

溅射及其应用

陈国明 柳襄怀 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所)

当入射离子能量超过靶材料的溅射阈能时,就会发生溅射现象。离子刻蚀和薄膜生长乃是溅射实际应用中的两个重要方面。

一、溅射的物理基础

1. 溅射率随离子入射能量的变化

一个离子轰击靶表面时,被溅射出来的靶原子数目称为溅射率 S (原子数/离子)。溅射率 S 随入射离子能量 E 的变化而变化。图 1 是在氩离子轰击多晶铜靶时,溅射率 S 随氩离子能量 E 的变化曲线^[1]。在图 1 中,区域 I 表明:由于氩离子能量 $E < 10\text{eV}$ (低于铜的溅射阈能 E_{th}),采用很高灵敏度的仪器也不能发现溅射铜原子的存在。区域 II 表明:溅射现象刚刚发生,但溅射率 S 甚低。区域 III 表明:随着离子入射能量 E 的增加,溅射率 S 近于线性地增加。区域 IV 表明:溅射率比较大,是离子刻蚀实际使用的能量范围。区域 V 表明:溅射率 S 接近于最大的溅射率 S_{max} ,而且随离子能量的增加,溅射率变化不大,同时已发生离子注入现象。

2. 靶材料溅射出来粒子的性质

Woodyard 和 Cooper^[2] 研究了低能氩 (Ar^+) 离子轰击铜靶时的溅射现象。当离子能量 $E \approx 27\text{eV}$ 时,开始检测到 Cu 原子的溅射现象。当氩离子能量 $E \approx 50\text{eV}$ 时,测得 Cu_2^+ 占分析束流的 5.5% 左右。

Joyes^[3] 研究了轻元素靶材料的溅射,发现 Li_{n+1}^+ 和 C_{2n}^- 分别比 Li_n^+ 和 C_{2n+1}^- 稳定。 Be_n^+ 的稳定性随 n 增大而减小。Cu 和 Ag 靶溅射时,在分析束流中也测到 Cu_n^+ , Ag_n^+ 和 Ag_n^- 的存在^[4]。总之,溅射出来的粒子大多数是原子,少

数是原子团,离子或离子团占更少数。它们之间的相对比例随离子能量 E 的变化而变化。

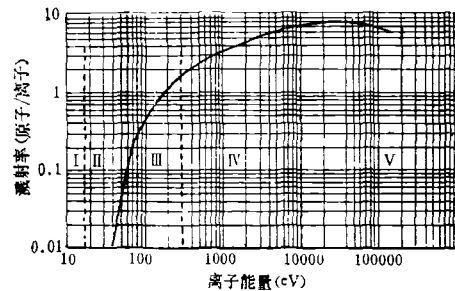


图 1 氩离子 (Ar^+) 轰击多晶铜靶时,溅射率 S 与离子能量 E 的关系

3. 被溅射出来粒子的能量分布

实际测量表明:溅射出来的粒子能量要比蒸发原子的能量大许多倍。前者的能量范围是几个到几十个 eV,而后者的能量小于 0.50eV 。因此,溅射生长的薄膜比蒸发薄膜牢固得多。Stuard 和 Wehner^[5] 直接在 Hg 等离子体中用扭力天平测得的溅射出来的粒子能量在 $20 \sim 300\text{eV}$ 范围内。用 Kr (氪) 离子轰击 $\langle 110 \rangle$ 单晶铜靶时,单位能量的相对粒子数 $\Delta N/\Delta E$ 与离子能量 E 的关系,如图 2 所示。

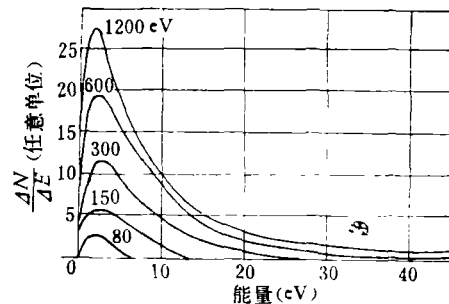


图 2 Kr 离子轰击能量 E 为 80—1200eV 时,从 $\langle 110 \rangle$ Cu 晶体中溅射出来的粒子能量分布

4. 溅射动量输运理论的实验依据

(1) 溅射率与轰击离子的质量、能量有关；
 (2) 溅射率对轰击离子的入射角很灵敏。离子刻蚀时，应选择合适的人射角，使刻蚀速率达到最大；

(3) 当入射离子能量低于溅射阈能时，不会发生溅射；

(4) 离子轰击单晶靶时，靶原子通常沿着晶体的密堆积方向被溅射出来；

(5) 溅射出来的粒子能量要比蒸发原子的能量大得多；

(6) 高能区中溅射率的降低是由于离子注入所引起的，

(7) 溅射过程对靶的温度是不灵敏的；

(8) 入射离子引起的二次电子发射率是较低的；

(9) 即使用很高能量的电子轰击靶材料表面时，也不发生溅射现象。

二、溅射理论

溅射理论要建立的是溅射率 S 与入射离子能量 E 之间的函数关系，即不同能量的离子对于靶材料原子的作用是不相同的。溅射率 S 随离子能量 E 的变化大致可分三种情况。在 高能区，由于离子能量很大，因而可以忽略靶原子电子云的影响，所以在溅射的同时，还发生离子注入、背散射、二次电子发射和光电子发射等现象。在低能区，由于离子缺乏足够的能量去贯穿电子云，这时溅射现象类似于两个硬球之间的碰撞过程。在中能区，靶原子核外面的电子云对于轰击离子有部分的屏蔽效应。

在较宽的能量范围内，溅射理论都是以动量输运理论为基础的。比较有影响的是 Pease 理论^[6]，Sigmund 级联碰撞理论^[7]和 Kanaya 等人的势能溅射理论^[8]。下面介绍一下 Sigmund 理论。

1969 年，Sigmund 对无定形及多晶靶应用玻耳兹曼的原子输运方程式，阐述了由于动量输运而导致的级联碰撞过程（如图 3 所示），从而确立了级联碰撞理论。

物理

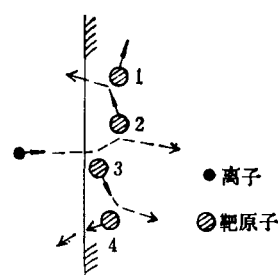


图 3 引起靶原子 2 和 4 溅射的碰撞模型

Sigmund 完成了下列四步运算：

(1) 确定入射离子和反冲原子淀积在表面附近的能量；

(2) 把这个能量折算成低能反冲原子的数目；

(3) 确定这些反冲原子中有多少个到达表面；

(4) 最后算出这些原子中具有足够能量克服表面束缚力的几率。

当轰击离子能量 $E \leq 1 \text{ keV}$ 时，溅射率 S 与入射离子能量 E 成正比关系，即有

$$S(E) = \left(\frac{3}{4\pi^2}\right) \alpha T_m / U_0, \quad (1)$$

式中 α 为弹性碰撞因子，其值为 $0.17 \sim 1.40$ ； U_0 是靶原子的实测升华能 (eV/atom)；

$$T_m = \frac{4M_1M_2E}{(M_1 + M_2)^2},$$

M_1 是入射粒子的原子量； M_2 是靶的原子量； E 是入射离子的能量。

当轰击离子能量 $E > 1 \text{ keV}$ 时，溅射率 S 与离子能量 E 的关系由下式给出：

$$S(E) = 0.0420 \alpha S_n(E) / U_0 \text{ \AA}^2, \quad (2)$$

式中 $S_n(E)$ 为核的阻止截面。 $S_n(E)$ 的 Lindhard 表达式如下：

$$S_n(E) = 4\pi a Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1 s_n(\epsilon)}{(M_1 + M_2)}, \quad (3)$$

式中 Z_1 为轰击离子的原子序数； Z_2 为靶的原子序数； e 为电子电荷； a 为屏蔽半径， $a = 0.8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$ ； a_0 为氢原子的玻尔半径， $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ； $s_n(\epsilon)$ 是相对的核阻止截面（无量纲），其值列于表 1； ϵ 为相对能量，定义为

$$\epsilon = \frac{M_2 E / (M_1 + M_2)}{Z_1 Z_2 e^2 / a}, \quad (4)$$

式中 E 为轰击离子能量。

表 1 无量纲相对核阻止截面的数值^[7]

a	$r_n(e)$	ϵ	$s_n(e)$
0.002	0.120	0.40	0.405
0.004	0.154	1.00	0.356
0.01	0.211	2.00	0.291
0.02	0.261	4.00	0.214
0.04	0.311	10.0	0.128
0.10	0.372	20.0	0.0813
0.20	0.403	40.0	0.0493

Sigmund 的溅射理论虽为不少实验结果所证实,但是还存在着一定的缺陷,有待今后克服和修正。例如在低能区(如几百至几千个 eV),必须考虑固体的表面性质对于溅射率 S 的影响,推导适用于单晶靶(各向异性)的溅射率公式等。近年来,在溅射理论发展过程中又提出了级联碰撞与热峰(Spike)在不同能量区间的统一理论^[9],该理论比较适用于较宽能量范围内的溅射率的描述。另外, Kelly^[10] 在 1977 年提出了热溅射理论,他认为轰击离子能量引起靶在碰撞范围内瞬时温度的急速升高,将引起结晶、缺陷、电子激发和溅射。

三、溅射的应用

以溅射物理过程为基础的离子刻蚀及薄膜生长技术,在电子学各个重要技术领域如大规模集成电路、超大规模集成电路、薄膜电路、微波器件、红外器件、化合物半导体、超导、磁泡、表面波器件及集成光学等领域内,都有广泛的应用^[11-13]。而离子刻蚀(或称离子磨削)在光学非球面透镜、光栅加工^[14]、电子显微镜及金相样品的制备^[15]以及生物研究^[16]中也极为有用。此外,溅射剥层技术更是新型分析方法如俄歇电子能谱仪、离子探针等都需要进行表面剥层的手段。

1. 离子刻蚀

向亚微米器件发展的微细加工技术引起人们对离子刻蚀的极大兴趣。它利用溅射物理过程对固体表面进行刻蚀。它的最大优点在于能对任何材料以至多层薄膜进行刻蚀,而不发生化学腐蚀时的钻蚀现象,并能有效地控制刻蚀台阶的倾角。离子束刻蚀系统主要采用均匀低能大束流考夫曼离子源,通过引出栅获得能量为 500~5000 eV 的氩离子束,用它轰击试样表面,进行溅射刻蚀。我们曾用氩离子束刻蚀多种电子器件,获得了线宽小于 2 微米的电路元件,其刻蚀不均匀性 $\leq 5\%$ 。图 4 是大规模集成电路 Al 引线的离子刻蚀照片。图 5 是离子刻蚀的 Al 台阶的扫描电子显微镜照片。可见刻蚀边缘陡峭、底部平坦。



图 4 集成电路 Al 引线的离子刻蚀照片

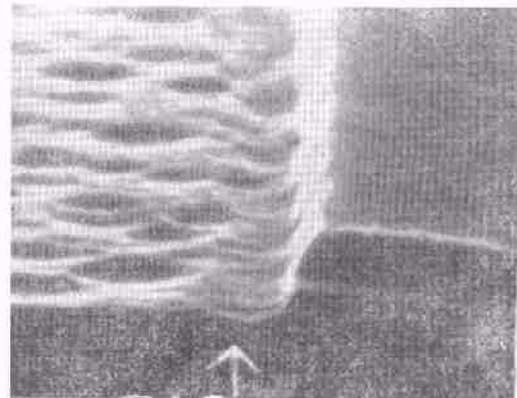


图 5 离子刻蚀 Al 引线的台阶的扫描电子显微镜照片

离子刻蚀工艺在磁泡存储器、表面波器件、光波导器件制作中也非常有用。图 6 是离子刻

蚀的 Ni-Fe 人字形磁泡存储器的图案, 其线宽 2 微米, 间隙可做到 1 微米以下^[20]。图 7 是离子刻蚀后 GaAs 光波导耦合器的沟槽^[20]。

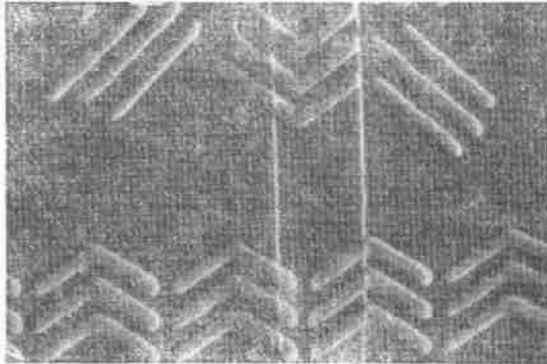


图 6 离子刻蚀的 Ni-Fe 人字形磁泡存储器照片

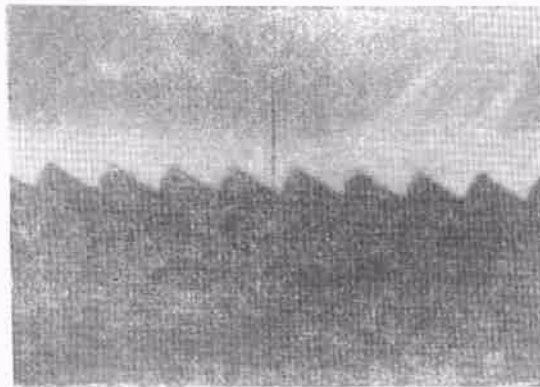


图 7 离子刻蚀在 GaAs 外延层衬底上制作的光波导耦合器的沟槽照片

2. 溅射生长薄膜

由靶材料溅射出来的粒子的能量一般为几个到几十个 eV, 它比热蒸发原子的能量大得多(高一个数量级左右), 并且可在靶材料表面先进行清洗, 后进行沉积, 因此得到的溅射生长化合物、绝缘体、半导体、金属和陶瓷薄膜的附着力强、致密且重复性好。

溅射还广泛应用于制备超导薄膜, 如 Nb-Ge, 它的超导转变温度为 23K。高真空离子溅射镀膜也可用以制作性能优良的 Ni-Fe 磁泡存储器薄膜。离子溅射镀膜在硅和二氧化硅 (Si-SiO₂) 表面上构成 Al 金属化布线是其在集成电路中应用的一个实例^[21]。另一个例子是在单晶硅上溅射生长硅或锗的无定形薄膜, 然后

用激光束或电子束进行外延再生长。

3. 溅射清洗和离子抛光

溅射亦可用于清洗微电子器件中金属、半导体和绝缘体的表面。能对材料表面进行可控剥离, 能使表面原子层中的损伤尽量减小, 它可用作透射电子显微镜试样的制备。它已在俄歇电子能谱、二次离子质谱仪中获得了应用。此外, 离子束抛光已用于透镜成型和制作非球面透镜^[22], 还可以用高频溅射对硅表面进行抛光处理。

参 考 文 献

- [1] *Physics of Thin Film*, Edited by G. Hass and R. E. Thun, Academic Press, New York, 3(1966), 61.
- [2] J. R. Woodyard and C. B. Cooper, *J. Appl. Phys.*, 35(1964), 1107.
- [3] *Ion Surface Interaction, Sputtering and Related Phenomena*. Edited by R. Behrisch et al, Gordon and Breach Science Publishers, London, (1972), p. 185.
- [4] P. Joyes, *J. Phys. Chem. Solid*, 32(1971), 1269.
- [5] R. V. Stuard and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, 35(1964), 1819.
- [6] 同 [1], (1966), 147.
- [7] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184(1969), 383.
- [8] K. Kanaya et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, 12-9 (1973), 1297.
- [9] *Inelastic Ion-Surface Collisions*. Edited by N. K. Tolik et al., Academic Press, New York, (1978).
- [10] R. Kelly, *Radiation Effects*, 32(1977), 91.
- [11] 花沢国雄, 超 LSI 技術と微細加工(1978), 263.
- [12] *Conference and School on Application of Sputtering*, MRC, (1969).
- [13] *Sputtering for the Production of Electronic Components*, MRC, (1976).
- [14] 後閑博史, 繪所壯太郎, 半導体集積回路技術第 11 回, シンポジウム講演論文集(1976), 36.
- [15] H. I. Smith, *Proc. IEEE*, 62-10 (1974), 1361.
- [16] D. M. Stovenson and J. J. Hanak, *RCA Rev.*, 35 (1974), 355.
- [17] B. C. Sanwald and D. J. Gould, *Metallography*, 7-1 (1974), 73.
- [18] 金谷光一, 最近の特殊加工に関する講習会, (1977), 27.
- [19] F. Robert et al., *Solid State Technology*, 19-9 (1976), 74.
- [20] W. D. Westword et al., *J. Vac. Sci. Techno*, 13-1 (1976), 104.
- [21] 高木俊直, 电子材料, 15-2(1972), 72.
- [22] K. Kanaya et al., *J. Phys. Sci. Instrum.*, 5(1972), 641.