

等离子体技术几个方面的研究进展

朱清文

(中国科学院力学研究所)

主题词 低温等离子体; 热、冷等离子体; 平衡、非平衡等离子体; 高压力、低压力等离子体

等离子体技术是近20年间发展起来的。它可以在很大的温度和压力范围内为不同的用途提供纯净热源气体或高温、低温反应工质,因而从一开始就引起科学家和工程师们对它的关心和兴趣。对它的研究进展很迅速,仅从1985年7月在荷兰召开的第7届国际等离子体化学会议(ISPC-7)^[4]来看,到会科学家587人,提出论文263篇,内容极其广泛,显示了它在科学技术和工业应用领域中的光明前景和强大生命力^[4,10]。

I. 等离子体发生技术

等离子体一般可分为热等离子体和冷等离子体。前者处于热力学平衡状态,又分为低温(即稠密且高压——通常大于1大气压,温度2000—20000K)和高温(10^8 — 10^9 K)两类。后者处于热力学非平衡状态(电子温度高于重粒子温度,压力为低压)。通常所说的等离子体技术是对低温热等离子体和冷等离子体而言。对等离子体发生器的要求是高效率,高气体焓值,高利用率和可靠性,低的运转费用。目前获得广泛应用的发生器有下面几种。

1. 直流 靠正负极电位差产生电弧使气体电离而产生等离子体。采取特殊结构和措施后温度可达30000—50000K。一般用含钍或铪、镧、钇等的钨棒作阴极,铜作阳极,效率可达60—90%;寿命受电极腐蚀和烧损限制,对活性气体约100—200小时,功率可达数兆瓦。美国PEC^[10]把两个6兆瓦等离子炬用于22吨钢包。法国EDF^[11]将2兆瓦等离子炬投入工业应用,寿命高达800小时,准备试验的气体有 CH_4 , C_3H_8 , O_2 , N_2 , CO , H_2 和混合气体,电压可达4000V,弧电流低于1000A。瑞典SKF公司^[12]于1984年4月把新设计的三个6兆瓦发生器装于Plasmadust工厂。

2. 交流 利用单相或三相交流电源(通常50周/秒)在电极间放电使气体电离产生等离子体。设备简单,投资少,效率较高但污染等离子体,稳定性差。西屋公司研制的单相3500kW功率的发生器已投入工业应用^[13],热效率可达80%,能提供中等热焓气流(约2千万焦耳/公斤空气)。三相交流等离子体反应器较适用于石油工业,多年来一直使用多台4000kW发生器生产乙炔^[13]。WEC用三个单相(每相3500kW)组成功率率为10000kW的发生器用于还原难熔金属^[17]。

3. 射频 利用射频电磁场的感应作用对各种气体进行欧姆加热产生等离子体。常用的

等离子炬型式有高频感应式 (HFI), 高频电容式 (HFC), 高频火焰式和混合式^[13]。射频发生器的特点是无电极消耗, 无污染, 等离子炬寿命长 (高频机寿命主要由电子管决定, 一般为 2—3 千小时), 不受气体限制, 弧区大, 温度均匀, 热效率较低, 仅达 50%, 功率范围 0.5kW—1MW。最近, 高频机有很大发展, 功率可达 3000kW, 频率可从低频一直到 300MHz。现在研究功率为 4500kW 的高频电源装置^[14]。低气压放电频率一般为 13.56 MHz。

4. 微波 利用微波 (通常 2.45GHz) 通过波导管与气体耦合产生等离子体。由于微波放电的电离度比射频放电大 2—3 个数量级, 故可在较低压力 (1.3×10^{-2} Pa) 下工作。微波装置功率 0.7—5kW, 功率漂移低于 1/100, 输出可从零调整到额定值, 运行可靠^[14]。

II. 理论例究

在等离子体中, 由于输运系数如 λ (导热系数) 和 σ (电导率) 是温度的强非线性函数, 而在等离子炬和反应器中流动现象又特别复杂, 又与自感应磁场 (有时还有外磁场作用) 作用, 特别是在射频等离子体中, 主要是通过磁场放电, 理论分析就更加困难。在冷等离子体中还处于热力不平衡状态, 理论分析更难处理。因此, 在等离子体技术发展中, 实验诊断和数值模拟计算是重要的工具。

1. 直流电弧 研究电弧的主要目的是确定等离子炬外部条件同等离子体温度分布及速度分布的关系, 研究电极过程, 输运性质, 粒子同等离子体作用, 传热传质和动量输运。

①通道模型 Steenbeck^[15] 首先提出, 把放电通道分为导电区和非导电区而解 Elenbass-Heller 方程:

$$(1/r)d(r\lambda dT/dr)/dr + \sigma E^2 - U_r = 0 \quad (1)$$

在忽略辐射项 U_r 和进一步假定下, 能给出一些分析解关系。

②二区域模型 Cohen & Whitman^[16] 首先提出, 把放电通道分成导电区和导热区而分别解下列方程:

$$(1/r)d(r\lambda dT/dr)/dr + \sigma E^2 = 0 \quad (2)$$

$$(1/r)d(r\lambda dT/dr) = 0 \quad (3)$$

在给定边界条件和作某些处理后, 可以得出电弧温度与电流的理论曲线和其他关系。

③数值计算模型 电弧特性模型需要同时求解质量、动量、能量和电流的守恒方程。一般假定电弧处于热力学平衡, 稳定, 旋转轴对称, 光学薄, 流动是层流, 忽略重力和粘性耗散, 辐射吸收同总辐射损失相比可略而不计。根据以上假设可得出质量、动量、自感磁场、电流、能量的方程组^[18]。[19] 用这个方程组求出了自由燃烧高强度氩弧的温度场、流场和电参数分布的数值解。

热力学非平衡状态使电子温度重粒子温度不同。若考虑双温模型, 则需对质量、电荷、动量、电子能量、重粒子能量等守恒方程联立求解。[82] 对 Ar 等离子体反应器作了双温模型的数值计算。

粒子同等离子体的作用在等离子体技术中是很重要的一个课题, 这同等离子喷涂、球化、密实、微细粉的合成和化工冶金过程密切相关。粒子动力学和粒子的传热、传质被广泛研究^[43-48]。Lee 发展了一个拉格朗日坐标随机模拟的模型用来计算喷入粒子的轨迹和温度历史^[20, 21]。PSI-CELL 模型也用于这一问题的研究^[22]。假如喷入粒子对等离子体温度场和速

度场的影响可忽略,则计算就可大大简化。因此对喷入粒子同等离子体的耦合影响及其对高强度电弧特性的影响作了研究^[P-15-6, P-15-7, 3]。另外对粒子在直流和射频等离子体中的熔化效率和作用进行了比较^[C-3-3]。研究了难熔金属熔化和电弧能量及质量交换过程^[P-15-3]。比较了在大气压下和低压下喷涂过程中等离子射流的温度场和流场^[C-6-1],同时对两种管道(多孔陶瓷管道,吹气冷却,水冷铜管)中等离子体加热粒子的影响作了研究^[P-15-17]。对等离子体中的输运现象进行了很多研究^[23-25]。最近对大电流电弧阳极区输运现象也作了详尽的研究^[C-3-1]。

从以上所述,虽然对直流电弧作了很多理论研究,但还存在很多问题。首先对输运机制仍然缺乏知识,特别在同时存在热、质量和辐射传热时对不同输运机制的作用不太了解。只对纯气体或简单气体混合气有可信赖的输运系数值,对等离子体化学中实际的多组分混合气尚无数据资料可利用;同时热力学平衡的假定不正确,特别在边缘和电极区域。另外对感应磁场,电极,辐射场,三维性,以及电极和壁面对等离子体污染的作用研究很少。

对低温热等离子体的研究结果指出^[7-7, 25],在研究动量传输时,必须修正粘性系数,对于小于 $10\mu\text{m}$ 的粒子,即使在大气压下也需考虑非连续性影响和湍流耗散,而粒子喷入等离子体中的热泳力是不重要的,除非考虑相当大和轻的粒子经历一个长的过程和距离,一般Basset历史项是可忽略的;而在研究热和质量传输时,必须修正对流传热系数,粒子表面温度在沸点以下,在等离子体中气化不是控制相间质量传输的关键,在不连续状态下,粒子热传输是由等离子体中的成分(电子,离子,中性粒子)所单独贡献并被粒子荷电所影响。

2. 射频 感应耦合等离子体理论发展已有了很好的评述^[1-3]。现简要作一些补充。

①一维模型 主要用能量平衡求等离子炬内的径向温度分布。为了求得分析解,假定等离子体处于热力学平衡,忽略对流传热。不同作者提出的模型的差别,主要在于考虑等离子体物理性质随温度变化的程度以及是否考虑能量方程的辐射损失。Freeman & Chase^[26]首先采取通道模型,假定放电区 σ 为常数,不考虑轴向热传导、辐射和对流传热,解简化的Elenbass-Heller方程(1)和Maxwell方程,得到了放电区Ar和N₂等离子体功率密度同磁场强度的关系。Eckert^[27]修正了通道模型,发展了两区域模型,辐射不大但能忽略,约占输入功率的10%,考虑了导电系数和热传导系数的变化,假定电场为幂次分布,放电半径与放电管半径相同,求得了径向温度分布。Mensing等^[28]考虑了传导和辐射损失,求解了能量方程和Maxwell方程。Pridmore-Brown^[29]保留了辐射项,作为两点边值问题,用数值积分方程组给出了温度电场和磁场分布。Keefer等^[18]考虑了对流传热项对能量方程和电磁方程数值求解。笔者^[30]以双渠道模型为基础,考虑对流传热、辐射修正,利用等效温度能量平衡法,求出了Ar, N₂和H₂等离子体放电特性和其他参数,并同其他文献作了比较,能给出很好的结果。

②二维模型 一维模型的主要优点是在放电区估计温度剖面相当简单,但受到不能提供感应区外的温度场和不能计算等离子炬中流场的限制。所以发展了一些二维模型,它们共同的特点是:考虑热传导、热对流和辐射传热,假定等离子体是光学薄并处于热力学平衡,考

1) 所有类似于[P-15-6]的文献,系指ISPC-7的编号。

考虑等离子体的热力学和输运性质随温度的变化，所用的电磁方程是一维的；它们的不同在于是否包括全动量传输方程，是解瞬态还是解稳态方程；目的都是求稳态解。

Miller & Aycn^[31] 提出了预示感应等离子体径向和轴向温度分布的数学模型，轴向速度是给定的。Barners^[32-34] 等修正了 Miller 模型使其适用于光谱化学分析，同时解连续、能量和电磁方程，算出了不同运转状况下的温度场。Deletrrez & Boulos^[35,36] 发展二维模型，迈出了关键的一步，把全动量传输方程包括在方程组中数值求解。最近 Boulos 和他的合作者^[37-39] 进一步完善了二维模型并改善了计算稳定性，直接计算了速度、压力和焓而不是象以前那样计算流函数、涡量和焓，所采用的计算方法是 Patankar & Spalding 发展的 Simpler 方法。他们解出了在等离子炬中的温度场，速度场，沿等离子炬中心线速度的变化和温度的变化，工作线图中部的温度分布型式，气体流量对壁面传导损失的影响，功率分配与气体流量的关系，进气旋流对温度场和速度场的影响。

赵国英和朱清文^[40-42,100] 最近也利用 Simpler 方法得出了较好结果。同以前文献不同的是针对等离子体 CVD 反应器的实际情况，有多种组元气体 (Ar, H₂, SiCl₄, NH₃)，有冷气流喷射，反应器结构复杂 (这就使流动包括类圆管流，钝头绕流和涡流的复杂现象)，从等离子炬直到反应器出口进行了数值求解。反应器的结构简图见图 1，温度场和速度场见图 2。此外，还研究了冷态流场与热态流场的比较，喷射环缝对流场的影响，气体混合的浓度场等。以前的文献主要是用单一气体 (多为 Ar，少数用 N₂)，多是计算等离子炬部分。

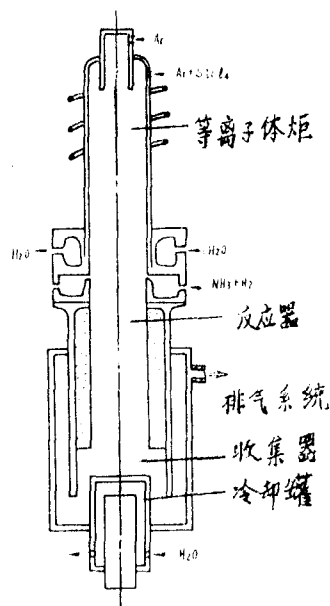


图 1 热等离子体CVD反应器原理图

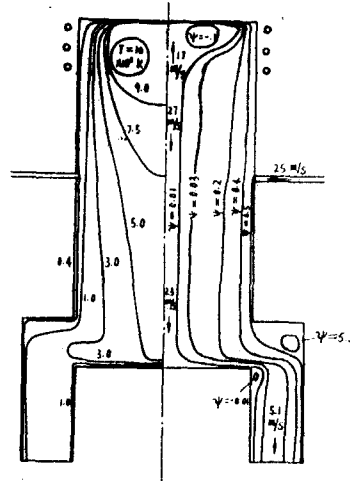


图 2 CVD反应器流场和温度场

③单粒子轨迹与温度历史 对粉末进行热处理是等离子体技术的极重要的应用。这个问题在射频等离子体中同样重要，有很多人进行研究^[49-53]。所有的模型的差别，主要在于是否考虑粒子内部的传热对等离子体与粒子总热量传输过程的影响。只有 Fiszdon^[61] 和 Yoshida^[60] 考虑了粒子内部的传热，其他人都假定粒子的温度是均匀的。一般还假定粒子的

温度是均匀的,但等离子体与粒子的作用要分开来研究,也就是当粒子在等离子体中少到什么程度,就可认为它对等离子体的温度场和流场,粒子与粒子的作用无影响^[54,P-15-6,P-15-7]。

可以看出,感应等离子体理论在最近还是取得了很大进展。在讨论直流电弧一节所指出的问题在感应电弧中也存在。最近[P-15-2,C-3-5]也研究了热力学不平衡情况和计算模型。

④冷等离子体 冷等离子体处于热力学不平衡状态,问题复杂,迄今尚未提出理想的计算模型。表面作用(如刻蚀,沉积,材料改性)是冷等离子体最重要的应用,它与边界层中等离子体的输运性质及等离子气体与表面的化学反应相关。为了用热力学预言输运性质和化学成分,发展了计算方法。然而边界层的化学成分通常是不知道的,并且它的性质同以前的计算没有很好符合。而边界层是表面作用的化学反应器,化学合成、分解、气化和沉积主要靠传热来控制。在气化和沉积过程中,反应一般在反应管中心进行,形成的小颗粒靠热泳力推到管壁沉积。所以在冷等离子体中,研究输运现象时,边界层有着重要的意义,可惜还研究得很不够。

III. 诊断研究

了解等离子体过程需要大量关于化学过程和物理过程(如温度,成分,浓度,速度,各种物质的空间分布和能量分布)的信息。光学方法对提供这些信息非常理想,特别它是非干涉的,能给出非常接近于实际的参数值。在这方面,光谱法,激光诱发荧光法,干涉法和激光测速法占很重要的位置^[55]。光谱法简单,能提供很多定性信息。激光测量技术可给出空间、瞬时和光谱的较高分辨率,给出关于选定原子、分子或离子的详细信息。激光诱发荧光法有高的灵敏度和空间分辨率,特别适于等离子体诊断。此外激光电流光谱法和调制激光吸收光谱法在等离子体诊断中都有一定的应用。

用辐射光谱法容易实现温度测量^[86,87]。它可通过原子光谱测得激励温度,通过 Stark 线谱展宽的谱线分布测得电子浓度和通过转动光谱测得转动和振动温度,由此算出电子温度值,但都是一个短时间的平均值。以上测量都是对轴对称等离子体的。现已发展了在简单情况下把非轴对称 Abel 变换用于热等离子体射流的温度测量^[88],并对测量的自动化作了很大的努力^[89-91]。利用二维光学多通道分析器(OMA)^[92]能够迅速测得 40 条谱线的转动光谱或线谱分布。应指出,转动光谱给出的温度范围为 3500—9000K,原子线谱为 8000—13000K,离子线谱为 15000—21000K,精度大约 10%。在热等离子体技术中经常遇到的温度范围是,作为加热用时 3000—9000K,喷涂用时 3000—12000K,转移弧 7000—18000K,高频电弧 7000—15000K。为测量燃烧温度而发展的 CARS(相干非斯塔克喇曼光谱)技术^[93]可扩大到 7000K,它的优点是有很好的空间分辨率(避免了 Abel 变换问题),即使在大股射流中也能给出重要的信号,同时能测量有粒子存在的等离子体温度。激光诱发荧光法在热等离子体中只能给出相对值^[94],但能给出一些关于化学反应和骤冷过程的信息,因此可用它测量火焰中 OH 根,NO 等的浓度,BN 沉积薄膜的温度,以及遮断器中的浓度和温度^[55]。

[P-9-2]用光谱法测得微波放电中(压力 4332—13332Pa)气体的温度。此外用光谱法测量 Ar 和 N₂ 湍流等离子体温度,用于干涉法研究空气电弧和各种等离子体的温度。

由于等离子体在处理微细粉方面如合成,气化,球化和喷涂等有很重要的实用价值,粉

粒表面温度的测量引起人们的兴趣。最近发展了两色高温测量法^[87, 9-4]用于测 Ar-H₂ 等离子体射流中的喷涂粒子如镍、铝和铝粉的表面温度。它实际上给出的是在 $\phi = 160\mu\text{m}$ 和 $L = 15000\mu\text{m}$ 的体积中的统计测量值。不论哪一种技术, 只要粒子的温度不够高(对 $20\mu\text{m}$ 的粒子要高于 2200K), 它的辐射通量不能克服等离子体的辐射通量, 就永远无法测出等离子体射流核心区和粒子加热区的温度。在这方面还发展了在高温流中可同时测得弥散粒子的温度和速度的方法^[87, 9-5]。这是一种电子光学复合装置, 它基于热白辐射原理, 把飞行时间法与多色高温计结合起来。

等离子体速度的测量相当困难。谱线多普勒偏移法限于低压(低于 6666 Pa)超音速射流。至今 LDA 法只能用于在热等离子体中加入的微小粒子速度的测量^[89]。由于小粒子测量的困难和在等离子体与小粒子间有动量传输, 测量的精度是有问题的。最近在 8kW 直流等离子体中用直接探测激光散射的多普勒频移测得其中的粒子速度^[9-11], 用激光双聚焦速度仪测得了低压等离子体射流中粒子和等离子体速度^[9-22]。此外, 利用激光测速法研究了垂直放置等离子炬中的流线, $10\mu\text{m}$ 和 $250\mu\text{m}$ 粒子的轨迹, 等离子体速度, 粒子对湍流脉动的响应, 以及跟激光-粒子相互作用有关的弛豫时间^[95]。由于 LDV 法有高的空间分辨率(小于 1mm^3) 和高的瞬时分辨率(小于 5ns), 目前它是用于测量粒子速度的主要方法。此外, 记录粒子在给定时间内通过聚焦激光束时形成的脉冲, 可得到等离子体中运动到不同位置的粒子数。测量的容积可以小于 10^{-2}mm^3 ^[87, 95]。粒子的平均轨迹由粒子的最大浓度位置确定。值得指出的是, 即使粒子的粒度分布很窄(如 Al_2O_3 粒子为 $18 \pm 3\mu\text{m}$), 并以最佳速度喷入等离子体中, 其轨迹分布也是宽的, 在喷射器下游 20mm 处, 它大约遮盖了等离子体射流“片”的 $1/3$ ^[87]。

用扩展的 LDA 法可同时测粒子的尺寸和速度。LDA 信号的幅度和调制深度决定于散射粒子的粒度, 粒子材料的光学性质, 激光辐射波长, 两束入射光的夹角以及接收孔的位置和尺寸^[86]。

对于电子密度的测量, 提出了一个不寻常的方法, 它是测量两条相邻谱线的相对降落 D , 再通过经验式 $D = 1.321 - 0.4564 \times 10^{-6} N_e + 0.04058 \times 10^{-32} (N_e)^2$ 推得电子密度^[9-9]。

除了用光谱、质谱仪测量等离子体成分外, 还用 MIS 技术测量等离子体刻蚀产物和中间产物^[9-8-10] 以及分析同相等离子体的反应^[4-2-22]。

此外, 用光学多道分析器对等离子体参数进行监视和诊断^[9-4, 9-5], 用光谱法对用于薄膜沉积的等离子体激励态进行研究^[4-2-4], 用光学法测量中空阴极等离子体源的各种参数^[4-2-8], 用激光吸收技术测量在 CH_4 和 SiH_4 等离子体中气体的分解度和分解速率^[4-2-9], 对 $\text{SiF}_4\text{-O}_2$ 微波放电进行光谱分析^[9-8-8] 等, 用 Langmuir 探针测量电子和离子密度^[4-2-9], 用电探针测量等离子体电位, 电极上的离子能, 电子温度和密度^[4-2-5] 等。

IV. 应用研究

1. 低温热等离子体 其压力一般近于或高于大气压, 温度万度上下。它在化工, 冶金, 机械加工, 石油等工业中有很多应用。几个突出的方面是:

①超微粒子制取 通常把直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子称为超微粒子。它易在热等离子体气氛中蒸发或由反应物质反应和骤冷生成。一般有三种方法即等离子体气相法, 反应等离子体气相法和等离子体 CVD 法。等离子体气相法是用热等离子体加热和气化金属的方法, 可把

要气化的材料作成转移弧的阳极或作成炉膛内壁(如陶瓷材料)。反应等离子体气相法是在反应气体形成的等离子体中生成金属氮化物或碳化物的超微粒子。CVD法是把气体反应物引入惰性气体形成的等离子体中制取金属或复合物超微粒子^[97,98]。

最近研究了用射频等离子体制取 Si_3N_4 , SiC , Ni , Al 超微粒子^[B-4-1, B-4-3, P-7-3, 56],用直流弧制取 SiC ^[B-4-4],用三射流直流等离子体化学反应器制取 Al_2O_3 粉^[P-7-1]。利用射频等离子体CVD法制取超微粒子有很大优越性^[7]。日本有一个大的国家计划,发展用于化学反应和合成的射频热等离子体,特别是生产非氧化物陶瓷材料,预计在二三年内会有重大进展^[98,7-4]。同时预计到1990年仅美国将生产价值为25亿美元的陶瓷。已进行研究的有 Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 和 ZrO_2 ,其生成温度都高于燃烧温度,所以用等离子体法是首先要考虑的^[57]。目前用射频等离子体法生产 TiO_2 在英国已进入工业生产,功率为1MW,产量65吨/天,能耗0.2—0.3kWh/lb TiO_2 ^[59]。现在已用射频等离子体法生产的超微细粒子有 Fe , Fe-Al , Nb-Al , Nb-Si , Si_3N_4 , SiAlON , TaC , TiN , B , SiO_2 , TiO_2 , MgO , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, TiB_2N_2 , SiC , B_4C 等^[60,9,97]。

②喷涂 用喷射熔化金属或陶瓷形成防护涂层在工业中被广泛应用。喷涂可以在近于大气压或低压(4332—13332Pa)下进行,是把熔化、骤冷和凝固结合在一起。在适当冷却下,底材温度可低于100℃。为改善涂层质量,研究了影响涂层微观结构的因素^[B-7-1]。在等离子体射流外加同心Ar射流,防止氧化和保持射流温度^[B-7-2]。发展了射频等离子体射流喷涂^[P-12-1]和进行了水下喷涂研究^[B-7-3]。对硼涂层^[B-7-4],铝-钴合金复合涂层^[P-12-3],多层喷涂^[B-7-1], FeCrAlY 涂层^[P-12-4]以及喷涂参数最佳化^[P-12-6]进行了深入研究。

③熔化和气化 试验表明等离子体能够熔化低级材料(如铁屑),直接处理碎矿石和低级小颗粒煤,功率参数可独立调整。在Westinghouse等离子体试验中心有一个每小时可熔化2.5吨铁屑的化铁炉^[B-8-1]。用碳在等离子体炉中还原铬铁矿生产高碳铬铁得到广泛承认^[B-8-3]。Tectronics炉中(3MVA)熔化高碳锰铁合金粉和几个火法冶金转移电弧等离子体炉正在发展到工业规模^[P-11-6]。用 Ar-H_2 等离子体还原铁矿石^[P-11-4],在射频等离子体炉中分解铬氧化物^[P-11-5]。

试验指出,当转移弧等离子体炉的功率密度从0.35MW/m²增加到0.8MW/m²时,炉子效率可从15%增加到69%^[B-8-4]。为发展加热气体和特殊材料到3000℃以上的加热器,已研制了多弧放电系统^[B-8-4]。Davy McKee有一个广泛的发展计划,研究和处理和发展处理和还原特殊矿石的等离子体炉,最大功率1MW,炉子名义容量250公斤,允许2小时连续运转。

④热分解 世界经济的发展,轻原油难以满足对能源的需求,必须以重油补缺。世界沥青和重油的贮量很大,所以从重原油产生轻液烃非常重要。等离子体作为反应剂和热源,生产过程简单,不需催化,需要材料和投资少,温度高,加工时间短,分解多。为降低成本,研究了用蒸汽和 H_2 等离子体对重油的热解。蒸汽比 H_2 便宜,同时可增加 H_2 降低碳(变成 CO , CO_2),焓值高^[B-2-1]。也研究了利用等离子体反应器把石蜡油转换为轻液烃^[P-3-2]。系统地研究了煤和其他含碳固体的等离子体气化过程^[B-2-4]。利用煤的等离子体气体生产乙炔,年产量已达120000吨,炉子功率已达8—10MW^[P-3-5]。详细研究了褐煤^[P-3-7],辉钼矿,钛铁矿,锆美石^[61,62]在等离子体中的热分解。

2. 冷等离子体 这是非平衡态等离子体, 电子温度显著高于重粒子温度, 二者之比在 10—100 之间, 典型值为 $T_e = 10^4\text{K}$, $T_g = 300\text{K}$ 。辉光放电有很重要的实用价值, 其能量分布为: 电子约 0—20eV, 离子约 0—20eV, 亚稳态粒子 0—20eV, 紫外光、可见光约 0—40 eV。在低气压放电中产生大量亚稳态, 激发态, 游离态, 离子态, 造成多种“活性种”, 其化学性质比基态分子活泼得多。这就可以在比较低的温度下进行通常热化学不能进行的反应, 从而在科学实验和工业生产中得到广泛的应用。一般冷等离子体 CVD 装置简图如图 3 所示。

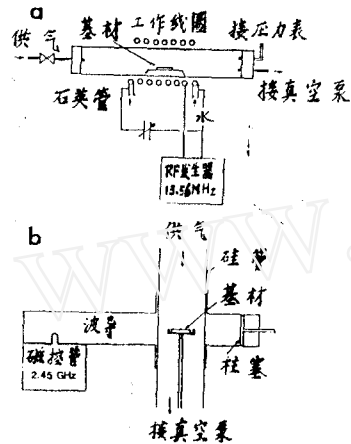


图 3 冷等离子体 CVD 装置简图
a 射频 b 微波

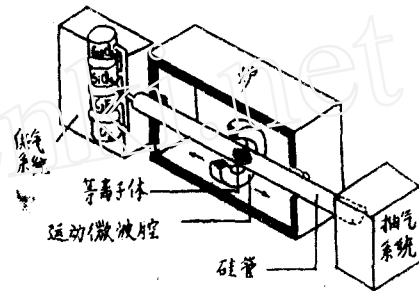


图 4 PCVD 法光纤装置原理图

①光纤^[7-1,8,11] 用热和冷等离子体 CVD 技术都可制得 0.1—0.2dB/km 低损光纤。由于生产中不混入杂质, 认为这种方法是理想的。Philips 首先用冷等离子体 PCVD 法生产; 装置如图 4。管内压力 $10^3-2 \times 10^3\text{Pa}$, 几乎达 100% 的沉积率, 对 GeO_2 达 90%, 沉积速率可达 1—2g/min。冷等离子体沉积还适用于制造光学元件如微透镜等, 是唯一可进行大于 2% 氟掺杂的。AT & T 贝尔实验室发展了热等离子体 PMCVD 法。沉积速率达 6g/min。其光损指标很好, 但材料分层较厚。主要用来制造阶梯反射指数光纤。德国和法国发展了热等离子体外沉积 (POD) 和轴向侧面沉积 (ALPD) 法, 多为制造阶梯反射指数光纤, 用于短距离传输和计算机连接, 室内系统的测量设备。光纤生产装置每年生产能力高于 500,000 公里。

②刻蚀 利用固体与气体反应生成新气体, 这种方法可使图形加工精度提高而能进行微米级线条加工, 使集成电路高集成化成为可能。刻蚀 Si , Si_3N_4 , SiO_2 , Mo , W , Ti 等最常用的是 CF_4 。利用高频放电 (26—66Pa) 生成活性 F^* , CF_2^* 和 CF_3^* 等, 同被蚀物反应生成挥发性的 SiF_4 , MoF , WF 等。为提高选择性和刻蚀速率可加少量 O_2 或 H_2 以增加 F^* , CF_2^* 和 CF_3^* 的发生率。利用激发态中性粒子进行各向同性刻蚀, 加工最小线宽为 2—3 μm 。要进行微米或亚微米加工必须采用阴极耦合平板形装置, 利用自偏压造成反应性离子的方向性进行各向异性有选择的刻蚀。目前国外主要的半导体厂在致力于用 SiCl_4 反应离子刻蚀 Al/Si/Cu 合金的研究。对刻蚀的研究集中于提高刻蚀速率, 精度, 线条宽度, 选择性, 均匀性和损坏性等^[4-3-4, 4-3-6, 13-10]。为在整个反应器中产生均匀的等离子体和精确独立地

调整参数,发展了一个PMM系统,利用多极限制与微波放电结合,非常适合进行蚀刻研究^[A-3-11]。[P-13-14]提出一个新方法,利用特殊刻蚀气体与电子轰击晶片结合进行局部加工,精度高,不需要遮盖物。同时对光致抗蚀剂去除装置^[P-13-7],去除刻蚀形成的钝化问题^[P-13-9]。Ar对刻蚀的影响^[P-13-11]和对气体分离膜的刻蚀^[P-13-5]都进行了深入研究。

③沉积薄膜 主要应用于微电子工业如形成防护膜,绝缘膜和滤光膜。也可在金属表面上制备抗磨损高硬度的保护膜。常见的形成膜有C膜^[A-1-3],Si膜^[P-5-17],SiO₂膜^[P-5-1,P-5-15],Si₃N₄膜^[P-5-4],BN膜^[P-5-11],TiO₂膜^[P-5-1],SiO₂和TiO₂组成的膜^[P-5-1],InN膜^[P-5-14]和B-C-N膜^[P-5-5]。实验指出,在相同的起始物质下只要控制等离子体参数,可以得到化学组分不同的膜,且具有不同的电学、光学、机械及化学性能^[A-1-5]。沉积过程可在低温下进行,因此只改变表面性能而不影响基体性质,有可能对不耐高温的高分子材料进行表面处理和制备膜层。近年来对薄膜的形成机理作了很多研究^[A-1-4,A-1-3;4,p.85-177]。

④聚合 这是等离子体辉光放电应用的一个重要方面,发展很快。它和通常的高分子聚合不同,不需要有官能团的单体,几乎所有有机物都可迅速聚合,而且是高度交联、热稳定,无针孔的,分子量可高达10⁷g/mol以上^[C-4-1]。在半导体工艺方面的一个重要应用是制作抗蚀剂膜,有高的剩膜率,而且耐CCl₄等离子体腐蚀性能好。聚合的其他方面的应用是制备逆渗透膜和选择性渗透膜如海水淡化膜^[C-4-3,63],脱盐率达98%以上。由于聚合膜具有优良的光学,电学和机械性能,还可用作保护膜,防潮防霉膜,光导膜,血管膜^[64-67]。亦可作开关^[C-4-1],超薄膜(<100Å)^[P-6-1],碱电池密封膜^[P-6-2],质量控制膜^[P-6-5]。并可用聚合复制4μm线宽的图形^[P-6-4]。

⑤表面处理 这是一个很有活力的应用领域。通过等离子体过程可以改善高分子材料的粘接性,染色性,印刷性,湿润性等。对金属表面处理如氮化,碳化,硅化可大大提高硬度^[68,69]。在等离子体中只需照射几分钟,金属氮化硬度便增加5倍^[C-1-6]。用CO₂混合气等离子体短时间处理使金属碳化,硬度可增加6倍^[C-1-6]。钢的硼化可使硬度从原来的2600MPa增加到9800MPa^[C-1-7]。此外对PET线和纤维进行处理可增加其湿润性^[C-1-9]。对高压钠灯处理可改善颜色^[C-1-10]。

⑥O₃合成 O₃可用来处理饮用水,漂白和作氧化剂,其优点是会造成环境问题,所以其需求量一直在增加。高的电子温度和低的气体温度的热非平衡放电是生产O₃所希望的。大量的O₃可以在臭氧机中靠瞬时的辉光放电生成,工质可用O₂或空气。目前处理饮用水的臭氧装置功率已达兆瓦级。用来消除发电厂排烟中的NO_x的新装置在兴建,功率达数十兆瓦,每小时生产臭氧数十吨^[C-2-2]。在生产中,若在空气加入0.08%SF₆,O₃生成的能量效率可达25%^[P-2-2]。为提高O₃产率,提出了一种新型臭氧机,在电极之间没有电介质,在主放电时,再加上一高频电晕放电(HFCD),可有效地提高O₃的生成率。在He/O₂混合气中生产O₃需要能量400—450g/kWh,O₃的生产率是一般臭氧机的2—2.5倍^[P-3-6]。

V. 我国对等离子体技术的研究¹⁾

在应用研究方面,把热等离子体用于焊接、切割,熔炼钨铁、铌钛合金、二氧化锡等,

1) 未注明参考文献的均取自我国第1届,第2届,第3届全国等离子体技术会议。

以及镍粉和钨粉球化, 制取 BN, TiC, TiO₂, TiN, W, SiC, Si₃N₄ 等超细粉和光纤预制件, 锅炉点火, 手术刀等。把冷等离子体用于硅橡胶, 纤维, 苧麻, 兔毛, 聚丙烯, 聚对苯二甲酸乙二酯等表面改性, 以及制造聚合六甲二硅胺烷保护膜, 半导体光电极导电保护膜, 甲烷膜, 丙烷膜, 非晶态硅/氢 (作太阳电池) 和八氟环丁烷, 还对刻蚀, 烷烃活化, 还原油脂选择性催化剂, 色谱用键合固定相制备方法, 羊绒和不锈钢表面清洗, 离子镀膜进行了研究。在理论研究方面, 研究了射频等离子体的放电特性, 普通气体 (Ar, N₂, O₂, H₂) 等离子体^[30,70,71,83] 和反应性气体等离子体同射频机的耦合匹配, 提出了用不同气体实现匹配和借“磁泵”效应加入反应物的方法^[6]。同时对 CVD 反应系统进行了实验^[78] 与数值模拟^[40-42,74]。对工频等离子体, 研究了轴向热传导对交流电弧性质的影响和交流电弧的外回路对弧柱特性的影响^[75,76]。对直流等离子体, 进行了对 N₂-H₂ 纵吹弧的积分近似数值研究和对台阶式阳极发生器以及电极污染对等离子体射流电子密度的影响进行了分析和数值计算。此外还研究了 Ar, N₂ 等热力学性质。在诊断研究方面, 利用相对和绝对辐射强度法, 单波长激光全息和激光平晶干涉法, 双波长激光法测量电子密度和电子温度, 其中有的还用于非轴对称温度场测量; 还采用标准具与干涉滤光片对火焰温度进行测量; 对探针法进行了一定研究。

在学术交流和活动方面也较为活跃。1980 年成立了北京低温等离子体技术学会。沈阳、长沙等地也有类似的组织。每两年举行一次全国性学术交流会。第一次提出论文报告 78 篇, 第二次 92 篇, 第三次 128 篇。在国际交流方面也不断增加, 我国在 ISPC-6 提出 1 篇论文^[8], 在 ISPC-7 提出 5 篇^[6,77-80], 在 ICPIG 提出 1 篇^[5]。1986 年 6 月将在我国召开国际等离子体科学与技术会议 (ICPST), 我国将提出论文约 50 篇。

参 考 文 献

- 1 Eckert H. U., *High Temp. Sci.*, **6** (1974): 99.
- 2 Boulos M. I., *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 9 (1985): 1321.
- 3 朱清文, *力学进展*, **12**, 4 (1982): 378.
- 4 ISPC-7 Symp. Proc. (1985).
- 5 Zhu Ching-Wen, ICPIG-17 Contributed papers (1985).
- 6 —, Yan Jia-Peng, ISPC-7 Symp. Proc., B-4-1 (1985).
- 7 Fauchais P., et al, *Topics in Current Chemistry*, **107** (1983).
- 8 Wu Cheng-Kang, ISPC-6 Symp. Proc., A-5-1 (1983).
- 9 朱清文, *百科知识*, 4 (1985): 58.
- 10 Camacho S. L., ISPC-7 Workshop papers (1985).
- 11 Moncuse M., et al, *ibid* (1985).
- 12 Thornblom J., Santen S., *ibid* (1985).
- 13 程明兴译, *国外稀有金属*, 4 (1979): 1.
- 14 High Frequency Application Power Supply Units, Denki Kogyo Co., Ltd. (1985).
- 15 Steenbeck M., *Phys. Z.*, **33** (1932): 899.
- 16 Whitman A. M., Cohen I. M., *J. Appl. Phys.*, **44**, 4 (1973): 1552.
- 17 United States Patent, 3989511 (1976).
- 18 Hsu K. C., Ph. D. thesis, Univ. of Minnesota (1982).
- 19 Etemadi K., et al, GEC-35 (1982).
- 20 Lee Y. C., M. S. thesis, Univ. of Minnesota (1982).
- 21 —, et al, ISPC-5 Symp. Proc. (1981).
- 22 Crowe C. T., et al, *J. Fluids Eng.*, **99** (1977): 325.
- 23 Chen D. M., Pfender E., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **PS8** (1980): 252.
- 24 Pfender E., *Pure & Appl. Chem.*, **52** (1980): 1773.
- 25 Sanders N., et al, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6 (1982): 4136.

- 26 Freeman M. P., Chase J. D., *ibid*, **39** (1968): 180.
- 27 Eckert H. U., *ibid*, **41** (1970): 1520.
- 28 Mensing A. E., Boedeker L. R., NASA CR-1312 (1969).
- 29 Pridmore-Brown D. C., *J. Appl. Phys.*, **41** (1970): 3621.
- 30 朱清文, 力学进展, **11**, 4 (1981): 323.
- 31 Miller R. J., Ayen J. R., *J. Appl. Phys.*, **40** (1969): 5260.
- 32 Barnes R. M., et al, *Spectrochem. Acta*, **B30** (1975): 109.
- 33 —, et al, *Appl. Spectrosc.*, **29** (1975): 477.
- 34 —, et al, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976): 3929.
- 35 Delettretz J. A., Ph. D. Dissertatin, Univ. of California, Davis.
- 36 Boulos M. I., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **PS4** (1976): 28.
- 37 Mostaghimi J., et al, *J. Numer. H. T.*, **8** (1985): 187.
- 38 Mostaghimi J., et al, *J. PCPP*, **4** (1984): 129.
- 39 Boulos M. I., Ronald Gagne, *C. J. Ch. E.*, **58** (1980): 367.
- 40 Zhao Guo-Ying, Zhu Ching-Wen, ICPST Symp. Proc. (1986). (to be appeared)
- 41 赵国英, 朱清文, 第3届全国计算流体力学会议 (1986).
- 42 赵国英, 朱清文, 第3届全国流体力学会议 (1985).
- 43 Boulos M. I., Gauvin W.H., *C. J. Ch. E.*, **52** (1974): 355.
- 44 Bhattacharya D., Gauvin W. H., *AIChE J.*, **21** (1975): 879.
- 45 Gal-or B., *J. Eng. for Power*, **102** (1980): 589.
- 46 Fiszdon J. K., *Int. J. Heat & Mass Transfer*, **22** (1979): 749.
- 47 Vardelle M., et al, *AIChE J.*, **29** (1983): 236.
- 48 Wei D., Correa S. M., et al, ISPC-6 Symp. Proc. (1983).
- 49 Boulos M. I., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **PS6** (1978): 93.
- 50 Yoshida T., Akashi, K., *J. Appl. Phys.*, **48** (1977): 2252.
- 51 Proulx P., Memoire de M. Sci. A., Universite de Sherbrooke (1984).
- 52 Proulx P., et al, ISPC-6 Symp. Proc. (1983).
- 53 Mostaghimi J., et al, *Sprectrochemical Acta*, **40B** (1985): 153.
- 54 Crowe C. T., et al, *J. Fluids Eng.*, **99** (1977): 325.
- 55 朱清文, 晏名文译, 力学进展, **15**, 4 (1985): 504.
- 56 Yoshida T., et al, ISPC-6 Symp. Proc. (1983).
- 57 Paul N. Estey, ISPC-7 Workshop papers (1985).
- 58 Canteloup J., Mocellin J., *J. Special Ceramics*, **6** (1975): 209.
- 59 *New Scientist* (July 26, 1984): 22.
- 60 吉田丰信, 明石和夫, 铁与钢, **10** (1982): 1498.
- 61 朱联锡等译, 成都科大译文集, **1** (1980): 1.
- 62 杜华唐译, 国外稀有金属, **4** (1979): 36.
- 63 Yasuda H., et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19** (1975): 2981.
- 64 Wydeven T., *Appl. Opt.*, **16** (1977): 717.
- 65 西德专利 2748256 (1978).
- 66 特开昭 53-56177.
- 67 Hollahan J. R., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13** (1969): 807.
- 68 Konuma M., et al., *J. Less-Common Metals*, **52** (1977): 145.
- 69 松本修, 金属, **3** (1978): 10.
- 70 朱清文, 电炉, **59**, 3 (1984): 1.
- 71 陈允明, 力学学报, **2** (1981): 165.
- 72 力学所六室, 力学情报, **1** (1976): 33.
- 73 朱清文, 高频等离子体 TiO₂ 反应器冷态模拟, 中国科学院力学研究所报告 (1980).
- 74 赵国英, 朱清文, 等离子炬和反应器流场的数值模拟, 同上 (1984).
- 75 荣陞, 力学学报, **6** (1981): 592.
- 76 —, 力学学报, **5** (1982): 461.
- 77 Chen Xi, ISPC-7 Symp. Proc., P-15-6 (1985).
- 78 Li Shizhi, Yang Hongshun, *ibid*, A-1-8 (1985).
- 79 Liu Wanying, et al, *ibid*, P-1-6 (1985).
- 80 Wang Zheng-yu, *ibid*, P-10-11 (1985).
- 81 Keefer D. R., et al, *IEEE, Tran. Plasma. Sci.*, **PS-1** (1973): 71.

- 82 Chen D.M., et al, *Plasma Chemistry and Processing*, 1, 3 (1981): 295.
 83 陈允明, 朱清文, *力学与实践*, 5 (1985): 21
 84 Bachmann P., *Pure & Appl. Chem.*, 57, 9 (1985): 1299.
 85 Pfender E., *ibid*, 57, 9 (1985): 1179.
 86 Fauchais P., et al, *ibid*, 57 9 (1985): 1171.
 87 —, et al, *Thin Solid Film*, 121, 303 (1985) .
 88 Gravelle D., et al, ISPC-6 Proc. (1983) .
 89 Vardelle A., et al, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, PS8 4 (1980): 417.
 90 Etemaidi K., et al, *Rev. Sci.Instr.*, 53, 12 (1982).
 91 Mehmetoglu M. T., et al, *ibid*, 54, 2 (1983): 285.
 92 Coudert J. F., et al, ISPC-6 Proc. (1983) .
 93 Hall R. J., et al, in *Laser Applications*, Vol. 5 (ed.J. F. Read, et al), Academic Press, NY (1984) .
 94 Coudert J. F., et al, ISPC-6 Proc. (1983) .
 95 Vardelle, M., et al, ITSC 83, Thermal Spraying (ed., German Welding Soc., Dusseldorf) Essen, BRD (May 1983) .
 96 Durst G., *Trans. ASME*, 104 (1982): 284.
 97 朱清文译, *力学动态*, 21, 3 (1983): 4.
 98 Akashi K., *Pure & Appl. Chem.*, 57, 9 (1985): 1197.
 99 朱清文, 等离子体信息, 5 (85): 1.
 100 Zhao Guo-Ying, Zhu Ching-Wen, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Special Issue on arcs (Aug. 1986) (to be published) .

REVIEW ON SOME ASPECTS OF PLASMA TECHNOLOGY

Zhu Qing-wen

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract

The recent development on some aspects of the plasma technology, containing theory, diagnostics and applications, is reviewed. Most of the information is taken from the literature of ISPC-7. It appears that the thermal plasma modelling, thermal and low-pressure plasma diagnostics and applications (especially in the applications of low-pressure plasma such as plasma surface modification, plasma deposition, etching and polymerization) have been advanced quite rapidly. Some thermal plasma technologies for melting, ozone synthesis and TiO_2 production have attained industrial scale. There must be significant advance of thermal plasma processing for synthesis of ultra fine powders of new ceramic materials in two or three years. On the other hand, we should notice that the plasma technology has not been widely used in industry as originally expected. Much work for development is needed.

Keywords *low temperature plasma; thermal and cold plasma; equilibrium and non-equilibrium plasma; plasma in high and low pressure*