

文章编号 1004-924X(2007)11-1749-07

大气等离子体抛光技术在超光滑硅表面加工中的应用

张巨帆,王 波,董 申

(哈尔滨工业大学 精密工程研究所,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:发展了大气等离子体抛光方法,并用于超光滑表面加工。该技术基于低温等离子体化学反应来实现原子级的材料去除,避免了表层和亚表层损伤。运用原子发射光谱法证明了活性反应原子的有效激发,进而揭示了特定激发态原子对应的电子跃迁轨道。在针对单晶硅片的加工实验中,应用有限元分析法在理论上对加工过程中的空间气体流场分布和样品表面温度分布进行了定性分析。后续的温度检测实验证实了样品表面温度梯度的形成,并表明样品表面最高温度仅为 90 ℃。材料去除轮廓检测结果符合空间流场的理论分布模型,加工速率约为 32 mm³/min。利用原子力显微镜对表面粗糙度进行测量,证实了加工后样品表面在一定范围内表面粗糙度 $Ra=0.6$ nm。最后,利用 X 射线光电子谱法研究了该方法对加工后表面材料化学成分的影响。实验和检测结果均表明,该抛光方法可以进行常压条件下的超光滑表面无损抛光加工,实现了高质量光学表面的无损抛光加工。

关键词:大气等离子体抛光法;超光滑表面;单晶硅;电容耦合

中图分类号:TN305.2 **文献标识码:**A

Application of atmospheric pressure plasma polishing method in machining of silicon ultra-smooth surface

ZHANG Ju-fan, WANG Bo, DONG Shen

(Center for Precision Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Based on low temperature plasma chemical process, a novel non-contacting precision machining method, the Atmospheric Pressure Plasma Polishing (APPP) method, is developed. The APPP method utilizes the chemical reaction between the reactive plasma and the surface atoms to perform the atom scale removal process to avoid surface/subsurface defects. A self-fabricated system is built to implement this technology in the machining of ultra-smooth surfaces. As the key component, a capacitance coupling atmospheric pressure radio-frequency plasma torch is firstly introduced. By an atomic emission spectroscopic analysis, the atom component and relative densities of the plasma zone can be obtained. The subsequent theoretical analysis reveals that specific radical atom corresponds to certain electron transition state, which can indicate the different roles of various radical atoms in the reaction process. In initial operations, silicon wafers are machined as samples. Before applying operations, both the temperature distribution on the workpiece surface and the spatial flow field distribution in the machining process are studied qualitatively by finite element analysis. Then the subsequent tempera-

收稿日期:2007-06-30;**修订日期:**2007-08-20.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50535020);武器装备预研基金资助项目(No. 9140A180202 - 06HT0132);黑龙江省自然科学基金资助项目(No. E200622)

ture measuring experiments demonstrate the formation of the temperature gradient on the wafer surface predicted by the theoretical analysis and indicate a peak temperature about 90 °C in the center. Using a commercialized form talysurf, the machined surface is detected and the results show regular removal profiles coincide well with the flow field model. Moreover, the removal profile also indicates a 32 mm³/min removal rate. Using the atomic force microscopy (AFM), the surface roughness of 0.6 nm for the machined surface is also obtained. Then the element composition and proportion are detected and analyzed by an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results also demonstrate the occurrence of the anticipated main reactions. All the experiments have proved that this APPP method has a potential for fabrications of high quality optical components.

Key words: atmospheric pressure plasma polishing method; ultra-smooth surface; single crystal silicon; capacitance coupling

1 引言

现代短波光学、强光光学、电子学及薄膜科学的发展对表面的要求非常苛刻,其明显特性是表面粗糙度 $Ra < 1$ nm。这类表面用作光学元件时,为获得最高反射率,特别强调表面低散射特性或极低粗糙度值;用作功能元件时,因多为晶体材料,相对于表面粗糙度而言,更注重表面的晶格完整性,这里统称这两类表面为超光滑表面^[1]。

目前,最常用的超光滑表面加工方法是在精密磨削的基础上进行传统的抛光加工,如浴法抛光、浮法抛光等^[1-4]。此类加工方法固然可以得到极高的表面粗糙度,但其材料去除率太低,即加工效率过低,如激光陀螺反射镜的表面粗糙度要求达到 0.2 nm 左右,其抛光工艺耗时一般在 7 d 以上,严重制约了武器型号的装备进度。而且,抛光加工不适合于非球曲面零件的加工,很难对零件的表面形状误差进行修正。特别是当光学零件采用碳化硅等高硬度极难加工材料时,对其进行抛光需要的抛光压力至少是抛光玻璃、陶瓷时的 4 倍,如果加工非常薄的轻质反射镜镜片,甚至可能引起灾难性的后果。此外,传统的研抛加工都不可避免地存在着机械接触式加工所固有的缺陷,例如:接触式机械加工都会不同程度地造成材料的表面破坏,形成微裂纹或引起材料的晶格扰动,有时,即使可以得到满足表面粗糙度要求的镜面,但是仍然无法避免在表层掩盖下的亚表面损伤;机械研抛工艺带来的另外一个问题是抛光后超光滑表面的清洗问题,表面存在的难以清洗的残留物将直接影响到后续的纳米级处理工艺。所

有这些都会最终影响到光学元件的使用性能。因此,传统的机械加工手段在尖端光学零件加工中已经日益显出其局限性,在国防和尖端科学研究的众多领域,迫切需要开发出一种不会造成表面和亚表面损伤的高效、超精密光学零件加工方法,以满足大型或大批量超精密光学零件加工的需求。

等离子体表面处理具有成本低、适用范围广等显著优点,同时可以得到传统的加工方法难以达到的处理效果,很好地解决了光学元件加工中存在的上述问题。尤其是随着人们对等离子体产生机理的深入认识和研究领域中相关新技术的持续开发,大气压等离子体技术以其独特的优势在实际应用中开拓出了一片新的领域。与真空气体放电相比,大气等离子体技术能够在一个大气压下产生大面积均匀的低温等离子体,不需要真空室,可大大降低设备成本并扩大其使用范围。低温等离子体中存在着大量的、种类繁多的活性粒子,比通常的化学反应所产生的活性粒子种类更多、活性更强,更易于和所接触的材料表面发生反应。在低温等离子体中占绝大多数的中性粒子和离子仍处于环境温度,占少数的高能电子提供了反应所需的活化能,为低温下的化学反应提供了可能性。大气等离子体也具有非常高的等离子体密度,其电子密度最高达到 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 之间,比真空等离子体要高 4~6 个数量级。常规条件下,等离子体中活性粒子密度比等离子体密度还要高 1~2 个数量级,因此采用大气等离子体可以保证很高的化学反应速率,从而实现光学零件的高效加工。

目前,世界上只有美国 Lawrence Livermore

国家实验室和日本大阪大学在从事大气等离子体加工技术的研究。美国 Lawrence Livermore 实验室采用电感耦合式等离子体炬实现常压下的放电,但电感耦合等离子体温度较高,长时间加工需要对工作台和电机辅助冷却^[5-6]。日本大阪大学采用旋转电极来产生等离子体,加工区容易受到如射频功率、气体流速等多种因素的影响,很难实现等离子体区的建模和控制,使得加工痕迹的可重复性控制和预测变得非常困难^[7]。

针对高质量光学表面的超精密加工中存在的上述问题,本文提出了大气等离子体抛光方法。该方法利用大气等离子体激发大量高活性的反应原子,通过反应原子与工件表面原子间的化学反应实现材料的去除,避免了表层或亚表层损伤。

2 原理与系统

在正常的抛光过程中,经过优化配比的反应气体和等离子体气体在充分混合后通入等离子体炬。在射频电场的激励下,反应气体在等离子体中被激发,从而在大气压下产生高密度的活性反应原子。活性原子进而与工件表面原子发生化学反应,生成强挥发性的气体生成物,实现高效的、原子级的材料去除,同时又不会在工件表面产生表层或亚表层损伤,原理如图 1 所示。

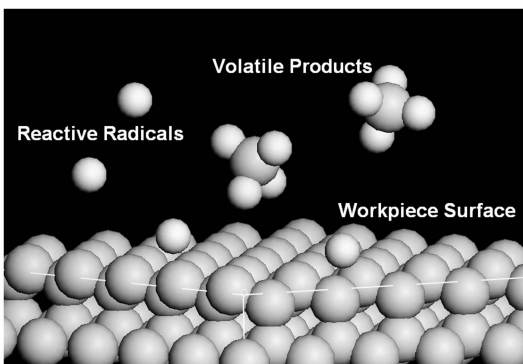


图 1 大气等离子体抛光方法原理示意图

Fig. 1 Principle diagram of APPP method

针对不同的表面材料,要选择适用的反应配方来保证加工过程高效稳定地进行。在初步试验中,单晶硅片被选作加工样件,氦气和四氟化碳气体分别作为等离子体气体和反应气体。在氦等离子体中激发出的大量活性氟原子与表面硅原子反应,生成气态的四氟化硅生成物。

大气等离子体抛光装置主要包括四大子系统:等离子体发生系统、多轴联动工作台及其运动控制系统、反应气体供给系统、尾气排放及无害化处理系统。

等离子体发生系统是大气等离子体抛光装置的核心部分。在常压等离子体源中,由于气压很高,离子或活性粒子与其它粒子碰撞的几率非常大,活性粒子密度呈指数衰减,激发态粒子能量也会发生很大的变化。因此,实现大气压下的稳定低温等离子体放电远较常用的真空等离子体放电困难,在国际上也是一个难题。

大气等离子体抛光法首次引入了基于电容耦合原理的射频常压等离子体炬作为等离子体源,以在大气压下产生稳定的高密度的活性反应原子。其内外电极均采用水冷,内电极接射频电源,外电极接地,内外电极之间采用绝缘材料良好地隔离,并通过特殊工艺处理防止了电极间的拉弧^[8],如图 2 所示。

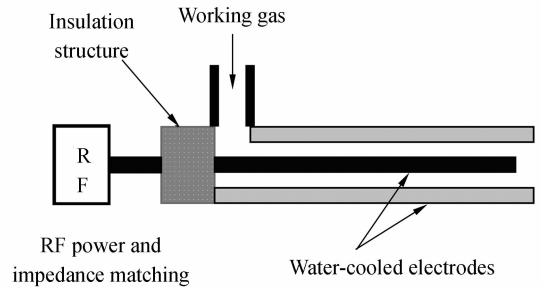


图 2 电容耦合射频常压等离子体炬原理图

Fig. 2 Schematic diagram of capacitance coupling plasma torch

3 等离子体发生实验

本文所述实验均在常温常压条件下完成。在对等离子体发生系统进行有效的阻抗匹配和调试的基础上,应用原子发射光谱分析技术,对等离子体特性进行了简单测试。通过使用微型光纤光谱仪,可以实时采集等离子体区的原子发射光谱,进而可以确定等离子体区的原子种类和相对密度^[9-10]。首先,只通入氦等离子体气体,在较低的输入功率下(200 W 左右),就可以产生很明显的等离子体焰。随着输入功率的提高,等离子体焰越来越明显,激发态粒子密度也逐渐增大,如图 3

所示,在射频功率为 600 W 时,氦气已经被充分激发并形成了高密度的等离子体。如在等离子体气体中混入微量的四氟化碳反应气体,则等离子体区的原子组成会发生显著变化,如图 4 所示,光谱图上出现了 10 条新的谱线。经查表,这 10 条谱线均为活性氟原子在不同激发态下的原子发射光谱,证明了大气压下高密度活性反应原子的有效激发^[9-10]。

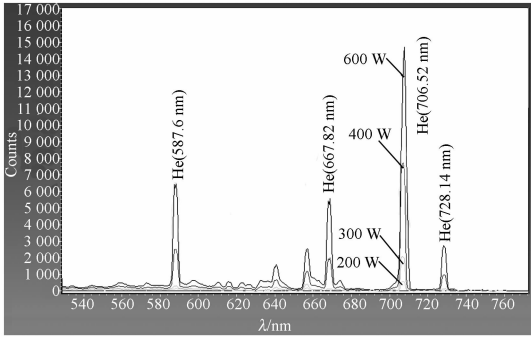


图 3 氦等离子体原子发射光谱图(200, 300, 400, 600 W, 氦气流量 40 L/min)

Fig. 3 Spectrogram of helium plasma (200 W, 300 W, 400 W, 600 W, He 40 L/min)

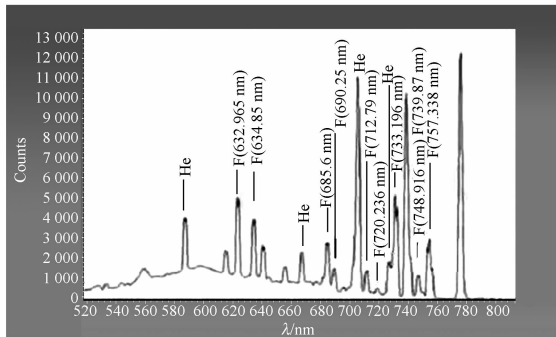


图 4 He/CF₄ 等离子体原子发射光谱图(射频功率 600 W, 氦气 40 L/min, 四氟化碳 0.35 L/min)

Fig. 4 Spectrogram of He/CF₄ plasma (RF power 600 W, He 40 L/min, CF₄ 0.35 L/min)

图 4 中的每条活性氟原子谱线均对应着特定的电子跃迁轨道,其波长和轨道能量差遵循如下关系:

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1}, \quad (1)$$

式中, λ 为波长; h 为普朗克常量; c 为光速; E_1 为低能级电子轨道的能量; E_2 为高能级电子轨道的能量。每条电子轨道均对应着特定的能级,因此,

根据波长可以计算出能级间的能量差,进而确定电子跃迁轨道,如表 1 所示。这些数据对于进一步的微观表面化学过程研究是非常重要的。

表 1 氟原子发射光谱线对应的电子跃迁轨道

Tab. 1 Wavelengths and corresponding transition orbits of radical fluorine atom spectrograms

Wavelength (nm)	Transition between orbits	
623.965	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^4P \ 5/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4S^o \ 3/2$
634.851	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^4P \ 3/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4S^o \ 3/2$
685.603	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^4P \ 5/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4D^o \ 7/2$
690.247	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^4P \ 3/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4D^o \ 5/2$
712.789	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^2P \ 1/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^2P^o \ 1/2$
720.236	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^2P \ 1/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^2P^o \ 3/2$
733.196	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^4P \ 5/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P^o \ 3/2$
742.565	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^4P \ 3/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P^o \ 1/2$
748.916	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^2P \ 1/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p^2 \ S^o \ 1/2$
757.338	$2s^2 2p^4 (^3P) 3s$	$^4P \ 1/2 - 2s^2 2p^4 (^3P) 3p \ ^4P^o \ 3/2$

4 实验与分析

对于加工过程中的空间气体流场和样品表面温度分布情况,运用有限元方法可以建立简单的理论模型。因为等离子体炬的轴对称结构决定了气路的空间对称性,且三维模拟计算结果也显示了气体扩散的空间回转对称特性,因此,为便于说明问题,下文的理论分析均采用二维截面图(此二维截面图为三维分析结果中取截面得来),其分析结果可以扩展到三维空间。考虑到气体在等离子体炬内受激发的情况比较复杂,研究其内部气体状态对工艺分析贡献不大,且气流受壁腔限制流向统一,因此,可以进行合理的假设和简化,下面将具体说明。

气体流场分析过程中,假设气流在炬腔内未受到任何干扰,由炬口垂直吹出,研究气体流出炬口后的空间流向和分布,其定性的分析结果如图 5 所示。图中灰色矩形块表示等离子体炬和工件表面,气路 A、B 为等离子体炬内部气流通路,由于气路较窄,气体流量较大,因此速度较高。当气体吹出等离子体炬后,一部分会向内扩散,在两气路中间区域形成一紊流区(C 区),还有一部分气体会沿表面向外扩散,特别是当运动到等离子体炬与工件表面间的狭小缝隙的边界时,会开始向空间各个方向扩散。考虑到紊流区的活性粒子受

外界影响较小,与表面原子间接触几率和时间较大,并且可以及时地得到来自两个气路的补充;而向外扩散的气体在运动过程中随着化学反应的进行和环境气体的湮灭作用,活性粒子密度减小较快,并且在补充的数量和速度上都与紊流区相差较大,因此材料去除率应在工件表面中心区域(C区)最大,向四周逐渐递减,加工轮廓应为一空间回转对称面。

初步加工实验采用单晶硅片作为被加工样件,等离子体炬与硅片均固定不动。在射频功率为 600 W,氦气流量为 40 L/min,四氟化碳流量为 0.35 L/min 的工艺参数下,进行 10 min 的加工实验,并将加工后的工件表面用表面轮廓仪进行测量。测量结果显示了规则的加工轮廓,且与空间流场的理论分析模型相符,如图 6 所示(横截

剖面图)。其中心加工深度约为 40 μm ,证实了在加工过程中,深度方向的最大材料去除率约为 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。考虑到去除轮廓的空间回转对称性,根据轮廓线可计算出加工速率约为 32 mm^3/min 。

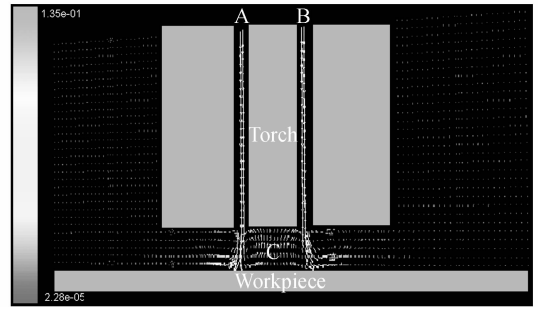


图 5 空间流场分布的理论模型

Fig. 5 Theoretical model of spatial flow field distribution

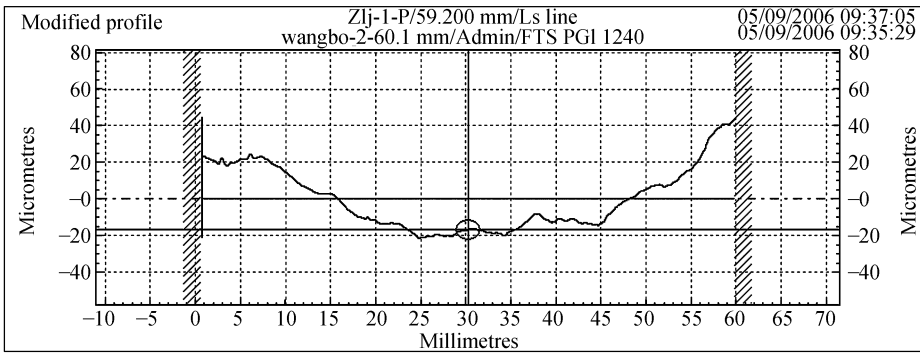


图 6 加工后表面去除轮廓的测量图像

Fig. 6 Removal profile of machined surface detected by form talysurf

在实验过程中,还对样品表面的温度分布进行了分析和检测。首先运用有限元方法对加工过程中工件表面的温度分布做了定性的分析,分析计算中假设气体以恒定的温度由炬口吹向工件表面,其结果如图 7 所示。分析结果显示样品表面形成了较明显的温度梯度,中心区梯度较大,温度递减很快。

在实验中,对样品表面特定点的温度进行了实时测量和采集,测量点位置如图 8 所示。加工开始时各点温度均快速上升,但单位时间内的上升幅度不同,经过一段时间的上升和微小波动后,各点温度均停留在某一特定值附近,如表 2 所示(考虑到环境以及仪器的干扰,表中数值仅为近似参考值)。测量结果表明,加工中样品表面确实形

成了一定的温度梯度,且中心区温度下降较快,与理论分析结果相符。

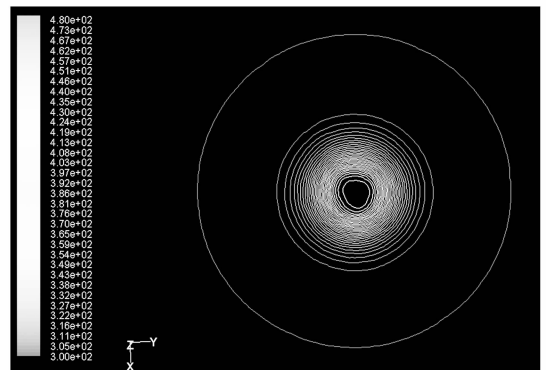


图 7 工件表面温度分布的理论分析模型

Fig. 7 Theoretical model of temperature distribution on workpiece surface

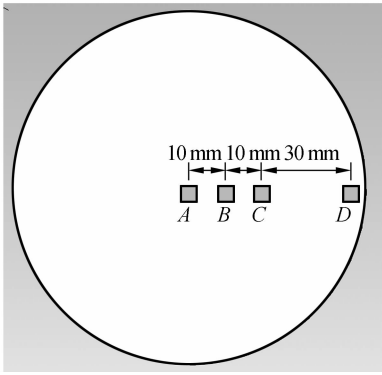


图 8 温度测量实验中测量点的位置分布

Fig. 8 Locations of measuring spots in temperature measurement

表 2 温度终值

Tab. 2 Final temperatures

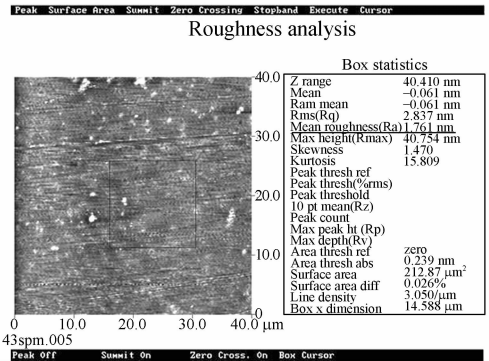
Spot	Temperature (°C)
A	90
B	80
C	76
D	67

5 表面质量检测

加工前后分别使用原子力显微镜 (AFM) 在工件表面同一区域内 (范围局限在 2 mm×2 mm 以内) 对其表面粗糙度进行了多次随机测量, 测量结果比较稳定, 各次数值差异不大。如图 9 所示, 加工后的表面粗糙度在一定范围内已达到 $Ra = 0.6 \text{ nm}$, 较加工前提高了 1 nm 以上, 表明此大气等离子体抛光技术可以实现亚纳米级的抛光加工。但考虑到气流和环境等多种因素的影响, 还需要对工艺进一步改进以实现更大面积的高质量抛光加工。

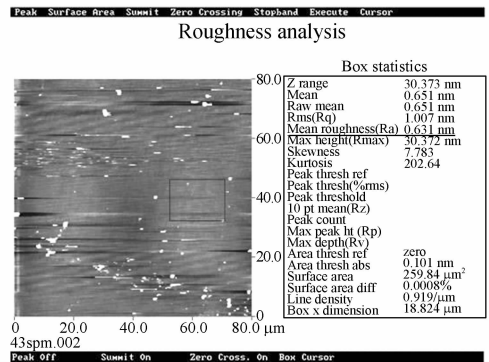
采用 X 射线光电子谱 (XPS) 分析技术对加工后样品表面的元素成分进行了检测, 检测结果如图 10 所示。图 10 中可以清楚地看出, 加工区域有 Si、F、O、C 四种元素存在, 其中一部分 O 和 C 元素是工件表面遇到空气后由空气中的元素沉积造成的, 而另一部分 O 和 C 元素是在加工过程中沉积或者是化学吸附的, 这两种元素属于此加工过程的副产物, 应尽量避免。而 Si 和 F 元素是此加工过程的主反应元素, Si 原子和 F 原子在这

个特定的化学过程中结合方式较多, 理论上会造成 F 元素的化学吸附, 这也证明了样品表面确实发生了预期的化学反应。但 Si 元素在此反应中表现较活跃, 除了与 F 元素结合外, 还发现了少量 SiO_2 的生成, 如图 11 所示 (左边结合能较低的峰表示单晶硅, 右边结合能较高的峰对应 SiO_2)。如对表面化学过程进行理论分析计算, 并进一步改进配方, 可使表面化学作用向着有利于主反应进行的方向发展, 尽量避免其他元素的沉积或副产物的生成。



(a) 加工前, 表面粗糙度 $Ra = 1.761 \text{ nm}$

(a) Before machining, surface roughness; $Ra = 1.761 \text{ nm}$



(b) 加工后, 表面粗糙度 $Ra = 0.631 \text{ nm}$

(b) After machining, surface roughness; $Ra = 0.631 \text{ nm}$

图 9 加工前后表面粗糙度的原子力显微镜检测图像
Fig. 9 Images of surface roughnesses detected by AFM

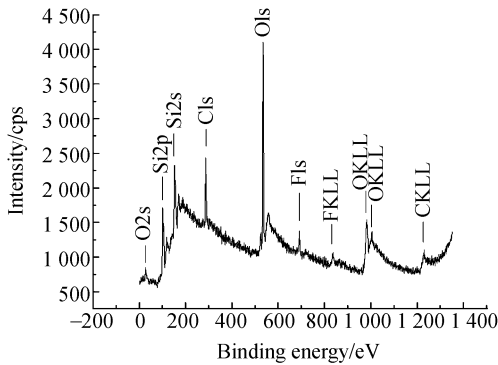


图 10 加工后表面元素成分的 XPS 检测图像

Fig. 10 Element compositions of machined surface detected by XPS

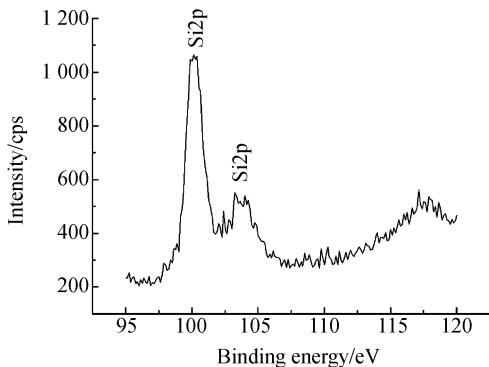


图 11 加工后表面硅元素的 XPS 检测图像

Fig. 11 XPS image of Si element

6 结 论

针对高质量光学元件高效、无损伤抛光的需要,本文提出了一种大气等离子体抛光方法,并在单晶硅片上进行了加工实验。通过使用有限元方法,对加工过程中的空间气体流场分布和样品表面的温度分布进行了定性分析。进一步的温度检测实验证实了加工过程中样品表面温度梯度的形成,并证明了样品表面最高温度仅为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,符合低温等离子体的特性。加工后样片的去除轮廓检测结果也符合空间流场理论分布模型,并计算出加工速率约为 $32\text{ mm}^3/\text{min}$ 。表面粗糙度的 AFM 检测结果表明,加工后样片的粗糙度在一定范围内达到了 $Ra=0.6\text{ nm}$,说明此大气等离子体抛光方法可以支持光学元件的亚纳米级抛光加工。加工后表面元素的 XPS 检测结果揭示了生成物的元素种类和含量,为进一步改进配方提供了分析依据。

参考文献:

- [1] 高宏刚,曹健林,朱镛,等. 超光滑表面及其制造技术的发展[J]. 物理, 2000, 29(10): 610-614. GAO H G, CAO J L, ZHU Y, et al.. The development and application of ultra-smooth surfaces[J]. *Physics*, 2000, 29(10): 610-614. (in Chinese)
- [2] 谢会东,王小青,沈光球. 晶体的超精密抛光[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(6): 1035-1040. XIE H D, WANG X Q, SHEN G Q. Superpolishing of crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33(6): 1035-1040. (in Chinese)
- [3] 高宏刚,陈斌,曹健林. 超光滑光学表面加工技术[J]. 光学精密工程, 1995, 3(4): 7-14. GAO H G, CHEN B, CAO J L. Fabricating technology for supersmooth surfaces[J]. *Opt. Precision Eng.*, 1995, 3(4): 7-14. (in Chinese)
- [4] 李锡善,戈鹤忠. 超光滑表面加工技术[J]. 激光与光电子学进展, 1998, 11: 1-9. LI X SH, GE H ZH. Machining technologies for ultra-smooth surfaces[J]. *Laser & Optonics Progress*, 1998, 11: 1-9. (in Chinese)
- [5] CARR J W. Atmospheric pressure plasma processing for damage-free optics and surfaces[J]. *Engineering Research Development and Technology*, 1999, 3: 31-39.
- [6] FANARA C, SHORE P, NICHOLL J R. A New Reactive Atom Plasma Tehcnology (RART) for precision machining: the etching of ULE optical surfaces[J]. *SPIE*, 2006, 6273: 62730A.
- [7] MORI Y, YAMAMURA K, ENDO K. Creations of perfect surfaces [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275: 39-50.
- [8] MORI Y, YAMAUCHI K, YAMAMURA K, et al.. Development of plasma chemical vaporization machining[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71(12): 4627-4632.
- [9] KE Y K, DONG H R. *Analytical Chemistry Manual (III): Spectral Analysis*[M]. Chemical Industry Press, 1998.
- [10] DEAN J A. *Analytical Chemistry Handbook*[M]. Translated by CHANG W B, China: Science Press, 2003.

作者简介:张巨帆(1981-),男,吉林人,哈尔滨工业大学在读博士,主要从事大气等离子体抛光技术方面的研究。E-mail: zhangjufan@hotmail.com