

等离子体科学技术应用专题系列介绍

第七讲 低温等离子体及其在材料表面改性中的应用

胡建芳 洪明苑

(中国科学院物理研究所)

一、低温等离子体概述

等离子体是一种电离的气态物质,称为物质第四态,宇宙中 99.9% 的物质都处于等离子体态。它由带电的电子、离子和中性粒子组成。粒子之间不断碰撞发生能量交换,同类粒子之间容易通过碰撞交换能量达到热力学平衡,因而有电子温度 T_e , 离子温度 T_i , 气体温度 T_g 。按照研究的不同目的,等离子体可以作不同的分类。根据温度分为高温等离子体和低温等离子体。当电子温度 10^5-10^8K 时,称为高温等离子体,属于热力学平衡或局部热力学平衡等离子体,如太阳上的等离子体和核聚变等离子体等。当电子温度为 $3\times 10^2-10^5\text{K}$ 时称为低温等离子体。低温等离子体按温度和热力学平衡程度可分为热等离子体和冷等离子体。热等离子体包括电弧、喷焰和燃烧所产生的等离子体。本文侧重介绍低温等离子体中冷等离子体,它属于非平衡等离子体。粒子能量的参数范围:

电子能量为 $0-20\text{eV}$;

离子能量为 $0-2\text{eV}$;

亚稳态粒子能量为 $0-20\text{eV}$;

光子能量为 $3-40\text{eV}$ 。

等离子体是电离态的气体,电离度用 α 来表示。

$$\alpha = n/(n + n_0),$$

其中 n 为带电粒子密度, n_0 为中性粒子密度。在材料表面改性中常用低气压辉光放电。其电离度 $\alpha \sim 10^{-4}$, 属于部分电离等离子体。

低温等离子体通常包含六种类型的粒子,如表 1 所示。

表 1 低温等离子体中的粒子类型

粒子类型	电性
电子	带电粒子
正离子(原子或分子) (a) 一次电离 (b) 多次电离 (c) 激发态离子	
负离子(原子或分子)	
基态的原子或分子	
激发态的原子或分子 (a) 单电子激发 (b) 双电子激发 (c) 振动能级激发 (d) 转动能级激发 (e) 亚稳态	中性粒子
光子	

实际对材料表面起作用的主要是电子,其次是离子、亚稳态粒子和光子等。这些活性粒子和材料表面相互作用的基本过程如图 1 所示。

等离子体与材料表面作用的过程相当复杂,它与许多因素有关。如等离子体状态和参数:平衡态或非平衡态,电子、离子的能量和密度;粒子类型:电子、离子、亚稳态粒子、光子和自由基等;材料的种类:金属、半导体和高分子材料等;以及材料的表面状态、化学组分、结构、清洁度和粗糙度等。从等离子体角度来看,等离子体的粒子撞击材料表面,将自身的能量传递给材料表面的原子或分子,并发生一系列的

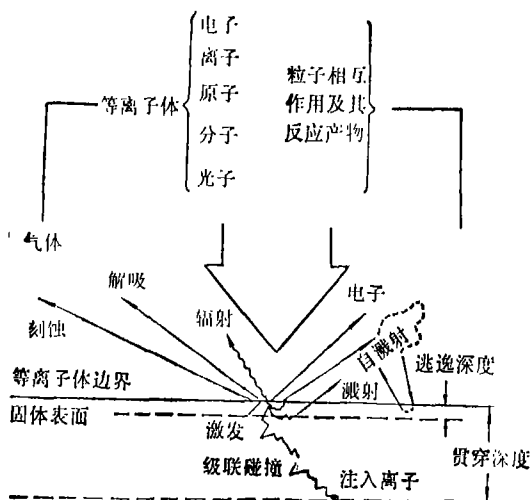


图1 等离子体与材料表面作用的过程

物理和化学过程,给等离子体带来杂质。从材料表面来看,等离子体在材料表面产生腐蚀、解吸、溅射、刻蚀、烧蚀和蒸发等过程使材料减重。有的粒子注入材料基体表层,引起级联碰撞、散射、激发、振荡、重排、异构、缺陷、损伤、晶化及非晶化等。

产生等离子体的方法很多,天然的有雷电、日冕和极光等。实验室可采用放电、燃烧和微波等方法。用于材料表面改性的低温等离子体主要由低气压辉光放电和高电压电晕放电产生。气压为 10^{-3} — 10^3 Torr。频率从直流、低频、高频、射频至微波。通常为了避开通讯广播的干扰,使用13.56MHz射频波段。电压由几十伏到几万伏。在实验室试验中,设备不太复杂,能耗也比较小,一般几十瓦到几千瓦即可满足要求。

利用低温等离子体进行材料表面改性研究属于多学科多种技术的综合性研究。它包括等离子体物理、等离子体化学、表面物理、表面化学、反应工程学、气体放电技术和真空技术等。

二、低温等离子体在材料表面改性中的应用

低温等离子体具有各种特殊的性能,可以

对许多材料如金属、半导体、高分子材料等进行表面改性,这种改性有如下特点:

1. 改性仅发生在表面层(几个埃到微米级),因而不影响基体固有性能。
2. 作用时间短(几秒到几十秒),效率高。
3. 不产生污染,不需要进行废液、废气的处理,因而节省能源、降低成本。
3. 工艺简单,操作方便。

材料表面的等离子体改性已广泛用于电子、机械、纺织、航天、航空工业,以及印刷、海水淡化、太阳能电池、生物医学等。图2表示等离子体与材料表面作用的应用概况

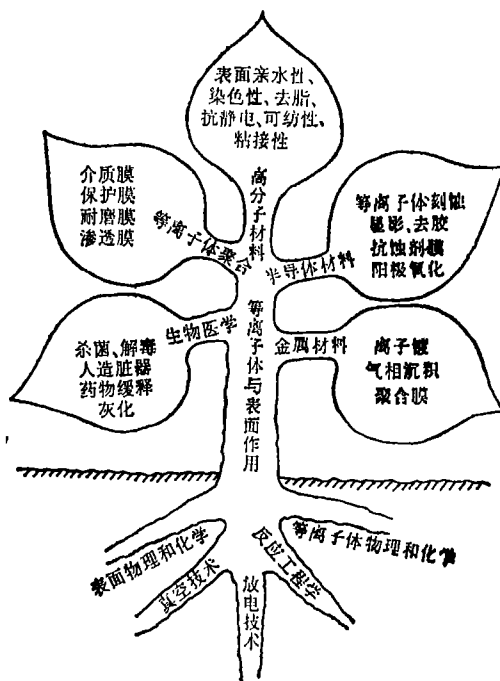


图2 等离子体与材料表面作用的应用

1. 低温等离子体表面改性在机械工业方面的应用

在金属基体上产生高硬度、耐磨、耐腐蚀薄层主要有两种方法,一是化学气相沉积(CVD),另一是物理气相沉积(PVD)。由于化学气相沉积反应温度高、刀具易退火和变形,所以进而又研究等离子体增强化学气相沉积(PACVD),使反应温度大大降低。物理气相沉积一般包括真空镀膜、溅射镀膜和离子镀。离子镀把辉光

放电等离子体技术与真空蒸发镀膜技术结合在一起,它兼有真空蒸镀和真空溅射的优点外,还具有膜层的附着力强、绕射性好,可镀材料广泛等优点。离子镀技术不仅可在金属零件上,也可以在塑料、陶瓷、玻璃和纸张等非金属材料上镀上单层或多层膜。利用不同的放电条件、不同的工艺参数、不同的镀层,可以获得表面强化的耐磨镀层、表面致密的耐蚀镀层、润滑镀层、以及各种颜色的装饰镀层等等。镀层主要有碳化物、氮化物和氧化物。如 TiN 、 TiC 和 Al_2O_3 等,层厚为微米级。镀层不影响刀具基体材料的强度和韧性,但能起到耐磨、耐热、抗氧化、抗粘附、减小摩擦力的作用,其经济效益是十分明显的。目前机械加工中所采用的刀具一半以上是高速钢制成的,在各种高速钢刀具上沉积 TiN 镀层,可以延长刀具寿命 5—10 倍。对于精密、形状复杂、价格昂贵的刀具来说,延长刀具寿命可大大降低加工工件的成本。对于大量廉价的刀具, TiN 镀层可以加大进刀量,提高切削速度,从而提高生产率。

2. 低温等离子体表面改性在半导件元件、集成电路及微电子学方面的应用

含有电子、离子及各种活性粒子的等离子体与半导体材料表面发生各种物理和化学反应,可生成新的气体并被挥发掉。如 O_2 等离子体和光刻胶反应生成挥发性低分子化合物被真空泵抽走,即等离子体去胶。利用 Ar 和 O_2 等离子体对抗蚀剂的曝光部分与未曝光部分腐蚀速度的不同,可获得抗蚀剂图形,达到等离子体干法显影。在 CF_4 等离子体中,可进行等离子体干法刻蚀,使图形加工精度达到微米级,从而使集成电路提高分辨率,提高集成度。在有机单体和其他气体混合物中放电,可在基片上形成高分子聚合膜。它可作为抗蚀剂膜。关于等离子体在集成电路工艺中的应用可参看图 3。

等离子体在半导体集成电路中应用与常规工艺过程比较起来,最突出的优点是,它是一种完全干法的技术,这种工艺过程简单,烘干和清洗工序均可省去,有些工序可在同一装置中实现;工艺操作自动化程度大大提高,便于使用微

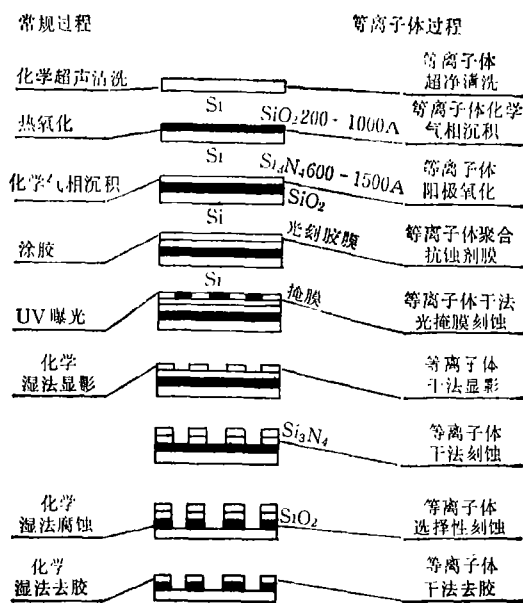


图 3 低温等离子体在集成电路中的应用

机控制,减少人为失误,提高成品率;微细图形加工的分辨率和保真度可进一步提高,使集成电路的集成度和可靠性提高。这种方法没有污染。

等离子体聚合膜具有良好的介电性能,常常在半导体工业中作为绝缘介质膜或者表面钝化保护膜。例如,等离子体聚合四氟乙烯和苯乙烯膜可用作微电子器件的电容元件。氟化烃的等离子体聚合具有良好的抗电击穿性能。

3. 低温等离子体在分子材料表面改性中的应用

等离子体与高分子材料表面作用机理随气体的性质不同而有差别。如 O_2 和 N_2 等反应性气体,在等离子体状态下可直接结合到高分子材料的大分子链上,从而改变了材料表面的化学组分。材料表面上的等离子体氧化反应与通常的热氧化反应不同,它在反应过程中生成大量的自由基,并借助自由基进行连锁反应,使材料表面引入大量的含氧基团,由于氧化分解,使表面产生刻蚀作用。 Ar 和 He 等非反应性气体等离子体对材料表面轰击时,包括高速电子和具有较高能量的亚稳态粒子在轰击过程中将自己的能量传递给材料表面,同样会产生大量

的自由基,在表面产生双键和交联的结构,形成一层薄薄的致密的交联层,通常称为 CASING。此交联层改变了材料表面的自由能,减少高分子材料内部低分子量物质的渗出。

低温等离子体表面改性,在纺织工业中有广泛的应用前景。对于高分子材料的纤维及其织物,有希望进行表面改性。

通过辉光或电晕放电可以使羊毛、兔毛、棉、麻等天然纤维改性。据最近报道,日本一家公司利用低温等离子体使棉织物脱脂,时间短,不用水,使这道工序的费用减少到原来费用的十分之一以下。等离子体处理,可提高羊毛和兔毛表面的摩擦系数,从而提高抱合力和可纺性,减少兔毛掉毛率,改善羊毛防缩性和染色性等。等离子体还可以促进羊绒净洗,促使麻纤维的聚合度降低,使卷曲弹性,剩余卷曲弹性及定伸长弹性增加。

合成纤维有着结实、挺拔和耐磨等优点,但是吸湿性差、易粘污,带静电和染色性差。等离子体处理可使合成纤维表面引进大量的含氧亲水基团,因而吸湿性显著提高,染色性和抗静电性也有所改善。美国表面活化公司(SAC)曾设计一种将聚脂纤维进行等离子体连续处理和

接枝的装置。被处理织物的幅宽 183cm, 处理速度 46M/min, 处理成本只为出售价的 1%。

低温等离子体表面改性在复合材料粘接工艺中有着重要的应用。由于复合材料具有重量轻、强度高等特性,用途十分广泛。材料表面的粘接强度与材料表面能的大小和浸润性有关,一些高分子材料如聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯等的表面能小,浸润性差,粘接困难。在低温等离子体作用下,材料的粘接强度明显提高,见表 2。

等离子体处理使粘接性能的改善与所充的气体、处理的时间和电源的功率等因素有关。粘接强度的提高可归结两个因素:一是由于交联和低分子量部分的清除而形成强的界面层;另一是由于极性基团和不饱和基团的引入使表面吸水性得到改善。

4. 等离子体聚合膜的应用

辉光放电条件下,有机分子的聚合有两种形态,一是等离子体态聚合(PSP),即通过等离子体活化分子的再结合和聚集的高分子化;另一种是等离子体诱导聚合(PIP),即等离子体诱发的连锁聚合。用等离子体聚合方法获得的高聚物薄膜具有许多优点,如坚实、均匀、致密、无针孔,结构上高度交联、无定形,与基体粘附力强,有良好的机械、电气、化学和光学特性,因而应用十分广泛。

反渗透膜可用于海水淡化。含有单体氮的反渗透膜,排盐率达 98%,通水量 6.4Gal/ft²·d。以硝酸纤维-醋酸纤维为基体的 C₂H₄/CO/H₂O 形成的膜,排盐率为 94%,通水量 32 Gal/ft²·d 而且具有耐氯腐蚀性能。

沉积在可渗透性基体上的超薄选择性膜,可以有效地区分不同大小的分子,用于气体选择性过滤,有效地进行气体分离。

等离子体聚合膜在光学上也有重要的应用。如等离子体聚合六甲基乙硅氧烷,可作为激光导光膜。这种膜是无定形的,相对于光波波长是平滑的,不含能散射光的杂质,使导光散射降到极小,而且不会产生折射指数突变的区域。有机氟或有机硅单体的等离子体聚合,在

(下转第 98 页)

表 2 低温等离子体处理高分子材料使粘接强度提高

材 料	处理条件	粘接强度 (kg/cm ²)
高密度聚乙烯 (HDPE)	未处理	22±3
	O ₂ 等离子体 30min	171±4
	O ₂ 等离子体 30s	139±6
	He 等离子体 30min	219±5
	He 等离子体 30s	65±11
	N ₂ 等离子体 60min	245±5
低密度聚乙烯 (LDPE)	未处理	26±4
	O ₂ 等离子体 1min	101±3
	He 等离子体 1min	97±1
	N ₂ 等离子体 60min	98±4
聚丙烯 (PP)	未处理	26
	O ₂ 等离子体 30s	131±1
	O ₂ 等离子体 30min	216±13
	He 等离子体 30s	32±4
	He 等离子体 30min	14
	N ₂ 等离子体 30min	44±11

- (1974), 1274.
- [5] 许步云, 红外研究, 1(1982), 71.
 - [6] 李忠奇, 光学学报, 3(1983), 253.
 - [7] J. T. Cox and G. Hass, *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York, (1964), 275.
 - [8] 池田英生, 特许公报, (1978), 昭 53-10861.
 - [9] L. Holland and S. M. Ojha, *Thin Solid Films*, 38 (1976), L17.
 - [10] T. J. Morovec, *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*, Vol. 325 (Opti-

- cal Thin Films), Ed. R. I. Seddon, Los Angeles, California, (1982), 117.
- [11] 郑海涛, 毛利敏男, 难波义捷, 真空, 26(1983), 26.
- [12] A. Bahener et al., *Optical Engineering*, 23(1984), 153.
- [13] A. V. Balakov and E. A. Konshina, *Sov. J. Opt. Technol.*, 49(1984), 591.
- [14] 左名光, 红外技术, 3(1985), 35.
- [15] K. Enke, *Appl. Opt.*, 24(1985), 508.
- [16] 李忠奇, 红外技术, 3(1985), 41.

(上接第 92 页)

透镜表面沉积 $10\mu\text{m}$ 保护层, 可防止透镜表面刻痕。红外光谱中常用的 NaCl, KCl 和 CsI 棱镜或窗片, 容易潮解, 若用氟类单体等离子体聚合膜覆盖, 可以防潮, 并且不影响光学性能。

等离子体聚合膜在生物医学方面的应用是很有前途的。聚氯乙烯 (PVC) 是良好的医用材料, 常用于制作输血管, 血液分析及贮血袋以及人造血管等, 但管内壁容易凝血, 经过等离子体表面活化和接枝聚合后, 可显著提高抗凝血性。等离子体聚合膜还可降低人造脏器中对人体有害的增塑剂 (DOP) 的渗出。已有试验表明, 在医用材料上沉积乙烯、四氟乙烯等单体的等离子体聚合膜, 可改善血液相容性及机体相容性。在隐形眼镜上沉积 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 混合等离子体聚合膜, 可显著改善亲水性及与人的亲和性。选择性渗透膜在释放速率可以控制的系统中作扩散筛, 用作药物的缓释膜。

此外, 硅烷辉光放电等离子体聚合非晶态硅/氢“合金”膜可以作太阳能电池, 具有优良的光学和电学特性。甲烷的等离子体聚合可制备人造金刚石, 其硬度与天然金刚石相同。

七十年代以来, 低温等离子体越来越引起人们的注意。在我国, 离子镀设备的研制, 装饰镀工作和工具镀工作已在不少单位中开展。等离子体刻蚀设备自己开始研制, 同时引进国外技术。微米级条纹加工也已开始试验。山羊毛等离子体净洗, 兔毛等离子体改性, 苧麻脱胶, 化纤表面等离子体接枝, 塑料表面改性, 以及等离子体聚合膜研制等已经进行了许多工作, 污水等离子体处理以及用于提高催化剂活性的等离子体处理也在试验中。

参 考 文 献

- [1] H. V. Boenig, *Plasma Science and Technology*, Carl Hanser Verlag, München Wien, (1982), 260.
- [2] J. R. Hollahan and A. T. Bell, *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, John Wiley, New York, (1974), 113.
- [3] C. I. Simicnescu and F. Dénes, *Cellulose Chem. Techn.* 14(1980), 285.
- [4] 井手文雄(日), 表面, 20-2(1982), 102.
- [5] 広津敏博(日), 表面, 20-8(1982), 446.
- [6] 田民波, 真空应用, 1-1(1985), 4.
- [7] 洪明苑, 物理, 13-1(1984), 56.
- [8] 洪明苑、胡建芳, 物理, 15-3(1986), 163.