

高等学校教学用书

# 固体电子学中的 等离子体技术

钱振型 主编

电子工业出版社

## 内 容 提 要

本书系统而全面地阐述低温等离子体技术的原理、特性和在固体电子器件研制和生产中的各种应用。全书共12章,包括气体放电中的物理过程、辉光放电和低温等离子体、低温等离子体的诊断、溅射技术机理和应用、溅射镀膜装置及其设计原理、等离子体刻蚀和反应离子刻蚀、反应离子刻蚀系统及其设计原理、等离子体化学气相沉积、等离子体显影、等离子体阳极化和等离子体聚合等。本书内容详实,理论联系实际。

本书除可作为高等学校有关专业高年级学生和研究生教材外,也可供广大科技工作者参考。

## 固体电子学中的 等 离 子 体 技 术

钱振型 主编

责任编辑:吴金生

\*

电子工业出版社出版(北京海淀区万寿路)  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售  
北京科技印刷厂印刷

\*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 20 字数: 524.8 千字  
1987年11月第一版 1987年11月第一次印刷  
印数: 1—2000 册 定价: 3.30 元  
统一书号: 15290·588  
ISBN 7-5053-0096-2/TN57

# 前 言

低温等离子体技术的工业应用是近年来国际上普遍重视的新技术领域，它的发展有可能为一些沿用多年的传统工艺带来新的生机。在半导体工业方面，随着各种高性能固体电子器件和超大规模集成电路的出现，微电子技术中应用多年的各种化学湿法工艺已日益不能满足需要，以低温等离子体技术为核心的各种干式工艺也就应运而生，逐渐崭露头角。与相应的湿法工艺相比，各种低温等离子体技术不仅具有微细化、低温化、干式化等优点，而且可以节省原料和能源，减少工业污染。因此，自六十年代末等离子体去胶首先应用于半导体工业以来，各种低温等离子体技术都得到了迅速发展。迄今为止，溅射镀膜、反应离子刻蚀和等离子体化学蒸汽淀积已获得广泛的应用，而等离子体显影、聚合以及阳极化等也逐渐成熟，并接近于实用。预计在不久的将来，以充分利用各种低温等离子体技术为特征的全干式微电子技术即将问世，从而将为整个半导体工业开拓一个新纪元。

低温等离子体技术是一个牵涉到许多物理、化学和电子学原理的综合性技术，国内迄今还缺少全面、系统地阐述低温等离子体技术的原理和应用的书籍，为了促进我国低温等离子体技术研究和应用（特别是在半导体工业领域中的应用）工作的开展，加速我国固体器件，特别是大规模集成电路制造技术的发展，我们决定编写本书。

本书是由同济大学、上海交通大学、复旦大学、科学院半导体研究所、电子工业部第 26 和 48 研究所的同志集体编写的。各人结合自己的科研工作和教学实践编写各自擅长的章节。全书共分 12 章，首先介绍低温等离子体的形成过程、基本特性和诊断方法，然后依次介绍各种已经或将要在半导体工业中获得应用的低温等离子体技术，阐明它们的基本原理、技术要点和典型应用，并努力介绍最新的进展。本书除可作为高等学校有关专业的教材和研究生的教学参考书外，还可供从事固体电子器件和集成电路研制和生产工作的科研工作者和工程技术人员阅读。

本书第一、十、十一、十二章由同济大学钱振型执笔，第二、三、七章由上海交通大学陈益新执笔，第四章由科学院半导体研究所毕可奎执笔，第五、九章由复旦大学王季陶、邹斯询、汪德馨执笔，第六章由电子工业部第 26 研究所王文如执笔，第八章由电子工业部第 48 研究所陈文福执笔。本书部分章节承南京工学院杨正名等同志审阅和删改。

由于编者水平和经验有限，书中的缺点错误在所难免，敬请广大读者批评指正。

编 者

一九八七年一月

# 目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 气体放电中的物理过程	(5)
§ 2.1 气体放电概述	(5)
2.1.1 气体放电的基本形式	(5)
2.1.2 气体放电的物理过程	(6)
§ 2.2 激发和电离	(7)
2.2.1 原子和分子的能态	(7)
2.2.2 激发	(8)
2.2.3 电离	(8)
2.2.4 亚稳态	(8)
§ 2.3 气体中的碰撞过程	(9)
2.3.1 弹性碰撞和非弹性碰撞	(10)
2.3.2 平均自由行程和碰撞截面	(11)
2.3.3 激发几率和电离几率	(13)
§ 2.4 气体的电离	(14)
2.4.1 电子碰撞电离	(14)
2.4.2 离子、原子碰撞电离	(16)
2.4.3 逐级碰撞电离	(17)
2.4.4 光电离和热电离	(18)
2.4.5 负离子的形成和电荷转移	(19)
2.4.6 去激发和复合	(20)
§ 2.5 表面发射	(22)
2.5.1 固体表面能级和逸出功	(22)
2.5.2 电子和离子轰击的电子发射	(23)
2.5.3 光电子发射	(25)
2.5.4 场致发射和热发射	(25)
§ 2.6 带电粒子的迁移和扩散	(27)
2.6.1 迁移运动和迁移率	(27)
2.6.2 扩散运动和扩散系数	(29)
§ 2.7 电子雪崩和放电自持过程	(30)
2.7.1 汤生放电理论	(30)
2.7.2 碰撞电离系数	(33)
2.7.3 帕邢定律	(34)
参考文献	(36)
第三章 辉光放电和低温等离子体	(37)
§ 3.1 等离子体的基本特性	(37)
3.1.1 概述	(37)

3.1.2	等离子体的温度 .....	(37)
3.1.3	等离子体的屏蔽效应 .....	(39)
3.1.4	浮置极板上鞘层的形成 .....	(41)
3.1.5	Bohm 鞘层判据 .....	(42)
3.1.6	双极性扩散 .....	(45)
3.1.7	等离子体振荡 .....	(46)
§ 3.2	直流辉光放电 .....	(48)
3.2.1	放电区的结构和分布 .....	(48)
3.2.2	阴极鞘层中的过程和特性 .....	(50)
3.2.3	阳极鞘层特征 .....	(55)
3.2.4	辉光过程 .....	(56)
§ 3.3	射频辉光放电 .....	(59)
3.3.1	高频放电的一般现象 .....	(59)
3.3.2	采用射频电压的必要性 .....	(60)
3.3.3	射频电极的自偏压 .....	(61)
3.3.4	射频放电的效率 .....	(63)
3.3.5	射频放电的鞘层 .....	(64)
	参考文献 .....	(66)
<b>第四章</b>	<b>低温等离子体特性的诊断 .....</b>	<b>(68)</b>
§ 4.1	静电探针及其应用 .....	(68)
4.1.1	单探针特性和等离子体参数 .....	(69)
4.1.2	双探针 .....	(72)
4.1.3	探针在等离子体工艺研究中的应用 .....	(74)
4.1.4	探针的结构 .....	(79)
4.1.5	测量电路 .....	(79)
4.1.6	测量中的基本问题 .....	(80)
§ 4.2	发射光谱在等离子体工艺中的应用 .....	(81)
4.2.1	光谱测量 .....	(81)
4.2.2	等离子体的光谱诊断 .....	(82)
4.2.3	发射光谱在等离子体工艺研究中的应用 .....	(84)
§ 4.3	质谱在等离子体工艺中的应用 .....	(92)
4.3.1	质谱测量装置 .....	(92)
4.3.2	质谱分析 .....	(94)
4.3.3	质谱在等离子体刻蚀工艺研究中的应用 .....	(96)
4.3.4	终点检测 .....	(97)
4.3.5	质谱和发射光谱的比较 .....	(98)
4.3.6	质谱分析的其他应用 .....	(98)
§ 4.4	低温等离子体的其他分析诊断方法 .....	(99)
4.4.1	红外吸收光谱 .....	(99)
4.4.2	次级离子质谱 (SIMS) .....	(100)
4.4.3	电子顺磁共振 (EPR) 谱 .....	(101)
4.4.4	激光诱导荧光 (LIF) 谱 .....	(101)
	参考文献 .....	(102)

<b>第五章 溅射技术的机理和应用</b> .....	(104)
§ 5.1 溅射的特性和机理.....	(104)
5.1.1 溅射特性 .....	(104)
5.1.2 溅射机理 .....	(111)
§ 5.2 溅射淀积.....	(113)
5.2.1 淀积过程 .....	(113)
5.2.2 影响淀积速率的因素 .....	(114)
5.2.3 溅射淀积工艺对设备的基本要求 .....	(117)
§ 5.3 薄膜生长机理及影响薄膜生长和特性的因素.....	(118)
5.3.1 薄膜形成过程 .....	(118)
5.3.2 影响溅射薄膜生长和特性的因素 .....	(119)
§ 5.4 各种溅射淀积方法.....	(121)
5.4.1 偏压溅射和非对称射频溅射 .....	(122)
5.4.2 反应溅射 .....	(123)
5.4.3 三极(四极)直流溅射 .....	(124)
5.4.4 用磁场增强离化和磁控溅射 .....	(125)
5.4.5 射频溅射 .....	(128)
5.4.6 离子束溅射 .....	(130)
参考文献.....	(131)
<b>第六章 溅射镀膜装置及其设计原理</b> .....	(133)
§ 6.1 直流二极溅射装置.....	(133)
§ 6.2 射频溅射淀积与射频放电等效电路.....	(134)
§ 6.3 溅射用射频源的设计考虑.....	(135)
6.3.1 自激振荡器原理 .....	(135)
6.3.2 振荡回路 .....	(136)
§ 6.4 阻抗匹配网络.....	(138)
6.4.1 负载的匹配 .....	(139)
6.4.2 射频匹配网络 .....	(139)
§ 6.5 实用溅射装置的电路及结构.....	(143)
6.5.1 几种射频溅射台的实用电路 .....	(143)
6.5.2 实用溅射装置的结构 .....	(146)
§ 6.6 偏压溅射.....	(147)
§ 6.7 等离子体溅射装置.....	(147)
§ 6.8 平面磁控溅射.....	(148)
§ 6.9 柱面磁控溅射.....	(155)
参考文献.....	(157)
<b>第七章 等离子体刻蚀和反应离子刻蚀</b> .....	(158)
§ 7.1 干法刻蚀概述.....	(158)
7.1.1 历史背景 .....	(158)
7.1.2 干法刻蚀类型和特点 .....	(158)
§ 7.2 干法刻蚀机理.....	(162)
7.2.1 等离子体刻蚀中的化学过程 .....	(162)

7.2.2	离子轰击溅射刻蚀 .....	(163)
7.2.3	反应离子刻蚀 .....	(163)
§ 7.3	刻蚀的基本要求 .....	(165)
7.3.1	定向刻蚀 .....	(166)
7.3.2	选择比 .....	(169)
7.3.3	表面损伤和玷污 .....	(171)
§ 7.4	刻蚀装置和工艺条件 .....	(173)
7.4.1	刻蚀装置 .....	(173)
7.4.2	刻蚀工艺 .....	(180)
§ 7.5	刻蚀在不同材料上的应用 .....	(186)
	参考文献 .....	(192)
<b>第八章</b>	<b>反应离子刻蚀系统及其设计原理 .....</b>	<b>(194)</b>
§ 8.1	概述 .....	(194)
§ 8.2	反应室 .....	(196)
§ 8.3	真空锁和自动送片机构 .....	(198)
§ 8.4	气路系统 .....	(199)
§ 8.5	真空抽气系统 .....	(203)
§ 8.6	射频电源 .....	(207)
§ 8.7	等离子体刻蚀装置的自动控制系统 .....	(209)
	参考文献 .....	(212)
<b>第九章</b>	<b>等离子体化学气相淀积 (PCVD) .....</b>	<b>(214)</b>
§ 9.1	引言 .....	(214)
§ 9.2	PCVD 系统中的等离子体性质 .....	(214)
§ 9.3	PCVD 法淀积薄膜的设备与工艺 .....	(218)
9.3.1	设备 .....	(218)
9.3.2	淀积薄膜的工艺 .....	(221)
9.3.3	工艺参数对淀积速率和薄膜质量的影响 .....	(223)
§ 9.4	淀积薄膜的性质 .....	(232)
9.4.1	氮化硅膜的性质 .....	(233)
9.4.2	二氧化硅膜的性质 .....	(234)
9.4.3	非晶硅膜的性质 .....	(235)
§ 9.5	PCVD 技术的应用 .....	(236)
	参考文献 .....	(240)
<b>第十章</b>	<b>等离子体显影 .....</b>	<b>(242)</b>
§ 10.1	有机抗蚀剂的辐照特性 .....	(242)
§ 10.2	显影过程中微细图形的轮廓变化和模拟 .....	(245)
§ 10.3	有机抗蚀剂的耐干刻性和干法显影用的有机抗蚀剂 .....	(249)
§ 10.4	等离子体显影和全干式微电子技术 .....	(255)
10.4.1	用有机抗蚀剂的等离子体显影 .....	(255)
10.4.2	用无机抗蚀剂的等离子体显影 .....	(256)
10.4.3	自显影和热显影 .....	(257)

参考文献	(260)
<b>第十一章 等离子体阳极化</b>	(262)
§ 11.1 等离子体阳极化技术	(262)
11.1.1 直流辉光放电阳极化	(262)
11.1.2 直流弧光放电阳极化	(265)
11.1.3 射频辉光放电阳极化	(266)
11.1.4 多极磁封等离子体阳极化	(267)
11.1.5 微波放电阳极化技术	(268)
§ 11.2 等离子体阳极化的机理和动力学问题	(269)
§ 11.3 金属和半导体材料等离子体阳极化研究的概况	(274)
11.3.1 铝	(274)
11.3.2 钽和铌	(275)
11.3.3 铅	(276)
11.3.4 硅	(277)
11.3.5 砷化镓	(280)
11.3.6 磷化铟和铋化铟	(282)
11.3.7 镓铝砷和其他合金半导体	(283)
参考文献	(284)
<b>第十二章 等离子体聚合</b>	(286)
§ 12.1 等离子体聚合技术	(286)
§ 12.2 等离子体聚合机理和动力学问题	(290)
§ 12.3 等离子体聚合膜的结构和性质	(294)
§ 12.4 等离子体聚合技术的应用	(298)
12.4.1 光刻胶的等离子体聚合	(298)
12.4.2 有机电介质薄膜的等离子体聚合	(300)
12.4.3 水溶性晶体的防潮保护膜	(303)
12.4.4 金属材料的防腐蚀保护层	(304)
12.4.5 金属-有机化合物的等离子体共聚合	(305)
§ 12.5 等离子体诱发聚合	(306)
参考文献	(309)



# 第一章 绪 论

现代科学技术的迅猛发展,势将导致一场波澜壮阔、影响深远的产业革命。“山雨欲来风满楼”,人们现在对信息革命和第三次浪潮已经颇有感受了。电子计算机以及许多新技术、新材料、新产品的出现不但会导致许多新工业的崛起,而且也将使一些传统的产业和技术经历深刻的变革。信息社会对技术的需求是多方面的,但其中起主导作用的无疑是电子技术,而计算技术和固体电子技术则是个中翘楚。

固体电子学是当代人类最杰出的技术创新之一。近年来,各种固体电子器件日新月异,如同百花争妍。大规模集成电路作为电子计算机的心脏对整个信息社会的发展有举足轻重之影响。各种半导体分立器件如微波器件、功率器件等的品种和产量也都在继续增长。而半导体激光器之类的光电子器件的发展也正方兴未艾,它们的重要性也与日俱增。此外,像磁泡和声表面波器件等也逐渐崭露头角。

随着固体电子器件的飞跃发展,它们的技术基础——微电子工艺也必须不断改进以适应新形势的需要。微电子技术的研究和改革一直是国际上深为关注的重大课题,关于这方面的研究工作正在广泛进行,当前的主要趋势则在于谋求微电子工艺的微细化、低温化和干法化。

多年来,集成电路的集成度大约每年提高一倍,七十年代初期的存贮器是1k和4k位的,七十年代中期达16k位,而在七十年代末期就出现了集成度达50~60万元件/片的256k位存贮器。为了适应这种情况,集成电路图形中的线条宽度也已从七十年代初的8~10 $\mu\text{m}$ 减少到4~5 $\mu\text{m}$ ,并且正在向1 $\mu\text{m}$ 和亚微米过渡。据认为集成电路图形线条的最终宽度可能为0.5 $\mu\text{m}$ 左右。为了实现图形的微细化,电子束、离子束以及X射线束等先进的曝光技术已经应运而生。但是,即使如此,如果微电子技术中继续沿用湿法显影和腐蚀(也有人称刻蚀,在本书中两者通用)等传统工艺而不加以改革,那么1 $\mu\text{m}$ 左右微细图形的转移恐怕仍然难以实现。

固体电子器件需要不断提高其性能和质量,所以对微电子工艺的几何尺寸要求和物理-化学要求也越来越高。为了控制结深的精度,防止杂质的再分布并减少晶体中的缺陷和应力,现在常用的一些高温工艺如热氧化等极需用工作温度较低的新技术来代替。

传统的微电子工艺是早年从印刷电路底版制作技术移植过来的,其中一些主要工序如涂胶、显影、腐蚀、去胶等都是用溶液(或溶剂)进行的湿法工艺。随着固体电子器件水平的提高,这类湿法工艺不但不能满足器件的精度要求,而且也不利于推行工序的自动化和程序化。大量液体材料的消耗和废液、废气的排放对器件成本和环境保护也都是沉重的负担,所以微电子工艺的干法化已成为势在必行的当务之急。

在整个微电子技术的改革中,无疑将会有许多新技术大显身手,但其中应用最广、意义最大而且无可代替的很可能就是低温等离子体技术。低温等离子体技术既无显赫声名,也不用价值连城的贵重装备。但就是这一个技术界的灰姑娘却将要在微电子技术的微细化、低温化、干法化方面发挥独特的作用,并使新一代的全干法自动电子技术得以实现。近年来,我国对微电子技术的研究也很重视,在激光技术和电子束及离子束技术的开发和应用方面也都取得了一定的进展。相比之下,人们对低温等离子体技术的重要性似乎还认识不足,这对于微电子技术的改革显然是很不利的。本书的目的就是要比较系统地介绍低温等离子体技术的概况、原

理和在固体电子器件研制中的各种应用，以期引起我国读者的重视。

生产技术的改革是生产力发展的一个重要标志。只有不断采用先进的科学技术来改革或取代那些陈旧、落后的生产技术，才能赋予工业生产以新的活力。尽管八十年代是科学技术高度发展的时代，但是在工业界那些已经沿用数十年的陈旧工艺仍然比比皆是。人们迫切期望用新工艺、新技术来取代那些能源和材料消耗大、环境污染严重的旧工艺。低温等离子体技术作为一种省料、节能、清洁、简便的新型生产技术，在今后的工业界将不乏用武之地。

低温等离子体技术是在辉光放电工艺的基础上发展起来的。辉光放电工艺(主要是溅射)作为一种重要的真空镀膜技术已经在工业中应用多年，但是惰性气体中的放电过程比较简单，它的功能和用途也很有限。六十年代以后有人在  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CF_4$  之类非惰性气体中放电，这样产生的低温气体等离子体中含有为数众多、性能不一的活性粒子，它们带着不同的能量在固体表面上引起各种化学-物理效应，从而能实现腐蚀、淀积和聚合等多种功能，这就大大增加了这种技术的应用潜力

概括地说，低温等离子体技术在工业生产中的应用潜力主要表现在两个方面：

首先，它已经表明有一些过去一直利用液体来完成的操作，现在有可能改在低真空中利用低温气体等离子体来完成。水和其他许多液体在工业生产中的用途是多种多样的，但是在很多场合所用的是它们的溶解作用或离解作用，例如用汽油清洗金属件上的油垢，将铝置于电解液中进行阳极氧化。在非惰性气体中放电时形成的活性低温气体等离子体也有可能实现类似的功能，例如在氧或空气中放电而形成的大量氧离子，既可以使各种油脂——碳氢化合物分解成  $CO_2$ 、 $CO$ 、 $H_2O$  等气体而达到清洗的目的，也可以在铝等金属或半导体表面上形成阳极氧化膜。在各种液体中水虽然很便宜，但是大量的工业用水也已成为许多城市的沉重负担，其他的许多溶剂大都是石油产品，不但价格昂贵，而且还会引起严重的环境污染。因此，用物质的第四态——低温气体等离子体来代替物质的第二态——液体是生产技术方面一项意义重大的改革。

低温等离子体技术的另一种重要功能是可以利用它的电子动能来代替部分热能，从而降低固体表面异相反应的温度。现在固体电子技术中的高温工艺还比较多，例如硅的热氧化必须在  $1000^\circ C$  以上的高温进行，而化学气相沉积的温度通常也要在  $700^\circ C$  以上。相比之下等离子体技术的工作温度要低得多，例如硅的等离子体阳极氧化温度不超过  $600^\circ C$ ，而等离子体淀积(PCVD)则可以在  $400^\circ C$  以下进行。高温工艺的革除不但可以避免高温对器件性能带来的危害，而且也有利于降低产品成本并扩大其应用范围。例如，非晶硅太阳能电池之类的大面积固体器件，正是因为有了等离子体淀积这样的低温技术，才得以使用玻璃、铝片甚至塑料这样的廉价基片，从而得到更广泛的应用。

但是，低温等离子体技术本身常常是很复杂的。在非惰性气体中放电时，总是有许多种活性和能量都不相同的粒子同时产生，它们之间不断发生各种相互作用，并在固体表面上引起复杂的物理-化学过程。这种十分复杂的情况不但给基础研究带来了困难，而且也使它们的应用受到一些限制。但这种情况也正好表明它是一个内容丰富、值得人们深入探索的领域。

低温等离子体技术在半导体工业中的应用大约开始于 1968 年。这一年等离子体去胶设备开始进入市场，而等离子体腐蚀和等离子体淀积也逐渐受到重视。1969 年至 1973 年间，有关二氧化硅、氮化硅、多晶硅和一些金属的等离子体腐蚀的专利陆续出现，氮化硅的等离子体淀积也逐渐成熟。在这期间，低温等离子体技术开始为半导体技术界所了解，但尚未应用于大量生产。

1973年至1974年间,美国和日本的MOS器件的市场需求量激增。传统的热磷酸湿法工艺已不能满足腐蚀氧化硅的需要,  $CF_4+O_2$  等离子体腐蚀技术开始得到应用, 并且很快就成为经济有效的生产技术。

1976年 Reinburg 的径流式等离子体淀积装置问世, 它不但推动了氮化硅等离子体钝化技术的开发, 而且也促进了反应离子腐蚀技术的发展。这一年出现了用反应离子腐蚀铝的专利, 但实际上半导体工业中常用的各种半导体、金属和介质材料的干法腐蚀技术是在其后的数年内陆续解决的。1980年单片多箱式反应离子刻蚀机的出现, 比较完善地解决了铝的干刻问题, 从而使干法刻蚀得以在工业生产中逐渐取代传统的湿法腐蚀。

在各种低温等离子体技术中, 有一些是在八十年代才出现的。等离子体阳极化的研究大约开始于1979年, 等离子体显影和涂胶则分别在1981和1982年才有所报导。但是, 这几种新技术的发展是比较顺利的, 现在都已接近于实用阶段, 并促使新一代的全干式自动微电子技术渐具雏形。此外, 等离子体清洗以及对等离子体损伤的评估和对策等则尚在研究中。

尽管低温等离子体技术已经显示了它的独特功能和应用潜力, 但它毕竟还是一种不很成熟的新技术。关于它的基础研究和理论分析方面的工作还做得很少, 而在工业应用中也还有许多问题尚待进一步阐明和解决。在我国, 低温等离子体技术的研究开发工作也已经在进行, 反应离子刻蚀和等离子体淀积技术已开始获得应用。但是, 总的来说, 我国固体电子学界人士对低温等离子体技术还不是很了解, 关于这方面的论著也极少, 这对于发展微电子技术显然是很不利的, 希望本书能够填补一下这方面的空白。

本书的第二、三、四章着重介绍低温等离子体技术的基本原理和特性。气体的放电和碰撞过程是低温等离子体技术的基础, 直流放电和射频放电则是获得低温气体等离子体的基本方法, 这一些都在本书第二、三章中作了比较详细的叙述。在非惰性气体中放电产生的反应性低温气体等离子体常含有多种活性和能量各不相同的粒子, 它们之间的相互作用以及在固体表面上引起的物理-化学过程都十分复杂。本书第四章描述低温气体等离子体特性的诊断方法, 一方面为读者介绍一些最基本的诊断、检测方法, 另一方面也从不同的角度来阐明低温等离子体的一些特性。

在各种等离子体技术中, 溅射是早已应用并且仍在不断发展的传统镀膜技术, 反应离子刻蚀则是近年来正在蓬勃发展的新兴生产技术。这两种技术虽然功能迥异, 但在等离子体的激励方法和设备方面却颇有类似之处。本书第五章和第七章分别对这两种技术的原理和应用等问题作比较详细的介绍。

“工欲善必先利其器”是我国有名的格言, 软件与硬件的结合则是近代生产技术研究的基本原则。每一个工艺师都不会否认: 工艺目标的实现和工艺水平的提高都有赖于优良的设备, 正确地理解和使用设备对工艺人员来说是十分重要的。本书第六章和第八章关于溅射和刻蚀设备的介绍主要是为从事器件研制的工艺人员写的, 希望能使他们对设备的结构和功能有较多的了解

本书第九、十、十一、十二章分别介绍几种对研制固体电子器件十分有用的低温等离子体技术。第九章的等离子体化学气相淀积(也有人称等离子体化学蒸气淀积)是与反应离子刻蚀同时进入半导体工业的又一重要生产技术, 它在制作氮化硅钝化层及非晶硅光电器件方面的重要作用已为人所熟知, 而它的复杂机制和应用潜力尚待继续探索。第十章所介绍的等离子体显影也是全干法微电子工艺中的一个重要环节, 作为一种新技术, 它在基础研究方面还很不充分。等离子体显影与等离子体去胶很类似, 只是技术要求要严格得多, 本章中关于有机抗蚀

剂在氧等离子体中作用的讨论,对这两种技术都有参考价值。

第十一章提到的等离子体阳极化是一种低温工艺,它不仅有可能取代现在常用的硅的高温氧化工艺,而且有可能用来实现砷化镓等化合物半导体的低温氧化,用这种方法生长的氮化膜也可望在新型固体电子器件中获得应用。现在已经发现等离子体阳极化时在电场作用下各向异性生长的氧化膜,其性质与热氧化时各向同性生长的氧化膜不尽相同,这也是固体物理或薄膜物理中一个值得探索的有趣问题。

等离子体聚合是高分子科学的一个新领域,它无论在基础研究或应用开发方面都有十分丰富的内容。本书第十二章主要介绍这种技术在固体电子器件方面的应用,读者大概会对这种新技术的巨大潜力留下一些印象。

在各种低温等离子体技术中,问世最早应用最广的是等离子体去胶,因为这种技术比较简单,要求也不高,所以本书中未列为专题来加以讨论。关于抗蚀剂在氧等离子体中的性质以及去胶的均匀性等可以参考第十章。等离子体清洗和等离子体对器件的辐射效应是全干法微电子技术中仅存的两个尚待解决的问题,虽然这两个问题现在已经受到国际上的重视,但大量工作尚在进行之中,现有的少量报导还不足以对它们作比较系统的介绍。

总而言之,低温等离子体技术还是一种新技术,它的工业应用还处于起步阶段。但这是一个潜力巨大、前景广阔的新领域,对集成电路和固体电子器件的发展尤为重要。本书试图较系统地阐明低温等离子体技术的基本概况和实际意义,深望它能有助于这类技术在我国的发展和推广。

## 第二章 气体放电中的物理过程

本章首先介绍气体放电的基本形式和一般特征，接着讨论气体的电离过程和电极表面的电子发射过程，以及这些过程对气体放电的作用，从而引出放电从非自持向自持转变的条件，气体击穿电压与气体压强和电极间距等参数之间的关系等。这一章的内容是本书其它各章讨论辉光放电和等离子体效应及其应用的物理基础。

### § 2.1 气体放电概述

#### 2.1.1 气体放电的基本形式

当作用于气体的电场强度超过某临界值时将出现气体放电现象，即气体从绝缘状态转变为导电状态。雷电和极光等是人们常见的自然气体放电现象。

在实验室中研究气体放电时可通过改变实验条件，例如气体压强、电压和限流电阻等参数以获得不同的放电形式。通常，气体放电发生时常伴随着热、光、声和X射线等物理效应和形成新物质等的化学反应。不同形式的气体放电将表现出不同的电压和电流特性，即具有不同的伏安特性。伏安特性是判别气体放电的重要参量之一。

早在上一世纪三十年代，Faraday 在数百 Pa（几毫米汞柱）的低压强下观察到一种气体放电，这种放电在阴极附近出现一系列明暗相间的区域，各有不同的长度和颜色，他把这种放电称为辉光放电。辉光放电的典型伏-安特性曲线如图 2-1 所示<sup>[1]</sup>。

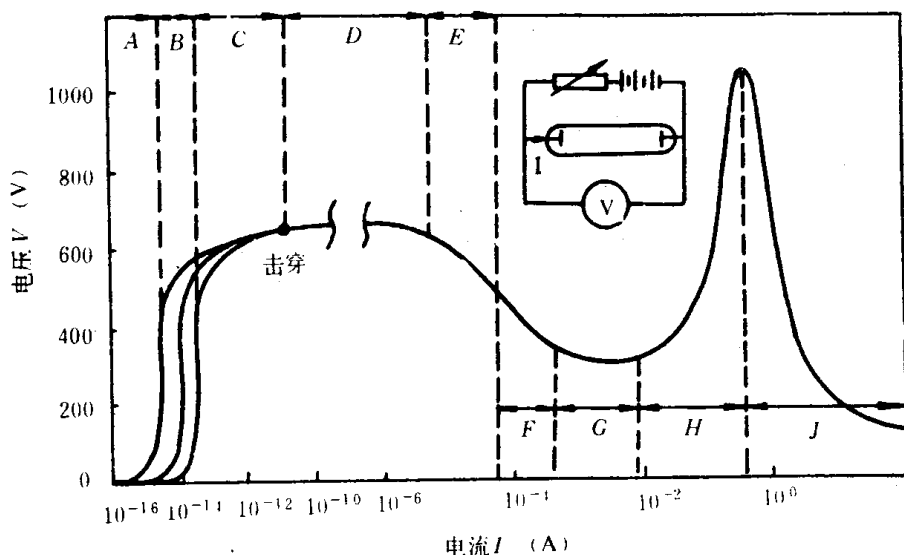


图 2-1 辉光放电的伏-安特性<sup>[1]</sup>

A—随机脉冲； B—饱和电流； C—汤生放电； D—自持电流； E—电晕放电；  
F—一次正常辉光； G—正常辉光； H—异常辉光； I—电弧

进行图 2-1 中实验所用放电管的参数为：电极直径 2 cm，电极之间的距离 50 cm，气体压强 133.3 Pa(1 Torr)，电压变化范围 0~1000 V。这种电极间距离比放电管直径大得多的放电

称为长间隙辉光放电。

当电极间的电压从零开始慢慢增加时,最初测到的电流是一种随机脉冲,它是由外界催离子在放电空间引起的原始电离造成的。由于原始电离很弱,所以在很小的电压下电流即达到饱和值,通常饱和电流在  $10^{-14}$ A 数量级,其大小与外界催离子密切相关。在电流主要由原始电离构成的情况下,在相当大的电压范围内电流与电压的数值无关。但到某一临界电压,电流开始随电压按指数关系增长,这时就转入汤生 (Townsend) 放电(曲线上 B 段)。如果继续增加电压,则在伏-安特性上将出现电流的急剧上升的 C 段,随后在电压几乎毫无增加的情况下电流可增大几个数量级(曲线上的 D 段)。从这时候开始,电流不再受外界催离子影响,放电开始转为自持 (self-sustained)。与此相应,图中 A、B 和 C 段的放电则称为非自持放电。对于非自持放电,一旦外界催离子停止作用,电流立即减小到零。

在出现自持的汤生放电后,如减小外电路电阻,电流将进一步增大,而放电压降开始减小,并在电极周围出现微光,这时气体开始击穿 (breakdown)。这种只在电极周围产生光辉的放电叫电晕放电。继续减小电阻,则相继出现伏安特性上的“次正常” (subnormal) 和“正常” (normal) 辉光放电的 F 区和 G 区。正常辉光具有较低的放电压降。此后,随着电流的继续增加,放电压降重新上升,这时就转入“异常” (abnormal) 辉光放电。这时,放电中的功率消耗显著增大,以后的章节中将会说明。异常辉光放电的等离子体有着广泛的应用,在进入异常辉光放电以后,当外电路电阻减小到一定值时,电流将突然增大,最后形成电弧 (arc)。

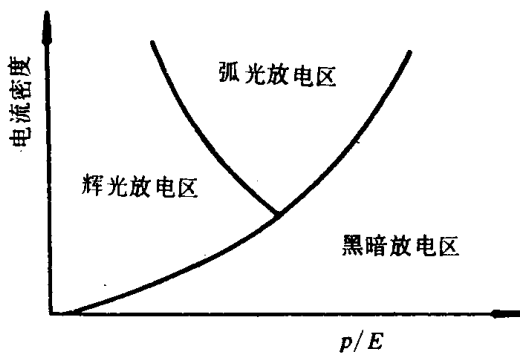


图 2-2 暗放电、辉光放电和电弧放电的电流密度、压强和电场强度范围

在大气压或更高气压下,气体放电的形式与低气压时有所不同。这时常常不经过辉光放电而是从黑暗放电直接过渡到电弧。如图 2-2 所示。气体密度、压力和电流密度是决定放电形式的重要因素。通常在小的电流密度下产生辉光放电,而当电流密度大时则产生电弧放电。在高气压下,电源内阻或极限输出功率对放电形式也有重要影响。对于高内阻电源,当放电从非自持向自持过渡时,通常发生脉冲火花放电,大气中的闪电就是这种形式的放电。

在大气压下,当电场强度不均匀时可能出现局部击穿的电晕放电。例如,夜间在高压输电线周围,常常可以看到有一层淡蓝色的光圈包围,这就是电晕放电。在高气压下的电弧中,单位体积内的带电粒子数量很多,能量大,具有很高的温度,常常产生强烈的原子激发,所以发出白炽的强光。

### 2.1.2 气体放电的物理过程

从气体放电的伏安特性可知,对于各种不同的放电状态,电流变化范围很大,这说明气体中形成了大量自由电荷。一般情况下,气体由不带电的原子或分子所组成,所含自由电荷很少,因而是良好的绝缘体。由于宇宙射线或其它辐照等外界电离因素的作用,气体中总有少量原子或分子被电离成自由电子和离子,这就是存在少量自由电荷的原因。这种原始的自由电荷的数量极少,所以在不高的电压下,电荷即已全部到达电极,形成的电流只有大约  $10^{-14}$ A 的数量级,这时即使升高电压,电流也不复上升。

当电场增加到某临界值时,电流的急剧上升,表明除了原始的自由电荷外,还出现了造成大量自由电荷的新过程。这些过程中最重要的是气体的电离和电极表面的电子发射。

气体分子电离时将形成自由电子和正离子,根据能量获得方式的不同,电离过程可以分为碰撞电离、光电离和潘宁电离等。而电子发射也有次级电子发射、场致发射、光电发射和热发射等几种不同形式。在气体放电中同时产生的基本过程还有激发、去激发、光辐射、复合以及电荷转移等过程。概括地说,气体放电的基本过程是放电中的带电粒子(主要是电子)在电场作用下的运动、碰撞以及由此造成的气体的激发、去激发、电离、复合和电子发射等过程,这些过程的综合作用使气体从原来的绝缘状态转变为导电状态,形成物质的第四态——等离子态。本章以下各节将依次对这些过程的物理本质以及对气体放电的影响进行讨论。

## § 2.2 激发和电离

### 2.2.1 原子和分子的能态

根据近代物理学可知,原子是由核及周围的电子壳层构成,分子则由原子结合而成。原子和分子中电子的能量不能取任意值,具有一系列特定的分立能量状态,更明确地说这些能态是量子化的,各个这样的能态称为能级。

以最简单的氢原子为例,氢原子的核外只有一个电子,其量子化的能级如图 2-3 所示。根据量子力学原理,图中各分立的能级可表示为:

$$\mathcal{E}_n = - \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2-1)$$

式中,  $m$  为电子的静质量;  $\epsilon_0$  为真空介电常数;  $h$  为普朗克常数;  $e$  为电子电荷量;  $n$  为主量子数;  $\mathcal{E}_n$  为主量子数为  $n$  的能级具有的能量,也就是  $n$  能级上电子具有的动能和势能之和。等式

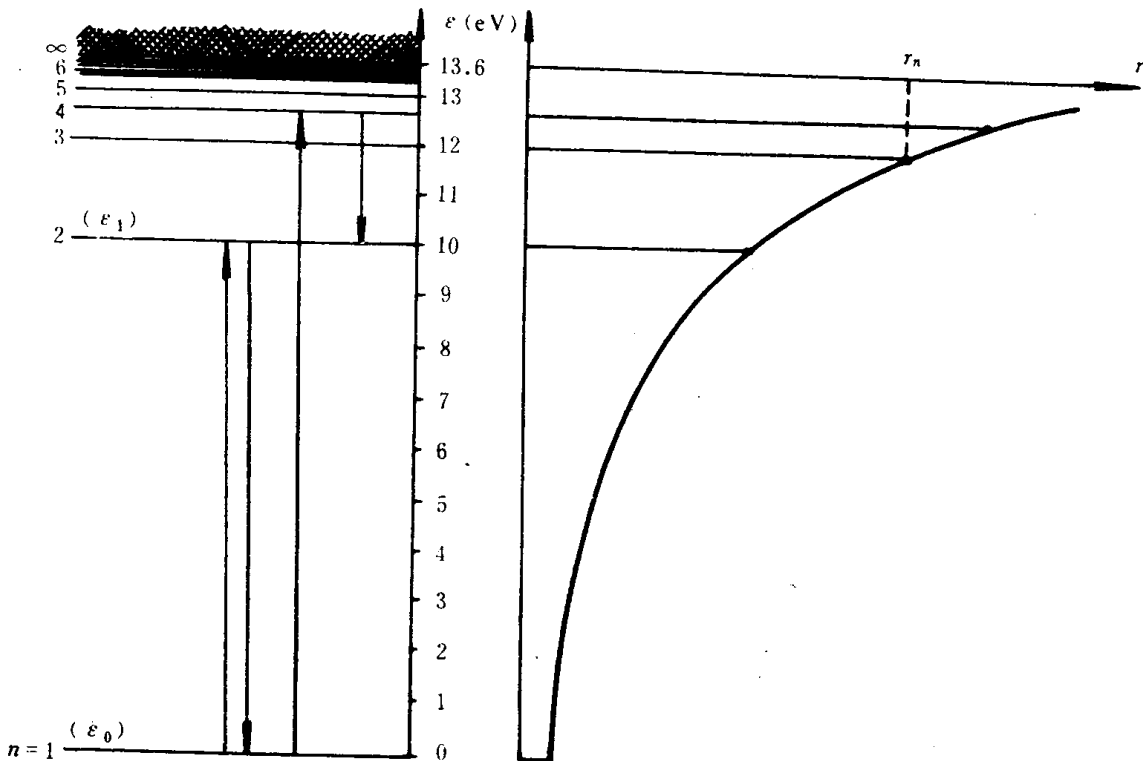


图 2-3 氢原子能级图

右边的负号表示氢原子中电子的总能量是负值，其物理含意为在核场中的势能  $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$  的绝对值大于电子的轨道动能  $\frac{1}{2}mv_n^2$ （其中  $r_n$  和  $v_n$  分别表示电子处于量子数为  $n$  的能级上时的轨道半径和运动速度），所以电子是被核束缚的。从图可知，能级越低，电子绕核转动的半径越小，电子被束缚得越紧。

氢原子是最简单的原子，其它原子和分子的能级图要复杂得多，但可以通过实验测量确定。

### 2.2.2 激发

在正常情况下，原子和分子中所有的电子都处在最低的能级上，这种状态最为稳定，称为基态。处于基态的电子获得一定能量后能跃迁到较高的能级上，这种跃迁过程称为激发。基态以上的能级称为激发能级。一般说处于激发态的电子是不稳定的，在激发态停留约  $10^{-8}$  秒后即自发降到较低能级或基态，这种过程称为去激发。激发时电子所吸收的能量在去激发时通常以光辐射形式释放。辐射光的频率为

$$\nu = \frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_n}{h} \quad (2-2)$$

式中， $\mathcal{E}_c$  为辐射跃迁前的激发能； $\mathcal{E}_n$  为跃迁后能级所相当的能量，它可以是基态，也可以是一较低激发能级； $h$  为朗克常数。当下一能级  $\mathcal{E}_n$  即为基态  $\mathcal{E}_0$  时， $(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_0)$  则即为激发时吸收的能量，称为激发能。激发能通常采用电子伏 (eV) 为单位，因此可表示为

$$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_0 = eV_c \quad (2-3)$$

式中  $e$  为电子电荷， $V_c$  为激发电位。

### 2.2.3 电离

如果原子或分子获得的能量足够大，以致某个价电子具有的动能足以克服原子核的引力，并完全脱离其束缚成为自由电子，同时原子或分子则成为带正电的离子或离子团，这一过程称为电离。在原子能级图上，电离相当于电子跃迁到  $n = \infty$  的能级  $\mathcal{E}_\infty$  的过程，电离所需要的能量  $\mathcal{E}_\infty - \mathcal{E}_0$  称为电离能，也可以表示为

$$\mathcal{E}_\infty - \mathcal{E}_0 = eV_i \quad (2-4)$$

其中  $V_i$  称为电离电位。

显然，电离是气体放电中最基本的过程之一，因为放电中的自由电荷就是通过各种电离过程，特别是电子碰撞的电离过程产生的。因为电子质量小，在电场作用下加速度大，弹性碰撞时的能量损失小，能量容易积累，速度又特别快，与原子产生非弹性碰撞时几乎能将全部动能转移给原子，所以电离几率很高。

### 2.2.4 亚稳态

有些原子具有这样一些激发能级，当电子跃迁到这些能级上后可以停留较长时间，如果不受外界影响通常很难自发跃迁回到基态，这种能级称为亚稳能级。亚稳态原子的平均寿命大约在  $10^{-4}$  至  $10^{-2}$  秒范围，比通常激发态长五个数量级。如果亚稳能级表示为  $\mathcal{E}_m$ ，则从基态激发到亚稳态的能量可表示为

$$\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_0 = eV_m \quad (2-5)$$



式中  $V_m$  称为亚稳激发电位或亚稳电位。

由于亚稳原子的寿命很长,气体放电中,亚稳原子与其他粒子发生碰撞的几率很大,这种碰撞对于放电有重要作用。亚稳原子主要通过两种途径回复到基态。一种途径是亚稳原子与其他粒子碰撞交出能量,自身回复到基态,这时不会产生光辐射。另一种途径是当亚稳原子与其他高能粒子碰撞时继续获得能量,并跃迁到更高的非亚稳激发态后再通过自发跃迁回复到基态,这时原子将以光辐射形式释放多余能量。

亚稳原子获得能量激发到更高能级上的过程称为逐级激发。如果逐级过程中累积的能量造成了电离,则称为逐级电离。在有亚稳原子存在的情况下,产生逐级激发和逐级电离的几率是很高的。产生逐级电离的情况下,甚至可以在电极间电压低于电离电位时,仍能使气体电离。

气体原子的电离电位  $V_i$ 、激发电位  $V_e$  和亚稳电位  $V_m$  对气体放电过程有直接影响,这些参数可以通过实验进行测定。常用气体原子的  $V_i$ 、 $V_e$  和  $V_m$  的实验数据列于表 2-1。

表 2-1 气体原子的  $V_i$ 、 $V_e$  和  $V_m$

原 子	电离电位 $V_i$ (V)	激发电位 $V_e$ (V)	亚稳电位 $V_m$ (V)
H	13.6	10.2	
He	24.5	21.2	19.8
C	11.3	7.5	1.3
N	14.5	10.3	2.4
O	13.6	9.2	2.0
F	17.4	12.7	
Ne	21.6	16.9	16.6
Cl	13.0	8.9	
Ar	15.8	11.6	11.5
Xe	12.1	8.5	8.3

当气体分子由两个或几个原子构成时,分子系统的能量除各原子的价电子的动能和势能外,还有分子的振动能和转动能,因而分子的能级较原子复杂。常用气体分子的电离电位和激发电位的实验值列于表 2-2。

表 2-2 气体分子的  $V_i$  和  $V_e$

分 子	电离电位 $V_i$ (V)	激发电位 $V_e$ (V)
H <sub>2</sub>	15.4	7.0
N <sub>2</sub>	15.5	6.3
O <sub>2</sub>	12.2	7.9
H <sub>2</sub> O	12.6	7.6
CO <sub>2</sub>	13.7	3.0
CH <sub>4</sub>	13.0	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	11.8	
SF <sub>6</sub>	15.7	

## § 2.3 气体中的碰撞过程

气体放电中电离的主要过程是通过电子碰撞产生的。其他很多过程如激发、复合等都与