

微波 ECR 等离子体辅助物理汽相沉积技术

任兆杏 盛艳亚 史义才

(中国科学院等离子体物理研究所)

微波电子回旋共振 (ECR) 能够在低气压下产生高密度、高电离度的等离子体。这种等离子体是离子镀最合适的等离子体源,可广泛地应用于等离子体沉积薄膜和表面处理的新工艺,生产高质量的各种金属薄膜、氮化物膜、碳化物膜、氧化物膜、硅化物膜及其他化合物膜。本文着重介绍微波 ECR 等离子体辅助物理汽相沉积 (ECRPPVD) 技术。

近二十年来,低气压放电产生的等离子体已被成功地广泛应用于薄膜工艺,即薄膜的沉积与刻蚀。在这些工艺中,等离子体参数对薄膜的性能起着重要的影响。因此,随着对薄膜性能要求的提高,对等离子体参数指标的要求也在不断地提高。

通常,薄膜工艺所采用的等离子体,是在气压范围 1—100Pa 的气体中进行直流或射频放电产生的。直流辉光放电首先被应用于薄膜工艺,但该等离子体不仅是有极放电,而且密度低,电离度低,运行气压高。这就限制了其应用的广泛性。从本世纪 40 年代末开始,人们对射频放电进行了大量的研究。直到 60 年代中期,才将射频放电应用于半导体镀膜工艺。随后,这种技术逐步地发展,获得了广泛的应用。这种等离子体发挥了无极放电的特点,消除了电极杂质的污染,但其密度和电离度低,运行气压高,仍然严重影响镀膜质量的提高。

最近十年来,由于微波电子回旋共振 (ECR) 等离子体被引入镀膜工艺,使薄膜质量有了大幅度的提高。因为,微波 ECR 等离子体与直流 (DC) 或射频 (RF) 放电产生的等离子体相比,具有更加优良的等离子体特性,见表 1。

表 1 说明,ECR 等离子体不但密度和电离度这两个指标有大幅度的提高,而且运行气压也大幅度地降低,因此是用于镀高质量薄膜的

物理

表 1 三种放电形式的等离子体参量比较表

等离子体产生形式	DC 放电	RF 放电	ECR 放电
放电频率 (MHz)	DC	13.56	2450
电子温度 (eV)	几个	几个	几至几十个
气体压强 (Pa)	1—100	1—10	0.001—0.1
电子密度 ($\times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)	0.1—1	~1	10—100
气体电离度 (%)	<0.1	1	20—50

理想的等离子体。

ECR 等离子体镀膜可以根据需要采用化学汽相沉积或物理汽相沉积。关于 ECR 等离子体辅助化学汽相沉积技术,请见参考文献 [1]。

一、微波 ECR 等离子体蒸发镀

一般的蒸发镀膜原理是在真空室中加热膜料使之汽化,然后汽化原子直接沉积到基片上。该工艺最大缺点是膜层的附着力低,致密性很差。而采用弱电等离子体介入蒸发镀,附着力和致密性都有很大改善,但仍然不能满足技术发展的要求。

我们将 HER 磁镜^[2]改装成一台微波 ECR 等离子体蒸发镀膜装置(如图 1 所示)。使用一

合 2450MHz 的磁控管发射机,将 0—2kW 的微波功率(H10 模),通过标准的 12cm 矩形波导管传输至磁镜的端部,经聚四氟乙烯窗口入射至真空室中。在适当的磁场强度下,波与自由电子共振,加速自由电子,自由电子与充入真空室中的 Ar 气(约 0.01Pa)碰撞,使其电离,形成高密度等离子体。

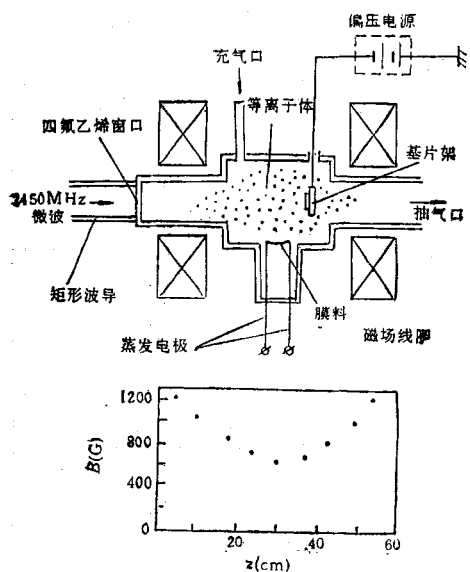


图1 微波 ECR 蒸发镀膜装置及磁场位形

被镀的膜料放置在磁镜真空室下部,可以用蒸发坩锅加热,也可以通电直接加热(例如采用 Ti-Ta 丝),使膜料汽化成分子或原子进入 ECR 放电区,形成含膜料成分的等离子体。膜料离子被磁力线约束,在基片电压的作用下打上基片,形成被镀膜层。

采用该装置,我们镀出了比较致密的附着力的 Ti 膜和 Cu 膜等,其沉积速率约为 500 Å/min,基片温度为 50—150°C。这些数据表明,该工艺的突出优点是可以在低温下快速沉积附着力的膜层。样品片经转靶 X 射线衍射分析得知,膜层呈非晶态结构。

二、微波 ECR 等离子体溅射镀膜

由于蒸发镀膜具有一定的局限性,即难以

用于高熔点、低蒸汽压材料和化合物薄膜的制作。科学家们经过长期的摸索,推出了先进的溅射镀膜技术。目前这种方法已被广泛地应用于各种薄膜的沉积。然而,经典溅射镀膜技术在薄膜形成过程中,反应所需的能量不能被恰当地选择和控制在,特别是对于金属和金属化合物薄膜更是如此。经典溅射镀膜技术还存在另外两个突出的问题:

- (1) 膜层形成速度慢,即镀膜的效率低;
- (2) 要制作高质量的膜,一般基片必须加热才行。

我们将微波 ECR 等离子体技术与溅射镀膜技术结合起来,开发出微波 ECR 等离子体溅射镀膜技术,装置如图 2 所示。2450MHz 的微波由短形波导管传输,经石英窗口入射至作

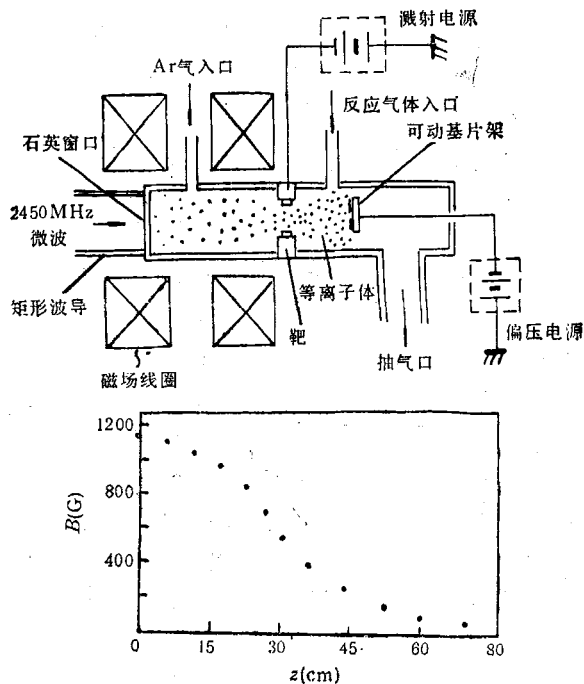


图2 微波 ECR 溅射镀膜装置及磁场位形

为微波共振腔的等离子室。其周围的磁场线圈,提供 ECR 共振所需要的合适的磁场位形,使得等离子体在约 0.05Pa 的气压下能有效地吸收微波能量。溅射靶放置在等离子体流的引出口。在等离子室内充 Ar 气,在样品室内充反应气体 (O₂, N₂, CH₄ 等),在溅射靶上加负偏置高压 (0~1kV),使 Ar 离子在负偏置的作

用下轰击到靶上产生溅射。溅射出来的靶原子进入等离子体中，被作回旋运动的电子碰撞电离。离子在磁场的约束下，受到基片电场的加速，被吸引到基片表面。而 Ar 也同样以离子态打上基片。由于较高的电离度和离子轰击效应，增强了溅射和薄膜形成中的反应。因此，该工艺可以在低温下成膜，而且用这种方法沉积的膜的性能，比其他溅射所沉积的薄膜优良。我们利用该装置进行了某些薄膜的研制，如金属 Cu 膜，金属氧化物膜，特别是成功地进行了多元素 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜的研制^[3]。

通过调整不同的工艺参数，如磁场位形、总气压、氩压与氧压的比例、微波功率、共振面所处的位置、靶和基片之间的距离、靶压、靶流、基片自悬浮电位和超导靶的成分等来研究薄膜的形式，薄膜的表观质量(包括附着力、均匀性等)和薄膜的超导电性等，选择出最佳的工作参数，从而获得了性能良好的 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜。到目前为止，超导薄膜的转变温度为 91.5 K，零电阻温度为 81.4 K。该工艺用来沉积超导薄膜，其沉积速度快，比射频放电超导膜快二至三倍。该超导薄膜经转靶 X 射线衍射结构分析，可知超导膜的杂相很少。这样就为进一步提高零电阻温度和电流密度等参数创造了条件。由目前的结果还可以推测，用这种方法镀制超导薄膜，很有可能实现低温成膜，这有待于进一步的实验。

众多的镀膜实验结果已经充分表明，微波 ECR 等离子体物理汽相沉积技术是一种比较特殊的镀膜技术，它具有其他真空镀膜所无法比拟的优点，这些优点是：

(1) 微波 ECR 等离子体具有高密度(大于 10^{12}cm^{-3})和高电离度(20% 或更高)的特点，这两个等离子体的质量指标比普通离子镀提高了很多，所以可以镀制致密性好和附着力强的优质薄膜，可以在低温下快速沉积薄膜。在表 2 中，我们把 ECR 溅射镀膜工艺和其他几种镀膜工艺所得到的薄膜性质作出了比较。

(2) 微波 ECR 等离子体运行气压比较低，

表 2 各种镀膜工艺的薄膜性质比较

镀膜工艺	蒸发镀 (Ti 膜)	普通溅射镀 (Cu 膜)	ECR 蒸发镀 (Ti 膜)	ECR 溅射镀 (Cu 膜)
附着力(临界负荷)(g)	几个	10--80	~1500	>1000
扫描电子显微分析 (SEM)	粗大梳状晶体不致密	颗粒较大不够致密	细、致密	细、致密
转靶 X 射线衍射结构分析	晶态	晶态	非晶	非晶(基片为石英片)
沉积速率	500 Å/min 左右	200 Å/min 左右	500 Å/min 左右	400 Å/min 左右

最佳工作气压一般为 $5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。这样一方面可以减少工作气体的损耗，节约气源；另一方面也可以减少吸附在膜表面和渗入薄膜中的工作气体成分，即降低了沉积薄膜的含气量，克服了目前离子镀膜一大缺点。

(3) 微波 ECR 等离子体是无极放电，因而一方面可以大大减少对薄膜的污染，膜的纯度高，另一方面设备的使用寿命长。特别是它可以直接充氧气运行，镀制氧化物膜，氧化纯度高，可以与在 1000°C 高温条件下的氧化相媲美。

(4) 微波 ECR 等离子体具有强磁场约束，原材料浪费较少。

(5) 微波 ECR 等离子体的离子能量分散小，高能尾翼比较短，而且可以通过调节磁场形态进一步降低离子能量。因而，ECRPPVD 技术可以大大降低高能离子对基片的轰击作用。

总之，微波 ECR 等离子体是目前应用于物理汽相沉积技术最好的等离子体。

作者衷心地感谢曹效文、闻海虎、张凤英等同志利用我们的装置并与我们共同努力成功地镀制了良好的超导薄膜，感谢隋毅峰同志协助我们作了不少工作。

[1] 富力文, 物理, 18-3(1989), 167.
 [2] 黄朝松、任兆杏等, 核聚变与等离子体物理, 7(1987), 151.
 [3] Wen Haihu et al., Proceedings on the International Superconductor Conference, Beijing, China, 9, 1989.