

钙剂组。(2)药理活性物质:包括 24R, 25-(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub> 和 1, 25-(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub>-26, 23-内酯, 生理状态下存在于血液中, 浓度分别为 1, 25-(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub> 的 5~10 倍和 3 倍。(3)维生素 D 诱导物质:包括 26, 27-F6-1, 25-(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub>, 22-OXa-1α, 25-(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub> 和 2β-(3-羟丙氧)-1, 25-(OH)<sub>2</sub>D<sub>3</sub>, 但也有研究发现维生素 D 的治疗效果尚不肯定。

二膦酸盐(bisphosphonates) 为一类合成的焦磷酸盐类似物, 其特征是含有两个 C-P 键, 与焦磷酸的结构类似, 故其理化性质与焦磷酸相近<sup>[15]</sup>。二膦酸盐于离体及在体条件下均被证明是强有力的骨吸收抑制剂, 临床应用证实可增加骨量, 但是否能降低骨折发生率尚未可知。有人报道过量使用可使骨的矿化受到抑制。

氟化物 具有较强大的骨形成促进作用, 可明显增加松质骨骨量, 但有研究证明, 这一作用仅限于小剂量使用, 而大剂量给药时氟与钙结合使钙不能被吸收, 反而使骨折发生率上升。氟化物还可引起继发性甲状旁腺机能亢进, 使骨吸收作用加强, 故治疗时应小剂量给药, 并同时给予钙剂和维生素 D。

异丙氧黄酮(ipriflavone) 对离体培养的破骨细胞有明显的抑制作用并可促进成骨细胞的分化和增殖。临床应用证明可防止骨量减少, 并有镇痛作用, 副作用主要为消化道症状。

ADFR 疗法 由 Frost 首先提出, 其中心点是根据骨重建过程中 BMU 活化、吸收、形成之顺序序贯给药以激活骨的间充质细胞, 抑制破骨细胞的骨吸收活性并解除对成骨细胞活性的抑制, 如此重复给药以使骨量增加。即活化(activation)、抑制(depress)、解除(free)和重复(repeat), 简称 ADFR 疗法。根据周期长短可将给药方

案分为短周期与长周期两种, 一个周期不超过 3 个月者称为短周期, 3 个月以上者为长周期。

ADFR 疗法尤其适用于低转换型骨质疏松, 但在药物活化后由于破骨细胞活性增加可出现一过性骨量减少及高血钙, 此时很容易发生骨折, 因此对于骨量极低者应小心慎重。

(1994 年 11 月 21 日收到)

- 1 Riggs, B. L., Melton, L. J., *N. Engl. J. Med.*, 1986; **314**: 1676
- 2 Gallagher, J. C. *Bone Miner.*, 1990; **9**: 215
- 3 Slovik, D. M., et al. *J. Bone Miner. Res.*, 1986; **1**: 337
- 4 Hurley, D. L., et al. *N. Engl. J. Med.*, 1987; **317**: 537
- 5 Schlecter, N. L., et al. *Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1986; **83**: 7932
- 6 Frost, H. M. *Clin. Orthop.*, 1985; **200**: 198
- 7 Leidig, G., et al. *Bone Miner.*, 1990; **8**: 217
- 8 Santavirta, S. *Acta Orthop. Scand.*, 1992; **63**: 198
- 9 Gennari, C., et al. *Calcif. Tissue Int.*, 1991; **49**: 89
- 10 Charles, P. H., et al. *Radiology*, 1990; **176**: 171
- 11 Gallagher, C., et al. *J. Comput. Assist. Tomogr.*, 1985; **9**: 634
- 12 Rus, B., et al. *N. Engl. J. Med.*, 1987; **316**: 173
- 13 Laue, N. E., et al. *J. A. M. A.*, 1986; **255**: 1147
- 14 Gruber, H. E., et al. *Metabolism*, 1984; **33**: 295
- 15 Papapoulos, S. E., et al. *Bone*, 1992; **13**: S41

## Osteoporosis

Dai Li-yang

Associate Professor, Department of Orthopaedics, Changzheng Hospital, Second Military Medical University, Shanghai 200003

**Key words** bone, osteoporosis, back pain, fracture

# 低温等离子体技术

任兆杏<sup>①</sup> 丁振峰<sup>②</sup>

① 任兆杏 研究员, 中国科学院等离子体物理研究所副所长, 合肥 230031

② 丁振峰 助理研究员, 中国科学院等离子体物理研究所第十一研究室, 合肥 230031

**关键词** 低温等离子体 集成电路 材料合成 表面工程 节能技术

低温等离子体技术是一门已相对成熟和蓬勃发展着的应用学科, 它已在传统和高技术领域得到了广泛的应用, 优点与工艺机理复杂是应用中的两个方面。本文分以下几个方面对这一技术的特点及其发展进行介绍: 1. 引言, 2. 低温等离子体的产生与分类, 3. 低温等离子体技术的特点及应用, 4. 低温等离子体技术及其应用的发展, 5. 低温等离子体技术存在的问题。

## 一、引言

人类对等离子体的系统认识开始于 19 世纪 30 年代的气体放电研究,在 20 世纪初建立了等离子体概念,即由大量具有相互作用的带电粒子组成的有宏观时空尺度的体系。到 70 年代末,它已发展成为一门独立的分支学科,其研究对象为天体等离子体、近地电离层空间等离子体和人工产生的实验室等离子体。

按其带电粒子温度的相对高低,实验室等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体。带电粒子温度  $T$  为  $1\sim 10\text{ eV}$  的称为低温等离子体; $T$  为  $0.1\sim 10\text{ keV}$  的称为高温等离子体。前者的研究目的是利用高温下氘氚核聚变反应解决人类未来的能源问题。在目前的实验研究和所期望的商业运行之间,仍存在各种极富有挑战性的物理及工程技术障碍。后者在本世纪 60 年代已基本形成了一些具有优势的加工技术,在能源、信息、材料、化工、医疗、军工、航天等领域表现出了技术竞争力。在同其他基础学科、技术领域的相互渗透、促进中,低温等离子体技术的研究与应用得到了不断发展。

## 二、低温等离子体的产生与分类

在绝对温度不为零的任何气体中,总存在一定成分的原子电离,宇宙射线或热灯丝亦可以产生一定数量的初级电子,它们以一定的方式在外部激励源的电场中被加速获能,当其能量高于气体原子的电离电势时,电子与原子的非弹性碰撞将导致电离而产生离子与电子。当气体的电离率(电离率  $\alpha=n_e/(n_e+n_0)$ ,  $n_e$ 、 $n_0$  分别为带电粒子、中性粒子密度)足够大时,中性气体粒子的物理性质开始退居次要地位,整个系统受带电粒子的支配,此时电离气体即成为等离子体。

在应用中,产生满足需要的等离子体是一个重要的问题。从本质上讲,这主要由等离子体本身的性质所决定。解决问题的途径是根据应用的特点采用适宜的等离子体放电方式,表 1 给出了典型的放电类型。

除不同的放电方式外,其他影响等离子体参数的主要因素为:(1)放电功率;(2)气压高低,气体种类;(3)磁场;(4)初级发射电子。它们的作用分别是:增加放电功率或初级电子流密度可以提高等离子体密度;电子温度随气压增加而降低;磁场可以将等离子体约束在一定区域,提高等离子体密度,而且可以降低等离子体放电气压。低气压放电、磁控溅射、微波磁化等离子体放电、热灯丝辅助放电等都是其中典型的应用。由不同的放电方

式、工作物质的状态和获得方式(气态、固态,固态物质的溅射、热蒸发)及其影响等离子体产生的因素,相互组合形成了各种低温等离子体加工设备。

根据热力学状态的不同和中性气体温度的相对高低,低温等离子体可分为热等离子体和冷等离子体。热等离子体为局域热力学平衡(LTE)系统,其特点是重粒子(原子、分子、离子等)的温度接近电子温度;而冷等离子体为非热力学平衡系统,其中重粒子的温度低于电子温度。不同低温等离子体工艺使用了惰性或化学活性气体,前者主要利用低温等离子体的物理特性,而后者中的化学反应过程在应用中占有相当重要的地位。因此,由放电气体化学活性的不同,低温等离子体也可分为惰性和反应等离子体。

表 1 典型的放电类型

激励源	放 电 类 型
直(交)流二极	电晕放电、正常辉光放电、反常辉光放电、弧光放电
射 频	容性耦合( $B=0$ )、感应耦合( $B=0$ )、螺旋波共振( $B\neq 0$ )
微 波	微波放电( $B=0$ )、微波电子回旋共振( $B\neq 0$ )、磁增强微波放电( $B\neq 0$ , 高气压)
激 光	高功率脉冲激光电离

## 三、低温等离子体技术的特点及应用

低温等离子体不同于一般中性气体,它的基本特点是系统主要由带电粒子支配,受外部电场、磁场、电磁场的影响,存在多种基元过程和等离子体与固体表面的相互作用,具有独特的光、热、电等物理性质,可以产生多种物理、化学过程,由此发展形成了各种低温等离子体技术。

### 1. 低温等离子体的单元过程及与固体表面的作用

低温等离子体中不同粒子间的碰撞过程可以分为两类:(1)弹性碰撞:粒子碰撞前后的动能、动量产生变化,而没有新的粒子产生和粒子内部能量状态变化;(2)非弹性碰撞:碰撞过程产生了新的粒子并改变了粒子内部能量状态。表 2 给出了几种重要的非弹性碰撞单元过程。事实上,低温等离子体中单元过程种类繁多且可逆,如  $\text{CF}_4$  等离子体中存在 24 种单元过程。同完全电离的高温等离子体相比,低温等离子体成分不仅包括电子、离子,而且还存在负离子(原子或分子为基体)、分子、自

由基、激发原子、光子,正由于这些化学活性粒子的存在,低温等离子体成为能完成多种化学反应过程的系统。

除等离子体中的单元过程外,在暴露于低温等离子体中的固体表面上,各类粒子将产生不同的物理、化学作用,其中离子轰击和中性自由基——表面化学是最重要的(见表3)。它们的组合效应基本决定了低温等离子体与表面的作用过程<sup>[1,2]</sup>,是冷等离子体技术的重要工艺原理。

在放电气压接近或高于大气压时,电子由外部激励源获得的能量通过频繁的碰撞过程有效地传递给重粒子,形成具有局部热平衡性质的热等离子体,系统温度高于通常化学火焰温度(最高约3 000 K)。通过各种等离子体基元过程,分子具有更高的离解率,原子、分子获得更高的化学活性,因而,热等离子体具有高温、高焓、高活性的优点,在许多重要领域得到了应用(见表4)。

表2 低温等离子体中重要的单元过程

基元过程	主要类型	过程结果
电离	结合电离、潘宁电离、间接电离、光电离、电子附着	产生离子、电子
分子离解	$e + A_m B_n \rightarrow A_m B_{n-1} + B + e$	产生化学活性自由基
激发	$A + e \rightarrow A^* + e$	提高化学活性
离子分子反应	积聚、离子-原子交换、置换	产生新的反应粒子或物质
辐射	$A^* + e \rightarrow A + e + h\nu$ (碰撞辐射) $A^+ + e \rightarrow A + h\nu$ (复合辐射)	产生分立、连续光谱辐射

表3 等离子体与固体表面的主要作用

类型	过程结果	作用效应
离子轰击	化学吸附、反应、解吸、反射	增强成核及沉积,提高薄膜致密度,影响薄膜形貌,提高刻蚀方向性
	表面迁移	影响薄膜结构、晶型、取向,提高沉积台阶覆盖性
	溅射	获得固体靶材粒子,影响薄膜的成分、表面形貌,清洗表面,提高刻蚀的方向性
	离子注入 动能传递 二次电子	增强膜基附着,注入改性、掺杂,产生缺陷 基体升温、成核 影响气相反应
自由基-表面化学	$A(\text{气}) + B(\text{固}) \rightarrow C(\text{气})$	刻蚀
	$A(\text{气}) + B(\text{气}) \rightarrow C(\text{固})$	沉积
	$A(\text{气}) + B(\text{固}) \rightarrow C(\text{固})$	表面改性
	$A(\text{气}) + B(\text{气}) + M(\text{固}) \rightarrow AB(\text{气}) + M(\text{固})$	催化

表4 热等离子体的应用

应用领域	工艺	优点
冶金	冶金、精炼	可以控制精炼成分,提高稳定性,合金元素损失低,满足难熔单晶和特种合金钢的生产,工艺流程短,成本低,环境污染小
化工	原油、天然气裂解、粉煤气化等	裂解率、气化率高,设备体积小,操作方便,环境污染小
材料	制粉、喷涂	细粉粒径小、均匀、纯度高,可以合成的种类多,喷涂工艺简单、快速,性能好
环保	臭氧制造、核废料、有毒物质、塑料垃圾处理	生成物的二次污染小,可转化利用

在放电气压较低( $10^{-2} \sim 10^2$  Pa)的冷等离子体中,电子与重粒子的碰撞频率低,整个体系处于非热力学平

衡状态。温度足够高的电子可以断裂分子化学键和提高粒子的化学反应活性,而中性粒子温度则与室温相近。

在应用中,冷等离子体技术具有以下优点:

(1) 可以获得高纯度的反应物质.

(2) 反应粒子活性高于热等离子体,薄膜沉积温度低于高温气相化学沉积.

(3) 通过非热平衡化学反应和离子能量的控制,可以获得其他方法难以得到的高能亚稳态物质.

(4) 电离率高、粒子运动自由程长,可以完成亚微米、深亚微米集成电路的沟槽及孔的刻蚀工艺.

基于这些优点,发展形成了等离子体物理气相沉积(PEPVD)和化学气相沉积(PECVD)、等离子体聚合(PP)、等离子体溅射刻蚀(PPSE)、等离子体刻蚀(PE)、等离子体反应离子刻蚀(PRIE)、阳极氧化、表面改性等技术,它们的主要应用领域为:

(1) 微电子、光电子集成电路

可以取代刻蚀光胶的湿法离心涂布和酸液腐蚀,以及高温气相薄膜沉积工艺,完成刻蚀图形掩膜的等离子体聚合、干法刻蚀、中介介质膜和表面钝化膜的低温沉积,是亚微米、深亚微米光电子集成电路制造的微细加工技术.

(2) 等离子体聚合、表面改性

等离子体聚合及诱导聚合对单体结构没有特殊限制,因而拓宽了有机聚合材料的范围,聚合速率和重量转化比也高于传统的热聚合方法<sup>[3]</sup>.材料改性可以保持整体材料性质不受影响,而改变表面及亚表面的性质,提高材料的耐磨、耐腐、耐热、吸湿、抗静电、粘附、染色、血容等性质.

(3) 新型薄膜材料

冷等离子体融物理、化学气相沉积为一体,为材料合成提供了广阔的体系配伍,可以控制薄膜的形态结构和颗粒大小,是探索新型功能薄膜的有力工具.

## 2. 低温等离子体的光学特性及应用

无论是热等离子体还是冷等离子体,其中存在大量的离子和激发态原子,通过各种过程可以获得丰富、高强度辐射(见表2),这一优点的应用领域为:

(1) 气体放电光源

如荧光灯、金属卤素灯、钠灯、惰性气体放电灯等,它们已成为与白炽灯并列的照明技术.在发光效率上,气体放电光源高于传统的白炽灯.钠灯的发光效率居人造光源之冠,是值得推广的节能照明技术.在发光强度上,脉冲放电灯的强度仅次于激光光源.

(2) 物质成分的光谱分析

采用等离子体火焰进行物质成分分析的灵敏度高,于化学燃烧火焰.在直流、射频、微波等离子体光谱分析

中,感应射频等离子体(ICP)具有基体效应和元素间干扰小、样品封闭性好的优点,是目前广泛使用的光谱分析技术.

(3) 气体放电激光器

气体放电管是激光器的关键部分,它得到的激光跃迁达到5 000以上,半数以上的化学元素的原子和离子在放电中可产生激光.在采用脉冲技术后,激光器的种类和功率远远扩大,同时也是寻找新波段和提高某些性能的重要途径<sup>[4]</sup>.

(4) 等离子体显示器

气体击穿放电是获得各种颜色光源及电子束的简便途径,该特性可用于等离子体显示技术.其结构比阴极射线管(CRT)显示器紧凑,易于平面化且无须高压;对比度、使用寿命和控制电压灵敏度均优于场致发光显示器;在彩色显示方面,等离子体显示器较之液晶显示器更适于波动图像,能产生上千万种色彩,而且还具有损耗低、视角大、寿命长、响应快的优点,可以进行幻灯放大和重叠成像,抗机械震动、不受湿度和温度影响.

## 3. 热等离子体热源

热等离子体作为热源具有许多优点:(1)温度高于通常化学燃烧热源;(2)升温过程迅速;(3)既可用于大功率大体积(面积)均匀加热,又可用于局部集中加热;(4)能获得各种化学性质的热源(氧化、还原、惰性);(5)结构紧凑,操作方便.等离子体炬在机械加工中可用于难熔金属的切割、焊接,厚板切割能力强且割线细,没有化学燃烧污染,微型收缩弧等离子体炬还可作为无痛医用手术刀使用.热等离子体是敞开大气中的理想加热源,该优点可用于金属冶炼中出炉钢包连铸所需要的中间包加热,这一技术已得到工业界及研究人员的重视.利用热等离子体温度高、升温快的优点,可以生产球化粉末和进行结构陶瓷的快速烧结工艺研究.在航天技术领域,热等离子体已用于高马赫数风洞大体积高压气体的均匀升温,进行航天飞机返回大气层时的高温烧蚀模拟研究.

## 4. 良好的导电、电子学特性及应用

一般气体是不导电的绝缘介质,在击穿放电形成等离子体后可以作为良好的导体,因而等离子体的击穿与熄灭具有电气开关所要求的特性.另一方面,直流放电的电压与电流具有复杂的非线性伏安特性,在不同的直流放电区及采用不同的阴极(发射电子热阴极;无电子发射冷阴极),气体放电管可以作为稳压管( $\frac{dV}{dI} \approx 0$ )、

振荡器( $\frac{dV}{dI} < 0$  负阻性)、潘宁压力计( $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-7}$  Pa;  $\frac{dV}{dI} \approx C$ , 线性区)、整流二极管(热阴极)、放电开关管(有辅助引燃阳极)。在低压、小电流应用范围, 气体放电电子器件已被固体半导体器件取代, 但在高压、大电流条件下, 气体放电器件仍具有意义。如氢开关管具有重复频率高、寿命长、开关时间短( $10^{-6} \sim 10^{-9}$  s)、载流能力强的优点, 是目前其他方法所无法替代的开关器件, 在脉冲雷达发射机和高储能电源(电感、电容、飞轮)的开关电路和超窄电脉冲和光脉冲技术中得到应用。

等离子体中带电粒子在自生磁场中受洛伦兹力的作用, 所获得的速度可以远高于化学火药爆炸所产生的分子热速度, 基于此原理的高速电磁轨道炮是现代军事战略防御系统中的快速反应武器。利用磁场梯度驱动或电场加速可以获得速度远高于化学燃料气流的定向运动等离子体射流, 产生同样推动力所需要的等离子体燃料低于化学燃料, 等离子体推动器的这一优点使其适于长距离的星际宇航探索。

将等离子体作为导体代替发电机的固体导电电极是磁流体发电的基本思想, 工作无需高速转动的机械部分, 化学燃烧热能直接转化为电能, 该工作方式提高了非再生初级能源的利用率, 而且还具备其他一些重要优点。

## 5. 离子源技术<sup>[5,6]</sup>

气体放电等离子体是离子源技术的重要基础, 因而离子源技术也成为等离子体应用与发展的一个重要方向。目前用于离子源技术的各种等离子体源为: 热丝电子束辅助、真空电弧、射频、微波电子回旋共振等, 发展形成了适于各应用领域的离子源, 如宽束强流、高能量、微米束高亮度、负离子、重离子、多电荷态、极化离子源等。它们在离子束辅助沉积、离子团簇沉积、表面改性、离子束制版、刻蚀、注入掺杂及高能物理研究领域发挥了重要作用。它的应用特点是: 几乎所有的离子束均可用来对不同材料进行注入, 形成一般方法难以得到的非平衡合金相, 通过控制原子种类和能量大小可以影响薄膜的晶型、形貌、致密度、残存应力、膜基结合力、气相掺杂、化学配比等, 改变材料表面的物理、化学特性。离子源技术为新材料合成、远离平衡相的相变等研究提供了新的途径。

## 四、低温等离子体技术及其应用的发展

随着人类迈进信息时代和各国在高科技领域内的

激烈竞争, 微电子、光电子、新材料、能源等领域内的应用开发及研究迅猛发展, 低温等离子体技术不仅在一些方面已取代了传统的加工工艺, 而且其本身也在与其他学科和技术领域的相互交叉、渗透中取得进步。

### 1. 微电子器件

在标志一个国家综合实力的集成电路(IC)工业中, 衡量其水平的动态随机存储器(DRAM)三年更新一代, 信息贮存容量提高4倍, 特征尺寸下降30%, 芯片面积增加60%<sup>[7]</sup>。预计到本世纪末, 商业应用芯片水平为: 特征尺寸0.1  $\mu\text{m}$ , 面积706  $\text{cm}^2$  (12英寸圆片), DRAM达到1 Gbit ( $10^9$  bit), 集成度为几千万只晶体管每立方厘米, MOS场效应管的氧化绝缘栅厚度为5~10 nm<sup>[8]</sup>。新一代器件将采用多层交互连接, 各层之间要求全平坦化的高品质低温沉积介质膜, 表面封装采用钝化膜保护工艺, 并希望实现全硅光电子集成和进行新材料、新工艺探索。这些不但是传统湿法工艺所难以达到的指标, 而且对低温等离子体技术也提出了挑战。

刻蚀工艺是半导体器件制造中的一个重要工序, 最早的酸液腐蚀湿法刻蚀只能加工线宽大于3  $\mu\text{m}$ 的图形, 始于60年代末期并得到不断发展的射频等离子体干法刻蚀取代了湿法工艺, 但不满足高电离率、高各向异性、高反应粒子活性、低离子能量损伤的深亚微米刻蚀工艺要求<sup>[9]</sup>。微波ECR等离子体因其具有优良的综合指标得到了大量的研究和开发应用, 日本、美国先后推出了商用机。基于ECR等离子体源的电子束和中性束逐层原子尺寸刻蚀和低损伤刻蚀正在研究之中<sup>[10,11]</sup>。在新型射频等离子体应用研究方面, 低气压感应耦合(RFI)等离子体的综合参数指标达到了亚微米微细加工的要求<sup>[12]</sup>, 美国于90年代初将这一技术迅速地推向了商业应用。

在集成电路的薄膜沉积方面, 随着芯片特征尺寸和薄膜厚度的减小, 薄膜沉积中“热堆积”(时间与温度的乘积)效应的影响愈加严重, 传统的高温化学气相沉积已远不能满足要求, 离子束辅助沉积虽然可以降低沉积温度, 但同时也带来了较严重的离子能量损伤。在各种等离子体辅助沉积技术中, ECR等离子体表现出沉积温度及结晶温度低、致密、高能离子损伤低的优点, 在中间介质膜、表面钝化膜、有源和无源区的隔离厚膜及阳极氧化等方面取得了重要应用。

### 2. 新材料

(1) 超细粉、纳米粉及纳米薄膜材料

均匀、高纯超细粉、纳米粉的合成或原位堆压材料

具有高热膨胀、高比热容、高扩散率、高电导、高韧性、高强度、高光吸收系数、高界面性及生物特性,在宇航、能源、化工、机械、光技术、计算机工程中得到了新的应用。热等离子体制备纳米粉已经成为成熟的技术,而且所制备的纳米粉粒径均匀、纯度高。其原理是将反应物注入热等离子体尾焰中,反应物微粒与等离子体成分的相互作用促使反应正向进行,形成的反应物在动态平衡的饱和态中结晶成核,随等离子体射流到达低温区域而处于饱和状态,结晶成核过程淬灭并形成超细粉末。

在薄膜材料中,非晶态薄膜材料虽然在光学、电学等物理性质上呈现出多样性,但亚稳态导致的不稳定性和工艺重复性差的缺点限制了其应用领域。在非晶薄膜中形成一定含量的微小晶体(微米、纳米尺寸),其导电率、光热稳定性、掺杂效率可以提高,纳米功能薄膜已成为十分活跃的前沿课题。在主要的半导体材料中,硅、锗纳米微晶埋于  $\text{SiO}_2$  薄膜中可以制作新型的可见光量子半导体器件,人类多年努力而形成的成熟的硅、锗半导体工艺可用于全硅、锗光电子集成电路,而 GaAs 纳米薄膜则具有优于超晶格薄膜的光电子效应。在制备工艺上,纳米薄膜不同于传统陶瓷、金属等预制粉合成的纳米材料,工艺须采用等离子体增强化学气相沉积,并且要严格控制沉积条件以阻止晶间结构的形成<sup>[13]</sup>。

## (2) 高品质功能薄膜

金刚石、立方氮化硼(C-BN)具有优异的光学、电气、热学、化学、机械特性,单晶金刚石、C-BN 是制作超高频、大功率、高温、抗辐射电子器件的半导体材料。最早的高温高压合成方法生产费用高、技术难度大、合成的金刚石粒径大都在 1mm 以下,只能用其硬度高的特点。为了更有效地利用这一材料,采用能控制其形状的低气压合成技术成为关键,在此方面热等离子体化学气相沉积已经发展成为较成熟的工艺。但目前所得到的金刚石中石墨成分相对较高,对其性能的应用还仅限于高硬度、高导热系数、高红外透射率。而单晶金刚石的制备工艺困难,对机理和工艺的研究尚处于摸索阶段。虽然在实验中已成功地制备了 C-BN 薄膜,但单晶颗粒尺寸小,还未能得到实际应用。

近年来的研究表明,等离子体合成的  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  可能取代金刚石成为人类迄今所得到的硬度最高的材料<sup>[14]</sup>,而且它在非线性光学、高温半导体、短波长激光器中具有潜在的应用前景。C-60(布基球)是继硅、锗、砷化镓之后的又一类半导体材料<sup>[15]</sup>,它具有非线性光学特性,储氢性能好,在空心掺杂金属的 C-60 已成为当今最好的有机半导体材料,它已成为物理界、化学界乃至天体物理界的一个研究热点。低温等离子体合成是研究

C-60 形成和性能特点的手段之一<sup>[16]</sup>。

超晶格是用人工能带剪裁技术,制作具有优异性能的超快逻辑开关、并行运算处理器、量子干涉器件等,但异质超晶格的制作工艺技术要求高,现有的制备方法生长速率慢。在一定程度上,微晶低维结构表现出了超晶格的一些特性,低温等离子体化学气相沉积已在微晶低维结构的制作中取得了成功的应用。

铁电薄膜材料具有优良的铁电、压电、热释电及非线性光学等特性,对它的研究已有 30 多年的历史,但由于薄膜沉积技术的限制,未能制备出合乎器件要求的薄膜。因此,在过去的 20 多年中,铁电薄膜的应用研究进展不大。最近几年薄膜技术的发展推动了铁电薄膜及集成铁电学器件的研究,射频磁控溅射、反应溅射、多元溅射等低温等离子体沉积技术已表现出良好的发展态势和应用前景<sup>[17]</sup>。

高温超导薄膜的临界电流高(超过块状样品几个量级),可以液氮工作,易于集成,是弱电超导电路的基础。超导薄膜的沉积要求组分和晶体结构准确,尽量降低原位后热处理温度及成膜所需要的氧气氛对镀膜设备高温部件的影响。目前,已用于这类薄膜沉积研究和应用开发的低温等离子体沉积设备有反应直流、射频磁控溅射以及微波 ECR 蒸发镀。

## (3) 表面改性

在半导体器件制造的注入掺杂中取得成功,表面改性已逐渐发展成为涉及材料科学、表面物理、等离子体物理等学科的交叉边缘学科,其研究、应用领域迅速扩展到金属、陶瓷、高分子材料乃至生命体,并取得了不断发展和进步。

阳极氧化 等离子体阳极氧化用于半导体材料的氧化栅层以及金属上约瑟夫隧道结的生长,它克服了热氧化工艺温度高的缺点。近年来,在进一步降低工艺温度和提高致密度方面,微波 ECR 等离子体阳极氧化技术取得了进展。

原子渗透和离子注入 它的工艺原理是通过原子渗透或离子注入与被处理材料形成化合物或合金相,所采用元素为氧、碳、氮、硼、硫和某些金属。几个值得注意的研究与应用发展是:(a)发展了多元素共掺或共注入技术;(b)半导体器件制造工艺中的重金属离子注入、高能注入、强流注入;(c)全方位等离子体源离子注入(PSII)<sup>[18]</sup>,它克服了离子束注入视线过程的缺陷,简化了注入改性设备的结构,适于处理非平面大面积复杂工件,而且保持了离子注入的各种优点;(d)在高温超导、多孔材料、纳米材料的研究中发挥了作用。

表面织构化和活化 由物理溅射、等离子体辅助刻

蚀和反应过程,在材料表面产生粗糙的织构和形成活性自由基团,以提高材料的各种性能.已应用于纺织、印刷、高分子材料领域,医用材料的改性研究也是其中一个活跃的研究方面.

### 3. 能源工程

受控热核聚变是人类最终解决能源危机的唯一途径,但商业运行是21世纪高技术展望中最不乐观的一项艰巨任务.因此,开发利用新能源和节能技术成为富有战略意义的研究项目.

在节能技术中,等离子体合成超细粉烧制的陶瓷发动机具有高热机转化效率,等离子体热障涂层可以降低发动机热损,高光电转化效率的气体放电灯照明技术已得到了推广.等离子体磁流体发电效率高、输出功率高、结构简单紧凑、热污染和尘末污染小,该技术在能源匮乏的发达国家中已得到相当程度的应用.

在太阳能的利用中,提高光电转化效率是其中一项关键技术.与晶体硅相比,用等离子体CVD方法制备的非晶硅具有如下优点<sup>[19]</sup>:(1)吸收光谱接近太阳能光谱,吸收系数比晶体硅高一个量级;(2)薄膜工艺简单,易于大面积随意成形;(3)成本低.近年的研究结果还表明,埋在导电分子薄膜中的纳米硅能进一步提高光电转化效率.

## 五、低温等离子体技术存在的问题

在低温等离子体技术的研究及开发应用中,最为关键的问题是通过努力使之成熟,这需要完成对低温等离子体产生机理、加工工艺过程、工艺结果评价、工艺控制技术和装置及工艺优化的研究.由于低温等离子体是一个由多种粒子组成的复杂体系,其内部及等离子体与固体表面存在多种物理、化学过程,而且易于受各种外场与自生场(电场、磁场、电磁场、光场)的影响,与加工工艺有关的因素多、参数范围大、过程复杂,因而大多数过程的机理图像还不够清晰、完整,难以确定用以在线反馈控制的内部参量,还不能解决一些非线性变化及不稳定性造成的重复性差的问题<sup>[20]</sup>.在反应初始条件与最后工艺结果的因果分析中,工艺结果的评价需要采用先进、可靠的在线监测及分析技术,这在一定程度上增加了研究经费的投入和技术难度.在装置和工艺的优化中,虽然以流体力学、动力学方法为基础的数值分析可以描述等离子体产生、输运和工艺过程,但目前多数数值分析模型不够完善,不能藉此进行计算机辅助设计(CAD),装置设计和工艺优化中的大部分工作仍然以实

验探索为主,因而装置的开发周期长、耗资大.

低温等离子体技术在中不仅具有诸如工艺流程短、加工速度快、环境污染小、节能等优点,而且在传统工艺遇到无法克服的困难时已占据了优势.但多数情况下所需要的真空系统及外围设备提高了低温等离子体加工设备的技术投资,同时增加了系统自动控制和连续生产的技术难度,而真空条件下非连续人工操作限制了生产效率,使低温等离子体技术与传统工艺相比失去性能价格比上的优势,阻碍它在工业化大生产中的普及推广.

在应用中,低温等离子体技术还存在工艺局限或技术极限,如在特征尺寸小于0.1 $\mu\text{m}$ 的深亚微米集成电路制造工艺中,荷电粒子不仅在刻蚀过程和薄膜沉积中带来表面损伤,而且限制了刻蚀宽度<sup>[21]</sup>,因此中性束刻蚀和激光沉积技术得到了人们的重视,并开始探索超导计算机和分子器件<sup>[22]</sup>.由于带电粒子的绕射性能差,高深宽比沟槽结构的离子注入改性或薄膜沉积仍然没有得到很好的解决.当电极宽度不断减小时,亚微米集成电路多层布线的铝电极溅射沉积工艺已不能满足要求<sup>[23]</sup>.在某些纳米粉末的制备中,热等离子体合成方法也遇到了成本低、产量高的高分子热分解工艺的挑战<sup>[24]</sup>.

(1995年11月21日收到)

- Hess, D. W. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1990; **A8**:2356
- Coburn, J. W. *IEEE-PS*, 1991; **19**:1048
- Assno, Y. *Thin Solid Films*, 1983; **105**:1
- Suckerwer, S., et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1985; **55**:1753
- Wolf, B. H. *Rev. Sci. Instrum.*, 1992; **63**:2351
- 柳襄怀等. 基础研究, 1995; **3**:11
- 谢常青. 科学导报, 1995; (3):24
- 陈幼松. 半导体技术, 1990; (2):61
- Singer, P. H. *Semicond. Int.*, 1993; **50**:5
- Watanabe, H., Matsui, S. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1993; **B11**:2288
- Sudizwa, T., Jin, Y., Matsuo, S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994; **33**:2200
- Jiwari, N. et al. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1994; **A12**:1322
- He Yuliang, et al. *J. Appl. Phys.*, 1994; **70**:2
- Niu, C., Lu, Y. Z., Lieber, C. M. *Science*, 1993; **261**:334
- Kratschmer, W. et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1990; **170**:167
- Kratschmer, W. et al. *Nature*, 1990; **347**:354
- 王弘, 王民. 高科技通讯, 1995; **5**:53
- Conrad, J. R. et al. *J. Appl. Phys.*, 1987; **62**:4591
- 孔光临. 物理, 1989; **18**:537
- Tepermeister, T. et al. *J. Vac. Sci. Tech.*, 1994; **B12**:2310
- Murakawa, S., MCvitte, J. P. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994; **33**:2184
- 游效曾. 物理, 1994; **23**:646
- 张沈军. 半导体技术, 1991; (2):17
- 张立德. 基础研究, 1995; **3**:31

(下转第208页)

# 从 HERA 看质子的结构

朱 伟

教授,华东师范大学物理系,核物理和相关领域理论研究欧洲中心(ECT)协联成员,上海 200062

关键词 量子色动力学 小  $x$  物理 质子结构

世界上第一台电子-质子对撞机正在探索质子内部  $10^{-16}$  cm 层次的秘密. 这项研究要一直延伸到下一世纪,但是目前已获得了一批非常有趣的结果.

## 一、HERA

1992 年 5 月 31 日,一扇能够窥视质子深度结构的新窗户在汉堡(Hamburg)的德国同步加速器中心(DESY)开启了. 这一天晚上, H1 和 ZEUS 两个实验组的物理学家在世界上第一台电子-质子对撞机 HERA(强子-电子贮存环加速器之简称)的北厅和东厅的探测器上同时观察到了能量高达 26 GeV 的电子和 820 GeV 质子的空前剧烈的碰撞. 对这些破坏性的撞击的跟踪和分析,将使人们挖掘出深藏在质子深部的一些奥秘<sup>[1]</sup>.

质子与电子不一样,是非类点粒子,它的直径大约是  $10^{-13}$  cm. 虽然质子直径是原子的  $1 \times 10^{-5}$ ,但它却是高能物理学的一个重要研究对象,因为质子是构成我们宇宙的最重要的“砖块”.

近 30 年来,有关质子结构的知识主要来源于一种称为深度非弹性散射(DIS)的实验. 在这类实验中,电子或其他被视作探针的轻子传递给质子的四维动量平方  $q^2$  和能量  $\nu$  非常大,而且能把质子打碎. 1969 年斯坦福直线加速器中心(SLAC)的物理学家首次观察到描写质

子的结构函数表现出仅是  $q^2$  和  $\nu$  的比值  $x = q^2/2M\nu$  的函数,其中  $M$  为质子质量,  $x$  称为布约肯(Bjorken)变量. 当时正在 SLAC 访问的加利福尼亚理工学院的费曼(R. Feynman)破译了其中的秘密:电子在质子中碰到了一群微小的坚硬的独立粒子. 费曼称它们为部分子(parton). 布约肯变量  $x$  正巧就是被击中的那个部分子分担的质子纵向动量的份额. 在此以后,物理学家综合各种 DIS 实验结果,确认部分子就是夸克和胶子. 夸克是目前人们所知的构成物质的最小“砖块”. 胶子则是传递夸克间相互作用的粒子. 这种相互作用是宇宙中最基本的力之一,它可以用量子色动力学(QCD)描写. 微扰 QCD 预言的夸克和胶子在质子中的动量分布随探针  $q^2$  的变化,精确地与实验符合,是 QCD 理论最重要的验证之一.

质子的结构如此吸引人,以致物理学家在 80 年代初就开始考虑对质子作更深层次的探索. 在深度非弹性散射中,探针的分辨率与电子-质子的质心系能量成反比. 然而由于经费和技术上的问题不允许物理学家无止境地扩大加速器,以获取更高的质心系能量. 物理学家注意到在以往的这类实验中,作为靶的质子在电子撞击前处于静止状态,所以有相当部分的入射电子能量被质子随后的运动所带走. 例如 SLAC 的 20 GeV 的电子轰击静止的质子,只能形成 6 GeV 的电子-质子质心系能量. 这样的电子探针可以观察到  $10^{-14}$  cm 层次的质子结构. 如果让电子和质子分别加速后对撞,质心系能量可以大大地提高. 这个新思想在 DESY、欧洲核子研究中心(CERN)和费米实验室(FNAL)曾考虑过,最后在 DESY 得以实现,并取名为 HERA. HERA 计划把电子和质子分别加速到 30 GeV 和 820 GeV 后对撞,这样可以达到约 300 GeV 的质心系能量,从而可探测到  $10^{-16}$  cm 层次的质子结构(比以往的 DIS 实验提高了两个数量级). 如果采用传统的固定靶方案,则达到如此高的分

(上接第 207 页)

## Low Temperature Plasma Technology

Ren Zhao-xing<sup>①</sup>, Ding Zhen-feng<sup>②</sup>

① Professor, Vice Director of Institute of Plasma Physics, Hefei Anhui 230031

② Assistant Researcher, 11th Department of Institute of Plasma Physics, Hefei Anhui 230031

**Key words** low temperature plasma, integrated circuit, material synthesis, surface engineering, energy saving technology