

# 等离子体化学及其应用

(Plasma Chemistry and Its Applications)

- 一. 等离子体化学ABC
- 二. 等离子体化学的主要应用及若干最新进展
- 三. “等离子体物理化学实验室”简介

( 会超出一点范围介绍若干相关热点  
的非等离子体化学研究进展 )

## 等离子体化学参考书 (要目)

1. 赵化侨, “等离子体化学与工艺”,  
中国科技大学出版社, 1993年.
2. 徐学基等, “气体放电物理”,  
复旦大学出版社, 1996年.
3. L. Polack & Yu. Lebedev,  
“Plasma Chemistry”,  
Cambridge Intern. Sci. Publishing, 1998.
4. 陈杰瑛, “低温等离子体化学及其应用”,  
科学出版社, 2001年.

( [http:// labplpc@dlut.edu.cn/](http://labplpc@dlut.edu.cn/) “讲稿与文稿” 部分)

# 什么是等离子体？

“Plasma” I. Langmuir 1926

\*定义1：“包含足够多的正负电荷数目近于相等的带电粒子的物质聚集状态。”

（金佑民，樊友三，“*低温等离子体物理基础*”，清华大学出版社，1983年）过分广义。

固态等离子体：晶格中正离子与自由电子组合；  
半导体中电子与空穴的组合等。

液态等离子体：如电解质溶液中正负离子的组合。

\*定义2：“等离子体是由大量带电粒子组成的非凝聚系统。”

（国家自然科学基金委，“*等离子体物理学发展战略调研报告*”，1994年）

强调了非凝聚系统，即排除了单纯的固态和液态，但包含了电子束和离子束。

## 等离子体定义3:

“等离子体是包含足够多的正负电荷数目近于相等的带电粒子的非凝聚系统。”

*(YXF)*

单纯气态：完全或部分电离了  
的气体 (电离度下限 $\sim 10^{-6}$ )

非单纯气态：尘埃等离子体

(伊林, 王晓刚, 王友年, 王德真)

雾滴等离子体

## 等离子体化学与分子活化

\*等离子体科学是一门典型的物理、化学和材料等学科的交叉科学，它包含了电磁学、空气动力学、化学反应动力学和表面科学等分支学科。

\*等离子体物理是研究等离子体自身运动规律及其与周围物质相互作用过程的一门分支学科，它是物理学的一门独立分支学科（二级学科）。

## 等离子体化学与分子活化

\* 等离子体化学这个名词最早出现在国外1967年出版的一本专著书名上

(“*Plasma Chemistry in Electrical Discharges*”)

\* “等离子体化学是研究等离子体中各种粒子之间或这些粒子与电磁辐射及周围物质间相互化学作用的一门分支学科。”

( YXF )

**国家标准:**

化学      物理化学      高能化学 ( 包括  
辐射化学、 等离子体化学等 )

## 分子活化的几种主要手段 (一)

### 1. 热活化

通过升高反应温度提高分子平动能

$$k = p z_0 \exp(-E_a/RT)$$

### 2. 催化活化

是经典的但仍是当前工业上应用最广的促进化学反应的主要手段

- 1). 通过表面吸附浓缩反应物 (相当于提高 $z_0$ )
- 2). 在催化剂表面形成有利的分子取向 (提高方位因子 $p$ )
- 3). 通过形成新的反应途径降低反应活化能  $E_a$

## 分子活化的几种主要手段 (二)

### 3. 光子活化

通过合适波长光子对反应物分子内能态(转动态、振动态及电子态)的激发提高反应速度, 往往也同时增加新的反应途径。如胶片感光, 天然及人工光合作用, 各种光化学反应研究等。

$$H_2O + h\nu \rightarrow OH + H \quad (\Delta H \sim 242 \text{ nm})$$
  
( $H_2O$  仅吸收短于185 nm 的光, 到达地球之太阳光中含此波段光很少)

$h\nu = 121.6 \text{ nm}$ , *Science*, 285 (1999) 1249-53.

### 4. 电子活化 (系等离子体活化之一次过程)

电子与反应分子碰撞产生激发态原子、分子、自由基和离子等。



## 分子活化的几种主要手段 (三)

### 几种活化方式的组合：

1). 光催化

2). 等离子体 + 催化

3). 等离子体 + 光 + 催化

# 太阳能光解水—产业化???

(2003年1月10日, 大连经济技术开发区招商会)

Dr. Dae-Chul PARK (朴大吉)

(韩国化学研究院) (1992年研究光解水至今)

光催化剂:  $\text{Ni/Cd}_x\text{Zn}_x\text{S}_y\text{M}_z$ , 寿命 $\gg$  1年, US\$40/kg

产氢(99.99%)率: 3,000 ml/(h·m<sup>2</sup>) (cat.量: 500g)

利用波长: UV  $\lambda \leq 470$  nm

\*

\*

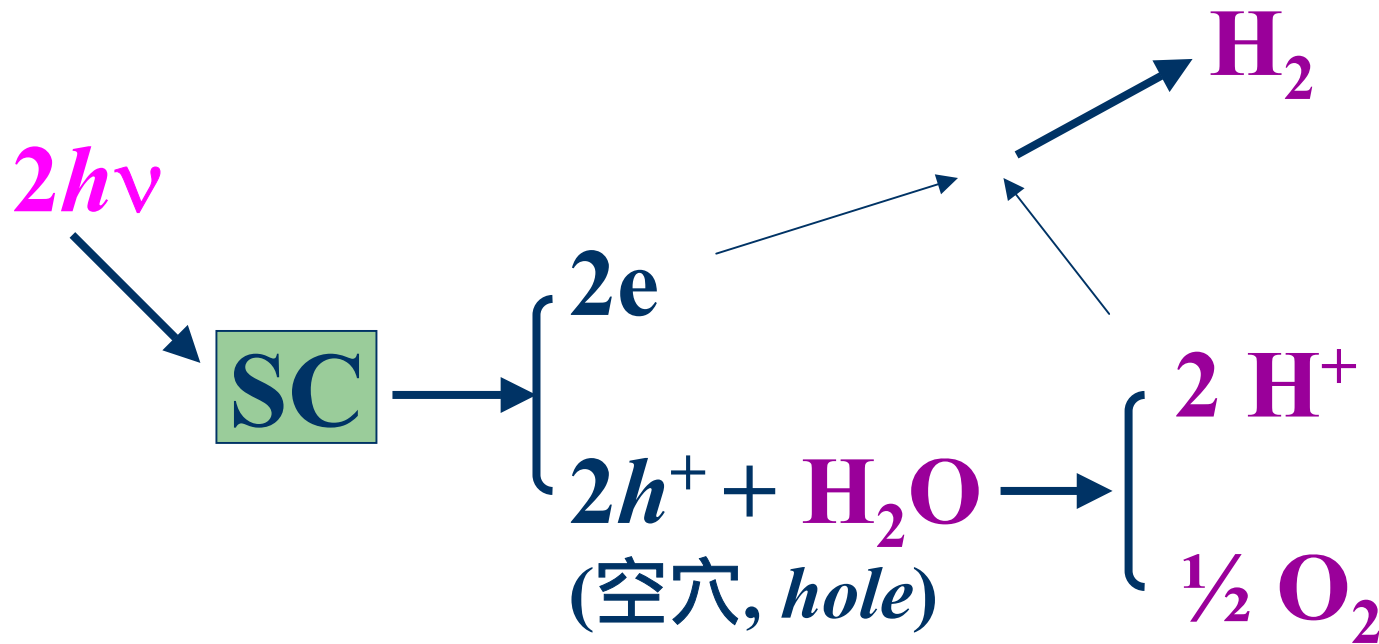
\*

问题:  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  催化剂保护剂 (除氧)

价格: US\$2/m<sup>3</sup>高纯氢 ???

催化剂耐氧, 氢-氧及时廉价分离

# 半导体光(电)催化分解水



$$\lambda_{th} = 495 \text{ nm}$$

# 人类新千年能源问题

- 1. 太阳能
  - 1). 太阳能电池  
2005年6月, 德国(世界冠军) 已有55万个家庭使用
  - 2). 太阳能 → 生物质 → 醇类、氢等  
E85燃料 (85%乙醇+15%汽油)  
2005年美国某州已有近百个加油站
  - 3). 太阳能 → 光解水 → 氢 → 燃料电池
- 2. 可控热核聚变反应 (海水) ( 高温等离子体 )  
$${}_1D^2 + {}_1D^2 \rightarrow {}_2He^3 + {}_0n^1 \text{ (or } {}_1T^3 + {}_1H^1) + 3-4 \text{ Mev}$$

(下标：质子数，上标：质子+中子数)

2005年法、美、日、俄、中协议在法建大型实验装置  
(~200亿美元)
- 3. 原子能发电、地热、风能利用等

# 等离子体分类

## (一) 按存在分类

### 1). 天然等离子体

宇宙中99%的物质是以等离子体状态存在的,如恒星星系、星云,地球附近的闪电、极光、电离层等。如太阳本身就是一个灼热的等离子体火球。

### 2). 人工等离子体

如：\*日光灯、霓虹灯中的放电等离子体。

\*等离子体炬（焊接、新材料制备、消除污染）中的电弧放电等离子体。

\*气体激光器及各种气体放电中的电离气体。

## 等离子体分类

### (二) 按电离度分类



忽略二阶电离,  $n_i = n_e$ ,  
 $n_n$  为中性粒子浓度

$$\alpha = n_e / (n_e + n_n)$$

- 1). 完全电离等离子体  $\alpha = 1$
- 2). 部分电离等离子体  $0.01 < \alpha < 1$
- 3). 弱电离等离子体  $\sim 10^{-6} < \alpha < 0.01$

## 等离子体分类

### SAHA 方程

在仅含单种气体的完全平衡和局域热力学平衡等离子体中存在着电离平衡:



SAHA推导出如下方程:

$$\alpha^2/(1-\alpha^2) = 2.4 \times 10^{-4} \cdot T^{5/2}/P \cdot \exp(-W_i/kT)$$

$P$  气压 (Torr)       $T$  绝对温度 ( $^{\circ}\text{K}$ )

$W_i$  气体分子 (原子) 电离电位 (eV)

$k$  Boltzman常数 ( $8.614 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{deg}^{-1}$ )

## 等离子体分类

常压热平衡条件下氮等离子体的电离度  $\alpha$  随温度变化

$T$ ( $^{\circ}K$ )	$\alpha$
5,000	$3.2 \times 10^{-7}$
10,000	0.0065
15,000	0.22
20,000	0.82

\*

\*

\*

星际空间气压很低 ( $\sim 10^{1-2}$  粒子/cm<sup>3</sup>), 低温下即会高度电离 (电离源: 宇宙射线)。



## 等离子体分类

### (三) 按热力学平衡分类

1. 完全热力学平衡等离子体 (CTE)  
(Complete Thermal Equilibrium Plasma)
2. 局域热力学平衡等离子体 (LTE)  
(Local Thermal Equilibrium Plasma)
3. 非热力学平衡等离子体 (NTE)  
(Non-Thermal Equilibrium Plasma)

## 等离子体分类

### (四) 按系统温度分类 ( $1 eV = 11,610 \text{ } ^\circ K$ )

#### 1. 高温等离子体 (*LTE*)

$$T_g = T_i = T_e = \dots = 10^{8-9} \text{ } ^\circ K \text{ (} 10^{4-5} eV \text{)}$$

#### 2. 低温等离子体

##### 1). 热等离子体

$$T_g \cong T_i \cong T_e \text{ (} \sim \text{LTE)}$$

$$5,000 \text{ } ^\circ K < T_g < 20,000 \text{ } ^\circ K$$

$$\text{(} 0.5 - 2 eV \text{)}$$

##### 2). 冷等离子体

$$T_e \gg T_i \cong T_g \text{ (} \text{NTE)}$$

$$100 \text{ } ^\circ K < T_g < 1,000 \text{ } ^\circ K$$

$T_e$  通常为 1 至数十 eV (可比热等离子体高)

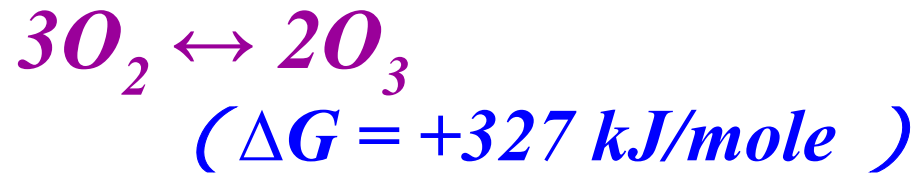
# 冷等离子体工艺特点

\*(赵化侨, 等离子体化学与工艺, P11)

“非平衡性对等离子体化学与工艺来说十分重要。这意味着, 一方面电子有足够高的能量使反应物分子激发、离解和电离, 另一方面反应体系又得以保持低温乃至接近室温。这样一来不仅设备投资少、省能源, ……而且所进行的反应具备非平衡态的特色。”

(防止高温带来的各种不希望的变化-YXF)

## 冷等离子体工艺特点示例



$$K_p \quad K_a = \frac{[P(O_3)]_{eq}^2}{[P(O_2)]_{eq}^3} = \exp[-\Delta G/RT]$$

$5 \times 10^{-58}$

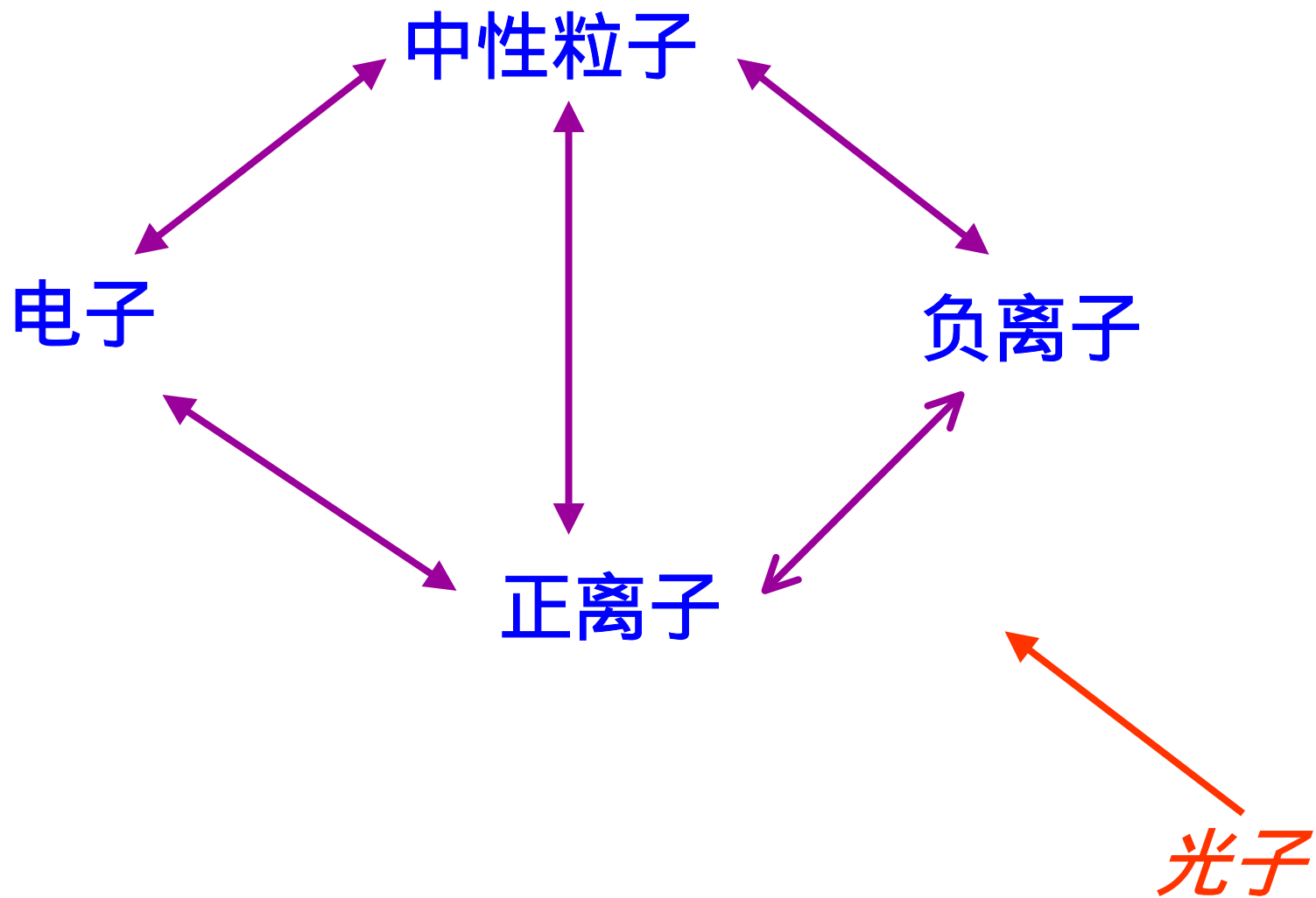
在1atm.,  $P(O_2) = 0.21 \text{ atm.}$  下,

$$[P(O_3)]_{eq} = 2 \times 10^{-30} (\text{atm.})$$

实际上, 通过DBD 放电, 很易制备出含  $O_3$  百分之几的气体来。

( 热力学第二定律是否被破坏? 与催化作用特点进行比较。 )

## 等离子体中各种粒子间的碰撞过程



## 电子与原子、分子间的 基元(elementary)碰撞过程

- 1) 弹性 (*elastic*) 碰撞过程，仅有平动能交换
- 2) 非弹性 (*inelastic*) 碰撞过程，包含内能(振动、转动、电子态)变化
- 3) 电离 (*ionization*) 碰撞



- 4) 附着 (*attachment*) 碰撞 (当A具有正电子亲和势时)



- 5) 反应 (*reactive*) 碰撞，如解离反应：



- 6) 复杂碰撞过程，如：



# 低温等离子体的产生方式

## 1. 气体放电 等离子体

(电场作用加速荷电粒子导致电离)

1) 低气压放电：直流 辉光放电

高频放电 (微波、射频)

2) 高气压放电：直流 弧光放电 (~LTE)

电晕放电 (NTE)

介质阻挡放电 (NTE)

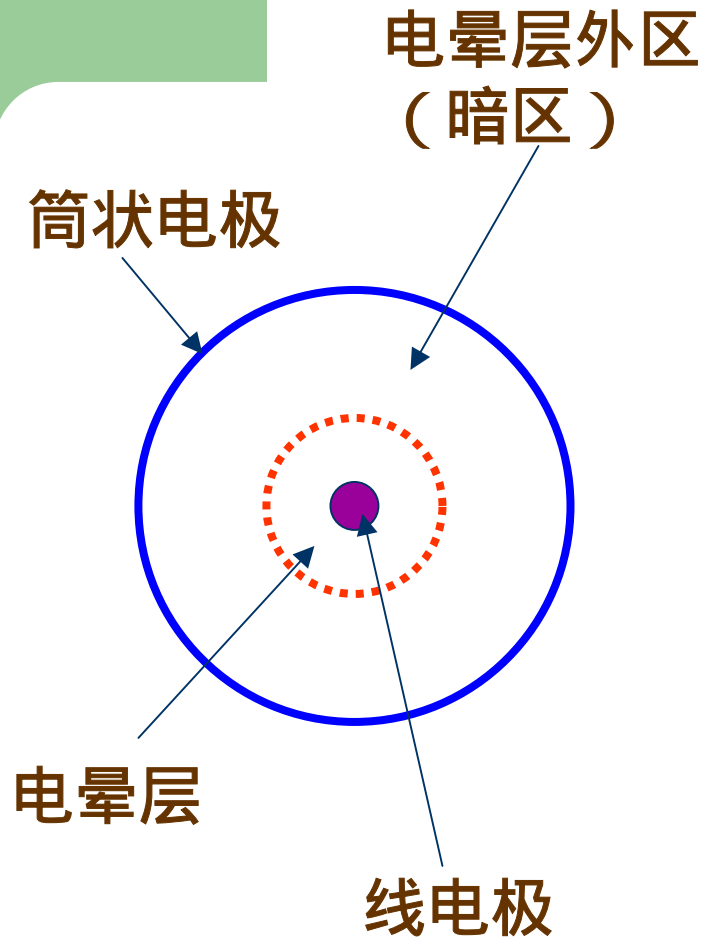
## 2. 热致电离等离子体

(高平动能原子、分子碰撞导致电离)

高温燃烧、爆炸、击波

## 3. 辐射电离等离子体 (光电离)

X-射线、紫外光等



## 电晕放电

形成条件:

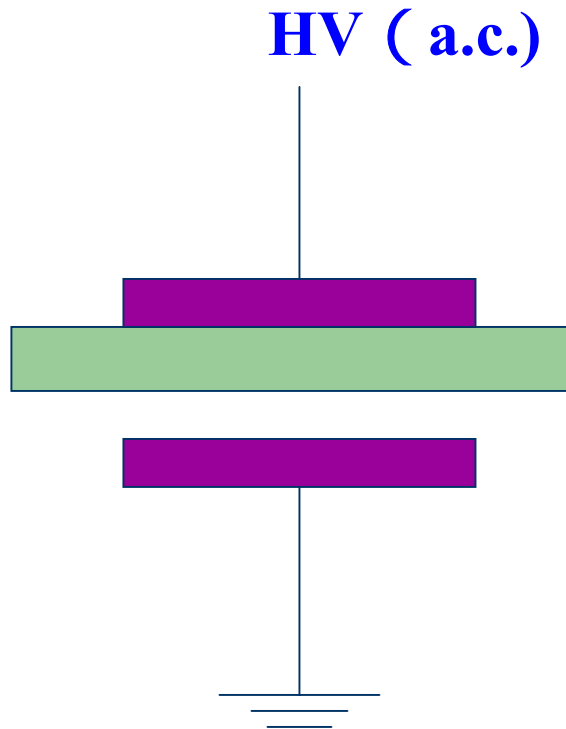
二电极曲率半径相差悬殊 (线筒、线板、针板)

特点:

1. 高气压 ( $10^5$ - $10^6$ Pa)
2. 高电压降 ( $10^3$ - $10^5$  V)
3. 低电流密度  
( $10^{-3}$ - $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>)
4.  $T_e \gg T_i \cong T_g \cong 10^2$  °K



# 介质阻挡放电



## 形成条件:

1. 二电极间有绝缘介质存在
2. 交变电场

## 特点:

1. 高气压 ( $10^5$ - $10^6$  Pa)
2. 高电压降 ( $10^3$ - $10^5$  V)
3. 低电流密度  
( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>)
4.  $T_e \gg T_i \cong T_g$   
 $\cong 10^2$  °K

# 大气压辉光放电 (APGD)

- Masuhoro Kogoma et al. 1987 年首次获得APGD  
(2004年12月Kogoma教授来校访问)

- 早期三条件:
  - 1) He
  - 2) 交流频率 > 1 kHz
  - 3) DBD

亚稳态寿命长，扩散系数大，其能量与电离势接近

高分子膜（亲油墨性能）、纺织品处理

(清华 王新新, 大工 王德真等, ……)

## 二. 等离子体化学的主要应用及若干最新进展

1. 大规模集成电路制备中的等离子体化学刻蚀与沉积 (已大规模工业应用)
2. 等离子体平面显示器 (PDP) (已进入规模生产阶段)
3. 等离子体化工合成及转化 ( $O_3$ ,  $CH_4$ 转化, 煤转化, 等离子体引发聚合, ……)
4. 等离子体环境工程 (燃煤电厂烟气中氮、硫氧化物脱除, VOC脱除, 汽车尾气中氮氧化物脱除, 固体废料处理, ……)
5. 纺织品等材料表面的等离子体改性 (已产业化)
6. 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)制备各种新型材料 (金刚石, 类金刚石, 碳纳米管, ……)

# 1. 大规模集成电路制备中的等离子体化学刻蚀与沉积

- \* 全世界与大规模集成电路相关工业总产值已达万亿美元以上。等离子体化学刻蚀与沉积是大规模集成电路工业生产中的核心环节之一。
- \* 1998年7月，参观了设在台新竹交通大学内的“国科会毫微米元件实验室”。其设备总值约1亿美元，包含一套从美进口的90年代中期水平的大规模集成电路工业生产流水线（超净厂房，10级， $< 10$  尘埃/ $M^3$ ）。已完成250 nm 元件技术开发，正在开发 130 nm元件制备技术。每年来此实验室工作的台研究生有约400人。

# 大规模集成电路制备中的等离子体化学刻蚀与沉积

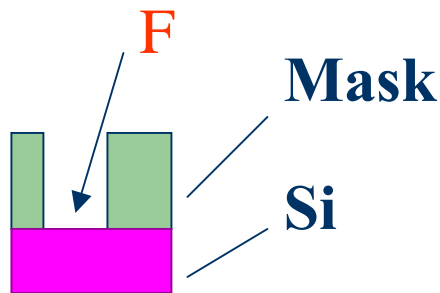
以Si刻蚀为例：

Mask 制备：UV, VUV lasers:

X-ray < 100 nm

(同步辐射)

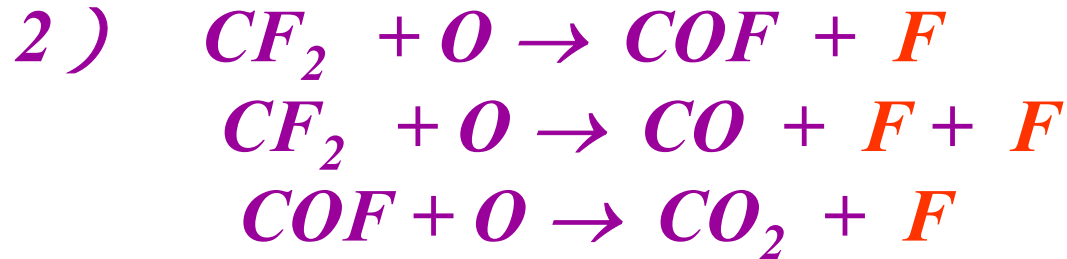
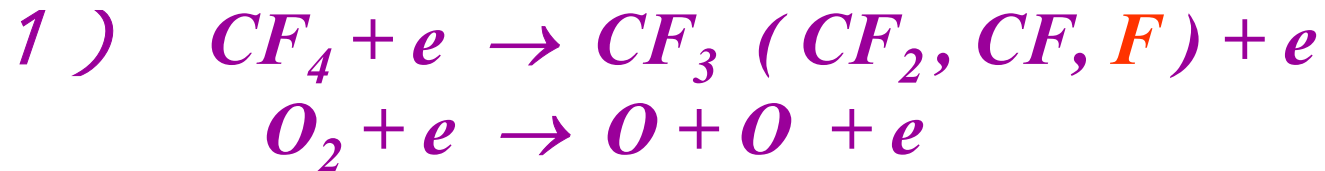
Electron-beam



等离子体化学刻蚀： 属干法刻蚀，刻蚀形状规则，应可胜任  $\sim 100$  nm 之刻蚀。刻蚀中要求保持尽可能低的气体压力和尽可能高的电子密度(等离子体密度)。如 90 年代初工业上开始采用的新型“Helicon”射频源（70 年代中期实验室研究成功）气体压力从数百 mtorr 降至数 mtorr，等离子体密度从  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  上升至  $10^{10-12} \text{ cm}^{-3}$  (相当于电离度从  $10^{-6}$  上升至  $10^{-3} - 10^{-1}$ )。

## 大规模集成电路制备中的等离子体化学刻蚀与沉积

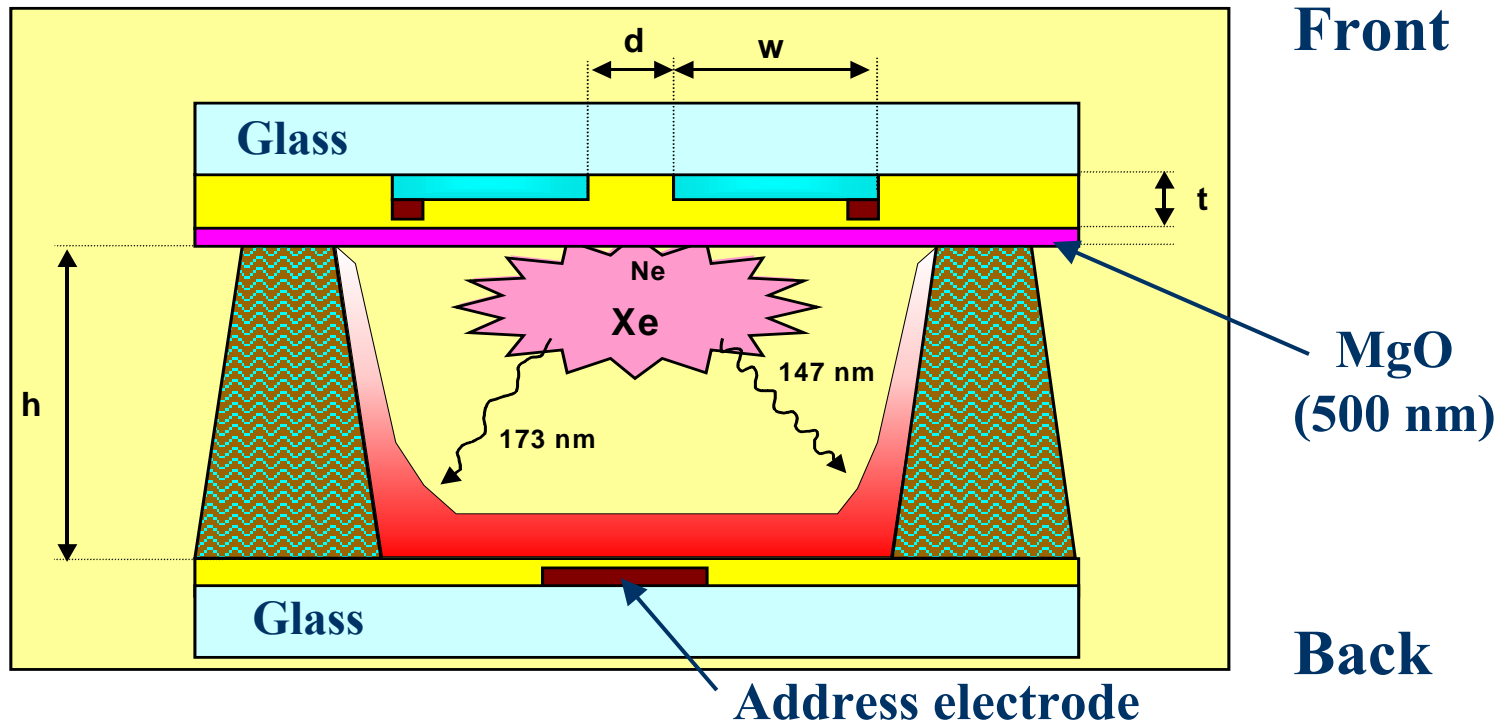
Si刻蚀用气体以 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 最为常用。与刻蚀相关主要反应：



\*王友年，丁振峰等，新一代射频等离子体源（1995年提出）用于刻蚀研究

## 2. 等离子体平面显示器 (PDP)

Plasma Display Panel (Cross Sectional View) (Not in scale)



 PbO, Dielectric layer (transp.)  Ag electrode

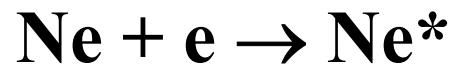
 ITO (In+Tin Oxide, transparent sustained electrode)

 Phosphor (RGB: red, green, blue)

$h = 0.13\text{mm}$ ,  $d = 0.1\text{ mm}$ , 1 Pixel = R+G+B, 1.08 mm

**DBD discharge (~200V, 160 kHz, 2  $\mu$ s Sq. W.)**  
**→ VUV (147 nm [ $\text{Xe}^*$ ], 173 nm, [ $\text{Xe}_2^*$ ])**  
**→ Phosphorescence (RGB)**

**Ne (96%) + Xe (4%) , 400 Torr**





## PDP 优点:

- 1). 相对于CRT, 低电压 ( $< 200 \text{ V}$ )
- 2). 相对于LCD, 宽视角, 超大屏幕显示

## PDP 需要改进之处:

电光转换效率低

$$\eta = B_{lum} / P_{elec}$$

$B_{lum}$  – 荧光功率 ( $lm$ )

$P_{elec}$  – 输入电功率 ( $W$ )

CRT:  $\eta = 5 \text{ lm/W}$

PDP:  $\eta = 1.5 \text{ lm/W}$

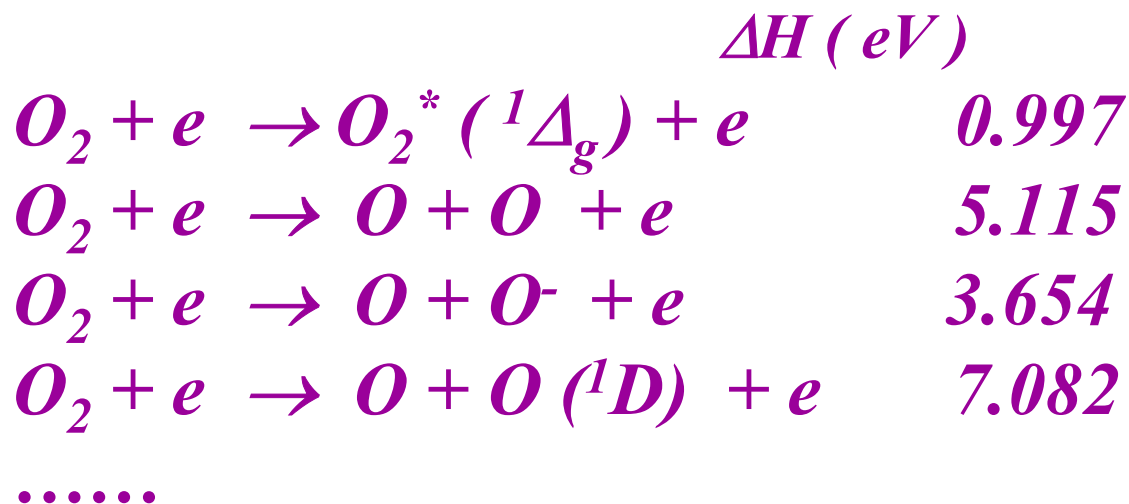
(平面显示器 : CRT, LCD, PDP, OLEDs , DLP)

### 3 等离子体化工合成及转化 (示例)

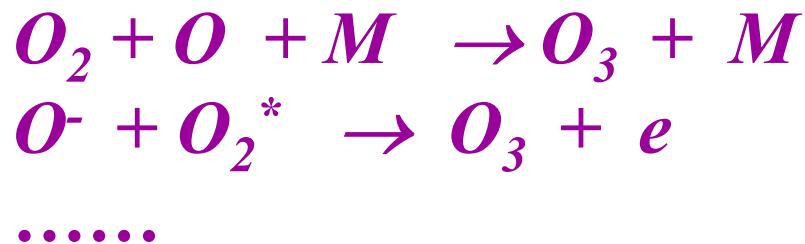
#### O<sub>3</sub>制备

DBD放电，已工业化（瑞士等发达国家饮用水净化）半个世纪，不断有新的应用（小家电消毒、灭菌）。

#### \*初始过程



#### \* O<sub>3</sub>生成



## 4. 等离子体环境工程 (示例)

最重要的空气污染物:

1. 氮氧化物 ( $\text{NO}_x = \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}$ )
2. 硫氧化物 ( $\text{SO}_x = \text{SO}_2, \text{SO}_3$ ) (酸雨!)
3. 可挥发性有机化合物 (VOC's)  
如甲醛、苯、甲苯等  
 $\text{VOC} = \textit{Volatile Organic Compounds}$

## 4. 等离子体环境工程 (示例)

### $NO_x$ 脱除

#### 1). 还原法



- \* 火力发电厂燃烧尾气:  $NH_3$ -selective catalytic reduction (over oxides of V, Ti, W).  
已产业化
- \* 汽车尾气(oxygen-free )  
三效催化剂 ( Three-Way Catalysts )  
同时脱除  $NO_x$ , HR & CO  
已产业化
- \* 富氧燃烧(lean-burn)内燃机尾气  
选择还原催化剂开发中

## 2). 氧化法



## 3). 分解法



- \* 热力学可行
- \* 最理想也最困难

## 等离子体(氧化)法脱除氮、硫氧化物(一)

### 电子束法：

日Ebara公司，1970年提出，80年代初中试，90年代中期工业化。我国成都电厂（200MW机组，30万Nm<sup>3</sup>/h烟气），1998年建成使用。

\*  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$  产生



## 等离子体法脱除氮、硫氧化物（二）

\*  $NH_4NO_3$  及  $NH_4SO_4$  生成



脉冲电晕法：

吴彦等（国家“八五”，“九五”攻关，“十五”“863”）

## 等离子体法脱除VOC

2005年5月, 加拿大Mc Master大学等离子体环境工程专家Jen-Shih Chang (张仁世)教授来访 (华裔, 日出生至获博士, 会日、英、汉语)

### \* 等离子体脱除室内VOC (全世界 ~ 50万台/年, dc or Pulsed dc)

步骤1 : 静电除尘

步骤2 :  $TiO_2$  脱VOC (*dir. or indir. Plasma*)

步骤3 : 活性炭 ( $MnO_2$ ) 脱 $O_3$ 及 $NO_x$

### \* 固体垃圾处理 (全世界仅日本, 数十个工厂)

步骤1 : 焚烧发电

步骤2 : 等离子体炬处理燃烧灰烬

步骤3 : 残渣金属回收

张教授 : 东莞垃圾综合处理方案 (2005年春, 全国首个)



## 5. 纺织品等材料表面的等离子体改性

以纺织品为例

目的:

材料	改进	提高	提高	提高	提高	提高
	染色性	防水性	亲水性	阻燃性	防缩性	抗静电性

羊毛



棉花



聚酯纤维



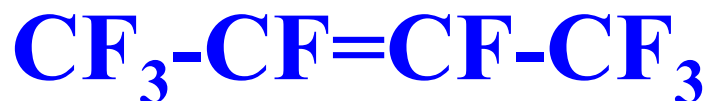
手段:

刻蚀, 交联或分子链切断, 官能团导入

## 5. 纺织品等材料表面的等离子体改性（续）

示例：

用全氟丁二烯-[2]



对甲基丙烯酸甲酯表面进行等离子体引发后接枝聚合得到



接枝聚合物，其染色性大大提高。

## 6. 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 碳纳米管，纳米线半导体材料

### (1) 化学气相沉积法（主导地位）

#### 碳纳米管

沈阳金属所成会明组（2003年辽宁省自然科学  
一等奖）

清华大学机械系吴德海组（2002年拜访）

#### 纳米线 (ZnO等半导体材料)

杨培东组（U.C. Berkeley, 1971年生）（2005年  
2月 参观其LAB）

### (2) 等离子体增强化学气相沉积法（邱介山组）

### (3) 激光剥离法

## 6. 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)(续)

### 金刚石膜化学气相沉积

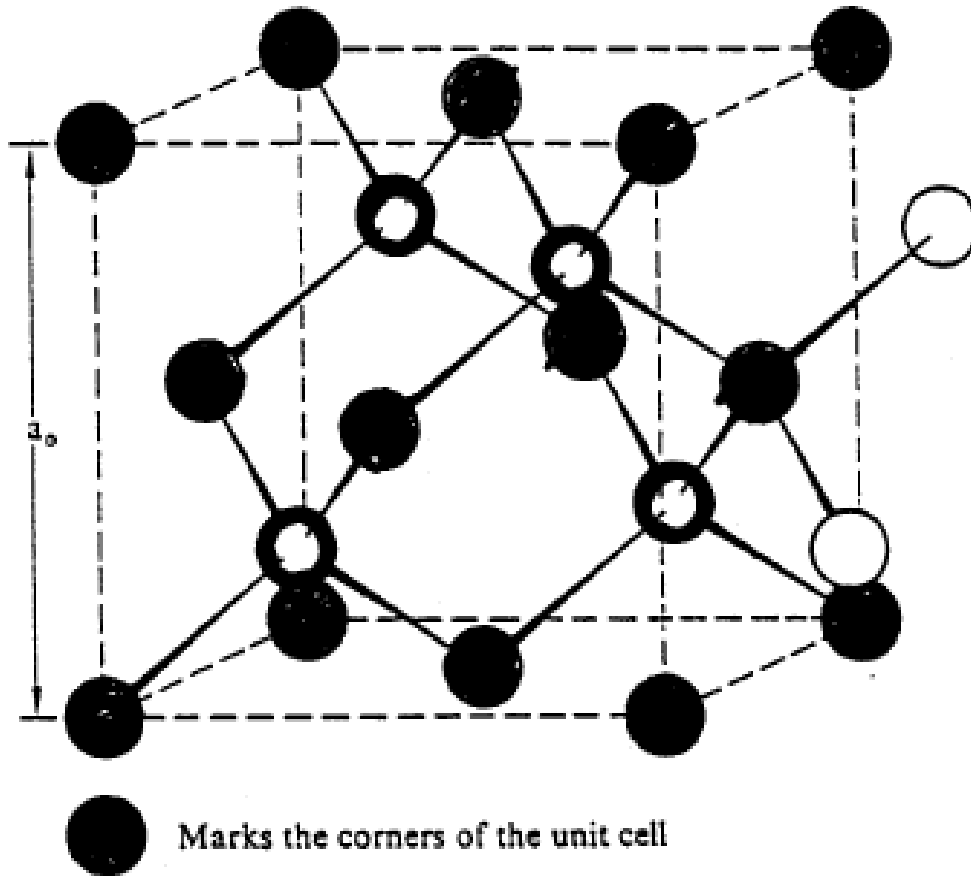


FIG. 2. Structure of diamond.

四面体堆积

$sp^3$ - $\sigma$ 键

C-C 键距:  
1.54 Å

$d = 3.51 \text{ g/cm}^3$

层内:

$sp^2$ - $\sigma$ 键

C-C 键距:

1.42 Å

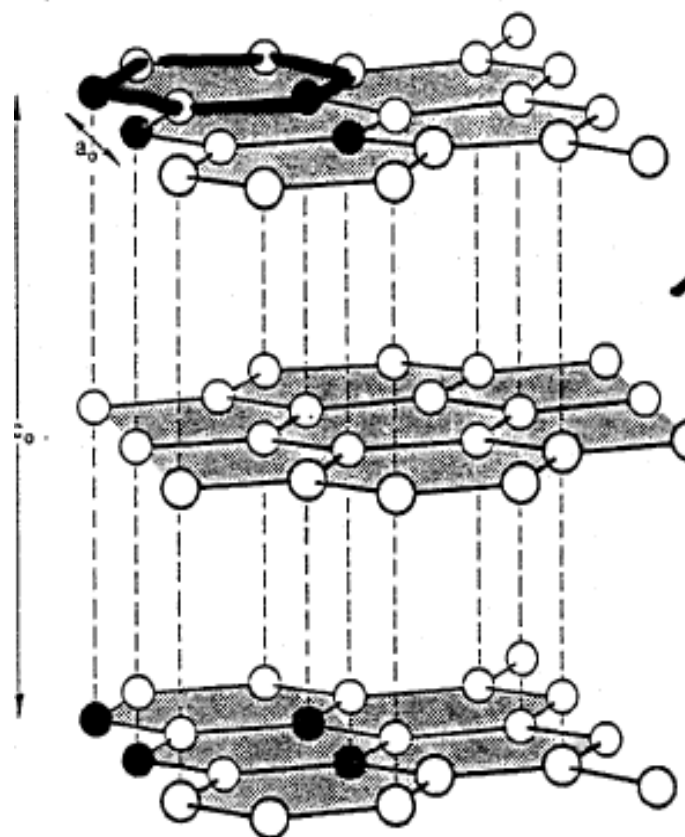
层间:

大 $\pi$ 键间范德  
华力

层间距:

3.355 Å

$d = 2.26 \text{ g/cm}^3$



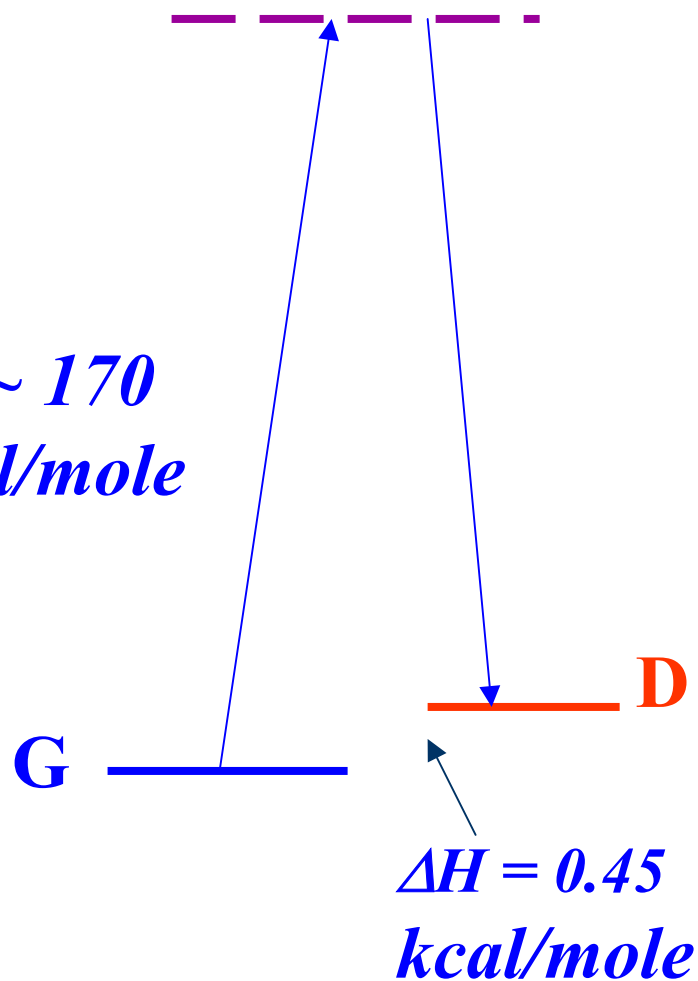
● Marks the corners of the unit cell

FIG. 3. Structure of  $\alpha$ -graphite.

# 金刚石向常温常压下 稳定晶相石墨的转化

无氧, 常压  
>1,000 °C  
方发生

$E_a \sim 170$   
*kcal/mole*



# 天然及人工金刚石有关发展历史 (一)

- \* 天然金刚石：三千余年前在印度发现
- \* 高温高压(HPHT)合成金刚石：  
5 – 10万大气压，~2,000 °C  
1953年在瑞典及美国工业化成功 (Nobel奖)

金刚石产量(饰物、磨料等)

年代	天然 (吨)	HPHT (吨)
1968	2.2	6.8
1990	~50	~70

价格 (US\$/Carat) (1 Carat = 0.2 g)

黄金: 2-3 ; 金刚石平均: ~50 (2 – 10 k)

## 天然及人工金刚石有关发展历史(二)

### 低压 (< 或 ~ 1 atm) 化学气相沉积金刚石膜

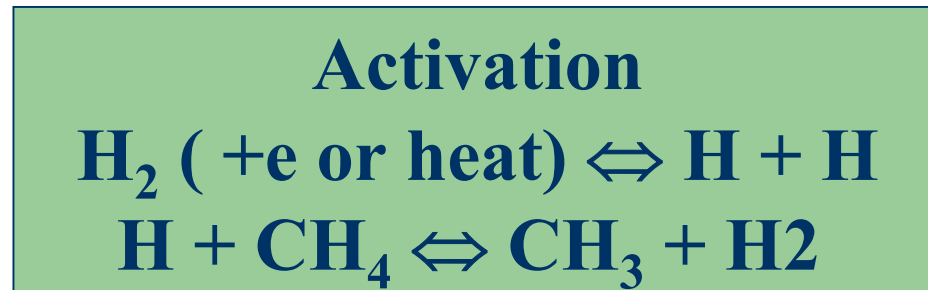
- \* 1952 (美)首次有记录成功 (专利1962),  $\text{CH}_4$  等热分解, 沉积速率  $< 0.01 \mu\text{m}/\text{h}$ .
- \* 1950-1970's 前苏联科学家发现H原子作用
- \* 1982-1983 日本NIRIM热丝及微波法产生H原子, 沉积速率  $> 1 \mu\text{m}/\text{h}$ .
- \* 1980年代末90年代初, 研究规模剧升  
如美, 1986年, 9个研究组; 1992年 $>50$ 个
- \* 1990年代末~00年代初, 相对低潮  
(碳纳米管时代)



# 金刚石无与伦比的奇异特性

- \* 最大原子数密度  
( $1.76 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ )
- \* 室温下具最高热导率,为Cu之5倍
- \* 良好的红外(至 $>100\mu\text{m}$ )、可见、紫外( $>220\text{nm}$ )及X-射线波段透过率
- \* 可通过掺杂成为带隙5.45 eV 的半导体
- \* 低摩擦系数 (与聚四氟乙烯接近)
- \* 最已知最硬物质  
( $\sim 100\text{GPa}$ )
- \* 极小的热膨胀系数
- \* 良好的电绝缘体  
室温下电阻率：  
 $\sim 10^6 \Omega\text{-cm}$
- \* 良好的化学惰性

**Reactants  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (20 ~ 760 Torr)**  
**(~100/1)**



**Transport + Reaction**



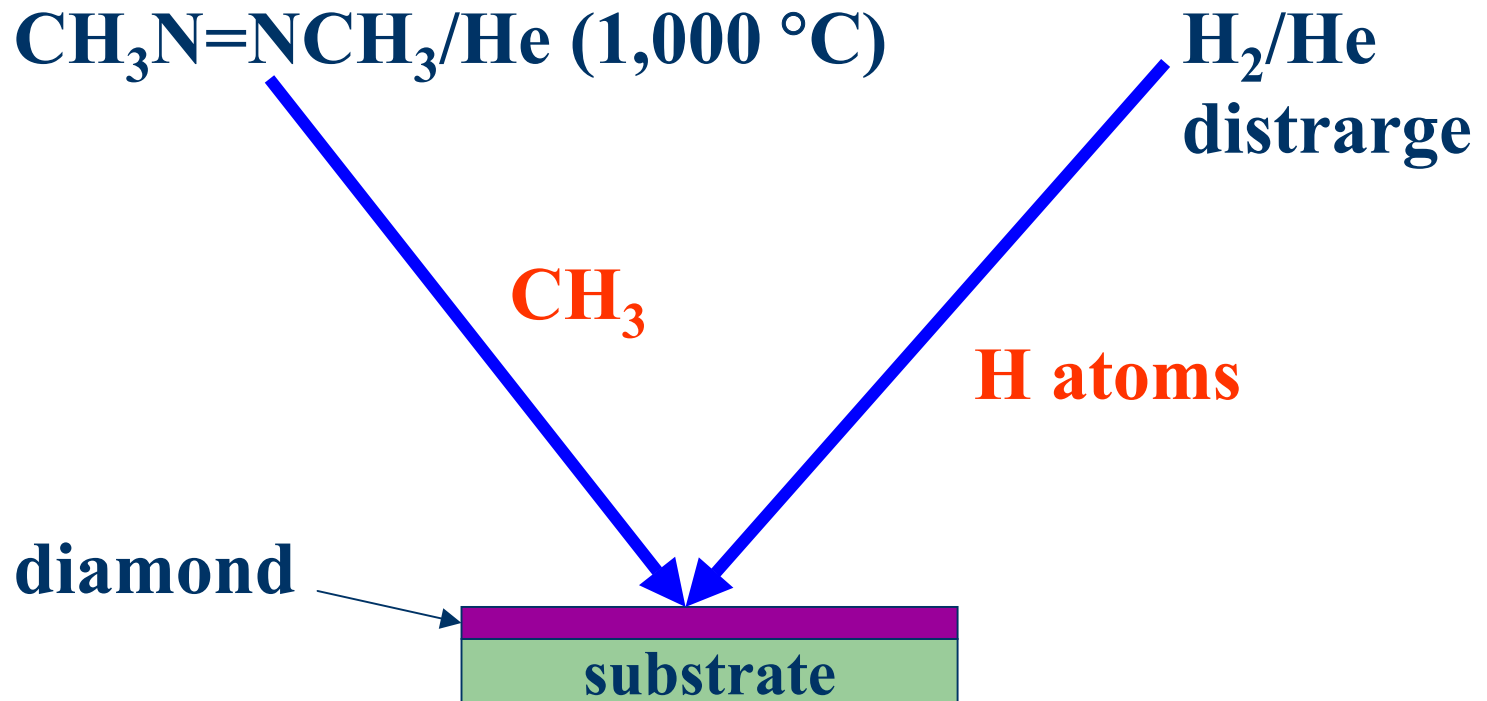
**Diamond**



**( 700 ~ 1,000 °C)**

# Diamond CVD with H and CH<sub>3</sub> beams

*Peter Chen et al. Science, 263(1994)1596*



# H原子在金刚石膜生长中的关键作用

1. 气相中促进CH<sub>3</sub>等自由基生成, 如:

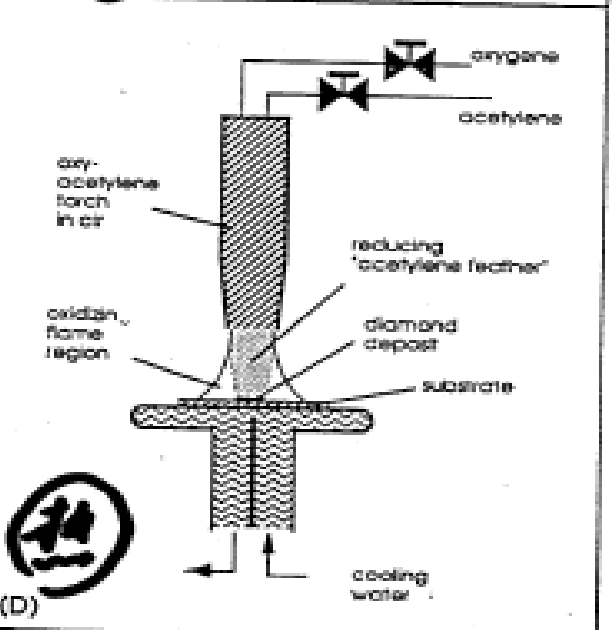
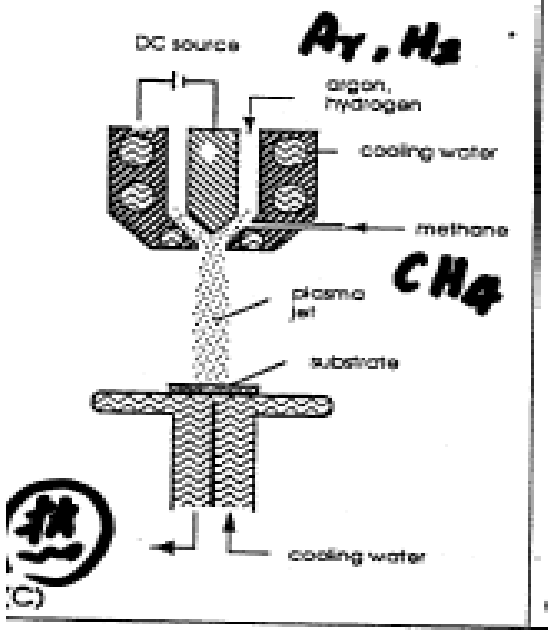
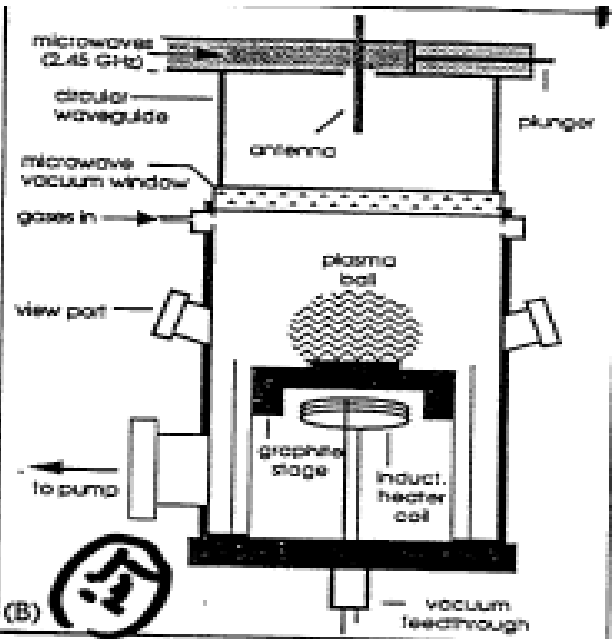
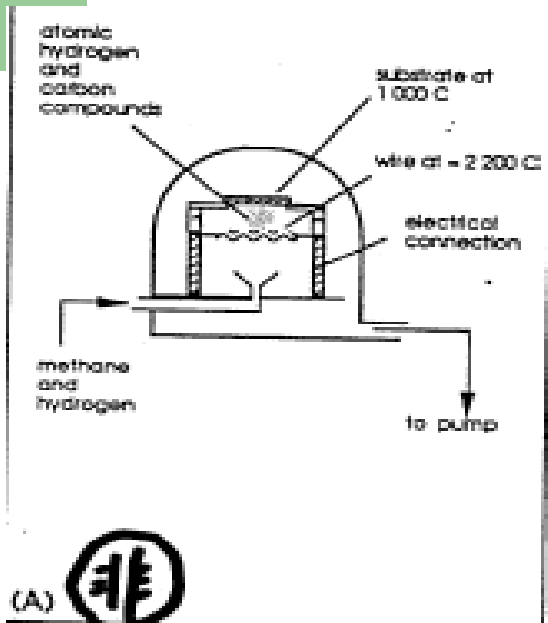


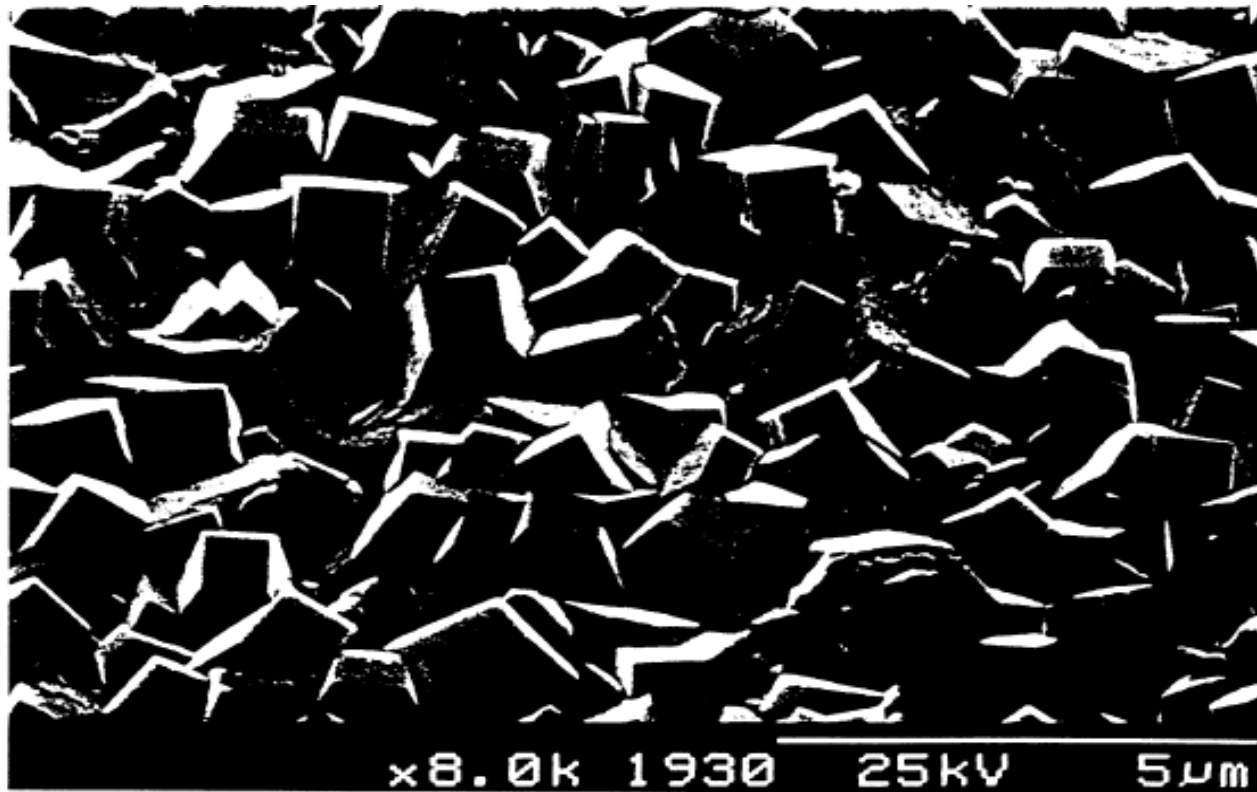
2. 促进金刚石碳骨架生成



3. 选择性刻蚀石墨碳







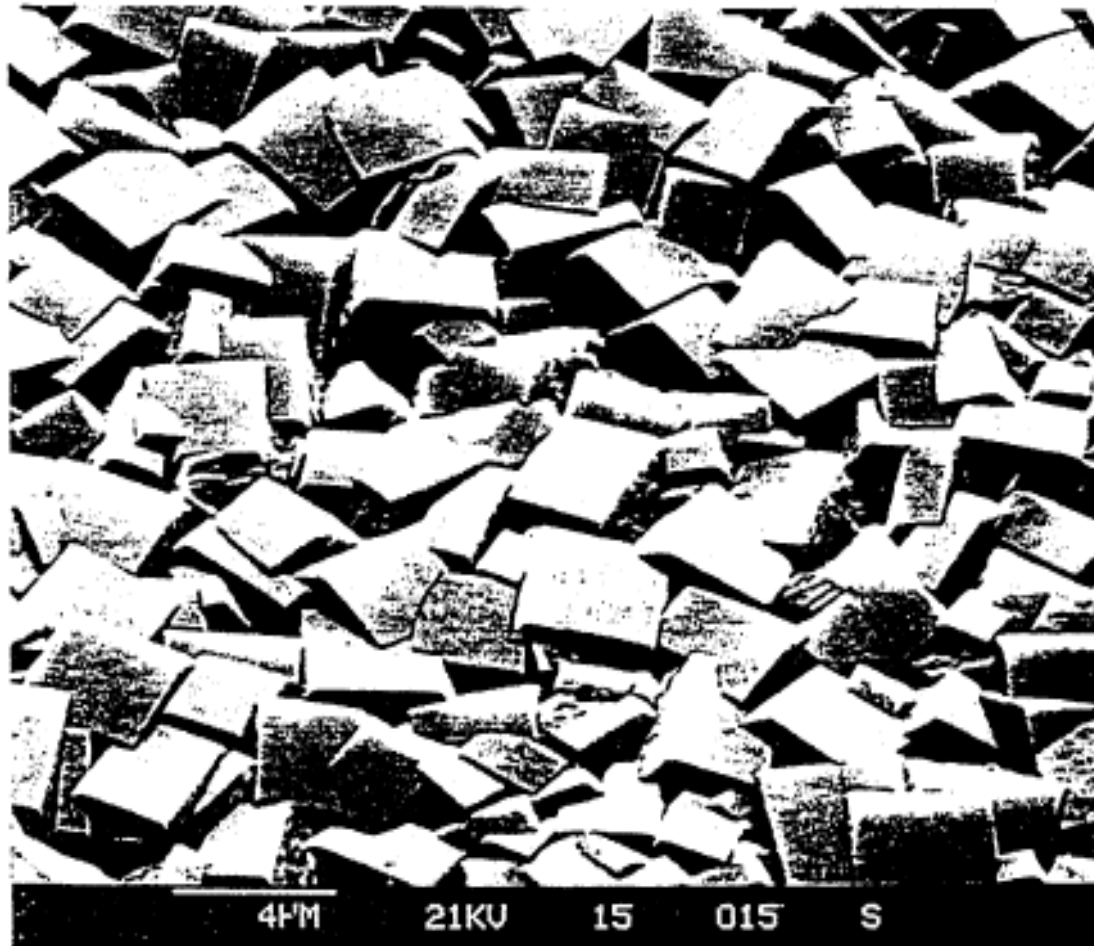


Fig. 6. Scanning electron micrograph (SE) of (100) faceted diamond film on silicon. The conditions of growth are given in Table 1.

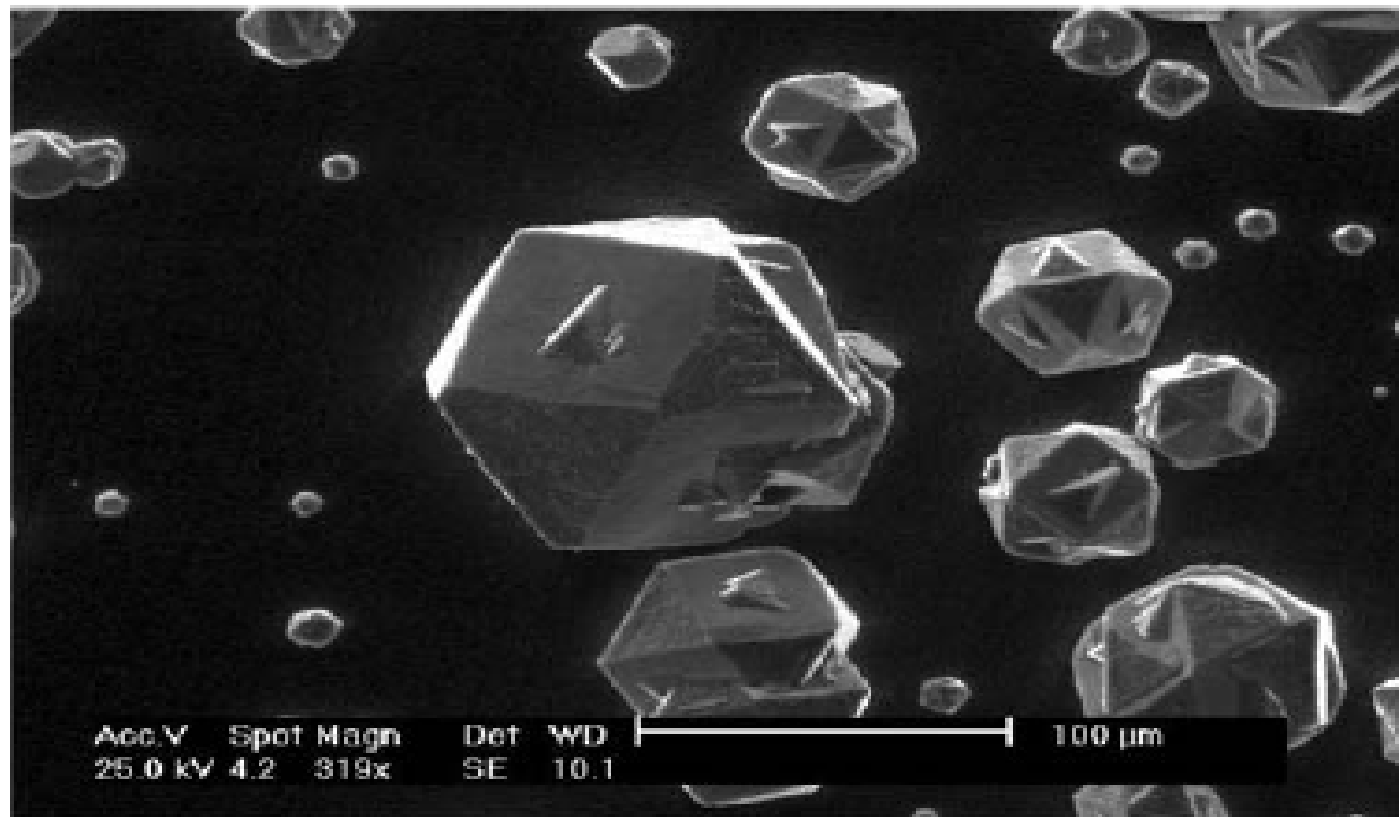


Fig. 2. SEM-picture of free standing diamond crystals up to 100 µm in diameter grown from low-density seed pretreatment on WC-substrate surface. Some smaller crystals have grown among them due to secondary nucleation.



# CVD金刚石单晶

- 2004 年11月报道:  
**Phoenix Crystal Corp. 及  
Los Alamos National Laboratory**

已制备出**10 × 5 mm** 单晶CVD金刚石,

性能明显优于多(微)晶金刚石.

# CVD金刚石膜应用(一)

## 1. 机械加工工具覆盖膜

\* 最高硬度

\* 低热膨胀系数

(北京建材部人工晶体所)

## 2. 芯片最佳衬底材料

\* 常温下最高热导率 \* 良好绝缘性

\* 化学惰性

\* 低热膨胀系数

(90年代初已有试商品问世)

各种绝缘材料的热导率 (  $W m^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$  )

天然 金刚石	CVD 金刚石	BeO	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,000	700 ~ 1,700	223	70~230	29

## CVD金刚石膜应用(二)

### 3. 光学窗口

- \* 宽波段光学透过率
- \* 最高硬度
- \* 化学惰性
- \* 低热膨胀系数

(导弹红外跟踪器窗口; 大型CO<sub>2</sub>激光器窗口)

### 4. 新一代金刚石基半导体 ???

- \* 宽带隙 (金刚石5.45 eV, Si 1.10 eV )  
Si 基半导体工作温度: < 70 °C
- \* 常温下最高热导率
- \* 低热膨胀系数

(要解决单晶, 掺杂, 成本等问题)

# 新一代宽帶隙半导体SiC

Property	SiC			Si	GaAs	GaN
	3C	4H	6H			
Band Gap (eV)	<b>2.23</b>	<b>3.26</b>	<b>3.02</b>	<b>1.12</b>	<b>1.42</b>	<b>3.42</b>
Electron Mobility	<b>1000</b>	<b>900</b>	<b>450</b>	<b>1500</b>	<b>8500</b>	<b>900</b>
Hole Mobility	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>50</b>	<b>450</b>	<b>400</b>	<b>20</b>
Breakd. V (MV/cm)	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2-3</b>	<b>0.3</b>	<b>0.4</b>	<b>3</b>
Therm. Cond.	<b>4.9</b>	<b>4.9</b>	<b>4.9</b>	<b>1.5</b>	<b>0.46</b>	<b>1.4</b>

**Prf. H. Matsunami (Dr. 陈义) 国际SiC界  
领军人物 (日政府特别资助：1亿日元/年×5年)**

\* \* \* \*

**Si 基半导体最高使用温度：~100 °C**

**SiC基半导体最高使用温度：300~400 °C**

**( GaN 主要问题是无合适外延生长基体,优质单晶生长仍未解决； CVD金刚石单晶制备有进展，但降低成本、解决掺杂仍有很长路要走)**

**SiC基半导体主要用于高温(高功率、高频率)半导体元器件及芯片生产。目前产业界(如丰田汽车等，用于电动汽车控制部分)投资已远大于政府。**

# 大连理工大学低温等离子体中心

(全国最大的低温等离子体研究基地)

- \* ~ 50 教师、研究人员
- \* ~ 200 研究生
- \* “三束”材料改性国家重点实验室
- \* 国家重点学科：等离子体物理
- \* 跨物理、化学、化工、材料、应用电子技术等学科专业

# 大连理工大学等离子体物理化学实验室

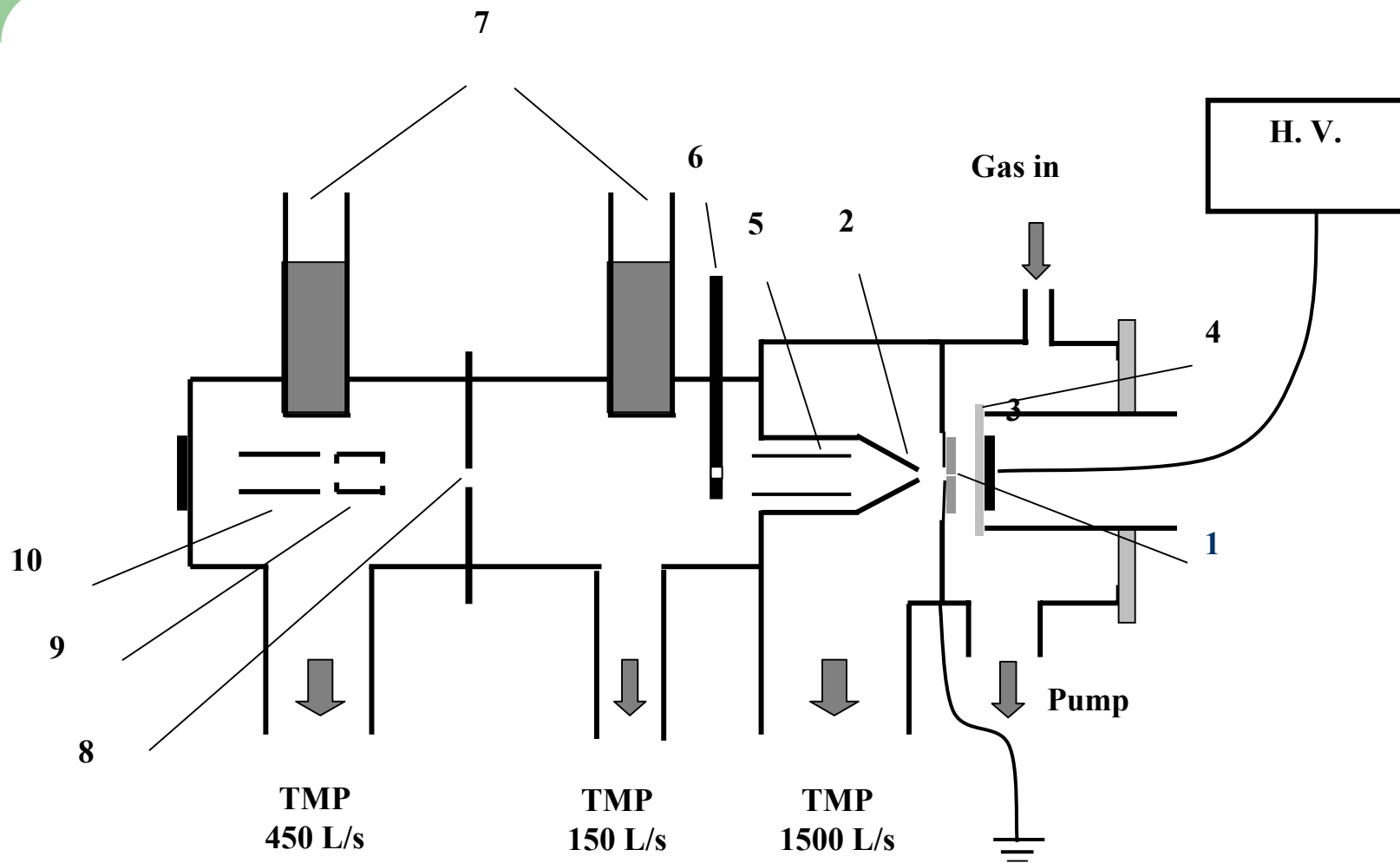
*Laboratory of Plasma Physical Chemistry*

( [http:// labplpc@dlut.edu.cn/](http://labplpc@dlut.edu.cn/) )

**主要研究方向:**

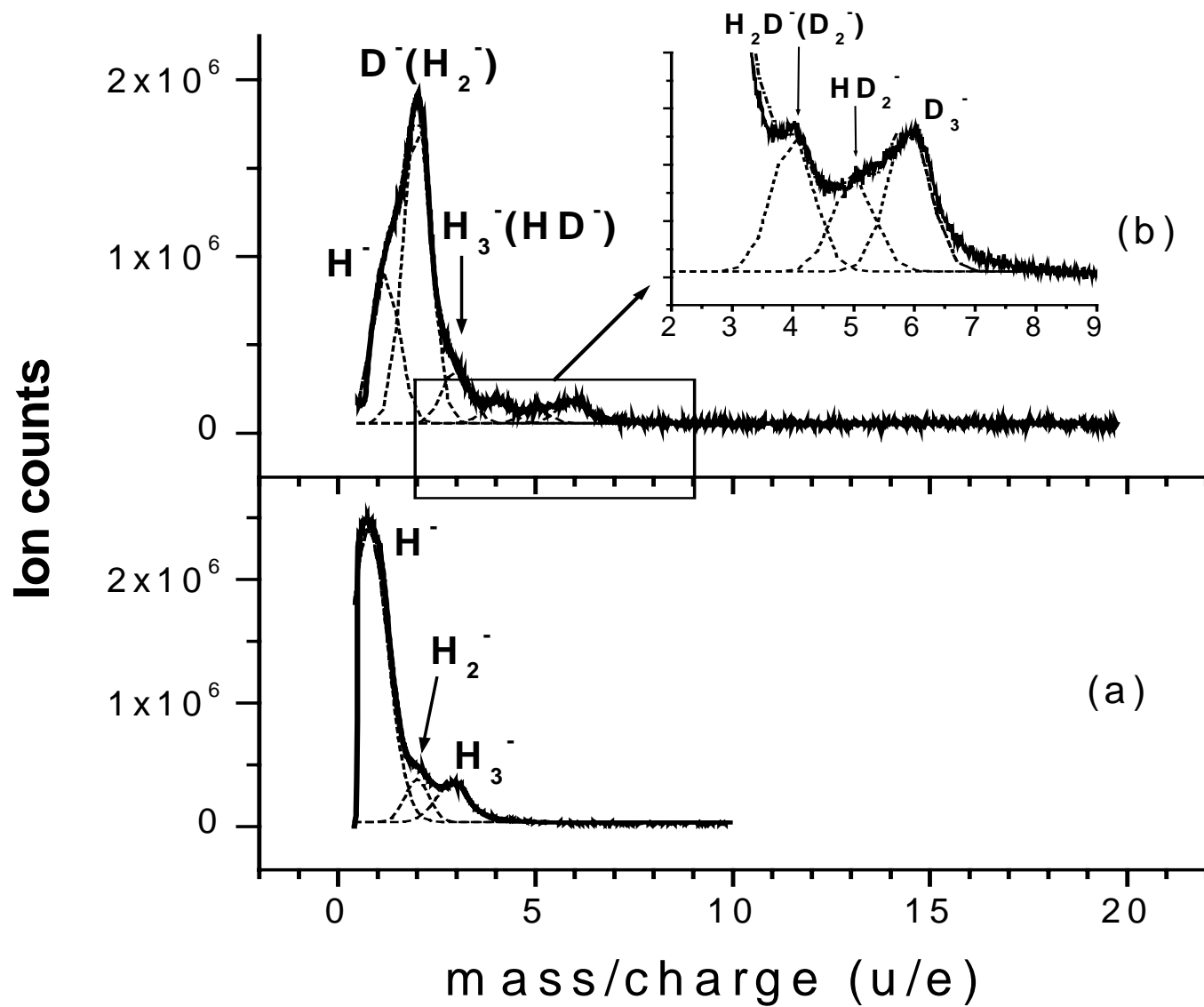
- \* 高压非平衡等离子体活性物种诊断及基本物理化学过程研究
- \* 等离子体与催化协同活化小分子研究
- \* 高压非平衡等离子体化学气相沉积研究

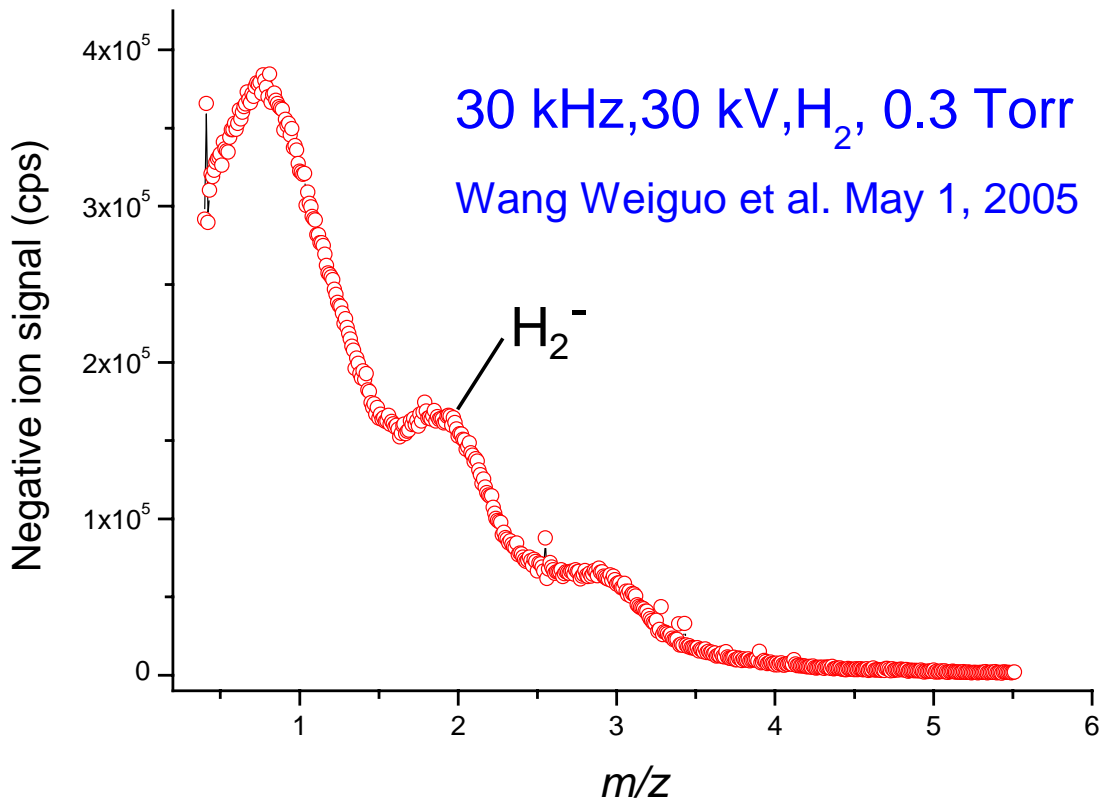
(5名教授、副教授；12名博士生；18名硕士生)

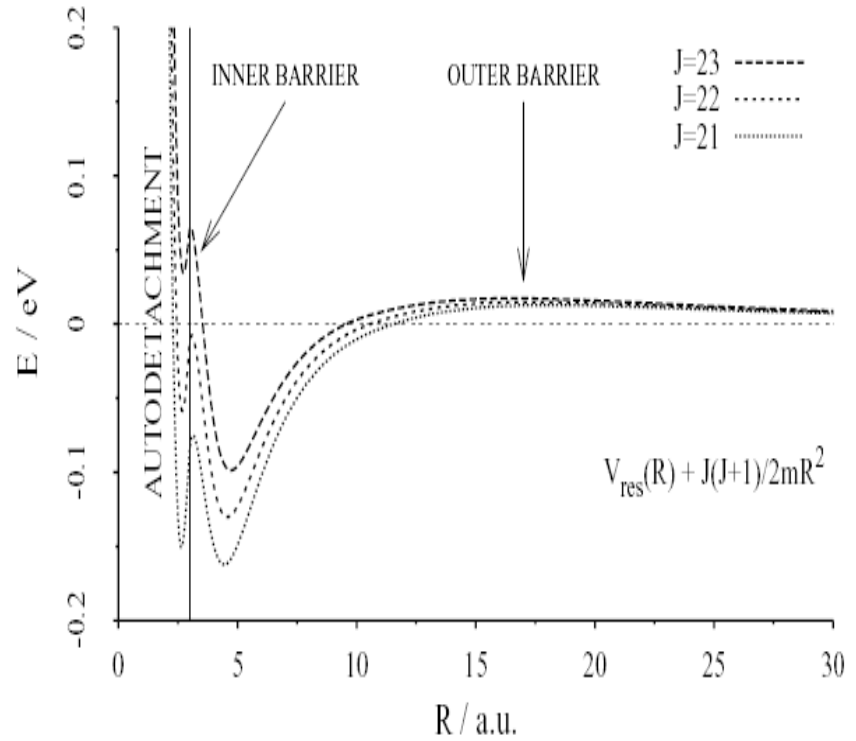
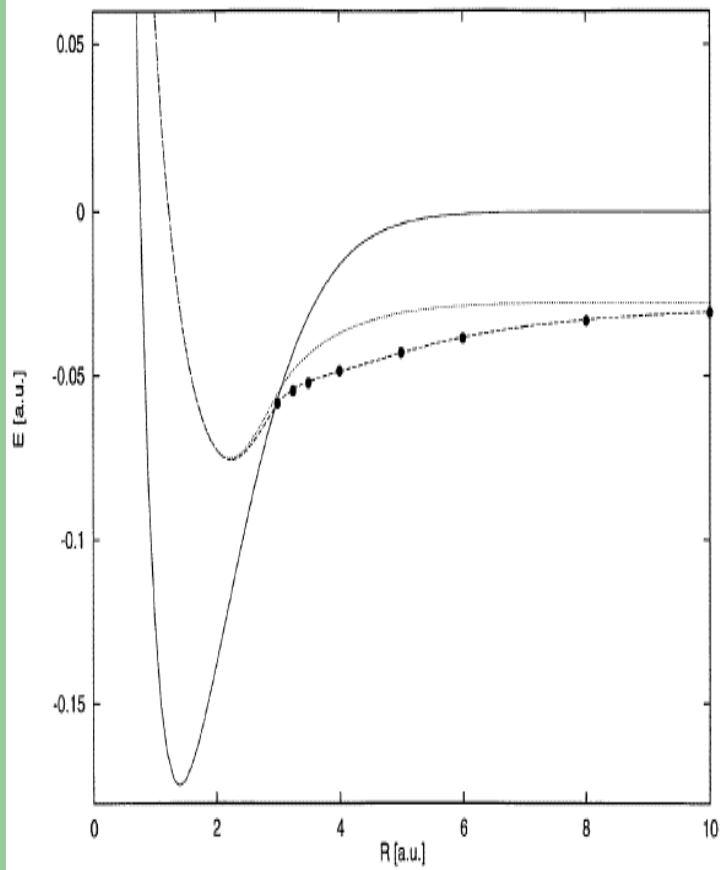


**具三级差分抽气系统的分子束质谱装置**  
**(主体自行设计研制, 国内首台, 近百万投资)**





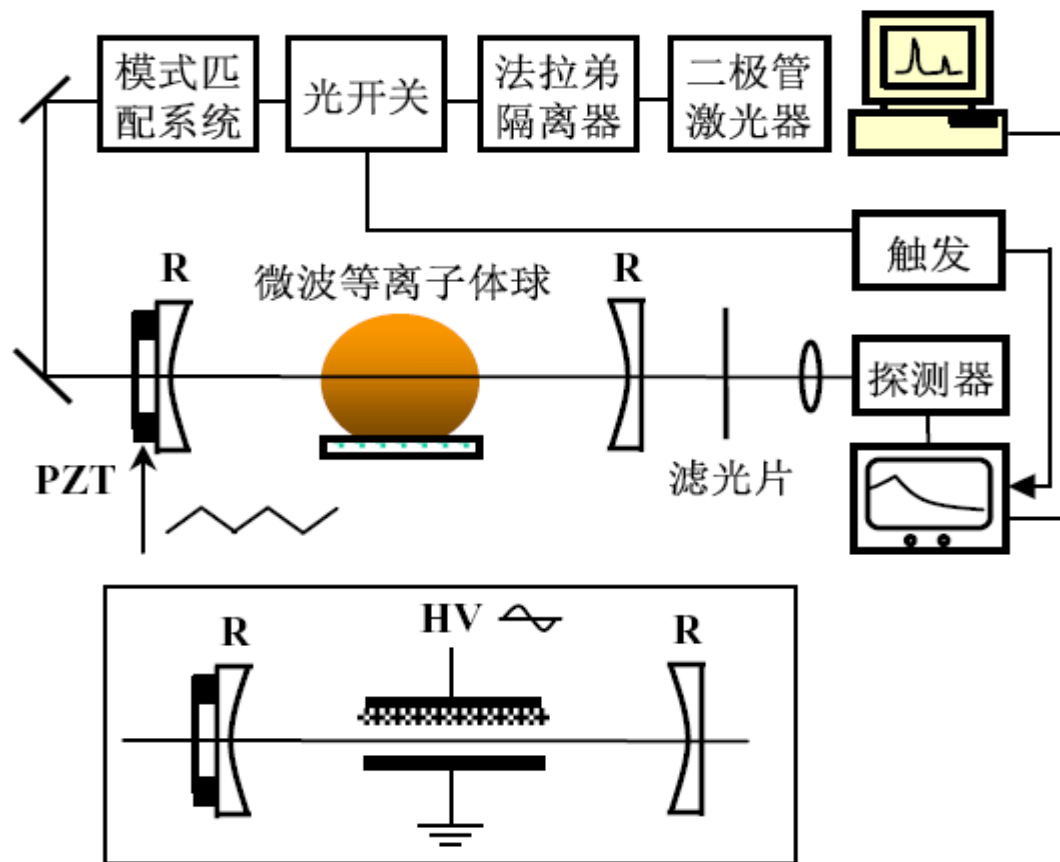




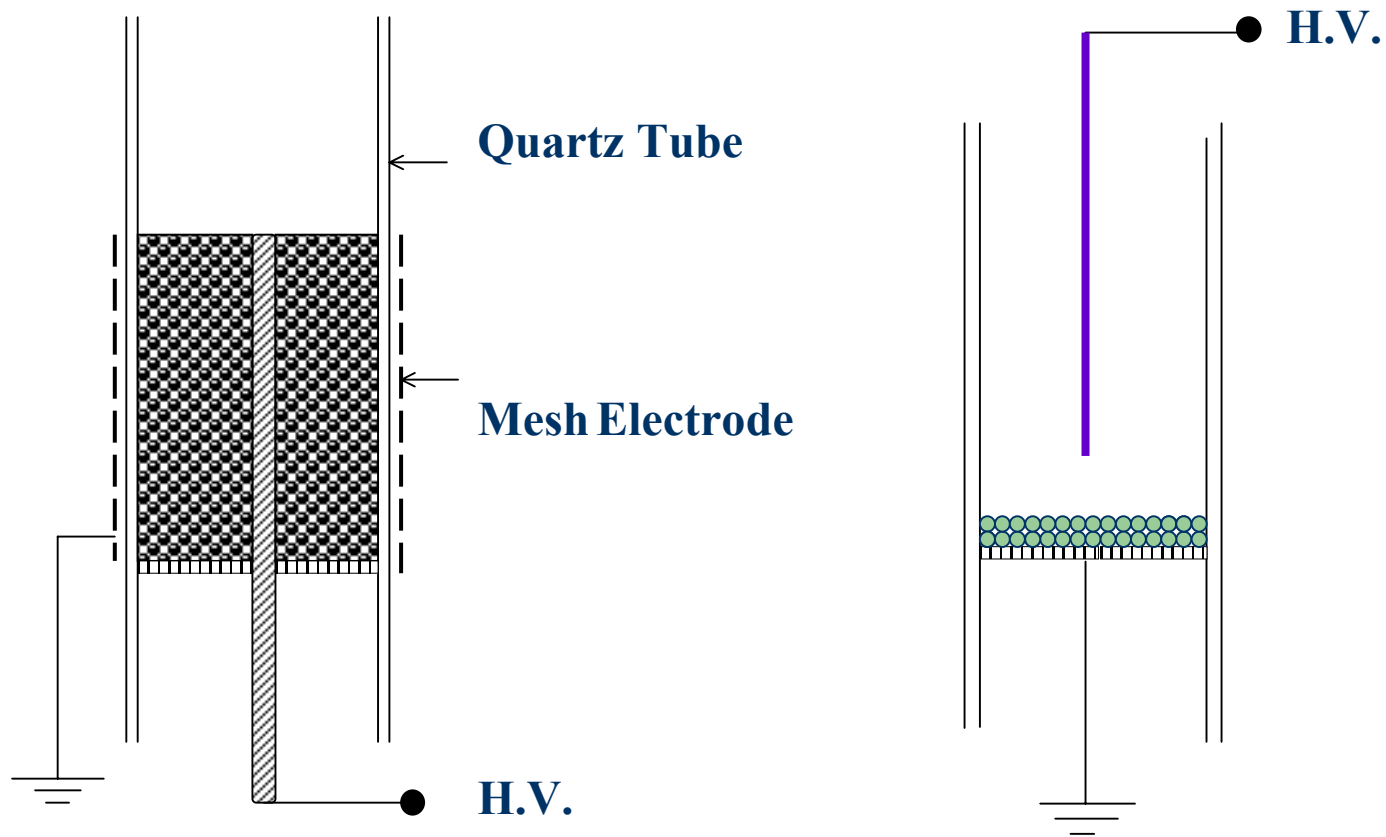
*Feb, 2004, M. Cizek,  
Private commun.*

$$1 \text{ Hartree (a.u.)} = 27.2116 \text{ eV}$$

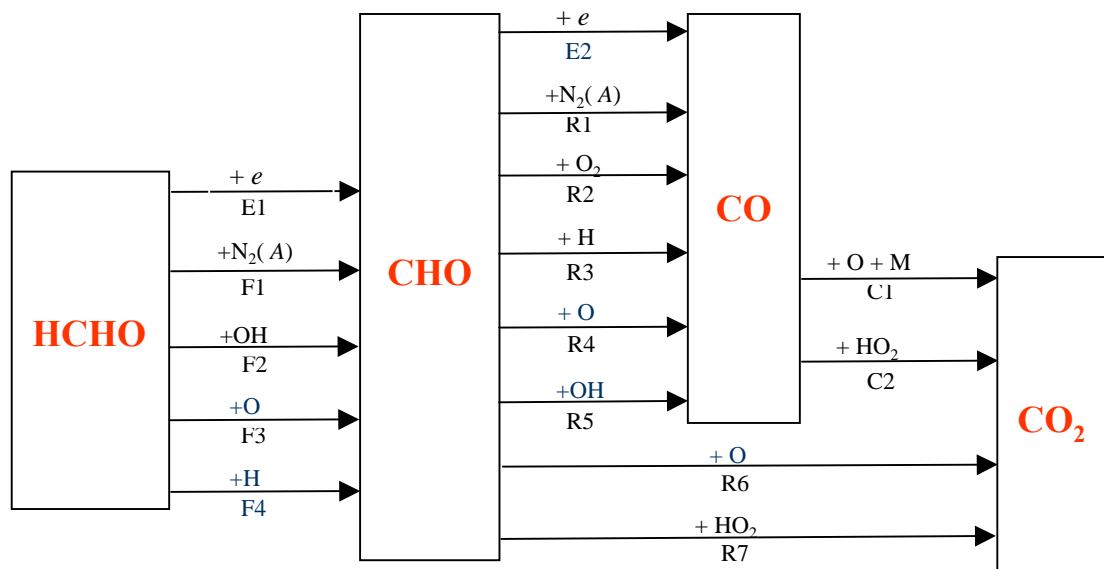
$$E_R = \hbar^2 J(J+1) / (8\pi^2 \mu R^2)$$



光腔衰荡吸收光谱用于等离子体活性物种原位诊断  
 (国内首台连续波光腔衰荡光谱装置, ~50万, 徐勇, 刘忠伟)



1. 等离子体-催化协同脱除氮氧化物、 甲醛
  2. 等离子体-催化协同转化甲烷制氢、 乙烯
- (朱爱民、石川等)



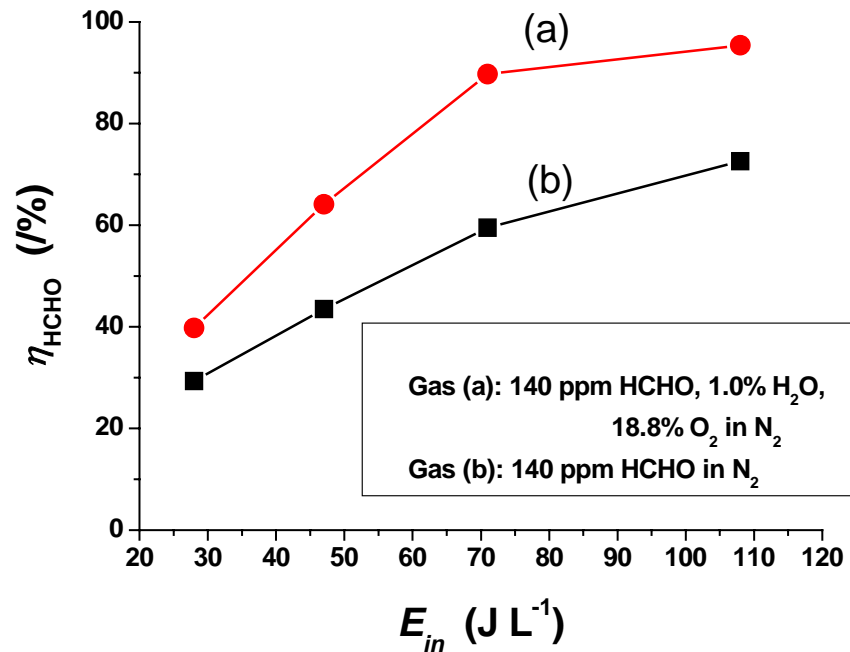
等离子体脱除甲醛反应机理简图

**Professor M. J. Kushner's group (U. Illinois)**  
*J. Appl. Phys.* 73 (1993) 51-55

“...the destruction of CH<sub>2</sub>O results dominantly from chemical attack by OH and O radicals...”

<b>Reaction</b>	<b><math>k</math> (cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>)</b>
• $e + O_2 \rightarrow e + O(^1D) + O$	$3.2 \times 10^{-11}$
• $e + H_2O \rightarrow e + O(^1D) + H_2$	$8.1 \times 10^{-11}$
• $e + H_2O \rightarrow e + OH + H$	$2.6 \times 10^{-12}$
• $HCHO + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$9.4 \times 10^{-12}$
• $HCHO + O \rightarrow HCO + OH$	$1.7 \times 10^{-13}$
• $HCO + H \rightarrow H_2 + CO$	$1.8 \times 10^{-10}$
• $HCO + O \rightarrow OH + CO$	$5.0 \times 10^{-11}$
• $HCO + OH \rightarrow H_2O + CO$	$1.7 \times 10^{-10}$
• $HCO + O \rightarrow H + CO_2$	$5.0 \times 10^{-11}$

## Ding Hui-Xian et al. 2005



Kushner 等的模拟所得结论肯定是不正确的



## 等离子体脱除HCHO的主要机制应是：

- $\text{HCHO} + \text{N}_2(v > 15) \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{N}_2(v-15)$
- $\text{HCHO} + \text{N}_2(A) \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{N}_2$
  
- $\text{HCO} + \text{N}_2(v > 3) \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{N}_2(v-3)$
- $\text{HCO} + \text{N}_2(A) \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{N}_2$

# 冷等离子体化学过程小结（一）

（亲身体会）

- 优点：
1. 低温下可大量产生激发态粒子、活性原子、离子、自由基等活性物种，使许多原来低温下无法进行的反应得以进行。
  2. 与热活化、催化活化相比可“打破”热力学平衡对反应转化率的限制（如臭氧、金刚石合成、甲烷转化制等）。
  3. 与光子活化相比综合看要来得便宜。

## 冷等离子体化学过程小结（二）

缺点：

1. 选择性通常不高。
2. 能耗始终是一要解决的问题。
3. 有可能生成未知毒物。

如甲醛等离子体氧化脱除过程中，有可能产生甲酸、CO、O<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>等

# 冷等离子体化学过程小结（三）

（个人体会）

发展方向：

1. 与催化及光催化技术相结合  
（克服选择性差问题）。
2. 发展更高效、更廉价，必要时更单色的电源和放电方式。
3. 实现和开拓更多的应用

（与激光化学发展对比的联想）