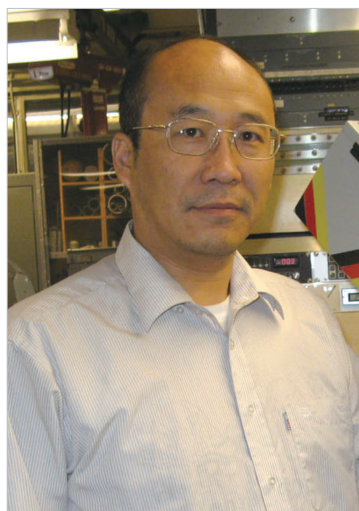


等离子体加工技术若干方向及相关科学工程问题

Several Directions of Plasma Processing and Related Science/Engineering Problems

中航工业北京航空制造工程研究所 武洪臣



武洪臣

自然科学研究员, 等离子体物理专业理学博士。多年来一直投身于航空科研生产第一线, 参加、负责多项科研生产及型号攻关任务。目前从事表面涂层工艺及技术研究。“九五”、“十五”、“十一五”先后负责“全方位等离子体源离子注入表面改性技术”、“电子束物理气相沉积技术”等大型预研课题及多项基金课题。获多项科技成果奖, 并荣立集团公司个人一等、二等、三等功。2006年入选“511人才工程”学术技术带头人, 获得政府特殊津贴。

随着现代制造技术的不断发展, 等离子体加工技术的应用日益普遍, 其地位也日益显著。因为此类过程的复杂性及学科交叉性, 要求从事该领域的研究人员具有扎实的物理、化学、数学基础和相应的工程技术知识。要使这些技术真正成功应用, 首先, 工艺必须是成熟的; 其次, 必须准确地进行经济效益分析。

“等离子体”与“加工”

人们对目前称之为等离子体态物质的认识可以追溯到1879年威廉克鲁克斯(William Crookes)对真空放电管的研究。当时它被实验者叫做“radiant matter”。接着, 1897年英国物理学家Sir J.J. Thomson对真空放电管的性质进一步研究, 并把其中产生的物质叫阴极射线“cathode ray”。到1928年, 由艾瓦尔·朗缪尔(Irving Langmuir)将放电管中的电离气体最终命名为等离子体, 距今已有80多年了^[1-2]。

随着科学与工程技术的迅速发展, 对新材料、新结构、新工艺的要求日益迫切。人们不仅要了解材料的表面性能进行改进, 而且还要了解元素(原子)的相互作用, 新相的形

成, 亚稳态、非晶态的形成等机制; 对一些结构器件的要求已达到了 μm 、 nm 量级(先进激光陀螺反射镜基片要求 $R_a \leq 1\text{nm}$, 集成电路线宽 $R_a \leq 1\mu\text{m}$)。在实现这些要求的过程中, 作为特种加工手段之一的等离子加工技术的应用越来越广泛, 已经分化出来一项新技术——等离子体辅助制造技术^[3]。实际上, 等离子体之所以成为现代制造技术的重要手段之一, 是由其能量状态决定的。物体由固体到等离子体态的转化过程中, 都伴随有足够能量的输入, 见图1。所以作为一种物质形态的等离子体具有最高的能量状态, 为现代材料加工提供了巨大潜力。

本文简要介绍了工业用等离子体的分类及等离子体加工技术涉及的科学工程问题。围绕材料添加与

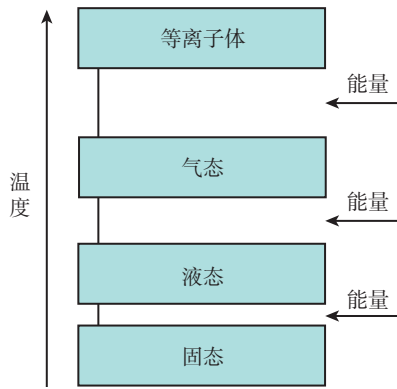


图1 物体各相能量状态示意图

去除加工,讨论了等离子体喷涂、增强沉积、离子去除等若干典型加工工艺的技术发展和应用情况,并对一些工艺出现的现象以及某些有待深入研究的潜在科学问题进行了举例说明。

1 等离子体制造(加工)技术简介

等离子体的分类有多种方法,但在工业上用的等离子体通常按温度分类见表1^[4],用的较多的是非平衡

表1 工业用等离子体的分类

热等离子体	高温等离子体 (完全平衡)	$10^8 \sim 10^9 \text{K}$, 达到受控核聚变的温度
	低温等离子体 (局部平衡)	稠密, 气压高(一般 $> 10^6 \text{Pa}$), T 为 $2 \times 10^3 \sim 4 \text{K}$, 电弧、高频等离子体、燃烧等离子体
非平衡等离子体 (冷等离子体)	电子温度高, 离子温度低的稀薄低压等离子体(辉光放电)	

等离子体和热能离子体中的低温等离子体。一般情况下,低温热等离子体比非平衡的等离子体的压力高。实际上,也正是它们的工作压力不同,使它们的作用机理发生了变化。低气压时,粒子间的碰撞频率较低,主要作用是带电粒子与被处理材料之间发生的物理过程。随着压力的增加,碰撞次数增加,化学过程开始充当主要角色。当压力进一步增加达到 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 左右时,等离子体变得更象一个热源,很多场合代替了燃烧。此时,离子与电子的温度趋于大致接近,其密度比非平衡类型的等离子体要高。

2 与等离子体制造有关的现代制造技术范畴

等离子体加工与现代制造技术关系日益密切。可以说已经涉及或渗透到几乎所有现代工业制造领域。从精密的微纳加工到大功率的金属冶炼以及废物处理,等离子体的高能量(态)特点都发挥着其固有优势,而且有些方面已经成为不可或缺的技术手段。如在 MEMS 加工领域,传统加工手段几乎是无能为力的。等离子体加工技术与现代制造技术的相互关系可以用图 2 表示。

目前工业上对低温热等离子体的应用主要有以下几个方面:抗腐蚀、耐磨及其它性能的表面涂层;新化学制品和新材料的研制;金属的精炼高性能陶瓷;焊接、切割;有害废物的处理;磁流体发电。

非平衡等离子体的应用有以下几个方面:聚合物薄膜;磁记录介质;半导体集成电路及其他电子器件的

生产;刀具、模具及工业金属的硬化;精密加工。

3 等离子体加工涉及的工程技术与科学问题

等离子体加工技术涵盖了大范围的制造领域,其结果必然使该技术涉及到深入的科学与广泛的工程问题。从加工设备——等离子体源的产生,到过程监控——等离子体诊断,到最终的加工对象属性——等离子体与物质的相互作用等,均将涉及多个专业或它们的相互交叉。由图 3 可以看出这一领域牵涉的科学工程问题的丰富性^[3]。

由于篇幅所限,此处简要介绍一下离子轰击材料去除的内在机制及相关能量问题^[5]。离子刻蚀工艺中的材料去除实际上是通过荷能离子与材料原子的相互碰撞使之脱离所属基体材料。而欲使材料内部原子离开原来位置,必须克服其能量阈值: Helmholtz 自由能(F)为

$$F = G + E_e \quad (1)$$

其中, G 为 Gibbs 自由能; E_e 为内部弹性应力能。

在实际应用中,原子又都是首先从表面离开材料的。所以,每个原子脱离表面所需能量必须大于:

$$E_v \geq E_b + E_s \quad (2)$$

其中, E_v 为能量阈值(单原子), E_b 为晶格束缚能, E_s 为表面势垒。

这样,去除单位体积所需能量阈值 δ (J/m^3) 为:

$$\delta = (E_b + E_s) N_A / v \quad (3)$$

此处, N_A 为 Avogadro 常数; v 为分子摩尔体积 (m^3/mol)。

根据原子的晶格束缚能与表面势垒,对离子刻蚀可以估计 δ 的典型值为 $10^5 \sim 10^6 \text{MJ}/\text{m}^3$ 。按此值估计,要达到 $10 \sim 100 \text{nm}/\text{s}$ 的去除速度(材料去除率 $10 \sim 100 \text{mm}^3/\text{s}$),需要 $10^{12} \sim 10^{13} \text{W}/\text{m}^3$ 的功率。这是一个非常巨大的能量(功率)。因此,用这种技术大体积地去除材料是不现实的,而只能用作原子尺度的精加工。

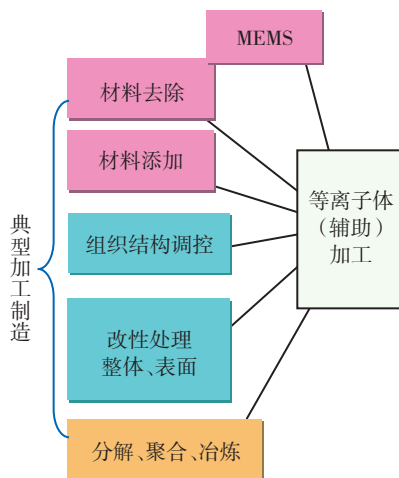


图2 等离子体辅助制造涉及的加工制造领域

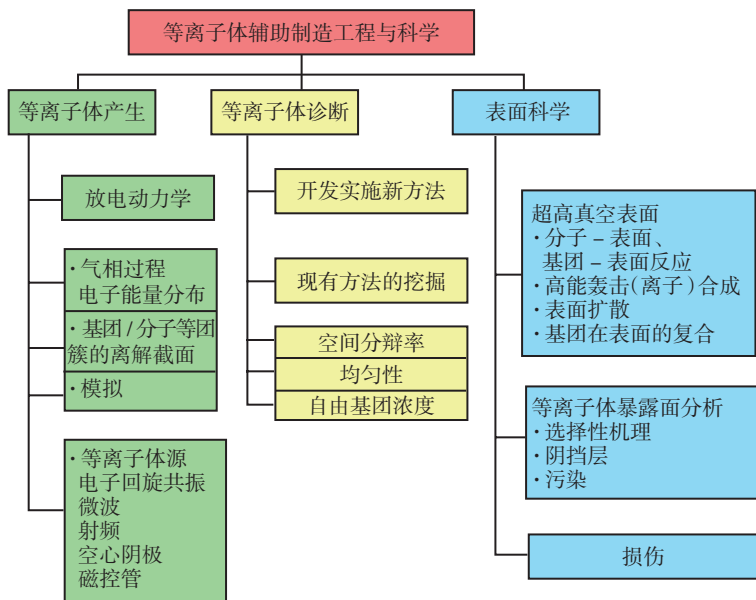


图3 等离子体辅助制造涉及的科学与工程问题

等离子体加工若干领域简介

1 等离子喷涂技术

喷涂技术是等离子体加工领域应用最早、成熟度最高的技术之一，属于增材加工范畴，在汽车、航空航天、化工等行业均有应用。由于等离子弧焰温度高(约 20000K)，几乎所有能够熔化而不分解的材料均能制成涂层。例如一些飞行器的零件就是用等离子喷涂(低压 LPPS 或大气 APS)不同材料获得各种涂层来实现抗腐蚀和耐热的功能(如航空发动机上的热障涂层、封严涂层等等)。然而，尽管等离子喷涂技术已有 40 多年的发展历史且取得了很大的成就，但对这一认识的过程仍很粗浅。到目前为止在所得涂层的性能、质量与可控制的喷涂参数之间还没有一个确切的函数关系。工业生产上的应用仍是主要根据经验进行喷涂工艺试验，取得优化参数。

按等离子体射流的状态不同，可将目前的等离子喷涂技术按图 4 的形式粗略划分。其中轴向送粉技术以及层流等离子体喷涂是该领域近几年出现的新趋势。

轴向送粉是对传统旁侧送粉方

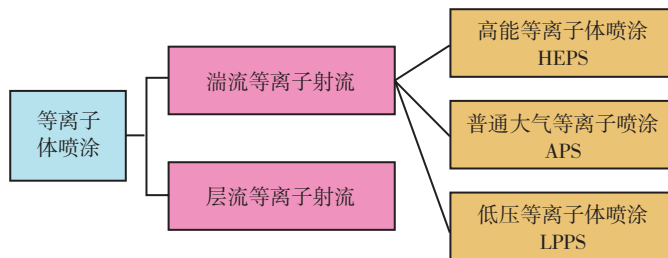


图4 等离子喷涂技术的不同分支

式的改进。传统的等离子喷涂粉末是从弧焰旁侧送入的，只有那些粒度合适的颗粒才能被很好地加热和加速。这一现象无疑对喷涂是不利的。而轴向送粉通过对喷枪结构的巧妙设计，使粉末直接送入弧焰中心，其加速和熔化程度得到了彻底的改善，喷涂速度和沉积效率大大提高，且避免了易氧化粉末的氧化(在弧焰中心被工作气体包围，基本不与空气接触)，是送粉技术的一大进步。目前世界上从事轴向送粉技术研究的有加拿大、日本等国的相关企业与机构，北京航空制造工程研究所也对该技术进行着探索性研究。

等离子喷涂领域涌现的另一新技术是层流等离子喷涂。它利用等离子射流的层流状态，是等离子射流应用的拓展。目前喷涂用的等离子

射流均是湍流度很高的湍流形式，这种很快淹没在气氛中的湍流实用上有很多弊端：对空气的扰动大、形成强噪音(110~130dB)，能量损失严重(与周围的径向热交换)、空气掺入、材料易氧化等。而层流射流克服了这些缺点，代之以无噪音(约 70dB)、热保留性好(径向无对流热交换)、材料成分较稳定、能耗低、节气体(是湍流的 1/3 到 1/4)等优点。它首先给操作者免去了强噪音之苦，又可节省建造高质量隔音间的成本，而且其束流集中(发散角 2°到 6°)，长度可控(50~400mm)。图 5 是层流与湍流等离子射流的外观。由于层流流动的规律性，喷出的涂层致密，结合强度高。用层流等离子对铝青铜和碳

化钨材料所作的喷涂工艺试验表明，涂层结合强度分别达 75.7MPa(涂层厚 0.21mm)和 69.1MPa(涂层厚 0.26mm)，而所用功率较湍流射流却大大降低。在一些喷涂面积不大的零件上，粉末利用率比湍流高几倍。层流等离子喷涂目前在俄罗斯与乌克兰有广泛应用，已经显示出较好的发展前景，此技术将在航空制造业及其它行业发挥出更重要作用。比如叶片的叶冠及活塞密封槽部位涂层，层流等离子体喷涂具有明显的技术优势。

2 等离子体源离子注入与增强沉积

离子注入表面改性已有约 30 多年的历史，最早以束线注入(Ion Beam Implantation, IBI)为主。但在很多场合，对具有一定厚度的涂层或薄膜的需求更为迫切。由于离子

轰击可有效改善沉积薄膜与基体的结合状况,因此注入与沉积两种技术自然而然地被人们有机地结合在一起,出现了增强沉积技术。尤其是等离子体浸没离子注入(Plasma immersion Ion Implantation, PIII)在20世纪80年代提出来以后,很快出现了等离子体源离子注入与沉积技术(Plasma immersion Ion Implantation and Deposition, PIII & D)^[6]。PIII & D的出现既弥补了单纯注入改性层太薄的不足,又改进了普通沉积工艺结合不良的缺点。目前该技术已进入实用阶段。随着工件偏压方式的改进,工艺灵活性大大增强。图6显示了高压脉冲与直流偏压及其复合后的工艺示意图。北京航空制造工程研究所高能束流实验室最早开发研制了此种复合偏压技术,目前已在典型精密零件上进行了小规模应用试验,取得了较为理想的效果。该技术是把工件直接放入已形成的等离子体中,并对其加上负高压脉冲与直流的复合偏压。按偏压的不同作用形式,可以在同一个真空周期内分别进行注入、沉积或同时进行注入与沉积,对增加工艺灵活性十分有利。

在较高温度下的等离子体工艺也有很好的表面强化作用。土耳其空军科学院航空航天技术研究所即利用等离子体硼化技术处理刀具以加工钛合金,效率提高数倍^[7]。

3 等离子体材料去除

材料去除是“加工”概念的主要内涵之一。集成电路制造工艺中,离子刻蚀一直是重要的加工工序。随着制造技术的不断发展,非传统材料去除工艺的应用越来越广泛。电子束、激光束及等离子体等不同的能量方式给人们提供了丰富的加工手段。由于各种能量形式与材料的作用方式不同,加工机理、设备、对象、成本等问题均有很大区别。如激光束加工(LBM)、电火花(EDM)、电子束加工(EBM)等离子体束加工(Plasma

Beam Machining, PBM)等工艺,表面温度很高,可达10000~30000K范围。而离子束刻蚀(IBM)以及聚焦离子束(FIB)加工,则很少超过400K。表2列出了几种加工技术的加工机理与典型的功率密度^[5]。

近几年发展较快的是聚焦离子束(Focus Ion Beam, FIB),尤其是在精密加工刀具的加工方面显示了较强优势。因其能量集中,所以对窄、尖区域的加工具有得天独厚的优

点^[8]。如前面所述,离子束加工需要耗费大的能量,因此完全用聚焦离子束加工出一个刀具是难以实现的。如与激光加工结合起来,则可为工业服务。图7给出了经激光切割的硬质材料刀具在聚焦离子束后续加工前后形貌^[5]。

4 等离子体聚合简介

等离子体聚合工艺与PACVD很相似,但它们区别在于:等离子体聚合更侧重于有机从材料的沉积,而且这

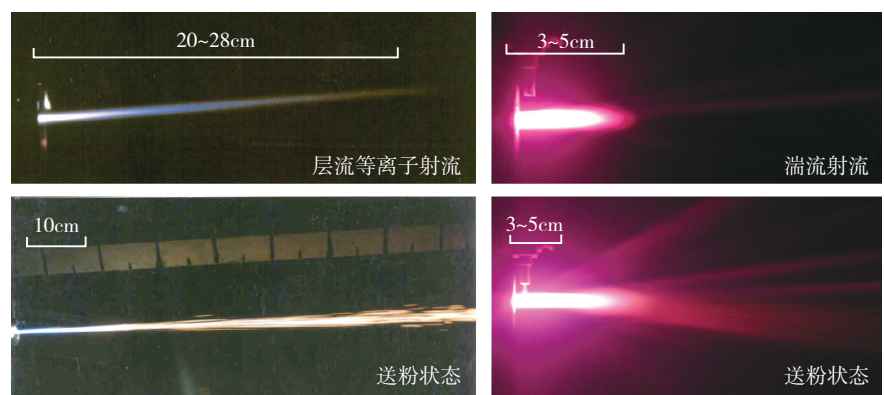


图5 层流与湍流等离子射流及其送粉状态形貌

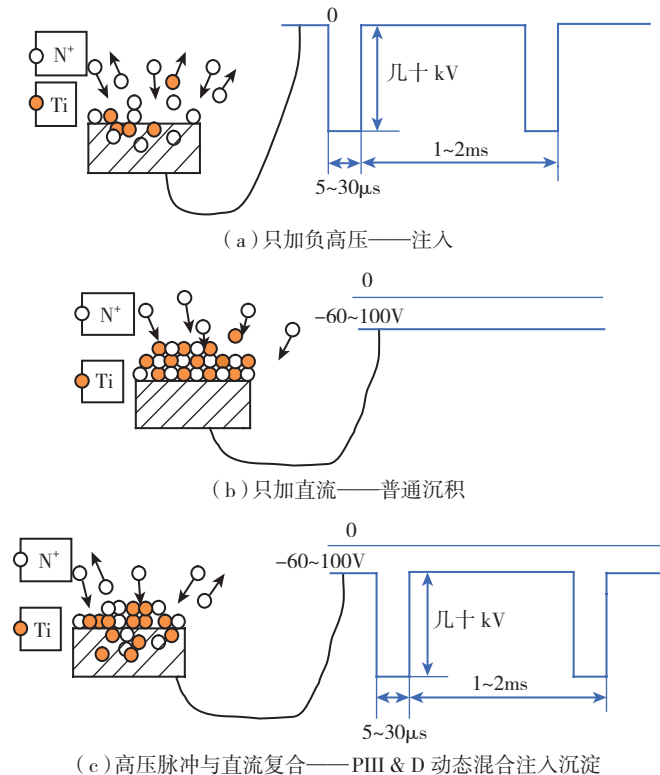


图6 不同工件偏压下改性沉积原理示意图

种有机材料在性质上是可聚合的。这种方法形成的聚合物常是高度交叉连接的,且可形成用其他方法不能得到的高质量薄膜。其基本过程包括初始激发、表面吸附、非均匀生长、最后聚合等阶段。初始气体被激励活化后,生成有机物单体和气相自由基,这些衍生相吸附在固体表面时,形成表面自由基,亦即在基体表面生成了聚合反应所必须的“核”。接着以这些核为基础,衍生单体与气相自由基在等离子气氛中在基体表面上不断聚合生长,最后生成大分子量的聚合薄膜。等离子聚合过程对能量、压力、初始气体及相对含量的要求比较严格,其装置与其他沉积过程的反应器往往有较大差别。利用等离子体聚合技术可在工件表面制备光刻胶聚合物薄膜,代替传统的湿法涂胶工艺。还可制备特殊电学和光学特性的有机薄膜和金属有机薄膜,是一

项有广阔应用前景的领域。

待研究问题

尽管等离子体加工技术日益广泛,但人们对其涉及的一些科学问题及现象的认识仍然很肤浅。如快速流动的等离子流在固壁附近的反射行为;一定角度的荷能粒子流与材料表面附着行为等,与最终工艺质量、效率均有着密切的联系。在技术的初期阶段,这些问题可以被笼统地归入“过程黑盒子”里,而首先只注重最终结果。而当人们追求高质量的过程监控时,则必须打开“黑盒子”而进行深入细致的研究。

在一些瞬时特征突出工艺中,瞬间等离子体的行为也很值得关注。如激光冲级强化过程产生并直接发挥作用激光诱导等离子体,其等离子体密度、温度、输运方向等问题还有待进一步系统诊断、研究。连续激光

焊、脉冲激光焊等工艺中也有类似问题。

结束语

随着现代制造技术的不断发展,等离子体加工技术的应用日益普遍,其地位也日益显著。因为此类过程的复杂性及学科交叉性,要求从事该领域的研究人员具有扎实的物理、化学、数学基础和相应的工程技术知识。另外,要使这些技术真正成功应用,首先,工艺必须是成熟的;其次,必须准确地进行经济效益分析。

致谢:

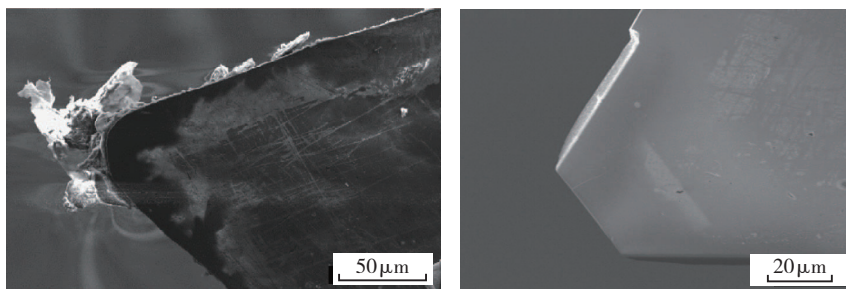
本文整理过程中,得到了本室高巍、雷新更和王文博等同志的热情帮助,在此一并表示衷心感谢。

参考文献

- [1] Wikipedia. Plasma (physics). [2010-07-10]. <http://www.Yahoo.com>.
- [2] Tonks L. The birth of “plasma”. *Amer J Phys*, 1967(35): 857-858.
- [3] Shohet J L. Plasma Aided Manufacturing. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 1991, 19(5): 725-733.
- [4] 金佑民,樊友三. 低温等离子体物理基础. 北京: 清华大学出版社, 1983.
- [5] Allen D M, Evans R W, Fanara C, et al. Ion beam, focused ion beam, and plasma discharge machining. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2009, 58: 647-662.
- [6] Byung-Soo K, Yongsoo J, Eungsun B, et al. Metal plasma immersion ion implantation and deposition (MePIID) on screw-shaped titanium implant: The effects of ion source, ion dose and acceleration voltage on surface chemistry and morphology. *Medical Engineering & Physics*, 2011, 33: 730-738.
- [7] Basturk S, Islam C, Erten M, et al. Titanium machining with new plasma boronized cutting tools. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2010, 59: 101-104.
- [8] Evans RW. Fabricating diamond microtools with focused ion beam machining. *Proceedings of the 10th Anniversary EuSPEN International Conference*. Switzerland, 2008: 11-15.

表2 几种加工工艺的特征分类

工艺种类	作用机制	典型功率密度 / (W·mm ⁻²)	波长 λ
IBM (宽离子束)	力学(离子碰撞)	10 ⁻³ ~10 ⁻¹	
FIB (聚焦离子束)	力学(离子碰撞)	8 × 10 ² ~8 × 10 ³	
Plasma Discharge (等离子体放电)	化学		
LBM (激光束)	光子吸收	6 × 10 ⁴ 3.83 × 10 ⁵ 6.63 × 10 ⁶	CO ₂ 10.6 μm Nd:YAG 1.064 μm KTP/Nd:YAG 0.532 μm
EDM (电火花)	火花放电 等离子体热蒸发	10 ⁶ ~10 ⁷	红外
EBM (电子束)	电子碰撞热蒸发	10 ³ ~6.5 × 10 ⁶	红外
Plasma torch (等离子炬)	热作用	10 ²	红外



(a)加工前 (b)加工后

图7 激光切割的金刚石刀具在聚焦离子束加工前后形貌

(责编 良辰)