

密级: _____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

硕士学位论文

可变电场调制的原子层沉积 (E-PEALD) 设备研发

作者姓名: _____ 孙铁成 _____

指导教师: _____ 李超波 研究员 _____

_____ 中国科学院微电子研究所 _____

学位类别: _____ 工学硕士 _____

学科专业: _____ 微电子学与固体电子学 _____

研究所: _____ 中国科学院微电子研究所 _____

2015 年 5 月

**Development of Variable Electric Field-assisted Atomic
Layer Deposition (E-PEALD) Equipment**

**By
Tiecheng Sun**

**A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Master of Micro-Electronics and Solid-State Electronics**

Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences

May, 2015


关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权益之问题，将可能承担法律责任。

关于学位论文使用授权的说明


本人完全了解中国科学院微电子研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院微电子研究所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院微电子研究所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

(涉密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签 名：孙铁成 导师签名： 日 期：

关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：孙铁成 导师签名： 日 期：

摘要

微电子技术的发展促使半导体材料研究的迅猛发展,特别是半导体器件特征尺寸的不断减小对纳米薄膜技术提出了更高的要求。

与传统薄膜制备技术相比,原子层沉积技术(ALD)以交替饱和的气相-固相表面反应为基础,理论上每个反应周期只沉积出一个原子层,使得薄膜厚度精确控制在纳米量级成为了可能,因而在半导体工业界引起了广泛关注。然而,当前商用ALD技术由于金属有机反应源配体的位阻效应、衬底表面反应活性位点的限制等使得ALD技术的生长速率往往小于单个原子层沉积的特点,沉积所得薄膜的晶体取向存在随机不可控性,薄膜质量往往是存在较多缺陷的多晶薄膜,远远不能满足集成电路发展对材料精度的要求。

针对以上问题,我组首次提出了一种可变电场调制的远程等离子体原子层沉积(E-PEALD)技术并发表了相关专利。该方法是通过在PEALD系统的衬底中施加了大小和方向可调的直流电压,利用电场对极性反应源分子的偶极力矩作用、等离子体源的电场力作用以及对前驱体的静电吸附作用,实现对薄膜晶格形成机制、生长以及掺杂过程的调控,进而突破传统岛状形核长大的生长机制,实现面化学吸附反应,对超薄二维材料的制备具有重要的优势。

本文的主要研究工作有:

1) 详细讨论了原子层沉积技术(ALD)以及等离子体增强原子层沉积技术(PEALD)的物理机制,并针对上述技术的缺点,首次提出了可变电场调制的远程等离子体原子层沉积(E-PEALD)技术,研究了E-PEALD技术的全新的薄膜生长机制。并采用模块化结构设计方案,完成了E-PEALD设备的搭建。

2) 参与研发了E-PEALD设备中影响反应条件精确性和稳定性的温控和流量控制模块。讨论了经典PID控制理论,并将其离散化处理应用在数字控制系统中。针对手工整定PID参数依赖经验、效率低下且效果不佳,严重影响了E-PEALD设备工艺条件精确稳定的缺点,本人对PID参数全新的整定方法进行了创新性探索,提出了采用蚁群算法智能整定PID控制参数的方法,收到了十分优异的效果,对进一步提高E-PEALD设备工艺条件的稳定性和可重复性打下了良好的基础。

3) 采用本组自行研发的E-PEALD设备进行了第一阶段的实验,采用二乙

基锌和水为前驱体源制备了氧化锌薄膜,我们通过改变通入二乙基锌的时间研究了锌源的进气时间对制备出的氧化锌薄膜性质的影响,此外,我们还研究了长反应周期数(1000cycle)条件下制备出的氧化锌薄膜的各方面性质。通过这一阶段的实验,初步验证了设备的稳定性与可靠性,为后续引入可控电场打下良好基础。

关键词: 原子层沉积; 可变电场调制的原子层沉积; 技术装备; PID 算法; 蚁群算法; ZnO 薄膜

Abstract

The development of microelectronics technology promotes the development of semiconductor materials research rapidly, especially with scaling down of characteristic size of semiconductor device, higher requirements have been proposed to nanotechnology.

Compared to traditional film manufacturing methods, Atomic layer deposition (ALD) is a thin film deposition technique that is based on the sequential use of a gas phase chemical process. It just deposits one layer of atoms in a reaction cycle theoretically which makes the precise control of film thickness in the nanometer range possible. So ALD has been, so Atomic layer deposition has aroused widespread concern in the semiconductor industry. However, due to the steric effect and the limitation of amount of surface active sites, the growth rate of the current commercial ALD technology is lower than theoretical value and the crystal orientations of the film produced by ALD are always random and uncontrollable. The results are always polycrystalline thin films which have many defects, can not meet the requirements of the development of the integrated circuit materials.

In view of the above problems, we provide a novel surface chemical reaction mechanism and develop a instrument of variable electric field-assisted atomic layer deposition (E-PEALD). This method is through the DC voltage which size and direction are adjustable on the substrate of PEALD system. We use the effect of electric field on polar source molecular, the plasma source and electrostatic adsorption of the precursor to achieve the precise control of the lattice orientation and break through the island nucleation mechanism. In a word, variable electric field-assisted atomic layer deposition (E-PEALD) has great advantages in ultra thin films manufacturing.

The main research work of the thesis is as follows:

- 1) We discuss the physical mechanisms of ALD and PEALD in detail. Aiming at the disadvantages of the above techniques, we provide a variable electric field-assisted atomic layer deposition system (E-PEALD) and studied the growth mechanism of

E-PEALD. Then we use modularization structure design method to complete the assembly of the E-PEALD equipment.

- 2) I involved in the development of the temperature control and flow control module in E-PEALD system, which influences the stability and accuracy of reaction conditions. We discuss the classical PID control theory, and its discrete form which can be used in digital control system. Because of manual tuning of PID parameters has many flaws, such as it's based on experience, inefficient and ineffective, I explored a brand new way of tuning PID parameters, which uses ant colony optimization to find optimal parameters of PID. As turned out, the effect is very significant and lays a good foundation to further improve the stability of this E-PEALD equipment.
- 3) We have completed the first phase of the experiment with this E-PEALD equipment and change the amount of zinc precursor to investigate the influences on the properties of ZnO film and analyze these experimental results with semiconductor theory. In addition, we the results the influences of large reaction cycles (1000 cycles). Through this phase of experiment, we proved the stability and reliability of this equipment and laid a good foundation for the introduction of electric field.

Keywords: Atomic layer deposition, Variable electric field assisted-atomic layer deposition, Equipment, PID algorithm, Ant Colony Optimization, ZnO film

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
目录.....	V
第 1 章 绪论.....	1
1.1 原子层沉积概述.....	1
1.1.1 ALD 简介.....	1
1.1.2 ALD 技术原理.....	1
1.1.3 ALD 技术特点.....	2
1.1.4 ALD 技术存在的问题.....	5
1.1.4.1 原子层沉积初期的岛状形核方式.....	5
1.1.4.2 反应源配体的空间位阻效应.....	6
1.1.4.3 表面的活性反应位点密度.....	6
1.2 等离子体增强 ALD 技术概述.....	7
1.2.1 等离子体增强 ALD 简介.....	7
1.2.2 等离子体增强 ALD 设备常见结构.....	8
1.2.2.1 自由基增强型.....	8
1.2.2.2 直接等离子体型.....	9
1.2.2.3 远程等离子型.....	10
1.2.3 PEALD 反应原理.....	10
1.2.4 PEALD 的技术优势.....	11
1.3 本章小结.....	12
第 2 章 E-PEALD 设备系统设计.....	13
2.1 E-PEALD 技术原理.....	13
2.1.1 E-PEALD 技术对极性反应源分子的作用.....	14
2.1.2 E-PEALD 技术对简单气体分子等离子体源的作用.....	17
2.2 E-PEALD 系统整机设计.....	18
2.3 E-PEALD 系统关键模块设计.....	20
2.3.1 真空腔室设计.....	20
2.3.2 真空系统设计.....	21
2.3.3 低温等离子体源设计.....	21
2.3.4 金属有机源等离子体化气路设计.....	22
2.3.5 脉冲式鼓泡源设计.....	22
2.3.6 腔室电场的连接方案.....	23
2.4 本章小结.....	24
第 3 章 E-PEALD 控制软件设计.....	25
3.1 E-PEALD 软件系统框架.....	25
3.2 E-PEALD 反应温度及载气流量控制方案选择.....	28
3.2.1 PID 控制简介.....	29
3.2.2 PID 控制原理.....	30
3.2.2.1 比例环节的作用.....	31
3.2.2.2 积分环节的作用.....	34

3.2.2.3	微分环节的作用.....	36
3.2.3	数字式 PID 控制实现方式.....	37
3.2.4	前驱体源温控实现.....	42
3.3	采用蚁群算法提高 PID 控制品质.....	44
3.3.1	蚁群算法原理.....	45
3.3.2	蚁群算法的数学模型.....	46
3.3.3	基于蚁群算法的 PID 参数优选方案.....	48
3.3.4	参数设计及仿真结果.....	52
3.3.5	蚁群算法参数选取对算法性能的影响.....	54
3.4	本章小结.....	57
第 4 章	ALD 制备氧化锌薄膜工艺初步探索.....	59
4.1	ZnO 简介.....	59
4.2	氧化锌的晶体结构.....	60
4.3	ALD 生长 ZnO 薄膜原理.....	61
4.4	衬底预处理.....	61
4.5	锌源进气时间对氧化锌薄膜性质的影响.....	62
4.5.1	工艺条件.....	62
4.5.2	薄膜晶型测试结果.....	62
4.5.3	薄膜厚度测试.....	64
4.5.4	AFM 测试.....	65
4.5.5	载流子浓度测试.....	66
4.5.6	XPS 测试.....	67
4.6	长周期数 (1000 周期) 对氧化锌薄膜性质的影响.....	69
4.6.1	工艺条件.....	69
4.6.2	薄膜晶型测试结果.....	70
4.6.3	SEM 结果分析.....	71
4.6.4	TEM 结果分析.....	72
4.7	本章小结.....	74
	全文总结.....	77
	参考文献.....	79
	攻读硕士学位期间科研成果.....	83

第1章 绪论

1.1 原子层沉积概述

1.1.1 ALD 简介

原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 技术早期被称为原子层外延 (Atomic Layer Epitaxy, ALE)^[1], 原子层生长 (Atomic Layer Growth, ALG)^[2], 原子层 CVD (Atomic Layer CVD)^[3] 和分子层外延 (Molecular Layer Epitaxy, MLE)^[4]。最早是由芬兰科学家 Suntola^[5] 在制备多晶发光 ZnS:Mn 和把非晶 Al₂O₃ 材料用于大面积、高质量薄膜电致发光平板显示器时所提出的一种薄膜生长方式。原子层沉积技术具有沉积参数(厚度,成份和结构)高度可控、优异的沉积均匀性和一致性等特点,因此在光学与光电子薄膜领域具有广泛的应用潜力。最初,它只用于生长 II-VI, III-V 族化合物和非晶氧化物^[6]。较慢的生长速率以及对工艺特点缺乏必要的了解限制了 ALD 技术的发展和运用。直到上世纪 90 年代中期,随着微电子技术发展,集成电路尺寸逐渐缩小,器件结构中的深宽比逐渐增大,器件中所需薄膜厚度降低至纳米级别,在这样的趋势下,原子层沉积技术重新得到了业界的重视。

1.1.2 ALD 技术原理

ALD 设备结构气路图如图 1.1 所示。ALD 将气相源以脉冲形式交替地通入到反应腔内,通过和衬底表面活性基团发生化学吸附反应而在衬底上沉积薄膜的一种方法。ALD 反应所需的衬底材料如硅 (Si) 等需先经过化学激活,目的是能让衬底表面完全形成活性基团(吸附位),从而可实现前驱体源的均匀吸附。最常见的活性基团是羟基 (-OH) 或氢原子 (-H), 通常是把标准 RCA 清洗液清洗后的衬底用氢氟酸溶液 (HF) 蘸洗形成。

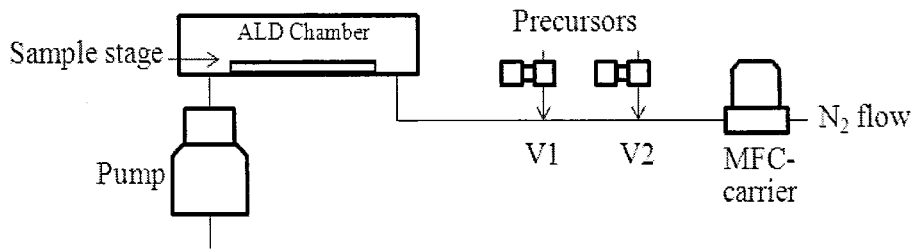


图 1.1 ALD 设备气路结构图

原子层沉积是通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应器并在沉积基体表面化学吸附反应，形成沉积薄膜的一种方法。其基本反应过程如图 1.2 所示，一个原子层沉积生长的周期由以下四个步骤组成：

第一步：将沉积基体暴露在前驱体 A 中，前驱体 A 化学吸附在基体表面，和基体表面的活性基团反应，同时生成气态副产物。

第二步：前驱体 A 和衬底吸附反应结束后，用惰性气体除去多余的前驱体 A 和反应生成的气态副产物。

第三步：前驱体 B 通入反应腔中，与衬底表面的前驱体 A 反应，直至前驱体 A 全部耗尽，反应自动停止。

第四步：用惰性气体除去多余的前驱体 B 和反应生成的气态副产物。

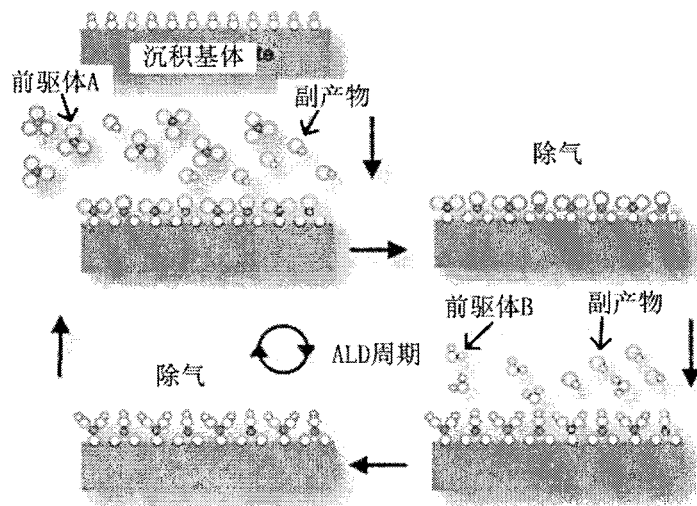


图 1.2 原子层沉积反应过程

1.1.3 ALD 技术特点

ALD 技术以源的自限制性饱和吸附为前提。源的交替通入保证了自限制性饱和吸附生长的可能。在此基础上，薄膜的厚度只取决于循环周期，在经历过最初几个生长周期后，薄膜的厚度和生长周期成线性关系，实现厚度的精确可控。

表 1.1 总结了 ALD 技术的特点。

低温生长：ALD 表面吸附生长要求材料的生长温度低于源的分解温度，以实现对其生长过程的控制。脉冲注入的进气方式减少了源的进量，能进一步降低工艺对温度的要求，有利于低温生长的实现。ALD 工艺的生长温度一般低于 500℃。

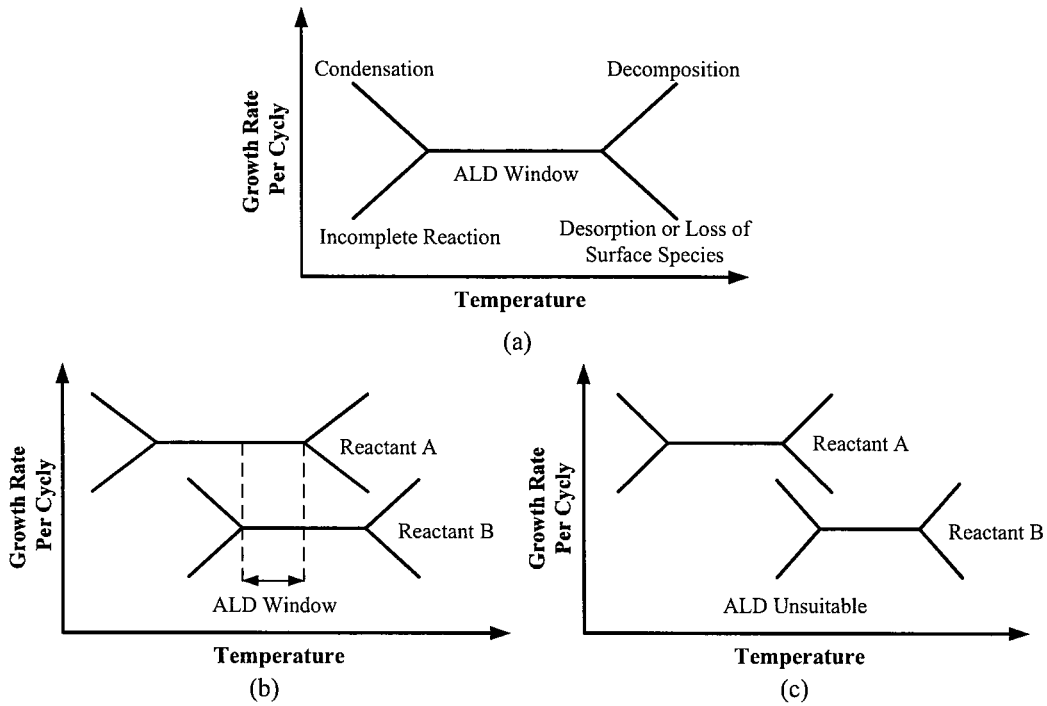


图 1.3 ALD 窗口温度示意图(a)ALD 反应的适宜温度区间,(b)窗口温度重叠,(c)窗口温度无重叠

窗口温度：生长温度过低，前驱体未完全活化或会出现冷凝现象；生长温度过高会导致前驱体分解或已吸附的中间体从衬底表面脱落。温度过低或过高都会影响反应速度和沉积薄膜的质量。ALD 的沉积过程需要有一个适宜的温度区域，如图 1.3 (a)所示，该区间称为“窗口温度”，在此温度区间内，流量和时间等对薄膜生长的影响很小。不同材料有不同的窗口温度，如表 1.2 所示。窗口温度的重合保证了在一定的温度区间内可实现多结构的共沉积，如图 1.3(b)和表 1.2^[7]所示。

表 1.1 ALD 技术特点

类别	ALD 特征	对薄膜生长的影响
----	--------	----------

前提条件	饱和自限制性生长	薄膜厚度和生长周期成线性关系
生长特点	低温生长	窗口温度 150-450℃， 流量、时间等对沉积过程影响小
	生长速率慢	0.1-2Å/cycle
	时间短	进气: 0.05-1s, 周期: <5s
	原位监测	MS,IR,RA,RAS,RDS,SPA 等技术监控薄膜生长状态
薄膜特点	保形性	不论物体形状，可以 获得近 100%的表面均匀覆盖
	超薄	薄膜厚度可控制为几个原子层

表面吸附反应生长: ALD 的基础是交替饱和的气相-固相表面反应，当表面化学吸附饱和后，表面反应前体的数量不再随时间增加，因此每次循环生长的薄膜都只是一个单原子层。ALD 通过自限制反应的生长机理，可以实现高保形的单原子层沉积，有望制备出高质量超薄二维材料，另外，ALD 可以在任何一个原子层厚度的薄膜生长完成后改换生长条件。因此，可以有足够的时间和能力对材料进行原位的精确掺杂实时调控、修饰以及调控，从而能在技术手段上揭示二维电子材料的可控制备与掺杂这一世界性难题的物理机制。

表 1.2 部分光学薄膜 ALD 制备工艺及窗口温度

材料	反应物+基底	窗口温度/℃
Nb ₂ O ₅	Nb(OC ₂ H ₅) ₅ +H ₂ O/Si	230-260
Al ₂ O ₃	AlCl ₃ +Al(OC ₃ H ₇)/Si	300
	Al(CH ₃) ₂ Cl+H ₂ O/glass	185-250
	Al(CH ₃) ₃ +H ₂ O/Si(100)	250-400
TiO ₂	TiCl ₄ +H ₂ O/Si(100)	100-300
	TiCl ₄ +H ₂ O ₂	230-375
ZrO ₂	ZrCl ₄ +H ₂ O/Si	300
	Zr(OC ₄ H ₉) ₄ +H ₂ O	150-300
HfO ₂	HfCl ₄ +O ₂	300-500

Ta_2O_5	$Ta(OC_2H_5)_5+H_2O/glass$	200-300
HfO_2-ZrO_2	$HfCl_4+ZrCl_4+H_2O/Si$	300
$Ta_2O_5-ZrO_2$	$Ta(OC_2H_5)_5+ZrCl_4+H_2O/Si$	230-260

1.1.4 ALD 技术存在的问题

ALD 薄膜生长的基础是交替饱和的气相-固相表面反应，当表面化学吸附饱和后，表面反应前体的数量不再随时间增加，因此每次循环生长的薄膜都只是一个单原子层。然而实验过程中却发现通常 ALD 每层只能沉积单个原子层的 15-50%左右，沉积速率远小于 ALD 单原子层膜形式生长的理论预期。生长速率慢是 ALD 技术的发展瓶颈。近年来，对 ALD 的生长机制的研究以及生长速率的调节也不断得到了较深入的研究和发展。下面将对影响 ALD 沉积速度的因素做逐一介绍。

1.1.4.1 原子层沉积初期的岛状形核方式

理论上，原子层沉积每个反应周期都应沉积出单个原子层，控制反应周期数便可精确控制沉积出的薄膜的厚度。但是，随着国内外科学家对原子层沉积技术研究不断深入，发现 ALD 反应最初的薄膜生长方式主要以岛状形核模式为主，随着反应周期数的增加，小岛逐渐合并，并且当薄膜沉积厚度达到数十纳米的时候小岛合并过程才会结束。早在 1996 年，Asikainen 等人发现用 ALD 生长氧化铟 (In_2O_3) 时，AFM 观测到了前 100 个周期 In_2O_3 的小的团簇，随着 In_2O_3 的沉积，氧化铟优先沉积到团簇的边界处，团簇出现横向和纵向生长^[8]。2005 年，Lim 等在用 ALD 生长 ZnO 时，采用俄歇能谱(AES)证实了 ZnO 薄膜的岛状生长模式^[9]。2010 年，Ahn 等人使用 TEM 观测 ALD 生长 ZnO 薄膜(如图 1.4 所示)时发现，最初数个周期确实只有局部衬底上生长出了 ZnO，即衬底表面的小部分区域发生了化学反应^[10]。

随着岛状结构合并成为薄膜的过程中，往往会造成晶格失配，产生大量晶界，因此，ALD 最初的岛状形核模式也是很多材料沉积出的多晶结构的重要原因之一。

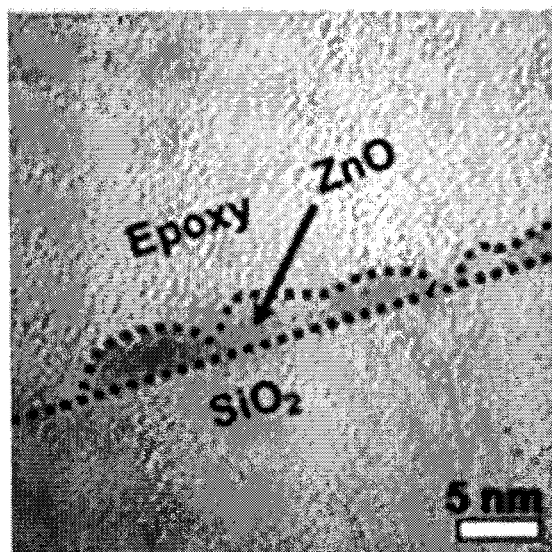


图 1.4 Ahn 等人报道的岛状 ZnO 形成

1.1.4.2 反应源配体的空间位阻效应

科学家还发现引起低生长速率的因素还可能由于配体位阻引起的“阴影效应”。图 1.5 描述了空间位阻效应产生原理：空间位阻效应主要发生在活性基团相对较小，所需沉积原子（M）或其附属官能团（G）较大时，部分吸附位被阻挡会影响了源的饱和吸附过程，形成所谓的“阴影效应”或“位阻效应”，这就导致了衬底表面活性点位利用率降低，造成了衬底表面不能饱和吸附。

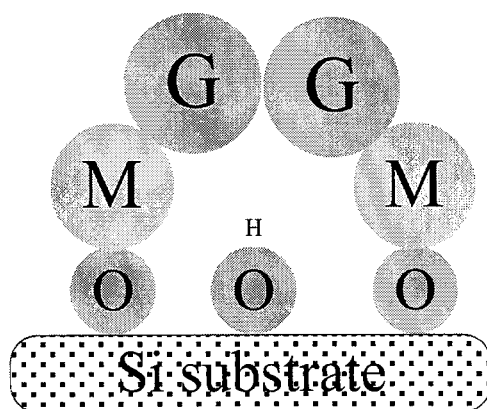


图 1.5 官能团过大产生“阴影效应”或“位阻效应”

1.1.4.3 表面的活性反应位点密度

岛状生长会产生大量的晶界，最终得到多晶结构，科学家通过研究表面活性基团浓度对生长速率的影响的结果表明，表面活性基团的浓度越高，单层可沉积的目标原子数越多，生长速率越大，会逐渐接近层层饱和自限制的原子层沉积。

如在三甲基铝 (AlMe_3) 和 H_2O 沉积 Al_2O_3 的过程中, Puurunen 等人^[11-13]发现, 无论衬底表面羟基 (OH) 的浓度如何变化, 衬底表面的甲基浓度是一定的, 而沉积的 Al 原子数却随着衬底表面 OH 浓度的增加而增加。如图 1.6 所示, 当衬底表面没有 OH 基团时, 沉积所得甲基与铝原子 (Me/Al) 的比例为 3; 当衬底表面 OH 基团的浓度是 3 nm^{-2} 时, 沉积所得 Me/Al 的比例为 2; 而当衬底表面 OH 基团的浓度提高到 6 nm^{-2} 时, 沉积所得 Me/Al 的比例为 1。表明衬底表面反应活性基团的浓度 (OH) 可以显著影响吸附反应的目标原子 (Al) 浓度, 进一步影响到化学反应的饱和度以及生长速率。

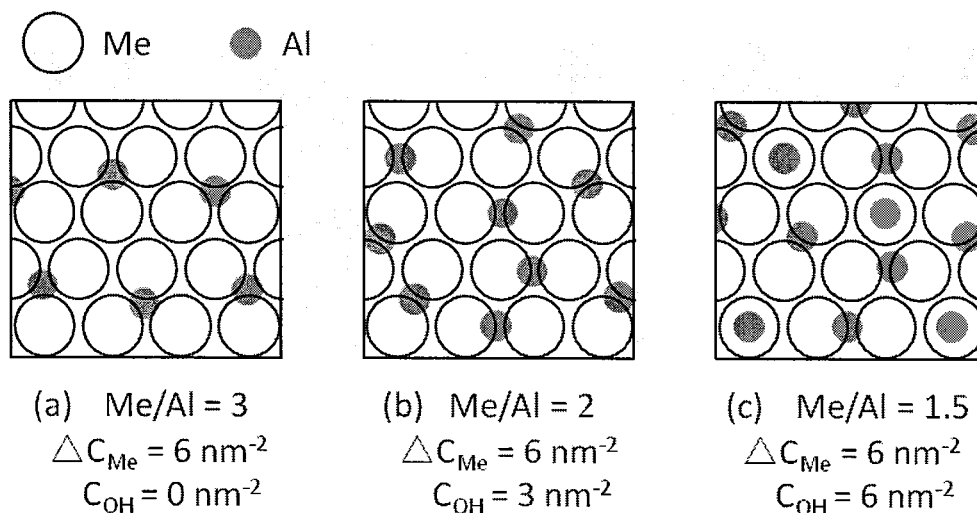


图 1.6 铝原子 (Al) 和甲基 (Me) 的沉积数目随衬底表面羟基 (OH) 活性基团浓度的变化, (a) 当衬底表面没有 OH 基团时, 沉积所得 Me/Al 的比例为 3; (b) 当衬底表面 OH 基团的浓度是 3 nm^{-2} 时, 沉积所得 Me/Al 的比例为 2; (c) 当衬底表面 OH 基团的浓度提高到 6 nm^{-2} 时, 沉积所得 Me/Al 的比例为 1

1.2 等离子体增强 ALD 技术概述

1.2.1 等离子体增强 ALD 简介

前面所说的传统 ALD 技术是通过加热给前驱体反应物活化能, 因此这种原子层沉积技术也称为热型 ALD (T-ALD)。

可以通过一些辅助方法来为反应提供能量来提高原子层沉积的性能。早期研究人员曾经使用光诱导热 (photothermal) 和直接光子加热 (photolytic) 的方式来改进传统热型 ALD。进入 21 世纪, IBM 公司的研究人员在研究铜互联扩散阻挡层时, 率先将等离子体引入到原子层沉积工艺流程当中, 成功制备了钛和钽等金属材料^[14], 从此引发了对等离子体增强原子层沉积 (PEALD, Plasma enhanced

atomic layer deposition) 的研究。

相比于传统热型 ALD 沉积技术, PEALD 是采用高活性的等离子体与沉积表面发生作用, 使得表面活性点密度增大, 从而较多的前驱体可以化学吸附到沉积表面, 克服了前驱体活性低、生长速率缓慢等诸多问题, 近年来正受到工业界和学术界广泛的关注, 成为原子层沉积技术的重要发展方向。

1.2.2 等离子体增强 ALD 设备常见结构

PEALD 的反应原理与热 ALD 很相似, 但由于在生长中引入等离子体取代了普通的前驱体源, 因此需要增加等离子体发生装置, 因而原子层沉积系统变得更加复杂。从等离子体的引入方式来看, 目前主要有如下几种设备构造。

1.2.2.1 自由基增强型

如图 1.7 所示为自由基增强原子层沉积装置示意图, 等离子体在原理反应室的地方通过微波或其他方式产生, 之后通过管路流进反应室。在等离子体经管路进入腔室的过程中, 等离子体会与管壁发生多次表面碰撞, 造成离子与电子重新复合成中性分子, 活自由基浓度急剧下降。这种等离子体在材料表面重新复合的概率称为表面复合率 (γ), 它与等离子体的种类、碰撞表面的元素成分和表面温度有关。最终到达腔室的气体中等离子体的含量会大大减少, 因而在反应要求较高的场合不使用这种结构的 PEALD 设备。

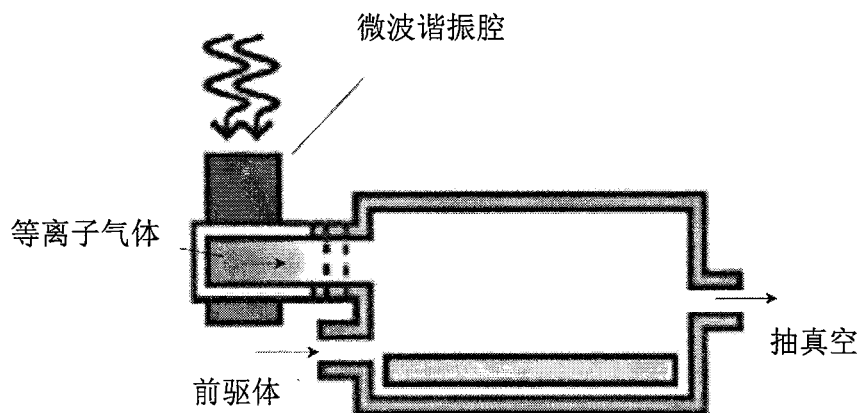


图 1.7 自由基增强型 PEALD 设备示意图

1.2.2.2 直接等离子体型

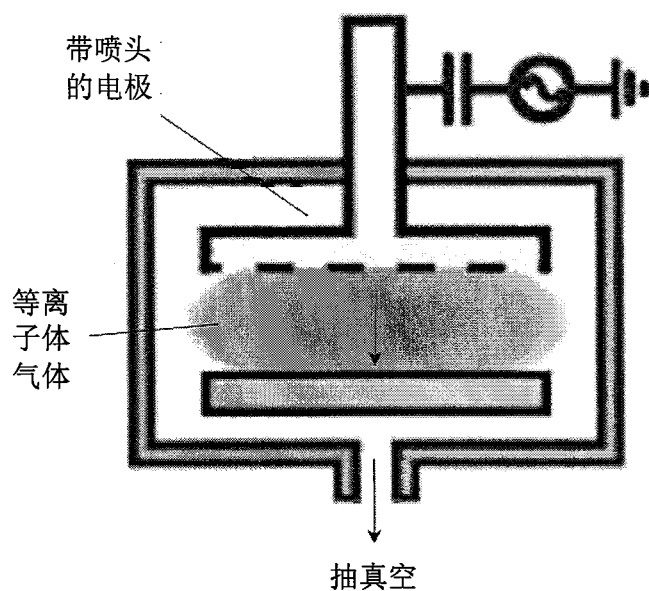


图 1.8 直接等离子体型 PEALD 设备示意图

在这种结构的 PEALD 中，衬底直接参与了等离子体的产生过程，因此被称为直接等离子体型原子层沉积。一种电容耦合式的等离子体产生于两个电极之间，一个电极接射频信号，另一个电极接地，衬底处于接地的电极上，如图 1.8 所示。等离子体是在衬底表面附近产生的，这样的结构主要有两个优点：①到达沉积表面等离子体的自由基与离子的浓度很高，反应活性相对较高；②保证了沉积条件的一致性，较短的等离子体脉冲时间可使沉积表面具有一致的活性粒子氛围，从而获得均匀的薄膜。而且，这种仪器的构造相对简单，所以便于工业化。缺点在于由于等离子体是在衬底表面附近产生，因此这些高能的离子会对衬底造成一定的损伤。

1.2.2.3 远程等离子型

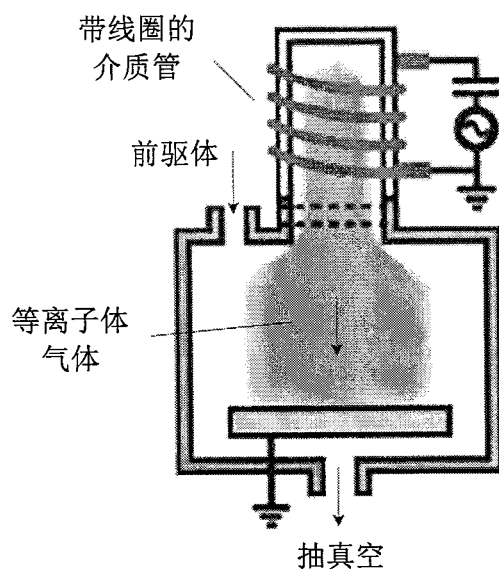


图 1.9 远程等离子体型 PEALD 设备示意图

图 1.9 为远程等离子体型 PEALD 设备示意图，在这种结构中，等离子体产生于远离反应腔室的位置，一般位于腔室的正上方，等离子体向下的流向使等离子体不会复合消失，仍然会保持较高的浓度^[15]。因此，远程等离子体明显优于自由基增强型 PEALD 设备。在直接等离子体型 PEALD 设备中，衬底的温度会影响腔室内的压强，进而会影响到等离子体的成分^[16]，而在远程型 PEALD 中，由于等离子体产生于远离腔室的位置，因此等离子体的成分不受影响。此外，由于等离子体源与衬底是分开的，所以可以引入更多的原位检测手段，如膜厚检测仪、光谱椭偏仪、光电子能谱仪等等。

比较以上三种 PEALD 设备结构可见，远程等离子型 PEALD 结构设计更为合理，隔离了等离子体产生装置与反应腔室，保证了到达腔室的等离子体的活性，因此远程等离子型 PEALD 得到了广泛应用。

1.2.3 PEALD 反应原理

等离子体增强原子层沉积和传统热型原子层沉积具有相似的反应原理与反应过程，每个反应周期均包含 4 个反应步骤。唯一的区别是在第三个步骤中用等离子体代替了普通的反应前驱体源。以三甲基铝（TMA）为铝源来沉积氧化铝薄膜为例，与热型 ALD 一样，第一步都是先通入 TMA，TMA 分子和衬底表面

活性基团(-OH)发生交换反应： $\text{surface-OH} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{surface-O-Al}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_4^{[5]}$ ，在衬底表面形成稳定的 Al 中间体(-Al(CH₃)₂)。第二步都是用氮气将过量的 TMA 分子和副产物 CH₄ 排除。区别在于第三步，热型 ALD 反应是通入 H₂O 作为氧源，而 PEALD 是通入氧的等离子体，发生如下反应： $\text{Al-CH}_3 + 4\text{O} \rightarrow \text{Al-OH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。第四步都是用氮气清洗没反应的氧源以及第三步的反应副产物。

1.2.4 PEALD 的技术优势

1) 降低了反应温度:

要使前驱体在衬底表面发生化学吸附，就需要克服一定的能量势垒，在传统热型原子层沉积中是通过加热来给反应提供这一部分能量，而在等离子体增强原子层沉积中，是通过等离子体来提供能量，有效的降低了反应对热量的需求。此时加热的目的仅仅在于防止前驱体源冷凝吸附在腔室壁表面而造成污染。由于反应温度的降低，使得使用不耐高温的有机聚合物材料甚至是生物材料作为反应衬底成为可能。

2) 增加了源的总类:

由于使用高度活性的等离子体作为反应剂，使得 PEALD 反应中可选择的前驱体的种类比热型 ALD 要丰富得多，一些低温下或者室温下难以活化的物质也可以用作反应前驱体，比如 H₂，N₂ 无法在热型 ALD 中作为反应剂，但在 PEALD 中，H₂，N₂ 经过等离子体作用后便能以较高活性的电离形态作为前驱体参与到沉积反应当中。因此，PEALD 技术可以精确生长半导体氮化物甚至是金属单质，如 TaN，Ti 和 Ta 等，而传统热型 ALD 则无法做到。

3) 减少反应时间提高生长速度:

在实验中可以选用相对惰性的源，源之间仅在等离子体激活作用下才能实现相互作用。当等离子体产生装置关闭的时候，等离子体会很快消失，因此，等离子体源几乎不需要清洗时间。鉴于此，我们就可以直接把其中一路气体源作为载气输送其他源，从而取消掉清洗过程，有效的减少了每个周期的反应时间。

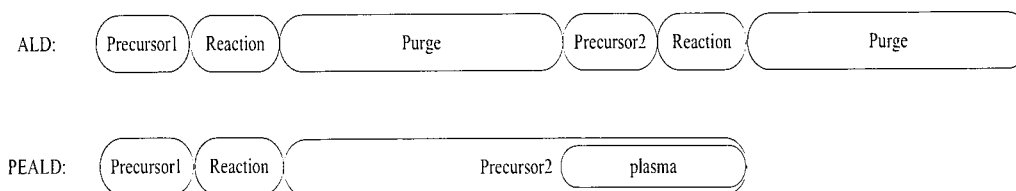


图 1.10 ALD 和 PEALD 工艺时序图

甚至可以直接把一路气态源作为载气输送其它源，从而可以取消清洗过程，大幅度减小单个周期所需时间。如图 1.10 所示。同时，由于等离子体作为前驱体，反应活性很高，使得源在衬底表面的吸附率大大提高，因此 PEALD 反应时每周期生长的薄膜厚度（GPC, growth per cycle）比热型 ALD 要高。此外，形核延迟是热型 ALD 实际生长速率低于理论值的重要原因，而将等离子体作为前驱体源可以有效缩短乃至完全没有形核延迟。

综上所述，PEALD 反应周期比热型 ALD 短，并且每周期生长的厚度更大，因此，PEALD 生长速度要大大高于传统热型 ALD。

4) 有效的减少杂质元素

在等离子体增强原子层沉积反应中，我们可以选择杂质元素少的分子作为前驱体源，从而可以有效的降低了薄膜中的杂质含量。比如选择氧气（ O_2 ）作为氧源，电离后产生的 O 原子具有很强的氧化性，可以氧化杂质元素，减少 C、H 等元素的污染，提高薄膜性能。

1.3 本章小结

本章介绍了原子层沉积技术的技术原理、技术特点以及存在的一些问题，在此基础上介绍了等离子体增强 ALD 以及其常见的设备结构形式，并对其反应原理及相比于热型 ALD 的技术优势进行了深入讨论。

第2章 E-PEALD 设备系统设计

2.1 E-PEALD 技术原理

在常规 PEALD 技术中，存在着诸多不足，如：

1) 沉积所得薄膜的晶体取向存在随机不可控性，薄膜质量往往是存在较多缺陷的多晶薄膜。

2) 配体位阻效应对活性位点的掩蔽，造成生长速率为亚原子层的沉积，难以实现超薄材料的生长。

鉴于此，我们组创造性的在传统 PEALD 设备基础上加入了电场模块，在薄膜沉积的过程中，根据不同的反应前驱体，同步施加方向和大小可变的电场，即 E-PEALD 技术。E-PEALD 是通过在 PEALD 系统的衬底中施加了大小和方向可调的直流电压，通过利用电场对极性反应源分子的偶极力矩作用、等离子体源的电场力作用以及对前驱体的静电吸附作用，实现对薄膜晶格形成机制、生长以及掺杂过程的调控，进而调控薄膜的晶格取向，提高薄膜的晶体质量和掺杂过程。

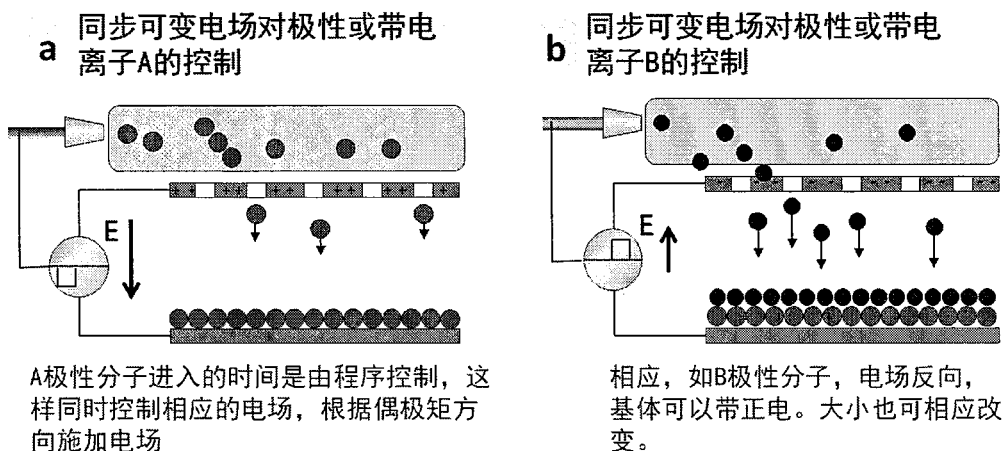


图 2.1 E-PEALD 技术在气源进气过程中的同步可变电场调制过程示意图

如图 2.1 为 E-PEALD 技术在气源进气过程中的同步可变电场调制过程示意图，前驱体分子在进气过程中，可以任意设置电场的大小和方向。实验过程中，根据前驱体源以及掺杂源的分子极性特征、带电特征来选择所施加的电场的大小、

方向和时间，通过程序对电场进行任意设置。

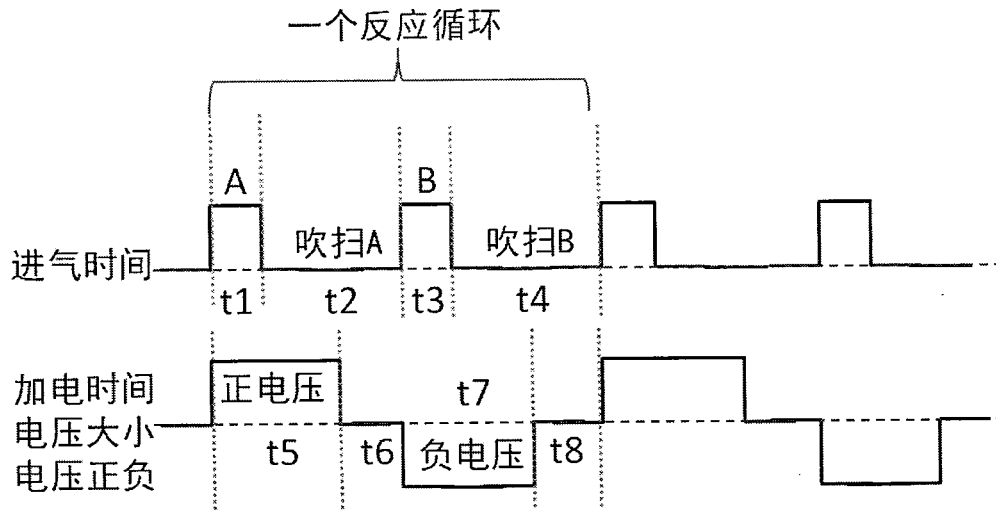


图 2.2 反应源进气时间与加电时间的示意图

薄膜沉积的过程中，反应源的进气时间与加电情况通过软件分别可以进行独立设置。如：反应源 A 与 B 的进气和吹扫时间通过软件进行设置的时间分别为 t_1 - t_4 ，衬底所施加电压的时间分别为 t_5 - t_8 ，电压的大小和正负也可以通过软件随意控制，如图 2.2 所示。

2.1.1 E-PEALD 技术对极性反应源分子的作用

在 ALD 技术中，大多数采用的气体源分子是极性分子，其在不均匀的电场中存在偶极力矩作用。偶极作用的结果可能改变气体源分子的运动速度、排列方向等，进而对沉积薄膜的晶体取向、致密度进行调制。

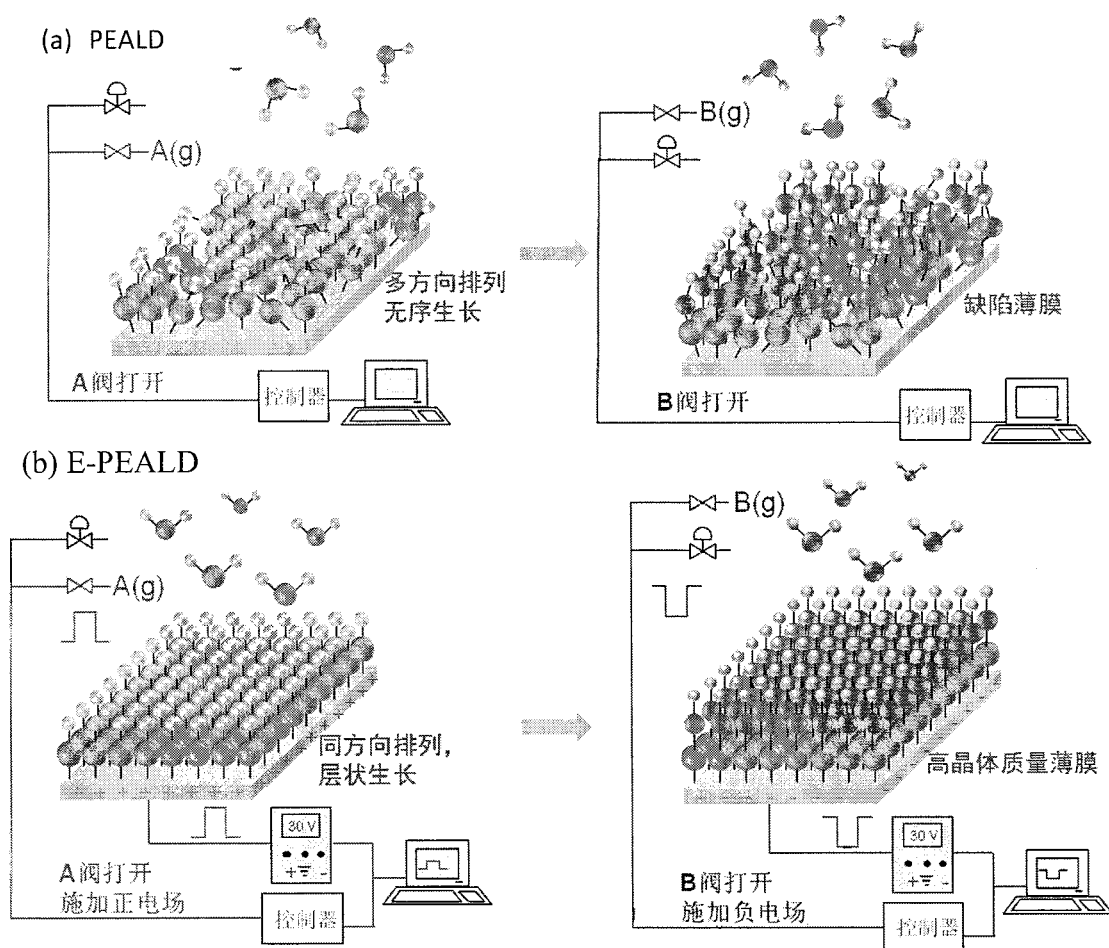


图 2.4 PEALD 和 E-PEALD 技术中，电场对极性反应源分子的作用效果示意图

如图 2.4 所示为 PEALD 技术与 E-PEALD 技术在薄膜生长过程中的对比示意图，(a) 为 PEALD 技术中薄膜的生长过程描述 (b) 为 E-PEALD 技术中薄膜的生长过程描述。在常规 PEALD 技术过程中，由于前驱体分子在腔室内的无规则热运动，导致前驱体到达衬底表面时的方向是随机的。因此衬底表面化学反应的方向、程度、反应饱和度都存在较大程度的不可控性。最终得到的薄膜较容易存在缺陷。而施加了可变电场的 E-PEALD 技术，在实验中通过理论分析和系统研究电场大小和方向、衬底前处理方法、衬底温度、掺杂源组分、等离子体功率大小等对薄膜晶格形成机制、生长过程和掺杂过程影响，实现薄膜择优取向的调控，得到高晶体质量和高掺杂度薄膜。

2.1.2 E-PEALD 技术对简单气体分子等离子体源的作用

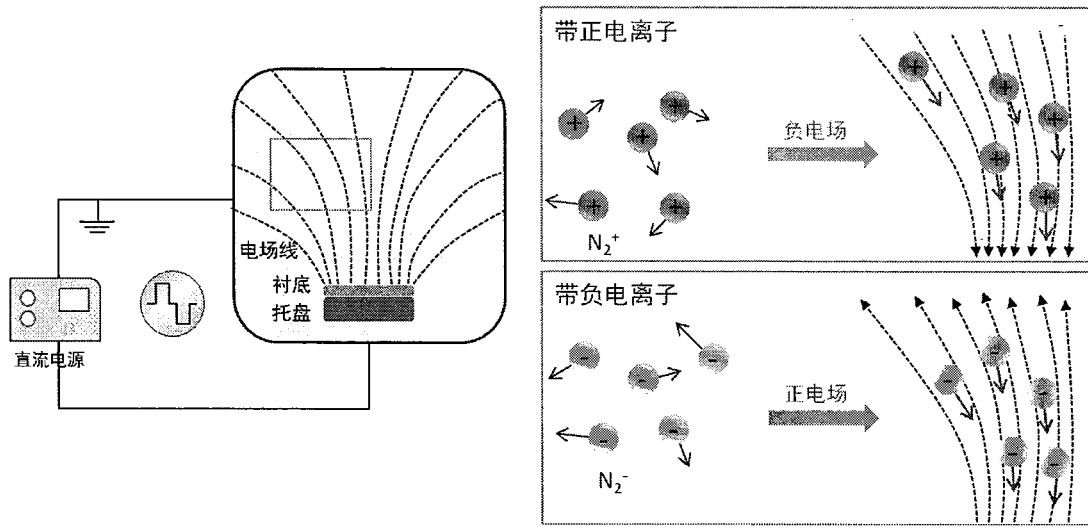


图 2.5 带电离子在电场作用下向衬底运动的过程示意图

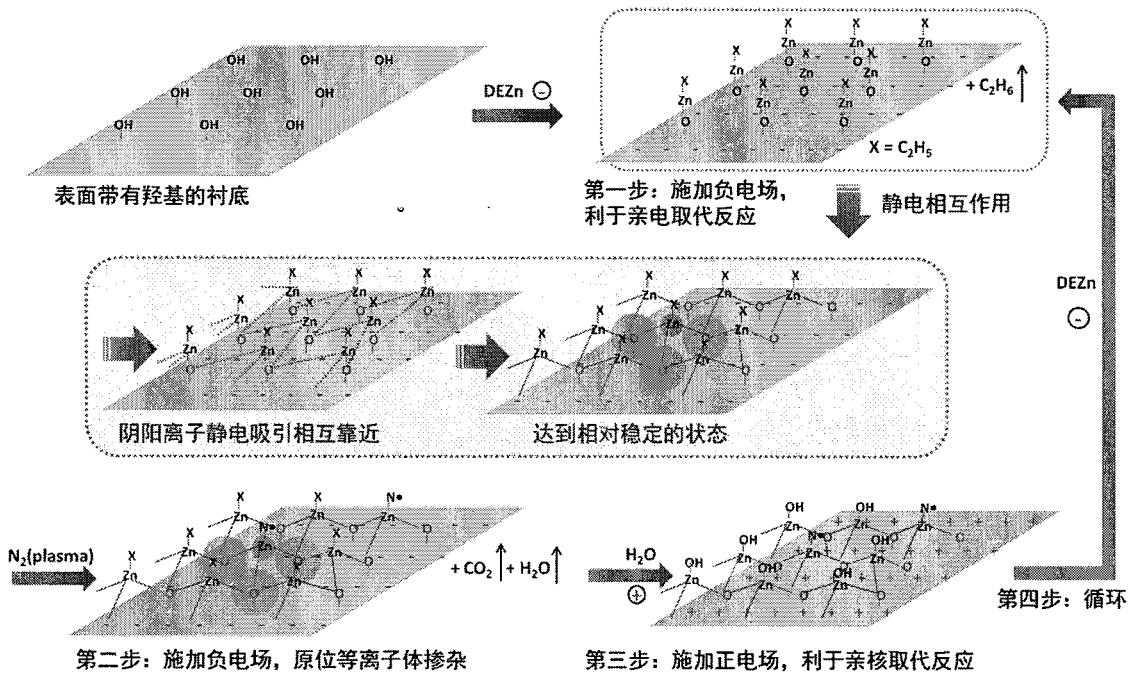
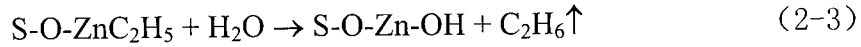
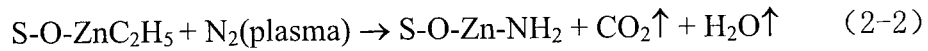
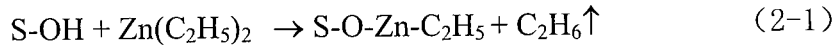


图 2.6 同步可变电场辅助的原子层沉积技术对 ZnO 薄膜的制备及掺杂过程示意图

在 E-PEALD 技术中，简单气体分子等离子体在电场的作用下，可能会改变等离子体的密度、等离子体的能量、等离子体的运动方向和速度，进而对薄膜的应力、材料致密度产生影响，最终影响材料的电学、力学性能。图 2.5 为带电离子在电场作用下向衬底运动的过程示意图。如图 2.6 所示为我们提出的采用 N_2 等离子体为 N 掺杂源制备 ZnO 薄膜的技术路线；反应方程式如下（S 代表衬底表面）：



在沉积完锌源之后，启用等离子体 N_2 ，进行 N 的掺杂，之后沉积氧源，制备掺杂过程如下：

1) 通入锌源阶段：给衬底的施加的负直流电压，利用电场对 DEZn 分子的偶极力矩作用，是气源分子发生偏转，促进 DEZn 的亲电取代反应，减少未被取代的羟基数量，增加表面化学反应的饱和度；同时，由于电场的作用，沉积到衬底的锌原子的排列方式也可以进行调制。之后由于其电负性的差异进行相互吸引，形成离子键；

2) 掺杂阶段： N^+ 离子在电场的作用下，加速向衬底运动，在动能冲击力的作用下，实现高的掺杂量。

3) 通入氧源阶段：此时衬底的直流电压改为正值，促进羟基的亲核取代反应；在薄膜沉积的过程中，电压的大小和正负均可以根据反应源分子的偶极矩大小、偶极矩方向、等离子体源的正负等进行软件的随机控制，来达到对表面取代反应、原子排列方式、掺杂过程的控制，进而对薄膜的晶格取向、晶体质量、掺杂程度进行调制。

2.2 E-PEALD 系统整机设计

整个等离子体辅助原位可控掺杂的原子层薄膜制备系统(E-PEALD)由真空反应腔室、真空控制系统、远程等离子体源、加热系统、前驱体源输送系统、E-PEALD 生长过程工艺控制模块、各子系统接口函数的调用与人机界面的软件集成、尾气处理系统等组成，E-PEALD 薄膜生长系统框架图如图 2.7 所示。图 2.8 为各个系统组装后的实体构造设计图，设备整机照片如图 2.9 所示。

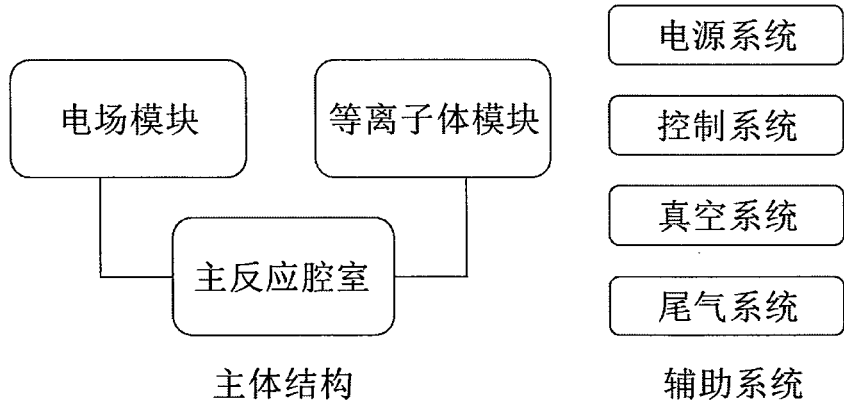


图 2.7 系统总体框架

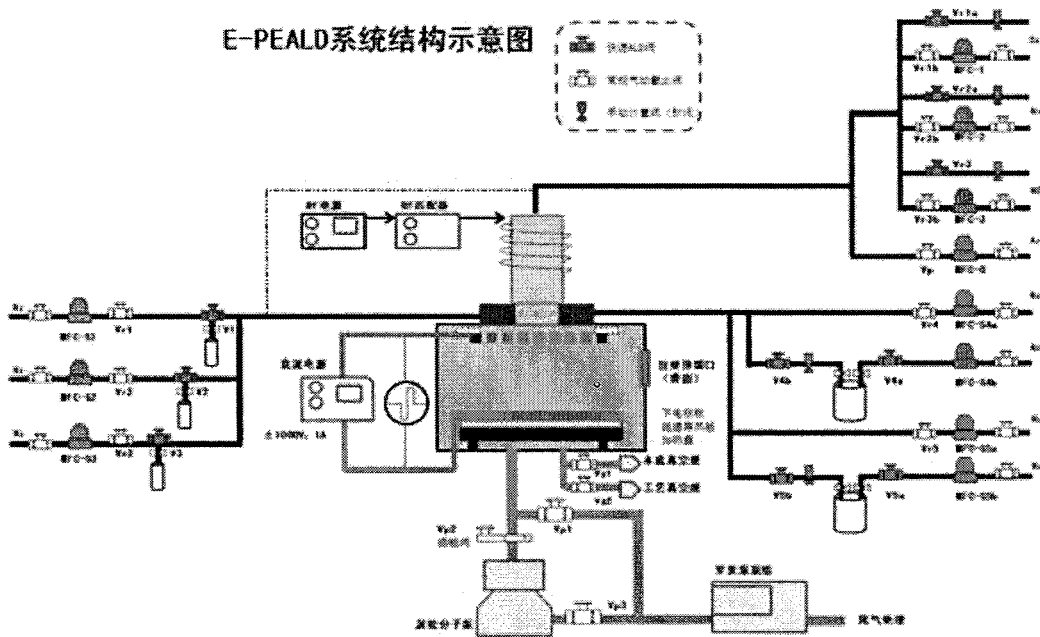


图 2.8 E-PEALD 技术的系统结构示意图

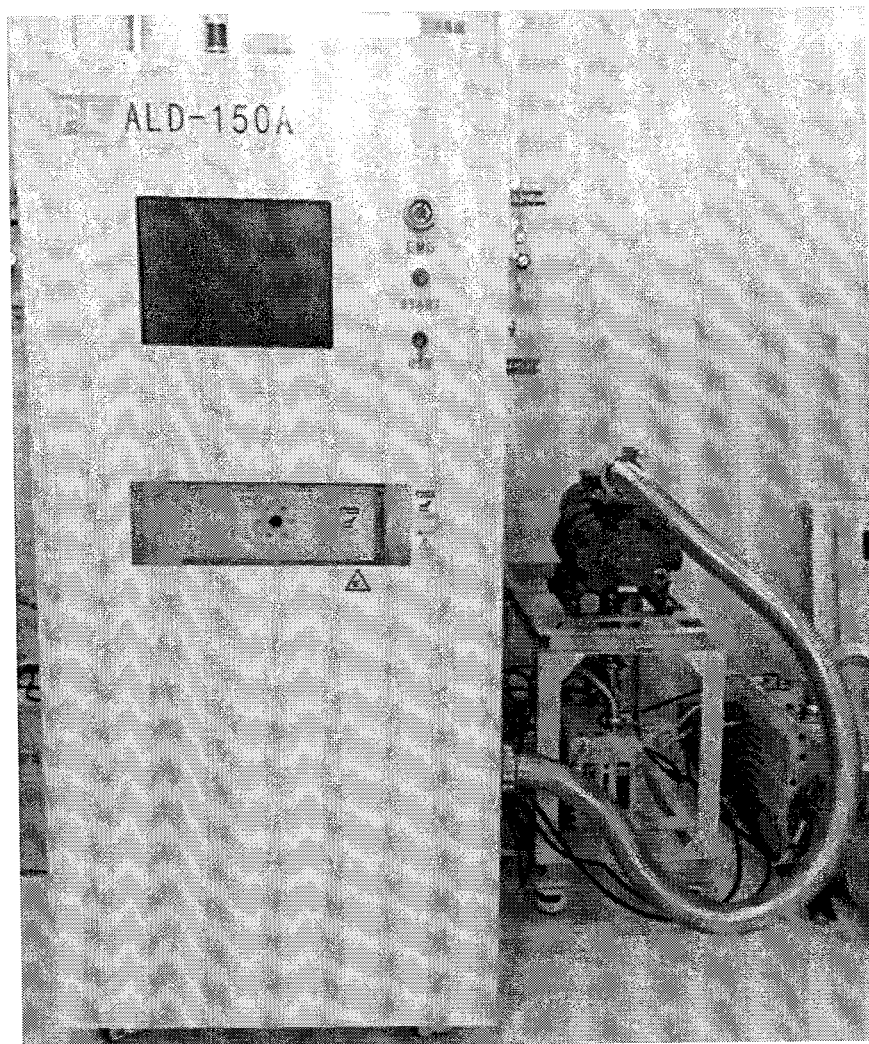


图 2.9 E-PEALD 设备整机照片

2.3 E-PEALD 系统关键模块设计

2.3.1 真空腔室设计

真空腔室体积为 $\Phi 300 \text{ mm} \times H180 \text{ mm}$ ，能满足 6 英寸晶圆对实验的需求。真空反应腔室由主腔体、导流环、加热样品台和控温热电偶等组成。为了把工艺过程中的颗粒污染程度降至最低，本设备腔室和等离子源室均采用铝材，并对腔体内侧表面进行处理以减小颗粒对腔室的污染和腐蚀。腔室和等离子源室相通，以便能形成远程等离子体且保持腔体压力相同，如图 2.10 所示。系统在正式工作前，需要能达到 10^{-5} Torr 以上的本底真空，以减少杂质对沉积薄膜的影响，正常工作则需要维持在 $0.1\text{-}1 \text{ Torr}$ 的真空度，以利于薄膜的沉积。为了提高前驱体的利用率和实现薄膜的均匀生长，在样品台上方装有前驱体导流环以均匀前驱体在基片表面的浓度；为了避免射频对加热丝和测温的干扰，设备采用内置铠装

加热丝的全封闭不锈钢盘对样品台进行加热，整个加热盘与地形成良好接触，基盘表面温度可以达到 350℃，能满足 ALD 正常工艺的需求。

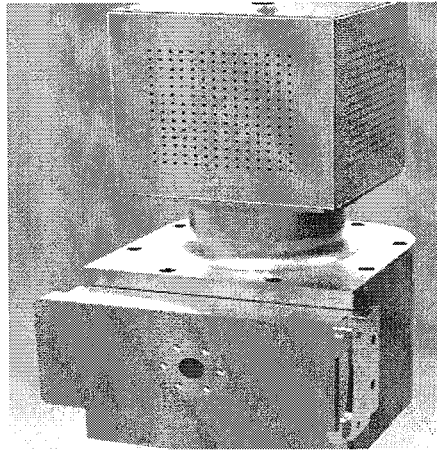


图 2.10 等离子发生腔室和真空反应腔室示意图

2.3.2 真空系统设计

为了满足生长的真空度的需求，我们采用帕纳的分子泵组抽气，系统本底真空优于 5×10^{-5} Torr。泵组连接示意图如图 2.11 所示。根据自限制反应生长工艺的特点，需要在分子泵与反应腔室之间采用高速气动阀控制真空腔体与泵之间的开关，气动阀的动作采用程序控制；真空传感器与另一气动阀连接置于真空腔室底部用于检测反应气体压力；泵组出口通过管路与尾气燃烧室相连进行尾气处理；涡轮分子泵及机械真空泵都采用抗腐蚀性措施。

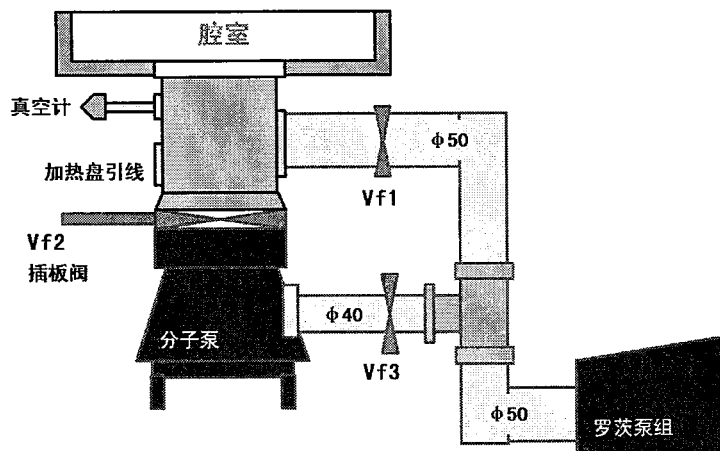


图 2.11 泵组连接示意图

2.3.3 低温等离子体源设计

远程等离子体发生系统采用射频感应耦合放电的方式，等离子体源由气源、

RF 功率源和匹配器、天线和等离子源室组成。等离子源室部分位于生长工艺腔室的上部，气源位于等离子源室以外，进出气部分用管道与等离子源室相连，之间用质量流量计精确控制工作气体的压力；在使用中一边通气，一边引入功率源使气体等离子化。射频电源频率为 13.56MHz，功率为 0-300W 可调，射频功率的输出由程序控制，通过周期性的开关形成脉冲等离子体，当等离子体产生时形成自由基，当等离子体关断时自由基消失；天线由外径 6 mm 的镀银铜管绕制而成。

2.3.4 金属有机源等离子体化气路设计

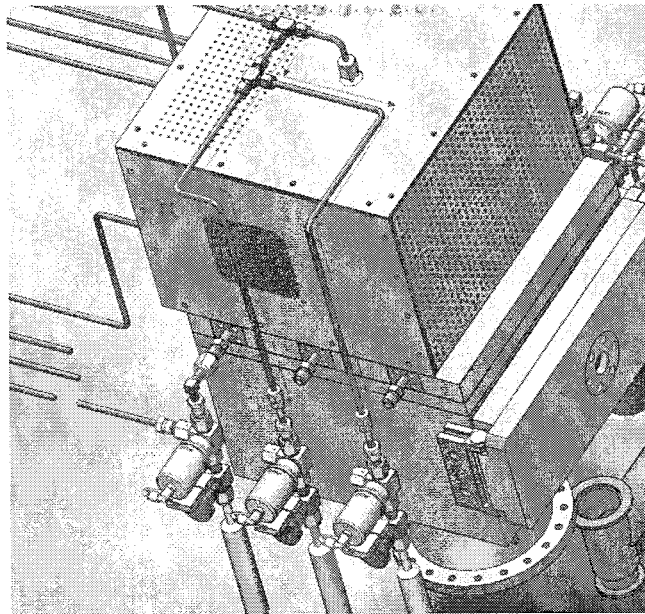


图 2.12 金属有机源等离子体化气路设计

鉴于金属有机反应源配体的位阻效应是影响原子层技术生长速率的主要因素之一；我们提出了将金属有机源引入等离子体腔室的反应装置，如图 2.12所示为金属有机源等离子体化气路设计。

2.3.5 脉冲式鼓泡源设计

对于一部分难以挥发的源，采用标准钢瓶封装的话难以达到所需的蒸汽压，为此，我们特别采用了脉冲式鼓泡源的设计方案以增强其蒸汽压。其在 E-PEALD 设备系统中的安装方式如图 2.13 所示。

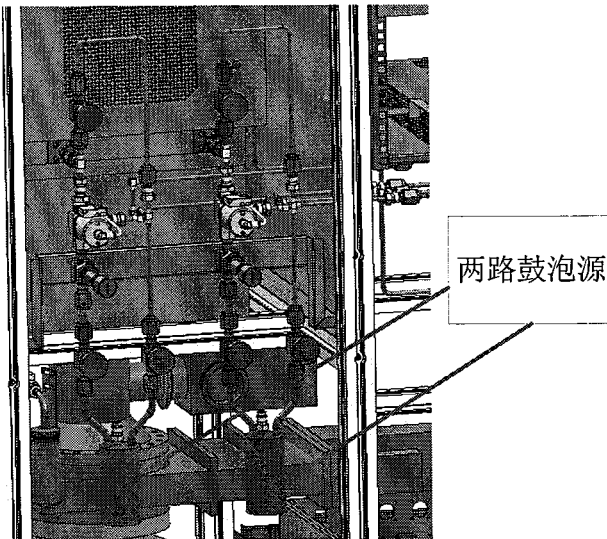


图 2.13 鼓泡源的安装方式

图 2.14为我们设计的脉冲式鼓泡源，分为三个阶段：充压、源扩散和源输出。保证了气源输出的超快控制。

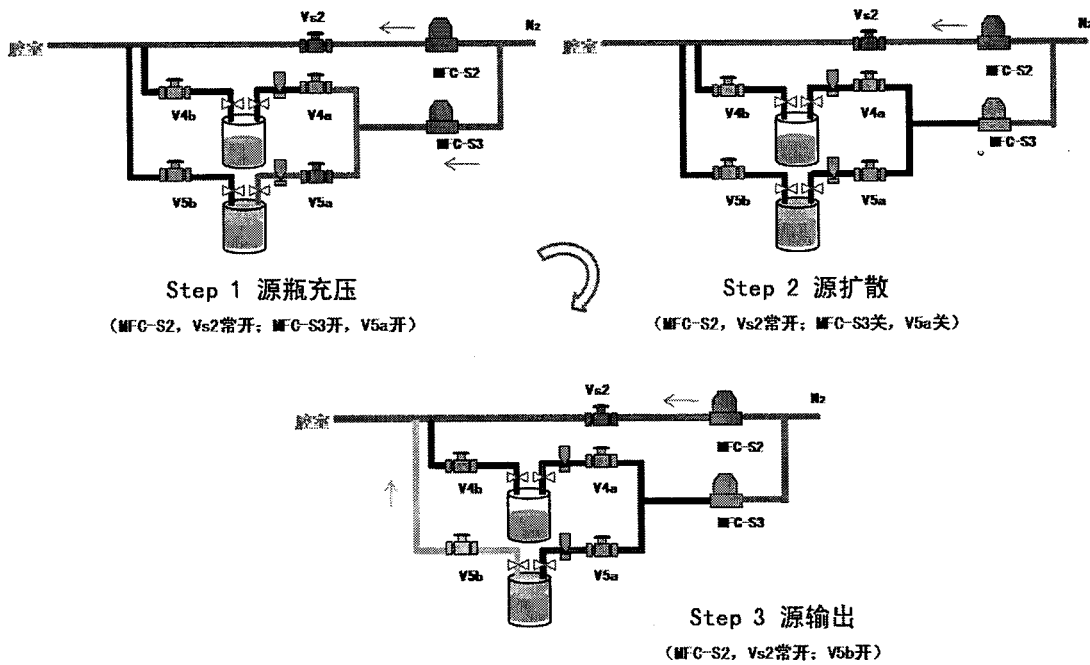


图 2.14 鼓泡源瓶脉冲模式

2.3.6 腔室电场的连接方案

为了对原子层沉积和掺杂过程进行控制，我们在腔室上下两端分别设计了电极板，给腔室施加电场，同时电场的大小和方向均可以通过软件进行控制。如图 2.15 为上下电极的连接方案。上电极设计为带有分布孔径的电极板，同时起到匀

气的作用,并且电极板配备可拆卸清洗。下电极采用氧化铝的绝缘导热层将下电极与腔室绝缘。

上下电极连接方案:

- 上电极直接金属螺栓连接到腔室上壁,腔室接地。可选添加垫环调节极板间距。
- 下电极板嵌入氧化铝绝缘导热盘中,穿孔连接至腔室底部的绝缘电极;外露金属柱导线可配置陶瓷遮蔽管;可选添加陶瓷遮蔽环,提供平整沉积表面。

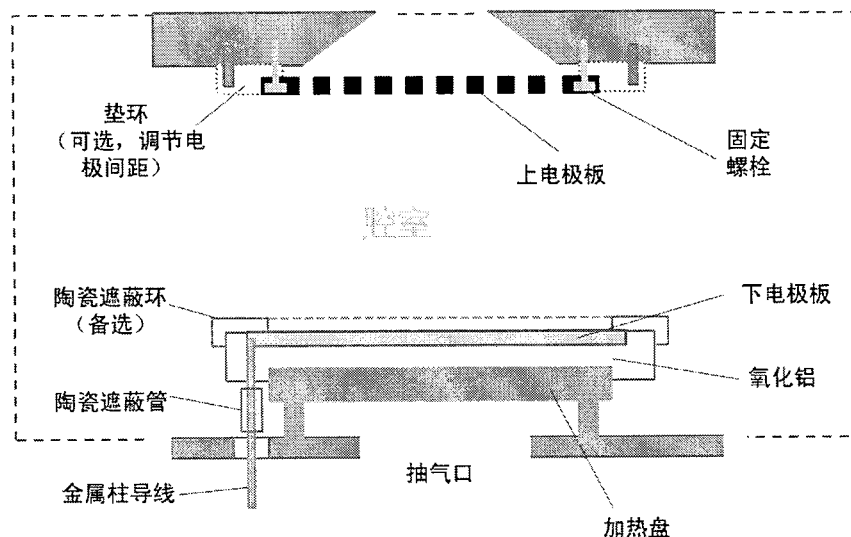


图 2.15 上下电极连接方案

2.4 本章小结

针对常规 ALD 的技术难点和问题,我们创新性的提出并开发了电场调制的远程等离子体原子层沉积技术(E-PEALD),本章首先介绍了 E-PEALD 的技术原理,之后给出了 E-PEALD 系统整机设计方案,在此基础上给出了真空腔室、真空系统、低温等离子体源、金属有机源等离子体化气路、前驱体源进气系统、鼓泡源、等系统关键模块设计方案。

第3章 E-PEALD 控制软件设计

3.1 E-PEALD 软件系统框架

本组研发的 E-PEALD 设备的控制系统的研制遵从系统总体原则，即用系统工程的观点和方法，将系统总体分解成相互有机联系的若干功能单元，分别找到可实现的技术方案，再把功能和技术方案组合进行分析、评价，各功能单元通过接口连接成一个有机的整体。各子系统有供调用的接口函数，支持相关编程语言，方便最终软件集成调用，从而能够跟踪具体任务并控制各子系统的运作。当各子系统运作中出现问题，要通过如图 3.1 所示的状态检测系统，将问题反馈回计算机，并由计算机对各子系统进行操作。最终系统的接口实现方式如图 3.2 所示，分为人机接口与机电接口。在人机界面上能够看到一个最终系统的计算机虚拟模型，工艺过程和子系统运作程序全程监视，通过触摸屏或 I/O 对各部分进行控制。由于 ALD 反应过程是通过交替脉冲方式进行的，因此 ALD 高速气动阀交替重复稳定地实现自动控制是 ALD 工艺正常运行的关键。自动控制系统还涉及对真空泵、分子泵、质量流量计、气动阀门以及温度和压力传感器的控制集成，各子系统接口函数的调用与人机界面的软件集成等。

图 3.3 为采用 PLC 控制系统对 E-PEALD 设备部件实现控制的原理图。控制系统采用 PLC 控制器和数字量、模拟量输入输出模块以及温度测量模块实现对真空泵、电磁阀、真空规管、质量流量计和温度数据的采集和控制。沉积过程中前驱体的交替、等离子体的产生、加热温度、载气流量、沉积周期等参数都可以预先设定，由控制系统自动执行。由于 ALD 前驱体多为活性较强的危险品，程序设有多重自锁、互锁以及报警功能，避免误操作带来的安全隐患。

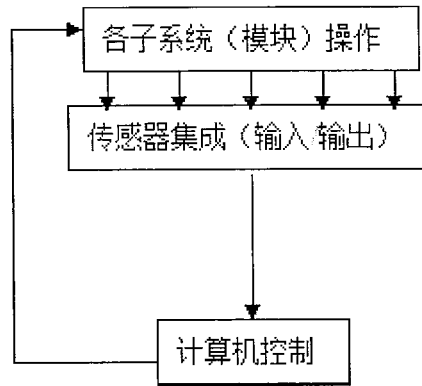


图 3.1 状态检测系统

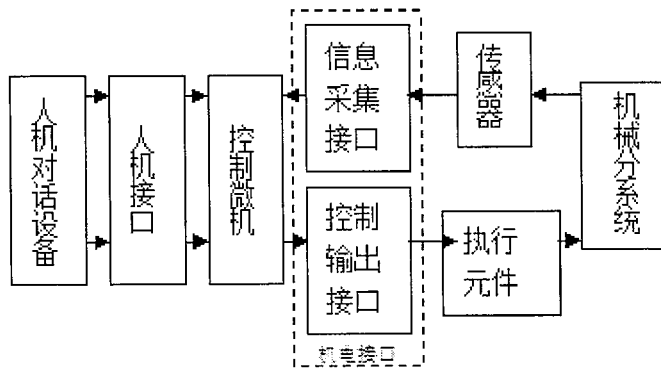


图 3.2 人机接口与机电接口

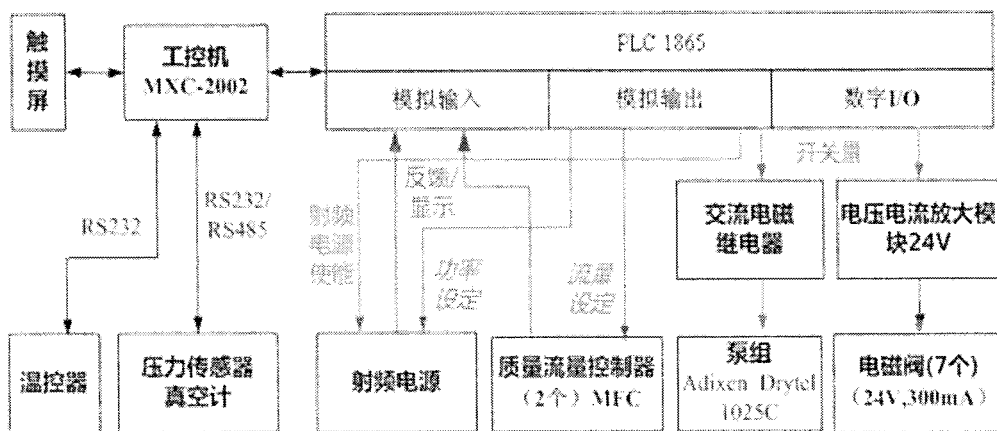


图 3.3 E-PEALD 控制系统原理图

图 3.4 为设计的软件界面。软件界面主要分为初始页面、自动页面、手动页面、配方页面、趋势页面、报警页面以及配置页面。表 3-1 列出了各个页面的相

关功能。

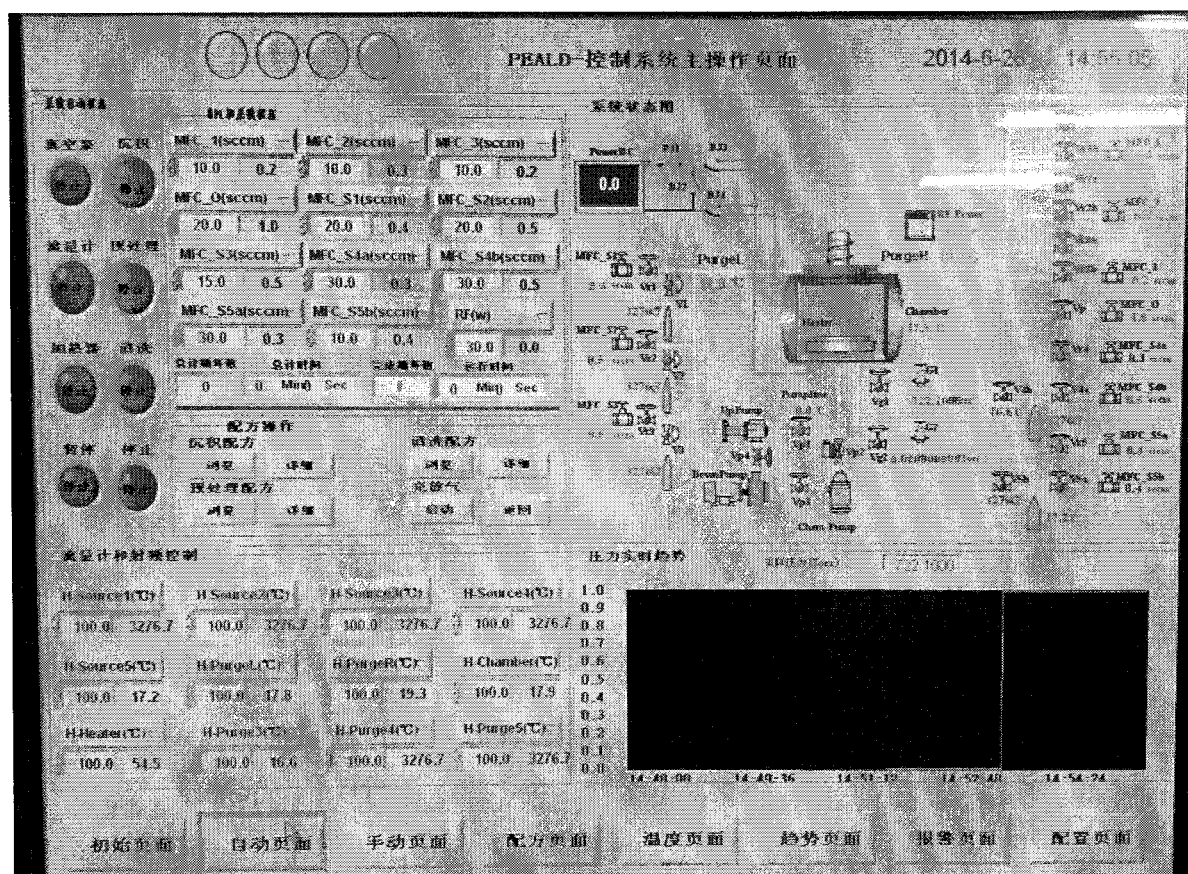


图 3.4 E-PEALD 系统软件界面

表 3-1 E-PEALD 沉积系统各页面功能

序号	界面名称	功能
1	初始页面	对系统进行初始化、触摸屏校正以及不同权限用户登录
2	自动页面	进行参数预设、配方自动执行以及压强实时显示等
3	手动页面	对 E-PEALD 系统所有部件状态进行单独调试，进行系统维护
4	配方页面	对编辑新配方以及保存和调取配方
5	趋势页面	对压强、温度、流量、电压等参数进行保存，方便查看历史状态
6	报警页面	显示系统的实时错误信息以及历史错误信息
7	配置页面	对 ALD 沉积类型、系统语言、电压和温度上下限等提供用户选择

图 3.5 为 E-PEALD 系统软件流程图。只需预先对相关参数进行设置，当流量和温度达到预先设定参数后便开始自动执行预先编写的 E-PEALD 配方。在配方执行到反应源进气步骤时，同时执行预先通过配方页面进行编辑好（包括：电压的大小和方向）加电指令；等离子体步骤时，射频开关和对应的质量流量计同时开启，形成等离子体。当等离子体过程结束后开始吹扫，射频开关和等离子体气源关闭。通过控制等离子体作用时间，可以形成脉冲等离子体。

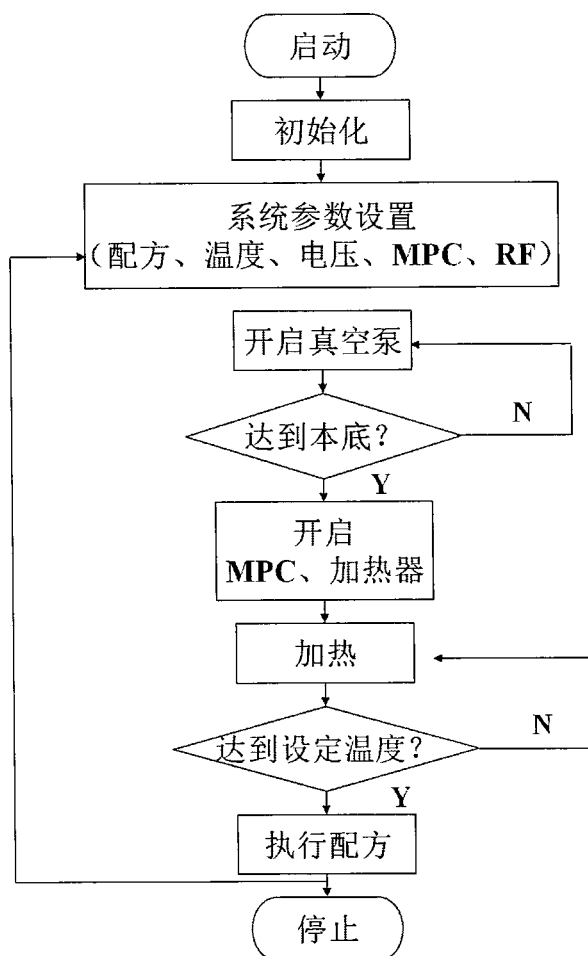


图 3.5 软件系统流程图

3.2 E-PEALD 反应温度及载气流量控制方案选择

由于原子层沉积是表面吸附式的层状反应，反应条件对薄膜生长的质量起到了至关重要的作用。反应条件是否精确、稳定、可重复是评价一个设备的重要指标，因此，有必要深入研究影响反应条件的控制环节。

在 E-PEALD 系统中，需要计算机程序控制的部件主要分为两大类，其中一类是如源瓶上方的快速阀的开关量控制，另外一类就是如温度、流量这种连续量

的控制。对于普通的开关量，只需在程序中设置相应输出点的状态即可改变开关的通与断，并且开关量工艺条件没有影响。而对于连续量的控制则没有这么简单，在连续量的控制中，往往需要根据使用者的要求来设定被控量的目标值，当被控值对象的输出值与设定值出现偏差时，程序要能自动调整，将被控对象的输出调整到设定值上，不仅如此还要保证调整速度要快，而且不能有过大的超调。

在 E-PEALD 设备控制系统中，温度控制和流量控制其中最为重要的一环。为了保证设备具有较好的重复性，就必须保证每次反应时腔室以及源瓶的温度稳定在设定值上，而不能波动或者偏移设定值。在 E-PEALD 设备系统中，需要温度控制得部分包括源瓶、载气输送管道，腔室壁以及样品盘。其中，给载气输送管道加热是为防止前驱体源冷凝到输送管道，腔室壁加热同样也是防止源冷凝到腔室壁上造成污染。常温下，前驱体源是以高压也太形式保存在真空源瓶中，为保证控制系统前驱体源以气相形式通入到工艺腔室，且具备一定的反应活化性，需要对某些前驱体源进行预热处理，比如铅源。而流量控制主要涉及到 E-PEALD 设备的进气系统，气体流量的稳定性会严重影响反应腔室压力的稳定性，进而影响反应条件。

由以上分析可知，为了保证反应条件的精确、稳定、可重复，就必须在温度和流量控制上下功夫。本 E-PEALD 设备温度控制和流量控制系统中采用现代工业当中广泛应用的 PID 控制。

3.2.1 PID 控制简介

PID 控制是按被控量与设定值的偏差进行比例 (P)、积分 (I)、微分 (D) 运算得到所需的控制量作用于执行部件，从而调节系统的输出量，保证系统实际输出值稳定在设定值，即使系统出现扰动，输出值也可以迅速回归到设定值。在计算机系统用于生产过程之前，各种类型的气动、液动和电动 PID 控制器几乎一直占主导地位。计算机的出现及其在生产过程中的应用使这种情况有所改变。尽管现代控制理论应用于工业控制后，相继出现了一批复杂的只有计算机才能实现的控制算法。但是在计算机控制中，PID 控制仍然是目前应用最为广泛的控制算法。不过，用计算机实现 PID 控制，已不仅仅是简单地把 PID 控制算法数字化，而是与计算机的逻辑判断和运算功能进一步结合起来，使 PID 控制更加灵活多样，更能满足生产过程提出的各式各样的控制要求。目前在 DDC、DCS、

FCS、PCS 或 PLC 中，PID 算法仍然占主导地位。PID 控制具有以下优点^[17, 18]：

(1) 原理简单，使用方便；

(2) 适应性强，可以广泛应用于化工、热工、冶金、炼油以及造纸、建材等各种生产部门；

(3) 鲁棒性强。

随着PID控制器的日趋完善，出现了许多改进型的PID控制器，如积分分离型、不完全微分型、微分先行型、带死区的PID控制、单神经元自适应PID控制、融合型智能PID控制器等^[19]。随着技术的不断发展，会出现越来越多适用不同具体场合的PID控制方法。

3.2.2 PID 控制原理

PID 控制器是一种基于偏差“过去、现在和未来”信息估计的简单有效的控制算法，PID 控制系统的原理图如图 3.6 所示。

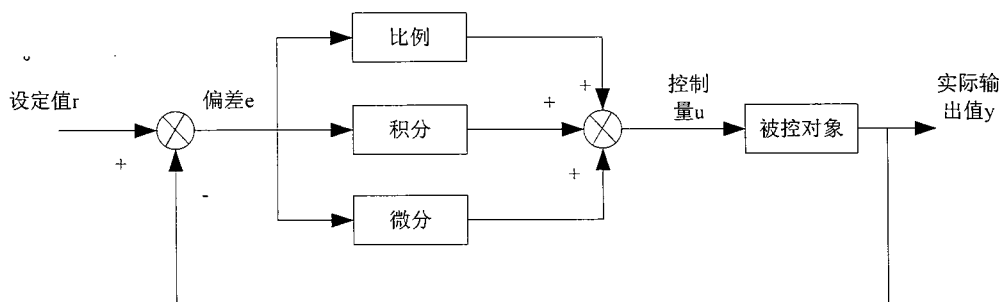


图 3.6 PID 控制系统原理图

由上图可见，整个控制系统主要由PID控制器和被控对象组成，其中，PID控制器由比例单元（P，proportion）、积分单元（I,integration）和微分单元（D,differentiation）三部分组成。作为一种线性控制器，PID控制器根据给定值SV和实际输出值out(t)的差值得到控制偏差e（如式（3-1）），然后对偏差e(t)进行比例、积分和微分计算并线性组合得到控制量（如（3-2）所示），作用于被控对象进行控制。

$$e(t) = SV - out(t) \quad (3-1)$$

$$u(t) = K_p [e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(t) dt + T_d \frac{de(t)}{dt}] \quad (3-2)$$

写成传递函数的形式如（3-3）所示。

$$U(s) = K_p (1 + \frac{1}{T_i s} + T_d s) E(s) \quad (3-3)$$

其中， K_p 为比例增益， K_p 与比例带 δ 成倒数关系，即 $K_p = 1/\delta$ ； T_i 为积分时间； T_d 为微分时间； $u(t)$ 为控制量。 K_p 、 T_i 、 T_d 三个参数决定了 PID 控制系统的控制效果好坏。

PID 控制是从纯比例控制发展而来，并且与人工手动控制有诸多相似的地方，下面将会与人工手动控制相类比并建立数学模型进行仿真分析，详细介绍比例、积分、微分三个模块的作用。

3.2.2.1 比例环节的作用

有经验的操作人员用手动控制电加热炉的炉温，就可以获得非常好的控制品质，下面介绍操作人员怎样用比例控制的思想来手动控制电加热炉的炉温。假设用热电偶检测炉温，用数字仪表显示温度值。在控制过程中，操作人员用眼睛读取炉温，并与炉温给定值比较，得到温度的误差值。然后用手操作电位器，调节加热的电流，使炉温保持在给定值附近。

操作人员记下刚开始调节温度时点加热炉电位器的位置（我们将它称为位置 L），并根据当时的温度误差值调整控制加热电流的电位器的转角。炉温小于给定值时，误差为正，在位置 L 的基础上顺时针增大电位器的转角，以增大加热的电流。炉温大于给定值时，误差为负，在位置 L 的基础上反时针减小电位器的转角，并令转角与位置 L 的差值与误差成正比。上述控制策略就是比例控制，即 PID 控制器输出中的比例部分与误差成正比。

闭环中存在着各种各样的延迟作用。例如调节电位器转角后，到温度上升到新的转角对应的稳态值时有较大的时间延迟。由于延迟因素的存在，调节电位器转角后不能马上看到调节的效果，因此闭环控制系统调节困难的主要原因是系统中的延迟作用。

比例控制的比例系数如果太小，即调节后的电位器转角与位置 L 的差值太小，调节的力度不够，使系统输出量变化缓慢，调节所需的总时间过长。比例系数如

果过大，即调节后电位器转角与位置 L 的差值过大，调节力度太强，将造成调节过头，甚至使温度忽高忽低，来回震荡。增大比例系数使系统反应灵敏，调节速度加快，并且可以减小稳态误差。但是比例系数过大会使超调量增大，振荡次数增加，调节时间加长，动态性能变坏，比例系数太大甚至会使闭环系统不稳定。可以通过建立数学模型仿真出比例系数对系统响应的影响。

我们采用一阶惯性系统来模拟温度模块，并假设系统在 0 时刻以前输出值一直稳定在 0，0 时刻系统设定值置为 SV 。由此得到纯比例控制系统框图如图 3.7 所示：

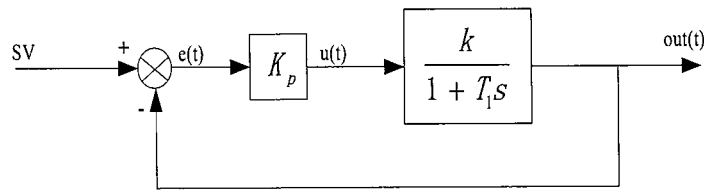


图 3.7 纯比例控制系统

图中 $out(t)$ 为 t 时刻的系统输出， $e(t)$ 为 t 时刻的偏差值， $u(t)$ 为 t 时刻的控制量。图中一阶惯性系统的输入为 $u(t)$ ，输出为 $out(t)$ ，其传递函数为：

$$\frac{out(s)}{u(s)} = \frac{k}{1 + T_1 s} \quad (3-4)$$

做拉普拉斯逆变换可得相应的微分方程为：

$$\frac{dout(t)}{dt} + \frac{1}{T_1} out(t) = \frac{k}{T_1} u(t) \quad (3-5)$$

因为系统采用纯比例控制，因此控制量为系统偏差的 K_p 倍，即：

$$u(t) = K_p e(t) \quad (3-6)$$

同时 $e(t) = SV - out(t)$ ，所以 $u(t) = K_p(SV - out(t))$ ，代入式 (3-5) 可得系统输出与时间的关系为：

$$\frac{dout(t)}{dt} + \frac{1 + kK_p}{T_1} out(t) = \frac{kK_p}{T_1} SV \quad (3-7)$$

假设 0 时刻的输出值为 $out(0) = 0$ ，解此微分方程可求得系统输出随时间变化的函数为：

$$out(t) = \frac{kK_p}{1 + kK_p} \left(1 - e^{-\frac{1+kK_p}{T_1}t}\right)SV \quad (3-8)$$

当时间 t 趋于无穷时，系统输出值为

$$out(t) = \frac{kK_p}{1 + kK_p} SV \quad (3-9)$$

可见，采用纯比例控制时系统输出量无法达到设定值，总会有一定的误差，自动控制理论中将这个误差称为残差或余差。因此，对于控制要求精度较高的场合纯比例控制并不适用。调整比例系数 K_p ，可得系统输出的仿真结果如图 3.8 所示（一阶惯性环节系数为 $k=30, T_1=630$ ）。

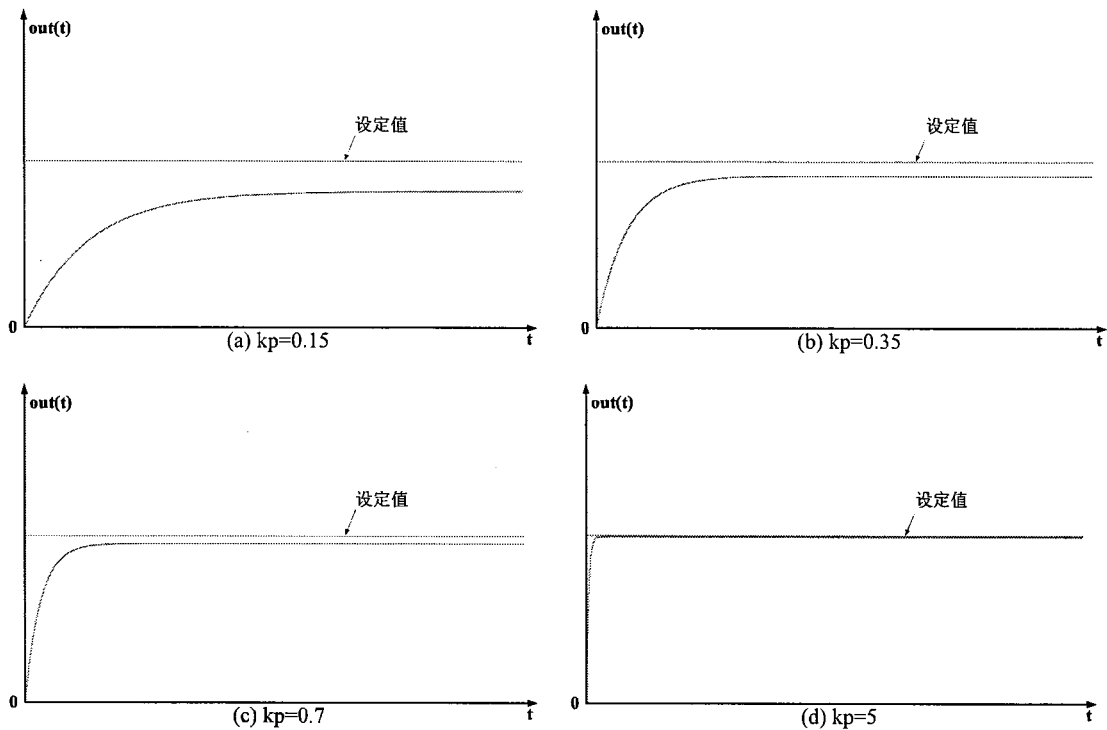


图 3.8 改变系统比例系数时系统的响应

可见比例系数 K_p 越大，系统残差越小，并且调节越快。虽然理论上可以选择足够大的 K_p 来使残差忽略不计并且保证非常快的响应速度，但在实际中是不可取的，这是因为执行部件所能接受的控制量不可能无限大，都会受到自身物理结构的限制。

3.2.2.2 积分环节的作用

手动调节温度时，积分控制相当于根据当时的误差值，周期性地微调电位器的角度，每次调节的角度增量值与当时的误差值成正比。温度低于设定值时误差为正，积分项增大，使加热电流逐渐增大，反之积分项减小。因此只要误差不为零，控制器的输出就会因为积分作用而不断变化。积分调节的“大方向”是正确的，积分项有减小误差的作用。一直要到系统处于稳定状态，这时误差恒为零，比例部分和微分部分均为零，积分部分才不再变化，并且刚好等于稳态时需要的控制器的输出值。因此积分部分的作用是消除稳态误差，提高控制精度，积分作用一般是必须的。

PID 控制器输出中的积分部分与误差的积分成正比。因为积分时间 T_i 在积分项的分母中， T_i 越小，积分项变化的速度越快，积分作用越强。下面通过建立数学模型模拟积分环节对系统残差的矫正作用，原理图如图 3.9 所示：

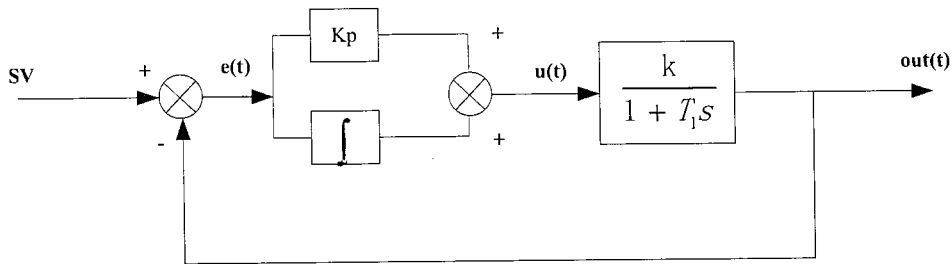


图 3.9 比例积分控制系统 (PI) 原理图

此时控制量为偏差的比例项与积分项之和，即：

$$u(t) = K_p(e(t)) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(\tau) d\tau \quad (3-10)$$

式中 T_i 是与积分项相关联的系数，称为积分时间，将 $e(t) = SV - out(t)$ 以及(3-10)代入 (3-5 (3-5) 可得到系统输出与时间的关系为：

$$\frac{d^2 out(t)}{dt^2} + \frac{1 + kK_p}{T_i} \frac{dout(t)}{dt} + \frac{kK_p}{T_i T_i} out(t) = \frac{kK_p SV}{T_i T_i} \quad (3-11)$$

解此二阶微分方程可得系统输出 $out(t)$ 为：

$$out(t) = C_1 e^{-\frac{1+kK_p}{T_i} t} + \frac{\sqrt{\frac{(1+kK_p)^2}{T_i^2} - \frac{4kK_p}{T_i T_i}}}{2} t + C_2 e^{-\frac{1+kK_p}{T_i} t} - \frac{\sqrt{\frac{(1+kK_p)^2}{T_i^2} - \frac{4kK_p}{T_i T_i}}}{2} t + SV \quad (3-12)$$

可见，随着时间 t 的增大，输出值越来越接近系统设定值 SV ，当 t 趋于无穷时，系统输出值就会达到设定值 SV 。取 $K_p=5$ 时，有无积分环节的系统输出的对比如图 3.10 所示：

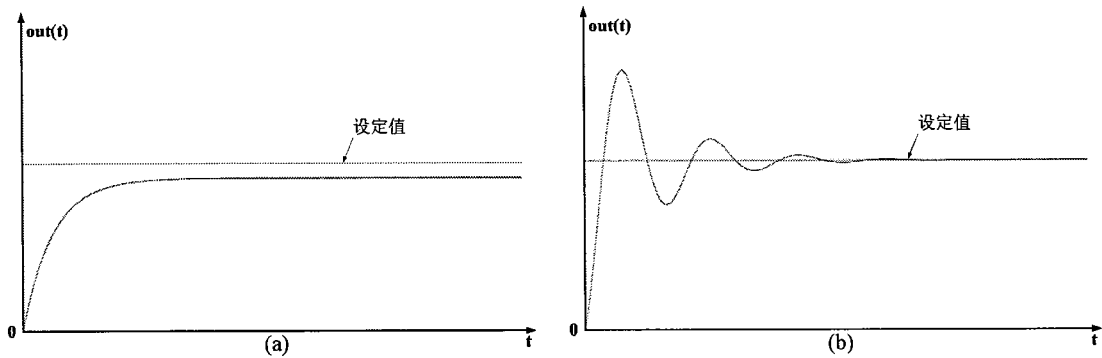


图 3.10 积分环节对系统响应的影响(a)无积分环节 $k_p=0.35$ (b)有积分环节 $k_p=0.35, T_i=10$

从图 3.10 可见，当系统引入积分环节后，纯比例控制造成的稳态误差被消除，系统的输出值可以精确的调整到设定值。但与此同时，积分环节的引入也造成了输出值的超调量，如果超调量过大甚至会导致执行机构损坏。而且，由于积分环节的滞后性，会导致系统稳定性下降。

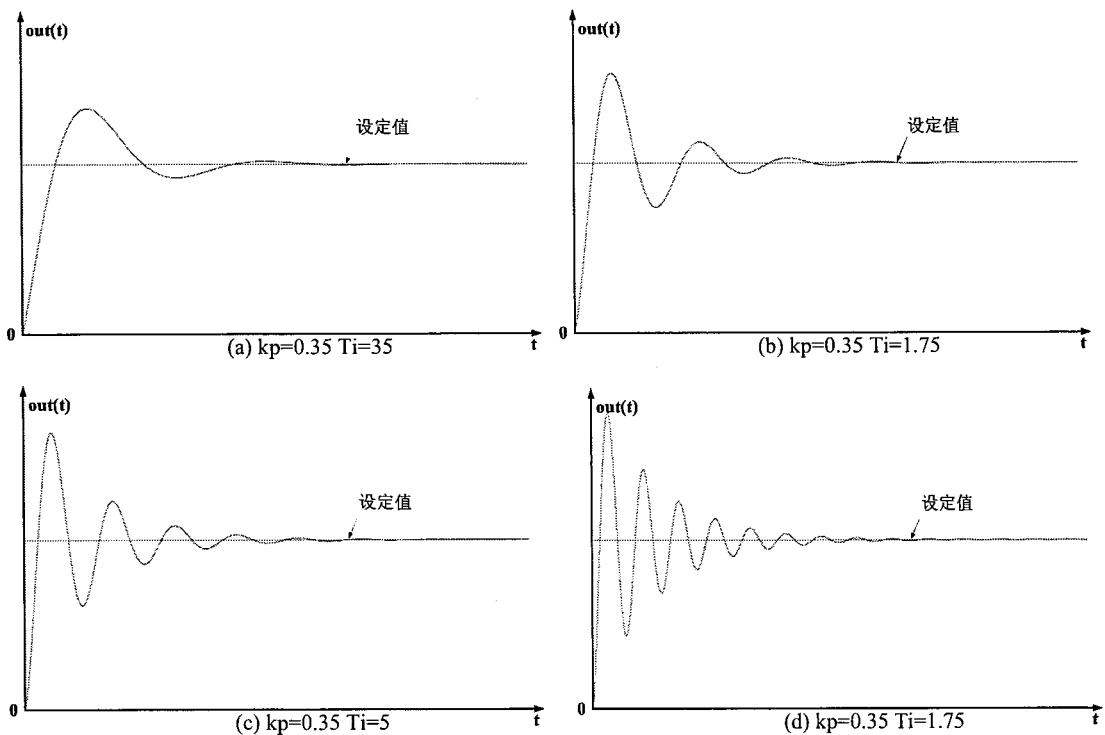


图 3.11 积分时间对系统响应的影响

积分时间 T_i 的大小决定了积分作用的强弱，由于 T_i 放在积分环节系数的分母上，因此 T_i 越小积分作用越强， T_i 越大积分作用越弱， T_i 对系统响应的关系曲线如图 3.11 所示。可见， T_i 越小，积分作用越强，响应的系统超调量越大，而且系统调节至稳定的时间越长。

如果积分环节使用不当，会导致系统极不稳定，如图 3.11(d)所示，由于积分时间取得过小，积分作用过强，导致了超调量过大，系统输出在设定值两边反复震荡，长时间不能稳定下来。因此在实际生产中，要避免积分时间过短。

3.2.2.3 微分环节的作用

误差的微分就是误差的变化速率，误差变化越快，其微分绝对值越大。误差增大时，其微分为正；误差减小时，其微分为负。控制器输出量的微分部分与误差的微分成正比，反映了被控量变化的趋势。

有经验的操作人员在温度上升过快但尚未达到设定值时，根据温度变化的趋势，预感到温度将会超过设定值，出现超调。于是调节电位器的转角，提前减小加热的电流。

启动过程的上升阶段，当时，被控量尚未超过其稳态值。但是因为误差 $e(t)$ 不断减小，误差的微分和控制器输出的微分部分为负值，减小了控制器的输出量，相当于提前给出了制动作用，以阻碍被控量的上升，所以可以减少超调量。因此微分控制具有超前和预测的特性，在超调尚未出现之前，就能提前给出控制作用。即便在出现了超调量之后，微分作用依然起着作用，当系统出现超调并且超出量不断增大时，这时由于输出值大于设定值，因此误差 $e(t)$ 为负值，并且绝对值在不断增大，所以此时偏差的微分为负值，这就给控制量了向减小方向的制动作用，促进超调量减少。图 3.12 展示了对于 $K_p=0.35, T_i=10$ 的 PI 系统加入微分环节之后系统响应的变化。可见，加入微分环节之后，抑制了超调量过高。

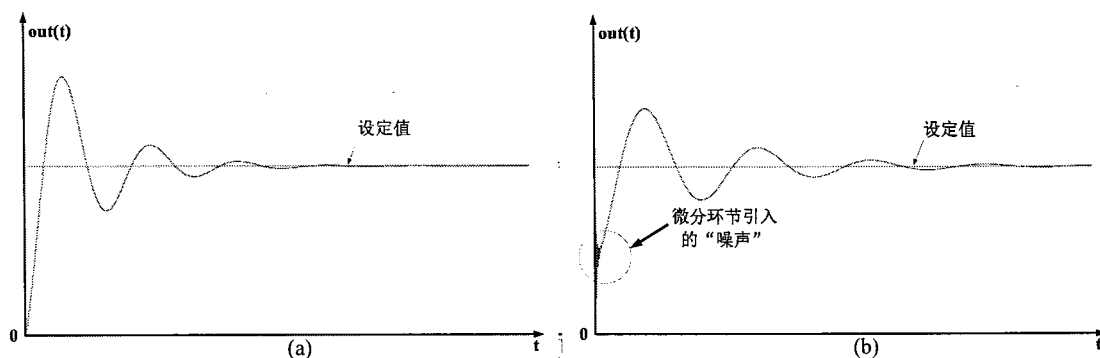


图 3.12 微分环节对系统输出的影响(a)无微分环节 $K_p=0.35, T_i=10$ (b)有微分环节 $K_p=0.35, T_i=10, T_d=42.85$

闭环控制系统的振荡甚至不稳定的根本原因在于有较大的滞后因素。因为微分项能预测误差变化的趋势，这种“超前”的作用可以抵消滞后因素的影响。适当的微分控制作用可以使超调量减小，增加系统的稳定性。对于有较大的滞后特性的被控对象，如果 PI 控制的效果不理想，可以考虑增加微分控制，以改善系统在调节过程中的动态特性。如果将微分时间设置为 0，微分部分将不起作用。

微分时间与微分作用的强弱成正比，微分时间越大，微分作用越强。如果微分时间太大，在误差快速变化时，响应曲线上可能会出现“毛刺”，如图 3.12(b)所示。微分控制的缺点是对干扰噪声敏感，使系统抑制干扰的能力降低。

3.2.3 数字式 PID 控制实现方式

过去，PID 算法中的比例、积分、微分作用都是通过硬件模拟电路来实现，参数调整不精确且系统可定制性不强。而在现代，由于计算机进入控制领域，用数字计算机代替模拟计算机调节器组成计算机控制系统，用软件实现 PID 控制算法，而且可以利用计算机的逻辑功能，使 PID 控制更加灵活^[20, 21]。由于计算机无法实现连续信号的微分和积分，因此，用计算机进行 PID 控制时需要对连续信号进行采样并进行离散化。计算机 PID 控制系统原理图为图 3.13 所示，图 3.14 为功能块组态图。

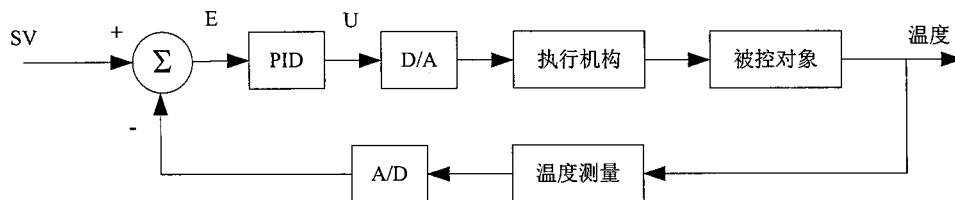


图 3.13 数字 PID 控制原理图

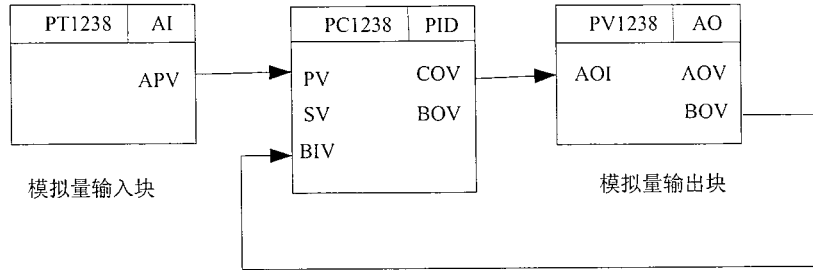


图 3.14 数字 PID 功能块组态图

控制原理图 3.13 是以温度控制系统为例, SV 为设定温度值, 首先温度测量装置 (一般是传感器) 得到系统当前输出的温度, 由于传感器测得的温度是模拟量, 因此还需要经过 A/D 转换器得到数字量以便计算机程序使用。将设定值与测量值求得差值 E, 经 PID 算法得到控制量, 此时得到的控制量是计算机内存中的数据, 要想让它控制执行部件就必须转换成现实世界中的模拟量, 因此将数字控制量通过 D/A 转换器得到模拟量作用于执行部件 (加热器), 从而调节系统的输出温度。

在计算机控制系统中, 一般采用两种 PID 控制算法: 一种是含有理想微分的 PID 控制, 另一种是含有实际微分的 PID 控制。有时, 为了提高控制性能, 有必要对这两种 PID 控制算法进行改进。下面叙述这两种 PID 控制算法及其改进。

在连续生产过程控制系统中, PID 控制算法方程式为:

$$u(t) = K_p \left(e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(\tau) d\tau + T_d \frac{de(t)}{dt} \right) \quad (3-13)$$

由于计算机无法实现连续信号的积分和微分, 因此必须把上面的微积分方程改写成差分方程。为此, 可作如下近似:

$$\int_0^t e(\tau) d\tau \approx \sum_{j=0}^n T e(j) \quad (3-14)$$

$$\frac{de(t)}{dt} \approx \frac{e(n) - e(n-1)}{T} \quad (3-15)$$

其中, T 为控制周期, n 为控制周期序号 (n=0,1,2,...), e(n-1)和 e(n)分别是第 n-1 和第 n 控制周期所得的偏差, 将式 (3-14) 和式 (3-15) 代入式 (3-13), 可得差分方程

$$u(n) = K_p \left(e(n) + \frac{T}{T_i} \sum_{j=0}^n e(j) + \frac{T_d}{T} (e(n) - e(n-1)) \right) \quad (3-16)$$

其中, $u(n)$ 为第 n 时刻的控制量。如果控制周期 T 足够短, 那么这种近似是合理的, 并且与连续控制系统十分接近。在模拟调节器中难以实现理想微分 (de/dt), 而用计算机可以实现它的差分方程式 (3-15), 所以把式 (3-16) 成为理想微分 PID 数字控制器。

模拟仪表调节器的调节动作是连续的, 任何瞬间的输出控制量 u 都对应于执行机构 (如调节阀等) 的位置。由式 (3-16) 可知, 数字 PID 控制器的输出控制量 $u(n)$ 也和执行机构的位置对应, 故称此式为位置型算式^[22]。

由于位置式 PID 控制器每次输出全部控制量, 因此它可以直接作用于阀门等执行机构。计算机实现不方便, 其原因是算式中需要累加偏差 $e(j)$, 这就需要将所有时刻的偏差值均存储在计算机内存中, 造成占用存储空间过多且程序运行效率过低。

根据式 (2.1.5) 可以写出第 $(n-1)$ 时刻的控制量 $u(n-1)$, 即

$$u(n-1) = K_p \left(e(n-1) + \frac{T}{T_i} \sum_{j=0}^{n-1} e(j) + \frac{T_d}{T} (e(n-1) - e(n-2)) \right) \quad (3-17)$$

将式 (3-16) 减去式 (3-17) 可得 n 时刻的控制量增量 $\Delta u(n)$ 为

$$\Delta u(n) = K_p (e(n) - e(n-1)) + K_i e(n) + K_d (e(n) - 2e(n-1) + e(n-2)) \quad (3-18)$$

其中, K_p 为比例增益, $K_i = K_p T / T_i$ 称为积分系数, $K_d = K_p T_d / T$ 称为微分系数。由于式 (2.1.7) 中的 $\Delta u(n)$ 对应于第 n 时刻执行机构 (如气动调节阀或电动调节阀) 位置的增量, 故称此式为增量型算式, 因此, 第 n 时刻的实际控制量为:

$$u(n) = u(n-1) + \Delta u(n) \quad (3-19)$$

综上所述, 计算 $\Delta u(n)$ 和 $u(n)$ 需要用到第 $(n-1)$ 、 $(n-2)$ 时刻的历史数据 $e(n-1)$ 、 $e(n-2)$ 和 $u(n-1)$, 这三个历史数据也已经于前时刻存于内存当中。通常采用“平移法”保存这些历史数据。比如, 计算完 $u(n)$ 后, 首先将 $e(n-1)$ 存入 $e(n-2)$ 单元, 然后将 $e(n)$ 存入 $e(n-1)$ 单元, 把 $u(n)$ 存入 $u(n-1)$ 单元, 其存储方法如图 3.15 所示。这样就为下时刻计算做好了准备。

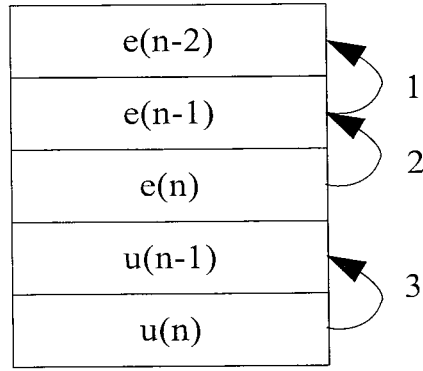


图 3.15 增量式 PID 算法历史数据保存方式

由此可见,采用增量型算式(3-18)和(3-19)计算 $u(n)$ 的优点是编程简单,历史数据可以递推使用,占用内存单元少,运算速度快。增量型算式仅仅是计算方法上的改进,并没有改变位置型算式(3-16)的本质。因为式(3-19)的 $u(n)$ 对应于式(3-16)中的 $u(n)$,此时 $u(n)$ 仍通过D/A转换器作用于执行机构。如果想要用式(3-18)的增量 $\Delta u(n)$ 直接作用于执行机构,那么必须采用具有保持历史位置功能的执行机构。比如用步进电机作为执行机构时,应将 $\Delta u(n)$ 变换成驱动脉冲,驱动步进电机从历史位置正转或者反转若干度。

根据理想微分PID的阶跃响应如图3.17(a)所示,从阶跃响应来看,它的微分作用只能维持一个控制周期,由于工业用执行机构(如气动调节阀或电动调节阀)的动作速度受到限制,致使偏差较大时,微分作用不能充分发挥。因此,在实际应用中,通常采用含有实际微分的PID控制算式。

在模拟仪表调节器中,PID控制算式是靠硬件实现的,由于电路本身特性的限制,无法实现理想的微分,其特性是实际微分PID控制^[23]。因此,在计算机控制系统中,也是采用微分PID控制方式。实际微分PID控制算式如式(3-20)。

$$\frac{U(s)}{E(s)} = K_p \left(1 + \frac{1}{T_i s} + \frac{T_d s}{1 + \frac{T_d}{K_d} s} \right) \quad (3-20)$$

其中, K_p 为比例增益, T_i 为积分时间, T_d 为微分时间, K_d 为微分增益。为了便于编写程序,可用框图3.16表示式(3-20)。

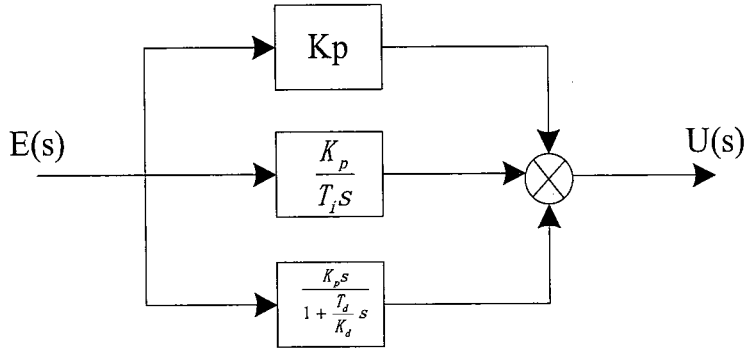


图 3.16 实际微分 PID 系统偏差与控制量的关系

首先分别求出比例、积分和微分 3 个框的输出差分方程式 $\Delta u_p(n)$ 、 $\Delta u_i(n)$ 和 $\Delta u_d(n)$ ，然后再求总输出 $\Delta u(n)$ 。

理想微分 PID 数字控制器和实际微分 PID 数字控制器的阶跃响应如图 3.17 所示，比较这两种 PID 数字控制器的阶跃响应，可以得知：

(1) 理想微分 PID 数字控制器的控制品质有时不够理想

究其原因微分作用仅局限于第一个控制周期有一个大幅度的输出，一般的工业执行部件无法在较短的控制周期内跟踪较大的微分作用输出。而且理想微分容易引进高频干扰。

(2) 实际微分 PID 数字控制器的控制品质好

究其原因微分作用能持续多个控制周期，使得一般的工业用执行机构能比较好的跟踪微分作用的输出。由于实际微分 PID 算式中含有一阶惯性环节，具有数字滤波的能力，所以抗干扰能力也较强。

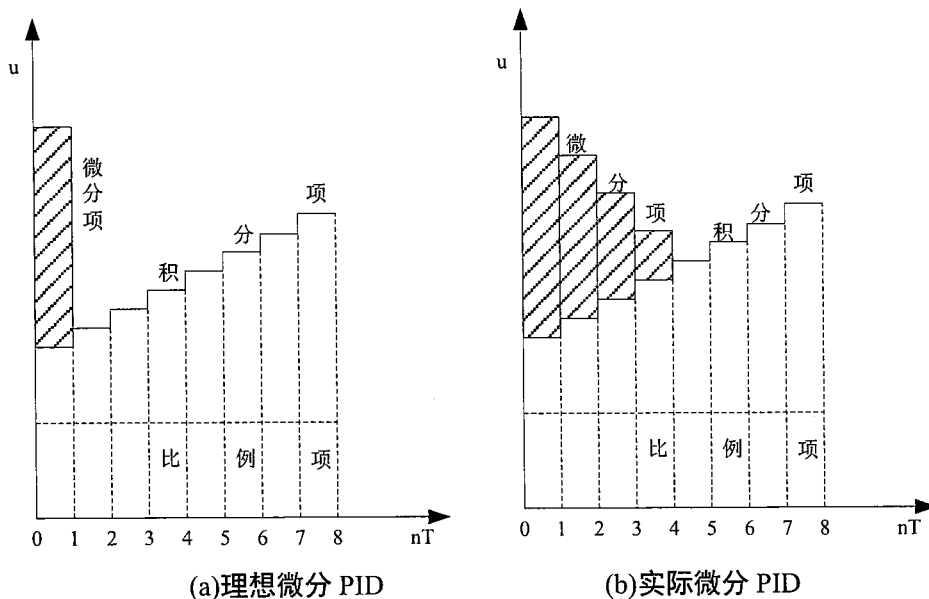


图 3.17 PID 数字控制器的阶跃响应(a)理想微分 PID(b)实际微分 PID

3.2.4 前驱体源温控实现

依据工艺操作需求，工艺控制平台前驱体源至少应配备两路金属有机物源（如铝源、或铅源等）以及一路水源等有机物源。在本组研发的 E-PEALD 设备中，常温下，前驱体源以高压液态形式保存在真空源瓶当中，为了保证控制系统前驱体源以气相形式通入到工艺腔室，并且要有一定的反应活化性，就需要对各路前驱体源进行工艺预热处理。其温度控制采用实际微分的数字 PID 控制算法实现，其前驱体源温控部分原理图如图 3.18 所示。

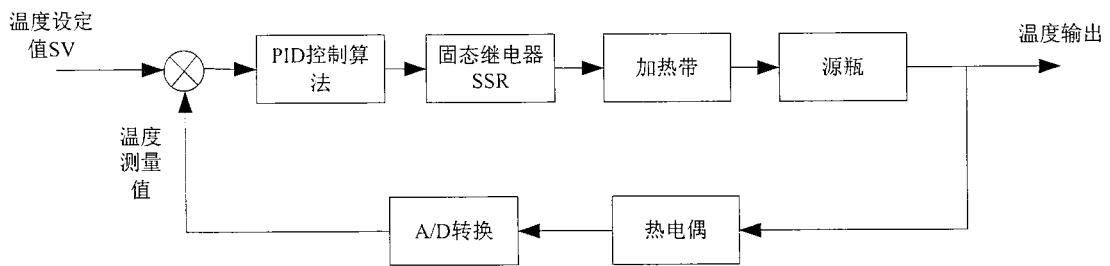
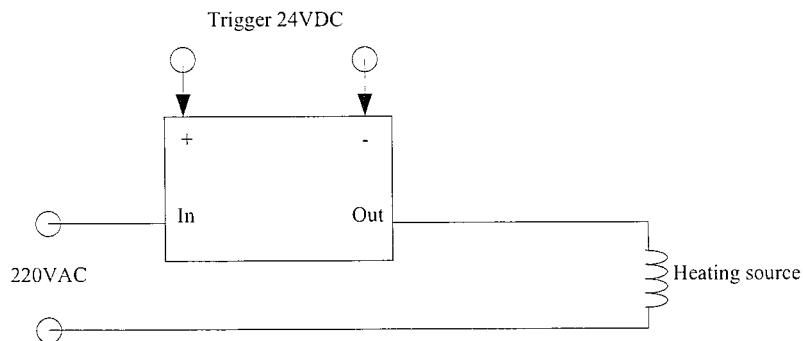
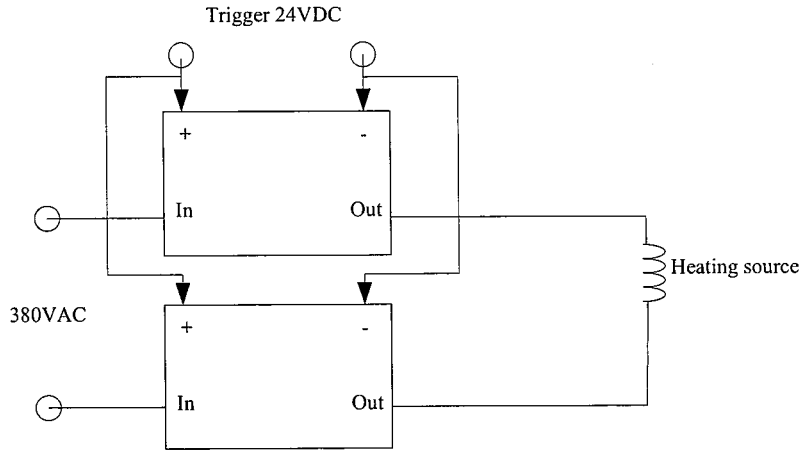


图 3.18 前驱体源温度控制原理

E-PEALD 系统启动之后，进行工艺操作之前，设置各路源以及输送管道的目标温度，然后再系统配置模块配置温控自动模式，通过触发固态继电器功率输出即可完成对前驱体源的加热。通过热电偶实时测量源瓶的温度，经 A/D 转换之后得到温度数字量，传入 PLC 中，计算得到当前温度差值，并通过数字 PID 算法得到控制量，调节固态继电器输出脉冲宽度。最终使当前前驱体源实际温度趋向于设定温度。固态继电器输出功率加热原理如图 3.19 所示：



(a) SSR 220VAC 功率输出原理



(b) SSR 380VAC 功率输出原理

图 3.19 固态继电器输出功率加热原理

温度控制功率输出采用脉宽调制方式，当固态继电器不导通时，加热带两端无电压，因此不加热。当固态继电器被 24VDC 触发导通时，电源电压加载到输出端，加热带开始加热。因此，可以通过调整固态继电器的导通时间来调节加热带的输出功率，从而控制加热温度。在本项目里，将固态继电器导通脉冲的占空比设置为控制量 U ，通过 PID 算法计算出所需的脉冲占空比从而实现加热带温度的自动调整。温控模块电压脉宽调制如图 3.20 所示。

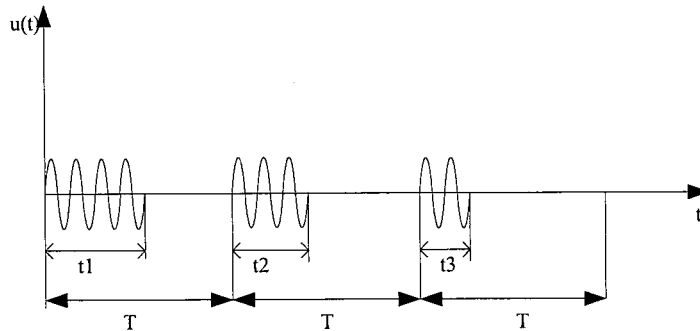


图 3.20 温控模块电压脉冲调制输出波形图

由于温控模块电压脉冲调制的间断性，加载到加热丝的平均电压为：

$$U_d = (t/T) * U_{AN} \quad (3-21)$$

式中， t 为固态继电器的导通时间， T 为电压脉冲周期，一般选取 0.02s， U_{AN} 为脉冲电压平均值，根据驱动加热丝功率型号不同，可分别配置为 220VAC、380VAC。系统通过热电偶测量出加热带的实际温度值，并转换为数字量传入 PLC

中，通过温度设定值与实测值得差值调节固态继电器的通断时间以完成温度的 PID 反馈控制。

实际使用中，应当注意，实际执行机构一般都会有限位置，如调节阀的全开或全关，因此，当由 PID 算法所计算出的控制量不应超过执行机构的极限位置，因此要对控制量进行限幅处理。

此外，在加热系统中，为了加快加热速度，在刚开始加热时，温区温度与目标设定温度差值较大，固态继电器可负载加热丝满负荷输出功率。当温度接近目标温度时，再用 PID 算法调节温度。其仿真如图 3.21 所示：

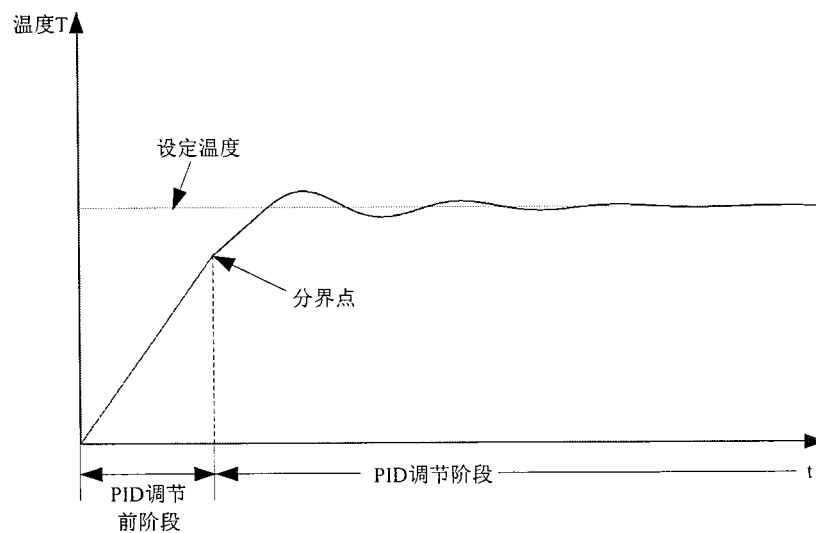


图 3.21 温区 PID 控制响应图

如图所示，通过这种方法，还解决了积分项过大的问题。如果一开始加热时便采用 PID 控制的话，实际温度与设定值差距过大，这样由积分项累积起来，到后面会造成积分项过大，导致过大的超调量以及系统长时间不能稳定。

3.3 采用蚁群算法提高 PID 控制品质

由前面对 PID 算法的理论分析得知，PID 控制品质的好坏完全取决于参数的选择，即 PID 控制器的参数整定方法。早期的参数整定都是手动整定，具体的就是由工程师通过一系列调节试验绘制出过程的动态性曲线或频率响应曲线，在通过这些曲线由整定公式或者查表获得 PID 参数手动整定。1942 年 Ziegler 和 Nichols 提出了 Z-N 整定公式^[24]，对 PID 参数的整定起到了一定的指导作用，但是该公式并没有考虑测量噪声、灵敏度和设定值响应，总体性能在很多场合并不

理想。为此, Hang 等人提出了启发性的改进型 Z-N 整定公式, 即 R-ZN 整定公式^[25]。Cohen-Coon 方法基于过程的一阶加纯滞后 (FOPDT) 模型, 通过配置住到几点使衰减比达到 $1/4$ ^[26]。经过参数的最优化得到了 Cohen-Coon 整定公式。

很明显上述的纯手工的整定方法不可能适用于现代过程工业中一些包含数百个 PID 控制器的分散控制系统。近年来, 随着计算机技术的飞速发展, 涌现出了一大批基于计算机的 PID 参数智能整定方法, 使传统 PID 控制焕发除了新的活力。在这些方法之中, 蚁群算法作为求解组合优化问题的有效手段, 引起了国内外学者的广泛关注。该算法具有正反馈机制、强的鲁棒性并且适用于并行处理, 已经在图着色问题、大规模集成电路设计、网络路由选择、规划设计等领域表现出了相当好的性能。对一般函数的优化问题也表现出优异的性能, 可以克服传统优化方法的许多不足和缺陷, 有着很强的寻优能力。为此, 我们提出将蚁群算法应用于 PID 参数优化选取, 给出了蚁群算法具体的实现方法, 并采用自行编写的 html5 数据可视化程序对算法进行了仿真。

3.3.1 蚁群算法原理

蚁群算法 (Ant Colony Optimization, ACO), 又称蚂蚁算法, 是一种用来在图中寻找优化路径的概率型技术, 是由意大利学者 Dorigo Macro 等人通过模拟自然界中蚂蚁集体寻径行为提出的^[27]。这是一种基于种群的启发式仿生进化算法, 最早成功应用于解决著名的旅行商问题 (TSP)^[28]。其原理如下: 在自然界中, 蚂蚁虽然没有视觉, 但会通过向路径上释放一种特殊的分泌物—信息素^[29]来寻找路径。当蚂蚁碰到一个还没有走过的路口时, 就会随机地挑选一条路径前行, 同时释放出与路径长度有关的信息素。由于信这种息素是一种会挥发的物质, 所以蚂蚁走过的路径越长, 则该路径上残留的信息素的含量就会越小。当后来的蚂蚁再次碰到这个路口的时候, 选择信息量较大的路径的概率就会相对较大, 这样就会形成一种正反馈的机制。最终导致比较好的路径上的信息量越来越大, 而其他路径上的信息量随着时间的流失而逐渐削弱, 最终整个蚁群就会找出最优的路径。同时蚁群还能够适应环境的变化, 当蚁群的运动路径上突然出现障碍物是, 蚂蚁也能很快的重新找到最优路径。可见, 在整个寻径过程中, 虽然单个蚂蚁的选择能力有限, 但是通过信息素的作用使整个蚁群行为具有非常高的自组织性, 蚂蚁之间交换着路径的信息, 最终通过集体的正反馈作用找出最佳路线。

可以将蚁群从 A 地点迁移到 B 地点抽象为待求解的属性问题，同时将单个蚂蚁从 A 到 B 的行走路线抽象为一个个体解，蚁群算法就是通过不断的蚂蚁个体构建出大量的个体解，从中获得较优解，同时按照相应信息素的更新规则对每条子路线根据每只蚂蚁个体解的质量有区别的增量构建，从而通过信息素的正反馈机制积极影响蚁群整体活动朝着可能含有高质量解的搜索空间进行搜索，最终以较小的代价快速获得待求解问题的较优解（甚至是最优解）。从整个求解过程可以看出，单个蚂蚁找到的个体解可能较差，但蚁群作为一个内部相互协作的整体，必将逐渐向最优解逼近。

3.3.2 蚁群算法的数学模型

为了便于理解蚁群算法的数学模型，在此借助经典的旅行商问题进行讨论。旅行商问题时蚁群算法最早成功解决的组合优化问题之一，至今很对新的优化算法都尝试将其作为优化对象，以证明算法的有效性。

设 $C = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ 是 n 个城市的集合， $L = \{l_{ij} | c_j, c_j \in C\}$ 是集合 C 中的城市两两连接的集合， $d_{ij} (i, j = 1, 2, \dots, n)$ 是 l_{ij} 的欧几里得距离，即：

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} \quad (3-22)$$

$G = (C, L)$ 是一个有向图，TSP 问题的目的是从有向图 G 中寻出长度最短的 Hamilton 圈，此即一条对 $C = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ 中 n 个元素(城市)访问且只访问一次的最短封闭曲线，这就是著名的旅行商问题"

设 $\tau_{ij}(t)$ 为 t 时刻路径 (i, j) 上的信息素数量， n 表示旅行商问题规模(即城市的数目)， m 为蚁群中蚂蚁的数目； $\Gamma = \{\tau_{ij} | c_j, c_j \in C\}$ 是 t 时刻集合 C 中元素(城市)两两连接 l_{ij} 上的残留信息素数量集合。在初始时刻各条路径上信息素数量相等，设 $\tau_{ij}(t) = \text{const}$ (const 为常数)。基本蚁群优化算法的寻优是通过有向图 $G = (C, L, \Gamma)$ 实现的，该有向图称为构建图。在蚁群优化算法应用解决其它问题时，需要将问题描述成为合理的构建图形式。

蚂蚁 $k (k = 1, 2, \dots, m)$ 在构建图上的运动过程中根据各条路径上的信息量及路径的启发信息来计算状态转移概率。 $p_{ij}^k(t)$ 表示在 t 时刻蚂蚁 k 由节点(城市) i 转移到节点(城市) j 的状态转移概率。 $p_{ij}^k(t)$ 根据以下公式来计算。

$$p_{ij}^k(t) = \begin{cases} \frac{[\tau_{ij}(t)]^\alpha [\eta_{ik}(t)]^\beta}{\sum_{s \in allowed_k} [\tau_{is}(t)]^\alpha [\eta_{is}(t)]^\beta}, & \text{若 } j \in allowed_k \\ 0, & \text{else} \end{cases} \quad (3-23)$$

公式 (3-23) 中, $allowed$ 表示蚂蚁 k 下一步允许选择的城市; α 为信息启发式因子, 表示轨迹的相对重要性, 反映了蚂蚁在运动过程中所积累的信息在蚂蚁运动时所起的作用, 其值越大, 则蚂蚁越倾向于选择其它蚂蚁经过的路径, 蚂蚁之间协作性越强; β 为期望启发因子, 表示能见度的相对重要性, 反映了蚂蚁在运动过程中启发信息在蚂蚁选择路径中的受重视程度, 其值越大, 则该状态转移概率越接近于贪心规则(根据贪心规则, 构造路径的每一步都倾向于选择离当前节点最近的可选节点, 但最终产生的整个路径长度并不一定最短): $\eta_{ij}(t)$ 为启发函数, 其表达式如下:

$$\eta_{ij}(t) = \frac{1}{d_{ij}} \quad (3-24)$$

式 (3-24) 中, d_{ij} 表示两个城市之间的距离。对于蚂蚁 k 而言, d_{ij} 越小, 则 $\eta_{ij}(t)$ 越大, $p_{ij}^k(t)$ 也就越大。

为了避免残留信息素过多引起残留信息淹没启发信息, 在每只蚂蚁走完一步或者完成对所有 n 个城市的遍历(也即一个循环结束)后, 要对残留信息进行更新处理。这种更新策略模仿了真实蚁群的信息素挥发的特点, 随着时间的推移, 新的信息素释放的同时旧的信息素逐渐挥发淡化, 直至消失, 可以很好的遗忘曾经探索过的一些较差的路径。由此, $t+n$ 时刻在路径 (i,j) 上的信息量可按如下规则进行调整:

$$\tau_{ij}(t+n) = (1-\rho)\tau_{ij}(t) + \Delta\tau_{ij}(t) \quad (3-25)$$

$$\Delta\tau_{ij}(t) = \sum_{k=1}^m \Delta\tau_{ij}^k(t) \quad (3-26)$$

上面的公式中, ρ 表示信息素挥发系数, 则 $1-\rho$ 表示信息素残留因子, 为了防止信息的无限积累, 其取值范围要在 0 到 1 之间。 $\Delta\tau_{ij}(t)$ 表示本次循环中路径 (i,j) 上的信息量增量, $\Delta\tau_{ij}^k(t)$ 则表示第 k 只蚂蚁在本次循环中留在路径 (i,j) 上的信息量。根据信息素更新策略的不同, Dorigo M 提出了三种不同的基本蚁群算法

模型，分别为蚁周模型（Ant-Cycle）、蚁量模型（Ant-Quantity）和蚁密模型，三者的差异就在于 $\Delta\tau_{ij}^k(t)$ 的计算方法不同。

在蚁周模型中，

$$\Delta\tau_{ij}^k(t) = \begin{cases} \frac{F}{L_k}, & \text{若第}k\text{只蚂蚁在本次迭代中经过}(i, j) \\ 0, & \text{else} \end{cases} \quad (3-27)$$

其中， F 表示信息素强度，它在一定程度上会影响算法的收敛速度； L_k 表示第 k 只蚂蚁在本次迭代中所做过的路径的总长度，即该蚂蚁的评价函数值。蚁量模型中，

$$\Delta\tau_{ij}^k(t) = \begin{cases} \frac{F}{d_{ij}}, & \text{若第}k\text{只蚂蚁在}t\text{和}t+1\text{经过}(i, j) \\ 0, & \text{else} \end{cases} \quad (3-28)$$

蚁密模型中，

$$\Delta\tau_{ij}^k(t) = \begin{cases} F, & \text{若第}k\text{只蚂蚁在}t\text{和}t+1\text{经过}(i, j) \\ 0, & \text{else} \end{cases} \quad (3-29)$$

在三种模型中，蚁密和蚁量模型利用的是局部信息，即蚂蚁完成一步后更新路径上的信息素；而蚁周模型是完成一次循环之后更新所有路径上的信息素，在求解组合问题时效果更好，因此通常采用蚁周模型作为蚁群算法的基本模型^[30]。

3.3.3 基于蚁群算法的 PID 参数优选方案

数字式 PID 算法有 3 个参数 K_p 、 K_i 、 K_d ($K_i=K_p T/T_i$, $K_d=K_p T_d/T$, T 为采样间隔)，三个参数的选择直接关系到算法的控制品质，因此 PID 控制可以理解为一个组合策略的问题，即为了达到最佳的控制效果，如何选择这三个参数，因此，PID 算法参数问题选择完全可以采用蚁群算法协助解决。在进一步分析之前，必须明确一点，那就是什么样的控制效果才算“好”，因此必须选出一个评价结果好坏的“评价函数”，该评价函数的设计直接关系到蚁群算法求得的解的好坏。在经典的旅行商问题中，商人把所有目的城市都走到且不重复经过城市所走过的总距离便是旅行商问题的评价函数值。这个值越大（总距离越长），说明方案越差，值越小（总距离越短），则方案越好。将这个思路类比到 PID 参数选择的问题上来，关系到控制品质的因素有：上升时间、超调量、稳定时间等等，为此，可以采用绝对误差的矩的积分作为评价控制性能的指标：

$$Q = \int_0^{\infty} t|e(t)|dt \quad (3-30)$$

这样,当系统超调量过大或稳定时间过长等情况时,Q 值都会较大,反之则较小。

写成离散的形式为:

$$Q = T^2 \sum_{i=1}^{LP} i|e(i)| \quad (3-31)$$

其中, T 为采样间隔, LP 为仿真计算的点数。

我们采用自动控制领域常见的二阶惯性系统来模拟被控对象,其传递函数为 $G(s)=5/s(s+20)$ 。根据经验,比例系数 K_p 应选 0-100 之间,小数点第三位开始对控制效果影响不大,因此,选择 4 位有效数字代表 K_p ,其中整数部分两位,小数部分两位。积分系数 K_i 不应取太大,应在 0-1 之间,并且响应对 K_i 的大小十分敏感,为此,选择 5 位有效数字代表 K_i ,整数部分固定为 0,小数部分取 4 位。为保证控制效果,微分系数 K_d 取 3 位有效数字,整数部分两位,小数部分 1 位。这样,将一组参数 (K_p, K_i, K_d) 和一个长度为 11 位的数字序列一一对应起来(由于 K_i 整数部分始终取为 0,因此只用 4 位数代表它的小数部分即可)。例如一组参数 $K_p=25.26, K_i=0.1788, K_d=20.3$,与之对应的 11 位数字序列为 (25261788203)。可以画出一个二维坐标系,横坐标为 0-11,纵坐标为 0-9。如图 3.23 所示。



图 3.22 PID 控制参数与 11 位数字序列对应关系

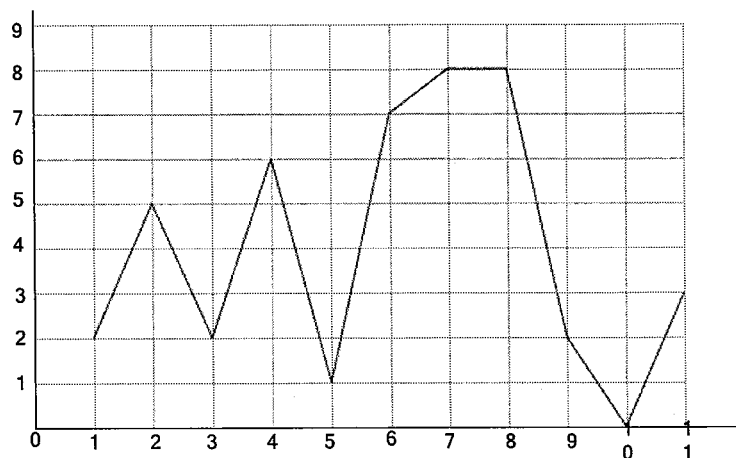


图 3.23 结点和路径示意图

如图 3.23,图中的结点便对应序列 (25261788203),与经典的旅行商问题

进行类比，图中的每一个格点都可以比作一个城市，格点的连接线构成了 PID 参数优选问题中的一个路径，这样问题就转化成了如何选择路径使得最终的评价函数（绝对误差的矩的积分）最小。下面给出蚁群算法解决 PID 参数优选问题的算法流程：

(1) 如果人工蚂蚁数过少，每次迭代中可能会漏掉一些优解，最终造成算法求解质量下降。在此选择人工蚂蚁 50 只。并且都放在起始点原点处。

(2) 为了保证第一次迭代中所有人工蚂蚁都能随机的选取路径，要将所有子路径上的信息素的量设置为一个常数。为每只人工蚂蚁设置一个长度为 11 的数组 $\text{tabu}_k(k=1,2,\dots,m)$ ，用来记录每只蚂蚁的位置信息。

(3) 迭代开始，所有人工蚂蚁从原点出发，每到达一个网格节点便根据路径上的信息素含量信息来计算出可以转向的各个节点的概率（根据式 (3-23)），然后根据轮盘赌法则为每只蚂蚁选择下一个节点，并将人工蚂蚁转移到该点上，更新数组 tabu_k 。

(4) 所有蚂蚁从原点出发，经过 11 个时间单位后爬到终点，就完成了一次迭代，根据每只蚂蚁的 tabu_k 数组得到相应的 (K_p, K_i, K_d) ，代入评价函数中得到评价值，并记录本次迭代的最佳评价值以及相应的 K_p 、 K_i 、 K_d 。然后每条子路径上的信息素量根据下式更新：

$$\tau_{ij}(t + 11) = (1 - \rho)\tau_{ij}(t) + \Delta\tau_{ij}(t) \quad (3-32)$$

$$\Delta\tau_{ij}(t) = \sum_{k=1}^m \Delta\tau_{ij}^k(t) \quad (3-33)$$

$$\Delta\tau_{ij}^k(t) = \begin{cases} \frac{F}{Q_k}, & \text{若第 } k \text{ 只蚂蚁在本次迭代中经过 } (i, j) \\ 0, & \text{else} \end{cases} \quad (3-34)$$

其中， m 为蚂蚁的数量， τ_{ij} 表示从结点 i 到结点 j 的路径上的信息素量，经过一次迭代后，信息素量会由于挥发和新增而发生变化。 ρ 表示挥发系数， $\Delta\tau_{ij}$ 表示本次迭代过程中该路径上的信息素量的增量。 $\Delta\tau_{ij}^k$ 则表示第 k 只蚂蚁在本次迭代中留在路径 (i, j) 上的信息量。 Q_k 表示第 k 只蚂蚁在本次迭代中的评价函数值。

(6) 如果结果尚未收敛且未达到最大迭代次数则进行下一次迭代，否则输出收

敛结果或最后一次迭代的最优结果作为最终的优选结果。最终得到用蚁群算法求解最优 PID 参数的流程图, 如图 3.24。

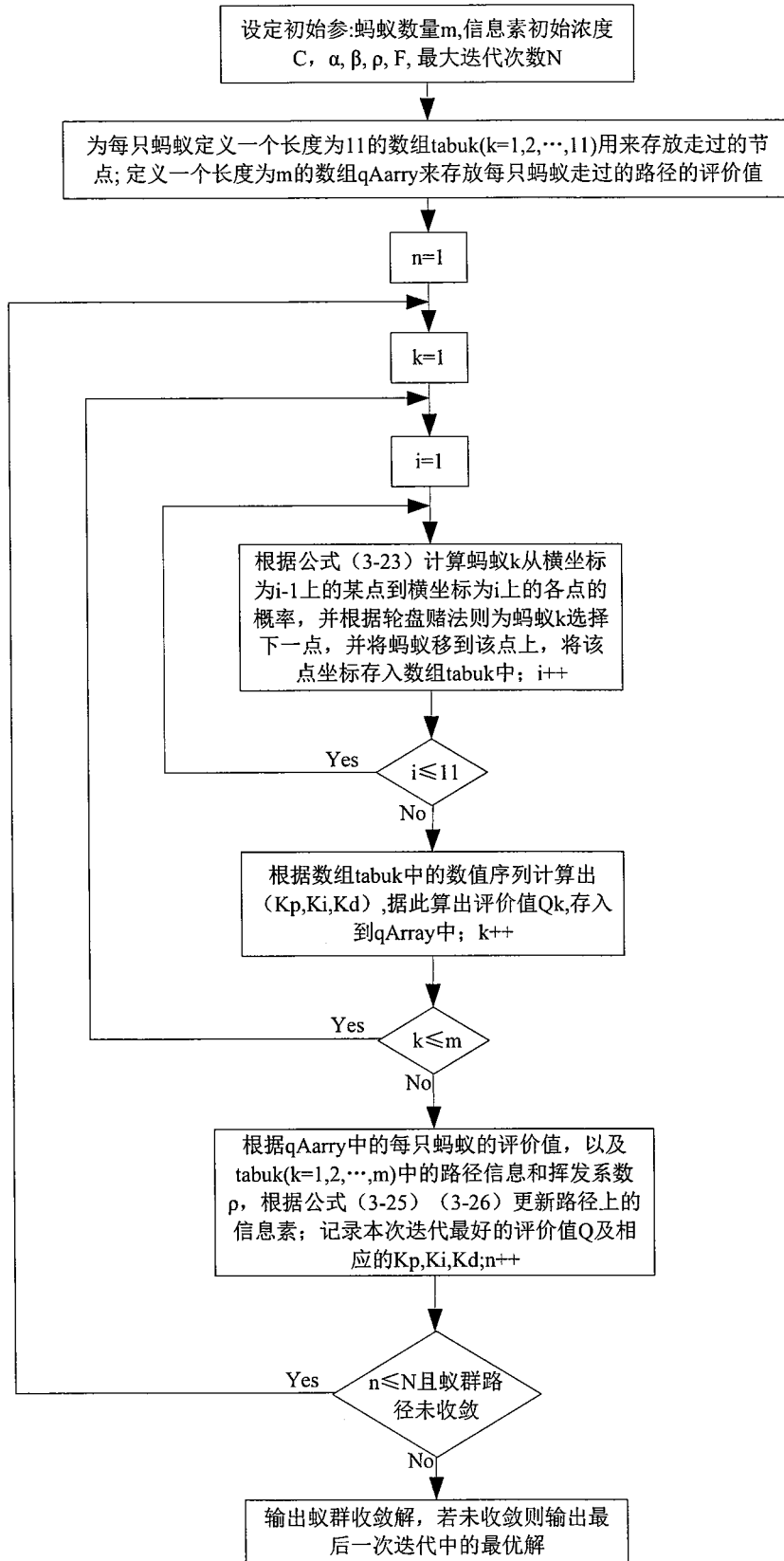


图 3.24 蚁群算法求解 PID 最优参数流程图

3.3.4 参数设计及仿真结果

选取被控对象为一个二阶惯性系统，其传递函数为 $G(s)=5/s(s+20)$ ，取采样周期 $T=1\text{ms}$ ，输入信号为一阶跃信号。

在蚁群算法中，各个参数选取的不同会影响最优解的质量。到目前为止，参数的选取的合理性尚未得到理论上的支持，大多数情况是根据经验来选取的。在本例中，选取人工蚂蚁数 $m=50$ ， $\alpha=1.2$ ， $\rho=0.1$ ， $F=50$ ，各路径初始信息素量 $C=10000$ 。经临界比例度法手工整定出的响应结果如图 3.29 (a) 所示。从图中可见响应超调量加大，且调节时间过长。下面通过蚁群算法对 PID 参数选取进行优化。图 3.25~图 3.28 为蚁群寻优的过程，从图中可以看出 50 只人工蚂蚁从一开始的不同路径逐渐趋于同一路径，算法逐渐收敛。

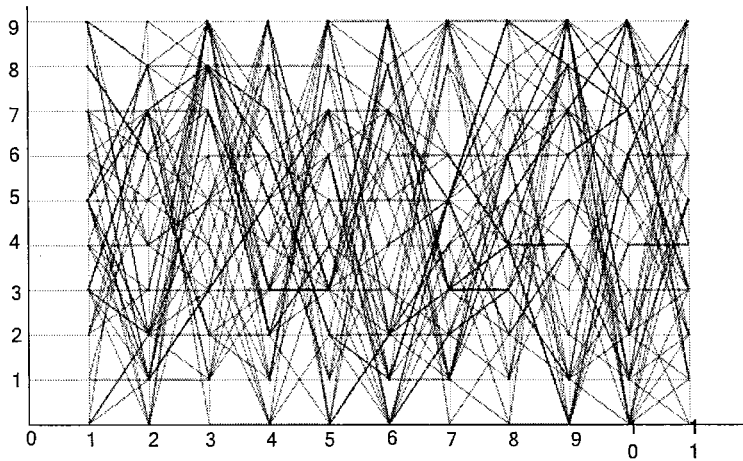


图 3.25 第 1 次迭代后的路径

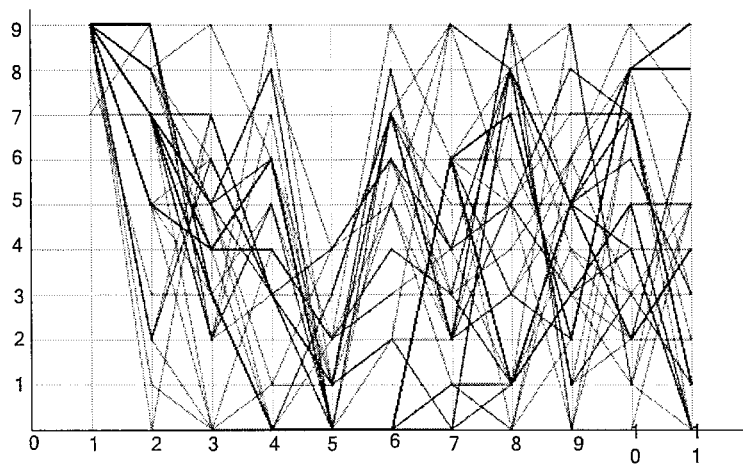


图 3.26 第 200 次迭代后的路径

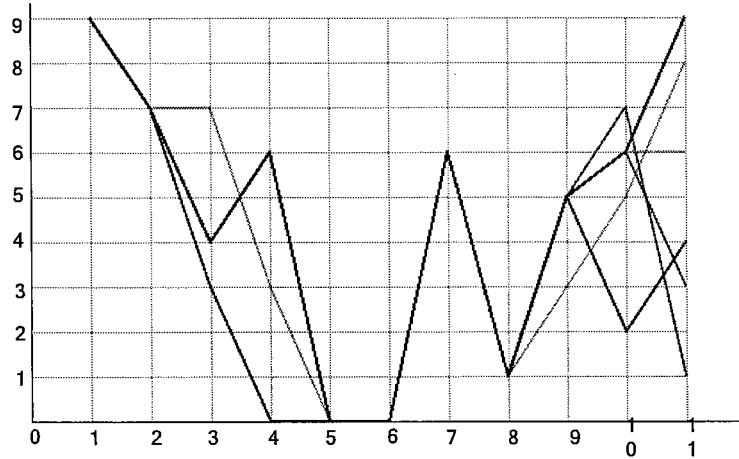


图 3.27 第 260 次迭代后的路径

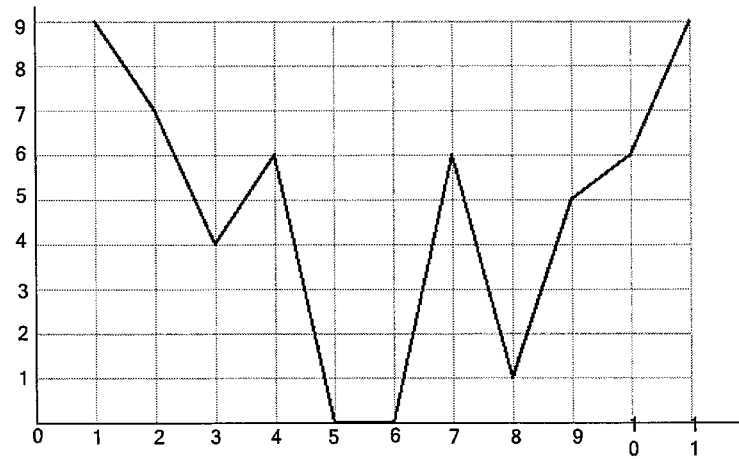


图 3.28 第 350 次迭代后的路径

经过 350 次迭代之后，算法收敛，获得优化参数为 $K_p=97.46$ ， $K_i=0.0061$ ， $K_d=56.9$ 。优化后的系统响应如图 3.29 (b) 所示，可以看到，系统超调量显著减小，并且调整时间非常短，基本没有震荡现象。

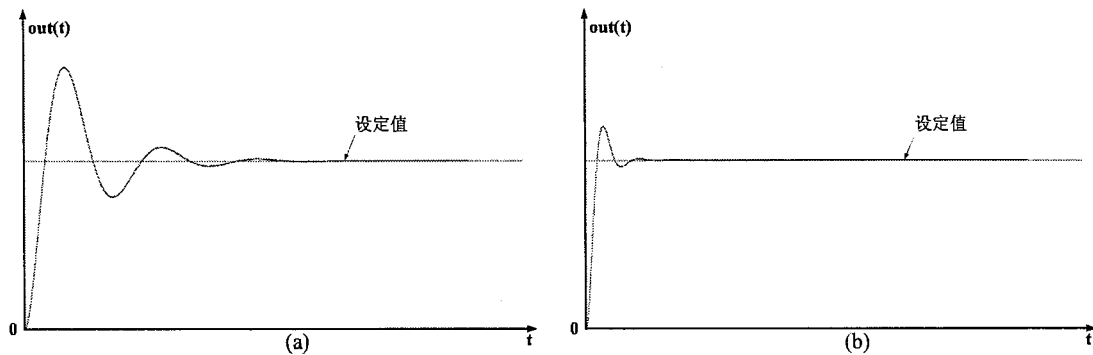


图 3.29 两种不同优化策略 PID 闭环响应曲线 (a) 临界比例度法整定(b)蚁群算法整定

3.3.5 蚁群算法参数选取对算法性能的影响

在上面的仿真中，所选择的挥发系数 $\rho=0.1$ ，理论上挥发系数对解的收敛速度有影响，可通过下面的仿真进行证实：选取 $\rho=0.1$ ， $\rho=0.3$ ，分别进行 10 次仿真，将达到收敛时的迭代次数以及评价函数的值进行对比，结果如表 3-2 所示。

表 3-2 挥发系数分别为 $\rho=0.1$ 和 $\rho=0.3$ 时蚁群算法性能对比

	$\rho=0.3$		$\rho=0.1$	
	达到收敛时的迭代次数	最优解的评价值 Q	达到收敛时的迭代次数	最优解的评价值 Q
1	153	10362.20	382	9546.04
2	125	8613.66	427	9285.20
3	129	11170.15	372	8163.29
4	142	9166.62	375	9073.85
5	145	11638.20	454	8879.23
6	137	12279.24	358	8297.86
7	173	11354.75	562	8088.81
8	130	9100.86	558	11121.67
9	198	11223.75	489	8212.38
10	147	9720.59	414	8408.31

由表 3-2 可知 $\rho=0.3$ 时平均 147.9 次迭代算法便可收敛，而 $\rho=0.1$ 时则平均需要 439.1 次迭代才能收敛，可见当挥发系数较大时蚁群算法收敛速度明显加快，同时可以发现 $\rho=0.3$ 时最优解的评价值（平均 10463.002）普遍大于 $\rho=0.1$ 时最优解的评价值（平均 8905.864），说明挥发系数大导致了算法求解质量的下降。造成以上两种现象的原因是蚁群算法寻优的机制造成的，每只蚂蚁在结点处选择路径的时候，是根据各个备选路径上的信息素的量来决定选择那一条路径，信息素多的被选择的概率就大，反之就小。那么当信息素挥发系数较大时，较次的路径上的信息素迅速减少，导致被选中的概率变得更低，因此这时算法便能较快的排除次解得到较优解，收敛速度加快。同时，挥发系数大也造成了求解质量下降，例如在初始时刻各路径上的信息素含量为相等的常数，因此蚂蚁在一个路口上选择其他备选路径的概率相等，这样由于随机性，蚂蚁可能没有选中一条比较好（评价函数值较低）的路径，因此在本次迭代中，较好的路径上没有留下信息素或留下的很少，这样在下一次迭代时，由于挥发系数较大，较好的路径上信息素的含量就更低了，被选择的概率就更小，这样就有可能漏选掉优解。不过也有例外，

如果一开始就选择到了比较好的解的话最终也是有可能得到很好的解，如第 2 次和第 3 次仿真都得到了比 $\rho=0.1$ 更好的解，但这种机会比较少。

除了挥发系数对算法性能有影响以外，人工蚂蚁数量的选择也是值得研究的地方，选取蚂蚁数量 $m=10$ ， $m=50$ ，其他条件完全相同分别进行 10 次仿真，将达到收敛时的迭代次数以及评价函数的值进行对比，结果如表 3-3 所示。其中 $m=50$ 的 10 次仿真结果仍然使用表 3-2 的结果。

表 3-3 人工蚂蚁数 $m=10$ 和 $m=50$ 时蚁群算法性能对比

	m=10		m=50	
	达到收敛时的迭代次数	最优解的评价值 Q	达到收敛时的迭代次数	最优解的评价值 Q
1	357	9336.98	382	9546.04
2	328	10284.73	427	9285.20
3	342	10144.68	372	8163.29
4	397	11199.58	375	9073.85
5	384	11023.14	454	8879.23
6	346	10966.79	358	8297.86
7	297	9360.12	562	8088.81
8	363	11436.28	558	11121.67
9	355	10366.81	489	8212.38
10	353	10897.35	414	8408.31

与上面的结果类似， $m=10$ 时，算法收敛速度（平均 352.2 次迭代）比 $m=50$ 时收敛速度（平均 439.1）略快一些，不过寻优质量（平均评价值 $Q=10501.466$ ）明显差于 $m=50$ 时（平均评价值 $Q=8905.864$ ）。造成这种现象的原因在于，当蚂蚁数较少时，每次迭代所能探索的路径的可能性就较少，这样就很容易漏掉一些优解，导致有些优解被漏掉后，由于还有信息素挥发作用的存在，使得被漏掉的优解越来越不容易被选择。反之，应该将蚂蚁数选择多一些，这样在每次迭代的过程中，优解不容易被漏掉。但是，过多的蚂蚁数量会对程序运行造成庞大的运行开销，所以要结合计算机硬件的水平合理的选择人工蚂蚁数。

除上面的参数以外，信息启发式因子 α 的选取也对算法的新能产生重要影响。信息启发式因子 α 表示轨迹的相对重要性，反映了蚂蚁在运动过程中所积累的信息在蚂蚁运动时所起的作用，其值越大，则蚂蚁越倾向于选择其它蚂蚁经过的路径，蚂蚁之间协作性强。若 α 选取小于 1，则会影响算法的收敛性，如当 $\alpha=0.98$

时，迭代 2000 次后蚁群路径如图 3.30 所示。可见即便已经迭代了 2000 周期，算法仍然未收敛。虽然 $\alpha=0.98$ 只是略小于 1，但还是影响了信息积累在蚂蚁运动时所起到的作用。

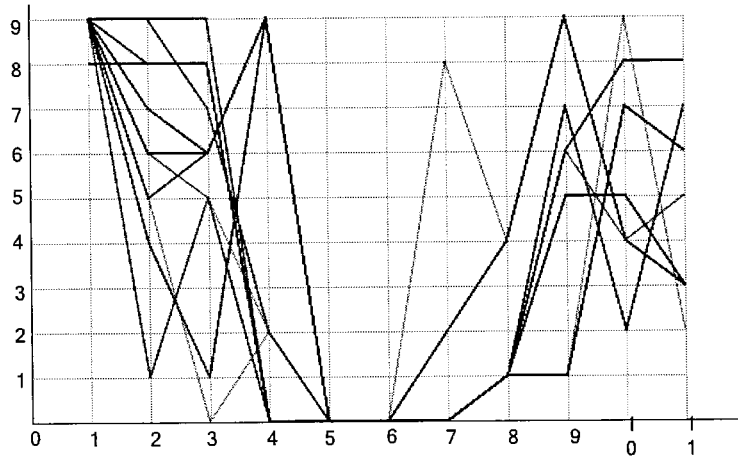


图 3.30 $\alpha=0.98$ ，迭代 2000 次后蚁群路径图

理论上信息启发式因子 α 越大，算法收敛速度越快，可通过下面的仿真进行证实：选取 $\alpha=2$ 和 $\alpha=1.2$ ，分别进行 10 次仿真，将达到收敛时的迭代次数以及评价函数的值进行对比，结果如表 3-4 所示。

表 3-4 信息启发式因子分别为 $\alpha=2$ 和 $\alpha=1.2$ ，蚁群算法性能对比

	$\alpha=2$		$\alpha=1.2$	
	达到收敛时的迭代次数	最优解的评价值 Q	达到收敛时的迭代次数	最优解的评价值 Q
1	181	8757.92	382	9546.04
2	191	10562.24	427	9285.20
3	195	8763.72	372	8163.29
4	203	11027.69	375	9073.85
5	198	11173.79	454	8879.23
6	200	11155.32	358	8297.86
7	229	12867.25	562	8088.81
8	195	10437.24	558	11121.67
9	200	11799.57	489	8212.38
10	193	10389.23	414	8408.31

10 次仿真中， $\alpha=2$ 时算法收敛速度（平均 198.5 次迭代）明显快于 $\alpha=1.2$ 时算法收敛速度（平均 439.1 次迭代），但最优解的质量（最优解平均评价值 $Q=10690.697$ ）较 $\alpha=1.2$ 时（最优解平均评价值 $Q=8905.864$ ）要差。这说明了信

息启发式因子越大，蚂蚁越容易选择其他蚂蚁走过的路径，因此收敛速度加快，但是正因为这样，如果先前的蚂蚁选择了质量较差的路径，往往会“误导”后来的蚂蚁，使其不去开发新的路径，而直接选择这条较差的路径，这就会造成较优的被漏掉，而选择出的路径质量较差。因此，在算法的应用中既要避免信息启发式因子小于 1 导致算法不易收敛，同时也要避免信息启发式因子过大导致协作性过强漏掉最优解， α 取 1.2 比较合适。

3.4 本章小结

原子层沉积反应是吸附式的表面反应，其对反应条件的稳定性提出了较高的要求，在 ALD 反应中，反应温度和腔室真空度是反应条件中最为重要的两个方面，二者的精确性和稳定性直接关系到制备薄膜的质量。在整个的软件控制系统架构中，温度控制模块直接关系到了工艺反应温度的精确性和稳定性，气体流量控制模块直接影响了反应腔室的真空度的稳定性。

为使本组研发的 E-PEALD 设备达到工业级设备可靠性标准，必须在温度和气体流量这两个环节上优化设计。这两个环节与普通开关量有着很大不同，具有大惯性纯滞后的特征，因此本组采用了模拟仪器仪表中广泛采用的 PID 控制法，并将其离散化处理，利用工控 PLC 加以实现，编写出了数字式 PID 控制算法。本章采用数学推导以及仿真分析两方面详细分析了 PID 算法的性能，对比例、积分、微分三个环节对响应的影响进行了分析。之后，对连续系统的 PID 控制进行离散化抽象，得到了能够在计算机控制系统中运行的数字式 PID 算法，并对其软件实现进行了分析，随后给出了 E-PEALD 系统前驱体源加热温控部分的实现方案。

本人在温控和流量控制模块的研发过程中，发现手工整定 PID 算法参数严重依赖经验、效率低下且效果不佳，严重影响了 E-PEALD 设备工艺条件的精确性和稳定性。为此，本人对全新的参数整定方法进行了创新性的探索，提出了采用蚁群算法智能整定 PID 控制参数的方法，仿真结果表明，对于常见的二阶惯性系统，采用蚁群算法智能寻优得到的 PID 参数可使被控量输出响应更快、超调更小、调整时间更短等，其效果远远超过传统手工整定方法。此外，还探索了蚁群算法中几个关键参数对算法性能的影响，对高效寻优起到了重要的指导作用。

综上，将蚁群算法运用在提高控制品质上，收到了十分优异的效果，对进一步提高 E-PEALD 设备工艺条件的精确性和稳定性打下了良好的基础。

本章使用的一阶惯性系统 PID 仿真程序、二阶惯性系统 PID 仿真程序以及蚁群算法智能寻优可视化程序均由本人基于 html5 canvas 技术自行开发，源代码可从本人的 github 主页 <https://github.com/inuyasha0618> 上进行下载。

第4章 ALD 制备氧化锌薄膜工艺初步探索

在这一章里，我们采用本组自行研发的 E-PEALD 设备完成了第一阶段的实验：以蓝宝石为衬底生长氧化锌薄膜，并对薄膜的晶型、生长速率、载流子浓度、元素组成、表面形貌、TEM 界面等方面进行了测试，验证了本 E-PEALD 设备的稳定性与可靠性。

本部分实验分为两大部分，第一部分研究了锌源的脉冲时间对样品各方面性质的影响，第二部分研究了长反应周期（1000 周期）条件下样品的各方面性质，并且与短周期的样品进行了比较。

4.1 ZnO 简介

半导体材料是电阻率在 10^{-5} - $10^7 \Omega \cdot m$ 范围内、导电能力介于导体与绝缘体之间的材料，是制作晶体管、集成电路、电力电子器件、光电子器件的重要基础材料，支撑着通信、计算机、信息家电与网络技术等电子信息产业的发展。在半导体产业中，一般将 Si、Ge 成为第一代半导体材料；将 GaAs（砷化镓）、InP（磷化铟）、GaP（磷化镓）等称为第二代半导体材料；而将宽禁带（ $E_g > 2.3eV$ ）的 SiC（碳化硅）、GaN（氮化镓）、ZnO（氧化锌）等称为第三代半导体材料^[31]。相比于第一代、第二代半导体材料，第三代半导体材料有很多重要的优点，例如：禁带宽度大、击穿电压高、热导率大、电子饱和漂移速度快、介电常数小、抗辐射能力强、化学稳定性良好等。这些优良的性能使其在光电器件、大功率高温电子器件等方面备受青睐。

氧化锌是一种新型的 II-VI 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料，具有优异的光学和电学特性。室温下其禁带宽度为 $3.37eV$ ^[32]，这一特性使它具备了室温下短波长发光的有利条件；由于它产生的发射波长比氮化镓的更短，因此利用它可以进一步提高光信息的存储密度和读取速度。此外，它的来源丰富，价格低廉，并具有很高的热稳定性和化学稳定性。有望利用氧化锌开发蓝光、蓝绿光、紫外光等多种发光器件，蓝光激光器，以及紫外探测器等，这些器件将具有广阔的应

用前景。

目前氧化锌在 LED 领域展现出巨大的应用前景, 氧化锌 LED 吸引人之处在于它不必使用荧光粉就可以发光, 其波长范围涵盖紫外到红光的整个区域, 并且可达到 90% 的转换率, 还可以实现低成本、高产出的批量生产^[33]。由于氧化锌材料具有着优异的材料质量、高效的掺杂特性和更好的合金材料供应, 有朝一日, 它甚至可能超过氮化镓基 LED, 而后者的波长覆盖范围较窄。

随着氧化锌基 LED 输出功率的快速提高, 这些器件的应用前景一片光明。人们希望它能用作白光光源并在诸如液晶背光领域替代荧光灯。同时, 氧化锌基 LED 的发光波长覆盖紫外到可见光区域, 使其可以占据其他材料无法胜任的应用领域。例如对开发高亮度、小尺寸的显示器与投影仪而言, 可以集成在单个氧化锌半导体材料上的红-绿-蓝三色光源将独具优势^[34]。又如基于氧化锌材料的激光器其发光波长覆盖可见光和紫外领域, 可望替代体积较大的管状激光源, 从而进入彩色打印的新时代。

4.2 氧化锌的晶体结构

氧化锌存在三种可能的结构形式, 分别是: 立方岩盐矿结构, 立方闪锌矿结构和六方纤锌矿结构^[35], 如图 4.1 所示。

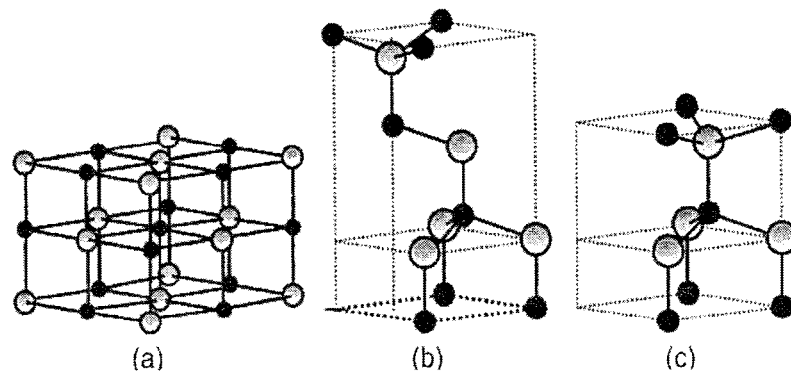


图 4.1 ZnO 不同晶体结构示意图。(a)立方岩盐矿晶体结构;(b)立方闪锌矿晶体结构;(c)六方纤锌矿晶体结构。黑色和浅灰色球分别代表 O 原子和 Zn 原子。

在三种结构当中最常见的也是热力学上最稳定的是六方纤锌矿结构, 立方岩盐矿相一般高压条件下才会存在, 例如当压强达到 9GPa 时, ZnO 会从稳定的纤锌矿相转化为立方岩盐矿相。压力消失时, ZnO 会保持在亚稳状态, 该亚稳状态 ZnO 结构中不存在立方闪锌矿结构。

4.3 ALD 生长 ZnO 薄膜原理

采用原子层沉积技术生长 ZnO 薄膜是,通常以二乙基锌 DEZn 和 H₂O 为前驱体源。每个反应周期分为 4 步:

1) 锌源源瓶上方的电磁阀脉冲开启,注入气态 DEZn 分子到管路中,通过载气(氮气)输送到腔体中。DEZn 分子和衬底表面活性基团(-OH)发生交换反应: $\text{surface-OH}+\text{C}_2\text{H}_5\text{-Zn-C}_2\text{H}_5\rightarrow\text{surface-O-Zn-C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_6$ ^[36],在衬底表面形成稳定的 Zn 中间体(-Zn-C₂H₅)。

2) 过量的 DEZn 分子和副产物 C₂H₆ 通过载气排除,避免残留的 DEZn 源和后续 H₂O 源在腔体中气相沉积,影响 ZnO 薄膜制备过程和生成的 ZnO 薄膜质量。

3) 水源源瓶上方的电磁阀脉冲开启,注入气态 H₂O 分子,它和吸附的 Zn 中间体反应: $\text{surface-O-Zn-C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{surface-O-Zn-OH}+\text{C}_2\text{H}_6$ ^[36],形成 ZnO 结构。

4) 载气吹扫排除多余的 H₂O 分子和副产物 C₂H₆ 气体。

上述 4 个连续的步骤实现一个完整的 ALD 生长周期,结构表面又恢复出活性基团-OH 结构。再次交替通入两种前驱体源,利用其自限制性生长方式即可生长出多层 ZnO 薄膜。

4.4 衬底预处理

本部分实验采用蓝宝石作为衬底材料,为了提高氧化锌薄膜的品质,有必要对衬底进行处理,从而去除其表面的杂质颗粒、有机污染物等,并且提高其表面活性点位密度。具体处理方法如下:

(1) 将实验所用的蓝宝石衬底放入到盛有清水的培养皿中超声清洗 5 min,去除硅片表面的杂质颗粒。(2) 将蓝宝石衬底放入到 50-60℃ 的三氯乙烷中超声清洗 15 min,去除表面的有机玷污。(3) 然后放入到丙酮中超声清洗 2 min,再用超纯水清洗 2 min,去除表面附着的有机溶剂。(4) 将去除有机物的蓝宝石衬底放入由 HCl、H₂O₂ 和 H₂O 组成(体积比是 1:4:20)的 SC-2 试剂中,在 80-90℃ 下恒温清洗 10 min。(5) 将清洗好的蓝宝石衬底放入到由 NH₄OH、H₂O₂ 和 H₂O 组成(体积比是 1:5:10)的 SC-1 号试剂中,在 90-95℃ 下恒温清洗 10 min,去除表面的颗粒和金属原子。(6) 最后将蓝宝石衬底放入到 100℃ 的浓 H₂SO₄ 和浓

HNO₃ 组成（体积比是 1:1）的混合试剂中，浸泡 10 min，进一步腐蚀表面的氧化物和杂质，最后用等离子体水洗干净，并用氮气吹干后放入 N₂ 柜保存备用。

4.5 锌源进气时间对氧化锌薄膜性质的影响

4.5.1 工艺条件

这一部分中，我们采用蓝宝石作为衬底，二乙基锌（DEZn）作为锌源，取 5 组锌源脉冲时间（100ms、150ms、200ms、250ms、300ms），其余工艺参数如表 4-1 示。使用 X-射线衍射(XRD)、椭偏仪、原子力显微镜(AFM)、霍尔效应测试仪、X-射线光电子能谱(XPS)对 ZnO 薄膜的晶型、厚度、表面形貌特征、电学性能以及元素成分进行测试，进而分析锌源进气时间对薄膜各方面性质的影响。

表 4-1 锌源进气时间实验组工艺参数

参数名称	参数值
本底真空	$<10^{-5}$ Torr
载气流量	S1:30sccm S2:30sccm
工艺压力	0.060Torr
衬底温度	200° C
管道温度	100° C
腔体温度	100° C
DEZn 进气时间	0.06s
H ₂ O 进气时间	0.06s
吹扫时间	60s
反应时间	2s

4.5.2 薄膜晶型测试结果

通过 XRD 测量薄膜的晶型，测试所用设备的型号为 SmartLab。首先，应确定 XRD 扫描范围。蓝宝石衬底的 XRD 图像如图 4.2^[37]所示：

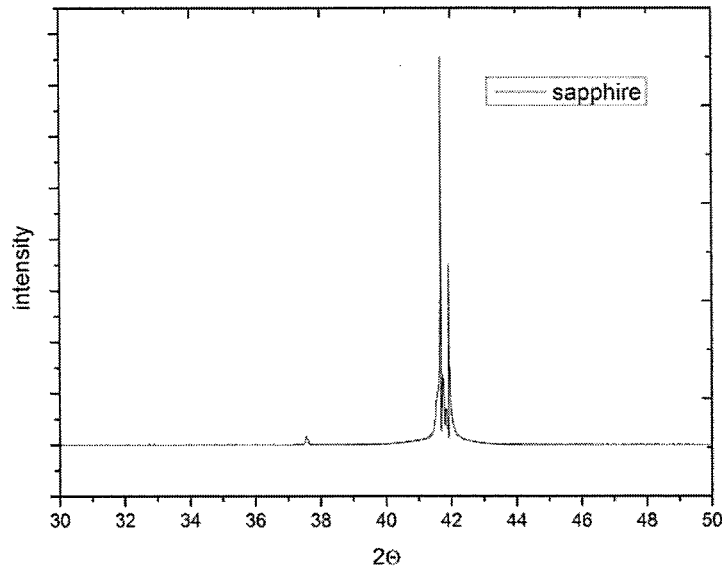


图 4.2 蓝宝石衬底的 XRD 图像

从图 4.2 可见，蓝宝石衬底在 37.4° 和 41.7° 附近有峰值，而且在 41.7° 附近的峰值很大，在 105 左右，会淹没氧化锌的峰，而 37.4° 附近的峰不是很大。由于氧化锌晶体的各种晶向的衍射峰的位置均在 30° 到 40° 之间，因此在使用 XRD 测试时采用 PB 模式，扫描角度范围是 30° 到 40° ；这样完全可以避开蓝宝石衬底在 41.7° 的峰。

锌源进气时间从 0.1s 到 0.3s 变化时其 XRD 曲线如图 4.3 所示。可以清晰地看出，对于所有的 DEZn 进气时间，均可以看到在 34.5° 处和 37.4° 处有峰值，其中 37.4° 处为蓝宝石衬底的峰，因此分析时不予考虑， 34.5° 处的峰值对应着 ZnO 的(002)晶向。而 ZnO 的(100)晶向和(101)晶向的峰在实验结果中均没有出现。由此可见五组实验条件下均得到了单一晶体取向的氧化锌薄膜。

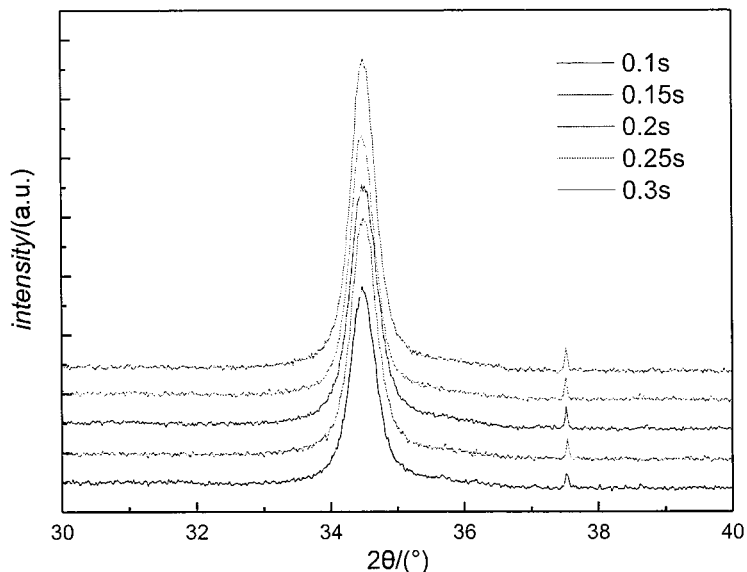


图 4.3 锌源进气时间从 0.1s 到 0.3s 变化时所得 ZnO 薄膜的 XRD 光谱图

4.5.3 薄膜厚度测试

从 XRD 测试结果可知，所生长出的薄膜均为 (002) 晶向，而 ZnO 六方纤锌晶面间距 d 满足如下公式：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-1)$$

其中 a 和 c 为 ZnO 晶格常数， $a=0.3253\text{nm}$ ， $c=0.5213\text{nm}$ ，将 $h=0, k=0, l=2$ 代入可得 ZnO 晶体 (002) 晶向的晶面间距为 $c/2$ ，即每一个周期生长厚度理论值为该晶向晶格常数的一半^[38]，因此生长速率理论上应该大约在 2.6\AA 每周期。本实验使用椭偏仪 (Horiba uvsel-2) 测量生长出薄膜的厚度，然后除以生长周期数 (200 周期) 以得到薄膜的实际生长速率。

表 4-2 薄膜生长速率与 DEZn 时间的关系

DEZn 时间 (ms)	100	150	200	250	300
生长速率 ($\text{\AA}/\text{cycle}$)	1.45	1.5	1.5	1.45	1.55

由表 4-2 可以看出，薄膜的生长速率在 1.5\AA 上下浮动，并且氧化锌的生长速率并没有随着锌源时间的变化发生明显的变化。本次实验氧化锌的实际生长速率仅约为理论值的 57.7%，远小于 ALD 单原子层膜模式生长的理论预期。造成这种现象的原因在于：

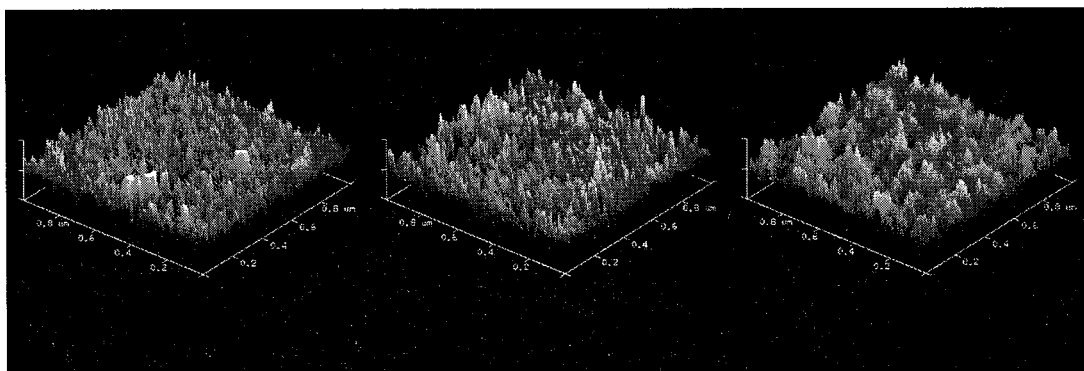
(1) ALD 沉积初期的岛状形核方式。理论情况下,每一周期内第一种前驱体源均能均匀吸附在衬底表面上,并且充分与第二种前驱体源反应,完美的沉积出一个单原子层。但是随着科学界对 ALD 技术的深入研究,发现原子层沉积反应的前几周期并非均匀生长,而是局部岛状生长。小岛合并的过程往往要进行到薄膜厚度达数十纳米时才会结束^[39],因此在原子层沉积初期薄膜的生长速度会远小于理论值。

(2) 反应源配体的空间位阻效应。活性基团相对较小(如-OH),所需沉积原子或其附属官能团较大时,部分吸附位被阻挡会影响到源的饱和吸附过程,形成所谓的“阴影效应”或“位阻效应”^[9],导致了前驱体源的不饱和吸附。

(3) 吸附在衬底表面的基团由于解吸附导致生长速率降低。

4.5.4 AFM 测试

表面的形貌特征和表面粗糙度是薄膜的重要指标,本实验采用 AFM 来测试薄膜的表面形貌,测试的模式为跳跃式(tapping code),步长为 2nm。当锌源时间为 0.1s, 0.2s, 0.3s 时,在蓝宝石衬底上的 ZnO 薄膜的表面形貌如图 4.4 所示,相应的薄膜粗糙度记录在表 4-3 中。从图中可见样品表面有大量的岛状晶粒起伏,并且当 DEZn 进气时间为 0.1s 时,岛状晶粒起伏最多,此时的表面粗糙度 R_q 最大,为 0.489nm。随着锌源进气时间的增大,样品表面的粗糙度逐渐减小,表面的晶粒起伏也越趋于缓和,当 DEZn 进气时间为 0.2s 时,粗糙度 R_q 为 0.263nm,DEZn 进气时间为 0.3s 时,粗糙度 R_q 为 0.143nm。



(a) T=0.1s

(b) T=0.2s

(c) T=0.3s

图 4.4 DEZn 进气时间为 0.1s~0.3s 时样品表面的 AFM

表 4-3 薄膜粗糙度 R_q 与 DEZn 时间的关系

DEZn 时间 (s)	0.1	0.2	0.3
粗糙度 R_q (nm)	0.489	0.263	0.143

由此可见，薄膜表面粗糙度随 DEZn 进气时间的增加而逐渐下降，这与前面提到的原子层沉积薄膜的实际生长方式有密切关系。

前面已经讨论过，原子层沉积的前多个周期并非是理论所描述的均匀生长，而是局部岛状生长，岛状形核生长一定周期之后，各个小岛开始合并，此后薄膜才进入二维生长阶段。因此，前多个周期的岛状形核方式正是薄膜粗糙度的主要来源。随着 DEZn 进气时间的增加，吸附在衬底表面的前驱体源分子数量亦随之增加，加快了小岛合并的过程，使薄膜能够更快进入二维生长模式。所以，随着 DEZn 进气时间的增加，薄膜的粗糙度随之下降。

4.5.5 载流子浓度测试

ZnO 的导电性能与自身的结构缺陷有密切的关系，氧化锌薄膜中的缺陷主要包括点缺陷、位错、晶粒晶界、表面态、和界面态等。其中点缺陷主要有氧空位 V_o 、锌间隙原子 Zn_i 、氧间隙原子 O_i 、锌空位 V_{Zn} 、氧反替位 O_{Zn} 、锌反替位氧 Zn_o 等^[40]。其中，锌间隙原子 Zn_i 对氧化锌薄膜的导电性能影响最大，有文献^[41]指出锌间隙就是 ZnO 薄膜 n 型导电的主要原因。其形成机理为：在一定的温度下，位于晶格格点上的锌原子会由于热振动，脱离格点而进入到晶格的间隙当中，从而形成锌间隙原子 Zn_i 。由于锌间隙原子最外层只有两个电子，易受激电离成为自由电子^[42]，所以锌间隙原子 Zn_i 起到了施主的作用。

本实验采用 Hall8800 霍尔效应测试仪来测量 ZnO 薄膜中载流子的浓度，载流子浓度随锌源进气时间的变化曲线如图 4.5 所示。

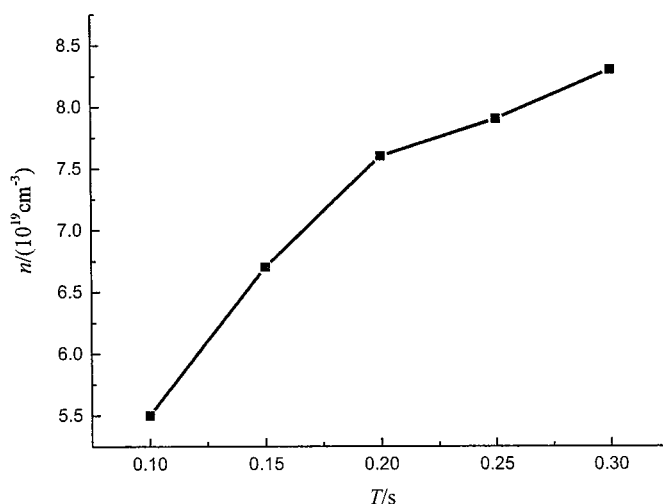
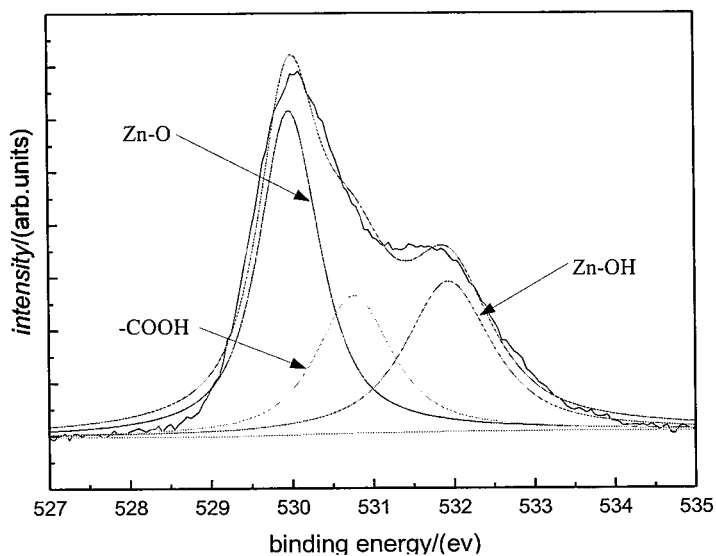


图 4.5 ZnO 薄膜载流子浓度随锌源进气时间的变化曲线

可见随着锌源进气时间的增加,载流子浓度有增大的趋势。这是由于在衬底为 200℃ 温度下,随着 DEZn 进气时间的增加,ZnO 薄膜中的锌间隙原子 Zn_i 含量增加,而 Zn_i 起到施主作用,因此电离出的自由电子增多,导致载流子浓度增大。

4.5.6 XPS 测试

在原子层沉积制备的 ZnO 薄膜中,Zn 原子的成键方式主要有 Zn-O,Zn-OH,氧原子的成键方式主要有 Zn-O,Zn-OH,此外由于 DEZn($C_2H_5-Zn-C_2H_5$)会引入了一定的污染碳,因此氧原子还存在-COOH 的成键方式。图 4.6 的(a)和(b)分别是锌源时间为 100ms 和 250ms 时,XPS 测试结果中 O 1s 的分峰曲线。



(a)

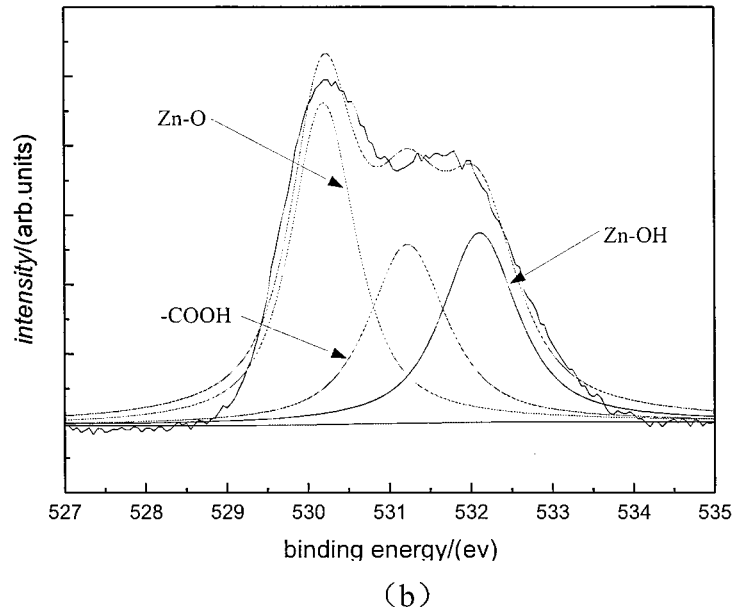


图 4.6 XPS 测试结果中 O 1s 的分峰曲线 (a) T=100ms (b) T=250ms

从图 4.6 可以看出, Zn-O 键结合能在 530.08eV 左右, -COOH 结合能在 531eV 附近, Zn-OH 键结合能在 531.94eV 左右。同时, 可以看出, Zn-O 键是氧原子的主要成键方式。此外, 随着锌源时间的增加, 污染碳的含量有所上升。

图 4.7 为 Zn 原子的 XPS 谱线, 可以看出, Zn 原子结合能在 1021.2eV 左右, 且谱线近似关于 1021.2eV 对称, 说明 Zn-O 为 Zn 原子的主要成键方式。

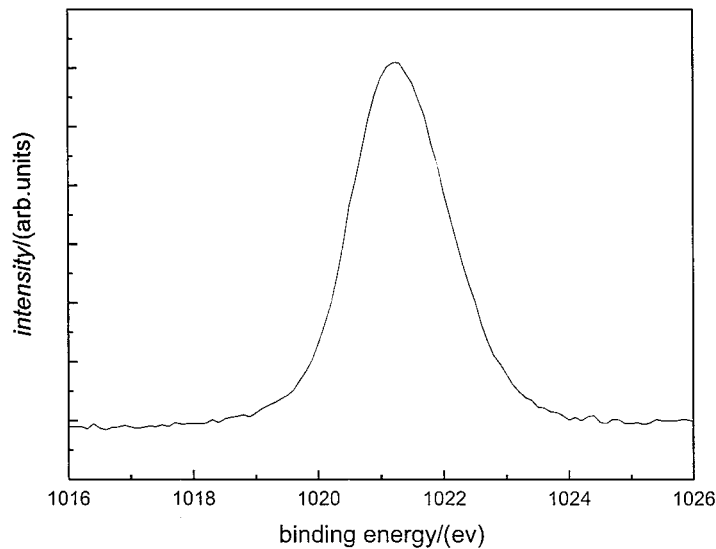


图 4.7 锌原子的 XPS 谱线

随着锌源时间从 100ms 增加到 300ms, 锌氧原子数比例如表 4-4 所示。可见随 DEZn 时间的增加, Zn/O 比值随之增大, 表明随着锌源时间的增加, 吸附

在衬底表面的 DEZn 也随之增加, 从而导致薄膜中锌原子含量增加。此外, 还可看出 Zn/O 的比值小于 1, 这是因为在生产和检测过程中, 空气中都会有水分子和二氧化碳分子吸附到了衬底上, 故导致了一定量的氧污染, 因此 XPS 测试出的锌原子含量会稍低于氧原子含量。

表 4-4 Zn/O 随 DEZn 时间的变化

DEZn 时间	100ms	150ms	200ms	250ms	300ms
Zn/O	0.7438	0.7453	0.7582	0.7703	0.8645

4.6 长周期数 (1000 周期) 对氧化锌薄膜性质的影响

4.6.1 工艺条件

在这一部分中我们为观察长沉积周期数条件下制备出的氧化锌薄膜的各方面性能, 为此我们设定反应周期数为 1000 周期。其余实验条件如表 4-5 所示。

表 4-5 沉积 1000 周期所选取的反应条件

参数名称	参数值
本底真空	$<10^{-5}$ Torr
载气流量	S1:30sccm S2:30sccm
工艺压力	0.060Torr
衬底温度	200° C
管道温度	100° C
腔体温度	100° C
DEZn 进气时间	0.06s
H ₂ O 进气时间	0.06s
吹扫时间	10s
反应时间	2s

4.6.2 薄膜晶型测试结果

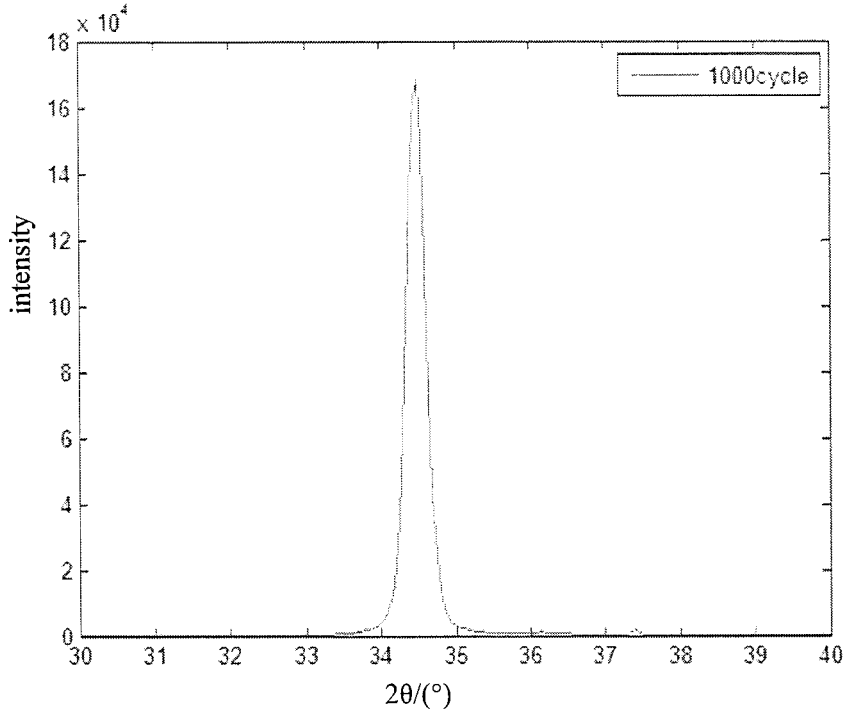
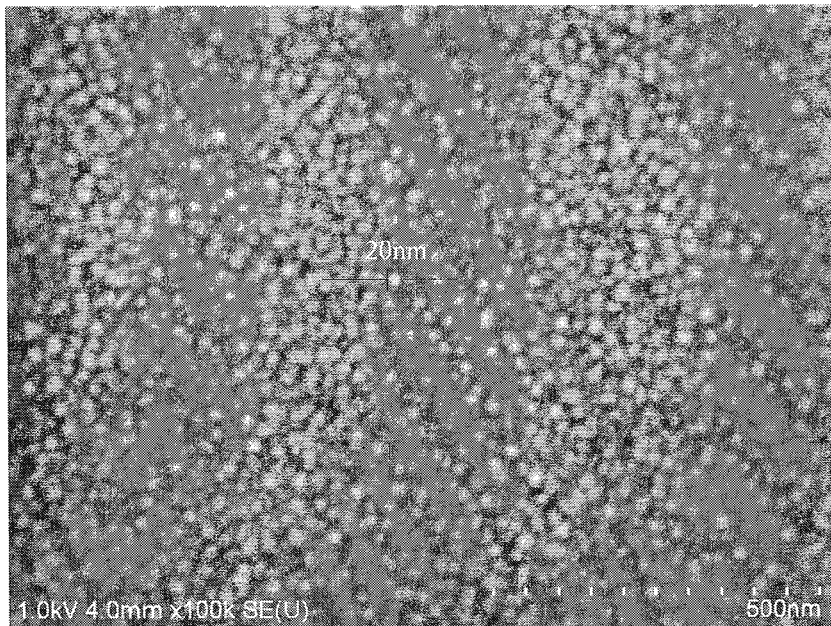


图 4.8 沉积 1000 周期时 ZnO 薄膜的 XRD 光谱图

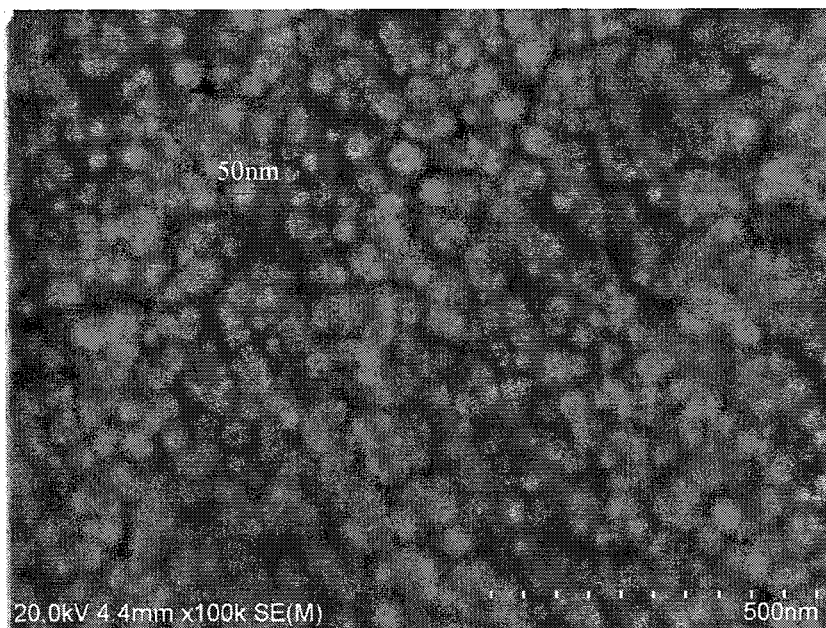
从 XRD 得到的结果来看, 仅在 34.496° 处有峰值, 该处对应着氧化锌(002)晶向, 这与 4.5.2 节所得结果相似, 说明生长出的氧化锌薄膜具有很好的单晶性, 同时可以发现图 4.8 比图 4.2 在(002)晶向上有更高的峰值, 因此相比于图 4.2, 图 4.8 在 37.4° 处的蓝宝石衬底的峰值几乎被完全淹没。

此外, 测量得 1000 周期样品的半峰宽 FWHM 为 0.29, 而 200 周期样品的 FWHM 在 0.48-0.53 之间。可见, 随着周期数的增加, 半峰宽显著减小, 单晶性增强。

4.6.3 SEM 结果分析



(a)200 周期时 SEM



(b)

图 4.9 氧化锌表面 SEM 测试结果(a)200 周期 (b)1000 周期

图 4.9 为放大 100k 倍时，反应周期数为 200 和 1000 时样品表面 SEM 测试结果，可以看出设定反应周期数为 200 时晶粒尺寸普遍在 20nm 左右，当反应周期数 1000 时，晶粒尺寸明显增大，普遍在 50nm 以上。这是由于当沉积周期增加之后，薄膜受衬底晶格失配的影响较小，因此结晶性能会提高。

4.6.4 TEM 结果分析

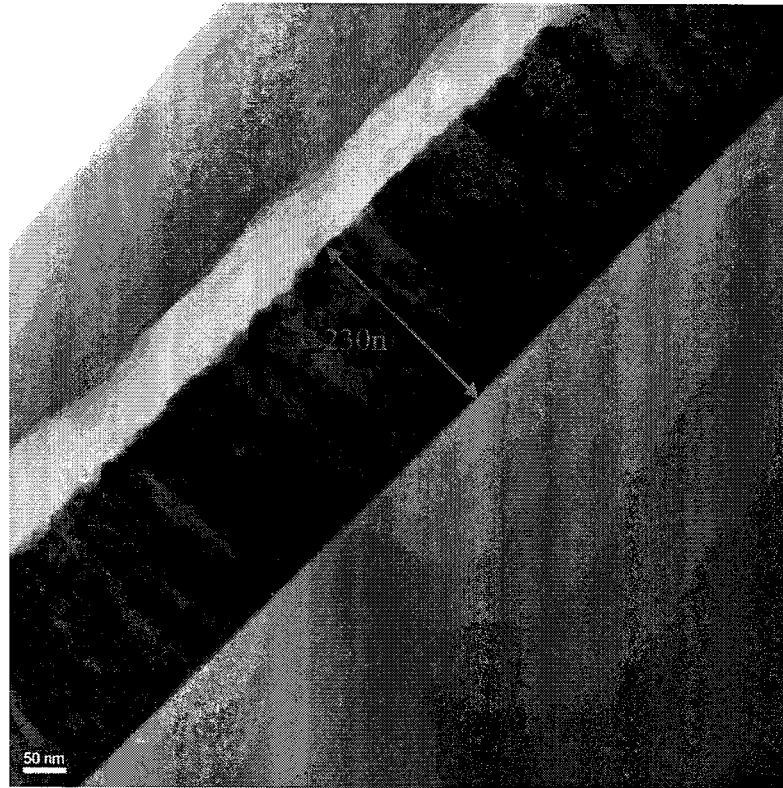


图 4.10 1000 周期 ZnO 薄膜的 TEM 截面图 (放大 20000 倍)

图 4.10 为放大两万倍样品 TEM 截面图, 图中黑色区域为氧化锌薄膜, 从图中比例尺可估算出薄膜厚度约为 230nm。这与椭偏仪测试结果相同, 由此可知, 1000 周期条件下氧化锌薄膜生长速率为 0.23nm/cycle, 接近理论值 0.26nm/cycle。

前面 4.5.3 节中沉积 200 周期时, 生长速度在 0.15nm/cycle 左右。由此可见, 提高沉积周期数时, 沉积速度也有了明显的提升。这与前面讨论过的岛状形核机制是相符合的, 但沉积周期数较少时, 由于沉积初期的岛状生长机制, 衬底表面只有部分区域生长出了薄膜, 影响了薄膜生长的速度, 随着周期数的增多, 小岛开始合并, 由岛状生长转向二维生长。

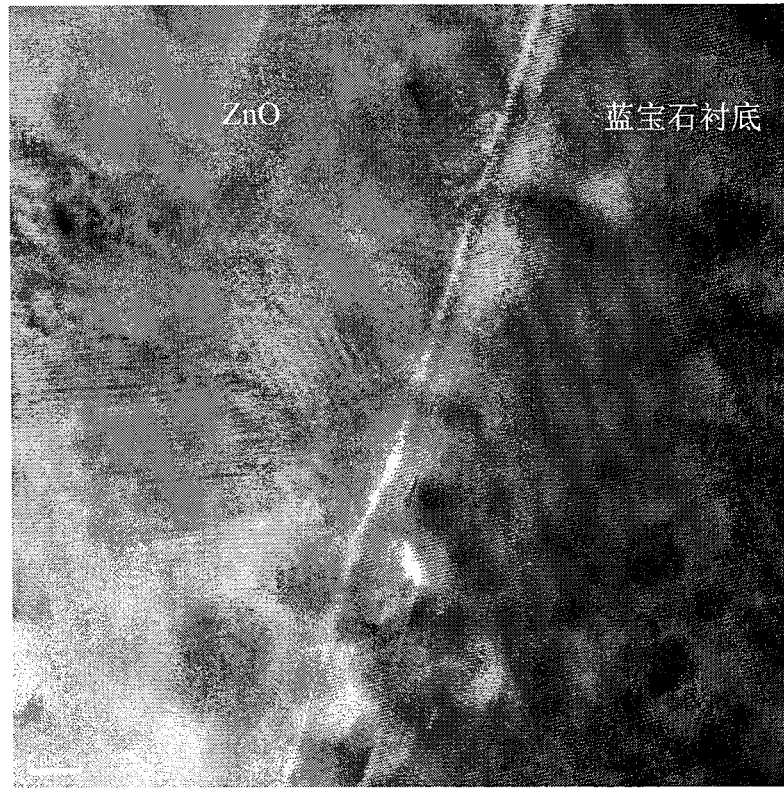


图 4.11 沉积 1000 周期 ZnO 薄膜的 TEM 截面图（放大 250000 倍）

图 4.11 为放大 25 万倍的样品 TEM 截面图，左面是氧化锌薄膜，右面是衬底，将图片放大以观测其晶面间距，如图 4.12 所示。

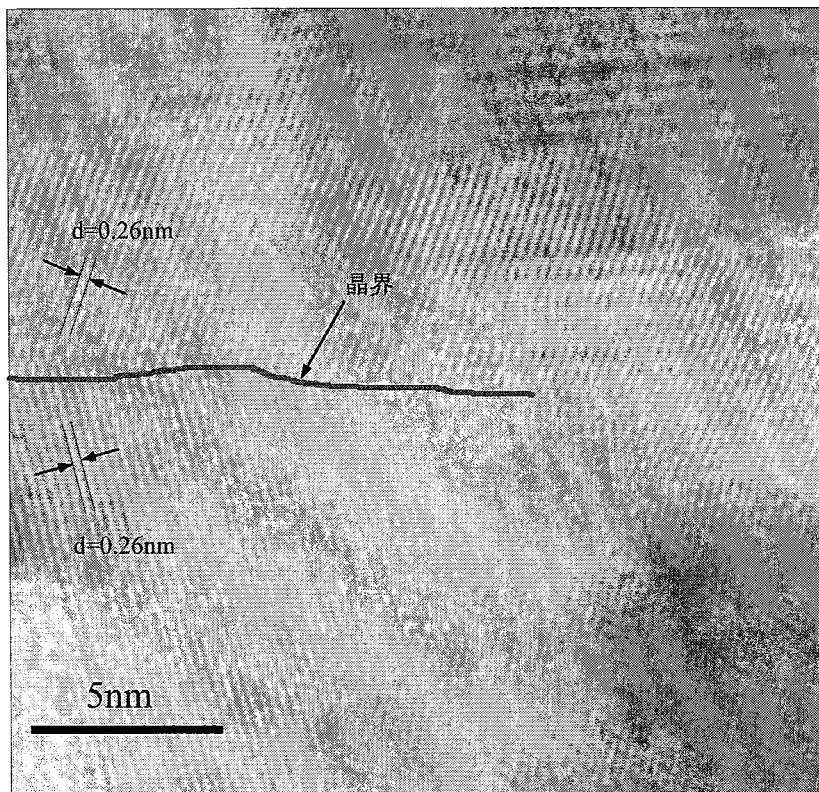


图 4.12 局部晶面以及晶界

可以看出,生长出的氧化锌并非纯净的单晶结构,里面存在着大量晶界,这与前面所说的岛状生长转向二维生长有关,小岛合并的过程中产生了晶界。从图中可以看出,虽然方向不同,但从图中可以测得晶面之间的间距大致都在 0.26nm 左右。而六方晶系的面间距计算公式为:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-2)$$

其中, $a=0.3253\text{nm}$, $c=0.5213\text{nm}$

表 4-6 氧化锌晶体常见晶向、对应的衍射角以及晶面距离

(h k l)	2-theta/°	晶面间距 d/nm
(1 0 0)	31.736	0.28172
(0 0 2)	34.496	0.26065
(1 0 1)	36.214	0.24784

经计算,可得氧化锌几种常见的晶向所对应的晶面间距如表 4-6 所示,发现在氧化锌的所有晶向中只有(002)面间距($h=0,k=0,l=2$)为 0.26nm,因此可见 1000 周期样品基本上都是(002)晶向的,与 XRD 测试结果相一致。

4.7 本章小结

本章采用本组自行研发的 E-PEALD 设备完成了第一阶段的实验,初步验证了本设备的稳定性与可靠性,为后续引入电场打下良好基础。

首先,我们探索了锌源时间对生长出的薄膜的影响,选定反应周期为 200,发现:5 组 ZnO 薄膜样品的 X 射线衍射光谱都只观测到了(002)方向的衍射峰,表明样品均具有良好的单晶性;ZnO 薄膜的生长速率稳定在 1.5Å 每周期左右,与 DEZn 进气时间关系不大,并且生长速率小于理论值;随着 DEZn 进气时间的增加,ZnO 薄膜的粗糙度逐渐下降,载流子浓度增加,薄膜中锌原子含量呈上升趋势。

此外,我们还研究了长反应周期下薄膜样品的性质,设置反应周期数为 1000 周期,发现:相比于沉积 200 周期的样品,1000 周期样品的单晶性得到了进一

步的提升；晶粒尺寸更大，结晶性有了较明显的改善；反应周期数增加后，岛状形核转为二维生长，沉积速度明显增加；通过 TEM 测试观测到了样品截面特征，发现内部晶面距离基本都为 0.26nm，符合 (002) 晶向的特征，而且观测到了样品内部存在大量晶界，印证了生长初期岛状形核方式的猜想。

全文总结

本文从现有薄膜材料制备技术中存在的问题和理论分析出发,再结合 ALD 技术的优点,首次提出了一种可变电场调制的远程等离子体原子层沉积 (E-PEALD) 技术并发表了相关专利。该方法是通过在 PEALD 系统的衬底中施加了大小和方向可调的直流电压,利用电场对极性反应源分子的偶极力矩作用、等离子体源的电场力作用以及对前驱体的静电吸附作用,实现对薄膜晶格形成机制、生长以及掺杂过程的调控,进而突破传统岛状形核长大的生长机制,实现面化学吸附反应,有望实现超薄二维材料的制备与调控。

主要取得了如下结论:

(1) E-PEALD 技术原理装备创新:首次提出和自主研发了电场调控的原子层沉积系统 (E-PEALD) 技术装备。介绍了 E-PEALD 的设计思想,阐述了 E-PEALD 的技术特点和对面吸附反应的全新薄膜生长机制。并详细介绍了设备的各个关键模块的设计。

(2) 对 E-PEALD 设备的控制软件进行了分析,详细分析了实现温度控制系统以及流量控制的 PID 算法,讨论了比例、积分、微分三个环节对控制效果的影响,给出了数字式 PID 算法的软件实现方式。并阐述了前驱体源温控的具体实现。针对手工整定 PID 算法参数严重依赖经验、效率低下且效果不佳,严重影响了 E-PEALD 设备工艺条件的精确性和稳定性的问题,本人对全新的参数整定方法进行了创新性的探索,提出了采用蚁群算法智能整定 PID 控制参数的方法,并进行了仿真,收到了十分优异的效果,为进一步提高 E-PEALD 设备工艺条件的精确性和稳定性打下了良好的基础。

(3) 采用本组自行研发的 E-PEALD 设备完成了第一阶段的实验,验证了本 E-PEALD 设备的可靠性与稳定性:采用本 E-PEALD 设备完成了氧化锌薄膜样品的制备,并探讨了锌源进气时间对样品性能的影响,具体如下:5 组 ZnO 薄膜样品的 X 射线衍射光谱都只观测到了(002)方向的衍射峰,表明样品均具有良好的单晶性;ZnO 薄膜的生长速率稳定在 1.5\AA 每周期左右,与 DEZn 进气时间关系不大,并且生长速率小于理论值;随着 DEZn 进气时间的增加,ZnO 薄膜的粗糙度逐渐下降,载流子浓度增加,薄膜中锌原子含量呈上升趋势。此外,还利用本设

备制备了 1000 周期的氧化锌薄膜样品，并与短周期（200 周期）进行了比较，发现：随着沉积周期数的增加，样品的单晶性得到了进一步的提升；晶粒尺寸较短周期的大，结晶性有了较明显的改善；反应周期数增加后，岛状形核转为二维生长，沉积速度明显增加；通过 TEM 测试观测到了样品截面特征，发现内部晶面距离基本都为 0.26nm，符合（002）晶向的特征，而且观测到了样品内部存在大量晶界，印证了生长初期岛状形核方式的猜想。