, Hu Y, Jin C, Zhuge L, Wu X, Wang W 2020 *Plasma Sci. Technol.* **22** 015503
- [30] Huang B, Takashima K, Zhu X, Pu Y 2014 *IEEE T. Plasma Sci.* **42** 2642
- [31] Šimor M, Ráhel' J, Vojtek P, Černák M, Brablec A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2716
- [32] Čech J, Brablec A, Černák M, Puač N, Selaković N, Petrović Z L 2017 *Eur. Phys. J. D* **71** 27
- [33] Zhang J 2016 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Donghua University) (in Chinese)[(in Chinese) [张杰 2016 博士学位论文 (上海: 东华大学)]]
- [34] Zhang J, Shen Y J, Guo Y, Zhang J, Shi J J 2017 *J. Donghua Univ. (Nat. Sci.)* **43** 293 (in Chinese) [张杰, 申亚军, 郭颖, 张菁, 石建军 2017 东华大学学报 (自然科学版) **43** 293]
- [35] Zhang J, Guo Y, Shi Y C, Zhang J, Shi J J 2015 *Phys. Plasmas* **22** 083502
- [36] Zhang J, Guo Y, Huang X J, Zhang J, Shi J J 2016 *Plasma Sci. Technol.* **18** 974
- [37] Shi J J, Zhang J, Qiu G, Walsh J L, Kong M G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 041502
- [38] Liu D W, Shi J J, Kong M G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 041502
- [39] Balcon N, Hagelaar G J M, Boeuf J P 2008 *IEEE T. Plasma*

- Sci.* **36** 2782
- [40] Kraus M, Eliasson B, Kogelschatz U, Wokaun A 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 294
- [41] Zhang Y R, Van Laer K, Neyts E C, Bogaerts A 2016 *Appl. Catal. B- Environ.* **185** 56
- [42] Feng F, Zheng Y, Shen X, Zheng Q, Dai S, Zhang X, Huang Y, Liu Z, Yan K 2015 *Environ. Sci. Technol.* **49** 6831
- [43] Zhang Y, Wang H Y, Zhang Y R, Bogaerts A 2017 *Plasma Sources Sci. T.* **26** 054002
- [44] Fanelli F, d'Agostino R, Fracassi F 2011 *Plasma Process Polym.* **8** 932
- [45] Hensel K, Martišovits V, Machala Z, Janda M, Leštinský M, Tardiveau P, Mizuno A 2007 *Plasma Process Polym.* **4** 682
- [46] Kim H H 2000 *Ph. D. Dissertation* (Toyohashi: Toyohashi University of Technology)
- [47] Li J, Guan Y X, Jiang N, Yao X M, Wang S Q, Liu Q Z 2017 *High-Voltage Technol.* **43** 1759 (in Chinese) [李杰, 关银霞, 姜楠, 姚晓妹, 王世强, 刘全桢 2017 *高压电技术* **43** 1759]
- [48] Armenise V, Milella A, Fracassi F, Bosso P, Fanelli F 2019 *Surf. Coat. Technol.* **379** 125017
- [49] Fanelli F, Bosso P, Mastrangelo A M, Fracassi F 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 07LA01
- [50] Qin S C, Wang M, Wang C L, Jin Y C, Yuan N N, Wu Z C, Zhang J 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800579
- [51] Jin Y C, Wang C L, Yuan N N, Ding K, Xu Y, Qin S C, Wang M, Wu Z C, Du C R, Shi J J, Zhang J 2019 *Coatings* **9** 190

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Treatment uniformity of atmospheric pressure plasma on flexible and porous material surface: A critical review*

Xu Yu¹⁾²⁾³⁾ Wang Chao-Liang¹⁾²⁾³⁾ Qin Si-Cheng¹⁾ Zhang Yu¹⁾ He Tao¹⁾
 Guo Ying¹⁾²⁾³⁾ Ding Ke¹⁾²⁾³⁾ Zhang Yu-Ru⁴⁾ Yang Wei¹⁾²⁾³⁾
 Shi Jian-Jun¹⁾²⁾³⁾ Du Cheng-Ran¹⁾²⁾³⁾ Zhang Jing¹⁾²⁾³⁾†

1) (*College of Science, Donghua University, Shanghai 201620, China*)2) (*Textiles Key Laboratory for Advanced Plasma Technology and Application, Donghua University, Shanghai 201620, China*)3) (*Magnetic Confinement Fusion Research Center of Ministry Education, Donghua University, Shanghai 201620, China*)4) (*School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 12 January 2021; revised manuscript received 12 March 2021)

Abstract

Flexible porous materials play an important role in frontier science and technology fields. Surface modification will further endow the materials with diverse and excellent surface properties, and expand the scope of their applications in functional and intelligent wearable devices. Atmospheric pressure plasma technology has many advantages in treating the flexible materials, such as low temperature, low energy consumption, high efficiency, friendly environment, low cost, no change in material itself characteristics, suitability for roll-to-roll preparation, etc. Also, it presents good adaptability in applied environment and target materials. All these advantages meet the requirements of large area and low-cost surface modification of flexible porous materials.

In this paper, we review several researches of atmospheric pressure plasma surface modification of flexible porous materials used in advanced materials, new energy, environmental protection and biomedicine. The problems and challenges of stability and permeability encountered in uniformly treating the flexible and porous materials by atmospheric pressure plasma are presented. Then, we introduce our research work on atmospheric pressure plasma stable discharge, roll-to-roll coating treatment of permeability and uniformity. Finally, we introduce the breakthrough in and ideas on the deposition kinetics of nanoparticle thin films and their microstructure control by atmospheric pressure plasma.

However, there are still many challenges to be overcome in the applications of the methods in current situation. Basic characteristics, discharge modes of atmospheric pressure plasma and the relationships of plasma discharge to structure and property of the various treated materials need to be further explored. It is confirmed that the permeability and uniformity of the atmospheric pressure plasma treatment in flexible porous materials are very important and their in-depth investigations will promote the application of this method—a high efficient, environmentally-friendly and continuous way of realizing functional and intelligent wearable devices in the future.

Keywords: atmospheric pressure plasma, flexible porous materials, material modification, uniformity**PACS:** 94.30.ct, 96.25.hn, 96.12.kc, 68.37.–d**DOI:** 10.7498/aps.70.20210077

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12075054) and the Fundamental Research Funds for Central Universities, China (Grant No. 2232019A3-12).

† Corresponding author. E-mail: jingzh@dhu.edu.cn

常压针-板放电等离子体密度演化

冯博文 王若愚 马雨彭雪 钟晓霞

Evolution of electron density of pin-to-plate discharge plasma under atmospheric pressure

Feng Bo-Wen Wang Ruo-Yu Ma Yu-Peng-Xue Zhong Xiao-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201790

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201790>

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

大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度和反应路径的数值模拟

Numerical simulation on particle density and reaction pathways in methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure

物理学报. 2018, 67(8): 085202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172192>

飞秒激光成丝诱导Cu等离子体的温度和电子密度

Temperature and electron density in femtosecond filament-induced Cu plasma

物理学报. 2017, 66(11): 115201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.115201>

激光诱导氮气等离子体时间分辨光谱研究及温度和电子密度测量

Time-resolved spectra and measurements of temperature and electron density of laser induced nitrogen plasma

物理学报. 2017, 66(9): 095201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.095201>

微空心阴极维持辉光放电的时空特性

Spatio-temporal characteristics of microhollow cathode sustained discharge

物理学报. 2017, 66(5): 055101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.055101>

同轴枪脉冲放电等离子体输运过程中密度变化的实验研究

Experimental study on coaxial gun pulse discharge plasma density change in transport process

物理学报. 2017, 66(5): 055203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.055203>

超短脉冲激光与微小水滴相互作用中电子密度和光场的时空分布

Spatiotemporal distributions of plasma and optical field during the interaction between ultra-short laser pulses and water nanodroplets

物理学报. 2017, 66(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.127801>

专题: 等离子体物理及其材料处理

常压针-板放电等离子体密度演化*

冯博文¹⁾²⁾ 王若愚¹⁾²⁾ 马雨彭雪¹⁾²⁾ 钟晓霞^{1)2)†}

1) (上海交通大学物理与天文学院, 区域光通信网与新型光纤通信系统国家重点实验室, 上海 200240)

2) (上海交通大学物理与天文学院, 激光等离子体教育部重点实验室, 上海 200240)

(2020 年 10 月 27 日收到; 2021 年 3 月 14 日收到修改稿)

分别采用 Stark 展宽法、图像法诊断等离子体电子密度, 研究常压针-板放电等离子体电子密度随放电参数的演化. 实验结果表明, 降低电源的脉冲频率, 减小等离子体的电极间距和采用细径电极, 都有助于提高等离子体密度. 利用全局模型分析影响电子密度变化的因素可知, 随着脉冲频率的下降, 等离子体放电体积减小, 导致电子密度上升. 在电极间距减小的过程中, 电子密度变化则是降低等离子体吸收功率与减小放电体积共同作用的结果, 其中放电体积的减小起到了更为主导的作用, 导致电子密度上升. 此外, 采用细径电极也可以使等离子体放电体积减小, 从而有利于获得较高的电子密度.

关键词: 常压等离子体, 针-板放电, 电子密度, 放电体积**PACS:** 52.20.Fs, 52.50.Nr, 52.65.-y, 52.70.-m**DOI:** 10.7498/aps.70.20201790

1 引言

电子密度反映了等离子体的性质, 在低气压等离子体^[1,2]、大气压等离子体^[3-5]、激光诱导等离子体^[6,7]、聚变等离子体^[8,9]等领域研究中, 关于电子密度的研究是等离子体物理研究的重点. 其中, 在大气压低温等离子体领域, 追求高电子密度、高电子温度、低气体温度的等离子体是等离子体走出实验室, 进入应用领域的目标之一. 电子密度对一些关键反应物质的合成具有举足轻重的影响, 因此, 诊断电子密度随放电参数的演化, 并通过改变放电参数调控电子密度, 可以优化等离子体的特性, 进而为后续的应用研究提供技术支撑.

有关电子密度的研究主要包括对电子密度诊断方法的研究、对电子密度时空演化和随实验参数演变的研究. 其中, 对电子密度诊断方法的研究旨在探索全新的诊断技术或者对一些较成熟的诊断

技术进行改进. 例如, Torres 等^[10]根据 H_γ 谱线和 H_β 谱线各自的 Stark 展宽与电子温度和电子密度的函数关系式, 在测量两种谱线的 Stark 展宽后, 分别绘制每条谱线的 T_e - n_e 曲线, 则曲线的交叉点位置就是等离子体的电子温度和电子密度. 潘成刚等^[11]用傅里叶变换的方式提取高密度 (10^{16} — 10^{17} cm⁻³) 焊接电弧光谱的 Stark 展宽, 该方法有效地分离了谱线的高斯线宽和洛伦兹线宽, 而且无需测量气体温度和仪器展宽, 使 Stark 展宽技术应用更为便利. 针对低密度等离子体 (低于 10^{14} cm⁻³) 发射谱线所涉及到的精细结构的问题, Palomares 等^[12]改进算法在谱线精细结构中成功提取 Stark 展宽, 使 H_β 谱线测量的电子密度低至 5×10^{12} cm⁻³. 此外, Akatsuk^[13]在综述文献中总结了碰撞辐射模型, 将基于这种模型的电子密度诊断技术归纳为三种方法, 并对每种方法的优势和局限性作出评价. 2019 年, 我们课题组提出一种基于等离子体图像测量开放环境下等离子体密度的方法, 该方法不仅

* 国家自然科学基金 (批准号: 11675109) 和国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0306304) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xxzhong@sjtu.edu.cn

可以估算开放环境下的等离子体边界, 而且能够反映开放环境对等离子体密度的影响^[14]. 此外, 人们还针对等离子体电子密度时空演化和随实验参数演变的问题, 进行了广泛和深入的研究, 如纳秒脉冲放电等离子体电子密度时间演化的实验研究^[15,16], 外加电压与介质阻挡放电微放电通道中的电子密度、斑图形态三者之间关系的研究^[17], 电子密度的时空分布规律研究^[18,19], 脉冲形状对等离子体密度影响的模拟研究^[20]等.

为了进一步探究常压等离子体电子密度随放电参数的变化规律, 本文开展了两方面的工作, 一方面对等离子体发射光谱的原子谱线作插值处理, 以减小谱线的 Stark 展宽读取误差; 另一方面, 使用 Stark 展宽法和图像法对比研究针-板放电等离子体密度的变化规律, 并采用全局模型分析影响电子密度变化的主要因素. 实验和模型分析的结果表明, 等离子体放电体积变化是影响针-板放电等离子体密度的主要因素.

2 研究方法及原理

2.1 Stark 展宽法

Stark 展宽法作为直接且有效的电子密度诊断方法, 一直被视为大气压等离子体电子密度诊断的首要途径. 其基本原理是原子发射光谱的 Stark 展宽和电子密度之间存在一定范围内的线性响应^[21]. 原子发射光谱的展宽机制主要包含 Stark 展宽 $\Delta\lambda_s$, van der Waals 展宽 $\Delta\lambda_w$, Doppler 展宽 $\Delta\lambda_D$ 和仪器展宽 $\Delta\lambda_i$. 其中, Doppler 展宽和仪器展宽都属于 Gauss 线型, 对应展宽为 $\Delta\lambda_G$, 而 van der Waals 展宽和 Stark 展宽则同属于 Lorentz 线型, 对应展宽为 $\Delta\lambda_L$. 对这两种线型的谱线进行卷积运算, 可以得到 Voigt 线型函数的原子发射光谱, 设该光谱的线宽为 $\Delta\lambda_V$, 则上述多种展宽机制满足如下的关系式^[22,23]:

$$\Delta\lambda_w = 3.6 \times P/T_g^{0.7}, \quad (1a)$$

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{T_g/M}, \quad (1b)$$

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_s + \Delta\lambda_w, \quad (1c)$$

$$\Delta\lambda_G = \sqrt{\Delta\lambda_D^2 + \Delta\lambda_i^2}, \quad (1d)$$

$$\Delta\lambda_V = \left[\left(\frac{\Delta\lambda_L}{2} \right)^2 + \Delta\lambda_G^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\Delta\lambda_L}{2}, \quad (1e)$$

式中, P 为气体压强, 单位为 atm; T_g 为气体温度, 单位为 K; λ_0 为谱线的中心波长; M 为相对原子质量. 显然, 在测量并计算得到 $\Delta\lambda_D$, $\Delta\lambda_w$, $\Delta\lambda_i$ 和 $\Delta\lambda_V$ 后, 就可以求得谱线的 Stark 展宽 $\Delta\lambda_s$.

采用 Stark 展宽法计算等离子体密度首先要确定谱线的半高全宽 (full width of half maximum, FWHM). 对于实际测量得到的谱线, 其波长采样间隔直接影响谱线 FWHM 的计算误差. 以本文所用的光谱仪为例, 其 2400 线/毫米光栅的波长采样间隔为 0.0076 nm, 根据 (2) 式和 (3) 式中所需满足的电子密度测量范围, 即使对于 H_α 和 H_β 谱线可以计算的最低电子密度 (5×10^{14} 和 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) 而言, 这一波长采样间隔可能引起的电子密度最大计算误差分别可以达到 38.8% 和 26.6%. 因此, 需要对实验中获得的光谱数据点进行插值处理, 降低数据的波长间隔带给电子密度的诊断误差. 如图 1(a) 所示, 如果使用原始实验采样数据, 会造成对 FWHM 边界波长的判断出现误差. 而当对实验光谱采用三次样条插值处理后, 波长数据点之间的间隔可以缩短至 0.0001 nm, 此时 FWHM 边界的判断相对更准确, 即获得更准确的 FWHM. 采用插值方法处理后, H_α 和 H_β 谱线在实际电子密度为 5×10^{14} 和 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 时对应的电子密度最大计算误差则分别下降到 1% 和 0.34%.

在一定波段范围内, 光谱仪的仪器展宽应该是基本一致的, 采用波长相近的激光谱线可以直接得到光谱仪的仪器展宽^[24]. 如图 1(b) 所示, 使用型号为 DH-HN250P 的氦氖激光器 (线宽 2 pm) 测得波长 632.8 nm 处光谱仪的仪器展宽为 0.023 nm, 该展宽即可视为实验中的仪器展宽 $\Delta\lambda_i$.

常压等离子体的电子密度取值一般在 10^{13} — 10^{14} cm^{-3} , 这一密度范围与氢巴尔末线的测量范围基本符合. 特别是 H_α 谱线 (656.3 nm) 和 H_β 谱线 (486.1 nm), 其电子密度的测量下限分别为 6×10^{14} 和 $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ^[21,25]. 因此, 通常采用这两种谱线作为电子密度的诊断工具. 对于氩气或氦气放电, 理论上还可以用 Ar I 谱线 (430 或 696.5 nm) 或 He I 谱线 (471.3, 501.6, 667.7, 728.1 nm)^[21] 测量电子密度, 但是因为测量下限高达 10^{16} cm^{-3} , 使其应用范围受到了一定的限制.

对于低密度的等离子体 ($n_e < 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 可通过直接测量 H_β 的 Stark 展宽 $\Delta\lambda_s$ 获得电子密度. 在这一密度范围内, $\Delta\lambda_s$ 只是电子密度 n_e 的函

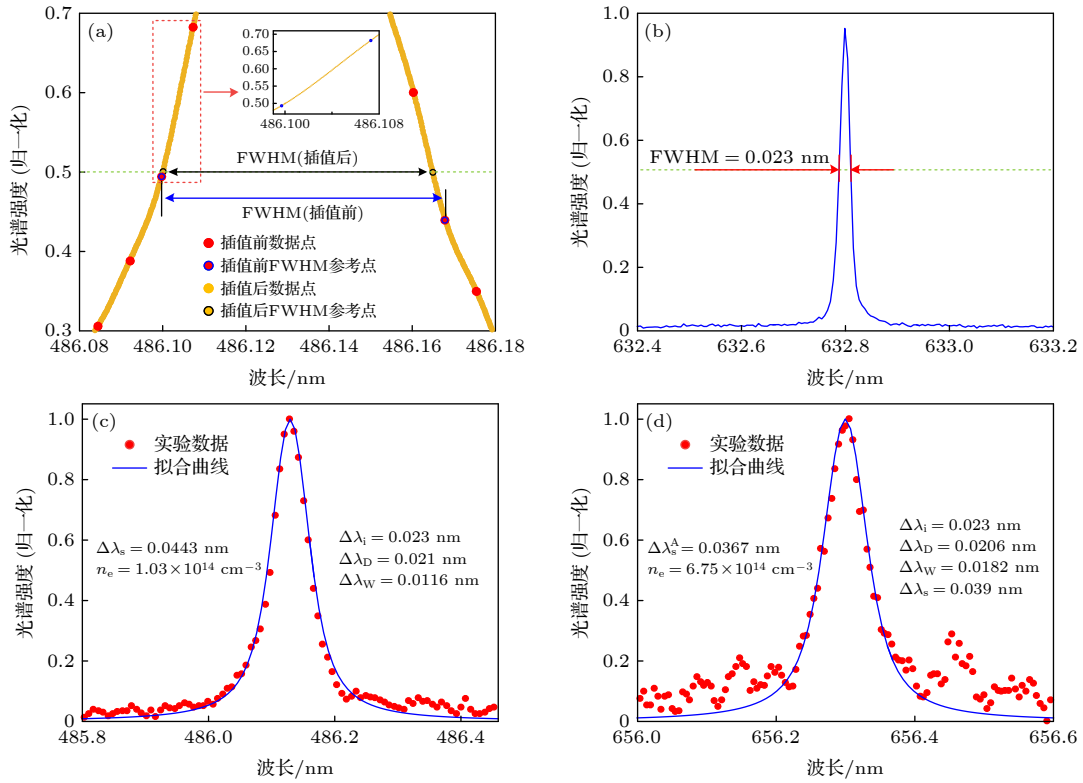


图 1 Stark 展宽法测量电子密度的相关步骤 (a) H_{β} 谱线的插值处理; (b) 光谱仪测得的氦氖激光器发射光谱; (c) H_{β} 谱线的 Stark 展宽拟合实例 (实验条件: 粗径电极脉冲放电, 频率为 5 kHz, 占空比为 50%, 电压幅值为 2 kV, 气体流量为 25 sccm (1 sccm = 1 mL/min)); (d) H_{α} 谱线的半面积 Stark 展宽拟合实例 (实验条件: 细径电极直流放电, 电流幅值为 20 mA, 气体流量为 25 sccm)

Fig. 1. Measurement steps of the electron density by using the Stark broadening method: (a) Interpolation of the H_{β} line; (b) emission line of the He-Ne laser; (c) fitting of the H_{β} line (Experimental conditions: pulsed discharge by the larger inner electrode with 5 kHz pulse frequency, 50% duty cycle, 2 kV voltage and 25 sccm gas flow rate); (d) fitting of the H_{α} line (Experimental conditions: DC discharge by the thinner inner electrode with 20 mA discharge current and 25 sccm gas flow rate).

数^[26], 表达式为^[27]

$$n_e = 10^{17} \times \left(\frac{\Delta\lambda_s}{4.8} \right)^{1.46808}, \quad (2)$$

式中, 电子密度需满足 $n_e > 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. 一组 H_{β} 谱线的 Stark 展宽拟合实例如图 1(c) 所示.

对于高密度的等离子体 ($n_e > 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), H_{β} 谱线的 Stark 展宽不仅取决于电子密度, 同时也受电子温度的影响. 此外, 由于 H_{β} 谱线具有较低的信噪比, 且在氩气放电时易受临近的 Ar^+ 谱线 (488 和 484.8 nm) 干扰^[28], 因此当待测电子密度较大时, 则应该采用不受电子温度干扰的 H_{α} 谱线的半面积 Stark 展宽 (full width at half area, FWHM, 定义详见参考文献^[27]) 计算电子密度, 表达式为^[21]

$$n_e = 10^{17} \times \left(\frac{\Delta\lambda_s^A}{1.098} \right)^{1.47135}, \quad (3)$$

式中, 电子密度需满足 $n_e > 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. 一组

H_{α} 谱线的半面积 Stark 展宽拟合实例如图 1(d) 所示.

由 (1a) 式和 (1b) 式可知, 谱线的 $\Delta\lambda_w$ 和 $\Delta\lambda_D$ 可以通过测量气体温度直接计算得到. 通过拟合双原子分子的辐射谱线计算气体的转动温度 T_{rot} 是诊断气体温度 T_g 的主要手段^[29]. 这种诊断方法的优点在于这是一种非接触的测量方法, 相对于一些接触性的测量技术, 如热耦合器件或探针诊断, 这种方法可以避免电磁场对测量结果的影响, 同时也不会对等离子体本身的性质造成影响^[30]. 对于常压氩气放电等离子体, 由于环境中水蒸气的存在, 可以通过拟合 OH (A-X) 谱带 (305.5—309.75 nm) 估算转动温度 T_{rot} ^[31]. 实验中使用的拟合软件为 LIFBASE^[32], 拟合实例如图 2 所示.

2.2 图像法

除了常用的 Stark 展宽法外, 本课题组提出了一种可以通过等离子体图像计算电子密度的方

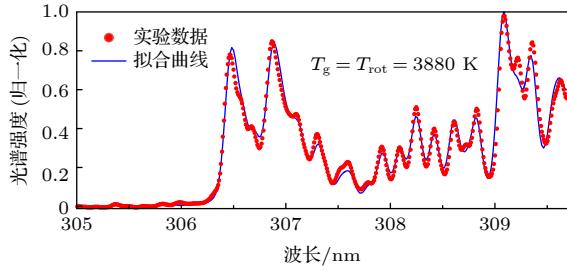


图2 拟合 OH (A-X) 谱带估算气体的转动温度 (实验条件: 粗径电极脉冲放电, 频率为 8 kHz, 占空比为 80%, 电压幅值为 2 kV, 气体流量为 25 sccm)

Fig. 2. Fitting of the OH (A-X) bands to estimate the gas temperature (Experimental conditions: pulsed discharge by the larger inner electrode with 8 kHz pulse frequency, 80% duty cycle, 2 kV voltage and 25 sccm gas flow rate).

法^[14]. 该方法基于等离子体的等效电路模型^[33], 根据主等离子体区的等效电感与电子密度之间的函数关系

$$L_p = \frac{dm}{Ae^2n_e} \quad (4)$$

就可以计算出等离子体的电子密度. 其中, L_p 为等离子体的等效电感, d 为电极间距, A 为等离子体的横截面积, m 和 e 分别是电子的质量和电荷量. 由于回路中电源的内电感远大于等离子体的等效电感, 因此等离子体的电感无法通过测量电路参数直接求得. 但是如果把等离子体近似地视作圆柱形的导体, 则其电感可以直接由圆柱导体的电感计算公式求得, 即^[34]:

$$L_p = \frac{\mu_0 d}{2\pi} \left(\ln \frac{2d}{r} - 0.75 + \frac{128}{45\pi} \frac{r}{d} - \frac{r^2}{4d^2} \right), \quad (5)$$

其中 μ_0 为真空磁导率, r 为等离子体平均半径. 根据 (5) 式和等离子体的辐射图像, 采用文献^[14] 所介绍的方法, 不但能够获得开放环境下的等离子体尺寸信息, 还可以进一步求得等离子体的电感. 将计算得到的等离子体电感及尺寸代入 (4) 式就可以获得等离子体的电子密度.

2.3 全局模型

全局模型 (global model) 是一种忽略了等离子体空间差异以便提高计算效率的数值模拟方法. 这种模型通过建立流体方程来描述等离子体的空间平均化参数, 包括电子温度、电子密度以及其他重粒子的密度^[35]. 全局模型主要基于两种方程: 粒子平衡方程和功率平衡方程. 当研究对象为电子时, 所建立的方程即为电子平衡方程. 电子产生的

主要方式共有两种: 其一是电子碰撞中性粒子发生电离产生的新电子; 其二是被电场加速的离子轰击阴极而产生的二次电子, 电子在电场中定向运动至阳极则是电子损失的主要方式. 考虑到电子密度 n_e 随时间 t 的变化率, 设阴极的二次电子发射系数为 γ_{se} , 粒子平衡方程可以表示为^[36]

$$\frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dt} = \nu_{iz} - \nu_{loss} (1 - \gamma_{se}). \quad (6)$$

(6) 式表明, 主等离子体区的电子密度的变化率取决于中性粒子的电离速率 ν_{iz} 以及电子损失速率 ν_{loss} . 二者的表达式分别为 $\nu_{iz} = n_g K_{iz}$, $\nu_{loss} = u_B/d$. 其中 n_g 为中性粒子的密度; K_{iz} 为中性粒子的电离速率系数, 该系数是电子温度 T_e 的函数; u_B 为玻姆速度, 同样也是电子温度的函数.

等离子体在电场中吸收的功率则通过如下两种途径消耗: 其一是电子与中性粒子发生碰撞造成的能量损失, 包括电离、激发和弹性碰撞三种过程; 此外, 电子和离子在电场中分别定向运动至阳极和阴极的过程中, 也会损失各自所拥有的动能. 因此, 设等离子体吸收的功率为 P , 考虑到电子温度 T_e 随时间 t 的变化率, 则功率平衡方程满足^[36]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_e} \frac{dT_e}{dt} = & \frac{2P}{3en_e T_e V} - \left(\frac{2\varepsilon_c}{3T_e} + 1 \right) \nu_{iz} \\ & - \left(\frac{2}{3} \frac{V_s + T_e}{T_e} + \gamma_{se} \right) \nu_{loss}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中, ε_c 是每产生一对新的电子和离子所消耗的能量, V 和 V_s 分别是等离子体的放电体积和鞘层电压. 在等离子体放电稳定后, $dn_e/dt = 0$ 且 $dT_e/dt = 0$, 设此时的电子温度和电子密度分别为 T_{ef} 和 n_{ef} , 则二者满足如下的关系:

$$n_g K_{iz}(T_{ef}) = \frac{1 - \gamma_{se}}{d} u_B(T_{ef}), \quad (8)$$

$$\frac{P}{en_{ef}V} = n_g K_{iz}(T_{ef}) \varepsilon_c(T_{ef}) + \frac{V_s}{d} u_B(T_{ef}). \quad (9)$$

在本文的模拟计算中, (8) 式和 (9) 式中的相关参数分别为: 气体分子数密度 $n_g = 2.6875 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, 即 1 标准大气压条件下的气体分子密度; 二次电子发射系数 $\gamma_{se} = 0.1$ ^[37]; 电离速率系数 $K_{iz}(T_e)$ 和能量损失 $\varepsilon_c(T_e)$ 采用 Gudmundsson 和 Lieberman 在文献^[38] 中的计算结果; 等离子体的放电体积则依据图像法的测量结果, 其他电学参数如 P 和 V_s 则直接通过实验测量得到.

3 实验结果与讨论

3.1 实验系统

实验中采用的常压等离子体放电系统的示意图可以参考文献 [14]. 电源系统包括高压直流电源 (SL2000, SPELLMAN) 和高压脉冲开关 (PVX-4110), 在实验过程中根据需要可随时组合或拆分, 以便产生需要的高压直流或高压脉冲信号. 钨钢管 (内径 1 mm) 或不锈钢毛细管 (内径 175 μm) 直接接地, 作为放电阴极, 中间通入纯净的氩气, 其端面距离液面的高度可以调节. 将铂电极插入饱和碳酸氢钠溶液, 并连接电源高压端, 使溶液成为放电阳极, 该系统即为针-板放电系统. 产生在钨钢管端面与液面之间的等离子体的发射光谱和图像则通过光谱仪 (SP-2500, Princeton Instruments) 和 ICCD (PI-MAX4, Princeton Instruments) 分别探测. 实验中 ICCD 和光谱仪被组合为一台仪器, 二者通过移动收集透镜后面的狭缝进行切换. 在脉冲放电时, 触发信号为不同频率和占空比的脉冲信号, 由任意函数发生器 (AFG3052C, Tektronix) 产生, 用于对 ICCD 和高压脉冲开关的调节和同步测量. 测量过程中, 需保证 ICCD 的曝光时间以及光谱仪的积分时间与脉冲工作时间完全匹配. 此外, 在测量光谱时, 根据等离子体的成像位置, 选取等离子体轴向正中心轴线处作为狭缝正对的位置. 因此, 实验中光谱法诊断的等离子体参数 (电子密度、气体温度), 既属于谱线积分时间内的时间平均参数, 也属于等离子体轴向位置处的空间上平均参数. 而图像法诊断的电子密度, 则既属于图像曝光时间内的时间平均电子密度, 也属于等离子体放电空间内的平均电子密度. 电路中的电流和等离子体分压则分别用电流探头 (TCP0030A, Tektronix) 和电压探头 (P6015, Tektronix) 探测并显示在示波器 (Tektronix MDO3024) 上.

3.2 脉冲频率对电子密度的影响

占空比是影响脉冲放电等离子体特性的主要方式. 改变占空比有两种方式: 其一是固定脉冲频率, 改变脉冲宽度; 其二是固定脉冲宽度, 改变脉冲频率. 我们在文献 [36] 中对前一种方案已经进行了深入研究, 相对于固定脉冲频率改变脉冲宽度的方案, 固定脉冲工作的时间, 只改变间歇时间, 则

更能体现脉冲间歇时间对放电特性的影响. 实验中脉冲频率从 2 kHz 调节到 9 kHz, 同时脉冲的占空比由 20% 增加到 90%, 从而保证脉冲宽度在实验过程中始终保持在 100 μs , 该时间也是 ICCD 的曝光时间和光谱仪的积分时间. 脉冲电源的电压幅值保持在 2 kV, 实验中使用内径为 1 mm 的钨钢管电极, 钨钢管端面与液面的间距为 2 mm, 氩气流量为 25 sccm.

图 3(a) 为使用 ICCD 采集的不同脉冲频率下的等离子体辐射强度分布图. 根据这些等离子体图像, 使用图像法计算的等离子体尺寸和电子密度如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 图 3(c) 中的平均半径为等离子体在轴向各个位置对应的半径平均值. 图 3(b) 为采用拟合 OH ($A-X$) 谱线得到的气体温度变化曲线, 使用 Stark 展宽法得到的电子密度诊断结果如图 3(d) 所示.

图 3(d) 中两种方法的电子密度诊断曲线演化趋势都显示, 随着脉冲频率的增加, 等离子体的电子密度逐渐下降. 图 3 及后文中的所有实验数据的误差线均为 5 次测量的标准差. 因为实验中测得的电子密度为脉冲工作期间的时间平均值, 所以为了使用全局模型分析这一过程, 需要关注在脉冲工作期间, 包括脉冲开启瞬间与稳态放电两个时间段内吸收功率的变化情况. 因此有必要测得等离子体在脉冲工作期间的波形图, 如图 4(a) 和图 4(b) 所示.

在图 4(a) 和图 4(b) 中可以发现, 当改变脉冲频率时, 稳定放电状态下的极间电压和回路电流没有变化, 分别为 400 V 和 150 mA, 但是降低脉冲频率则会大幅度提高等离子体的击穿电压和击穿电流 [39], 并且延长击穿所需的时间. 这主要是由于低脉冲频率的情况下, 脉冲处于间歇期的时间较长. 前一次放电结束残留的电荷随脉冲间歇时间的延长呈指数形式衰减 [36], 使下一次放电的种子电荷数减少, 导致发生气体击穿所需时间延长, 因此对应的击穿电压升高, 击穿电流增大. 结合图 3(c) 中的等离子体尺寸数据, 基于全局模型可以计算出如图 4(c) 所示的稳态等离子体的电子温度和电子密度.

由图 4(a) 和图 4(b) 可知, 随着脉冲电源频率的增加, 等离子体在稳态放电时的吸收功率保持不变, 同时图 4(c) 的数值模拟结果显示等离子体的稳态电子温度也没有变化. 此时由于前一次脉冲结束后残留的种子电荷数在增加, 使下一次脉冲的放

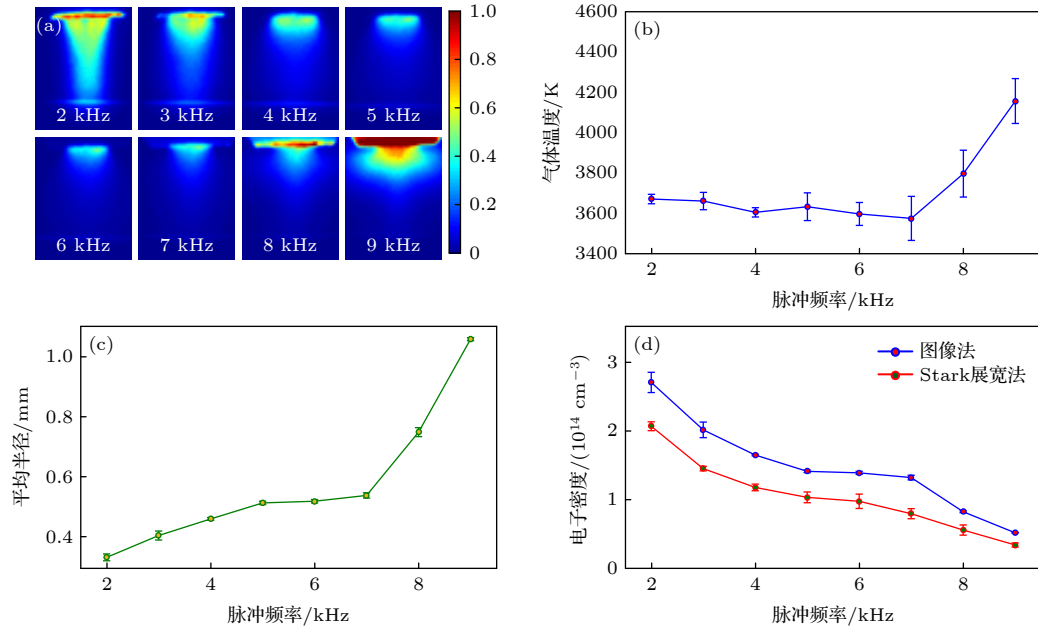


图3 不同脉冲频率下的等离子体参数测量结果 (a) 等离子体辐射强度分布图; (b) 气体温度; (c) 平均半径; (d) 电子密度
Fig. 3. Measurement results of the plasma parameters at different pulse frequencies: (a) Normalized spatially resolved emission intensity; (b) gas temperature; (c) average radius; (d) electron density.

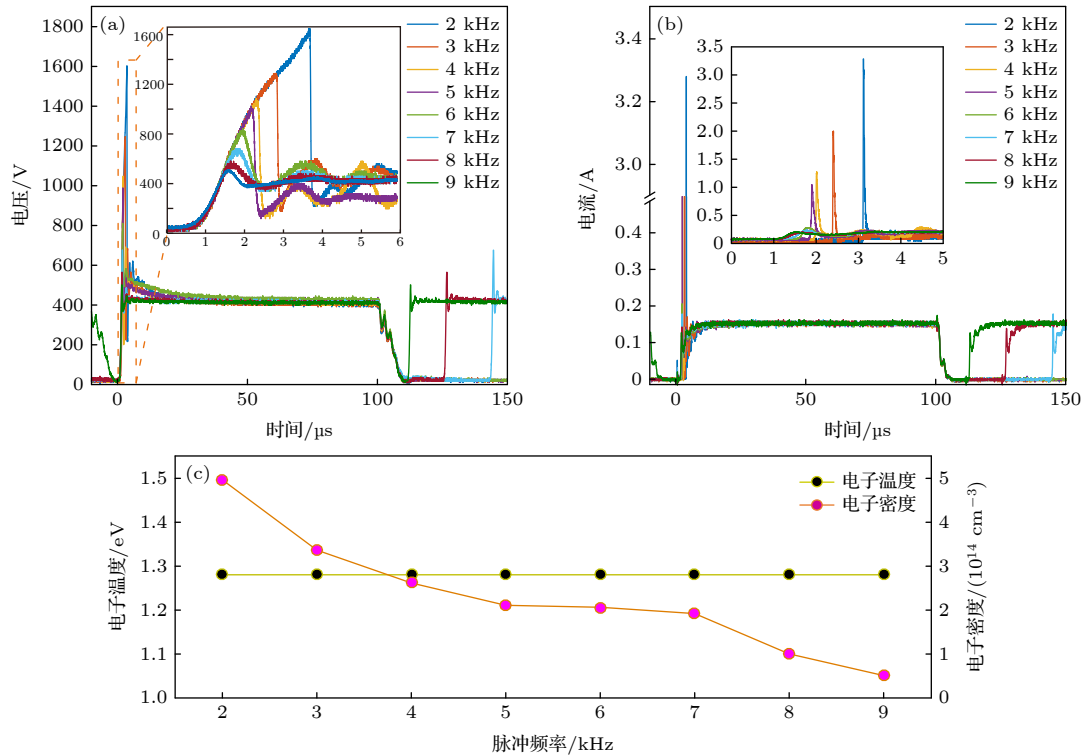


图4 不同脉冲频率时等离子体的波形图和基于全局模型的数值模拟结果 (a) 极间电压; (b) 回路电流; (c) 稳态下的电子温度和电子密度数值模拟结果
Fig. 4. Waveform and simulated results based on global model at different pulse frequencies: (a) Voltage drop; (b) discharge current; (c) simulated results of the electron temperature and electron density at the steady state.

电通道数增加^[40], 导致等离子体的放电体积在逐渐扩大, 引起等离子体稳态电子密度的下降. 另外, 图4(a)和图4(b)还显示, 在脉冲频率增加时, 峰

值吸收功率也在下降. 根据文献^[36]的报道, 脉冲间歇时间直接影响气体击穿瞬间的电子密度, 间歇时间越短, 击穿瞬间的电子密度越低. 在上述因素

共同作用下,随着脉冲频率的上升,时间平均电子密度是逐渐下降的.

在图 3(b) 中,等离子体的气体温度在脉冲频率从 2 kHz 调节到 7 kHz 时没有明显变化;而在 7 kHz 以上则呈现快速升高的趋势. 这是因为一方面在脉冲频率增加的过程中,等离子体的放电体积逐渐增大,导致具有较高气体温度的等离子体与环境空气之间发生传导散热的接触面积不断扩大,即散热效果更为明显. 另一方面,在脉冲频率由 2 kHz 增加到 9 kHz 的过程中,脉冲占空比由 20% 增加到 90%,如图 4(a) 和图 4(b) 所示,稳态时的等离子体吸收功率不随脉冲频率发生变化,因此脉冲占空比的增加意味着在一定时间内等离子体在电场中获得了更多的能量,从而导致气体温度上升到更高的数值. 两种效果相反的因素使得图 3(b) 中脉冲频率在 7 kHz 以下时气体温度变化不是很明显. 此外,根据文献 [41] 的结论,对于脉冲放电等离子体,前一个脉冲周期结束后气体的“剩余温度”越高,下一次脉冲开启后气体温度将会以更快的速度上升至更高的数值. 由于前后两次脉冲间隔的时间直接影响到气体热量的弛豫时间,这也是导致气体

温度在 7 kHz 以上时上升较快的原因. 但是如果弛豫时间足够长,放电气体温度则会直接下降至室温,此时“剩余温度”对下一次脉冲放电时的气体温度的影响则可以忽略不计.

3.3 电极间距对等离子体电子密度的影响

在常压等离子体放电系统中,改变放电系统的电极间距,也是一种直接而有效的改变等离子体特性的方式. 实验中,粗径钨钢管端面(内径 1 mm)距液面的高度依次调整为 1, 1.5, 2, 2.5 和 3 mm,同时氩气流量控制在 25 sccm,此时不再使用高压脉冲开关,而是采用高压电源进行直流放电. 在改变电极间距的过程中,通过改变电压保持回路中的电流为 50 mA. 与前文类似,不同电极间距情况下的等离子体辐射强度分布图、气体温度、平均半径和电子密度的变化如图 5 所示.

由图 5(c) 可知,随着电极间距的增加,等离子体的平均半径逐渐增大,导致电子密度下降,如图 5(d) 所示. 联系图 3(d) 中的实验结果可以发现,尽管两种诊断方法得到的电子密度演化趋势是一致的,但是 Stark 展宽法与图像法的测量结果的绝

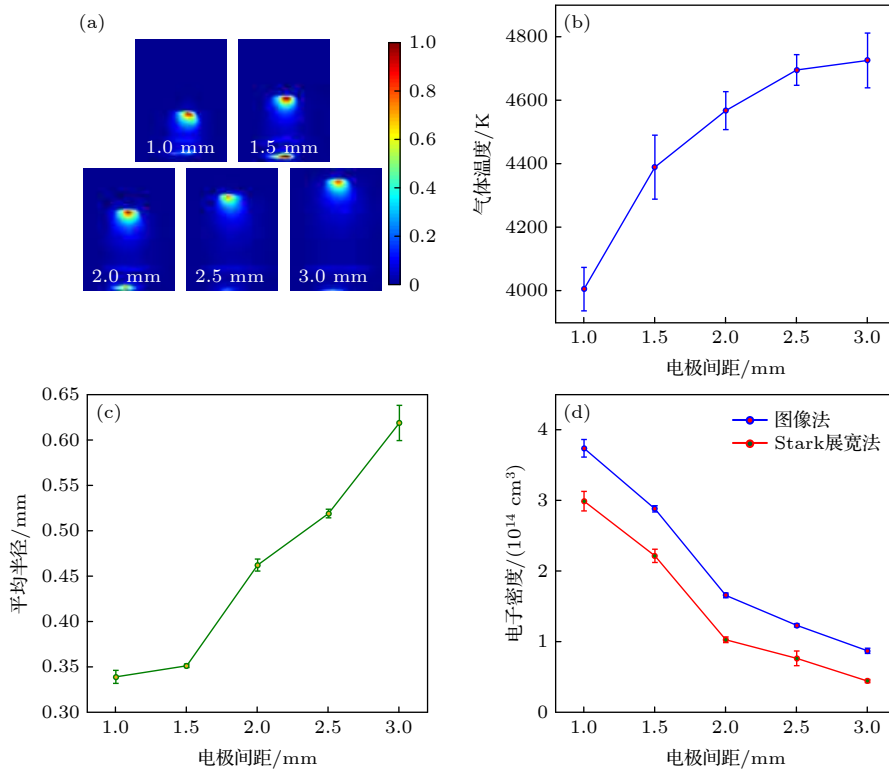


图 5 不同电极间距时的等离子体参数测量结果 (a) 等离子体辐射强度分布图; (b) 气体温度; (c) 平均半径; (d) 电子密度
Fig. 5. Measurement results of the plasma parameters at different gap distances: (a) Normalized spatially resolved emission intensities; (b) gas temperature; (c) average radius; (d) electron density.

对数值存在一定的差异. 这是因为在图像法诊断的过程中, 将主等离子体区视为标准圆柱状是一种简化近似, 这种近似必然会对图像法的诊断结果造成影响. 同时在 Stark 展宽法中, 即使采用插值的方法降低了测量误差, 但是气体温度诊断误差以及不可避免的环境扰动也会对 Stark 展宽法的诊断结果造成影响. 换句话说, 在使用这两种方法诊断电子密度时, 多种诊断误差都会对两种方法的绝对数值造成影响.

在电极间距增加、等离子体密度下降的过程中, 等离子体的吸收功率和放电体积都发生了变化, 因此, 采用全局模型作数值模拟时须同时兼顾这几种因素的影响. 通过测量得到图 6(a) 所示的等离子体在不同电极间距时的极间电压后, 可以计算得到等离子体的吸收功率. 将这一数据代入 (8) 式和 (9) 式, 基于全局模型就可以计算得到如图 6(b) 所示的稳态电子密度和稳态电子温度.

在图 6(b) 中可以发现, 与固定电极间距的情况不同, 随着电极间距的增加, 等离子体的电子温度逐渐下降. 这是因为电极间距的增加导致电子从阴极到阳极的过程中与中性粒子发生碰撞的概率增大, 使自身损失了更多的能量. 而文献 [42] 中的理论则进一步证明了吸收功率的增加对稳态电子温度几乎没有影响, 这就意味着电子将更多自身的能量传递给了中性气体, 一方面使其发生电离和激发, 另一方面也使气体的温度上升, 如图 5(b) 所示. 当气体温度上升到一定程度后, 不断增大的等离子体与空气接触面积使气体温度的上升速度逐

渐放缓.

由于此时的放电环境为直流放电, 因此只需要考虑稳态放电情况下的电子密度变化情况. 根据稳定放电状态下的功率平衡方程 (9), 等离子体的体积 (图 5(c))、极间电压 (图 6(a)) 以及稳态电子密度和电子温度的数值模拟结果 (图 6(b)) 可知, 改变电极间距会同时对等离子体放电体积和极间电压造成影响, 而电子密度的变化则是等离子体放电体积和吸收功率共同作用的结果. 其中, 放电体积增大会降低电子密度, 而等离子体吸收功率上升则会提高电子密度. 图 5(d) 的实验结果和图 6(b) 中的模拟结果则说明相比于吸收功率的增加, 放电体积的增大是增加电极间距的过程中电子密度降低的主导性因素.

3.4 电极内径对电子密度的影响

等离子体的放电体积对电子密度起到了决定性的作用. 当改变电极的内径时, 等离子体的放电体积会随之发生变化. 如图 7(a) 所示, 使用内径为 1 mm 的粗径电极和内径为 175 μm 的细径电极, 在表 1 所列的相同的放电条件下, 进行直流放电, 放电图像如图 7(b) 所示. 其中, 表 1 不仅列出放电实验参数, 也给出了对等离子体气体温度、尺寸、电子密度的诊断结果.

表 1 的数据显示, 在相同的放电条件下, 细径电极所产生的等离子体放电体积更小, 因而也更容易产生较高的电子密度. 同时, 虽然细径电极产生的等离子体与环境空气接触面积更小, 造成的传导

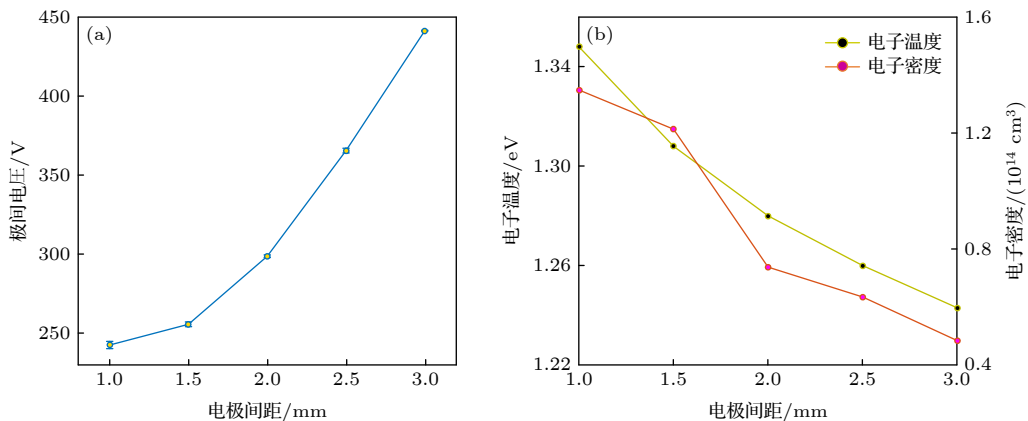


图 6 不同电极间距时等离子体极间电压和基于全局模型的数值模拟结果 (a) 极间电压; (b) 稳态下的电子温度和电子密度数值模拟结果

Fig. 6. Voltage drop and simulated results based on global model at different gap distances: (a) Voltage drop; (b) simulated results of the electron temperature and electron density at the steady state.

散热更少,但作为气体流体,气体在两种电极中的流速差异很大 (0.53 m/s, 17.31 m/s),对流传热差异使得细径电极中的气体带走了更多的热量,因此它所产生的等离子体气体温度更低一些。

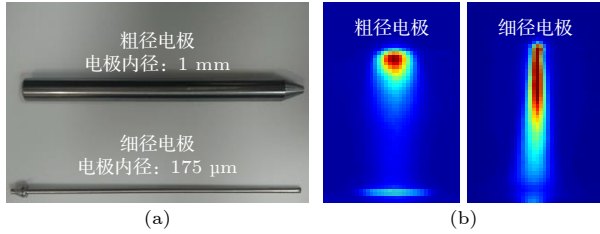


图 7 两种不同内径电极放电图片 (a) 电极实物图; (b) 辐射强度分布图

Fig. 7. Photographs of the electrodes for two different inner diameters and their plasma images: (a) Photographs of the electrodes; (b) normalized spatially resolved emission intensities.

表 1 两种不同内径电极的放电参数

Table 1. Discharge parameters of two kinds of electrodes with different inner diameters.

放电参数	粗径电极	细径电极
电极内径/mm	1	0.175
气体流量/sccm	25	25
放电电流/mA	20	20
气体温度/K	2736 ± 21	1914 ± 13
等离子体平均半径/ μm	238 ± 4.6	170 ± 1.5
电子密度 (图像法)/ cm^{-3}	$(4.61 \pm 0.13) \times 10^{14}$	$(7.91 \pm 0.12) \times 10^{14}$
电子密度 (Stark展宽法)/ cm^{-3}	$(3.73 \pm 0.45) \times 10^{14}$	$(6.46 \pm 0.68) \times 10^{14}$

4 结 论

本文首先通过插值处理原子发射光谱线型改善了 Stark 展宽的读取精度,减小了电子密度的计算误差。对比使用 Stark 展宽法和图像法,研究了常压针-板放电等离子体在不同脉冲频率,电极间距和电极内径情况下的电子密度演化情况。当脉冲频率降低时,等离子体密度上升。全局模型的计算结果指出脉冲频率降低引起等离子体放电体积减小是电子密度上升的主要原因。当等离子体电极间距变化时,放电体积和等离子体的吸收功率都会对电子密度造成影响。而全局模型的计算结果则说明,在电极间距减小的过程中,放电体积减小对电子密度上升起到了更为主导的作用。此外,电极的

内径尺寸对等离子体的放电体积也会有影响,当采用细径电极放电时,即使其他放电条件完全相同,由于放电体积受到限制,导致其产生的等离子体的密度相比于粗径电极也有提高。

参考文献

- [1] Zou S, Tang Z H, Ji L L, Su X D, Xin Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 075024 (in Chinese) [邹帅, 唐中华, 吉亮亮, 苏晓东, 辛煜 2012 *物理学报* **61** 075024]
- [2] Cui R, Han R, Yang K, Zhu W Y, Wang Y Q 1, Zhang Z, Ouyang J T 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 015018
- [3] Xin Y, Di X L, Yu Y Q, Ning Z Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3494 (in Chinese) [辛煜, 狄小莲, 虞一青, 宁兆元 2006 *物理学报* **55** 3494]
- [4] Jiang C, Miles J, Hornef J, Carter C, Adams S 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 085009
- [5] Keudel A V, Gathe S V D 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 113001
- [6] Liu Y F, Ding Y J, Peng Z M, Huang Y, Du Y J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 205205 (in Chinese) [刘玉峰, 丁艳军, 彭志敏, 黄宇, 杜艳君 2014 *物理学报* **63** 205205]
- [7] Sun H, Chang H, Rong M, Wu Y, Zhang H 2020 *Phys. Plasmas* **27** 073508
- [8] Shukla G, Shah K, Chowdhuri M B, Raj H, Macwan T, Manchanda R, Nagora U C, Tanna R L, Jadeja K A, Patel K, Mayya K B K, Atrey P K, Ghosh J 2019 *Nucl. Fusion* **59** 106049
- [9] Spong D A, Heidbrink W W, Paz-Soldan C, Du X D, Thome K E, Van Zeeland M A, Collins C, Lvovskiy A, Moyer R A, Austin M E, Brennan D P, Liu C, Jaeger E F, Lau C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 155002
- [10] Torres J, Jonkers J, van der Sande M J, van der Mullen J J A M, Gamero A, Sola A 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** L55
- [11] Pan C G, Hua X M, Zhang W, Li F, Xiao X 2012 *Spectrosc. Spect. Anal.* **32** 1739 (in Chinese) [潘成刚, 华学明, 张旺, 李芳, 肖笑 2012 *光谱学与光谱分析* **32** 1739]
- [12] Palomares J M, Hübner S, Carbone E A D, de Vries N, van Veldhuizen E M, Sola A, Gamero A, van der Mullen J J A M 2012 *Spectrochim. Acta, Part B* **73** 39
- [13] Akatsuka H 2019 *Adv. Phys. X* **4** 1592707
- [14] Feng B W, Zhong X X, Zhang Q, Chen Y F, Sheng Z M, Ostrikov K 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 265203
- [15] Podolsky V, Khomenko A, Macheret S 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 10LT02
- [16] Wang X, Stockett P, Jagannath R, Bane S, Shashurin A 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 07LT02
- [17] Dong L, Qi Y, Zhao Z, Li Y 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 015015
- [18] Yang J, Xu Y Q, Zhu L M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1788 (in Chinese) [杨涓, 许映乔, 朱良明 2008 *物理学报* **57** 1788]
- [19] Seo S H, In J H, Chang H Y 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 256
- [20] Donkó Z, Hamaguchi S, Gans T 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 075004
- [21] Nikiforov A Y, Leys C, Gonzalez M A, Walsh J L 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 034001
- [22] Balcon N, Aanesland A, Boswell R 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 217
- [23] Xiao D, Cheng C, Shen J, Lan Y, Xie H, Shu X, Meng Y, Li

- J, Chu P K 2014 *Phys. Plasmas* **21** 053510
- [24] Qian M, Ren C, Wang D, Zhang J, Wei G 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **107** 063303
- [25] Konjević N, Ivković M, Sakan N 2012 *Spectrochim. Acta, Part B* **76** 16
- [26] Czernichowski A, Chapelle J 1985 *J. Quant. Spectrosc. Radiat.* **33** 427
- [27] Gigos M A, González M Á, Cardenoso V N 2003 *Spectrochim. Acta, Part B* **58** 1489
- [28] Zhu X M, Walsh J L, Chen W C, Pu Y K 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 295201
- [29] Donnelly V M, Malyshev M V 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2467
- [30] Bruggeman P, Sadeghi N, Schram D, Linss V 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 023001
- [31] Bruggeman P, Iza F, Guns P, Lauwers D, Kong M G, Gonzalvo Y A, Leys C, Schram D C 2009 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 015016
- [32] Doyle S J, Xu K G 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 023114
- [33] Lieberman M A, Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New Jersey: John Wiley & Sons) p390
- [34] Калантаров П И (translated by Chen T M) 1992 *Inductance Calculation Manual* (Beijing: China Machine Press) p83 (in Chinese) [卡兰塔罗夫 著 (陈汤铭 译) 1992 电感计算手册 (北京: 机械工业出版社) 第83页]
- [35] Hurlbatt A, Gibson A R, Schröter S, Bredin J, Foote A P S, Grondein P, O'Connell D, Gans T 2017 *Plasma Processes Polym.* **14** 1600138
- [36] Feng B W, Zhong X X, Zhang Q, Chen Y F, Wang R Y, Ostrikov K 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 085017
- [37] Daksha M, Derzsi A, Wilczek S, Trieschmann J, Mussenbrock T, Awakowicz P, Donkó Z, Schulze J 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 085006
- [38] Gudmundsson J, Lieberman M 2002 *Technical Report* RH-21-2002
- [39] He J, Hu J, Liu D, Zhang Y T 2013 *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 035008
- [40] Sun J, Wang Q, Ding Z, Li X, Wang D 2011 *Phys. Plasmas* **18** 123502
- [41] Adams S, Miles J, Ombrello T, Brayfield R, Lefkowitz J 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 355203
- [42] Ashida S, Lee C, Lieberman M A 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 2498

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Evolution of electron density of pin-to-plate discharge plasma under atmospheric pressure^{*}

Feng Bo-Wen¹⁾²⁾ Wang Ruo-Yu¹⁾²⁾ Ma Yu-Peng-Xue¹⁾²⁾ Zhong Xiao-Xia^{1)2)†}

1) (*State Key Laboratory of Advanced Optical Communication Systems and Networks, School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

2) (*Key Laboratory for Laser Plasmas, Ministry of Education, School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

(Received 27 October 2020; revised manuscript received 14 March 2021)

Abstract

Based on the Stark broadening method and the imaging method, the electron densities of the plasma generated at different pulse frequencies, gap distances and inner diameters of the electrodes are diagnosed. The experimental results indicate that reducing the pulse frequency, shortening the gap distance between the electrodes, and using thinner diameter electrode are all in favor of enhancing the electron density. With the help of the global model, we perform the numerical simulation to explore the factors that influence the variation of the electron density. According to the simulations results, we find that the reduced discharge volume results in the increase of electron density with the increase of pulse frequency. When the gap distance between the electrodes is reduced, although the increased absorbed power and the reduced discharge volume both have an effect on the electron density, the reduced discharge volume plays a decisive role in these two factors. Moreover, using a thinner inner diameter electrode can also reduce the discharge volume, which is of benefit to obtaining the plasma with high electron density.

Keywords: atmospheric pressure plasma, pin-to-plate discharge, electron density, discharge volume

PACS: 52.20.Fs, 52.50.Nr, 52.65.-y, 52.70.-m

DOI: 10.7498/aps.70.20201790

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11675109) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0306304).

[†] Corresponding author. E-mail: xxzhong@sjtu.edu.cn

大气压脉冲放电等离子体射流特性及机理研究

张亚容 韩乾翰 郭颖 张菁 石建军

Discharge characteristics and mechanism of plasma plume generated by atmospheric pulsed discharge

Zhang Ya-Rong Han Qian-Han Guo Ying Zhang Jing Shi Jian-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202246

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202246>

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

脉冲放电产生螺旋流注的等离子体特性研究

Plasma characteristics of helical streamers induced by pulsed discharges

物理学报. 2017, 66(15): 155202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.155202>

亚大气压六相交流电弧放电等离子体射流特性数值模拟

Numerical modelling for characteristics of the meso-pressure six-phase alternative current arc discharge plasma jet

物理学报. 2018, 67(5): 055201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172557>

感应式脉冲推力器中等离子体加速数值研究

Numerical investigation on the plasma acceleration of the inductive pulsed plasma thruster

物理学报. 2017, 66(7): 075204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.075204>

化学复合率对激发赤道等离子体泡影响的数值模拟

Numerical simulation of recombination rate effect on development of equatorial plasma bubbles

物理学报. 2019, 68(19): 199401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190173>

同轴枪正、负脉冲放电等离子体特性的对比

Comparative study of positive and negative pulsed discharge plasma characteristics of coaxial gun

物理学报. 2020, 69(3): 035202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191321>

基于气体放电等离子体射流源的模拟离子引出实验平台物理特性

Physical characteristics of ion extraction simulation system based on gas discharge plasma jet

物理学报. 2018, 67(18): 182801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180919>

专题: 等离子体物理及其材料处理

大气压脉冲放电等离子体射流特性及机理研究*

张亚容¹⁾ 韩乾翰¹⁾ 郭颖¹⁾²⁾ 张菁¹⁾²⁾ 石建军^{1)2)†}

1) (东华大学理学院, 纺织行业先进等离子体物理与技术重点实验室, 上海 201620)

2) (东华大学, 磁约束核聚变教育部研究中心, 上海 201620)

(2020 年 12 月 31 日收到; 2021 年 3 月 1 日收到修改稿)

通过实验和数值模拟研究了大气压脉冲放电等离子体射流, 其中在脉冲电压上升沿阶段的放电中形成等离子体子弹并向接地电极输运, 其传播速度在 $10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 量级. 数值模拟研究还发现等离子体子弹邻近区域内增强的电场强度可达到 $10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, 说明等离子体子弹的形成主要由放电空间局域增强的电场导致, 在接地电极附近会得到进一步增强. 放电空间的电子密度时空演变过程揭示了等离子体子弹经过的区域会保持较高的电子密度, 说明等离子体子弹的拖尾现象; 而等离子体子弹头部增强的电子产生率与局域增强的电场强度对应, 这说明了等离子体子弹产生的动力学过程. 该大气压脉冲放电等离子体射流中等离子体子弹的特性和机理研究为发展大气压等离子体射流提供了理论和技术基础.

关键词: 等离子体射流, 数值模拟, 脉冲放电

PACS: 52.20.-j, 52.25.Jm

DOI: 10.7498/aps.70.20202246

1 引言

近年来, 由于大气压放电产生的等离子体射流可以在大气环境中获得低温等离子体^[1-4], 拓展了其在生物医学、材料处理中的应用前景, 因而受到广泛的关注^[5-11]. 大气压等离子体射流一般由千赫兹正弦高压激发产生, 通过纳秒级时间分辨放电图像的诊断, 发现其是由高速运行的等离子体高能粒子团 (也称为等离子体子弹) 组成, 并且在一个激发功率周期内产生一次或者二次放电^[12,13]; 而由微秒级高压脉冲激发的等离子体射流主要在高压脉冲的上升沿阶段产生, 等离子体射流特性可以通过高压脉冲参数进行调控, 包括射流的长度和强度等^[14,15], 这为等离子体射流的应用提供了更好的技术途径. 实验研究中利用增强型电荷耦合器件 (ICCD) 相机拍摄等离子体子弹的产生和传播过

程, 研究等离子体射流产生及其动力学^[16-18], 但对等离子体子弹的形成和传播机理还没有统一的认识; 另一方面, 通过数值模拟研究了等离子体子弹中流光传输的动力学特性, 通过分析不同粒子在等离子体子弹头部的分布情况, 发现光致电离虽然是决定流光传播速度的重要因素, 但并不是流光传播的必要条件^[16]. 本文通过建立大气压氦气等离子体射流的二维自洽流体模型, 与对应实验诊断结果对比研究高压脉冲等离子体射流中等离子体子弹的输运特性, 通过等离子体子弹附近的电场分布、电子密度和电子电离率等放电参数, 研究等离子体子弹的形成和输运机理.

2 等离子体射流放电数值模拟模型

在 COMSOL Multiphysics 中建立与实验装置对应的大气压氦气中高压脉冲放电等离子体射流的介质阻挡放电的二维自洽流体数值模型, 其中

* 国家自然科学基金 (批准号: 11875104, 11475043) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: JShi@dhnu.edu.cn

表 1 反应方程和速率
Table 1. Elementary reaction and rates.

反应	反应速率
$\text{He} + \text{e} \rightarrow \text{He}^* + \text{e}$	$2.308 \times 10^{-10} T_e^{0.31} \exp\left(-\frac{2.297 \times 10^5}{T_e}\right) / (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{He} + \text{e} \rightarrow \text{He}^+ + 2\text{e}$	$2.584 \times 10^{-12} T_e^{0.68} \exp\left(-\frac{2.854092 \times 10^5}{T_e}\right) / (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{He}^* + \text{e} \rightarrow \text{He}^+ + 2\text{e}$	$4.661 \times 10^{-10} T_e^{0.6} \exp\left(-\frac{5.546 \times 10^4}{T_e}\right) / (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{He}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{He}^* + \text{He}$	$5.386 \times 10^{-7} T_e^{-0.5} / (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	$1.1 \times 10^{-31} / (\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{He}^* + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}$	$1.3 \times 10^{-33} / (\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{He}^* + \text{e} \rightarrow \text{He} + \text{e}$	$1.099 \times 10^{-11} T_e^{0.31} / (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{He}_2^* + \text{e} \rightarrow \text{He}_2^+ + 2\text{e}$	$1.268 \times 10^{-12} T_e^{0.71} \exp\left(-\frac{3.945 \times 10^4}{T_e}\right) / (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{He}^* + \text{He}^* \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + \text{e}$	$2.7 \times 10^{-10} / (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$

忽略了空气等杂质气体对放电的影响. 表 1 列出了在大气压氦气条件下数值模型中包含的反应方程式及其反应速率^[19], 其中 T_e 为电子温度.

电子 (e)、氦离子 (He^+)、电离态氦分子 (He_2^+)、激发态氦原子 (He^*) 和激发态氦分子 (He_2^*) 的数密度可通过下面的粒子连续性方程求得:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \Gamma_x}{\partial x} + \frac{\partial \Gamma_y}{\partial y} = S, \quad (1)$$

式中 n 和 Γ 分别为粒子数密度与粒子通量, S 为粒子的产生项与损耗之和^[20], 下标 x, y 分别代表二维自洽流体数值模型中轴向与径向的分量. 粒子的通量可由漂移扩散近似方程计算得出:

$$\Gamma_x = \pm \mu E_x n - D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (2)$$

$$\Gamma_y = \pm \mu E_y n - D \frac{\partial n}{\partial y}, \quad (3)$$

其中 E 为电场强度, D 和 μ 分别为扩散系数和迁移率, 中性粒子只考虑扩散通量. 电场强度 E 可通过下式计算得出:

$$\epsilon_0 \left(\frac{\partial E_x}{\partial t} + \frac{\partial E_y}{\partial t} \right) = e \left(\sum_i \Gamma_i - \Gamma_e \right), \quad (4)$$

式中, 下标 i, e 分别代表第 i 种离子和电子, ϵ_0 为真空介电常数, e 为电子电荷量. 电子与离子的边界条件为

$$\Gamma_e = -\gamma \sum_i \Gamma_i, \quad (5)$$

其中 γ 为二次电子发射系数.

图 1(a) 给出了数值模型的放电结构示意图,

也是对应的实验装置示意图. 如图 1(a) 所示, 等离子体射流在介质管中产生并传播, 介质管的内径为 1 mm, 厚度和相对介电常数分别为 0.5 mm 和 10. 缠绕在介质管上的两个金属环电极的间距为 13 mm, 接高压脉冲的电极和接地电极的宽度分别为 1 和 0.5 mm.

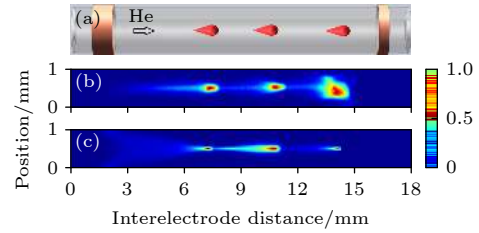


图 1 (a) 放电结构示意图; 典型等离子体子弹的 (b) 实验拍摄照片和 (c) 数值模拟结果

Fig. 1. (a) Schematic setup of discharge; typical appearance of plasma bullet (b) taken in experiments and (c) numerically simulated.

图 1(b) 所示的是实验中利用 ICCD (Andor iStar) 拍摄的石英管中产生的典型的等离子体子弹照片, 拍摄的曝光时间为 20 ns, 从 3 个时刻的照片可以看出, 等离子体从靠近高压脉冲电极产生, 之后向接地电极传播, 等离子体子弹的形貌表现为头部较强, 后面有拖尾. 图 1(c) 给出了与图 1(b) 对应的数值模拟的放电中 He^+ 离子的密度, 可以对应于等离子体的发光强度, 这是由于放电中电子从基态到激发态的碰撞激发率可以近似为直接碰撞电离率 ($\text{He} + \text{e} \rightarrow \text{He}^+ + 2\text{e}$)^[21]. 图 1(c) 也显示出与对应实验测量一致的等离子体子弹的形成以及输运过程.

3 结果与讨论

放电在电极间空间分布的时间演化过程可以体现放电中等离子体子弹的形成和传播过程, 利用 ICCD 拍摄的放电图像, 图 2 给出了每个时刻放电图像最大强度值在轴向进行归一化后, 其随时间的演化图, 放电结构如图 1(a) 所示, 施加的脉冲电压的幅值为 4000 V, 上升沿与下降沿时间均为 0.1 μs , 脉冲电压维持幅值时间为 1.0 μs , 脉冲电压从 0.1 μs 时刻开始上升, 在 0.2 μs 时刻达到幅值, 此时高压脉冲电极附近区域产生放电, 随着时间延迟, 放电逐步离开高压脉冲电极并形成等离子体子弹向接地电极传播, 在其中的每一时刻, 放电发光最强区域集中在等离子体子弹的头部, 如图 1(b) 所示. 在 0.6 μs 时刻等离子体子弹到达接地电极, 并在 1.2 μs 时刻之前, 放电维持在接地电极附近, 其空间结构基本保持不变. 当脉冲电压到达下降沿阶段, 也即 1.2 μs 时刻, 放电发光强度快速在接地电极附近减弱, 并在 0.2 μs 时间间隔内由放电空间收缩至高压脉冲电极附近, 这是由于脉冲电压下降沿处的放电是空间中的活性粒子在脉冲电压下降时空间重新分布导致的 [22,23], 因此在脉冲电压下降沿处的放电没有形成等离子体子弹.

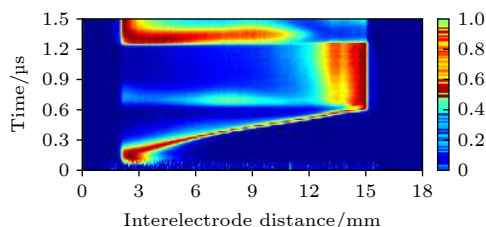


图 2 实验测量脉冲放电等离子体射流时空演变图
Fig. 2. Temporal-spatial evolution profile of pulsed discharge plasma plume experimentally measured by optical emission.

图 3 为数值模拟脉冲放电等离子体射流中氦离子 (He^+) 密度在高压脉冲放电阶段的时空演化, 其中高压脉冲电极上施加的电压幅值为 2500 V, 低于实验中的脉冲电压幅值, 这是由于数值模拟中没有考虑空气等杂质气体的影响. 脉冲电压的脉宽、上升沿和下降沿时间都与图 2 中的实验参数一致. 数值模拟结果中的 He^+ 密度与实验测量的放电图像强度进行对比, 可以发现在两个电极间脉冲放电的数值模拟结果与图 2 中的实验测量放电空间

结构的时间演化过程基本一致, 放电在 0.2 μs 时刻在高压脉冲电极附近产生以后以等离子体子弹的形式向接地电极传播, 不过等离子体子弹在 0.4 μs 时刻就已经到达接地电极, 比图 2 中到达接地电极的时刻 (0.6 μs) 低, 说明数值模拟的等离子体子弹的传播速度更高, 这与数值模型中考虑的电离反应过程有关, 将根据等离子体子弹速率结果进一步讨论. 与实验结果一致, 在脉冲电压下降沿 (1.2 μs 时刻) 产生的第二次放电, 也没有形成等离子体子弹. 因此脉冲放电形成的等离子体射流特性主要由处于脉冲电压上升沿阶段的放电产生的等离子体子弹决定.

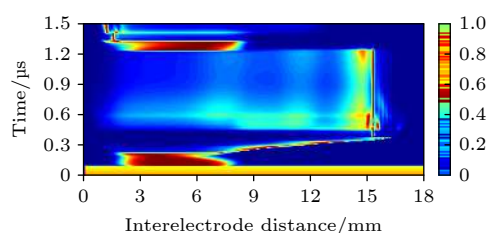


图 3 数值模拟脉冲放电等离子体射流中 He^+ 密度的时空演变图
Fig. 3. Temporal-spatial evolution profile of simulated He^+ density in pulsed discharge plasma plume.

图 4 为实验测量和数值模拟的等离子体子弹在介质管中不同位置的传播速率, 可以看出, 数值模拟得到的等离子体子弹的传播速率要高于实验测量结果, 与图 2 和图 3 的结果一致, 这与数值模型中包含的反应方程相关, 特别是与电离相关的反应, 模型中由于没有考虑杂质气体, 因此参与的电离相关的反应过程较实验中要少; 另外, 数值模拟中也没有考虑介质管外电势对等离子体子弹形成和传播的影响. 实验测量的等离子体子弹的速率保持在 $3.0 \times 10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 左右, 与其他报道的实验测量结果基本一致, 在接地电极附近, 等离子体子弹的速率有一个先增加然后降低的过程, 这是由于接地电极附近电势变化较大, 而接地电极上维持电势为零, 因此等离子体子弹在接地电极附近的特性也与接地电极的尺寸相关 [22,23]. 数值模拟结果得到的等离子体子弹的速率在高压脉冲电极附近为 $4.0 \times 10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 与实验测量结果接近, 随着等离子体子弹向接地电极传播, 速率逐步增加到 $11 \times 10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 到达接地电极以后下降到 $7 \times 10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 虽然数值模拟等离子体子弹的速率高于实验测量结果, 但其中放电过程和机理基本一致, 因此数值模拟结果中

的电场强度、电子密度和电子产生率的时空分布将有助于研究等离子体子弹的形成和传播机理。

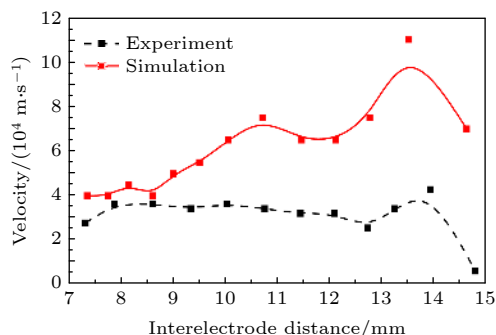


图4 实验测量和数值模拟等离子体子弹在介质管中的传播速率

Fig. 4. Measured and simulated velocities of plasma bullet in dielectric tube.

图5(a)为对应于图1(c)中3个位置上(7.2, 11和14.5 mm)等离子体子弹的轴向电场强度的空间分布, 分别代表等离子体子弹在产生、传播和到达接地电极附近时的情况, 每个等离子体子弹位置处对应为电场强度达到峰值, 说明等离子体子弹主要是由局部增强的电场导致的, 3个位置上电场强度峰值分别为 1.1×10^6 , 1.0×10^6 和 $2.0 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, 说明等离子体子弹产生以后局部增强的电场强度在传播阶段没有进一步增强, 只有当等离子体子弹接近接地电极时得到增强, 因此等离子体子弹的速率也更高, 如图4所示. 图5(b)给出了在等离子体子弹从产生到传播到接地电极过程中对应的电场强度的时空演化过程, 对应0.2—0.4 μs 时间段, 与图3中等离子体子弹随时间变化的空间分布一致, 进一步说明了等离子体子弹的产生和传播主要是由局部增强的电场强度导致的. 在等离子体子弹产生阶段, 高压脉冲电极附近区域内的电场强度逐步在等离子体子弹产生位置上增强, 形成等离子体子弹以后局域增强的电场随时间向接地电极方向传播. 为了进一步显示等离子体子弹附近的电场强度分布, 图5(c)给出了等离子体子弹周边区域内电场强度的矢量图, 其中箭头的长度和方向分别代表电场强度的大小和方向. 如图5(c)所示, 等离子体子弹头部的电场强度最大并且指向接地电极, 而在等离子体子弹尾部和前端未到达区域电场强度都较弱, 这也与图5(a)和图5(b)的结果一致. 因此等离子体子弹的产生和传播可以归因于在放电区域中局域增强的电场强度.

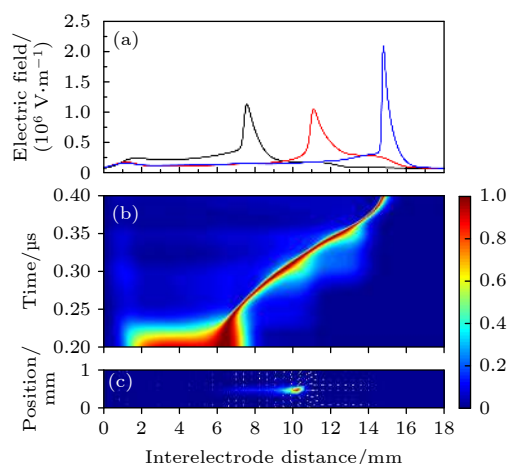


图5 (a) 等离子体子弹在不同位置处的轴向电场强度分布; (b) 等离子体子弹阶段电场强度的时空分布; (c) 等离子体子弹周边典型的电场强度分布

Fig. 5. (a) Spatial profiles of the electric field of plasma bullets at different positions; (b) spatiotemporal evolution of the electric field with the existing of plasma bullet; (c) typical electric field distribution in the domain near the plasma bullet.

图6(a)给出了脉冲放电过程中电子密度的时空分布, 对应于图3中的等离子体子弹产生的时刻和位置, 电子密度也开始增加, 并且其最大值随着等离子体子弹的传播也向接地电极扩展, 但是在后方区域也保持着较高的电子密度, 这解释了等离子体子弹形成拖尾的原因, 如图1(a)和图1(c)所示. 当等离子体子弹到达接地电极以后, 由于形成的等离子体子弹强度的增强, 导致电子密度主要集中于接地电极附近. 在脉冲电压保持阶段, 电子密度维持在放电空间, 直至脉冲电压下降沿时刻电子密度重新分布到高压脉冲电极附近, 因此脉冲电压下降

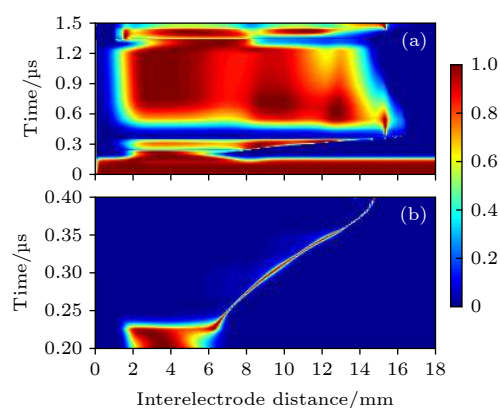


图6 (a) 电子密度和 (b) 0.2—0.4 μs 阶段电子产生率的时空分布

Fig. 6. Spatiotemporal profile of (a) electron density and (b) electron generation rate in 0.2–0.4 μs .

沿阶段放电不会引起等离子体子弹. 为了进一步表征等离子体子弹的形成机理, 图 6(b) 给出了在等离子体子弹产生和传播阶段放电空间中的电子产生率, 为放电中 $e + \text{He} \rightarrow 2e + \text{He}^+$, $e + \text{He}^* \rightarrow 2e + \text{He}^+$, $e + \text{He}_2^* \rightarrow 2e + \text{He}_2^+$ 三个反应的速率之和. 由图 5(b) 中的电场强度的时间演变过程可以发现, 等离子体子弹中的电子产生率集中于其前端, 由于等离子体子弹头部的电场最强, 导致的电离过程也最强, 并且随着局域增强的电场向接地电极迁移, 引导等离子体子弹的传播, 这说明了等离子体子弹产生和传播的主要机理.

4 结 论

利用二维流体数值模拟研究了大气压脉冲放电产生等离子体射流的动力学过程, 数值模拟获得的等离子体子弹产生及其传播特性基本与对应的实验测量一致, 特别在接地电极附近等离子体子弹的增强效应. 通过研究等离子体子弹邻近区域内电场强度的空间分布发现, 等离子体子弹是由局域增强的电场强度导致的, 并且等离子体子弹头部区域的强度更高, 这驱动了等离子体子弹向接地电极移动. 放电空间中等离子体子弹经过区域内的电子密度分布说明了等离子体子弹的拖尾现象, 进一步通过等离子体子弹头部区域内增强的电子产生率揭示了其产生机理.

参考文献

- [1] Walsh J L, Iza F, Janson N B, Law V J, Kong M G 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 075201
- [2] Mericam-Bourdet N, Laroussi M, Begum A, Karakas E 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 055207
- [3] Zhu P, Meng Z Z, Hu H X, Ouyang J T 2017 *Phys. Plasmas* **24** 103512
- [4] Algwari Q T, O'Connell D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 121501
- [5] O'Neill F T, Twomey B, Law V J, Milosavljevic V, Kong M G, Anghel S D, Dowling D P 2012 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 2994
- [6] Liu W, Li Z, Ma C, Zhao L 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 415201
- [7] Lu X, Naidis G V, Laroussi M, Reuter S, Graves D B, Ostrikov K 2016 *Phys. Rep.* **630** 1
- [8] Deng X L, Nikiforov A Y, Vanraes P, Leys C 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 023305
- [9] Shaw D, West A, Bredin J, Wagenaars E 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 65018
- [10] Nikiforov A Y 2009 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** 872
- [11] Sun J K, Chung T H 2016 *Sci. Rep.* **6** 20332
- [12] Wang R X, Zhang C, Shen Y, Zhu W D, Yan P, Shao T, Babaeva N Y, Naidis G V 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 123303
- [13] Shi J J, Zhong F C, Zhang J 2008 *Phys. Plasmas* **15** 013504
- [14] Rong M Z, Xia W J, Wang X H, Liu Z J, Liu D X, Liang Z H, Zhang X N, Kong M G 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 074104
- [15] Liu Z J, Zhou C X, Liu D X, Xu D H, Xia W J, Cui Q J, Wang B C, Kong M G 2018 *Phys. Plasmas* **25** 013528
- [16] Breden D, Miki K, Raja L L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 111501
- [17] Hofmans M, Viegas P, Rooij O V, Klarenaar B, Guaitella O, Bourdon A, Sobota A 2020 *Appl. Phys. Express* **13** 086001
- [18] Sun Z T, Yan W, Ji L F, Bi Z H, Song Y, Liu D P 2018 *Plasma Sci. Technol.* **20** 085401
- [19] Song S T, Guo Y, Choe W, Zhang J, Zhang J, Shi J J 2012 *Phys. Plasmas* **19** 123508
- [20] Hagelaar G J M, Pitchford L C 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 722
- [21] Sakiyama Y, Graves D B, Stoffels E 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 095204
- [22] Karakas E, Akman M A, Laroussi M 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 034016
- [23] Xian Y B, Xu H T, Lu X P, Pei X K, Gong W W, Lu Y, Liu D W, Yang Y 2015 *Phys. Plasmas* **22** 063507

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Discharge characteristics and mechanism of plasma plume generated by atmospheric pulsed discharge^{*}

Zhang Ya-Rong¹⁾ Han Qian-Han¹⁾ Guo Ying¹⁾²⁾

Zhang Jing¹⁾²⁾ Shi Jian-Jun^{1)2)†}

1) (*Textiles Key Laboratory for Advanced Plasma Technology and Application, College of Science, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

2) (*Magnetic Confinement Fusion Research Center of Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

(Received 31 December 2020; revised manuscript received 1 March 2021)

Abstract

Atmospheric pressure plasma plume generated by pulsed discharge is studied by experimental diagnostics and numerical simulations. It is found that the plasma plume is generated in the rising phase of pulse voltage, in which a plasma bullet propagates toward the ground electrode at a speed on the order of 10^4 m/s. It is also found that the electric field in the vicinity of the plasma bullet reaches 10^6 V/m, indicating that the formation of plasma bullet can be attributed to the localized enhanced electric field, which will be enhanced near to the grounded electrode. The spatiotemporal evolution of electron density in the discharge reveals that the residual electron density remains after the plasma bullet has passed through, which explains the tailing phenomenon of plasma bullet. The enhanced electron generation rate at the head of plasma bullet corresponds to the localized enhanced electric field, which explains the generation mechanism of plasma bullet. This study of the characteristics and mechanism of plasma bullet provides a theoretical basis for developing the atmospheric plasma plume generated by pulsed discharge.

Keywords: plasma plume, numerical simulation, pulsed discharge

PACS: 52.20.-j, 52.25.Jm

DOI: 10.7498/aps.70.20202246

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11875104, 11475043).

[†] Corresponding author. E-mail: JShi@dhu.edu.cn

大气压电晕等离子体射流制备氧化钛薄膜

孔得霖 杨冰彦 何锋 韩若愚 缪劲松 宋廷鲁 欧阳吉庭

Deposition of titanium oxide films by atmospheric pressure corona discharge plasma jet

Kong De-Lin Yang Bing-Yan He Feng Han Ruo-Yu Miao Jin-Song Song Ting-Lu Ouyang Ji-Ting

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095205 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202181

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202181>

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

亚大气压六相交流电弧放电等离子体射流特性数值模拟

Numerical modelling for characteristics of the meso-pressure six-phase alternative current arc discharge plasma jet

物理学报. 2018, 67(5): 055201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172557>

亚大气压六相交流电弧等离子体射流特性研究:实验测量

Characteristics of meso-pressure six-phase alternative current arc discharge plasma jet: Experiments

物理学报. 2018, 67(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172556>

大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度和反应路径的数值模拟

Numerical simulation on particle density and reaction pathways in methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure

物理学报. 2018, 67(8): 085202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172192>

硅基掺铒二氧化钛薄膜发光器件的电致发光: 共掺镱的增强发光作用

Electroluminescence from silicon-based light-emitting device with erbium-doped TiO₂ films: Enhancement effect of ytterbium codoping

物理学报. 2019, 68(12): 124204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190300>

光电离速率影响大气压空气正流注分支的机理研究

Influence of photoionization rates on positive streamer branching in atmospheric air

物理学报. 2019, 68(9): 095202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190060>

大气压管板结构纳秒脉冲放电中时域X射线研究

Properties of temporal X-ray in nanosecond-pulse discharges with a tube-to-plane gap at atmospheric pressure

物理学报. 2017, 66(10): 105204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.105204>

专题: 等离子体物理及其材料处理

大气压电晕等离子体射流制备氧化钛薄膜

孔得霖 杨冰彦 何锋 韩若愚 缪劲松 宋廷鲁 欧阳吉庭[†]

(北京理工大学物理学院, 北京 100081)

(2020 年 12 月 21 日收到; 2021 年 1 月 22 日收到修改稿)

大气压等离子体因具有很多独特优势从而在材料制备和表面工艺领域备受关注. 本文利用大气压针-板电晕放电等离子体射流制备氧化钛 (TiO_2) 薄膜, 研究了电晕极性和放电参数对薄膜特性的影响. 实验测试了正负电晕等离子体射流的电学性能、发展过程和发射光谱, 并对不同条件下制备的 TiO_2 薄膜进行了表征和分析. 结果表明: 负电晕等离子体射流制备的 TiO_2 薄膜表面更均匀而且薄膜中钛 (Ti) 含量更高. 正负电晕等离子体射流制备的薄膜的结合力均优于 4.7 N/cm , 表面电阻低于 $10^{10} \Omega$. 此外, 发现 TiO_2 薄膜在基底表面沉积和在气相中成核存在竞争机制, 并进一步阐述了电晕放电等离子体制备薄膜的成膜机理和不同极性放电的差异. 本文结果将为大气压等离子体制备均匀、致密的功能氧化物薄膜材料提供有益参考.

关键词: 大气压等离子体射流, 电晕放电, 沉积薄膜, 二氧化钛薄膜**PACS:** 52.50.Dg, 52.80.Hc, 81.15.Gh, 68.55.-a**DOI:** 10.7498/aps.70.20202181

1 引言

二氧化钛 (TiO_2) 薄膜因具有无毒、化学稳定性好、氧化能力强、催化活性高、合适的电阻等特点, 在污水处理、空气净化、表面自清洁、抗反射涂层、太阳能电池、光催化、防静电等领域备受关注^[1–8]. 目前, TiO_2 薄膜的制备方法主要有液相法(溶胶凝胶法、电化学法、液相沉积法等)与气相法(物理与化学气相沉积法)^[9–13], 其中溶胶凝胶法最常被应用. 尽管溶胶凝胶法能够制备粒径分布均匀且具有光催化活性的 TiO_2 薄膜, 但是此方法涉及液相反应, 工艺较复杂且耗时较长, 同时溶胶凝胶法制备的 TiO_2 薄膜为无定形结构. 为了得到具有光催化活性的锐钛矿型薄膜, 往往需要对所制备样品进行 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 的热处理, 这容易使晶相粒子团聚, 导致光催化活性降低. 而气相沉积法一般需要在低气压条件下进行, 对工艺设备的要求较高.

近年来, 大气压等离子体射流因具有电子温度

高(约 1 eV)、气体温度低($300\text{--}350 \text{ K}$)、活性粒子含量高、可控性好, 同时操作简单、无需真空腔体等优点, 非常适用于对温度敏感的工艺或领域, 特别是材料处理和材料制备等领域. 工艺上, 大气压等离子体镀膜存在两个主要问题: 一是由于大气压下粒子的平均自由程短(一般 $< 100 \text{ nm}$), 所沉积物容易在等离子体区形成粉末, 导致薄膜与基底的黏附力不好; 二是大气压等离子体放电往往不均匀, 致使成膜也不均匀. 为此, 许多研究者开展了大气压等离子体射流制备 TiO_2 颗粒或薄膜的研究. 对于 TiO_2 颗粒, Nie 等^[14] 利用大气压冷等离子体制备出了 TiO_2 颗粒, 在不加热的情况下得到了尺寸约为 $10\text{--}15 \text{ nm}$ 的单晶锐钛矿型 TiO_2 , 其颗粒尺寸随放电功率的增大而减小. 随后, Huang 等^[15] 利用 13.56 MHz 射频源在大气压环境中制备出纳米 TiO_2 颗粒, 初步解释纳米颗粒形成的原因是大气环境中, 粒子平均自由程短, 钛的衍生物容易在气相中成核进而团聚为 TiO_2 纳米颗粒. 一些研究者通过改变放电结构(如降低电极间距)、增加

[†] 通信作者. E-mail: jtouyang@bit.edu.cn

电源功率、增加基片台温度等方式, 实现了在大气压等离子体中制备 TiO_2 薄膜. 此外, 他们还考察了不同外加条件对制备 TiO_2 薄膜特性 (如沉积速率、材料晶型、表面形貌、薄膜粘附力等) 的影响, 并探究如何获得大面积均匀 TiO_2 薄膜. 其中 Mauchauffé 等 [16] 利用大气压射频介质阻挡放电快速沉积出非晶 TiO_2 薄膜, 沉积速率高达 $1.2 \mu\text{m}/\text{min}$, 后续通过改进实验设备, 初步实现了大面积、连续化制备 TiO_2 薄膜. Chen 等 [17] 利用大气压低频介质阻挡放电制备出均匀的锐钛矿 TiO_2 薄膜, 其沉积速率为 $70 \text{ nm}/\text{min}$. Fakhouri 等 [18] 提出了一种快速制备多孔 TiO_2 薄膜的方法, 即通过添加液体喷雾, 使沉积速率高达 $40 \mu\text{m}/\text{s}$, 有利于制备大面积多孔 TiO_2 薄膜, 且该工艺制备的薄膜具有较高的光催化活性. 以上制备的薄膜 C 杂质含量均较高, 为了优化薄膜质量, Duminica 等 [19] 发现, 在等离子体中加入适量的氧源 (氧气或水蒸气), 可极大降低薄膜 C 杂质含量, 这无疑给大气 (空气) 等离子体成膜工艺提供了参考. Kment 等 [20] 进一步研究了不同电导率基片对 TiO_2 薄膜晶型的影响, 发现在绝缘体、半导体和导体表面分别容易生成锐钛矿、金红石和非晶的 TiO_2 薄膜, 这是因为基片导电性会影响等离子体分布, 进而影响基片温度. Mauchauffé 等 [21] 使用光谱比值法研究了不同放电条件下制备 TiO_2 薄膜的机理, 结果显示随着射频源放电功率的增加, 钛酸异丙酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, TTIP) 前驱体碎片化程度增加, I_{CH}/I_0 和 I_{C_2}/I_0 光谱比值增加, 此外, 他们发现通入适量的氧气可以有效控制薄膜中 C_2 和 CH 杂质的含量. 由于

I_{CH}/I_0 和 I_{C_2}/I_0 光谱比值会随放电功率及氧气含量的变化而变化, 从而可以通过调控放电功率及氧气含量来调控 TiO_2 薄膜中 C_2 和 CH 杂质的含量. 这些研究主要以大气压射频/微波等离子体为基础, 研究了电源功率、基片台温度、载气种类、基片种类等对沉积薄膜的影响. 针对大气压等离子体制备 TiO_2 薄膜的成膜机制研究还较少.

TiO_2 薄膜的电阻一般在 $10^{10} \Omega$ 以下, 具有很好的静电防护性能. 本文利用大气压氩气电晕等离子体射流在空气环境下制备防静电 TiO_2 薄膜. 通过研究正负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜的差异, 探索成膜的内在机理, 以期制备均匀、致密、黏附性好、高钛含量的防静电 TiO_2 薄膜提供参考.

2 实验系统

实验采用的大气压电晕放电等离子体射流装置如图 1 所示. 主要包括三部分: 放电系统、气路系统和测试系统. 其中, 针电极放置在介质管内, 其内径 $\Phi_1 = 6 \text{ mm}$, 外径 $\Phi_2 = 8 \text{ mm}$, 管长 $L = 40 \text{ mm}$, 介电常数 $\epsilon_r = 3.7$. 针电极为不锈钢材质, 直径 $\Phi = 0.5 \text{ mm}$, 针尖曲率半径 $50 \mu\text{m}$, 并与正/负极性高压电源相连 (频率 $f = 4 \text{ kHz}$, 幅值 $0 \sim 6 \text{ kV}$). 地电极为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的 ITO 玻璃, 并通过无感电阻 $R_s = 2 \text{ k}\Omega$ 接地. 基片为尺寸 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 带 300 nm 二氧化硅的硅片、玻璃片和聚乙烯 (PE) 薄膜, 针尖距离基片表面的距离 $d = 5 \text{ mm}$. 为确保基片衬底表面清洁, 基片分别在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 5 min .

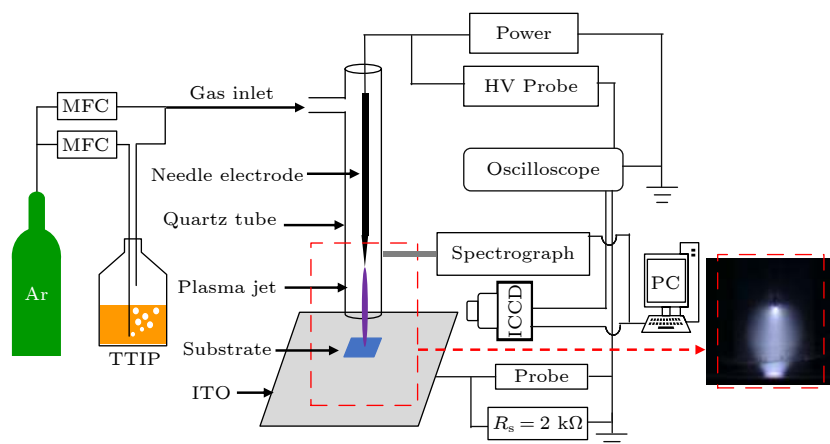


图 1 大气压电晕放电等离子体射流制备薄膜材料的装置示意图

Fig. 1. Schematic setup of atmospheric pressure plasma jet and material preparation.

气路系统中, 工作气体及前驱体载气为氩气, 前驱体 TTIP(纯度 > 97%) 被放置在一个 500 mL 的洗气瓶中, 并通过载气带入等离子体区. 洗气瓶置于温控系统中, TTIP 前驱体的通量可通过前驱体温度和载气流速调节^[19], 工作气体和载气流速由气体流量计 (Seven Star CS200) 控制, 流量范围是 0—2 L/min.

测试系统主要包括放电特性测试和薄膜表征. 其中放电电压通过高压探头 (Tektronix P6015A) 测量电极上的电压 V_s 得到, 放电电流通过低压探头 (Tektronix TPP1000) 测量无感电阻 R_s 两端的电压得到, 即 $I_{dis} = I_R = V_R/R_s$, 其中 I_R 为流过电阻的电流, V_R 为电阻的分压. 等离子体时间积分图像利用电荷耦合器件 (CCD) 相机 (Cannon EOS 550D) 拍摄, 脉冲等离子体的时间分辨图像由高速增强电荷耦合器件 (ICCD) 相机 (Andor iStar DH734) 记录, 等离子体发射光谱由光谱仪 (Ava Spec 3648) 测量. TiO_2 薄膜的性能表征包括表面形貌和表面成分、结合力和表面电阻. 其中表面形貌通过场发射扫描电镜 (FESEM, Hitachi-SU8200) 获得, 测试电压为 3—5 kV; 表面成分通过 X 射线光电子能谱 (XPS, ULVAC-PHI) 测试获得. 为了

排除周围环境的影响, 本文还做了表面剥离 3 nm (通过氩离子轰击表面) 的 XPS 测试. 薄膜与基底的结合力由百格刀测试法测试, 使用的胶带型号为 3M(610), 在 10 mm × 10 mm 的带膜层的基底上划 100 个面积大小为 1 mm × 1 mm 的格子, 随后用 3M 胶带紧紧地粘贴在膜层表面, 大约 2 min 后以 60° 的角度迅速把胶带剥离膜层; 表面电阻由薄膜体积表面电阻测试仪 (ZST-121) 测量.

3 结果与讨论

实验测量了不同条件下的等离子体放电特性和薄膜性能. 经过多次尝试和优化, 发现放电间隙不能太大, 气流也不能太大. 本文中针电极到基片的距离为 5 mm, TTIP 载气流量为 1 L/min.

3.1 正负极性电晕放电的一般特性

加入反应前驱体 TTIP 后, 正负极性电晕等离子体的放电电流-电压波形图如图 2.

可以看到, 在一个电压周期内, 无论是正极性还是负极性电晕放电, 均出现一个正向电流单峰和一个负向电流单峰, 这可能与这种放电结构的介质

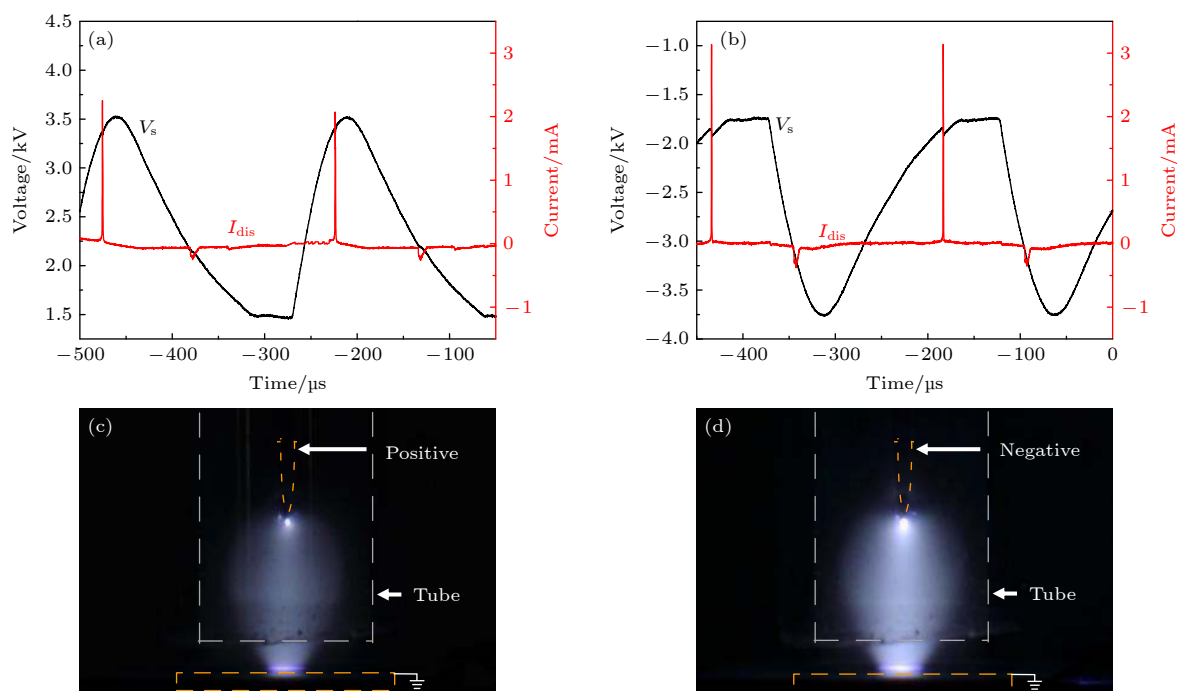


图 2 大气压电晕等离子体射流的电流-电压波形图和放电的 CCD 图像 (a), (c) 正电压; (b), (d) 负电压 (峰-峰值 V_s 都是 2.0 kV, CCD 相机曝光时间 0.5 s)

Fig. 2. Current-voltage waveforms and CCD images of atmospheric pressure plasma discharge: (a), (c) positive power; (b), (d) negative power (V_s = 2.0 kV, the exposure time is 0.5 s).

阻挡放电效应有关. 其中正极性电晕放电时, 正向电流单峰幅值 2.07 mA、峰宽 2.4 μs ; 负向电流单峰幅值 0.26 mA、峰宽 9.5 μs (见图 2(a)). 负极性电晕放电时, 正向电流单峰幅值 3.14 mA、峰宽 1.8 μs , 负向电流单峰幅值 0.34 mA、峰宽 6.6 μs , (见图 2(b)). 对比可见, 相同电压峰-峰值下, 负极性电晕放电的电流幅值更大、峰宽更窄.

电流的单峰表明这种放电是辉光, 而不是流光. 这点也可以从等离子体的 CCD 图像看到 (见图 2(c) 和图 2(d)). 在两种电晕放电中, 等离子体射流均呈现均匀弥散分布, 未出现丝状放电. 同时, 负极性电晕放电的等离子体射流相较正极性电晕放电发光更为明亮、形态更均匀.

3.2 正负极性电晕等离子体制备的 TiO_2 薄膜形貌和成分

图 3(a) 和图 3(b) 分别为正极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜的整体 CCD 形貌和局域扫描电子显微镜 (SEM) 图, 其中电压峰峰值为 2 kV, 气流为 1 L/min.

从图 3 可以看出, 正极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜表面由许多小颗粒组成, 粒径 10—40 nm 不等, 符合 TiO_2 的一般形态. 薄膜形貌呈不同颜色的环形条纹状, 颜色的差异代表厚度的差异, 由内到外分别对应 I, II, III 区域 (见图 3(a)). I 区域直径约 1 mm (与等离子体-基底接触直径大致相等), III 区域直径约 6 mm. 图 3(b)

给出了各区域对应的 SEM 图, 可以看到, 不同区域的薄膜均致密、均匀, 但不同区域表面颗粒直径不同. 其中, II 区的颗粒直径最大, 约 40 nm, 这是由于 TiO_2 纳米颗粒从 I 区向 II 区扩散的过程中团聚为大颗粒所致^[22]. III 区粒径较小, 这可能与等离子体温度分布相关^[23]. I 区域和 II 区域之间的“暗区”(颜色和 III 区域外的颜色相近), 猜测是气流、温度和粒子迁移等共同作用的结果^[24], 在本文中不作具体阐述.

图 4(a) 和图 4(b) 分别为负极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜的 CCD 图和相应区域的 SEM 图.

从图 4 可以看出, 负极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜也呈环形条纹状. 与正极性电晕放电 TiO_2 薄膜不同的是, 薄膜只有两个区域 (I 和 II 区), I 区域直径约 1 mm, II 区域直径约 6 mm. II 区域面积较大、颜色均一, 表明此区域薄膜的厚度大体一致. 另外, 由图 4(b) 可以看出, I 区和 II 区薄膜表面颗粒大小一致, 分布均匀, 但 II 区薄膜孔隙率更低.

为进一步探究正负极性电晕放电等离子体制备 TiO_2 成膜差异, 通过 XPS 分析了图 3 和图 4 中 I 区域的薄膜成分, 结果如表 1 所列. 值得注意的是, 由于薄膜制备及保存均在大气环境中进行, 周围物质会对薄膜成分的含量有一定的影响. 为排除这一影响, 表中也列出了薄膜表面剥离 3 nm 后测得的 XPS 结果.

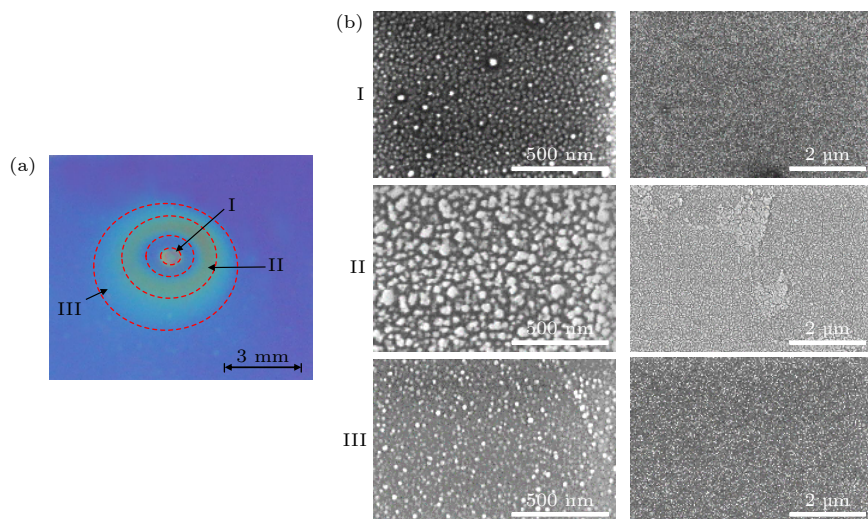


图 3 正极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜 (a) CCD 相机拍摄的表观图; (b) 相应区域的 SEM 图 (电压峰-峰值 V_s 为 2.0 kV, 薄膜沉积时间为 3 min)

Fig. 3. Titanium oxide thin film prepared by positive corona discharge plasma: (a) Image taken by the CCD camera; (b) the SEM images of corresponding area. $V_s = 2.0$ kV. The deposition time of the thin film is 3 min.

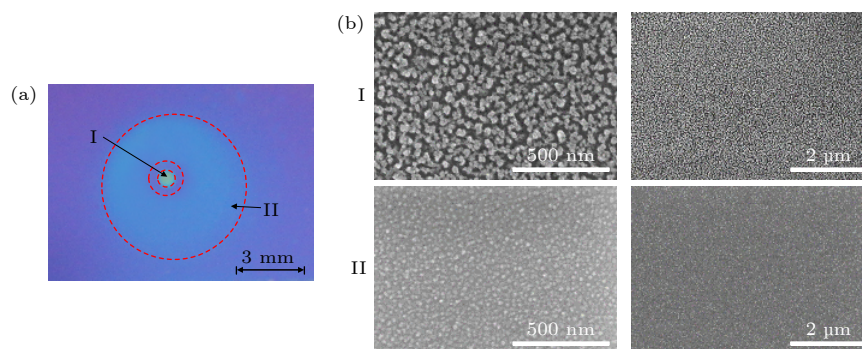


图 4 负极性电晕放电等离子体制备 TiO_2 薄膜 (a) CCD 相机拍摄的表现图; (b) 特定区域的 SEM 图 (电压峰-峰值 V_s 为 2.0 kV, 薄膜沉积时间为 3 min)

Fig. 4. Titanium oxide thin film prepared by negative corona discharge plasma: (a) Image taken by the CCD camera; (b) the SEM images of corresponding area. $V_s = 2.0$ kV. The deposition time of the thin film is 3 min.

表 1 不同极性电晕放电等离子体制备 TiO_2 薄膜的含量参数比较

Table 1. Comparison of parameters of TiO_2 films prepared with corona discharge plasma with different polarity.

电源类型		XPS Concentrations/% (atom percent)			Ratio O/Ti
		Ti	O	C	
正极性	Surface	7.3	38.0	54.7	4.65
	Sputtering	17.7	65.3	17.0	3.69
负极性	Surface	8.3	33.8	57.9	4.09
	Sputtering	22.0	57.3	20.7	2.59

从表 1 可以看出, 未剥离的 TiO_2 薄膜表面 C 含量比剥离 3 nm 后高, 这和 Chen 等^[17]的结果一致. 一般地, 引起这一现象的原因有两方面: 一是大气压等离子体射流中粒子/离子的平均自由程短, 电子能量低, 等离子体中 TTIP 前驱体的碎片化程度低引入了大量的 C 杂质; 二是基片温度低, 表面容易吸附大量的 C 杂质. 这两种原因引起的 C 杂质含量增加, 可通过退火或给基片台加热或在反应气体中加入氧气/水蒸气等去除.

对比正负极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜成分可以得到, 负极性电晕等离子体制备的薄膜 Ti 含量高于正极性电晕, 且 O/Ti 比更接近 2:1, 表明负极性电晕放电等离子体制备 TiO_2 薄膜具有更高的能效.

在此基础上, 进一步对表面剥离 3 nm TiO_2 薄膜的 Ti 2p, O 1s, C 1s 谱线图进行了分峰处理, 结果如图 5 所示, 其中图 5(a)—(c) 对应正极性, 图 5(d)—(f) 对应负极性.

从图 5 可以看出, Ti 2p 的峰位分别在 458.7

和 464.5 eV^[25–27], 分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的峰, 其中 Ti 2p_{3/2} 的峰位对应 TiO_2 的 Ti^{4+} 态; O 1s 的峰位分别在 532.1 和 530.0 eV, 分别对应 O—H/C—O 和 Ti—O 键的结合能^[28]; C 1s 的峰位分别在 284.6 和 288.0 eV, 分别对应 C—C 和/或 C—H 和 C=O^[29] 键的结合能. 对比图 5(b) 和图 5(e) 可得到, 正极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜中 O—H/C—O 成分比例更高, 而负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜中 Ti—O 成分比例更高. 这与表 1 的结果非常一致.

实验还发现, 如果放电间隙过大 (约 20 mm 或更大), 将得不到 TiO_2 膜, 而是纳米粉末, 如图 6 所示. 原因可能是 TTIP 在大气压等离子体中极易成核, 如不能及时到达基底表面参与成膜反应, 将在气相中团聚, 变成大小不一的球体颗粒. 正负电晕等离子体皆是如此. 同时, 流量也不能过大, 否则将得到粉末或粉末与薄膜的混合物, 薄膜也不透明. 这一现象也曾被 Gazal 等^[22] 观察到.

3.3 TiO_2 薄膜的结合力和表面电阻

为评估上述 TiO_2 薄膜的防静电性能, 测试了其结合力和表面电阻. 正负极性电晕放电等离子体制备的两种 TiO_2 薄膜, 通过 3M 胶带黏附, 切口的边缘完全光滑, 格子边缘没有任何剥离, 符合 ISO 等级 0 级^[30], 表明薄膜具有良好的附着力, 高于 4.7 N/cm.

正负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜的表面电阻为 $3.0 \times 10^8 - 5.0 \times 10^9 \Omega$, 均在防静电材料阻值标准^[31] 范围内.

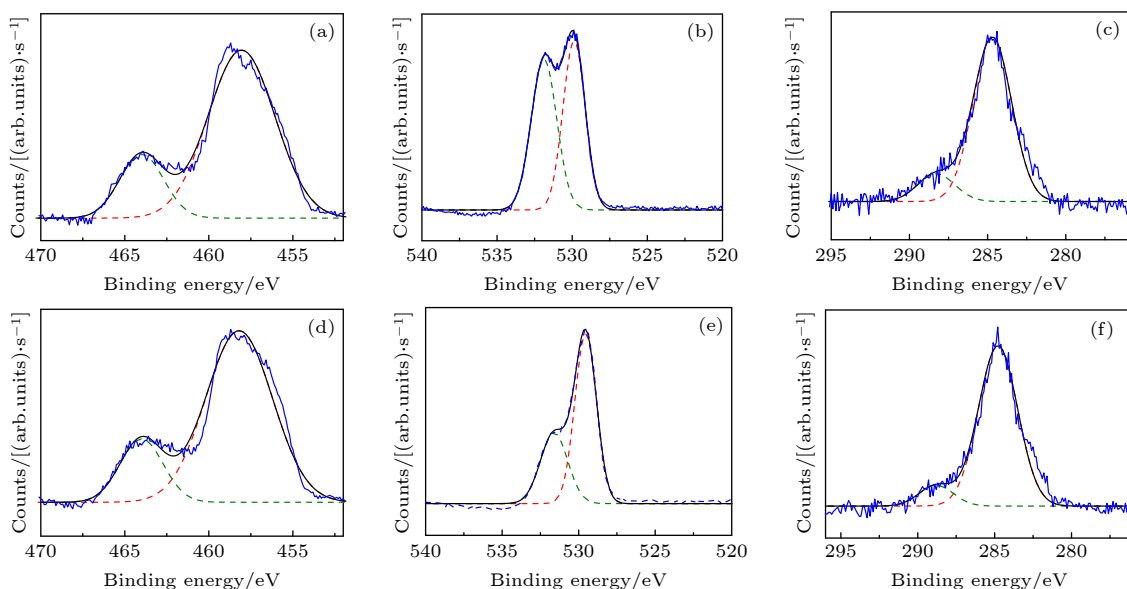


图5 正负极性电晕放电等离子体制备的TiO₂薄膜的XPS图 (a)–(c) 正极性; (d)–(f) 负极性; 薄膜表面被剥离3 nm

Fig. 5. XPS diagrams of TiO₂ films prepared by positive and negative corona discharge: (a)–(c) Positive; (d)–(f) negative. The surface of films is stripped off about 3 nm.

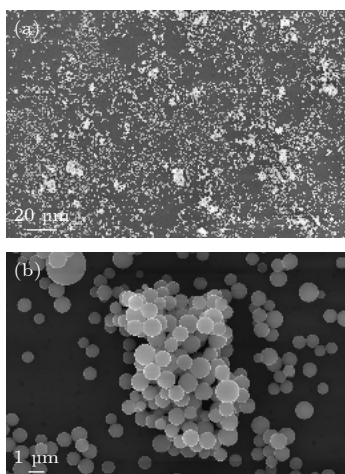


图6 大间隙电晕等离子体射流制备TiO₂颗粒的SEM图

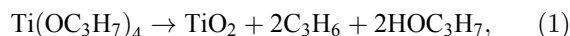
Fig. 6. SEM images of TiO₂ nanoparticles prepared by large-gap atmospheric pressure plasma jet.

3.4 讨论

以上结果表明,在适当条件下,大气压正负电晕放电等离子体射流可用于制备具有防静电功能的TiO₂薄膜.我们发现,负极性电晕放电制备的TiO₂薄膜优于正极性电晕放电制备的TiO₂薄膜,其表面更均匀,且Ti含量更高.

目前以TTIP作为前驱体,使用大气压电晕等离子体射流制备TiO₂薄膜的成膜机制大致有两种.一是Borras等^[32]提出的关于结晶TiO₂薄膜的成膜机制,符合Kolmogorov模型,其生长过程是成核、核聚集、晶核、晶相.二是Tristant

等^[22,23,33]提出的关于多结构TiO₂薄膜的成膜机制,其生长过程是成核、核扩散、核聚集.这两种过程涉及的关键反应式如下:



其中,(1)式为前驱体在等离子体内部的反应,(2)式为前驱体在等离子体与空气接触面处或混有氧气的载气中的反应.

本文中,基底表面的TiO₂成膜机制和多结构TiO₂薄膜的成膜机制一致.可通过改善等离子体的分布及能量传输特性来提高成膜效率和质量.

本文进一步研究了正负电晕等离子体射流的发展过程.发现正电晕等离子体从针电极附近开始向地电极发展,类似“子弹”向前传播.而负电晕等离子体从针尖附近开始,弥散且连续地向地电极发展,等离子体射流的横向尺寸更大且分布更均匀,这和以前的研究结果一致^[34].这有利于基底处等离子体中前驱体的成膜,使负极性电晕放电制备的薄膜具有更好的均匀性.

另外,与TiO₂成膜有关的TTIP前驱体衍生物具有Ti 430.6 nm和Ti 517.37 nm谱线^[18,33].对比了正负电晕等离子体的光谱,结果如图7所示.

从图7可看到,电晕放电等离子体射流的谱线主要分布在400–950 nm范围内,除了主要的Ar原子谱线外,二者都含有Ti-430.6 nm和517.37 nm

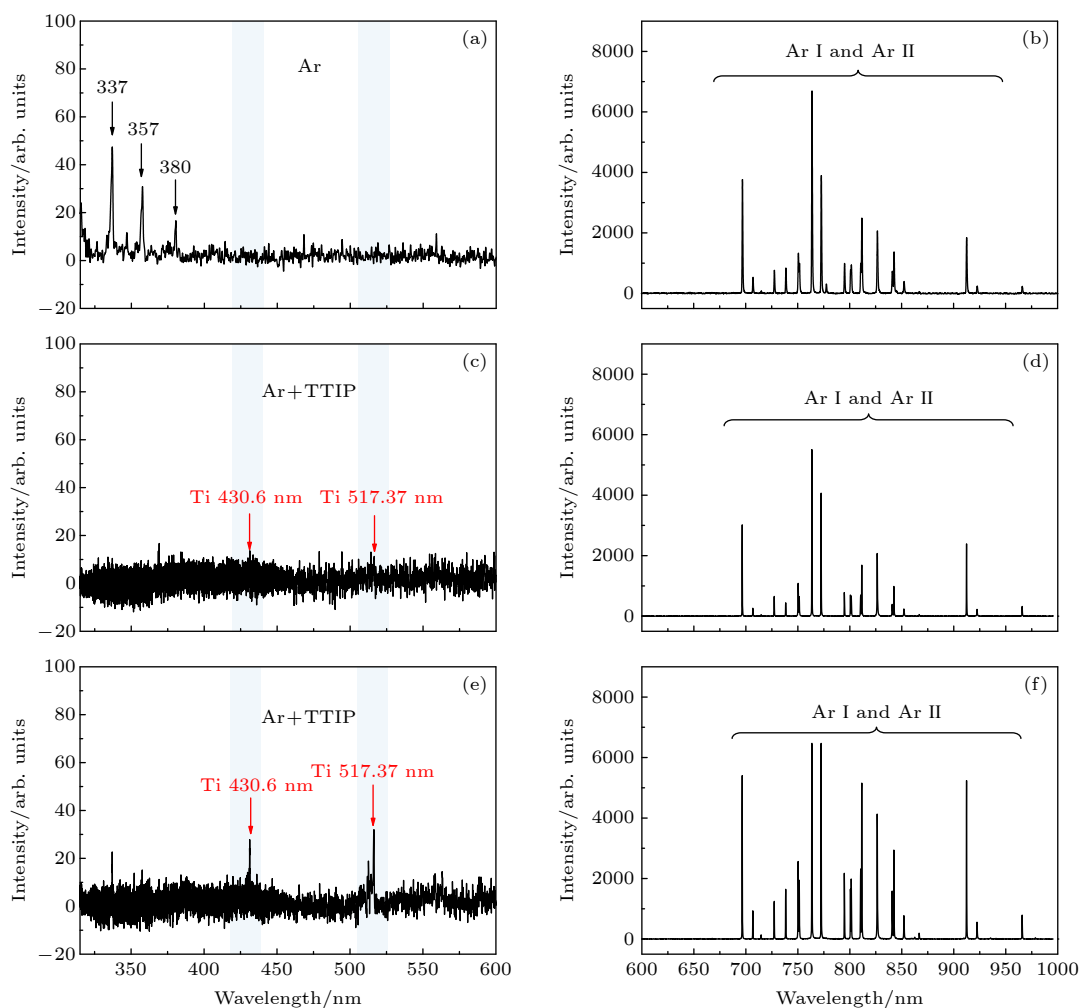


图 7 电晕放电等离子体射流的发射光谱 (a), (b) 纯氩气负电晕放电; (c), (d) 氩气和 TTIP 混合气体正电晕放电; (e), (f) 氩气和 TTIP 混合气体负电晕放电

Fig. 7. Emission spectra of corona discharge plasma jet: (a), (b) Argon negative corona; (c), (d) argon + TTIP positive corona; (e), (f) argon + TTIP negative corona.

谱线, 这些正是与 TiO_2 成膜有关的 TTIP 前驱体的衍生物 Ti 所发出的. 因此, 可通过测量 430.6 和 517.37 nm 的发光强度来定性估计 Ti 密度. 图 7 显示, 在相同电压下, 负电晕等离子体的 430.6 和 517.37 nm 谱线更强, 大约是正极性电晕放电的 5 倍. 由于谱线强度与相应的激发态密度正相关, 因此可以认为, 负电晕等离子体中的 Ti 密度更高, 这与负电晕等离子体制备的 TiO_2 薄膜中 Ti 含量更高的结果也非常相符.

综上, TiO_2 生长过程中存在两种情况: 一种是前驱体在等离子体中气相成核, 进而核团聚成纳米颗粒; 另外一种前驱体在等离子体中碎片化后, 于基底表面直接成膜. 上述两种情况存在一定的竞争机制^[22]. 如果电极距离基底较远, 前驱体在等离子体中成核, 此核在运动到基底表面的过程中团聚

长大, 到达基底表面时已成为粉末; 如果电极距离基底较近, 则前驱体在等离子体中碎片化后, 将在基底表面成核, 进而相互交联成膜. 本文中, 电极间距已经优化, 使 TTIP 衍生物能在基底表面成膜. 但等离子体与基片的接触面积远小于基底薄膜的面积, 而正、负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜的中心 I 区域面积和等离子体与基底的接触面积一致. 因此我们认为, TiO_2 薄膜的中心 I 区域是 TTIP 的衍生物在基底表面直接成膜的. 另外, 外围的红色膜区 (见图 8) 已不再是等离子体区, 而是气相中的纳米 TiO_2 颗粒扩散/漂移到外围团聚成膜所致, 对应 TiO_2 薄膜的 II 区和 III 区. 为解决不同区间的非均匀问题, 可能方法是缓慢移动基片, 使其所有表面能够经过等离子体射流区, 从而形成大面积均匀薄膜.

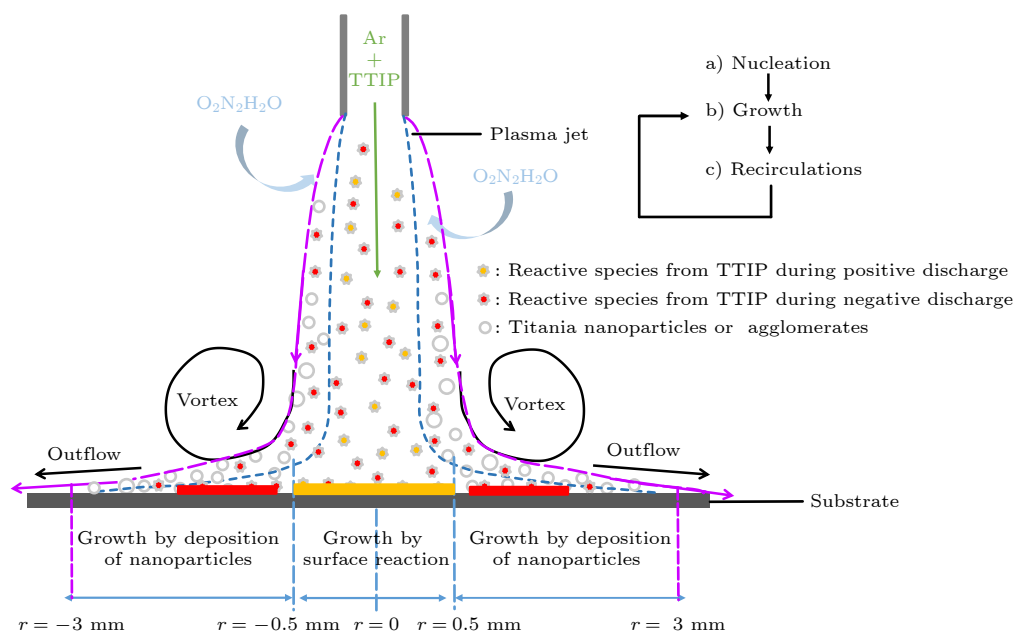


图 8 正负电晕等离子体射流制备 TiO_2 薄膜的物理过程示意图 ($d = 6 \text{ mm}$)

Fig. 8. Physical processes of TiO_2 film growth in positive and negative corona discharge plasma jet ($d = 6 \text{ mm}$).

图 8 给出了正、负极性电晕放电及活性粒子扩散/漂移成膜过程, 其中紫色虚线对应负向放电, 蓝色虚线对应正向放电. 正负放电发展过程存在一定差异, 这是由放电过程中电子运动方向不同所致, 进而使产生的活性粒子的范围有所不同. 负向放电时, 电子向基片运动, 同时横向扩散, 活性粒子的空间范围较大. 正向放电时, 电子背向基片运动, 活性粒子的空间范围小于负向放电. 另外, TiO_2 薄膜的 II 和 III 区域, 被称为是扩散区 (r 大致在 $-/+ 0.5 \text{ mm}$ 之外), 其成膜是电晕等离子体中的 TTIP 衍生物和纳米 TiO_2 颗粒共同作用的结果. 正向放电对应 TiO_2 薄膜的 I 区, 主要由 TTIP 衍生物直接在基底表面成膜所致, 对应的区域范围大致为 r 在 $-0.5 \sim 0.5 \text{ mm}$ 之间 (见图 8). 由于负向放电的射流面积更大、均匀性更好, 因此, 负电晕等离子体射流更适合这种环境下 TiO_2 薄膜的制备.

4 结 论

本文在针-板电极结构下, 使用大气压氩气电晕放电等离子体射流成功制备了均匀致密的 TiO_2 薄膜. 通过对比正/负极性电晕放电特性、等离子体射流发展过程、发射光谱和 TiO_2 薄膜的成分、表面形貌等, 得到以下结论: 1) 正/负极性电晕放

电的电流-电压曲线单周期内正负均只有一个电流峰, 未出现丝状放电; 2) 正负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜均表现出多环状貌, 与成膜机制有关; 3) 负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜更均匀, 这也与负极性电晕放电的等离子体更均匀的结果一致; 4) 负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜 Ti 含量更高, 这是负极性电晕放电的等离子体射流中 Ti 粒子密度更高所致, 表现为射流中的 Ti-特征谱线强度更强; 5) 不同环形区域的成膜机制有所不同, 薄膜性能也有所不同. 结合正负极性电晕放电及其制备 TiO_2 薄膜过程的差异, 本文阐述了不同极性电晕放电制备薄膜的成膜机理, 得到等离子体与基底接触的中心区域是 TTIP 的衍生物在基底表面直接成膜所致, 而外围区域是等离子体产生的 TTIP 衍生物和纳米氧化颗粒共同作用的结果, 并通过对比验证, 确定负极性电晕放电更适合制备均匀 TiO_2 薄膜. 这一结果将对大气压下等离子体制备 TiO_2 功能薄膜的工艺和机理研究提供有益参考.

参考文献

- [1] Yu J C, Yu J, Ho W, Zhao J 2002 *J. Photochem. Photobiol., A* **148** 331
- [2] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, Seery M K, Falaras P, Kontos A G, Dunlop P S M, Hamilton J W J, Byrne J A, O'Shea K, Entezari M H, Dionysiou D D 2012 *Appl. Catal., B* **125** 331
- [3] Chen X, Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891

- [4] Nakata K, Sakai M, Ochiai T, Murakami T, Takagi K, Fujishima A 2011 *Langmuir* **27** 3275
- [5] Guldin S, Kohn P, Stefik M, Song J, Divitini G, Ecarla F, Ducati C, Wiesner U, Steiner U 2013 *Nano Lett.* **13** 5329
- [6] Tong X, Lin E, Wu J, Wang Z M 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500201
- [7] Stefik M, Heiligttag F J, Niederberger M, Grätzel M 2013 *ACS Nano* **7** 8981
- [8] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann D W 2014 *Chem. Rev.* **114** 9919
- [9] Lee Y, Chae J, Kang M 2010 *J. Ind. Eng. Chem.* **16** 609
- [10] Zhao K, Zhu F, Wang L F, Meng T J, Zhang B C, Zhao K 2000 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 (in Chinese) [赵坤, 朱凤, 王莉芳, 孟铁军, 张保澄, 赵夔 2000 物理学报 **50** 1390]
- [11] Alvarez R, Romero-Gomez P, Gil-Rostra J, Cotrino J, Yubero F, GonzalezElipe A R, Palmero A 2013 *Phys. Status Solidi A* **210** 796
- [12] Sung Y M 2013 *Energy Procedia* **34** 582
- [13] Mathur S, Kuhn P 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 807
- [14] Nie L H, Shi C, Xu Y, Wu Q H, Zhu A M 2007 *Plasma Processes Polym.* **4** 574
- [15] Huang C, Chang Y C, Wu S Y 2010 *J. Chin. Chem. Soc.* **57** 1204
- [16] Mauchauffé R, Kang S C, Moon S Y 2018 *Surf. Coat. Technol.* **376** 84
- [17] Chen Q Q, Liu Q R, Hubert J, Huang W D, Baert K, Wallaert G, Terryn H, Delplancke-Ogletree M P, Reniers F 2017 *Surf. Coat. Technol.* **310** 173
- [18] Fakhouri H, Salem D B, Carton O, Pulpytel J, Arefi-Khonsari F 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 265301
- [19] Duminica F D, Maury F, Senocq F 2004 *Surf. Coat. Technol.* **188** 255
- [20] Kment S, Kluson P, Zabova H, Churpita A, Chichina M, Cada M, Gregora I, Krysa J, Hubicka Z 2009 *Surf. Coat. Technol.* **204** 667
- [21] Mauchauffé R, Kang S C, Kim J W, Kim J H, Moon S Y 2019 *Curr. Appl. Phys.* **19** 1296
- [22] Gazal Y, Dublanche-Tixier C, Chazelas C, Colas M, Carles P, Tristant P 2016 *Thin Solid Films* **600** 43
- [23] Perraudau A, Dublanche-Tixier C, Tristant P, Chazelas C 2019 *Appl. Surf. Sci.* **493** 703
- [24] Banerjee S, Adhikari E, Sapkota P, Sebastian A, Ptasińska S 2020 *Materials* **13** 2931
- [25] Fakhouri H, Pulpytel J, Smith W, Zolfaghari A, Mortaheb H R, Meshkini F, Jafari R, Sutter E, Arefi-Khonsari F 2014 *Appl. Catal., B* **144** 12
- [26] Polat O, Aytug T, Lupini A R, Paranthaman P M, Ertugrul M, Bogorin D F, Meyer H M, Wang W, Pennycook S J, Christen D K 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 352
- [27] Matsui H, Tabata H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 123511
- [28] Simonsen M, Li Z, Sogaard E 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 8054
- [29] Laidani N, Cheyssac P, Perriere J, Bartali R, Gottardi G, Luciu I, Micheli V 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 485402
- [30] Ding X Y, Liu X Q, Tang S X, Deng K, Wang J 2014 *Paint & Coatings Industry* **44** 60 (in Chinese) [丁新艳, 刘新群, 谭帅霞, 邓凯, 王进 2014 涂料工业 **44** 60]
- [31] Hai B 2017 *M. S. Thesis* (Zhengzhou: Zhengzhou University) (in Chinese) [海彬 2017 硕士学位论文 (郑州: 郑州大学)]
- [32] Borrás A, Sanchez-Valencia J R, Widmer R, Rico V J, Justo A, Gonzalez-Elipe A R 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 2868
- [33] Gazal Y, Chazelas C, Dublanche-Tixier C, Tristant P 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 123301
- [34] Li X C, Lin X T, Wu K Y, Jia P G, Dong L F, Ran J X 2018 *Plasma Processes Polym.* **15** 1700224

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Deposition of titanium oxide films by atmospheric pressure corona discharge plasma jet

Kong De-Lin Yang Bing-Yan He Feng Han Ruo-Yu Miao Jin-Song
Song Ting-Lu Ouyang Ji-Ting[†]

(*School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 21 December 2020; revised manuscript received 22 January 2021)

Abstract

Atmospheric pressure plasma jet has received increasing attention due to its wide potential applications such as in material processing and surface modification. This paper presents the characteristics of titanium oxide (TiO_2) thin films deposited by using atmospheric pressure corona plasma jet based on a needle-plate configuration. The influences of corona polarity and operating parameters on the properties of TiO_2 films are investigated. The characteristics of positive and negative corona discharge, the developing process and the emission spectrum of the plasma jet are tested, and the TiO_2 films prepared under different conditions are measured and analyzed. The results show that the TiO_2 film prepared by negative corona plasma has a more uniform surface, and the Ti content in TiO_2 film is higher than that by the positive corona plasma. The adhesion force is higher than 4.7 N/cm and the surface resistance of the film is less than $10^{10} \Omega$. The deposition of the TiO_2 film is closely related to the nucleation mechanism of the precursor in the plasma jet and/or the interface between jet and substrate. These results will provide useful reference for preparing uniform and functional oxide film materials by atmospheric pressure plasma jet.

Keywords: atmospheric pressure plasma, corona discharge, film deposition, TiO_2 film

PACS: 52.50.Dg, 52.80.Hc, 81.15.Gh, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.70.20202181

[†] Corresponding author. E-mail: jtouyang@bit.edu.cn

基于前馈神经网络的等离子体光谱诊断方法

王彦飞 朱悉铭 张明志 孟圣峰 贾军伟 柴昊 王旻 宁中喜

Plasma optical emission spectroscopy based on feedforward neural network

Wang Yan-Fei Zhu Xi-Ming Zhang Ming-Zhi Meng Sheng-Feng Jia Jun-Wei Chai Hao Wang Yang
Ning Zhong-Xi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095211 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202248

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202248>

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

东方超环 (EAST) 装置中等离子体边界锂杂质的碰撞-辐射模型

A collisional-radiative model for lithium impurity in plasma boundary region of Experimental Advanced Superconducting Tokamak
物理学报. 2017, 66(12): 125201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.125201>

基于气体放电等离子体射流源的模拟离子引出实验平台物理特性

Physical characteristics of ion extraction simulation system based on gas discharge plasma jet
物理学报. 2018, 67(18): 182801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180919>

13.56 MHz/2 MHz柱状感性耦合等离子体参数的对比研究

Experimental investigation of plasma parameters in 13.56 MHz/2 MHz cylindrical inductively coupled plasma
物理学报. 2019, 68(10): 105202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190071>

基于自归一化神经网络的脉冲星候选体选择

Pulsar candidate selection based on self-normalizing neural networks
物理学报. 2020, 69(6): 069701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191582>

基于人工神经网络在线学习方法优化磁屏蔽特性参数

Online learning method based on artificial neural network to optimize magnetic shielding characteristic parameters
物理学报. 2019, 68(13): 130701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190234>

基于经验知识遗传算法优化的神经网络模型实现时间反演信道预测

Prediction of time reversal channel with neural network optimized by empirical knowledge based genetic algorithm
物理学报. 2019, 68(17): 170503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190327>

专题: 等离子体物理及其材料处理

基于前馈神经网络的等离子体光谱诊断方法*

王彦飞¹⁾ 朱悉铭^{1)2)3)†} 张明志³⁾ 孟圣峰¹⁾ 贾军伟³⁾柴昊³⁾ 王旻¹⁾ 宁中喜^{1)2)‡}

1) (哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

2) (工信部“航天等离子体推进”重点实验室, 哈尔滨 150001)

3) (北京东方计量测试研究所, 北京 100086)

(2020 年 12 月 31 日收到; 2021 年 3 月 14 日收到修改稿)

光谱诊断在等离子体刻蚀、材料处理、等离子体设备和工艺开发, 以及航天等离子体推进等领域得到了广泛的应用. 光谱诊断依赖的碰撞辐射模型会受到碰撞截面等基础物理数据所含偏差的影响, 导致诊断结果出现误差. 针对这一问题, 本文开发了一种基于前馈神经网络的等离子体光谱解算方法. 通过对比新方法以往常用的最小二乘诊断方法的误差特性, 发现神经网络诊断方法能够通过辨识光谱向量的主要特征, 减小基础数据偏差向诊断结果的传递. 对实验光谱数据的分析进一步印证了这一点. 本文还对神经网络算法对抗基础数据偏差的机理进行了分析. 这种方法在等离子体参数在线监测、成像监测海量数据处理等领域具有良好的应用前景.

关键词: 等离子体光谱诊断, 前馈神经网络, 碰撞辐射模型**PACS:** 52.70.-m, 52.77.-j, 52.75.Di**DOI:** 10.7498/aps.70.20202248

1 引言

随着集成电路中半导体器件集成密度和复杂度的不断提高, 半导体器件的尺寸不断缩小, 对刻蚀、材料处理等工艺流程的加工精度提出了日益严苛的要求. 在上述工艺中, 实时监测刻蚀速率、掌握加工进程, 对于保证加工精度、提高产品良率、控制加工成本有重要的意义, 是更高水平的新制程工艺开发中不可或缺的手段^[1-3]. 等离子体发射光谱诊断是一种非侵入式的监测方法, 能够在不干扰等离子体的前提下实时原位地监测等离子体特征参数, 被广泛地应用于等离子体设备开发、运行状态监测和等离子体加工工艺流程开发中^[4-8]; 凭借

不易受高能离子束流轰击和复杂电磁场干扰的优点, 等离子体发射光谱诊断在航天等离子体推进领域也得到了广泛应用^[9,10].

对等离子体发射光谱进行量化分析的基础是碰撞辐射模型. 该模型通过求解等离子体中激发态粒子的速率平衡方程, 将发射光谱特性与等离子体密度、电子温度等特征参数建立联系. 光谱诊断就是找寻模型预测结果与待测等离子体发射光谱的最佳逼近, 获取待测等离子体特征参数的过程. 研究人员在这一领域开展了大量的研究工作. 有研究者在氯、氧等离子体中混入氦、氩、氦、氙等示踪气体, 通过监测这些稀有气体的发射光谱, 实现对氯、氧等离子体中电子能量分布函数和电子温度的监测^[11-13]. 发射光谱方法在材料表面处理等离子

* 国家自然科学基金 (批准号: 11775063)、国防基础科研计划 (批准号: JCKY2018203B029) 和国防计量基础课题 (批准号: JSJL2016203B017) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhuximing@hit.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ningzx@hit.edu.cn

体设备中的等离子体动力学过程研究中的应用也得到了发展^[14–16]. 研究人员面向使用氩、氮、氙、氪等工质的感性、容性耦合射频等离子体, 介质阻挡放电以及霍尔推力器等多种放电形式等离子体中电子温度、等离子体密度、气体温度等特征参数监测需求, 开展了一系列研究^[17–19].

碰撞辐射模型对等离子体中激发、电离等物理过程速率的描述依赖于碰撞截面等基础物理数据. 碰撞截面的主要来源有两个: 一是通过实验方法测量; 二是从第一性原理出发, 基于量子力学和原子物理学相关理论计算得到. 在当前技术条件下, 通过实验测量所能获得的数据较为有限^[20–23]. 由于信噪比、测量系统标定等方面的问题, 上述测量工作中普遍存在一定的测量误差. 理论计算方面, 由于求解过程中涉及到碰撞体系中任意两电子坐标的相互纠缠, 求解过程需要使用多级展开的方法对体系进行描述, 并进行适当的截断处理, 这对截面计算结果的准确性产生了一定的限制^[24–26]. 在这一背景下, 有部分研究人员通过向模型中引入调整因子对碰撞辐射模型使用的速率系数进行修正^[11,27,28]. 然而, 由于等离子体中各种物理反应过程众多, 且相互耦合, 难以通过有限的实验对描述这些反应过程的截面数据进行恰当的修正, 导致截面数据所含偏差通过碰撞辐射模型向诊断结果传递, 给等离子体光谱诊断工作带来了困难.

近年来, 机器学习方法在物理领域得到了广泛的应用. 经过训练的神经网络, 可构建起不同物理量间的映射关系. 凭借在特征辨识方面具有的优势, 这一方法在诊断监测^[29,30]、天体活动研究^[31,32]、地球物理科学^[33,34]、理论计算^[35]等方面的应用得到了发展. 常用的机器学习方法包括前馈神经网络、循环神经网络、残差神经网络等^[35,36]. 前馈神经网络是一种神经元分层排列、各层神经元只与前一层中的神经元连接、层间不存在反馈的神经网络, 具有较强的多维映射能力^[35], 适合解决光谱诊断这类问题.

本文以稀有气体放电为例, 基于前馈神经网络开发了一种能够辨识等离子体光谱特征, 减小截面数据偏差向诊断结果传递的光谱诊断方法. 分析了以往常用的最小二乘拟合诊断方法与新方法的误差特性. 并通过解算实验光谱数据, 进一步验证了基于神经网络的诊断方法对抗基础数据偏差的能力.

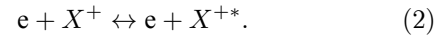
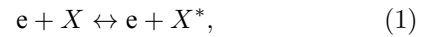
本文的章节安排为: 第2节介绍文中使用的碰撞辐射模型, 第3节介绍实验设置, 第4节阐述使用的光谱解算方法和误差分析方法, 第5节介绍神经网络的训练过程和验证结果, 对比最小二乘和神经网络两种诊断方法的误差特性, 并比较两种方法解算实验光谱数据的性能, 第6节对全文进行总结.

2 碰撞辐射模型

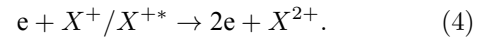
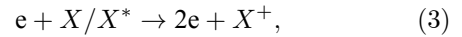
本文的研究工作以一个稀有气体(氩、氮、氙)碰撞辐射模型为基础开展^[10,18,19]. 碰撞辐射模型是描述等离子体中激发态粒子数密度分布的动力学模型. 模型利用碰撞截面、速率系数等信息描述激发、电离、辐射等物理过程的速率, 通过构建和求解激发态粒子产生-损失速率平衡方程, 获得激发态粒子的密度分布和谱线强弱信息.

本文使用的碰撞辐射模型中考虑了以下动力学过程.

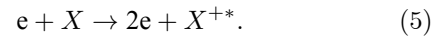
1) 电子碰撞激发过程:



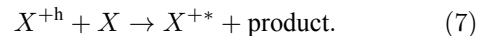
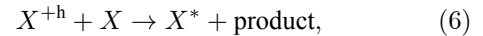
2) 电子碰撞电离过程:



3) 电子碰撞电离激发过程:



4) 离子轰击激发和电离激发过程:



在(1)–(7)式中, e 代表电子, X 代表稀有气体原子, X^+ 代表稀有气体离子, X^{+h} 表示高能稀有气体离子, 上角标“*”表示该粒子处于激发态, product表示反应的其他产物. 除这些过程外, 模型中还考虑了激发态的自发辐射跃迁、亚稳态自吸收过程、电荷交换过程和粒子的迁移和扩散过程导致的壁面淬熄.

考虑这些过程, 激发态 x 的速率平衡方程写为

$$\sum_{y \neq x} R_{y \rightarrow x}^{\text{col}} + \sum_{y > x} R_{y \rightarrow x}^{\text{rad}} + \sum_{y < x} R_{y \rightarrow x}^{\text{abs}} = \sum_{y \neq x} R_{x \rightarrow y}^{\text{col}} + \sum_{y < x} R_{x \rightarrow y}^{\text{rad}} + \sum_{y > x} R_{x \rightarrow y}^{\text{abs}} + K_x, \quad (8)$$

这里 R 表示反应速率; “col”, “rad” 和 “abs” 分别指碰撞、辐射和自吸收过程. K 是由于壁面淬熄导致的损失率; 下标 y 指的是 x 之外的能级, 其中包括原子和离子基态能级 ($y < x$ 表示能级 y 低于能量能级 x).

碰撞过程反应速率 R^{col} 的计算需要使用速率系数 Q , 计算公式为

$$Q_{y \rightarrow x} = \int_{E_0}^{\infty} \sigma_{y \rightarrow x}(E) \cdot \sqrt{\frac{2E}{m}} \cdot g(E) \cdot dE, \quad (9)$$

这里 σ 表示碰撞过程的截面; E 和 m 是电子能量和质量; E_0 是反应的阈值能量; $g(E)$ 是能量分布函数.

辐射和自吸收项则由下式给出:

$$R_{y \rightarrow x}^{\text{rad}} - R_{x \rightarrow y}^{\text{abs}} = \Gamma_{x \rightarrow y}(n_x) \cdot A_{y \rightarrow x} \cdot n_y, \quad (10)$$

式中, A 是自发辐射的爱因斯坦系数, Γ 是逃跑因子.

最后, 稀有气体原子由扩散导致的壁面淬熄频率由下式给出:

$$K_x^{-1} = \left(D_x \cdot \frac{\chi_{01}^2}{r^2} \right)^{-1} + \left(\frac{v_0}{r} \right)^{-1}, \quad (11)$$

式中, D 代表扩散系数, R 代表等离子体尺度, v_0 为平均速度, $\chi_{01} = 2.405$.

将电子温度、电子密度等参数连同截面等基础数据代入, 联立求解方程 (8)—(11), 可以得到激发态密度和等离子体发射光谱. 本文以氙等离子体为例开展研究, 碰撞辐射模型求解所使用截面数据的详细描述和模型的实验验证见文献 [10].

3 诊断实验

本节对诊断实验使用的装置和测量方案进行介绍. 实验中使用的装置如图 1 所示. 放电装置为一个考夫曼型等离子体源, 由空心阴极、环形钕钴磁铁、筒形阳极和石英筒组成. 环形磁铁按同性磁极相对的方式排布, 在等离子体源内形成会切磁场位形. 筒形阳极直径 90 mm, 长 86 mm, 侧面开有一 8 mm 宽的窗口, 用于光谱采集. 筒形阳极外安装一个石英玻璃筒, 避免电离室内气体从窗口泄漏.

实验中使用的朗缪尔探针为直径 0.3 mm 的钨丝和陶瓷管制成的端面探针. 光谱采集系统由 Horiba FHR-1000 型光谱仪和 Synapse CCD 探测器组成, 在 400—1000 nm 波段的光谱分辨率优于

0.05 nm. 实验前使用卤钨灯校准光谱采集系统的光谱响应. 采集光谱时, 光谱仪狭缝设置为 20 μm , 光探针垂直于等离子体源轴线布置. 实验中, 使用步进电机驱动朗缪尔探针和光探针沿等离子体源轴向运动, 实现对等离子体源轴线上 9 个不同测点处光谱和探针伏安特性的采集. 实验时阴极供气流量为 5 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 电流为 7 A. 本文使用的实验装置与文献 [37] 使用的装置相同.

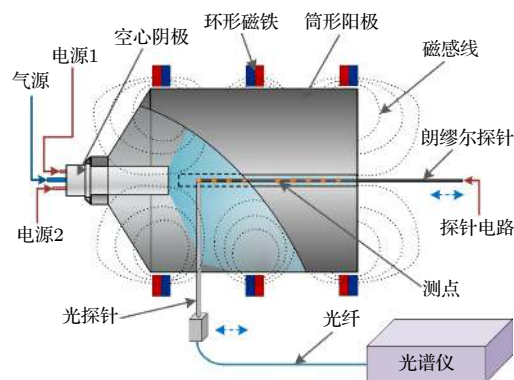


图 1 考夫曼电离室结构及测量实验方案

Fig. 1. Structure of the Kaufmann discharge chamber and the scheme of measurement.

4 数据分析方法

本节介绍数据分析方法. 首先介绍基于最小二乘拟合的光谱诊断方法, 之后介绍基于前馈神经网络的光谱诊断方法, 最后对两种光谱诊断方法进行了比较.

4.1 基于最小二乘拟合的光谱诊断方法

首先对基于最小二乘拟合的光谱诊断方法进行介绍. 碰撞辐射模型可看作如 (12) 式所示的, 以等离子体参数向量 $\mathbf{P}$ 为自变量, 以发射光谱向量 $\mathbf{I}$ 为因变量的函数,

$$\mathbf{I} = \mathbf{F}(\mathbf{P}). \quad (12)$$

而光谱诊断则视为已知发射光谱向量 $\mathbf{I}$, 利用碰撞辐射模型 $\mathbf{F}$ 求参数向量 $\mathbf{P}$ 的过程. 由于碰撞辐射模型较为复杂, 涉及到多种非线性过程, 方程 (12) 无法直接求解. 研究人员常使用最小二乘拟合方法, 由待测光谱 $\mathbf{I}^*$ 与模型预测光谱 $\mathbf{I}$ 构建误差函数, 迭代找寻待测光谱的最佳逼近, 来获得待测光谱对应的等离子体参数. 图 2 给出了这一方法的流程.

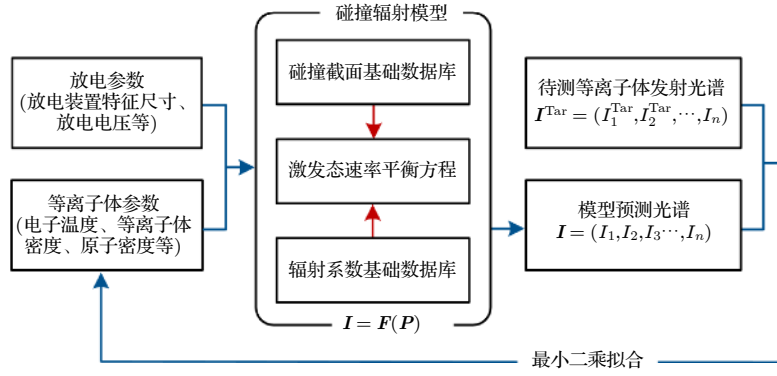


图2 基于最小二乘的光谱诊断方法流程

Fig. 2. Diagram of optical emission spectroscopy based on least square method.

表1 本文研究中选用的氙谱线表

Table 1. Xenon spectral lines used in this work.

序号	波长/nm	上能级	序号	波长/nm	上能级
1	460.303	$5p^4(^3P_2)6p^2[1]_{3/2}^{\circ}$	9	834.745	$5p^5(^2P_{1/2}^{\circ})6p^2[3/2]_2$
2	484.433	$5p^4(^3P_2)6p^2[3]_{7/2}^{\circ}$	10	840.919	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[3/2]_1$
3	492.148	$5p^4(^3P_1)6p^2[2]_{5/2}^{\circ}$	11	881.941	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[5/2]_3$
4	529.222	$5p^4(^3P_2)6p^2[2]_{5/2}^{\circ}$	12	895.225	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[3/2]_2$
5	541.915	$5p^4(^3P_2)6p^2[3]_{5/2}^{\circ}$	13	904.545	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[5/2]_2$
6	788.739	$5p^5(^2P_{1/2}^{\circ})6p^2[1/2]_0$	14	916.265	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[3/2]_1$
7	823.163	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[3/2]_2$	15	979.970	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[1/2]_1$
8	828.012	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[1/2]_0$	16	992.320	$5p^5(^2P_{3/2}^{\circ})6p^2[5/2]_2$

使用光谱中各谱线相对强度诊断等离子体参数的方法因为不需要对测量系统进行绝对标定, 在实践中得到了普遍应用^[38–40]. 不失一般性, 本文使用如(13)式所示的, 利用所选谱线组中所有谱线对该组谱线强度总和作归一化的正规化方法(比和法), 获得表征谱线相对强弱关系的向量 R :

$$R_i = \frac{I_i}{\sum_j I_j}. \quad (13)$$

本文以电子温度和电子密度为待诊断参数, 以刻蚀和材料处理中涉及的典型非平衡等离子体参数范围为例进行研究(电子温度 5—10 eV, 电子密度 5×10^{10} — $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$). 在发射光谱方法常用的波长范围内, 选择了光谱诊断中常用的, 相对较强的 16 条氙原子和氙离子谱线进行研究, 所选谱线见表 1.

所选谱线构成的光谱向量 $I = [I_1, I_2, \dots, I_{16}]$ 经比和法正规化后得到比和向量 $R = [R_1, R_2, \dots, R_{16}]$. 由比和向量构建的误差函数为

$$E = \sum_i (R_i^* - R_i)^2. \quad (14)$$

使用莱文伯格·马夸特 (Levenberg-Marquardt) 方法寻找目标 T_e - n_e 范围中误差函数 E 的最小值. 该值所对应的等离子体参数即为最小二乘方法的诊断结果.

4.2 基于前馈神经网络的光谱诊断方法

基于前馈神经网络建立的光谱诊断方法流程和使用的神经网络结构如图 3 所示. 输入层由 16 个神经元组成, 对应本文所选的 16 条谱线; 输出层由两个神经元组成, 对应电子温度和电子密度 2 个待测等离子体参数. 本文选用一种双隐层结构(两个隐藏层分别含有 10 个和 5 个神经元)和一种三隐层结构(三个隐藏层分别含有 12 个、8 个和 4 个神经元)的网络结构进行训练. 隐藏层使用 S 函数 (Sigmoid) 进行激活, 其表达式为

$$S(x) = \frac{1}{1 + e^x}. \quad (15)$$

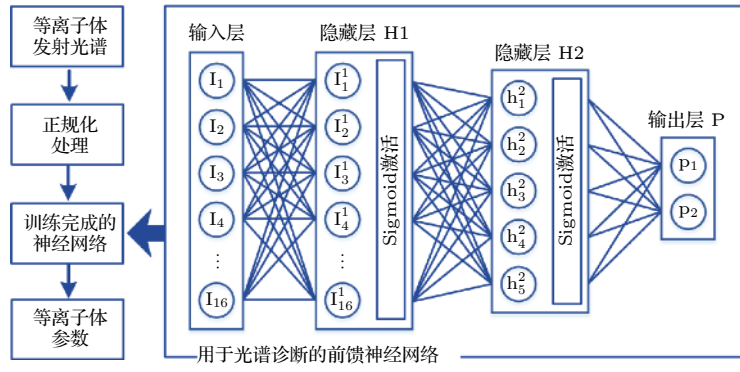


图 3 基于前馈神经网络的光谱诊断方法流程

Fig. 3. Diagram of optical emission spectroscopy based on feedforward neural network.

训练神经网络所使用的数据集由碰撞辐射模型生成. 考虑到本文使用的碰撞辐射模型在实验验证中存在 10%—15% 的偏差^[10], 这里通过向模型所使用的截面数据上引入-30%—30% 的均匀分布随机偏差, 模拟模型基础数据上可能存在的偏差, 生成含有偏差的光谱构成训练集. 参考其他使用神经网络开展的研究工作常用的方案, 对于两种网络结构, 使用模型生成数据集中 80% 的数据作为训练集, 并使用误差反向传播方法进行 1000 次迭代; 使用 20% 的数据作为测试集, 对训练结果进行评估. 我们希望通过使用这种带有偏差的光谱数据对神经网络进行训练, 使网络能够对等离子体发射光谱的特征进行辨识, 降低基础数据偏差对诊断结果的影响.

4.3 诊断方法的比较

分别利用由碰撞辐射模型和光谱测量实验获得的数据, 对前文介绍的最小二乘和神经网络两种光谱诊断方法进行比较和误差特性分析. 一方面, 使用碰撞辐射模型, 设定电子温度 T_e^0 和电子密度 n_e^0 , 并输入碰撞辐射模型生成光谱数据向量 $\mathbf{I}^0$. 分别使用最小二乘诊断方法和神经网络诊断方法对得到的光谱 $\mathbf{I}^0$ 进行诊断得到诊断结果. 并使用误差半径和偏心距, 通过分析两种诊断方法获得结果的误差特性对诊断方法进行比较. 另一方面, 通过第 3 节介绍的实验, 可获得考夫曼等离子体源电离室内的光谱数据向量 $\mathbf{I}^{\text{Exp}}$ 以及对应位置处朗缪尔探针测量的电子温度 T_e^{Probe} 和电子密度 n_e^{Probe} . 分别使用最小二乘诊断方法和神经网络诊断方法对得到的光谱 $\mathbf{I}^{\text{Exp}}$ 进行解算, 并将两种方法获得的诊断结果与探针测得的 T_e^{Probe} 和 n_e^{Probe} 进行比较, 进而

对两种诊断方法进行比较. 误差半径和偏心距的定义如图 3 所示.

图 4 中横坐标和纵坐标分别为正规化后的电子温度 T_e^{norm} 和电子密度 n_e^{norm} , 正规化方法如方程 (16) 和 (17) 所示. 蓝色圆点“·”为使用最小二乘或神经网络诊断方法由光谱获得的结果. 红色“×”所在点对应于电子温度和电子密度的设定值 T_e^0 和 n_e^0 .

$$T_e^{\text{norm}} = (T_e - T_e^0) / T_e^0, \quad (16)$$

$$n_e^{\text{norm}} = (n_e - n_e^0) / n_e^0. \quad (17)$$

这里定义由第 i 条光谱获得的诊断结果对应的点与真实值对应的点间的距离为该点对应的误差半径 r_i , 距离真实值最远点的误差半径为最大误差半径 r_{max} , 所有诊断结果对应的误差半径的平均值为平均误差半径 r_{mean} ; 所有测量结果平均值与真实值对应的点间的距离定义为偏心距 l . 诊断方法获得的诊断结果的误差半径 r 和偏心距 l 越小, 诊断结果越接近设定值.

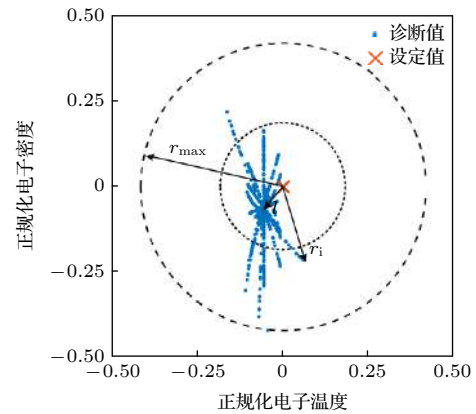


图 4 误差半径及偏心距定义 (真实值)

Fig. 4. Definition of error radius and eccentricity.

5 结果与讨论

本节分为 3 个部分. 首先介绍本文开发的光谱诊断神经网络的训练和验证结果; 之后分析和讨论最小二乘和神经网络光谱诊断方法的误差特性, 并使用 4.3 节中定义的误差半径和偏心距对两种方法进行比较; 最后, 对比两种诊断方法解算实验数据的表现.

5.1 神经网络训练及验证

本文训练神经网络所使用的数据由碰撞辐射模型生成. 生成训练集使用的 T_e - n_e 组合由 51 个 T_e 和 47 个 n_e 值两两组合而成, 共计 2397 种. 所涵盖的参数范围为 $T_e = 5\text{--}10\text{ eV}$, $n_e = 5 \times 10^{10}\text{--}6 \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$. 误差引入方案为对所选的 16 条谱线涉及的 15 个谱线上能级, 使用 $-30\%\text{--}30\%$ 范围内的 60 个随机数作为相对偏差, 引入每个上能级对应的截面数据. 以上述 2397 种 T_e - n_e 组合作为碰撞辐射模型输入参数, 配合 900 种误差引入方案, 形成包含 2397×900 组数据的光谱数据集, 用于训练神经网络.

考虑到光谱向量向等离子体参数的映射属于回归问题, 本文使用均方误差作为损失函数. 图 5 所示的是使用两种数据正规化方法和两种神经网络结构时, 神经网络的训练情况. 图中纵坐标表示训练时的均方误差, 由每步迭代中的网络输出值与训练目标值作均方差得到. 由图 5 可见, 在本文所选网络结构和正规化方法中, 双隐层网络结构搭配比和正规化方法有最快的收敛速度和最小的残差.

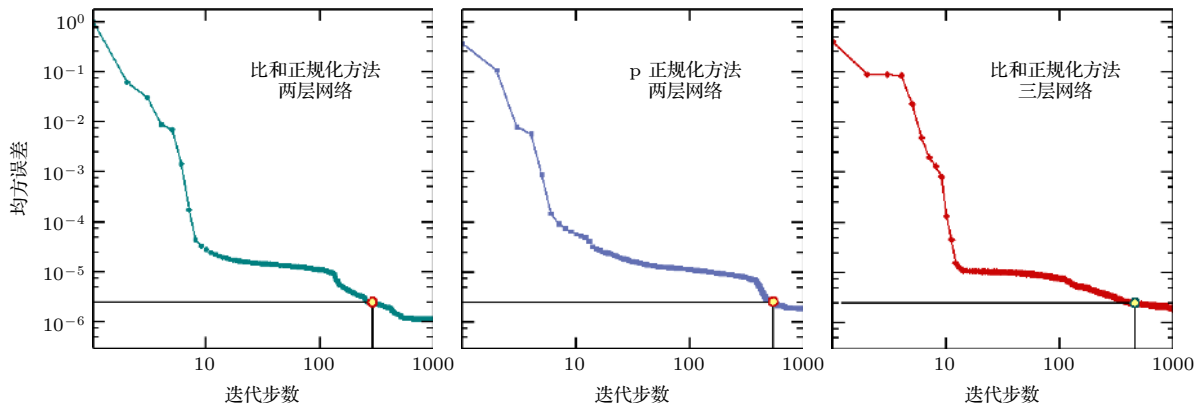


图 5 使用不同网络结构和数据正规化方法获得的均方误差随迭代次数的变化

Fig. 5. Variation of mean square error with the number of iterations using different network structures and data normalization methods.

图 6 所示的是电子温度和电子密度的训练目标和神经网络预测结果的对应关系. 可以看出, 无论是对训练集还是测试集, 使用双隐层网络搭配比和正规化方法训练得到的网络都可以较好地预测电子温度和密度信息. 网络预测结果在电子温度 $5\text{--}7\text{ eV}$, 电子密度 $1 \times 10^{11}\text{--}3 \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ 的参数范围内误差较大, 不过整体上 T_e 的预测结果与目标值间偏差均小于 1% , n_e 的网络预测结果与目标值误差均小于 3% . 在 5.3 节对神经网络诊断方法和最小二乘诊断方法的对比分析中, 使用双隐层网络结构搭配比和正规化方法训练的网络进行讨论.

5.2 最小二乘诊断方法和神经网络诊断方法误差特性的对比

首先就基础数据偏差对最小二乘方法的影响进行探讨. 这里使用未含偏差的碰撞辐射模型生成待测光谱, 使用带有偏差的模型对其进行最小二乘拟合, 模拟实际诊断中基础数据存在偏差的情形, 以揭示模型所使用基础数据上存在的偏差对最小二乘诊断方法的影响. 进行最小二乘拟合时, 电子温度和电子密度作为拟合参数, 其他等离子体参数设置为与生成待测光谱时相同的值.

图 7 所示的是在向氩等离子体光谱诊断中经常使用的 881.941 nm 谱线对应的上能级的截面数据中分别引入 5% , 15% 和 30% 的偏差时, 待测光谱与使用最小二乘方法得到的最佳拟合的对比. 生成图中待测光谱的参数设定值为电子温度 $T_e^0 = 7.5\text{ eV}$, 电子密度 $n_e^0 = 2 \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$.

图 7(a) 是向拟合使用的模型中引入 5% 的偏差时, 待测光谱与光谱的对比情况. 图中蓝色谱线

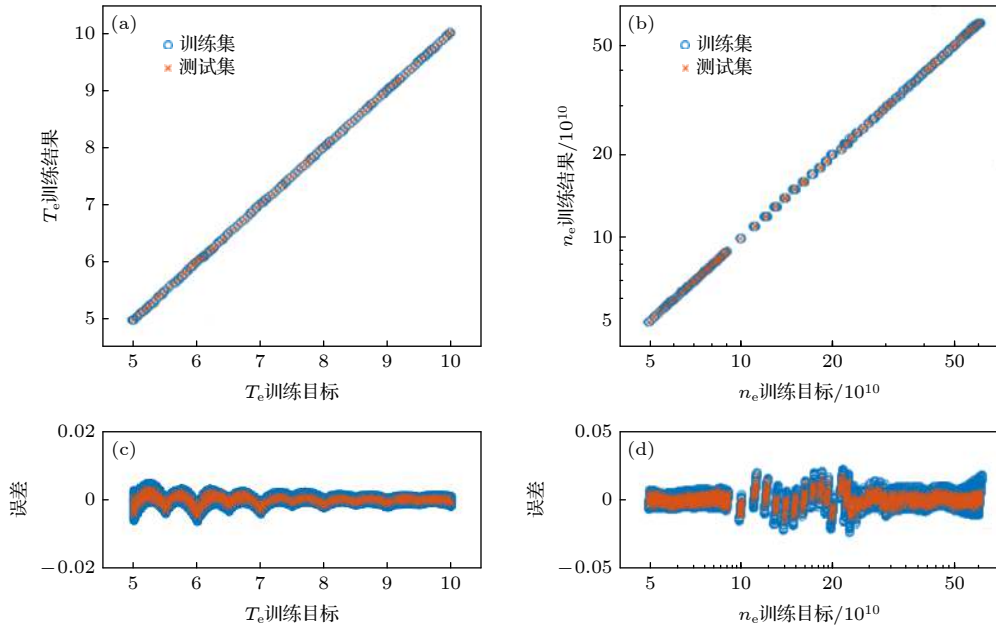


图6 网络预测结果与训练目标的对应关系 (a) 电子温度的对应关系; (b) 电子密度的对应关系; (c) 电子温度的预测误差; (d) 电子密度的预测误差

Fig. 6. Corresponding relationship between the network prediction result and the training target: (a) Corresponding relationship of the electron temperature; (b) corresponding relationship of the electron density; (c) prediction error of the electron temperature; (d) prediction error of the electron density.

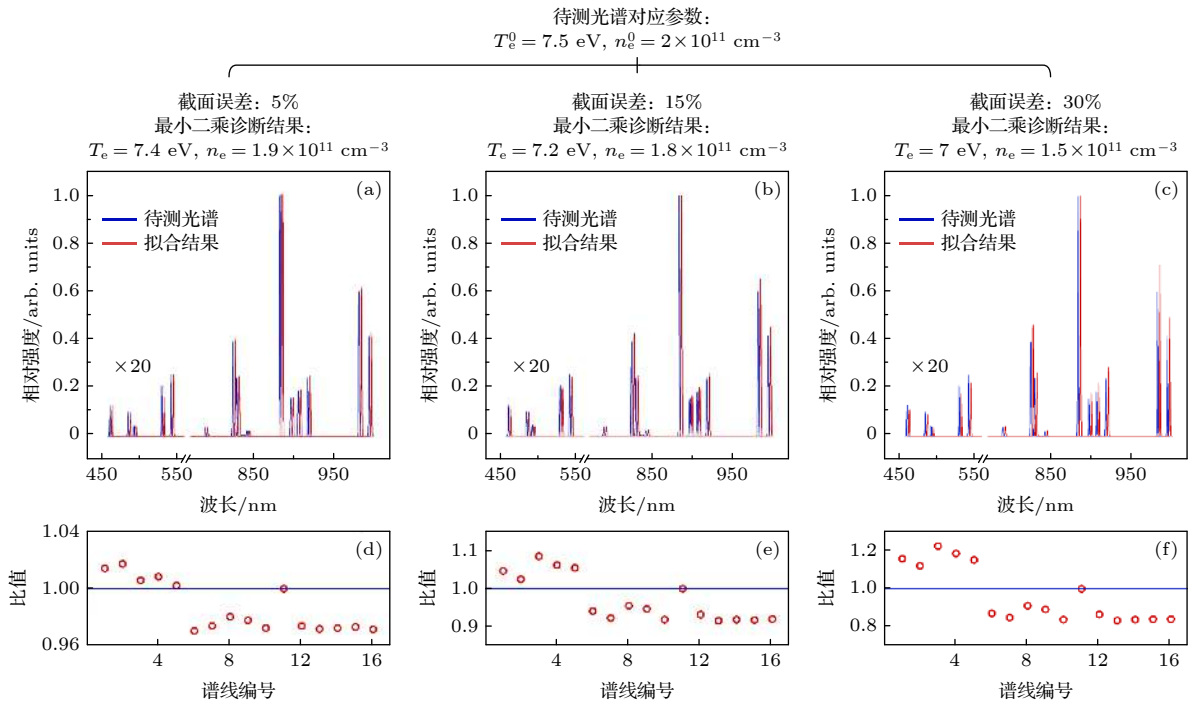


图7 使用最小二乘方法获得的拟合结果 (为保证图的可读性, 对离子谱线强度进行了放大处理, 并将拟合所得光谱的波长进行了偏置)

Fig. 7. Fitting results obtained by the least square method (in order to improve the readability of the image, the intensity of the ion spectral line is amplified, and a bias is introduced into the wavelength of the fitting spectrum).

为使用设定参数 T_e^0 和 n_e^0 代入模型生成的待测光谱; 红色谱线为使用最小二乘拟合得到的最佳拟合光谱. 图 7(d) 中红圈所示的是引入 5% 偏差时拟合

结果与待测光谱谱线归一化强度的比值. 可以看出此时谱线拟合的最大残差为 3%; 诊断结果为电子温度 $T_e = 7.4$ eV, 电子密度 $n_e = 1.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

图 7(b) 和图 7(e) 为向拟合所用模型引入 15% 偏差时的结果, 此时谱线拟合的最大残差为 9%; 诊断结果为电子温度 $T_e = 7.2$ eV, 电子密度 $n_e = 1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. 图 7(c) 和图 7(f) 是向拟合所用模型引入 30% 偏差时的结果, 此时谱线拟合的最大残差为 22%; 诊断结果为电子温度 $T_e = 7$ eV, 电子密度 $n_e = 1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

可见, 基础数据所含偏差导致最小二乘方法的拟合存在残差, 并使得诊断结果与参数设定值间产生偏差. 基础数据的偏差大小与最小二乘方法的拟合残差和诊断结果偏差大小呈正相关. 从上述例子还可以发现, 向一条谱线引入的偏差会导致所有谱线的拟合结果存在残差. 这是最小二乘方法的特性使然: 由于等离子体中各种物理反应过程的强耦合作用, 寻找所有谱线均方误差最小的过程, 会导致单条谱线的偏差向其他谱线传递, 导致实践中难以

锁定偏差的根源来自哪些谱线, 无法通过实验获得恰当的调整因子. 这正是使用调整因子方法进行光谱诊断的困难.

之后通过对比两种光谱诊断方法的误差半径和偏心距, 对两种方法的误差特性进行比较. 在本文所研究的参数范围内, 选择 T_e 和 n_e 各 11 个值作为设定值使用碰撞辐射模型生成待测光谱数据. 对这 11×11 个 T_e - n_e 组合的每个点, 使用一组均匀分布在 -30%—30% 间的 60 个随机数作为偏差值, 依次作用于碰撞辐射模型中的 15 个能级截面, 得到包含 $121 \times 15 \times 60$ 组待测光谱的数据集. 对于这组待测光谱, 分别使用基于最小二乘拟合和神经网络的诊断方法得到诊断结果. 使用 4.3 节中定义的误差半径和偏心距, 对最小二乘诊断方法和神经网络诊断方法得到的结果进行评价.

图 8 和图 9 分别给出两种诊断方法诊断结果

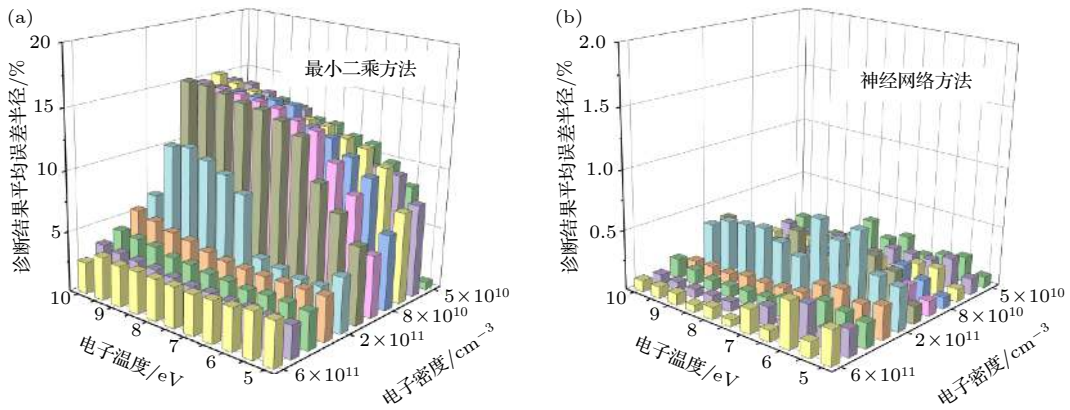


图 8 (a) 最小二乘方法诊断结果的平均误差半径; (b) 神经网络方法诊断结果的平均误差半径

Fig. 8. (a) Average error radius of the diagnosis result of the least square method; (b) average error radius of the diagnosis result of the neural network method.

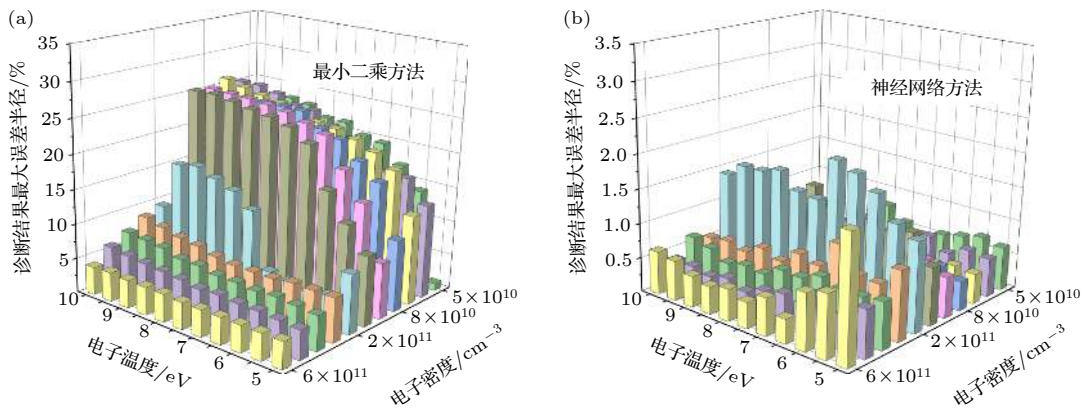


图 9 (a) 最小二乘方法诊断结果的最大误差半径; (b) 神经网络方法诊断结果的最大误差半径

Fig. 9. (a) The maximum error radius of the diagnosis result of the least square method; (b) the maximum error radius of the diagnosis result of the neural network method.

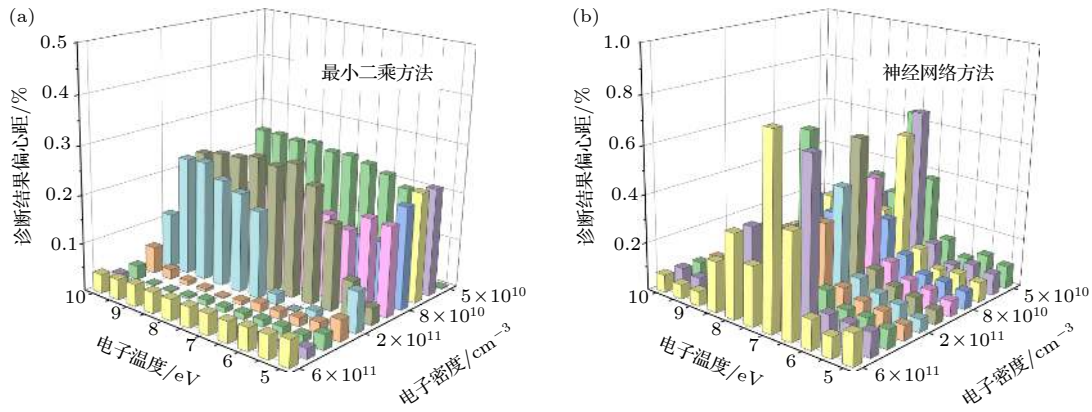


图 10 (a) 最小二乘方法结果的偏心距; (b) 神经网络方法结果的偏心距

Fig. 10. (a) Eccentricity of the diagnosis result of the least square method; (b) the eccentricity of the diagnosis result of the neural network method.

的平均误差半径和最大误差半径. 图 10 所示的是两种诊断方法诊断结果的偏心距. 可以看出, 在本文讨论的参数范围内, 最小二乘方法诊断结果的平均误差半径在 0.60%—15.88% 之间, 最大误差半径在 1.0%—26.70% 之间, 偏心距在 0.0007%—0.28% 之间; 而神经网络方法诊断结果的平均误差半径在 0.06%—0.71% 之间, 最大误差半径在 0.31%—2.08% 之间, 偏心距在 0.05%—0.79% 之间. 总体上, 神经网络诊断方法结果的误差半径明显小于最小二乘方法获得的误差半径; 在偏心距方面, 神经网络方法获得的结果与最小二乘方法基本相当, 两种方法获得的偏心距均在 1% 以下.

在本文讨论的等离子体参数空间内, 两种方法获得的误差半径和偏心距的分布有所不同. 对于最小二乘诊断方法, 在电子密度高于 10^{11} cm^{-3} 时, 诊断结果的误差半径和偏心距普遍比电子密度低于 10^{11} cm^{-3} 时大; 而神经网络诊断方法获得的误差半径和偏心距分布较为平缓, 呈现中间高两边低的分布特性.

可见, 截面数据上的偏差向诊断结果的传递量的大小与电子温度密度参数范围也有关系, 这可能是由不同参数条件下, 等离子体中各种动力学过程此消彼长导致的: 被引入截面偏差的过程在激发态粒子产生或损失中的占比会随着等离子体参数的变化而改变. 当被引入截面偏差的过程在激发态产生或损失中占据主导地位时, 截面数据上的偏差便会对激发态密度产生更大的影响, 进而导致最终的诊断结果出现更大的偏差. 以后的工作中还将针对这一问题开展更深入的研究.

5.3 诊断方法的考核实验

本节对神经网络和最小二乘两种光谱诊断方法解算实验采集的光谱数据的性能进行比较. 图 11 所示的是两种光谱诊断方法获得的电子密度和电子温度与朗缪尔探针所得结果的对比. 图 11(a) 和图 11(b) 分别给出了电子密度和电子温度的对比结果. 图 11(c) 和图 11(d) 分别给出了两种光谱方法获得的电子密度和电子温度相对于朗缪尔探针所得结果的误差. 可以看出, 整体上, 电离室内电子密度随着测点位置远离阴极, 呈现逐渐下降的趋势. 这是由于随着测点远离阴极, 阴极发射的电子沿电离室径向逐渐扩散, 轴线上的电子密度因而逐渐减小. 受到电离室内会切型磁场的影响, 电子在磁尖端附近存在一定的聚集效应, 导致 6 号位置处电子密度有所抬升.

同时, 由于电离室筒形的阳极结构, 电场沿电离室轴线远离阴极的方向逐渐减弱, 电子获能随之变差, 导致电子温度随着测点远离阴极位置呈减小的趋势. 由图 10(c) 和图 10(d) 可以看出, 在解算实验光谱时, 神经网络方法的误差均小于最小二乘方法. 神经网络方法获得的结果相对于朗缪尔探针所获结果的误差不超过 5%, 而最小二乘方法在部分测点处的误差超过了 50%.

从本文的研究结果可以发现: 1) 由于等离子体中各种物理反应过程众多, 相互耦合作用强, 最小二乘法会使截面数据偏差在不同谱线间传递, 导致无法从拟合光谱与待测光谱得到的误差向量中锁定误差的来源. 这给利用调整因子修正模型的方法带来了困难. 2) 神经网络方法能够辨识等离子

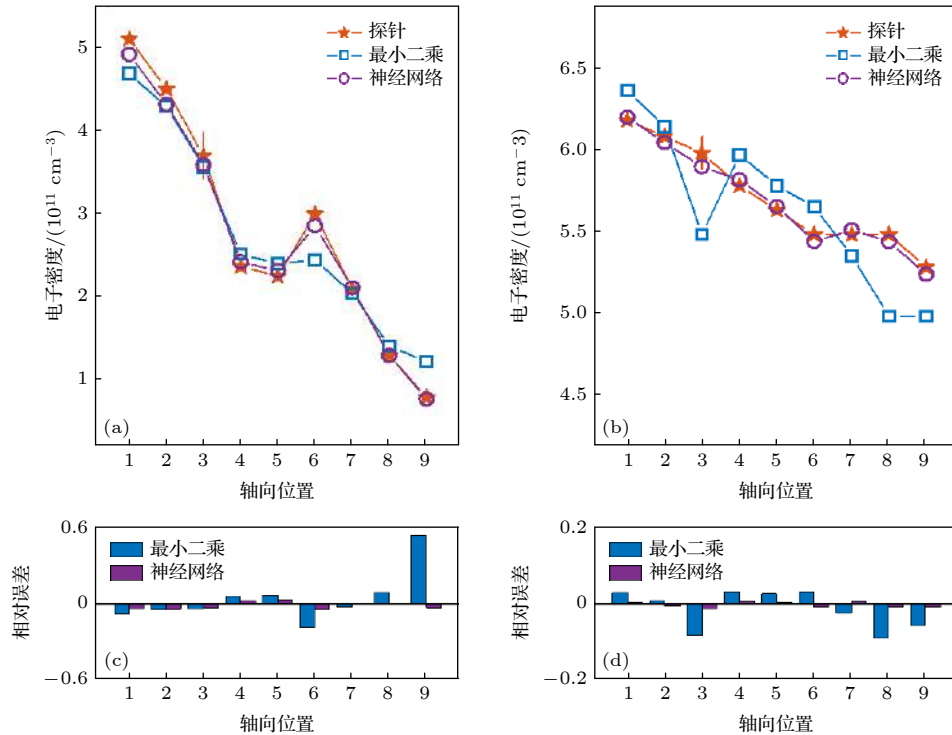


图 11 (a) 考夫曼离子源中电子密度的诊断结果; (b) 考夫曼离子源中电子温度的诊断结果; (c) 最小二乘方法和神经网络方法获得的电子密度结果的相对误差; (d) 最小二乘方法和神经网络方法获得的电子温度结果的相对误差. “探针”、“最小二乘”和“神经网络”分别表示由朗缪尔探针、最小二乘方法和神经网络方法获得的诊断结果

Fig. 11. (a) Diagnostic results of n_e in Kaufman ion source; (b) diagnostic results of T_e in Kaufman ion source; (c) relative error of n_e by least-square method and neural network method; (d) relative error of T_e by least-square method and neural network method. “探针”, “最小二乘”, “神经网络” denotes the diagnostic results obtained by Langmuir probe, least-square diagnostic method and neural network diagnostic method, respectively.

体发射光谱的特征, 进而减弱部分谱线存在的偏差对整体诊断结果的影响. 从本文的研究结果来看, 截面数据偏差向诊断结果的传递量平均可由最小二乘方法的 70% 减小至神经网络方法的 7%, 即神经网络方法可以减少 60% 以上的误差传递量. 3) 本文基于前馈神经网络开发的诊断方法能够对抗截面数据上存在的偏差. 从 5.3 节中两种诊断方法解算实验光谱数据的结果对比来看, 神经网络诊断方法所得结果的误差明显小于最小二乘拟合方法.

神经网络方法不仅可用于电子温度密度的诊断, 在利用分子转动谱测量气体温度、使用绝对光强方法测量激发态密度等问题的求解中同样具有良好的应用前景. 此外, 使用神经网络方法分析等离子体发射光谱所消耗的时间要远小于基于最小二乘拟合的光谱诊断方法, 能够实时在线处理光谱数据. 使其在刻蚀、材料处理等的等离子体加工工艺流程, 以及空间等离子体装置工作时对等离子体参数的在线监测上也具有良好的应用前景.

6 结 论

本文基于前馈神经网络发展了新的等离子体光谱诊断方法. 通过对比新方法和以往常用的基于最小二乘拟合的诊断方法在截面数据存在偏差时的误差特性, 发现神经网络诊断方法在对抗基础数据偏差方面有更好的性能. 对实验测量光谱的解算结果也证实了神经网络方法在这方面具有的优势. 这种诊断方法在气体温度、激发态密度测量中具有较好的应用前景, 还可推广到等离子体刻蚀、材料处理等工艺流程的等离子体参数的在线监测中, 有望进一步提高测量的实时性和监测精度.

感谢 Maxime Bezanilla 先生对本文工作的启发.

参考文献

- [1] Donnelly, Vincent M, Avinoam K 2013 *J. Vac. Sci. Technol., A* **31** 050825
- [2] Qu P C, Tang D F, Xiang P F, Yuan A B 2017 *Electr. Sci.*

- Technol.* **30** 153 (in Chinese) [曲鹏程, 唐代飞, 向鹏飞, 袁安波 2017 *电子科技* **30** 153]
- [3] Edy R, Huang G S, Zhao Y T, Guo Y, Zhang J, Mei Y F, Shi J J 2017 *Surf. Coat. Technol.* **329** 149
- [4] Wang W, Ye T C, Li B, Chen D P, Liu M 2005 *Semiconductor Technol.* **30** 13 (in Chinese) [王巍, 叶甜春, 李兵, 陈大鹏, 刘明 2005 *半导体技术* **30** 13]
- [5] Wang W, Wang Y Q, Sun J H, Lan Z W, Gong Y G 2008 *Infrared Laser Eng.* **4** 748 (in Chinese) [王巍, 王玉青, 孙江宏, 兰中文, 龚云贵 2008 *红外与激光工程* **4** 748]
- [6] Sridhar S, Donnelly V M, Liu L, Economou D J 2016 *J. Vac. Sci. Technol., A* **34** 061303
- [7] Gao J, Zhou L, Liang J, Wang Z, Wu Y, Muhammad J, Dong X, Li S, Yu H, Quan X 2018 *Nano Res.* **11** 1470
- [8] Kyung K, Winderbaum S, Hameiri Z 2017 *Surf. Coat. Technol.* **328** 204
- [9] Yang J, Yokota S, Kaneko R, Komurasaki K 2010 *Phys. Plasmas* **17** 103504
- [10] Zhu X M, Wang Y F, Wang Y, Yu D R, Zatsarinny O, Bartschat K, Tsankov T V, Czarnetzki U 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 105005
- [11] Donnelly V M 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **3** 7
- [12] Stafford L, Khare R, Donnelly V M, Margot J, Moisan M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 021503
- [13] Wang Q, Koleva I, Donnelly V M, Economou D J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1690
- [14] Huang X J, Zhang J, Guo Y, Zhang J, Shi J J 2014 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 3569
- [15] Sun D P 2008 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: East China Normal University) (in Chinese) [孙殿平 2008 博士学位论文 (上海: 华东师范大学)]
- [16] Liu C, He X, Zhu W H 2016 *Spectrosc. Spect. Anal.* **S1** 469 (in Chinese) [刘冲, 何湘, 朱卫华 2016 *光谱学与光谱分析* **S1** 469]
- [17] Zhu X M, Pu Y K 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 015204
- [18] Zhu X M, Pu Y K 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 403001
- [19] Zhu X M, Chen W C, Li J, Cheng Z W, Pu Y K 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 045009
- [20] Boffard J B, Lin C C, DeJoseph C A 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** R 37 R143
- [21] Sadeghi N, Setser D W 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 3144
- [22] Weber T, Boffard J B, Lin C C 2003 *Phys. Rev. A* **68** 032719
- [23] Sharma L, Srivastava R, Stauffer A D 2011 *Eur. Phys. J. D* **62** 399
- [24] Zatsarinny O, Bartschat K 2013 *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **46** 112001
- [25] Bray I, Fursa D, Kadyrov A, Stelbovics A T, Kheifets A S, Mukhamedzhanov A M 2012 *Phys. Rep.* **520** 135
- [26] Chen Z B, Dong C Z, Xie L Y, Jiang J 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 033401
- [27] Boffard J B, Jung R O, Lin C C, Wendt A E 2009 *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 035017
- [28] Boffard J B, Jung R O, Lin C C, Wendt A E 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 065001
- [29] Terzi M, Masiero C, Beghi A, Maggipinto M, Susto G A 2017 *IEEE 3rd International Forum on Research and Technologies for Society and Industry* Modena, Italy, September 11–13, 2017 p17244916
- [30] Wang C Y, Hsu C C 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 105013
- [31] Kang Z W, Liu T, Liu J, Ma X, Chen X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 069701 (in Chinese) [康志伟, 刘拓, 刘劲, 马辛, 陈晓 2020 *物理学报* **69** 069701]
- [32] Ding G, Zhong S S 2007 *Acta Phys. Sin.* **2** 1224 (in Chinese) [丁刚, 钟诗胜 2007 *物理学报* **2** 1224]
- [33] Xu Q W, Wang P P, Zeng Z J, Huang Z B, Zhou X X, Liu J M, Li Y, Chen S Q, Fan D Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 014209 (in Chinese) [徐启伟, 王佩佩, 曾镇佳, 黄泽斌, 周新星, 刘俊敏, 李瑛, 陈书青, 范滇元 2020 *物理学报* **69** 014209]
- [34] Peng X K, Ji J W, Li L, Ren W, Xiang J F, Liu K K, Cheng H N, Zhang Z, Qu Q Z, Li T, Liu L, Lv D S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 130701 (in Chinese) [彭向凯, 吉经纬, 李琳, 任伟, 项静峰, 刘亢亢, 程鹤楠, 张镇, 屈求智, 李唐, 刘亮, 吕德胜 2019 *物理学报* **68** 130701]
- [35] Wang P J, Fan J Y, Su Y, Zhao J J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 238702 (in Chinese) [王鹏举, 范俊宇, 苏艳, 赵纪军 2020 *物理学报* **69** 238702]
- [36] Peng X Z, Chen Y 2020 *Appl. Res. Com.* **37** 47 (in Chinese) [彭相洲, 陈雨 2020 *计算机应用研究* **37** 47]
- [37] Meng S F 2019 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [孟圣峰 2019 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [38] Zhu X M, Pu Y K 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 024002
- [39] Abdollah S, Nikiforov A Y, Leys C 2010 *Phys. Plasmas* **17** 063504
- [40] Zhu X M, Chen W C, Li J, Pu Y K 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 025203

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Plasma optical emission spectroscopy based on feedforward neural network^{*}

Wang Yan-Fei¹⁾ Zhu Xi-Ming^{1)2)3)†} Zhang Ming-Zhi³⁾ Meng Sheng-Feng¹⁾
Jia Jun-Wei³⁾ Chai Hao³⁾ Wang Yang¹⁾ Ning Zhong-Xi^{1)2)‡}

1) (*Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

2) (*Key Laboratory of Aerospace Plasma Propulsion, Ministry of Industry and Information Technology, Harbin 150001, China*)

3) (*Beijing Orient Institute of Measurement and Test, Beijing 100086, China*)

(Received 31 December 2020; revised manuscript received 14 March 2021)

Abstract

Optical emission spectroscopy (OES) has been widely applied to plasma etching, material processing, development of plasma equipment and technology, as well as plasma propulsion. The collisional-radiative model used in OES is affected by the deviation of fundamental data such as collision cross sections, thus leading to the error in diagnostic results. In this work, a novel method is developed based on feedforward neural network for OES. By comparing the error characteristics of the new method with those of the traditional least-square diagnostic method, it is found that the neural network diagnosis method can reduce the transmission of basic data deviation to the diagnosis results by identifying the characteristics of the spectral vector. This is confirmed by the experimental results. Finally, the mechanism of the neural network algorithm against fundamental data deviation is analyzed. This method also has a good application prospect in plasma parameter online monitoring, imaging monitoring and mass data processing.

Keywords: optical emission spectroscopy, feedforward neural network, collisional-radiative model

PACS: 52.70.-m, 52.77.-j, 52.75.Di

DOI: 10.7498/aps.70.20202248

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11775063), the Defense Industrial Technology Development Program, China (Grant No. JCKY2018203B029), and the Defense Industrial Metering Program, China (Grant No. JSJL2016203B017).

[†] Corresponding author. E-mail: zhuximing@hit.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: ningzx@hit.edu.cn



等离子体制备自修复超疏水涂层纤维

韩乾翰 张亚容 赖玉玲 徐利云 郭颖 张菁 俞建勇 石建军

Self-healing super-hydrophobically coated fiber prepared by plasma treatment

Han Qian-Han Zhang Ya-Rong Lai Yu-Ling Xu Li-Yun Guo Ying Zhang Jing Yu Jian-Yong Shi Jian-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095212 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210585

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210585>

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

纳米结构超疏水表面冷凝现象的三维格子玻尔兹曼方法模拟

Three-dimensional lattice Boltzmann modeling of droplet condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces

物理学报. 2019, 68(3): 030501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181665>

基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法

Laser-induced plasma characterization using self-absorption quantification method

物理学报. 2018, 67(16): 165201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180374>

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>

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>

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>

黑腔中等离子体相互作用的流体力学现象观测

Observation of hydrodynamic phenomena of plasma interaction in hohlraums

物理学报. 2018, 67(23): 235201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181391>

专题: 等离子体物理及其材料处理

等离子体制备自修复超疏水涂层纤维*

韩乾翰¹⁾ 张亚容¹⁾ 赖玉玲¹⁾ 徐利云¹⁾ 郭颖^{1)2)†}
张菁¹⁾²⁾ 俞建勇³⁾ 石建军¹⁾²⁾

1) (东华大学理学院, 纺织行业先进等离子体物理与技术重点实验室, 上海 201620)

2) (东华大学, 磁约束核聚变教育部研究中心, 上海 201620)

3) (东华大学纺织科学技术创新中心, 上海 201620)

(2021 年 3 月 29 日收到; 2021 年 4 月 5 日收到修改稿)

通过低温等离子体聚合交联作用, 制备了基于 PDMS@ZnO 纳米颗粒复合涂层的超耐久、自修复超疏水涤纶纤维. 研究了制备工艺对超疏水性、自修复性以及涂层的耐久性和稳定性的影响. 结果显示, PET-g-PDMS@ZnO 织物表面的水接触角 (WCA) 可达 162.7°, 滚动角 (SA) 为 7.5°, 经过 300 次水洗循环和 1300 次摩擦循环后仍然保持超疏水特性, WCA 和 SA 分别为 150.0° 和 35.0°. 分别采用等离子体和加热方法对磨损破坏的涂层进行自修复处理, 结果表明等离子体修复效果明显, 而热修复只在小载荷下效果明显, 并利用扫描电子显微镜、纳米压痕以及 X 射线光电子能谱测量结果探讨了自修复机理. 该研究为等离子体技术在超疏水织物制备中的开发和应用提供理论和技术支撑.

关键词: 等离子体, 涤纶, 超疏水, 耐久性, 自修复

PACS: 52.77.-j, 52.77.Bn

DOI: 10.7498/aps.70.20210585

1 引言

超疏水织物具有超不润湿性和耐磨性, 在个人防护、油水分离和功能性运动服装等方面具有广泛的应用前景^[1]. 超疏水织物的制备通常是通过在纤维上涂覆具有固有粗糙度的低表面能材料来实现的^[2,3], 包括聚硅氧烷^[4,5]、氟化聚合物^[6,7]、氟化纳米粒子 (NPs)^[8,9] 和浸在聚合物中的 NPs^[10–12]. 目前, 市面上的超疏水涂层微/纳表面结构稳定性差, 极易被破坏, 导致其丧失功能特性. 为了提高涂层的机械强度和涂层与纤维之间的附着力, Oh 等^[13] 和 Su 等^[14] 尝试在涂层与纤维之间引入共价键合或交联; 2010 年, Li 等^[15] 首先报道了一种自修复的超疏水涂层, 自修复功能源于已反应的氟代烷基

硅烷向受损表面进行的迁移/旋转; Zhang 等^[16] 使用支链硫醇-烯基氟烷基硅氧烷 (T-FAS) 成功合成了具有快速自我修复能力的稳定的三维 (3D) 溶胶-凝胶网络涂料. 这些“硬材料”策略, 主要集中在改善纤维或织物上涂层材料的界面结合或涂层自身的强化方面. 研究发现^[17,18], 在等离子体渐变聚合交联过程中, 等离子体中的活性粒子能够在硅氧烷类预聚体浅层表面渗透并诱导产生功能性官能团, 活性基团在低黏度的预聚体中具有自扩散特性, 从而引发硅氧烷类预聚体在厚度方向的渐变交联, 构成了“硬层-渐变层-刚性支撑层”的三层结构, 有效地提高了薄膜的黏结性及耐久性. 本研究主要从“软材料”的可逆适应特性出发, 利用等离子体渐变聚合交联机制, 在纤维上制备纳米颗粒复合涂层, 赋予涤纶纤维自修复、高耐久的超疏水特性.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11875104, 11475043) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guoying@dhru.edu.cn

2 等离子体制备超疏水涤纶纤维

超疏水涤纶纤维的制备流程如图 1(a) 和 1(b) 所示. 先使用丙酮和去离子水对 100% 机织涤纶织物 (克重: 427 g/m^2) 进行预处理, 去除表面残留的杂质, 并干燥备用. 将 0.05 g 纳米 ZnO 颗粒 (p 型 ZnO 分子量 (M.W.) 为 81.39 , 纯度为 99.8% , 颗粒大小为 $(90 \pm 10) \text{ nm}$, 上海麦克林生化科技有限公司) 与 100 mL 无水乙醇 (分析纯, $\geq 99.7\%$, 常州市鸿盛精细化工有限公司) 经超声振荡混合 30 min , 后加入 3.5 g 聚二甲基硅氧烷 (PDMS, M.W. 770 , CAS: $9016-00-6$, 阿法埃莎 (中国) 化学有限公司), 继续超声振荡混合 30 min , 制成功能单体混合 (PDMS@ZnO) 溶液. 将干燥后的预处理织物浸入上述混合溶液中, 超声处理 10 min 后取出, 干燥备用. 将上述涤纶织物放入低压等离子体设备中进行交联处理, 制成超疏水涤纶织物 (PET-g-PDMS @ZnO).

使用接触角测量仪 (DropMeterTM Profes-

sional A-200, 宁波海曙迈时检测科技有限公司) 对处理前后的试样进行静态接触角测试, 液滴量为 $5 \mu\text{L}$, 拍照时间为 60 s , 分别对每组试样进行 5 次测试, 取平均值. 除静态水接触角外, 滚动角也是评价织物表面疏水性的重要指标之一. 因此为进一步确定织物表面的疏水性能, 参考 Jiang 等^[19] 的测试方法, 使用双面胶将处理后的样品固定于光滑的载玻片表面, 使用移液枪在样品表面放置体积为 $10 \mu\text{L}$ 的去离子水, 不断改变载玻片的倾斜角度, 观察液滴在样品表面的滚动状态, 并记录. 每组样品进行 5 次测试, 取平均值 (SA). 根据国家标准 GB/T 3921-2008 《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》, 在 SW-8 型耐水洗色牢度试验机中对超疏水织物的耐水洗牢度进行测试. 转子转速 $(40 \pm 2) \text{ r/min}$, 温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 洗涤时间为 30 min , 标准皂片溶液浓度为 5 g/L , 浴比 $50:1$. 依据国家标准 GB/T 3920-2008 《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》, 使用染色摩擦牢度机对试样进行耐磨性能测试.

处理前后纤维的表面形貌变化分别使用扫描电子显微镜 (环境扫描电子显微镜, Quanta250,

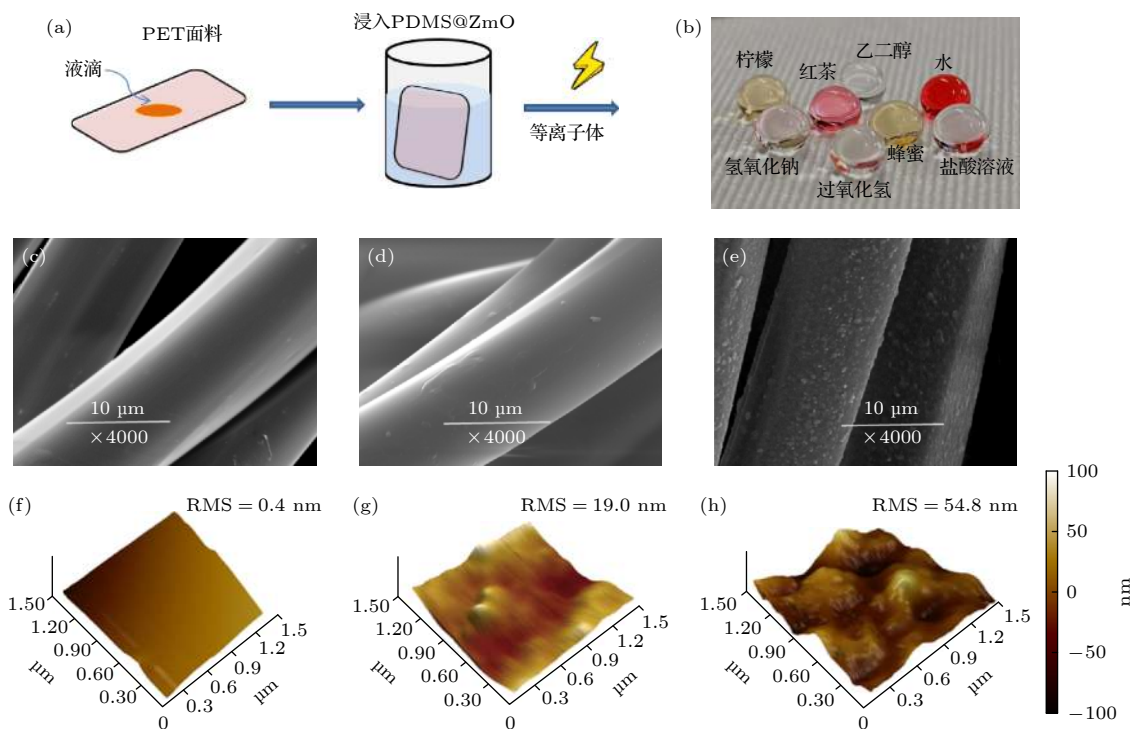


图 1 (a) 超疏水织物的制备流程; (b) 不同液滴在超疏水织物表面的铺展图; 不同纤维表面的 SEM 图像, 其中图 (c)—(e) 分别对应 (c) 涤纶纤维原样, (d) PET-g-PDMS, (e) PET-g-PDMS@ZnO; 不同纤维表面的 AFM 图像, 其中图 (f)—(h) 分别对应 (f) 涤纶纤维原样, (g) PET-g-PDMS, (h) PET-g-PDMS@ZnO

Fig. 1. (a) Preparation process of superhydrophobic fabric. (b) Spreading image of different droplets on the surface of superhydrophobic fabric. SEM images of different fiber surfaces: (c) Untreated; (d) PET-g-PDMS; (e) PET-g-PDMS@ZnO. AFM images of different fiber surfaces: (f) Untreated; (g) PET-g-PDMS; (h) PET-g-PDMS@ZnO.

捷克 FEI; 场发射扫描电子显微镜, Hitachi S-4800, 日本日立) 和原子力显微镜 (Multimode Nanoscope-IIIa, Bruker, 德国) 进行测试. 采用 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS, AXIS UltraDLD, 岛津 Kratos 公司, 日本) 对处理前后织物表面化学组分的变化进行测试. 采用纳米压痕仪 (G200, Agilent, 美国) 对涂层的硬度进行测试. 使用反复加载-卸载的模式, 压头为 Berkovich (金刚石三棱锥) 压头, 其尖端曲率半径为 20 nm, 在测试涂层的不同位置随机寻找 20 个测试点取平均值. 对所有样品设定 10 nm/s 的恒位移速率, 测试深度为 200 nm.

3 结果与讨论

3.1 超疏水涂层表面及工艺探讨

为观察等离子体处理前后涤纶纤维表面形貌变化, 利用 SEM 进行表征. 图 1(c) 为未经处理的涤纶纤维, 表面光滑且基本无杂质. 图 1(d) 是浸渍 PDMS 涂层后, 再进行等离子体处理的涤纶纤维 (以下简称 PET-g-PDMS), 可以明显地看到表面覆盖了一层均匀紧密薄膜, 完整包裹在纤维表面, 可看到有少量凸起的白点. 图 1(e) 为浸渍 PDMS@ZnO 涂层后, 再进行等离子体处理后的涤纶纤维 (以下简称 PET-g-PDMS@ZnO), 可以看

到 ZnO 纳米颗粒均匀分散在涤纶纤维表面.

为表征处理前后纤维表面的粗糙度, 采用原子力显微镜 (AFM) 对纤维表面形貌进行了检测, 图 1(f)—(h) 分别是涤纶纤维原样、PET-g-PDMS 纤维以及 PET-g-PDMS@ZnO 纤维表面的 AFM 图像. 结果表明, 与原纤维相比, PET-g-PDMS 纤维的表面粗糙度略有改善, 均方根粗糙度 (RMS) 由 0.4 nm 提高到 19.0 nm. 但是 PET-g-PDMS@ZnO 纤维表面的粗糙度与原样相比有很大提升, RMS 从 0.4 nm 提高到了 54.8 nm. 这说明氧化锌纳米颗粒的加入增加了纤维的表面粗糙度.

为确定等离子体参数对 PET-g-PDMS@ZnO 织物表面的疏水性的影响, 对不同条件处理后涤纶织物表面的性能进行测试, 结果如图 2 所示. 由图 2(a) 可知, 随着气体压强的不断增大, 超疏水涂层涤纶织物的水接触角 (WCA) 呈现先增大后减小的趋势, 并在 50 Pa 时出现最大值 162.6°. 这主要是由于气体压强影响了电子能量, 当压强较低时, 等离子体的加热机制主要为随机加热, 因此电子能量获得增长; 当压强超过一定值时, 电子与中性分子之间的碰撞频率加大, 电子能量反而降低. 根据图 2(a), 最佳的气体压强在 50 Pa 左右.

如图 2(b) 所示, 随着放电功率的增大, PET-g-PDMS@ZnO 织物的 WCA 呈现先增大后减小

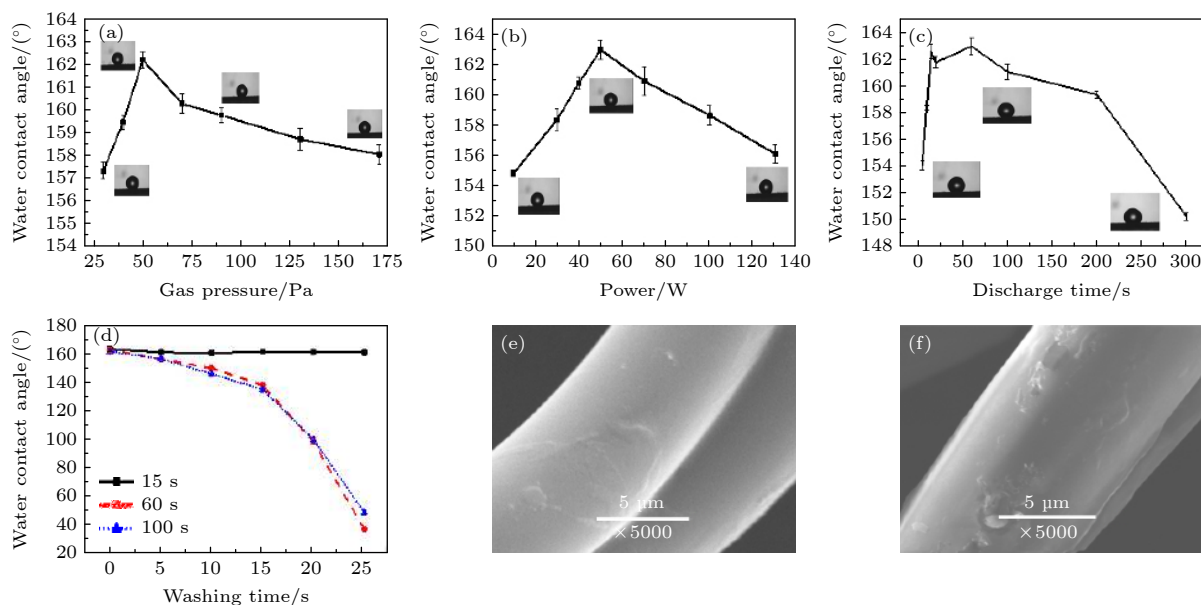


图 2 (a) 气体压强、(b) 功率、(c) 放电时间和 (d) 循环次数对 PET-g-PDMS@ZnO 织物水接触角的影响; 不同放电时间处理的纤维表面的 SEM 图像, 其中图 (e), (f) 对应的放电时间分别为 (e) 15 s; (f) 100 s

Fig. 2. Effects of (a) gas pressure, (b) power, (c) discharge time, and (d) washing times on the WCA of PET-g-PDMS@ZnO fabric; SEM images of fiber surface treated with different discharge time: (e) 15 s; (f) 100 s.

的趋势,并在功率为 50 W 时,接触角达到最大值 160.4°. 织物的 WCA 之所以随着放电功率的增大呈现先增后减的趋势,是由于等离子体放电功率会影响腔体内电子温度和密度^[20]. 等离子体腔体中的中性粒子通过与电子碰撞后转变为激发态而获得反应活性,随放电功率的增加,放电强度和其中的电子能量也会增加,提高了激发态粒子的活性和碰撞频率,因此等离子体处理纤维及其表面超疏水膜的效果越明显. 随着放电功率的进一步增加,放电强度和其中的电子能量也会相应增加,但等离子体腔体中的激发态粒子间的碰撞也会进一步加剧,此时在电离、激发、碰撞以及分解的过程中,粒子的能量也损失得更快,对纤维及其表面超疏水薄膜的作用效果反而会下降. 根据图 2(b) 可知,功率为 50 W 为较佳的处理工艺参数.

如图 2(c) 所示,随着放电时间的增加,涤纶织物的 WCA 呈现先增后减的趋势. 当处理时间从 5 s 增至 10 s 时,织物的 WCA 急剧上升. 当处理时间为 15—100 s 时,织物的 WCA 在 161° 上下波动. 但当处理时间超过 200 s 时,织物的 WCA 急

剧下降. 此外,对处理时间为 15, 60 和 100 s 下制备的超疏水涂层涤纶织物进行了涂层耐水洗测试. 如图 2(d) 所示,当处理时间为 60 和 100 s 时,织物的 WCA 在经过 10 次循环后便开始剧烈下降,并在水洗 25 次循环之后,织物由超疏水变为亲水. 图 2(e) 和图 2(f) 为 SEM 拍摄的不同处理时间下的 PET-g-PDMS 纤维表面图. 由图 2(e) 可知,当处理时间为 15 s 时,纤维表面的疏水薄膜均匀紧致;由图 2(f) 可知,当处理时间为 100 s 时,纤维表面的薄膜出现剥皮现象,成为膜层结构被破坏的突破口,导致涂层织物在水洗 10 次循环后,其 WCA 剧烈下降. 随处理时间的增加,织物表面 PDMS 膜的渐变层逐渐交联硬化成为硬层^[14],同时,由于中间起缓冲作用的渐变层减少,导致织物表面超疏水膜耐水洗性能下降. 综合图 2(c)—(f) 的分析可知,等离子体处理时间为 15 s 时,处理效果较好.

3.2 超疏水涤纶织物自修复性能

图 3(a) 中实线反映了 PET-g-PDMS@ZnO 织物在载荷 $P = 44.8$ kPa 下,摩擦次数与织物

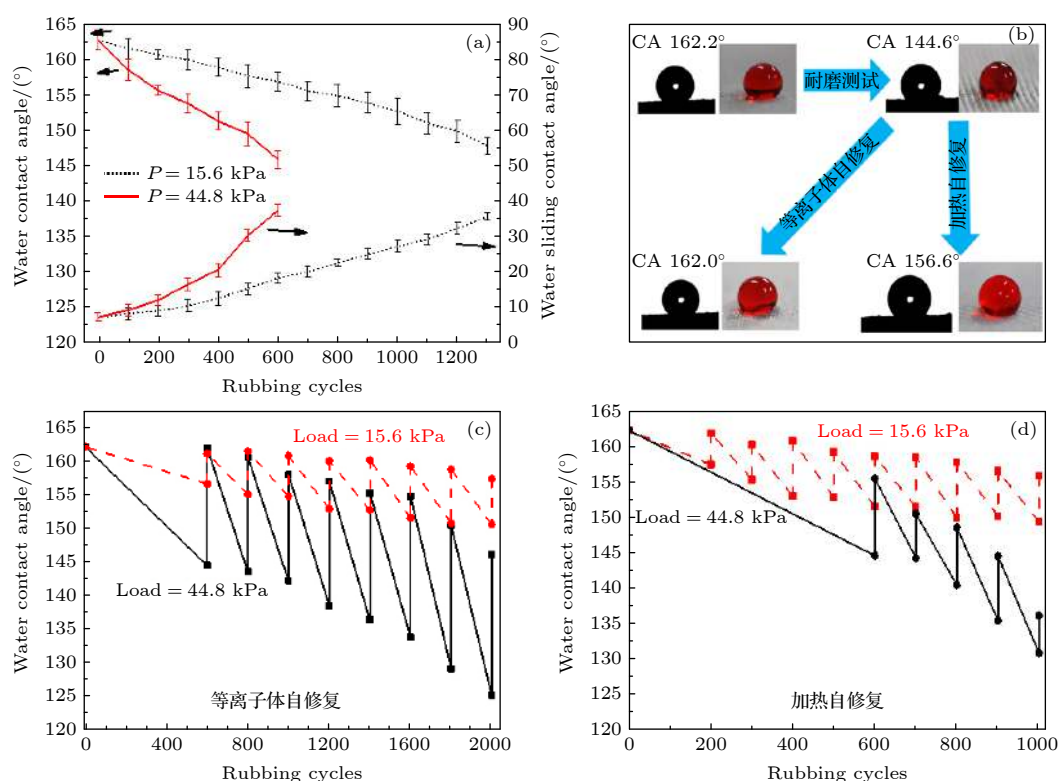


图 3 (a) 水接触角和滚动角与摩擦循环之间的关系; (b) 自修复流程图; 水接触角与 (c) 等离子体和 (d) 加热自修复循环次数之间的关系

Fig. 3. (a) Relationship of WCA and sliding angle to friction cycle; (b) self-healing flow chart; relationship of WCA to the number of (c) plasma and (d) heating self-healing cycles.

WCA 之间的关系. 可以看出, 随着摩擦次数的增加, PET-g-PDMS@ZnO 织物的 WCA 呈现逐渐下降的趋势, SA 呈现逐渐增加的趋势. 织物在承受 600 次摩擦循环之后, WCA 和 SA 分别由 162.7° , 7.5° 变化为 145.9° , 37.5° . 图 3(a) 中虚线反映了 PET-g-PDMS@ZnO 织物在载荷 $P = 15.6$ kPa 下, 摩擦次数与织物 WCA 之间的关系. 可以看出, 织物在承受 1300 个摩擦循环后, WCA 和 SA 分别由 162.7° , 7.5° 变化为 147.8° , 35.8° . 15.6 kPa 的载荷相当于人用手指触摸或摩擦织物时产生的接触压力的 3 倍, 是卧床时人体皮肤与床垫之间压力的 2 倍^[5], 耐摩擦测试结果显示织物在实际应用过程中可以抵抗 1300 次以上的摩擦循环, 具有较好的耐摩擦性能.

如图 3(b) 所示, 对所制备的织物进行磨损破坏之后采用两种修复途径, 分别为等离子体修复 (处理工艺为: 气体压强 50 Pa, 放电功率 50 W, 放电时间 15 s) 和加热自修复 (温度 80°C , 以 30 min 为一次加热循环), 结果如图 3(c) 和图 3(d) 所示.

如图 3(c) 中实线所示, 当载荷为 44.8 kPa 时, 织物经过 600 次摩擦循环之后, WCA 由 162.2° 下降为 144.6° , 被首次破坏的 PET-g-PDMS@ZnO 涂层织物在经过 Ar 等离子体修复处理 15 s 之后, WCA 恢复到 162.0° . 且即使经过 7 次等离子体修复循环, 累计 1800 次摩擦循环后, 织物的 WCA 仍然可以恢复到 150.6° , 显示出较好的自修复性能. 如图 3(c) 中虚线所示, 当载荷为 15.6 kPa 时, 织物经过 600 次摩擦循环之后, WCA 由 162.2° 下降为 156.8° , 在经过 8 次等离子体修复循环后, 累计 2000 次摩擦循环后, 织物的 WCA 仍然可以恢复到 157.5° , 基本保持不变. 对比图 3(c) 中两条曲线可知, 等离子体法处理后的织物修复效果优良, 且相比于大载荷, 当织物在小载荷下摩擦时, 涂层受到的损坏较小, 自修复效果也较好.

图 3(d) 中, 虚线和实线分别代表了织物在载荷为 15.6 和 44.8 kPa 下, 织物的 WCA 与加热修复循环次数之间的关系. 在 44.8 kPa 下, 涂层由于受到较大的破坏, 在经过 5 次加热修复循环, 累计 1000 次摩擦循环后, WCA 由 162.4° 下降为 136.6° , 失去超疏水性能. 而当减小摩擦载荷至 15.6 kPa, 织物又表现出较强的自修复弹性, 在经过 9 次加热修复循环, 累计 1000 次摩擦循环后, 织物的 WCA 由 162.4° 变为 156.0° , 基本保持不变, 显示出较好

的自修复性能. 从以上分析可知, 在涂层受到较小破坏时, 若能及时进行修复, 可以使 PDMS@ZnO 涂层始终保持一个较好的状态, 从而延长 PET-g-PDMS@ZnO 织物的使用寿命. 同时也可知, 无论是等离子体法还是加热法, 都可使受到破坏的涂层实现修复. 但在载荷为 44.8 kPa 时, PDMS@ZnO 涂层薄膜的加热自修复效果较差, 说明在涂层受到的破坏较为严重时, 加热提供的能量已经不足以让薄膜完成自修复.

3.3 超疏水涤纶织物自修复机理探讨

为确定超疏水涤纶织物表面的超疏水机理, 分别使用环境扫描电子显微镜和纳米压痕测试仪对 PET-g-PDMS@ZnO 织物的表面形貌和等离子体诱导交联 PDMS 膜的硬度进行测试, 结果如图 4 所示.

由图 4(b) 可知, PET-g-PDMS@ZnO 织物在 44.8 kPa 下进行 400 次摩擦循环后, 织物表面的 PDMS@ZnO 涂层出现局部的剥离现象. 破坏后的 PDMS@ZnO 涂层经过 Ar 等离子体修复处理 15 s 之后, 可基本恢复到初始状态 (图 4(c)). 将破坏后的 PDMS@ZnO 涂层在 80°C 的烘箱中加热 30 min 后, 被剥离的 PDMS@ZnO 涂层也可以重新黏附在纤维表面 (图 4(d)). 通过对比图 4(c) 和图 4(d) 可知, 等离子体处理和加热处理后的涂层薄膜形态不一致.

已知杨氏模量越大, 表示所测物体的硬度越大, 则该物体抵抗机械外力破坏的能力就越强, 也就是其极限强度越大. 如图 4(e) 所示, 可将 PDMS 膜的硬度分布分成 3 个区. 第 1 个区域范围为 $0\text{--}76$ nm, 此时杨氏模量出现先增后减的不稳定现象, 这是探针需要深入到样本中以满足测试标准造成的测试误差, 在实验分析时应该舍弃^[21]. 第 2 个区域范围为 $76\text{--}210$ nm, 此时探针在调整, 检测结果不稳定. 第 3 个区域范围为 $210\text{--}560$ nm, 此时探针测试结果稳定, 且可以看出随着探针的深入, 涂层的杨氏模量从 4.2 GPa 下降到 2.8 GPa, 说明从表面到内部, PDMS 膜随测试深度的增加其硬度逐渐减小, 即经等离子体诱导交联处理后, 涤纶织物表面的 PDMS 膜具有上硬下软的渐变结构. 由此可以推测, 当外表面硬涂层被机械磨损破坏后, 内层的软质涂层裸露出来; 或者当局部破坏后, 其他部位存留的 PDMS 分子可以作为自愈剂补充到破损部位, 这是自修复功能得以实现的基础.

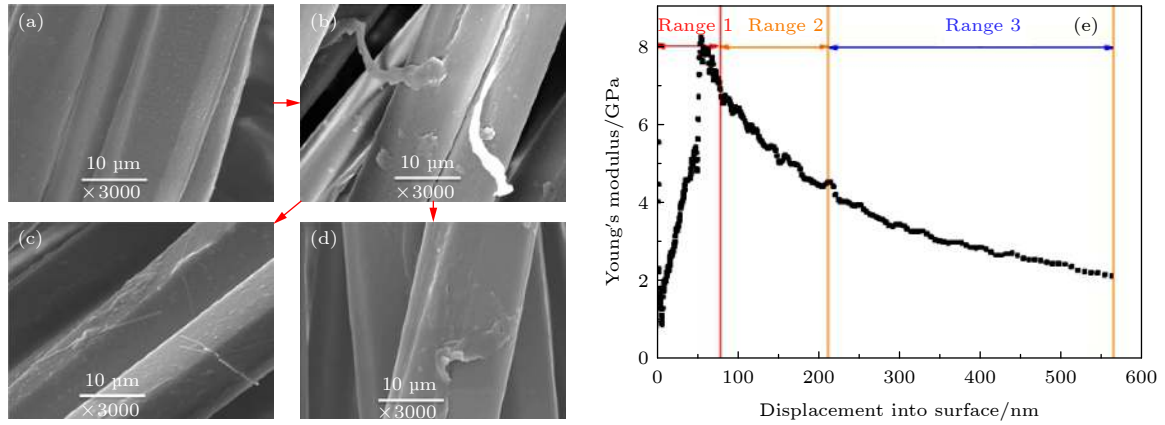


图4 PET-g-PDMS@ZnO 纤维自修复前后 SEM 图像, 其中图 (a)—(d) 分别对应 (a) PET-g-PDMS@ZnO 纤维原样, (b) 摩擦 400 次后, (c) 等离子体处理修复后, (d) 加热 (80 °C, 30 min) 修复后; (e) PDMS 膜的纳米压痕

Fig. 4. SEM images of PET-g-PDMS@ZnO fiber before and after self-healing: (a) PET-g-PDMS@ZnO fiber; (b) 400 rubs; (c) plasma treatment; (d) heating (80 °C, 30 min). (e) Nanoindentation of PDMS film on the surface of PET-g-PDMS fiber.

为确定自修复形成的化学变化因素, 利用 XPS 技术对等离子体法实现自修复前后的织物进行表面化学组分测试并分析, 结果如图 5 和表 1 所示. 由图 5(c) 可知, PET-g-PDMS@ZnO 织物经过 400 次摩擦循环后, XPS 窄谱图中出现了 O—C=O 键, 这是由于摩擦导致织物的涂层出现破损, 涤纶纤维裸露出来. 由图 5(d) 可知, 将被磨损破坏的涂层织物进行等离子体修复后, O—C=O 键消失, 有以下两方面的原因: 首先, XPS 测试的只是织物表

层, 当自修复完成后, PDMS 薄膜形成, 覆盖在涤纶大分子表面; 其次, 结合表 1 的数据, 在等离子体修复完成后, C=O 的含量由 10.29 下降为 7.51, 而 C—C 键从 84.04 上升为 92.49, O—C=O 键与其他化学键之间发生了转化, 形成了新的化学键. 因此, 等离子体法自修复的机理: 当 PDMS@ZnO 涂层外表面的硬涂层被机械磨损破坏后, 内表面的 PDMS 软涂层被裸露出来, 在等离子体高能粒子的轰击下, 涤纶纤维表面的大分子化学键被破

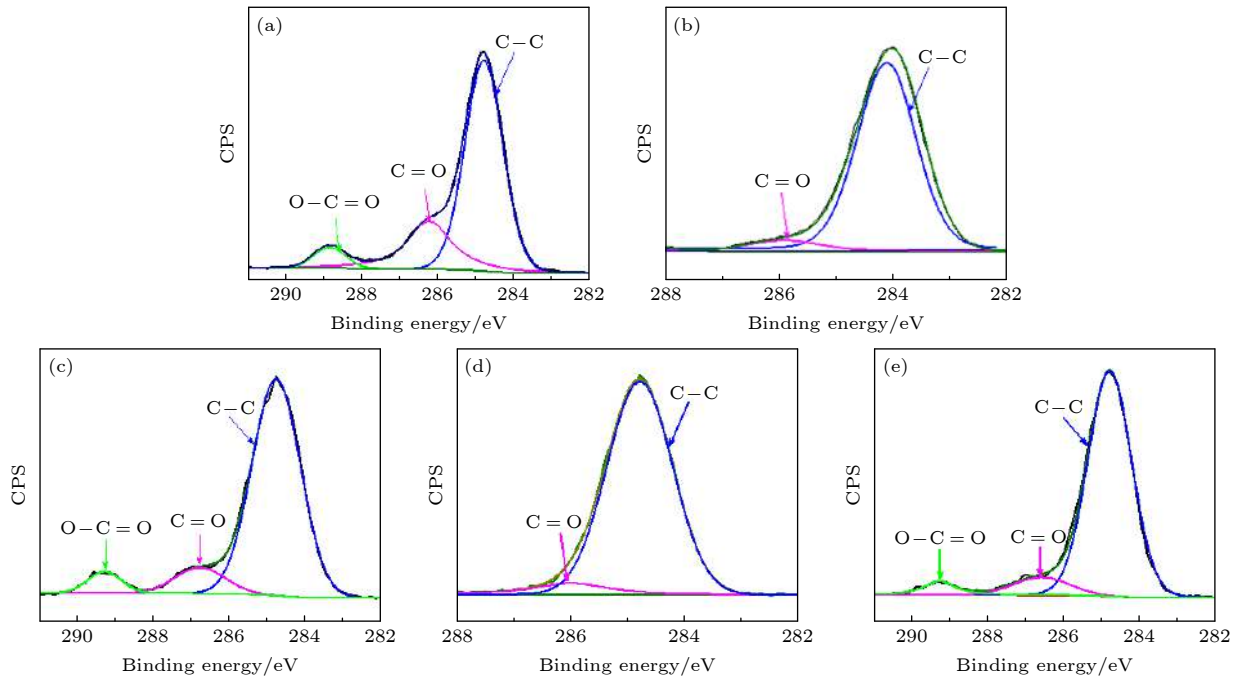


图5 自修复前后织物表面 C 1s 元素的 XPS 图像 (a) 原样; (b) PET-g-PDMS@ZnO 织物; (c) 摩擦 400 次; (d) 等离子体法修复; (e) 加热法修复

Fig. 5. XPS images of C 1s elements on the fabric surface before and after self-healing: (a) Fabric; (b) PET-g-PDMS@ZnO fabric; (c) rubbing 400 times; (d) plasma repairing; (e) heating repair.

表 1 不同样品表面元素含量
Table 1. Surface element content of different samples.

结合能/eV	化学键	原样	PET-g-PDMS@ZnO织物	摩擦400次	等离子体法修复	加热法修复
289.3	O—C=O	8.94	—	5.67	—	3.23
286.8	C=O	18.56	6.75	10.29	7.51	9.54
284.8	C—C	72.51	93.25	84.04	92.49	89.23

坏, 分子结构中的 O—C=O 键以及 C—C 键由于化学键能比较低被首先破坏且形成活性位点; 同时, PDMS 在等离子体的轰击下分解产生的 Si—O 键、C—Si 键以及 C—H 等化学键, 与上述涤纶纤维分子中的活性位点发生化学键合反应, 形成 C—C 烷基长链. C—C 烷基长链的形成, 增加了涂层的硬度, 从而使织物重新获得超疏水性以及抗机械破坏力, 实现涂层的自修复.

通过对比图 5(a)、图 5(c) 和图 5(e) 可知, 加热前后, 织物表面 C 1s 元素的官能团种类没有发生变化, 这表明加热修复过程没有发生化学反应. 由表 1 可知, 自修复前后 O—C=O 键的含量由 5.67 下降为 3.23, C=O 的含量基本不变, 而 C—C 键的含量从 84.04 上升为 89.23. C—C 键含量的增加说明在加热过程中, 烷基长链在获得外界能量后, 分子运动、迁移到表面, 当 PDMS@ZnO 涂层的局部外表面的硬涂层被机械磨损破坏后, 其他部位留存的 PDMS 分子迁移到该部位进行补充, 从而保证了涂层薄膜的完整性, 从而实现了自修复.

4 结 论

综上所述, 研究展示了一种简单、无氟的方法, 通过低温等离子体聚合交联, 制备基于 PDMS@ZnO 纳米颗粒复合涂层的超耐久、自愈合超疏水织物的方法. 探究了制备工艺、超疏水性、自修复性以及涂层的耐久性, 通过对界面黏弹性层进行可逆性调节, 以适应清洗/摩擦过程中的机械磨损和剪切力. 所制备的 PET-g-PDMS@ZnO 织物在经过 300 次水洗循环、1300 次摩擦循环后 WCA 仍然保持在 150°左右, 说明涂层具备优良的稳定性. 通过加热/等离子处理后显示出良好的自愈能力. 研究发现等离子体法与加热法实现自修复的机理不同, 等离子体处理下的自修复是由于发生了键合反应, 而在加热下实现的自修复是由于发生了长链烷基分子的迁移. 研究不仅证明了表面形貌和梯度模量的柔软

自适应性是实现其超耐久、超疏水织物的可能性, 而且还将为本文提出的方法扩展到其他材料创造超耐久多功能可穿戴设备提供了参考.

参考文献

- [1] Dimitrakellis P, Gogolides E 2018 *Adv. Colloid Interface Sci.* **254** 1
- [2] Tsougeni K, Vourdas N, Tserepi A, Gogolides E, Cardinaud C 2009 *Langmuir* **25** 11748
- [3] Wang B, Nian J Y, Tie L, Zhang Y B, Guo Z G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 146801 (in Chinese) [王奔, 念敬妍, 铁璐, 张来斌, 郭志光 2013 物理学报 **62** 146801]
- [4] Liu H, Huang J Y, Chen Z, Chen G Q, Zhang K Q, Al-Deyab S S, Lai Y K 2017 *Chem. Eng. J.* **330** 26
- [5] Zimmermann J, Reifler F A, Fortunato G, Gerhardt L C, Seeger S 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3662
- [6] Deng B, Cai R, Yu Y, Jiang H Q, Wang C L, Li J A, Li L F, Yu M, Li J Y, Xie L D, Huang Q, Fan C H 2010 *Adv. Mater.* **22** 5473
- [7] Xue C H, Li X, Jia S T, Guo X J, Li M 2016 *RSC Adv.* **6** 84887
- [8] Liu S, Zhou H, Wang H X, Yang W D, Shao H, Fu S D, Zhao Y, Liu D Q, Feng Z H, Lin T 2017 *Small* **13** 1701891
- [9] Kong L Z, Tu K K, Guan H, Wang X Q 2017 *Appl. Surf. Sci.* **407** 479
- [10] Fu S D, Zhou H, Wang H X, Ding J, Liu S, Zhao Y, Niu H T, Rutledge G C, Lin T 2018 *RSC Adv.* **8** 717
- [11] Abbas R, Khareby M A, Sadik W A, El Demerdash A G M 2015 *Cellulose* **22** 887
- [12] Zhao Q, Wu L, Huang H, Liu Y C 2016 *Mater. Des.* **92** 541
- [13] Oh J H, Ko T J, Moon M W, Park C H 2017 *RSC Adv.* **7** 25597
- [14] Su X J, Li H Q, Lai X J, Zhang L, Wang J, Liao X F, Zeng X R 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 28089
- [15] Li Y, Li L, Sun J Q 2010 *Angew. Chem.Int. Ed.* **49** 6129
- [16] Zhang H, Hou C P, Song L X, Ma Y, Ali Z, Gu J W, Zhang B L, Zhang H P, Zhang Q Y 2018 *Chem. Eng. J.* **334** 598
- [17] Xu L Y, Yang L L, Yang S, Xu Z, Lin G J, Shi J J, Zhang R Y, Yu J Y, Ge D T, Guo Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 6758
- [18] Lee J, Hwang S, Cho D H, Hong J, Shin J H, Byun D 2017 *Appl. Surf. Sci.* **394** 543
- [19] Jiang C, Liu W Q, Yang M P, Liu C H, He S, Xie Y K, Wang Z F 2019 *Appl. Surf. Sci.* **463** 34
- [20] Zhao N, Xie Q D, Weng L H, Wang S Q, Zhang X Y, Xu J 2005 *Macromolecules* **38** 8996
- [21] Qian Z Y, Risan J, Stadnick B, McKenna G B 2018 *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **56** 414

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Self-healing super-hydrophobically coated fiber prepared by plasma treatment*

Han Qian-Han¹⁾ Zhang Ya-Rong¹⁾ Lai Yu-Ling¹⁾ Xu Li-Yun¹⁾
Guo Ying^{1)2)†} Zhang Jing¹⁾²⁾ Yu Jian-Yong³⁾ Shi Jian-Jun¹⁾²⁾

1) (*Textiles Key Laboratory for Advanced Plasma Technology and Application, College of Science, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

2) (*Magnetic Confinement Fusion Research Center of Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

3) (*Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

(Received 29 March 2021; revised manuscript received 5 April 2021)

Abstract

The ultra-durable, self-healing superhydrophobic polyester fabric based on ZnO@PDMS nanoparticle composite coating (PET-g-PDMS@ZnO fiber) is prepared by low-temperature plasma polymerization. The influences of the preparation process on the superhydrophobicity, self-healing property, durability and stability of the coating are studied. The results show that the water contact angle on the surface of PET-g-PDMS@ZnO fabric can reach 162.7°, and the sliding angle is 7.5°. After 300 washing cycles and 1300 rubbing cycles, the superhydrophobic property is still maintained. Both plasma method and heating method are used to repair the worn coating, and it is found that the repair effect of plasma is obvious, while the heating repair is effective only in the case of small loads. Moreover, scanning electron microscope, nanoindentation and X-ray photoelectron spectroscopy measurement are used to explore the self-healing mechanism. This research provides the theoretical and technical support for the development and application of plasma technology in the preparation of superhydrophobic fabrics.

Keywords: plasma, polyester, superhydrophobic, durability, self-healing

PACS: 52.77.-j, 52.77.Bn

DOI: 10.7498/aps.70.20210585

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11875104, 11475043).

† Corresponding author. E-mail: guoying@dhru.edu.cn

电非对称双频容性耦合 CF_4/Ar 放电电极间距对放电模式和刻蚀剖面的影响

董婉 徐海文 戴忠玲 宋远红 王友年

Gap length effect on discharge mode and etching profiles in asymmetric dual frequency capacitive CF_4/Ar discharges

Dong Wan Xu Hai-Wen Dai Zhong-Ling Song Yuan-Hong Wang You-Nian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095213 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210546

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210546>

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

相位角对容性耦合电非对称放电特性的影响

Effect of phase angle on plasma characteristics in electrically asymmetric capacitive discharge

物理学报. 2018, 67(22): 225203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181400>

旋转滑动弧放电等离子体滑动放电模式的实验研究

Experimental study on gliding discharge mode of rotating gliding arc discharge plasma

物理学报. 2020, 69(19): 195203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200672>

放电参数对爆燃模式下同轴枪强流脉冲放电等离子体的影响

Influence of discharge parameters on pulsed discharge of coaxial gun in deflagration mode

物理学报. 2019, 68(10): 105203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190218>

非对称条形纳磁体的铁磁共振频率和自旋波模式

Ferromagnetic resonance frequency and spin wave mode of asymmetric strip nanomagnet

物理学报. 2020, 69(5): 057501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191622>

甚高频激发的容性耦合 $\text{Ar}+\text{O}_2$ 等离子体电负特性研究

Electronegativity of capacitively coupled $\text{Ar}+\text{O}_2$ plasma excited at very high frequency

物理学报. 2017, 66(18): 185202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.185202>

氩氦射频容性放电发射光谱分析

Emission spectral diagnosis of argon-helium plasma produced by radio frequency capacitive discharge

物理学报. 2018, 67(14): 145202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180274>

专题: 等离子体物理及其材料处理

电非对称双频容性耦合 CF_4/Ar 放电电极间距对放电模式和刻蚀剖面的影响*

董婉 徐海文 戴忠玲 宋远红† 王友年

(大连理工大学物理学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2021 年 3 月 22 日收到; 2021 年 4 月 24 日收到修改稿)

容性耦合等离子体技术广泛应用于半导体工业、生物医药、环境等领域, 是不可替代的核心处理技术. 基于电非对称双频源驱动的容性耦合等离子体因其可以实现离子能量和离子通量的相对独立调控而一直被寄予厚望. 本文采用一维流体耦合蒙特卡罗模型和刻蚀槽模型, 对基于电非对称效应的双频容性耦合 CF_4/Ar 混合气体放电进行了模拟研究. 研究表明, 随着电极间距的增大, 自偏压的绝对值和电负性均减小. 此外, 由于放电区域变大但边界损失保持不变, 会导致外部馈入功率显著增加和等离子体密度增大. 本文采用 CF_4/Ar 混合气体, 其中 Ar 含量很高, 气体电负性不是很高, 因此放电模式在不同的电极间距下都是 α 模式和双极扩散模式的共同作用. 在电极间距逐渐变大的过程中, 因为自偏压的变化导致离子能量分布中最大离子能量减小并且离子能量展宽变窄, 功率极板处离子通量的变化不明显, 中性基团通量的增大十分显著, 这些变化最终导致相同时间内的刻蚀速率和形貌发生改变. 所以, 在未来研究中, 不仅离子能量和通量的独立控制, 优化离子通量和中性基团通量的协同作用达到调节刻蚀速率、改善刻蚀形貌同样是重要研究内容.

关键词: 电非对称效应, 离子和中性基团的协同作用, 电极间距, 放电模式

PACS: 52.65.-y, 52.25.Jm, 52.77.Bn

DOI: 10.7498/aps.70.20210546

1 引言

等离子体刻蚀相比于传统的湿法刻蚀具有各向异性的特性使其已经成为芯片制造中不可缺少的关键步骤^[1,2], 可以实现对多晶硅 (Si)^[3]、氮化硅 (Si_3N_4)^[4]、氧化硅 (SiO_2)^[5] 和金属材料^[6,7] 的刻蚀. 随着芯片特征尺寸的缩小, 人们对等离子体刻蚀技术提出了更高的要求, 也开展了相应的深入研究. 例如: Huang 等^[8] 模拟研究了 $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ 容性放电中深宽比近 100:1 的介质刻蚀; 为实现准原子层刻蚀, Takayoshi 等^[9] 研究了等离子体和材料相互作用的自限制性, 以期获得接近理想的等离子体刻蚀速率和精细刻蚀.

在等离子体刻蚀中, 离子和中性基团的协同作用起着至关重要的作用^[10,11]. 如果只使用准直的离

子轰击去除目标材料, 效率会非常低^[12]. 例如在碳氟化合物气体放电中产生诸如 CF_2 之类的中性基团, 它们与 SiO_2 表面反应会生成钝化层, 从而降低 SiO_2 的去除阈值, 与离子轰击直接去除 SiO_2 相比, 刻蚀率更高^[13,14]. 然而, 在等离子体刻蚀中, 如果产生过多 CF_2 基团还可能彼此结合形成聚合物并积累在钝化层之上^[15,16], 离子首先要去除聚合物, 然后才能刻蚀钝化层, 实现去除目标材料的目的, 所以聚合物的堆积会影响刻蚀速率. 因此, 很多的研究工作^[17-24] 会关注该领域科学问题, 特别是关心其中离子和中性基团的协同作用. 针对碳氟气体刻蚀 Si 材料, Winters 等^[19] 在实验上不仅详细研究了离子在刻蚀中的作用, 还发现中性基团和表面材料 (Si) 的结合物有利于加快刻蚀速度, 并

* 国家自然科学基金 (批准号: 12020101005, 11975067) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: songyh@dlut.edu.cn

且强调 F 基团在其中的重要作用. 在 CHF_3/O_2 等离子体放电中研究还发现, 聚合物薄膜的存在会减少反应离子刻蚀硅基片的损伤^[21], 并且 O_2 含量的多少, 影响着薄膜厚度, 两者呈现反比关系. Capps 等^[22] 考虑了 CHF_3 等离子体中离子轰击对 CF_2 生成的贡献, 研究了 CF_2 自由基与表面相互作用以及 CF_2 表面生成机理. 此外, 在 CF_4 气体稳态和脉冲调制感应耦合等离子体放电实验中给出了空间分辨的 CF 和 CF_2 轴向密度分布, 进而研究了它们的生成和损失机理^[24]. 近年来, 离子和中性基团在原子层刻蚀 (ALE) 中的协同作用也受到关注^[25,26]. 在 ALE 中协同作用使用公式 $S_y = \frac{EPC - (\alpha + \beta)}{EPC}$ 来表示^[26], 其中 $EPC = 1$ 表示理想 ALE 一个周期刻蚀的原子层数; α, β 表示只在钝化、刻蚀阶段的放电条件下对材料进行刻蚀得出的平均一个 ALE 周期内的刻蚀速率. α 和 β 值越小说明自限制性越好, 公式得到的 S_y 值就越大, 也就说明离子和中性的协同作用越好.

尽管研究人员对离子和中性基团的协同作用进行了大量研究, 但在电非对称 (EAE) 波形作用下的研究很少. EAE 理论是 Heil 等^[27] 在 2008 年提出的, 他们采用一个基频电源和其偶数次谐波频率的电源共同驱动放电的方式, 通过调节电源之间的相位差, 有效调节驱动电极自偏压, 从而达到离子能量和通量独立控制的目的. 目前, 关于 EAE 的大多数研究都集中在离子能量和离子通量的解耦^[28,29], 改善等离子体均匀性^[30,31] 和加热模式的分析^[32,33] 这几个方面. 例如, Zhang 等^[31] 使用电非对称电压波形在 H_2 等离子体中通过调节相位角来优化等离子体均匀性, 这在一定程度上说明使用非对称电压波形可以改善电磁效应导致的等离子体不均匀. 由于 EAE 可能会在下一代刻蚀工艺中发挥至重要作用, 因此研究 EAE 作用下中性基团和离子的协同作用同样具有意义. 本文使用非对称双频电压波形通过调整电极间距来控制放电和电子加热过程, 研究离子和中性粒子的协同作用, 优化中性基团覆盖度及刻蚀速率.

2 模型介绍

本文的计算模型按照计算尺度分成两部分, 包括 cm 尺度的放电模块, nm 尺度刻蚀槽模块. 放电

模块主要是由一维流体以及电子和离子蒙特卡罗 (MC) 组成; 刻蚀槽模块主要由表面反应模块、离子跟踪模块、充电效应模块等组成. 下面将详细介绍各个模块及其作用.

2.1 放电模块

本文采用一维流体模型耦合泊松方程、电子和离子 MC 模型. 流体模型描述电子、离子及中性基团的输运过程, 包括连续性方程、动量平衡方程、能量方程. 电子的惯性项可以忽略, 使用迁移扩散近似来描述电子在电场和扩散作用下的通量变化情况. 而气压较低的情况下, 离子的惯性项通常不能忽略, 所以离子的输运通常使用全动量方程进行描述. 中性粒子的输运基于连续性方程和扩散方程进行描述. 等离子体中的电势、电场分布可以用泊松方程获得

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon_0}(n_+ - n_e - n_-), \quad (1)$$

其中 n_e 为电子密度, n_+ 为正离子密度, n_- 为负离子密度, Φ 为电势, ϵ_0 为真空介电常数, e 表示电荷.

离子作为冷流体来近似, 所以离子的温度为常数, 一般取和室温一致. 电子温度和电子能量使用电子 MC 模型^[34] 进行计算, 其中电子温度通常与电子无规热速度有关, 而电子能量是根据电子热速度和定向速度之和计算得到的. 在该模型中, 电子将在全计算区域中被追踪, 考虑了电子与中性基团之间的碰撞, 包括弹性碰撞、电离碰撞、激发碰撞、解离附着碰撞共 20 个反应, 碰撞截面可参阅文献^[35–37]. 电子在电场中被加速, 电子和中性基团发生碰撞之后, 电子的能量、速度及位置被更新, 通过统计可以给出电子能量分布函数, 并计算以下积分获得各种反应的速率系数

$$k_j(z, t) = \int_0^\infty f(\epsilon_e, z, t) \left(\frac{2\epsilon_e}{m_e} \right)^{1/2} \sigma_j(\epsilon_e) d\epsilon_e, \quad (2)$$

其中, 下角标 j , $f(\epsilon_e, z, t)$, $\sigma_j(\epsilon_e)$, ϵ_e , $(2\epsilon_e/m_e)^{1/2}$ 分别表示反应类型、电子能量分布函数、反应的碰撞截面、电子能量以及电子速度 (电子热速度和电子定向速度之和).

本工作模块之间的耦合描述如下: 通过流体模型计算电场分布并代入电子 MC 模型, 每个周期含时计算获得反应速率系数和电子温度, 据此在流

体模型中计算各种粒子输运过程. 整个模型将运行近 3 万个基频周期直到达到稳定. 在该模型中考虑了 9 种带电粒子、6 种中性基团, 涉及 50 多种气相反应, 考虑的带电粒子和中性粒子包括: 电子, Ar^+ , CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ , F^+ , C^+ , F^- , CF_3^- , Ar^* , CF_3 , CF_2 , CF , F , F_2 , 除了电子和中性基团的碰撞反应, 还考虑了 30 多种电子与离子、离子与离子、离子与中性基团之间的气相化学反应, 反应速率系数具体可参考文献 [38, 39].

离子 MC 模块的计算区域只在鞘层附近, 与电子 MC 模型类似, 我们在鞘层边界处撒代表某种离子的宏粒子, 跟踪离子在鞘层电场中的运动, 并在碰撞后更新速度和位置, 直到离子达到电极边界, 统计粒子的能量和角度分布函数. 整个过程中需要跟踪离子在鞘层电场中的运动, 并在碰撞后更新速度和位置. 离子与背景气体之间碰撞包括电荷交换碰撞和弹性碰撞. 由于容性耦合等离子体的解离率比较低, 因此可以忽略离子与除背景气体 (Ar 和 CF_4 气体) 以外的其他粒子之间的碰撞. 其中 Ar^+ 离子和背景气体 Ar 的电荷交换碰撞截面 σ_{cx} 和弹性碰撞截面 σ_{el} [2] 分别为

$$\sigma_{\text{cx}} = 57.2(1.0 - 0.0577\ln\varepsilon)^2, \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{el}} = 48.05(1.0 - 0.563\ln\varepsilon)^2, \quad (4)$$

其中 ε 表示离子能量. Ar^+ 离子和 CF_4 的碰撞以及其他离子和中性的碰撞截面将使用郎之万碰撞截面确定 [2].

射频容性耦合等离子体通常通过恒定电压源或者恒定电流源驱动放电. 在模拟计算中如果采用电压源, 电压波形一般作为电势的边界条件. 而对于功率源, 则需先假设一个给定电压幅值, 利用 $p = \frac{1}{T} \int_0^T V_{\text{Total}}(t) I(t) dt$ (其中 $V_{\text{Total}}(t)$ 是功率源极板施加的电压波形和自偏压之和, 而 $I(t)$ 是在极板位置处位移电流、传导电流之和, T 为一个基频周期) 计算实际沉积功率, 再调整电压反复迭代, 直到找到接近要求功率的电压幅值. 本文采用非对称双频电压源波形, $x=0$ 是功率电极, $x=d$ 是接地电极, 电势在功率电极和接地电极的边界条件分别是 $V(t)|_{x=0} = \phi_{\text{rf}} \cos(2\pi ft) + \phi_{\text{hf}} \cos(4\pi ft)$ 和 $V(t)|_{x=d} = 0$, 其中 ϕ_{rf} 和 ϕ_{hf} 分别表示基频、倍频电压, 功率极板对应的电压波形如图 1 所示. 电子密度在边界处遵循玻尔兹曼分布 $n_e = n_{e0}(-\Phi/T_e)$,

电子通量满足 $\Gamma_{e,x}|_{x=0,d} = \mp \frac{1}{4} n_e u_{\text{th},e} (1 - \Theta) - \gamma \Gamma_i|_{x=0,d}$, 其中 n_{e0} , T_e 表示该处的电子密度、电子温度, $\Theta = 0.25$ 为电子在电极上的反射系数, $u_{\text{th},e} = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$ 是电子热速度, γ 是二次电子发射系数. 二次电子发射系数与极板处离子能量相关, 根据文献 [35] 给出. 电子热传导项在边界被忽略, 只考虑对流项 $\Gamma_w|_{x=0,d} = \frac{5}{2} T_e \Gamma_e|_{x=0,d}$. 正、负离子密度以及通量的边界条件均考虑为第二类边界条件. 中性基团的边界条件设置成 $\Gamma_n = \frac{s_j}{2(2-s_j)} n_a u_{\text{th},n}$, 其中 n_a , s_j 和 $u_{\text{th},n}$ 是中性基团密度、黏滞系数和中性基团热速度.

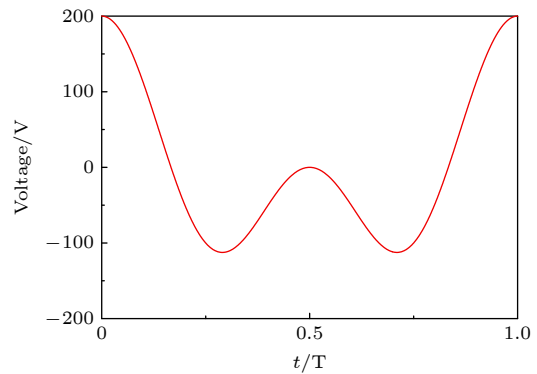


图 1 非对称双频电压波形图

Fig. 1. Asymmetrical dual-frequency voltage waveform used in this work.

利用流平衡条件 [32] 计算非对称放电在功率极板附近形成的自偏压值 V_{dc} , 即: 当 $Q_n/Q_p > 1$, $V_{\text{dc}} = V'_{\text{dc}} - \Delta V$; $Q_n/Q_p < 1$, $V_{\text{dc}} = V'_{\text{dc}} + \Delta V$, 其中 Q_p , Q_n , V'_{dc} 表示基频周期内到达功率极板的正、负电荷量以及上一个基频周期的自偏压值, ΔV 为一个小量一般取 0.01 V, 不断迭代直到 V_{dc} 的值基本稳定, 保证正、负电荷量基本相等, 进而最终实现流平衡.

2.2 刻蚀槽模块

在刻蚀槽模块中, 采用元胞模块, 耦合表面 MC 模块及粒子追踪模块来计算获取刻蚀剖面. 从放电模型获得的参数如离子通量、中性基团通量和离子能量角度分布 (IEAD), 被输入到刻蚀槽模型中. 离子和中性粒子被视为伪粒子. 通过 IEAD 中随机抽样获得离子的速度和角度, 中性基团的速度、角度根据麦克斯韦分布函数随机抽取得到. 跟

踪每个伪粒子所经历的各种碰撞过程,直到其到达某个元胞.此时,表面反应的是否发生取决于反应发生概率和阈值,由表面 MC 模型决定.如果该粒子满足条件,则此处的元胞属性将发生改变.每进行一步,边界的元胞属性都会有所更新.本模块包括的近 200 个表面反应均引用自文献 [40],其中包括化学刻蚀、物理刻蚀和钝化反应等等.此外,如果离子入射角度小于 60° ,则认为它不被反射.但是,其动能小于 30 eV 时,即使入射角较小,也会发生离子反射.

充电效应导致电力线偏转,会影响到离子和电子的运动.在刻蚀槽模型中,使用撒宏粒子的方法来计算充电效应,宏粒子带正电荷表示正离子,带负电荷表示电子,考虑到容性耦合等离子体的电子和正离子在一个周期内到达极板上的通量是一致的,所以设定电子和正离子的宏粒子个数一致.宏粒子在电场的作用下被跟踪,得到离子和电子在材料表面的分布,之后使用拉普拉斯方程计算电势的

分布.本文将元胞尺寸设置为 0.20 nm,每个元胞代表一个原子,刻蚀槽口设置为 50 个元胞,也就是槽口设置为 10 nm,最上面 50 个元胞是空的,向下依次为 50 个元胞 (10 nm) 的光刻胶,以及高度是 200 个元胞 (40 nm) 的刻蚀材料 SiO_2 .

3 结果与讨论

本文所使用的双频 EAE 驱动电压波形为 $V(t)|_{x=0} = \phi_{\text{lf}} \cos(2\pi ft) + \phi_{\text{hf}} \cos(4\pi ft)$, 其中基频频率 $f = 13.56$ MHz, 高低频电压都是 100 V, 放电气体是 $\text{CF}_4/\text{Ar} = 10/90$, 气压为 50 mTorr ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$), 电极间距分别选取 3, 4, 5 cm. 为了理解电极间距变化对等离子体的影响, 图 2 和图 3 分别给出了不同电极间距周期平均的主要离子包括 Ar^+ , CF_3^+ , CF_2^+ , CF_3^- , F^- 的密度分布及时空演化的电子密度分布图. 虽然 CF_4 气体只占 10%, 等离子体仍然表现出明显的电负性气体的放电特征, 即体区正负离子密度峰值远

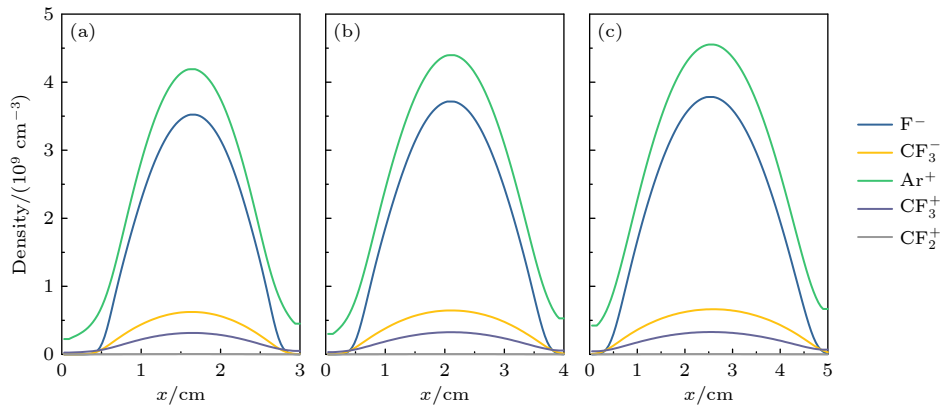


图 2 电极间距为 (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm 下主要离子 F^- , CF_3^- , Ar^+ , CF_3^+ , CF_2^+ 的周期平均密度

Fig. 2. Period averaged densities of F^- , CF_3^- , Ar^+ , CF_3^+ , and CF_2^+ for different gap distance of (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm.

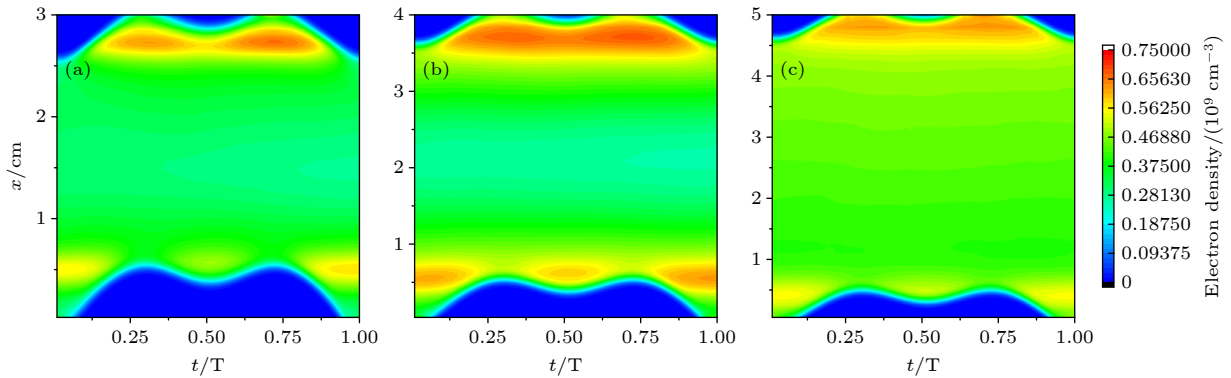


图 3 在不同电极间距 (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm 下时空演化的电子密度

Fig. 3. Spatio-temporal evolution of electron density for different gap distance of (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm.

高于电子密度. 受鞘层电场作用负离子被限制在体区, 电子密度在鞘层边界会有略高的峰值. 随着间距增大, 各种离子密度、电子密度在体区都有所增加, 但是各种离子密度从最高到最低的变化顺序没有改变, 依然是 Ar^+ , F^- , CF_3^- , CF_3^+ , CF_2^+ , 所以主要正负离子分别是 Ar^+ 和 F^- . 而且, 通过计算, 在电极间距为 3, 4, 5 cm 时, 馈入功率密度分别是 174.5, 199.3, 243.03 W/m². 随着有效放电区域增大, 带电粒子特别是电子在体区参与的与放电有关各种碰撞的概率更大, 在边界上被损失掉的概率变小, 等离子体的产生得到提高, 所以会导致电子密度、沉积功率的提高. 此外, 由于在电非对称电压波形的驱动下, 功率电极附近的电子密度和离子密度要低于接地电极的密度, 与非对称放电不同的加热模式和鞘层特性有关.

图 4 给出了时空平均的放电电负性 (黑色点线) 和自偏压 (蓝色点线) 随着电极间距的变化. 电负性 $\beta = (D_{\text{F}^-} + D_{\text{CF}_3^-})/D_{\text{e}^-}$, 其中, D_{F^-} , $D_{\text{CF}_3^-}$, D_{e^-} 分别表示 F^- , CF_3^- , 电子密度的基频周期和空间平均值, 自偏压计算方法如放电模块介绍. 可以看出随着电极间距的增加电负性及自偏压的绝对值都呈现减小的趋势. 这里我们是以电压源驱动容性放电, 当极板间距增大时, 根据图 2 和图 3, 等离子体密度增加, 等离子体中所沉积的功率随之增大, 电子会获得更多的能量参与电离, 电负性自然会有所下降. 根据解析模型的研究结果 [33], 自偏压满足方程 $\eta = -\frac{\tilde{\phi}_{\max} + \varepsilon\tilde{\phi}_{\min}}{1 + \varepsilon} + \frac{\phi_{\text{sp}}^{\text{f}} + \varepsilon\phi_{\text{sg}}^{\text{f}}}{1 + \varepsilon} + \frac{\phi_{\max}^{\text{b}} + \varepsilon\phi_{\min}^{\text{b}}}{1 + \varepsilon}$, 其中 $\tilde{\phi}_{\max}$, $\tilde{\phi}_{\min}$, $\phi_{\text{sp}}^{\text{f}}$, $\phi_{\text{sg}}^{\text{f}}$, $\phi_{\max}^{\text{b}}$, $\phi_{\min}^{\text{b}}$, ε 分别表示施加电压波形的最大值和最小值、功率极板和接地极板悬浮电势、体区电势的最大值和最小值及对称参数. 通常, 鞘层的悬浮电势基本可以忽略 [32], 所以可以不考虑公式中 $(\phi_{\text{sp}}^{\text{f}} + \varepsilon\phi_{\text{sg}}^{\text{f}})/(1 + \varepsilon)$ 对自偏压的贡献. 对称参数 ε 近似为 $(\bar{n}_{\text{sp}})/\bar{n}_{\text{sg}}$, 其中 $\bar{n}_{\text{sp}}$ 和 $\bar{n}_{\text{sg}}$ 分别为功率电极和接地电极上的平均有效电荷密度 [32], 计算得到 ε 在不同电极间距下分别为 0.763, 0.939, 1.05. 已知 $\tilde{\phi}_{\max} = 200$ V, $\tilde{\phi}_{\min} = -112.5$ V, 通过计算可以得到在不同电极间距下电压波形对自偏压的贡献分别是 -64.7, -48.66, -39.9 V, 而体区电势对自偏压的贡献大约在 ± 1 V, 所以可以看出解析计算得到的自偏压的绝对值也随着电极间距的增加而减小, 这我们的模拟结果基本一致. 在本工作参数范围内, 体区压降对自偏压的变化影响

不大, 但是可以看到随着极板间距增大, 体区有效放电区域增大, 功率极板处鞘层变薄明显, 接近接地极板鞘层厚度, 导致两侧鞘层的非线性效应相互抵消, 削弱了两端的非对称性, 会导致自偏压绝对值减小, 所以本质上还是沉积功率和电子密度提高引起的.

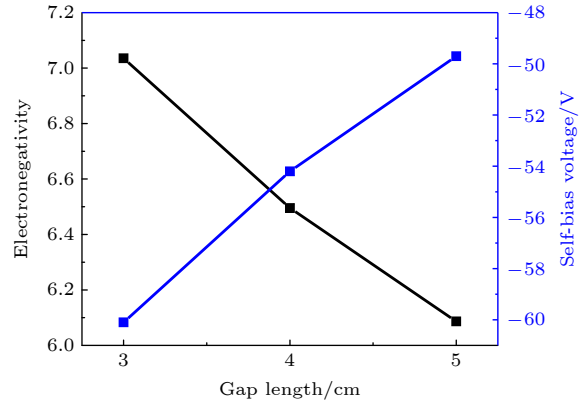


图 4 不同电极间距下的自偏压以及时空平均的电负性
Fig. 4. Self-bias voltage and time-space averaged electronegativity for different gap distance.

图 5 给出了时空演化的体区电场在不同电极间距下的变化情况. 受非对称电压波形影响, 除了在基频周期下随着鞘层扩张和回缩, 体区电场出现峰值, 在半个基频周期附近, 随着鞘层振荡也会出现局域的次峰值. 特别是在间距小的情况下, 电负性强、体区电子密度低、电导性差, 为维持放电导致体区电场增强, 这种现象就更加明显. 随着电极间距的增加, 体区电场逐渐变弱, 但是峰值仍然存在. 经过计算发现, 随着电极间距的增加体区压降变化不大, 分别为 0.619, 0.44, 0.369 V, 但是体区有效放电宽度增大, 分别约为 2.07, 2.96, 3.95 cm. 此外, 还可以看到, 当间距为 3 cm 时, 由于电负性较强, 不仅体区电场强, 在鞘层附近, 特别是接地电极处在 0.25 T 到 0.75 T 时间范围内出现较强的双极扩散场, 其峰值绝对值可达到 -11.5 V/cm 左右; 而当间距为 5 cm 时, 体区电场变弱的同时, 电场在功率极板附近的峰值相对比较容易观察到 (0.9 T), 大约 7.5 V/cm.

图 6 给出了在不同电极间距下时空演化的电子功率吸收 ($J_e \cdot E$) 的变化情况. 通常, 容性耦合放电主要有 α 模式和迁移扩散 (DA) 模式两种放电加热模式. 其中, 把鞘层振荡加热引起的放电模式称为 α 模式, 而把电子在体区受到漂移场加速和鞘

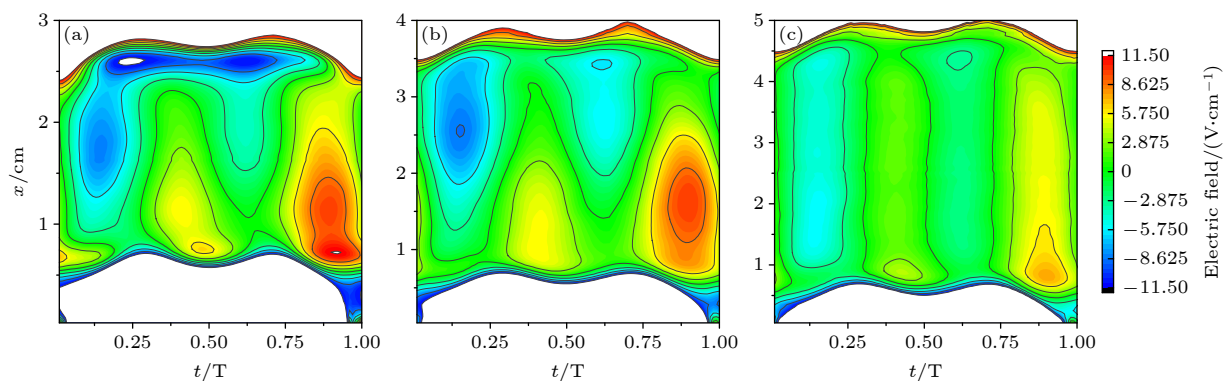


图 5 在不同电极间距下时空演化的电场 (a) 3 cm; (b) 4 cm; (c) 5 cm

Fig. 5. Spatio-temporal evolution of electric field for different gap distance of (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm.

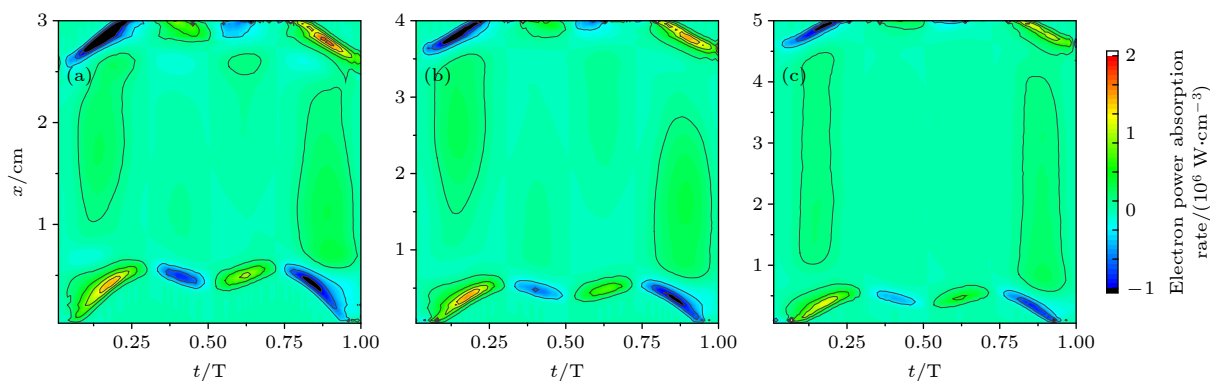


图 6 在不同电极间距下时空演化的电子功率吸收 (a) 3 cm; (b) 4 cm; (c) 5 cm

Fig. 6. Spatio-temporal evolution of electron power absorption rate for different gap distance of (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm.

层附近受到双极性电场加速的放电模式称为 DA 模式, 后者通常发生在电负性气体放电中 [41]. 从图 6 可以看出, 特别是间距在 3 cm 和 4 cm 时, 鞘层振荡加热、漂移场和双极电场加热都能明显观察到, 考虑到这里是 Ar 和 CF_4 混合放电, CF_4 只占 10%, 共同作用是合理的. 随着电极间距的增加, 体区电负性和电场都相对变弱, 导致了体区电子加热相应减小. 虽然放电空间大自偏压变低, 鞘层振荡仍然是主要的加热方式. 图 7 给出了在不同电极间距下电子能量分布函数 (EEDF) 基频周期平均空间演化情况. 从图 7 可以看出, 电极间距为 3 cm 时, 电子能量分布高能尾加强, 在体区和鞘层附近电子都可以获得相对较高能量, 与图 5、图 6 中电场、电子加热时空分布相符.

图 8 给出了在不同电极间距下 Ar 电离率的时空演化情况. 这里的电离率是指电子连续性方程中与电离有关的电离源项, 电离率与电子和 Ar 的密度以及 (2) 式相对应的速率系数有关. 我们知道, Ar 的电离阈值在 15.7 eV, 只有能量高于该阈值的电子才能参与 Ar 的电离过程, 图 8 反映了高能电

子的时空分布情况. 从图 8 可以看出, 放电模式始终是 α 和 DA 的混合模式. 对比来看, 在较小的放电间距时 (例如 3 cm 和 4 cm), 电离率在接地极板

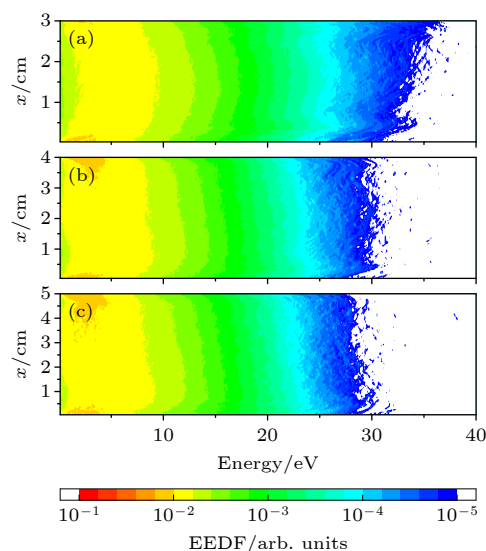


图 7 在不同电极间距下, 基频周期平均的电子能量分布函数 (EEDF) 的空间演化图 (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm

Fig. 7. Time averaged EEDF for different gap distance of (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm.

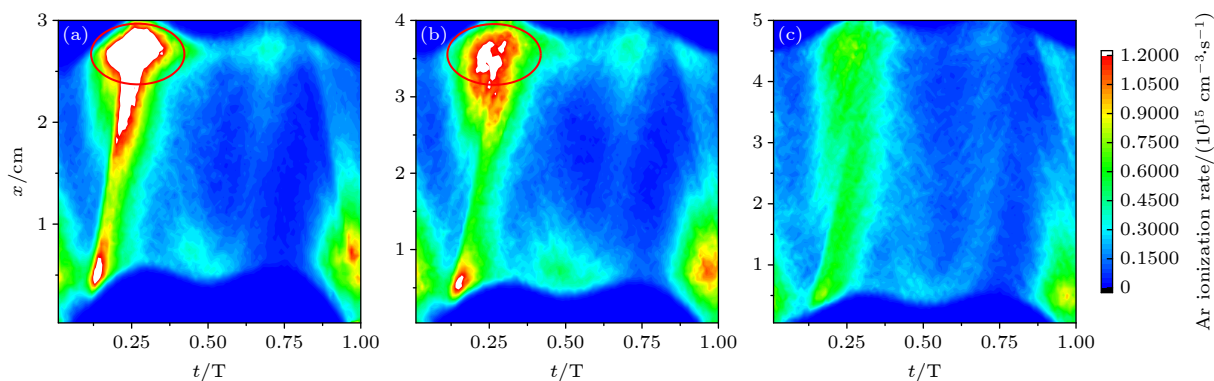


图 8 在不同电极间距下时空演化的电离率 ($\text{Ar}+\text{e}\rightarrow\text{Ar}^{++}2\text{e}$) (a) 3 cm; (b) 4 cm; (c) 5 cm

Fig. 8. Spatio-temporal evolution of ionization rate ($\text{Ar}+\text{e}\rightarrow\text{Ar}^{++}2\text{e}$) for different gap distance of (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm.

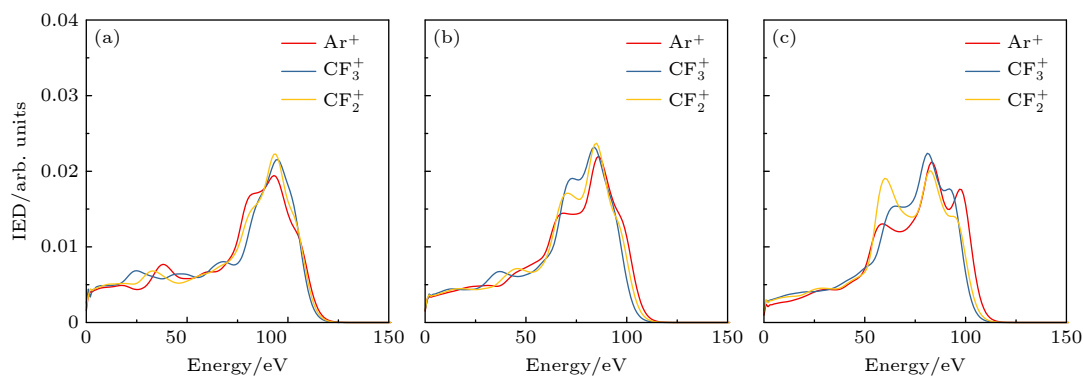


图 9 在电极间距为 (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm 下功率电极处的离子能量分布函数.

Fig. 9. Ion energy distribution (IED) at the powered electrode for different gap distance of (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm.

附近出现了最大值 (图中红色圆圈位置), 呈现了比较强的电离过程. 在基频周期起始时刻, 功率电极附近鞘层开始扩张, 此时自偏压、体区电场最强, 电子受鞘层作用获得能量, 并同时受体区较强电场作用加速打向接地电极. 电子到达接地极板附近时正遇鞘层塌缩, 而且双极扩散场很强, 此时该位置电子密度也比较高, 所以电离率很快达到峰值. 但随着电极间距的增加, 自偏压减小, 体区电场变弱, 这种电子被加速并在接地极板附近发生集中电离的现象逐渐消失, 在极板间距为 5 cm 时就基本没有观察到这种现象. 此外, 如图 8 所示, 另外一个电离率峰值发生在功率极板附近电场峰值所在位置, 这个次电离峰值在不同的极板间距条件下都能被观察到. 通过分析发现, 这个峰值是接地极板鞘层扩张、体区加速、功率极板鞘层塌缩、双极扩散场加热电子所引起的. 但是, 可以看到, 在放电区域小的时候, 由功率极板附近鞘层扩张电子加速打到接地极板鞘层附近的电离相对较强, 而放电间隙较大时, 电离源项的最大值发生在功率极板附近.

下面讨论与刻蚀相关的离子能量分布函数、离子和中性基团通量及刻蚀形貌. 图 9 给出了基频周期平均 Ar^+ , CF_3^+ , CF_2^+ 的离子能量分布函数在不同电极间距下的演化情况. 可以看出, 随着电极间距的增加, 离子能量的最大值会逐渐减小, 分别为 122, 116, 114 eV. 这和自偏压有关, 自偏压越大离子在鞘层电场作用下获得更多能量的概率就会越大, 相应的能量分布展宽也会变窄. 此外, 还发现在电极间距为 3 cm 时, 离子能量分布函数更趋向于单能; 而随着电极间距增大, 离子能量分布呈现两个甚至 3 个能量峰值, 这种现象产生的原因比较复杂, 受多个因素的影响, 比如鞘层压降、离子和中性基团的碰撞及离子渡越鞘层的时间, 值得之后的工作来进一步研究分析.

图 10 给出功率电极附近的离子通量和中性基团通量随着电极间距的变化图. 从图 10 可以看出, 随着极板间距的增大, 电离阈值较低 (10—20 eV 左右) 的离子, 例如 Ar^+ , CF_3^+ , CF_2^+ 的通量值有略微增加, 而电离阈值相对大 (20—35 eV 左右) 的一些离子 CF^+ , F^+ , C^+ 通量呈现一个减小的趋势. 从

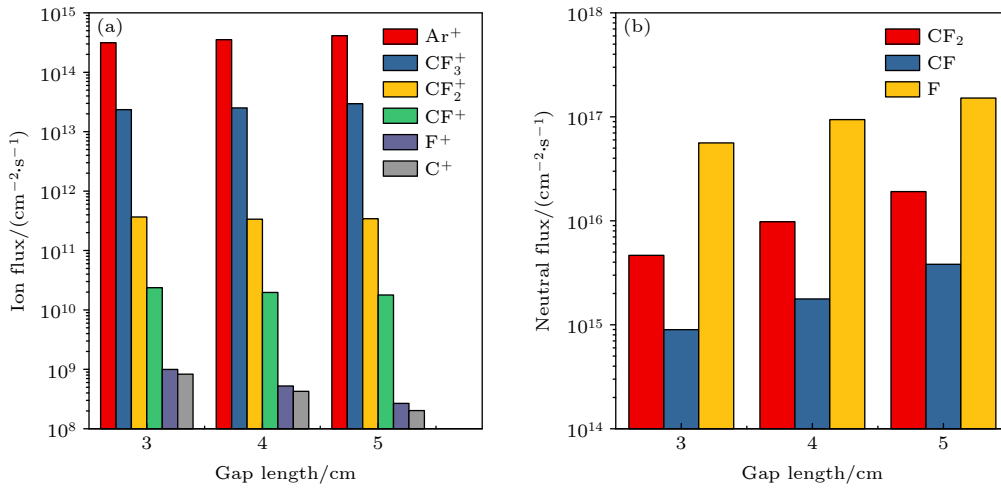


图 10 功率电极附近基频周期平均的 (a) 离子通量和 (b) 中性基团通量在不同电极间距下的变化情况
Fig. 10. (a) Ion flux and (b) neutral flux at the powered electrode for different gap distance.

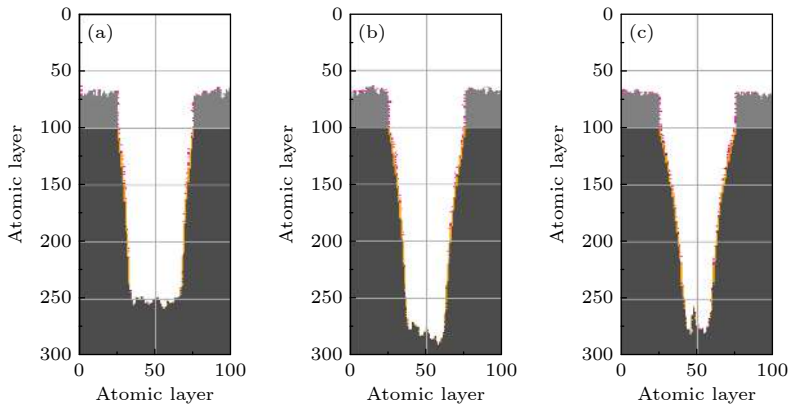


图 11 在电极间距为 (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm 下刻蚀形貌
Fig. 11. Etching profiles for different gap distance of (a) 3 cm, (b) 4 cm, (c) 5 cm.

图 7 可知, 电离阈值较高的离子通量减小的原因主要是高能电子在放电区域大的时候所占的比率减小导致的. 而随着电极间距的增加, 实际馈入功率和等离子体密度都会相应增大, 电子密度有所上升导致电离阈值较低的离子通量有所增加. 各种中性基团通量同样呈现一个增加的趋势, 如图 10(b) 所示. 中性基团的解离能量阈值和 Ar^+ , CF_3^+ , CF_2^+ 的电离相当, 阈值都在 10—20 eV 范围内, 所以随着电极间距的增加, 中性基团通量的增加和 Ar^+ , CF_3^+ , CF_2^+ 通量的增加的原因类似, 是电子密度增加引起的.

图 11 给出了在不同电极间距刻蚀时间均为 70 s 下的刻蚀形貌图, 其中白色位置是材料被移除的位置, 浅灰色表示光刻胶, 黑色表示 SiO_2 , 其他颜色表示钝化层、聚合物. 在相同的刻蚀时间下, 刻蚀的深度越深, 说明在该条件下的刻蚀速率越

快. 从图 11 可知, 随着电极间距的增加, 刻蚀速率先增加后减小. 我们知道中性基团通量明显增加, 比如 CF_2 和 CF , 一方面增加钝化层的覆盖度, 加速目标材料的刻蚀, 另一方面, 如果中性基团过多就会形成大量的聚合物附着在钝化层上面, 阻碍了离子对钝化层的刻蚀. 通常, 会利用变量 $A = (\Gamma_{\text{CF}_2} + \Gamma_{\text{CF}}) / (\Gamma_{\text{Ar}^+} + \Gamma_{\text{CF}_3^+} + \Gamma_{\text{CF}_2^+} + \Gamma_{\text{CF}^+} + \Gamma_{\text{F}^+} + \Gamma_{\text{C}^+})$, 即功率极板处中性基团通量和离子通量的比值来解释刻蚀槽形貌的变化情况, 这里只有 CF_2 和 CF 能参与生成聚合物. 随着电极间距的增加, A 值分别为 16.42, 30.68, 51.77, 这说明中性基团相比于离子的增加幅度更高, 这是因为中性基团的损失源项相比离子少所导致的. 从刻蚀形貌来看, 图 11(a) 和图 11(b), A 值从 16.42 增加到 30.68, 中性基团增加并与离子协同, 使得刻蚀速率增加. 但是如果 A 值继续增大到 51.77, 如图 11(c), 刻蚀

速率开始减慢, 聚合物在钝化层表面的覆盖削弱了离子对目标材料的刻蚀. 所以, 在电非对称波形下调节电极间距能够使离子和中性基团在一定程度上解耦, 有助于调节中性基团的覆盖度, 达到控制刻蚀速率及优化刻蚀形貌的目的.

4 结 论

本文基于一维流体耦合 MC 模型及二维刻蚀槽模型研究了电非对称双频容性耦合 CF_4/Ar 等离子体放电和相应的刻蚀过程. 模拟研究表明, 随着电极间距的增大, 放电的电负性和功率极板自偏压的绝对值会相应减小, 等离子体密度和实际馈入功率明显增加. 受非对称电压波形驱动, 除了在基频周期下随着鞘层扩张和回缩, 体区电场出现峰值, 在半个基频周期附近, 体区电场也会出现局部的次峰值, 而且随着间距变大, 体区电场变弱, 但是仍然能够观察到峰值. 本文研究的 CF_4/Ar 混合气体放电中, CF_4 只占 10%, 放电模式随着电极间距的变化始终是 DA 模式和 α 模式的共同作用. 随着电极间距的增加, 体区电场随着电负性减小相对变弱, DA 模式所能发挥的作用逐渐变得有限. 在放电区域相对小的时候, 能参与电离的高能电子主要聚集在鞘层附近, 而且接地极板鞘层附近的电离相对较强, 而放电间隙较大时, 高能电子能够电离的区域变大, 但电离源项的最大值发生在功率极板附近.

中性基团的增加能够提高材料表面钝化层覆盖度, 有利于刻蚀, 但是中性基团过多时, 就会在钝化层表面形成大量的聚合物, 反而不利于离子对目标材料的刻蚀. 在电非对称双频电压波形放电中, 通过改变电极间距, 可以使得离子通量和中性基团通量解耦. 表现在刻蚀形貌上, 就是随着电极间距的增加, 中性基团通量的提高速度明显高于离子通量, 导致刻蚀速率增加后逐渐趋于饱和, 刻蚀形貌也不够理想. 综上, 对于电非对称容性耦合等离子体的研究, 不应仅着眼于离子能量和通量的独立调控, 还应深入研究复杂工艺气体中离子通量和中性通量的协同作用对刻蚀速率和质量的影响, 这也是我们未来研究工作的重要内容.

参考文献

- [1] Makabe T, Petrović Z 2006 *Plasma Electronics: Applications in Microelectronic Device Fabrication* (London: Taylor and Francis) pp3–9
- [2] Lieberman M A, Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New York: Wiley) pp1–750
- [3] Agarwal A, Kushner M J 2009 *J. Vac. Sci. Technol. A* **27** 37
- [4] Sherpa S D, Ranjan A 2016 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 01A102
- [5] Sekine M 2002 *Appl. Surf. Sci.* **192** 270
- [6] Kanarik K J, Tan S, Gottscho R A 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 4814
- [7] Kanarik K J, Hudson E A, Gottscho R A, et al. 2015 *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** 020802
- [8] Huang S, Huard C, Shim S, Nam S K, Song I C, Lu S, Kushner M J 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 031304
- [9] Takayoshi T, Hiroki K, HoriMasaru Z M, Akiko K, Toshihisa N, Nobuyoshi K 2016 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 01A103
- [10] Booth J P, Cunge G, Chabert P, Sadeghi N 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3097
- [11] Williams K L, Martin I T, Fisher E R 2002 *J. Am. Soc. MASS Spectrom.* **13** 518
- [12] Flamm D L, Herb G K 1989 *WITHDRAWN: Plasma Etching Technology—An Overview* (Pittsburgh: Academic Press) pp1–89
- [13] Sankaran A, Kushner M J 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1260
- [14] Gasvoda R J, Van De Steeg A W, Bhowmick R, Hudson E A, Agarwal S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 31067
- [15] Stoffels W W, Stoffels E, Tachibana K 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 87
- [16] Cunge G, Booth J P 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3952
- [17] Zhang D, Kushner M J 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2661
- [18] Metzler D, Engelmann S, Bruce R L, Oehrlein G S, Joseph E A, Li C 2015 *J. Vac. Sci. Technol. A* **34** 01B101
- [19] Winters H F, J.W.Coburn 1992 *Surf. Sci. Rep.* **14** 161
- [20] Sasaki K, Furukawa H, Suzuki C, Kadota K 1999 *J. Appl. Phys.* **38** 954
- [21] Kimizuka M, Ozaki Y, Watanabe Y 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 66
- [22] Capps N E, Mackie N M, Fisher E R 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4736
- [23] Fendel P, Francis A, Czarnetzki U 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 1
- [24] Booth J P, Abada H, Chabert P, Graves D B 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 273
- [25] Kanarik K J, Tan S, Yang W, et al. 2017 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 05C302
- [26] Huard C M, Sriraman S, Kanarik K J, Zhang Y, Kushner M J, Paterson A 2017 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 031306
- [27] Heil B G, Czarnetzki U, Brinkmann R P, Mussenbrock T 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 165202
- [28] Zhang Y, Kushner M J, Sriraman S, Marakhtanov A, Holland J, Paterson A 2015 *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** 031302
- [29] Zhang Y, Zafar A, Coumou D J, Shannon S C, Kushner M J 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 233302
- [30] Zhang Y R, Hu Y T, Gao F, Song Y H, Wang Y N 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 55003
- [31] Zhang Y R, Hu Y T, Wang Y N 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 84003
- [32] Schulze J, Derzsi A, Donkó Z 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 045008
- [33] Brandt S, Berger B, Donkó Z, Derzsi A, Schüngel E, Koepke M, Schulze J 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 95021
- [34] Wang X F, Jia W Z, Song Y H, Zhang Y Y, Dai Z L, Wang Y N 2017 *Phys. Plasmas* **24** 113503
- [35] Phelps A V, Petrović Z L 1999 *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 06B101
- [36] Tinck S, Boullart W, Bogaerts A 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 095204
- [37] Brandt S, Berger B, Schüngel E, et al. 2016 *Plasma Sources*

- [38] Vasenkov A V, Li X, Oehrlein G S, Kushner M J 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 511
- [39] Zhao S X, Gao F, Wang Y N, Bogaerts A 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 025008
- [40] Huard C M, Sriraman S, Paterson A, Kushner M J 2018 *J. Vac. Sci. Technol. A* **36** 06B101
- [41] Schulze J, Derzi A, Dittmann K, Hemke T, Meichsner J, Donkó Z 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 275001

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Gap length effect on discharge mode and etching profiles in asymmetric dual frequency capacitive CF₄/Ar discharges*

Dong Wan Xu Hai-Wen Dai Zhong-Ling

Song Yuan-Hong[†] Wang You-Nian

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education,

School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 22 March 2021; revised manuscript received 24 April 2021)

Abstract

The capacitive CF₄/Ar discharges driven by a dual frequency source based on the electrical asymmetry effect (EAE) are studied by using a one-dimensional fluid coupled with Monte-Carlo (MC) model and a two-dimensional trench model. The effects, induced by varying the relative gap distance, on self-bias voltage, electronegativity, ion flux, neutral flux and other plasma characteristics are systematically discussed. In this asymmetric discharge, as the gap distance increases, the absolute value of the self-bias voltage and electronegativity decrease. Meanwhile, the plasma density and absorption power increase accordingly because the effective discharge area expands but the boundary loss is still limited. In addition, both α mode and drift-ambipolar (DA) mode can play their important roles in the discharges with different gap distances, though DA mode is weakened in large gap discharge. Owing to the fact that the self-bias is larger and electronegativity is stronger for the case of smaller gap distance, the sheath expansion electric field at the powered electrode and the bulk electric field heat the electrons, leading the ionization rate to greatly increase near the collapse of the sheath at the grounded electrode. Besides, at the larger gap distance, the maximum value of the ionization rate decreases due to the reduction of electrons with relatively high-energy, and the ionization rate near the grounded electrode is reduced evidently. Moreover, with the increase of the gap distance, the maximum ion energy decreases and the ion energy distribution width becomes smaller due to the reduction of the self-bias voltage. Meanwhile, the etching rate increases a lot since the neutral flux increases significantly near the powered electrode. However, as the gap distance increases to 5 cm, the etching rate stops increasing and the trench width at the bottom becomes narrow because the neutral flux increases greatly compared with ion flux, forming a thick layer of polymer. So, besides separately controlling the ion energy and flux, optimizing the synergistic effect of ion flux and neutral group flux to adjust the etching rate and improve the etching morphology is also an interesting topic in the asymmetric CF₄/Ar discharges.

Keywords: electrical asymmetry effect, the synergy of ions and neutrals, gap distance, discharge mode

PACS: 52.65.-y, 52.25.Jm, 52.77.Bn

DOI: 10.7498/aps.70.20210546

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12020101005, 11975067).

[†] Corresponding author. E-mail: songyh@dlut.edu.cn

螺旋波等离子体制备多种碳基薄膜原位诊断研究

季佩宇 黄天源 陈佳丽 诸葛兰剑 吴雪梅

In-situ diagnosis of Ar/CH₄ helicon wave plasma for synthesis of carbon nanomaterials

Ji Pei-Yu Huang Tian-Yuan Chen Jia-Li Zhuge Lan-Jian Wu Xue-Mei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 097201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201809

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201809>

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

螺旋波等离子体原型实验装置中天线的优化设计与功率沉积

Optimal design of helicon wave antenna and numerical investigation into power deposition on helicon physics prototype experiment

物理学报. 2019, 68(20): 205201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182107>

电子温度对螺旋波等离子体中电磁模式能量沉积特性的影响

Effects of electron temperature on energy deposition properties of electromagnetic modes propagating in helicon plasma

物理学报. 2020, 69(21): 215201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201018>

螺旋波等离子体中螺旋波与Trivelpiece-Gould波模式耦合及线性能量沉积特性参量分析

Parametric analysis of mode coupling and liner energy deposition properties of helicon and Trivelpiece-Gould waves in helicon plasma

物理学报. 2020, 69(11): 115201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200062>

中国聚变工程实验堆等离子体螺旋波阻尼系数的研究

Helicon wave damping coefficient of Chinese fusion engineering testing reactor plasma

物理学报. 2020, 69(14): 145201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200222>

低磁场下驻波对螺旋波等离子体均匀性的影响

Effect of standing wave on the uniformity of a low magnetic field helicon plasma

物理学报. 2017, 66(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.045201>

13.56 MHz/2 MHz柱状感性耦合等离子体参数的对比研究

Experimental investigation of plasma parameters in 13.56 MHz/2 MHz cylindrical inductively coupled plasma

物理学报. 2019, 68(10): 105202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190071>

专题: 等离子体物理及其材料处理

螺旋波等离子体制备多种碳基薄膜原位诊断研究*

季佩宇¹⁾²⁾ 黄天源⁴⁾ 陈佳丽¹⁾²⁾ 诸葛兰剑^{3)†} 吴雪梅^{1)2)‡}

1) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州纳米科技协同创新中心, 苏州 215006)

2) (苏州大学, 江苏省薄膜材料重点实验室, 苏州 215006)

3) (苏州大学分析测试中心, 苏州 215006)

4) (深圳大学物理与光电工程学院, 深圳 518060)

(2020 年 10 月 30 日收到; 2021 年 1 月 18 日收到修改稿)

利用自行研制的强磁场螺旋波等离子体化学气相沉积装置 (HWP-CVD), 通过改变等离子体放电参数, 实现多种碳基薄膜制备. 利用朗缪尔探针、发射光谱以及质谱对 Ar/CH₄ 等离子体放电进行原位诊断; 用扫描电子显微镜和拉曼光谱对碳基薄膜进行表征. 结果表明: 在给定参数下, 等离子体放电模式均为螺旋波放电模式; 在给定 CH₄ 流量下, 等离子体中电子能量分布均足以使甲烷分子离解, 并形成含碳活性自由基. 通过 CH₄ 流量调整, 实现了不同碳基薄膜的制备. 研究表明: 当等离子体中富含 CH 和 H 自由基时, 适合类金刚石薄膜生长; 当等离子体中富含 C₂ 自由基和少 H 时, 适合垂直石墨烯纳米片生长. 根据等离子体诊断和薄膜表征结果, 提出了 Ar 螺旋波等离子体作用下甲烷分子的裂解机理, 建立了碳基薄膜的生长模型; 验证了 Ar/CH₄-HWP 在碳基纳米薄膜制备中的可行性, 为 HWP-CVD 技术制备碳基纳米薄膜提供借鉴.

关键词: 发射光谱, 质谱, 碳基薄膜, 螺旋波等离子体**PACS:** 72.30.+q, 81.70.-q, 68.55.-a, 52.70.-m**DOI:** 10.7498/aps.70.20201809

1 引言

碳的同素异构体种类很多, 是化学周期表中唯一具有从零维到三维同素异形体的元素, 其原子存在 sp¹, sp² 和 sp³ 杂化成键方式^[1]. 碳纳米薄膜化学键的性质、尺寸和形状共同决定了其介观性能^[2]. 零维 (0-DCNs) 的碳纳米结构有富勒烯、纳米金刚石、类洋葱碳等; 一维 (1-DCNs) 的碳纳米结构包括碳纳米管和碳纳米纤维; 二维 (2-DCNs) 的碳纳米结构包括石墨烯、碳纳米墙 (也称为垂直石墨烯); 三维 (3-DCNs) 碳纳米薄膜包括纳米晶金刚石 (NCD)、类金刚石 (DLC)^[2,3]. 碳纳米薄膜因其

独特的物理、化学和机械特性在电化学器件、场发射器、新能源材料、传感器、多相催化、生物和医学等领域具有广泛的应用前景^[1-4]. 事实上, 同素异形体的电、热、机械和化学性质与它们的杂化状态和结构直接相关, 形成了同一种材料应用于不同领域的可能性. 到目前为止, 离子束^[5]、溅射^[6]、脉冲激光沉积^[7,8] 和等离子体增强化学气相沉积技术^[9] 在碳基相关薄膜制备中得到了广泛的应用. 相比于其他等离子体化学气相沉积法制备碳基薄膜, 螺旋波等离子体具有更高的电离率和更高的等离子体密度等特点. 自 1960 年以来, 已应用于等离子体处理材料、等离子体火箭推进、以及空间物理学研究等领域中^[10]. Yu 等^[11] 报道了利用螺旋波

* 国家自然科学基金 (批准号: 11975163)、江苏省高等教育优势学科建设 (PAPD) 和江苏省研究生培养创新工程 (批准号: KYCX20_2649) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ljzhuge@suda.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xmwu@suda.edu.cn

等离子体技术成功制备了纳米碳化硅和氮化硅薄膜. 在此之前, 本课题组已经报道利用螺旋波等离子体成功制备了 DLC、氮掺杂类金刚石 (N-DLC)、硅氧氮 (SiON) 薄膜、垂直石墨烯 (VGs) 以及非晶碳化硅 (α -SiC) 薄膜^[12–15].

等离子体化学气相沉积制备碳基薄膜受到等离子体中不同种类自由基浓度的影响, 活性物质和离子浓度的变化影响碳基薄膜的形态和结构特性. 利用发射光谱对等离子体中离子和亚稳态基团浓度进行分析. 结合质谱对 Ar/CH₄ 螺旋波等离子体气相反应进行研究, 诊断气相物质中存在的自由基阳离子和中性物质. 通过朗缪尔探针诊断等离子体中电子能量的分布以及电子密度的变化情况. 在维持基本放电参数 (射频功率、磁场强度、氩气流量、薄膜沉积时间) 不变, 只改变甲烷流量的情况下, 分析制备类金刚石和垂直石墨烯纳米片的螺旋波等离子体物质组分区别. 结合等离子体特性诊断和扫描电子显微镜表征提出 Ar/CH₄ 螺旋波等离子体在碳基纳米薄膜制备领域广泛应用的可行性, 系统地研究了薄膜形态与等离子体特性和气氛之间的关系. 为强磁场螺旋波等离子体化学气相沉积 (HWP-CVD) 技术制备碳基纳米薄膜提供借鉴.

2 实 验

通过调节甲烷流量利用强磁场螺旋波等离子体装置 (HMHX) 成功制备了类金刚石薄膜和垂直石墨烯纳米片. HMHX 装置分为源区和反应室, 如图 1 所示, 装置的详细参数可见参考文献 [16]. $m = +1$ 的右螺旋半波长水冷天线置于源区, 腔体

外设置水冷电磁铁提供稳态均匀磁场, 用以产生高密度螺旋波等离子体, 发射光谱 (AvaSpec-2048 FT-8-RM) 诊断位于反应区衬底边缘位置, 质谱能谱诊断仪 (EQP, electrostatic quadrupole plasma-hidden analytical 1000) 位于薄膜沉积位置采集等离子体信息. 前驱体 CH₄ 通过流量控制器进入反应室, 在氩气螺旋波等离子体 (波耦合) 的作用下发生解离、化合形成薄膜生长所需的活性物质, 碳基薄膜在无加热、无催化剂、无偏压的硅衬底上生长. 实验中, 氩气作为螺旋波的放电气体设置为 30 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 磁场强度设置为 1480 G (1 G = 10⁻⁴ T), 采用 13.56 MHz 的射频电源, 射频功率为 1500 W, CH₄ 流量分别为 25, 65, 85, 105, 125, 145 sccm, 实验过程中其他参数保持相同.

为了阐明形成不同类型碳基薄膜的生长条件, 对螺旋波放电产生等离子体中物质成分进行了诊断分析. 诊断方式包括朗缪尔探针 (Hidden ESPION RF/DC)、发射光谱 (OES)、质谱分析. 利用扫描电子显微镜和拉曼光谱对薄膜的表面形貌和结构进行表征. 分析了 Ar/CH₄ 螺旋波等离子体物质形成过程. 结合诊断和表征分析不同种类碳基薄膜形成的因素.

3 结果与讨论

发射光谱可以确定等离子体的物质组成. 图 2(a) 是纯氩、CH₄ 流量为 85 和 145 sccm 时螺旋波放电产生等离子体的发射光谱图, 图 2(b)–(d) 分别对应纯氩放电、CH₄ 流量为 85 和 145 sccm 时螺旋波

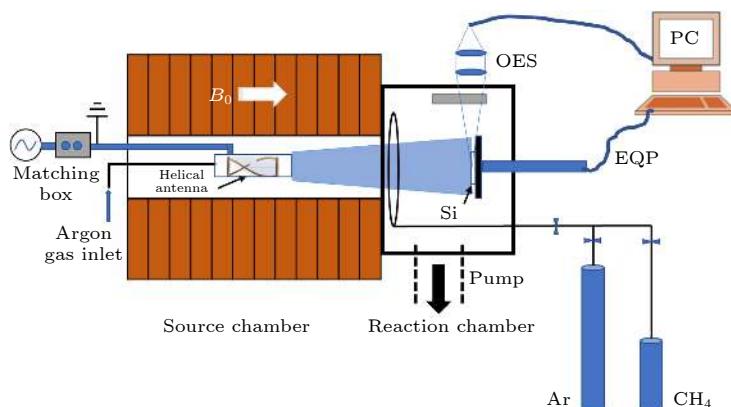


图 1 HMHX 系统原理图

Fig. 1. Schematic diagram of HMHX system.

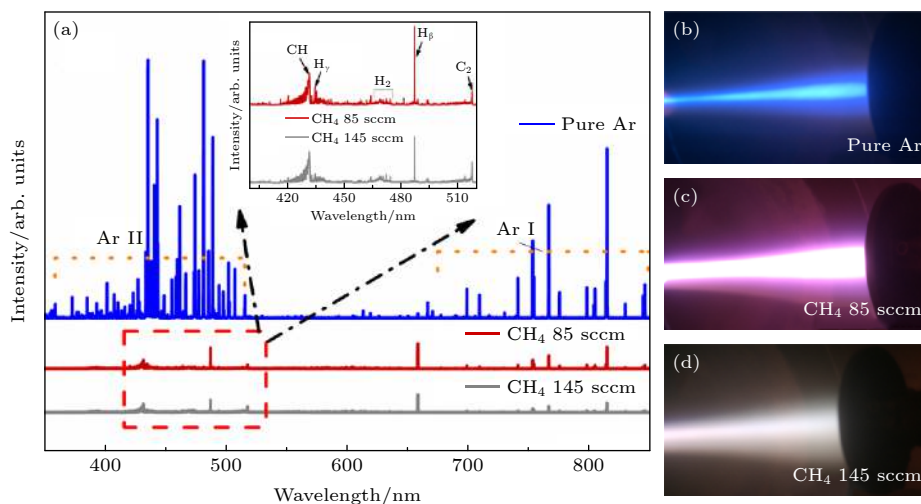


图2 (a) 纯氩、CH₄ 流量为 85 和 145 sccm 时的发射谱线图; (b)—(d) 对应纯氩气、CH₄ 流量为 85 和 145 sccm 时的放电照片
Fig. 2. (a) OES of pure argon, methane with the flow rate of 85 and 145 sccm; (b)–(d) discharge photos of pure argon, methane with the flow rate of 85 and 145 sccm.

放电图. 纯氩气放电时等离子体气氛中含有大量的 Ar I 和 Ar II 离子^[17]. 甲烷流量增加后等离子体气氛具有不同含量的活性基团. 发射谱线波长在 350–850 nm 范围内含有 CH 基团 (431.2 nm, $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), C₂ 基团 (516.5 nm, Swan $D^3\Pi_g \rightarrow A^3\Pi_u$), H Balmer (656.2 nm, H_α , $n=3 \rightarrow 2$; 486.1 nm, H_β , $n=4 \rightarrow 2$; 434.5 nm, H_γ , $n=5 \rightarrow 2$) 和激发态氩原子 Ar* (751, 764, 812 nm). 发射谱线强度的变化定性反映了粒子浓度变化情况^[18]. 因此根据发射光谱强度的变化分析了 CH₄ 流量变化对等离子体中活性基团浓度的影响. 图 3 是 CH, C₂, H Balmer, Ar* 发射谱线强度随着 CH₄ 流量增加的变化情况. 激发态的 H 和 Ar 数密度随 CH₄ 流量增加降低, 而激发态的 C₂ 数密度随 CH₄ 流量增加而增加, 激发态 CH 数密度在 CH₄ 流量为 105 sccm 时达到峰值, 随后降低. 可以发现在 CH₄ 流量小于 105 sccm 时等离子体中是富含 H 自由基和 CH 活性基团, CH₄ 流量大于 105 sccm 时等离子体中富含 C₂ 活性基团, 而 H 自由基减少. 根据文献报道, CH_x 是类金刚石薄膜形成的主要前驱体^[3], Cheng 和 Teii^[4] 提出垂直石墨烯纳米片 (VGs) 的生长主要基团是 C₂ 以及不饱和自由基. H 原子在 DLC 和 VGs 成膜过程中对非晶相的刻蚀起着重要作用. 氩离子在促进 CH₄ 解离以及对样品表面刻蚀起到一定的作用. 随着 CH₄ 浓度的增加, 等离子体的化学性质在衬底附近发生变化, 这将影响碳基薄膜的成核密度和质量^[19].

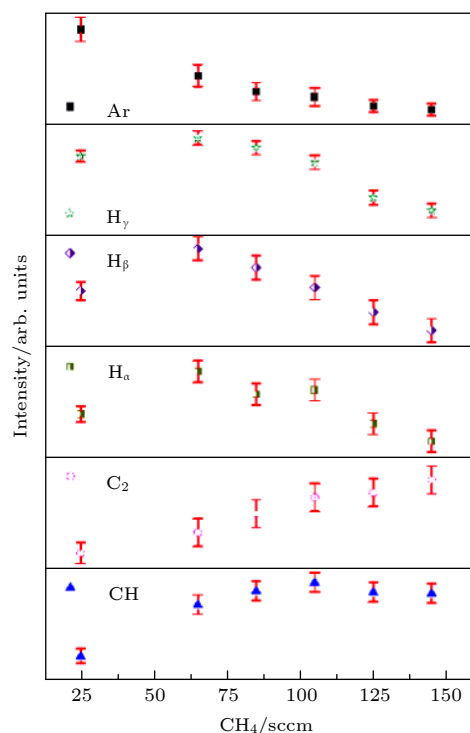


图3 CH, C₂, H Balmer 和 Ar* 的发射强度与 CH₄ 流量的关系
Fig. 3. Emission intensity of CH, C₂, H Balmer and Ar* as a function of methane flow rate.

在 Ar/CH₄ 螺旋波放电产生等离子体体系中对反应过程起主导作用的是电子与甲烷分子的碰撞、电子与气氛中中性粒子的碰撞^[20]. 因此, 等离子体电子能量分布决定了 CH₄ 分子的离解和电离程度. 利用朗缪尔探针研究了 Ar/CH₄ 混合气体放电的等离子体电子密度 (n_e) 和电子能量分布

(EEDF). 等离子体的电子密度和电子能量分布通过探针采集的伏安特性曲线分析得出^[21]:

$$n_e = \int_0^\infty f(\varepsilon_e) d\varepsilon_e, \quad f(V) = \frac{2m_e}{e^2 A_p} \left(\frac{2eV}{m_e} \right)^{1/2} \frac{d^2 I_p}{dV^2},$$

这里, A_p 是暴露在等离子体中探针的表面积; $V = \Phi_p - V_p$, Φ_p 是等离子体电势, V_p 是探针电压; e 是电子电荷量; m_e 电子质量; ε_e 是电子能量.

根据伏安特性曲线推导出 EEDF, 如图 4 所示, 插图为伏安特性曲线. 电子能量大小的分布表明, 电子通过碰撞能够解离甲烷分子、氩原子、氢原子、氢气分子 (电离能为: CH_4 , 17.1, 12.2, 19 eV; Ar, 13.5 eV; H, 12.75 eV; H_2 , 17 eV. 解离能为: C—H, 3.52—4.57 eV; H—H, 4.5 eV). 随着 CH_4 流量的增加, 电子能量分布区域增大, 峰值位置先向高能位置移动, 再向低能位置移动. 图 5 给出了等离子体密度随甲烷流量的增加呈线性下降. 这主要

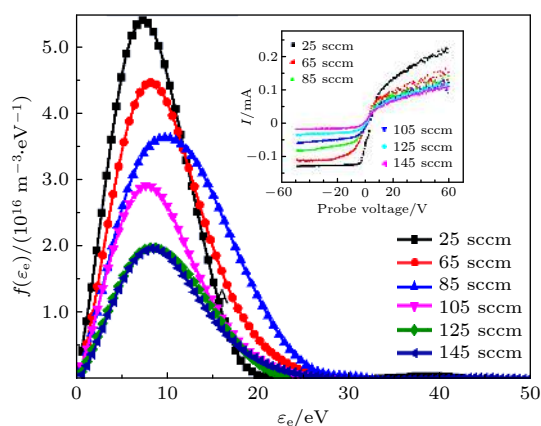


图 4 不同 CH_4 流量下的电子能量分布函数

Fig. 4. Electron energy distribution function at different methane flow rates.

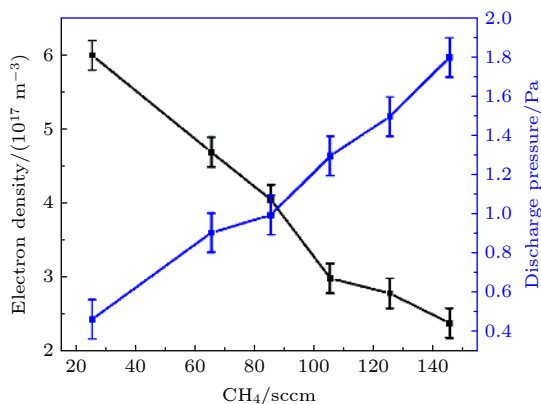


图 5 电子密度和放电气压随 CH_4 流量增加的变化情况

Fig. 5. Electron density and discharge pressure as a function of methane flow.

是因为甲烷流量的增加导致放电气压增加, 电子平均自由程变短, 碰撞频率增加, 电子在两次碰撞之间不能有效地吸收能量, 在输入功率相同的情况下, 不能直接与电离气体分子碰撞, 导致新的电子、离子减少. 探针诊断结果也显示平均电子能量降低. 因此等离子体密度随着气压的增加而降低.

一般而言, OES 可以提供物质激发态自由基的信息. 为了获得基态和激发态自由基的信息, 利用 EQP 分析仪对 Ar/ CH_4 螺旋波等离子体气相物质分别进行正离子 (+Ion) 和中性粒子 (RGA) 原位诊断研究. 在 +Ion 模式下发现气相物质中存在大量自由基阳离子; 在 RGA 模式下发现气相物质中存在大量的中性物质. Ar/ CH_4 放电气氛中 +Ion 谱图如图 6(a) 所示, 甲烷分子在氩气螺旋波等离子体中电离、解离成多种烃类离子, 薄膜沉积区域离子流的主要成分是 H^+ , H_2^+ , H_3^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , C_2^+ , C_2H^+ , C_2H_2^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , C_3^+ , C_3H^+ , C_3H_2^+ , Ar^+ , ArH^+ . 对应的质荷比 (m/e) 分别是 1, 2, 3, 13, 14, 15, 16, 24, 25, 26, 27, 28, 36, 37, 38, 40, 41. 不同甲烷流量下等离子体中相对离子强度的变化如图 6(b) 所示, 可以发现 Ar^+ 随着甲烷流量的增加呈现下降的趋势, 这主要是因为氩初级离子的电子碰撞电离阈值高于碳氢化合物的电离能^[22], 此外根据氩离子损失过程 $\text{Ar}^+ + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{Ar} + \text{CH}_3^+ + \text{H}$, $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H} + \text{ArH}^+$, $\text{Ar}^+ + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_4^+ + \text{Ar}$, $\text{Ar}^+ + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ ^[22,23], 可以判断随着甲烷含量增加, 氩离子促进了碳氢基团的形成, 随着甲烷流量的增加含碳离子呈现增长趋势. Ar/ CH_4 放电气氛中中性气相物质谱图如图 6(c) 所示, 测得的质谱以 Ar 原子, H_2 分子, CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 烃类物质为主. 图 6(d) 显示烃类物质浓度随甲烷含量的增加而增大, 大量含碳活性基团的存在能够反映 Ar/ CH_4 螺旋波等离子体中物质反应动力学过程. EQP 诊断表明成膜基团的反应动力学过程受 CH_4 流量的影响, 甲烷分子在亚稳态氩原子和电子的作用下形成 C_xH_y 基团, 经过连续的解离过程最终形成 C_2 , CH , H , C_xH_y ($x=1-3$; $y=1-4$) 活性基团. 基于 Ar/ CH_4 射频放电的反应模型^[24], 结合高密度氩螺旋波等离子体的特性, 推断 Ar/ CH_4 螺旋波等离子体化学气相沉积生长碳基薄膜动力学过程, 如图 7 所示.

1) 螺旋波激励氩等离子体产生: 射频功率通过右螺旋半波长天线激发产生主要由氩离子、自由电子

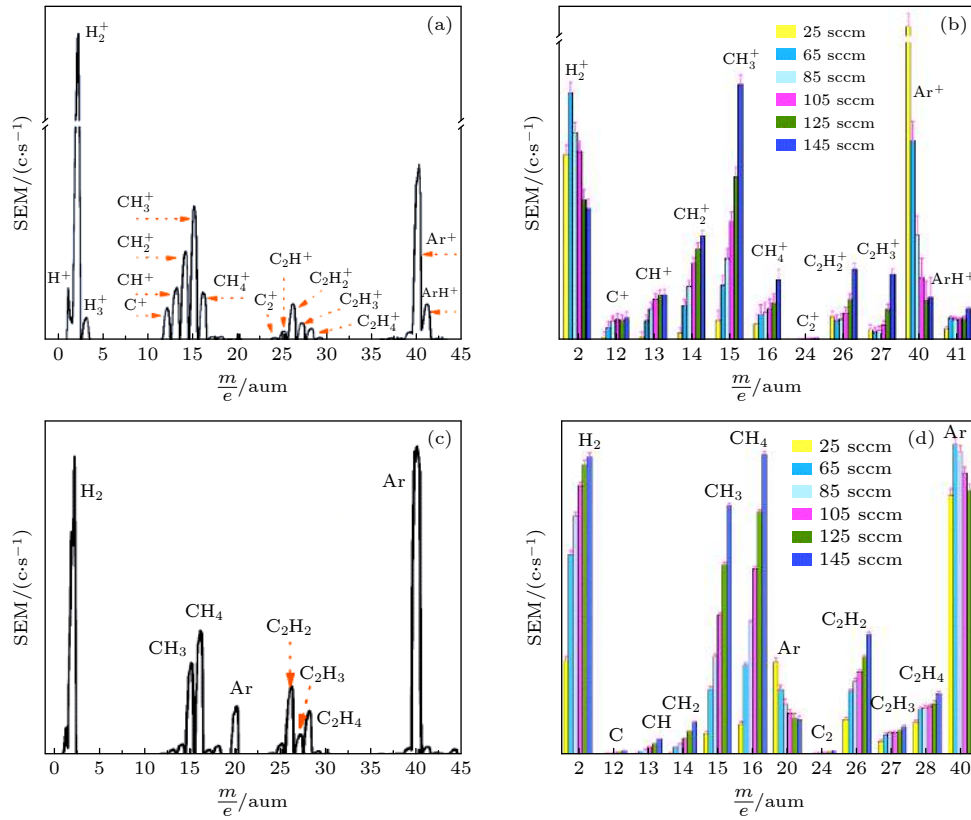


图 6 (a) +Ion 谱图 (CH_4 85 sccm); (b) 不同 CH_4 流量下等离子体中 +Ion 含量变化; (c) 中性粒子谱图 (CH_4 85 sccm); (d) 不同 CH_4 流量下等离子体中中性粒子含量变化. SEM, 二次电子倍增

Fig. 6. (a) +Ion mass spectrometry (CH_4 85 sccm); (b) +Ion content in plasma under different methane flow; (c) RGA mass spectrometry (CH_4 85 sccm); (d) RGA content in plasma under different methane flow. SEM, secondary electron multiplier.

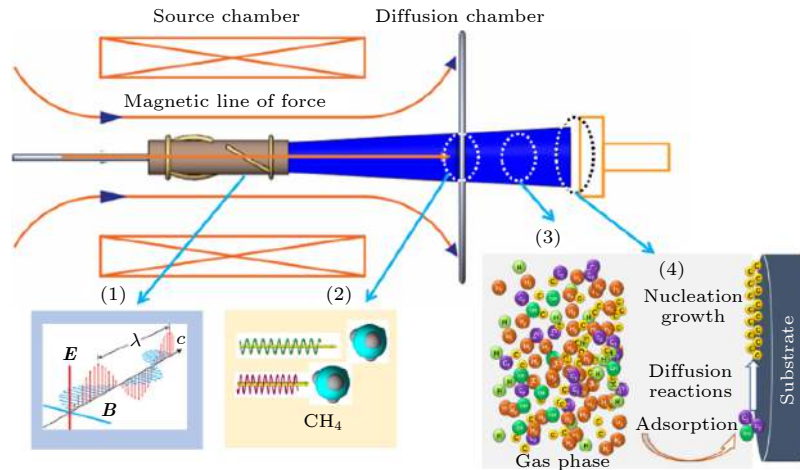


图 7 Ar/CH_4 螺旋波等离子体化学气相沉积制备碳基薄膜动力学过程

Fig. 7. Kinetic process of carbon-based thin films prepared by Ar/CH_4 HWP-CVD.

和激发态粒子组成的等离子体^[17,25], 是促进甲烷裂解的主要物质^[22]. 2) 甲烷分子解离和裂解: 激发态氩离子和自由电子沿磁力线运动至反应区与甲烷分子碰撞、电离、解离反应形成 C_xH_y ($x = 0-3$; $y = 0-4$). 3) 气相反应动力学过程: 经过裂解产生的物质发生复合、裂解、分离等物理化学反应, 涉

及的物质反应过程包括电子与原子和分子的碰撞、中性与中性粒子的碰撞、离子和中性粒子的碰撞反应. 表 1 列出了主要物质产生过程, 最终运输至衬底表面^[20,22,24,26]. 4) 薄膜生长过程: 成膜基团吸附到衬底表面, 在衬底上经过表面反应、扩散、成核、生长等复杂的物理化学反应过程.

表 1 Ar/CH₄ 螺旋波等离子体中物质反应过程
Table 1. Species reaction process in Ar/CH₄ HWP-CVD.

等离子体中 主要物质	产生过程	参考文献
Ar ^{+/•}	$\text{Ar} \xrightarrow{E \text{ and } H} \text{Ar}^* + e^-$	[22, 24]
	$\text{Ar}^* + e^- \Rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$	
	$\text{Ar} + e^- \Rightarrow \text{Ar}^* + e^-$	
H	$\text{Ar}^* + \text{H}_2 \Rightarrow \text{ArH}^* + \text{H}$	[20, 22, 24]
	$\text{CH}_4 + e \Rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e$	
	$\Rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2$	
	$\Rightarrow \text{CH} + \text{H} + \text{H}_2$	
	$\Rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	
CH	$\text{C} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH} + \text{CH}_3$	[26]
	$\text{CH}_2^* + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$	
C ₂	$\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$	[24]
	$\text{C} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}$	
	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2$	
	$\text{C}_2\text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H} + \text{M}$	
C ₂ H ₂	$\text{CH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	[24, 26]
	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	
	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$	
CH _n	$\text{Ar}^+ + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_n + (4-n)\text{H} + \text{Ar}$	[24]
	$e + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_n + (4-n)\text{H} + e$	

不同甲烷流量下制备的碳基薄膜在波长为 514 nm 可见光激发下的拉曼表征结果如图 8(a) 所示, 出现了碳薄膜典型的特征峰 D 峰和 G 峰. 与 sp² 键的石墨结构在平面内振动有关的 G 峰在 1588 cm⁻¹ 处出现. 在 1321 cm⁻¹ 处出现的 D 峰是由 $k \neq 0$ 的石墨声子对应的跃迁引起的, D 峰与样品的“无序”性相关[27,28]. 对应结晶度较高的薄膜则会出现 D 峰和 G 峰的二阶峰, 即 2D 峰和 D + G 峰, 分别位于 2673 和 2920 cm⁻¹ 处. SEM 表征结果如图 8(b) 和图 8(g) 所示, 在低流量 (25, 65 sccm) 时薄膜表面呈现菜花状的团簇形貌, Robertson[3] 称之为类金刚石. CH₄ 流量增加到 85 和 105 sccm 时, 薄膜表面呈现细小米粒结构, 当 CH₄ 流量进一步增加到 125 和 145 sccm 时, 可以明显地看出薄膜表面结构出现类似墙壁状的结构, Wu 等[29] 称之为垂直石墨烯. OES 诊断结果表明在甲烷流量小于 105 sccm 时, 等离子体气氛中 CH 充足、原子 H 充足, 更适合类金刚石薄膜生长, 这与 Liu 等[26] 研究结果相符, 他们认为在类金刚石膜生长反应中 CH_x ($x = 1-3$) 自由基的增加促进了 DLC 膜的生长. 由于非晶碳、sp² 和 sp³ 杂化碳

的腐蚀速率不同, 原子氢有利于从 sp² 到 sp³ 的 C=C 键的形成和稳定. 而在 CH₄ 流量大于等于 105 sccm 时, 等离子体气氛中 C₂ 充足、氢原子含量少, 更适合垂直石墨烯生长, 这与 Cheng 和 Teii[4] 以及 Wu 等[29] 的研究结果相符, Cheng 和 Teii[4] 的研究结果表明在弱氢条件下 C₂ 是 VGs 形成的优势物质, 而原子氢迁移到石墨烯层的生长表面或边缘, 去除纳米片边缘的非晶相[30,31], 通过蚀刻弱键碳原子和石墨碎片来防止额外石墨烯层的形成, 以增强碳前驱体在表面迁移到稳定的位点. 研究结果表明, 可以通过调节螺旋波等离子体的参数制备应用于不同场景的不同种类的碳基薄膜.

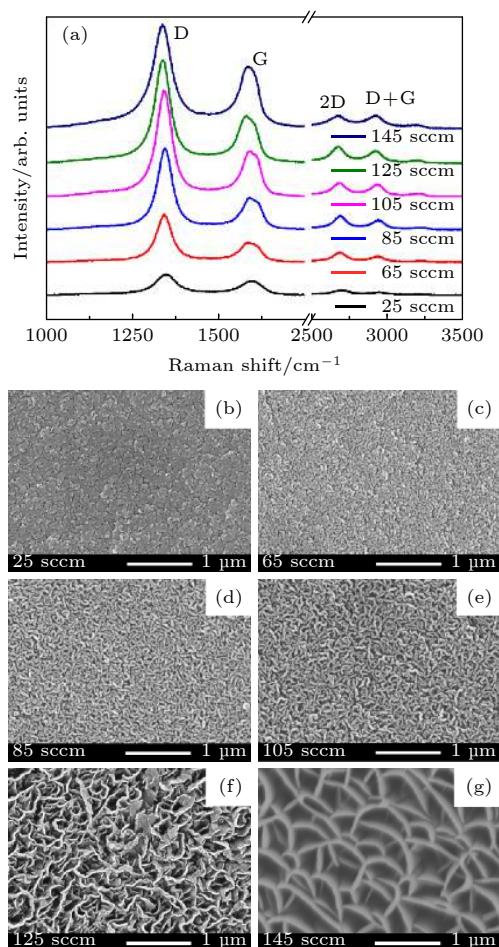


图 8 (a) 不同 CH₄ 流量下碳基薄膜拉曼光谱图; (b)—(g) 不同 CH₄ 流量情况下制备的碳基薄膜表面形貌图

Fig. 8. (a) Raman spectra of carbon-based thin films under different methane flow rates; (b)–(g) surface morphology of carbon nano-film under different methane flow.

4 结 论

利用螺旋波等离子体化学气相沉积成功实现了类金刚石和垂直石墨烯纳米片的制备. 发射光谱

和质谱诊断研究了 Ar/CH₄ 螺旋波等离子体物质组成, 分析了甲烷分子在氩气螺旋波等离子体条件下碰撞解离过程. 等离子体电子能量分布表明甲烷分子与众多活性粒子在氩气螺旋波等离子体作用下能够充分解离. 诊断结果表明在甲烷流量小于 105 sccm 时等离子体富含 CH 自由基和 H 原子, 甲烷含量大于等于 105 sccm 时等离子体中富含 C₂ 活性基团, 而 H 原子含量减少. 甲烷含量的增加提高了含碳自由基参与碰撞解离和化学反应的频率, 是活性基团 C_xH_y ($x = 1-3$; $y = 1-4$) 含量增加的主要原因. 扫描电子显微镜和拉曼结果表明在富含 CH 自由基的等离子体中易于类金刚石薄膜的生长, 在富含 C₂ 自由基的等离子体中易于垂直石墨烯纳米片的生长. 这一研究为螺旋波等离子体化学气相沉积技术用于制备碳基纳米功能薄膜提供了借鉴.

参考文献

- [1] Dennison J R, Mark H, Greg S 1996 *Spectroscopy* **11** 38
- [2] Roger N 2019 *Encyclopedia of Biomedical Engineering* (1st Ed.) (Amsterdam: Elsevier) p52
- [3] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng., R* **37** 129
- [4] Cheng C Y, Teii K 2012 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 1783
- [5] Aisenberg S, Chabot R 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 2953
- [6] Savvides N, Window 1985 *J. Vac. Sci. Technol., A* **3** 2386
- [7] Bleu Y, Bourquard F, Tite T, et al. 2018 *Frontiers in Chemistry* **6** 572
- [8] Entesar A G, Al-Jabarti G A, Reem M A 2020 *Mater. Res. Express* **7** 015002
- [9] Woehrl N, Ochedowski O, Gottlieb S, et al. 2014 *AIP Adv.* **4** 047128
- [10] Chen F F 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 014001
- [11] Yu W, Wang B Z, Sun Y T, et al. 2003 *J. Synth. Cryst.* **323** 272
- [12] Ji P Y, Chen J L, Huang T Y, et al. 2020 *Appl. Phys. A* **126** 247
- [13] Chen J L, Ji P Y, Jin C G, et al. 2019 *Plasma Sci. Technol.* **21** 025502
- [14] Ji P Y, Yu J, Huang T Y, et al. 2018 *Plasma Sci. Technol.* **20** 025505
- [15] Ji P Y, Chen J L, Huang T Y, et al. 2020 *Diamond Relat. Mater.* **108** 107958
- [16] Huang T Y, Ji P Y, Huang J J, et al. 2016 *Sci. China, Ser. G* **59** 645201
- [17] Saikat C T, McCarren D, Lee T, et al. 2015 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **43** 2754
- [18] Zhou H, Watanabe J, Miyake M, et al. 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 675
- [19] Ostrikov K K, Xu S 2007 *Plasma-Aided Nanofabrication: from Plasma Sources to Nanoassembly* (1st Ed.) (Berlin: Wiley-VCH) p182
- [20] Majumdar A, Behnke J F, Hippler R, et al. 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 9371
- [21] Elvis O L, Borges F B, Rossi A M, et al. 2017 *Vacuum* **146** 233
- [22] Zhou J, Martin I T, Ayers R, et al. 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **154** 714
- [23] Shui X Z, Ru G C 1989 *J. Non-Cryst. Solids* **112** 161
- [24] Riccardi C, Barni R, Fontanesi M, et al. 2000 *Czech. J. Phys.* **50** 389
- [25] Chen F F 1991 *Plasma Phys. Controlled Fusion* **33A** 339
- [26] Liu D P, Xu Y, Yang X F, Yu S J, Sun Q, Zhu A M, Ma T C 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1491
- [27] Ferrari A C, Robertson J 2004 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **362** 2477
- [28] Castiglioni C, Tommasini M 2007 *Opt. Pura Apl.* **40** 169
- [29] Wu Y H, Qiao P W, Chong T, et al. 2010 *Adv. Mater.* **14** 64
- [30] Goyette A N, Matsuda Y, Anderson L W, et al. 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 337
- [31] Shiomi T, Nagai H, Kato K, et al. 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 388

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

In-situ* diagnosis of Ar/CH₄ helicon wave plasma for synthesis of carbon nanomaterialsJi Pei-Yu¹⁾²⁾ Huang Tian-Yuan⁴⁾ Chen Jia-Li¹⁾²⁾Zhuge Lan-Jian^{3)†} Wu Xue-Mei^{1)2)‡}¹⁾ (*Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, School of Physics Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China*)²⁾ (*Key Laboratory of Thin Films of Jiangsu Province, Soochow University, Suzhou 215006, China*)³⁾ (*Analysis and Testing Center, Soochow University, Suzhou 215006, China*)⁴⁾ (*College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

(Received 30 October 2020; revised manuscript received 18 January 2021)

Abstract

A variety of carbon-based thin films are prepared by self-developed helicon wave plasma chemical vapor deposition (HMHX, HWP-CVD) through changing the parameters of plasma discharge. The Ar/CH₄ plasma discharge is diagnosed *in situ* by Langmuir probe, emission spectroscopy and mass spectrometry. The carbon thin films are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy (Raman). The results show that under the given parameters, the plasma discharge modes are all helicon wave discharge modes. Under a given CH₄ flow rate, the energy distribution in the plasma is enough to dissociate the methane molecules and form carbon free radicals. The preparation of different carbon-based films is realized by adjusting the CH₄ fluence. The research result shows that when the plasma is rich in CH and H radicals, it is suitable for growing diamond-like carbon films. When the plasma is rich in C₂ radicals and less H, it is favorable for growing vertical graphene nanosheets. According to the results of plasma diagnosis and material characterization, the decomposition mechanism of methane molecules under the action of Ar helicon wave plasma (HWP) is proposed, and the growth model of carbon-based materials is established, the feasibility of Ar/CH₄-HWP in the preparation of carbon-based nanomaterials is verified, which provides a reference for preparing the carbon-based materials by HWP-CVD technology.

Keywords: optical emission spectroscopy, mass spectroscopy, carbon nanomaterials, helicon wave plasma**PACS:** 72.30.+q, 81.70.-q, 68.55.-a, 52.70.-m**DOI:** 10.7498/aps.70.20201809

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11975163), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD), China, and the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province, China (Grant No. KYCX20_2649).

† Corresponding author. E-mail: ljzhuge@suda.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xmwu@suda.edu.cn