

我国等离子体工艺研究进展*

吴承康

(中国科学院力学研究所 北京 100080)

摘要 扼要综述了我国等离子体材料工艺研究的新近进展. 内容包括: 热等离子体源, 等离子冶金、化工、超细粉合成、喷涂; 低气压非平衡等离子体源, 镀膜, 表面改性, 等离子浸没离子注入; 电晕放电, 介质阻挡放电, 滑动弧等及其应用. 当前, 各类薄膜制备和表面改性的研究工作最为活跃.

关键词 等离子体工艺, 热等离子体, 非平衡等离子体

PLASMA PROCESSING RESEARCH IN CHINA

Wu Chengkang

(Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A summary is presented of recent research on plasma processing in China, including thermal plasma sources, plasma metallurgy and chemical engineering, synthesis of ultra fine powders, spraying, cold plasma sources, deposition, surface modification, ion plating, plasma immersed ion implantation, corona discharge, dielectric barrier discharge, the gliding arc and related applications. It appears that the deposition of thin films and surface modification are the most active areas at present.

Key words plasma processing, thermal plasmas, non-equilibrium plasmas

60年代初,我国的等离子体技术研究(低温等离子体及其应用)随着航天技术中材料试验的需求而发展,当时主要是电弧等离子体技术.70年代开始了各种热等离子体材料加工技术研究,80年代,低气压等离子体技术研究普遍开展.80年代以来,国内多次举办了全国和国际的等离子体科学技术会议,例如,1997年在北京召开的第13届国际等离子体化学会议(ISPC-13)是一次成功的国内外同行们交流学习的盛会^[1].本文扼要综述近年来国内等离子体加工工艺研究工作的开展情况,包括热等离子体、低气压非平衡等离子体和高气压非平衡等离子体几方面.由于等离子体技术涉及面极广,国内工作又很分散,只能举出一些代表性工作,遗漏在所难免,不妥之处请读者谅解.

1 热等离子体

1.1 热等离子体源与基础研究

60年代初,随着空间技术对再入大气层防热材料筛选和气动加热模拟的需求,发展了电弧等离子体发生器及相关的测量手段.这些设备现已发展到数十兆瓦,附有现代化的测量控制系统,工业用的直流或交流非转移弧等离子体发生器已发展至数百千瓦,冶金用的转移弧发生器功率可达数兆瓦.

热等离子体发生器的基础性研究包括电

* 国家自然科学基金资助项目和中国科学院重大基础研究项目

1998-12-11 收到初稿,1999-01-26 修回

弧、气流、磁场相互作用,数值模拟,测量诊断等.中国科学院力学研究所研究了管状电弧加热器中旋转电弧与外加磁场径向分量的相互作用,从而解释了弧根轴向位置确定的机理^[2].清华大学研究了台阶式管状电弧加热器中电弧加热与气体运动的相互关系,表明电弧加热对气体运动特性(如回流区长度)因而对弧根位置有重要影响.中国科学院力学研究所研究了影响电极表面温度和烧蚀的热因素,解释了一些参数对电极烧损的影响^[3].清华大学对一般喷涂用等离子喷枪的射流脉动特性进行了细致的测量,说明表面上看来稳定的射流中含有强烈的脉动^[4].中国空气动力研究发展中心研究发展了一套高度稳定的壁稳电弧装置,并用于研究高温气体的局域热力学平衡(LTE)问题和气体性质^[5].此装置亦用于建立10000K至15000K间的高温标准.

清华大学详细研究了等离子体条件下微细颗粒的传热、阻力、热泳现象等.研究中考虑了克努森数(Knudsen No.)、电子与离子、分子离解与原子复合、蒸发、镜面反射与漫反射等因素的影响.最近的分析中考虑了离子(或电子)反作用力,得到了满意的结果.计算结果与金属丝上实验结果相符,表明所用的动理学分析方法

能得到可靠的结果^[6,7].

1.2 等离子体冶金

中国科技大学成功地研制了1—3MW热阴极转移型直流电弧等离子炬,使用了氩气保护的钨-氧化铈阴极,电流为4000—5000A.用于炼钢中间包加热的1MW等离子炬热效率为70%,电极寿命为50h.复旦大学研制了低电流密度的热阴极($10^3\text{A}/\text{cm}^2$),在4000A电流条件下,其寿命大于100h;用新的阴极层模型发展了转移电弧的数值模拟方法^[8].他们研制的等离子切割机功率为60—300kW,在电流小于200A和启动400次以上的条件下,阴极寿命超过10h.

1.3 等离子体化学合成

中国科学院成都有机化学研究所多年来研究和发展等离子体条件下的天然气转化工艺.研究了各种局域热力学平衡与非平衡条件下的甲烷反应,例如由甲烷氧化产生 C_2 烃类的化学动理学等^[9].

1.4 超细粉合成

不少研究单位进行了超细粉合成的工作.例如中国科学院化工冶金研究所已生产出以下的超细粉(见表1).

表1 中国科学院化工冶金研究所生产的超细粉

	粉 末	原 料	等离子体	功率/kW	产 量	尺寸/ μm
氧化物	TiO_2 (颜料)	TiCl_4	RF	8,30,250	3000t/a	0.20—0.25
	Sb_2O_3	Sb_2O_3 (粗粉)	DC	100	300t/a	0.05—0.10
	SiO_2	SiCl_4	微波	5	0.5kg/h	<0.03
	TiO_2 (纳米级)	TiCl_4	微波	5	0.3kg/h	<0.05
	MoO_3	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	RF	30	kg/h量级	0.1—0.2
	MoO_2	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	RF	30	kg/h量级	<0.1
碳化物	SiC	CH_3SiCl_3	DC	45	1.0kg/h	0.05—0.10
	TiC	$\text{TiCl}_4, \text{CH}_4$	DC	45	1.0kg/h	<0.1
氮化物	TiN	$\text{TiCl}_4, \text{NH}_3$	DC	45	1.0kg/h	<0.1
	SiC/Si ₃ N ₄	$\text{SiCl}_4, \text{CH}_4, \text{NH}_3$	DC	45	0.5kg/h	0.05—0.10

1.5 等离子喷涂

国内已开展大量的等离子喷涂应用研究,如大量的机械零件用喷涂方法制备耐磨、耐腐蚀、耐高温隔热涂层,可磨合密封等,在此不一一介绍.但涉及的基础性研究开展并不太多.在

新原理方面,北京航空工艺研究所发展了一种层流射流等离子喷枪,功率达20kW.与通常的湍流等离子喷枪相比,具有低噪声、高涂层质量、高的材料与能量利用率的优点.

2 低气压非平衡等离子体

当前,国内正在大量进行用低气压等离子体实现薄膜沉积和表面改性的工作.这一方面是因为有可能制备出种类繁多、有特殊应用前景的新颖涂层和表面;另一方面可能是因为所需的基本设备规模不是很大.然而在微电子加工和蚀刻方面的工作并不是很普遍,这可能是因为国外(尤其是美、日)在微电子工业中已投入了巨大的力量,设备和技术的进展十分迅速,国内的力量难以与之竞争.

2.1 低气压非平衡等离子源

近年来不少原来从事高温等离子体(受控热核反应)研究的科学工作者进入低温等离子体领域,大大加强了这方面的研究.中国科学院等离子体物理研究所在80年代初即将工作扩展到这一领域,充分利用了他们在等离子体物理方面的特长,开展了多项微波等离子体的物理和应用研究,如多种微波电子回旋共振(ECR)等离子体设备,应用于特殊性能膜层如金刚石、类金刚石碳等的制备,以及微电子器件的蚀刻^[10].中国科学院物理研究所运用受控等离子体实验装置的原理,发展了几种新的镀膜和表面改性装置,如同轴脉冲放电高密度等离子体装置^[11]和 Thetatron - Pinch 脉冲高密度等离子体装置,用于多种特殊材料膜层的制备和表面改性.

若干单位发展了相当复杂的设备,其中可以用多种束流对材料进行镀膜和表面改性处理.大连理工大学发展了多束混合注入装置(MBMI),可用离子、电子、激光束和等离子体射流对同一靶材进行复合加工.现已用于多种新型薄膜制备和表面改性,如立方氮化硼和可变成成分比例的 B - C - N 薄膜.在特殊的半导体加工装置上制备了高质量的 GaN 单晶材料^[12].

中国科学院力学研究所对钟罩形顶部的感应耦合等离子源(ICP)进行了细致的理论和实验研究.用整体模型与二维流体模型结合的方法

法算出了参数的空间分布,与实验结果符合较好^[13].中国科学院物理研究所对电子回旋共振等离子体中的基本过程,特别是一些非线性现象进行了深入研究^[14].北京印刷学院基于负电性气体中高频放电的标量模型,发展了等离子体流体模型的放大规律,可以直接从放电的宏观参数得到等离子体诸参数.中国科学技术大学进行了电子回旋共振微波等离子体的数值模拟,并进行了实验验证.

2.2 等离子体辅助沉积

绝大多数膜层是超硬类型,包括金刚石、类金刚石碳、立方氮化硼,或者是用于各种传感器的功能膜.

中国科学院物理研究所在合成 C_3N_4 薄膜方面进行了大量工作^[15],并用带有偏压的热丝化学气相沉积方法在硅和镍基材上获得高纯度的 - 与 - C_3N_4 晶体膜与单晶,N/C 比值达到 1.30—1.40^[16].这项工作从实验上合成了这种硬度超过金刚石的材料,这是 Cohen 于 1985 年由理论预测的.

四川联合大学进行了多项沉积金刚石膜的工作,主要用 ECR 微波等离子体装置.用碳化钛中间层获得了膜与基底间极好的附着力,所得膜层可用作切削刀具.在硅上镀掺硼的金刚石膜和在 Si_3N_4 上镀金刚石膜,用于性能优良的热量传感器^[17].用特殊方法制备极其平滑的用于红外窗口的金刚石膜(粗糙度低于 $0.03\mu m$).运用多种方法,包括射频等离子体、磁控溅射、离子注入、等离子体浸入离子注入,制备了具有优良机械性能和生物相容性的梯度镀层,和诸如在不锈钢上镀类金刚石碳的梯度生物材料.中国科技大学镀制了高质量金刚石膜并详细研究了沉积机理.研究了镀制厚金刚石膜的方法,制成了可用作微电子元件基板的 $10 \times 10 \times 0.36 mm$ 尺寸的金刚石片,其导热率达到 $10 W/cm K$,并研究了沉积过程中细致的物理和化学过程^[18].北京科技大学用电弧射流沉积了透明度很好的大尺寸金刚石片.

2.3 等离子体表面改性与有机膜

中央民族大学用冷等离子体对医用材料进
物理

行表面改性^[19],并用于实际生产,例如对一次性注射器的等离子体处理方法优于原有的化学方法.四川联合大学用等离子体方法处理多种工业用聚合物,以获得改进的表面与流变特性,用于诸如工程塑料生产和制造塑料磁铁等.用等离子体处理聚氨酯表面以改进与血液的相容性.

中国科学院化学研究所研究了各类有机单体在固体表面进行等离子体沉积聚合的一般规律,并进行了有机硅化合物等离子体聚合膜用作气体分离膜和金属保护膜的研究.北京大学用等离子体引发聚合反应制备了有很好血液相容性的聚合物和具有三阶非线性光学效应的苯基萘衍生聚合物^[20].

中国科学院成都有机化学研究所用等离子体合成了多种功能薄膜,如 a-SiCN₀,金属有机物膜 Ni(CO)₄,CP₂Fe,Sn(C₄H₉)₄等,这些均可用作传感器和催化剂^[21].大连理工大学用多束混合注入设备制备了一种能产生滴状冷凝的膜,能使冷凝器的传热率增加 10 倍.用等离子体氮化与等离子体浸没离子注入方法相结合,发展了一种不锈钢表面氮化的工艺,具有工业应用前景^[22].

2.4 离子镀

80 年代早期,一些单位已开始用中空阴极放电离子源进行离子镀膜工作,现已发展到工业应用阶段.中国科学院力学研究所发展了自己的多弧离子源和工具镀膜的技术和设备,研究种类有大面积阴极、控制电弧放电和磁场过滤技术等,发展了新膜层如 (Ti,Al)N,NiCrAlY 等.国内的一些研究单位和公司已将装饰镀膜设备商品化.32 弧 $\phi 2\text{m} \times 4.5\text{m}$ 的出口设备可镀 4m 长的不锈钢板.国内最大的设备为长方形,有 42 个电弧离子源,可一次镀 10 块不锈钢板.除镀 TiN 装饰膜外,也发展了其他各种颜色的氧化物镀层.

2.5 等离子体浸没离子注入(PIII)

由于这项技术有很好的工业应用前景,在国内投入了较大力量并取得了迅速进展.西南物理研究院研制了针对工业应用的 $\phi 1\text{m} \times$

1070mm 装置,配有金属离子源,负脉冲 10—90kV,重复频率 10—500Hz.哈尔滨工业大学与香港城市大学联合研制了 $\phi 1\text{m} \times 1.2\text{m}$ 的多用途装置,有 5 种等离子体产生方法,其负脉冲峰值为 5—100kV,重复频率 10—500Hz,最大平均电流 80mA.大连理工大学研制了用微波等离子源的 PIII 装置,研究了鞘层行为和鞘层内离子能量分布等.中国科学院物理研究所研究发展了圆柱材料内表面 PIII 处理的方法.国内目前发展中最大功率的 PIII 设备有 24kW (80kV \times 0.3A) 高压电源.可以预料,这方面的应用将迅速增长.

3 高压非平衡等离子体

大气压非平衡等离子体能用于产生某些很有用的化学反应,如生产臭氧用于水的消毒,处理烟气中的污染成分,也可用于处理天然纤维的表面以获得改进的性能.上海纺织科学研究所与复旦大学研制了介质阻挡放电(DBD)等离子体处理羊毛的工艺和设备.研究表明,纤维表面上产生了微坑,使摩擦力增加 20%,改进了亲水性、抗静电性与染色性,使羊毛等级得到显著提高.北京印刷学院用电晕放电处理邮票纸,改进了印刷性能.用感应介质阻挡放电(IDBD)处理用于油墨的碳墨,能显著改进其表面性能^[23].

复旦大学对 DBD 的机理进行了深入研究,用数值模拟研究了微放电过程和粒子动力学,用电探针测量了 DBD 等离子体,发现其电子温度比辉光放电中的高得多.用碰撞辐射原子分子模型(CRAM)研究了 DBD 氙准分子激光源中的基本过程^[24].大连理工大学研究了用脉冲电晕放电除去烟气中的 SO₂ 与 NO_x,并对消除机理进行了解释^[25].北京理工大学用催化剂和电晕放电相结合的方法分解烟气或空气中的 CH₄^[26].中国科学院力学研究所发展了一种磁驱动的滑动弧(glid arc)装置,用此方法可增加滑动弧重复击穿的频率和等离子体的非平衡度.

4 我国等离子体加工工艺研究前景

等离子体工艺研究涉及多个学科领域,各项技术所处发展阶段也不尽相同.我国研究工作覆盖面广,但深入的机理研究和等离子体诊断工作较少.今后应注意集中力量,发展重点,提高水平.要区别“研究”和“发展(或开发)”两个不同层次的工作,前者更着重新技术的探索和机理、规律的研究,经济可行性可以暂时较少考虑或者是已经解决的问题;而后者更需要对我国条件下的技术、经济可行性有充分的分析论证.有一些等离子体应用,在技术上是可行的,但经济上难以和其他方法竞争,最终难以推广.例如有一些大规模的化工、冶金技术,只有在电力和矿产资源有特殊条件的国家如挪威、加拿大、法国、南非等地才能在经济上站住脚.又如金刚石膜的制备是等离子体研究的热点,但也由于成本的原因未能形成预期设想的市场.

在热等离子体方面,现在已有的工业应用,包括喷涂、焊接、切割、材料致密化与球化,某些粉末材料合成,某些化工、冶金应用等.除了在已有的应用上继续发展提高并寻找适合我国情况的应用项目以外,应着重开展与有较大发展前景技术有关的基本规律研究和新技术探索,如喷涂过程和涂层性能的研究,新的高性能涂层制备方法,热等离子体化学气相沉积,纳米材料制备,某些化工、冶金过程的规律性及其技术、经济可行性研究.关于热等离子体分解有害废物的工作,目前主要还处于研究阶段,真正的工业应用将取决于成本、效率、政府政策和其他技术的竞争等因素.

非平衡等离子体材料工艺是相对较新的领域,近年来发展很快.低气压非平衡等离子体装置中等离子体密度高,气体温度低,成分可精确控制,能产生各种奇妙的反应,引起了大量科技人员的重视和兴趣.尤其是微电子方面的应用给予这方面的研究以很大的推动力.新的等离子源不断推出,如感应耦合等离子体(ICP)最

近有很大发展.各种镀膜和表面改性如硬质膜,有机膜,功能膜,纤维、塑料表面改性,离子镀,等离子浸没离子注入等方面也有不少成功的工业应用.我国在微电子方面当然应该投入相当的力量,否则与国外的差距将愈来愈大.但同时更应看到在其他方面低气压非平衡等离子体也还有很大的发展余地,特别是各种镀膜和表面改性的种类和方法极多.关键是要找准一些真正有发展前途的研究对象和适当的方法,开展深入持久的系统研究,把技术发展改进和测量诊断、机理研究、理论分析指导很好地结合起来,并且不失时机地把成熟的技术转向应用市场.当然这种做法对各类等离子体研究也都是适用的.

大气压非平衡等离子体由于不需要真空设备又能在低的气体温度下产生反应所需的活性粒子,对于实际应用有很大的吸引力.这方面的研究开展得相对较晚,所以还有不少需要弄清的问题.已有不少工业应用如臭氧生产、多种纤维和塑料的表面改性、有机膜的生成,等等.应研究非平衡等离子体产生和有关反应的机理,掌握规律,开创新的应用,创造新的等离子源并不断改进.关于高压非平衡等离子体消除污染物方面的研究,应充分积累数据,优化方案,做好技术经济分析,使扩大规模的试验建立在扎实的基础上.大面积等离子体平面显示屏是当前发展很快的技术,在学科上也属于非平衡等离子体的范畴,但这已超出了本文的范围.

研究中要充分重视实验设备的建立,特别是不能忽视诊断测试工作.同时应充分发挥建立模型和数值模拟的作用.

随着我国科技研究体制改革的不断深入,对等离子体加工工艺研究的要求在两个方向上显得更为突出:在基础性研究方面,要在一些重要的基础问题上做出高水平、有发展前途的成果;在应用研究方面要求提高科研成果转化为生产力的比率.这两个方面又不应是互相孤立、互相无关,而应是互相支援、互相促进的.应针对应用中的关键基础问题开展深入研究,而基础研究所得到的理解和新发现,又应该用来指

导应用实践,发展实践和创新.我国的等离子体工艺研究相对来说还比较分散和薄弱,应该在科技体制改革中,形成几个强有力的研究中心,应组织好基础研究和应用发展工作,使之既有明确分工和适当的管理模式,又有合作和互相联系.这样才能使我国的等离子体工艺研究提高到新的水平.

致谢 作者感谢对本项工作给予支持及提供研究情况和材料的同志们

参 考 文 献

- [1] Wu C K ed. Proceedings of the 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Aug. 18—22, 1997, Beijing: Peking U. Press, 1997
- [2] Gu B W, Wu C K. Acta Mechanica Sinica, 1991, 7(3): 199—208
- [3] Lin L, Wu C K. J. Thermal Science, 1995, 4(3): 174—179
- [4] Zhao W H *et al.* IEEE Trans. Plasma Science, 1997, 25(5): 828—832
- [5] 韩隆恒, 岳斌, 杨富荣. 空气动力学学报, 1997, 15(4): 444—451
- [6] Chen X. Plasma Chem. and Plasma Processing, 1996, 16(1) (Supplement): 71S—82S
- [7] Chen X. J. of Phys. D: App. Phys., 1997, 30(13): 1885—1892
- [8] Luo J, Guo W K. Proc. ISPC - 13, Beijing: Peking Univ. Press, 1997. 2010
- [9] 雷正兰, 刘万楹等. 化学通报, 1997, No. 9: 54—60
- [10] 任兆杏等. 自然杂志, 1996, 18(4): 201—208
- [11] Yan P X *et al.* J. Vac. Sci. & Technol., 1996, A14(1): 115—117
- [12] Gu B *et al.* Proc. ISPC - 13, Beijing: Peking Univ. Press, 1997. 1141—1146
- [13] Wu H M *et al.* IEEE Trans. Plasma Sci., 1997, 25(4): 776—785
- [14] Yao X Z, Jiang D Y. J. Appl. Phys., 1997, 81: 2119—2123
- [15] Li Y A *et al.* Chemical Physics Letters, 1995, 247: 253—256
- [16] Wang E G *et al.* Physica Scripta, 1997, T69: 108—114
- [17] 贾宇明, 郑昌琼等. 材料研究学报, 1996, 10(4): 415—418
- [18] 詹如娟等. 核聚变与等离子体物理, 1996, 16(3): 60—63
- [19] 钱露茜, 胡建芳等. 物理, 1997, 26(6): 376—379
- [20] Chen H Y *et al.* Proc. ISPC - 13, Beijing: Peking Univ. Press, 1997. 1342—1345
- [21] 周坤, 周瑞花, 曹伟民. 合成化学, 1995, 3(2): 154—159
- [22] Lei M K, Zhang Z L, Vacuum Sci. Technol., 1994, 66: 350—354
- [23] Zhang G Q *et al.* Proc. ISPC - 13, Beijing: Peking Univ. Press, 1997. 1933—1938
- [24] Xu Y L, Xu X J. Proc. ISPC - 13, Beijing: Peking Univ. Press, 1997. 725—730
- [25] 官为民等. 中国环境科学, 1997, 17(4): 369—372
- [26] Xia J F *et al.* Proc. ISPC - 13, Beijing: Peking Univ. Press, 1997. 1810—1815

光子晶体及其应用*

万 钧 张 淳 王 灵 俊 资 剑

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘 要 光子晶体是 80 年代末提出的新概念和新材料. 文章简单回顾了光子晶体的历史, 重点阐述其主要特征以及可能的应用, 同时论述了研究光子晶体的几种理论方法.

关键词 光子晶体, 介电材料, 周期性结构, 光子禁带, 光子局域, 新器件, 麦克斯韦方程组

* 国家自然科学基金资助项目

1998 - 11 - 05 收到初稿, 1999 - 01 - 18 修回