

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.06.020

金属铌表面 Ar/O₂等离子体在线清洗的实验研究

李敏¹, 杨黎², 陈建军², 陈波², 王宏彬²,
吴安东³, 叶宗标², 苟富均², 韦建军¹

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064;

2. 四川大学原子核科学技术研究所, 成都 610064; 3. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

摘要: 超导铌腔的碳氢污染问题导致铌表面的功函数下降, 引起场致发射, 使超导腔的加速梯度恶化, 运行一段时间后必须对其碳氢污染进行清洗才能保证正常使用. 针对众多清洗装置用等离子体清洗后无法对其清洗效果进行准确、及时地判断从而控制清洗截止点, 而采用离线测试又会造成一定的二次污染的问题, 本文提出了基于静电四极等离子体(Electrostatic Quadrupole Plasma, EQP)质谱分析仪及开尔文探针的等离子体清洗及在线监测装置, 成功地将等离子体清洗与残余气体监测集成并投入使用. 实验过程中, 通过在线监测清洗的副产物及功函数的变化, 证明了电感耦合等离子体源产生的密度为 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 的氩、氧混合等离子体, 能有效清除铌样品表面的碳氢污染, 并对铌表面进行一定的氧化改性, 将功函数由 4.0 eV 提升至 5.3 eV 左右.

关键词: 等离子体清洗; 在线监测; 功函数; 残余气体

中图分类号: O53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)06-1147-05

Experimental study on on-line cleaning of Ar/O₂ plasma on metal niobium surface

LI Min¹, YANG Li², CHEN Jian-Jun², CHEN Bo²,

WANG Hong-Bin², WU An-Dong³, YE Zong-Biao², GOU Fu-Jun², WEI Jian-Jun¹

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

3. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Hydrocarbon contamination in superconducting niobium cavity results in the decrease of surface work function of niobium, field emission and the deterioration of accelerating gradient of superconducting cavity. After working for a period of time, it is necessary to clean the hydrocarbon contamination to ensure its normal running. At present, the cleaning effect after plasma processing cannot be judged accurately and timely to control the cleaning cut-off point. In addition, the off-line testing may cause some secondary pollution. Therefore, we present a plasma cleaning and on-line monitoring device based on electrostatic quadrupole plasma (EQP) mass spectrometer and Kelvin probe. The plasma cleaning and residual gas monitoring were successfully integrated and put into use. During the experiment,

收稿日期: 2019-07-17

基金项目: 面向 ITER 壁在线原位清洗和处理的新技术研究(2017YFE0301305); 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作与专项磁约束核聚变能发展研究

作者简介: 李敏(1995-), 男, 四川绵阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为等离子体与材料相互作用.

通讯作者: 韦建军. E-mail: weijianjun@scu.edu.cn

the changes of cleaning byproducts and work function were monitored online. It was proved that the Ar/O₂ mixed plasma produced by the inductively coupled plasma source with a plasma density of $10^{16} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ could effectively remove hydrocarbon contaminations from niobium surface and make oxidation modification on niobium surface, raising the work function from 4.0 eV to 5.3 eV.

Keywords: Plasma cleaning; Online monitoring; Work function; Residual gas

1 引言

在所有的纯金属超导体里, 铌具有最高的超导转变温度和过热磁场, 较高的临界磁场($H_{C1} = 180 \text{ mT}$, $H_{C2} = 390 \text{ mT}$), 较小的穿透深度(40 nm), 因此金属铌成为超导腔材料的良好选择^[1]. 场致发射是限制超导腔的关键因素之一, 而铌表面的突起和颗粒污染物造成的功函数下降是影响场致发射的主要因素^[2-3]. 美国橡树岭国家实验室在散裂中子源的研究中, 观察到碳氢化合物的浅覆盖层, 美国杰非逊实验室的全超导连续波电子直线加速器装置 CEBAF、欧洲的自由电子激光 XFEL 装置中, 以及我国的 ADS 直线加速器均面临因场致发射效应引起的性能下降问题^[4-8].

铌腔表面上的碳氢污染是影响加速梯度的重要原因, 因此对于铌腔表面碳氢污染的有效清洗是超导腔稳定运行的保证. 等离子体清洗装置通常用于在低压下清洁污染表面, 所用的主要介质有氩气、氧气、氢气等. 清洗时气体活性粒子与表面污染物发生反应, 生成 H₂O、CO₂、CO 等无污染的气体或挥发物等被真空系统抽出^[9-11]. 清洗过程中对清洗效果的及时监控对于调控清洗参数以及准确判断清洗截止点具有重要意义. 若清洗效果的表征仅依赖离线检测, 难免会造成二次污染, 且频繁开启真空腔室不利于设备的稳定运行, 还令实验周期延长及工作效率低下. 因此本课题组搭建了一套集成了静电四极等离子体 (EQP) 质谱仪以及开尔文探针的清洗装置, 可用于高真空环境下铌样品的清洗. 通过 EQP 质谱仪对清洗过程中残余气体的监测以及开尔文探针对清洗后样品的表面功函数进行实时测定, 实现对等离子体清洗过程的全面监控, 及时准确判断清洗效果, 确定清洗截止点.

实验中采用以 Ar/O₂ 混合气体作为工作气体, 利用等离子体放电清洗铌样品表面, 清洗时对副产物的在线监测可实时判断其清洗效果, 对铌样品功函数进行了在线测定, 及时推测处理前后表面成分, 用 SEM 分析印证了清洗效果, 此研究可

对未来超导腔的清洗及铌的表面改性提供参考.

2 实验装置及方法

图 1 为等离子体清洗装置示意图, 主要由样品的等离子体清洗系统和功函数原位测试系统构成. 清洗系统包括电感耦合等离子体源、EQP 质谱仪及朗缪尔双探针. 样品的功函数原位测试系统, 主要是利用开尔文探针来测试功函数.

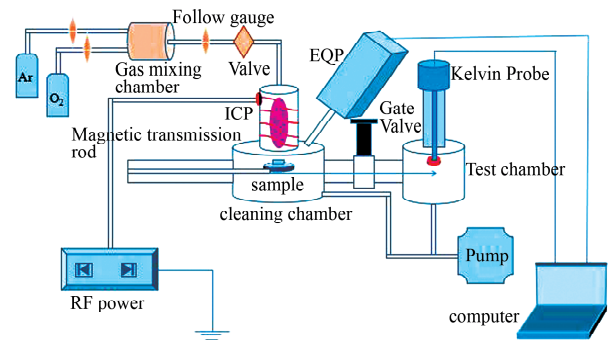


图 1 等离子体清洗装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of plasma cleaning device

清洗过程首先采用质量流量控制器控制 Ar、O₂ 的流量及混合比例, 气体经混合腔室均匀混合后由管路馈入到电感耦合等离子体 (ICP) 源的石英管中. 然后通过调节射频功率源设定功率大小即可完成等离子体放电. EQP 质谱仪与清洗腔室直接相连, 可分析清洗过程中腔室内气体成分变化. 铌样品经过 ICP 源放电清洗后, 设置好传送距离, 通过磁力传送杆自动传送到功函数的测试腔室, 通过开尔文探针测试功函数, 这样等离子体清洗与功函数测试完成. 等离子体处理腔室与功函数测试腔室采用真空插板阀隔开, 以避免在等离子体处理时样品上的污染物溅射到功函数测试腔室及开尔文探针上造成污染. 该装置具有良好的真空系统, 腔室的极限真空度可达 10^{-5} Pa .

图 2 为典型的标准 EQP 系统. EQP 分析仪是一款高透射 45° 扇形场离子能量分析仪和四极杆质谱仪, 被认为是等离子体或二次离子质谱 (SIMS) 分析的诊断工具, 可获得质谱、能谱、外观电位分布等, 可用于分析正离子、负离子、自由基、

中性气体, 绘制出强度随时间的变化趋势. 通常用在高真空范围的 EQP 包括三个部分, 第一部分是侦测头 (Sensor), 第二部分是电子控制箱 (Electronic Box), 第三部分是控制显示器—电脑. 核心部分第一部分侦测头又包含了三部分: 离子源 (Ion Source)、四极式离子选择管 (Quadrupole Mass Filter) 及离子电流接收器 (Ion Current Detector)^[12]. 将清洗装置与 EQP 集成, 主要通过质谱绘制出残余气体强度随时间的变化趋势, 以达到在线监测清洗效果的目的.

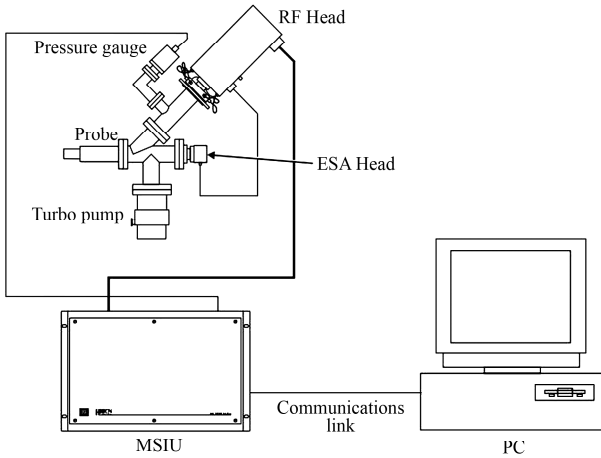


图 2 典型的标准 EQP 系统
Fig. 2 Typical standard EQP system

3 实验结果与讨论

3.1 等离子体温度与密度

为了解清洗过程中等离子体特性对清洗效果的影响, 我们对不同氩、氧比例条件下该 ICP 源所产生的氩氧混合等离子体具体参数 (电子温度、电子密度) 进行了测量. 图 3 表示功率为 190 W 条件

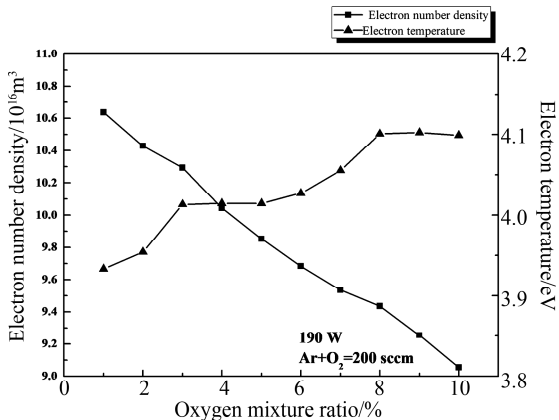


图 3 氩、氧混合等离子体电子密度及温度随氧含量的变化曲线
Fig. 3 Electron density and temperature of Ar/O₂ mixed plasma

下, 气体总流量为 200 sccm, 氩、氧在不同混比下, 电子温度、电子密度随混入氧的比例变化关系. 从图 3 中可以看出, 随着混合气体中氧含量的增加, 等离子体密度下降而电子温度上升, 这是由于氧的电负性特点造成的. 即该装置在不同流量, 不同氩氧混比下均可产生密度较高的等离子体, 为铌样品的清洗提供基本条件.

3.2 功函数测试

图 4 为铌样品的功函数随氩、氧混合等离子体处理时间的变化曲线, 等离子体处理的条件为氩 190 sccm, 氧 10 sccm, 功率为 190 W. 样品功函数的初始值为 4.0 eV, 经过 20 s 的等离子处理后功函数迅速增至 5.1 eV, 随后继续处理功函数升至 5.3 eV 左右且趋于平稳. 纯铌的功函数为 4.3 eV, 处理前的铌表面有其他杂质成分即碳氢污染物, 造成了功函数降低 (4.0 eV). 等离子体处理期间, 活性氧等离子体一方面与表面碳氢化合物作用生成具有挥发性的物质从而达到清洗效果, 另一方面对 Nb 表面具有氧化改性作用^[13], 使样品表面生成功函数较高的 Nb₂O₅ (5.2 eV), 能进一步抑制场发射效应. 对等离子体清洗 Nb 表面碳氢污染物的整个机理的研究都是基于开尔文探针对功函数的在线监测而实现的, 功函数的变化反映出铌样品表面成分的变化, 从而对等离子体处理期间铌表面的成分变化进行实时监控, 这对于清洗效果以及清洗截止点的判断具有重要意义.

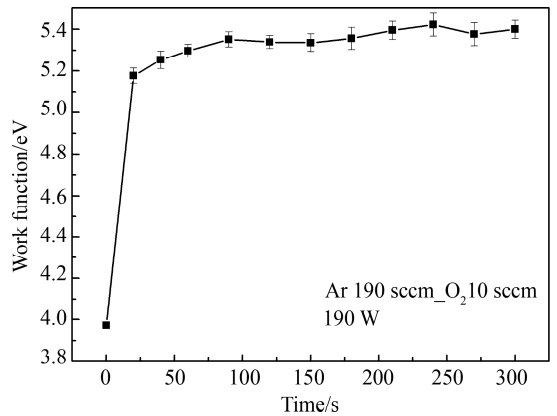


图 4 铌样品的功函数随氩、氧混合等离子体处理时间的变化曲线
Fig. 4 The relationship between work function and cleaning time under Ar/O₂ mixed plasma

3.3 残余气体的在线测试

等离子体清洗碳氢污染物的过程中, 一个重要的反应就是活性等离子体与碳氢污染物相互作用

用生成挥发性的物质,经真空系统泵抽出,从而达到清洗效果.在此过程中,残余气体的成分反映了等离子体与碳氢污染物相互作用的产物,因此,对于残余气体的在线分析至关重要.如果没有将残余气体分析系统与清洗装置集成,铌样品用等离子体清洗后,我们对清洗效果就不能及时准确地把握.要判断其清洗效果,需做离线的分析检测,这样就会造成以下两个弊端:多次开腔室取样费时费力且对装置造成过多的损耗;将铌样品取出与空气接触时,造成样品的二次碳氢污染,不能准确认识清洗效果.本课题组将清洗装置与 EQP 集成结合可对等离子体清洗过程中的残余气体进行实时监控,从而成功避免以上问题的发生,

初步的实验结果如图 5 所示.图 5(a)为 EQP 在等离子体处理期间所检测到的气体成分及强度,图 5(b)为只选取残余气体中 CO 和 CO₂的图 5(a)的局部放大图.从图 5(b)中可以清楚地看到氩、氧混合等离子体处理过程中所产生的副产物.在等离子体处理期间,CO₂和 CO 含量都急剧增加,这表明在等离子体处理期间发生了化学反应,活性氧等离子体与铌样品表面的碳、氢污染物发生了化学反应.随着处理时间的增加,CO₂、CO 的含量接近背景值,说明铌表面多数的碳、氢化合物已经被除去.实验结果表明通过残余气体分析质谱仪对副产物的在线监测可对样品的清洗效果进行及时准确的判断.

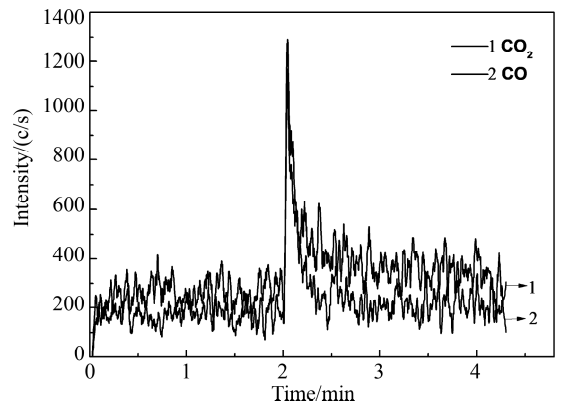
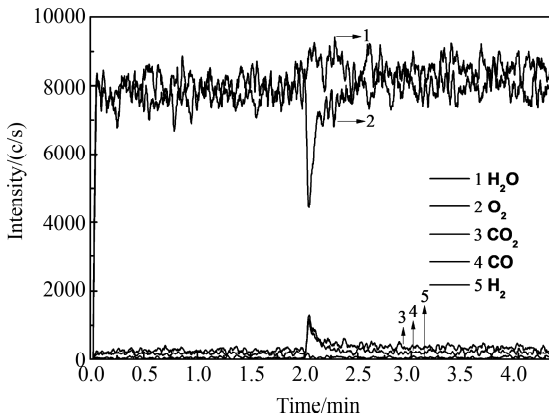


图 5 氩、氧等离子体清洗副产物

Fig. 5 By-product of Ar/O₂ plasma cleaning

3.4 样品的 SEM 表征

图 6 为清洗前后 Nb 样品表面的 SEM 图,实验中采用的是暴露于空气中一段时间的铌样品作为清洗对象.如图 6(a)所示,清洗前铌表面有明显的污染物,经过 5 min 氩、氧混合等离子体清洗后,铌表面的污染物消失,如图 6(b)所示,表明该等离子体装置具有良好的清洗效果.

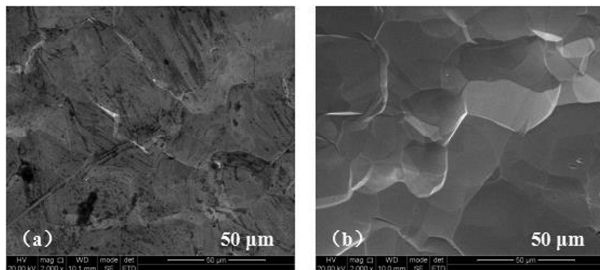


图 6 氩、氧等离子体清洗前(a)和清洗后(b)的铌表面
Fig. 6 Morphologies of niobium surface before (a) and after (b) Ar/O₂ plasma cleaning

后的铌样品进行了 X 射线光电子能谱分析,定量分析了 Nb、O、C 含量,计算了等离子体清洗前后三种元素的原子浓度变化.其结果显示,等离子体清洗后 Nb 浓度几乎保持不变,C 浓度明显下降,O 浓度明显增加^[13].这也进一步表明该清洗装置能有效去除碳氢化合物,且对表面进行氧化改性;同时,证明了通过功函数与清洗副产物的在线监测判断其清洗效果是准确可靠的.

4 结 论

本文主要对课题组搭建的等离子体清洗装置作了介绍,初步试验表明,该装置可以完成铌样品的等离子体在线清洗任务,结论为:

(1) 该清洗装置能够产生密度达 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 的氩氧等离子体,可达到对铌样品的清洗目的和要求.

(2) 通过功函数的在线监测,即清洗过程中功函数由 4.0 eV 提升至 5.3 eV,基本可以判断清洗

本课题组对利用该装置进行等离子体清洗前

后铌表面最终生成了稳定相 Nb₂O₅, 而不是其他相 NbO₂、Nb₂O₃、NbO 等, 这对清洗效果及清洗截止点的判断具有重要意义。

(3) 通过 EQP 对清洗过程中副产物 CO 和 CO₂ 等的在线监测, 可以及时有效把控清洗效果, SEM 的分析对清洗效果加以印证。

总之, 利用本课题组搭建的基于 EQP 残余气体在线分析和功函数在线检测的等离子体清洗装置, 可以实现对 Nb 样品的有效清洗, 并对清洗过程中的中间产物以及样品的最终表面成分进行及时的分析, 这为了解清洗过程的动力学机制提供了重要的实验依据。

参考文献:

- [1] 杨自钦. 用于制造超导加速腔的高纯铌材的氮掺杂研究[D]. 北京: 北京大学, 2017: 4.
- [2] Tyagi P V, Doleans M, Hannah B, *et al.* Improving the work function of the niobium surface of SRF cavities by plasma processing [J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 369: 29.
- [3] Yang Z Q, Lu X Y, Tan W W, *et al.* XPS studies of nitrogen doping niobium used for accelerator applications [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 439: 1119.
- [4] Reschke D, Gubarev V, Schaffran J, *et al.* Performance in the vertical test of the 832 nine-cell 1.3 GHz cavities for the European X-ray Free Electron Laser [J]. *Phys Rev Spec Top-Ac*, 2017, 20: 042004.
- [5] Reschke D, Bandelmann R, Buettner T, *et al.* Preparatory procedure and equipment for the European X-ray free electron laser cavity implementation [J]. *Phys Rev Spec Top-Ac*, 2010, 13: 071001.
- [6] Singer W, Brinkmann A, Brinkmann R, *et al.* Production of superconducting 1.3-GHz cavities for the European X-ray Free Electron Laser [J]. *Phys Rev Spec Top-Ac*, 2016, 19: 092001.
- [7] Geng R L. Is current state of the art in FE an obstacle to 40 MV/m (and beyond) operation [C]. Saclay: TTC Meeting, 2016.
- [8] Yuan H, Wang Z J. Brief introduction of CiADS, status of front-end demo and review charge [C]//International Review of Accelerator for CiADS. Lanzhou: Institute of Modern Physics, CAS, 2018.
- [9] 刘玉玲, 李薇薇. 微电子工艺中的清洗技术[J]. *洗净技术*, 2003(5): 15.
- [10] 李俊玲, 余慧. 低温等离子体清洗设备[J]. *清洗设备*, 2005(5): 31.
- [11] 王守国. 常压射频冷等离子体清洗技术介绍[J]. *清洗世界*, 2004(12): 32.
- [12] 孔令峰. 残留气体分析在物理气相沉积中应用与发展[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [13] Zhang Z Y, Ye Z B, Wang Z J *et al.* The mechanism study of mixed Ar/O₂ plasma-cleaning treatment on niobium surface for work function improvement [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 475: 143.

引用本文格式:

中文: 李敏, 杨黎, 陈建军, 等. 金属铌表面 Ar/O₂ 等离子体在线清洗的实验研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 1147.

英文: Li M, Yang L, Chen J J, *et al.* Experimental study on on-line cleaning of Ar/O₂ plasma on metal niobium surface [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 1147.