

# 等离子体材料加工

## Material Processing by Plasma

中国科学院院士 吴承康  
中国科学院力学研究所 研究员

**[提要]** 就等离子喷涂及材料合成原理作简单叙述,着重介绍了等离子体材料加工技术在膜层沉积、微电子器件加工及金属熔炼等方面的应用。

**关键词:** 等离子加工 等离子喷涂 等离子熔炼 气相沉积

**[ABSTRACT]** A brief description is given for the various applications of plasma technology to materials processing. Special emphasis is given to plasma spraying and materials synthesis, deposition of thin films, microelectronic processing and metallurgy.

**Keywords:** Plasma processing Plasma spraying Plasma smelting Vapour phase deposition

“等离子体”是指具有足够的电导率以致其运动能受电磁场影响的物质,一般是电离气体。I. Langmuir 于 1927 年在研究气体放电的工作中,提出了“Plasma”这一名词,以指含有相等数量的电子和正离子,整体上处于电中性的放电区域;在我国早期译为“等离子区”,以后逐渐将这类气体称为“等离子体”。我国台湾省的科学家将此名词译为“电浆”,是根据“Plasma”原有“血浆”一义而译出的。

等离子体有高温与低温之分。高温等离子体是指受控热核反应等过程中涉及的温度上百万开(K)或更高的等离子体。低温(或低能量)等离子体是指气体中重粒子温度在数万开以下的电离气体,又分为接近平衡态的热等离子体(电子温度与重粒子温度相近)和处于非平衡态的冷等离子体(重粒子温度接近室温而电子温度可达几万以至几十万开)。材料加工主要涉及低温等离子体。

低温等离子体的研究实际上早已从电弧和气体放电的应用中开始。60 年代空间技术中再入大气层模拟试验的需求,大大推动了热等离子技术的发展和运用;70 年代扩展到冶金、化工、机械等多方面;80 年代以来在冷等离子体方面又有极大的发展,应用于表面处理、改性、镀膜等。低温等离子体能在如此广泛的领域中发挥作用主要是由于其温度范围是一般方法难以达到的(热等离子体),它能够产生大量具有高能量的多种粒子(电子、离子、自由基),因而能产生普通方法难以得到的效果。

国际上对低温等离子体的研究和应用给予很大重视。美国 National Research Council 1991 年的专题报告代表性地说明了美国科技界对此的重视和强调程度。其中指出,等离子体材料加工是对国家若干关键科技领域有重要作用的技术,并且列出一些重要项目:

- 微电子器件加工,如刻蚀、镀膜、氧化;
- 非晶态硅薄膜,用于太阳能电池;
- 高分子材料表面改性,增强粘结性;
- 钢材表面氮化,表面镀硬质膜;
- 金刚石膜;
- 喷涂耐磨、耐腐蚀、耐高温涂层;
- 等离子焊接、切割;
- 物理化学气相沉积各种功能膜;
- 高纯超细粉末,包括各种高性能陶瓷;
- 熔炼。

除此之外,等离子体的应用还有:

- 表面热处理;
- 粉状材料球化;
- 化学分析(光谱激发源,灰化处理);
- 热裂解,有害废料处理;
- 表面改性处理;
- 航天模拟试验;
- 磁流体发电。

以下就材料加工中的几项等离子体技术作一简要介绍。

### 1 等离子喷涂与材料合成

等离子喷涂是一种已有广泛工业应用而又还有很大发展前途的加工技术。自 50 年代后期,电弧等离子喷枪开始大量用于喷涂硬质耐磨涂层如碳化钨/钴,以后又用于耐高温隔热涂层,主要在航空航天工业中应用。早期的喷枪功率不大(10~20kW),以后逐渐发展到 80~100kW 和较大气体流量。随着等离子体温度的增高和气流速度的加大,颗粒材料的熔化和附着于基底的情况得到改善,涂层质量得到提高。一般的等离子喷涂在大气环境中进行,颗粒状材料由侧面被吹送到等离子体射流中,由在高温气流中的停留时间控制其熔化程度。这种工作方式虽已广泛应用,但其不足之处是周围的空气被吸入射流,造成氧化、不均匀冷却等结果。侧面加入颗粒使其轨迹与射流方向不一致,以致加热不均匀,速度也有差别,影响涂层质量。

近年来得到发展的一种喷涂技术是低气压等离子喷涂,即在低压室中喷涂。这样等离子射流既避免卷吸周围气体,又达到了较高速度,涂层质量大为提高。其缺点是设备较贵。

还有一种新发展的技术是采用高频感应等离子发生器作为热源,颗粒材料由轴线加入气流。这样,颗粒直接进入等离子高温区域,并且流速低、停留时间长,颗粒能充分得到加热并熔化。该技术可以使用较粗的粉末,并且对基底碰撞速率较低,不致造成基材(如纤维状增强复合材料)的损伤。

等离子喷涂的基本原理使得它有很多的新发展可能性。例如,可以制出用普通方法难以互溶的混合材料、纤维或颗粒增强复合材料、喷制少切削或无切削部件等。为了制出高耐磨材料,可以将碳化物、陶瓷等颗粒或纤维状增强材料与钴、不锈钢等材料一起喷涂到基材上,这在飞机和汽车工业中很有用处。陶瓷和金属混合的耐高温隔热涂层能防止高温下腐蚀性气

体的侵蚀。陶瓷类隔热涂层可用于航空发动机燃烧室,以提高耐高温程度和发动机效率。等离子喷涂可以制出钨、陶瓷、增强材料零件。最近的一个发展是用反应性气体或固体材料加入等离子射流,使之产生化学反应,合成新的材料,与加入的颗粒一同形成特殊性能的涂层。用此种方法能制出含碳化物、氮化物、氧化物、硅酸盐等物质的涂层。此种技术正在研究之中。

由于等离子喷涂过程包括等离子射流的形成,颗粒状材料的加入、升温、加速、熔化,在飞行过程中受环境的影响,与基底材料的碰撞、变形、冷却、凝固,形成涂层等多种过程,其控制因素非常之多,对于涂层性能有很大的影响。现有的喷涂工艺都是根据经验和大量试验,用统计方法对于一些控制参数进行优化。为了进一步挖掘等离子喷涂的潜力,发展新工艺和新材料,应该对喷涂过程进行基础研究,以充分理解和掌握其机理和规律。这里,实验诊断和数值模拟是重要的手段,应予以充分的重视。新的喷涂工具和方法也是值得探索的方向。

## 2 热等离子体气相沉积

用热等离子体进行气相合成,制备各种氧化物、碳化物、氮化物,已有多年研究。例如用四氯化钛蒸气和等离子加热氧气合成二氧化钛超细粉末,已实现大规模工业化。但用热等离子体气相合成制备膜层则是近年来的发展。这主要是来自高速率沉积金刚石膜的要求。一般在低气压下用等离子法制备化学气相沉积金刚石膜的速率很低。用新发展的高频感应等离子发生器和高频-直流混合式发生器能提供大的反应体积和较长的停留时间,取得很高的气相沉积速率。用四氯化硅和甲烷气体在 25kW 的混合式等离子体反应器中的石墨基材上获得了 200nm/s 的厚实 SiC 层沉积速率。这是非常高的速率。用  $An-H_2-CH_4$  在混合式等离子体反应器和旋转式基底平台中获得了 40nm/min 的金刚石沉积速率,总沉积率为 0.2g/h。此类方法也用于沉积半导体和超导膜,此时送入材料是粉末状的,但在等离子体中达到了汽化。输送粉末和控制基底温度是成膜的关键。

## 3 热等离子体熔炼

这里不是指一般金属材料的熔炼,而是指高反应性的金属,如钛、锆(海绵状或切屑)。真空熔炼设备很贵,操作复杂。用氩气作为工质的直流转移弧等离子体熔炼,则可在常压下很方便地得到同样质量的熔化金属。被熔炼金属可作为电极材料或者非消耗性电极,金属熔池作为另一电极,杂质作为熔渣或气体排除。熔化金属形成铸锭由熔池下端连续拉出,形成高质量的锭材;或者直接进入气动雾化喷嘴,经过喷雾、淬冷、收集、分级,得到多种用途的粉状材料。这类技术已在工业界获得应用,设备功率由数十千瓦到兆瓦。

## 4 冷等离子体气相沉积

这方面技术包括等离子体增强物理气相沉积(PEPVD)与化学气相沉积(PECVD),应用面十分广泛。基本原理是在低气压等离子源中产生含有多种活性粒子的非平衡等离子体,利用物理或化学作用使这些粒子相互间并与基底表面产生反应,生成各种特性的结构或功能膜层。产生等离子体的普通方法有直流辉光放电、高频感应或电容耦合放电等。近年来发展的有电子回旋共振(ECR)微波等离子源、感应耦合等离子源(ICP)等低压高密度源。还有一类高压非平衡等离子

源,是所谓“无声放电”(Silent Discharge)或称介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge)。冷等离子体气相沉积的特点是,在基底材料温度不高的条件下,形成特种性质的有机或无机材料膜层。

等离子体气相沉积的基本过程为:

- (1)镀层材料的合成或产生;
- (2)镀层材料由产生源向基底表面迁移;
- (3)在基底表面成核并生长成膜。

可以想象,等离子气体沉积的种类是非常多的。工业应用膜层有电介质、金属、半导体、微电子、光学、光电子、氮化物与碳化物硬质膜、硫化物润滑膜等。

金刚石是电绝缘体,同时又是极佳的热导体。它具有各种物质中最高的硬度,又能透过紫外到红外的很多光学波段。金刚石膜可用于高能量红外线窗口、高能激光、抗磨层、导热层。金刚石或类似金刚石碳膜一般用甲烷和氢气在等离子体条件下,在硅、硬质合金、窗口材料等基底上生长。关键问题是气体组成、基底温度及其对成核、结晶、结合力的影响。冷等离子体沉积金刚石膜的速率较低,约为 0.1 $\mu$ m/h。

离子镀(Ion Plating)利用各种低气压气体放电而产生等离子体。其中有所要镀的带正电离子,在等离子体与被镀工件之间所加的数百伏偏压作用下,离子飞向工件,在其表面上沉积而成为较牢固的膜层。这种方法的沉积速率较高,设备成本较低,因而广泛用于装饰、切削刀具硬质涂层、耐腐蚀涂层等。离子镀目前用得最多的是氮化钛涂层,但其他各种金属或金属氧化物、氮化物、碳化物也都能用离子镀方法形成膜层。

## 5 微电子工业等离子刻蚀、沉积和表面处理

微电子工业目前已成为等离子体加工最重要的领域之一。在集成电路芯片的生产中,已大量使用了等离子体刻蚀、薄膜沉积、氧化、清洗等工艺。其中,尤以刻蚀最有特色。由于微电子元件的线宽要求愈来愈小(深亚微米即约 0.2 $\mu$ m),所以只有气相等离子体才能实现亚微米和深亚微米级各向异性的物理化学刻蚀。生产大尺寸、精细线条的芯片,必须有高性能的等离子源——反应器。目前应用最多的是电子回旋共振(ECR)等离子刻蚀机。微波能量通过石英窗进入有磁场的腔体,电子通过回旋共振方式吸收微波能量,产生等离子体。气体在磁场控制下对基片进行刻蚀加工。近年来又发展了几种新的等离子源。如用于微电子加工的感应耦合等离子源(ICP)。由于微电子工业的飞速发展和不断提高,等离子体加工的研究也得到很大推动。基础性和应用研究工作包括等离子体的理论模拟和实验诊断、等离子体与表面相互作用、气体放电的均匀性和稳定性等。

等离子体材料加工是一门高度交叉的综合性学科。它涉及等离子体物理、等离子体化学、材料和表面科学、计算机和工业控制以及相应应用领域等多方面内容。由于等离子体的性质及其与材料的相互作用和常规物质很不一样,目前对其应用过程的机理和规律尚未很好地理解和掌握,对有关工艺不能很好控制和优化。很多要求在技术上突破、经济上过关的项目,如快速生长金刚石膜、各种材料表面改性等,则更需要从根本理解、掌握、改进和优化。因此,这一时期的主要目标是尽快实现多种有前景的等离子体材料加工工艺的工业化,也包括已经工业化技术的提高和充分发挥作用。◎

参 考 文 献(略)