

第9届国际等离子体化学会议 (ISPC-9)

(1989年9月4—8日, 意大利 Pugnochiusco)

吴承康

中国科学院力学研究所, 北京(邮政编码100080)

提要 概述了第9届国际等离子体化学会议的论文和活动情况, 对这个领域的发展提出了一些看法。

关键词 等离子体化学; 热等离子体; 非平衡等离子体

1 会议概况

由国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)物理化学部等离子体化学分委员会组织的国际等离子体化学会议(ISPC)每两年举行一次。1989年的ISPC-9由意大利Bari大学化学系主办, 负责人是R. d'Agostino教授。会议于1989年9月4—8日在意大利Pugnochiusco举行, 随后又举行了2天的等离子体工业应用讨论班(Workshop on Industrial Plasma Applications)和等离子体短训班。到会人数约450人, 欧洲各国参加的人最多, 其次是美国、日本、加拿大, 苏联以及东欧各国也有若干代表。亚洲的有日本、中国、印度、南朝鲜等。中国参加会议的是中国科学院力学研究所2人, 其中1人参加了分委员会。中国代表在会上宣读论文2篇, 张贴讨论论文1篇。另有若干篇未到会的中国作者的论文收入论文集。

5天会议每天有一个大会报告, 然后分3个会场进行分组报告。每单元分组会都有一个分组专题邀请报告。下午前两小时是张贴论文讨论时间, 接着开分组会。会议活动由上午8点至晚上8点, 十分饱满。并且由于会议在一远离城镇的旅游点举行, 与会代表无其他地方可去, 只能集中精力参加会议, 达到了很好的学术交流目的。会议上还宣布了世界等离子体研究单位和人名通讯录的印发。此项印刷品每两年出一次, 在国际会议上订阅。

2 报告与论文内容

论文详细摘要(每篇6页)收入会前印发的3本论文集^[1]中。大会报告与专题邀请报告在文集中只有1页摘要, 但将在《纯粹与应用化学杂志》上出专刊。连同大会报告5篇^[1], 论文总数为372篇, 分类见表1。

表 1

分 类	热等离子体篇数	冷等离子体篇数	分 类	热等离子体篇数	冷等离子体篇数
分组专题邀请报告	9	9	金钢石膜与碳膜	4	9
数学模型	26	30	高 T_c 超导体	3	3
诊 断	20	44	表面作用	2	22
合 成	18	22	喷 涂	8	
超 细 粉	14	2	短脉冲现象	1	1
刻 蚀		32	冶 金	16	
溅 射		2	电子回旋共振等离子体		10
聚合物沉积		25			
无机薄膜与非晶硅膜	4	31	总 计	125	242

1) 5篇大会报告为: 分子动力学, 硅分子簇化学, 多层半导体膜沉积, 产生准分子辐射的无声放电, 化学反应对电弧的影响。

冷等离子体文章篇数比热等离子体多得多。热等离子体在冶金、喷涂、超细粉等方面有特长, 冷等离子体在镀膜、刻蚀、表面作用等方面有特长。各种化学合成在冷、热两方面都有不少工作。比较新的课题是金钢石膜, 超导体, 废物处理, ECR 等离子体的应用等。各组文章涉及内容如下。

1-T 热等离子体数值模拟

涉及叠片式电弧数学模型与实验对照, 管状电弧模型, 高频等离子炬模型, 固体粒子在等离子体射流中的传热传质, 射流混合, 等离子体烧结中的热扩散作用, 电极烧损模型, 气体混合物辐射特性等。

层流的等离子体发生器与数学模型符合较好。烧结过程的机理分析试图解释等离子体烧结的高速度。3 维的射流掺混(层流)对反应器中的流动有参考意义。在常压等离子体中, 考虑了辐射等因素对局域热力学平衡的影响。对某些气体混合物的辐射和输运性质作了计算。

1-C 冷等离子体数学模型

针对极为广泛的冷等离子体发生器、反应器中的分子过程, 以及等离子体与固体表面的相互作用, 进行各种机理研究和用数学式表达这些机理。其中包括各种粒子的动力学, 镀膜过程的数学描述, 化学动力学数据库, 反应动力学研究, 放电过程、各种电离过程、电场等因素对反应的影响, 射频放电模型, 等等。由于冷等离子体中各种物理、化学现象极为丰富, 机理和模型的研究也必然很多。

2-T 热等离子体诊断

用光学、热力学探针、热电偶等方法对热等离子体发生器和射流中的温度进行测量。光学测量比以前做得更为细致, 研究了热等离子体中偏离 LTE(局域热力学平衡)的问题, 用 OMA 系统作空间轴对称温度分布测量。用各种特殊的方法测量一些不易测出的参数, 如电极中电流密度分布, 测电弧位置的光纤法, 等离子体射流中颗粒的实时温度和速度测量等。

2-C 冷等离子体诊断

如同冷等离子体机理和模型研究一样, 冷等离子体诊断也是一个内容极为丰富的领域,

使用的方法有电探针 (Langmuir 探针), 激光诱导荧光 (LIF), 红外吸收光谱, 发射光谱, 质谱, 微波等. 诊断的目的是测出各种粒子, 包括中性和电离粒子的浓度和能量分布, 粒子的能量状态, 并研究这些状态的粒子对等离子体应用如刻蚀、镀膜等的影响, 弄清其机理. 这方面的文章在会议中是最多的.

3-T 合成 (热等离子体)

凡是用等离子体方法生产化学物质的工作都归在这一类. 内容涉及造纸废液回收处理, 炭黑生产, 氮化铝 (AlN) 粉末生产, 核废料玻璃化, 由硫化氢 (H_2S) 生产硫, 甲烷部分氧化, 煤炭裂解, 流化床等离子体裂解重烃, 天然气合成液态烃, 氧化镁生产, 氮化硅合成. 有一些材料制备直接用金属与气体合成产品如 AlN, 是电子工业的新材料. 加料方法有的用溶液加入. 流化床用等离子体是一新的发展. 一些已经工业化的生产过程在文章中未有反映 (如由天然气生产乙炔和等离子体法生产氧化钛).

3-C 冷等离子体合成

较多的文章涉及臭氧发生器中的问题. 目前大量使用的是所谓无声放电臭氧发生器, 但因效率较低, 故仍有不少研究如何更好地产生臭氧的办法. 其他研究有 NH_3 合成, 等离子体处理反应器表面, 耐火材料合成, NO 合成等.

4-T 超细粉

实际上这也是合成的一个内容, 但突出其超细粉的特点. 内容有激光合成超细硅粉和碳化硅粉, 等离子体制备 Ti (C,N), 超细 TiN, Si_3N_4 , 合成 MgO 过程中的颗粒成核与生长模型, 用液体进料法生产超导体粉, 超细碳化钨粉, 高频等离子体中微粉生产模型, Mg-Al-O, Fe-Al-O 微粉制备, Ti (O,C,N), Al_2O_3 微粉, 高频等离子体合成 TiO_2 粉的性质, $ZrO_2-20\%Al_2O_3$ 粉末的制备和烧结. 在进料方法和控制颗粒尺寸等方面有一些新的研究. 粉末的种类也有所增加.

5-C 刻蚀

从与微电子工业的代表交谈得出印象, 等离子体干法刻蚀是亚微米微电子技术的一个关键技术. 文章内容主要涉及各种气体中等离子体对基底材料的刻蚀机理和规律. 气体种类有 CCl_4-Cl_2 , Cl_2-Ar , CF_4-H_2 , SF_6-N_2 , SF_6-O_2 , NF_3 , O_2-CF_4 , $O_2-CF_4-H_2O$, 刻蚀材料有 Al, Si, SiO_2 , W, 聚合物, GaAs 等. 放电主要是高频放电. 刻蚀研究的目的是获得理想形状的刻蚀线条, 同时避免对其他部分结构的损伤.

7.1-C 聚合物沉积

在冷等离子体中能形成多种有机聚合物薄膜. 这些薄膜具有独特的性能. 几种加金属的聚合物薄膜具有特殊的光学或电学特性. 有的能防紫外线, 有的具有不同的导电性. 研究了等离子体参数对聚合物性质的影响. 一些薄膜能改变表面性质如可湿性和半渗透性等.

7.2-T 无机薄膜沉积 (热等离子体)

热等离子体在镀膜方面应用的特点主要是具有高的沉积速度. 这方面的研究开始不久. 文章介绍了用热等离子体镀碳化硅, 氮化硅等.

7.2+7.4-C 无机与非晶硅膜 (冷等离子体)

文章研究镀膜机理, 用各种方法镀膜, 有 TiN, Si_3N_4 , 各种金属氧化物包括 BaO, SrO, Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 等及银, SiO_2 . 多篇文章涉及 a-Si 与 a-Si:H 薄膜, 研

究等离子体参数对镀膜的影响。

7.3-T+C 金刚石与碳

用等离子体射流可形成金刚石沉积。用 Ar-CH₄-H₂ 等离子体射流在 200 Torr 压力下在铌、钼基底上形成金刚石沉积。用发射光谱研究了形成金刚石时的气体成分。用 ECR, 微波, 辉光放电等方法镀硬质碳膜或含氢碳膜, SiC:H 薄膜等。

7.5-T,7.5-C 高 T_c 超导体

用热等离子体可以镀制 YBa₂Cu₃O_{7-x} 超导体膜, 原料用相应的水溶液喷入等离子体。用 PECVD 也可以镀超导体薄膜, 用微波等离子体分解原料蒸汽, 在基底上形成超导体薄膜。优点是成分可精确控制, 结晶好, 沉积速度快。但形成的膜需经退火处理, 才能表现其超导性质。

8+11-T,8-C 表面相互作用与喷涂

等离子喷涂已经成为一种有效的工艺。新的两种发展是低气压喷涂与高频感应喷涂。二者的机理似乎不一样, 但都能取得好的喷涂效果。研究了粉末在等离子射流中的运动, 气体组分影响等。

用冷等离子体在硅表面进行氮化。研究了各种等离子体和表面的作用如刻蚀, 增加附着能力, 氧化特性, 塑料表面处理, 增加湿润性, 表面阳极化, 钢表面氮化, 受控热核装置内表面形成碳化硼膜, 等等。

10-T 冶金

报道了用等离子炉回收浮渣中的铝, 等离子炬电极烧损问题, 几种合金的等离子体冶炼试验, 弧柱对周围圆柱形壁面的加热 (Plasmacan 炉), 等离子体喷流床, 高炉鼓风机混合计算, 等离子对坩埚加热的计算。

12-C 电子回旋共振等离子体 (ECR)

专门分一组来讨论这种等离子体发生器, 表明它在冷等离子体应用中近来受到的注意。它用微波输入能量, 而在一定的空间造成电子回旋共振, 产生能量很高的电子和常温的重离子。气体压力相当低 (10⁻⁵—10⁻⁴Torr)。此种装置有利于镀高质量的膜和刻蚀。

3 等离子体工业应用讨论班

从事等离子体应用的公司以及一些科学家和工程师要求组织工业应用讨论班, 因此 ISPC 的组织者专门邀请工业界的专家来作一系列报告。他们主要感兴趣的是生产等离子体工业系统, 应用等离子体于高技术产品的生产与处理, 制造等离子体诊断的仪器。这些专家来自世界各地的著名从事等离子体工作的公司。讨论班分为热等离子体和冷等离子体两组, 出版论文集 2 册^[2]。

3.1 工业应用讨论班的报告内容

热等离子体分组主要内容见表 2。

冷等离子体分组主要内容如下: 集中讨论了 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 在镀非晶硅膜 (a-Si 或 a-Si:H, amorphous silicon 或 hydrogenated amorphous silicon) 方面的应用技术和等离子体刻蚀与沉积在 2000 年的超大规模集成电路 CMOS 技术中的应用前景。非晶硅膜在场效应晶体管、大面积显示、廉价太阳能电池等方面有很多应用。在大型的镀膜反应器方面已有不少设备, 如 NEXTRAL 公司的 ND400,

可镀 $36 \times 36 \text{cm}^2$ 平板。PFEIFFER 公司的 VI 5750, 可每10分钟镀 2 块 $60 \times 100 \text{cm}^2$ 的玻璃基底太阳能电池, 年产量可达 40000m^2 , 相当于峰值功率 3MW。在超大规模集成电路的发展中, 认为 CMOS 技术的发展将是指数方式的, 到 2000 年将成为主要的技术, 其中线路将是亚微米 ($0.2 \mu\text{m}$) 量级。而冷等离子体刻蚀与沉积将是亚微米技术的必要条件。因此现的光园进行大量研究。硅片冷等离子体加工的设备已经商业化。还有专门为冷等离子体诊断在各谱诊断设备, 说明精确的测量在等离子体技术中的重要性。

表 2

公 司	等 离 子 体 设 备	应 用
Westinghouse (美)	非转移、磁-气旋弧	有害废料处理, 铸造车间化铁炉鼓风 $6 \times 1.5 \text{MW}$ 50t/h 铁
PEC (美)	反极性, 转移弧为主	钢包、中间包加热 4.5MW
SKF (瑞典)	分段电极非转移弧	冶炼铁合金, $3 \times 6 \text{MW}$, 投产 2 厂
Aerospatiale (法)	管状电弧 (非转移)	高炉鼓风加温 $8 \times 1.5 \text{MW}$, 减焦炭
Voest-Alpine (奥)	转移弧炼钢炉	炼合金钢、铁, $4 \times 7.5 \text{MW}$, 45t 炉
Tetronics (英)	转移弧熔炼炉	钢包、中间包加温, 1.25MW
Nippon Steel (日)	转移弧熔炼炉	钢包、中间包加温
Krupp (西德)	交流转移弧炉	钢包加温 2.4MW
Huls (西德)	直流旋气长弧反应炉	乙炔生产, 每台 10MW, 19 台反应炉
Hydro-Quebec (加)	直流转移弧液膜炉	合金熔炼, 5MW
Mintek (南非)	石墨电极转移弧炉	铬铁冶炼 16MVA (1983) 40MVA (1988)
G. E. (美)	直流, 高频喷涂枪	各种喷涂, 喷制复合材料

3.2 关于工业应用的一些看法

热等离子体: 讨论班的内容并不代表全部工业应用, 例如已知的一些特殊材料的工业生产并未包括在内。但它确实代表了等离子体在冶金方面的主要应用和主要厂家。它说明在近10年来, 等离子体在冶金方面应用已开始进入成熟时期。转移弧炉用于熔化、冶炼, 最大装置已达 40MVA。非转移弧用于复杂的冶金过程和化工生产过程, 已建立正式生产的商业性工厂。高炉鼓风加温, 已在生产中正式应用, 可节约大量焦炭。钢水包和连铸中间包保温和加温亦已在多个厂家投产。等离子体炉在保证产品质量, 保证生产连续, 节约能源, 改善工作环境等方面都显示了优越性。因此即使牵涉到很大的投资, 一些厂家仍决定采用。我国可选择适合我国情况的项目开展应用研究。

冷等离子体: 在这个领域内, 应用研究与工业应用并没有很明显的界限。一个已经进入工业生产的应用是臭氧生产。用于饮水净化可避免环境污染。大型装置已达兆瓦量级。但效率仍不很高, 因此仍有大量研究工作正在开展着。目前等离子体镀膜和表面处理已有不少的工业应用, 而最有广泛前景的应用还在微电子方面。将来的超大规模集成电路生产将依赖于冷等离子体技术。但在我国, 集成电路的发展速度远远落后于国际上的先进水平。因此这方面的应用, 在我国尚未提到重要的地位。

4 几点看法

① 等离子体技术是一门正在发展的科学技术，有相当大一部分已进入了工业化阶段，有不少技术也已看到了工业化的前景。新的探索性课题不断地出现。热等离子体在冶金、化工合成、喷涂、超细粉等方面已有不少成熟的工业应用。冷等离子体在镀膜、刻蚀、臭氧合成、表面处理等方面已有不少实际应用，而新的探索与发展更是超过了热等离子体。

② 随着应用研究的发展，深入的机理、模型、诊断研究工作不断增加，水平也不断提高。已有一些理论计算与实验测量相结合的研究工作，这一点在等离子体研究中比较难于做到，过去也很少有人做。

③ 国外对等离子体研究的支持有所增加。日本在举办 ISPC-8 (1987) 时，有几十家厂家共捐赠了 18 万美元支持会议。美国国家科学基金会 (NSF) 于 1988 年决定支持在两所大学联合成立等离子体辅助制造研究中心 (Plasma-Aided-Manufacturing PAM)，其中一半支持来自工业界。

④ 苏联，东欧各国在等离子体技术研究方面开展了不少工作，但过去同我们交流比较少，情况不太了解，尤其是工业应用方面不了解。看来苏联、捷克、民主德国等在冶金方面水平较高，波兰、保加利亚、南斯拉夫在等离子体化工等方面做了一定工作。苏联正积极参加国际学术交流，对于和中国开展交流活动非常感兴趣。苏联一位代表选入了 IUPAC 等离子体化学分委员会。

⑤ 我国等离子体技术研究面相当广，也有一定数量较高水平的工作。例如我国研制的 250kW 高频感应纯氧等离子体设备已在工业生产中正常运行，比会议上日本介绍的 200kW 设备水平更高。我国开展等离子体研究的单位和项目，不比意大利、以色列、澳大利亚少。但我国工业应用方面进展较慢，科研转化为实际生产力的周期很长。这与我国工业水平较低，资金缺乏，品种不配套，质量满足不了要求，尤其是组织管理缺乏一套有效的办法这些情况有关。另外我国对应用基础研究的支持较少，深入一步的研究工作很难进行。高水平的基础研究工作数目还比较少。由于经济上的原因，参加国际会议的人数很少，与我国开展等离子体研究的情况很不相称。

⑥ 为了更好地开展我国等离子体研究，加强国际交流，应争取在我国举办国际会议。目前正与日本落实第 2 届中日等离子体化学会议的具体安排 (1990 年 7 月在东京举行)。关于在我国举办国际等离子体化学会议的倡议，已在 1987 年提出，并于 ISPC-9 上再次提出于 1993 年办 ISPC-11。但根据一些具体情况，可能以支持美国办 ISPC-11，我国争取办 ISPC-12 比较有利。

会议出版物

- 1 9th International Symposium on Plasma Chemistry, Symposium Proceedings, Vol. I, II, III, R. d'Agostino, ed., Sept. 4-8, 1989, Pugnochiuso, Italy, International Union of Pure and Applied Chemistry.
- 2 Workshop on Industrial Plasma Applications, Workshop Proceedings, Vol. 1, Cold Plasma, P. Capezzuto, ed., Vol. 2, Thermal Plasma, M. I. Boulos, ed., Sept. 9-10, 1989, Pugnochiuso, Italy.

THE 9TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLASMA CHEMISTRY (ISPC-9)

(Sept. 4—8, 1989. Pugnochiuso, Italy)

Wu Cheng-kang

Institute of Mechanics, Academia Sinica

Abstract A brief summary of the papers and activities of the 9th international symposium on plasma chemistry is presented. Some views on the development in this field are given.

Keywords *plasma chemistry; thermal plasmas; non-equilibrium plasmas*

(上接第 434 页)

加利福尼亚大学洛杉矶分校的 Alan Garfinkel 认为, 人体内的浑沌或许是避免严格的周期性行为的一种方式, 这种周期性行为可能十分有害。浑沌的这种功能, 他称之为“主动消除同步”, 类似于一队士兵过桥前的碎步行走方式, 以便使他们的行进不至于跟桥发生共振而使桥坍塌。例如, 肌肉起动时, “如果其中的各个运动单元周期性地启动, 则它们可能趋于同步, 产生不希望有的振颤。因此, 很可能在持续收缩中存在一种主动消除同步的机制, 把运动单元的这些时间控制作用扩大到肌肉活动的整个时间间隔。”

Goldberger 认为, 帕金森病——其特征是肌肉振颤的不能控制——很可能是某系统损失了可变性所引起的。此外他推测, “衰老或许涉及可变性和频谱储备的损失——维数的损失”。青年比老年更为浑沌。

对离体生长的垂体细胞的实验表明, 健康细胞服从其作为自然调节器的化学指令, 但肿瘤细胞则具有对这种调节器不作反应的节律活动。它们的行为局限于一固定的节律。

甚至在此领域中最热情的研究人员也认为, 要经过很长时间之后, 对人体复杂动力学行为的这种日益增长的了解才会在较好的诊断和治疗方面获取报偿。“实验室和临床之间的差失”。距是巨大的”, Rapp 说。一些可能的应用已经在进行讨论中。

首先很有可能的应用是诊断。Goldberger 希望, 通过心电图的降维试验, 医生们最终将能检出那些最有心脏病发作危险的病人。同样类型的试验也许能预测癫痫病的快要发作。

对人体节律的深入了解也许有助于改进现行的治疗效果。Glass 和 Mackey 在《从时钟到浑沌: 生命的节律》(见 675 页) 中认为, 当今慢性骨髓性白血病病人的存活率不超过 1910 至 1948 年的水平, 其原因之一是白血细胞数目存在着振荡, 这一点医生们在治疗中并没考虑进去。他们写道, “一种可能的解释是, 有些病人由于进行治疗而死, 却死得比不去管他们还要快得多, 而另一些病人则能使自己的寿命延长”。他们认为, 了解白血细胞控制系统的自然节律, 可能导致更为有效的治疗。最终医生们会将关于自然生理节律的知识应用于象安放心脏起搏器、给病人服用胰岛素、抑制振颤、医治癫痫病人, 甚或调节不同步的生理节律之类的措施。参考文献 (6 篇略)

王振明译自: *Science*, 243 (3 Feb., 1989): 604—607. (俞稼棻校)