

等离子体科学技术应用专题系列介绍

第八讲 气体放电等离子体在薄膜技术上的应用

闻 立 时

(中国科学院金属研究所)

近年来,薄膜材料在国民经济和新技术各领域中发挥了重要的作用。它的迅速发展,无疑也和等离子体在薄膜技术中的广泛应用有关。气体放电等离子体中的高能带电粒子和中性粒子,有助于克服气相沉积化学反应的能障,影响其动力学过程,改变薄膜的结构和性能,从而得到用其它工艺难以制备的材料。

一、气体放电等离子体

气相沉积中采用的等离子体通常是用辉光、电弧、高频或微波、高压电晕等放电形式产生的,其共同特点是其正负电荷数大体相等,即存在宏观的电中性。

等离子体和气体类似,可用若干特征参数来描述。对于气体反应,分子平均自由程 λ 和它与反应器尺寸 L 之比 λ/L 是两个特征长度,它们决定了反应是在连续介质流区域还是在分子自由流区域内进行,并进而决定了气体的输运性质。等离子体比气体复杂,每种粒子的 λ 值都不同,因而其 λ/L 也不等。

另一特征长度 Larmor 半径为等离子体所特有,它给出了带电粒子在垂直磁场平面中的进动半径,描述了磁场对等离子体的约束作用。

Debye 长度也是等离子体特有的,它给出了非均匀处电场从等离子体表面向内扩展的限度。对于低压强放电过程,电子密度较低,因而 Debye 长度的数值一般较大。

另一类特征参数是特征速度。气体的特征速度是声速和电磁波传播速度。而在等离子体

中,弹性波速度因粒子不同而异,电磁波速度则依赖于其频率和介电常数。当存在磁场时,还有磁场传播和弹性波相耦合的 Alfvén 波。

特征速度和特征长度之比确定了特征频率。单组分气体只有一个碰撞频率,而等离子体中的电子、离子和中性粒子的碰撞频率各不相同,而且还有进动频率和由等电荷不稳定性引起的等离子体振荡频率。对于化学气相沉积用的等离子体, $p = 2.5 \times 10^{-1}$ Torr, 电子温度 $T_e = 2 \times 10^4$ K, 电子平均自由程 $\lambda_e \cong 1$ mm, 电子碰撞频率 $\nu_e = 10^9$ s $^{-1}$, 远高于常用的射频场频率。因此,在电磁场的每周期变化中,电子将经受多次碰撞。

通常认为,当碰撞起决定作用时,在气体放电等离子体中,近似存在 Maxwell 分布。然而,对于低气压放电,由于粒子密度低,不同类粒子碰撞不够频繁,等离子体的电子温度高达 $2 \times 10^4 - 3 \times 10^4$ K, 而重粒子温度却接近室温,属于非平衡冷等离子体。

在低气压放电等离子体中,存在多种相互作用过程,其中起主导作用的是电子碰撞电离和离解,以及离子和自由基在壁面(包括容器和沉积基体)上的复合。上述两类过程应保持平衡。

二、气相沉积工艺

气相沉积是当前主要的薄膜工艺,可分为化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)两大类。

CVD 发展较早,是半导体外延膜和硬质合金工具超硬镀层的主要工艺。其基本过程是将沉积基体放在反应室内,抽真空(或排气)后通入运载气和反应气的混合物,将基体加热到合适温度,则在基体表面上发生反应,并生成镀层。CVD 的优点是设备简单,反应类型多样,绕镀性好,适于形状复杂品种繁多的零件的大批量生产。主要的缺点是沉积温度高,一般在 900℃ 以上,导致基体的相变和变形,降低尺寸的精度,并造成高的内应力,因而限制了其应用范围。

采用金属有机化合物作原料,可以降低沉积温度,但成本较高,且有毒性。若使反应气体通过放电等离子体,也能降低沉积温度,这就是等离子体增强化学气相沉积 (PACVD)。其电场频率可从 300Hz 直到微波,但较常用的频率为 13.5MHz。图 1 为 PACVD 的两种反应器。

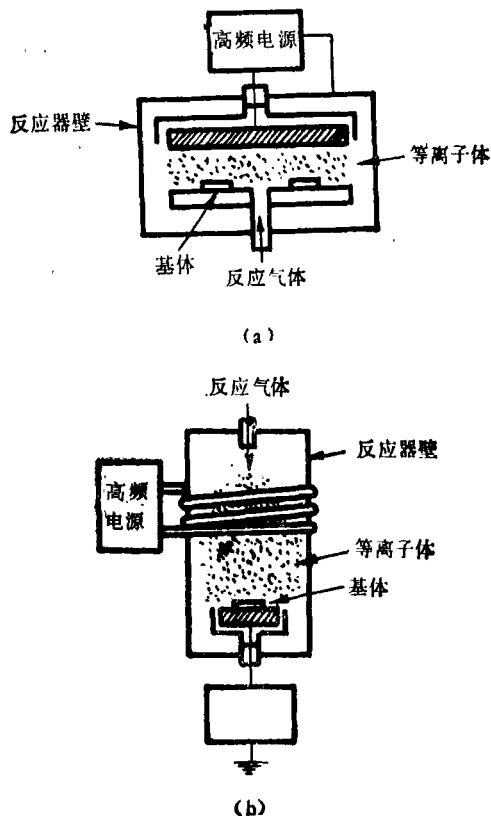


图 1 PACVD 的反应器
(a) 平板式; (b) 管式

PVD 有蒸发镀、溅射镀和离子镀三类。其基本过程都包括物料进入气相、迁移到沉积基体表面和在基体表面成膜三个阶段。蒸发镀的优点是设备简单,沉积速率高,工艺成本低。但由于真空度高 (10^{-6} — 10^{-4} Torr),所以绕镀性较差。由于蒸发粒子的动能低 (0.1—0.2eV),因而镀层结合强度较低。

溅射是在真空度为 10^{-3} — 10^{-1} Torr 的条件下用离子束轰击靶,使其原子飞溅到基体上成膜,即靠动量传递使靶材进入气相。最简单的直流二极溅射,是以靶为阴极,基体作为阳极,二者面对面安放。在两极间加电压,引起辉光放电,电场加速正离子轰击阴极靶,使其原子溅射并在基体表面成膜。最常用的放电气体介质是氩。若另设阴极而使靶独立存在,并对等离子体保持负电位,则靶上的电流和电压就可分别调节,此即三极溅射。再加上稳定放电的辅助电极,则得到四极溅射。当制备绝缘膜时,为避免电荷积累,可采用射频溅射(见图 2)。

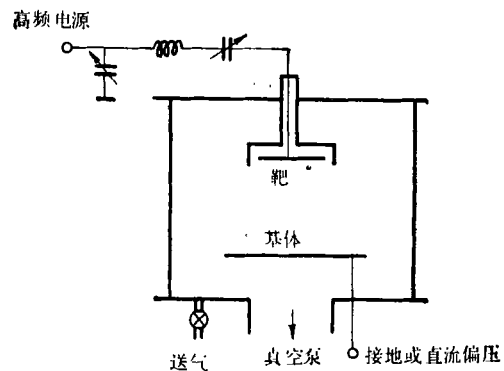


图 2 射频溅射装置原理图

溅射粒子的动能可达 1—40eV,因而膜的结合强度较蒸镀高。由于沿积温度低,可在塑料上镀膜。它的缺点是沉积速率低,这个问题在磁控溅射出现后才得到解决。

不同元素的蒸发速率不同,导致蒸镀合金膜成分变化。类似地,溅射 Al_2O_3 时得到的却是 Al_2O_{3-x} 。为了克服上述缺点,发展了反应蒸镀和反应溅射。这样就在 PVD 工艺中增加了化学反应环节。当温度低时,它往往是决定步骤,即过程位于动力学控制区。因此,必须增加

反应分子的能量,以促进化学反应。加热反应气体或基体显然都不可取。较好的办法是用等离子体激活。这种工艺称为活化反应蒸镀(ARE)。若使基体对等离子体有负偏压,则得到另一类型的PVD工艺,通常称为离子镀。

离子镀的特征是在沉积前和沉积过程中持续不断地以离子轰击基体和薄膜,它是由Mattox提出并试验成功的。最简单的离子镀为直流二极,但也可做成三极。离子镀可以用蒸发源(电子束、辉光放电或电弧加热),也可以用溅射源(加负偏压的溅射)。如果在离子镀中有化学反应,则称为反应离子镀。

三、气体放电等离子体在气相沉积中的作用

在上述气相沉积工艺中,例如PACVD、ARE、溅射和离子镀都利用了气体放电等离子体。通过气体放电将能量输送给气体分子,使气体离解、电离和激发,形成具有多种活性的粒子,如电子、离子、亚稳态粒子、光子等。等离子体中的活性粒子和固体表面的相互作用对于气相沉积有着重要的意义。能量10eV以下的粒子能使表面吸附物活化,增加其表面迁移率。能量在 10^{-1} —100eV范围的粒子,能使吸附物脱附。随着能量的提高,还能造成表面缺陷和活化中心。当能量高于50eV时,开始出现溅射。进一步提高能量的,会导致注入和原子混合效应。上述作用能使基体和薄膜表面净化和活化,促进表面化学反应,改变其表面硬度、内应力、气体含量、气孔率、扩散系数、化学成分、相组成、微观形貌及界面结合状态。这对改进薄膜沉积工艺和薄膜性能是有用的。

当用CVD制备 Si_3N_4 时,沉积温度高达900°C,而用PACVD时为350°C,从而使 Si_3N_4 得以成功地用作集成电路钝化膜^[4]。用PACVD制备的其它薄膜材料还有非晶硅、外延硅、各种氧化物、 SiC 、 WSi_2 、 W 和类金刚石。PACVD还可用于沉积高分子膜,这种工艺称为等离子聚合。PACVD的逆过程则可用于集成电路的

精细加工。

PACVD的进一步发展是采用微波波导放电(图3)^[2]。微波通过石英窗口引入真空室,其频率为2.45GHz,当气压较低(约 10^{-4} Torr)时,微波放电的电磁场能够有效地和等离子体相互作用,使施加的频率对应于电子回旋频率,并达到共振条件,从而得到高度离解和电离。形成的等离子体受到轴对称磁场的约束,冲向沉积基体,可以有效地促进低温沉积反应。

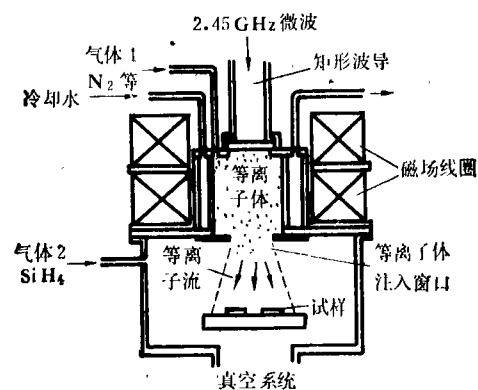


图3 微波波导放电等离子体沉积装置

PACVD的另一发展途径是用Kaufmann离子源造成具有给定能量的定向离子束^[3],使反应气流和离子束在基体表面汇合,在该处引起低温反应。

近年来,等离子体增强的PVD(PAPVD),在高速钢刀具耐磨镀层上的应用发展十分迅速,能提高刀具寿命几倍至几十倍,人们称之为高速钢工具的革命^[4]。该工艺包括空心阴极离子镀、热丝阴极离子镀、阴极电弧镀层、高速磁控反应溅射^[5]。应用最多的镀层材料是氮化钛。这种镀层也用于硬质合金刀具、模具及其它机械零件,还可用于仿金装饰镀层,后者的市场更为广阔。其它常用的镀层材料有碳化钛、氮化铬。最近,又发展了 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ ^[6], TiAl_2N ^[7]和 HfN ^[8,9]等新型镀层,其中 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的沉积温度可低于350°C^[40]。

等离子体的作用机理和离子轰击效应是当前研究的重点。除净化和活化外,还可使基体表面微晶化^[41]。Hultman等人在离子刻蚀过的

高速钢基体上沉积氮化钛,观察到了氮化钛在MC型碳化物上的外延生长,而在未经刻蚀的基体上,则观察到细等轴晶^[12]。在沉积过程中,离子轰击可由偏压调节,且受气体种类、气压、放电方式及基体温度的影响。在亚稳态A15 Nb₃Ge超导薄膜的溅射沉积中,发现加负偏压时,在初始沉积阶段即能得到有序性良好的A15型结晶,其 T_c 很高,随后继之以非同相外延生长^[13]。

进一步的发展是用专门获得的离子束在沉积过程中或沉积后轰击薄膜。前者称为离子增强沉积(IAD)。其优点是入射的高能离子种类可变,流量可以和沉积速率无关,独立进行调节,以便研究轰击过程的动力学原理。Gibson和Kennemore研究了用低能($<250\text{eV}$)氩离子束在沉积中轰击MgF₂光学膜的效果^[14],证明提高了膜的结合强度和光学性能。Weissmantel等人^[15]提出了用离子束沉积类金刚石和立方氮化硼(CBN)的六种方案。Satou和Fujimato^[16]采用边沉积边用30keV氮离子束注入的办法,制备了CBN。而Guzman等^[17]则是先沉积硼,然后进行离子注入。也可用等离子体离子沉积方法^[18],使B₃N₃H₆先在Kaufmann源中蒸发形成离子束,并在到达沉积基体时,加速到0.5—1.5eV。研究结果表明^[18],

1 μm 厚的CBN涂层用在插齿刀上,效果比6 μm 厚氮化钛还好。

参 考 文 献

- [1] R. S. Rosler et al., *Solid State Technology*, **19**(1976), 45.
- [2] S. Matsuo and M. Kiuchi, Proc. Symp. on VLSI Sci. and Technol., Electrochem. Soc., (1982), 79.
- [3] M. W. Geis et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **19**(1981), 1390.
- [4] R. L. Hatschek, *Am. Mach.*, No. 3(1983), 129.
- [5] S. Ramalingam, *Thin Solid Films*, **118**(1984), 335.
- [6] O. Knotek, and W. Bosch, *Metal Powder Report*, **39**(1984), 406.
- [7] O. Knotek et al., 1st Int. Conf. on Surface Engineering, Brighton, (1985).
- [8] A. J. Perry et al., *Thin Solid Films*, **118**(1984), 271.
- [9] W. D. Sproul, *Thin Solid Films*, **118**(1984), 279.
- [10] Y. Enomoto and K. Yamanaka, *Thin Solid Films*, **86**(1981), L201.
- [11] L. S. Wen et al., *Chinese J. Metal Sci. & Technol.* **2-1**(1986), 40—46.
- [12] L. Hultman et al., *Thin Solid Films*, **124**(1985), 163.
- [13] A. Terada et al., *Thin Solid Films*, **115**(1984), 315.
- [14] U. J. Gibson and C. M. Kennemore III, *Thin Solid Films*, **124**(1985), 27.
- [15] C. Weissmantel et al., *Thin Solid Films*, **63**(1979), 315.
- [16] M. Satou and Fujimato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22-3**(1983), L171.
- [17] L. Guzman et al., *Thin Solid Films*, **117**(1984), L63.
- [18] S. Shanfield and R. Wolfson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1-2**(1983), 323.

(上接第191页)

另一条是爱因斯坦1909年那篇报告中所叙述的方法,它也是当时其他物理学家接受相对论的途径。这两种途径也就是科学史中所说的历史的途径和逻辑的途径。在今天,“以太”概念早已成为历史的陈迹,在教科书中采用第二条途径的方法未必有多少好处,而按照爱因斯坦原来的途径来介绍相对论应当是更为合理的。不少学生初学电动力学时对课程中加上一章狭义相对论感到很理解,因为“以太”之类问题

似乎与电动力学毫无联系,甚至有些教师也不很理解。其实,狭义相对论本来就来自运动参考系的电动力学,在电动力学课程中加上这一章,正如在力学中要有运动参考系中的动力学一样,是十分自然的。要是按照历史的途径来介绍相对论,就不会出现这样的迷惑了。

1985年夏在山西忻州举行的全国高等学校物理学史教学与学术讨论会上,戴念祖、申先甲、金尚年、丁士章、陈大鹏、庄崇光等同志就本文涉及的问题同我们进行了极为有益的讨论,在此表示衷心的感谢。