

等离子 CVD 技术及其应用

北京航空材料研究所 刘义

本文介绍了等离子 CVD 技术及其应用的新进展。等离子 CVD 是半导体的重要基础制造技术, 特别适用于金属零件的表面处理。经等离子 CVD 技术处理后的零件表面, 具有耐热、耐氧化、耐腐蚀和耐磨损等特点。

Plasma CVD Technology and Its Application

Liu Yi

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

This paper introduces the recent development of the plasma CVD technology and its application. The plasma CVD technology is an important fundamental manufacture technology for the semiconductors. It is particularly suitable for surface treatment of metal parts. The part surface treated by the plasma CVD technology has high resistances of heat oxidation, corrosion and wear.

一、引言

卤化物、氢化物、有机金属化合物等均为容易气化的化合物。化合物气化后, 用合适的运载气体导入反应器内, 在高温基材上进行化合反应, 并沉积在基材上的方法, 谓之化学气相沉积法, 即 CVD 法。由于沉积过程和活化的方式不同, CVD 可分为热 CVD、等离子 CVD 和激光 CVD 三种。本文简要介绍等离子 CVD 技术及其应用。

二、等离子 CVD 的基础

1. 低温等离子 CVD 的产生

在低气压下, 当在气体外部加上电场时, 气体中就会出现少量的电子 ($10^3/\text{cm}^3$)。电场的存在, 加快了电子的速度。被加速的高速电子, 冲击着中性气体的原子或分子, 使其内部能量增加, 进而产生激励状态的粒子、游离粒子、电子等。从热力学的观点来看, 不能进行低温反应的或者反应极慢的物质, 若用等离子法, 使物质处于极度激励状态, 就能促进加速反应, 实现低温化学气相沉积。

2. 等离子温度

等离子温度是等离子状态特性的重要物理量之一。压力变化与等离子温度变化的相互关系示于图 1。

从图 1 可见, A 区电子温度 T_e 高于等离子温度 T_i , T_i 高于气体温度 T_g 。A 区是非平衡区, 是低温等离子区。等离子 CVD 之所以能利用 A 区, 是因为 A 区为气体温度只有几百度的低温区, 具有使用低温等离子 CVD 法合成膜的可能性。

3. 等离子 CVD 的特性

原料气体在图 1A 区激励起辉光放电, 在低温基板上合成膜。由于低压气体辉光放电, 使得低温原料气体也能显著的活化, 所以温度低也能充分反应, 因而具有 250~

350℃ 温度下合成膜的特性。等离子 CVD 的特点: (1) 耐热性差的基板也能沉积膜; (2) 基板和沉积膜间的反应(扩散)可以控制; (3) 也可沉积非晶态膜; (4) 比 PVD 法沉积膜速度快, 易于生产。

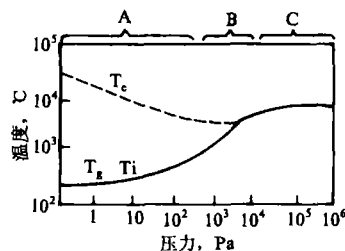


图 1 等离子温度与压力关系

T_e —电子温度; T_i —离子温度;

T_g —气体温度;

A—非平衡低温等离子区;

B—迁移区;

C—平衡高温等离子区

等离子 CVD 不但具有一般 CVD 的优点, 还具有段差涂覆的优点。这些特点适用于金刚石、C-BN 等不稳定相的合成。等离子 CVD 的缺点是, 与热 CVD 相比, 其膜与基板的结合强度稍差; 在某些情况下, 非晶态膜含有一定量的氢及不纯物, 合成膜的重复性和稳定性不理想。所有这些缺点需要在改进和完善工艺技术过程中加以克服。

4. 等离子 CVD 的种类

(1) DC 放电等离子 CVD。采用直流放电方式, 装置结构简单、价廉, 等离子探针测定容易, 便于等离子参数理论分析, 适用于基础理论研究。

(2) RF 放电等离子 CVD。这是等离子 CVD 中常用的方法, 大多数用 13.56MHz 频率。图 2 是类似高周波感

应加热方式。在反应管外加感应器，把反应管内部的原料气体激励起等离子。这种结构简单，可小型化。

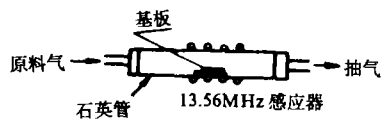


图2 RF等离子CVD装置

由于基板置于等离子区之外，故降低了等离子对合成膜的损伤程度，但有逆向性缺点。

(3) 脉冲等离子CVD。采用脉冲放电方式（见图3），在脉冲发生时进行膜的合成，能抑制晶粒成长，可以形成微粒子致密膜。如在500K的碳素钢上得到非常细的TiN膜。

(4) 微波放电等离子CVD。把2.45GHz频率的微波通入矩形波导管传入反应器内，如图4所示。这种方式的真空度高，离子化率高，所以低温可以成膜，膜的合成速度快，但大面积沉积膜有困难。

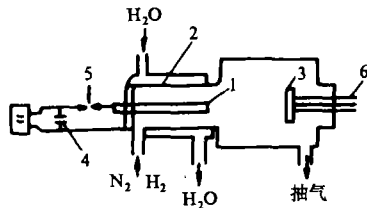


图3 脉冲等离子CVD装置

1—Ti 电极； 2—外部冷却铜电极；
3—基板； 4—电源调节器；
5—触发器； 6—热电偶

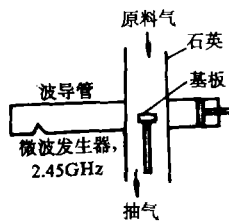


图4 微波等离子CVD装置

5.等离子CVD合成膜的条件

等离子CVD合成膜的主要参数：(1) 材料的温度；(2) 导入气体的种类及流量比；(3) 反应器内的压力；(4) 反应器的构造和材料；(5) 电极构造；(6) 高频发生器的频率和电压。这些参数影响合成膜的均匀性。

三、等离子CVD的应用

1.在半导体制造工艺上的应用

CVD法在半导体器材制造业上的应用，经历了从开始研究到逐步形成定型的基础技术过程。表1是等离子CVD制造半导体器材的主要实例。

(1) SiNx合成膜。氮化硅膜具有优良的电性能和力学性能，还具有阻挡湿气和易活性Na⁺等的优良特性，因此作为半导体的膜材料已广泛应用。热CVD合成SiNx膜的

必要条件是1000℃左右，而等离子CVD合成SiNx膜约为300℃，但等离子CVD合成膜的密度低于热CVD合成膜。而且合成膜中有氢气，膜中含氢量随温度升高而降低。最近用SiF—N₂—H₂系原料沉积SiNx膜，由于膜中含氟，使N—H结合稳定，并提高了比阻抗和击穿电压。

表1 等离子CVD合成膜

合成膜	材料	原料气体	反应温度 ℃	压力 Pa	应用
绝缘膜	SiNx	SiH ₄ +NH ₃ (N ₂)	~300	2	钝化膜
	SiNx	SiH ₄ -XFx-N			保护膜
	SiON	SiH ₄ +NH ₃ +N ₂ O	300	9.8	屏蔽材料
	SiO ₂	SiH ₄ +N ₂ O	300~400	9.8	
	PSG	SiH ₄ +N ₂ O+PH ₃	300~400	9.8	钝化膜
	PBSG	SiH ₄ +N ₂ O+PH ₃ +B ₂ H ₆	400		层间绝缘膜
	AlN	Al(CH ₃) ₃ +NH ₃	500		保护膜
	AlN	AlCl ₃ +NH ₃	700		
	Ta-O	TaCl ₅ +O ₂			绝缘膜
	Nb-O	NbCl ₅ +O ₂	200		
金属膜	Al	Al(CH ₃) ₃			电极配线
	Mo	MoF ₆ +H ₂			栅电极
	W	WF ₆ +H ₂			
合金膜	MoSi ₂	MoF ₆ +SiH ₄			电极配线
	TiSi ₂	TiCl ₄ +SiH ₄			栅电极
	TaSi ₂	TaCl ₅ +SiH ₄			
	WSi ₂	WF ₆ +SiH ₄	650		
其它	α-Si	SiH ₄			太阳能电池
	SiC:F:H	SiF ₂ +H ₂ +CF(CH ₃) ₃	275~350		

(2) α-Si合成膜。用于硅光电池，可大面积沉积，在工业方面是有发展前景的。用SiH₃F作原料，比SiH₄原料的沉积速度快2~3倍。

(3) SiC合成膜。用SiH₄(SiCl₄)十碳氢化合物，及SiH_{4-x}(CH₃)_x和Si(CH_{3-x}Cl_x)等物质作原料，得到的SiC膜，如同SiNx和α-Si膜一样含有氢气。

等离子CVD低温合成膜的速度比高温热CVD合成膜的速度快。等离子CVD合成SiC膜的速度，是1300℃热CVD合成膜的2倍，1100℃的10倍。低温等离子CVD对在不耐热的材料上沉积功能膜是个很大的突破。

2.TiN耐磨涂层

用直流辉光放电，以TiCl₄-N₂-H₂系为原料，在切削工具上沉积TiN膜。在TiN中含氮的百分数，随TiCl₄的流量增大而增加，随沉积温度升高而减少。膜中含氮元素高于5%，磨损就显著增加。当用TiCl₄-NH₃系沉积TiN膜时，得到多晶TiN膜，但在350℃基材上或RF功率400W以上，就成非晶态膜，而高的基村温度及高的RF功率，能得到致密的TiN膜。

3.金刚石膜及硬质碳素膜的合成

金刚石在所有的物质中，具有最高的硬度、良好的热导率、优异的化学稳定性、电绝缘性、光学特性，用作工业材料是最具有魅力的。碳素膜具有和金刚石类似的的性

质, 其主要性能列于表 2。用等离子 CVD 法合成金刚石和硬质碳素膜的条件列于表 3。

金刚石膜是以甲烷作碳源, 用 RF 等离子 CVD 和微波等离子 CVD 装置, 以及 $\text{CH}_4\text{—H}_2$ 系原料进行合成的。硬质碳素膜的制造用 C_3H_2 , C_2H_4 作碳源。硬质碳素膜中含有相当的氢气。

4. 等离子表面处理

离子氮化、渗碳、硼化、离子阳极化等已成为实用的

表 2 金刚石膜和碳素膜的性能

性能 \ 材料	天然金刚石	合成金刚石	硬质碳素膜
电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{13} \sim 10^{15}$	$10^{12} \sim 10^{15}$	$10^5 \sim 10^{14}$
折射率	2.40	2.38	1.80~2.80
密度, g / cm^3	3.52	≈ 3.52	1.9~2.8
硬度, kg / mm^2	10000	> 7000	2500~5000
光透性, 波长	225 μm 以上	225 μm 以上	2.5~50 μm

表 3 等离子 CVD 合成金刚石和硬质碳素膜的条件

	合成法	原料气体	压力, Pa	温度, $^{\circ}\text{C}$	基材
金 刚 石	脉冲放电	CH_4	≈ 10	室温	Si
	RF($10^2 \sim 10^4 \text{kHz}$)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$	8~15	室温	Si
	RF(13.56MHz)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$	1000~5000	700~1000	Si
	微波(2.45GHz)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$	270~10000	700~1000	Si, 石英
	微波(2.45GHz)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2 (\text{He, Ar})$	500	700~800	
硬 质 碳 素 膜	RF(13.56MHz)	CH_{10}	10	室温	玻璃
	RF(13.56MHz)	$\text{C}_6\text{H}_{2n+2} (n=1 \sim 4)$	0.1	室温	玻璃
	RF(13.56MHz)	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$	1~150	室温	Si, Ge, 水晶
	微波(2.45GHz)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2 (\text{He, Ar})$	500	700~800	

定型技术。例如, TiC 和 TiN 在金属表面进行热扩散渗透处理, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时的成膜速度是每小时 1~2 μm 厚。当用等离子 CVD 表面处理时, 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 的成膜速度为每小时 5~10 μm 厚, 成膜速度很快, 气体消耗量减少, 并有局部处理的特长。

5. AlN 膜的合成

AlN 具有高硬度和导热性, 在高温下, 和许多金属化合物不反应, 与其熔融液体不浸润; 在空气中 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下不氧化。在图 2 装置中, 用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{—NH}_3\text{—H}_2$ 系原料, 700 $^{\circ}\text{C}$ 沉积 AlN 膜, AlN 的热膨胀系数接近硅, 适用于高热导性基片。该膜作为耐腐蚀、耐热、抗氧化、耐磨损涂层具有广阔的应用前景。

6. 等离子合成有机薄膜

等离子激励合成高分子有机薄膜, 已经得到应用。用普通方法不能合成的单基原料, 可用等离子合成; 用普通方法不能得到的那些物质, 以及多成分混合膜等, 也可用等离子合成。

由于氟素薄膜具有良好的化学稳定性, 因而许多材料都含有氟。氟的存在, 也使材料的耐腐蚀、耐磨损, 耐久性等都得到提高。等离子合成高分子薄膜正在研究中。

四、结束语

等离子 CVD 技术是材料工程中一种较先进的工艺技术。它比一般热 CVD 合成膜的温度低, 可以改进材料表面质量; 对高分子材料的合成也相当适用, 在半导体工业中用得颇多。它的低温高速成膜特点, 应在发展薄膜技术中得到充分应用。

参考文献(略)

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

金属间化合物基复合材料

制造工艺

金属间化合物 Ni_3Al 、 NiAl 、 FeAl 和 NbAl 等均具有强度高、密度低、熔点高的特点, 但在高温和低温都因为脆性大而造成形。

近年来, 美国航空航天局刘易斯中心开发了三种工艺, 可将金属间化合物制成复合材料。这三种工艺即粉末布、箔叠纤维和热喷涂。

粉末布工艺特别适合于铝的金属间化合物, 此法是将基体粉末用一种易挥发的有机粘接剂(如聚四氟乙烯)混合, 添加有机润湿剂调成浆料。当润湿剂挥发后, 将稠料辊压成 0.2mm 厚的柔软粉末布。另一方面把连续的增强纤维(如碳化硅、氧化铝)围绕卷筒卷成增强纤维毡并切成毡片, 毡片上的纤维被有机粘接剂固定。随后将粉末布和增强纤维毡按要求方向和厚度一层一层叠合起来, 形成组合层板。层板进行真空热压, 粘接剂烧失, 获得密实的纤维增强金属间化合物基体。已用这种方法制成 Ti_3Al (实际成分 Ti-24Al-11Nb)、 FeAl (Fe-40Al)、 NiAl 等复合材料。

箔叠纤维法与粉末布法类似, 只是用轧制的 0.13~0.20mm 箔材代替粉末布。已制成 $\text{SiC} / \text{Ti}_3\text{Al}$ 复合材料。

热喷涂法使用电弧或离子喷涂, 首先是把增强纤维按精密间距排列在圈筒上, 然后把金属间化合物材料熔化后喷涂到上面, 形成一层机械结合的单层原坯。从圈筒上拆下原坯, 经过切断、铺叠和压实。原坯也可再用纤维缠绕一层和喷涂, 形成定向复合材料层板。用这种方法也制成 $\text{SiC} / \text{Ti}_3\text{Al}$ 。这种复合材料的密度为 $5.8 \text{g} / \text{cm}^3$, 比高温合金 ($8.0 \text{g} / \text{cm}^3$) 轻 1/4 以上, 室温延伸率 3~5%。

为了与上述工艺匹配, 刘易斯中心还用激光悬浮区工艺制成直径 0.5mm、长度 150~200mm 的 Al_2O_3 单晶纤维。

(郝应其摘编)