

第1章 概述

1.1 材料处理

等离子体放电可以产生具有化学活性的物质，所以被广泛用于改变材料的表面特性。等离子体工艺对世界上几种最大规模的制造业起着极为重要的作用。例如，在电子工业中所使用的超大规模集成电路的生产中，等离子体表面处理工艺起着不可替代的作用。这样的表面处理工艺对航空航天、汽车制造、钢铁冶炼、生物医学和有害废弃物处理等其他领域也起着重要作用。利用等离子体工艺，可以制造出具有特殊结构和表面特性的材料，这种效果是用其他商业化技术手段无法实现的。例如，在硅基片上可以刻蚀出宽 $0.2 \mu\text{m}$ ，深 $4 \mu\text{m}$ 的沟槽（见图 1.1）。头发的直径一般是 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ ，这足以在头发的截面上刻出几百个这样的沟槽。利用等离子体工艺，还可以制造出一些具有独特性质的材料，如金刚石薄膜、在太阳能电池中使用的非晶硅等。除此之外，等离子体工艺还可以用来增加一些材料的表面硬度，从而使医用人工股关节和各种加工器具（刀具、钻头等）的使用寿命延长数倍。

下面我们更深入地了解一下集成电路的制造工艺，因为它是本书所讨论的等离子体的主要应用领域。在这种制造工艺中，氩或氧等离子体放电用来溅射沉积铝、钨或高温超导薄膜；氧等离子体放电用来在硅片上生长二氧化硅薄膜；在等离子体增强化学气相沉积（PECVD）工艺中， $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ 放电用来生长氮化硅薄膜， $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{O}_2$ 的混合气体放电用来生长二氧化硅薄膜； BF_3 放电用来在硅片中掺杂硼原子； $\text{CF}_4/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ 的混合气体放电用于清除硅薄膜（该过程是有选择性的，参见下面的描述）；氧气放电用来清除光刻胶或高分子薄膜。以上只列举了一部分在集成电路制造工艺中有等离子体参与的过程。事实上，在现代集成电路的生产工艺中，这些步骤（沉积或生长、掺杂或改性、刻蚀或清洗）被重复使用。在厘米尺度的制造工艺中，人们可以使用金属和各种元器件、螺钉、焊锡、打孔机和车床等工具来制造产品；利用等离子体处理技术可以在微米尺度达到同样的效果。在一个集成电路芯片的微加工过程中，有数十到数百道工序，其中有三分之一都基于等离子体工艺。

在一个大面积的基片（直径为 300 mm ）上要做出某种具有亚微米尺度图形的金属膜，其

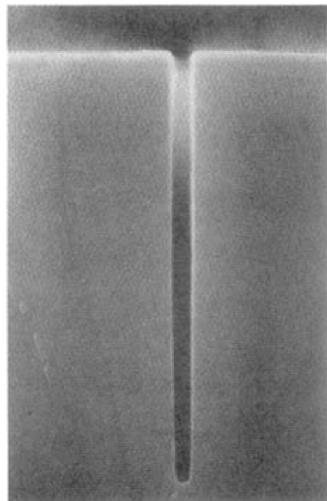


图 1.1 单晶硅片上刻蚀的宽 $0.2 \mu\text{m}$ ，深 $4 \mu\text{m}$ 的沟槽（此图表现了等离子体在材料处理方面的超常能力。这种沟槽用于制造集成电路中的电容并实现器件隔离）

典型的工艺步骤如图 1.2 所示。图 1.2(a)表示将金属薄膜沉积在基片上；图 1.2(b)表示将一层光刻胶覆盖在薄膜上；图 1.2(c)表示光线通过一个带有图案的金属掩膜，使未被掩膜覆盖的光刻胶曝光；图 1.2(d)表示通过冲洗显影将曝光后的光刻胶冲洗掉，未曝光部分在基片表面形成具有所需形状的光刻胶掩膜；图 1.2(e)表示将掩膜图案通过刻蚀转移到薄膜上，被光刻胶掩膜覆盖的薄膜部分受到了保护而未被刻蚀；图 1.2(f)表示清除剩下的光刻胶掩膜。在以上一系列步骤中，等离子体处理技术用在薄膜沉积(步骤 a)、刻蚀(步骤 e)，以及光刻胶的冲洗显影(步骤 d)和清除(步骤 f)中。

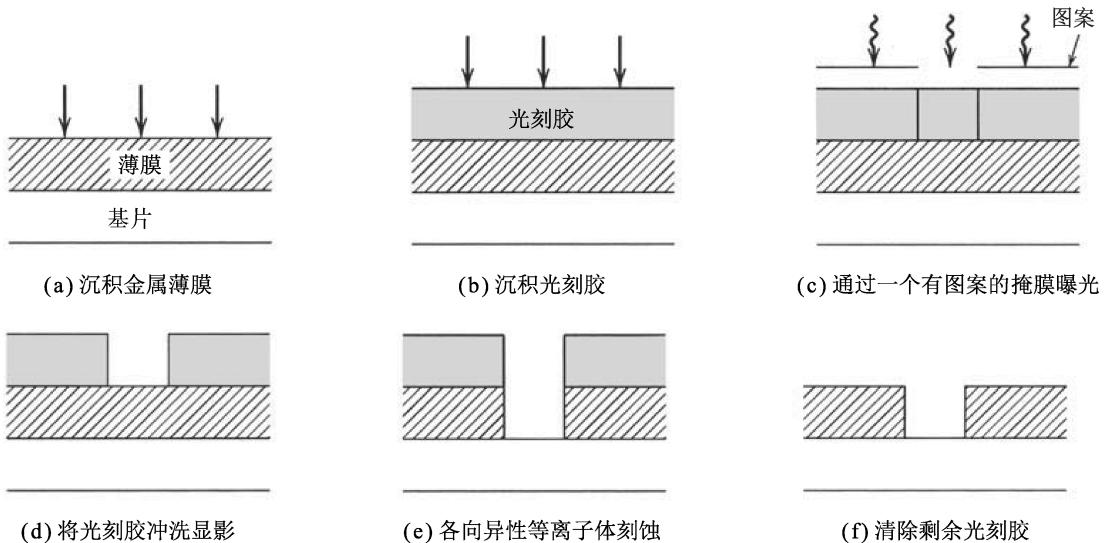


图 1.2 集成电路制造工艺中的薄膜沉积和图案转移

在刻蚀过程(e)中，得到了与光刻胶掩膜间隙等宽度并垂直于侧壁的沟槽。这意味着掩膜上的图案准确地转移到了金属薄膜上，并且刻蚀只在垂直方向进行，在水平方向的刻蚀速率为零，这种称为各向异性的刻蚀工艺很容易通过等离子体处理技术来实现。另一方面，在刻蚀过程(d)中，如果将基片上覆盖有掩膜的薄膜放到有刻蚀作用的液体(或气体)中，会得到如图 1.3(a)所示的各向同性的刻蚀效果，即出现掩膜底部的横向刻蚀，而不会得到如图 1.2(e)所示的效果，因为此时垂直和水平方向具有相同的刻蚀速率。以前一定程度的横向刻蚀是可接受的，因为那时沟槽之间的距离为数十微米，远远超出薄膜的厚度。而在今天的亚微米时代，工艺中不允许出现这种横向刻蚀。因此，若要不断地缩小器件尺寸和提高芯片集成度，就必须采用各向异性的刻蚀工艺。不过，有时并不需要严格的纵向刻蚀，而是希望能控制刻蚀后形成的侧壁角度，这时等离子体处理技术是唯一可以实现这种控制的手段。各向异性刻蚀是集成电路制造工艺中的一项关键技术，并已成为等离子体材料工艺向前发展的主要推动力。由图 1.2(d)和图 1.2(e)所示的过程可以发现，只有薄膜被刻蚀掉，而光刻胶掩膜及其下面的基片都未受刻蚀过程的影响。这表明刻蚀过程是有选择性的，而这种选择性正是集成电路制造工艺中的另一项关键技术指标。虽然湿法刻蚀能够获得很高的选择性，但不太容易设计出具有高选择性的等离子体刻蚀工艺。在等离子体刻蚀过程中，往往很难同时满足选择性和各向异性的要求。实际的刻蚀结果会如图 1.3(b)所示，而不是如图 1.2(e)所示的理想化结果。当薄膜和基片之间的选择性是一个关键性问题时，一种简单的解决方法就是

在薄膜被刻蚀透之后，将等离子体关掉，这就需要一个有效的终点检测系统。即便如此，由于整个晶圆上的薄膜厚度和刻蚀速率不均匀，也会导致各个位置的“终点”出现的时间不一样。所以，为满足整个晶圆上的均匀性要求，需要刻蚀过程具有一定的选择性。第15章将进一步阐述这些问题。

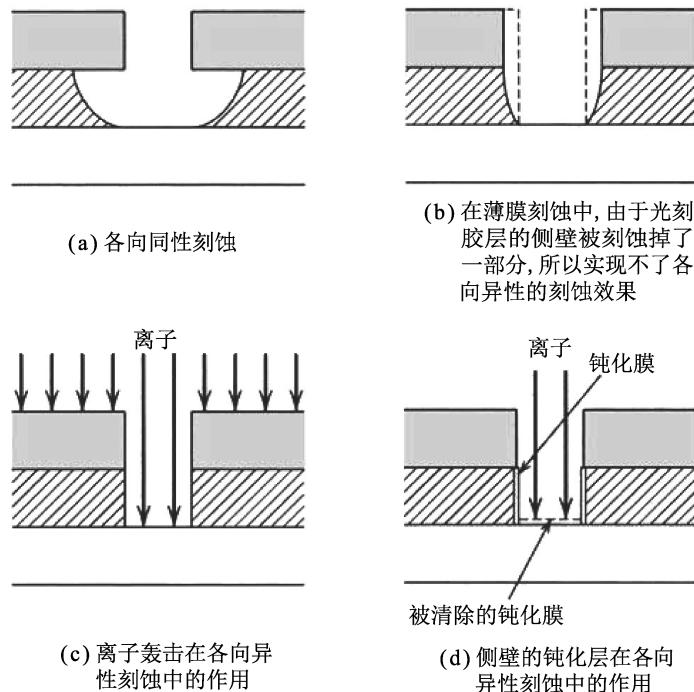
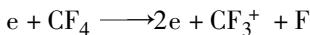
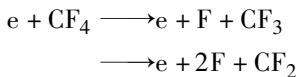


图 1.3 集成电路工艺中的等离子体刻蚀

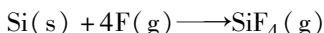
下面是一种用等离子体放电方法刻蚀硅的简单工艺。先用一种惰性分子气体如四氟化碳来产生等离子体放电。在放电中，电子-中性粒子碰撞发生分解电离反应：



由下列电子-中性粒子碰撞产生的分解反应，可以得到化学活性粒子：



刻蚀粒子为氟原子，它和基片反应形成了可挥发的刻蚀反应产物 SiF_4 ：



其中，s 和 g 分别代表固相和气相。最后，真空泵抽掉刻蚀反应产物。在整个刻蚀过程中，有两点值得注意：(1) SiF_4 不与硅反应；(2) 刻蚀反应产物 SiF_4 具有挥发性，因此可以用真空泵抽掉。以上的硅刻蚀过程是各向同性的。为了实现各向异性刻蚀，需要用高能^①离子 (CF_3^+) 轰击基片。如图 1.3(c) 和图 1.3(d) 所示，从放电区出来的高能离子没有打在沟槽的

^① 本书中，“高能粒子”或“高能电子”代表能量为十几电子伏特以上的粒子或电子。另外，作者经常使用“thermal”或“thermal energy”等词表示较低并已经“热化了”的能量(其能量为室温对应的能量到几电子伏特)，本书一律将其译为“能量较低的”。——译者注

侧壁上，而是直接轰击沟槽的底部。实现各向异性刻蚀的途径有两种：(1) 通过离子轰击基片，提高表面的刻蚀速率；(2) 通过离子轰击基片，打掉在表面形成的钝化膜，如图 1.3(c) 所示，从而使暴露的表面可以继续和刻蚀粒子反应，如图 1.3(d) 所示。

类似地，在等离子体放电中，由分解过程产生的氯原子和溴原子也是非常适于刻蚀硅的活性粒子。氟原子和二氟化碳分子可以用来刻蚀二氧化硅，氧原子还可以用来刻蚀光刻胶，而氯原子则可以用来刻蚀铝。以上所有过程中的生成物都具有挥发性。但是，氟原子不能用来刻蚀铝，而且也没有一种粒子可以用来刻蚀铜，因为在晶圆可承受的温度范围内，与铜反应产生的刻蚀产物都不具有挥发性。

通过以上介绍可以看出相关物理和化学知识的重要性。本书将要介绍以下内容：

1. 等离子体物理(见第 2 章、第 4 章至第 6 章及第 18 章)。这几章介绍在给定的放电结构和状态下，如何计算出电子和离子的密度、温度、离子轰击能量和离子通量；
2. 气相化学(见第 7 章)；
3. 表面物理和化学(见第 9 章)。第 7 章和第 9 章介绍如何计算刻蚀粒子的密度和能量，以及离子轰击对刻蚀速率的影响；
4. 原子和分子碰撞理论(见第 3 章和第 8 章)。这两章提供计算上述物理量所必需的有关理论和数据。此外，第 7 章还论述平衡态热力学在等离子体工艺中的应用。在有化学反应活性的放电中，等离子体的诊断和控制本身是一个庞大的学科。本书一些章节介绍了几种简单的等离子体诊断技术。

第 15 章将以集成电路制造工艺中的各向同性和各向异性刻蚀为例，说明研究等离子体放电过程基本理论的重要性。这些理论还可以用来分析薄膜沉积和表面改性过程。例如，本书介绍的低气压放电的一个主要特征是：等离子体本身以及等离子体和晶圆之间都没有处于热平衡状态。这就使得在保证足够的沉积或刻蚀速率的条件下，等离子体中的晶圆温度比(靠加热方法的)其他常规设备中的晶圆温度低得多。也就是说，在晶圆温度相同的条件下，等离子体处理材料的速率要比只靠加热来处理材料的速率高得多。例如，用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)可以很容易地在铝膜上沉积一层 Si_3N_4 薄膜，而如果用常规化学气相沉积法，在保证铝膜不被熔化的温度条件下，却很难得到令人满意的薄膜沉积速率。第 16 章将会对这方面内容进行更详细的阐述。

第 17 章将介绍尘埃等离子体。在等离子体放电过程中，可能会产生一定数量的悬浮颗粒或“尘埃”，这些颗粒会在刻蚀和沉积薄膜的工艺过程中对晶圆造成污染。但是，如果能控制尘埃的形成和大小，就可以利用这种技术生产出具有不同尺寸的粉末。在沉积薄膜时，渗入在放电过程中形成的纳米颗粒还可以改变薄膜的性质。

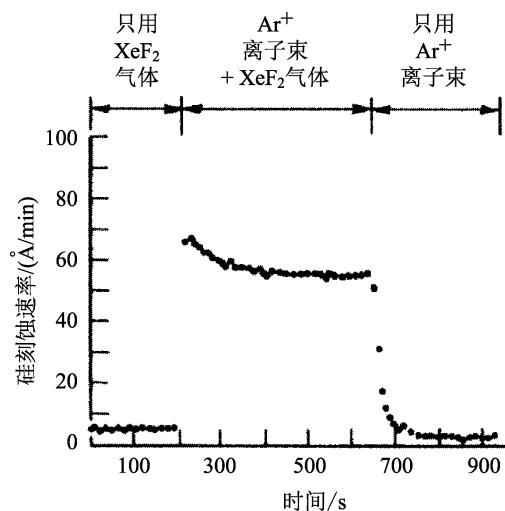


图 1.4 刻蚀工艺的离子增强效果的实验证明(Coburn 和 Winters, 1979)

很多年前人们就了解了等离子体的非平衡特性。图 1.4 中的实验数据就清楚地表明了硅的刻蚀速率在不同时间段的变化趋势。图 1.4 最左边的时间段表示在达到化学反应平衡的条件下, 只用刻蚀气体 XeF_2 刻蚀硅时的速率; 在下一时间段中, 刻蚀速率增长了约 10 倍, 这是因为增加了氩离子对基片的轰击过程(我们用氩离子对基片的轰击来模拟等离子体辅助刻蚀过程); 在最后一个时间段中, 因为只存在由离子轰击基片产生的物理溅射, 所以刻蚀速率非常低。

近年来, 等离子体应用领域的另一个新发展是等离子体浸入式离子注入(PIII)技术。PIII 技术的出现, 为离子注入技术开辟了一片新天地。该技术所能达到的离子注入速率是常规离子注入机的数十倍甚至数百倍。在 PIII 技术中, 将基片直接放在等离子体中, 并在基片上加上一系列脉冲负偏压。该负偏压加速等离子体中的正离子, 并将其注入基片中。人们甚至可以利用较低能量的离子来达到极高的离子注入速率。而且, 还可以对各种大面积的工件(如平板显示器等)和形状不规则的工件(如刀具、模具等)实行离子注入, 如图 1.5 所示。关于 PIII 技术将在第 16 章详细阐述。

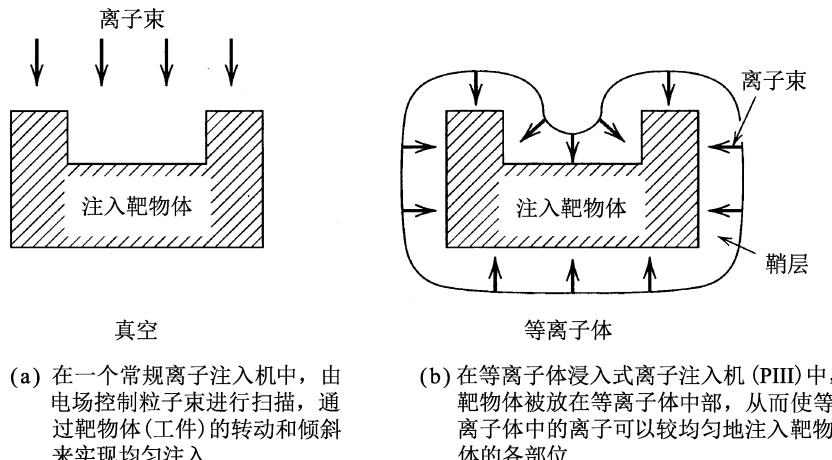


图 1.5 对于不规则形状物体的离子注入

1.2 等离子体和鞘层

1.2.1 等离子体

许多做随机运动的自由带电粒子集合在一起形成等离子体。在宏观尺度上, 大量正负带电粒子的平均效应使等离子体呈电中性, 如图 1.6(a)所示。本书主要介绍弱电离等离子体, 这种等离子体具有如下特征:

1. 它们由外加电场驱动;
2. 其中重要的物理过程是带电粒子和中性气体分子之间的碰撞;
3. 存在某些边界, 在这些边界处, 粒子的表面损失很重要;
4. 稳态放电过程是通过不断电离中性粒子来维持的;
5. 电子和离子之间不存在热平衡, 即两种粒子的温度不相等。

图 1.6(b)给出了一个简单的放电装置原理图。该装置中有一个电压源, 在两个极板之

间的电压驱动下,低气压气体产生放电现象,电流会从一个极板流向另一个极板。此时气体被“击穿”而产生等离子体,其中带电粒子的数密度远远小于气体分子的数密度,故称为弱电离等离子体。本节将介绍关于等离子体的一些定性的知识,下一节将阐述放电物理。

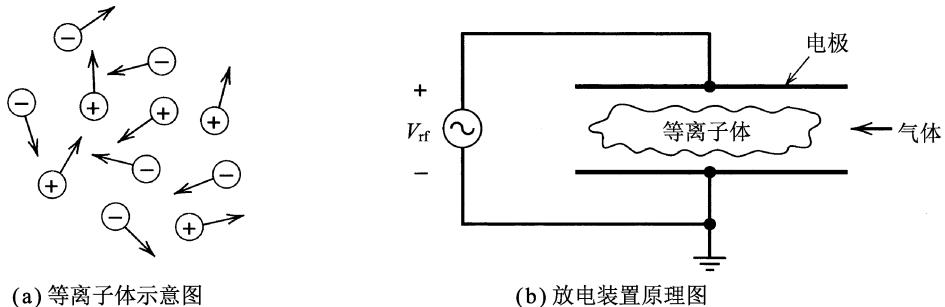


图 1.6 等离子体的示意图及放电装置原理图

等离子体经常被称为物质的第四态。众所周知,在气压恒定的条件下,处于热平衡的某种固体随着温度升高通常会变成液体。如果温度继续升高,液体就会变成气体。当气体温度足够高时,气体中的分子就会分解为原子气。除了偶尔发生碰撞之外,这些原子会在空间中随机地向各个方向自由运动。假如进一步升高温度,原子就会分解为带电的自由粒子(电子和正离子),此时物质进入等离子体状态。(通常)带电粒子数密度 $n_e \approx n_i \approx n (\text{m}^{-3})$ 是描述等离子体状态的一个重要参数。在热平衡条件下,等离子体中的各种粒子的温度相等,即 $T_e = T_i = T$ 。在热平衡条件下,像铯这种较容易电离的元素,在 4000 K 时就会变成等离子体。而对于像氦这种难以电离的元素,形成等离子体时的温度会高达 20 000 K。等离子体的电离率为

$$x_{iz} = \frac{n_i}{n_g + n_i}$$

其中, n_g 是中性气体密度。对于完全电离等离子体, x_{iz} 接近 1; 对于弱电离等离子体, $x_{iz} \ll 1$ 。

宇宙中的大部分可见物质都处于等离子体状态,因为恒星和大多数星际物质都是等离子体。虽然恒星是处于热平衡态的等离子体,但实验室里低气压放电产生的重粒子和轻粒子之间却几乎从不处于热平衡态,并且它们与周围环境之间也无法达到热平衡。产生这种现象的原因是,在弱电离等离子体中,放电是由外加电场驱动的,电场能量更多地传递给了电子,而较重的离子只在与中性气体分子碰撞时才能有效地交换能量,故在这种等离子体中 $T_e \gg T_i$ 。

图 1.7 所示为各种等离子体的放电参数,其中横轴是电子温度的对数,纵轴是等离子体密度的对数。从该图可以看出,实验室和空间等离子体的密度和温度分布都非常广。

图 1.7 示出了两种重要的放电类型。低气压放电的特征为:电子温度 $T_e \approx 1 \sim 10 \text{ eV}$, $T_i \ll T_e$, 等离子体密度 n 的范围在 $10^8 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。在这种放电中,等离子体就好比是一个微型化工厂,原料气体被分解,产生正离子、具有化学活性的刻蚀粒子、用于薄膜沉积的前驱物粒子等。然后,这些粒子和基片表面接触并发生物理或化学反应。当基片表面有能量注入时(如用离子轰击表面),表面的化学反应速率会增加,但基片温度不会明显升高。这类放电的气压很低: $p \approx 1 \text{ mTorr} \sim 1 \text{ Torr}$, 这类放电的性质及其应用是本书的主要内容。第 10 章将给出这类放电的定量分析。

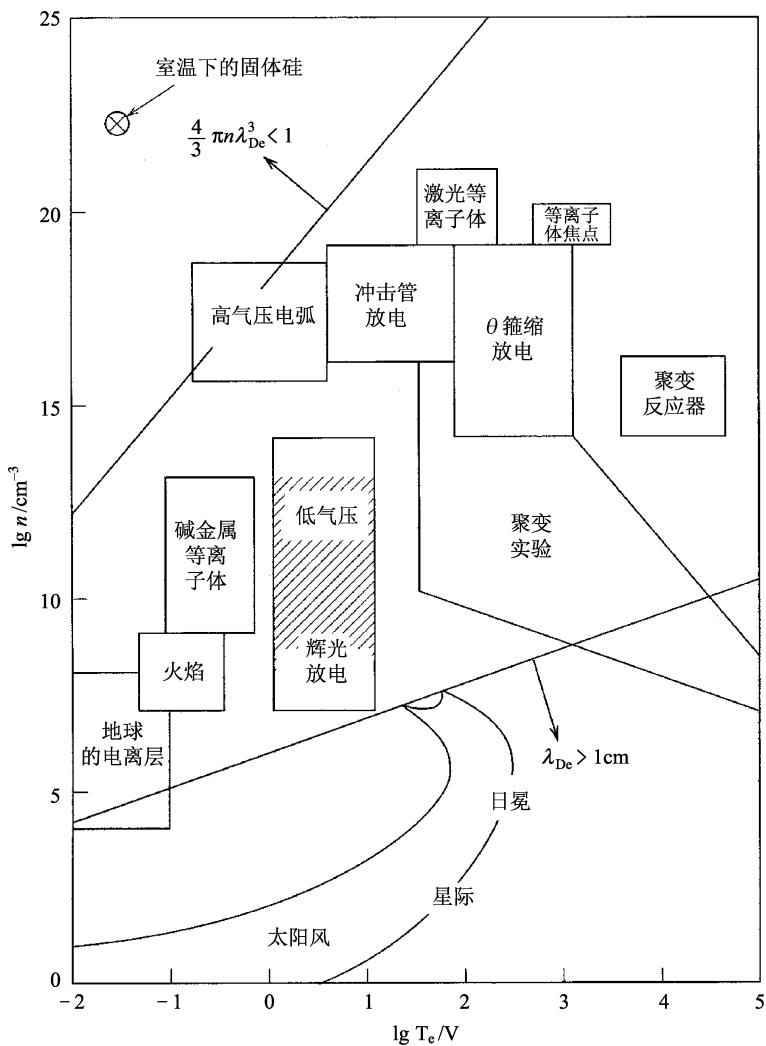
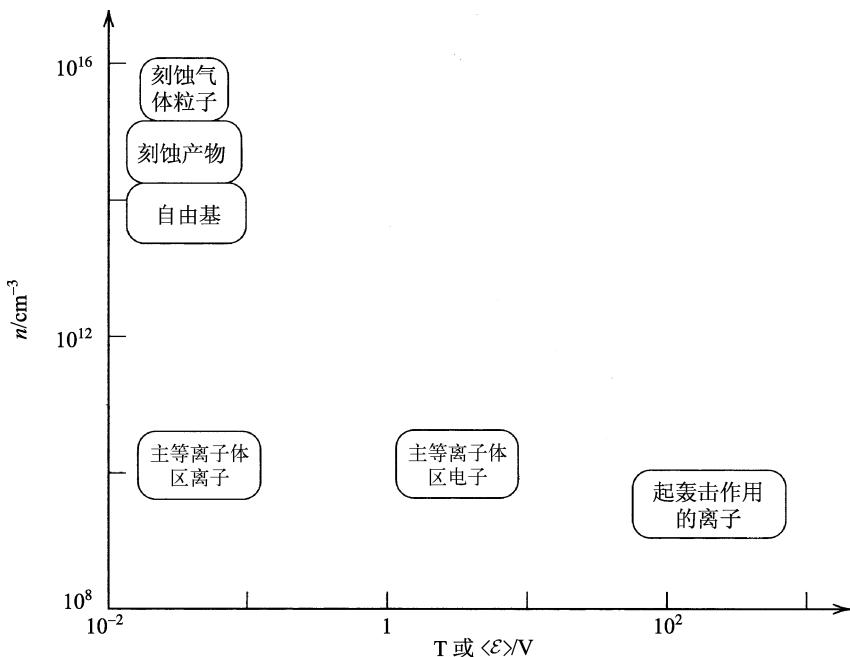


图 1.7 空间和实验室中的等离子体的参数分布图。纵轴是密度 n 的对数, 横轴是电子温度 T_e 的对数 (Book, 1987)。德拜长度 λ_{De} 的定义将在 2.4 节给出

材料处理技术中也使用高气压电弧放电。这类放电的电子温度 $T_e \approx 0.1 \sim 2 \text{ V}$, 电子密度 $n \approx 10^{14} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 并且轻粒子和重粒子之间更加接近热平衡, $T_i \leq T_e$ 。这类放电主要用来加热基片, 从而提高表面反应速率, 或使表面熔化、烧结, 或使材料气化, 或对难熔材料进行焊结、切割等。这类气体放电的工作气压往往接近大气压 (760 Torr), 本书将不讨论这类放电。

图 1.8 给出了在一个典型的低气压放电装置中, 各种粒子的密度和温度(或它们的平均能量)的取值范围。这种放电是由射频电源通过容性耦合驱动的, 可以产生用于刻蚀硅的 CF_4 等离子体(见 1.1 节)。从中可以看到原料气体分子、起刻蚀作用的原子、刻蚀反应产生的气体分子、等离子体中的各种离子的温度都大致相等, 而该温度一般不超过室温(相当于 0.026 V)的数倍。起刻蚀作用的氟原子的密度和反应生成的 SiF_4 的密度都只比 CF_4 的密度稍小一些, 而离子密度却比 CF_4 的密度小得多(即电离率非常低), $n_i \sim 10^{-5} n_g$ 。电子温度 T_e

比离子温度 T_i 高出 2 个数量级。不过，离子轰击基片的能量可达 100 ~ 1000 V，远远超过电子轰击的能量。低能离子经过等离子体和晶圆之间的一个薄鞘层区域时会被加速，这是所有等离子体工艺的核心问题。我们在下面会定性地描述它，并在后面的章节中给出定量的描述。



虽然 n_i 和 n_e 比 n_g 低 5 个数量级，但是带电粒子在维持放电和工艺过程中扮演着极其重要的角色。由于电子温度 T_e 远高于离子温度 T_i ，所以电子撞击是使原料气体分子分解的主要方式。分解产物为在基片表面反应所需的自由基、刻蚀离子、沉积前驱物粒子。电子撞击气体分子还能产生用于轰击基片的正离子。前文已讨论过，离子轰击会提高表面化学反应速率，清除表面钝化膜，能在表面产生物理溅射或将离子注入基片中。

T_e 一般会比原料气体分子的分解阈能 \mathcal{E}_{diss} 或电离阈能 \mathcal{E}_{iz} 低。尽管如此，由于电子能量存在一定的分布，分解和电离过程仍会发生。用 $g_e(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$ 来表示单位体积内电子能量在 \mathcal{E} 到 $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ 之间的电子数，则电子能量分布函数 $g_e(\mathcal{E})$ 的形状如图 1.9 所示，其中能量 \mathcal{E} 低于 \mathcal{E}_{diss} 或 \mathcal{E}_{iz} 的电子不能使气体分子分解或电离。可以看到分解和电离是由这个分布中处于尾部的高能电子引起的。虽然图中所示的分布函数是一个温度为 T_e 的麦克斯韦分布，但实际上可能并非如此，其尾部的分布函数值可能会因电子被加热而升高，或因电子和中性粒子碰撞而降低。我们有时会观测到双温度分布，即尾部的高能电子温度 T_h 比(占大多数的)低能电子温度 T_e 高。当分布函数偏离麦克斯韦分布时，需要用动理论来分析等离子体，这将在第 18 章予以阐述。

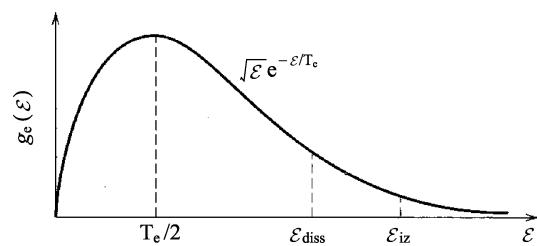


图 1.9 一个弱电离等离子体中的电子能量分布函数

1.2.2 鞘层

等离子体虽然是准电中性的($n_i \approx n_e$)，但它们与器壁之间会有一个薄的正电荷区，这个区域称为鞘层。为了了解鞘层的形成，我们首先注意到，由于 $m/M \ll 1$ ，并且 $T_e \geq T_i$ ，电子的热运动速率(eT_e/m) $^{1/2}$ 至少是离子的热运动速率(eT_i/M) $^{1/2}$ 的100倍(这里 T_e 和 T_i 的单位是伏特)。考虑一个宽度为 l ，初始密度为 $n_e = n_i$ 的等离子体，它被两个接地的($\Phi = 0$)极板包围，这两个极板都具有吸收带电粒子的功能，如图1.10(a)所示。由于静电荷密度 $\rho = e(n_i - n_e)$ 为零，在各处的电势 Φ 和电场 E_x 都为零。所以，具有较高速度的电子不会受到约束，而是会迅速冲向极板并消失掉。于是经过很短的一段时间后，器壁附近的电子损失掉，形成如图1.10(b)所示的情况：在器壁附近会形成一个很薄($s \ll l$)的正离子鞘层，在这个鞘层中， $n_i \gg n_e$ ，所以有净电荷密度 ρ 存在。该电荷密度产生了一个在等离子体内部为正，而在鞘层两侧迅速下降为零的电势分布 $\Phi(x)$ 。因为在鞘层里的电场方向指向器壁，这个电势分布是一个约束电子的势阱，但对离子而言，它像一个“山峰”。加在电子上的力 $-eE_x$ 指向等离子体内部，会把向器壁运动的电子拉回等离子体中。它对离子的作用恰好相反：进入鞘层的离子会被加速打向器壁。假设等离子体相对于器壁的电势为 V_p ，为了能束缚住大多数电子， V_p 应是 T_e 的数倍，离子轰击器壁的能量 \mathcal{E}_i 也应是 T_e 的数倍。第2章定量地介绍了净电荷不为零时产生的效应，第6章将定量地介绍鞘层。

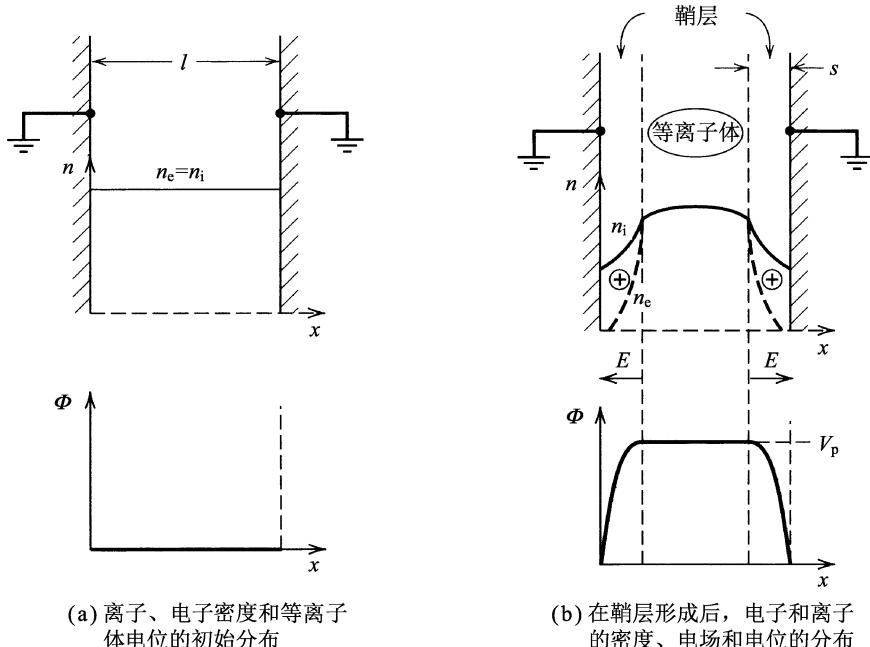


图 1.10 等离子体鞘层的形成

图1.11所示为质点网格法(Particle-In-Cell, PIC)等离子体模拟计算中得到的鞘层形成过程，本书中会经常运用PIC模拟计算的结果来说明各种放电现象。在这个模拟计算中，假设左侧器壁是接地的，右侧器壁的电位是悬浮的(零电流)，正离子的密度均匀且不随时间变化。用 N 个具有荷质比为 $-e/m$ 的薄平板模拟电子，每个薄平板只能沿 x 方向运动。它的运动不仅受

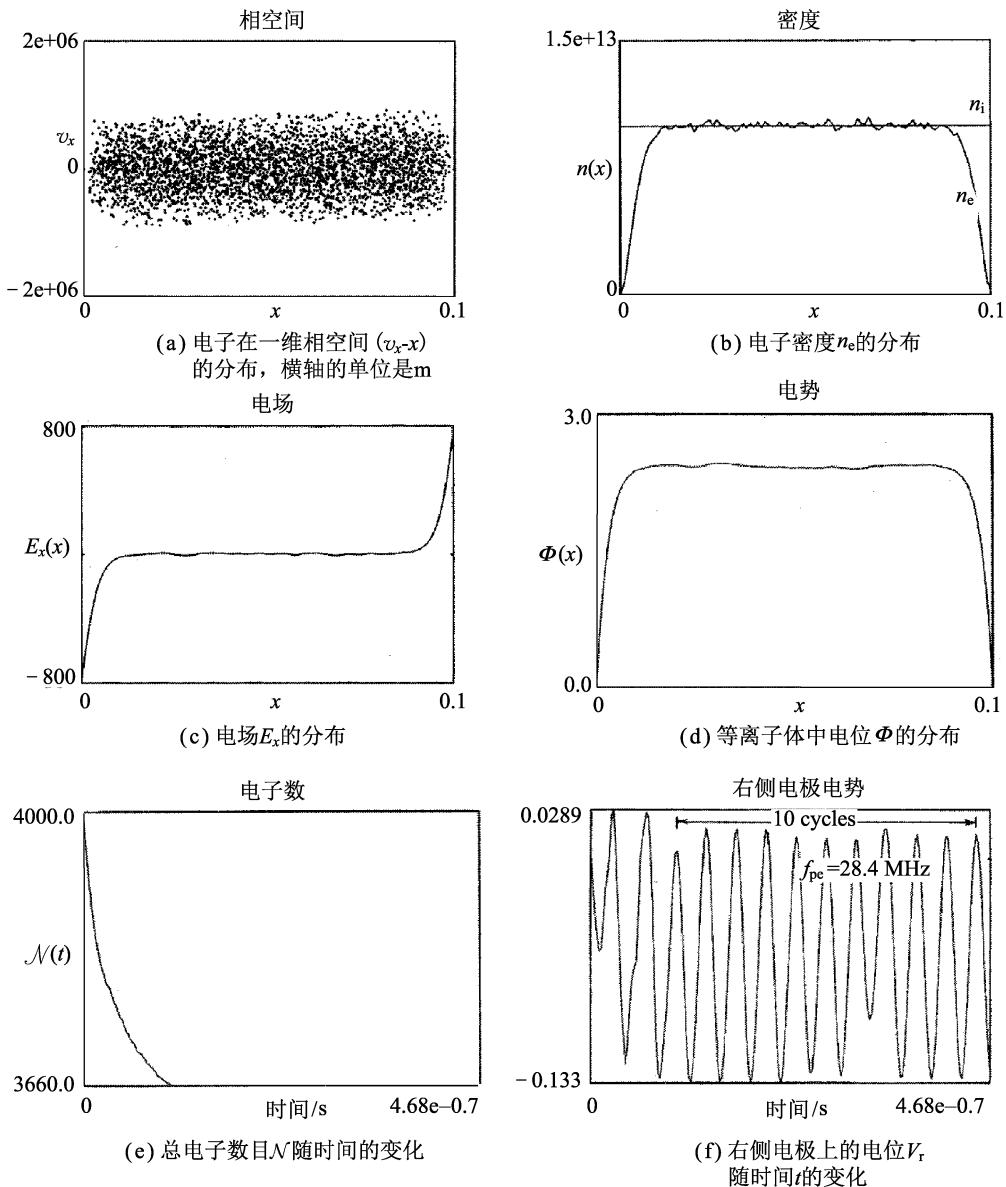


图 1.11 用 PIC 方法模拟正离子鞘层的形成

到其他薄平板产生的随时间变化的电场的影响, 还受到空间中具有恒定密度的正电荷的影响和在器壁上积累的电荷的影响。在进行模拟时, 假设电子和其他电子、离子或中性粒子不发生碰撞。模拟中使用的($t=0$ 时刻)初始参数为: $N=4000$, $T_e=1 \text{ V}$ 和 $n_i=n_e=10^{13} \text{ m}^{-3}$ 。在图 1.11(a) 至图 1.11(d) 中, 分别画出了在 $t=0.77 \mu\text{s}$ 时(此时鞘层已经形成)电子在相空间中的分布、电子密度分布、电场分布和电势分布。在图 1.11(e) 中, 画出了 N 随时间的变化: 在鞘层的形成过程中, 有 40 个薄平板损失掉了。在图 1.11(a) 至图 1.11(d) 中可以看到, 鞘层(其中没有电子)的厚度约为 $s \approx 6 \text{ mm}$ 。除了 N 的数目较小所造成的电场的涨落以外, 在等离子体内部的电场几乎都为零, 鞘层中的电场很强, 并且其方向指向器壁(在左器壁处 E_x 为

负值，在右器壁处 E_x 为正值，这样电子会被电场反弹回到等离子体内部）。等离子体中心的电势为 $V_p \approx 2.5$ V， V_p 在左器壁降为零（这是因为该器壁接地），在右器壁的电势也很低，但从图 1.11(f) 中可以看到，该电位随时间振荡。从第 4 章将了解到，这种现象就是所谓的等离子体振荡。假如让这些薄平板的初始位置和初始速度相对于中心面完全对称，或者采用更多的薄平板，就可以消除这些振荡。

假设离子也用可移动的薄平板来模拟，那么在更长的时间尺度将看到离子在鞘层内加速，于是器壁附近的离子密度变低，如图 1.10(b) 所示。这些内容将在第 6 章继续阐述。

将放电区域划分为主等离子体区和鞘层区的方法非常重要，这种划分方法适用于所有放电系统。主等离子体区满足准电中性条件，而且瞬时和时间平均的电场都很弱。主等离子体区的动态变化过程取决于离子在边界的损失机制。在高气压时，离子损失是扩散型的；而在低气压时，离子损失是“自由落体”型的。鞘层中存在由空间正电荷产生的强电场。描述离子空间电荷鞘层的动力学特性的理论和模型包括：低压鞘层模型和各种高压鞘层模型，如无碰撞和有碰撞的蔡尔德(Child)定律模型及各种改进模型。通过模型求得的主等离子体和鞘层的动力学参数必须在它们的边界处平滑连接。如第 6 章所述，为实现这种目的，通常要求在等离子体-鞘层边界的离子平均速度等于离子声速，即玻姆(Bohm)速度

$$u_B = (eT_e/M)^{1/2}$$

其中， e 和 M 分别是离子电荷和离子质量，电子温度 T_e 的单位是伏特。

1.3 放电

1.3.1 射频二极放电系统

容性耦合射频放电系统也称为“射频二极放电系统”，经常用于半导体工艺。图 1.12(a) 所示为一个理想化的平板电极容性耦合放电系统，包括一个真空腔体，内有两个接到射频电源的平板电极，板间距为 l 。基片放在其中一个极板上，原料气体从放电区域中流过，而废气则由真空泵抽走。图 1.12(b) 则示出了一个同轴放电系统，这种放电系统也称为“六极放电系统”，应用十分广泛。表 1.1 列出了一些典型的放电参数，典型的射频驱动电压 V_{rf} 为 100 ~ 1000 V，极板间距 l 为 2 ~ 10 cm。有一种在低气压状态下工作的反应器，基片被放在其中接有射频高压的电极上，这样可以刻蚀/清除基片上的材料，人们常常将这种反应器误称为“反应离子刻蚀机”。事实上，对基片起刻蚀作用的是由高能离子轰击基片而增强的化学过程，而不只依靠具有反应活性的离子。

表 1.1 射频二极放电系统和高密度等离子体的参数范围

参 数	射频二极放电系统	高 密 度 源
气压 p/mTorr	10 ~ 1000	0.5 ~ 50
功率 P/W	50 ~ 2000	100 ~ 5000
频率 f/MHz	0.05 ~ 13.56	0 ~ 2450
体积 V/L	1 ~ 10	2 ~ 50
截面积 A/cm^2	300 ~ 2000	300 ~ 500
磁感应强度 B/kG	0	0 ~ 1

续表

参 数	射频二极放电系统	高密度源
等离子体密度 n/cm^{-3}	$10^9 \sim 10^{11}$	$10^{10} \sim 10^{12}$
电子温度 T_e/V	1 ~ 5	2 ~ 7
离子加速能量 E_i/V	200 ~ 1000	20 ~ 500
电离率 x_{iz}	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	$10^{-4} \sim 10^{-1}$

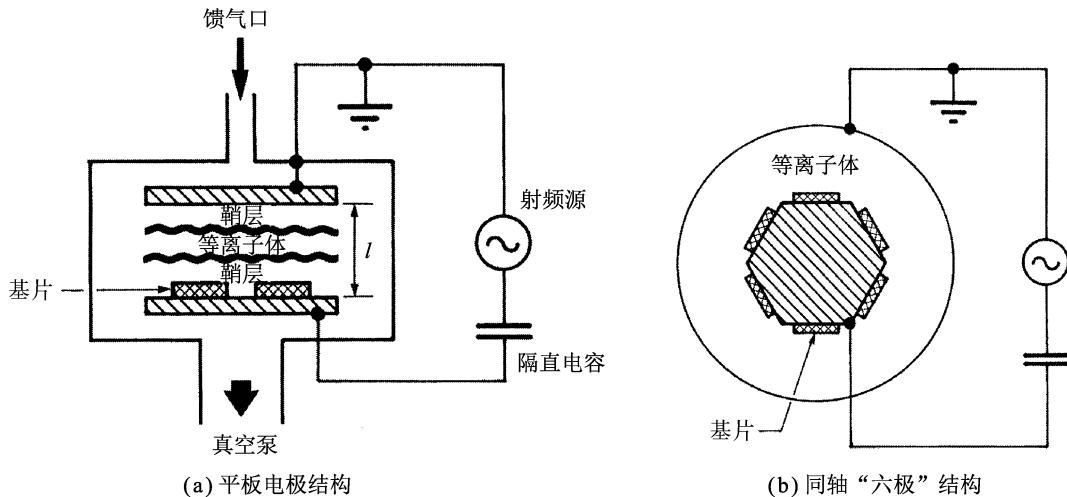
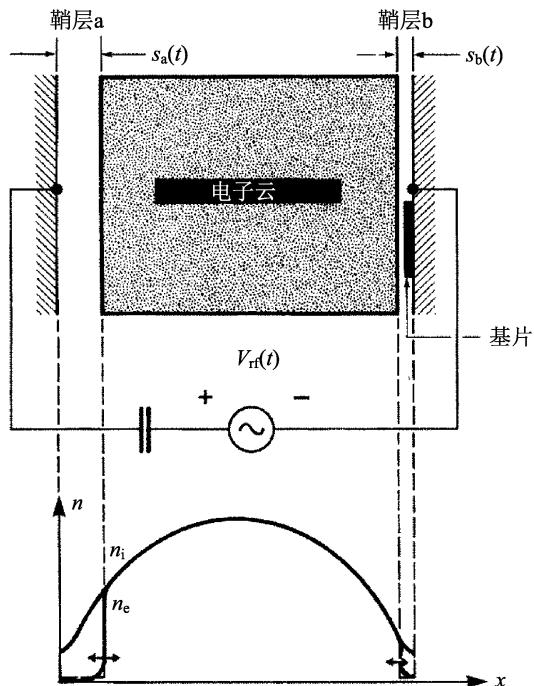


图 1.12 容性耦合射频放电装置

为了实现各向异性的刻蚀，工作气压常常选在 $10 \sim 100 \text{ mTorr}$ 之间，而射频功率密度通常在 $0.1 \sim 1 \text{ W/cm}^2$ 之间，射频频率为 13.56 MHz ，而且反应器可以同时处理多个晶圆。在这种系统中，等离子体密度通常都很低，在 $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 之间，电子温度在 3 V 左右。在鞘层电压的作用下，离子可获得 200 V 以上的高能量。放电中的电离率很低，人们很少测量反应粒子和原料气体之间的浓度比(分解率)。但是，根据气体组分和放电条件的不同，分解率可低于 0.1% ，也可高达接近 100% 。在应用于沉积薄膜或各向同性刻蚀的等离子体中，放电气压往往较高。此时离子轰击基片的能量较低，而且放电中使用的驱动电源频率也会低于常见的 13.56 MHz 。

目前，人们对容性耦合放电系统的工作原理已有相当的了解。在一个对称的平板放电系统中(见图 1.13)，因为受到射频电源产

图 1.13 射频二极放电系统的物理模型
(Lieberman 和 Gottscho, 1994)

生的“瞬时”电场的影响，易动的电子会在由正离子组成的空间电荷云内做周期性运动。质量很高的离子只受时间平均电场的影响。电子云的周期运动在每个电极附近产生鞘层。在这个鞘层里，一个周期内的平均正电荷数目会多于负电荷数目，从而导致鞘层区内出现净正电荷。该净电荷在鞘层中产生一个由等离子体指向电极方向的强大电场。从主等离子体区流入鞘层中的离子会被这个鞘层内的电场加速，从而获得较高能量，并轰击基片，引发由载能离子增强的各种过程。对于图 1.13 所示的对称电极放电系统而言，离子能量 \mathcal{E}_i 可高达 $V_{rf}/2$ ，在图 1.12 所示的非对称电极系统中，离子能量可高达 V_{rf} 。第 11 章将给出容性耦合放电的定量分析。

注意，在一个射频周期中，正离子会不停地轰击电极。相比而言，做振荡运动的电子只有在很接近电极时才会损失掉。此时鞘层内的瞬时电势几乎降为零，使得足够多的电子跑向电极，去中和电极上积累的正电荷。除此之外，等离子体的瞬时电势都会高于器壁表面和任何尺寸较大的电极上的电势，否则电子会很快地损失掉。在所有表面附近都存在正空间电荷的鞘层，以确保电子能够约束在等离子体中。

在射频二极放电系统中，无法分别控制离子通量 $\Gamma_i = n u_B$ 和离子能量 \mathcal{E}_i ，这是它的一个主要缺陷。在真空电子二极管和半导体 PN 结中也遇到过类似的现象，在那里同样无法分别控制它们的电压和电流。即使让原料气体分解率和离子通量满足工艺的最低要求，接射频高压的电极附近的鞘层两端往往也会有很高的电压降。因此，放在这个电极上的晶圆可能会受到损伤，而且在刻蚀工艺中无法控制线宽。另外，在很多应用中，高能、低通量离子的组合会导致很窄的工艺参数空间。射频二极放电系统的低离子通量会使工艺过程变慢。而为了降低成本，必须同时处理多个晶圆或进行批量处理，这会导致晶圆之间工艺结果的可重复性变差。在多反应器组合工艺环境中，需要较高的离子通量和中性粒子通量，以便实现单个晶圆处理。在多反应器组合中，具有人工智能的机械手不断地将每片晶圆从一个反应腔体中取出，再送入另一个反应腔体。这种工艺手段可以避免各个工艺过程之间可能产生的晶圆损伤，并且具有大幅度降低集成电路芯片成本的潜力。最后需要指出的是，当原料气体成本较高和废气处理问题较严重时，低电离率放电会加剧这些问题的严重性。

为使下一代集成电路制造工艺有更高的选择性、对芯片的损伤更小、能更严格地控制线宽，需要在不改变离子和中性粒子通量的条件下，独立控制平均离子能量和离子能量分布。在一种称为射频三极放电系统的反应器中，晶圆放在(另一个)非驱动电极上，并在该极板接上第二个射频电源，通过这种方法可以在一定程度上实现对离子能量的控制。虽然人们仍然在使用这种设备，但在低气压状态下，它们的刻蚀速率很低，而且溅射对晶圆造成的污染也是一个严重问题。另一种方法是在射频二极放电系统中使用高频和低频两个电源(即双频放电模式)，它们可以分别接在不同的电极上，或接在同一个电极上。离子通量主要由高频电源来控制，而低频电源则用来控制离子能量。当射频功率给定时，如果使用一个频率高于 13.56 MHz 的电源，就可以在基片表面得到更高的离子通量，而通过调整低频电源的功率能更好地控制离子能量。半导体设备生产商通常使用频率为 27.1 MHz、60 MHz 或 160 MHz 的高频电源，以及频率为 2 MHz 或 13.56 MHz 的低频电源。

为了提高射频二极或三极放电系统的工作性能，人们往往在这种反应器中加上磁场。例如，在磁增强反应离子刻蚀机(MERIE)中，有一个强度为 50 ~ 300 Gs 的直流磁场，其方向平行于放有晶圆并接有射频高压的极板。磁场的存在提高了放电效率，更好地约束了等离子体，降低了鞘层电压，并且提高了等离子体密度。但是，磁场会使等离子体在径向和环向呈

现出很强的不均匀性。为了提高半导体工艺的均匀性(至少在环向上)，人们让磁力线在晶圆平面上以 0.5 Hz 的频率慢慢转动。虽然这种做法能起到一定的改善作用，但 MERIE 系统的均匀性仍不够理想，这会影响它们在下一代亚微米集成电路生产线中的应用。

1.3.2 高密度等离子体源

磁化和非磁化射频二极系统的放电特性的局限性促成了新一代低气压、高密度等离子体源的诞生。图 1.14 给出了这种源的几个典型例子，表 1.1 中列出了它们的工作参数。第 12 章和第 13 章将对这几种源的放电状态进行定量分析。在这几种源中，射频或微波功率都要通过介质窗耦合到等离子体中，而不像射频二极放电系统那样把电压直接加在等离子体中的一个极板上。这种非容性功率耦合对降低器壁表面与电极附近的鞘层电压来说是非常关键的。在所有表面附近，鞘层电压的直流分量一般为 20 ~ 30 V (即离子被加速所获得的能量)。另一个射频源通过一个电容耦合到放置晶圆的极板上，通过调整这个射频电源的输出功率，可以独立控制离子能量。所以，人们可以独立控制离子/活性粒子通量(通过调整主放电电源的功率)和离子能量(通过调整接在放置晶圆的极板上的电源功率)。

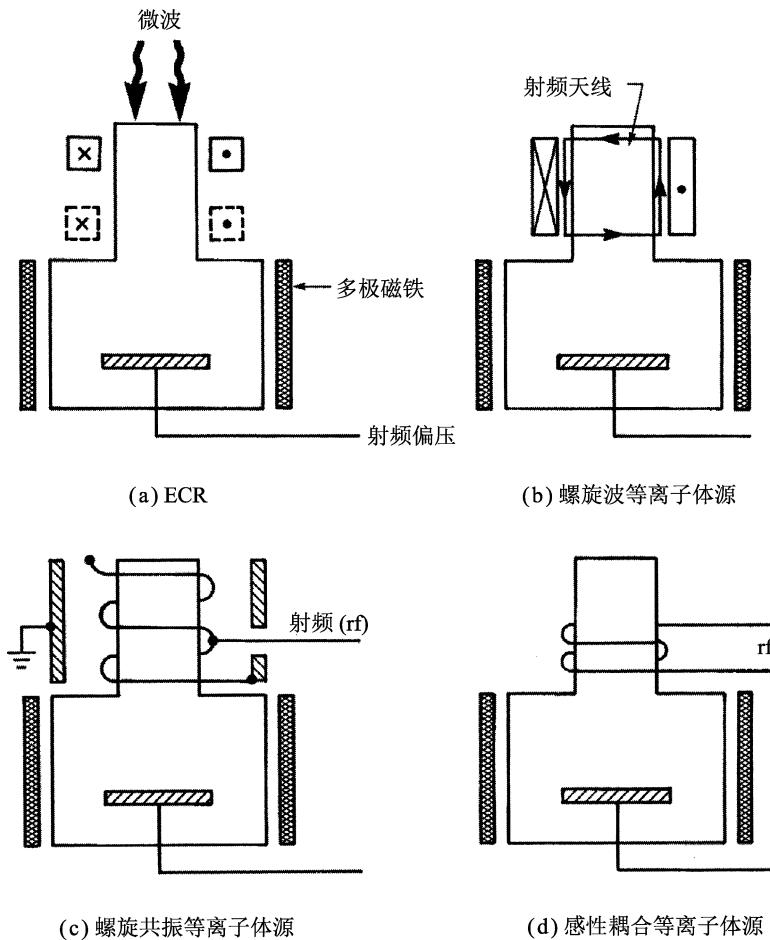


图 1.14 一些高密度“远程”等离子体源

(Lieberman 和 Gottscho, 1994)

在图 1.14 所示的这些源中，外加功率都是通过介质窗耦合到等离子体中的，而且在放置晶圆的电极上都接有一个产生偏置电压的电源。在不同的等离子体源中，外加功率耦合到等离子体的方式也不同。在图 1.14(a)所示的电子回旋共振(ECR)等离子体源中，在柱状腔体外部放有一个或多个电磁线圈。这些线圈产生了沿轴向变化的直流磁场。微波功率通过一个介质窗注入等离子体中。此时，微波已被转化为沿轴向传播的右旋圆偏振电磁波，并在一个 $\omega = \omega_{ce}$ 的共振区内被低能电子吸收，其中 $\omega = 2\pi f$ 是微波的角频率， $\omega_{ce} = eB/m$ 是在共振点的电子回旋频率。常用的微波频率 $f = 2450$ MHz，满足电子回旋共振条件的磁感应强度 B 约为 875 Gs^①。在这种源中，等离子体在放电区产生，进而流向放有晶圆的样品处理区。

图 1.14(b)展示了一个螺旋波等离子体源。该等离子体源有个电介质圆筒，在这个电介质圆筒外放置有能产生较弱的轴向直流磁场(50 ~ 200 Gs)的线圈和一个射频电源驱动的天线，它们会在等离子体中激发螺旋波。波能量通过波与粒子的共振耦合到等离子体中。图 1.14(c) 所示为一个螺旋共振等离子体源。在电介质材料制作的圆筒外部有一个螺旋线圈，线圈外面还有一个导电的金属圆筒，这样的结构可以激发出所谓的慢波，即相速度远小于光速的电磁波。通过激发一个轴向共振模，射频功率可以有效地耦合到等离子体中。图 1.14(d) 展示了一个感性(或变压器)耦合等离子体源。这里同样有一个电介质材料制作的圆筒状放电腔体，其外部有一个多匝射频天线线圈(该线圈不处于共振模式)。射频功率就是通过这个线圈耦合到等离子体中的。这里可以把整个系统比作一个变压器，其中等离子体就相当于一个单匝的损耗很大的短路次级线圈。与电子回旋共振和螺旋波等离子体源不同，在螺旋共振或感性耦合等离子体源中，不需要直流磁场就可使电源功率高效传输给等离子体。

在图 1.14 所示的所有源中，等离子体都从高密度放电区流向放有晶圆的样品处理区，放电区和样品处理区相隔一定距离。在样品处理腔体外，放置产生多极直流磁场位形的磁铁，以减少等离子体在器壁上的损失，但在晶圆附近的磁场几乎为零。具有这种结构的源往往被误称为“远程”等离子体源。事实上，在低气压放电中，很多离子和活性粒子是在晶圆附近的样品处理腔体中产生的。有时，为了得到更高的离子和活性粒子通量、更窄的离子能量分布和更好的均匀性，常将晶圆放在离放电区很近的地方，使放电区和样品处理区更趋于一体，但此时晶圆会受到更强的辐射损伤。

工业界需要高粒子通量且离子能量可控的低气压等离子体源，这种需求推动了高密度等离子体源的发展，但已有的这些等离子体源仍然存在着很多亟待解决的问题。一个关键的问题是，需要在直径为 300 mm 的晶圆上保证所需的工艺过程的均匀性。当典型的射频二极放电系统中的两个极板间距非常小时，可以将它近似为一个一维的物理问题，该系统可以提供径向均匀的工艺效果。而在圆柱形的等离子体源中，腔体的高度和直径之比往往是 1 或更大，由等离子体的产生和输运过程所带来的径向不均匀性几乎不可避免。另一个关键问题是，电源功率能否在一个很宽的工作参数范围内高效地透过介质窗而耦合到等离子体中。若介质窗上沉积了一层薄膜或介质窗的性能下降，则会破坏工艺过程的可重复性，所以要经常对介质窗进行清洗，这就会大幅度增加工艺成本。当沉积速率或刻蚀率较高时，反应器的低气压运行对真空设备提出了更高的要求，人们不得不采用抽速较大、价格更昂贵的真空泵。另外，器壁表面条件的变化会严重影响等离子体密度和活性粒子浓度，并导致工艺过程的重

① 1 Gs(高斯) = 10^{-4} T(特斯拉)。——编者注

复性变差，降低反应器的使用寿命。最后需要指出的是，某些等离子体源中的直流磁场会导致工艺过程的均匀性变差和芯片受损，MERIE 就是一个例子。

图 1.15 以一个射频二极放电系统为例，指出了在放电分析中要解决的核心问题：通过可控参数来计算等离子体参数。这里电源参数(电源频率 ω 、驱动电压 V_{rf} 或被吸收的功率 P_{abs})，原料气体参数(气压 p 、流量及其化学组分)和反应器几何尺寸(这里简化为放电长度 l)是可控参数。等离子体密度 n_i 、刻蚀粒子浓度 n_F 、入射到基片上的离子通量 Γ_i 和刻蚀粒子通量 Γ_F 、电子温度 T_e 、离子温度 T_i 、离子轰击能量 \mathcal{E}_i 和鞘层厚度 s 为等离子体参数。这些可控参数就像一些可供调谐的旋钮，通过调整它们来改变等离子体的放电特性。

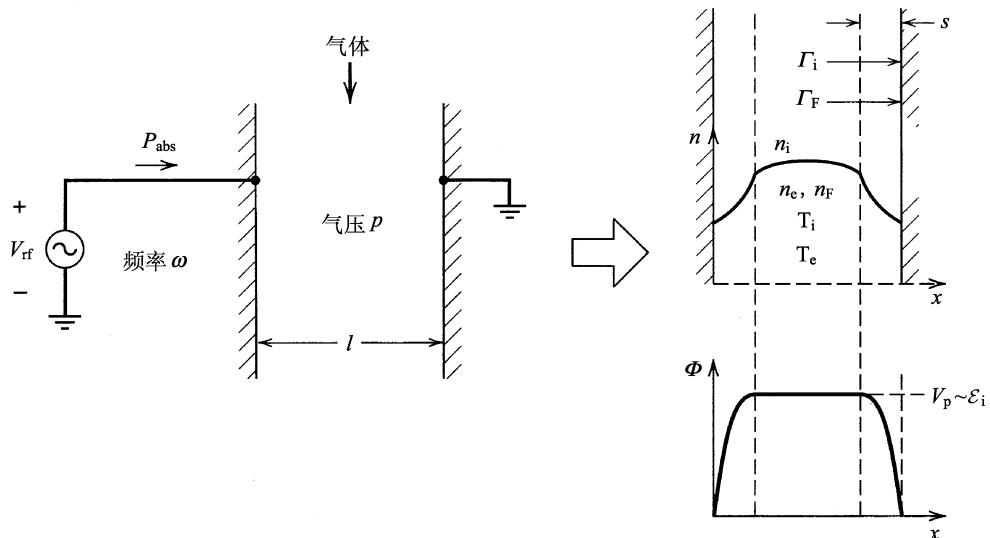


图 1.15 放电分析中的中心问题

一般来讲，对于一个给定的放电系统，等离子体参数的变化范围是有限的。有时对某一种放电系统而言，无论怎样调谐都得不到所需的等离子体参数，因此必须选择其他种类的放电装置。如图 1.12 和图 1.14 所示，在等离子体的材料处理过程中，会使用种类繁多的放电装置，有射频电源、直流电源、微波源，还有的用磁场来增强对等离子体的约束或提高放电效率。本书的目的之一就是帮助读者在设计材料处理工艺过程使用的放电系统时，做出明智的选择。

1.4 符号和单位

符号的选择一直是一件棘手的事情。每个领域都规定了自己的一套通用符号来表示各种物理量，但同一个符号在不同领域中表示的物理量不同。以等离子体物理和气相化学为例， H 在化学中代表焓，但在等离子体物理中代表磁场。即使在同一个领域内，也会出现此类问题。例如，在等离子体物理中， k 通常代表玻尔兹曼常数，但它也代表波数，因此在实际中同一个符号在不同场合分别代表不同物理量的情况时有发生。有时我们会用不同的字体(正体、斜体、花体、黑体)来区分它们。例如， I 代表电流， I 是修正贝塞尔(Bessel)函数； M 代表离子质量， M 代表化学粒子数目。我们也经常用下标来区分一些常用符号。例如， σ 代表截面，但 σ_{rf} 和 σ_{dc} 代表电导率。若使用下标不会使符号显得过于累赘的话，我们会尽量这样

做，而且多数情况下根据上下文就能了解符号的物理含义。为了避免混淆，书中先给出了符号和下标缩写列表，给出了每个符号或下标缩写的含义及其单位。

我们尽可能使用国际 SI(MKS) 单位制，例如米(m)、千克(kg)、秒(s) 和表示电量的库仑(C)等。其中，一个电子的电量是 $-e \approx -1.602 \times 10^{-19}$ C。能量的单位是焦耳(J)，但我们经常用符号 \mathcal{E} 代表与能量等价的电压值，即

$$U(\text{焦耳}) = e\mathcal{E}$$

其中， \mathcal{E} 的单位是伏特，我们偶尔也会用卡路里(cal)作为能量的单位， $1 \text{ cal} \approx 4.187 \text{ J}$ 。在国际单位制中，压强的单位是帕斯卡(Pa)，但通常用托(Torr)作为气压的单位：

$$1 \text{ Torr} \approx 133.3 \text{ Pa}$$

有时也用 atm($1 \text{ atm} \approx 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 760 \text{ Torr}$) 和 bar($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) 作为气压的单位。国际单位制中磁感应强度 B 的单位是特斯拉(T)，我们通常用高斯(Gs)作为 B 的单位： $1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gs}$ 。用符号 T 来代表温度，它的单位是开尔文(K)。能量也可以用 kT 表示，其中 $k \approx 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 是玻尔兹曼常数，温度 T 可看成与能量等价的物理量。我们经常用罗马字体的 T 表示与温度相对应的电压

$$eT(\text{伏特}) = kT(\text{开尔文})$$

因此，室温 $T = 297 \text{ K}$ 相当于 $T \approx 0.026 \text{ V}$ 。在这个标准单位体系中，也经常用亚单位(subunit)来表示一些量。例如，截面的单位常用 cm^2 而不是 m^2 来表示，微波波长的单位也常用 cm 而不是 m 来表示。

为了方便读者计算，本书在前面先给出了一些常用的物理化学常数在国际单位制中的数值，并给出了它们在不同单位之间的换算方法。有时人们更愿意用非标准单位进行计算，如碰撞频率 $\nu = n\sigma v$ 的单位虽然是 $(\text{m}^{-3} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ ，但用更常用的 $(\text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ 也可以得到同样的结果，因为所有长度单位都约掉了。尽管如此，我们仍希望学生不要走这种捷径，而是应先将所有量都换算成标准单位之后再进行计算。