

## 摘要

等离子体刻蚀技术因其较高的刻蚀速率、良好的方向性和材料选择性等优势得到了广泛应用。但在传统的刻蚀加工中，等离子体作用于整个样品表面，需要昂贵的设备及复杂的图形转移工艺来实现局域加工。近年来，许多研究者尝试将等离子体限制在1mm以下的微结构中，可实现局部无掩膜刻蚀。然而，这些微等离子体无掩膜刻蚀器件通常只能达到百微米的刻蚀分辨率，远不能满足更高精度加工的需求。为此，我们提出了一种基于并行探针驱动的扫描等离子无掩膜体加工方法，即将倒金字塔微放电器集成在扫描探针的针尖上，利用倒金字塔空心阴极效应放电产生高浓度等离子体，并将其通过针尖末端的纳米孔导出到样品表面，实现亚微米量级的无掩膜扫描加工。

倒金字塔微放电器是无掩膜扫描等离子体刻蚀系统中的关键器件，主要包括阳极金属 Ni/聚酰亚胺(PI)绝缘层/阴极金属 Ni 三层结构，并且具有倒金字塔空心阴极。本文研究了该微放电器的尺寸优化、工艺制备、测试系统搭建和性能测试，实现了微放电器在 SF<sub>6</sub> 中稳定放电。

由于倒金字塔微放电器集成在探针上，这引起倒金字塔中电场的改变，从而引起等离子体分布和性能的改变。因此，本文使用 ANSYS 软件对微放电器电场仿真，重点研究了阴阳电极和绝缘层几何尺寸等对电场分布的影响，获得了有利于等离子体产生和维持的结构尺寸。

制作过程中，微放电器中倒金字塔深槽的存在使得阳极 Ni 的图形化、PI 绝缘层的制备和图形化相当困难。针对以上工艺难点，本文重点做了以下几方面的研究：(1) 利用溅射反转法剥离工艺实现阳极 Ni 的图形化，提高了电极图形精度和薄膜质量，并简化了工艺过程。(2) 研究 PI 制备中固化工艺参数对 PI 膜厚、亚胺化程度和介电特性的作用，并优化工艺参数，得到质量、性能良好的 PI 膜。(3) 研究 PI 图形化中 RIE 刻蚀参数对 PI 刻蚀速率、表面粗糙度和刻蚀残留物的影响，优化试验参数，在保证 PI 图形化质量的同时，提高刻蚀速率。基于以上制作工艺，成功制作出了质量良好的倒金字塔微放电器。

最后，本文设计并搭建了微放电器性能测试系统，测得了微放电器在 SF<sub>6</sub> 中稳定放电的电学性能和光谱特性，分析了放电器特征尺寸、放电气体压强、放电气体成分、测试电路等对于放电性能的影响，从而为后续的无掩膜扫描刻蚀加工的研究奠定了坚实的基础。

关键词：无掩膜刻蚀 微放电器 工艺优化 性能测试

## Abstract

Plasma Etching is widely used because of the superiority of higher etching rate, good directivity, material selectivity and so on. However, in the traditional process, plasma act on whole surface of the sample, which require costly equipments and complicated process for patterning transfer. Recently, some researchers confine the plasma in the Microstructure less than 1mm to realize local maskless etching. These devices can only achieve hundred-micron resolution, but can't expect more. Here, we propose a Maskless Scanning Plasma Etching System(MSPE) based on Parallel Probe Actuation, in which a Inverted Pyramidal Microplasma Reactor (IPMR) is integrated on the scanning probe and released nano-aperture at the tip of the hollow cavity. Plasma produced in SF<sub>6</sub> are exported through the aperture to etch the silicon wafer underneath, which can achieve submicron resolution.

IPMR, having metal(Ni) /dielectric(PI) /metal(Ni) sandwich structure with inverted pyramidal hollow cathode, is the key component of MSPE. In this thesis, we study the structure optimization, fabrication process, testing system and device performance.

IPMR is integrated on the scanning probe, which influence the distribution of electric field and the plasma in the hollow cathode. Therefore, we do some simulation for the electric field using ANSYS software to investigate the influence of the electrode and dielectric layer, and to obtain the better structure to produce and maintain plasma.

Due to the deep inverted pyramidal hollow cavity, the process such as fabrication of PI, patterning of anode and PI are much harder. To solve these difficulty, we do work as following:(1)Realize the anode patterning using the sputtering reversal lift-off process, which improve the electrode accuracy, quality and simplify the process. (2) Investigate influence of curing parameters on the thickness, imidation degree and dielectric property of PI, then optimize them to gain favorable PI layer. (3)Optimize the reactive ion etching parameters to improve the etching rate and ensure the patterning quality. Based on the optimized process, we fabricate the favorable IPMR.

Finally, we set up the measurement system to test the electrical and optical property of the device discharged stably in SF<sub>6</sub>, and analyse the analysis the influence of the device characteristic dimension, pressure, gas component and the test circuit on the discharge, which lay a foundation for further research of the MSPE.

**Key Words :** Maskless Etching, Microplasma Reactor, process optimization, performance test

## 中国科学技术大学学位论文原创性和授权使用声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

本人授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

作者签名: 张秋萍

2010 年 6 月 8 日

## 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 张永萍

签字日期: 2010年6月8日

## 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (\_\_\_\_年)

作者签名: 张永萍

导师签名: 孙立贤

签字日期: 2010年6月8日

签字日期: \_\_\_\_\_

# 第一章 绪论

## 1.1 微放电器

### 1.1.1 微放电器概述

微放电器是在较高气压下通过电场激励，使不平衡的低温等离子体在 1mm 以下的微结构中产生并维持稳定的辉光放电的一种器件。微放电器有很多的类型和分类方法，从微放电器的激励方式来分，可以分为直流、交流、脉冲和射频等微放电器；从微放电器的结构来分，可以分为平面结构放电器、空心阴极放电器、梳齿状电极结构放电器、介质阻挡放电器<sup>[1]</sup>。空心阴极微放电器是微放电器中的一种典型结构，具有等离子体密度高、放电持续时间长等优点，因此具有广泛的应用前景。以下主要针对空心阴极微放电器做了详细的介绍和论述。

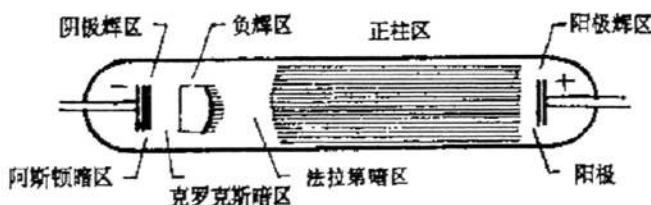


图 1-1 放电管光层区域分布

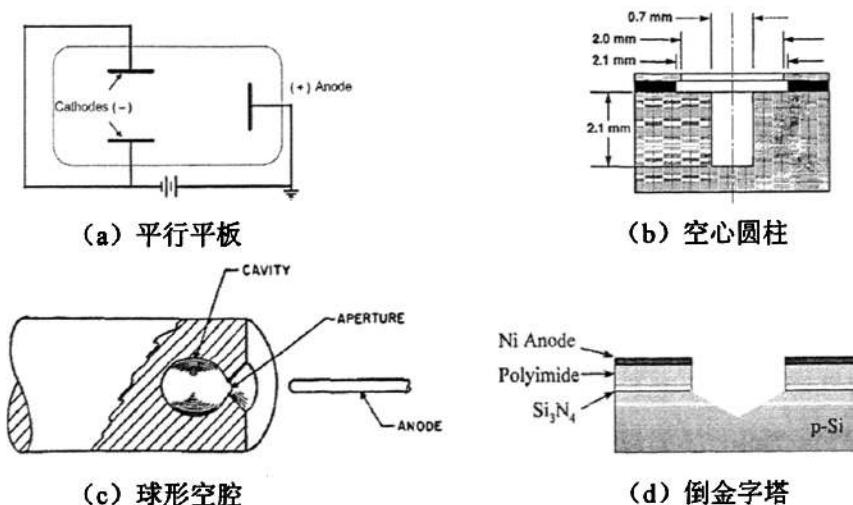


图 1-2 不同阴极结构的微放电器

图 1-1 显示了一般的平行板辉光放电中, 极间存在阴极区、负辉区、正柱区、阳极区四个主要的区域。如果改变阴极的形状, 采用如图 1-2 所示的平行平板(a)、空心圆柱(b)、球形空腔(c)、倒金字塔(d) 等空心阴极结构<sup>[2,3]</sup>, 在一定的放电条件下, 原来的阴极区和负辉区全部移到空心阴极的内部。如果是平板空心阴极, 则空心阴极中有三个区: 两个阴极区和一个负辉区。如果是圆柱空心阴极, 则在阴极内只存在两个区: 阴极区和负辉区。与平行板电极放电一样, 在空心阴极放电的阴极区, 电场高且变化快, 因而在这样的电场中, 电子的运动是非平衡的, 它们的行为已不能用局域电场和气体的密度来确定。

空心阴极放电是直流辉光放电中的一种特殊形式。直流辉光放电可以分为正常辉光和反常辉光两种放电方式。直流辉光放电中, 最重要的物理过程发生在靠近阴极附近, 而这两种放电的根本区别就是阴极位降是否正常。阴极位降是指阴极与负辉区之间的电位差。正常辉光中, 放电电流只从阴极表面的部分流过, 随着放电电流的增加, 阴极被放电电流覆盖的面积也增加, 阴极位降基本上保持不变。而反常辉光中, 放电电流大于某一数值时, 放电盖满了阴极的整个表面, 随后电流密度和阴极位降也都在增加。空心阴极放电是一个高的电离和激发的等离子变化过程<sup>[4]</sup>, 其重要的放电特性是由空心阴极效应引起的。

空心阴极微放电器因空心阴极效应而得名。所谓空心阴极效应, 就是将电子限制到负辉光区微小空间里, 在相反的阴极位降区加速振动, 形成钟摆式的运动, 大大的增加了碰撞的概率, 因而增加了电子密度和功率密度, 可能导致放电电流上升几个数量级。在空心阴极内部, 由于相对阴极表面的负辉光区相互重叠, 使高能电子被约束在其内部产生振荡运动, 而引起电离效率的增加。因此, 电流密度的增加并不完全依靠正离子轰击阴极所引起的次级电子发射来实现, 而是依靠电子在阴极间的来回振荡和紫外光子以及亚稳原子轰击阴极所引起的次纵电子发射。空心阴极放电的电子能量分布是非麦克斯韦分布, 它包含高浓度的高能电子和离子, 有利于等离子的维持稳定性。

图1-3显示了空心阴极放电时特有的三个放电区域, 即汤生放电、空心阴极放电和异常辉光放电<sup>[5]</sup>。在电流较低时, 电流随着电压的增加呈指数增加, 说明此时处于汤生放电状态, 此时的气压或者电极间距较小, 因此等离子体从一个电极的外侧延伸到另一个电极的外侧; 在较高的气压下或者电极间距下, 等离子体在产生于电极空穴之间, 填满了整个空心区域。随着电流的增加, 电极空穴间的等离子体的传导性增加, 电场从轴向分布变成集中于阴极位降的强烈的的发射状分布。在阴极处, 由离子碰撞产生的一小部分电子通过该电场获得能量在轴线区域做钟摆运动, 并通过电离碰撞损失能量。空心阴极效应导致电流增加, 而电压下降, 即伏安特性曲线呈负性斜率。随着电流继续增加, 正常空心阴极辉光放电

等离子体超出了整个阴极表面，延长了等离子体路径，等离子体电压增加，即为异常辉光放电。此时的伏安特性曲线显示为正斜率，即空心阴极放电不需要或者只要小的外加电阻就可以并行工作，这种工作方式可以大大的增加电流密度，从而提高功率密度。

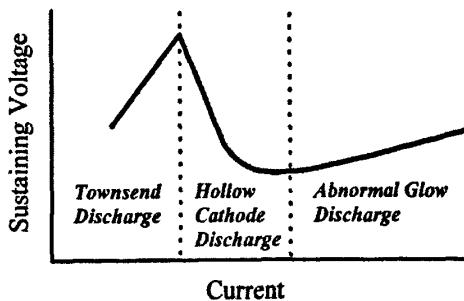


图 1-3 空心阴极放电伏安特性

空心阴极放电的主要有以下重要特性：

- (1) 在相同气体、相同气压条件下，空心阴极放电的阴极电流密度比正常辉光放电的高约 1-3 个数量级。二者的管比降相差不很多。
- (2) 在气体状况和阴极材料相同的条件下，当阴极电流密度明显大于正常辉光放电时，空心阴极放电的管压降仍然与正常阴极值降值接近。
- (3) 空心阴极的主要发光区是负辉区，区中有快速电子群(能量约为 20ev)，中速电子群(能量约为 5-6 ev)，慢速电子群(能量约为 1ev)。研究表明，电子能量分布情况非常适于激励金属蒸气离子激光系统。
- (4) 空心阴极放电的阴极溅射虽然比同样电流密度的反常辉光放电的要小得多，但是比相同气体和阴极材料的正常辉光放电的阴极溅射强烈。

微空心阴极放电最吸引人的特征之一是有非热电子能量分布，导致高电离速率和高激发速率，而且微空心阴极放电是比较稳定的自持放电，放电区域形成高电流密度，这是源自正离子轰击阴极所产生的二次电子发射、以及阴极腔中两相对阴极位降区之间的钟摆电子。微空心阴极放电的另外一个独特特征是在这些放电等离子体中有极高的功率密度，典型的直流放电电压大约为 200V，典型放电电流在毫安量级，单个放电区的电功率在百毫瓦数量级。如此高的功率集中在体积很小的阴极孔，造成了放电极高的功率密度。如此高的功率密度使微空心阴极放电能够产生高压辉光放电非平衡等离子体，当大量这样的放电区并联运行时，能够产生大体积高气压辉光放电等离子体<sup>[6]</sup>。

尽管倒金字塔微放电器的经常被描述为微空心阴极，但缺少传统的空心阴极的特征<sup>[7]</sup>。传统的空心阴极放电中两个空心阴极表面是相互平行的，使得阴极表

面产生的二次电子可以在阴极位降区被加速，并在阴极鞘层间做振荡运动。高能束流电子被压缩在两阴极间的负辉光区内，从而增强了能量密度，生成高浓度的等离子体。在微放电器中，由于没有平行相对的阴极表面，能够发生介于汤生放电和空心阴极放电现象的跃迁，但是在放电过程中其约束高能电子的能力有所减弱，没有空心阴极效应中典型的功率密度增加。

### 1.1.2 微小等离子体放电过程的尺度效应

空心阴极放电过程中，电子在两个相对的阴极间来回振荡，导致电子与气体原子的碰撞次数增加，电离效率大大提高。因此，两个阴极间的距离必须很小，合并的负辉区中产生的紫外光子和亚稳原子，很容易落到两个阴极上而引起次级电子发射，使阴极发射增大。在同样的阴极位降下，电流密度就可以大大增大。但是，这并不等于说两个阴极间的距离越小，电流密度就越大。实际当阴极间距过分小时，电流密度不但不会继续增加，反而下降到零。这是因为提供电子雪崩的空间太小了。因此，空心阴极放电必须满足一定的条件才能产生。

微放电器产生等离子体必须遵循帕邢定律，即对于微放电器来说工作气压 $p$ 和阴极、阳极之间的距离 $d$ 的乘积（ $pd$ ）决定了所需给定的 $p$ 、 $d$ 值，击穿电压，以及工作气体的特性。一般来说，击穿电压随着 $pd$ 值的增加的变化过程是先迅速减小后缓慢增大<sup>[8]</sup>。

空心阴极微放电器是微放电器的一种特殊放电形式，因此除了遵循上面的尺度规律外，还遵循一条空心阴极放电所特有的尺度规律<sup>[9]</sup>，即工作气压 $p$ 和阴极间的距离 $D$ 的乘积（ $pD$ ）也影响着击穿电压、气体特性等影响放电的因素。当 $pD$ 在 0.1–10 Torr cm 的范围内时，放电形式是阶段性的，在不同的放电阶段有不同伏安特性。这条规律是空心阴极微放电器的主导规律。

典型的普通辉光模态下，当 $pD$ 保持不变时，则阴极位降电压也保持不变。在上述假设条件下，等离子体中的电离密度与 $p^2$ 呈正比。因此从理论上来说，利用 $pD$ 尺度效应，微放电器的几何尺度可以缩小到几个  $\mu\text{m}$ ，即与大气压下电子的平均自由程接近。在实际的微放电器件中， $pD$ 尺度效应意味着器件的所有几何尺寸都与气压成反比。上述的尺度效应中，我们假定鞘层或阴极位降区厚度， $d_{\text{cathodefall}}$ ，小于特征尺寸 $D$ 。当器件的特征尺度减小到与 $\lambda$ 接近时，因形成的阴极位降区不能够完全容纳在微放电器件内部， $pD$ 尺度效应不完全适用。因此在微放电器中，必须具有较高的等离子体浓度，使得 $d_{\text{cathodefall}}$ 能够满足器件的尺寸要求，才能产生稳定的放电。

根据以上分析可知，产生空心阴极效应基本条件是：工作气压 $p$ 和空心阴极的尺寸 $D$ 的乘积（ $pD$ ）应在一定的取值范围内，并满足阴极间距大于两个阴极位降区长度。基于 $pD$ 尺度效应，当微放电器的特征尺度缩小到几十  $\mu\text{m}$  时，就可以

在较高气压（几kPa至数十kPa）下产生稳定的放电。由于微空心阴极的几何尺度在几十 $\mu\text{m}$ 左右，其内产生的反应等离子体是一种非平衡的等离子体，即在整个空心阴极区域内没有完全准电中性的区域存在。其中局域等离子体的阴极位降 $d_{CathodeFall}$ 和德拜长度 $\lambda_D$ 的尺度为<sup>[4]</sup>：

$$d_{CathodeFall} = \sqrt{\frac{2V_c \epsilon_0}{qn_i}} \quad (1)$$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{q^2 n_e}} = 7400 \left( \frac{k T_e / q}{n_e} \right)^{1/2} = 7400 \left( \frac{T_{ev}}{n_e} \right)^{1/2} \quad (2)$$

其中： $V_c$ ， $\epsilon_0$ ， $q$ ， $n_i$ 分别为阴极位降电压、真空介电常数、单位电荷、离子浓度， $T_{ev}$ 的单位用eV来表示时的电子温度， $n_e$ 为电子浓度。

表1-1是根据（2）式计算所得到的不同电子温度和等离子体密度下的德拜长度。由于本文所研究的倒金字塔空心阴极放电的电子温度约为1-20eV，电子密度约为 $10^{21}$ - $10^{23}\text{cm}^{-3}$ ，阴极位降约为200V，由此可得德拜长度约为100 $\mu\text{m}$ ，阴极位降约为15 $\mu\text{m}$ 。由上述分析可知，微放电器中的等离子体的阴极位降区和德拜长度的尺度同微空心阴极的几何尺寸相当。由此可以证明，在微空心阴极内部只存在阴极位降区和负辉光区，不存在传统辉光放电的等离子体正柱区。

表 1-1 各种温度和密度下等离子体德拜长度的数值 (m)：

$T_{ev}(\text{eV}) \backslash n_{e0}(\text{m}^{-3})$	$10^{15}$	$10^{17}$	$10^{19}$	$10^{21}$
1	$2.34 \times 10^{-4}$	$2.34 \times 10^{-5}$	$2.34 \times 10^{-6}$	$2.34 \times 10^{-7}$
10	$7.40 \times 10^{-4}$	$7.40 \times 10^{-5}$	$7.40 \times 10^{-5}$	$7.40 \times 10^{-7}$
100	$2.34 \times 10^{-3}$	$2.34 \times 10^{-4}$	$2.34 \times 10^{-5}$	$2.34 \times 10^{-6}$

### 1.1.3 微放电器发展和应用

根据帕邢定律可知，低压条件只适用于较大尺度的放电器，由此产生的等离子体面积较大，满足不了高精度的应用要求。为了实现等离子体的微型化，即在微小空心阴极结构中产生和维持稳定的等离子体，就必须提高气压。近五十年来，等离子体方面的专家在高压等离子方面做了很多细致的工作。

1959年，White报道了把气压增大到更高空心阴极放电的研究结果<sup>[10]</sup>。按照White-Allis相似定理： $V=V(PD, I/D)$  (这里V是维持电压，I是放电电流，P是气压，D是阴极孔径)。通过降低阴极孔径，空心阴极放电可以在高气压下运行。根据这个原理，White制作了图1-3 (c) 中的空心腔体微放电器，并对等离子体的产生、分布以及特性做了详细的研究。

1993年，Schoenbach等人也发表了对于空心阴极放电的帕邢尺度定律研究内

容<sup>[11]</sup>，并为高压辉光放电创造了微空心阴极放电，图1-4描述了两种用于微空心阴极放电的电极结构，(a) 为在阴极具有圆柱状沉孔的微放电器，(b) 为在阴极具有通孔的微放电器。Schoenbach和其它研究小组研究了这两种结构。然而，大部分研究还是用图1-4 (b) 中的电极几何结构完成的，原因是由于这种电极结构简单，用等离子体喷射和激光打孔方法容易制造大面积微电极阵列，能够通过空心放电区域进行气体流动。这种结构在后续其他学者对于空心阴极研究中起着奠基作用。

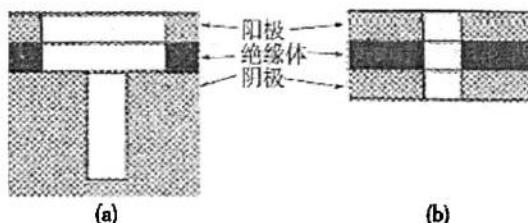


图1-4 高压辉光放电的微空心阴极放电器

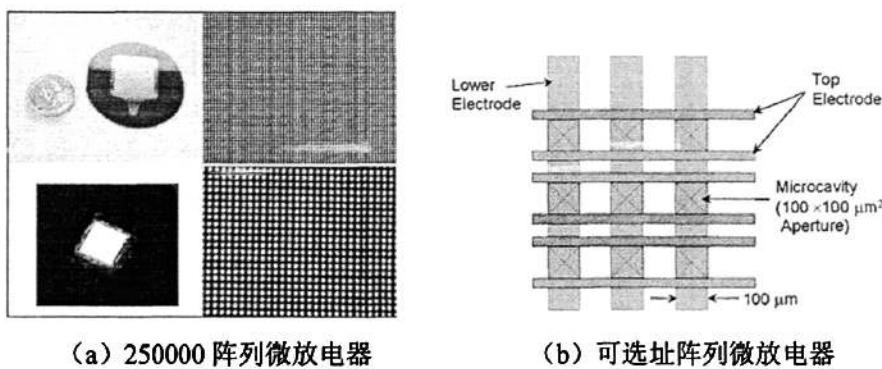


图 1-5 硅基倒金字塔微放电器

1997年开始，Illinois大学的Eden小组发展了基于微机电加工技术的硅基倒金字塔、圆柱等结构的空心阴极微放电器<sup>[12-15]</sup>，在Ar、Xe、Ne等稀有气体氛围中测定了这些微放电器的电学和光学性能，并将其推广应用在光电探测、平板显示等方面。该小组在后续的工作中不断地优化放电器的结构，提高放电器的性能，拓展放电器的规模。2005年，该小组获得了250000阵列倒金字塔微放电器(图1-5 (a))，并实现了均匀稳定的放电<sup>[16]</sup>。2008年，该小组提出了大规模可选址阵列倒金字塔微放电器(图1-5 (b))，进一步拓展了空心阴极微放电器的可控性，提高了其应用灵活性<sup>[17]</sup>。

微小空心阴极等离子体因其较高的离子密度和功率密度，具有广阔的应用前景，吸引了众多科学家对其开展了广泛的研究。这些研究主要是针对微放电器在

医学诊断、平板显示、环境传感、光电探测、污染气体的消毒、紫外准分子光源、薄膜沉积、材料表面改性等领域中展开的。在稀有气体或稀有气体与卤化物的混合物中，微空心阴极维持辉光放电能够产生大体积高压辉光放电等离子体，能够被用作气体激光器的增益介质，使连续或准连续准分子激光器的制造成为可能<sup>[18]</sup>。在光电和气体探测应用中，选择固定的等离子激发电压，调节引入的外加光源光强和气体流量或成分比例，就可以作为检测光电强度和气体含量的灵敏探测器<sup>[19]</sup>。在平板照明应用中，制作空心阴极微放电器阵列，以Xe、Ar等稀有气体为背景气体，选择合适的放电条件可以获得直流平板真空紫外光源，其50%的辐射率可以转化为光源，辐射率超过50 W/cm<sup>2</sup><sup>[20, 21]</sup>。在材料合成应用中，Sankaran等人在大气压下空心阴极等离子体发生器中充入Ar和硅烷作为反应气体，合成具有几个纳米两级的Si粒子。这种纳米Si粒子在紫外光激励下，显示出峰值为420nm蓝光、量子效率为30%的常温光致效应，这种发光可以在大气中稳定维持数月<sup>[22]</sup>。在工业上，大体积高气压辉光放电等离子体的应用更广泛，特别是大气压下大体积的空气辉光放电等离子体更有实际应用价值，它使在大气中进行等离子体加工成为可能，同时还能够大大降低加工所需要的真空条件，减少利用其它气体放电对环境产生的污染。

空心阴极放电作为微小等离子体放电的一种特殊形式，其将近 50 多年的发展过程中一直向着稳定、灵敏、小型化、大规模的趋势发展。现在，对于各种结构的空心阴极微放电器的工艺制备和性能测试已经取得了较大的进展，并在材料加工、光电探测、光源显示等领域中得到了广泛的应用。但是，在于等离子体微观的理论方面，尤其是微观粒子方面对于原子和分子的等离子体中化学、物理反应研究的较少。但是，为了本质的了解等离子体放电的机理，必须从粒子的微观演变角度来分析气体反应机理，这也是后来学者需要填补的空缺。

## 1.2 局域等离子体刻蚀技术

在半导体技术和微机电系统（MEMS）的发展过程中，微加工技术起着举足轻重的作用。其中，等离子体刻蚀技术作为一种优异的干法刻蚀技术，在众多 MEMS 器件制造时不可或缺。这种技术刻蚀速率高，刻蚀方向性好，材料选择性较高，对环境污染小。并且，由于该技术可以针对不同的加工材料选用相应的反应气体，所以几乎可以对 MEMS 中所有的重要材料，如各种金属、半导体、电介质和陶瓷材料等取得满意的刻蚀速率和刻蚀选择性。

在传统的等离子体加工过程中，等离子体均匀地作用于整个样品表面，因此只能用带有一定图形的掩膜板来实现刻蚀区域的选择。如果要获得若干个不同形

状和不同深度的图形，必需经过多道对准曝光、刻蚀等步骤。这个过程工艺复杂、加工周期长，并且所需的光刻、刻蚀设备以及掩膜板成本较高。另外，多次对准光刻往往会降低图形的精度，有时难以保证 MEMS 器件所需的加工精度。为了解决上述问题，许多研究者尝试着将等离子体限制在 1mm 以下的微结构中<sup>[8, 23, 24]</sup>，使用结构限制所形成的微小等离子体可对样品的局部区域进行无掩膜的直接刻蚀，甚至可以在各种非平面样品表面进行三维立体加工。

日本东京大学采用等离子体喷射实现刻蚀<sup>[25, 26]</sup>，其刻蚀系统见图 1-6。在 1mm 口径的微放电管中产生电感耦合等离子体，从口径为 0.1mm 的喷嘴中喷出对移动台上的样品进行刻蚀。该刻蚀系统可高速刻蚀硅（4000 $\mu\text{m}/\text{min}$ ）、石英玻璃（14 $\text{mm}/\text{min}$ ）等材料，但是刻蚀精度受喷嘴限制，只能达到百微米量级，而且刻蚀系统比较复杂。

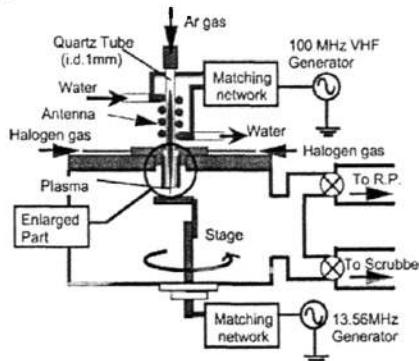


图 1-6 等离子体喷射刻蚀系统

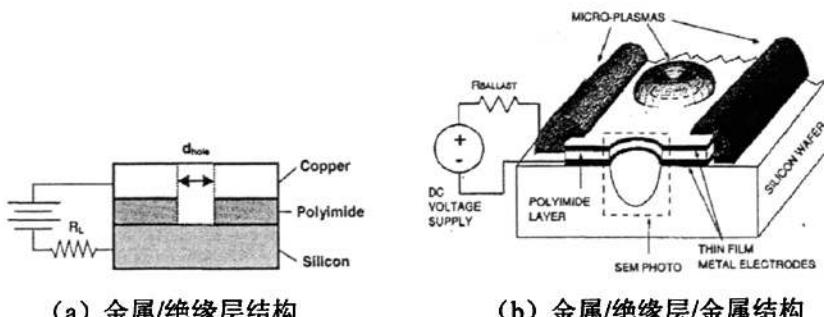


图 1-7 微结构等离子体刻蚀系统

Sankaran 和 Wilson 利用微加工方法制作微放电装置产生等离子体实现刻蚀。Sankaran 等制作了具有金属/绝缘层两层结构的带有圆形或条形微孔的微放电装置<sup>[27, 28]</sup>，见图 1-7 (a)。刻蚀前将该装置贴近硅片，通过金属和硅基材料对微放

电器施加驱动电压,由此产生的等离子体即可实现对硅片高速刻蚀(7mm/min),图形精度为200μm。Wilson<sup>[29, 30]</sup>等在硅片上直接加工获得具有金属/绝缘层/金属三层结构的微放电装置,见图1-7(b)。通过对微放电器开孔的排列设计,可同时在不同区域产生等离子体,从而实现选择性刻蚀加工,刻蚀速率为4~17μm/min,图形精度达到50μm。这两种方法避免了喷射等离子体刻蚀中对于复杂系统的依赖,但是可刻蚀的图形结构取决于微放电器的几何结构,且只能实现一次性刻蚀,不适合用于加工复杂图形。

### 1.3 论文研究目的和意义

以上所介绍的微等离子体无掩膜刻蚀器件通常只能达到百微米的刻蚀分辨率,远不能满足高精度加工的需求。为此,我们提出了一种基于并行探针驱动的扫描等离子体无掩膜加工方法<sup>[31, 32]</sup>,图1-8为该刻蚀系统中一个加工单元的结构示意图。该系统主要包括微放电器、空心针尖和带有压电驱动的扫描探针三个主要部分。这种方法将空心阴极为倒金字塔结构的微放电器集成在扫描压电探针上,将扫描探针和样品置于特定压力的反应气体环境中,微放电器电极之间加以驱动电压,空心阴极放电产生高浓度等离子体,通过倒金字塔尖端的纳米孔导出到样品表面,实现亚微米量级的局部扫描加工。

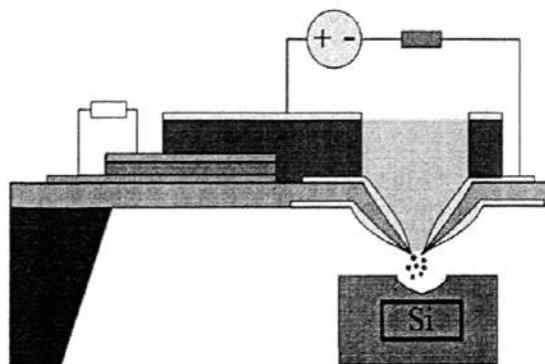


图 1-8 无掩膜扫描等离子体刻蚀加工单元

基于并行探针驱动的无掩膜扫描等离子体刻蚀方法兼有等离子体加工刻蚀效率高、适用材料广的优点,以及探针扫描加工分辨率高的长处。针对不同被加工材料选用相应的反应气体,可对多种材料的特定纳米级区域进行有效刻蚀。而基于压电薄膜的探针驱动和检测将使阵列中所有探针完全独立加工,极大地提高

整体加工效率。另外，这种方法将刻蚀装置独立于被刻蚀材料，且刻蚀系统相对简单，并可实现亚微米量级的高精度刻蚀，对于局域等离子体刻蚀的研究具有重要的推动意义，为高效率地加工微纳米器件提供了一条有效的方案。

扫描等离子加工系统可以按其结构分解为三个关键基础部分，其中微放电器是系统中产生和维持等离子体的关键器件之一，对其性能和原理的研究也是实现整个系统制备的关键内容。微放电器是产生等离子体的关键器件，其性能优劣对于整个刻蚀系统具有举足轻重的作用。因此，本论文主要围绕微放电器的机理研究、工艺制备和性能测试展开的。

本论文的创新点主要体现在两个方面：1. 放电器集成于带空心针尖的扫描探针上。目前倒金字塔微放电器结构简单，这里将倒金字塔微放电器集成于带有空心针尖的扫描探针上，并将在放电器尖端释放出纳米量级的微孔。2. 放电气体主要成分是  $SF_6$ 。目前微放电器放电气体多为  $Ar$ 、 $Ne$  等稀有气体，主要应用于平板显示、光电探测等领域，利用其发光特性。微放电器用于无掩膜扫描等离子体系统，主要对单晶硅、多晶硅、二氧化硅、氮化硅等硅基材料进行刻蚀加工，因此常选用含 F 的刻蚀气体，如  $CHF_3$ 、 $CF_4$ 、 $SF_6$  等。其中  $SF_6$  在刻蚀加工中具有选择性好、刻蚀效率高以及不会在刻蚀表面形成积碳等优点，因此我们选择  $SF_6$  作为微放电器中的反应气体，利用其刻蚀特性。

## 1.4 论文主要研究内容及结构

利用局域化的微小等离子体进行无掩膜加工，包括材料生长、刻蚀和沉积等，可提高加工效率，简化加工工艺，对于微工艺的发展有着很好的研究意义和实用价值。本论文中就是利用倒金字塔结构的直流空心阴极微放电器产生和维持微等离子体，以期实现局域无掩膜刻蚀。由此，本论文的主要内容是研究该倒金字塔微放电器的反应机理、制备工艺和性能测试，实现刻蚀微等离子体的稳定产生，并将其应用在无掩膜扫描等离子体加工系统中。

论文后续的研究内容主要按照以下思路来安排：

第二章对现有的微放电器的结构尺寸进行了优化设计。利用 ANSYS 仿真软件对集成于无掩膜刻蚀扫描探针上的微放电器电场仿真，采用重点研究电极几何形状、绝缘材料的介电性能等对电场分布的影响，获得了有利于等离子体产生和维持的结构尺寸。

第三章介绍了微放电器的工艺流程，主要对图像反转法剥离工艺、PI 绝缘

层固化和性能测试、RIE 刻蚀 PI 工艺和残留物去除等关键工艺做了详细的研究和分析。通过实验比较优化了相关的工艺方法和参数，制备获得了质量较好、可用于测试的器件。

第四章研究了电学和光谱性能的测试方法及结果。搭建了用于微放电器性能测试的系统。通过测试结果分析了放电器特征尺寸、放电气体压强、放电气体成分等对于放电的影响，最终实现 SF<sub>6</sub> 基气体稳定放电。

第五章总结了本论文的主要工作，并对后期工作提出了展望。

## 第二章 微放电器的结构尺寸优化

本章主要研究了微放电器结构尺寸分析和优化，基于帕邢定律和功能结构的要求，重点通过 ANSYS 仿真研究了电极几何形状、绝缘材料的介电性能等对电场分布的影响。

### 2.1 微放电器特征尺寸

倒金字塔微放电器是空心阴极放电的一种典型结构。倒金字塔微放电器的设计原理是基于低温等离子体的pD尺度效应，即产生空心阴极效应基本条件是：工作气体压强p和空心阴极的特征尺寸D的乘积（pD）应在一定的取值范围内。式（1）给出了气体击穿电压的推导表达式，其中A、B、 $\gamma$ 是与气体种类和阴极材料有关的常数，可见放电器的击穿电压是P、D的乘积的函数，这一规律即为帕邢定律<sup>[4]</sup>。

$$V_s = \frac{BPD}{\ln\left(\frac{APD}{\ln(1/\gamma)}\right)} \quad (1)$$

空心阴极放电器产生和维持等离子体基于空心阴极效应，而电子在空心阴极处钟摆式振动的pD典型值为1–10 Torr·cm。实验和仿真分析表明，在这种条件下的电子能量分布轨迹十分接近外加电压的能量分布。对于较大的pD值，电子的钟摆运动消失，因为电子没有足够的能量到达相反的阴极面。尽管如此，由于离子和光子在阴极结构中聚集的增强，仍能观察到微放电器放电性能的增强。如果阴极尺寸下降，德拜长度变得与阴极尺寸相当，因此等离子将被溢出空心阴极结构<sup>[32]</sup>，且在整个区域内呈非电中性。

根据帕邢定律，微放电器的击穿电压在某一特定的pD值下达到最小，即存在极小值，这是最优的放电起始点。在最优击穿放电起始点，当微放电器的特征尺度缩小到几十 $\mu\text{m}$ 时，就可以在较高气压（几kPa至数十kPa）下产生稳定的放电。表1列出了各种气体中最小击穿电压( $V_{sm}$ )和相应的( $PD$ )<sub>m</sub>值，并列出了在期间的特征尺寸为100 $\mu\text{m}$ 时，达到最小击穿电压的放电气体气压。从该表中可以得出以下规律：（1）随着气体质量分数的增加，气体的最小击穿电压逐渐增加，pD值逐渐减小；（2）多原子气体的最小击穿电压大于单原子气体。根据表2-1的规律可以得知，对于SF<sub>6</sub>的等离子体放电，为了产生空心阴极效应，pD通常在10–100 Pa·cm的量级，击穿电压在500V左右。气体的击穿电压还与气体性质，电

极材料、阴极表面杂质和粗糙度等因素有关，这种因素较为复杂，这里不做具体的论述。

表2-1 不同气体的最小击穿电压及其相应的pD值

气体	质量分数	$V_{sm}(\text{V})$	$pD(\text{Pa}\cdot\text{cm})$	$p(\text{kPa})/100\mu\text{m}$
$\text{H}_2$	2	273	153.3	15.3
$\text{N}_2$	28	251	89.3	8.93
$\text{SH}_4$	36	414	80.0	8
$\text{CO}_2$	44	420	68.0	6.8
$\text{SO}_2$	64	457	44.0	4.4
$\text{SF}_6$	146			
Ar	40	137	120	12
Air	29	327	75.6	7.56

基于帕邢定律，反应器的特征尺寸的确定需要考虑放电时击穿电压、放电气压等条件的约束。这里，为使微放电器在最小击穿电压下放电，且工作气压在 10kPa（接近大气压）左右，微放电器的典型特征尺度在 10-100 $\mu\text{m}$  范围内，因此，设计的微放电器的特征尺寸选择 100 $\mu\text{m}$  或 50 $\mu\text{m}$  两种。

## 2.2 微放电器基本结构模型

这里研究的倒金字塔微放电器是用于无掩膜扫描等离子体刻蚀的放电器件，因此需要将微放电器集成于扫描探针的尖端。图 2-1 是 100 $\mu\text{m}$  倒金字塔微放电器探针基底和反应器剖面图。倒金字塔微放电器的特征尺寸，即倒金字塔端部的口径为 100 $\mu\text{m}$  或 50 $\mu\text{m}$ ，槽深约为 70 $\mu\text{m}$  或 35 $\mu\text{m}$ 。微放电器包括金属/绝缘层/金属三层结构。

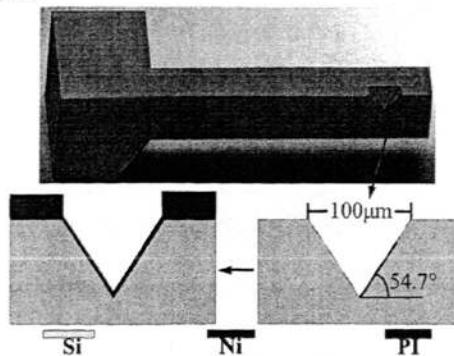


图 2-1 微放电器探针基底和剖面图

微放电器的电极金属选择镍 (Ni)，这是因为 Ni 的化学性能比较稳定，与氧、硫、氯等元素不相互作用，在  $O_2$ 、 $CHF_3$  和  $SF_6$  等离子中具有优异的抗刻蚀性能，同时它具有较高的熔点和较低的溅射产额，价格便宜，满足等离子体放电时对电极材料的要求。电极层的设计厚度为 120—200nm。

反应器中间绝缘层材料选择聚酰亚胺 (PI) 材料，这种材料具有优越的介电性能、机械性能和热稳定性，是高温电绝缘和热绝缘的理想材料之一。PI 在  $SF_6$  等离子体中具有较好的抗蚀性能，高温性能优异，加工工艺简单，制造成本低，具有较低的相对介电常数和良好的绝缘性能。PI 介电常数一般约低于 3.8，而介电损耗低于 0.004，理论介电强度约在  $200V/\mu m$  左右。由表 1 可知，通常微放电器件在  $SF_6$  中的工作电压一般在 500V 左右，因此为了满足工作过程中 PI 薄膜不发生击穿，PI 膜的设计厚度为 5-20 $\mu m$ <sup>[33]</sup>。

为了实现无掩膜等离子体刻蚀的扫描，微放电器必须集成于扫描探针的端部，见图 2-2 结构模型。因此，反应器的电极形状与放电器的特征尺寸相当（数十  $\mu m$ ），这会引起放电器电场，特别是倒金字塔中电场的改变，从而引起等离子体分布和性能改变。为了获得良好的探针针尖的驱动形成、位移驱动分辨率和压电探针的谐振频率、位移检测分辨率，扫描探针的宽度不应超过 300 $\mu m$ ，长度不应超过 1000 $\mu m$ <sup>[34]</sup>。

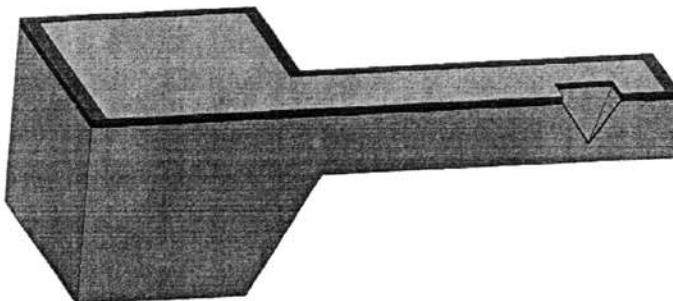


图 2-2 微放电器的结构模型

本文采用 ANSYS 软件对微放电器电场仿真，重点研究电极几何形状、绝缘材料的介电性能等对电场分布的影响，仿真时不考虑等离子体对于电场分布的影响。为了简化仿真模型，这里使用圆锥结构来近似倒金字塔结构。由于圆锥的对称性，只考虑平面的电场分布，因此，微放电器的仿真模型如图 2-3 所示。这里选择倒金字塔的特征尺寸为 50 或 100 $\mu m$ ，对应的深度为 35 或 70 $\mu m$ ；PI 的厚度为 8 $\mu m$ ；阳极和阴极分布如图中所示，但是由于 Ni 较薄，电极厚度忽略不计。阴极电压为 -400V，阳极接地。微放电器的模拟范围为 400 $\mu m \times 200\mu m$ 。Si、PI 和空气的相对介电常数分别为 11.9、3 和 1。

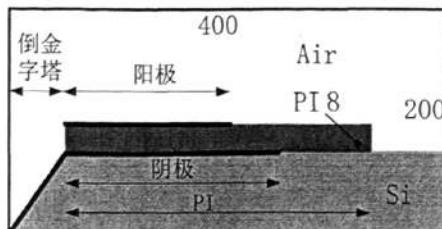


图 2-3 微放电器的仿真模型

图 2-3 中还表示了模拟中对于倒金字塔、阳极、阴极、PI 等关键尺寸的定义。由于探针的宽度为  $300\mu\text{m}$ ，因此，阳极、阴极和 PI 的最大宽度也不应超过该值。另外，为了保证电极在微放电器关键部位的连接，并且容许一定的工艺误差，要求阴极、阳极和 PI 的最小模拟尺寸为  $50\mu\text{m}$ 。因此，对于特征尺寸为  $100\mu\text{m}$  的器件，探针宽度选择  $300\mu\text{m}$ ，对于特征尺寸为  $50\mu\text{m}$  的器件，探针宽度选择为  $250\mu\text{m}$ 。根据图 2-3 所定义的各部分的模拟尺寸， $50$  和  $100\mu\text{m}$  器件的阳极、阴极和 PI 的最大模拟长度都为  $100\mu\text{m}$ 。

## 2.3 微放电器结构分析

由于扫描探针对微放电器的尺寸限制，微放电器的电场分布产生了较大的变化。这里首先分别改变阴极、阳极、绝缘层的尺寸，分析这些因素对于倒金字塔电场分布的影响；接着模拟分析绝缘层中气泡、特征尺寸、阴极结构等因素对于电场分布的影响。由于分析模型取一半的器件结构，因此各部分长度按照一般的绝对长度来表示，比例顺序为倒金字塔：阳极：PI：阴极。

### 2.3.1 微放电器功能材料尺寸的作用

#### 2.3.1.1 阴极尺寸的作用

倒金字塔的模拟尺寸为  $25\mu\text{m}$ ，实际尺寸为  $50\mu\text{m}$ 。首先不考虑探针对于微放电器尺寸的限制，固定倒金字塔、阳极和 PI 的比例为  $25: 200: 200$ 。图 2-4 是随着阴极尺寸逐渐变大时不同的电势分布图。从图 (a-c) 分析可知，当阴极尺寸小于阳极和 PI 的尺寸时，倒金字塔电势集中，且探针外端的电场分布集中在 Si 材料中，不会影响局域的等离子体放电。而当阴极尺寸增加大大于阳极和 PI 尺寸时，电场和电势变化不明显，并且，探针外端的电势分布在空气中，会影响局域的等离子体粒子种类和浓度，极有可能引起边缘放电。因此，为了避免边缘放电现象，选择阴极的尺寸小于阳极和 PI 的尺寸。这里选择阴极为最小尺寸  $50\mu\text{m}$ 。

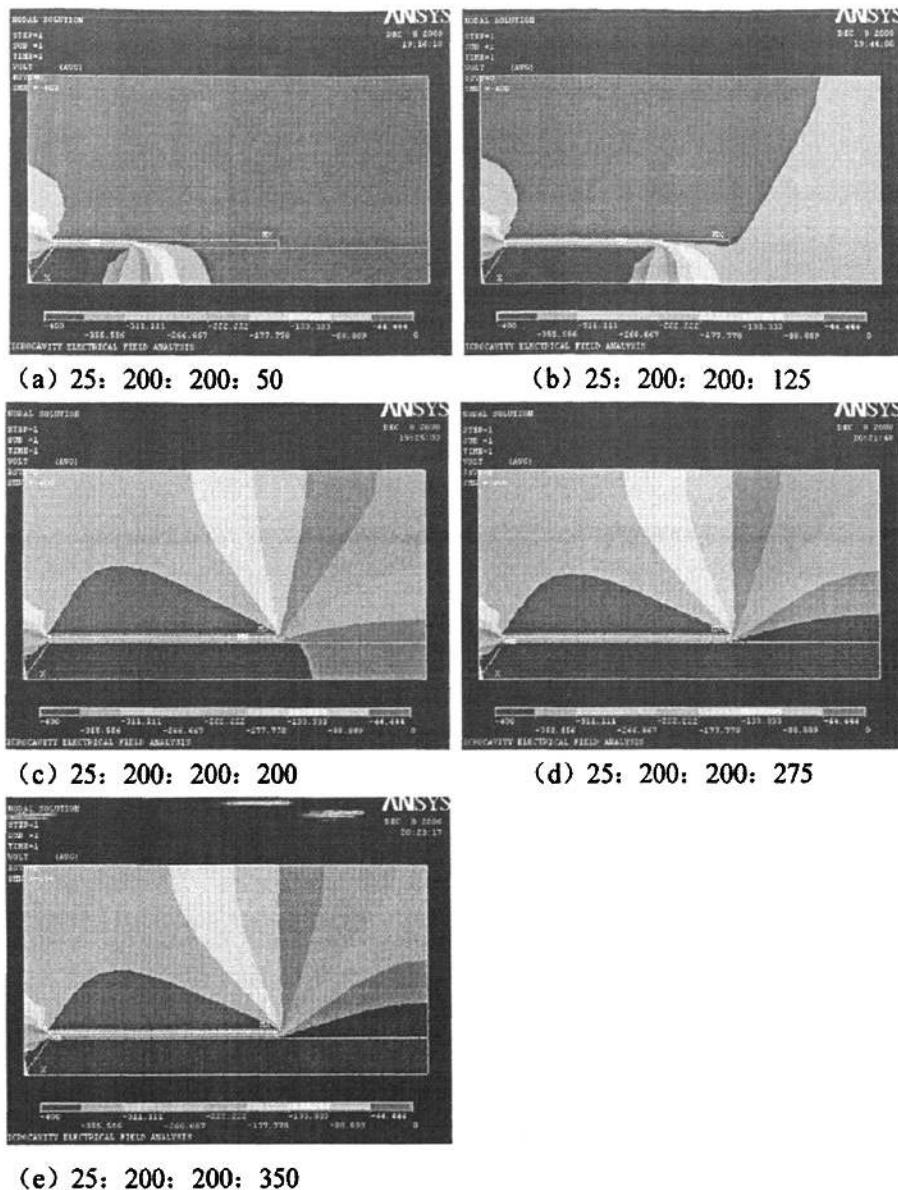


图 2-4 改变阴极大小的微放电器电势分布

### 2.3.1.2 阳极尺寸的作用

倒金字塔的模拟尺寸为  $25\mu\text{m}$ , 固定倒金字塔、PI 和阴极的比例为 25: 200: 50。由阴极尺寸的分析可知, 阳极的尺寸至少要大于阴极的尺寸, 即  $50\mu\text{m}$ 。图 2-5 表示阳极尺寸的增大时微放电器的电势分布图, 由图可知, 随着阳极尺寸的增大, 倒金字塔中电势越来越集中, 即电场强度越来越强, 有利于等离子的产生和维持。理论上阳极越大越好, 但是由于探针尺寸 (宽度为  $250\mu\text{m}$ ) 的限制, 选择阳极的模拟长度为  $100\mu\text{m}$ 。

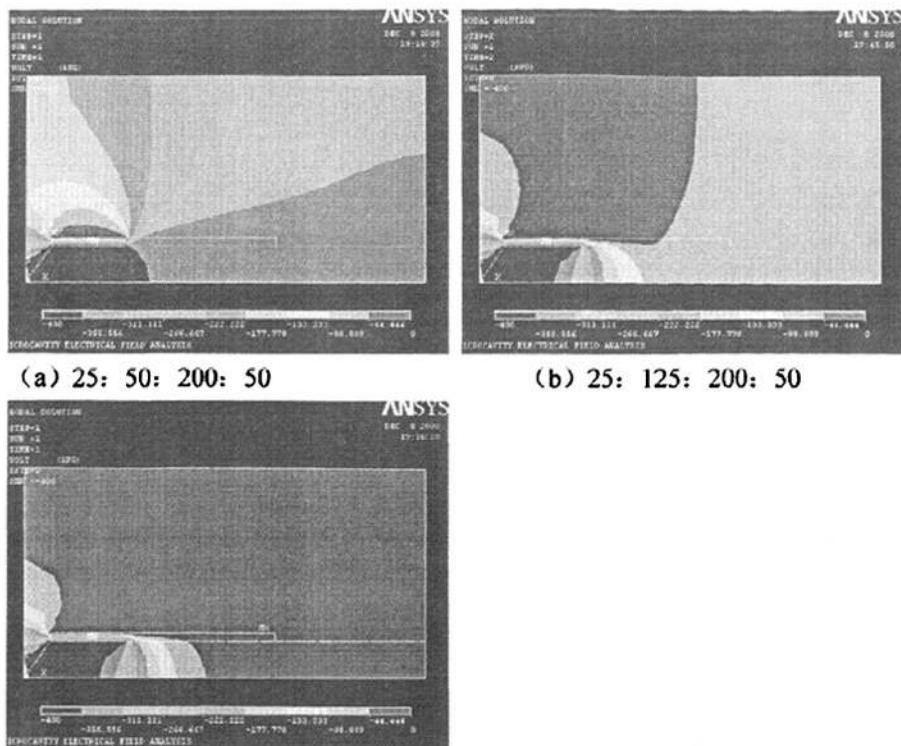


图 2-5 改变阳极大小的微放电器电势分布

### 2.3.1.3 绝缘层尺寸的作用

倒金字塔的模拟尺寸为  $25\mu\text{m}$ ，根据阴极和阳极的尺寸模拟分析，确定微放电器的倒金字塔、阳极和阴极的比例为 25: 100: 50。为了分析绝缘层尺寸对于电势分布的影响，首先不考虑探针对于微放电器尺寸的限制，图 2-5 是不同尺寸的绝缘层 PI 长度时倒金字塔微放电器电场分布，由图可知，PI 长度的改变对微放电器的电势改变不大。

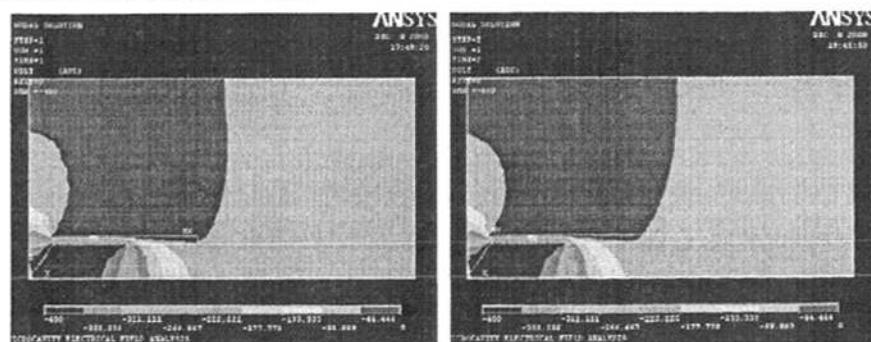


图 2-6 改变阳极大小的微放电器电势分布

但是,一方面,由于工艺的限制,即 PI 图形化是以上电极为刻蚀掩膜的,因此 PI 的尺寸不小于阳极的尺寸,即  $100\mu\text{m}$ ;另一方面,由于探针尺寸的限制,即限制 PI 的尺寸不能大于探针的宽度,即  $100\mu\text{m}$ 。因此,绝缘层尺寸选择为  $100\mu\text{m}$ 。

### 2.3.2 绝缘层中气泡的作用

绝缘层材料 PI 制备工艺要求比较高,处理不当中间容易产生气泡、针孔等缺陷。这里分析这种缺陷对于倒金字塔微放电器的电场和电势分布的影响。仿真模型倒金字塔、阳极、PI 和阴极的尺寸比例为是 25: 100: 100: 50。

图 2-7 显示了特征尺寸为  $50\mu\text{m}$  的微放电器绝缘层中有气泡时的电势分布。由图可以看出,在气泡处电势分布集中,电场强度大,可能引起局部 PI 击穿而破坏器件,影响了微放电器的正常放电。因此,在 PI 制备过程中,一定要提高工艺水平,尽量避免气泡的出现。另外,在微放电器结构设计中,应尽量减少电极重合以较少缺陷放电的概率,即在扫描探针外将阳、阴电极分开,只在探针处存在三层结构。

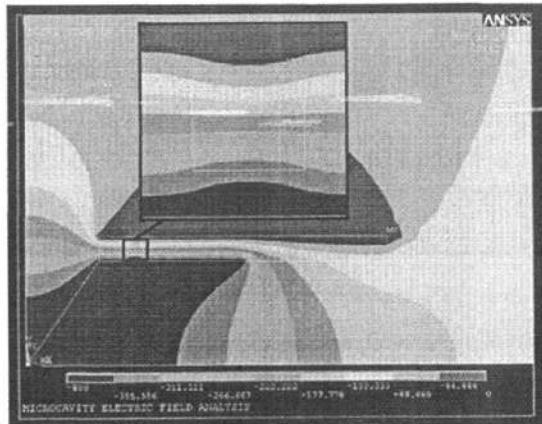
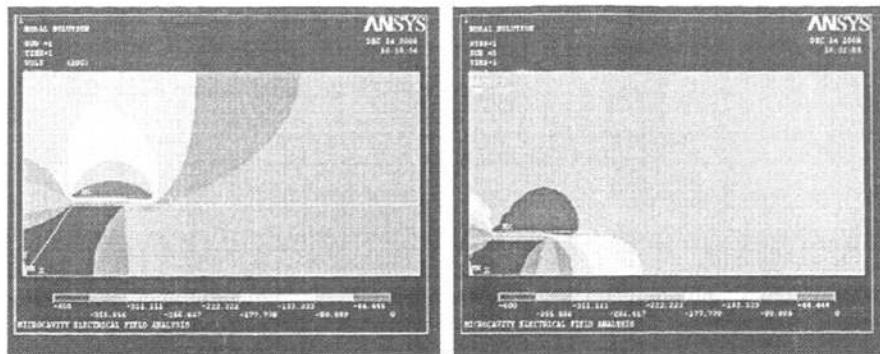


图 2-7 绝缘层中有气泡的微放电器电势分布

### 2.3.3 倒金字塔特征尺寸的作用

由于探针尺寸的限制,特征尺寸为  $50$  和  $100\mu\text{m}$  的微放电器结构不能同比例的改变,两者倒金字塔、阳极、PI 和阴极的尺寸比例分别为 25: 100: 100: 50 和 50: 100: 100: 50,即只改变金字塔的尺寸,而保持阳极、PI 和阴极的绝对尺寸。

图 2-8 显示了这两种尺寸的微放电器的电势分布比较,由此可知,特征尺寸为  $50\mu\text{m}$  的微放电器中倒金字塔小中电势比较集中,因此其理论电场强度和等离子体密度高于  $100\mu\text{m}$  的微放电器,更易于产生和维持等离子体。



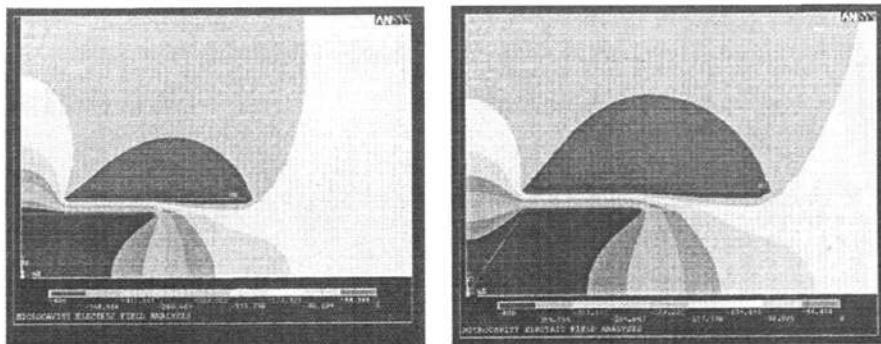
(a) 100μm 放电器

(b) 50μm 放电器

图 2-8 不同特征尺寸的微放电器电势分布

### 2.3.4 倒金字塔特征和平面微放电器的区别

图 2-9 比较了倒金字塔和平面结构微放电器的电势分布。相比于平面结构放电器，倒金字塔微放电器是空心阴极放电器的一种结构，阴极面积更大，阴极处电势分布更集中，更容易产生二次电子发射，因此等离子体浓度也更强，也利于等离子体的维持。由于倒金字塔微放电器的空心阴极效应，可以推得该放电器的击穿电压应低于平面放电器，且等离子体维持时间高于平面放电器。



(a) 平面结构

(b) 倒金字塔结构

图 2-9 平面和倒金字塔结构放电器电场仿真

### 2.3.5 结构仿真总结

综合以上分析，微放电器设计和制备中应遵循以下条件：(1) 阴极、PI 和阳极的尺寸不能大于对应描探针尺寸 (300 μm)；(2) 阴极在倒金字塔槽附近的最小边缘尺寸为 50 μm；(3) 尽量避免上下电极重合的面积；(4) 阳极尺寸不大于 PI 的尺寸，并且两者都大于阴极的尺寸。另外，为了提高器件的稳定性，防止阳极边缘和器件基底接触，将阳极尺寸适当缩小。

图 2-10 是由此设计的倒金字塔微放电器的模型, 微放电器集成于扫描探针上, 沿着探针引出阳极和阴极作为供电节点。表 2-2 列出了集成了 100 和 50 $\mu\text{m}$  微放电器的扫描探针设计尺寸。图 2-11 给出了探针的详细尺寸和分布。

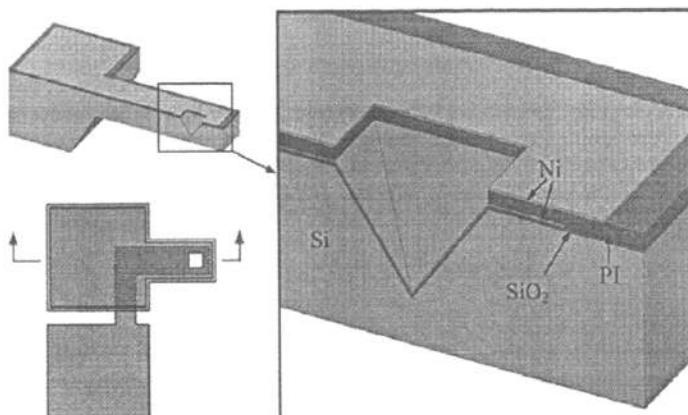


图 2-10 微放电器模型

表 2-2 基于探针的微放电器尺寸 (单位:  $\mu\text{m}$ )

特征尺寸	50	100
倒金字塔	50×50	100×100
探针	750×250	900×300
探针处阳极	725×200	825×250
探针处 PI	750×250	900×300
探针处阴极	700×150	850×200
供电节点阳极	3000×3000	3000×3000
供电节点阴极	3000×3000	3000×3000

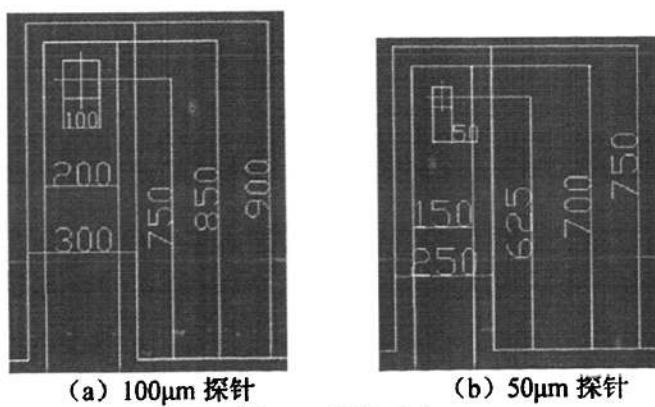


图 2-11 探针尺寸

## 2.4 本章总结

本章主要研究了微放电器的结构。首先分析了微放电器根据  $pD$  尺度效应，即帕型定律，并由此确定了微放电器的特征尺寸为 50 或  $100\mu\text{m}$ 。接着根据其功能结构确定了其金属 Ni/绝缘层 PI/金属 Ni 三层结构，并且为了避免缺陷放电，只在探针处存在三层结构。另外，由于探针尺寸的限制，使微放电器的电极形状与倒金字塔尺寸相当，引起倒金字塔中电场的改变。本章主要根据 ANSYS 仿真研究了阴阳电极、绝缘层几何形状、绝缘材料中气泡、阴极结构即特征尺寸等对电场分布的影响，确定了微放电器的结构和尺寸。

## 第三章 微放电器的工艺制备

本章主要叙述用于无掩膜扫描等离子体刻蚀系统的微放电器的制作工艺流程，并针对其中两个重要的关键工艺——电极图形化和绝缘层的制备、图形化——做了详细的研究和论述。

### 3.1 微放电器工艺概述

微放电器是无掩膜扫描等离子体刻蚀系统中的关键器件，主要包括阳极金属/绝缘层/阴极金属三层结构。倒金字塔微放电器的特征尺寸为100 $\mu\text{m}$ 或50 $\mu\text{m}$ ，槽深约为70 $\mu\text{m}$ 或35 $\mu\text{m}$ 。微放电器阳极金属选择Ni，厚度为200nm。绝缘层材料选择具有优越介电性能、机械性能和热稳定性的聚酰亚胺ZKPI-305，厚度为10 $\mu\text{m}$ 。基片选择<100>晶向的硅片<sup>[35]</sup>。

图3-1是倒金字塔微放电器的工艺总流程，首先将100晶向的硅片双面氧化获得1.2 $\mu\text{m}$ 厚的 $\text{SiO}_2$ ，在正面光刻出倒金字塔窗口，用反应离子刻蚀（RIE）刻蚀 $\text{SiO}_2$ ，获得倒金字塔刻蚀掩膜，用KOH湿法刻蚀获得倒金字塔槽，并用氢氟酸去掉 $\text{SiO}_2$ 。接着双面氧化得到 $\text{SiO}_2$ 层，然后磁控溅射阴极Ni并对其图形化，然后涂覆一层聚酰亚胺（ZKPI-305）并对其固化，随后采用图像反转法剥离工艺实现PI刻蚀Ni掩膜图形化，再用RIE刻蚀PI，接着将Ni掩膜图形化形成上电极，然后将双面 $\text{SiO}_2$ 图形化，并将释放出微放电器悬臂梁。

为了比较放电特性，这里还设计了平面结构的微放电器作比较，和倒金字塔流程相比，平面放电器无需刻蚀出倒金字塔槽，而后续的工艺一致。平面微放电器工艺相对简单，RIE刻蚀PI工艺较快且质量较好。

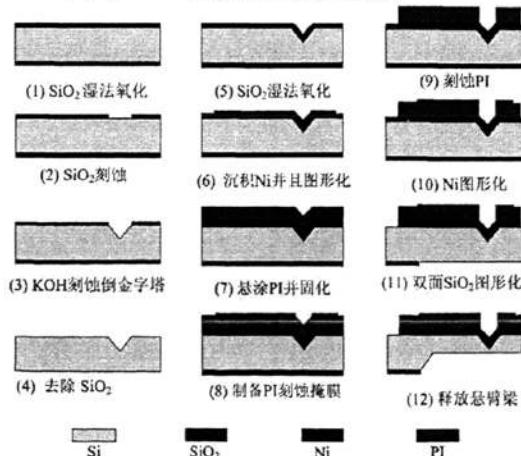


图3-1 倒金字塔微放电器工艺流程

在倒金字塔微放电器制作过程中，上下电极的图形化和 PI 的制备及图形化是两个影响整个工艺流程以及器件质量的重要步骤，因此这里详细分析和论述这两步工艺的意义以及主要内容。

### 3.2 金属图形化工艺

微放电器制备过程中第一个重要的工艺问题：电极的图形化。由于常用的干法刻蚀均匀性差，对基底机械损伤严重，湿法刻蚀图形精度较差，存在侵蚀和掩膜保护不住的问题，如图 3-2，且会引起金属离子污染，使得工艺效果不太理想。特别是对于上电极，由于倒金字塔槽深达几十微米，PI、Ni 和光刻胶在其中凹陷不平，使槽中 Ni 很难去除。剥离法是一种采用牺牲光刻胶的图形化工艺，它避免了干湿法刻蚀中衬底损伤和离子污染的问题，工艺相对简单、图形精度高，非常适合于金属图形化，应用较为广泛<sup>[36]</sup>。

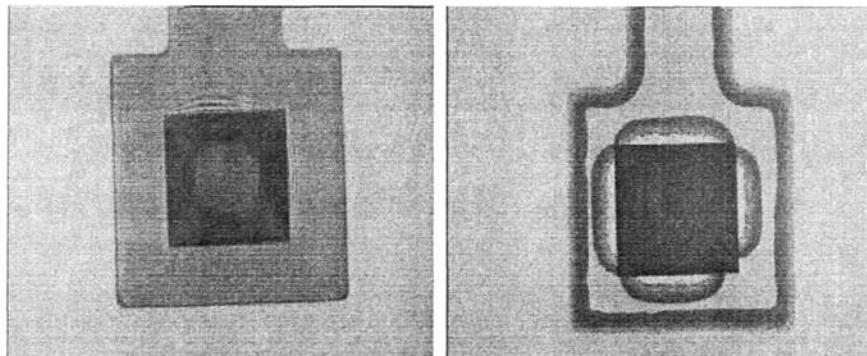


图 3-2 湿法刻蚀中侵蚀效果：刻蚀前（左），刻蚀后（右）

金属 Ni 采用射频磁控溅射，靶材为 4 英寸高纯 Ni，溅射时靶台不旋转，与样品距离为 10cm。当真空室本底真空达到  $4 \times 10^{-4}$ Pa 时，充入高纯氩气开始溅射。Ni 膜作为微放电器的电极层，厚度和质量需要严格控制。首先，Ni 太薄时抗蚀性能差、容易击穿，不能满足微放电器稳定放电的要求；但由于磁控溅射的台阶覆盖性强，Ni 太厚时在光刻胶侧壁形成金属互联而不易剥离。因此，微放电器 Ni 膜的设计厚度为 120-200nm。其次，Ni 膜要避免孔洞和裂纹等缺陷，防止器件在缺陷处击穿而损坏。

常用的剥离方法有氯苯浸泡法、负性光刻胶法、图像反转法、多层掩膜法等，剥离工艺的关键是使光刻胶与基底上的金属膜断开，从而易于剥离液渗透进去溶解光刻胶，使其上面的金属膜浮起而被除去。由于微放电器具有倒金字塔空心阴极结构，并且在倒金字塔槽中阴极处金属需保留，而阳极需要剥离，因此两者必须使用不同的剥离工艺。实验中使用的光刻胶都是由德国 Allresist 公司生产的，

阴极使用的 4450 负胶剥离法, 这样使得倒金字塔处的成为光不作用区域, 可以直接显影去除干净。阳极图形化使用 AR-U4030, 通过软烘、掩膜曝光、反转烘烤、泛曝光等工艺过程可以实现 4030 图形镜像反转, 产生易于剥离的倒八字形侧壁。4030 反转光刻胶中, 倒金字塔处成为光作用区域, 且掩膜曝光和反转烘烤使其性能改变成不溶于显影液的胶而保留。以下分别介绍这两种工艺的具体步骤和实验结果。

### 3.2.1 图像反转剥离工艺

目前, 图像反转法常用来剥离蒸发金属, 因为蒸发金属对台阶的覆盖性弱, 非常有利于平面图形的剥离<sup>[37-39]</sup>。但蒸发薄膜容易出现针孔, 且和基底粘附性较差, 不能满足微放电器的要求。而溅射沉积膜层均匀致密, 性能良好, 与基材附着牢固, 但由于其台阶覆盖性强, 不利于剥离<sup>[40]</sup>。目前对于反转法剥离溅射金属已有初步的研究, 但是这些方法也多用于平面图形, 而微放电器需要剥离不平整的深槽中的金属, 实现较为困难。

这里首先研究硅基底上溅射反转剥离工艺, 在硅基片上涂敷 4030 胶, 并实现反转图形化, 然后在硅基片上溅射淀积 Ni 膜, 最后用丙酮浸泡、超声振荡剥离金属。在此基础上, 采用溅射反转剥离工艺实现倒金字塔微放电器 Ni 上电极图形化。图 3-3 是倒金字塔微放电器上电极图形化工艺流程, 首先将<100>晶向的硅片双面氧化, 在正面光刻出倒金字塔窗口, 用 KOH 湿法刻蚀获得倒金字塔槽, 并用氢氟酸 (HF) 去掉  $\text{SiO}_2$ 。接着在整个基片上溅射阴极 Ni, 涂覆一层 PI 绝缘层并对其固化。随后在 PI 上涂敷 4030 胶并实现反转图形化, 然后溅射淀积阳极 Ni 膜并实现剥离, 最后用 RIE 刻蚀 PI。

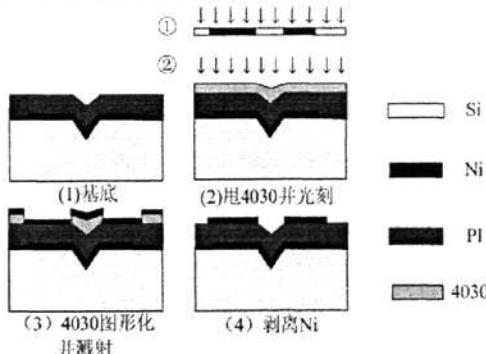


图 3-3 微放电器阳极工艺流程

#### 3.2.1.1 4030 光刻胶图像反转工艺参数研究

转型烘烤是光刻胶图像发生镜像反转的关键步骤, 其作用是使掩膜曝光区发生交联反应, 从而改变其在显影液中的溶解能力。交联反应须在一定的温度下进

行, 实验时烘烤的温度在 95-120℃内变化, 对于每一个温度点相应地调整曝光和显影时间, 以确定获得良好图形精度的温度点。实验表明, 若温度过低, 掩膜曝光区交联反应不充分, 溶解性能改变不多, 导致其在泛曝光后也会部分溶于显影液; 若温度过高, 类似于前烘温度过高, 会使未曝光区的光敏感性下降, 无法溶于显影液, 从而不能实现图形反转<sup>[41, 42]</sup>。通过对多次实验的参数优化, 最终选定的转型烘烤参数为 115℃热板上烘烤 5min。

光刻胶倒八字形侧面的形成受显影液浓度和显影时间影响。实验时将显影液 AR300-26 与去离子水 1: 4 混合, 这是因为稀释的显影液能产生高的对比度, 减少未曝光区的膜厚损失, 且部分受限曝光区也有较长的显影时间。图 3-4 表示了显影时间对胶侧面和图形质量的影响, 30s 时 (a) 衬底上已不留底膜, 但倒八字形侧面不明显, 90s 时 (b) 获得了有利于剥离的倒八字形侧壁, 此时光刻胶的边缘较好, 胶厚为 1.9μm, 悬垂倒角约为 77°, 同时衬底上没有底膜, 这有利于增加后续沉积的金属薄膜对衬底的黏附性。当显影时间延长至 3min 时 (c), 光刻胶图形边缘明显变差, 侧壁不够平滑。这是因为曝光时无掩膜区域的光源范围为 180°, 而掩膜边缘处为 90°, 又由于光刻胶的吸收作用使得越靠近底部曝光量越少<sup>[43]</sup>, 因此曝光量形成了八字形分布。反转烘烤后曝光过的 4030 胶发生交联而变得稳定, 在泛曝光后不溶于显影液, 原先未曝光的胶经泛曝光后溶于显影液。适当延长显影时间有助于过渡区按曝光量分布形成较好的倒八字形状。但是过长的显影必然会影响光刻胶的图形精度, 因此 4030 反转光刻胶显影时间控制在 90s 以内。

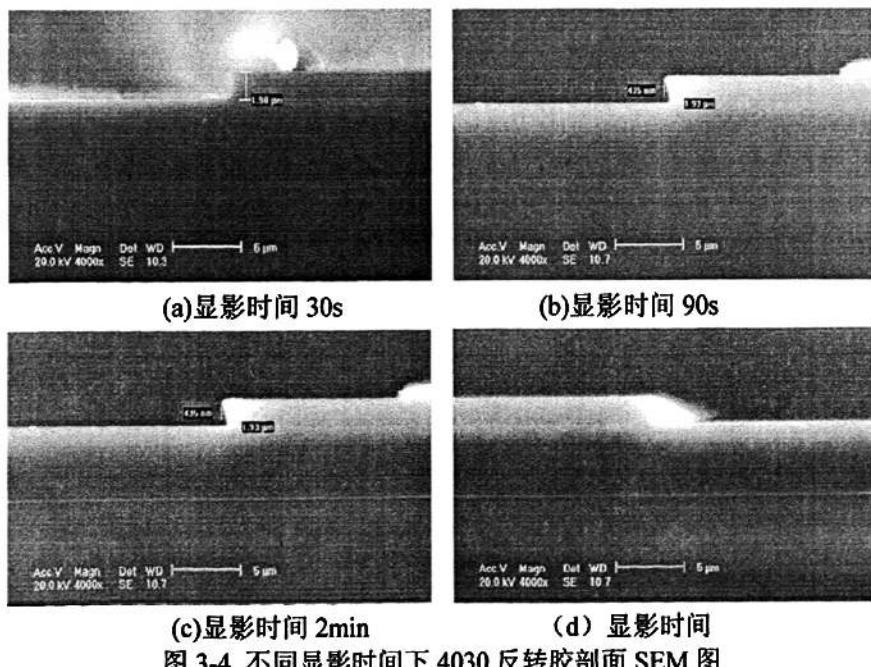


图 3-4 不同显影时间下 4030 反转胶剖面 SEM 图

根据优化工艺参数制备的 4030 反转胶, 可以获得  $2\mu\text{m}$  甚至更小的图形精度。4030 在丙酮中可以迅速地溶解, 而且丙酮并对衬底基本无损伤, 因此采用丙酮作为剥离液, 配合使用去离子水可将残留物冲洗干净。

### 3.2.1.2 Ni 溅射镀膜条件对剥离的影响

溅射反转剥离工艺中, 溅射功率和时间、样品加热以及丙酮超声振洗等因素对 Ni 膜质量、厚度以及剥离影响较大。表 3-1 为 Ni 膜剥离的相关参数, 实验结果和分析如下:

表 3-1 Ni 薄膜剥离工艺参数及厚度

溅射功率 (w)	120	100	80					
溅射时间(min)	30	40	60	40	50	60	80	99
Ni 膜厚度(nm)	90	130	160	90	130	140	200	230
超声洗时间(s)	未剥离	20	部分剥离	10	20	60	30	10

(1) 溅射时间对 Ni 膜厚度的影响。图 3-5 所示为溅射功率为 80w 时, Ni 膜厚度随时间变化的关系。从图中可以看出, Ni 膜厚度和溅射时间基本成线性, 溅射 80min 时 Ni 膜厚度约为 200nm, 已经达到了微放电器正常工作的电极层厚度。溅射 99min 仍可以实现剥离, Ni 膜厚度达到了 230nm。溅射是 Ar 等离子轰击靶材使得 Ni 粒子脱离沉积的过程<sup>[43]</sup>, 当溅射时功率、气流等条件保持恒定, 增加时间必然增加膜厚。

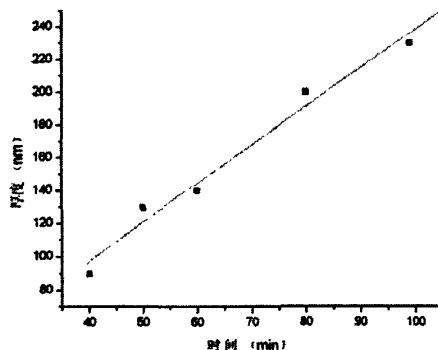


图 3-5 80w 溅射 Ni 厚度与时间关系

(2) 溅射功率对剥离效果及 Ni 膜质量有重要影响。由表 3-1 可知, 随着溅射功率的增大, 溅射的 Ni 膜不易剥离, 甚至减少溅射时间也不能改善其剥离效果。功率为 80w 溅射 80min 时, 微放电器中可干净的剥离 (图 3-6 (a)), 功率大于 100w 时 Ni 膜产生裂纹、褶皱, 且不能完全剥离 (图 3-6 (b))。分析表明, Ni 电阻率较高, 热电导率低, 功率太大会使溅射粒子变大, 影响薄膜表面粗糙度和导电性能<sup>[40]</sup>; 此外, 实验表明, 溅射功率太大时对光刻胶损害大, 使其出现

裂纹，甚至会使光刻胶变性而无法实现有效剥离。但是，在保证金属能成功剥离的前提下，溅射功率也不宜太小，因为高熔点的 Ni 溅射产能较低，沉积速率也低<sup>[43]</sup>，功率太小使得溅射时间太长。

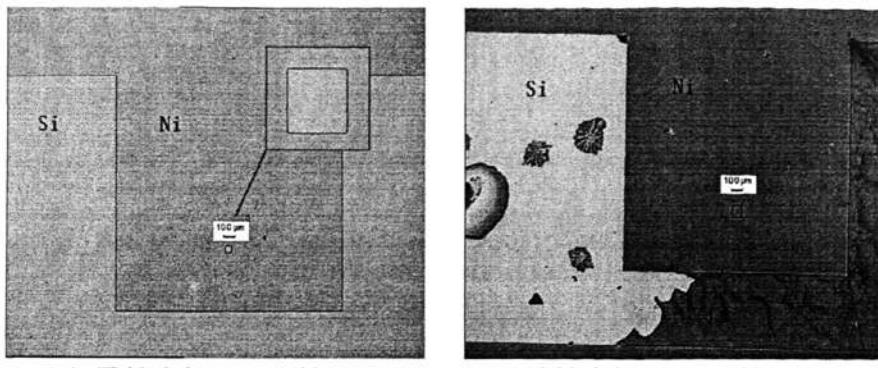


图 3-6 溅射功率和时间对金属剥离影响

(3) 超声振洗对 Ni 膜剥离有重要作用。平面结构中 4030 胶保持规整的倒八字侧壁，且 4030 胶和 Ni 膜厚度分别为  $1.9\mu\text{m}$  和  $200\text{nm}$ ，两者相差约 10 倍，使 Ni 膜易于在 4030 胶侧壁断开<sup>[44]</sup>，从而使丙酮渗入而直接剥离。但在倒金字塔微放电器中，光刻胶在倒金字塔深槽中凹陷堆积，侧壁倾斜不规整甚至高度偏小，这可从图 3-2 看出（倒金字塔边缘部分颜色较浅，厚度较薄），因此必须借助超声。超声可对光刻胶根部产生振动，使丙酮溶液能够进一步从侧壁渗入<sup>[45]</sup>，促使要去除的薄膜较快地脱离基片。但是超声振洗功率太大、时间过长对 Ni 膜有损伤，并且会降低 Ni 膜与基底的黏附性，甚至使其脱落，因此选择小功率（35W）的超声振洗，时间为 1min。

(4) 溅射时样品是否加热对剥离有很大影响。加热有助于增加 Ni 膜和基底的黏附性，但是基底过热会使 4030 胶变性甚至炭化，使其难以从基底上去除而不能实现剥离。在微放电器中，加热还会引起 PI 膜溶剂蒸发，使其厚度变薄而不能满足其作为微放电器绝缘层的要求。实验发现，不加热溅射的 Ni 膜与基底黏附性可以满足实验要求，因此，溅射时不对样品进行加热。

### 3.2.1.3 阳极反转剥离工艺总结

通过以上实验分析，确定图像反转剥离工艺制备阳极的参数如下：采用不加热的磁控溅射方法制备金属薄膜，溅射功率为 80W，时间为 80min，超声振洗功率为 35W，时间为 1min。根据优化的工艺参数制作的微细图形如图 3-7 所示，实现了在  $200\text{nm}$  厚的 Ni 膜上剥离出  $2\mu\text{m}$  甚至更小的缝隙的工艺水平。对于微放电器  $100$  或  $50\mu\text{m}$  的倒金字塔微孔来说，这个精度足以实现。

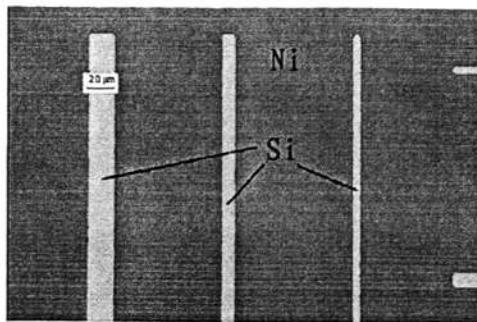


图 3-7 溅射反转剥离显微图 (80W, 80min)

### 3.2.2 阴极负胶剥离工艺

为了避免阴阳电极重合面积太大而增加缺陷放电，首先调整工艺，即将阴极先图形化，使其只在悬臂梁处具有电极/绝缘层/电极三层结构。阴极图形化可以采用湿法刻蚀方法实现，获得的金属质量较好，但是湿法刻蚀的工艺相对复杂，而且容易引起金属离子的污染。为了简化工艺、提高金属质量，这里使用 4450 负胶剥离工艺实现阴极的图形化。

图 3-8 是倒金字塔微放电器阴极剥离工艺的流程图，首先在刻有倒金字塔的硅基底上涂覆 4450 负型光刻胶并利用一次掩膜曝光和显影使其图形化，然后溅射金属 Ni 并利用丙酮超声实现剥离。从流程图中可以看出，倒金字塔中的 4450 光刻胶不受光作用而直接去除，这是负胶本身的特性，因此不会因为厚度的增加而影响其去除能力。

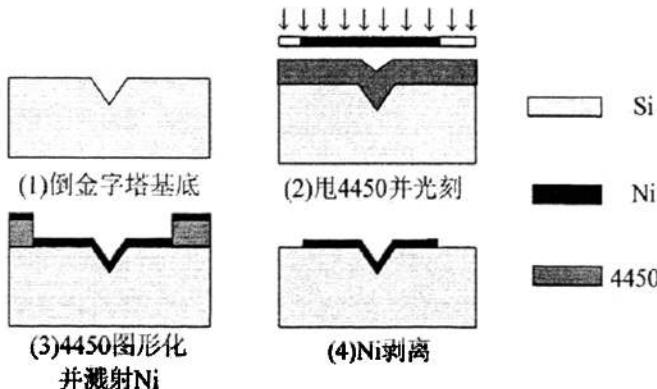


图 3-8 微放电器阴极工艺流程

由于阴极的剥离工艺与阳极的剥离工艺存在较多的相似性，且明显地比阳极翻转剥离工艺简单，因此这里不再赘述 4450 胶性能和金属溅射工艺、参数的具体研究内容。图 3-9 表明利用负胶剥离方法实现的下电极剥离具有较好的效果，可用于微放电器器件的制作中。

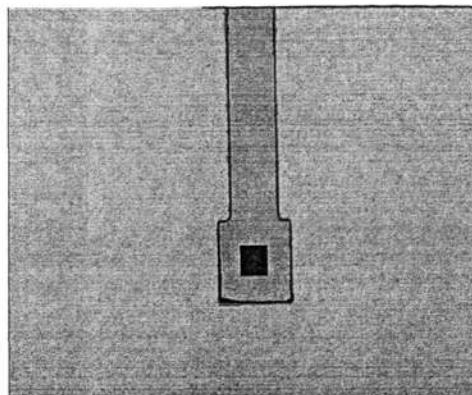


图 3-9 阴极剥离效果

### 3.3 PI 制备及刻蚀工艺

微放电器绝缘层材料要求满足如下条件: 在反应等离子体中具有较好的抗蚀性能, 高温性能优异, 加工工艺简单, 具有较低的相对介电常数和良好的绝缘性能。而聚酰亚胺材料作为一种层间绝缘材料, 首先相比无机材料具有明显的性能和成本优势; 其次, 聚酰亚胺材料的介电常数和介电损耗比较低, 介电常数一般低于 3.8, 而介电损耗低于 0.004, 其击穿强度约  $250\text{V}/\mu\text{m}$ ; 另外, 聚酰亚胺材料的成型工艺比无机材料要简单, 适于大面积、流水线生产, 制造成本低。所以经调研后, 我们选择了北京波米科技有限公司的 ZKPI 聚酰亚胺树脂作为反应器的绝缘层。微放电器的工作电压一般在 500V 左右, 因此要使聚酰亚胺不发生击穿必须具有足够的厚度。因此聚酰亚胺的设计厚度为  $10\mu\text{m}$ <sup>[35]</sup>。

制作表面质量良好、性能优异的 PI 薄膜也是微放电器制作中至关重要的工艺<sup>[46]</sup>。PI 工艺一般包括制备和图形化步骤, 处理不当将会出现裂纹、残留物等问题, 影响其质量和性能。另外, 由于所设计的倒金字塔微放电器的特征尺寸有  $50\mu\text{m}$  和  $100\mu\text{m}$  两种, 槽深分别约为  $35\mu\text{m}$  和  $70\mu\text{m}$ , 深槽地存在加大了其工艺难度。

图 3-1 倒金字塔微放电器的工艺流程中涉及到 PI 的主要是制备和图形化两个工艺。PI 制备是先将由酐、胺反应生成的聚酰胺酸(PA)溶液旋涂到基底上, 而后进行热环化工艺使其亚胺化。PI 图形化使用 RIE, 刻蚀气体以  $\text{O}_2$  为主, 掩膜用  $\text{Ni}$ <sup>[47]</sup>。制作过程中主要有以下问题: 1. PA 向 PI 转化的环化反应不完全会使 PI 薄膜发生降解和裂纹, 致使性能下降<sup>[48]</sup>; 另外过高能量的 RIE 刻蚀也会导致 PI 和  $\text{Ni}$  薄膜之间开裂, 无法应用于微放电器。2. 微放电器中的倒金字塔槽深达  $35\mu\text{m}$  和  $70\mu\text{m}$ , 旋涂 PI 时槽中残留较多的 PI, 因此需要较长的刻蚀时间, 从而

影响 PI 质量。3.倒金字塔中阴极表面的刻蚀残留物及粗糙度会影响放电性能、降低器件寿命<sup>[4]</sup>。基于上述问题,通过实验研究了的制备过程中亚胺化程度和图形化过程中 RIE 功率、气体流量、气体成分、清洗等因素对于薄膜质量、刻蚀速率和残留物的影响并对相应条件实现优化,以获得较好的质量和较高的刻蚀速率。最后测定了 PI 介电性能,并对以该 PI 为绝缘层的微放电器进行了测试,结果表明该放电器可在 SF<sub>6</sub> 中稳定放电。

### 3.3.1 PI 工艺研究

#### 3.3.1.1 PI 裂纹

聚酰胺酸的酰亚胺化必须在分子链能够活动的温度下,亦即应该在剥离转化温度 (T<sub>g</sub>) (见表 3-2) 以上才能完全,所以随着环化反应的进行,聚合物分子链的刚性越来越高,需要继续酰亚胺化的温度也随之提高<sup>[49]</sup>。亚胺化不完全会导致 PI 薄膜开裂,采用阶梯升温方式进行热环化,使用较慢的温升速率,使 PI 薄膜内部的溶剂能够充分挥发,防止 PI 膜产生内部应力和缺陷,从而优化亚胺化的效果。热环化条件为 80°C/30min, 150°C/60min, 180°C/30min, 250°C/60min, 300°C/30min, 升温速率为 2°C/min。实验中基片选择 100 晶向的硅片。

表3-2 聚酰亚胺PI和金属Ni的性能比较

	PI-2611	ZKPI-305	ZKPI-800	Ni
介电常数 (1MHz, 0-50%Rh)	2.9	3.2-3.4	3.0-3.4	
介电击穿强度 (V/μm)	200	250-350	200-350	
热膨胀系数 (ppm/°C)	3	30-35	3-4	13
内应力 (10μm) (Mpa)	2	30-35		
断裂伸长率 (%)	100	10-20	20-30	
玻璃化温度	360	260-280	360	

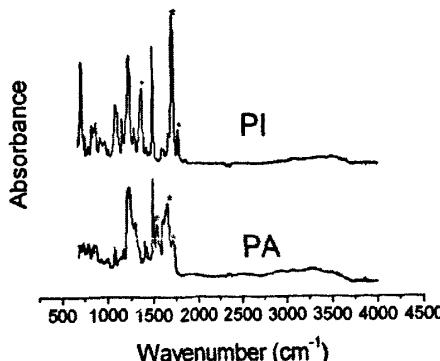


图3-10 PA和PI薄膜的红外光谱图

图3-10是室温状态下PA和PI薄膜的红外光谱图,所有峰强通过1500苯环校正。随着环化的进行,PA的主要特征峰1710、1660、1550逐渐变弱,而PI的特征峰,羰基上的1720、1780双峰和C-N 1380吸收峰逐渐加强<sup>[50]</sup>,说明该热环化条件下亚胺化已经完全。

RIE 功率过大会导致裂纹的产生。在 RIE 刻蚀过程中,  $O_2$  流量为 60sccm, 刻蚀时间段为 20min, 过大的功率 (100w) 和刻蚀时间段(>30min)会引起刻蚀局部区域过热, 使得薄膜表面出现裂纹。这是因为功率增大使得离子轰击和化学反应作用增强, 引起刻蚀表面局部高温<sup>[51]</sup>, 因此 PI、Ni 受热膨胀。PI 和 Ni 薄膜的热膨胀系数分别为 30-35 和 13ppm/ $^{\circ}C$  (见表 3-2), 因此随着温度的改变, 热膨胀系数不匹配会引起薄膜内部热应力累积, 当该应力超过薄膜界面间的断裂极限时, 导致 PI 和 Ni 薄膜之间开裂(图 3-11(a))。降低功率至 60w 时 PI 没有开裂(图 3-11(b)), 此时热膨胀系数导致的热应力小于断裂极限。另外, 为了释放 PI 固化过程中产生的热应力, 可将 PI 在甩胶固化后放置几天后再开始后续的工艺。

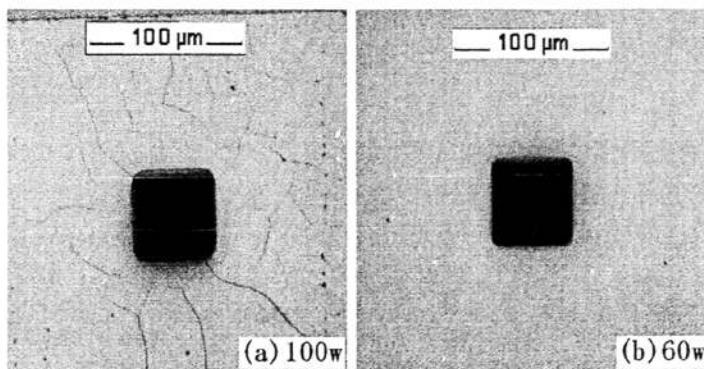


图3-11 功率对PI影响 (a) 100w (b) 60w

为了比较热膨胀系数对于 PI 裂纹的作用, 我们选择了 ZKPI-800 作为绝缘层, 这种材料和国外应用较多的 PI-2611 热膨胀系数较接近 (见表 3-2), 在实验中发现能有效的避免刻蚀过程中功率过大对 PI 造成的裂纹问题。但是, 这种材料不常用于介电绝缘层, 因此其介电绝缘性能较差, 且覆盖性较差。在后续的放电实验中, 用这种材料制作的 PI 比较容易击穿, 不利于获得稳定的微放电器。

### 3.3.1.2 PI 刻蚀速率

刻蚀功率的限制大大地降低了 PI 的刻蚀速率, 效率比较低。为了提高刻蚀速率, 可从气体流量和气体成分两方面来优化。

刻蚀气体流量影响工作气压和刻蚀速率。图 3-12 中功率为 60w, 随着  $O_2$  流量增加, 工作气压逐渐上升, 刻蚀速率先增加后逐渐趋于饱和, 在流量为 60sccm

时即可获得较高的刻蚀速率 145nm/min。这是因为气体流量小时，真空腔中粒子密度小，因此工作气压较小，电子与  $O_2$  分子发生碰撞的几率小，产生的活性离子少，物理溅射和化学反应刻蚀作用均较弱。随着流量增加，真空腔中粒子密度逐渐增大，气压也随之升高，辉光放电激发出更多活性离子，使得物理、化学刻蚀作用较大的增强，因此刻蚀速率上升<sup>[52]</sup>。但是由于刻蚀功率一定，继续增加流量辉光放电所能激发的活性离子已经趋于饱和，因此刻蚀速率的上升变得缓和。

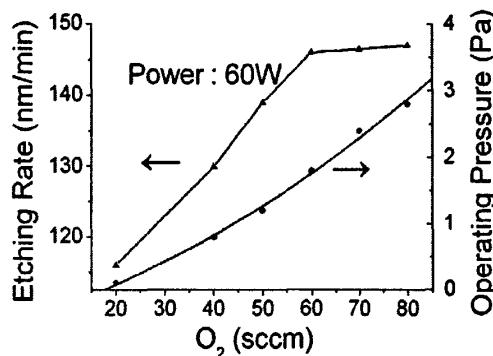


图3-12 刻蚀速率和工作气压与氧流量关系

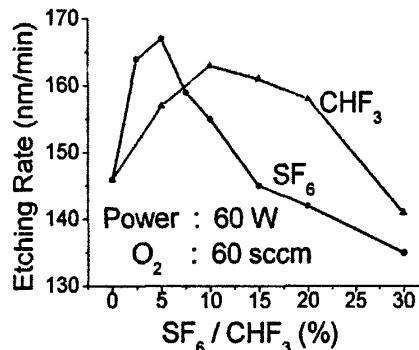


图3-13 刻蚀速率与SF<sub>6</sub>/CHF<sub>3</sub>含量的关系

加入含氟气体可以提高刻蚀速率<sup>[53]</sup>。图3-13中功率为60W, O<sub>2</sub>流量为60sccm, 随着SF<sub>6</sub>和CHF<sub>3</sub>含量增加，刻蚀速率都先增加后减少，SF<sub>6</sub>含量在5%时达到最大167nm/min, 而CHF<sub>3</sub>在10%时达到最大163nm/min。纯O<sub>2</sub>的刻蚀速率取决于O原子的浓度，O和PI分子结合，从而削弱相邻的C-C，破坏分子结构。在O<sub>2</sub>中加入少量SF<sub>6</sub>或CHF<sub>3</sub>，引入一种活性反应离子F<sup>-</sup>，极大地增加O的产生，使得化学、物理刻蚀作用极大地增强。另外，高活性的F原子可与PI不饱和基团反应产生饱和聚合体，降低刻蚀时需要的反应能量；F还能提取H形成HF离开反应表面，使得O能够氧化苯环中的C。由于SF<sub>6</sub>中F原子数大于CHF<sub>3</sub>，反应时产生的F<sup>-</sup>和F较多，因此刻蚀速率达到最大时的SF<sub>6</sub>含量低于CHF<sub>3</sub>。含氟气体可提高刻蚀速率，但如

果过剩反而会起反作用<sup>[47]</sup>：因为F<sup>-</sup>与O<sub>2</sub>反应，降低了O、F<sup>-</sup>的浓度；而且反应区域将生成硫化物或(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>聚合物等，沉积在样品表面形成钝化膜，从而使得物理、化学刻蚀作用均减弱，刻蚀速率从而下降。

### 3.3.1.3 PI 刻蚀残留物

纯O<sub>2</sub>刻蚀后的基片存在残留物，尤其倒金字塔中残留了较多绝缘物，表面十分粗糙(图3-14(a))，随着刻蚀时间增加，残留物堆积致密且难以去除，这将严重影响放电器的性能。残留物主要是由PI以及等离子体的化学特性造成的，这里使用的PI中添加了硅成分，用于增加PI和基底的粘附性，但是在RIE中会与O<sub>2</sub>反应产生SiO<sub>2</sub>成为表面微掩膜<sup>[52]</sup>。

增加适量含氟气体可以有效改善刻蚀表面(图3-14(b))，因为F有较高的活性，一方面可与SiO<sub>2</sub>反应，生成挥发气体SiF<sub>4</sub>，另外与PI分子链反应降低了反应能量，使PI分子中产生了大量的活化点，利于O与之反应转化形成挥发物，从而可以改善反应表面的粗糙度。另外，连续刻蚀的时间不能太长。长时间刻蚀会使PI过热而碳化，也会留下难以去除的残留物，因此每刻蚀20min开腔一次冷却PI。另外，也可通过降低气体压力，即增加等离子体含量导致溅射增加来消除。

清洗也有助于去除倒金字塔槽中残留物。RIE过程中，每刻蚀20min用丙酮清洗腔体防止残留物累积，每刻蚀80min用丙酮和甲醇混合溶液浸泡基片10min左右。刻蚀和清洗持续到PI刻蚀干净，清洗的基片表面残留物明显减少，并且底部Ni导电性也明显提高。

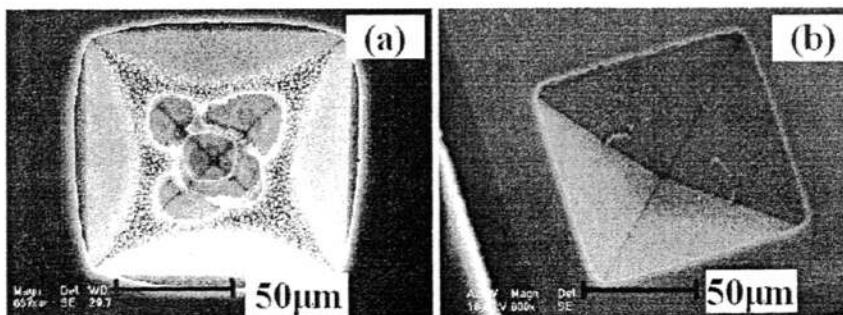


图3-14 RIE刻蚀气体对PI残留物的作用

### 3.3.1.4 工艺总结

根据实验分析，PI热环化采用阶梯升温方式，PI刻蚀的参数选择功率为60W，O<sub>2</sub>流量为60sccm，加入5%SF<sub>6</sub>或10%CHF<sub>3</sub>，每刻蚀20min即清洗腔体，80min清洗基片，刻蚀与清洗反复直到PI刻蚀干净，由此得到的PI可保证较好的质量和较高的刻蚀速率。

### 3.3.2 PI 性能研究

PI 介电性能直接影响微放电器的耐压稳定性以及产生的等离子体的浓度, 因此测定其相对介电常数和击穿电压十分重要。设计的介电性能测试电路及样品如图 3-15 中所示。为了简化测试方法, 这里测量了空气中 PI 膜的介电性能。但是 PI 介电性能受水分及杂质影响很大, 且用银胶粘电极时容易使得上下电极导通。另外, 设计的测试样品的电极间距较小, 在空气环境中容易产生尖端放电的现象, 也可能导致击穿。因此, 测得的击穿电压低于真空中的标准值。

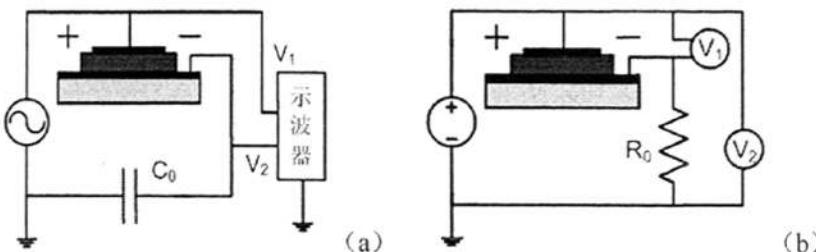


图 3-15 介电性能测试电路: (a) 相对介电常数 (b) 介电击穿强度

相对介电常数采用间接法测量。已知 PI 的厚度  $d$  和极板面积  $S$ , 由  $\epsilon = Cd/\epsilon_0 S$ , 因此测得 PI 的电容  $C$  即可计算出其介电常数。如图 3-15(a)所示, 用示波器测量 PI 电容和标准电容的电压, 根据电压与电容成反比关系即可求出 PI 电容值。

介电击穿电压测量电路如图 3-15(b), 保护电阻  $R_0$  用于防止 PI 击穿时电流过大。测量时缓慢增加源电压, 当 PI 绝缘时, 两个电压表值接近于电源电压。当 PI 被击穿时, 电压表 1 迅速降为零, 而其击穿前的值即为 PI 击穿电压。

测试中, 极板面积  $S$  约为  $123.244\text{mm}^2$ , PI 厚度  $d$  约为  $8\mu\text{m}$ , 得到相对介电常数约为 2.8, PI 的击穿电压约为 1000V, 即击穿强度为  $125\text{V}/\mu\text{m}$ 。由于微放电器的放电电压一般在 400-500V, 因此该 PI 的介电能力能够满足微放电器正常工作时的放电要求。

### 3.3.3 PI 性能研究总结

这里主要研究了应用于微放电器的 PI 绝缘层的工艺及性能, 重点分析了 PI 制备过程中亚胺化程度和图形化过程中 RIE 刻蚀功率、气体流量、气体成分、清洗等因素对于刻蚀裂纹、刻蚀速率和残留物的作用, 实验表明 PI 热环化采用阶梯升温方式, RIE 刻蚀功率为 60W、 $\text{O}_2$  流量为 60sccm、加入 5%  $\text{SF}_6$  或 10%  $\text{CHF}_3$  时可保证较好的质量且获得较高的刻蚀速率。通过设计电路测得 PI 相对介电常数为 2.8, 介电击穿强度为  $125\text{V}/\mu\text{m}$ 。最后将该 PI 成功的应用于微放电器中, 在后学的测试中获得了微放电器在  $\text{SF}_6$  中稳定放电的 V-I 特性。

### 3.4 本章总结

本章研究了倒金字塔空心阴极微放电器的工艺制备流程，并通过实验对其中的关键工艺和重要步骤做了详尽的分析和说明，最后实验制备了质量优异的、可用于无掩膜扫描等离子体刻蚀系统中的微放电器。图 3-16 (a) 是实验制备的  $100\mu\text{m}$  倒金字塔微放电器的 SEM 图，可以清晰地看到 Ni/PI/Ni 层状结构；图 3-16 (b) 是倒金字塔微放电器表面的光学图，从图中可以看出， $100\mu\text{m}$  倒金字塔微放电器的倒金字塔槽深约为  $70\mu\text{m}$ ；图 3-16 (a) 中右下角嵌入图表明倒金字塔结构保持良好，即四个 111 面汇聚于一点，有利于微放电器获得优良的电学和光学特性，以及后续针尖处纳米孔的释放，为无掩膜扫描等离子体反应器的研究奠定了基础。但是，由于微放电器设计的功能材料较多，工艺的质量对材料的特性、实验的条件依赖性较高，因此工艺控制较为困难。为了简化工艺步骤，可以采取光敏性 PI、填充物等方法来改善，但这也需要较多的理论调研和工艺摸索，有待进一步投入时间和精力以验证效果。

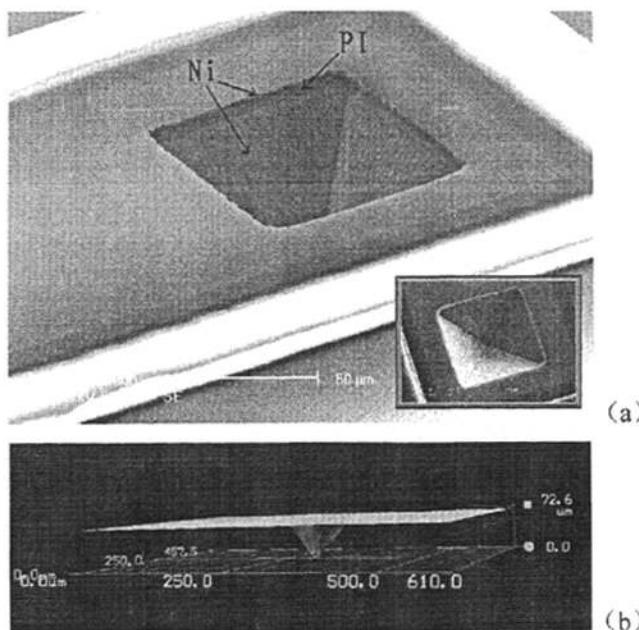


图 3-16 倒金字塔微放电器的 SEM 图 (a) 和光学图 (b)

## 第四章 微放电器的性能测试

本章首先介绍了用于微放电器电学和光谱性能测试的系统组成，接着重点研究了填充气压、电源激励、外加电阻等因素对于气体击穿电压和放电稳定性的影响，并测得了 SF<sub>6</sub>气体击穿时的光谱特性。

### 4.1 微放电器测试系统

微小等离子体放电测试主要包括电学性能的测量和光谱性能的测量，其测试系统由反应真空腔、电学测试部分和光谱测试部分构成，图 4-1 是该测试系统的原理图。微放电器安置在固定支架上；电学使用电学引线在真空腔内进行采集，在真空腔外构建测试电路处理；光学信号使用光纤在真空腔或真空腔外收集，导出后在真空腔外使用光谱仪分析处理。因此，电学性能和光谱性能测试装置分别包括信号采集、信号过真空、信号测量三个部分。下面分别从器件支持、电学性能测试部分、光谱性能测试部分来介绍该测试系统的组成<sup>[54]</sup>。

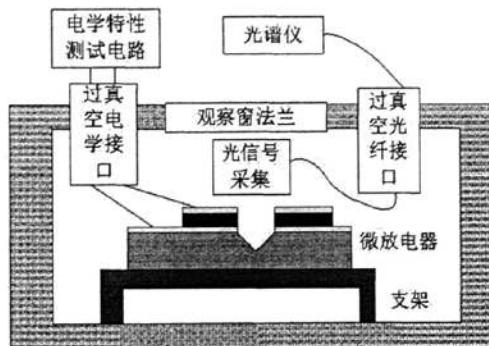


图 4-1 测试系统原理图

#### 4.1.1 微放电器夹持支架

微放电器需要固定于真空腔内的测试支架上。微放电器夹持支架的材料使用聚四氟乙烯绝缘材料以避免短路等情况，支架上安置了多组金属弹片用于电学信号连接，结构如图 4-2 所示。测试时，微放电器样片粘贴在载玻片上，然后放置于支架的凹槽中。弹簧压片压到微放电器的上下电极处，同时起到固定样品和引出电学信号的作用。实验中，我们分别在底座的四边上分布四组接线柱，因此可实现四个微放电器并行装夹和测试。

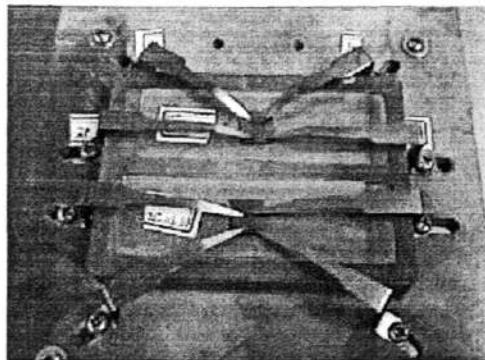


图 4-2 微放电器装夹支架

#### 4.1.2 微放电器电学性能测试部分

微放电器的电学性能测试部分主要用来测量击穿放电时微放电器放电电压和放电电流的数值，通过电压和电流的分析来判断放电的模式和状态。该部分主要由三个部分构成：

##### 1) 电学信号采集

微放电器阵列中，每个放电单元均有独立的上下电极，我们通过这两个电极，可以同时实现对微放电器的驱动和电学性能测试，所以，电学信号的采集与微放电器的放电驱动共用电极和引线。由于微放电器使用支架固定夹持并引出电极，因此电学信号只需从支架的接线柱提取。

##### 2) 电学信号过真空接口

微放电器的放电发生于真空腔内的特定气体氛围中，而我们的电学测试仪器只能放置于真空腔外，所以需要一个电学信号的过真空接口。该接口是一个带有四根电极贯穿的真空法兰，通过周围的聚四氟乙烯实现各个电极之间以及电极与真空腔壁之间的绝缘。同样，为了实现多个器件并行测试，我们在真空腔盖板上分布了四组电学过真空接口。

##### 3) 电学性能测试电路

电学性能测试电路如图 4-3 所示，微放电器电极两端的电学信号经过真空腔引出后，分别与直流电源、精密电阻和电流表串联，并且在放电器电极两端并联一个电压表。在微放电器击穿开始稳定放电时，改变电源电压，即可测量出微放电器的放电电流和放电电压变化特性；继续加大电压，还可获得微放电器的击穿电压，并可推算处微放电器的介电击穿强度从而可分析绝缘层绝缘性能。由于微放电器放电时电压和电流变化较快，这里使用摄像的方式实时记录电学数据以避免数据误读。

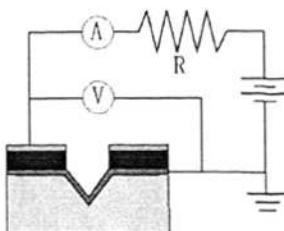


图 4-3 电学性能测试电路

#### 4.1.3 光谱性能测试部分

微放电器放电产生等离子体后，通过测量放电发光光谱，实现对等离子体的成分及含量的测定，从而评估对材料的刻蚀效果。光谱采集可以安置在真空腔内，这样可以避免噪声光谱的干扰，但是腔中对准要求高、操作困难且难以观察。光谱采集还可以安置在真空腔外，这样容易对准、观察，但是由于光谱需要隔着观察窗采集，可能引入噪声干扰等问题。针对两种不同的光谱采集方式，光谱测试系统组成有所区别，以下在介绍中加以说明：

##### 1) 光学信号采集

本装置中，采用了两种不同的方式对等离子体发光进行采集：a 光纤直接对准发光器件；b 准直透镜采集后耦合入光纤，如图 4-4 所示。如果光学采集在真空腔中进行，由于真空腔高度限制，采用两种不同的光信号采集方式时，装置的构成和工作方式略有不同，直接用光纤采集时，样品水平放置，采用准直透镜采集时，样品垂直放置。这种方法不能用上文所设计的放电器支架来固定和引出电学信号。而如果光学采集在真空腔外采集，可使用上文设计的支架。

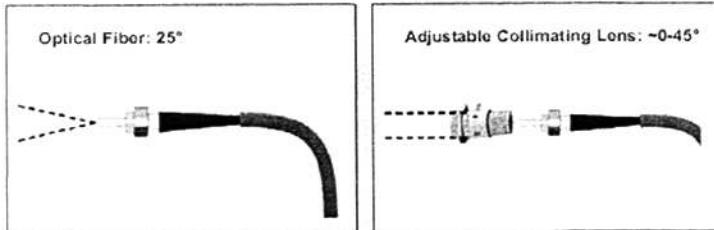


图 4-4 光纤采集

##### 2) 光信号过真空

光信号过真空只适用于光谱采集安置在真空腔内的情况下。在这种情况下，光信号的过真空耦合成为该装置的一个重点和难点。经过广泛调研，为保证光信号的传输效率和真空腔的密封性，选用荷兰 AVANTES 公司的商用光纤过真空接口。该接口内封高质量光纤，两端分别通过一个标准 SMA905 接口与内外

光纤耦合，在尽量减小损失的情况下将微放电产生的光信号从真空腔内部导出。

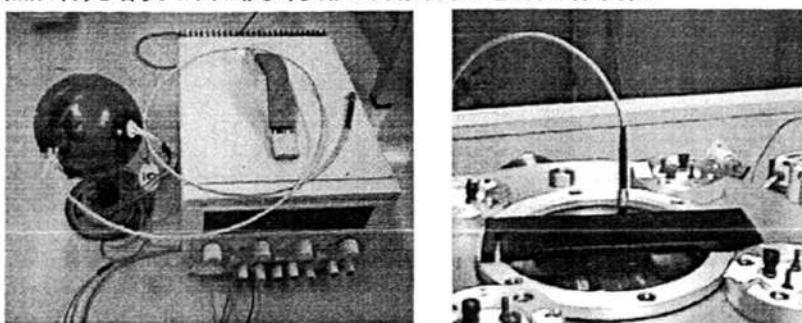
### 3) 光谱分析

光信号经过真空装置导出后，直接导入光谱仪中进行光谱分析。为了同时获得较宽的光谱范围和较高的光谱分辨率，我们选用图 4-5 所示的 Ocean Optics 公司生产的 USB2000+ 高速微型光谱仪，分辨率高达 0.35nm，波长范围可根据实际情况自行选择。光信号经光纤从真空腔导出后，通过 FC/PC 跳线接入光谱仪，进行光谱分析。



图 4-5 微型光谱仪

实验中发现，腔内采集的方式难以观察放电器的状态，而且操作十分困难，需要经过腔外对准固定、腔内安置固定两个步骤，很容易引起对准偏差而影响光谱采集。对于腔外对准和测试的方式，器件利用放电支架支撑到接近观察窗的位置，测试时无需过真空装置，只需腔外对准即可测试采集，且利于放电状态观察。实验发现，这种方式可以采集到分析光谱，且通过外光源的较少、初步光谱剔除等方法可以有效的减少噪声干扰。因此这里将光学采集系统安置在真空腔外对准，采用腔外对准、测试的方式。图 4-6 是用于对准的积分球照明光源和光纤校准、装夹装置。实验时，先将校正光纤从积分球照明光源（a）中引出安插到装夹装置（b）中，使光束聚焦到微放电器倒金字塔处并固定装夹装置；然后将光谱仪上测试光纤安插到装夹装置进行光谱采集。



(a) 积分球照明光源

(b) 光纤校准、装夹装置

图 4-6 测试系统组成部件

## 4.1.4 测试系统总结

图 4-7 是测试系统原理和实物图, 反应真空腔利用真空硅管和真空计测量、控制真空度即反应气体压强。分子泵将反应腔内本底真空抽至  $10^{-2}$ Pa, 然后通入反应气体 SF<sub>6</sub>。电学测试部分通过上盖板上电学接口将微放电器信号导出后在真空腔外测试处理, 分别使用电压表和电流表测量微放电器两端的电压和电流, 电路中接入外电阻, 用于稳定等离子体、保护放电器。光谱测试部分在真空腔外通过观察窗进行微放电器光谱信号采集。测量光谱前先用积分球光源通过测试光纤反照微放电器实现调节和对准。测量时, 在观察窗外直接安置测试光纤, 然后连接到光谱仪测量光谱特性。

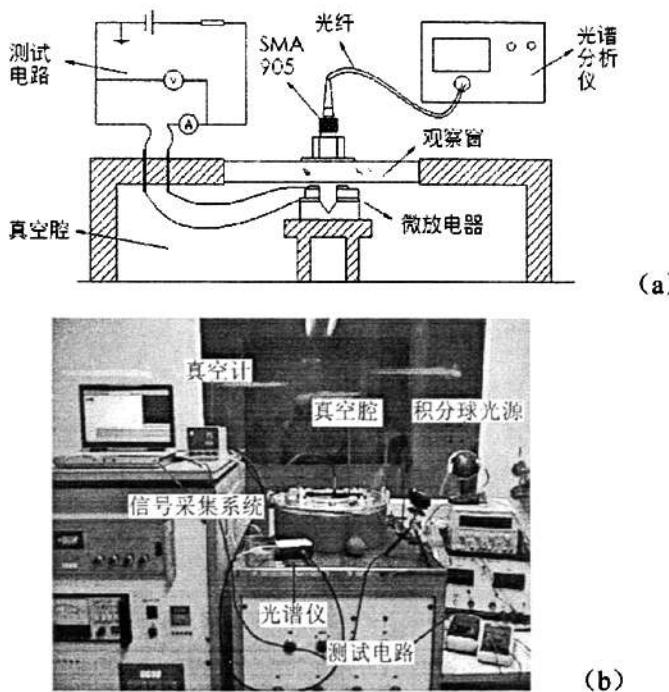


图 4-7 测试系统原理图 (a) 和实物图 (b)

## 4.2 微放电器测试结果及分析

缓慢增加电源压, 放电器两端的电压表接近电源电压, 而通路中的电流表几乎为零, 即微放电器的电阻很大, 可以认为是绝缘体。当电压增加到某一特定值 ( $\sim 500$ V), 微放电器两端的电压瞬时下降, 电流表出现一个较高值, 此时微等离子体反应器击穿, 在倒金字塔处产生辉光, 如图 4-8 所示。为了具体分析微放电器的放电特性, 以下从光学和电学两个方面来分别详细论述各种影响因素的作用。

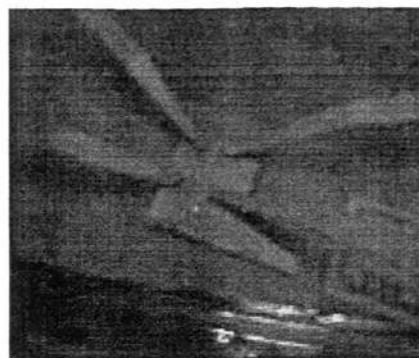


图 4-8 微放电器放电状态

#### 4.2.1 电学性能测试分析

##### 4.2.1.1 击穿电压满足帕邢定律

击穿电压是指微放电器产生放电时所需的电压。帕邢定律指出击穿电压随着气压和尺寸的乘积 ( $pD$ ) 的变化而改变，在合适的条件下达到最小。这里微放电器的尺寸限制为 100 或者  $50\mu\text{m}$ ，因此击穿电压主要随放电器的气压而改变。实验中，外加电阻取  $570\text{K}\Omega$ 。

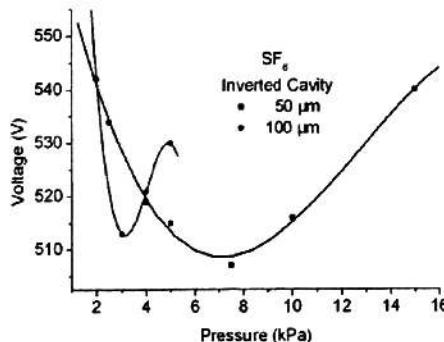


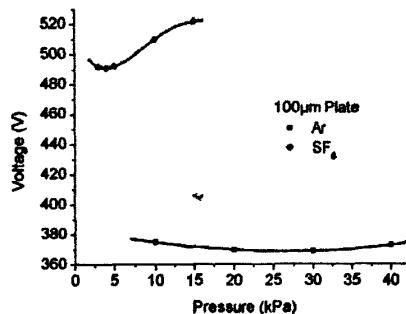
图 4-9 微放电器的击穿电压与气压关系

微放电器击穿电位与气体的气压有关，图 4-9 反映了不同尺度的器件在  $\text{SF}_6$  中放电时击穿电压与气压的关系。随着气压的升高，放电器的击穿电压  $V_s$  先减小后逐渐增大， $50\mu\text{m}$  器件在  $3\text{kPa}$ 、 $100\mu\text{m}$  器件在  $7\text{kPa}$  时，击穿电压最低。这些现象符合帕邢定律的基本规律。从微观机理角度来分析，气体击穿条件可以认为是气体电离的产生与气体中由于扩散、复合和吸附等造成的电子损失额达到平衡。如果碰撞未达气体电离速度，由于电子碰撞损失的平均能量较大，则该气体被击穿所需要的电场强度就大，相应的击穿电位也高。气压较低时，真空腔里的电子、粒子密度较少，不能发生充分的碰撞，因此需要较大的外加电场

来增强粒子的能量，增加粒子之间的碰撞。随着气压的升高，阴极位降长度减小，等离子体更集中于空心阴极处，扩散损失减少，束电子穿透性降低，有效地被停止。因此，随着气压低的升高，电子密度增加，粒子之间的碰撞几率增加，因此在较低的外加电场作用下就能够发生击穿。但是当气压增加到一定程度时粒子浓度逐渐趋于饱和，反而影响了粒子之间的有效碰撞，因此击穿电压升高<sup>[4]</sup>。由图 4-9 可知，SF<sub>6</sub>击穿放电在 pD 约为 30Pa·cm 时，最小击穿电压约为 500V。对应表 4-1 可知，这里所测得的 SF<sub>6</sub>击穿放电参数符合气体放电条件的变化规律。

表 4-1 某些气体在(pD)<sub>m</sub>下 V<sub>sm</sub>

气体	质量分数	V <sub>sm</sub> (V)	pD(Pa·cm)	p(kPa)/100μm
H <sub>2</sub>	2	273	153.3	15.3
N <sub>2</sub>	28	251	89.3	8.93
SH <sub>4</sub>	36	414	80.0	8
CO <sub>2</sub>	44	420	68.0	6.8
SO <sub>2</sub>	64	457	44.0	4.4
SF <sub>6</sub>	146	513	30	3
Ar	40	137	120	12
Air	29	327	75.6	7.56

图 4-10 Ar 和 SF<sub>6</sub>击穿电压与气压的关系

击穿电位与气体的种类有关。为了验证微放电器的放电能力，实验中还测试了微放电器在 Ar 中的放电特性以作比较。图 4-10 所示为 Ar 和 SF<sub>6</sub>的击穿电压和气压的关系。SF<sub>6</sub>放电时，随着气压的升高，放电器的击穿电压先减小后逐渐增大，在 5kPa 时最小，达到最优 490V，此时  $(pD)_m=0.5\text{Pa}\cdot\text{m}$ 。而 Ar 的击穿电压随着气压的增加变化不大，这是因为当气压为 10kPa 时， $pD=1\text{ Pa}\cdot\text{m}$ ，即

接近于其最小击穿电位的 $(pD)_m=1.2 \text{ Pa}\cdot\text{m}$ 。Ar 的击穿电压约为 380V, 而  $\text{SF}_6$  的击穿电压比 Ar 高约 100V, 约为 480V。这是由于气体的电离电位对击穿电位的影响: 在其他条件不变的情况下, 气体的电离电位越大, 击穿电位就越大<sup>[4]</sup>。Ar 反应电离电位 (15.76eV) 和激发电位 (11.53eV, 11.72eV) 低于  $\text{SF}_6$  的分裂电位 ( $\geq 16 \text{ eV}$ ), 粒子少, 产生的电子多用于再碰撞产生更多的电离, 而  $\text{SF}_6$  反应粒子较多, 电子与这些离子和中性粒子的碰撞损失大。等离子体放电过程中, Ar 放电电压也比  $\text{SF}_6$  放电电压高很多。从图中可以看出, 放电器的电阻一致, 只和器件有关, 和放电条件无关。在放电过程中, 由于 Ar 的击穿电压较低, 则相同的电流密度下的放电电压也较低。

实验测得的 Ar 和  $\text{SF}_6$  的最小击穿电位明显高于理论值, 尤其是 Ar 高的多, 这主要是受杂质气体的影响<sup>[4]</sup>。一般用于放电和刻蚀的本底真空  $1\times 10^{-6} \text{ Torr}$  ( $1.33\times 10^{-4} \text{ Pa}$ ), 我们实际值为 ( $1.33\times 10^{-2} \text{ Pa}$ )。由表 4-1 可知, 空气 $(PD)_m=0.7 \text{ Pa}\cdot\text{m}$ , 与  $\text{SF}_6$  的 $(PD)_m=0.5 \text{ Pa}\cdot\text{m}$  的相近, 且击穿电位约为 327V, 明显高于 Ar, 且 Ar 的 $(PD)_m=1.2 \text{ Pa}\cdot\text{m}$ , 因此 Ar 中混入少量的空气就明显的提高了击穿电压。另外, 阴极材料、以及阴极表面的粗糙度和杂质, 如氧化物薄膜、尘埃等绝缘颗粒也会引起局部空间电荷的畸变, 从而影响击穿电压。

图 4-11 中是微放电器在不同气压下击穿后自持放电的特性曲线。由图可知, 气压的改变引起了击穿电位的改变, 放电曲线受气压和源电压的双重影响, 为了比较电源电压的影响, 需要固定放电气压而改变电源电压。

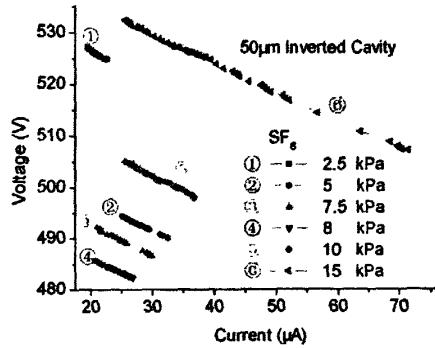


图 4-11 V-I 特性与气压关系

#### 4.2.1.2 VI 特性与源电压和外电阻的关系

微放电器在击穿放电前的电阻很大, 可以认为是绝缘体。增大源电压到放电器的击穿电压, 则放电器发生气体击穿而形成初始导电电流  $I_0$ , 电源两端变成初始到点电压  $V_0$ 。保持击穿时的电源电压, 放电器两端的电压发生突变, 且放电过程中电流与电压变化相反, 微放电器可以等效为:

$$V = IR_0 + V_s \quad (1)$$

其中,  $V$ 、 $I$  分别是放电电压和放电电流,  $R_0$  是放电器在放电时形成的负电阻,  $V_s$  是用于维持等离子体放电所需要的阈值电压, 也即击穿电压。根据式 (1), 放电器电压  $V$  在击穿后发生突变下降到一定值。气体放电维持一段时间后电流下降到零, 则放电终止。如果再次增加源电压触发, 则又可以发生放电。

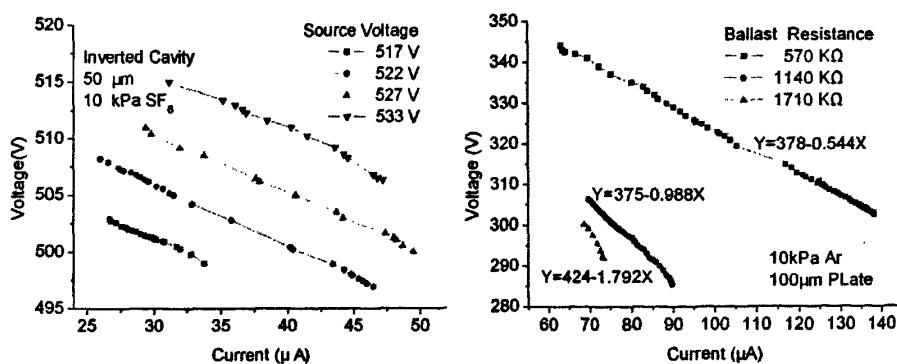
图 4-11 (a) 反映了 50μm 倒金字塔放电器在 10kPa SF<sub>6</sub> 中不同源电压下放电时的 VI 特性。可以看出放电时, 随着源电压升高, 放电器的击穿电压升高, 在相同的放电电流下的放电电压也增加, 即放电曲线上移。在气压一定的情况下, 粒子初始密度相同, 放电电流变化不大, 因此放电电压明显增加。

图 4-11 (b) 表示了微放电器在不同外电阻下的伏安特性, 由图可知, 在气压和器件尺度一定的情况下, 不同外电阻放电的击穿电压基本一致, 而放电电阻  $R_0$  与外加电阻  $R_c$  绝对值成正比关系, 基本上保持一致, 即  $R_0 \approx -R_c$ 。由此可知, 放电的特性主要和击穿电位和外加电阻有关, 击穿电位决定放电电压的最大值, 而外部电阻决定了放电曲线的斜率。由于电源电压满足:

$$V_t = V + IR_c = I(R_0 + R_c) + V_s \quad (2)$$

其中  $V_t$ 、 $R_c$  分别是源电压和外加电阻, 因此  $V_t \approx V_s$ , 电源电压即为发生放电所需的击穿电压  $V_s$ 。气体击穿后, 自持放电维持一段时间后电流降为零则放电终止。为了延长放电时间, 放电过程中需要不断增加源电压, 源电压的增大决定了放电电流的增大, 两者的变化基本一致, 又由式 (1) 中放电电压取决于放电电流和源电压, 因此放电电压基本保持不变。另外, 为了防止微放电器中电流过大, 应选择较大的外部电阻。气压、电源电压和附加电阻值决定电流大小, 从而决定了激发状态密度和阴极位降。激发状态密度越高, 则电离密度也越高; 阴极位降越薄, 电子束密度越高。

微放电器的 I-V 特性反映了其与源电压和外加电阻的关系, 这种关系类似与二极管的特性, 因此, 微放电器也是一个非线性电子器件。



(a) VI 特性与源电压的关系

(b) VI 特性与外电阻的关系

图 4-12 VI 特性曲线与 (a) 源电压、(b) 外电阻的关系

在典型用于半导体加工的拥有功率密度的等离子体中，离子-电子对远超过中性粒子。随着外加电压电压的增加，能量增加使得产生的电子-中性粒子碰撞多于电子和电子之间的碰撞。这增加了等离子体的密度，但是并没有增加电子温度。高的等离子体密度引起大的等离子体电流，这可以从等离子体电阻随着功率密度增加而下降来观察到。

I-V 曲线通过改变电压或附加电阻可知，在低电流下，束电子在阴极位降中加速时碰撞产生少量的离子源，需要较高的电源电压来维持等离子体密度和激发状态。在高电流下，主要由对阴极位降电场敏感的电子和二次发射电子引起的电离决定，这时较小的源电压就能维持相应的等离子体状态。

#### 4.2.1.3 平面和倒金字塔比较

图 4-13 反映了平面和倒金字塔微放电器放电电压、电流与放电时间的关系。平面结构的微放电器气体击穿放电后，产生一定浓度的离子，形成自持放电，依靠正离子轰击阴极所产生的二次电子发射来维持。随着时间的延续，高能粒子和器壁中和，因此离子浓度逐渐较小，放电电流逐渐减少，而根据 (1) 放电电压逐渐增大，则放电器等效电阻  $R_r$  逐渐增大，属于亚辉光放电。倒金字塔微放电器是空心阴极放电的一种。气体击穿放电后，一方面高能粒子轰击阴极产生二次电子发生；另一方面由于空心阴极效应，电子在相对的空心阴极中反复震荡，并与粒子碰撞产生更多的带电离子和电子，因此放电电流逐渐增大，根据 (1) 式放电电压则逐渐减小，则放电器的电阻逐渐减小。

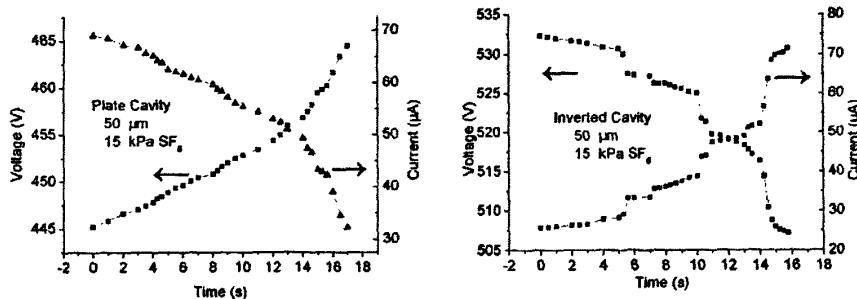


图 4-13 微放电器放电电压、电流与时间的关系

图 4-14 表明平面和倒金字塔结构的微放电器的  $pD$  尺度基本保持一致，即在相同的  $(pD)_m$  时，击穿电压最小。但是倒金字塔的击穿电压比平面的高，这主要是因为制备器件时，平面结构微槽中悬涂的 PI 较薄，刻蚀时间较短，且刻蚀表面较干净光滑，放电测试中平面结构的微放电器放电相对稳定。而倒金字塔微放电器凹陷的深槽达几十微米 ( $D: H=100: 70$ )，槽中堆积的 PI 是平面的

2-3 倍以上，因此 RIE 刻蚀的时间较长，且阴极表面容易残留刻蚀产物，在放电中影响了击穿电压和放电的稳定性，个别器件不容易放电且放电不稳定。

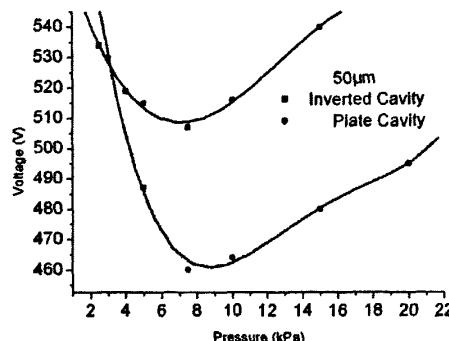


图 4-14 不同微放电器击穿电压与气压的关系

#### 4.2.2 光谱性能测试

图 4-15 显示了  $100\mu\text{m}$  倒金字塔微放电器在  $2\text{kPa}$ 、 $4\text{kPa}$  和  $5\text{kPa}$   $\text{SF}_6$  中的光谱， $\text{SF}_6$  的光谱中显示了在  $402.5$ 、 $424.4$ 、 $429.9$ 、 $496.9$ 、 $596.5$ 、 $656.9$ 、 $703.7\text{nm}$  的 F 原子线，利于对硅基材料的刻蚀。随着气体压力增加，F 原子谱线减少，这是因为粒子碰撞随着压力的增加而增多，从而产生的粒子种类较多，如中性分裂粒子、气体分子等，电子和离子能量较多的损失于和这些粒子碰撞的过程中，而具有刻蚀能力的 F 成分较少。

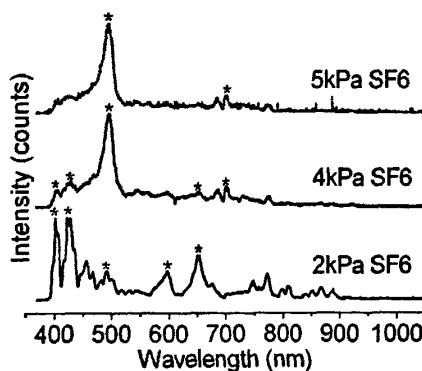


图 4-15 微放电器在  $\text{SF}_6$  中的光谱特性

#### 4.2.3 刻蚀性能

图 4-16 表示  $100\mu\text{m}$  倒金字塔微放电器在  $1\text{kPa}$   $\text{SF}_6$  中缺陷处放电时引起的硅刻蚀，刻蚀深度约为  $30\mu\text{m}$ ，刻蚀时间约为  $3\text{min}$ 。从缺陷刻蚀来看，刻蚀速率达  $10\mu\text{m}/\text{min}$  左右，与已有的微结构刻蚀能力 Sankaran 的  $7\mu\text{m}/\text{min}$ 、Wilson 的  $4\text{-}17\mu\text{m}/\text{min}$  相当。缺陷处所估算得到的倒金字塔微放电器在  $\text{SF}_6$  中放电具备的刻蚀能力，可用于无掩膜扫描等离子体刻蚀系统中。

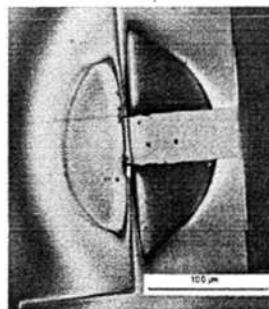


图 4-16 1kPa 气压下缺陷处刻蚀效果

#### 4.2.4 器件破坏分析

图 4-17 显示了微放电器破坏的形式, (a)是由于微放电器倒金字塔处的损坏, 这是由等离子体侵蚀效应和热效应所产生的。一方面, 等离子体中的能量离子和电子对阴极具有轰击即溅射作用, 使得金属粒子从阴极表面脱落。另一方面, 等离子体具有较高的温度, 在放电过程中高温使得微放电器功能材料, 尤其是 PI 产生热失效。另外, 倒金字塔中 PI 刻蚀残留物或者生成物也会降低放电器的寿命。(b)是微放电器缺陷放电引起的器件损坏, 这主要是由于 PI 质量引起的局部放电。PI 制作过程中形成的气泡和针孔是缺陷放电的主要来源; 另外, PI 膜的介电性能受水分及杂质影响很大, 测试时环境质量要求较高。

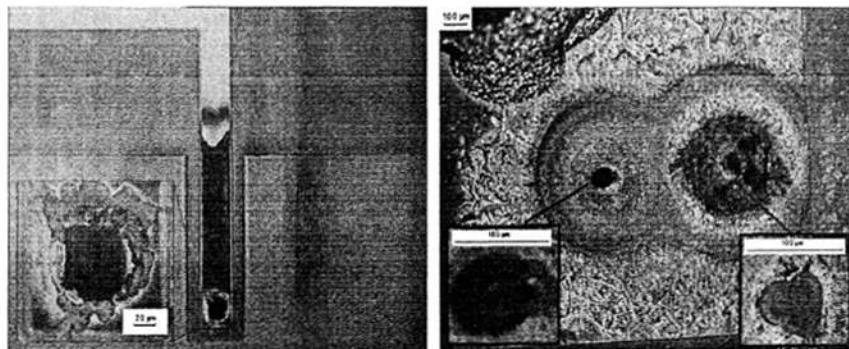


图 4-17 微放电器破坏形式 (a) 放电器损坏 (b) 缺陷放电

为了深入研究微放电器失效, 这里研究了不同气体中微放电器放电损坏的情况, 见图 4-18。在 Ar 中, 能量粒子轰击阴极造成了阴极表面颗粒状的粗糙。而在 SF<sub>6</sub> 中宏观上看不到粒子轰击的影响, 而热失效的破坏作用比较明显。由此可知, SF<sub>6</sub> 放电时的温度明显的高于 Ar, 这与其起始放电电压较高相符。为了减小阴极表面溅射作用, 一方面, 可以增加气压、减小阴极位降、减小放电电流或采用较轻的气体; 另一方面, 可以增加电极薄膜的厚度或者在微放电器表面增加钝化的材料 (多晶硅) 等。

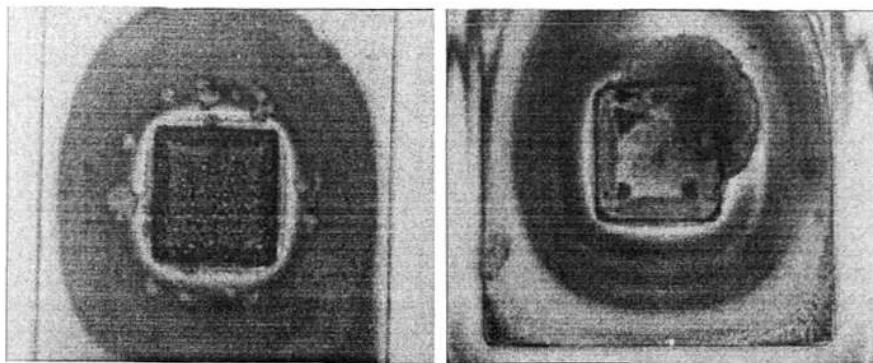


图 4-18 不同气体中微放电器放电损坏 (a) Ar; (b) SF<sub>6</sub>

### 4.3 本章总结

本章首先介绍了用于微放电器电学和光谱性能测试的系统组成，接着重点研究了填充气压、电源激励、外加电阻等因素对于气体击穿电压和放电稳定性的影响，并测得了 SF<sub>6</sub>气体击穿时的光谱特性。通过微放电器电学和光学性能的测试可知，微放电器放电时击穿电压遵循帕型定律，自持放电主要受源电压和外加电阻的影响，微放电器产生的 SF<sub>6</sub>等离子体具有 F 原子谱线且对于 Si 材料具有刻蚀作用。因此，本文所制备的微放电器可用于无掩膜扫描等离子体刻蚀，具有重要的应用意义。

## 第五章 总结与展望

### 5.1 总结

#### 5.1.1 论文研究内容总结

无掩膜扫描等离子体刻蚀结合等离子体刻蚀和扫描探针加工两种加工方法的优点，即刻蚀效率高、适用材料广、分辨率高等。该方法基于压电薄膜的探针驱动和检测，使阵列中所有探针完全独立加工，极大地提高整体加工效率。该方法可对多种材料的特定纳米级区域进行有效刻蚀，并且为高效率地加工小批量多品种地微-纳米器件提供了一条有效的方案。

微放电器是无掩膜扫描等离子体刻蚀系统产生和维持刻蚀等离子体的关键器件，所产生的等离子体的性能参数对扫描刻蚀加工的精度和速率起关键作用。本文主要针对微放电器的反应机理、尺寸优化、工艺制备，以及性能测试等方面做了细致的研究，实现了微放电器在  $SF_6$  中稳定放电，为刻蚀系统的研究奠定了基础。

本文中主要设计的研究内容和取得的成果如下：

1. 改进了微放电器的结构尺寸。微放电器拟应用在无掩膜扫描等离子体刻蚀系统中，这限制了反应器的几何结构，即微放电器集成在微悬臂梁上放电产生等离子体。由于悬臂梁尺寸的限制，微放电器的电极形状与倒金字塔尺寸相当，这会引起倒金字塔中电场的改变，从而引起等离子体分布和性能的改变。为了分析微放电器结构尺寸改变对微放电器放电的影响，本文使用 ANSYS 软件对微放电器电场仿真，采用重点研究电极几何形状、绝缘材料的介电性能等对电场分布的影响，获得了有利于等离子体产生和维持的结构尺寸。
2. 优化了工艺制备过程。主要包括图像反转法剥离工艺、PI 绝缘层固化和性能测试、RIE 刻蚀 PI 工艺和残留物去除研究。阳极 Ni 图形化是微放电器制作过程中的难点之一，通常以光刻胶为掩膜用干法或湿法刻蚀来实现。但由于倒金字塔槽的存在，PI、Ni 和光刻胶在其中凹陷堆积，使 Ni 去除十分困难。传统的干法和湿法刻蚀工艺效果都不太理想。这里采用图像反转法剥离工艺，并采用磁控溅射法沉积 Ni，工艺过程简单，图形精度高，并获得了粘附性较好的 Ni 膜电极。PI 绝缘层制备主要研究固化工艺对 PI 膜厚、亚胺化程度和介电特性的作用。RIE 刻蚀重点研究刻蚀参数对 PI 刻蚀速率、表面粗糙度和刻蚀残留物的作用。通过实验比较优化了相关的工艺参数，制备了良好的绝缘层薄膜。

3. 测得了微放电器的光学和电学性能。本文首先研究了电学和光谱性能的测试方法，搭建了用于微放电器性能测试的系统，测试气体主要是 SF<sub>6</sub>。在放电器稳定工作的前提下，测试不同条件下的电学特性和光谱特性。通过实验结果分析了放电器特征尺寸、放电气体压强、放电气体成分等对于放电的影响，最终实现 SF<sub>6</sub> 基气体稳定放电。放电实验对于后续的无掩膜扫描刻蚀研究具有重要的指导意义。

### 5.1.2 论文创新性总结

本文研究用于无掩膜扫描刻蚀的微放电器的工艺制备和性能，相比于传统的放电器主要有以下方面的创新性：

1. 微放电器的放电特性。空心阴极为倒金字塔结构的微放电器缺乏许多传统空心阴极放电的特征。传统的空心阴极放电中两个空心阴极表面是相互平行的，使得阴极表面产生的二次电子可以在阴极位降区被加速，并在阴极鞘层间做振荡运动。高能束流电子被压缩在两阴极间的负辉光区内，从而增强了能量密度，生成高浓度的等离子体。在微放电器中，由于没有平行相对的阴极表面，因此在放电过程中其约束高能电子的能力有所减弱。
2. 微放电器的结构。传统的微放电器包括阴极金属/绝缘层/阳极金属三层材料，且阴极常用硅基材料来代替，结构比较简单。而本文所研究的微放电器拟应用在无掩膜扫描等离子体刻蚀系统中，即微放电器集成在微悬臂梁上放电产生等离子体。因此，由于悬臂梁尺寸的限制，微放电器的电极形状与倒金字塔尺寸相当，这会引起倒金字塔中电场的改变，从而引起等离子体分布和性能的改变。
3. 微放电器的应用。微放电器主要用于平板显示、光电探测等方面，放电气体主要是 Ar 等稀有气体。这里的微放电器用于无掩膜扫描等离子体系统，主要对单晶硅、多晶硅、二氧化硅、氮化硅等硅基材料进行刻蚀加工，因此常选用含 F 的刻蚀气体，如 CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub> 等。其中 SF<sub>6</sub> 在刻蚀加工中具有选择性好、刻蚀效率高以及不会在刻蚀表面形成积碳等优点，因此我们选择 SF<sub>6</sub> 作为微放电器中的反应气体。

## 5.2 展望

本文研究了用于无掩膜扫描等离子体刻蚀系统的微放电器。在论文的完成过程中，存在着许多不足，有待进一步的研究工作主要有以下几个方面：

1. 放电机理的研究有待进一步完善。本论文只是从微放电器放电原理上做了较

多的宏观分析，但是对于原子和分子的等离子体中化学、物理反应研究的较少。但是，为了本质的了解等离子体放电的机理，必须从粒子的微观演变角度来分析气体反应机理。

2. 提高放电寿命，稳定放电状态。本文制备和测试的微放电器放电不是特别稳定，会有缺陷击穿的问题。这可以从几个方面来改进：一、工艺的优化。PI 刻蚀工艺，由于微放电器设计的功能材料较多，工艺的质量对材料的特性、实验的条件依赖性较高，因此工艺控制较为困难。为了简化工艺步骤，可以采取光敏性 PI、填充物等方法来改善，二、激励的方式。本文中为了简化实验测试，主要使用的是直流激励的方式来促使放电的产生。采用交流、脉冲等激励方式，可以较少倒金字塔处的热效应，从而降低器件热损坏。
3. 无掩膜刻蚀器件的制备。本文所研究的微放电器是产生和维持等离子体的主要器件。为了获得无掩膜刻蚀器件，必须在微放电器的倒金字塔尖端刻蚀出纳米量级的微孔，这可以使用缓冲 HF 湿法刻蚀，或者使用聚焦离子束干法刻蚀，因此，纳米微孔制作和微放电器制备工艺的兼容性和可行性需要进一步的理论和实验研究。
4. 无掩膜刻蚀的研究有待进一步推进。本文所研究的为等离子体测试系统适用于放电时电学和光谱性能测试，但是为了研究后续无掩膜刻蚀实验，必须研究用于刻蚀的微放电器的夹持和检测装置。主要考虑和研究的问题有：针尖的保护、刻蚀时针尖对样品的逼近原理和控制。研究的改进需要较多的理论调研和工艺摸索，有待进一步投入时间和精力以验证效果。

## 参考文献

1. Felipe Iza, Gon Jun Kim, Seung Min Lee, et al., Microplasmas: Sources, Particle Kinetics, and Biomedical Applications. *Plasma Process. Polym.*, 2008. **5**: p. 322-344.
2. K. H. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tessnow, et al., Microhollow cathode discharges. *Appl. Phys. Lett.*, 1996. **68**(1): p. 13-15.
3. N. P. Ostrom and J. G. Eden, Microcavity plasma photodetectors: Photosensitivity, dynamic range, and the plasma-semiconductor interface. *Appl. Phys. Lett.*, 2005. **86**(141101).
4. 徐学基 和 诸定昌, 气体放电物理. 1996, 上海 复旦大学出版社.
5. Robert H. Stark and Karl H. Schoenbach, Direct current high-pressure glow discharges. *J. Appl. Phys.*, 1999. **85**(4): p. 2075-2080.
6. 江超 和 王又青, 微空心阴极放电与高压放电等离子体源. 激光与光电子学进展, 2004. **41**(8): p. 39-44.
7. Mark J. Kushner, Modeling of microdischarge devices: Pyramidal structures. *J. Appl. Phys.*, 2004. **95**(3): p. 846-849.
8. R. Foest, M. Schmidt and K. Becker, Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2006. **248**: p. 87-102.
9. K H Becker, K H Schoenbach and J G Eden, Micropolasmas and applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* , 2006. **39**: p. R55-R70.
10. A.D.White, White New hollow cathode discharge. *J. Appl. Phys.*, 1959. **30**(5): p. 711-719.
11. H. Eichhorn, K.H. Schoenbach and T.Tessnow, Paschen's law for a hollow cathode discharge. *Appl. Phys. Lett.* , 1993. **63**(18): p. 2481-2483.
12. S.-J. Park, J. Chen, C. Liu, et al., Arrays of microdischarge devices having 50-100 $\mu$ m square pyramidal Si anodes and screen cathodes. *Electronics Letters*, 2001. **37**(3): p. 171-172.
13. S.-J. Park, J. Chen, C. Liu, et al., Silicon microdischarge devices having inverted pyramidal cathodes: Fabrication and performance of arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 2001. **78**(4): p. 419-421.
14. Jack Chen, Sung-Jin Park, Zhifang Fan, et al., Development and Characterization of Micromachined Hollow Cathode Plasma Display Devices. *J. Microelectromech.Syst.*, 2002. **11**(5): p. 536-543.
15. S.-J. Park, J. G. Eden, J. Chen, et al., Microdischarge devices with 10 or 30 mm square

silicon cathode cavities:pd scaling and production of the XeO excimer. *Appl. Phys. Lett.*, 2001. **85**(21): p. 4869-4871.

16. J G Eden, S-J Park, N P Ostrom, et al., Recent advances in microcavity plasma devices and arrays: a versatile photonic platform. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005. **38**: p. 1644-1648.

17. P. A. Tchertchian, T. M. Spinka, S.-J. Park, et al., Parasitic Emission Suppression in Arrays of Individually Addressable Silicon Microcavity Plasma Devices. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2008. **36**(4): p. 1254-1255.

18. D Mihailova, J van Dijk, M Grozeva, et al., A hollow cathode discharge for laser applications: influence of the cathode length. *J. Phys. D: Appl. Phys.* , 2010. **43**(145203).

19. Nels Patrick Ostrom, Photodetection in silicon pyramidal microdischarges. Dissertation for PhD. 2004, Urbana, Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign Graduate College.

20. Ahmed El-Habachi and Karl H. Schoenbach, Emission of excimer radiation from direct current, high-pressure hollow cathode discharges. *Appl. Phys. Lett.*, 1998. **72**(1): p. 22-24.

21. Ahmed El-Habachi and Karl H. Schoenbach, Generation of intense excimer radiation from high-pressure hollow cathode discharges. *Appl. Phys. Lett.*, 1998. **73**(7): p. 885-887.

22. R. Mohan Sankaran, Dean Holunga, Richard C. Flagan, et al., Synthesis of Blue Luminescent Si Nanoparticles Using Atmospheric-Pressure Microdischarges. *Nano Lett.*, 2005. **5**(3): p. 537-541.

23. U. Kogelschatz, Applications of Microplasmas and Microreactor Technology. *Contrib. Plasma Phys.*, 2007. **47**(1-2): p. 80-88.

24. Kunihide Tachibana, Current Status of Microplasma Research. *IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 2006. **1**: p. 145-155.

25. Takanori Ichiki, Ryo Taura and Yasuhiro Horiike, Localized and ultrahigh-rate etching of silicon wafers using atmospheric-pressure microplasma jets. *J. Appl. Phys.*, 2004. **95**(1): p. 35-39.

26. Hiroyuki Yoshiaki, Localized etching of an insulator film coated on a copper wire using an atmospheric-pressure microplasma jet. *Rev. Sci. Instrum.*, 2007. **78**(043510).

27. R. M. Sankaran and K. P. Giapis, Maskless etching of silicon using patterned microdischarges. *Appl. Phys. Lett.*, 2001. **79**(5): p. 593-595.

28. R. Mohan Sankaran and K P Giapis, High-pressure micro-discharges in etching and deposition applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003. 36: p. 2914-2921.

29. Chester G. Wilson and Yogesh B. Gianchandani, Silicon Micromachining Using In Situ DC Microplasmas. *J. Microelectromech. Syst.*, 2001. 10(1): p. 50-54.

30. Chester G. Wilson, Microplasmas and Microdischarges for Manufacturing and Sensing Applications. Dissertation for PhD. 2003: University of Wisconsin-Madison.

31. 王海, 基于并行探针驱动的扫描等离子体加工技术的研究. 博士学位论文. 2005, 合肥: 中国科学技术大学.

32. Li Wen, Qiuping Zhang, Weiwei Xiang, et al. Design and Fabrication of the Microplasma Reactor for Maskless Scanning Plasma Etching. in The 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. 2009. Shenzhen, China. p. 577-580.

33. 王海, 文莉 和 褚家如, 用于扫描刻蚀加工的微小等离子体反应器的设计和实验. *纳米技术与精密工程*, 2005. 3(3): p. 222-226.

34. 吴亚雷, 自检测压电微传感器灵敏度优化及并行探测技术研究. 博士学位论文. 2008, 合肥: 中国科学技术大学.

35. Zhang Qiuping, Wen Li, Xiang Weiwei, et al. Fabrication and Performance of Microplasma Reactor for Maskless Scanning Plasma Etching. in The 5th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular System. 2010. Shenzhen, China.

36. 张秋萍, 文莉, 向伟玲, 等., 利用溅射反转剥离工艺实现微放电器 Ni 电极图形化. *中国科学技术大学学报*, 2010. 40(4).

37. M.A Spak. Mechanism and Lithographic Evaluation of Image Reversal in AZ5214 Photoresist. in Seventh International Technical Conference on Photopolymers. 1985. New York.

38. Peng Yao, Garrett Schneider, Binglin Miao, et al. 3D photolithography based on image reversal. in Proc. of SPIE. 2004. Bellingham, WA. p. 165-172.

39. Dietrich W. Widmann, Metallization for Integrated Circuits Using a Lift-Off Technique. *IEEE J. Solid-State Circuits*, 1976. SC-11(4): p. 466-471.

40. 余凤斌, 夏祥华, 于子龙, 等., 磁控溅射镍膜及其性能的研究. *绝缘材料*, 2008. 41(2): p. 57-59.

41. 陈光红, 于映, 罗仲梓, 等., AZ5214E 反转光刻胶的性能研究及其在剥离工艺中的应用. *功能材料*, 2005. 36(3): p. 431-440.

42. Helmut Klose, Reiner Sigusch and Wolfgang Arden, Image Reversal of Positive

Photoresist: Characterization and Modeling. IEEE Trans. Electron Devices, 1985. ED-32(9): p. 1654-1661.

43. Sami Franssila, 微加工导论. 2006, 北京: 电子工业出版社.

44. 王文如 和 杨正兵, 微细金属图形制作中的剥离技术. 压电与声光, 2001. 23(1): p. 68-73.

45. 于映, 赵晨, 罗仲梓, 等., Al、Au 溅射薄膜的剥离技术研究. 真空科学与技术学报, 2005. 25(增刊): p. 112-114.

46. 张秋萍, 文莉, 向伟玮, 等., 用于微放电器的聚酰亚胺绝缘层的工艺和性能. 真空科学与技术学报, 2010.

47. U. Buder, J.-P.von Klitzing and E. Obermeier, Reactive ion etching for bulk structuring of polyimide. Sensors and Actuators A, 2006. 132: p. 393-399.

48. E. Beynen, J. Roggen and R. Vanhoof, Microelectron Engineering. 1992, Netherlans.

49. 丁孟贤 和 何天白, 聚酰亚胺新型材料. 1998, 北京: 科学出版社.

50. 董炎明, 高分子材料实用剖析技术. 1997, 北京 中国石化出版社.

51. S. Franssila, Introduction to Microfabrication. 2004, West Sussex: John Wiley.

52. 钱建国, 章吉良, 张明生, 等., 聚酰亚胺在氧基工作气体中的反应离子深度刻蚀研究. 微细加工技术, 2000. 3: p. 29-34.

53. S.R.Cain, F.D.Egitto and F.Emmi, Relation of polymer structure to plasma etching behabior Role of atomic fluorine. J.Vac.Sci.Technol., 1987. 5(4): p. 1571-1584.

54. Weiwei Xiang, Li Wen, Hai Wang, et al. Electrical and optical testing system for microplasma in scanning plasma etching. in The 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular System. p. 572-576.

## 攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] Qiuping Zhang, Li Wen, Weiwei Xiang, Jiaru Chu. Fabrication and Performance of Microplasma Reactor for Maskless Scanning Plasma Etching. The 5th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. Xiamen, China, 2010 (SCI, EI)
- [2] 张秋萍, 文莉, 向伟玮, 曾洪江, 何利文, 褚家如。用于微放电器的聚酰亚胺绝缘层的工艺和性能。真空科学与技术学报 (已录用) (EI)
- [3] 张秋萍, 文莉, 向伟玮, 王海, 褚家如。利用溅射反转剥离工艺实现微放电器 Ni 电极图形化。中国科学技术大学学报, 40 (4), 2010: 400-405
- [4] 张秋萍, 文莉, 向伟玮, 王海, 张晋弘, 褚家如。用于微放电器的聚酰亚胺绝缘层的工艺和性能。中国微米纳米技术学会第十一届学术年会, 哈尔滨, 2009 年 8 月
- [5] Li Wen, Qiuping Zhang, Weiwei Xiang, Hai Wang, Liwen He, Jiaru Chu, Fabrication of a Novel Microcantilever Probe with Inverted Pyramidal Microdischarge for Maskless Scanning, Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS, Spain, 2010 (EI)
- [6] Li Wen, Qiuping Zhang, Weiwei Xiang, Hai Wang, Jiaru Chu. Design and Fabrication of the Microplasma Reactor for Maskless Scanning Plasma Etching[C].The 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. Shenzhen, China, 2009: 577-580. (SCI, EI)
- [7] 王海, 张秋萍, 向伟玮, 文莉, 褚家如。微小等离子体反应器的导出机理研究。中国微米纳米技术学会第十一届学术年会, 哈尔滨, 2009 年 8 月

## 致 谢

本论文是在导师褚家如教授的悉心指导和关怀下完成的。褚老师带领我走进了微机电系统研究的大门，他渊博的专业知识，严谨的治学态度，诲人不倦的敬业精神，使我受益匪浅。褚老师在论文选题实验、理论学习等方面给予了我关怀和帮助，使我顺利的完成了课题，在此向褚老师表示衷心的感谢。

此外，感谢文莉老师对我论文课题的指导和帮助。在本论文工作开展过程中，她提供了高效的理论指导和完备的实验条件，并悉心指导我解决实验中遇到的困难，使我的实验得以顺利完成。不仅如此，她在生活中给予我贴心的关怀和照顾，就像我的姐姐一样，让我在校园里感受到温暖和亲切。

此外，感谢王海博士对我课题和实验的指导和帮助。他前期丰富的调研和准备工作使我能够顺利地融入课题学习和实验安排中。在后续的实验过程中，他丰富的经验也给予了宝贵的指导，让我在困难中能够寻找解决问题的方法。

此外，感谢实验室老师黄文浩、赵钢、李保庆，学长许晓慧、吴亚雷、刘芳、吴建华、向伟伟、刘勇、马剑强等在实验中给与我的指导和帮助。他们丰富的经验和严谨的态度让我顺利地熟悉工艺过程、使用实验仪器，并且感受到实验的乐趣。他们热情无私的指导我开展课题实验、解决实验问题，提出宝贵的建议、启发我思考和学习，在此要表示衷心感谢。

此外，感谢实验室师弟何利文对我实验的帮助。他强烈的钻研精神和踏实的实验态度对我也是一种激励和支持。感谢师弟袁振、师妹陈蕾丽认真地承接我的工作，使得等离子体组的工作得以顺利的继续开展。

此外，感谢本科时的班主任王翔老师，在本科的时候他就十分关心我的学习和生活，在我困惑迷茫的时候帮助我解决难题。在研究生的时候，他还经常找我谈心，在课题的展开和工作的选择方面给予我宝贵的建议。

最后，还要感谢我父母为我身心健康和教育成长所提供的优良的条件，正是他们默默无闻的关心和支持，让我可以毫无后顾之忧的轻松获得学习机会。感谢文广一直以来对我的宽容和照顾，他在生活和学习中贴心的陪伴我、鼓励我、支持我，让我树立起奋斗的动力，也感受到生活的乐趣。

在此，向所有曾经帮助和关心过我的人表示衷心的感谢。谢谢！

本研究受到国家“自然科学基金（50605061）”及“中央高校基本科研业务费专项资金”资助，在此一并表示感谢！