

〔日〕小沼光晴 著

等离子体与成膜基础

张光华 编译

李云奇 信觉俗 审校

国防工业出版社

(京)新登字 106 号

图书在版编目(CIP)数据

等离子体与成膜基础/张光华编译.-北京:国防工业出版社,1994

ISBN 7-118-01141-X

I. 等…

II. 张…

III. 等离子体物理学

IV. O53

等离子体与成膜基础

张光华 编译

李云奇 信觉俗 审校

责任编辑 贾 山

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号)

(邮政编码 100044)

新华书店经售

北京昌平长城印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 7 7/8 168 千字

1994年6月第1版 1994年6月北京第1次印刷 印数:1—1000册

ISBN 7-118-01141-X/O·88

定价:11.40元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

代 序

等离子体技术涉及等离子体的物理气相沉积(PVD)、等离子体的化学气相沉积(CVD)和固体材料表面改质改性。该技术是现代工业不可缺少的高技术之一。等离子体成膜技术不仅对基础理论科学有其重要意义,而且在微电子半导体、超导体、机械电气和高分子工业等领域都有重要应用。等离子体成膜技术被应用在许多当前非常活跃的研究课题。譬如非晶态硅膜,与此相关的有用于驱动液晶显示(LCD)的薄膜晶体管(TFT)和太阳能电池;金钢石膜,与此相关的有制作机械部件的超硬质金钢石膜和宽禁带半导体;另外还有富氏体(C_{60})等。

拙作《等离子体与成膜基础》于1986年在日本东京出版,尔后我将该书增补了新的内容并译成了英文,书名为“Film Deposition by Plasma Techniques”,由Springer出版社于1992年在德国海德堡出版发行。

今张光华先生将拙作编译成《等离子体与成膜基础》一书,实为荣幸之至。谨此对张先生及各位参与编译、编辑和出版的人士表示衷心的感谢。

小沼光晴

Max-Planck 学会固体研究所

斯图加特,德国

1992年2月

编译者的话

本书是以日本著名学者小沼光晴博士所著、日刊工业新闻社出版的《等离子体与成膜基础》一书为主要蓝本,又参考了近年来发表的有关文献编译而成。小沼光晴先生是日本从事等离子体 CVD 和固体研究的专家,无论在理论和实际方面都颇有成就,这次,他又特为本书作序,在此深表谢意。对日刊工业新闻社的友好礼遇深表谢意。本书主要从等离子体的发生及成膜的基础理论及实际应用方面作了较为系统的介绍,可供大学物理高年级学生及有关专业的研究生和从事薄膜方面的研究及工程技术人员参考。

在本书的编译工作中,承蒙李云奇教授不吝指教,并为本书的第一、二章作了极其仔细的校译。第三至第八章由信觉俗副教授校译。此外,本书的出版还得到了麦普电子有限公司朱恩钧教授,吴修文副教授和赵宝珠高级工程师的大力支持和帮助,在此一并致谢。

由于等离子体成膜技术在各个领域的应用飞速发展,新的研究成果不断涌现,为了向读者介绍一些新的内容,编译者增写了第九章,尽管逊色,甚至可能会有错误,但也还是愿将自己一点微薄的体会奉献给读者,以期抛砖引玉。

关于书中的物理量——气体压力的单位“托(Torr)”和“帕(Pa)”($1\text{Torr} = 133.3\text{Pa}$)的使用,由于原著未作统一处理,加之图表的换算标注也有困难,因此在翻译时,仅作了部分

的换算处理，大部分保持了原貌，未作统一换算处理，这也许会给读者带来不便，望鉴谅。

由于编译者水平有限，错误之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编译者

目 录

第一章 等离子体的概念和状态	1
1.1 等离子体的概念	1
1.1.1 等离子体的温度	2
1.1.2 等离子体的密度	3
1.1.3 等离子体的振动	4
1.2 等离子体的状态	5
1.2.1 低温等离子体	5
1.2.2 热等离子体	7
参考文献	11
第二章 等离子体中的反应	12
2.1 碰撞现象	12
2.1.1 速度分布	12
2.1.2 弹性碰撞和非弹性碰撞	15
2.1.3 碰撞频率和平均自由程	15
2.1.4 反应截面积	18
2.2 激发和电离	20
2.2.1 内部能量的状态	20
2.2.2 激发和电离的过程	29
2.2.3 由于电子碰撞引起的激发和电离	30
2.2.4 由于离子和中性粒子的碰撞引起的激发和电离	37
2.2.5 光致激发和光致电离	38
2.3 复合	39
2.3.1 复合过程	39

2.3.2	离子-电子复合	40
2.3.3	离子-离子复合	41
2.4	关于负离子的反应和离子-分子反应	42
2.4.1	附着和解离	42
2.4.2	离子-分子反应	46
2.5	输运现象	47
2.5.1	迁移率	47
2.5.2	扩散	50
	参考文献	54
第三章	低温等离子体的发生	56
3.1	放电的击穿和起始电压	56
3.1.1	直流电场	56
3.1.2	高频电场	57
3.2	辉光放电	60
3.2.1	一般性质	60
3.2.2	电位分布	62
3.2.3	正常辉光放电和异常辉光放电	64
3.2.4	空心阴极放电	65
3.3	高频放电	67
3.3.1	高频放电的发生方法	67
3.3.2	电位分布和自偏压	70
3.3.3	等离子体电位	74
3.4	微波放电	76
3.4.1	微波放电的发生方法	76
3.4.2	电子回旋加速共振	78
	参考文献	79
第四章	等离子体诊断	81
4.1	光谱分析	81
4.1.1	概述	81

4.1.2	发光光谱分析	81
4.1.3	吸收光谱分析	89
4.1.4	激光诱导荧光光谱分析	90
4.1.5	相干反斯托克斯拉曼谱(CARS)	93
4.1.6	光电光谱	96
4.2	探针	100
4.2.1	概述	100
4.2.2	单探针	101
4.2.3	双探针	103
4.2.4	热电子发射探针	104
4.3	质量分析和能量分析	105
4.3.1	质量分析	105
4.3.2	能量分析	108
4.4	其他等离子体诊断法	110
4.4.1	电子自旋共振吸收	110
4.4.2	微波诊断	112
	参考文献	113
第五章	低温等离子体与成膜	116
5.1	低温等离子体和固体表面	116
5.1.1	吸附和捕获	116
5.1.2	溅射	120
5.1.3	二次电子发射	122
5.1.4	固体表面上的化学反应	128
5.2	低温等离子体在成膜上的应用	132
5.2.1	低温等离子体成膜方法	132
5.2.2	低温等离子体成膜法的特征	134
	参考文献	135
第六章	溅射淀积和离子镀	137
6.1	溅射淀积	137

6.1.1	溅射淀积的特点	137
6.1.2	溅射淀积的方式和设置	141
6.1.3	反应溅射淀积	145
6.1.4	膜的构造和性质	149
6.2	离子镀膜	152
6.2.1	离子镀膜的方式和特征	152
6.2.2	离子镀膜及其应用	156
	参考文献	159
第七章	等离子体 CVD 和等离子体聚合	164
7.1	等离子体 CVD(PCVD)	164
7.1.1	等离子体 CVD 反应	164
7.1.2	等离子体 CVD 反应装置	166
7.1.3	等离子体 CVD 的应用	174
7.2	等离子体聚合	186
7.2.1	等离子体聚合的特征	186
7.2.2	等离子体聚合装置	186
7.2.3	等离子体聚合和成膜	187
7.3	特殊等离子体 CVD	190
7.3.1	等离子体流输运	190
7.3.2	等离子体化学输运	192
7.3.3	电子回旋共振 CVD(ECR [*] -CVD)	194
	参考文献	196
第八章	用低温等离子体进行表面改质	206
8.1	金属的表面改质	206
8.1.1	离子氮化和离子浸碳	206
8.1.2	等离子体氮化	209
8.1.3	等离子体氧化和等离子体阳极氧化	211
8.1.4	其他	213
8.2	高分子材料的表面改质	213

参考文献	214
第九章 非晶硅(a-Si:H)薄膜的高速沉积	216
9.1 用乙硅烷(Si_2H_6)等离子体做高速 沉积 a-Si:H 膜	216
9.2 扩散炉型热壁式等离子体淀积装置 (HWSPCVD)	220
9.3 平行板式热壁对称型等离子体淀积装置	223
9.4 中心指形电极热壁式等离子体沉积装置 (CFEPCVD)	226
9.5 沉积装置的结构和沉积条件对薄膜表面 形态的影响	230
9.5.1 沉积装置的结构对薄膜的影响	230
9.5.2 工艺条件对薄膜表面形态的影响	234
参考文献	238

第一章 等离子体的概念和状态

在我们的日常生活中,接触等离子体的机会是不多的,通常见到的物质总是以固体、液体或气体中的任一种形式存在。但由于大气中放电所引起的闪电或南、北极上的极光都是地球上所能见到的自然界的等离子体,日光灯、霓虹灯在点燃时,其中的气体也是以等离子体的状态而存在着。此外,太阳和所有恒星是高温等离子体团,星云、星间也都是以等离子体状态存在,可以认为宇宙中的大部分都是等离子体^[1,2,9]。如果假设甲烷、氨、氢以及水蒸气等是原始大气组成的混合气体,则通过对闪电放电而产生的各种氨基酸、核苷酸盐基等的研究,逐渐一点一点地认识到,生命可能也是在等离子体中诞生的。

1.1 等离子体的概念

在实验室中,可以利用放电的方法制造等离子体状态。如盖斯勒放电管,用两个电极封在玻璃管内,用真空泵抽到 $13 \sim 133\text{Pa}$ ^①,在两极加上电压,并慢慢升到数百伏特,管内的电流急剧增大,放电管内发出橙红色的光,此时即把放电管

① $1 \text{ Torr (托)} = 133.3\text{Pa}$, 下同。

内的气体状态称为等离子体状态，即分离成离子和电子，具有导电性能。在这种等离子体中，通常含有带正电荷的离子和带负电荷的电子。从统计分布上看，它们具有无规则的速度，在不停地运动着，而总体上，由于电场的作用，电子和离子又都各自向电场的反方向移动。

1.1.1 等离子体的温度

气体分子或电子的无规则速度，在系统处于热平衡时遵从麦克斯韦分布，其平均运动能量和均方根速度有

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (1-1)$$

的关系，这里 m 为粒子的质量， k 为波尔兹曼常数， T 为温度。在一般的混合气体中，系统内存在的气体分子与其种类无关，都具有相同的平均能量，然而对于等离子体中的电子、离子、激发分子等所带有的平均能则有所不同。因此，关于等离子体的温度，必须用各自的粒子，电子温度 T_e ，离子温度 T_i ，气体温度 T_g 等来表示。

另外，气体分子因为具有内部构造，所以系统的能量 ε 可由公式

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{elec}} \quad (1-2)$$

给出。式中的 $\varepsilon_{\text{trans}}$ 、 ε_{rot} 、 ε_{vib} 和 $\varepsilon_{\text{elec}}$ 分别为各自的直线运动，回旋运动，振动及电子状态的固有能量。在 He、Ar 那样的单原子气体中，直线运动能量就是它们的全部动能。但是像 N_2 、 O_2 这样的双原子气体及 CH_4 、 NH_3 等多原子分子气体还存在有回旋、振动的动能。从总能量 ε 中减去直线运动能量所余的部分叫内能。当系统处于热平衡状态时，与任意内能状态有关的气体粒子的总分布遵从波尔兹曼分布

$$n_i = \frac{N g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)} \quad (1-3)$$

式中, n_i 为具有某种能级的粒子数; N 是粒子的总数, g_i 是统计的重量; k 是波尔兹曼常数; T 为绝对温度。因此对于分子来说, 必须考虑关于旋转、振动以及电子状态的能量。此处的能量可由与旋转能量有关的温度 T_r , 振动能量有关的温度 T_v , 以及电子状态有关的温度 T_e 来表示。

像这种等离子体的能量状态要用几种温度来表示, 总是存在差异, 这就说明等离子体中各种粒子或各种能量状态间没有达到热平衡状态。但有的粒子, 例如电子或离子, 其能量 T_e , T_i 具有相反的特性, 其能量分布遵从麦克斯韦分布。在电子自身或离子自身建立起热平衡态是经常的, 这是因为离子之间或电子之间相互碰撞比离子和电子之间的相互碰撞来得更为频繁的原因。

1.1.2 等离子体的密度

等离子体是由电子、离子、激发分子等粒子构成, 其中带电粒子是电子和离子。除氧气及卤素等电子亲和力大的气体的等离子体之外, 离子通常都是以正离子的形式存在。因此在等离子体中存在着各种粒子, 如果把它的离子密度用 n_{i1} 、 n_{i2} 、 n_{i3} ... 电子密度用 n_e 来表示, 那么, 它们所构成的等离子体状态, 即有如下关系:

$$n_e = n_{i1} + n_{i2} + n_{i3} + \dots = n \quad (1-4)$$

把这个叫做电中性条件, n 称为等离子体密度。这个条件应在下式所定义的德拜长度 λ_D 远大于系统的长度时才能成立, 这是电离气体用作处理等离子体的重要条件:

$$\lambda_D = \left(\frac{kT_e}{4\pi ne^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-5)$$

在辉光放电时, $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $kT_e = 1 \text{ eV}$, $\lambda_D = 7 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 左右, 与放电部分的长度相比, 这是很小的, 就其整体而言, 呈中性状态, 所以认为是等离子体。

1.1.3 等离子体的振动

一般处于平衡态的气体密度分布在宏观上是一样的, 而就微观的某一时刻而言并不一样, 密度分布产生起伏, 等离子体中的粒子的密度分布也产生起伏。粒子由于携带电荷也会发生振动, 此时如果某处的电子密度偶然变大, 这些电子由于库仑力的作用而被拉回, 从而保持等离子体的电中性状态。但由于惯性, 电子会越过平衡位置, 又再次受到其反方向的库仑力, 因此电子以某些特性频率在平衡位置上进行着往返的振动, 这就叫做等离子体的振动。其角振动数 ω_p 及频率 f_p 可用下式表示:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi ne^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-6)$$

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = \left(\frac{ne^2}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-7)$$

等离子体振动有等离子体电子振动和等离子体离子振动, 由于电子质量 m 很小, 则频率高, 在 $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 的等离子体中, $f_p = 898 \text{ MHz}$, 属微波频段。

密度分布的起伏扩展即为德拜的长度程度, 其与等离子体振动的角频率 ω_p 的乘积

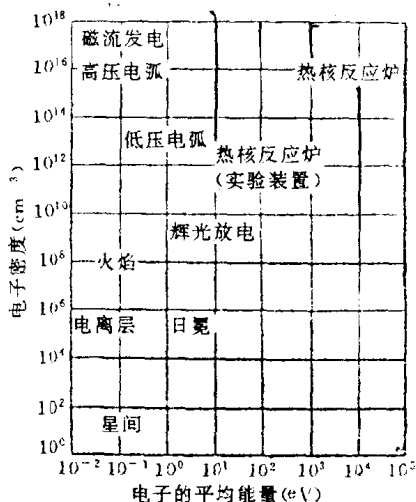
$$\omega_p \cdot \lambda_D = \left(\frac{kT_e}{me} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-8)$$

给出了电子的平均速度。

1.2 等离子体的状态

等离子体状态用电子的平均能量—— kT_e 和电密度 n_e 来表示。图 1-1 表示人为的和自然的等离子体状态^[5]。

薄膜制备的重要手段——辉光放电所产生的等离子体，平均电子能量在 $1 \sim 10\text{eV}$ ，电子密度在 10^{10}cm^{-3} 范围之内。还有用于等离子体喷镀，熔化金属等方面所使用的电弧放电，它与辉光放电相比，电子的平均能量低而产生的电子密度高。



1.2.1 低温等离子体

子体

图 1-1 各种等离子体的状态^[5]

直流辉光放电所获得的等离子体，也能用低压高频或微波放电的方法发生。等离子体的特征是电子温度和气体温度没有达到热平衡，这叫非平衡等离子体。图 1-2^[6]表示用高频放电所得到的氮气等离子体的温度。在压力为几托时，电子温度 T_e 在 12000K 以上，与此相比，同氮分子直线运动能量相当的气体温度 T_g 要低，仅为 1000K 左右。在氮分子内能达到激励状态时，其振动能量的相关温度 T_v 不是 3600K 而是 4000K ，旋转能量的相关温度 T_r 为 2800K 。这样氮分子之间的能量状态为认为是非平衡的。但这些温度也随着压力的提高而相互靠近。

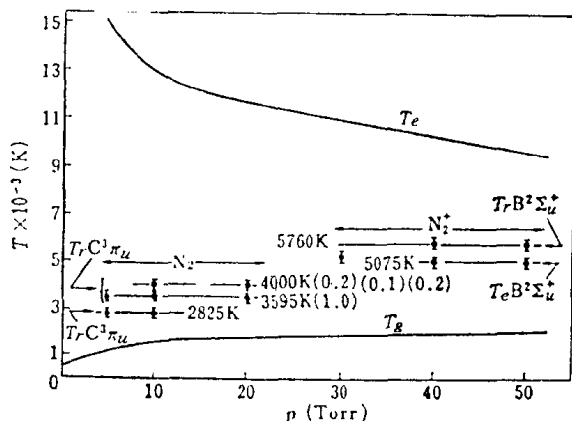


图 1-2 氮气等离子体的温度

T_e —电子温度； T_g —气体温度；

T_v —振动温度； T_r —旋转温度。

等离子体的温度，在一定的压力下，随着给与气体的能量而变化。氢等离子体得到的气体温度 T_g 如图 1-3^[7] 所示。 T_g 随着给定的单位空间的功率——功率密度 $\bar{W}$ 的变化而变化，也随着通过等离子体中的气体的流量的不同而变化。在某个一定的压力下，如果功率密度变化，流量越小， T_g

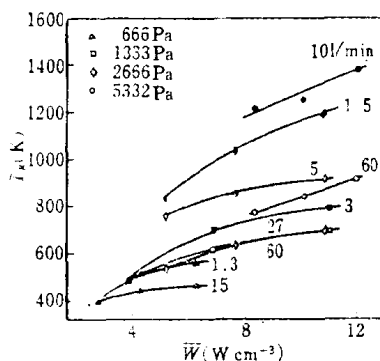


图 1-3 氢等离子体的温度^[7]

越高。若流量一定，功率密度越大， T_g 越高。通常，在一定的压力下，单位体积的气体，在单位时间里所给与的能量

越大, T_g 越高。

当压力在几千帕 (Pa) 以下时, 放电所产生的等离子体, 由于电子和气体粒子的碰撞几率小, 电子处在高温而气体粒子仍处于低温状态, 因此, 处于热的非平衡状态的等离子体也叫低温等离子体, 一般低温等离子体的各种温度为

$$T_e > T_{\text{elec}} > T_v \geq T_r > T_g \quad (1-9)$$

其中, 气体分子的旋转和直线运动的能量服从波尔兹曼分布定律, 而基于振动或电子态的能量有时在波尔兹曼分布以外也能找到。

1.2.2 热等离子体

辉光放电一开始, 在压力一定的情况下, 增加电流, 等离子体收缩, 电流密度增大, 开始移向弧光放电。在弧光放电时, 阴极温度极高, 有热电子放出, 从等离子体发光中可以辨认出阴极金属的光谱。即使在较低的压力下, 弧光放电也能发生, 而在较高的压力下易于稳定。

在弧光放电所发生的等离子体中, 由于电子和气体粒子的碰撞几率大, 这些粒子之间的能量变得一样了, 几乎处于热平衡状态, 即

$$T_e \approx T_g \quad (1-10)$$

而且, 气体分子的各能量状态间也达到热平衡状态。 T_e 、 T_g 及 T_i 随压力和电子密度的变化如图 1-4^[8,9] 及图 1-5^[8] 所示。当压力高于 100Torr 时, 也可以获得电子密度为 10^{16}

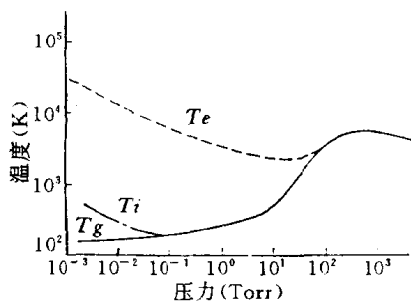


图 1-4 压力和温度的关系^[8,9]

T_e —电子温度; T_i —离子温度;
 T_g —气体温度。