

低温等离子体与固体表面的作用

李学丹

(浙江大学无线电系)

摘 要

低气压下的等离子体属低温等离子体,其特征是电子温度比原子(分子)温度高得多。由于等离子体中各种粒子间以及它们与固体表面间发生的各种物理、化学过程,从而产生等离子体刻蚀、沉积、改质与催化。

一、等离子体化学

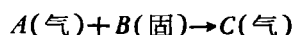
由气体放电法产生的等离子体从电场获得能量。在低气压下,各种粒子不断地碰撞,由于电子和正离子、原子(或分子)的质量不同,因此它们间交换能量是不同的,结果,电子、正离子和原子(或分子)的动能(如近似地假定它们的速率符合麦克斯韦分布)不同,或者说温度也是不同的。电子温度比气体温度要高得多(正离子温度接近于气体原子温度)。这种等离子体称为低温等离子体(或称非平衡等离子体)。随着气压的增高,由于粒子间碰撞频繁,各种粒子逐渐趋向于相同的温度。

在等离子体中,电子从等离子体的电场中获取能量,它们不断地和气体原子(或分子)进行碰撞(弹性的和非弹性的),从而引起原子(或分子)的激发、解离和电离,因此在等离子体中,除了存在着电子、正离子和原子(分子)外,还有被解离的原子和原子团(游离基),受激原子(分子)以及受激的正离子、光子。在容易形成负离子的气体中,还存在着负离子。这些众多的,具有一定能量的粒子间以及它们和固体表面将发生复杂的物理和化学的过程,可以进行一般热化学,甚至光化学所不可能进行的化学过程,从而有可能形成新的薄膜材料^[1]。

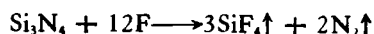
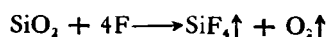
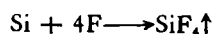
二、等离子体和固体表面的作用及其应用

等离子体和固体表面可以产生以下几方面的作用。

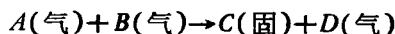
1. 等离子体和固体表面物质进行反应,生成新的气态物质——等离子体刻蚀^[2]。



例如,在 CF_4 的高频放电等离子体中, CF_4 分子被激发、解离和电离,生成各种活性粒子。所解离出的 F 原子的化学活性较大,它和 Si, SiO_2 和 Si_3N_4 等进行反应,生成气化的材料,从而表面被刻蚀。



2. 等离子体中各粒子间进行化学反应,所生成的物质沉积于固体表面——等离子体化学气相沉积^[3]。

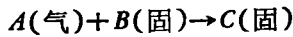


例如,在 SiH_4 , NH_3 的等离子体中,它们被解离、激发和电离,其效果相当于提高其反应温度。因此,若由 SiH_4 和 NH_3 生成等离子体 CVD(PCVD),则在生成 Si_3N_4 时,基体加热温度可降至 300—500℃,比普通的 CVD 的加热温度 700—900℃ 要低 400℃。如果只是 SiH_4 的等离子体,则在基体上将沉积出 SiH_x 。当含

有氢时,便沉积出用于太阳能电池的非晶硅(a-Si)材料。在等离子体中,各种碳氢化合物被分解,生成的游离基进行聚合反应,在基体上沉积出各种聚合物薄膜。

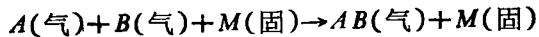
PCVD 目前已广泛应用于制备单晶、多晶、无定形、超微粒等各种薄膜功能材料。

3. 等离子体和固体表面物质反应,在表面形成新的固态物质——等离子体的表面改质^[3]。



例如,在利用感应线圈耦合的 N_2 或 N_2-H_2 的高频放电等离子体中,在气压为(655—2660) Pa,放电功率为(200—300)W 时进行 Ti, Zr, 钢, Si 的氮化, Ti 和 Zr 的氮化温度为(800—900)°C。若在 N_2 中加入 H_2 , 则可提高氮化速度。钢的氮化温度为 550°C。Ti 和 Zr 氮化后,生成 TiN 和 ZrN, 表面硬度增高。在 N_2 的等离子体中氮化钢时,生成 Fe_4N , 而在 N_2-H^+ 中则生成 $\alpha-Fe$ 。

4. 等离子体通过固体表面产生气相合成——等离子体催化反应。



在 N_2-H_2 混合气体放电的等离子体中, N_2 和 H_2 被解离,再生成 NH 和 NH_2 等粒子。这些激发态的粒子由于和放在等离子体中的固体表面催化作用而再结合,生成 NH_3 , 其生成速度比普通的催化反应要快。

三、等离子体诊断

在低温等离子体中所进行的各种物理与化学的过程是很复杂的。这些过程决定于电子的状态与粒子的种类,因此对于等离子体的诊断很重要。电子密度和电子温度可表征等离子体中用于产生各种活性粒子的能量大小。根据存在何种粒子及其数量可推断等离子体中所产生的化学过程。

电子密度和电子温度的测定方法(经典的)是利用探极(探针)法。此外,还有微波法、光学法等。为了测定等离子体中的激发原子,可用

测定其发射光谱的方法(见图 1^[3])。为了测定其中的中性粒子,可用测定其吸收光谱的方法(见图 2^[3])。为了测定等离子体中的正离子,可以用四极质谱仪测定其质谱。采用差动排气和节流小孔法,将真空室中的正离子引入质谱室中,其原理见图 3^[4],此时应关闭质谱仪中的电子源。也可利用质谱仪测定等离子体中的中性粒子,此时应开启电子源。

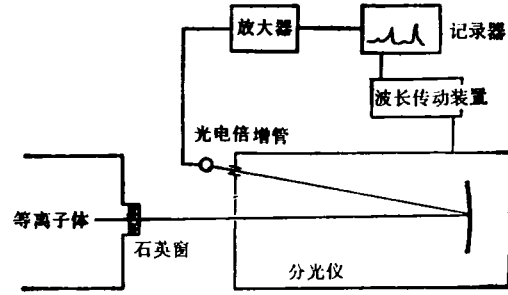


图 1

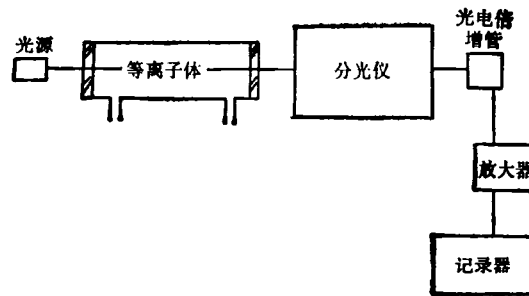


图 2

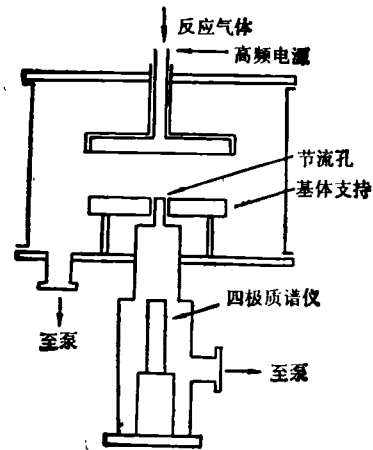


图 3

(下转第 467 页)