

博士学位论文

直流与射频混合放电下容性耦合等离子体的 PIC/MCC 模拟

**PIC/MCC Simulations for Capacitively Coupled Plasmas in
Mixed Direct Current and Radio Frequency Discharges**

作者姓名: 张权治

学科、专业: 等离子体物理

学号: 10902039

指导教师: 王友年 教授

Annemie Bogaerts 教授

完成日期: 2014.05.01

大连理工大学

Dalian University of Technology

直流与射频混合放电下容性耦合等离子体的 PIC/MCC 模拟

论文作者签名: _____

指导教师签名: _____

合作导师签名: _____

论文评阅人 1: _____

评阅人 2: _____

评阅人 3: _____

评阅人 4: _____

评阅人 5: _____

答辩委员会主席: _____

委员 1: _____

委员 2: _____

委员 3: _____

委员 4: _____

答辩日期: _____

**PIC/MCC Simulations for Capacitively Coupled Plasmas in
Mixed Direct Current and Radio Frequency Discharges**

Author's Signature: _____

Supervisor's signature: _____

Co-supervisor's signature: _____

Reviewers: _____

Examining Committee Chairperson:

Examining Committee Members:

Date of oral defence: _____

大连理工大学学位论文独创性声明

作者郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下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内容和致谢的地方外，本论文不包含其他个人或集体已经发表的研究成果，也不包含其他已申请学位或其他用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文题目：_____

作者签名：_____ 日期：_____年____月____日

摘 要

低温等离子体技术在半导体制造工艺中发挥着重要的作用。由于容性耦合等离子体源 (Capacitively Coupled Plasmas, CCP) 具有结构简单, 可以在低气压放电下产生大面积均匀等离子体等优点, 已被广泛地应用到材料刻蚀和薄膜沉积等半导体制造工艺中。在过去几十年里, 微电子工业迅速发展, 半导体器件的尺寸连续缩减, 这对 CCP 源提出了更加严格的要求。为满足这些要求, CCP 源也在不断发展, 并衍生出许多独具特点的新型 CCP 源, 如目前最为广泛使用的, 并能在一定程度上独立控制等离子体密度和离子能量的双频 CCP 源, 可以抑制表面充电效应的直流/射频 CCP 源, 以及能够灵活调节离子能量的电非对称 CCP 源等。

在这些 CCP 源的发展过程中, 数值模拟作为研究 CCP 放电过程的主要辅助手段, 发挥了重要的作用。利用数值模拟, 不仅能够给出等离子体的状态参数随放电参数的变化规律, 还能够解释 CCP 放电中包含的各种物理机制, 为优化 CCP 源的设计提供有价值的参考。最常用的数值模拟方法为等离子体流体力学模拟和 PIC/MCC (Particle-in-cell/Monte Carlo collision) 模拟。尽管流体模拟具有计算量小, 稳定性好等优点, 但是流体模型无法研究等离子体中电子的动理学行为, 并且无法获得各粒子的能量分布。而 PIC/MCC 模型是建立在第一性原理基础之上的完全动理学方法, 能够克服上述流体模型的缺点。但是 PIC/MCC 模拟的主要问题是空间和时间步长过小, 模拟粒子数太多, 导致计算量非常大。随着计算机技术的快速发展, 计算机的运算能力越来越强, 因此, 近些年来 PIC/MCC 模型方法开始得到越来越多的应用。

本文研究的主要目的是: 利用 PIC/MCC 模拟方法, 研究射频放电中含有直流偏压的两种新型 CCP 源, 即直流/射频 CCP 源和电非对称 CCP 源。前者是在基片对面的电极上施加负直流电压, 进而产生高能定向电子束流向基片, 以抑制基片上的正离子充电效应; 后者是通过调节两个驱动电源之间的相位角, 利用电非对称效应在功率电极上自洽地生成直流电压, 进而灵活地调节轰击到基片上的离子能量。这两种新型 CCP 源在实验上都已经证实可以获得很好的结果, 但是对等离子体内部发生的物理过程, 加热机制的变化等都还不是很清晰。因此, 本论文将利用 PIC/MCC 模拟方法从动理学角度详细地研究不同放电参数对等离子体密度、电势、加热率等的影响, 并分析对应的物理机制, 为相关等离子体工艺腔室的设计与优化提供理论参考和指导。

第一章为绪论部分, 介绍了等离子体源在微电子工业中的应用, 以及几种常用的等离子体源, 然后重点介绍了等离子体刻蚀工艺中的关键问题, 以及针对这些问题而产生的两种新型 CCP 源, 即直流/射频 CCP 源和电非对称 CCP 源的研究进展和不足。

在第二章中,介绍了本文所使用的 PIC/MCC 数值模拟方法和外电路模型。根据 PIC 模拟的流程,分别介绍了粒子电荷累积,静电场求解和粒子推动过程。在 MCC 模型部分,重点介绍了广为使用的伪碰撞方法和处理不同类型碰撞的方法,如弹性、激发、电离、复合和吸热反应等碰撞过程。相比于直接处理所有粒子之间的碰撞过程,利用伪碰撞方法,几乎可以节省一百倍的计算量。由于在实际放电过程中,电源都是通过匹配电路耦合到放电极板上,因此本章节还介绍了几种典型的外电路模型,包含电介质等效电路模型,简单有效的物理电路模型和一般的二维电路模型。

在第三章中,首先利用一维 PIC/MCC 模拟方法,并耦合电介质等效电路模型,研究了直流/单频 CCP 中的表面充电效应。研究发现在基片的对面电极上施加负直流电压以后,会有大量高能电子被排斥到基片表面,并形成一定的自偏电压。但是随着直流电压的升高,主等离子体区被压缩,等离子体密度单调下降。当增加基片厚度,基片自身电阻增加,导致自偏电压升高,从而使得两个电极之间的净直流电压减小,直流电源的作用被抑制。其次,采用基于 Ar 的 PIC/MCC 模型,研究了直流/单频和直流/双频 CCP 中的电子加热机制。在单频放电中,等离子体的主体区会被直流电压压缩,以至于电离率和等离子体密度随着直流电压的增加而单调减小;在双频放电中,由于直流电压和双频电源的耦合,在低频源的前后两个半周期内,出现了两种竞争的加热机制:在前半个低频周期内,低频电压与直流电压叠加,导致主体区被极大压缩,使得整体加热率变得很小;在后半个低频周期内,直流电压会在一定程度上被低频电压所抵消,以至于整体的加热率得到极大的增强。最后,采用基于 CF_4 气体放电的一维 PIC/MCC 模拟,研究了混合直流/双频 CCP 中的电子加热模式的转变。当持续增加负直流电压,等离子体密度会先增加,后减小,再增加。这一变化趋势与实验结果在定性上符合地很好。在这一过程中发生了四种主要加热模式的转变:无直流电压时,放电主要由双频耦合效应维持;当直流电压较小时,直流电源和双频源的耦合会成为主要的加热机制,致使等离子体密度上升;当直流电压略高于低频源振幅,直流电源将主导放电机理,主体区被压缩,等离子体密度下降;当直流电压变得很大,高能二次电子将贡献大部分电离,以致于等离子体密度再次升高。

在第四章中,首先采用一维 PIC/MCC 模型耦合外电路模型,研究对比了电非对称效应在电正性等离子体和电负性等离子体中的作用。当从 0° 到 90° 调节相位角,两种气体放电中的自偏电压都随相位角而线性变化,离子的最大能量都在 3 倍范围内可调。然而,电正性等离子体中,离子通量的变化范围为 30 mTorr: $\pm 5\%$, 103 mTorr: $\pm 12\%$, 电负性等离子体中,离子的通量变化范围为 30 mTorr: $\pm 12\%$, 103 mTorr: $\pm 15\%$ 。这

说明, 电非对称效应在电正性等离子体中, 可以很好地独立控制离子的通量和能量 (尤其是在较低气压), 而在电负性等离子体中, 这种独立控制会在一定程度上受限。进一步采用一维 PIC/MCC 模拟方法, 研究了电非对称效应对电负性 O_2 放电中等离子体属性的调控作用, 并与德国波鸿鲁尔大学的 Czarnetzki 课题组合作, 开展相应的实验研究。通过调节两个电源频率之间的相位角, 自偏电压线性变化, 但是当气压升高, 自偏电压会变小。在自偏压的作用下, 等离子体的密度分布和电势分布等皆发生明显变化, 但是电子的吸收功率却变化很小, 导致等离子体密度最大值仅在 $\pm 10\%$ 范围内波动。此外, 在较低的气压时, 等离子体串联共振 (plasma series resonance, PSR) 能够自激发, 并在传导电流中出现高频的振荡。只是这一振荡的振幅非常小, 不足以对等离子体密度产生很大的影响。模拟得到结果与实验结果在定性上都符合的很好。最后, 采用二维 PIC/MCC 模拟方法, 研究了 CCP 中电非对称效应和几何非对称效应的耦合作用, 证实了这两种非对称效应几乎可以独立地调节等离子体状态参数, 包括自偏电压, 功率沉积等。在固定的几何结构下, 几何非对称效应可在一定程度上被电非对称效应所减弱。同时, 利用电非对称效应, 即调节两个电源之间的相位角和电压振幅比, 可以在很大程度上实现对等离子体密度的径向和轴向分布的调节。电非对称效应对密度径向均匀性的调节在本文中是首次发现的。

本论文研究了在 CCP 中直流偏压对电正性和电负性等离子体状态参数以及内部物理机制的影响。由于实际工艺中多使用混合气体进行放电处理, 并且径向密度分布的均匀性对工艺影响很大, 因此在以后的工作中, 应采用二维模型对基于混合气体放电的直流/射频 CCP 源进行更为准确的数值模拟。

关键词: 低温等离子体 ; 容性耦合等离子体 ; PIC/MCC 模拟 ; 直流/射频 ; 电非对称效应

PIC/MCC Simulations for Capacitively Coupled Plasmas in Mixed Direct Current and Radio Frequency Discharges

Abstract

Low temperature plasma technology plays an important role in the development of the semiconductor industry. Capacitively coupled plasmas (CCPs) are commonly used as etching and deposition devices in microelectronic manufacturing, due to the simple geometry structure and the ability of producing large area and uniformity plasmas. In the past several decades, the microelectronics industry has developed very rapidly, and the critical dimensions of semiconductor devices shrink continuously, hence this requires strict control of the CCP in the various processes. Motivated by this need, CCPs are evolving all the time, and many new plasma sources with special features are generated, such as the dual-frequency operation of CCPs, which can, to a large degree, independently control the plasma density and ion energy; the direct current/radio frequency (dc/rf) CCPs, which can alleviate the charging of the bottom of high aspect ratio features etched in insulators; and the electrically asymmetric CCPs, which can control the ion energy in a flexible way. In the development of these plasma sources, numerical simulations play an essential role in the fundamental researches for CCPs. Numerical simulations can not only give information on trends of the plasma behavior for different conditions, but also explore the physical mechanisms in CCPs. The most commonly used simulation methods include fluid models and PIC/MCC (Particle-in-cell/Monte Carlo collision) models. Although a fluid model runs with good stability, it cannot consider the non-local behavior in CCPs, and it can not acquire the energy distribution of the charged particles. A PIC/MCC model is a fully kinetic method based on the first-principles, so it does not have any of the above shortcomings. However, a PIC/MCC model is very time-consuming, since it needs to track a large number of particles and the time and space steps need to be very small to reach convergence. Nevertheless, with the rapid development of computer technology, computers become faster and faster. Thus, PIC/MCC models are getting more and more applications.

The main purpose of the presented work is studying the characteristics of two new operations of CCPs, i.e. a dc/rf CCP and an electrically asymmetric CCP. A dc/rf CCP is mainly used to alleviate the charging of the bottom of high aspect ratio features etched in insulators, by introducing an extra dc source on the electrode opposite to the substrate electrode. An electrically asymmetric CCP is driving the discharge by a voltage waveform,

that contains a fundamental frequency and (at least) one even harmonic. By tuning the phase angle between the driving frequencies, a self-bias can be generated on the powered electrode, and flexible control of the ion energy can be thus achieved. Although these two new CCPs have been verified experimentally and good processes can be obtained, the physical processes occurring in the plasma are still not completely clear. We will study in detail the influence of different discharge parameters on the plasma density, electric potential and heating rate in these two types of CCPs by a PIC/MCC model.

In chapter 1, we introduce the application of plasma technology in microelectronic manufacturing, as well as several commonly used plasma sources. Subsequently, we pay particular attention to the key issues in dry etching processes, and to the research progress of dc/rf CCPs and electrically asymmetric CCPs.

In chapter 2, we present the algorithms of the PIC/MCC model and of external circuit model. According to the flow of the PIC model, the weighting scheme, electrostatic field solving and particle pushing are outlined, respectively. In the MCC part, we mainly introduce the null-collision method and the method for calculating the post-collision velocity of different collision types, such as elastic, excitation, ionization, recombination and endothermic reactions. In comparison with the normal collision method, the computational saving can be quite significant by using the null-collision method. Furthermore, several external circuit models, including the dielectric equivalent-circuit model, the physical circuit model and a general two-dimensional circuit model, are given.

In chapter 3, firstly, the surface-charging effect in dc/rf CCPs is investigated by incorporating the equivalent-circuit module to the PIC/MCC model. A large number of high-energy electrons are propelled to the substrate, and a self-bias is built up under the effect of the negative dc voltage. However, with increasing the dc voltage, the plasma bulk is largely compressed, which results in a monotonous decrease of plasma density. When increasing the thickness of the substrate, the self-bias increases and the net dc voltage between the two electrodes decreases. Secondly, we study the heating mechanism of electrons in dc/rf CCPs. In a single frequency discharge, the superposed dc source always weakens the overall heating rate, so that the plasma density drops by reducing the plasma bulk length. In the dual frequency (DF) discharge, there exist clearly two competitive effects due to the coupling of dc and DF source: the addition of a dc bias weakens the heating rate in the first LF half-period, while it can drastically enhance the stochastic heating in the second LF half-period. Finally, we investigate the heating mode transition in a dc/DF capacitively coupled CF_4 discharge. When applying a superposed dc voltage, the plasma density first increases, then decreases, and finally increases again, which is in good agreement with experiments. This trend can be

explained by the transition between the four main heating modes, i.e. DF coupling, dc and DF coupling, dc source dominant heating, and secondary electron dominant heating.

In chapter 4, firstly, simulations based on the one-dimensional PIC/MCC model are performed to study the electrical asymmetry effect on electronegative oxygen discharges, and the results are compared with those of electropositive argon discharges at the same conditions. The self-bias voltage, in both electropositive and electronegative discharges, increases almost linearly with the increase in the phase angle θ between the two driving voltages in the range $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, and the maximum ion energy varies by a factor of 3. However, relative to the small variation of ion flux in an argon discharge (i.e. $\pm 5\%$ at 30 mTorr, $\pm 12\%$ at 103 mTorr), the ion flux varies with θ by $\pm 12\%$ at 30 mTorr and by $\pm 15\%$ at 103 mTorr in the oxygen discharge. This may place a limitation for achieving separate control of ion energy and flux in electronegative plasma. Secondly, using a combined experimental and numerical approach, we investigate the control of plasma properties via the electrical asymmetry effect. It is shown that the self-bias decreases with increasing pressure, and the density profiles and electric potential distribution have a clear dependence on θ , while the peak densities stay rather constant (within $\pm 10\%$). At low pressure, the plasma series resonance (PSR) is self-excited, which results in high frequency oscillations in the temporal evolution of the conducting current. The amplitude of the PSR is just too small to cause a reasonably enhanced electron heating. Thirdly, a two-dimensional PIC/MCC model is used to investigate both the geometrical and electrical asymmetry effects in CCP. When changing the ratio of the top and bottom electrode surface areas and the phase shift between the two driving frequencies, the induced self-bias, power deposition and parameter optimization were found to develop separately. Moreover, it is shown that both the axial and radial plasma density distributions can be modulated via the electrical asymmetry effect, by adjusting θ and the ratio between the high and low harmonic amplitudes. The modulation of the radial plasma density by the electrical asymmetry effect is found for the first time.

The influence of the dc bias on the properties and internal physical mechanisms of electropositive and electronegative plasmas are studied in this work. However, in most applications, a mixture of gases revealing complex chemical and physical features is employed, and the uniformity of the radial density distribution greatly affects the surface processes. Thus, in future work, a two-dimensional model based on a mixture of gases should be adopted for more accurate simulations of a dc/rf CCPs.

Key Words: low temperature plasma; capacitively coupled plasmas; PIC/MCC simulations; dc/rf; electrical asymmetry effect

PIC/MCC Simulaties voor Capacitief Gekoppelde Plasma's in Gemengde Gelijkstroom en Radiofrequente Ontladingen

Samenvatting

Lage temperatuur plasmatechnologie speelt een belangrijke rol in de ontwikkeling van de halfgeleiderindustrie. Capacitief gekoppelde plasma's (Eng: capacitively coupled plasmas: CCPs) worden veelvuldig gebruikt als ets- en depositietoestellen in het fabriceren van microelectronica componenten, omwille van hun eenvoudige geometrie en de mogelijkheid om uniforme plasma's te produceren op grote schaal. In de voorbije tientallen jaren heeft de micro-electronica industrie zich heel snel ontwikkeld, en de kritische dimensies van halfgeleidercomponenten daalt continu. Dit vergt dus stricte controle over de CCPs in verschillende processen. Omwille van deze noodzaak evolueren CCPs de ganse tijd, en er worden dan ook vele nieuwe plasmabronnen ontwikkeld met speciale eigenschappen, zoals de dubbele-frequentie CCPs, die in grote mate onafhankelijk de plasmadichtheid en ionenenergie kunnen controleren; de gelijkstroom/radiofrequente (dc/rf) CCPs, die de oplading op de bodem van smalle diepe etskanaaltjes in niet-geleidende materialen kunnen verminderen; en de "elektrische asymmetrie effect" CCPs, die de ionenenergie op een flexibele manier kunnen controleren. In de ontwikkeling van deze plasmabronnen spelen numerieke simulaties een essentiële rol in het fundamenteel onderzoek naar CCPs. Numerieke simulaties kunnen niet enkel informatie geven over trends in het plasmagedrag bij verschillende werkvoorwaarden, maar ook de fysische mechanismen in CCPs onderzoeken. De meest gebruikte simulatiemethoden omvatten vloeistofmodellen en PIC/MCC ("Particle-in-cell/Monte Carlo collision") modellen. Hoewel een vloeistofmodel een goede stabiliteit kent, kan het niet het niet-locale gedrag in CCPs beschrijven, en kan het ook geen energieverdelingen van geladen deeltjes berekenen. Een PIC/MCC model is een volledig kinetische methode gebaseerd op het microscopisch gedrag van de plasmadeeltjes, en daarom heeft het deze beperkingen niet. Daarentegen is een PIC/MCC model heel tijdsrovend, omdat het een groot aantal deeltjes moet volgen, en de tijdsstappen en het rooster klein moeten zijn om convergentie te bereiken. Echter, omdat computers steeds sneller en sneller worden, vinden PIC/MCC modellen ook meer en meer toepassingen.

Het hoofddoel van dit werk is het bestuderen van de karakteristieken van twee nieuwe vormen van CCPs, nl. een dc/rf CCP en een elektrisch asymmetrisch CCP. Een dc/rf CCP wordt vooral gebruikt om de oplading op de bodem van smalle diepe etskanaaltjes in

niet-geleidende materialen te verminderen, door het inbrengen van een extra dc bron op de elektrode tegenover de substraatelektrode. Een elektrisch asymmetrische CCP wordt opgewekt door een wisselspanning die zowel de fundamentele frequentie en (minstens) één even harmonische frequentie bevat. Door de fasehoek tussen de aangelegde frequenties, kan een zelf-bias gegenereerd worden op de aangedreven elektrode, en zo kan een flexibele controle over de ionenenergie bekomen worden. Hoewel deze twee nieuwe CCPs experimenteel goede resultaten opleveren, zijn de fysische processen die optreden in het plasma nog niet volledig duidelijk. Wij willen door middel van een PIC/MCC model in detail de invloed van verschillende ontladingsparameters op de plasmadichtheid, de elektrische potentiaal en de verhitting van de elektronen bestuderen voor deze twee types van CCPs.

In hoofdstuk 1 lichten we de toepassing van plasmatechnologie in de microelectronica industrie toe, alsook de verschillende veelgebruikte plasmabronnen. Vervolgens besteden we speciale aandacht aan de belangrijkste aspecten van droog etsen, alsook aan de stand-van-zaken in het onderzoek naar dc/rf CCPs en elektrisch asymmetrische CCPs.

In hoofdstuk 2 presenteren we de algorithmen van het PIC/MCC model en van het externe circuit model. Op basis van de opbouw van het PIC model bespreken we achtereenvolgens het gewichtsschema, de oplossingsmethode voor het elektrostatische veld, en het berekenen van het traject van de deeltjes. In het MCC deel leggen we de zgn. “null-collision” methode uit, en de methode voor het berekenen van de snelheid na botsing voor verschillende types botsingen, zoals elastische, excitatie, ionizatie, recombinitie en endotherme reacties. In vergelijking met de normale botsingsmethode kan de tijdswinst door gebruik te maken van de “null-collision” methode aanzienlijk zijn. Ook worden verschillende modellen voor het extern circuit, zoals het diëlektrische equivalent-circuit model, het fysisch circuit model en een algemeen twee-dimensioneel circuit model, gepresenteerd.

In hoofdstuk 3 wordt eerst het oppervlakte-opladingseffect in dc/rf CCPs bestudeerd door inbrengen van de “equivalente-circuit” module in het PIC/MCC model. Een groot aantal hoogenergetische elektronen worden aangetrokken naar het substraat, en er ontwikkelt zich een zelf-bias tengevolge van de negatieve dc spanning. Met toenemende dc spanning wordt de plasma bulk volledig bij elkaar gedrukt, wat resulteert in een monotone daling van de plasmadichtheid. Met toenemende dikte van het substraat stijgt de zelf-bias, terwijl de netto dc spanning tussen de twee elektroden daalt. Vervolgens bestuderen we het verhittingsmechanisme van de elektronen in dc/rf CCPs. In een enkele-frequentie ontlading verzwakt de opgelegde dc bron altijd de algemene verhittingsnelheid, waardoor de plasmadichtheid daalt, door het reduceren van de plasma bulk lengte. In de dubbele-frequentie (DF) ontlading bestaan er duidelijk twee tegengestelde effecten door de koppeling van dc en

DF bron: het aanleggen van een extra dc bias vermindert de verhitting in de eerste halve periode van de lage frequentie (LF), terwijl de stochastische verhitting in de tweede LF halve-periode aanzienlijk toeneemt. Tenslotte bestuderen we de overgang in verhittingsmode in een dc/DF capacitief gekoppelde CF₄ ontlading. Wanneer een bijkomende dc spanning wordt aangelegd, zal de plasmadichtheid eerst toenemen en dan dalen en tenslotte terug toenemen, in goede overeenstemming met experimenten. Deze trend kan verklaard worden door de overgang tussen de vier belangrijkste verhittingsmodes, nl. DF koppeling, dc en DF koppeling, dc dominante verhitting, en secundaire elektron dominante verhitting.

In hoofdstuk 4 worden eerst simulaties uitgevoerd met het ééndimensionele PIC/MCC model, om het elektrische asymmetrie effect op elektronegatieve zuurstof ontladingen te onderzoeken, en de resultaten worden vergeleken met die van elektropositieve argon ontladingen bij dezelfde voorwaarden. De zelf-bias spanning stijgt nagenoeg lineair met de fasehoek θ tussen de twee aangelegde frequenties, in zowel elektropositieve als elektronegatieve ontladingen, in het bereik $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, en de maximale ionenenergie varieert met een factor 3. Anderzijds, in de argon ontlading is er een kleine variatie in de ionenflux bij variërende θ (nl. $\pm 5\%$ bij 30 mTorr, en $\pm 12\%$ bij 103 mTorr), terwijl de ionenflux in de zuurstofontlading met $\pm 12\%$ varieert bij 30 mTorr en met $\pm 15\%$ bij 103 mTorr. Dit kan een beperking geven om onafhankelijke controle te verkrijgen in de ionenenergie en -flux in elektronegatieve plasma's. Ten tweede bestuderen we de controle van de plasma-eigenschappen via het elektrische asymmetrie effect, door een combinatie van experimenteel werk en numerieke simulaties. We tonen aan dat de zelf-bias daalt met toenemende druk, en de dichtheidsprofielen en de elektrische potentiaalverdeling zijn duidelijk afhankelijk van θ , terwijl de piekdichtheden min of meer constant blijven (binnen $\pm 10\%$). Bij lage druk is de "plasma serie resonantie" (PSR) zelf-geëxciteerd, wat resulteert in hoge frequentie oscillaties in de tijdsevolutie van de stroom. De amplitude van de PSR is net te klein om een verhoogde elektronenverhitting te krijgen. Ten derde wordt een twee-dimensioneel PIC/MCC model gebruikt om zowel de geometrische als de elektrische asymmetrie effecten in CCPs te onderzoeken. Wanneer we de verhouding van de bovenste en onderste elektrode-oppervlakken veranderen, alsook de faseverschuiving tussen de twee aangelegde frequenties, ontwikkelen de geïnduceerde zelf-bias, vermogensdepositie en parameter optimalisatie zich onafhankelijk van elkaar. Bovendien wordt aangetoond dat zowel de axiale als radiale plasmadichtheidsverdelingen kunnen gemoduleerd worden via het elektrische asymmetrie effect, door aanpassen van θ en de verhouding tussen de hoge en lage harmonische amplitudes. De modulatie van de radiale plasmadichtheid door het elektrische asymmetrie effect werd voor de eerste maal gevonden.

In dit werk hebben we de invloed van de dc bias op de eigenschappen en interne fysische mechanismen in elektropositieve en elektronegatieve plasma's bestudeerd. In de meeste toepassingen wordt echter een mengsel van gassen gebruikt, met complexe chemische en fysische eigenschappen, en de uniformiteit van de radiale dichtheidsverdeling bepaalt sterk de oppervlakteprocessen. In de toekomst zullen we dus een twee-dimensionaal model toepassen, gebaseerd op een mengsel van gassen, voor meer accurate simulaties van een dc/rf CCP.

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	IV
TABLE OF CONTENTS.....	XIV
图表目录.....	XVI
主要符号表.....	XXI
1 绪论.....	1
1.1 低温等离子体与微电子工业.....	1
1.2 低温等离子体源简述.....	3
1.2.1 容性耦合等离子体源.....	3
1.2.2 感性耦合等离子体源.....	5
1.2.3 电子回旋共振等离子体源.....	7
1.3 等离子体刻蚀工艺中的关键问题和解决办法.....	8
1.4 直流/射频容性耦合等离子体源的研究进展.....	14
1.5 电非对称效应的研究进展.....	16
1.6 本文研究内容与安排.....	18
2 PIC/MCC 方法.....	20
2.1 概述.....	20
2.2 PIC 方法.....	21
2.2.1 电荷分配方法.....	22
2.2.2 泊松方程.....	23
2.2.3 粒子推动.....	24
2.3 MCC 模型.....	25
2.3.1 伪碰撞方法.....	25
2.3.2 电子与中性粒子的碰撞处理.....	27
2.3.3 离子与中性粒子的碰撞处理.....	32
2.3.4 离子与分子的吸热反应碰撞模型.....	36
2.3.5 正负电荷的复合反应处理.....	37
2.4 电路模型.....	38
2.4.1 电介质等效电路.....	39
2.4.2 外电路模型.....	40
3 直流/射频容性耦合等离子体的模拟.....	44

3.1 引言.....	44
3.2 直流/单频容性耦合等离子体中的表面充电效应.....	45
3.2.1 模拟参数.....	45
3.2.2 计算结果与讨论.....	46
3.3 直流/单频和直流/双频容性放电中的电子加热机制.....	52
3.3.1 模拟参数.....	52
3.3.2 计算结果与讨论.....	53
3.4 直流/双频容性耦合 CF ₄ 放电中的加热模式转变.....	61
3.4.1 模拟参数.....	62
3.4.2 计算结果与讨论.....	62
3.5 本章小结.....	67
4 电非对称效应的模拟研究.....	69
4.1 引言.....	69
4.2 电负性容性耦合等离子体中的电非对称效应的模拟研究.....	71
4.2.1 模拟参数.....	71
4.2.2 计算结果与讨论.....	71
4.3 容性耦合 O ₂ 放电中电非对称效应对等离子体属性的调控.....	81
4.3.1 模拟与实验参数.....	82
4.3.2 计算结果与讨论.....	82
4.4 几何非对称效应和电非对称效应的独立调节.....	88
4.4.1 模拟参数.....	88
4.4.2 计算结果与讨论.....	89
4.5 本章小结.....	96
5 结论与展望.....	98
5.1 结论与创新点.....	98
5.2 创新点摘要.....	100
5.3 展望.....	100
参 考 文 献.....	102
攻读博士学位期间科研项目及科研成果.....	113
致 谢.....	115
作者简介.....	116

大连理工大学学位论文版权使用授权书..... 117

TABLE OF CONTENTS

Abstract.....	I
1 Introduction.....	1
1.1 Low Temperature Plasmas and Microelectronic Industry.....	1
1.2 Several Common Low Temperature Plasma Sources.....	3
1.2.1 Capacitively Coupled Plasma Source.....	3
1.2.2 Inductively Coupled Plasma Source.....	6
1.2.3 Electron Cyclotron Resonance Plasma Source.....	7
1.3 The key issues and solutions in plasma etching.....	8
1.4 An Review of dc/rf Capacitively Coupled Plasma Source.....	14
1.5 An Review of Electrical Asymmetry Effect in CCP.....	16
1.6 Research Content and Arrangement.....	20
2 PIC/MCC Model.....	20
2.1 Introduction.....	20
2.2 PIC Model.....	21
2.2.1 Weighting Method of Particles.....	22
2.2.2 Poisson Equation.....	23
2.2.3 Movement of Particles.....	24
2.3 MCC Model.....	25
2.3.1 Null-collision Method.....	25
2.3.2 Electron-neutral collisions.....	27
2.3.3 Ion-neutral collisions.....	32
2.3.4 Ion-molecule collision model for endothermic reactions.....	36
2.3.5 Recombination of Positive-negative Charged Particles.....	37
2.4 Circuit Model.....	38
2.4.1 Equivalent circuit including dielectric.....	39
2.4.2 External Electrical Circuit.....	40
3 Simulations of dc/rf CCP.....	44
3.1 Introduction.....	44
3.2 Surface-charging effect of dc/rf CCP.....	45
3.2.1 Simulation Parameters.....	45
3.2.2 Calculation Results and Discussion.....	46
3.3 Heating mechanism in dc/SF and dc/DF CCP.....	52
3.3.1 Simulation Parameters.....	52

3.3.2	Calculation Results and Discussion.....	53
3.4	Heating mode transition in dc/DF CF ₄ CCP.....	61
3.4.1	Simulation Parameters.....	62
3.4.2	Calculation Results and Discussion.....	62
3.5	Chapter Conclusion.....	67
4	Simulations of Electrical Asymmetry Effect in CCP.....	69
4.1	Introduction.....	69
4.2	Simulations of Electrical Asymmetry Effect on Electronegative Plasmas.....	71
4.2.1	Simulation Parameters.....	71
4.2.2	Calculation Results and Discussion.....	71
4.3	Control of plasma properties via the electrical asymmetry effect.....	81
4.3.1	Simulation Parameters.....	82
4.3.2	Calculation Results and Discussion.....	82
4.4	Separate control between geometrical and electrical asymmetry effects.....	88
4.4.1	Simulation Parameters.....	88
4.4.2	Calculation Results and Discussion.....	89
4.5	Chapter Conclusion.....	96
5	The Summary and Prospect.....	98
	Reference.....	102
	Achievement as a Ph.D Candidate.....	113
	Acknowledgements.....	115
	Author Introduction.....	116
	The Authorization of Dalian University of Technology Degree Thesis Copyright.....	117

图表目录

图 1.1 半导体制造工艺过程：（a）薄膜沉积；（b）涂覆光刻胶；（c）通过掩膜模具曝光；（d）显影；（e）等离子体刻蚀；（f）等离子体清洗；（g）沉积电介质薄膜；（h）形成栅极.....	2
图 1.2 英特尔计算机处理器中晶体管集成数目随时间的变化	3
图 1.3 单频 CCP 放电腔室示意图	4
图 1.4 双频 CCP 放电腔室示意图	5
图 1.5 ICP 放电腔室示意图：（a）柱状线圈结构，（b）平面线圈结构.....	6
图 1.6 ECR 放电腔室示意图	7
图 1.7 （a）各向同性刻蚀剖面，（b）各向异性刻蚀剖面	8
图 1.8 静态随机存储器单元尺寸随技术节点（晶体管中源极与漏极之间的长度）和时间的变化.....	9
图 1.9 高纵宽比刻蚀中的不良刻蚀剖面	10
图 1.10 局部表面充电效应示意图	10
图 1.11 直流/射频容性耦合放电示意图	11
图 1.12 不同低频电源振幅 V_{LF} 和二次电子发射系数 γ 时的电离率时空分布（单位 $10^{14} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ），高频源振幅 $V_{HF}=200 \text{ V}$ ，气压 6.6 Pa	12
图 1.13 公式 $V_{ac}(t) = 315.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))$ 在不同 θ 角时的电压波形 ..	13
图 1.14 直流/射频容性耦合放电中鞘层结构示意图	14
图 1.15 直流电压为 -800 V 时，（a）电极上，（b）主等离子体区内，的电子能量分布函数.....	15
图 1.16 电非对称放电中调节相位角 θ 时的自偏电压，电压波形为 $V_{ac}(t) = 315.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))$	16
图 1.17 不同间隙时，4, 10 和 20 Pa 气压下，轰击到接地极板上的平均离子能量（左图），离子通量（右图）随 θ 角的变化.....	18
图 2.1 PIC/MCC 计算流程图.....	21
图 2.2 一维粒子电荷分配的权重方法.....	22
图 2.3 二维粒子电荷分配的权重方法：(a)笛卡尔 (x, y) 坐标系下；(b)柱坐标系下	22
图 2.4 电介质等效电路图	39

图 2.5 包含外电路的容性耦合放电装置图 ^[94]	40
图 2.6 下电极上应用高斯定理示意图 ^[94]	43
图 3.1 直流/双频容性耦合等离子体实验装置的结构示意图 ^[28]	44
图 3.2 不同直流电压下, 极板上自偏电压和积累的电荷	46
图 3.3 在不同直流电压下, 流到电极上的电子、离子通量, 以及通量比值	47
图 3.4 在不同直流电压下, 周期平均等离子体密度	48
图 3.5 在不同直流电压下, 轰击到基片上的平均电子能量	48
图 3.6 不同直流电压下, 基片上的离子能量分布	49
图 3.7 不同电介质厚度下, 自偏电压和基片上累计的电荷量 ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$) .	49
图 3.8 不同基片厚度下, 周期平均的等离子体密度 ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)	50
图 3.9 不同电介质厚度下, 周期内流到基片上的电子、离子电荷量和比值 ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)	51
图 3.10 不同电介质厚度下, 基片上的离子能量分布 ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)	51
图 3.11 不同电介质厚度下, 基片上的平均电子能量 ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)	52
图 3.12 直流/双频放电中, 不同直流电压下, 周期平均等离子体密度 (a) 2.5 cm 间隙, (b) 3 cm 间隙, (c) 4 cm 间隙, $V_{lf} = 240 \text{ V}, \gamma_i = 0.12$	53
图 3.13 双频放电 2.5 cm 间隙时, 一个低频周期内的电离率的时空分布 (单位为 $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) 以及鞘层演化, (a) 0 V 直流电压 (b) -240 V 直流电压。鞘层区 域的定义为电场 $E > 10000 \text{ Vm}^{-1}$	54
图 3.14 双频放电 4 cm 间隙时, 一个低频周期内的电离率的时空分布 (单位为 $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) 以及鞘层演化, (a) 0 V 直流电压 (b) -240 V 直流电压。鞘层区域 的定义为电场 $E > 10000 \text{ Vm}^{-1}$	56
图 3.15 直流/单频放电中, 不同直流电压下, 周期平均等离子体密度 (a) 2.5 cm 间隙, (b) 3 cm 间隙, (c) 4 cm 间隙, $V_{lf} = 0 \text{ V}, \gamma_i = 0.12$	57
图 3.16 直流/单频放电中 ($V_{lf} = 0 \text{ V}, \gamma_i = 0.12$), 电离率的时空分布 (单位为 $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$), (a) 2.5 cm 间隙, (b) 4 cm 间隙, (a1) 和 (b1) 对应 0 V 直流电压, (a2) 和 (b2) 对应 -300 V 直流电压	58
图 3.17 有低频电源 (with LF) 和无低频电源 (without LF) 时 (即 $V_{lf} = 240 \text{ V}$ 和 0 V), 电子能量概率函数, (a) 2.5 cm, (b) 3 cm, (c) 4 cm 放电间隙, 直流电压为 -300 V, $\gamma_i = 0.12$	59

图 3.18 不同二次电子发射系数 (γ_i 和 γ_e) 下, 双频放电中的周期平均电子密度。 直流电压为 -300 V, 放电间隙为 3 cm	60
图 3.19 不同二次电子发射系数 (γ_i 和 γ_e) 下, 下电极上的周期平均的归一化的电 子能量分布函数。放电间隙为 3 cm	61
图 3.20 无直流电压时, 双频放电中各带电粒子的周期平均密度。气压为 70 mTorr	62
图 3.21 不同直流电压下, 周期平均的模拟 (a) 和实验 (b) 电子密度分布 ^[29] .	63
图 3.22 不同直流电压下, 模拟(simulation)与实验(experiment) ^[29] 中的电子密度 峰值.....	64
图 3.23 不同直流电压下 (a) 周期平均电离率分布, (b) 电离率的空间积分值	65
图 3.24 不同直流电压下, 一个低频周期内的电离率时空分布 (单位 $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$), (a) 0 V, (b) -200 V, (c) -400 V 和 (d) -600 V	66
图 4.1 $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 时, 一个低频周期内, 归一化的电压波形 (波形函数为 $V_{ac}(t) = 1.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))$ ^[46]	69
图 4.2 不同 θ 时的自偏直流电压.....	72
图 4.3 CCP 等效串联电路示意图 ^[129]	73
图 4.4 30 mTorr 气压下, 不同 θ 角时的周期平均 (a) 电子密度, (b) O^- 离子密 度, (c) O_2^+ 离子密度	74
图 4.5 103 mTorr 气压下, 不同 θ 角时的周期平均 (a) 电子密度, (b) O^- 离子密 度, (c) O_2^+ 离子密度.....	74
图 4.6 在 (a) 30 mTorr 和 (b) 103 mTorr 气压下, O_2 放电中的周期平均电场	75
图 4.7 Ar 放电中, 不同 θ 角时的周期平均等离子体密度 (a) 30 mTorr, (b) 103 mTorr.....	76
图 4.8 30 mTorr 和 103 mTorr 气压的 O_2 放电中, 不同 θ 角时的电负性参数 α .	77
图 4.9 O_2 等离子体中周期平均电子吸收功率 (a) 30 mTorr, (b) 103 mTorr.	78
图 4.10 Ar 等离子体中周期平均电子吸收功率 (a) 30 mTorr, (b) 103 mTorr	78
图 4.11 103 mTorr 气压下, 不同 θ 角时的电子能量概率函数 (a) O_2 放电, (b) Ar 放电	79
图 4.12 不同 θ 角时的离子通量.....	80
图 4.13 103 mTorr 气压下, 不同 θ 时的离子能量分布	81

图 4.14 75 mTorr 工作气压下, PIC/MCC 模拟得到的带电粒子的密度分布 (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$, (c) $\theta = 90^\circ$	83
图 4.15 750 mTorr 工作气压下, PIC/MCC 模拟得到的带电粒子的密度分布 (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$, (c) $\theta = 90^\circ$	83
图 4.16 模拟、实验两种方法得到的归一化的周期平均电子吸收功率 (a) 低气压 (75 mTorr), (b) 高气压 (750 mTorr) ^[134]	84
图 4.17 模拟得到的周期平均电势 (a) 低气压 (75 mTorr), (b) 高气压 (750 mTorr)	85
图 4.18 模拟、实验两种方法得到的归一化的直流自偏电压 (a) 低气压 (75 mTorr), (b) 高气压 (750 mTorr) ^[134]	85
图 4.19 高气压 (750 mTorr) 放电中, (a) 实验测得的时间演化的放电电流。(b) 实验, (c) PIC/MCC 模拟, 得到的电子电流密度的平方, 可表征电子的吸收 功率 ^[134]	86
图 4.20 低气压 (75 mTorr) 放电中 (a) 实验 ^[134] , (b) PIC/MCC 模拟, 得到的电 流密度.....	88
图 4.21 容性耦合放电装置图	89
图 4.22 (a) 功率电极处的总自偏电压 V_{dc} , (b) 不同 θ 时的 V_E 和 V_G 自偏电压 .	90
图 4.23 G1 间隙下的电子平均密度 (a) $\theta = 45^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$, (c) $\theta = 135^\circ$	91
图 4.24 $\theta = 135^\circ$, 不同电压比例 A 时, 归一化的自偏压 $V_G/(V_1+V_2)$ 和 $-V_E/(V_1+V_2)$	92
图 4.25 接地电极与功率电极的面积比例, 归一化的自偏压 $V_G/(V_1+V_2)$, $V_E(135^\circ)/(V_1+V_2)$ 和 $V_{dc}(135^\circ)/(V_1+V_2)$	93
图 4.26 在 $\theta = 135^\circ$ 时的 G2 间隙下, 周期平均电子密度分布 (a) $A = 0.2$, (b) $A = 0.6$, (c) $A = 1.4$	94
图 4.27 电子功率密度 (a) $\theta = 45^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$, (c) $\theta = 135^\circ$	95
图 4.28 $\theta = 135^\circ$, 轴心处鞘层边缘的演化。鞘层边缘的定义为 $ E_z = 5000 \text{Vm}^{-1}$.	96
表 2.1 Ar, O ₂ , CF ₄ 三种气体中电子(e)与中性粒子的碰撞过程列表。 $\sigma(\varepsilon)$ 代表 反应截面, κ 代表速率常数。速率常数和电子温度 T_e 的单位分别为 $10^{-13} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ 和 eV	31

表 2.2 Ar, O₂ 气体中离子的碰撞过程列表。σ(ε)代表的是反应截面, κ 代表的是速率常数。速率常数和电子温度 T_e 的单位分别为 10⁻¹³m³s⁻¹ 和 eV..... 32

表 2.3 CF₄ 气体中 CF₃⁺ 离子的碰撞过程列表, ΔE 为阈值能量, 单位 eV 33

表 2.4 CF₄ 气体中 CF₃ 离子的碰撞过程列表, 其中 ΔE 为阈值能量, 单位 eV ... 34

表 2.5 CF₄ 气体中 F⁻ 离子的碰撞过程列表, ΔE 为阈值能量, 单位 eV..... 35

主要符号表

符 号	代表意义	单 位
A	高、低频电压比值	
\mathbf{B}	磁场矢量	A/m
C_f	等效电容	F
C	电容	F
f	电源频率	Hz
F_p	粒子受力	N
e	电子电荷	C
\mathbf{E}	电场矢量	V/m
E_g, E_z, E_r	网格电场	V/m
g	相对速度	m/s
I, i	电流	A
m	质量	Kg
μ	折合质量	Kg
n_t	粒子密度	m^{-3}
$k_r(T)$	反应系数	m^3/s
P_g, ϕ_i	网格处电势	V
$V_s(t)$	表面电势	V
r_i, r_e	二次电子发射系数	
t	时间	s
Δt	时间步长	s
T_e	电子温度	eV
u_B	玻姆速度	m/s
V_{LF}	低频电压	V
V_{HF}	高频电压	V
V_{ac}	射频电压	V
V_{dc}	自偏电压	V
$V_{dc,appl}$	直流电压	V

v_p	粒子速度	m/s
\mathbf{v}	粒子速度矢量	m/s
ω_{rf}	射频源角频率	Hz
ω_{pe}	等离子体频率	Hz
ω_{PSR}	串联共振频率	Hz
λ_{De}	德拜长度	m
λ	自由程	m
x_p, r_p	粒子坐标	m
\mathbf{x}	粒子坐标矢量	m
$\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta r$	空间步长	m
J_p, J_l, J_d	电流密度	A/m ²
z_g, z_i, x_i, y_i, r_i	网格坐标	m
$\rho(z_g)$	网格处电荷密度	C/m ³
ρ_g	网格处粒子密度	m ⁻³
ε_i	粒子能量	eV
$E_{th}, \Delta E$	阈值能	eV
$\sigma(\varepsilon_i)$	碰撞截面	m ²
ν_{coll}	碰撞频率	s ⁻¹
ν_{max}	最大碰撞频率	s ⁻¹
P_{null}	最大碰撞概率	
N_p	粒子总数	
N_{coll}	碰撞最大粒子数	
χ	散射角	rad
θ	相位角	rad
φ	方位角	rad
β	无量纲因子	
a_0	波尔半径	m
α	电负性参数	

1 绪论

1.1 低温等离子体与微电子工业

1947年第一个NPN型锗晶体管诞生于贝尔实验室，标志着固态电子时代的来临。至今，经过了60多年的发展，微电子技术突飞猛进，已经成为了信息社会的基石，广泛地渗入到人们日常生活的方方面面，无论是电子计算机、手机、游戏机，甚至是厨房中的烤面包机等，现在几乎所有的电子设备都离不开大规模集成电路。微电子工业的快速发展依赖于半导体加工工艺的不断进步。在半导体加工工艺的材料处理中，低温等离子体技术发挥着至关重要的作用。在整个大规模集成电路制造工艺中，将近三分之一的工序是基于等离子体技术完成的^[1]。

图1.1中给出了东京电子公司（TEL）在半导体制造工艺中的一般过程^[2]：a) 在单晶硅上沉积一层氧化膜（电介质）；b) 在氧化膜上均匀地涂覆一层光刻胶；c) 将光刻胶罩上掩膜进行曝光处理，掩膜上的图案将被转移到光刻胶上；d) 经曝光处理的这部分光刻胶的化学属性会发生变化，用溶剂将其移除，即显影操作；e) 通过等离子体干法刻蚀在显影部位刻蚀出两个沟槽（刻蚀处理中被光刻胶覆盖的部位会保留下来）；f) 使用等离子体清洗技术将全部光刻胶移除；g) 在沟槽处沉积氧化膜，以形成电介质隔离层；h) 于栅极处利用氧化或等离子体氮化技术形成一层栅极薄膜，同时使用等离子体注入技术在晶片上注入特定元素，形成源极和漏极。集成电路（又称芯片）的基本单元都是通过这些工序的反复执行而进行生产的。在这些工序中，薄膜沉积，刻蚀，注入和清洗等过程都会用到等离子体技术^[1, 3, 4]。

集成电路中最基本的单元是半导体晶体管。晶体管能够实现电信号的瞬时放大或者通断，它是通过小电流（或电压）来控制大电流工作的。主要分为两大类：双极性晶体管（BJT）和场效应晶体管（FET）。计算机的工作原理是通过切换晶体管的通、断，对应设置计算机机器语言中的1和0两种状态。智能芯片正是因为集成了大量的半导体晶体管，才具备了复杂的逻辑运算功能。晶体管的集成度越大，芯片的处理速度就越快，但在相同的制造工艺下，晶体管数量越多，处理器内核尺寸也就变得越大。由于半导体生产中，是以一块硅晶圆为基本单元进行工艺处理（一个晶圆上集成大量芯片），在晶圆成本一定的情况下，处理器内核尺寸的增大，会减少一块硅晶圆所能生产的芯片数量，每颗智能芯片的成本就会相应升高。反之，如果采用更先进的制造工艺，减小特征线宽，使晶体管的体积减小，一块晶圆所能生产出的芯片数量增多，相应的生产成本就会随之下降。因此大规模集成电路制造工业一直在向着更大的硅片尺寸，更窄的线宽，和更低

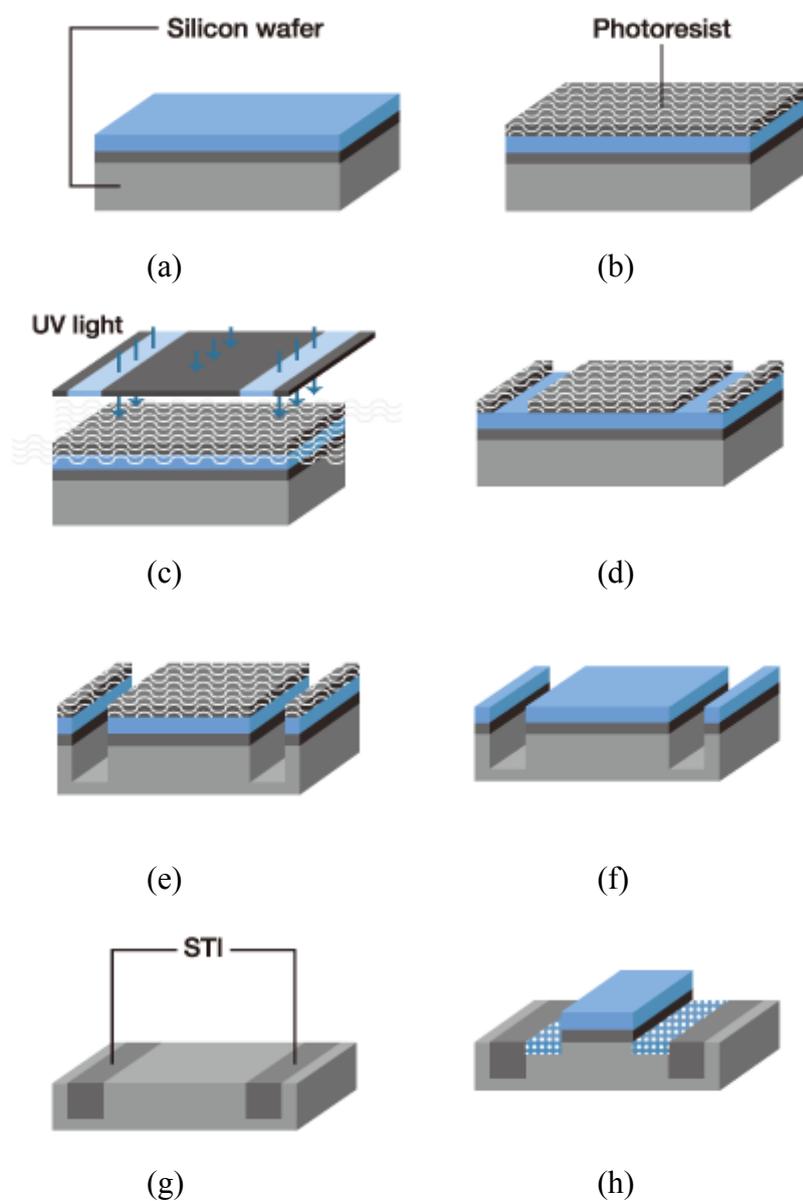


图 1.1 半导体制造工艺过程^[2]: (a) 薄膜沉积; (b) 涂覆光刻胶; (c) 通过掩膜模具曝光; (d) 显影; (e) 等离子体刻蚀; (f) 等离子体清洗; (g) 沉积电介质薄膜; (h) 形成栅极

Fig. 1.1 Semiconductor manufacturing process^[2]: (a) film deposition; (b) Photoresist coating; (c) exposure through a pattern; (d) photoresist development; (e) plasma etch; (f) plasma cleaning; (g) dielectric film formation; (h) Gate formation

的单位成本方向发展。英特尔联合创始人戈登·摩尔^[5]曾指出“集成电路上可容纳的晶

晶体管数目，每隔约18个月便会增加一倍，性能也将提升一倍”，这就是著名的摩尔定律。如图1.2所示，这种趋势在实际的半导体工业中已经持续了半个多世纪，摩尔定律被认为将至少持续到2020年。目前，微电子加工的主流技术中，硅片的直径和特征线宽已经分别达到300 mm和22 nm，单个芯片上可以集成到几十亿个晶体管。近期，英特尔和台积电等主流半导体厂商纷纷指出将在2014年实现直径450 mm和线宽14/16 nm的技术并投入生产。尽管近几年半导体行业并不景气，但是由于主流半导体厂商对新工艺的期待，预计在2014年到2016年间，半导体设备的市场仍会十分看好。然而，随着硅晶片半径不断增大和特征线宽不断变小，以及各种新型材料的应用，工业界对等离子体加工工艺的要求越来越高，针对不同的需求产生了许多不同种类的低温等离子体源技术。

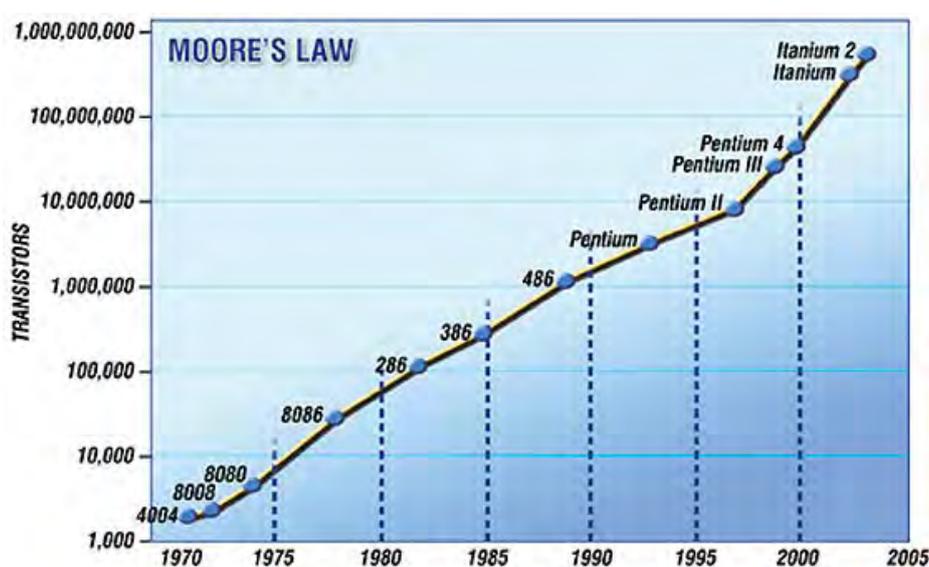


图1.2 英特尔计算机处理器中晶体管集成数目随时间的变化^[6]

Fig. 1.2 The number of transistors integrated in the Intel computer processor versus time^[6]

1.2 低温等离子体源简述

1.2.1 容性耦合等离子体源

容性耦合等离子体 (Capacitively Coupled Plasma, CCP) 源是工业处理中最常用的等离子体源之一^[1,4]。它的基本结构是由一个真空腔室和置于真空腔室中的一对平行的金属极板组成,两个极板之间的间隙大概为 2~10 cm。由于这种结构很像电路中的电容器,因此将其称为容性耦合等离子体源。腔室中添加一定的工作气体后,在电极上耦合一定的功率,即可实现容性耦合放电。对于刻蚀工艺,工作气压通常较低,一般维持在 10~100 mTorr;而对于薄膜沉积工艺,工作气压一般相对较高。

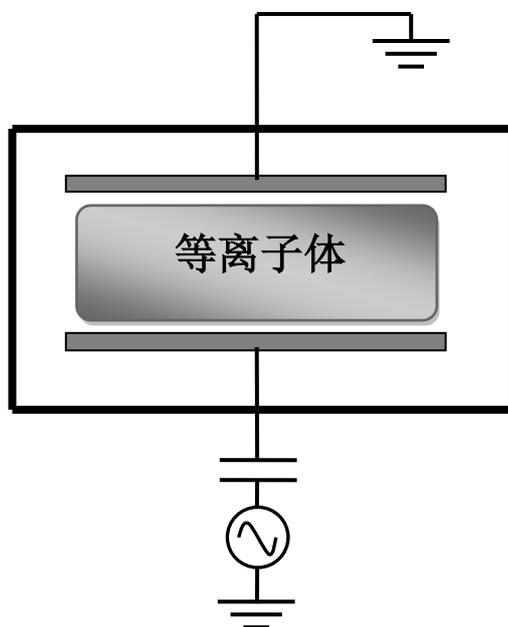


图 1.3 单频 CCP 放电腔室示意图

Fig. 1.3 Schematic illustration of single frequency CCP reactor

如图 1.3 所示，最初的 CCP 装置是采用单射频电源来驱动放电，即单频 CCP。一个电极连接至射频电源，典型的频率为 13.56 MHz，另一个电极接地。通上电源以后，在射频电场的作用下，气体中游离的电子会获得加速，与其他的气体分子（原子）发生碰撞电离出新的电子。当电场足够强时，就会造成气体的击穿，而形成稳定的放电。同时，两个电极之间交变的电压差会导致在电极附近形成非电中性的鞘层，鞘层随着电源电压的周期变化而振荡，进而加热电子，即发生随机加热过程；获得加速的电子，运动到中心区域通过与背景气体碰撞，会进一步加热等离子体，即发生欧姆加热过程。这两种加热过程是 CCP 中最主要的加热机制。由于单频 CCP 可以产生比较均匀的等离子体，因此成为第一代等离子体干法刻蚀所采用的等离子体源。但是单频 CCP 也存在缺点，由于等离子体密度和鞘层内的电场同时受射频电压的影响，以致无法独立控制到达基片的离子的通量和离子能量，即提高射频电压振幅时，等离子体的密度以及到达基片的离子通量和离子能量会同时升高，增强了刻蚀率的同时，过高的离子能量有可能对基片造成损伤。

由于离子通量决定着工艺处理的效率，而离子能量直接影响着工艺的表面过程，因此实现对二者的独立控制在工艺处理是很重要的。为实现这一目的，Goto 等人^[7]提出了

双频容性耦合等离子体源，如图 1.4 所示，采用频率相差较大的两个电源同时驱动放电，如 27 MHz 和 2 MHz，60 MHz 和 2 MHz，这两个电源可以连接至同一电极（左图）或者分别连接至两个电极（右图）。根据定标关系^[1]，等离子体密度正比于驱动源频率的平方，而离子由于自身振荡频率较低，只能响应低频电源的变化，因此可以利用高频频率控制等离子体密度和离子通量，通过低频电压来控制等离子体的离子能量。通过匹配适当的功率和频率，在一定程度上实现对离子通量和能量的独立控制，这种等离子体源已经被广泛应用到等离子体刻蚀工艺中，如泛林公司（又译兰姆公司，Lam Research Corporation, LAM）^[8]，应用材料公司（Applied Materials, AM）^[9]，东京电子株式会社（Tokyo Electron Ltd. , TEL）^[10]，中微（上海）半导体设备制造公司（Advanced Micro-Fabrication Equipment Inc, AMEC）^[11] 等公司研发的介质刻蚀机均是基于这种双频 CCP 放电技术。

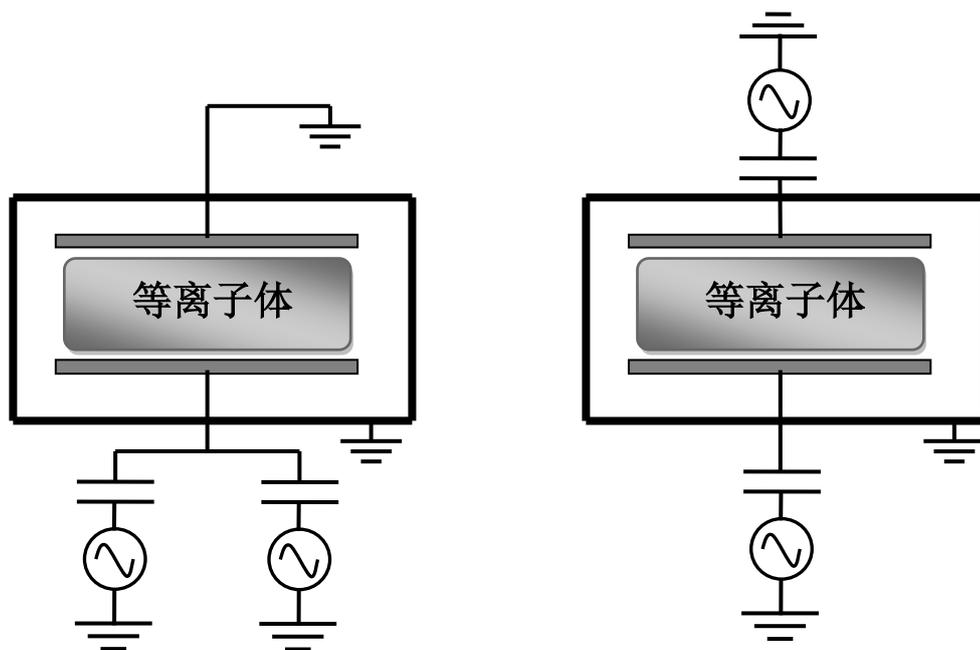


图 1.4 双频 CCP 放电腔室示意图

Fig. 1.4 Schematic illustration of dual frequency CCP

1.2.2 感性耦合等离子体源

射频感性耦合等离子体（Inductively coupled plasma, ICP）源是通过电磁感应效应，即时变磁场所诱导的电流提供能量而产生的等离子体^[1,4]。如图 1.5 所示，ICP 源有两种几何结构：平面线圈和柱状线圈。在平面线圈结构中，射频线圈呈“盘香型”被放置在

腔室顶部；在柱状线圈结构中，射频线圈呈螺旋形缠绕在柱形放电腔室的侧面。在线圈中施加交变的电流，空间中就会感应出轴向的时变磁场，时变的磁场会进一步感应出环向的电场，电子在电场的作用下形成射频电流，进而维持等离子体放电。线圈中施加的电流源频率通常为几百 kHz 到几 MHz。这种由交变磁场的感应效应来维持放电的模式称为感性模式（或者 H 模式）；而当线圈通电后，线圈的两端，即高压端和接地端，会存在很大的电势差，这就会在腔室中诱导出很强的交变电场，如同 CCP 中放电机理，这一空间电场同样会电离等离子体，这种模式则称为容性模式（或者 E 模式）。当线圈中电流很小，交变磁场感应出的环向电场很弱，这时将主要是 E 模式主导放电，而随着线圈中电流达到一定强度，交变磁场感应出的环向电场很强时，将会是 H 模式主导放电，即放电会发生由 E 模式到 H 模式的跳变。E 模式下的放电机理与 CCP 很相似，等离子体密度通常不会太高 ($10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)，同时电子温度较高 (3~5 eV)；相比而言，H 模式下等离子体密度较高 ($10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)，电子温度则较低。在 ICP 放电中，随着功率的改变，不仅可以观察到放电模式的跳变，同时还会伴随着回滞现象的发生。

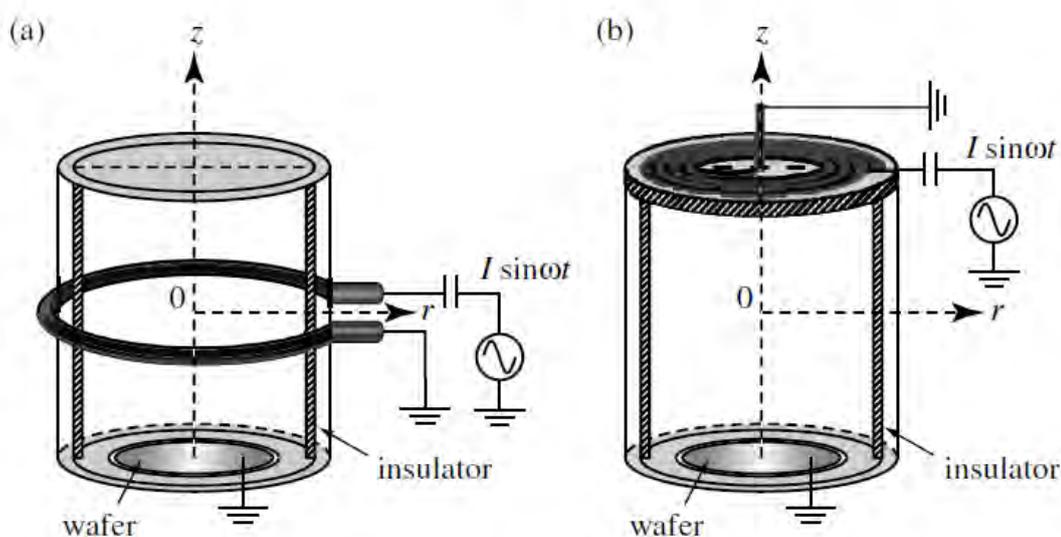


图 1.5 ICP 放电腔室示意图^[4]：(a) 柱状线圈结构，(b) 平面线圈结构

Fig. 1.5 Schematic illustration of ICP reactor^[4]: (a) Cylindrical coil structure, (b) Planar coil structure

由于 ICP 源可以在较低电源频率（如 13.56 MHz）和较低的气压下获得很高的等离子体密度，并且结构并不复杂，易于调节，因此在工业处理中，ICP 源也有着广泛的应用，特别是在针对硅和金属的刻蚀工艺中。但同时，由于 E 模式下，等离子体的鞘层较

厚，以致离子会获得很大的能量轰击到腔室器壁而溅射出杂质，影响工艺处理，因此 E 模式的存在在一定程度上会限制 ICP 源的应用。

1.2.3 电子回旋共振等离子体源

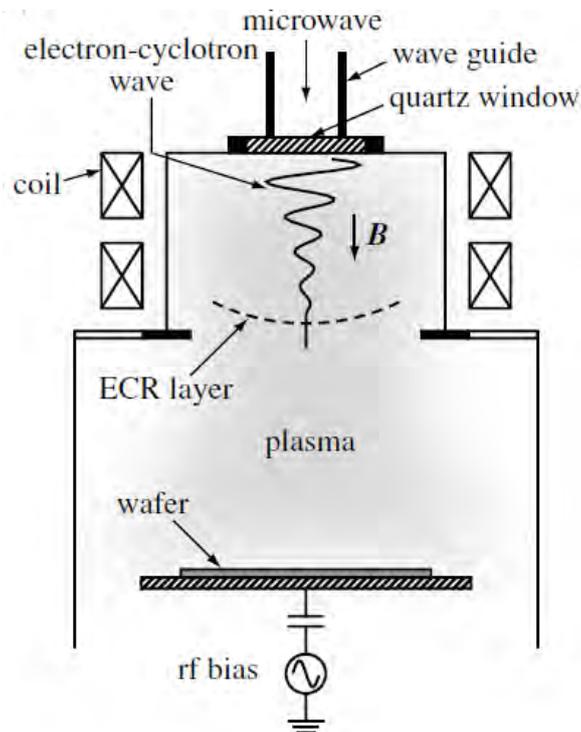


图 1.6 ECR 放电腔室示意图^[4]

Fig. 1.6 Schematic illustration of ECR reactor^[4]

微波电子回旋共振等离子体 (Electron Cyclotron Resonance, ECR) 是利用电子回旋共振原理来维持等离子体放电^[1,4]。如图 1.6 所示 ECR 装置示意图，在真空腔室内充入一定量的低气压工作气体，在腔室顶端馈入微波，腔室四周固定电磁线圈或者永磁体，以提供静态外磁场。通过选取合适的外磁场空间分布，使得腔室内某一区域的电子回旋共振频率等于微波频率（或者微波频率的整数倍），电子的运动就会发生回旋共振，不断从微波场中获得能量，并进一步电离背景气体，最终获得高密度等离子体，同时由非均匀磁场生成的纵向磁压力把等离子体从放电腔室推进到工作室中。为了控制到达基片表面的离子能量，需要在基片电极上施加适当的射频偏压。

微波 ECR 等离子体源可以在较低的气压下获得非常高的等离子体密度，并且可以通过调节微波的功率来改变电子密度、温度等参数，因此相对 CCP 和 ICP 源有着明显的优

点。但是由于微波 ECR 等离子体源需要外磁场设备，体积庞大且运行成本很高，同时控制均匀性的技术很复杂，因此不易广泛地应用到大面积晶圆的工艺处理中。

1.3 等离子体刻蚀工艺中的关键问题和解决办法

等离子体刻蚀，又称干法刻蚀，是指将晶片置于等离子源的电极上，利用离子，中性气体和自由基对基片的溅射（物理过程），并与基片表面发生化学反应（化学过程）生成挥发性物质而实现刻蚀的过程^[1]。相对于湿法刻蚀，干法刻蚀工艺最主要的优点就是具有高度的各向异性。早期（直到 1970 年代）的半导体尺寸和特征线宽都相对较大，湿法刻蚀足以满足当时工艺处理的需求。然而随着半导体尺寸的不断缩小，湿法刻蚀中各向同性刻蚀的缺点逐渐暴露出来，以致各向异性的干法刻蚀技术渐渐成为了主要的刻蚀手段^[12]。图 1.7 中给出了各向同性刻蚀剖面和各向异性刻蚀剖面的比较。同时，为满足不同工艺处理需求，干法刻蚀工艺还推动了许多具有不同结构和特点的等离子体源（如 1.2 节所述）的出现。

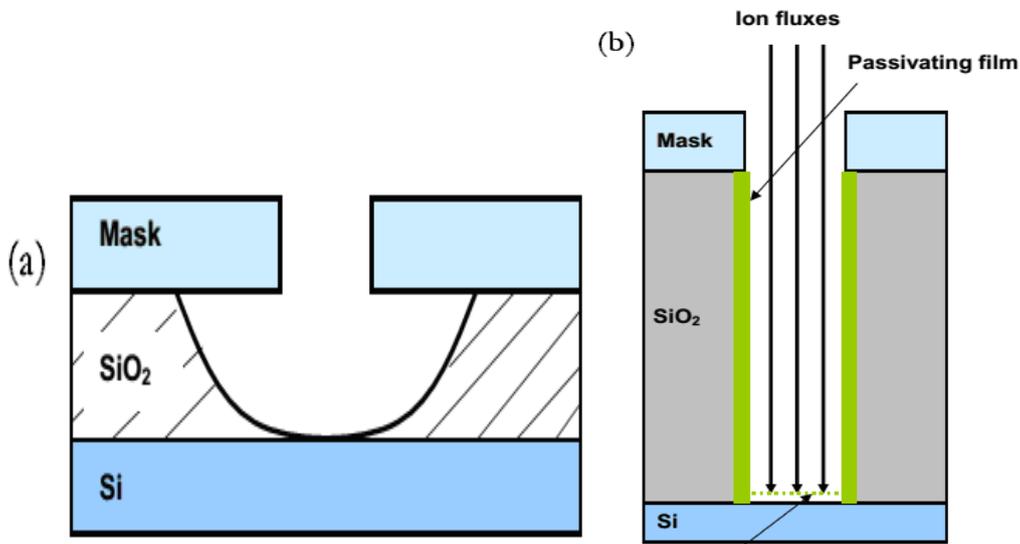


图 1.7 (a) 各向同性刻蚀剖面，(b) 各向异性刻蚀剖面^[13]
 Fig. 1.7 (a) Isotropic etching profile, (b) Anisotropic etching profile^[13]

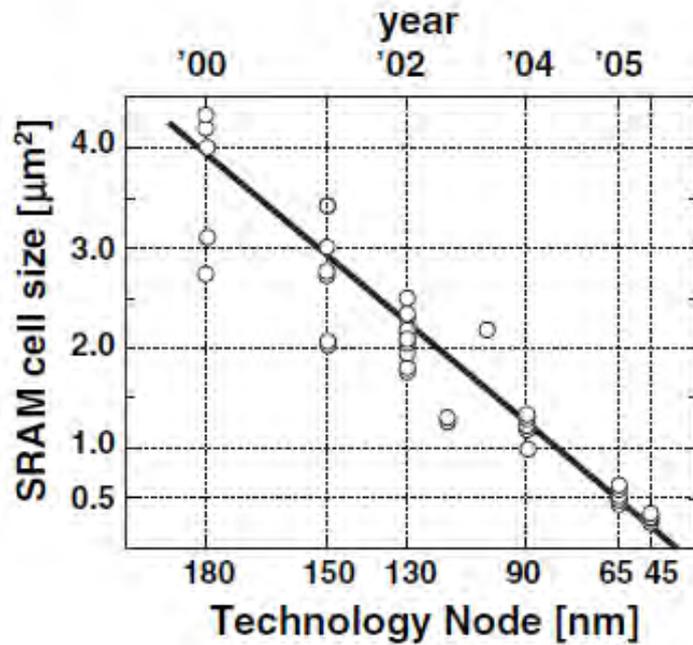


图 1.8 静态随机存储器单元尺寸随技术节点（晶体管中源极与漏极之间的长度）和时间的变化^[14]

Fig. 1.8 Size of scaled SRAM cell embedded in SoC as a function of the technology node and year^[14]

根据摩尔定律，为提高半导体器件的性能，半导体器件的尺寸一直在持续地缩小，如图 1.8 中所示的静态随机存储器（SRAM）的尺寸随时间的变化^[14]。器件尺寸的缩减使得刻蚀结构的纵宽比（刻蚀深度与宽度之比）不断增加，刻蚀剖面的控制难度增大，这对等离子体刻蚀技术提出了新的挑战。当刻蚀结构的纵宽比值超过 3，干法刻蚀中往往会出现许多复杂的现象，如图 1.9 所示，这些现象包括凹槽（Notching），碗状结构（Bowling），微沟道（Microtrenching），旁刻（Retrograde sidewall）和电学特性退化（Electrical degradation）等^[15]。人们普遍认为造成这些现象的主要原因之一，是在晶片的表面形成了非均匀的电荷充电。由于离子在鞘层内可以被加速获得能量，因此很容易到达晶片的刻蚀结构底部，形成部分累积。然而电子经过鞘层时是被减速的过程，在鞘层势垒的作用下，电子很难运动到刻蚀结构的底部，多数穿过鞘层的电子仅会附着在刻蚀结构的侧壁上方。如图 1.10 所示，在电子和离子的聚集区之间，会形成局部电场，这个电场会扭曲接下来到达的离子轨迹，进而造成不良的刻蚀剖面^[16]。

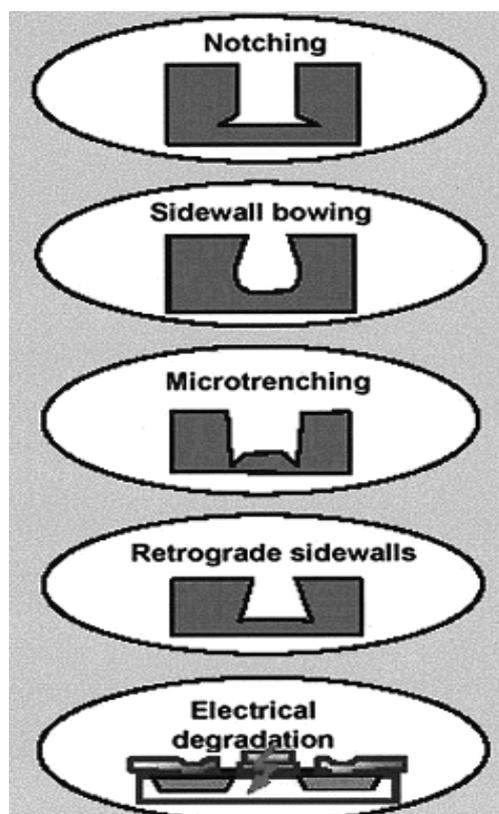


图 1.9 高纵横比刻蚀中的不良刻蚀剖面^[15]

Fig. 1.9 Undesirable profiles in high aspect ratio plasma etching^[15]

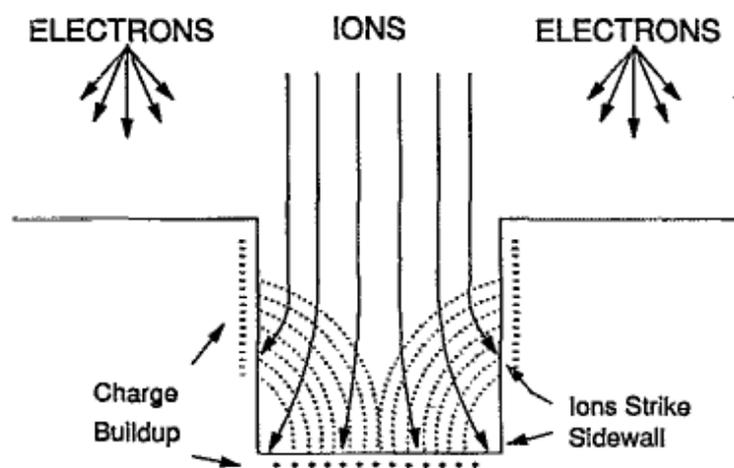


图 1.10 局部表面充电效应示意图^[16]

Fig. 1.10 Schematic illustration of local surface charging effect^[16]

为抑制正离子充电效应，Watanabe 等人^[18]指出可以通过某种方式向晶片电极输送高能电子，让高能电子有足够的能量克服鞘层势垒而轰击到刻蚀结构的底部，进而中和累积在那里的正离子。由此，Lai 等人^[17]提出了直流/射频 CCP 源的概念，即在晶片的对面电极上施加一个额外的负直流电压源。图 1.11 给出了这种等离子体源的放电装置示意图^[19]。Lai 等人通过实验证实了这种直流/射频 CCP 源可以有效的抑制局部充电效应的发生，并获得很好的刻蚀剖面。目前这种等离子体源技术在工业和学术领域已经引起了广泛的研究兴趣^[19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]，并在东京电子公司的成品刻蚀机中得到了应用^[29]。

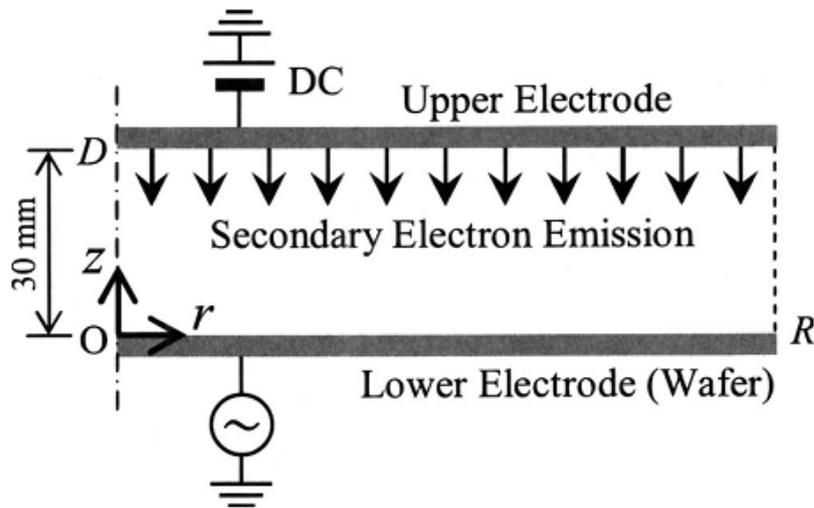


图 1.11 直流/射频容性耦合放电示意图^[19]

Fig. 1.11 Schematic illustration of dc/rf CCP^[19]

另一方面，为满足等离子刻蚀工艺对高刻蚀率，均匀性，选择性，各向异性和避免辐射损伤的要求，等离子体的放电参数一直朝向低气压和高频率的方向发展。因为较低的气压可以减少离子在鞘层中的碰撞，维持离子入射的能量和定向性，提高刻蚀的均匀性和各向异性，而较高的频率可以得到很高的等离子体密度和离子通量，提高刻蚀速率。但是当改变一种放电参数，离子的能量和通量往往会同时受到影响，如较低的气压在减少离子碰撞的同时，还会使等离子体密度减小，而较高的电源频率在增加等离子体密度的同时，鞘层区域通常会变薄，使离子能量减少。除此之外，不同材料的工艺处理对离子的能量要求也不尽相同，因此在保证高刻蚀率的同时，如何实现对离子能量的独立调节，对于等离子体工艺处理是至关重要的^[1]。

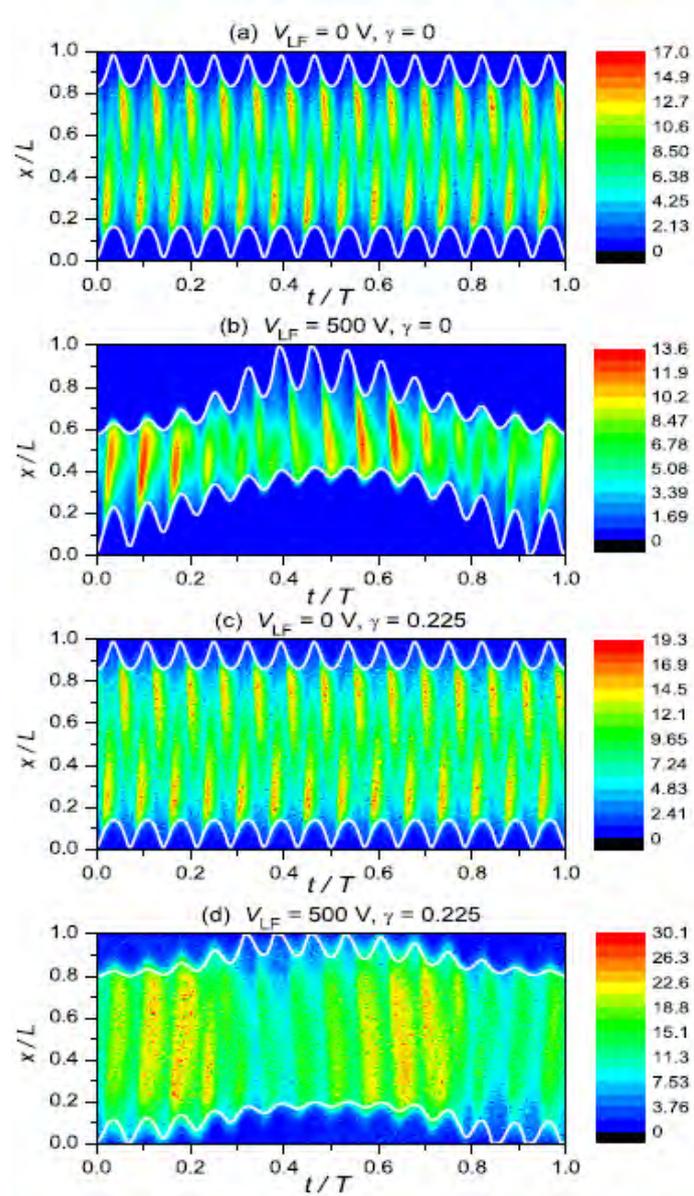


图 1.12 不同低频电源振幅 V_{LF} 和二次电子发射系数 γ 时的电离率时空分布（单位 $10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ），高频源振幅 $V_{HF}=200 \text{ V}$ ，气压 6.6 Pa ^[30]

Fig. 1.12 Spatiotemporal ionization rate for different LF voltage V_{LF} and secondary electron emission coefficient γ (units are $10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) at 6.6 Pa , HF voltage $V_{HF}=200 \text{ V}$ ^[30]

目前，工业中普遍采用两个频率相差很大的双频电源驱动容性耦合放电，来实现对离子的通量和能量的独立控制^[7, 31, 32, 33, 34, 35]。如 1.2.1 中所述，双频 CCP 是利用高频电源的频率控制等离子体密度和离子通量，通过低频电源的电压振幅控制离子的入射能

量。然而，近期的许多研究指出，两个电源之间强烈的耦合效应极大程度地限制了双频 CCP 对离子通量和能量的独立控制，即在许多参数范围内，改变低频电压时，等离子体的密度和离子能量会同时受到影响^[30, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]。图 1.12 给出了 Donko 等人利用 PIC/MCC 模拟方法得到的双频 CCP 的电离率时空分布图^[30]。从图中可以看到，当不考虑二次电子发射时（图 1.12(a)和 1.12(b)），引入低频电压后，等离子体的空间电离率值是下降的，并且鞘层区域变厚；考虑二次电子发射后（图 1.12(c)和 1.12(d)），当引入低频电压，等离子体的空间电离率值急剧上升，鞘层区域仍然变厚，但是相对于无二次电子发射的情况，变化范围要小很多。由于等离子体的电离率直接影响着等离子体的密度和离子通量，而鞘层厚度直接关系着离子轰击到极板上的离子能量。因此，在图 1.12 的参数范围内，调节低频电压将同时影响离子的通量和能量，并且对于具有不同二次电子发射系数的材料，这种影响也不相同。

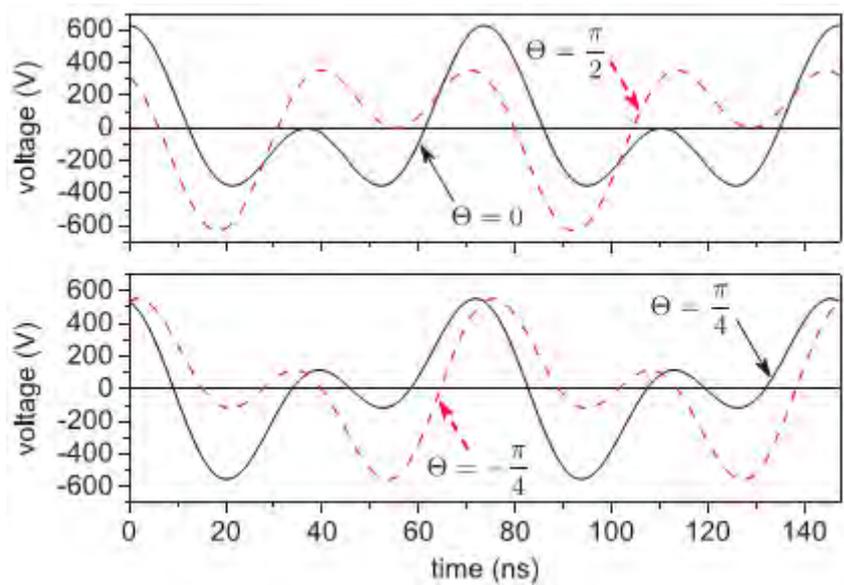


图 1.13 公式 $V_{ac}(t) = 315.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))$ 在不同 θ 角时的电压波形^[43]

Fig. 1.13 The plot of the function $V_{ac}(t) = 315.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))$ for different values of the phase angle θ ^[43]

德国波鸿鲁尔大学的 Czarnetzki 课题组提出了一种通过产生自偏电压的方法来独立控制离子通量和能量^[43, 44]。他们指出当采用一对特殊的双频电源驱动放电，即一个基频电源和它的偶数倍频电源，通过调节两个电源之间的相位差，如图 1.13 所示，两个电源叠加波形的正、负极值将变得非对称，在施加电源的电极上会自洽地生成自偏直流电压，

进而可以灵活地调节离子能量。然而，由于并没有改变电源的振幅和频率，因此等离子体密度和离子通量的变化范围很小。这种等离子体源被称作电非对称 CCP 源。

1.4 直流/射频容性耦合等离子体源的研究进展

在高纵宽比的刻蚀过程中，沟槽内的离子运动轨迹经常发生随机性的偏转，造成不良的刻蚀剖面，如 Bowing, Trenching, Notching 等。人们普遍认为造成离子轨迹偏转的主要原因是沟槽底部发生了局部充电效应。

为抑制充电效应的发生，Lai 等人提出了直流/射频容性耦合等离子体源的概念^[17]。他们通过实验验证在晶片对面电极上施加一个负的直流电压，可以产生许多高能定向电子流向刻蚀沟槽的底部，中和累积的正离子，进而抑制离子的充电效应。

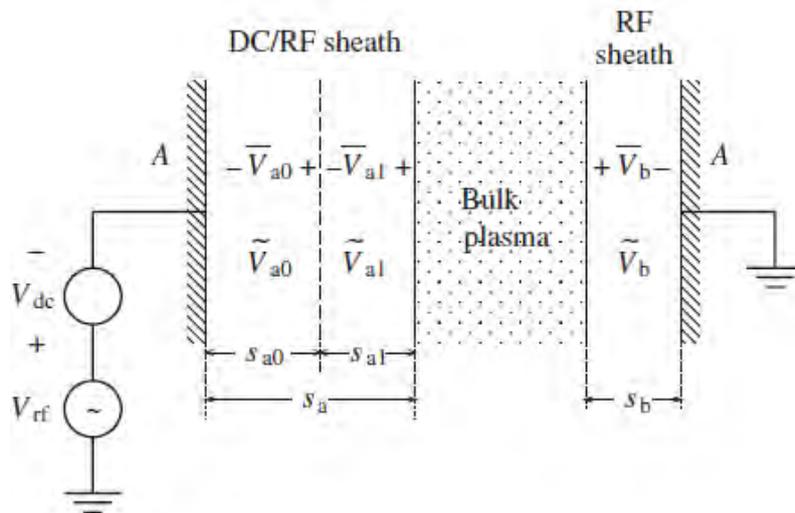


图 1.14 直流/射频容性耦合放电中鞘层结构示意图^[21]

Fig. 1.14 Schematic diagram of the sheath structure in dc/rf CCP^[21]

直流/射频 CCP 源最早出现是在 20 几年前，由于当时的工艺条件相对落后，引入直流源以后，在腔室侧壁上会激励起电火花，对工艺处理产生不良的影响。并且装置多是二极管放电系统，即只有上、下两个有效电极，在处理绝缘介质时，直流电流无法流通，进而使得直流电源失效。因此这种等离子体源在当时并没有引起广泛的兴趣。目前实际应用的直流/射频 CCP 源，都是三极放电系统，即装置由上、下电极和侧壁构成。侧壁通常是接地的，在直流电极和侧壁之间构成可供直流电流流通的回路。在这种放电系统

中引入直流电源，不仅可以抑制沟槽底部的充电效应，还能够提高等离子体密度和刻蚀率，因此，直流/射频 CCP 源在工业和学术界受到了越来越多的关注。

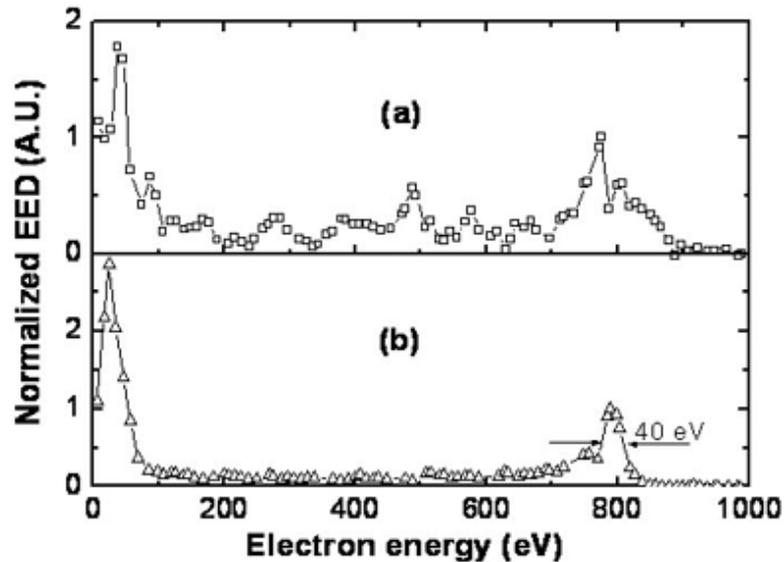


图 1.15 直流电压为-800 V 时，(a) 电极上，(b) 主等离子体区内，的电子能量分布函数^[24]

Fig. 1.15 Electron energy distributions with -800 V on the dc electrode: (a) electrons escaping to the rf electrode; (b) bulk plasma electrons^[24]

容性耦合放电中引入附加的直流电源后，直流电极处的鞘层结构会发生改变，如图 1.14 所示，直流电极处的鞘层结构将变为一个直流鞘层和一个射频鞘层的叠加。在巨大的鞘层电势降的作用下，离子连续地轰击到晶片电极，并诱导出大量的二次电子。这些二次电子进一步在鞘层电势降的作用下获得加速并注入到主等离子体中。人们普遍认为这些高能二次电子在直流/射频 CCP 源中发挥着重要作用。通过一维和二维的 PIC/MCC 模拟，Kawamura 等人研究了二次电子在直流/射频放电中的作用和直流电压对于放电的影响^[20, 21]。他们指出当保持放电功率一定时，随着直流电压的增加，二次电子的平均能量会上升，并且导致放电效率升高，即每产生一个电子-离子对，通过碰撞所消耗的有效能量减少，等离子体的密度也因此得到提高。在较高的气压下，Jiang 等人通过一维的 PIC/MCC 模拟发现随着负直流电压的增大，在直流电极一侧会发生 $\alpha-\gamma$ （即二次电子主导放电）的放电模式转换，使得等离子体密度随着直流电压的增加而急剧升高^[22]。进一步，Denpoh 和 Ventzek 等人^[19, 23]通过测试粒子蒙特卡洛模拟指出，随着直流电源的引入，在晶片电极处的电子能量分布 (Electron energy distributions, EEDs) 中，可以观

察到一个高能峰，并且峰值与应用的直流电压值相等。这一结论已经被徐等人通过实验证实^[24]，如图 1.15 所示，为徐等人测得的主体区中和晶片电极上的 EEDs。随后，Wang 等人^[25, 26]以及 Diomede 等人^[27]分别使用 HPEM 代码和混合 PIC/Fluid 的方法，详细地研究了轰击到极板上的高能电子与直流电压之间的关系。他们指出这些高能电子可以以很窄的角度分布轰击到晶片电极，进而抑制绝缘基片上的离子充电效应。最近，Yamaguchi 等人^[29]采用成品刻蚀机对直流叠加双射频源驱动的容性耦合放电进行了实验研究，他们指出这种等离子体源不但可以提高刻蚀率，还可以提高刻蚀过程对 SiOCH 和 SiC 两种材料的刻蚀选择比，这对实际工艺过程非常有意义的。

然而尽管大量工作研究了直流电压和二次电子对直流/射频容性耦合等离子体源的作用，但是直流电压对等离子体内部物理机制引起的改变，高电阻率晶片对这种等离子体源的影响，直流电源与射频源之间的耦合效应，以及二次电子对应的加热机制等内在因素都还不清晰，而这些因素对于工艺参数的优化有重要的参考价值。

1.5 电非对称效应的研究进展

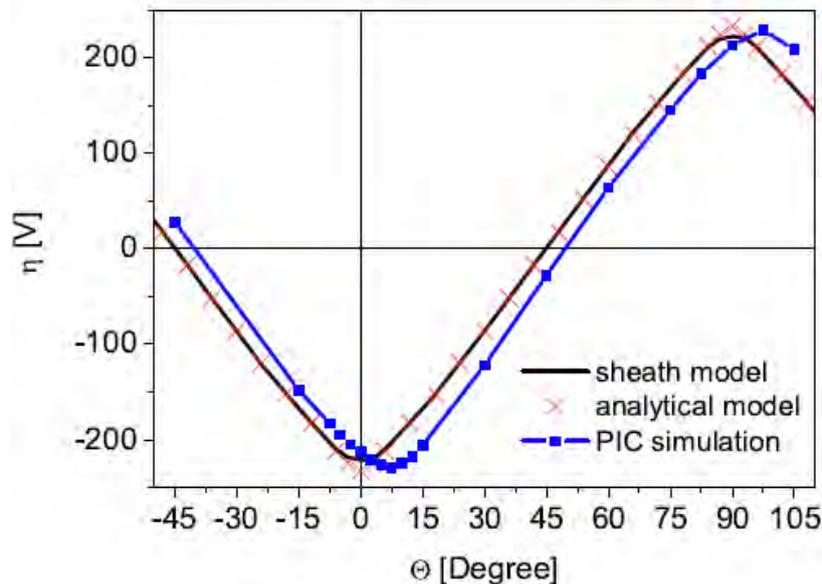


图 1.16 电非对称放电中调节相位角 θ 时的自偏电压，电压波形为

$$V_{ac}(t) = 315.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))^{[45]}$$

Fig. 1.16 DC self-bias for different phase θ in electrical asymmetric discharge, the voltage wave function is $V_{ac}(t) = 315.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))^{[45]}$

在等离子体工艺处理中，由于等离子体密度直接决定着工艺过程的速率，而轰击到基片上的离子能量直接影响表面处理过程，如刻蚀工艺中通常希望离子的能量较高，而在沉积工艺中一般要求离子的能量相对较低，这使得等离子体密度和离子能量的独立调控变得非常重要。传统的双频容性耦合等离子体源正是由于可以在一定程度上实现这种独立调控，而被广泛应用于目前的刻蚀和沉积工艺中。这种等离子源采用两个频率相差很大的双频电源驱动放电，利用低频电源调控离子轰击到基片的能量和角度分布，利用高频电源调控等离子体密度和离子通量。然而越来越多的研究发现，由于两个电源之间很难解耦，在很多参数下，调节低频电源会同时对离子轰击能量和等离子体密度产生影响^[30, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]。并且对于不同的二次电子发射系数，低频电源对等离子体密度产生的影响也不同。这种双频电源之间的耦合作用和二次电子的影响，很大程度地限制了双频 CCP 的应用范围。

波鸿鲁尔大学的 Czarnetzki 课题组提出一种新的技术‘电非对称效应’来实现独立调控等离子体的密度和离子能量，即应用一个基频电源和其偶数次谐波频率的电源共同驱动放电^[46]。他们发现当调节两个电源之间的相位差（即便是在几何对称结构的腔室中），总电压波形的正负极值会变得非对称，并导致两个极板处的鞘层的对称性也发生改变，造成周期内流到每个电极的正负电荷通量不等，形成静电荷的累积，在一侧电极处衍生出自偏直流电压。图 1.16 给出了在电非对称放电中，利用理论模型和 PIC 方法得到的不同相位角 θ 时的自偏电压值。可以看到随着 θ 的改变，直流自偏电压几乎成线性变化，因此可以通过改变 θ 来灵活地调节离子能量，而由于电源幅值和频率大小都没有改变，故等离子体的其他参数，如吸收功率，密度等一般都变化很小。这种技术是由 Heil 等人第一次提出，他们采用数值模型对电非对称效应的理论进行了详细的阐述^[43]。随后，Donko 等人^[45]和 Schulze 等人^[47]分别通过 PIC 模拟和实验手段，在电正性的 Ar 气放电中，证实了电非对称性效应可以实现对离子的能量和通量的独立控制。他们指出，当调节两个电源之间的相位角，离子的能量可以在 3 倍范围能灵活调节，而离子通量的变化范围在较低气压下仅为 $\pm 5\%$ ，如图 1.17 所示，为不同 θ 时离子能量和通量的变化。Schulze 等人还针对电非对称性效应的优化进行了详细的研究，他们提出当低频电压与高频电压的比例接近 0.6 时，放电得到的归一化的自偏电压值最大（由两个电压源振幅之和归一化），即电非对称效应最强^[48]。进一步，通过结合 PIC 模拟和实验诊断的方法，Schulze 等人还研究了电非对称放电中的加热机制^[41, 49]。他们指出在较低的气压下，电子的运动主要为非局域的，加热率的对称性主要受自偏电压的影响，并且最大的加热率往往出现在有最大负自偏电压的鞘层一侧；随着气压的升高，电子的运动逐渐变为局域

为主，加热率的对称性将发生变化，当气压足够高时，最大的加热率会出现在拥有最大扩张鞘层的一侧电极附近。

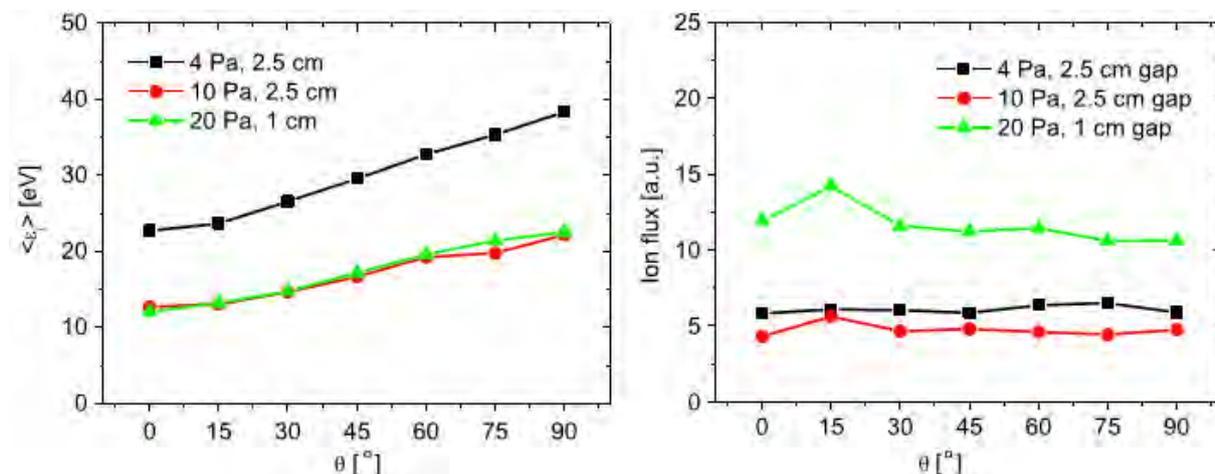


图 1.17 不同间隙时, 4, 10 和 20 Pa 气压下, 轰击到接地极板上的平均离子能量(左图), 离子通量(右图)随 θ 角的变化^[47]

Fig. 1.17 Mean energy of ions hitting the grounded electrode (left) and ion fluxes at the grounded electrode (right) as a function of θ at 4, 10 and 20 Pa at different electrode gaps^[47]

综上所述，大量的理论、模拟和实验工作都已经证实，电非对称效应可以灵活有效地控制离子的属性，但是几乎所有的研究工作都是基于结构最简单的电正性 Ar 气放电，而实际工艺中应用更多的是化学活性更强的电负性气体，如 O_2 , CF_4 。电负性气体放电中往往含有大量的负离子，这些负离子在鞘层势垒的作用下，会在等离子体主体区中形成累积，影响等离子体属性，如鞘层结构、玻姆速度、内部电场等^[1]。因此研究电负性气体放电中的电非对称效应对工艺处理是很有意义的。

同时，由于实际腔室很难做到完全对称，即功率电极的面积一般小于接地电极的面积，因此实际工艺处理中，几何非对称效应和电非对称效应往往会共同发挥作用。然而，上述工作中对于电非对称效应的理论研究都是基于一维模型，无法准确考虑几何因素，而实验诊断方法又只能得到宏观物理量，无法观察到内部物理机制的演化，因此二维模型对于研究实际工艺中的电非对称效应是必不可少的。

1.6 本文研究内容与安排

本文的主要工作是利用 PIC/MCC 方法对直流/射频 CCP 进行模拟研究。文章分为三个部分：第一部分是介绍 PIC/MCC 模拟方法；第二部分是利用 PIC/MCC 模拟方法，研

究直流/射频电源共同驱动的 CCP 放电特性；第三部分是利用 PIC/MCC 模拟方法，研究射频 CCP 中的自生直流偏压的情况，即电非对称效应。

文章具体安排如下：在第一章中，主要介绍了低温等离子体在微电子工业中的应用和几种常见的等离子体源、等离子体刻蚀工艺中的关键问题和两种新型等离子体源（直流/射频 CCP 源和电非对称 CCP 源）。在第二章中，将详细阐述本文所使用的模拟方法，包括一维和二维的 PIC 方法和处理不同粒子之间碰撞的 MCC 方法，以及外电路模型。第三章中将利用一维 PIC/MCC 方法分别对直流/单频源和直流/双频源驱动的 CCP 进行模拟研究。第四章将分别利用一维和二维 PIC/MCC 模拟方法研究电非对称效应对等离子体属性的调控作用，以及几何非对称效应和电非对称效应共同作用时的耦合机制。

2 PIC/MCC 方法

2.1 概述

计算机模拟已经成为等离子体工艺腔室设计和研发的重要辅助手段。通常的数值模拟方法有三种，即基于整体模型的模拟方法，流体力学模拟方法和 PIC 模拟方法。对于整体模型，由于需要采用诸多假设，且只能进行零维模拟，因此通常只被用作于定性的分析^[50, 51, 52, 53]。相比而言，流体力学模型更适合二维与三维模拟，甚至复杂几何形状的模拟，并且计算速度较快，收敛性也很好，故非常适用于实际工艺腔室的优化设计^[54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]。但是流体模型也存在着一些缺陷，即流体方程需要假设各种粒子都处在局域平衡状态，如电子需要服从局域麦克斯韦分布。然而在实际的半导体工业放电处理中，有很多工艺，如刻蚀、溅射等，都是在很低的气压下进行的，带电粒子与中性粒子之间的碰撞频率很低，以至于各种粒子都很难经历充分的碰撞而达到局域平衡状态，尤其是在电负性气体中，有时候电子的分布函数与麦克斯韦分布相差很大。此外，流体力学模型无法研究容性耦合等离子体中非常重要的随机加热过程，并且无法得到离子的能量分布信息。因此流体力学模型很难准确地描述低气压放电下等离子体的动理学行为。

要描述较低气压下非局域、非热平衡的等离子体行为，就需要使用更为精确的 PIC/MCC (particle-in-cell and Monte-Carlo collision)模型^[64, 65, 66, 67, 68, 69]。这种方法是基于第一性原理的动力学方法，而且由日本的南部健一^[70]证明，可以给出波尔兹曼方程的严格解。PIC/MCC 模型几乎能够模拟所有的物理过程，并且可以得到轰击到极板上的离子的能量和角度分布，这些参量对于研究刻蚀过程是很重要的。然而，由于计算稳定性的限制，PIC/MCC 模型需要采用非常小的时间和空间步长，因此计算量很大，特别是二维和三维模拟十分耗时。但是，随着半导体工业的迅速发展，个人和超级计算机的性能不断提升，并且价格也更加便宜，因此 PIC/MCC 模型也越来越多的被人们所关注和使用^[64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80]。

等离子体与其它物质状态的一个主要的区别在于存在一定量的带电粒子^[1]。因此，在等离子体物理中，人们更关心的是带电粒子的行为，而 PIC 模型的本质思想正是通过跟踪带电粒子的运动轨迹来研究等离子体的特性。在 PIC 模型中，模拟空间被化分为许多网格，每个网格中放置一定数量的带电粒子。通过计算网格点上的电荷密度求解空间电磁场分布，并进一步推动带电粒子运动。在本章的 PIC 模型中，还耦合了 MCC 模型

来研究带电粒子与中性气体的碰撞过程^[69, 81, 82], 并假设中性背景气体在空间中是均匀分布的。此外, 由于在实际工艺中, 电源一般是通过外电路耦合到放电极板上, 因此适当的求解外电路模型是有必要的。综上所述, 本章将分成 PIC、MCC 和外电路模型三大部分, 分别介绍相应的算法。图 2.1 给出了 PIC/MCC 模拟的一般步骤, 其中 x_p , v_p , F_p 分别为带电粒子的位置, 速度和受力, ρ_g , E_g , P_g 分别是网格点处的电荷密度, 电场和电势。

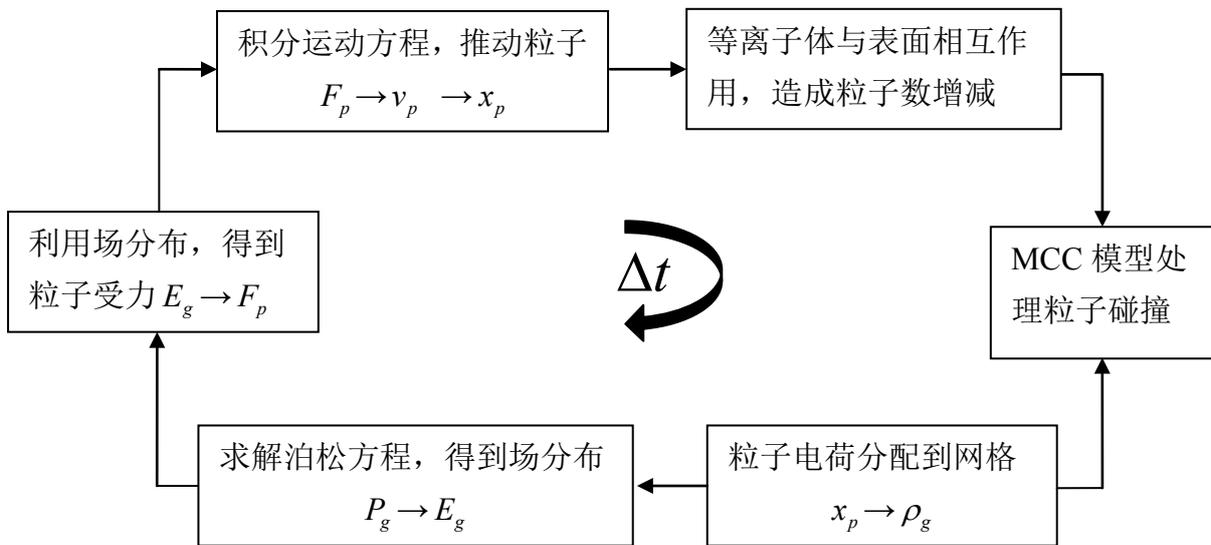


图 2.1 PIC/MCC 计算流程图

Fig.2.1 Flow schematic for the PIC/MCC scheme

2.2 PIC 方法

PIC 方法是基于第一性原理, 即采用经典力学理论来描述等离子体中的带电粒子运动, 因此模拟结果相对可靠。但由于典型的 CCP^[1]等离子体的密度一般在 10^{15} - 10^{17} m^{-3} , 如果真正模拟每一个粒子的行为, 计算量势必难以接受。因此, 当今流行的 PIC 方法, 只模拟一部分粒子的行为, 这部分粒子称为宏粒子^[80, 83]。每个宏粒子可以看成是许多个一起运动的粒子, 它们具有共同的坐标和速度, 并且荷质比与真实粒子的荷质比相等。一个宏粒子可以代表 10^3 - 10^9 (权重因子) 个真实粒子。为减少离散粒子的数值噪声, 通常要求每个空间网格内的宏粒子数目要远大于 1。通过将宏粒子划分到空间网格点上, 计算空间电荷密度, 再求解麦克斯韦方程组就可获得空间电磁场。典型的 CCP 放电腔室的半径一般为 10~40 cm, 两个极板的间隙为 1~10 cm, 射频电源频率为 1~100 MHz,

放电气压为 $10^{-3} \sim 1$ Torr。在此放电条件下，电磁波的波长要远大于放电腔室的尺寸，同时等离子体放电的电流十分小，自身磁场可以忽略，因此本文将使用静电模型，即通过求解泊松方程来确定空间静电场的分布。

2.2.1 电荷分配方法

为计算空间电磁场，PIC 方法需要将宏粒子的电荷分配到邻近的格点，以得到网格上的电荷密度。电荷分配具体过程为：对于一个网格点 z_g ，将所有临近的粒子通过权重函数 $S(z)$ 累积到 z_g 处，进而得到格点处的电荷密度 $\rho(z_g)$ 。可以将 $\rho(z_g)$ 表示为：

$$\rho(z_g) = \sum_p q_p S(z_g - z_p), \quad (2.1)$$

其中 \sum_p 是对所有粒子求和， q_p 是粒子的电荷量。为满足电荷的守恒，权重函数必须得满足归一化条件。粒子电荷的分配方法有很多种，本文将介绍我们程序中所使用的 CIC (Cloud-In-Cell) 方法^[80]。

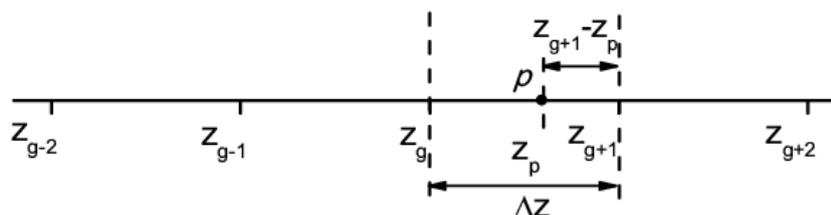


图 2.2 一维粒子电荷分配的权重方法

Fig.2.2 One demonsional particle wrihting method

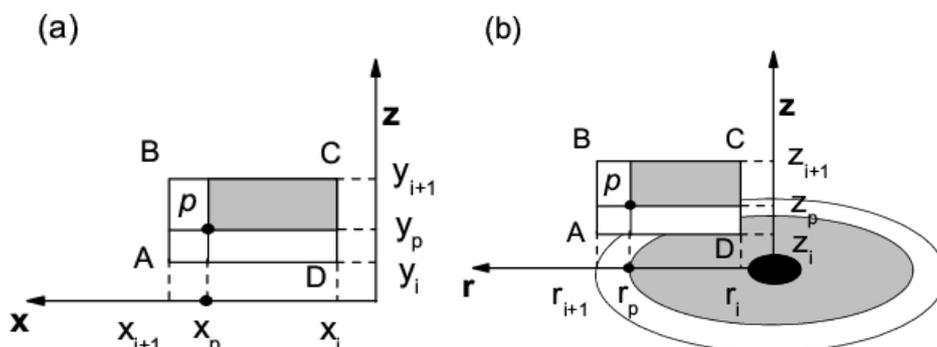


图 2.3 二维粒子电荷分配的权重方法：(a) 笛卡尔 (x, y) 坐标系下；(b) 柱坐标系下
Fig.2.3 Two demonsional particle wrihting method: (a) cartesian (x, y) coordinates; (b) cylindrical coordinates

一维情况比较简单，空间网格单元是长度为 Δz 的线段。如图 2.2 所示，粒子的电荷将分配到左右两个网格点（ g 和 $g+1$ 格点）上， g 点权重函数的形式为：

$$S(z_g) = (z_{g+1} - z_p) / \Delta z. \quad (2.2)$$

$g+1$ 个点的 权重函数可同理获得。

在二维笛卡尔坐标系下，空间网格单元为矩形结构，两个方向的网格长度分别为 Δx 和 Δy 。如图所示，粒子电荷将分配到邻近的四个网格点 A、B、C、D 上，A 点的权重函数为：

$$S_A = \frac{(x_p - x_i)(y_{i+1} - y_p)}{\Delta x \cdot \Delta y}. \quad (2.3)$$

同理可以得到其它三点的权重函数。

在二维柱坐标系下，分别将横向和纵向区间划分成间隔为 Δr 和 Δz 的均匀网格，空间网格单元为圆环结构，如图 2.3 (b) 所示。粒子电荷被分配到邻近的四个网格点 A、B、C、D 上，A 点的权重函数为：

$$S_A = \frac{(r_p^2 - r_i^2)(z_{i+1} - z_p)}{(r_{i+1}^2 - r_i^2) \cdot \Delta z}. \quad (2.4)$$

同理可以得到其它三点的权重函数。

2.2.2 泊松方程

在获得网格点上的电荷密度之后，还需要通过求解泊松方程 $\nabla^2 \phi = -\rho / \epsilon_0$ 来获得空间静电场分布。对于一维模型，泊松方程可以离散化为：

$$-\rho_i = \frac{\phi_{i-1} - 2\phi_i + \phi_{i+1}}{\Delta z^2}, \quad (2.5)$$

Δz 是网格间隔。

对于二维模型，在笛卡尔坐标系下，泊松方程可以离散化为：

$$-\rho_{i,j} = \frac{\phi_{i-1,j} - 2\phi_{i,j} + \phi_{i+1,j}}{\Delta x^2} + \frac{\phi_{i,j-1} - 2\phi_{i,j} + \phi_{i,j+1}}{\Delta y^2}, \quad (2.6)$$

Δx 和 Δy 是两个方向上的网格间隔。

而在柱坐标系下，泊松方程可以离散化为：

$$\begin{cases} -\rho_{j,k} = \frac{2r_{j+1/2}}{(\Delta r^2)_j \Delta r_{j+1/2}} (\phi_{j+1,k} - \phi_{j,k}) + \frac{2r_{j-1/2}}{(\Delta r^2)_j \Delta r_{j-1/2}} (\phi_{j-1,k} - \phi_{j,k}) + \frac{1}{\Delta z^2} (\phi_{j,k+1} - 2\phi_{j,k} + \phi_{j,k-1}) \\ -\rho_{0,k} = \frac{2r_{1/2}}{\Delta r_0^2} \frac{\phi_{1,k} - \phi_{0,k}}{\Delta r_{1/2}} + \frac{(\phi_{0,k+1} - 2\phi_{0,k} + \phi_{0,k-1})}{\Delta z^2} \end{cases}, \quad (2.7)$$

Δz 和 Δr 分别是纵向和径向的网格间隔, $\Delta r_{j+1/2} = r_{j+1} - r_j$, $(\Delta r^2)_j = r_{j+1/2}^2 - r_{j-1/2}^2$, $\Delta r_0^2 = r_{1/2}^2$ 。

由于空间电势分布是由电荷密度分布和极板上的电势共同决定的, 这就导致泊松方程是全域性质的, 因此在求解过程中要耦合适当的边界条件。而在放电实验中的电源都是通过外电路耦合到极板上的, 因此为获得更为准确的模拟结果, 有时需要同时求解外电路模型和泊松方程, 关于外电路模型, 将在 2.4 节中作详细介绍。

求得空间电势后, 可通过差分等式 $E = -\Delta\phi/\Delta x$ 来获得空间的电场分布。由于电场, 电势和电荷密度都定义在网格点上, 因此可采用中心差分格式来获得电场。对于一维情况,

$$E_z = \frac{\phi_{i-1} - \phi_{i+1}}{2\Delta z}. \quad (2.8)$$

对于二维情况,

$$\begin{cases} E_z = \frac{\phi_{i-1,j} - \phi_{i+1,j}}{2\Delta z} \\ E_r = \frac{\phi_{i,j-1} - \phi_{i,j+1}}{2\Delta r} \end{cases}, \quad (2.9)$$

而边界处的电场, 可以采用外插的方式获得。

2.2.3 粒子推动

宏粒子会在空间电磁场的作用下运动。在经典坐标系下, 可以将粒子的牛顿运动方程写成:

$$\begin{aligned} m \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \\ \frac{d\mathbf{x}}{dt} &= \mathbf{v} \end{aligned}, \quad (2.10)$$

其中 m 是粒子的质量, \mathbf{v} 是速度, \mathbf{B} 是磁场。本文中只考虑静电场的作用, 因此可以忽略等式中的磁场 \mathbf{B} 。由于电场只定义在网格点上, 为推动粒子, 需要应用 2.1.1 节中提到的权重函数, 经插值求得粒子所在位置处的电场, 即:

$$\mathbf{E}(z_p) = \sum_g \mathbf{E}S(z_g - z_p). \quad (2.11)$$

这里 \sum_p 表示对粒子的所有相邻格点求和。对于一维情况, 可以将 z_p 处的电场写为:

$$\mathbf{E}(z_p) = \left[\frac{z_{i+1} - z_p}{z_{i+1} - z_i} \right] \mathbf{E}_i + \left[\frac{z_p - z_i}{z_{i+1} - z_i} \right] \mathbf{E}_{i+1}, \quad (2.12)$$

其中 z_{i+1} 和 z_i 分别为粒子 z_p 左右两侧的网格点。

在时间上采用中心差分方法，可将牛顿运动方程离散化。对于一维平板结构，可以将粒子的运动方程离散化为：

$$m \frac{\mathbf{v}_z^{t+\Delta t/2} - \mathbf{v}_z^{t-\Delta t/2}}{\Delta t} = q\mathbf{E}^t, \quad (2.13)$$

$$\frac{z^{t+\Delta t} - z^t}{\Delta t} = \mathbf{v}_z^{t+\Delta t/2}$$

这种格式也称为蛙跳格式，因其具有能量守恒的特点，已被广泛应用于 PIC 模拟方法中。同理可得到二维情况下的电场差值和运动方程的离散化公式。

2.3 MCC 模型

2.3.1 伪碰撞方法

PIC 模型是一种无碰撞的模型。然而，即便是在较低气压下，带电粒子与中性粒子之间的碰撞对于维持放电也是至关重要的。尽管，可以使用 Monte Carlo (MC) 方法将碰撞过程耦合到 PIC 方法中去，可是 PIC 方法是采用固定的时间步长同时推动所有粒子运动，而传统的 MC 方法处理任意两个碰撞之间的时间间隔却是随机产生的，这就导致 MC 方法和 PIC 方法很难兼容到一起。加利福尼亚大学伯克利分校的研究小组提出一种新的碰撞模型—Monte Carlo collision (MCC) 模型^[69, 81]，即采用固定的时间步长，同时使用伪碰撞方法处理具体碰撞过程。

考虑一个粒子 i 具有动能 $\varepsilon_i = mv_i^2/2$ ，它与靶粒子之间的相对速度的绝对值为 $g = |v_i - V_i|$ 。如果靶粒子的密度为 $n_i(x_i)$ ，碰撞的截面为 $\sigma(\varepsilon_i)$ ，那么碰撞的频率 ν_{coll} 可以写为：

$$\nu_{coll} = n_i(x_i)\sigma(\varepsilon_i)g, \quad (2.14)$$

这里需要指明的是，由于电子的速度要远大于中性粒子，故在处理电子与中性粒子的碰撞时，可以直接用电子的速度 v_i 来代替相对速度 g ，而处理离子与中性粒子的碰撞时，则必须使用相对速度。

如果一共有 N 种类型的碰撞发生，碰撞总截面 $\sigma_T(\varepsilon_i)$ 就是对所有碰撞截面 ($\sigma_j(\varepsilon_i), 1 \leq j \leq N$) 求和：

$$\sigma_T(\varepsilon_i) = \sigma_1(\varepsilon_i) + \dots + \sigma_n(\varepsilon_i), \quad (2.15)$$

那么 i 粒子在一个时间步长 Δt 内，经历的碰撞概率为：

$$P_i = 1 - \exp(-v_i \Delta t \sigma_T(\varepsilon_i) n_i(x_i)), \quad (2.16)$$

将碰撞概率 P_i 与随机数 R ($0 \leq R \leq 1$) 比较。如果 $R \leq P_i$ ，则发生碰撞，并用另一个随机数来判断碰撞的类型；否则，不发生碰撞。

由于 MCC 模型在 Δt 内，最多只会处理一次碰撞，因而会产生一个误差 r ，即 Δt 内发生多次碰撞造成的误差。如果假设每次碰撞散射出去的电子的属性不变，那么 Δt 内发生 n 次碰撞的概率大致为 P_i^n 。这样积分可得到总的误差值

$$r \approx \sum_{k=2}^{\infty} P_i^k = \frac{P_i^2}{1-P_i}, \quad (2.17)$$

一般要求误差 $r < 0.01$ ，即 $P_i < 0.095$ ，这就要求 Δt 不能太大。由公式 (2.16) 可以得到 Δt 需要满足 $v_i \Delta t \sigma_T(\varepsilon_i) n_i(x_i) \leq 0.1$ 。

当选取的 Δt 满足上述条件时，就可以将碰撞模型与 PIC 模型实现兼容。然而，如若对每一个粒子在每一个时间步长内都进行一次概率 P_i 的计算，会使得计算量很大。因此这里定义一个不变的碰撞频率 ν_{\max} ，

$$\nu_{\max} = \max_x(n_i(x)) \max_E \left(\sigma_T(\varepsilon) \left(\frac{2E}{m_p} \right)^{1/2} \right), \quad (2.18)$$

m_p 是带电粒子的质量， $\max()$ 为取最大值函数。这个频率在每次计算的一开始便求得。由于 ν_{\max} 中包含没有发生实际碰撞过程的碰撞频率值，因此等式 (2.18) 中包含着另一个碰撞过程，即‘伪碰撞’。这种处理碰撞过程的方法被称作伪碰撞方法。

PIC/MCC 模型中通常设定中性气体在整个模拟区域内，具有均匀的密度分布 n_i ，但在处理带电粒子之间的碰撞时，则要在每个 Δt 内求得整个模拟区域内，最大的靶粒子密度值 $n_i(x_i)$ 。

在每个 Δt 内，采用伪碰撞方法得到的最大碰撞概率为，

$$P_{null} = 1 - \exp(-\nu_{\max} \Delta t), \quad (2.19)$$

如果模拟某种粒子总数是 N_p ，那么这种粒子在 Δt 内，所能经历碰撞的最大粒子数 N_{coll} 为

$$N_{coll} = N_p P_{null} = N_p (1 - \exp(-\nu_{\max} \Delta t)), \quad (2.20)$$

在所有粒子中，随机抽取 N_{coll} 个粒子，然后对每一个粒子 i ，产生一个随机数 R ($0 \leq R \leq 1$)，进行如下碰撞类型的判断，

$$\begin{aligned}
R &\leq \frac{v_1(\varepsilon_i)}{v_{\max}} && \text{碰撞类型1} \\
\frac{v_1(\varepsilon_i)}{v_{\max}} &\leq R \leq \frac{v_1(\varepsilon_i) + v_2(\varepsilon_i)}{v_{\max}} && \text{碰撞类型2} \\
&\dots\dots && \\
\frac{\sum_{j=1}^N v_j(\varepsilon_i)}{v_{\max}} &\leq R && \text{伪碰撞(不发生碰撞)}
\end{aligned}
\tag{2.21}$$

通常 $N_{coll} \ll N_p$ ，使得伪碰撞方法相对标准的碰撞方法节省很多计算时间，很多时候甚至可以节省 100 倍的计算量。

一旦碰撞发生，就要根据碰撞的类型来获得碰撞之后粒子的能量和散射角，以计算粒子碰撞之后的速度等属性。至于具体需要考虑哪些碰撞，通常是根据放电中两种粒子的密度乘积相对其它粒子密度的关系来决定：设定两种粒子 i 和 j ，密度分别为 n_i 和 n_j ，它们之间碰撞的概率正比于 $n_i n_j$ 与碰撞截面的乘积，如果 $n_i n_j$ 远小于其他粒子之间的密度乘积，那么就可以忽略这两种 i, j 粒子之间的碰撞过程。例如，对于 Ar 气容性耦合放电，等离子体中的电子和离子密度一般为 $n_e \approx n_i \approx 10^{16} m^{-3}$ ，中性粒子密度为 $n_A \approx 2 \times 10^{21} m^{-3}$ ，那么 $n_i n_j$ 与 n_A^2 的比例，对于 e-Ar, Ar⁺-Ar 的碰撞是 5×10^{-6} ，而对于 e-e, e-Ar⁺ 的库仑碰撞则为 2.5×10^{-11} 。因此对于 Ar 气放电，一般只考虑带电粒子与中性粒子之间的碰撞。但是，在电负性气体放电中，如 O₂, CF₄ 气体放电，由于正负离子之间的复合反应是负离子损失的重要途径，因此需要把它考虑进来。而在低气压的 CF₄ 气体放电中，电子与正离子之间的复合反应对于电子密度的收敛有重要作用，因此在模拟中也需要把它考虑进来。

2.3.2 电子与中性粒子的碰撞处理

1 碰撞过程

本论文所考虑的放电气体包括：Ar, O₂, CF₄ 三种气体。在模拟中只跟踪带电粒子的运动，因此假设这些中性气体是空间均匀的。在表 2.1 中，分别列出了电子与三种中性气体的原子（分子）之间的碰撞过程。

不同碰撞过程的处理方法，即碰撞之后电子速度的计算方法是不同的。通常可以碰撞过程大致分为两类：弹性碰撞与非弹性碰撞。在弹性碰撞过程中，原子或分子的内能不变，即动能守恒；而在非弹性碰撞中，如（激发，电离等过程），原子或分子的内能发生改变。

2 碰撞后速度的计算

首先，考虑一般的弹性碰撞情形：假设两个球对称的粒子，其质量分别为 m 和 M ，碰撞之前的速度为 \mathbf{v} 和 \mathbf{V} ，相对速度为 $\mathbf{g} = \mathbf{v} - \mathbf{V}$ 。碰撞之后的速度和相对速度分别记为 \mathbf{v}' ， \mathbf{V}' 和 $\mathbf{g}' = \mathbf{v}' - \mathbf{V}'$ 。不失一般性，可以将粒子的速度变换到质心系中，根据动量和能量守恒来求解碰撞之后的速度。在质心系中，两个粒子在碰撞前后的速度始终是相互平行的，只是碰撞后的速度相对原来的运动方向偏转 χ 角。一旦确定了这个 χ 角，可以由下式得到碰撞后的速度^[82, 84]：

$$\begin{aligned}\mathbf{v}' &= \mathbf{v} - \frac{M}{m+M}[\mathbf{g}(1 - \cos \chi) + \mathbf{h} \sin \chi] \\ \mathbf{V}' &= \mathbf{V} - \frac{m}{m+M}[\mathbf{g}(1 - \cos \chi) + \mathbf{h} \sin \chi]\end{aligned}\quad (2.22)$$

笛卡尔分量 \mathbf{h} 为：

$$\begin{aligned}h_x &= g_{\perp} \cos \phi \\ h_y &= -\frac{g_x g_y \cos \phi + g g_z \sin \phi}{g_{\perp}}, \\ h_z &= -\frac{g_x g_z \cos \phi + g g_y \sin \phi}{g_{\perp}}\end{aligned}\quad (2.23)$$

其中 $g = \sqrt{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}$ ， $g_{\perp} = \sqrt{g_y^2 + g_z^2}$ ， χ 被称为散射角，方位角 ϕ 是质心系和某一参考系的夹角。由于这一参考系的方向是任意的，因此其概率密度函数为 $(2\pi)^{-1}$ ，即方位角是各向同性的：

$$\phi = 2\pi R, \quad (2.24)$$

其中 R 是在 $[0,1]$ 之间均匀分布的随机数。散射角 χ 是由两个粒子之间的相互作用势和微分散射截面 $\sigma(g, \chi)$ 共同决定，需要通过计算粒子碰撞后散射到各个方向的几率来得到。在质心系中，粒子碰撞后散射到某一个角度的几率为

$$P(V, \chi) = \frac{\sigma(g, \chi)}{\sigma_T} \sin \chi d\chi d\phi, \quad (2.25)$$

σ_T 是微分截面 $\sigma(g, \chi)$ 对立体角的积分

$$\sigma_T = \int_0^{4\pi} \sigma(g, \chi') d\Omega = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma(g, \chi') \sin \chi' d\chi', \quad (2.26)$$

因此散射角 χ 的抽样方法为^[82]

$$\frac{2\pi}{\sigma_T} \int_0^\chi \sigma(g, \chi') \sin \chi' d\chi' = R, \quad (2.27)$$

对于微分散射截面 $\sigma(g, \chi)$ 的计算，依赖于相互作用势。例如电子与氩原子之间的所有碰撞，相互作用势都可以近似为屏蔽的库仑势。这种情况下，归一化的微分散射截面为^[85]

$$\sigma(g, \chi) = \frac{1}{4\pi} \frac{1+8\varepsilon}{(1+4\varepsilon-4\varepsilon \cos \chi)^2}, \quad (2.28)$$

其中 $\varepsilon = E/E_0$ 是无量纲能量， E 是电子的相对能量， E_0 是原子的单位能量 27.21 eV。进一步可得

$$\cos \chi = 1 - \frac{2R}{1+8\varepsilon(1-R)}, \quad (2.29)$$

如果假设微分散射截面与散射角 χ 无关，只是相对速度 g 的函数，那么 $\sigma_T = 4\pi\sigma(g)$ ，带入到式 (2.27) 中可得到各向同性的散射角

$$\cos \chi = 1 - 2R, \quad (2.30)$$

此时 χ 在 $[0, \pi]$ 之间是各向同性的。对于缺少两个粒子间微分散射截面数据的情形，可以采用此各向同性假设。在本论文中，对于 e-O₂ 碰撞和 e-CF₄ 碰撞的处理，就是采用了这种假设。同时，对于电子与中性粒子之间的碰撞，通常可以简化处理，忽略电子的质量和中性粒子的速度，即 $M+m \approx M$ 和 $\mathbf{g} \approx \mathbf{v}$ 。

考虑电子与中性气体的激发碰撞，则动量和能量的守恒等式变为

$$m\mathbf{v}' + M\mathbf{V}' = m\mathbf{v} + M\mathbf{V}, \quad (2.31)$$

$$\frac{1}{2}\mu(\mathbf{v}' - \mathbf{V}')^2 + E_{th} = \frac{1}{2}\mu(\mathbf{v} - \mathbf{V})^2, \quad (2.32)$$

其中 E_{th} 是激发碰撞的阈值能， $\mu = m \cdot M / (m + M)$ 是折合质量。如果考虑简化处理，即 $M+m \approx M$ 和 $\mathbf{g} \approx \mathbf{v}$ ，那么

$$v' = \sqrt{v^2 - \frac{2E_{th}}{m}}, \quad (2.33)$$

南部^[82]提出一种等效速度的方法，即设定一个速度

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} \sqrt{1 - \frac{E_{th}}{E}}, \quad (2.34)$$

其中， $E = mv^2/2$ 是电子碰撞之前的能量。假定两个粒子在碰撞之前的速度分别为 $\tilde{\mathbf{v}}$ 和 \mathbf{V} ，利用上文处理弹性碰撞的方法即可计算碰撞之后的速度。

最后，我们考虑电子与中性气体的电离碰撞。可以将电离表达式写成^[82]

$$e_1(\mathbf{v}) + A(\mathbf{V}) \rightarrow e_1(\mathbf{v}') + e_2(\mathbf{v}'') + A^+(\mathbf{V}'), \quad (2.35)$$

其中 A^+ 是离子， e_1 和 e_2 分别是入射和新电离出的电子，括号内的符号代表着速度。能量守恒等式为

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}MV^2 = \frac{1}{2}mv'^2 + \frac{1}{2}Mv''^2 + E_{th}, \quad (2.36)$$

其中 E_{th} 是电离的阈值能。由于中性粒子和电子之间巨大的质量差，我们可以假定当中性粒子经过电离碰撞而失去一个电子变成离子后，其运动轨迹和速度均不受影响，即 $\mathbf{V}' = \mathbf{V}$ ，故能量守恒等式可变为

$$\frac{1}{2}mv^2 - E_{th} = \frac{1}{2}mv'^2 + \frac{1}{2}mv_{ej}'^2, \quad (2.37)$$

等式左边为电离后剩余的能量。我们需要找到一种算法将此能量分给经碰撞散射和新电离出的电子，一般采用随机方法^[82]，即

$$E_{scat} = \frac{mv'^2}{2} = R\Delta E, \quad (2.38)$$

$$E_{ej} = \frac{mv_{ej}'^2}{2} = (1-R)\Delta E, \quad (2.39)$$

由此可以得到

$$v' = \sqrt{v^2 - \frac{2(E_{th} + E_{ej})}{m}}, \quad (2.40)$$

类似于激发碰撞的处理，可以假定一个速度^[82]

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} \sqrt{1 - \frac{E_{th} + E_{ej}}{E}}, \quad (2.41)$$

仿照弹性碰撞的处理方法，即可计算散射电子碰撞后的速度。而对于新生成的电子，可以假定其速度^[82]

$$\tilde{\mathbf{v}}_{ej} = \frac{\mathbf{v}}{v} \sqrt{\frac{2E_{ej}}{E}}, \quad (2.42)$$

碰撞之后的速度的确定，可以采用相同的方法。

此外，对于电子与分子之间的附着反应，由于电子会附着到分子上而形成负离子，因此只需要将此电子从模拟中消除，并将多余的电子能量分给负离子，运动方向仍为原中性粒子的方向。

表 2.1 Ar, O₂, CF₄ 三种气体中电子(e)与中性粒子的碰撞过程列表。σ(ε) 代表反应截面, κ 代表速率常数。速率常数和电子温度 T_e 的单位分别为 10⁻¹³m⁻³s⁻¹ 和 eV^[73, 81]

Table 2.1 Collisions of the electron-neutral considered in the Ar, O₂, CF₄ simulations. σ(ε) and κ represent the cross sections and rate constants, respectively. The rate constants and electron temperature T_e are in 10⁻¹³m⁻³s⁻¹ and eV, respectively^[73, 81]

Ar		
e + Ar → e + Ar	Elastic scattering	σ(ε)
e + Ar → e + Ar*	Total electronic excitation (11.5 eV)	σ(ε)
e + Ar → e + Ar ⁺	Ionization (15.8 eV)	σ(ε)
O₂		
e + O ₂ → e + O ₂	Momentum transfer	σ(ε)
e + O ₂ → e + O ₂ (r)	Rotational excitation	σ(ε)
e + O ₂ → e + O ₂ (v=1-4)	Vibrational excitation	σ(ε)
e + O ₂ → e + O ₂ (a ¹ Δ _g)	Metastable excitation (0.98 eV)	σ(ε)
e + O ₂ → e + O ₂ (b ¹ Ξ _g ⁺)	Metastable excitation (1.63 eV)	σ(ε)
e + O ₂ → O + O ⁻	Dissociative attachment (4.2 eV)	σ(ε)
e + O ₂ → e + O ₂ (c ¹ Ξ _u ⁻ , A ³ Ξ _u ⁺)	Metastable excitation (4.5 eV)	σ(ε)
e + O ₂ → e + O(3P) + O(3P)	Dissociation (6.0 eV)	σ(ε)
e + O ₂ → e + O(3P) + O(1D)	Dissociation (8.4 eV)	σ(ε)
e + O ₂ → e + O(1D) + O(1D)	Dissociation (10.0 eV)	σ(ε)
e + O ₂ → e + O ₂ ⁺ + e	Ionization (12.06 eV)	σ(ε)
e + O ₂ → e + O + O*(3p ³ P)	Dissociative excitation (14.7 eV)	σ(ε)
e + O ₂ (a ¹ Δ _g) → O + O ⁻	Dissociative attachment	κ(T _e)
CF₄		
e + CF ₄ → e + CF ₄	Momentum transfer	σ(ε)
e + CF ₄ → e + CF ₄ (v1)	Vibrational excitation (0.108 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → e + CF ₄ (v3)	Vibrational excitation (0.168 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → e + CF ₄ (v4)	Vibrational excitation (0.077 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → e + CF ₄ *	Electronic excitation (7.54 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → F ⁻ + CF ₃	Electron attachment (5 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → F + CF ₃ ⁻	Electron attachment (5 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → e + F ⁻ + CF ₃ ⁺	Dissociation (12 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → 2e + F + CF ₃ ⁺	Dissociative ionization (16 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → e + F + CF ₃	Neutral dissociation (12 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → e + 2F + CF ₂	Neutral dissociation (17 eV)	σ(ε)
e + CF ₄ → e + 3F + CF	Neutral dissociation (18 eV)	σ(ε)

2.3.3 离子与中性粒子的碰撞处理

1 碰撞过程

对于三种放电气体 (Ar, O₂, CF₄)，所模拟的离子种类分别为：Ar 气中的 Ar⁺ 离子，O₂ 中的 O⁻ 和 O₂⁺ 离子，以及 CF₄ 中的 F⁻，CF₃⁻，CF₃⁺ 离子。表 2.2 中给出了 Ar 和 O₂ 气体中，离子与中性粒子之间的碰撞过程。

表 2.2 Ar, O₂ 气体中离子的碰撞过程列表。 $\sigma(\varepsilon)$ 代表的是反应截面， κ 代表的是速率常数。速率常数和电子温度 T_e 的单位分别为 $10^{-13} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ 和 eV^[81]

Table 2.2 Collisions of the ions considered in the Ar, O₂ simulations. $\sigma(\varepsilon)$ and κ represent the cross sections and rate constants, respectively. The rate constants and electron temperature T_e are in $10^{-13} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ and eV, respectively^[81]

Ar		
Ar ⁺ + Ar → Ar ⁺ + Ar	Elastic isotropic scattering	$\sigma(\varepsilon)$
Ar ⁺ + Ar → Ar + Ar ⁺	Scattering in the backward direction	$\sigma(\varepsilon)$
O ₂		
O ⁻ + O ₂ (¹ Δ _g) → O ₃ + e	Associative detachment	$\kappa(10^{-3})$
O ⁻ + O ₂ → O + O ₂ + e	Detachment (1.456 eV)	$\sigma(\varepsilon)$
O ⁻ + O ₂ → O ⁻ + O ₂	Scattering	$\sigma(\varepsilon)$
O ⁻ + O ₂ ⁺ → O + O ₂	Mutual neutralization	$\kappa(3.0)$
O ₂ ⁺ + O ₂ → O ₂ + O ₂ ⁺	Charge exchange	$\sigma(\varepsilon)$
O ₂ ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + O ₂	Scattering	$\sigma(\varepsilon)$

由于 CF₄ 气体中各离子与中性气体之间的碰撞类型较多，且无法找到足够的碰撞截面数据，需要采用特殊的吸热反应碰撞模型^[86, 87]来处理，因此这里只给出 CF₃^{+/-} - CF₄ 与 F⁻ - CF₄ 之间的碰撞反应式和阈值能，具体见表 2.3, 2.4 和 2.5。碰撞的总截面是通过 Langevin-Hasse 模型获得，每一个反应发生的概率则是使用 Rice-Rampsperger-Kassel (RRK)理论来计算。

表 2.3 CF_4 气体中 CF_3^+ 离子的碰撞过程列表。 ΔE 为阈值能量，单位 $\text{eV}^{[72, 73]}$

Table 2.3 CF_3^+ - CF_4 reactions considered in the model and the corresponding thermodynamic threshold energies ΔE in $\text{eV}^{[72, 73]}$

$\text{CF}_3^+ + \text{CF}_4 \rightarrow$	ΔE (eV)	$\text{CF}_3^+ + \text{CF}_4 \rightarrow$	ΔE (eV)
1. $\text{CF}_3^+ + \text{CF}_3 + \text{F}$	5.621	21. $\text{CF}_2^+ + \text{CF} + \text{F}_2 + 2\text{F}$	19.024
2. $\text{CF}_2^+ + \text{CF}_4 + \text{F}$	5.843	22. $\text{CF}_3^+ + \text{C} + 4\text{F}$	20.392
3. $\text{CF}^+ + \text{CF}_4 + \text{F}_2$	7.546	23. $\text{CF}_2^+ + \text{CF} + 4\text{F}$	20.624
4. $\text{CF}_3^+ + \text{CF}_2 + \text{F}_2$	7.598	24. $\text{CF}^+ + \text{CF} + 2\text{F}_2 + \text{F}$	20.727
5. $\text{CF}^+ + \text{CF}_4 + 2\text{F}$	9.146	25. $\text{CF}^+ + \text{CF} + \text{F}_2 + 3\text{F}$	22.327
6. $\text{CF}_3^+ + \text{CF}_2 + 2\text{F}$	9.198	26. $\text{CF}_2^+ + \text{C} + 2\text{F}_2 + \text{F}$	23.035
7. $\text{CF}_2^+ + \text{CF}_3 + \text{F}_2$	9.846	27. $\text{CF}^+ + \text{CF} + 5\text{F}$	23.927
8. $\text{CF}_2^+ + \text{CF}_3 + 2\text{F}$	11.464	28. $\text{CF}_2^+ + \text{C} + \text{F}_2 + 3\text{F}$	24.635
9. $\text{CF}^+ + \text{CF}_3 + \text{F}_2 + \text{F}$	13.167	29. $\text{CF}^+ + \text{C} + 3\text{F}_2$	24.738
10. $\text{CF}_3^+ + \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F}$	13.181	30. $\text{CF}_2^+ + \text{C} + 5\text{F}$	26.235
11. $\text{CF}_2^+ + \text{CF}_2 + \text{F}_2 + \text{F}$	13.441	31. $\text{CF}^+ + \text{C} + 2\text{F}_2 + 2\text{F}$	26.338
12. $\text{CF}^+ + \text{CF}_3 + 3\text{F}$	14.767	32. $\text{CF}^+ + \text{C} + \text{F}_2 + 4\text{F}$	27.938
13. $\text{CF}_3^+ + \text{CF} + 3\text{F}$	14.781	33. $\text{CF}^+ + \text{C} + 6\text{F}$	29.538
14. $\text{CF}_2^+ + \text{CF}_2 + 3\text{F}$	15.041	34. $\text{C}^+ + \text{C} + 3\text{F}_2 + \text{F}$	32.555
15. $\text{CF}^+ + \text{CF}_2 + 2\text{F}_2$	15.144	35. $\text{C}^+ + \text{C} + 2\text{F}_2 + 3\text{F}$	34.155
16. $\text{CF}^+ + \text{CF}_2 + \text{F}_2 + 2\text{F}$	16.744	36. $\text{C}^+ + \text{C} + \text{F}_2 + 5\text{F}$	35.755
17. $\text{CF}_3^+ + \text{C} + 2\text{F}_2$	17.192	37. $\text{C}^+ + \text{C} + 7\text{F}$	37.355
18. $\text{CF}_2^+ + \text{CF} + 2\text{F}_2$	17.424	38. $\text{F}^+ + 2\text{C} + 3\text{F}_2$	38.717
19. $\text{CF}^+ + \text{CF}_2 + 4\text{F}$	18.344	39. $\text{F}^+ + 2\text{C} + 2\text{F}_2 + 2\text{F}$	40.317
20. $\text{CF}_2^+ + \text{C} + \text{F}_2 + 2\text{F}$	18.792	40. $\text{F}^+ + 2\text{C} + \text{F}_2 + 4\text{F}$	41.917
		41. $\text{F}^+ + 2\text{C} + 6\text{F}$	43.517

表 2.4 CF_4 气体中 CF_3^- 离子的碰撞过程列表, 其中 ΔE 为阈值能量, 单位 eV^[72, 73]

 Table 2.4 $\text{CF}_3^- - \text{CF}_4$ reactions considered in the model and the corresponding thermodynamic threshold energies ΔE in eV^[72, 73]

$\text{CF}_3^- + \text{CF}_4 \rightarrow$	ΔE (eV)	$\text{CF}_3^- + \text{CF}_4 \rightarrow$	ΔE (eV)
1. $\text{CF}_3 + \text{CF}_4 + \text{e}$	1.871	35. $\text{CF}_3^- + \text{C} + \text{F}_2 + 2\text{F}$	18.792
2. $\text{F}^- + \text{CF}_2 + \text{CF}_4$	1.927	36. $\text{CF}_3 + \text{C} + 2\text{F}_2 + \text{e}$	19.063
3. $\text{CF}_2 + \text{CF}_4 + \text{F} + \text{e}$	5.448	37. $\text{F}^- + 2\text{CF} + 2\text{F}_2$	19.091
4. $\text{CF}_3^- + \text{CF}_3 + \text{F}$	5.621	38. $\text{F}^- + \text{CF}_2 + \text{C} + 2\text{F}_2$	19.119
5. $2\text{CF}_3 + \text{F} + \text{e}$	7.492	39. $\text{CF}_2 + \text{CF} + 4\text{F} + \text{e}$	20.229
6. $\text{F}^- + \text{CF} + \text{CF}_4 + \text{F}$	7.510	40. $\text{CF}_3^- + \text{C} + 4\text{F}$	20.392
7. $\text{F}^- + \text{CF}_2 + \text{CF}_3 + \text{F}$	7.548	41. $\text{CF}_3 + \text{C} + \text{F}_2 + 2\text{F} + \text{e}$	20.663
8. $\text{CF}_3^- + \text{CF}_2 + \text{F}_2$	7.598	42. $\text{F}^- + 2\text{CF} + \text{F}_2 + 2\text{F}$	20.691
9. $\text{CF}_3^- + \text{CF}_2 + 2\text{F}$	9.198	43. $\text{F}^- + \text{CF}_2 + \text{C} + \text{F}_2 + 2\text{F}$	20.719
10. $\text{CF} + \text{CF}_4 + \text{F}_2 + \text{e}$	9.431	44. $\text{CF}_3 + \text{C} + 4\text{F} + \text{e}$	22.263
11. $\text{CF}_3 + \text{CF}_2 + \text{F}_2 + \text{e}$	9.469	45. $\text{F}^- + 2\text{CF} + 4\text{F}$	22.291
12. $\text{F}^- + 2\text{CF}_2 + \text{F}_2$	9.525	46. $\text{F}^- + \text{CF}_2 + \text{C} + 4\text{F}$	22.319
13. $\text{CF} + \text{CF}_4 + 2\text{F} + \text{e}$	11.031	47. $2\text{CF} + 2\text{F}_2 + \text{F} + \text{e}$	22.612
14. $\text{CF}_3 + \text{CF}_2 + 2\text{F} + \text{e}$	11.069	48. $\text{CF}_2 + \text{C} + 2\text{F}_2 + \text{F} + \text{e}$	22.640
15. $\text{F}^- + 2\text{CF}_2 + 2\text{F}$	11.125	49. $2\text{CF} + \text{F}_2 + 3\text{F} + \text{e}$	24.212
16. $\text{F}^- + \text{CF} + \text{CF}_3 + \text{F}_2$	11.531	50. $\text{CF}_2 + \text{C} + \text{F}_2 + 3\text{F} + \text{e}$	24.240
17. $2\text{CF}_2 + \text{F}_2 + \text{F} + \text{e}$	13.046	51. $\text{F}^- + \text{CF} + \text{C} + 2\text{F}_2 + \text{F}$	24.702
18. $\text{F}^- + \text{CF} + \text{CF}_3 + \text{F}_2$	13.131	52. $2\text{CF} + 5\text{F} + \text{e}$	25.812
19. $\text{CF}_3^- + \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F}$	13.181	53. $\text{CF}_2 + \text{C} + 5\text{F} + \text{e}$	25.840
20. $\text{F}^- + \text{C} + \text{CF}_4 + \text{F}_2$	14.219	54. $\text{F}^- + \text{CF} + \text{C} + \text{F}_2 + 3\text{F}$	26.302
21. $2\text{CF}_2 + 3\text{F} + \text{e}$	14.646	55. $\text{CF} + \text{C} + 3\text{F}_2 + \text{e}$	26.623
22. $\text{CF}_3^- + \text{CF} + 3\text{F}$	14.781	56. $\text{F}^- + \text{CF} + \text{C} + 5\text{F}$	27.902
23. $\text{C} + \text{CF}_4 + \text{F}_2 + \text{F} + \text{e}$	15.042	57. $\text{CF} + \text{C} + 2\text{F}_2 + 2\text{F} + \text{e}$	28.223
24. $\text{CF}_3 + \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F} + \text{e}$	15.052	58. $\text{F}^- + 2\text{C} + 3\text{F}_2$	28.713
25. $\text{F}^- + \text{CF}_2 + \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F}$	15.108	59. $\text{CF} + \text{C} + \text{F}_2 + 4\text{F} + \text{e}$	29.823
26. $\text{F}^- + \text{C} + \text{CF}_4 + 2\text{F}$	15.819	60. $\text{F}^- + 2\text{C} + 2\text{F}_2 + 2\text{F}$	30.313
27. $\text{C} + \text{CF}_4 + 3\text{F} + \text{e}$	16.642	61. $\text{CF} + \text{C} + 6\text{F} + \text{e}$	31.423
28. $\text{CF}_3 + \text{CF} + 3\text{F} + \text{e}$	16.652	62. $\text{F}^- + 2\text{C} + \text{F}_2 + 4\text{F}$	31.913
29. $\text{F}^- + \text{CF}_2 + \text{CF} + 3\text{F}$	16.708	63. $2\text{C} + 3\text{F}_2 + \text{F} + \text{e}$	32.234
30. $\text{CF}_2 + \text{CF} + 2\text{F}_2 + \text{e}$	17.029	64. $\text{F}^- + 2\text{C} + 6\text{F}$	33.513
31. $\text{F}^- + \text{C} + \text{CF}_3 + \text{F}_2 + \text{F}$	17.142	65. $2\text{C} + 2\text{F}_2 + 3\text{F} + \text{e}$	33.834
32. $\text{CF}_3^- + \text{C} + 2\text{F}_2$	17.192	66. $2\text{C} + \text{F}_2 + 5\text{F} + \text{e}$	35.434
33. $\text{CF}_2 + \text{CF} + \text{F}_2 + 2\text{F} + \text{e}$	18.629	67. $2\text{C} + 7\text{F} + \text{e}$	37.034
34. $\text{F}^- + \text{C} + \text{CF}_3 + 3\text{F}$	18.742		

表 2.5 CF_4 气体中 F^- 离子的碰撞过程列表, ΔE 为阈值能量, 单位 $\text{eV}^{[72, 73]}$

Table 2.5 $\text{F}^- - \text{CF}_4$ reactions considered in the model and the corresponding thermodynamic threshold energies ΔE in $\text{eV}^{[72, 73]}$

$\text{F}^- + \text{CF}_4 \rightarrow$	ΔE (eV)	$\text{F}^- + \text{CF}_4 \rightarrow$	ΔE (eV)
1. $\text{CF}_4 + \text{F} + \text{e}$	3.521	11. $\text{CF} + 2\text{F}_2 + \text{e}$	15.102
2. $\text{F} + \text{CF}_3 + \text{F}$	5.621	12. $\text{CF} + \text{F}_2 + 2\text{F} + \text{e}$	16.702
3. $\text{CF}_3 + \text{F}_2 + \text{e}$	7.542	13. $\text{F}^- + \text{C} + 2\text{F}_2$	17.192
4. $\text{F} + \text{CF}_2 + \text{F}_2$	7.598	14. $\text{CF} + 4\text{F} + \text{e}$	18.302
5. $\text{CF}_3 + 2\text{F} + \text{e}$	9.142	15. $\text{F}^- + \text{C} + \text{F}_2 + 2\text{F}$	18.792
6. $\text{F} + \text{CF}_2 + 2\text{F}$	9.198	16. $\text{F}^- + \text{C} + 4\text{F}$	20.392
7. $\text{CF}_2 + \text{F}_2 + \text{F} + \text{e}$	11.119	17. $\text{C} + 2\text{F}_2 + \text{F} + \text{e}$	20.713
8. $\text{CF}_2 + 3\text{F} + \text{e}$	12.719	18. $\text{C} + \text{F}_2 + 3\text{F} + \text{e}$	22.313
9. $\text{F}^- + \text{CF} + \text{F}_2 + \text{F}$	13.181	19. $\text{C} + 5\text{F} + \text{e}$	23.913
10. $\text{F}^- + \text{CF} + 3\text{F}$	14.781		

2 碰撞后速度的计算

首先, 我们考虑离子的各向同性的弹性碰撞和带有电荷转移的向后散射碰撞。它们的表达式分别如下,

$$A^+(\mathbf{v}_A) + B(\mathbf{v}_B) \rightarrow A^+(\mathbf{v}_A') + B(\mathbf{v}_B'), \quad (2.43)$$

$$A^+(\mathbf{v}_A) + B(\mathbf{v}_B) \rightarrow A(\mathbf{v}_A') + B^+(\mathbf{v}_B'), \quad (2.44)$$

对于各向同性的弹性碰撞, 可以使用硬球碰撞模型来处理, 并碰撞后的速度简化为^[82]

$$\mathbf{v}_A' = \frac{1}{m_A + m_B} (m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B + m_B |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B| \mathbf{R}),$$

$$\mathbf{v}_B' = \frac{1}{m_A + m_B} (m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B - m_B |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B| \mathbf{R}), \quad (2.45)$$

其中 m_A 和 m_B 分别是离子和中性粒子的质量, \mathbf{R} 是某个随机方向的单位矢量,

$$R_x = \sin \theta \cos \varphi, R_y = \sin \theta \sin \varphi, R_z = \cos \theta, \quad (2.46)$$

其中 θ 和 φ 分别是 $[0, \pi]$ 和 $[0, 2\pi]$ 之间的随机抽样。

在带有电荷交换的碰撞过程中, 离子的电荷会转移到分子上, 而它们原有的速度不发生变化, 所以有 $\mathbf{v}_A' = \mathbf{v}_A$ 和 $\mathbf{v}_B' = \mathbf{v}_B$, B^+ 粒子成为了新的离子。

由于离子和中性粒子的速度相当, 因此在处理离子的碰撞时, 需要先将离子的速度变换到中性粒子的坐标系中 (即中性粒子速度为零的坐标系); 处理碰撞过程之后, 再将离子的速度变化到原来的实验室坐标系中。

2.3.4 离子与分子的吸热反应碰撞模型

MCC 方法是一种概率的方法。为了处理粒子之间的碰撞，我们总是需要获得碰撞概率和碰撞频率。而对于许多气体，经常缺少足够的碰撞截面数据。本节将介绍一种无需截面数据的处理碰撞的技术，即离子与分子的吸热反应碰撞模型。本文中，这种技术将用来处理 CF_4 气体放电中， F ， CF_3^- ， CF_3^+ 与 CF_4 的碰撞过程。

总的碰撞截面 σ_T 是通过 Langevin-Hasse 模型获得，对于单电荷离子有^[86]

$$\sigma_T = \left(\frac{\pi \alpha_p e^2}{\epsilon_0 \mu} \right)^{1/2} \beta_\infty^2 g^{-1}, \quad (2.47)$$

其中 $\mu = m_i m_n / (m_i + m_n)$ 是两个粒子的折合质量， e 为电子电荷， ϵ_0 是真空介电常数， α_p 是分子的极化率， $g = |\mathbf{V}_i - \mathbf{V}_n|$ 是相对速度， \mathbf{V}_i 和 \mathbf{V}_n 分别是离子和中性粒子碰撞之前的速度， β_∞ 是满足当散射角可以小到忽略不计时无量纲因子 β 的值。对于 CF_4 气体， $\beta_\infty = 3$ ， $\alpha_p = 19.0a_0^3$ ，其中 a_0 是波尔半径^[88]。因此在时间步长 Δt 内，离子与分子的碰撞概率为

$$P_c = n_g g \sigma_T \Delta t = \left(\frac{\pi \alpha_p e^2}{\epsilon_0 \mu} \right)^{1/2} \beta_\infty^2 n_g \Delta t, \quad (2.48)$$

其中 n_g 是中性气体的密度。

对于每一个碰撞离子， $\beta = \beta_\infty \sqrt{R}$ ，其中 R 为 $[0,1]$ 之间的随机数，如果 $\beta \leq 1$ ，则反应碰撞发生，并为各向同性的散射^[86, 88]。这里需要指出的是当一个反应碰撞发生，如果碰撞前后离子和分子不变，那么认为这个碰撞过程为各向同性的弹性碰撞，简化起见，称其为弹性反应。如果 $\beta \geq 1$ ，那么碰撞过程为各向异性的弹性散射。

在一个反应碰撞过程中，碰撞的离子和分子被称作反应物，它们会先生成一个复合体，再通过第 i 种反应路径分离为产物。当产物与碰撞的粒子相同时，这一碰撞被归类为弹性反应。本文通过 Rice-Rampsperger-Kassel (RRK) 理论^[86, 88]来决定具体发生的碰撞类型：通过第 i 种反应途径生成产物的概率为

$$P_{r-i} = \frac{(\epsilon - \Delta E_i)^{s-1}}{\epsilon^{s-1} + \sum_{i=1}^I (\epsilon - \Delta E_i)^{s-1}}, \quad (2.49)$$

其中 $\varepsilon = \mu g^2 / 2$ 是相对动能, ΔE_i 为第 i 种反应的阈值能, s 为复合体振动态的数目, I 是满足 $\varepsilon > \Delta E_i$ 的反应路径的数目。振动态的数目为 $s = (3N - 6) / 2$, N 是形成复合体的原子的数目。同理, 弹性反应的概率为

$$P_{el} = \frac{\varepsilon^{s-1}}{\varepsilon^{s-1} + \sum_{i=1}^I (\varepsilon - \Delta E_i)^{s-1}}, \quad (2.50)$$

根据 P_{r-i} 和 P_{el} , 可以在 1 到 $(I+1)$ 之间通过随机抽样来决定发生哪个反应, 其中 $(I+1)$ 代表弹性碰撞。如果 ε 小于阈值能, 并且 $\beta \leq 1$, 则可以认为发生各向同性弹性散射。当发生弹性碰撞, 利用等式 (2.45), 用 i 和 n 来替换 A 和 B (分别代表离子和中性粒子), 即可计算碰撞之后的速度。

在反应碰撞的过程中, 可以通过求解动量和能量守恒方程来得到产物的速度。考虑反应 $CF_3^+ + CF_4 \rightarrow CF_2^+ + CF_3 + 2F$, 其阈值能为 ΔE , 可分 3 步得到最终产物^[88]。首先 CF_3^+ 和 CF_4 碰撞生成 $C_2F_7^+$, 然后分解为激发的离子和中性粒子, 即 $CF_3^+ + CF_4 \rightarrow C_2F_7^+ \rightarrow (CF_3^+)^* + (CF_4)^*$ 。如果碰撞后离子和分子的速度分别为 \mathbf{V}_i' 和 \mathbf{V}_n' , 那么能量和动量守恒等式为

$$\frac{1}{2} \mu g^2 = \frac{1}{2} \mu g'^2 + \Delta E, \quad (2.51)$$

$$m_i \mathbf{V}_i + m_n \mathbf{V}_n = m_i \mathbf{V}_i' + m_n \mathbf{V}_n', \quad (2.52)$$

其中 $g' = |\mathbf{V}_i' - \mathbf{V}_n'| = \sqrt{g^2 - \frac{2\Delta E}{\mu}}$ 是碰撞之后的相对速度。假定是各向同性的散射, 即 $\mathbf{g}' = g' \mathbf{R}$, 其中 \mathbf{R} 是方向随机的单位向量。

在第三步中, 激发的离子和中性粒子进一步离解, $(CF_3^+)^* \rightarrow CF_2^+ + F$, $(CF_4)^* \rightarrow CF_3 + F$, 这一步认为激发的离子和中性粒子的内能全部用于离解, 则有 CF_2^+ 和 F 的速度等于 \mathbf{V}_i' , CF_3 和 F 的速度等于 \mathbf{V}_n' 。

2.3.5 正负电荷的复合反应处理

通常在容性耦合放电中, 由于密度较低, 可以忽略带电粒子之间的碰撞。但是在电负性气体放电中, 负离子会被限定在主体区内而很难运动到极板处损失, 因此正负离子的复合是负离子的主要损失机制, 所以在模拟电负性气体放电中考虑正负离子的复合是

必要的。然而对于这类碰撞，更多的时候只能找到反应系数，而不是碰撞截面，因此本节中我们介绍一种利用碰撞系数来处理复合反应的方法^[89]。

考虑正离子 A^+ 和负离子 B^- 的复合反应， $A^+ + B^- \rightarrow A + B$ 。其反应系数的定义是

$$k_r(T) = \overline{g\sigma(g)} = \int_0^\infty g\sigma(g) \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu g^2}{2kT}\right) 4\pi g^2 dg, \quad (2.53)$$

其中 $g = |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B|$ ， $\sigma(g)$ 是复合反应的截面， μ 为两个粒子的折合质量， k 为波尔兹曼常数。通常，复合反应系数 $k_r(T)$ 是温度 T 的函数^[89]，即

$$k_r(T) = k_0 (T_0 / T)^n, \quad (2.54)$$

其中 $n \geq 0$ 。

由于在 PIC/MCC 模型中，空间网格划分的非常小，因此可以认为在每个网格内的粒子温度是恒定的，即每个网格内的反应系数是恒定的，进而可以在每一个网格内来处理复合反应。在时间步长 Δt_r 内，一个网格内发生复合的 A 粒子数为

$$N_{rA} = N_A n_B k_T \Delta t_r = W_B \frac{N_A N_B}{V_c} k_T \Delta t_r, \quad (2.55)$$

同理，发生复合的 B 粒子数为

$$N_{rB} = W_A \frac{N_A N_B}{V_c} k_T \Delta t_r, \quad (2.56)$$

由于两种粒子的权重因子可能不同，那么会导致发生复合的两种超粒子的数目也不同，但是发生复合的实际粒子数是相等的，即 $N_{rA} W_A = N_{rB} W_B$ 。模拟中，在每个网格内，计算出每种粒子的平均温度，以得到反应系数 k_r ，再随机选取 N_{rA} 和 N_{rB} 个超粒子进行复合即可。由于在容性耦合放电中，带电粒子的密度通常较低，每个时间步长 Δt_r 内发生的复合次数并不多，而且处理复合反应又比较复杂，十分耗时，因此可以每隔很多时间步长处理一次复合反应。

2.4 电路模型

在实际工艺装置中，电源一般是通过匹配电路耦合到极板上，再通过极板上的基片耦合到等离子体中，因此在模拟中适当的求解电路模型是有必要的。本节针对两种情况介绍相应的电路模型。

2.4.1 电介质等效电路

在实际的工艺处理中，放置在极板上的基片，往往是不完全导电的，即有一定的电阻率，工艺过程中电荷会在基片上形成一定的累积，进而产生自偏压，影响等离子体的状态，因此需要将基片的作用考虑到模型中。

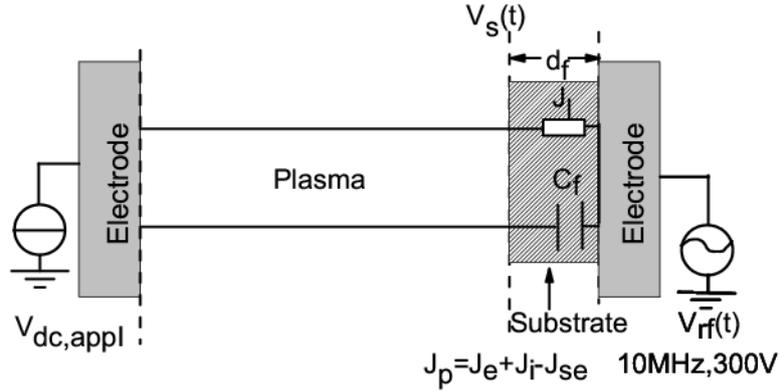


图 2.4 电介质等效电路图

Fig.2.4 Schematic diagram of the equivalent circuit with dielectric

如图 2.4 所示，可将基片等效为一个电容和电阻的并联，进而电源，基片和等离子体形成一个等效电路^[90, 91, 92]。对于图中右侧的电路，由电压关系可得

$$V_s(t) = V_{rf}(t) + Q(t) / C_f - 1 / \kappa \int E_s(t) dl, \quad (2.57)$$

其中 $V_s(t)$ 是基片表面的电势， $V_{rf}(t)$ 是射频源电压， $Q(t) / C_f$ 为基片上自由电荷 $Q(t)$ 诱导的电压， $1 / \kappa \int E_s(t) dl$ 是外场诱导的电压（由等离子体指向电极方向）， $E_s(t)$ 是基片表面的瞬时电场， κ 为基片的介电常数。等效电容 $C_f = \kappa \epsilon_0 A / d_f$ ，其中 d_f 是电介质的厚度， A 是电介质的表面积。通过微分可以将上述电压关系分解为

$$\frac{dV_s(t)}{dt} = \frac{dV_{RF}(t)}{dt} + \frac{d_f}{\kappa \epsilon_0} \left(\frac{d(\sigma(t) - \epsilon_0 E_s(t))}{dt} \right), \quad (2.58)$$

其中 $\sigma(t)$ 是累计在基片表面的净电荷密度，括号内的 $\frac{d(\sigma(t) - \epsilon_0 E_s(t))}{dt}$ 需要与流到极板上的总电流相等，即 $d(\sigma(t) - \epsilon_0 E_s(t)) / dt = (J_p - J_l + J_d)$ ， J_p ， J_l ， J_d 分别是传导电流密度，漏电流密度和位移电流密度，因此上式可以改写为

$$\frac{dV_s(t)}{dt} = \frac{dV_{RF}(t)}{dt} + \frac{d_f}{\kappa \epsilon_0} (J_p - J_l + J_d), \quad (2.59)$$

这里我们认为 $J_p = J_e + J_i - J_{se}$ ， J_e ， J_i 分别是电子和离子流密度， J_{se} 是极板上出射的二次电子流密度。将 $J_d = dE_s(t)/dt$ 和 $J_l = [V_s(t) - V_{rf}(t)]/R_f A$ 代入上面的等式，即可获得基片表面的电势。在本文中，电介质的相关研究工作就是采用了这个方法。

2.4.2 外电路模型

1 物理模型

当外电路中含有隔直电容时，直流电流无法流通，会在电容上形成电荷的累积，产生自偏直流电压，这个自偏电压会平衡接下来流到电极上的正负电荷通量。因此可以根据这种物理上的现象，采用数值方法来获得这一自偏直流电压^[93]。假设极板上的电压为

$$V = V_0 \sin \omega_{rf} t + V_{dc}, \quad (2.60)$$

并且在一个射频周期内，沉积到极板上的正电荷电量为 Q_p ，负电荷电量为 Q_n 。

一个周期内，如果 $Q_p > Q_n$ ，则 $V_{dc,new} = V_{dc,old} + \Delta V$ ，反之如果 $Q_p < Q_n$ ，则 $V_{dc,new} = V_{dc,old} - \Delta V$ 。将这一调节过程反复执行，直到一个周期内 $Q_p \approx Q_n$ 。为了提高收敛速度，可以在开始阶段采用较大的 ΔV ，待自偏电压趋于收敛，或者模拟一定周期数之后，再将 ΔV 取一个很小的正电压值。这一步是十分必要的，这种方法在每个时间步长内只需要求解一次泊松方程，简单有效，但是却无法考虑外电路上的电压降，因此应根据具体情况决定使用与否。本文中所有与电非对称性效应相关的一维模拟，均是采用此种方法。

2 柱坐标下的外电路模型

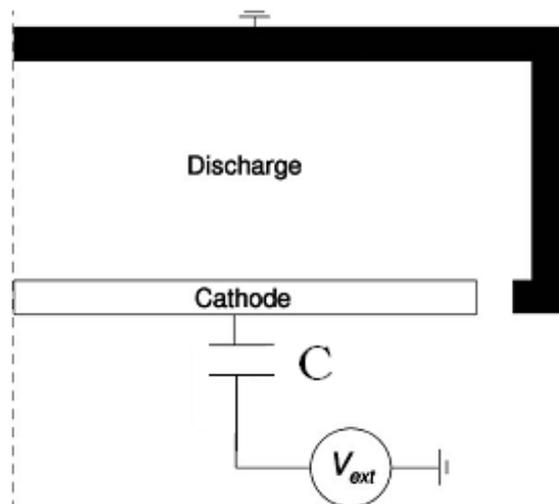


图 2.5 包含外电路的容性耦合放电装置图^[94]

Fig.2.5 Scheme of the external circuit connected to the discharge^[94]

本节针对容性耦合放电装置，介绍当外电路中含有电容的二维柱坐标电路模型^[94, 95, 96, 97]。对于一维或者二维笛卡尔坐标系下，以及外电路中使用限流电阻的情况（如磁控放电装置外电路），可以同理推得，这里不再赘述。

如图 2.5 为包含外电路的放电装置示意图，射频电源通过电容器耦合到电极板上。根据基尔霍夫电压定律，得到方程

$$V_c = V(t) - \phi_0, \quad (2.61)$$

其中 V_c 是电容上的电压降， $V(t)$ 是电源电压， ϕ_0 为极板电势。进一步，通过基尔霍夫电流定律可以得到极板上总电荷 σ_T 的变化率关系式

$$A \frac{d\sigma_T}{dt} = I(t) + AJ_{conv}, \quad (2.62)$$

其中 $I(t)$ 是外电路的电流， A 为极板面积， J_{conv} 为由等离子体到达电极的传导电流密度。将方程离散化可得

$$A(\sigma_T^t - \sigma_T^{t-1}) = Q_c^t - Q_c^{t-1} + Q_{conv}^t, \quad (2.63)$$

其中 $Q_c = CV_c$ 是电容上的电荷， C 为电容， Q_{conv}^t 是在时间间隔 $(t-1, t)$ 内沉积到电极上的电荷。结合等式 (2.61) 和 (2.63) 可得

$$\sigma_T^t = \sigma_T^{t-1} + \frac{1}{A}(CV(t) - C\phi_0^t - Q_c^{t-1} + Q_{conv}^t), \quad (2.64)$$

设下极板半径为 $N\Delta r$ ，如图 2.6，将下极板分割成许多同心圆环，即 $0, \Delta r, \dots, (N-1)\Delta r, N\Delta r$ ，在时刻 t 对每个圆环采用高斯定理

$$\oint_{S_i} \varepsilon_0 \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \oint_{S_i} \sigma_i \cdot d\mathbf{S} + \int_{Vol_i} \rho_i dV = Q_i, \quad (2.65)$$

其中 σ_i 是电极上第 i 个格点上的面电荷密度， ρ_i 是同一个格点内的空间电荷密度， Q_i 为这个格点内的总电荷。将上式进行微分可得

$$\varepsilon_0 E_{z,i,1/2} S_i = \sigma_i S_i + \frac{1}{2} \rho_i Vol_i, \quad (2.66)$$

其中 $E_{z,i,1/2}$ 是格点 $(i, 1/2)$ 处的 z 向电场， S_i 为 i 格点对应的表面积， Vol_i 为 i 格点对应的体积， Δz 为 z 向的网格长度，由图 2.6 可以看到，在第 i 个网格子内，仅有一半的体积内含有空间电荷，故这里 $Vol_i = 0.5 \cdot S_i \Delta z$ 。应用中心差分可得， $E_{z,i,1/2} = (\phi_0 - \phi_{i,1}) / \Delta z$ ，其中 $\phi_{i,1}$ 为极板上方第一个格点的电势。进而可以得到极板上的电荷量为

$$\begin{aligned}
 q_i &= \sigma_i S_i = -\frac{1}{2} \Delta z S_i \rho_i + \varepsilon_0 S_i \frac{\phi_0^i - \phi_{i,1}^i}{\Delta z} \quad i \in [0, N-1] \\
 q_N &= -\frac{3}{4} \Delta z S_N \rho_N + \varepsilon_0 S_N \frac{\phi_0^i - \phi_{N,1}^i}{\Delta z} + \varepsilon_0 2\pi(N+1/2)\Delta r \Delta z \frac{\phi_0^i - \phi_{N+1,0}^i}{\Delta r},
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

利用泊松方程的线性性质, 将电势 ϕ 分解成两次求解泊松方程的解 P 和 L 的线性叠加。 P 是所有边界上 $\phi = 0$, 使用当前的电荷密度条件下的解, 即

$$\nabla^2 P = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \tag{2.68}$$

而 L 是下极板上电势 $\phi = 1$, 上极板上电势为 0, 空间电荷密度为 0 的条件下的解, 即

$$\nabla^2 L = 0, \tag{2.69}$$

则空间电势真实解为

$$\phi = P + \phi_0(t)L, \tag{2.70}$$

于是

$$\phi_{i,1}^i = P_{i,1} + \phi_0(t)L_{i,1}, \tag{2.71}$$

间隙处为

$$\phi_{0,1}^i = \phi_0(t)L_{i,0}, \tag{2.72}$$

联合等式(2.67), (2.71), (2.72)可得极板上总电荷为

$$\begin{aligned}
 Q^i &= -\frac{3}{4} \Delta z S_N \rho_N - \sum_i \frac{1}{2} \Delta z S_i \rho_i + \left[\frac{\varepsilon_0}{\Delta z} (\sum_i S_i + S_N) + \frac{\varepsilon_0}{\Delta r} 2\pi(N+1/2)\Delta r \Delta z (1 - L_{N+1,0}) \right] \phi_0^i \\
 &\quad - \frac{\varepsilon_0}{\Delta z} [\sum_i S_i (P_{i,1} + \phi_0^i L_{i,1}) + S_N (P_{N,1} + \phi_0^i L_{N,1})], \tag{2.73} \\
 &= a + b + c\phi_0^i
 \end{aligned}$$

等式中的三个常数 a , b , c 可分别用当前时刻密度 ρ , 齐次解 P 和归一化的解 L 求出:

$$\begin{aligned}
 a &= -\frac{1}{4} \Delta z S_N \rho_N - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta z S_i \rho_i \\
 b &= -\sum_{i=1}^N \varepsilon_0 S_i \frac{P_{i,1}}{\Delta z}, \\
 c &= \sum_{i=1}^N \frac{\varepsilon_0}{\Delta z} S_i (1 - L_{i,1}) + \frac{\varepsilon_0}{\Delta r} 2\pi(N+1/2)\Delta r \Delta z (1 - L_{0,N+1})
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

联合等式 (2.64) 和 (2.74) 可以得到

$$\phi_0^t = \frac{Q^{t-1} + CV(t) - Q_c^{t-1} + Q_{conv}^t - a - b}{C + c}, \quad (2.75)$$

初始时可将电容上的电荷和电压设为 0，在每个时刻自洽求解 Q^t 和 ϕ_0^t 。本文中电容值为 300 pF，这里需要注意的是当电容值过小，或者含有电阻的外电路中电阻过小，外电路将起不到调节作用，这时应适当升高电容或者电阻值。

如果模型中含有多个附加电压的极板，则需要每个极板上单独定义一个归一化泊松解，然后利用外电路方程和高斯定理求出每个极板的电压。

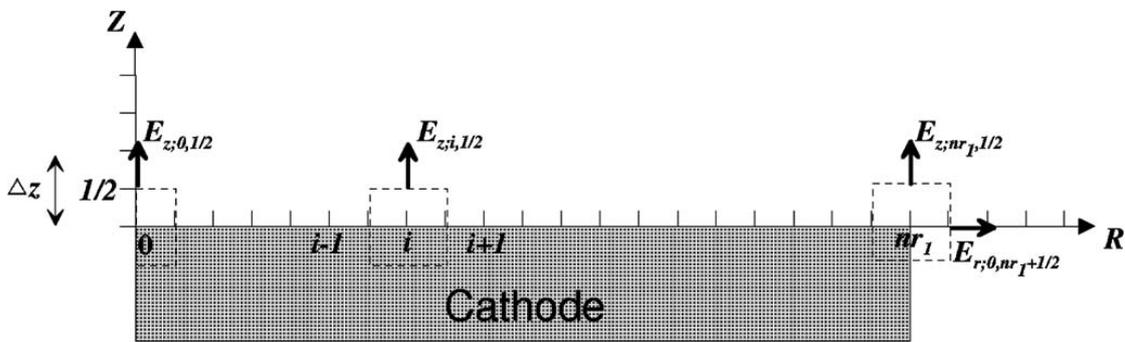


图 2.6 下电极上应用高斯定理示意图^[94]

Fig. 2.6 The Gauss' theorem on a box surrounding the bottom cathode^[94]

3 直流/射频容性耦合等离子体的模拟

3.1 引言

对于容性耦合射频放电，实验上已经证实：如果在基片的对面电极施加一个额外的负直流电压，可以获得很高的等离子体密度和刻蚀率。因此，在最近几年，这种直流/射频容性耦合等离子体源在工业和学术领域都受到了广泛的关注。

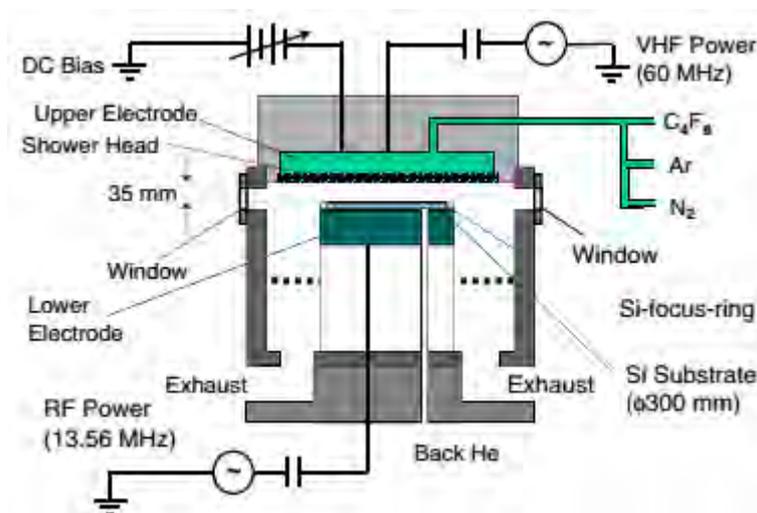


图 3.1 直流/双频容性耦合等离子体实验装置的结构示意图^[28]

Fig. 3.1 Schematic diagram of experimental setup with the dc-superposed dual frequency CCP reactor^[28]

图 3.1 为东京电子公司的直流/双频刻蚀机的结构示意图。如图所示，硅基片被放置在下方的低频（13.56 MHz）电极上，而在上电极处同时施加高频电源（60 MHz）和直流电源，工作气体（ C_4F_8 ，Ar， N_2 ）是由上电极处填入放电腔室。人们普遍认为在直流电源作用下产生的高能二次电子，在放电中扮演着重要的角色。当引入直流电压，直流电极附近的鞘层电势降会变为直流鞘层和射频鞘层电势降的叠加^[20]，正离子在鞘层电势降的作用下，以较高的能量轰击到直流电极，诱导出大量的二次电子，这些二次电子又会进一步在直流/射频鞘层中加速获得很高的能量，注入到体等离子体中。这些高能电子不仅可以提高等离子体的电离率^[21]，在稍高的气压下，甚至还会引起 α - γ 的放电模式转换^[22]。大量的模拟和实验研究还指出，很多高能电子足以克服直流电源对面电极的鞘层电势，轰击到基片上，中和掉积累在基片上的正离子，从而抑制正离子的局部充电效应，

提高刻蚀质量^[17, 25, 29]。尽管很多工作研究了直流/射频 CCP 源的特性, 然而几乎所有的模拟工作都是假设电极为理想导体, 而在实际工艺中, 在射频电极上经常会放置绝缘或者高电阻率的基片, 以至于电子、离子会在基片上形成累积, 并影响基片表面电势。因此在模拟中考虑基片介电属性的影响对于工业优化是很重要的。此外, 尽管双频容性耦合等离子体在工业处理中已被广泛应用, 多数混合直流/射频放电的研究工作却集中在直流源叠加单频的容性耦合 Ar 气放电, 对于直流叠加双频的容性耦合放电, 尤其是反应性气体中等离子体的宏观性质, 以及微观加热机制和二次电子的行为还不清晰。

本章将采用 1D3V (空间上为一维, 速度为三维) 的显格式 PIC/MCC 模拟程序, 分别对混合直流/单频和直流/双频容性耦合放电, 以及放电中含有高电阻率基片的情况进行模拟研究。研究发现负的直流电压的确可以增加到达基片的高能电子通量, 以改善局部离子充电效应, 并且在电介质上会形成一定的自偏电压, 对等离子体性质产生显著的影响; 首次揭示了混合直流/双频源容性耦合放电中特殊的加热机制, 直流源在前半个与后半个低频周期内分别引起电离的增强和减弱, 主要的电离过程将集中于半个低频周期内; 在 CF₄ 放电中, 随着直流源电压的增加, 等离子体密度会呈现先增加, 后减小, 再增加的趋势, 并与实验结果符合较好, 这是由于在不同的直流电压下, 等离子体的主要加热机制发生了变化。

3.2 直流/单频容性耦合等离子体中的表面充电效应

3.2.1 模拟参数

为模拟实际工艺中电介质的影响, 这里应用 2.3.1 节中提到的等效电路模型。如图 2.4 所示, 电介质固定在射频电极上, 负直流源施加在对面电极。假定二氧化硅为电介质材料, 介电常数 $\kappa = 3.9$, 电阻率 $\rho = 1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ ^[91], 介质厚度在 50 ~ 1000 nm 之间。两个电极之间的间隔为 3.5 cm, 直流源固定在 $x = 0 \text{ cm}$ 位置。工作气体为 Ar, 气压为 50 mTorr。射频电压振幅为 300 V, 频率为 10 MHz。

模拟中采用显格式的 1D3V PIC/MCC 模型。对于电子和离子, 采用相同时间步长 $1.0 \times 10^{-11} \text{ s}$ 。空间划分为 700 个网格, 每个网格内至少保证 200 个宏粒子。初始的电子和离子温度分别为 2 eV 和 0.026 eV。离子诱导的二次电子发射系数为 $\gamma_i = 0.2$ 。模拟超过 1000 多个射频周期达到稳定, 待稳定后开始统计各种物理量。

3.2.2 计算结果与讨论

1 直流电源电压对等离子体状态参数对的影响

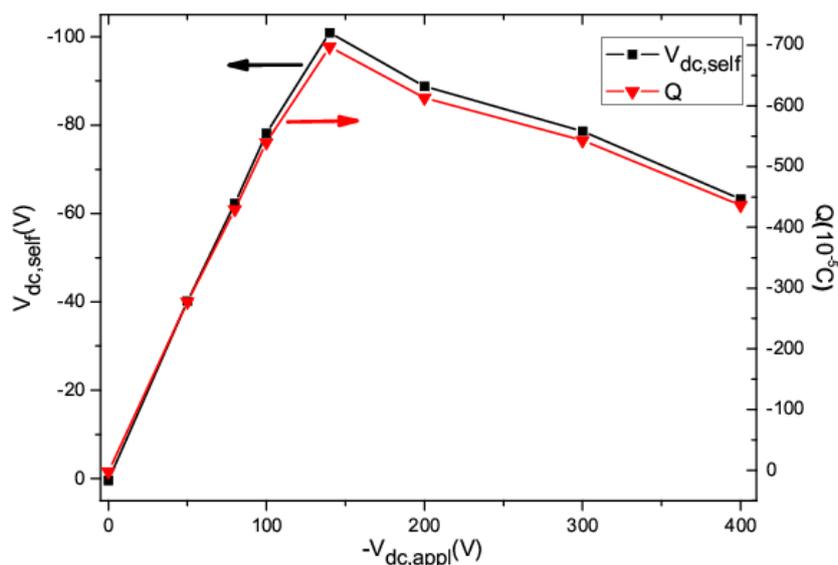


图 3.2 不同直流电压下，极板上自偏电压和积累的电荷

Fig.3.2 Self-bias dc voltage and accumulated charge at the surface vs applied dc voltage amplitude

在介质刻蚀工艺中，当正离子轰击到刻蚀沟槽的底部时，过剩的正电荷无法被迅速转移掉，会造成正离子的累积，而低能电子又很难克服鞘层的势垒到达沟槽底部去中和这些正离子，因此在沟槽的底部就会形成正电荷的充电效应，产生局部电场。这些局部电场会使得接下来到达的离子轨迹发生偏转，进而造成不规则刻蚀结构，如旁刻等。一种有效的解决办法就是引入大量的高能电子到刻蚀沟槽的底部，以中和积累的离子，抑制离子的充电效应。

首先采用 500 nm 厚度的电介质基片，研究直流电压对等离子体性质的影响。图 3.2 给出了自偏电压和累积电荷随直流电压的变化。当直流电压为 0 V 时，由于放电是对称的，电介质上几乎没有净电荷累积。引入负直流电压后，大量电子累积在基片上，并形成了很高的负自偏电压。随着负直流电压的增加，自偏电压首先单调增加到最大值-100 V 左右，然后单调减小。自偏电压的大小取决于入射到射频电极的电子与离子的通量比。如图 3.3 所示，在较低的直流电压下，一个周期内的电子电荷量 $Q_{e,rf}$ 和离子电荷量 $Q_{i,rf}$ 随

着直流电压的增加而增加，然而在较高的直流电压下，随着直流电压的增加而减小。同时，电荷量的比值 $Q_{e,rf} / Q_{i,rf}$ 由-1.195 单调增加到-2.582。

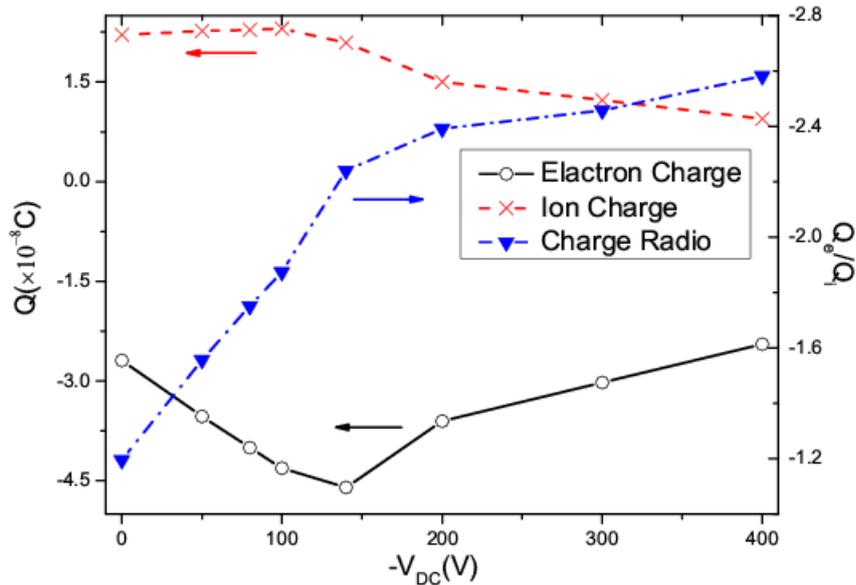


图 3.3 在不同直流电压下，流到电极上的电子、离子电荷量，以及电荷量比值
Fig. 3.3 Electron and ion charge and charge ratio flowing into the dielectric vs applied dc voltage amplitude

当直流电压很小时，等离子体密度受到的干扰较小，离子的电荷量基本保持一致，但是在负直流电压的作用下，到达电介质基片上的电子电荷量急剧升高，导致累积的电荷增多。在较高的直流电压下，等离子体主体区的长度变小，即有效电离区域减小，使得等离子体密度下降，如图 3.4 所示。因此，离子和电子的电荷量，以及累积的负电荷、自偏电压都随之减小。而在负直流电压的作用下，电子的电荷量会一直高于离子的电荷量，致使电荷比值一直升高，直到 $Q_{e,rf} / Q_{i,rf} = -2.2$ 附近趋于饱和。

图 3.5 给出了轰击到基片表面的电子平均能量分布。当直流电压较小时，随着直流电压的增加，电子平均能量变化缓慢。而当直流电压较大时 (> -150 V)，鞘层会变得很厚，进而产生许多高能二次电子。由于电子的碰撞截面一般与能量成反比，因此在穿越体等离子体的过程中，会有相当一部分高能定向电子不经历碰撞或经历很少的碰撞而轰击到对面的基片上，导致平均电子能量升高。在实际的刻蚀工艺中，由于电子需要克服很大的鞘层势垒才能到达刻蚀沟槽的底部，以中和累积的正离子。因此对于高纵宽比的刻蚀，需要适当施加高的负直流电压，以提供更多的高能电子，来得到好的刻蚀结构。

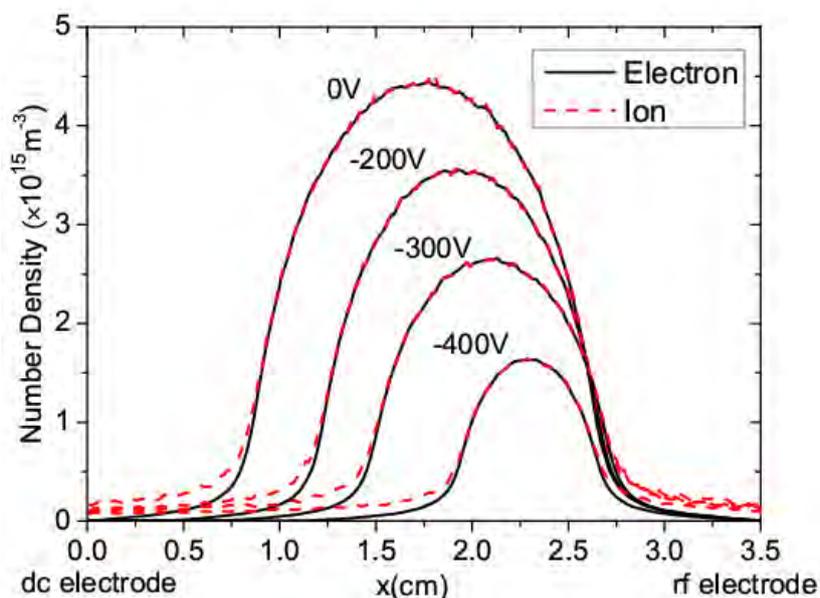


图 3.4 在不同直流电压下，周期平均等离子体密度

Fig. 3.4 Average plasma density over one rf period for different applied dc voltages

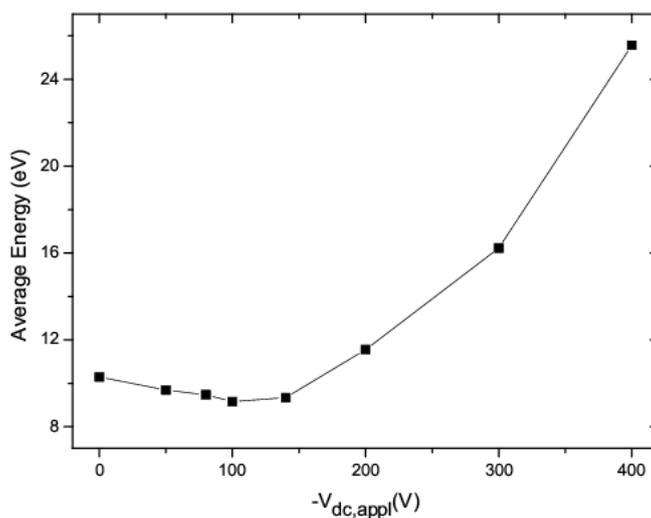


图 3.5 在不同直流电压下，轰击到基片上的平均电子能量

Fig. 3.5 Average electron energy at the surface for different dc voltages over one rf period

图 3.6 给出了轰击到基片上的离子能量分布 (ion energy distributions, IEDs)。离子能量分布并不是简单的射频调制的双峰结构，而是呈现多峰结构。这是由于部分离子在经过鞘层时，与中性粒子碰撞而导致了能量损失^[36]。当直流电压为-100 V 时，离子能

量分布的剖面几乎不变,说明基片附近的鞘层受到的扰动非常小。当继续升高直流电压,IEDs 的剖面会变的很窄,这是由于直流电压使主等离子体区向基片移动,使基片附近鞘层被压缩。因此直流电压源在一定程度上可以调节基片电极上离子能量分布。

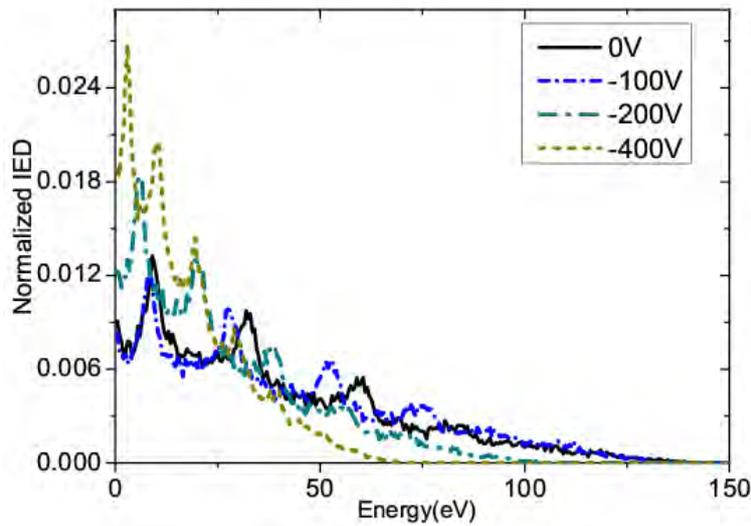


图 3.6 不同直流电压下,基片上的离子能量分布

Fig. 3.6 Ion energy distributions at the surface for different applied dc voltages

2 电介质厚度对等离子体状态参数的影响

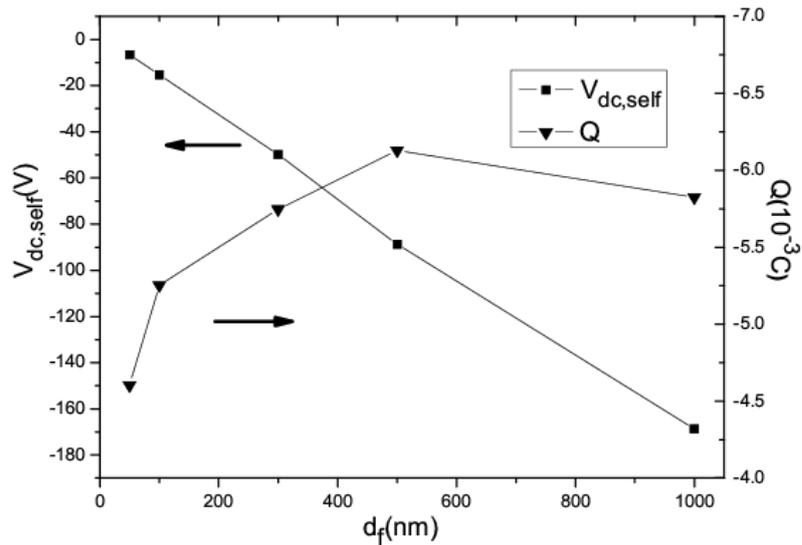


图 3.7 不同电介质厚度下,自偏电压和基片上累计的电荷量 ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)

Fig. 3.7 Self-bias dc voltage and accumulated charge at the surface vs thickness of the dielectric ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)

在这一小节，我们固定直流电压 $V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$ ，通过改变电介质的厚度来研究等离子体的性质。图 3.7 为不同电介质厚度下，自偏电压 $V_{dc,self}$ 和基片上累计的电荷量 Q_c 。随着电介质厚度的增加， $V_{dc,self}$ 单调增加，而 Q_c 先单调增加到最大值后略微减小。这是由于 $Q_c = V_{dc,self} \cdot C_f$ ，而 C_f 与电介质的厚度成反比，因此当 Q_c 不变时， C_f 会随着电介质的厚度的增加而减小。但是当增加电介质厚度时，电介质的电阻会升高，导电性变弱，使得流经电介质的漏电流减小，积累的电荷就会相应增多，当电介质到达一定厚度时，其导电性已经变的非常弱，积累的电荷量 Q_c 也会趋于饱和。

图 3.8 给出了周期平均的等离子体密度随基片厚度的变化。随着基片厚度的增加，直流电极处的鞘层厚度明显减小，致使等离子体的密度有很大升高。这是由于电介质厚度增加时，自偏电压 $V_{dc,self}$ 也单调增加 (如图 3.7)，致使两个电极之间的净电压，即 $V_{dc} - V_{dc,self}$ 单调减小，直流鞘层也随之减小，等离子体密度升高。

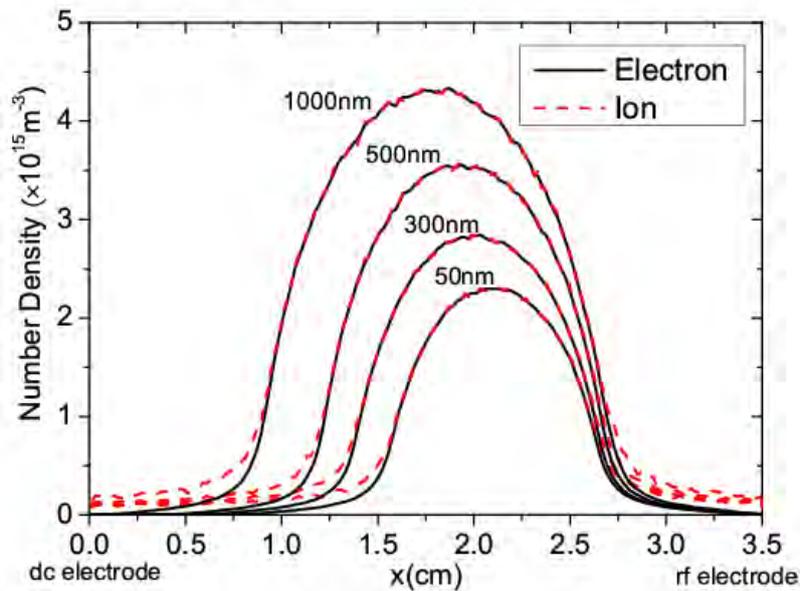


图 3.8 不同基片厚度下，周期平均的等离子体密度 ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)

Fig. 3.8 Average plasma density over one rf period for different thicknesses of the dielectric ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)

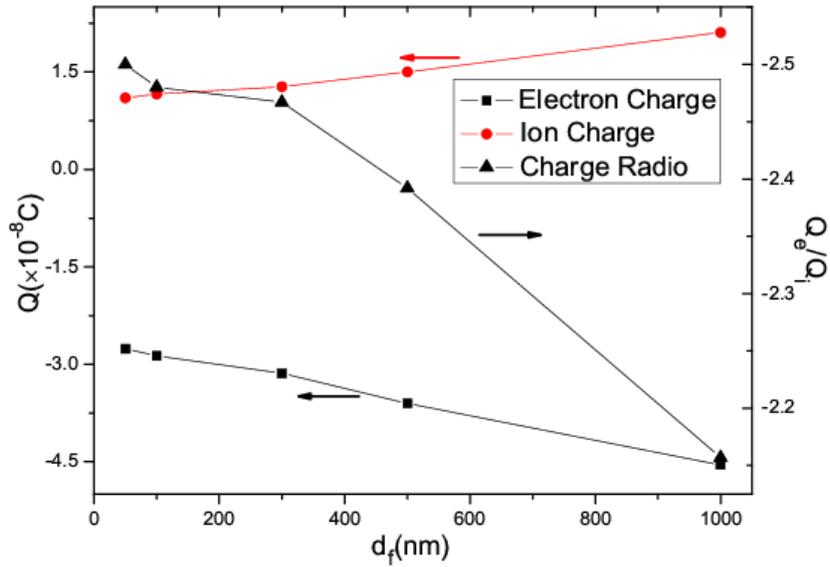


图 3.9 不同电介质厚度下，周期内流到基片上的电子、离子电荷量和比值
($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)

Fig.3.9 Electron and ion charge and their ratio flowing into the dielectric vs thickness of the dielectric ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)

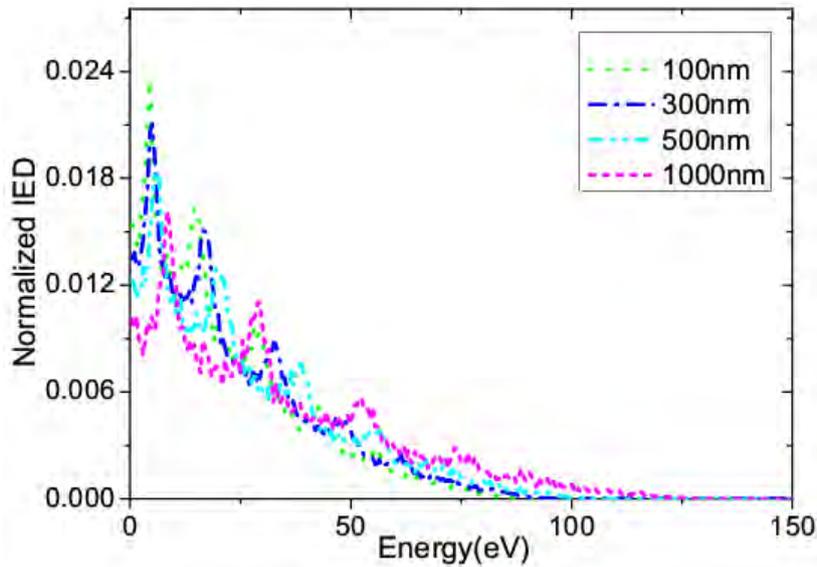


图 3.10 不同电介质厚度下，基片上的离子能量分布 ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)

Fig.3.10 IEDs at the surface for different thicknesses of the dielectric ($V_{dc,appl} = -200 \text{ V}$)

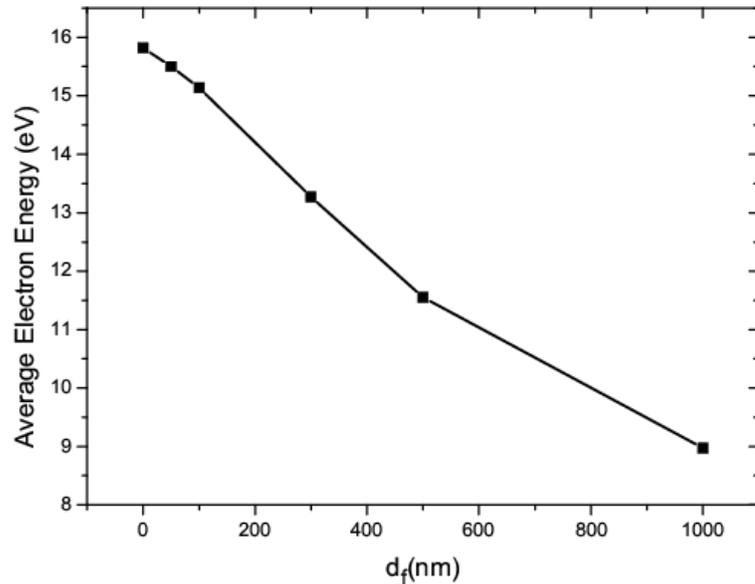


图 3.11 不同电介质厚度下，基片上的平均电子能量 ($V_{dc,appl} = -200$ V)

Fig.3.11 Average electron energy at the surface for different thicknesses of the dielectric over one rf period ($V_{dc,appl} = -200$ V)

如图 3.9 所示，当增加电介质的厚度时，电子、离子的电荷量皆单调增长，但是电子与离子通量的比值却单调减小。图 3.10 给出了基片上的离子能量分布。由于增加基片厚度使得自偏电压升高，极板间的净直流电压减小，以至直流电极处的鞘层变薄，主体区向直流电极处移动，并且基片处鞘层变厚，使得离子能量分布略微向高能区移动。同时，从图 3.11 可以看出极板间净直流电压的减小，也使得轰击到基片上的平均电子能量随着电介质厚度的增加而单调减小。

3.3 直流/单频和直流/双频容性放电中的电子加热机制

3.3.1 模拟参数

模拟仍然采用一维平板结构，电极间隙分别为 2.5 cm, 3 cm, 4 cm。射频电极位于 $x = 0$ cm 处，同时施加两个射频电源，电压波形为 $V_{ac} = V_{hf} \sin(2\pi f_{hf} t) + V_{lf} \sin(2\pi f_{lf} t)$ ，其中 $f_{hf} = 60$ MHz， $f_{lf} = 2$ MHz 分别为两个电源的频率，两个射频电源的振幅 $V_{hf} = 210$ V， V_{lf} 在 240 V 和 0 V 之间可调。在射频电极的对面电极上施加可调的负直流

电源。工作气体为 Ar，气压固定在 10 mTorr。除非特别指出，否则离子诱导的二次电子的发射系数固定在 $r = 0.12$ ，二次电子的初始速度符合麦克斯韦分布。

模拟采用显格式的 1D3V 模型。空间步长 Δx 和时间步长 Δt 分别为 $(2.0 \sim 4.0) \times 10^{-5}$ m 和 $(0.3 \sim 0.7) \times 10^{-11}$ s。当放电达到稳定， $\omega_{pe} \times \Delta t$ 和 $\Delta x / \lambda$ 分别为 $(2.3 \sim 4.5) \times 10^{-2}$ 和 $0.19 \sim 0.31$ ，其中 ω_{pe} 和 λ_{De} 分别是等离子体频率和德拜长度。每个网格内至少含有 200 个宏粒子。这些参数都满足 PIC/MCC 模拟的收敛性条件^[98]。初始的离子温度为 0.026 eV。模拟需要进行 400 个低频周期达到稳态，稳定后开始统计各种物理量。

3.3.2 计算结果与讨论

1 直流/双频容性放电中的电子加热机制及间隙效应

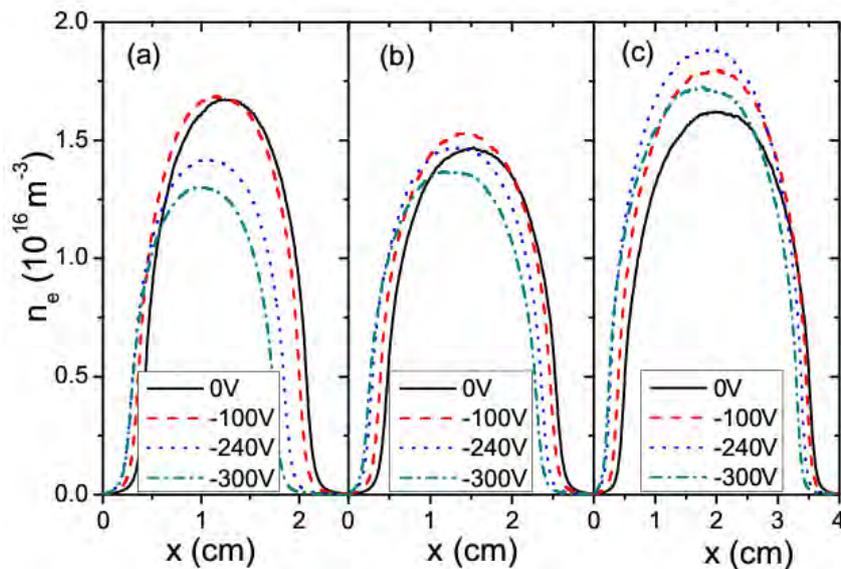


图 3.12 直流/双频放电中，不同直流电压下，周期平均等离子体密度 (a) 2.5 cm 间隙，(b) 3 cm 间隙，(c) 4 cm 间隙， $V_{lf} = 240\text{V}$, $\gamma_i = 0.12$

Fig. 3.12 Time-averaged electron density profiles, for different dc voltages at (a) 2.5 cm, (b) 3 cm, (c) 4 cm gap, in a DF discharge with $V_{lf} = 240\text{V}$, $\gamma_i = 0.12$

图 3.12 给出了直流/双频放电中，在不同电极间隙下直流电压对周期平均等离子体密度轴向分布的影响。在 2.5 cm 间隙下，当直流电压为 0 V 时，电子的密度最高，这是由电子的反弹共振加热效应导致的^[99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108]。在这个间隙下，放电频率和放电间隙恰好满足电子的反弹共振条件，即电子束穿越主等离子体区的时间正好

等于半个射频周期 τ_{rf} ，以至于由一侧鞘层扩张产生的高能电子可以在半个高频周期内穿越主体区，并正好与另一侧扩张的鞘层相互作用。这些电子在两个鞘层之间来回反弹，获得很高的能量，并贡献出很高的电离率。

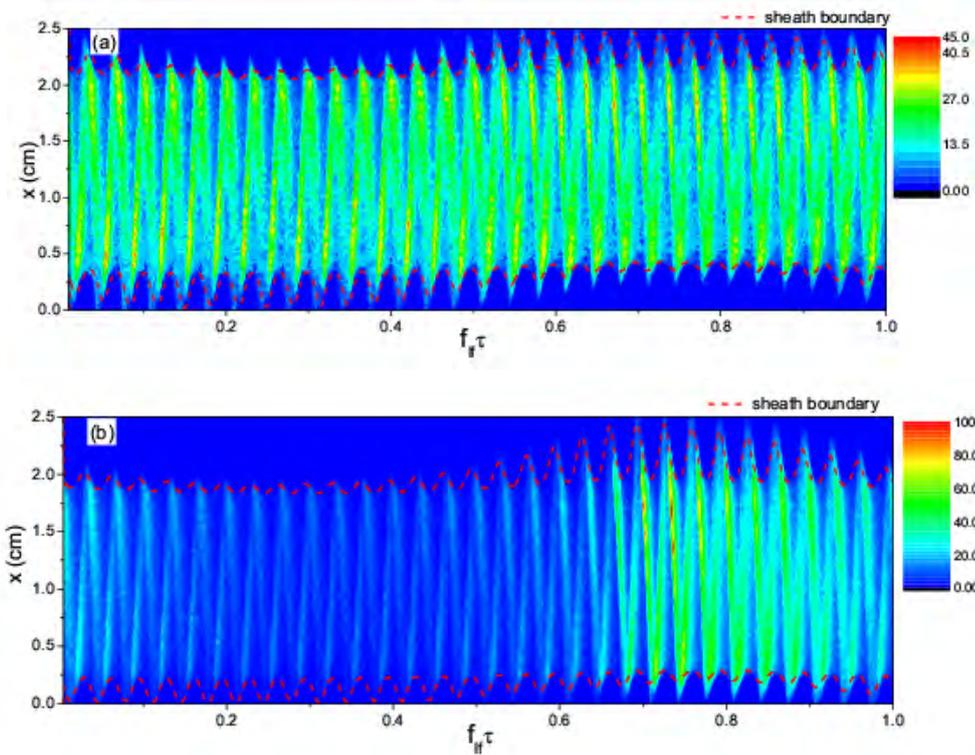


图 3.13 双频放电 2.5 cm 间隙时，一个低频周期内的电离率的时空分布（单位为 $10^{20} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ）以及鞘层演化，（a）0 V 直流电压（b）-240 V 直流电压。鞘层区域的定义为电场 $E > 10000 \text{Vm}^{-1}$

Fig. 3.13 Spatiotemporal distribution of the ionization rate (in units of $10^{20} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$) for one LF period, together with the variations of the sheath edges (dashed lines) at both electrodes, for a gap of 2.5 cm, with dc voltage of (a) 0V, and (b) -240V, in the DF discharge with $V_{rf} = 240\text{V}$, $\gamma_i = 0.12$. The sheath region in the simulation is defined by

$$E > 10000 \text{Vm}^{-1}$$

当施加-100 V 直流电压之后，电极间隙为 2.5 cm 时的轴向密度峰值几乎不变，只是剖面略微向左移动。然而，当直流电压增加到-240 V 或-300 V 时，等离子体密度会

下降。另一反面，当把放电间隙增大到 3 cm 或 4 cm 时，电子密度会随着直流电压先增加后减小。这种趋势在定性上与文献^[29]中的实验结果一致。同时，从图 3.12 中可以明显地看到最高的等离子体密度出现在较大的电极间隙和较高的直流电压的时候，所以我们可以大间隙下通过施加一个较大的直流电压来获得较高的等离子体密度。接下来，我们将通过图 3.13 和 3.14 中电离率的时空分布以及鞘层边缘的振荡来解释上面的密度变化。

如图 3.13 (a) 所示，当直流电压为零的时候，高能电子流可以穿越等离子体主体区并与对面扩张鞘层相互作用，即发生电子的反弹共振加热^[105]。这也是为何在间隙为 2.5 cm 时，等离子体的密度可以达到最大值，更详细的说明可参考文献^[106]。从图 3.13 (b) 中可以清晰看到，当在上极板施加直流电源后，两个低频半周期内的电离率时空分布呈现出很大的差异。由于直流电源和低频电源分别施加到不同的电极上，在前半个低频周期内，直流电压与低频电压叠加，极板间的净电压为 $V_{dc} - |V_{lf} \sin(2\pi f_{lf} t)|$ ，叠加后总的电压变大。等离子体主体区的宽度，即低气压放电下的有效电离区域，在很大程度上被压缩，高频鞘层振荡的振幅变小，电离率也因此变小。相反，在第二个半低频周期内，总的电压变为 $V_{dc} + |V_{lf} \sin(2\pi f_{lf} t)|$ ，负电压在一定程度上被低频源抵消。这就导致在上电极附近的鞘层变的很薄，等离子体的主体区变厚，同时高频鞘层的振荡增强，电离率也因此变的非常高，如图 3.13 (b) 所示。

在容性耦合放电中，由于离子在鞘层中是被加速的过程，因此根据离子通量守恒，等离子体主体区中的离子密度较高，朝着电极方向单调减小。因此，上电极附近的离子密度在前半个低频周期的鞘层边缘处（此时鞘层很厚）是很高的，而在后半周期的鞘层边缘（此时鞘层很薄）是很小的。通常鞘层振荡的振幅是离子密度的函数，即对于一个给定的鞘层电压，鞘层边缘的离子密度越低，则鞘层振荡的振幅越大^[38, 41, 109]。因此，如图 3.13 (b) 前半个低频周期内鞘层边缘较高的离子密度导致高频鞘层振荡的振幅很小；而在后半周期的薄鞘层边缘较低的离子密度导致了较大的高频鞘层振荡幅值和很高的电离率。前后两个半低频周期内加热率的减弱和增强，都是由于直流源和双频源的耦合作用而导致的。值得注意的是与无直流源的情况相比，有直流电源时，最大的电离率值几乎增长了一倍。

然而，尽管在后半个低频周期内，电离率很高，整个周期内总的电离率却是减小的。因此如图 3.12 所示，2.5 cm 间隙下的等离子体密度几乎随着负直流电压的增加而减小。

进一步说明电极间隙对电子轴向密度的影响，图 3.14 中显示了在 4 cm 间隙下的电离率的时空分布。当无直流源时，电极间隙为 4 cm 情况下的最大的电离率几乎要比间隙 2.5 cm 时小一倍，因此，电子密度也要比 2.5 cm 间隙时要小，如图 3.12 所示。当在

上电极上施加-240 V 的直流电压时，等离子体主体区长度和射频鞘层振荡的振幅，在前后两个低频半周期内的变化与间隙为 2.5 cm 时很相近。然而，此时主体区长度的变化相比于总的放电间隙却要小的多，以至于前半个低频周期内，主体区的压缩并没有很大程度上削弱电离，而后半个低频周期内的电离率值却几乎升高了两倍，因此整个低频周期内的总电离率是升高的。

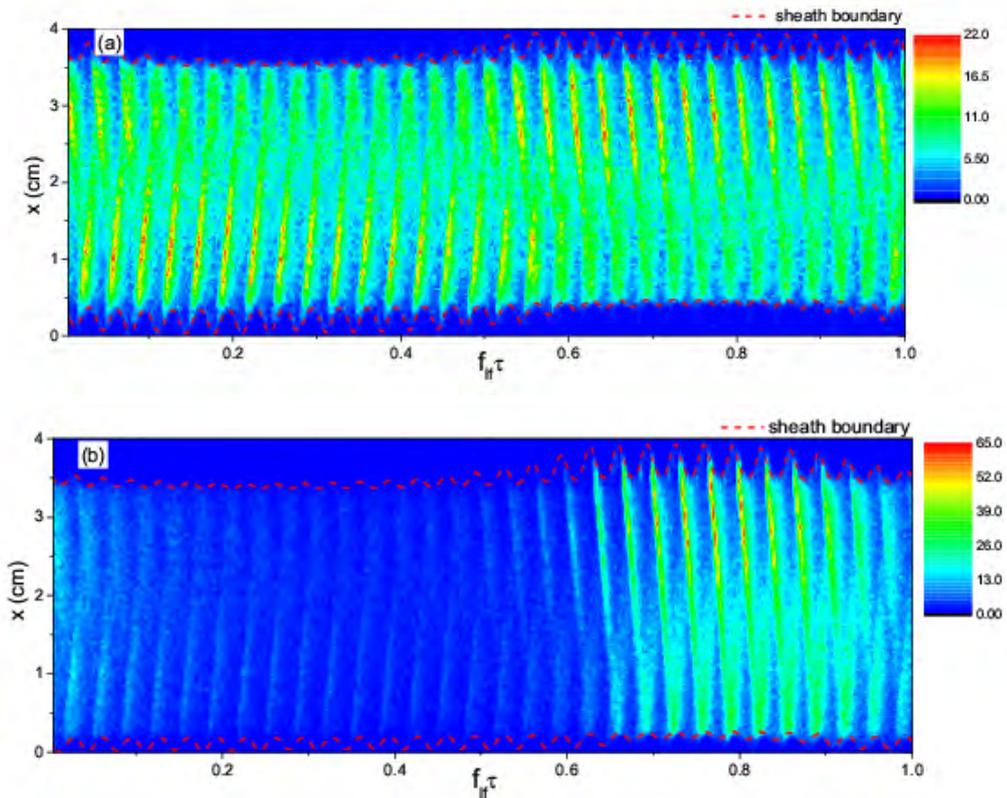


图 3.14 双频放电 4 cm 间隙时，一个低频周期内的电离率的时空分布（单位为 $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ）以及鞘层演化，（a）0 V 直流电压（b）-240 V 直流电压。鞘层区域的定义为电场 $E > 10000 \text{ Vm}^{-1}$

Fig. 3.14 Spatiotemporal distribution of the ionization rate (in units of $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) for one LF period, together with the variations of the sheath edges (dashed lines) at both electrodes, for a gap of 4 cm, with dc voltage of (a) 0V, and (b) -240V, in the DF discharge with $V_{rf} = 240\text{V}$, $\gamma_i = 0.12$. The sheath region in the simulation is defined by

$$E > 10000 \text{ Vm}^{-1}$$

为简而言之,图 3.12 中电子密度的轴向分布随着放电间隙和直流电压的变化,可以理解为:在直流电极附近的低频鞘层的扩张相位,直流源会减少等离子体主体区的宽度,使得主体区内欧姆加热率下降^[1],同时高频鞘层振荡的振幅也被减小,使得高频鞘层振荡对应的随机加热率也下降。在后半个低频周期内,即低频鞘层塌缩相位,高频鞘层振荡的振幅增强,对应的随机加热也增强。这说明在低频周期内存在两个竞争的机制。当间隙较小时,如 $L = 2.5 \text{ cm}$,前半个低频周期的等离子体主体区在很大程度上被压缩,以致很难维持放电,使得整个周期内的总电离率和等离子体密度减小。当放电间隙较大时,如 $L = 4 \text{ cm}$,前半个低频周期内,主体区被压缩的长度相比于整个放电间隙而言是很小的,主体区中的欧姆加热率并没有很大程度上被削弱,但后半个低频周期内,高频鞘层振荡被显著增强,随机加热率也相应增加。并且,施加直流电压的电极处发射的高能二次电子能够穿越更长的主等离子体区,从而经历更多的电离碰撞,使得电离率增加。因此,当间隙变得足够大,总的加热率可以随着直流电压的增加而一定程度地升高。事实上,即便是对于一个非常大的间隙长度,如果持续增加负直流电压,等离子体主体区的长度也会最终被减少,并导致总的电离率和等离子体密度减小。

2 直流/单频放电和直流/双频放电的比较

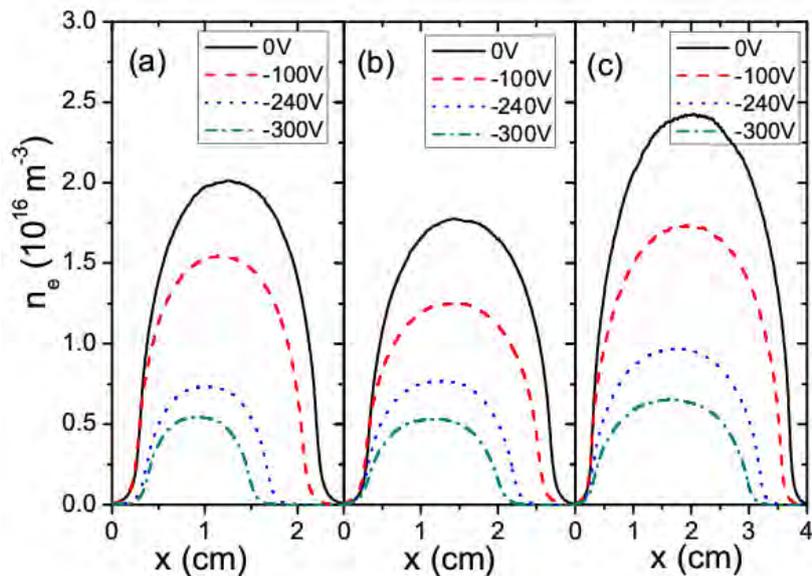


图 3.15 直流/单频放电中,不同直流电压下,周期平均等离子体密度 (a) 2.5 cm 间隙, (b) 3 cm 间隙, (c) 4 cm 间隙, $V_{rf} = 0 \text{ V}$, $\gamma_i = 0.12$

Fig. 3.15 Time-averaged electron density profiles, for different dc voltages at (a) 2.5 cm, (b) 3 cm, (c) 4 cm gap, in a SF discharge ($V_{rf} = 0 \text{ V}$) with $\gamma_i = 0.12$

在这一小节中，我们比较直流电源在单频和双频容性放电中的作用。图 3.15 给出了单频放电中在不同电极间隙下直流电压对周期平均等离子体密度轴向分布的影响。如图所示，随着直流电压的增加，所有间隙下的等离子体密度都单调减小。这与部分模拟和实验结果是一致的^[19, 22]。

同样，我们通过图 3.16 中的电离率时空分布来理解直流/单频放电中，直流电压引起的密度变化。通过比较在 2.5 cm 和 4 cm 间隙下，有无直流源的情况（图 3.16 (a2) 和 (b2) 与图 3.16 (a1) 和 (b1)），可以明显看到当施加直流电压时，等离子体主体区在很大程度上被压缩。这导致了非常低的电离率，我们可以看到当直流电压为-300 V 时的电离率要比无直流电压时的电离率小一倍多。因此单频放电中等离子体密度随着直流电压的增加而减小。

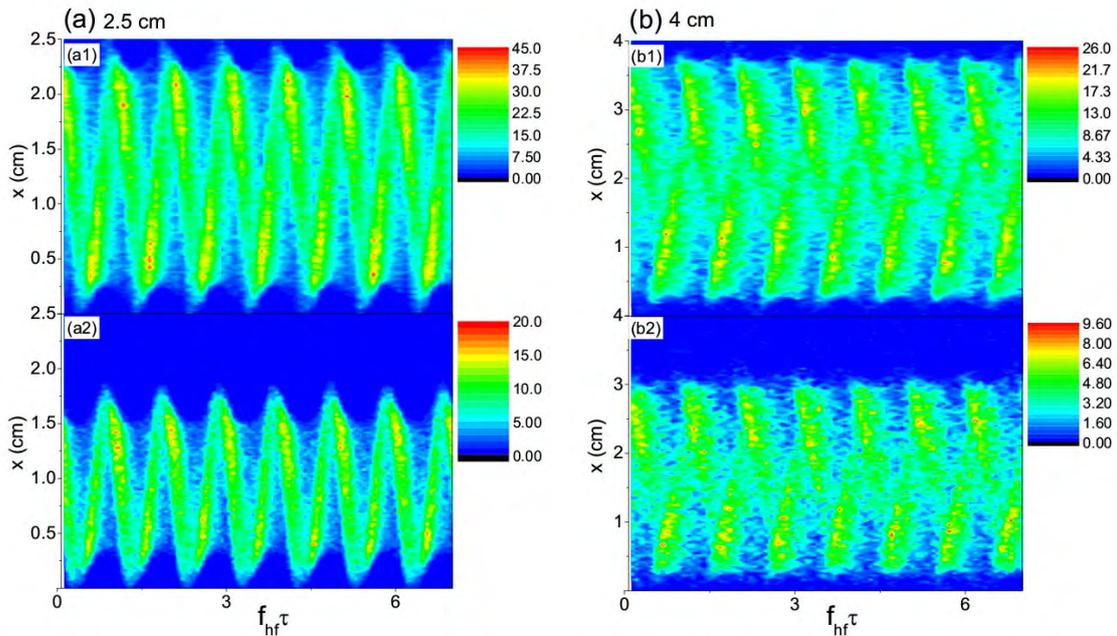


图 3.16 直流/单频放电中 ($V_{df} = 0 \text{ V}$, $\gamma_i = 0.12$), 电离率的时空分布 (单位为 $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$), (a) 2.5 cm 间隙, (b) 4 cm 间隙, (a1) 和 (b1) 对应 0 V 直流电压, (a2) 和 (b2) 对应 -300 V 直流电压

Fig. 3.16 Spatiotemporal distribution of the ionization rate (in units of $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) in a SF discharge with $\gamma_i = 0.12$ (i.e. $V_{df} = 0 \text{ V}$), for a discharge gap of (a) 2.5 cm and (b) 4 cm, with 0 V (a1), (b1) and -300 V (a2), (b2) applied dc voltage

为进一步理解直流/单频和直流/双频放电的不同，我们在图 3.17 中比较了单频和双频放电中当直流电压存在时，不同放电间隙下的电子能量概率函数（electron energy probability function, EEPF）。如图所示，在所有放电间隙下，当不施加低频电源（单频放电情形）时，由于缺失了低频电势的限制，电子能量分布函数尾部的高能电子数目会明显减少，这是由于许多高能电子能够克服鞘层势垒损失在电极上所导致的。然而，相对于主体区电子（ ~ 18 eV）的电离碰撞平均自由程（ $\lambda \approx 0.833$ m），高能电子（ ~ 70 eV）的电离碰撞平均自由程（ $\lambda \approx 0.114$ m）要小的多，即高能电子（ ~ 70 eV）更容易发生电离碰撞。因此，缺少低频源电势的限制作用，而损失大量高能电子，是图 3.15 中电子密度随着直流电压增加而减小的重要原因。

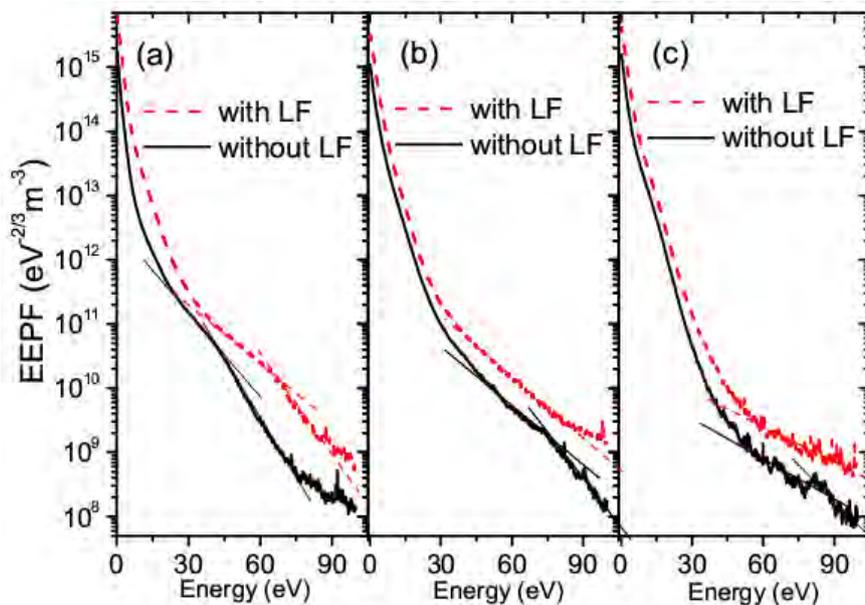


图 3.17 有低频电源（with LF）和无低频电源（without LF）时（即 $V_{lf} = 240$ V 和 0 V），电子能量概率函数，（a）2.5 cm，（b）3 cm，（c）4 cm 放电间隙，直流电压为 -300 V， $\gamma_i = 0.12$

Fig. 3.17 EEPFs for a discharge gap of (a) 2.5 cm, (b) 3 cm, (c) 4 cm, with -300 V applied dc voltage and $\gamma_i = 0.12$, in the case with and without LF source (i.e. $V_{lf} = 240$ V or 0 V)

3 二次电子的作用

图 3.18 给出了直流/双频放电中，不同离子和电子诱导二次电子发射系数下的周期平均电子密度的轴向分布，放电间隙为 3 cm，直流电压为 -300 V 或者 0 V。当固定二次电子发射系数 $\gamma_i = 0.12$ ， $\gamma_e = 0$ ，无直流电压时的电子密度要略高一些。施加 -300 V 直

流电压以后，考虑离子诱导的二次电子发射系数时，等离子体密度会偏高，尤其是考虑电子诱导二次电子发射之后，密度会明显升高。这说明在直流/双频放电中，二次电子，尤其是电子诱导的二次电子，对等离子体的密度影响很大。丰富的二次电子不仅可以补偿电子在极板处的损失，还可以通过与中性气体的电离碰撞产生更多的电子。

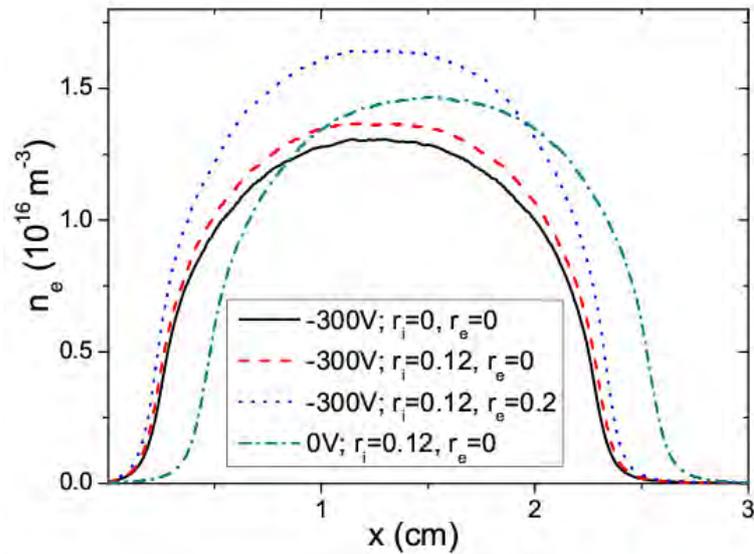


图 3.18 不同二次电子发射系数 (γ_i 和 γ_e) 下，双频放电中的周期平均电子密度。

直流电压为 -300 V ，放电间隙为 3 cm

Fig. 3.18 Time-averaged electron density profiles in a DF discharge with 3 cm gap, -300 V dc voltage and $V_{rf} = 240\text{ V}$, for different values of (ion- and electron-induced) secondary-electron emission coefficients, γ_i and γ_e

为研究轰击到极板上的电子属性，我们在图 3.19 中给出了不同二次电子发射系数下，轰击到下极板处的归一化的时间平均电子能量分布函数 (electron energy distribution, EEDF) (由于轰击到极板处的电子密度信息无实际意义，因此这里只给出包含电子能量信息的 EEDF)。当无二次电子发射时，可以清晰地看到一个能量平台 (80 eV 左右)，这是由于电子反弹共振加热引起的，但是几乎观察不到超高能电子 ($>150\text{ eV}$)。当考虑离子诱导的二次电子发射后 ($\gamma_i = 0.2$)，EEDF 尾部出现了大量的高能电子，同时 EEDF 的高能尾剖面中出现了很多小的波动，这是由于高频电源调制所造成的^[25, 27]。

当将 γ_i 由 0.2 减小到 0.12 时，EEDF 的剖面几乎保持一样，只是高能电子的数目减少。当保持 $\gamma_i = 0.2$ 不变，并考虑电子诱导的二次电子发射 ($\gamma_e = 0.2$)，尽管总的二次

电子数目是增加的,但主要变化都发生在低能区,EEDF 高能尾处的电子数目几乎不变。这说明高能电子主要来源于离子对电极的连续轰击所诱导的二次电子。同时,由于低频源的前半个周期(如图 3.13 (a) 和 3.14 (b))低频鞘层处于扩张相位,离子诱导的高能二次电子也主要源于这前半个低频周期内。值得注意的是,这里放电气压很低,超高能电子对应的碰撞截面又很小,因此这些能量很高的电子在穿越主体区时,不会发生太多的碰撞而损失能量,即便与中性气体发生碰撞,也主要是小角度的向前散射^[27]。通常,这些高能电子的能量足够克服基片电极处的鞘层势垒,达刻蚀结构的底部,以中和积累在那里的正离子,从而改善高纵宽比绝缘介质刻蚀中的正离子充电效应。

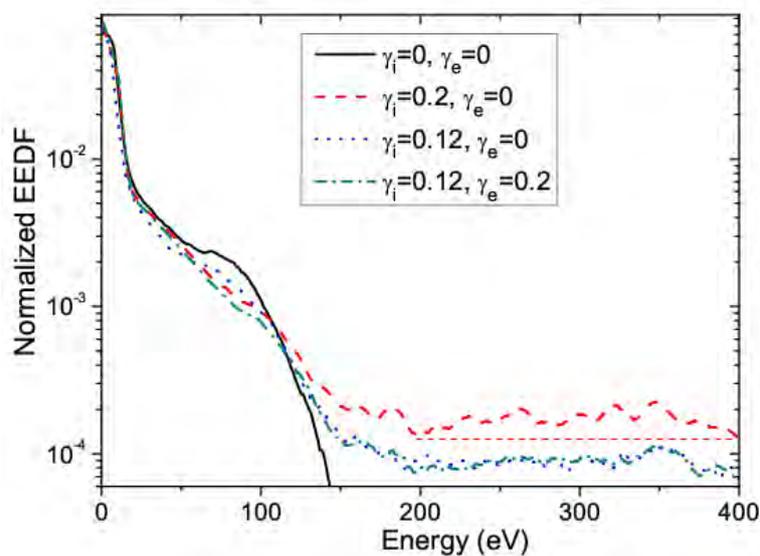


图 3.19 不同二次电子发射系数 (γ_i 和 γ_e) 下, 下电极上的周期平均的归一化的电子能量分布函数。放电间隙为 3 cm

Fig. 3.19 Normalized and time-averaged EEDFs on the bottom electrode in a DF discharge with 3 cm gap and $V_{rf} = 240$ V, for different (ion- and electron-induced) secondary-electron emission coefficients

3.4 直流/双频容性耦合 CF_4 放电中的加热模式转变

实际工艺处理中,多数工艺过程都是采用反应性的电负性气体,如 CF_4 气体被广泛用于硅膜的刻蚀和氧化过程。在电负性气体放电中,负离子的大量存在使得电负性等离子体的特性与电正性等离子体存在明显差别,特别是当工艺过程引入额外的放电参数,如直流电压,电负性等离子体内部物理过程的变化可能会十分不同。因此,本章节将进一步采用 CF_4 气体,研究电负性的直流/双频 CCP 中加热机制随直流电压的变化。

3.4.1 模拟参数

采用 1D3V PIC/MCC 模型模拟对称平板电极放电，两个电极之间间隔为 3 cm，充气气压为 70 mTorr 的 CF_4 气体。在 $x=0$ 处的电极上施加可调的负直流电源，以及低频电源，另一个电极上施加高频电源。高、低频的驱动电压波形分别为 $V_{hf} \sin(2\pi f_{hf} t)$ 和 $V_{lf} \sin(2\pi f_{lf} t)$ ，其中 f_{hf} 和 f_{lf} 分别对应为 60 MHz 的高频频率和 2 MHz 低频频率。 V_{hf} 和 V_{lf} 分别是两个电源的电压振幅， V_{hf} 保持在 210 V， V_{lf} 固定在 250 V。

模拟中跟踪 CF_3^+ , CF_3^- , F^- 离子和电子四种带电粒子^[110]。碰撞过程如表 2.3 - 2.5 中所示。模拟中同时考虑离子和电子诱导的二次电子发射。二次电子的初始速度符合平均电子温度为 3 eV 的麦克斯韦温度分布，方向为朝向等离子体一侧的各向同性出射。

模拟采用显格式，空间步长 dx 和时间步长 dt 分别固定在 3.0×10^{-5} m 和 1.0×10^{-11} s。当放电达到稳定， $\omega_{pe} \times \Delta t$ 和 $\Delta x / \lambda_{De}$ 分别为 0.10 ~ 0.14 和 0.60 ~ 0.78，其中 ω_{pe} 和 λ_{De} 分别是等离子体频率和德拜长度。每个网格内至少包含 200 个宏粒子。这些参数都满足 PIC/MCC 模拟的收敛性条件^[98]。初始的电子和离子温度分别为 3 eV 和 0.026 eV。模拟需要进行 600 个低频周期达到稳定，稳定后开始统计各种物理量。

3.4.2 计算结果与讨论

1 直流偏压对等离子体密度的影响

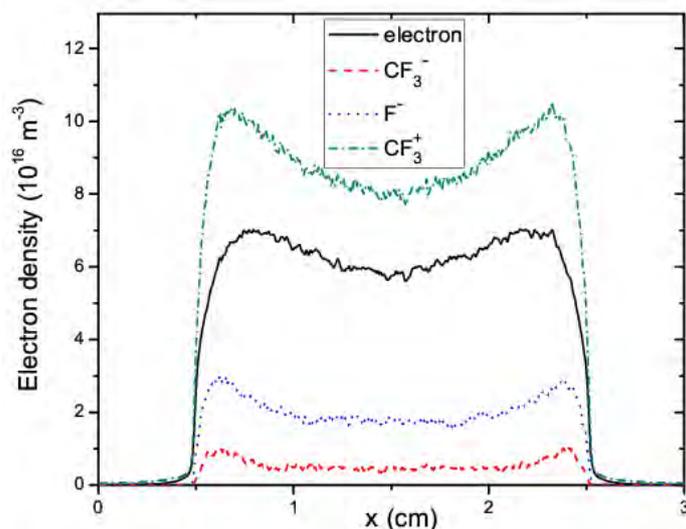


图 3.20 无直流电压时，双频放电中各带电粒子的周期平均密度。气压为 70 mTorr
 Fig. 3.20 Calculated time-averaged density profiles of the various plasma species in a DF discharge operated at 70 mTorr, without dc voltage

图 3.20 中给出了无直流偏压时，双频放电中各带电粒子的周期平均密度。离子和电子诱导的二次电子发射系数分别为 0.3 和 0.2^[111]。如图所示，各粒子密度剖面都是对称的“凹”字形结构，并且电子密度要明显大于负离子密度，即在本节所使用的参数范围内，放电主要呈电正性。这与其它一些基于电负性气体的放电结果相一致^[87, 112, 113]。

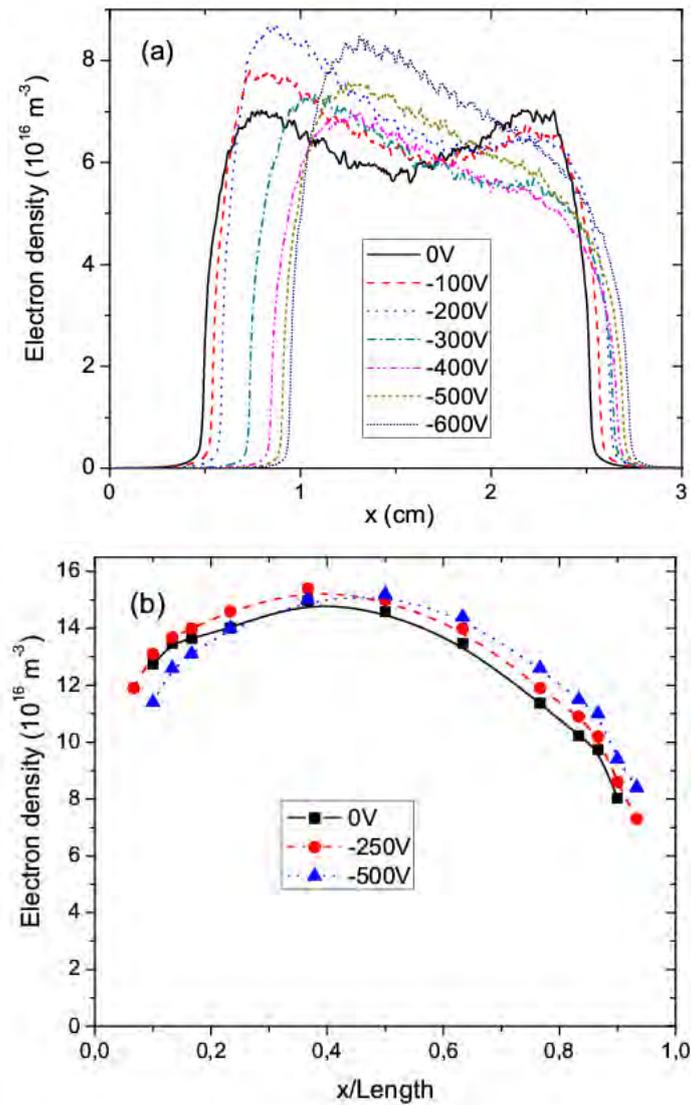


图 3.21 不同直流电压下，周期平均的模拟 (a) 和实验 (b) 电子密度分布^[29]

Fig. 3.21 Time-averaged calculated (a) and measured (b) electron density profiles for various dc voltages^[29]

图 3.21 给出了不同直流电压下，模拟和实验所得到的周期平均电子密度分布。实验结果是采用了归一化的轴向坐标。如图 3.21 (a)，模拟中施加负直流电源之后，等离子主体区向远离直流功率电极一侧移动，同时等离子体主体区被明显地压缩，当直流

电压在-300 V 左右，电子密度剖面由“凹”字形变为抛物线形。在图 3.21 (b) 的实验结果中，也能观察到随着直流偏压的增加，等离子体主体区略微远离直流源电极，以及电子密度剖面的微小改变，但是直流源对电子密度的轴向分布影响较小。需要指出的是模拟所采用的气压（70 mTorr）要比实验采用的气压（40 mTorr）稍高一些，这使得电子运动的局域性增强。实际上，在较高气压下，电子的速度会由于与中性粒子频繁的碰撞而受到阻尼。因此，模拟所得的密度分布和实验结果会稍有不同，模拟中密度的峰值出现在有最多电离的地方（见下文图 3.23）。同时，由于实验中还会存在一定的自偏电压，会抵消一部分应用的直流电压，所以实验中主体区的移动要小于模拟。此外，因为模型的复杂性，以及模拟和实验并非采用完全一致的电源参数，导致模拟结果的密度要比实验结果的密度几乎小一倍。

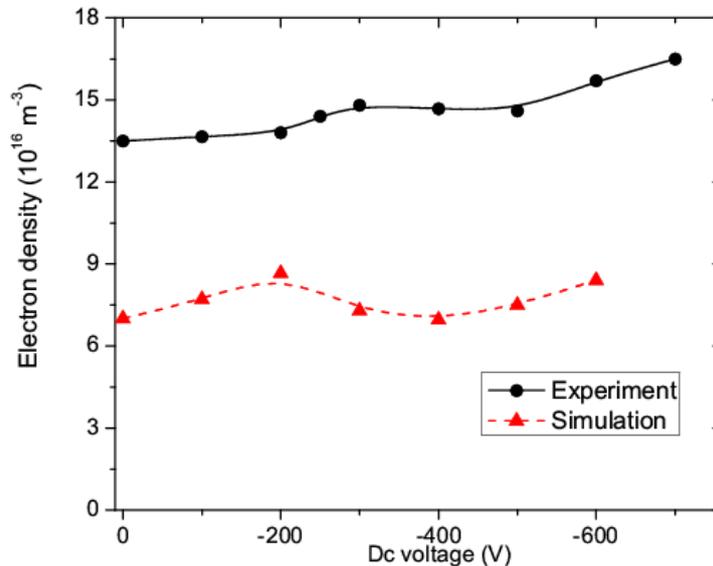


图 3.22 不同直流电压下，模拟(simulation)与实验(experiment)^[29]中的电子密度峰值
Fig. 3.22 Calculated (dashed line) and measured^[29] (solid line) peak values of the electron density versus dc voltage

图 3.22 中给出了不同直流电压下，模拟和实验所得的电子密度峰值。当直流电压较小时（低于-200 V），随着直流电压的增加计算得到的电子密度先是缓慢增加，在-200 V 时，达到极大值点，而后当直流电压稍高于-200 V 时，电子密度开始下降，最后当直流电压非常高时（-400 V~ -600 V），电子密度又再次随着直流电压的增加而单调升高。这个行为与实验结果在定性上符合得很好（尽管实验上，在初始阶段的密度升高和接下来的密度下降不是那么明显）。下一节中，我们会阐明这一变化趋势的物理机制。

2 加热模式转变

图 3.23 (a) 中给出了不同直流电压下的周期平均电离率的轴向分布。随着直流电压的增加, 高频电极附近的电离率单调地减少, 整体剖面由双峰逐渐变为了单峰分布。这也是图 3.21 中密度分布由双峰变为单峰的原因。从图 3.23 (b) 中电离率的空间积分可以清晰看到总的电离率随着直流电压的变化趋势与图 3.22 中电子密度的变化趋势是一致的, 即先增加后减小再增加的趋势。因此总电离率的变化是电子密度随着直流电压改变的直接原因。

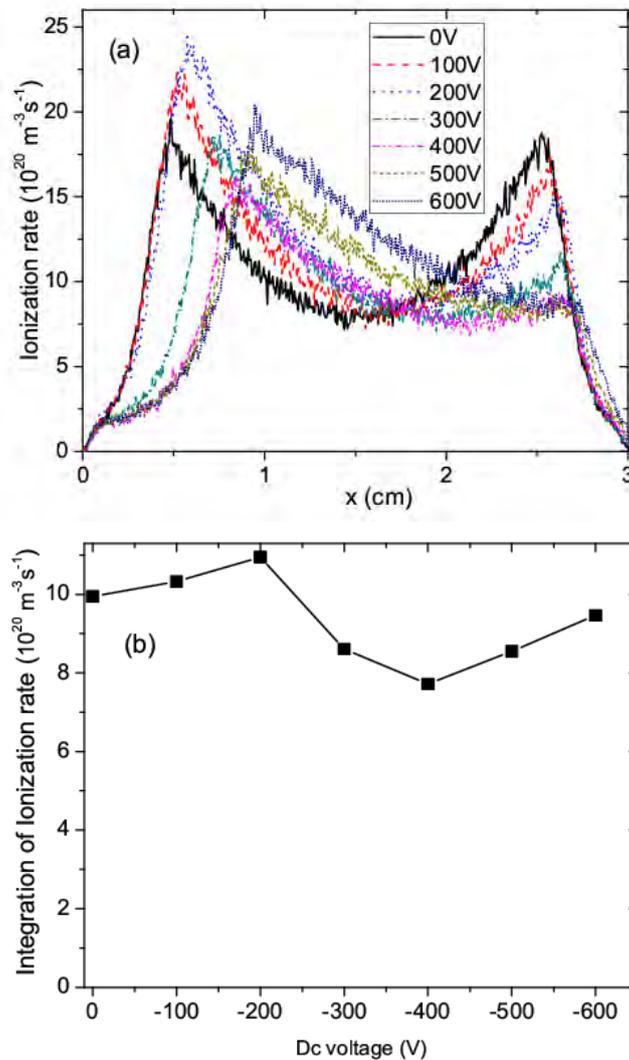


图 3.23 不同直流电压下 (a) 周期平均电离率分布, (b) 电离率的空间积分值
 Fig. 23 (a) Calculated time-averaged ionization rate profiles for various dc voltages; (b) Spatially integrated values of the ionization rate as a function of dc voltage

为进一步理解等离子体中的物理机制,我们在图 3.24 中给出了不同直流电压下的电离率时空分布。如图 3.24 (a) 所示,当无直流电压时,最大的电离率出现在低频鞘层的塌缩相位,这是由双频耦合效应引起的^[38, 109]。通常鞘层振荡的振幅与离子密度有关,当鞘层边缘的离子密度较低时,相应的鞘层振荡振幅就会较大。在低频鞘层塌缩时,鞘层边缘远离主体区,离子密度非常低,这就导致高频鞘层振荡的振幅变得很大,从而贡献非常高的电离率。

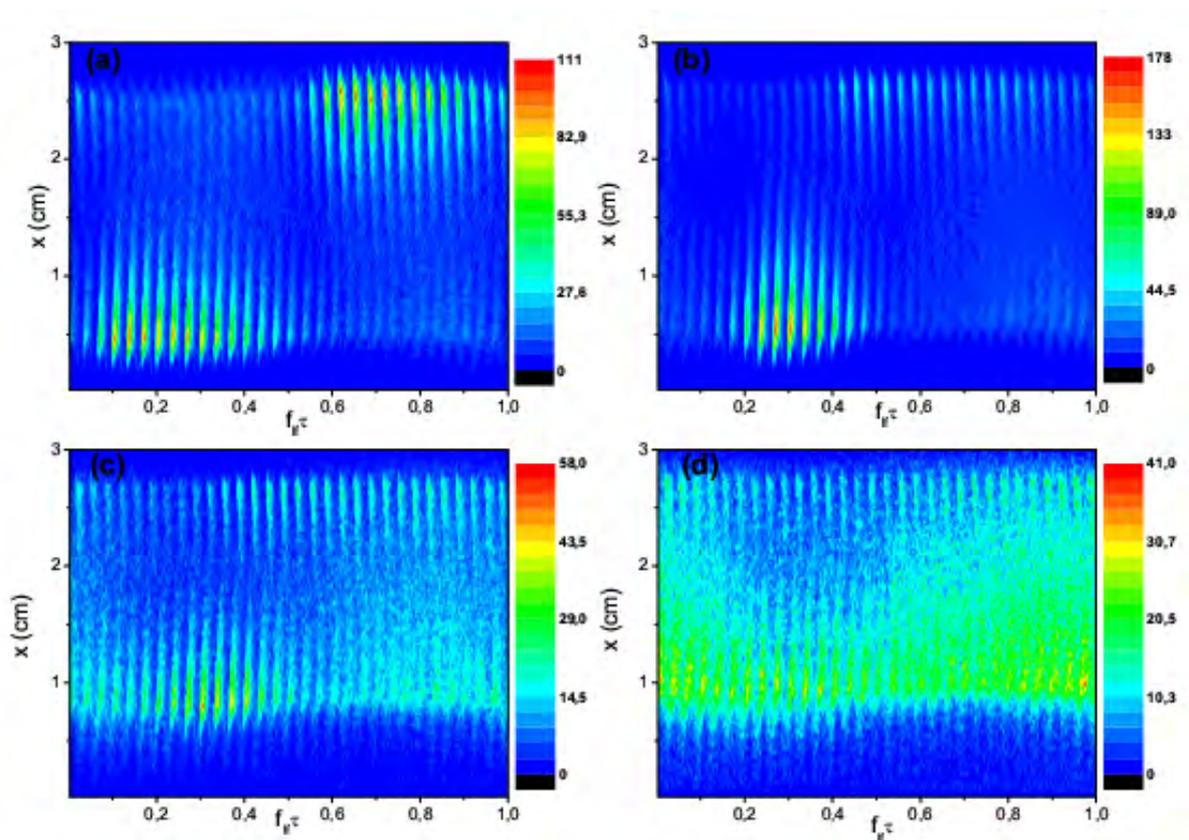


图 3.24 不同直流电压下,一个低频周期内的电离率时空分布(单位 $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$),
(a) 0 V, (b) -200 V, (c) -400 V 和 (d) -600 V

Fig. 24 Spatiotemporal distribution of the ionization rate (in units of $10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) for one LF period with dc voltages of (a) 0 V, (b) -200 V, (c) -400 V and (d) -600 V

当在下电极上施加一个-200 V 的直流电压后,如图 3.24 (b) 所示,低频电源的前半个和后半个周期内的电离率时空分布差别很大。在前后两个低频半周期内直流源与低频源的叠加可以分别表示为 $V_{dc} + |V_{lf} \sin(2\pi f_{lf} t)|$ 和 $V_{dc} - |V_{lf} \sin(2\pi f_{lf} t)|$ 。在前半个低频周

期内，负的直流电压会被低频电压在一定程度上抵消，尤其是在低频鞘层的塌缩相位，即低频电压有最大值时，此时的鞘层变的非常薄。相反，在后半个低频周期内，由于直流源与低频源之间的叠加，总负电压比直流源电压还要大的多，这就导致主体区的宽度被严重压缩，即有效的电离区域减小，总的电离率也因此变小。除此之外，值得注意的是对于低频周期的大多数时间，直流电极处的鞘层都很大，鞘层中的等离子体密度非常低（如图 3.21 (a) 所示），同上面提到的双频耦合机制类似，这个非常低的离子密度导致在前半低频周期的低频鞘层塌缩相位处，高频鞘层振荡的振幅变得很大，电离率也变的很高，几乎是无直流源时的两倍。因此，相比于无直流源情况，整体的电离率和等离子体密度都得到增加。我们将这归因于直流源与双频源的耦合效应。

当进一步增加直流源至-400 V，由于低频源的振幅仅有 240 V，故此时低频电压无法很大程度地抵消直流电压。如图 3.24 (c) 所示，尽管最大的电离率值仍是出现在前半低频周期的低频鞘层塌缩相位，但是整个低频周期的主体区的宽度都被直流电压所压缩，以至于总电离率是下降的，等离子体密度也随之下降（如图 3.22）。

当将直流电压升高至-600 V 时，整个低频周期的直流鞘层变得很大，并且电离率的演化也与上面所介绍的情况差异很大。更多的电离出现在大鞘层所对应的相位附近，并且主要发生在主体区中，而不再是集中于鞘层边缘。这说明此时等离子体放电主要是由二次电子电离所维持^[41, 111, 114]，而不是随机加热。在直流电压的作用下，连续的离子轰击到直流电极上，诱导出大量的二次电子，这些电子在经历直流/射频鞘层过程中被加速而获得高的能量，进而在主体区中贡献非常多的电离。放电也因此由 α 模式转换到了 γ 模式^[115, 116]，即便是在较低的 70 mTorr 气压下，这也导致了等离子体密度的又一次升高（如图 3.22）。

3.5 本章小结

本章分别采用基于电正性气体 Ar 和电负性气体 CF₄ 的一维显格式 PIC/MCC 模型，研究了混合直流/单频容性耦合等离子体中的电介质基片表面充电效应，混合直流/单频和直流/双频容性耦合放电中的加热机制，混合直流/双频容性耦合 CF₄ 放电中的加热模式转变。模拟了各种参数，如直流电压，放电间隙和二次电子发射等，对混合直流/射频等离子体的性质的影响。

首先，通过在 PIC/MCC 模型中耦合外电路模型，研究了直流/射频容性耦合放电中直流电压和电介质厚度对等离子体性质的影响。当施加负直流电压时，大量的电子被排斥到直流功率电极的对面基片上，并形成一定的电荷累积，进而生成自偏电压。同时由于主体区以及基片附近的鞘层皆被直流电势所压缩，随着直流电压的增加，等离子体密

度几乎单调减小，基片处离子能量分布函数中的高能离子也随之减少，但是轰击到基片上的平均电子能量有所增加。在实际工艺中，这些高能电子能够克服鞘层势垒而到达基片的刻蚀沟槽底部，来中和积累在那里的过剩正离子，以抑制离子的局部表面充电效应，从而获得更好的刻蚀结构。当增加基片的厚度，基片上的自偏电压升高，使得两个极板之间的净直流电压降减小，主体区变宽，等离子体密度上升，但是轰击到基片上的平均电子能量减小。因此，工艺中对于较厚的介质应该采用较高的负直流电压，以克服自生偏压的影响。

其次，采用基于 Ar 的一维 PIC/MCC 模型，研究了直流/射频容性放电中的电子动力学行为和加热机制。在双频放电中，当放电间隙较小时（如 2.5 cm），等离子体主体区会被直流电压严重压缩，以至于总电离率和等离子体密度减小。然而当增加放电间隙（如 3 cm），等离子体密度会随着直流电压的增加而升高到一个极大值，然后减小。更高的等离子体密度一般倾向于出现在更大的间隙和更大的负直流电压时。另一方面，在单频放电中，由于等离子体的主体区被压缩，以至于电离率和等离子体密度会随着直流电压的增加而单调减小。在双频放电中，由于直流电压和双频电源的耦合，在低频源的两个半周期内，出现两种竞争机制。（直流电源和低频电源分别施加在不同的电极上）即，在前半个低频周期内，直流源的施加使得加热率变得很小；在后半个低频半周期内，加热率得到极大的增强。同时，前半个低频周期内的巨大的直流/射频鞘层，吸引了大量离子轰击到电极上，并激励出大量的二次电子，这些二次电子又进一步在直流/射频鞘层中被加速获得高的能量。这些高能电子对于抑制高纵宽比的绝缘介质刻蚀中的离子充电效应有明显作用。

最后，采用基于 CF_4 气体的一维 PIC/MCC 模型，研究了混合直流/双频容性耦合放电中的电子加热机制。随着负直流电压的增加，等离子体密度并不是单调的改变，而是先增加，后减小，再增加。这一变化趋势与实验结果定性上符合地很好。随着直流电压的升高，可以观察到四种主要的加热模式：1) 无直流电压时，放电主要是由双频耦合效应维持；2) 当直流电压与低频电压幅值相近时，直流电源和双频源的耦合会成为主要的加热机制，致使等离子体密度上升；3) 当直流电压比低频源振幅略高时，直流电源将主导放电机理，主体区被压缩，并且等离子体密度下降；4) 最后，当直流电压变得很大，直流电极处发射的高能二次电子将贡献大部分电离，以致于等离子体密度再次升高。

4 电非对称效应的模拟研究

4.1 引言

容性耦合等离子体已经被广泛应用于半导体工业中的薄膜沉积、刻蚀等表面工艺。在许多应用中，离子通量和能量的独立控制对于生产效率和生产质量的提高发挥着至关重要的作用。理论上，在单频放电中离子通量和离子能量都正比于射频电源的驱动电压，因此很难实现对这两种参数的独立控制。传统的解决办法是采用两个频率差别非常大的双射频源来驱动放电，用低频电源控制离子的能量和角度分布，高频电源控制等离子体的密度和离子通量。然而，越来越多的研究发现高频电源和低频电源之间的耦合效应，在某些情况下极大程度地限制了离子通量和能量的独立控制^[36, 37, 38]。

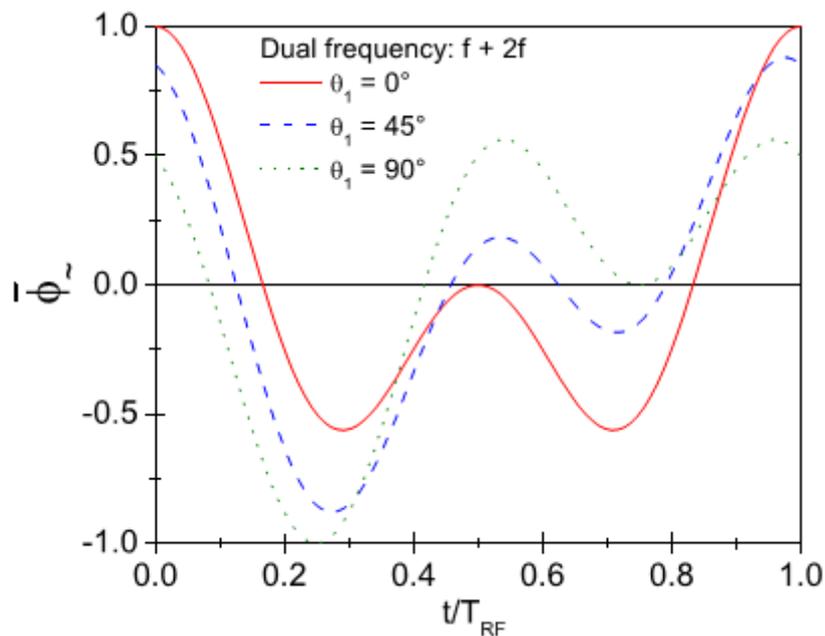


图 4.1 $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 时，一个低频周期内，归一化的电压波形（波形函数为

$$V_{ac}(t) = 1.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))^{[46]}$$

Fig. 4.1 Normalized driving voltage waveforms as a function of time for $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ within one period of the fundamental frequency (wave function

$$\text{is } V_{ac}(t) = 1.0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))^{[46]}$$

Heil 等人^[43]提出了一种新颖的理论来调控离子属性。采用一个基频电源和它的偶次谐波电源同时驱动放电，当调节两个射频源之间的相位角，电压波形中正、负半轴的幅

值会发生改变。如图 4.1 所示，图中给出了公式 $V_{ac}(t) = V_0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))$ 的电压波形。当 $\theta = 0^\circ$ 时，电压波形中正半轴的幅值要明显高于负半轴；当 $\theta = 45^\circ$ 时，电压波形中正、负半轴的电压幅值变为对称；当 $\theta = 90^\circ$ 时，电压波形中正半轴的幅值要明显小于负半轴。不等的正、负电压幅值，会导致整体放电的对称性发生改变（即使放电腔室是采用对称的几何结构），并且两侧电极处的鞘层也会变得非对称。为平衡一个周期内到达电极的正、负电荷通量，在功率电极上会自洽地生成一个直流电压，这种方法被称作电非对称效应。由于这一直流电压与相位角之间几乎成线性关系，并且离子通量几乎不随相位角而改变，因此可以通过电非对称效应，在保证离子通量几乎恒定的情况下，实现对离子能量的灵活调节。利用 PIC/MCC 模拟，Donko 等人^[45]首次证实了 Heil 等人的理论，采用 13.56 MHz 和 27.12 MHz 的双频电源，通过调节两个电源之间的相位角，在很大程度上实现了离子能量和通量的独立调节。同样采用 13.56 MHz 和 27.12 MHz 的双频电源，Schulze 等人^[47]也在实验上首次实现了电非对称效应对离子能量和通量的独立调节。随后，Schulze 等人对电非对称效应中放电参数的优化以及这种放电中的电子加热机制也进行了较为详细的研究^[48, 113]。他们指出当高频电压振幅与低频电压振幅的比例小于 1 时，电非对称效应会得到优化，并且当这一比值在 0.6~0.7 之间时，归一化（除以两个电压振幅之和）的自偏电压值是最大的。同时，在较低的气压下，在自偏电压为负值一侧的鞘层区域，加热率较大。但是随着气压的升高，电子在鞘层中会经历更多的碰撞，使得空间加热率的对称性与相位角的关系随之发生改变。

到目前为止，尽管有很多针对电非对称效应的研究工作，但是这些研究工作基本上都是基于电正性的 Ar 气。在实际的工业处理中，多数工艺都是采用化学活性比较强的电负性气体。例如，O₂ 和 CF₄ 的混合气体常被用来刻蚀硅^[117, 118]，在氦气放电中掺入一定量的硅烷和 O₂ 常被用来沉积 SiO₂^[119]。在这些放电中，负离子对于控制等离子体的化学和物理特性发挥着重要的作用，这也就使得电正性和电负性等离子体的特性差别很大，如鞘层结构和离子通量等都十分不同。因此，对于实际工艺而言，研究电非对称效应在电负性气体放电中的作用是十分必要的。

同时，由于大多数的容性耦合放电腔室的几何结构都是非对称的，即功率电极的面积要小于接地电极的面积，在外电路中隔直电容或电极上绝缘介质的作用下，功率电极上会生成一个直流偏压以平衡到达电极上的正电荷和负电荷通量。那么在实际工艺处理中，当采用电非对称效应来线性调节直流偏压时，几何非对称效应所对应的自偏电压是如何变化，以及两种非对称效应之间的耦合作用都是有必要搞清楚的。Longo 等人^[120]使用一维 PIC/MCC 模型，将实验测得的几何非对称自偏压作为泊松方程边界条件，首

次在电非对称效应的研究中考虑到几何因素。之后, Schulze 等人通过一维球坐标系下的 PIC/MCC 模型和理论模型, 研究了几何非对称结构放电中的电非对称效应^[121]。他们都发现几何结构的非对称性可以被电非对称效应削弱, 也就是说两种偏压可以在很大程度上相互抵消。然而, 实际应用的工艺腔室都是平行板结构, 并且有一个很大的接地电极, 这导致自偏压效应在本质上是多维结构的。因此多维模型对于研究两种非对称效应的相互作用是必不可少的。

由于 O₂ 在许多等离子体工艺中都有重要应用^[122, 123, 124, 125, 126], 因此本文将使用基于 O₂ 的 PIC/MCC 模型和实验来研究电非对称效应在电负性气体放电中的作用, 并且采用耦合外电路模型^[127, 128]的二维 PIC/MCC 模型, 同时研究几何非对称和电非对称效应对等离子体的影响。

4.2 电负性容性耦合等离子体中的电非对称效应的模拟研究

4.2.1 模拟参数

采用 1D3V PIC/MCC 模型模拟对称的平板电极放电, 两个电极间隔为 2.5 cm。工作气体为纯 O₂ 或者纯 Ar, 气压固定在 30 mTorr 和 70 mTorr。模拟中的碰撞过程和处理方法可见本文第二章。

射频电极位于 $x=0$ cm 处, 上面施加两个射频电源, 电压波形为 $V_{ac} = V_0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))$, 其中 f 为基频频率, V_0 为电压振幅, θ 是基频和二次谐波 $2f$ 之间的相位角, 模拟中 $f=13.56$ MHz, $V_0=150$ V, 另一个电极接地。根据电非对称效应理论^[43], 通过改变 θ , 电压波形中的正、负电压极值以及两个鞘层中的电压降会变得不同, 导致在驱动电极上会生成一个自偏直流电压, 以平衡一个周期内打到电极上的离子和电子流。

模拟中采用显格式。在 Ar 气放电中, 电子和离子采用相同的时间步长 1.0×10^{-11} s, 空间采用 500 个网格, 每个网格内至少含有 200 个宏粒子, 模拟 800 个低频周期以保证等离子体参数达到稳定。在 O₂ 放电中, 电子时间步长为 1.2×10^{-11} s, 离子采用 64 倍的电子时间步长, 空间划分为 700 个网格, 每个网格内至少含有 200 个宏粒子, 得到稳定的等离子体参数需要模拟 4000-5000 个低频周期。

4.2.2 计算结果与讨论

1 自偏电压

图 4.2 中给出了 30 mTorr 和 103 mTorr 气压下, Ar 气和 O₂ 气放电中, 自偏直流电压随 θ 角的变化。当 θ 角从 0° 改变到 90° 时, 两种气体中的自偏电压均随 θ 几乎成线性变

化，这与之前的电非对称效应研究结果相一致^[43, 45]。通过对比两个气压下的情况，可以清晰看到，低气压时的自偏电压绝对值要比高气压时的结果高一些。30 mTorr 时最大的自偏电压绝对值近似为 $2V_0/3$ ，而 103 mTorr 时最大的自偏电压绝对值近似为 $V_0/3$ 。这个趋势与 Lieberman 等人^[1]的结论相一致，即在相同的非对称性条件下，高气压时更多的电子与中性粒子的碰撞会减小自偏电压的幅值。

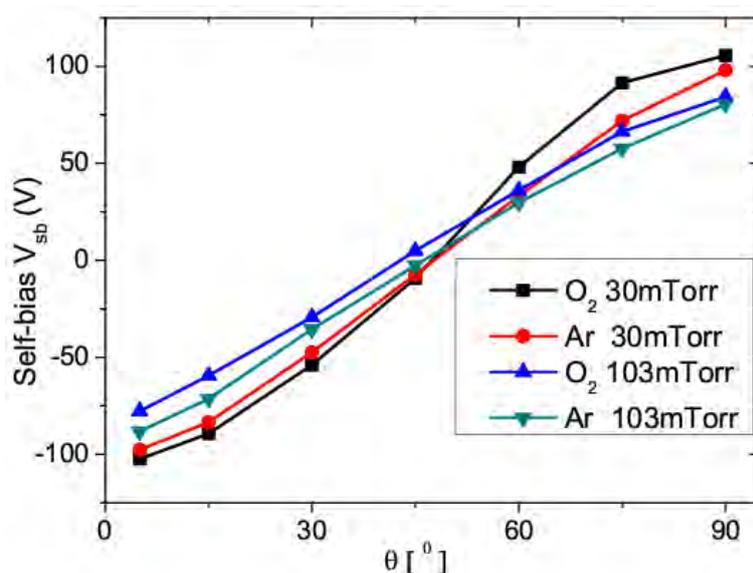


图 4.2 不同 θ 时的自偏直流电压

Fig.4.2 Self-bias at the driven electrode for different θ

相对于 Ar 放电，在 103 mTorr 气压下，O₂ 放电中的自偏电压曲线要略微上移。这是由于在 O₂ 放电中，存在大量的负离子，以至于正离子的密度远高于电子密度，并且在鞘层势垒的限制下，负离子几乎无法到达电极，为平衡一个周期内到达电极处的正离子和电子通量，在 $\theta = 90^\circ$ 处需要一个更高的正电压来限制离子通量，而在 $\theta = 0^\circ$ 处，需要一个幅值较小的负电压，以允许更高的电子通量到达电极。在 30 mTorr 时，O₂ 放电中的自偏电压绝对值始终高于 Ar 放电，这是因为在较低的气压下，电子的运动主要是非局域的（细节见下文），相对于 Ar 等离子体，O₂ 等离子体中电子经历的碰撞更少，根据上面所述自偏电压与碰撞情况之间的关系，故 O₂ 等离子体中的自偏电压幅值更大。

2 等离子体密度

容性耦合等离子体可以认为是一个电感 \mathcal{L} ，一个电阻 \mathcal{R} （主体区）和一个或者两个电容 \mathcal{C} （鞘层）的串联电路^[129, 130]，如图 4.3 所示。这个串联电路拥有一个固有的等离子体串联共振（PSR）频率 ω_{PSR} ，其量级可由下式估算出^[129]，

$$\omega_{PSR} \approx \sqrt{s/L} \omega_{pe} \quad (4.1)$$

其中 s 为鞘层的厚度， L 是等离子体主体区长度， ω_{pe} 是等离子体频率。对于典型的射频放电， ω_{PSR} 的值在 100 MHz 左右，远高于驱动电源频率（如 13.56 MHz）。然而，由于鞘层中存在非线性的电荷-电压关系，在非对称放电中，可以激励出接近于 ω_{PSR} 的高频率谐波，以至于发生等离子体串联共振而增强电离。Donko 等人^[131]通过 PIC/MCC 模拟研究了电正性 Ar 等离子体中的 PSR 现象，在这一小节中，我们将介绍电负性 O₂ 放电中的 PSR 现象。

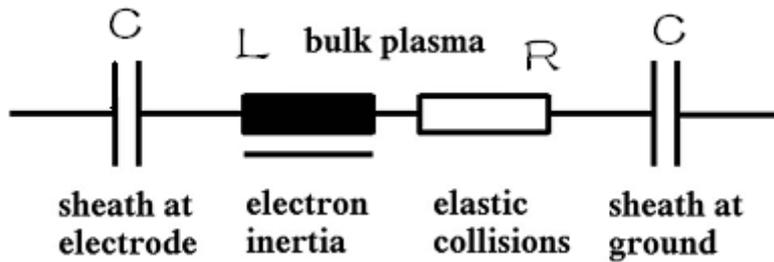


图 4.3 CCP 等效串联电路示意图^[129]

Fig. 4.3 Schematic of the equivalent series circuit of CCP^[129]

图 4.4 中给出了 30 mTorr 气压下，不同 θ 时的周期平均等离子体密度。通过改变 θ 角，电子密度在 2 倍范围内波动，并且在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时，即电非对称效应最强时，密度出现最大值。同时，在自生直流偏压的作用下，各带电粒子的密度剖面皆发生扭曲和平移。等离子体密度在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时的急剧增加可以归因于等离子体串联共振。串联共振发生时，电路中的电感 \mathcal{L} 和电容 \mathcal{C} 相互抵消，只剩主体区中的等效电阻 \mathcal{R} ^[132]，整个回路的阻抗变为最小。这时电源的功率主要沉积到电阻 \mathcal{R} 上，而等效电阻 $\mathcal{R} = \nu_{eff} L_p$ ，其中 $\nu_{eff} = \nu_m + \nu_e / L_p$ ，既包含电子与中性粒子之间的动量转移碰撞频率 ν_m ，还包含电子与鞘层的碰撞频率 ν_e / L_p ，其中 ν_e 是电子的热速度。因此，放电中的欧姆和随机加热率都得到增强，以至等离子体的密度迅速增加。另一方面，由于电子的加热主要发生在鞘层附近，不同 θ 角^[131]下鞘层厚度的变化也可能是电子密度升高的原因之一。

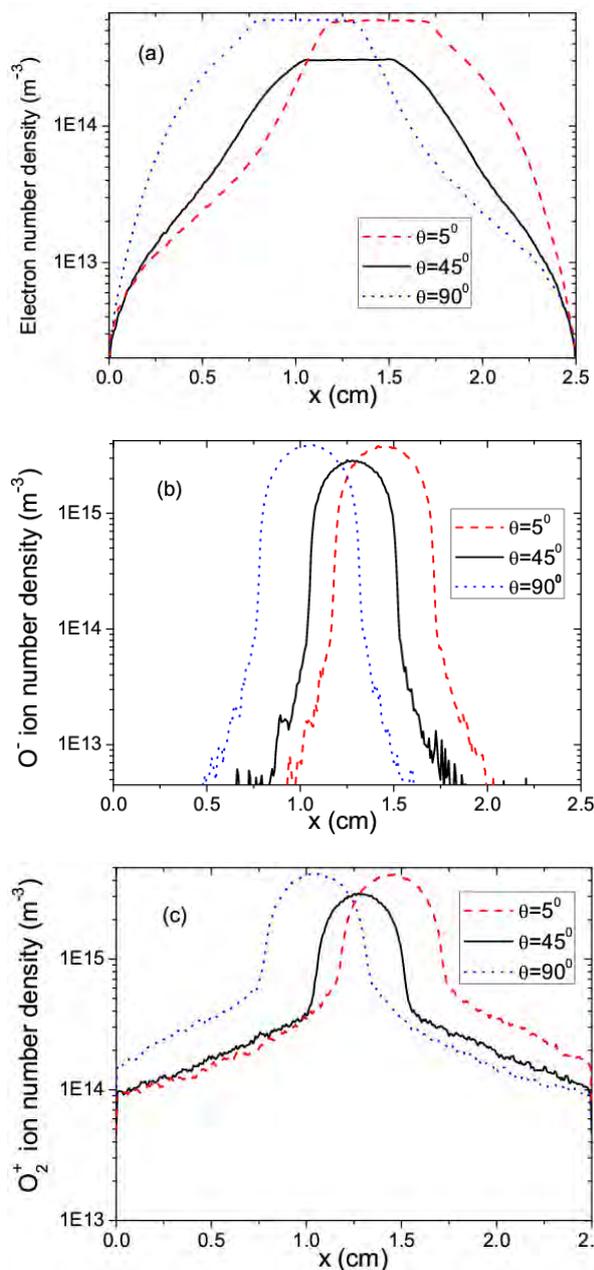


图 4.4 30 mTorr 气压下, 不同 θ 角时的周期平均 (a) 电子密度, (b) O^- 离子密度, (c) O_2^+ 离子密度

Fig. 4.4 At 30 mTorr, cycle-averaged (a) electron density, (b) O^- ion density, and (c) O_2^+ ion density, vs θ for oxygen plasmas

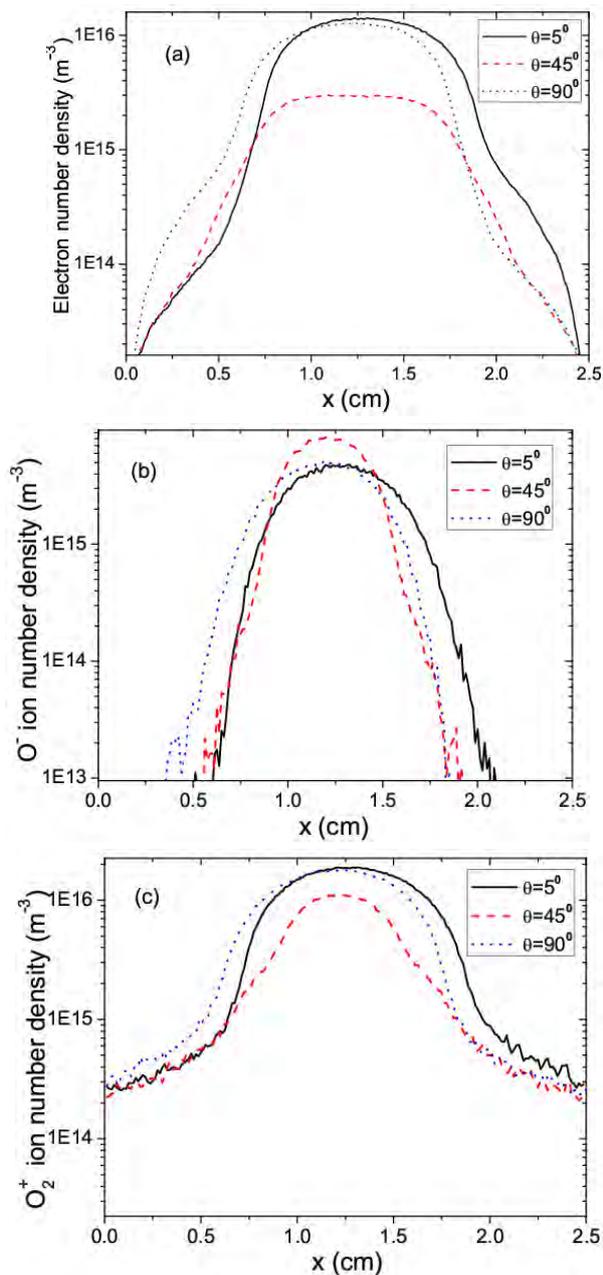


图 4.5 103 mTorr 气压下, 不同 θ 角时的周期平均 (a) 电子密度, (b) O^- 离子密度, (c) O_2^+ 离子密度

Fig. 4.5 At 103 mTorr, cycle-averaged (a) electron, (b) O^- ion density, and (c) O_2^+ ion density, vs θ for oxygen plasmas

当压力升高至 103 mTorr，如图 4.5 所示，在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时，电子和正离子的密度仍迅速增加，这说明 PSR 振荡仍然存在。但是主体区的移动程度变小，这是由于在较高气压下，自偏电压变小，同时主体区内双极电场增强的原因，如图 4.6 所示。

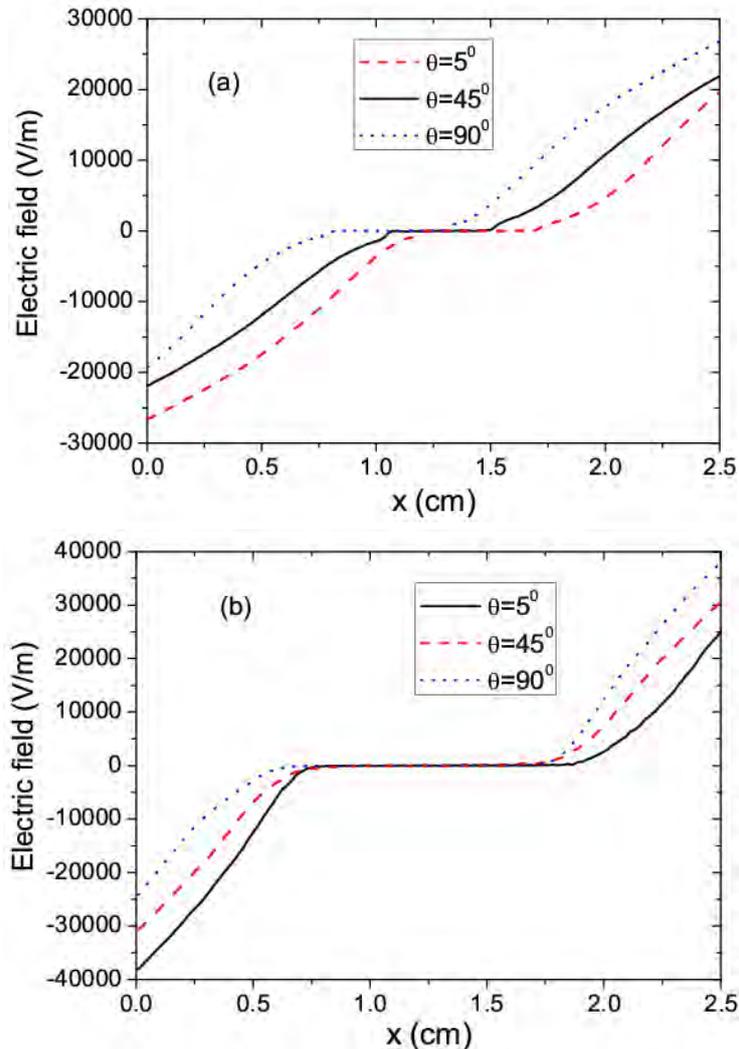


图 4.6 在 (a) 30 mTorr 和 (b) 103 mTorr 气压下， O_2 放电中的周期平均电场
Fig. 4.6 Cycle-averaged electric field at (a) 30 mTorr and (b) 103 mTorr, for oxygen plasmas

以上的结果与文献^[131]中 Ar 放电的结果在趋势上很相近。为进一步比较，图 4.7 给出了不同气压下的 Ar 等离子体密度。可以看到，等离子体密度的变化并没有 O_2 等离子体中剧烈。原因是在 O_2 放电中，存在大量的负离子，这些负离子的温度和迁移率都很低，在鞘层电势的作用下，被限制在等离子体主体区中。负离子的存在很大程度上减少了电子的密度，这一点可以通过图 4.8 中给出的电负性参数 $\alpha = n_{O^-} / n_e$ 来表征，其中 n_{O^-}

和 n_e 分别是主体区中负离子和电子的密度峰值。如图所示，对于大多数外界参数， α 都是大于 1 的，即负离子是主要的带负电粒子。然而在 103 mTorr 气压下，当 $\theta > 70^\circ$ 和 $\theta < 20^\circ$ 时， α 会小于 1，使得电子成为主要的带负电粒子。并且两种气压下 α 都在 $\theta = 45^\circ$ 时达到最大值，随着 θ 的改变而逐渐减小。更高的 α 会对应更低的电子密度，以及更小的等离子体频率，根据等式 (4.1) 可知， ω_{PSR} 也会随之变小。因此对于强电负性的等离子体而言，PSR 共振的发生也就更容易。

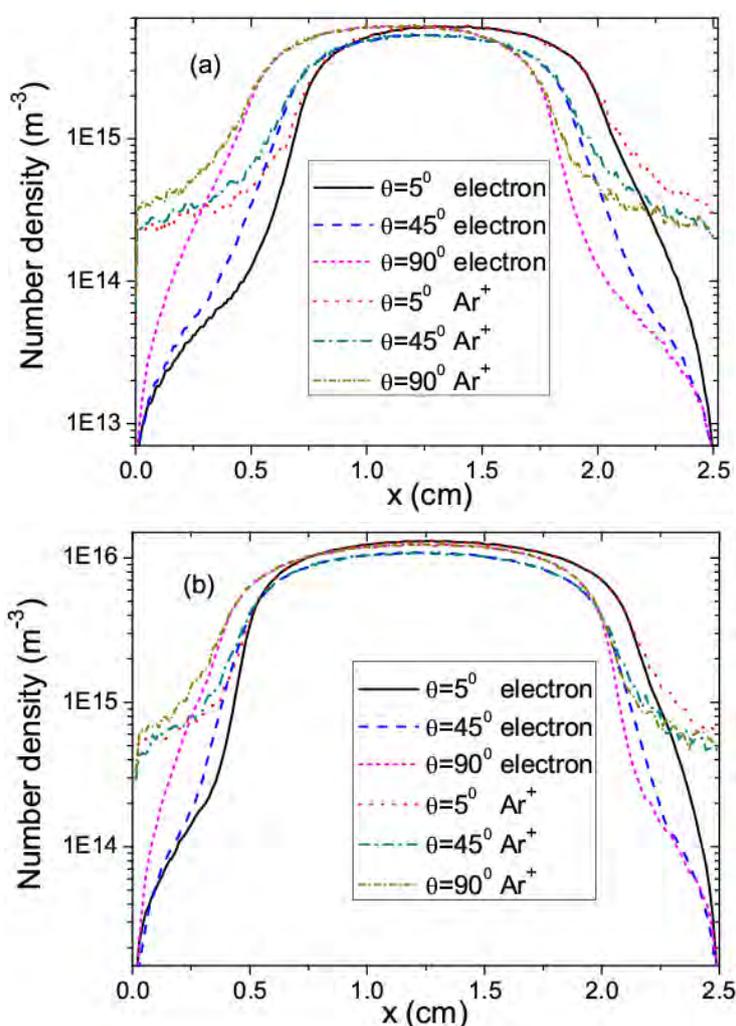


图 4.7 Ar 放电中，不同 θ 角时的周期平均等离子体密度 (a) 30 mTorr，(b) 103 mTorr
 Fig. 4.7 Cycle-averaged plasma density at (a) 30 mTorr and (b) 103 mTorr, vs θ for Ar plasmas

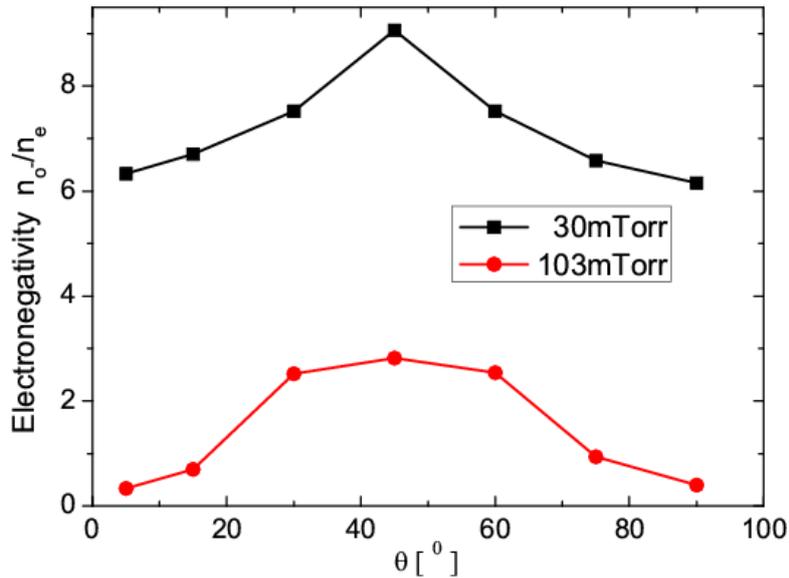


图 4.8 30 mTorr 和 103 mTorr 气压的 O_2 放电中, 不同 θ 角时的电负性参数 α
 Fig. 4.8 The electronegativity α in O_2 plasmas at 30 and 103 mTorr

3 电子动力学

这一小节将进一步研究在 O_2 放电中电非对称效应对电子动力学的影响。图 4.9 中给出了不同 θ 角时的周期平均电子吸收功率。如图所示, 在两种气压下, 与 $\theta = 45^\circ$ 情况相比, $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时的吸收功率明显增强。同时最大的吸收功率总是出现在拥有较大负偏电压一侧的电极附近。随着气压的升高, 吸收功率变得更高并且更集中在一个小的区域(鞘层附近)。值得注意的是, 在 30 mTorr 气压时, 随着 θ 的改变, 主体区的吸收功率由正变负, 这是由于此时电子的运动非局域性导致的^[133]。电子的非局域运动可以导致射频电场 \mathbf{E} 和电流密度 \mathbf{J} 之间产生相位差 φ , 并因此引起吸收功率 $P(z) = E \cdot J \cdot \cos \varphi$ 随着 φ 角的改变, 其中 E 和 J 分别是 \mathbf{E} 和 \mathbf{J} 的模(矢量的大小)。模拟中随着 θ 偏离 45° , φ 角逐渐增加, 在某一 θ 角时, φ 值超过 $\pi/2$, 导致了负功率吸收。在高气压下, 电子的速度会因与中性粒子之间频繁的碰撞而受到阻尼。因此, 气压为 103 mTorr 时的主体区中的电子速度很小, 导致功率吸收几乎消失, 此时电子的局域效应起主导作用。

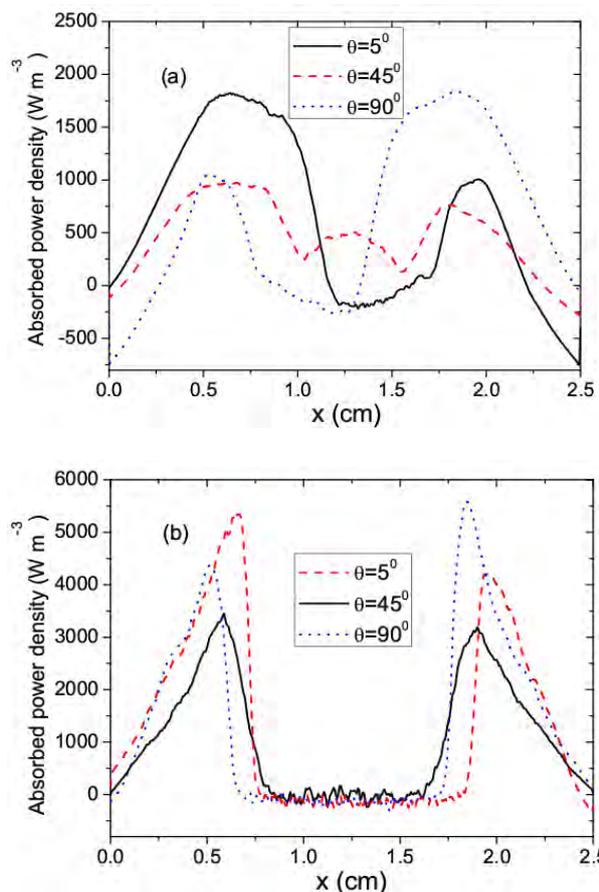


图 4.9 O_2 等离子体中周期平均电子吸收功率 (a) 30 mTorr, (b) 103 mTorr
Fig. 4.9 Cycle-averaged electron absorbed power density for O_2 plasmas at (a) 30 mTorr and (b) 103 mTorr

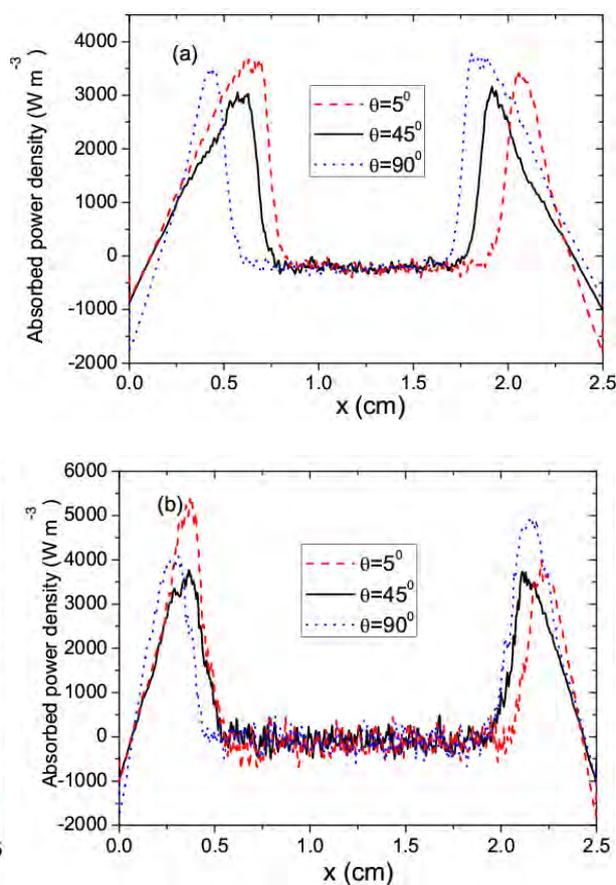


图 4.10 Ar 等离子体中周期平均电子吸收功率 (a) 30 mTorr, (b) 103 mTorr
Fig. 4.10 Cycle-averaged electron absorbed power density for Ar plasmas at (a) 30 mTorr and (b) 103 mTorr

图 4.10 中给出了 Ar 放电中的周期平均电子吸收功率。如图所示，两个气压下，电子的吸收功率都主要集中在鞘层区域，主体区中的吸收功率几乎为零。当 θ 偏离 45° 时，吸收功率也会增加，但是增加的幅度要远远小于 O_2 放电的情况。这是由于在 O_2 放电中 PSR 振荡频率相对更小（如上节所述），以至于相对于 Ar 放电， O_2 放电中发生了更明显的 PSR 振荡。

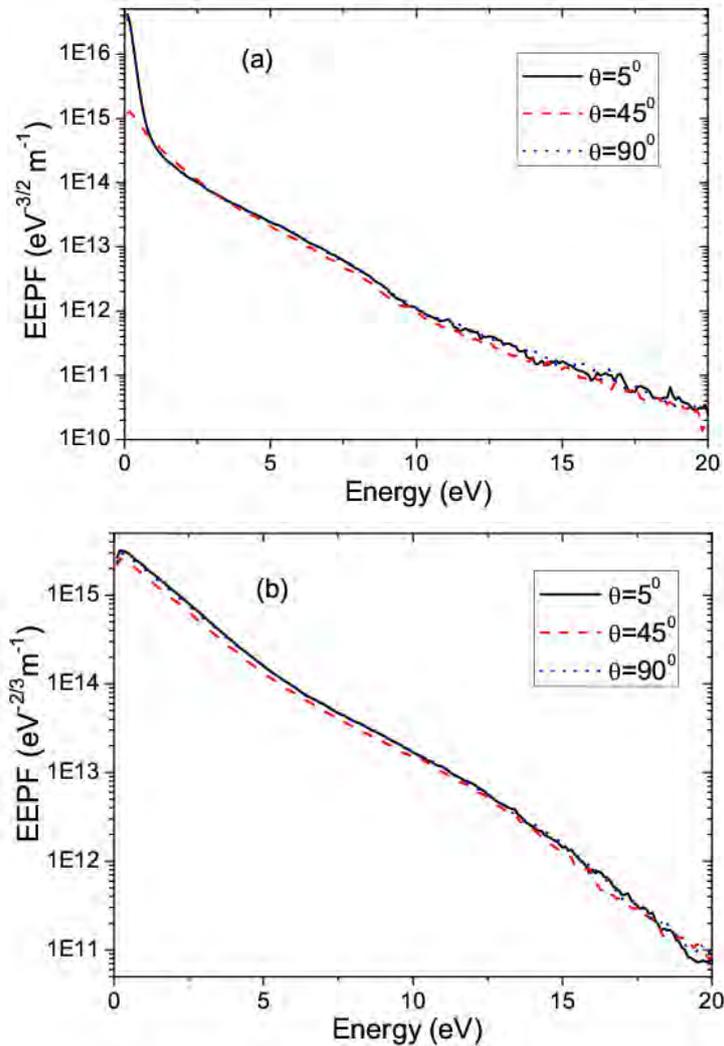


图 4.11 103 mTorr 气压下，不同 θ 角时的电子能量概率函数 (a) O_2 放电，(b) Ar 放电

Fig. 4.11 Electron energy probability functions vs θ for (a) oxygen plasmas and (b) argon plasmas, at 103 mTorr

图 4.11 中给出了 103 mTorr 气压下， Ar 和 O_2 放电中，不同 θ 角时的电子能量概率函数 (EEPF)。 Ar 放电中，EEPF 为典型的三温麦克斯韦分布，并且 $\theta = 5^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时的 EEPF 完全重合。这是由于这两个相位角对应的放电属性是基本一致的，只是电极间的自偏电压的符号恰好相反。 $\theta = 45^\circ$ 时，由于等离子体密度较小，EEPF 曲线略微下移，但是剖面基本保持一致。因此在 Ar 放电中，电非对称效应并没有很大程度上改变 EEPF 的分布。然而在 O_2 放电中，随着 θ 角的改变，EEPF 曲线发生了很大的变化。在 $\theta = 5^\circ$ 或 $\theta = 90^\circ$ 时，EEPF 上可以观察到一个明显的低能峰，这是由于吸收功率的改变而导致的。

与 $\theta = 45^\circ$ 情况相比，在 $\theta = 5^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时，在两个鞘层的边缘附近，吸收功率明显升高（如图 4.9 所示），以至电离得到增强，产生许多低能电子，使得 EEPF 中的低能峰值升高。

4 离子动力学

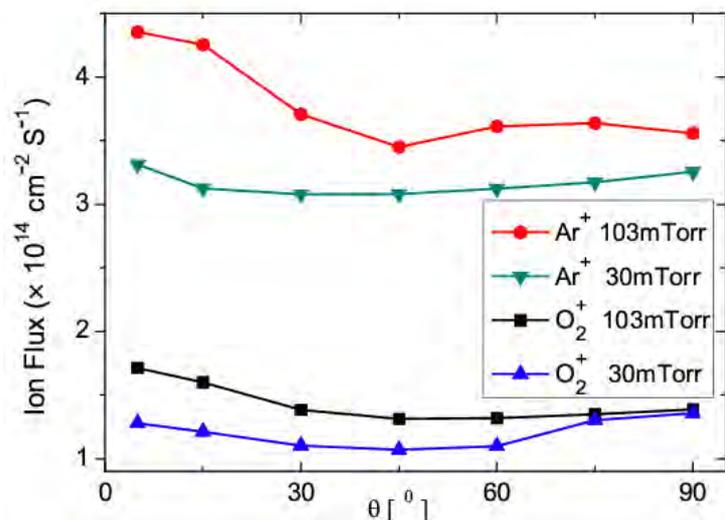


图 4.12 不同 θ 角时的离子通量

Fig. 4.12 Ion flux in one rf period vs θ

图 4.12 中给出了不同气压、不同 θ 角时的周期平均离子通量。在 103 mTorr 气压下的 Ar 放电中，不同 θ 角所对应通量变化范围在 $\pm 12\%$ ，但在 30 mTorr 气压下，不同 θ 角所对应通量变化范围仅为 $\pm 5\%$ 。同时，如图 4.13 所示的离子能量分布，当 θ 角从 0° 改变 90° ，到达电极上的离子能量的最大值将在 3 倍范围内可调（由于两个气压下的离子能量分布相差不多，所以这里只画出 103 mTorr 时的情况）。因此在 30 mTorr 气压下的 Ar 放电中，利用电非对称效应几乎可以很理想地实现对离子的通量和能量的独立控制，这与早期的研究工作相符^[45]。然而，在 O₂ 放电中，如图 4.12 和 4.13 所示，尽管改变 θ 角，离子的最大能量同样在 3 倍范围内可调，但是在两个气压下（30 mTorr 和 103 mTorr），离子通量的变化范围分别为 $\pm 12\%$ 和 $\pm 15\%$ 。因此在 O₂ 放电中，离子能量和通量的独立控制在一定程度上受限。O₂ 放电中的离子通量波动范围相对较大的原因是离子玻姆速度 u_B 会随 θ 角变化。这可以通过结合图 4.13 中离子通量和图 4.8 中电负性参数随 θ 角的变化来说明。离子的通量可以表述为 $n_s u_B$ ，其中 n_s 是鞘层边缘处的等离子体密度。与电正性等离子体相比，电负性等离子体中的 u_B 是非常小的^[1]，这也是图 4.12 中 O₂⁺

通量比 Ar^+ 通量小得多的原因。由于 n_s 在放电中的变化不是很大，因此离子通量主要取决于 u_B ，而 u_B 依赖于电负性参数 α （如图 4.8），因此当改变 θ 时， α 的变化将导致离子通量也随之变化。

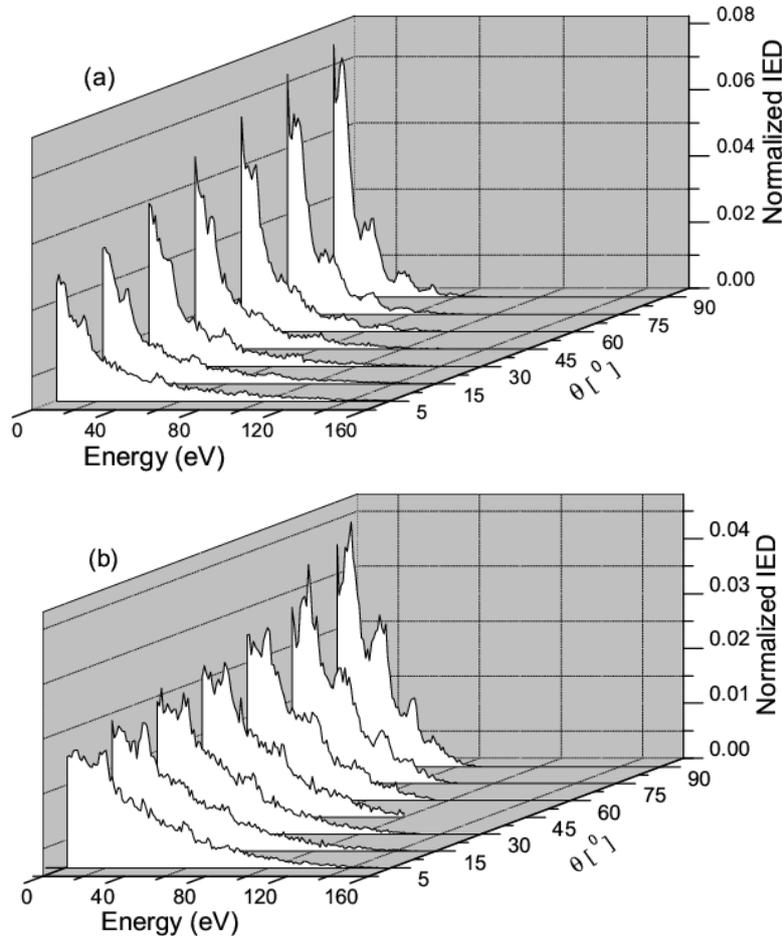


图 4.13 103 mTorr 气压下，不同 θ 时的离子能量分布

Fig. 4.13 IEDs vs θ for (a) oxygen plasmas and (b) argon plasmas, at 103 mTorr

4.3 容性耦合 O_2 放电中电非对称效应对等离子体属性的调控

本小节的工作是和德国波鸿鲁尔大学的 Czarnetzki 课题组合作进行的。我们负责利用 PIC/MCC 模型进行数值模拟，Czarnetzki 课题组进行相应的实验研究^[134]。文中将 Czarnetzki 课题组的实验数据和我们的模拟结果进行对比，由此证实模型的准确性，并由数值模拟给出等离子体内部物理机制的变化。

4.3.1 模拟与实验参数

1 模拟参数

我们采用 1D3V PIC/MCC 模型模拟对称的平板电极放电，两个电极间隔为 2.5 cm。工作气体为纯 O₂，气压分别固定在 75 mTorr 和 750 mTorr。射频电极位于 $x = 0$ cm 处，上面连接两个射频电源，电压波形为 $V_{ac} = V_0(\cos(2\pi ft + \theta) + \cos(4\pi ft))$ ，其中 $f = 13.56$ MHz 为基频频率， $V_0 = 75$ V 为电压振幅， θ 是基频和其二次谐波 $2f$ 之间的相位角。模拟中通过保持一个周期内流到电极上的净电流为零，以迭代的方法来得到电极上的自偏电压（即 2.3.2 小节中的物理模型方法）。模拟中的碰撞过程和处理方法仍参见本文第二章。

模拟采用显格式程序，电子时间步长为 1.2×10^{-11} s，离子时间步长为电子时间步长的 64 倍，空间均匀地划分为 700 个网格，每个网格内至少包含 200 个宏粒子，模拟 4000-5000 个低频周期后，各等离子体参数基本达到稳定，再统计各物理量。模拟中考虑电极上离子诱导的二次电子发射，离子诱导二次电子发射系数为 $\gamma_i = 0.12$ 。

2 实验参数

实验结果是由德国波鸿鲁尔大学的 Czarnetzki 课题组^[134]独立测量的，他们的放电装置为容性耦合放电装置，上下电极皆为半径为 5 cm 的圆形电极，电极间隔 2.5 cm，侧壁采用玻璃材料包裹^[134]。然而，由于玻璃侧壁对等离子体的限制作用，使得实际的有效接地面积大于功率电极面积，在一定程度上造成了腔室的几何非对称性。工作气体为 O₂，是通过上电极上的进气孔流入放电腔室的。采用的电压波形和模拟一致，直流自偏电压是通过高压探针测量电极上的实际电压，再通过周期平均得到。

4.3.2 计算结果与讨论

1 密度分布的调控

图 4.14 (a) - (c) 给出了 75 mTorr 气压下，不同 θ 角时的正、负离子和电子密度的轴向分布。离子密度在主体区中有很高的峰值，而电子密度在主体区中分布平坦。这是由于在 75 mTorr 气压下，电子的自由程 (~ 7 mm) 与主体区长度 (~ 10 mm) 很接近，在鞘层边缘处产生的电子可以在整个主体区中电离背景气体^[135, 136, 137, 138, 139]。正离子的分布是一般的扩散形剖面。负离子在鞘层势垒的作用下，被限制在主体区中。这些密度分布与其他的容性耦合射频 O₂ 放电中的结果是一致的^[140, 141, 142]。

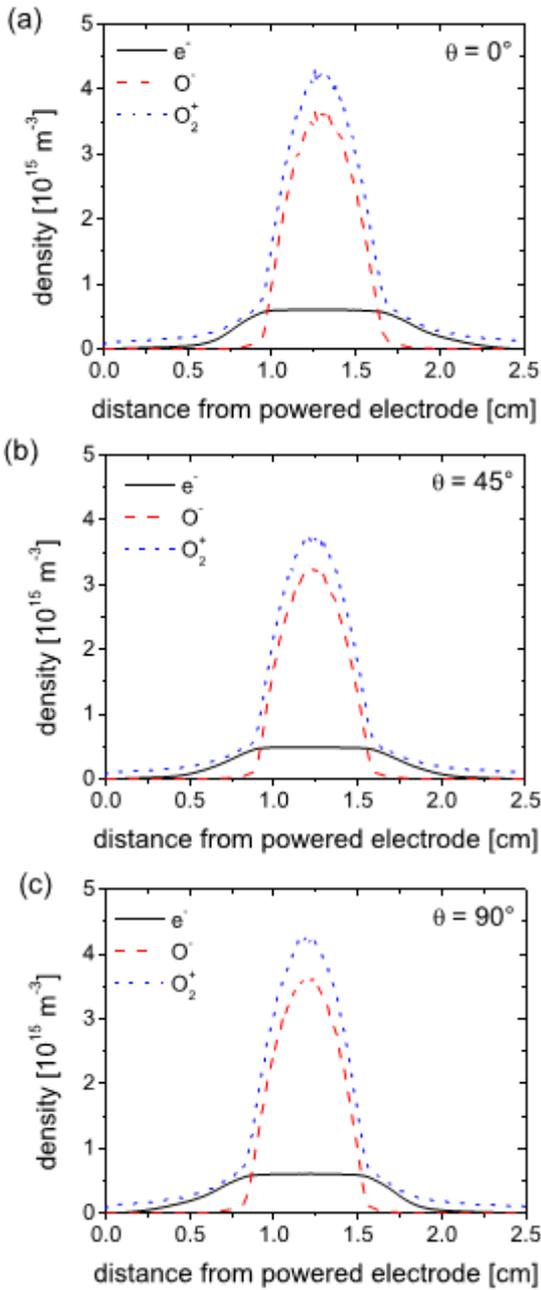


图 4.14 75 mTorr 工作气压下, PIC/MCC 模拟得到的带电粒子的密度分布 (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$, (c) $\theta = 90^\circ$
 Fig. 4.14 Spatial distribution of charged particles from PIC/MCC simulations: (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$, (c) $\theta = 90^\circ$ at 75 mTorr

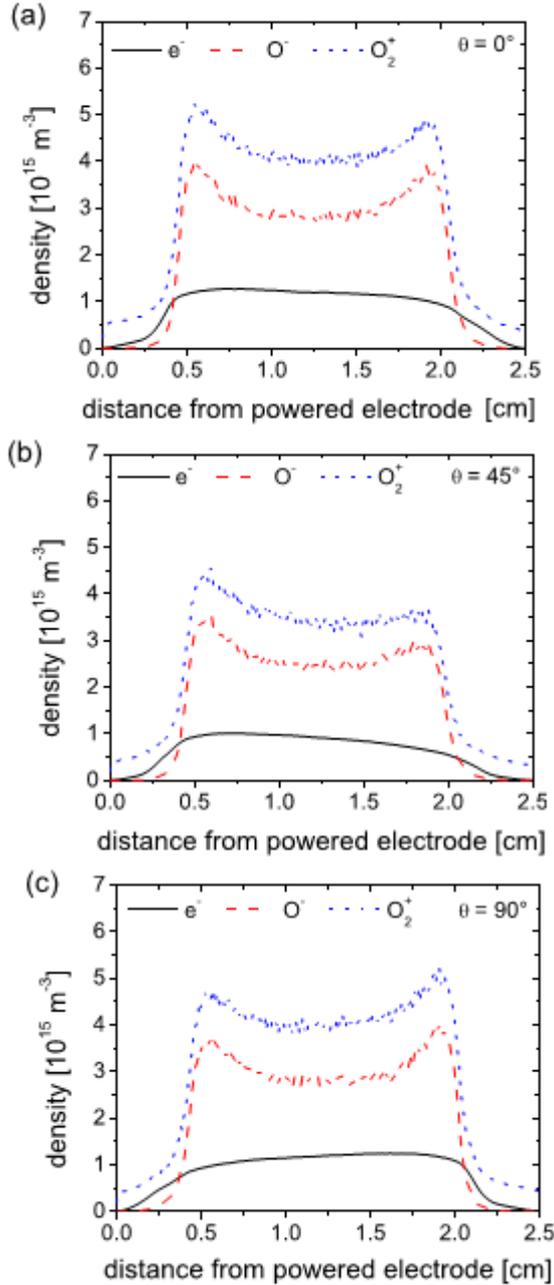


图 4.15 750 mTorr 工作气压下, PIC/MCC 模拟得到的带电粒子的密度分布 (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$, (c) $\theta = 90^\circ$
 Fig. 4.15 Spatial distribution of charged particles from PIC/MCC simulations (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$, (c) $\theta = 90^\circ$ at 750 mTorr

图 4.15 (a) - (c) 给出了 750 mTorr 气压下, 不同 θ 角时的带电粒子密度的轴向分布。相比于图 4.14 中的结果, 较高气压下的密度剖面变得十分不同, 正、负离子的密度分别在两侧鞘层的边缘处出现了峰值。尽管密度峰值的位置几乎不随 θ 角而改变, 但密度峰值本身的大小却很大程度地依赖着 θ 角。在两个峰值之间, 密度是一个‘凹’形的分布剖面, 这在高气压放电中是很典型的^[143, 144]。

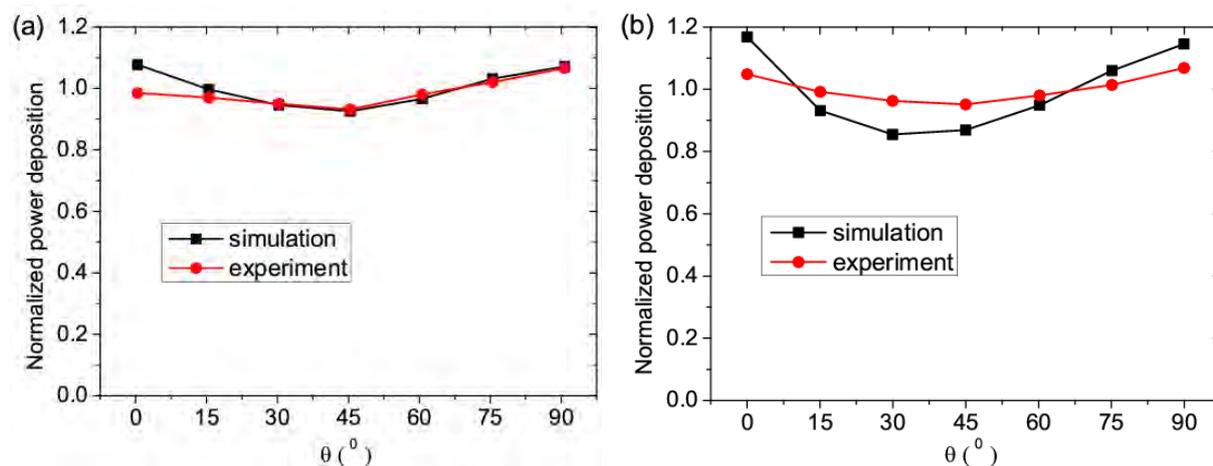


图 4.16 模拟、实验两种方法得到的归一化的周期平均电子吸收功率 (a) 低气压 (75 mTorr), (b) 高气压 (750 mTorr) ^[134]

Fig. 4.16 Time-averaged power absorbed by the plasma electrons at (a) low pressure (75 mTorr) and (b) high pressure (750 mTorr) resulting from experiment and simulation. The power is normalized by the mean value for all θ ^[134]

图 4.16 给出了两个气压 (75 mTorr 和 750 mTorr) 下, 电子吸收功率随 θ 的变化。图中的吸收功率是对所有 θ 角对应的周期平均吸收功率进行归一化得到的。两个气压下, 随着 θ 角的改变, 电子吸收功率都变化很小。这也是图 4.14 和 4.15 中等离子体密度随 θ 角变化很小的原因。

2 电对称性的调控

图 4.17 给出了 PIC/MCC 模拟得到的周期平均电势分布。对比两个气压下的结果可以知道, 较低气压下的鞘层区域更大。除此之外, 通过改变相位差 θ , 两种气压下的电势分布均得到了很大的调节。在 $\theta = 45^\circ$ 时, 分布剖面基本是对称的, 而在 $\theta = 90^\circ$ 和 $\theta = 0^\circ$ 时, 电势分布变的非常不对称。下文会进一步解释这种现象的原因。

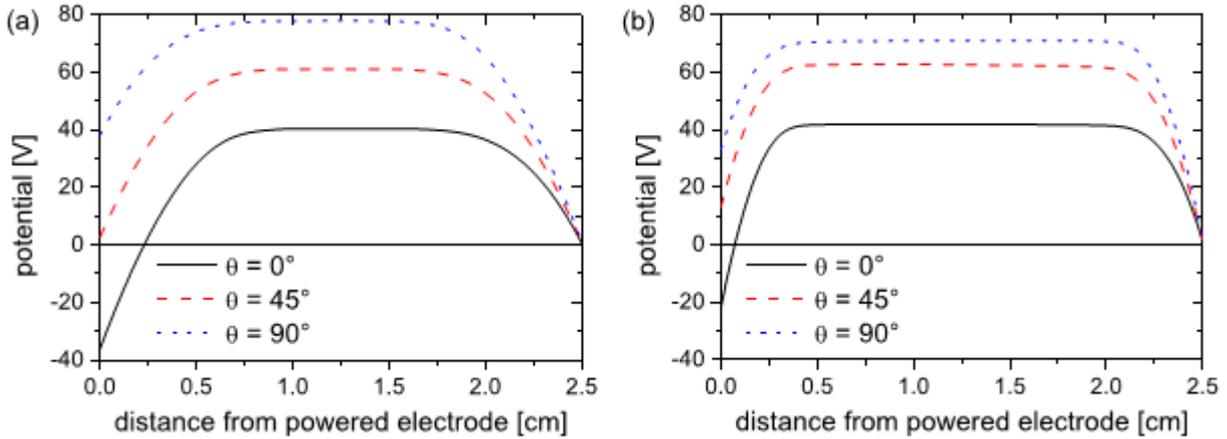


图 4.17 模拟得到的周期平均电势 (a) 低气压 (75 mTorr), (b) 高气压 (750 mTorr)
 Fig. 4.17 Time-averaged potential profile (a) low pressure (75 mTorr) and (b) high pressure (750 mTorr) resulting from PIC/MCC simulations

从平均电势的分布上,可以看出随着 θ 的改变,在 $x=0$ 处的电极上出现了自偏电压。为清晰起见,我们在图 4.18 中给出了通过实验和模拟两种方法得到的周期平均自偏电压随着 θ 角的变化趋势。在 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 和 $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ 两个区间,自偏电压值随着 θ 的改变几乎是成线性变化。这两种方法给出的结果趋势基本是一致的,并且本文是第一次在电负性气体放电中,采用实验诊断的方法检测电非对称效应对自偏电压的调节作用。

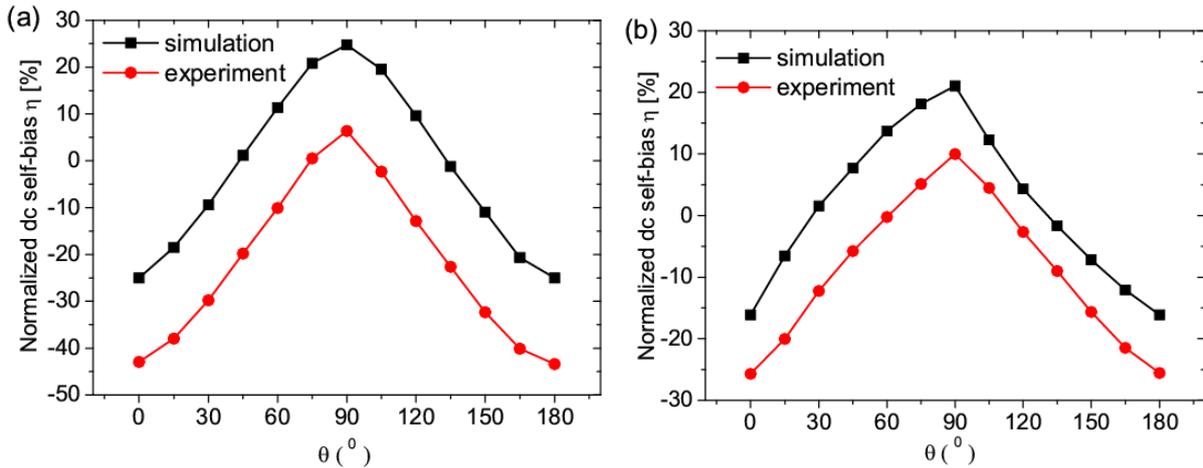


图 4.18 模拟、实验两种方法得到的归一化的直流自偏电压 (a) 低气压 (75 mTorr), (b) 高气压 (750 mTorr) [134]

Fig.4.18 Normalized dc self-bias as a function of the phase angle θ resulting from experiment and simulation. (a) Low pressure (75 mTorr), (b) high pressure (750 mTorr) [134]

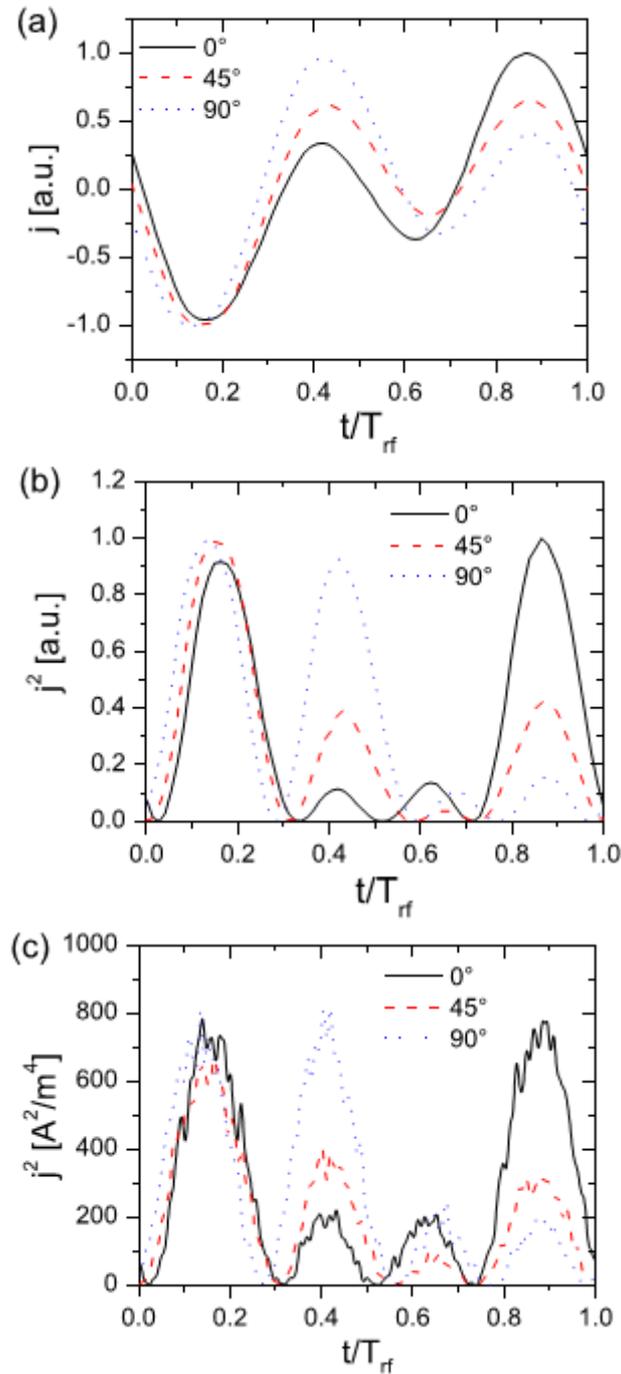


图 4.19 高压 (750 mTorr) 放电中, (a) 实验测得的时间演化的放电电流。(b) 实验, (c) PIC/MCC 模拟, 得到的电子电流密度的平方, 可表征电子的吸收功率^[134]

Fig. 4.19 (a) Experimentally determined discharge current as a function of time within one low frequency period at 750 mTorr. The squared current resulting from (b) experiment and (c) simulation is a measure for the power absorbed by electrons^[134]

对比两个气压的结果可以看到，在较高气压下，自偏电压的变化范围会相对较小，这与上一小节中的结果是一致的^[45]。除此之外，值得注意的是，相对于模拟结果，实验测得的自偏电压要有一个向下的偏移。这是由于玻璃侧壁和腔室之间的容性耦合，在一定程度上等效地增大了接地面积，使得放电腔室的几何结构在一定程度上具有明显的非对称性。但是不论哪种情况，直流偏压均随着 θ 角的改变而成线性变化。

此外，我们在图 4.19 中给出了在 750 mTorr 气压下，实验测得的放电电流密度和电流密度的平方随时间的演化。从图中可以看到，模拟和实验两种方法得到的结果基本一致。在 $\theta = 90^\circ$ 和 $\theta = 0^\circ$ 时，电流的分布基本上是对称的，由两个较高的峰和两个较小的峰构成。由于较高的电流峰值对应着更大的鞘层扩张，因此电子的加热将主要发生在射频周期内的两个时刻（电流峰值时刻附近），一次是靠近功率电极，一次是靠近接地电极。这说明在一个周期内，两侧电极附近的等离子体所获得的能量基本上是一致的。在 $\theta = 45^\circ$ 时，电流的分布是由一个较高的峰和三个较小的峰构成，并且较高的峰值出现在下极板附近，因此电子的加热将主要发生在功率电极一侧。由于 $\theta = 135^\circ$ 时的情况与 $\theta = 45^\circ$ 恰好成反对称，即电流的方向会反过来，电子的加热则会主要发生在接地电极一侧。

3 PSR 的自激发调控

由于 PSR 可以增强电子的加热率，因此在非对称的容性耦合放电中，PSR 是一个非常重要的问题。我们在图 4.20 中给出了 75 mTorr 气压下放电电流随时间的演化。在放电电流幅值最大时（对应鞘层塌缩相位），电流中出现了一个高频的小振荡。我们将这归因于电非对称放电中 PSR 振荡的自激发。当然，相比于总的电流振幅，这些 PSR 振荡的振幅非常小，以至于在本章节所研究的参数范围内，PSR 振荡的自激发不会大幅度地增强电子的加热，这也是图 4.16 中电子吸收功率随 θ 角变化很小的原因。由图 4.20 中的 PIC/MCC 结果可以看到，当 $\theta = 45^\circ$ 时，PSR 的振荡会变得更小，甚至消失，这说明在对称几何结构的电非对称放电中，通过调节 θ 可以在一定程度上控制 PSR 振荡的发生。

值得注意的是在实验中， $\theta = 0^\circ$ 时的 PSR 振荡是最强的，随着 θ 角的增加，PSR 振荡的振幅逐渐变小。这是由于在 0° 到 90° 的范围内调节 θ 时，实验中的几何非对称性会被电非对称效应部分地补偿掉，以至于整体放电的对称性逐渐由非对称变为对称所导致的。关于几何非对称效应和电非对称效应的相互作用，我们会在下一章节中利用二维模型进行详细地研究。

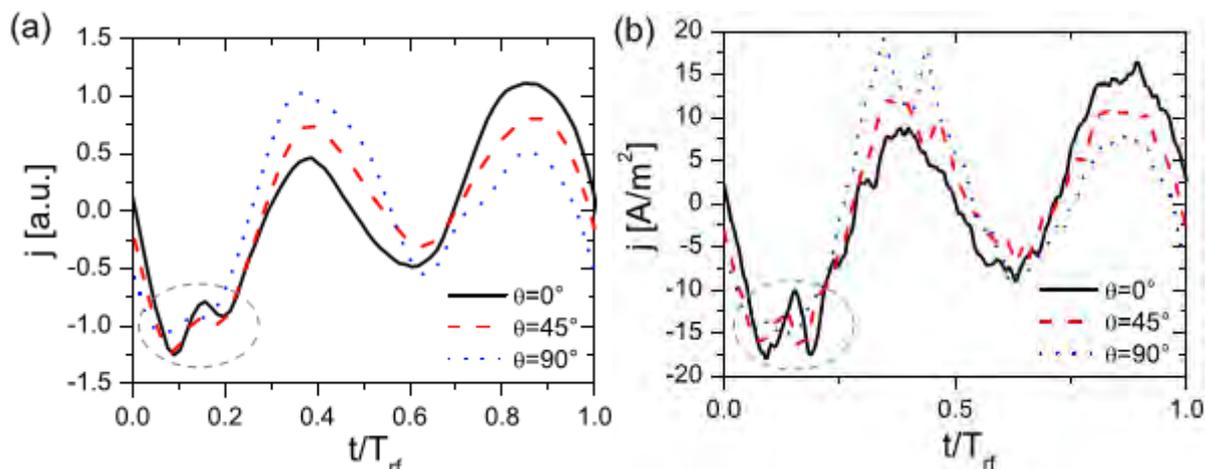


图 4.20 低气压 (75 mTorr) 放电中 (a) 实验^[134], (b) PIC/MCC 模拟, 得到的电流密度

Fig. 4.20 Discharge current as a function of time within one low frequency period at low pressure (75 mTorr) resulting from (a) experiment^[134] and (b) simulation

4.4 几何非对称效应和电非对称效应的独立调节

在容性耦合放电中, 当放电的对称性发生变化, 一个射频周期内流到每个电极上的电子和离子通量将变得不等, 在外电路中的电容或者电极上绝缘基片的作用下, 电极上会自洽地生成自偏电压, 并影响等离子体属性。而实际的放电腔室, 无法做到完全对称的几何结构, 通常在电源电极和腔室侧壁之间会有一个间隙。因此, 当采用电非对称效应来调节等离子体的状态参数时, 几何非对称效应也会同时发挥作用。故而, 研究电非对称效应和几何非对称效应之间的耦合机制, 对于实际工艺操作是有指导意义的。

4.4.1 模拟参数

本节使用如图 4.21 所示的放电结构。圆柱形腔室的半径为 8 cm, 上下电极间隔为 2 cm。功率电极位于 $z = 0$ cm 处, 上电极和侧壁接地。功率电极和侧壁之间的间隙 (Gap) 分别为 $G1 = 1$ cm, $G2 = 2$ cm, $G4 = 4$ cm。由于功率电极和接地电极的面积不同, 会产生几何非对称效应。功率电极上的驱动电压波形由等式 (4.2) 给出,

$$V_{ac} = V_1 \sin(2\pi ft + \theta) + V_2 \sin(4\pi ft) \quad (4.2)$$

其中 $f = 13.56$ Mhz 是基频电源的频率, $V_1 = 100$ V 是基频电源的振幅, V_2 值可调, 为高频电源的振幅, 工作气体为 Ar, 气压固定在 100 mTorr, 温度为 300 K。模型中耦合 2.3.2 节中的柱坐标下的外电路模型, 自洽地计算自偏电压, 隔直电容 $C = 300$ pF。这里需要

指出的是本章节使用的是正弦波形，与余弦波形相比，自偏电压有 45° 的延迟，即对于正弦波形，电非对称效应会在 $\theta = 45^\circ$ 时出现最负自偏电压^[145]。

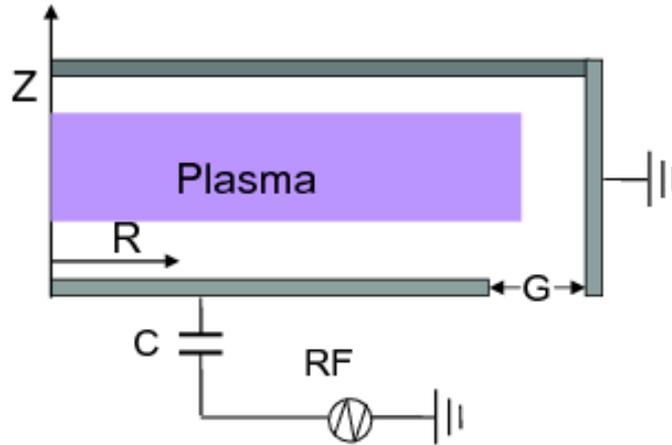


图 4.21 容性耦合放电装置图

Fig. 4.21 Schematic of the simulation for CCP reactor

模拟采用二维柱坐标的 PIC/MCC 模型。空间划分为许多个小的矩形网格， Z 轴方向划分为 64 个格子， R 轴方向划分为 256 个格子。采用差值的办法计算功率电极与侧壁间隙处的电势。

由于二次电子在本文所使用的放电参数范围内对放电影响较小^[146, 147]。同时引文^[134]已经证实电非对称效应对二次电子的发射并不敏感。因此，为简单起见，这里只研究几何非对称效应与电非对称效应之间的关系，不考虑二次电子的发射。模拟中空间步长固定在 $\Delta x = 3.125 \times 10^{-4}$ m，电子时间步长为 $\Delta t_e = 1.0 \times 10^{-10}$ s，离子时间步长为 $\Delta t_i = 10 \Delta t_e$ 。初始的等离子体密度为 $8 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ，每个网格内随机放置 200 个宏粒子。初始的电子和离子温度分别为 3 eV 和 0.026 eV。模拟中总的宏粒子数大概有 $(5-7) \times 10^6$ 个。通常模拟需要超过 1000 个射频周期而达到稳定。

4.4.2 计算结果与讨论

1 几何非对称效应和电非对称效应诱导的自偏电压

图 4.22 (a) 给出了不同放电间隙（功率电极和侧壁之间的间隙）、不同 θ 时的周期平均的自偏电压。随着 θ 的改变，不同间隙下的总自偏电压 V_{dc} 都几乎呈线性增加。这与文献^[45, 121]中的电非对称效应结果相一致。除此之外，在三个间隙下， V_{dc} 的变化曲线几

乎是相互平行的，即增长率几乎一致。这说明由两种非对称效应分别引起的自偏电压几乎是独立地随着间隙和相位角 θ 的增长而升高。

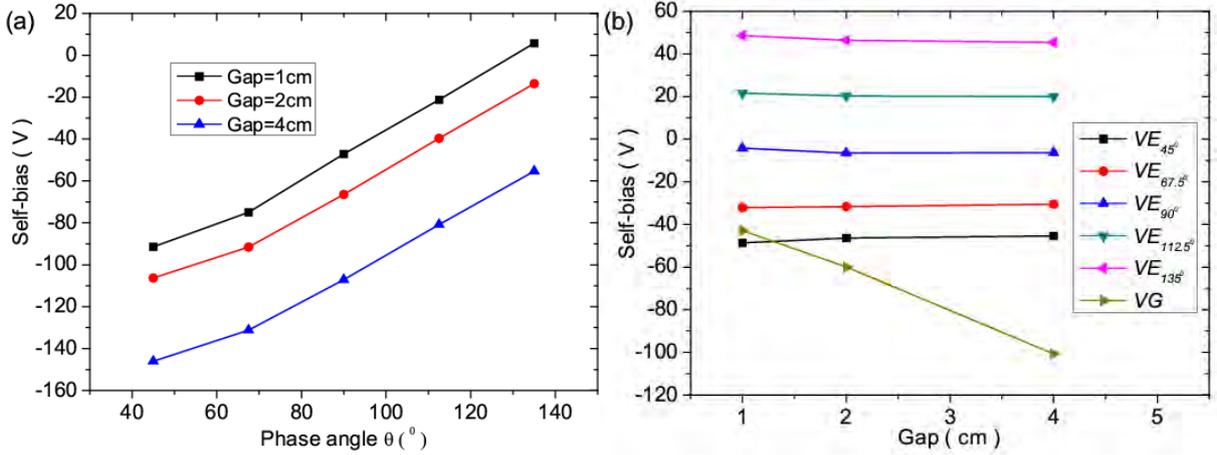


图 4.22 (a) 功率电极处的总自偏电压 V_{dc} ，(b) 不同 θ 时的 V_E 和 V_G 自偏电压

Fig. 4.22 Overall self-bias V_{dc} at the power electrode, (b) self-bias of V_E and V_G , versus θ

首先研究总自偏电压与两个分立的非对称效应所对应的自偏电压 (V_G 和 V_E) 之间的关系。先忽略自偏电压之间的相互作用，简单地假设总自偏电压为两个分立的自偏电压之和。即在每个相位角 θ ，有

$$V_{dc} = V_G + V_E \quad (4.3)$$

为证实这个关系，我们需要得到不同相位角 θ 和间隙时的 V_G 和 V_E 。根据之前的理论研究^[43, 45]，当相位角 θ_1 和 θ_2 之间的相位差为 90° 时，电非对称效应引起的两个自偏电压的幅值会近似相等，符号相反，这一关系式可以表述为 $V_E(\theta) = -V_E(\theta + \pi/2)$ 。利用这个关系，我们可以将 $V_E(\theta)$ 和 V_G 由总电压中分离出来，如等式 (4.4) 所示。

$$\begin{cases} V_G = (V_{dc}(\theta) + V_{dc}(\theta + \pi/2)) / 2 \\ V_E(\theta) = V_{dc}(\theta) - V_G \end{cases} \quad (4.4)$$

图 4.22 (b) 给出了由等式 (4.4) 所得到的 V_G 和 V_E ，由于 V_G 并不依赖 θ ，所以这里只画出了 $\theta = 45^\circ$ 时的 V_G 。随着间隙的增加， V_G 逐渐升高，但 V_E 几乎保持恒定。这说明上面所作的假设（总自偏电压为两个分立的自偏电压之和）是合理的。由此，我们可以得出结论，电非对称效应仅仅依赖于相位角 θ 的变化，而几何非对称效应仅仅和间隙有关，两种非对称效应几乎互不影响。

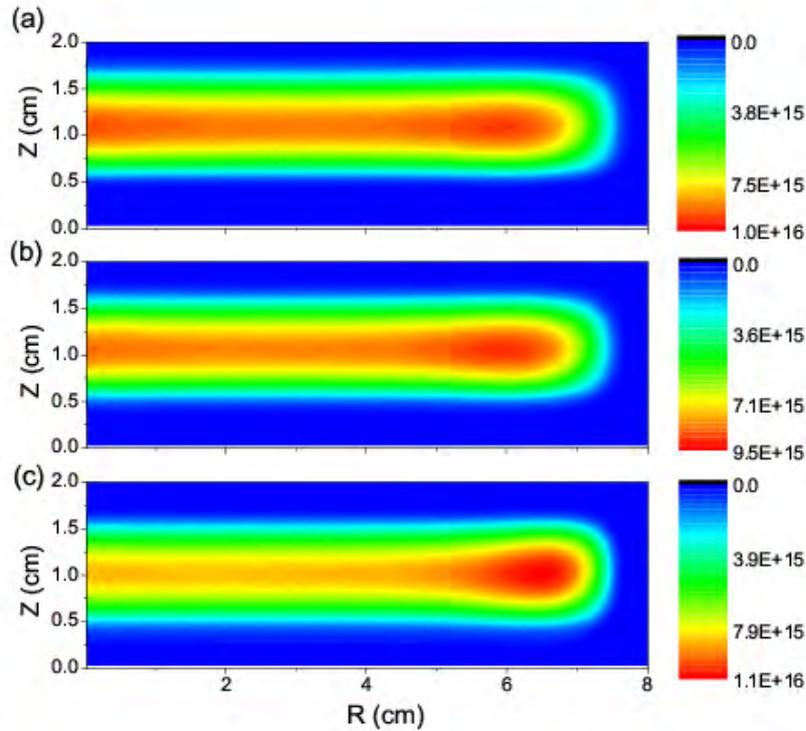


图 4.23 G1 间隙下的电子平均密度 (a) $\theta = 45^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$, (c) $\theta = 135^\circ$

Fig. 4.23 Average electron density profiles for G1 at (a) $\theta = 45^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$, (c) $\theta = 135^\circ$

图 4.23 给出了间隙 G1 时, 不同 θ 时的电子密度分布。从图中可以清晰看到, 随着 θ 角的改变, 主体区在两个电极之间上下移动。这一趋势与一维电非对称效应的结果是一致的^[45, 121]。然而值得注意的是, 当主体区更靠近功率电极时, 放电的边缘效应增强, 在间隙处逐渐出现了密度的峰值。因此通过改变 θ , 利用电非对称效应, 在一定程度上可以实现对等离子体密度径向分布均匀性的调节。同时, 当 $\theta = 135^\circ$ 时, 即电非对称效应引起的自偏电压最正时, 电子的密度达到了最大值。

2 电非对称效应的优化

这一小节中, 我们通过改变高频电源的电压 V_2 来研究电非对称效应的优化。尽管 Schulze 等人^[48]通过一维模拟做过类似的研究, 但二维模型可以包含实际腔室中的几何因素, 因此可以给出更为准确的结果。

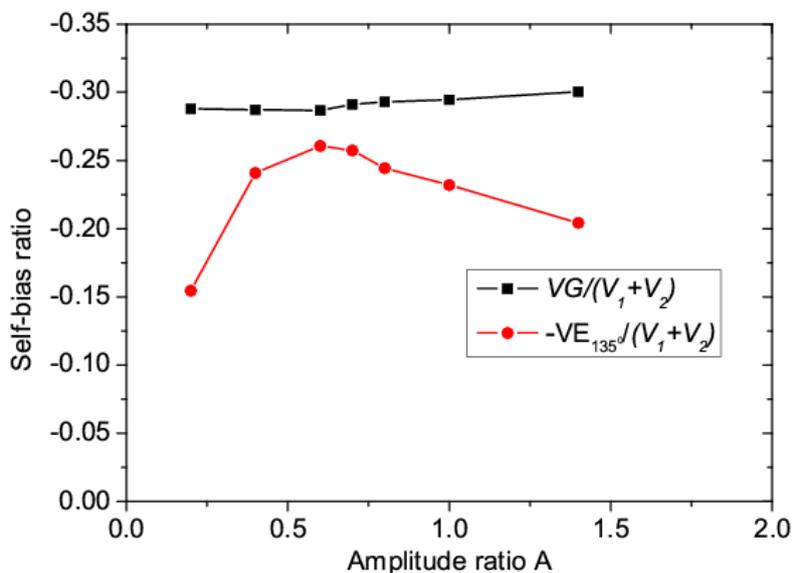


图 4.24 $\theta = 135^\circ$ ，不同电压比例 A 时，归一化的自偏压 $V_G/(V_1+V_2)$ 和 $-V_E/(V_1+V_2)$

Fig. 4.24 Normalized dc self-bias $V_G/(V_1+V_2)$ and $-V_E/(V_1+V_2)$ as a function of the amplitude ratio A at $\theta = 135^\circ$

由于在 $\theta = 135^\circ$ 时，可以得到最正的 V_E ，因此这里选择使用相位角 $\theta = 135^\circ$ 和间隙 G2 来研究电非对称效应的优化，并将计算得到的 V_G 和 V_E ，用两个电源的电压振幅之和进行归一化，同时通过 V_2 与 V_1 之间的比例来表征 V_2 的变化。图 4.24 给出了归一化的 V_G 和 V_E 随电压比例 $A = V_2/V_1$ 的变化。为在图中更清晰的显示两组数据，图中使用了 V_E 的负值。如图所示，随着 A 值的增加， V_E 先增大后减小。当 A 值在 0.6 附近时，归一化的 V_E 达到了最大值 0.26。这种趋势与 Schulze 等人^[48]的结果是相近的。同时归一化的 V_G 几乎不随 A 值的改变而发生变化。由此可以得出结论，在优化电非对称效应时，几何非对称性效应的作用是几乎不受影响的，这里又一次看到了两种非对称效应的独立性。

接下来，进一步研究在最优化点 $A = 0.6$ 处两种非对称效应之间的关系。固定相位角 $\theta = 135^\circ$ ，改变电极与侧壁之间的间隙来观察自偏压的变化。图 4.25 给出了上下电极面积比例，归一化的 V_G 和 V_E 以及总自偏电压随间隙的变化。由于 V_E 并不依赖间隙，因此对于 G1, G2 和 G4，这里采用相同的 V_E 值。从图中可以看到，三个间隙 (G1, G2 和 G4) 下，归一化的总自偏电压分别为 0.0456, -0.033 和 -0.244。仅在 G1 间隙时，几何非对称效应的作用才能被电非对称效应完全抵消，具体来讲，在 G1 间隙时，通过调节

相位角可以让总自偏电压 V_{dc} 降为零。由于此时 $\theta = 135^\circ$ ，已经是最大自偏压对应的相位角，因此在 G2 和 G4 间隙，我们无法利用优化电非对称效应的方式将总自偏压降为零。这种利用优化电非对称效应来调节总自偏电压的方法，对于需要小的自偏电压和小的离子轰击能量的工艺处理是非常有意义的。

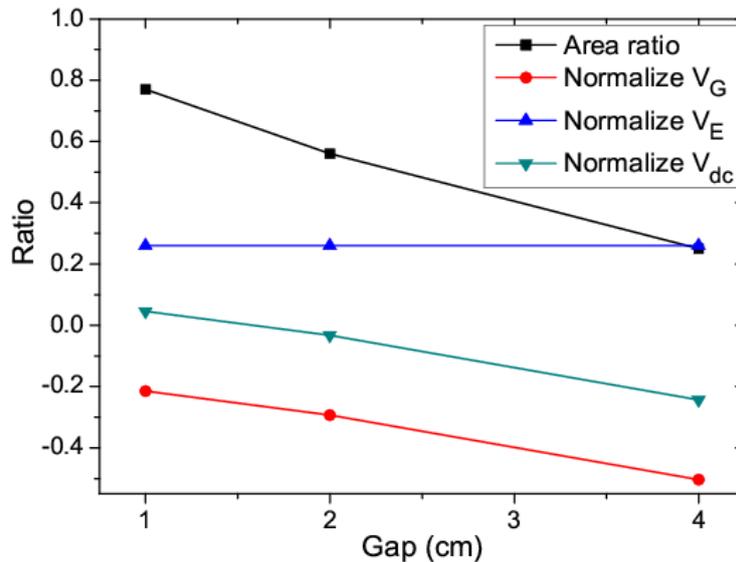


图 4.25 接地电极与功率电极的面积比例，归一化的自偏压 $V_G/(V_1+V_2)$ ， $V_E(135^\circ)/(V_1+V_2)$ 和 $V_{dc}(135^\circ)/(V_1+V_2)$

Fig.4.25 Area ratios of the grounded and powered electrodes and the normalized self-bias $V_G/(V_1+V_2)$, $V_E(135^\circ)/(V_1+V_2)$ and $V_{dc}(135^\circ)/(V_1+V_2)$ versus gaps

图 4.26 给出了三种电压比例 $A = 0.2, 0.6, 1.4$ 下的电子密度分布。随着 V_2 的增加，电子密度单调增加，并且密度分布的径向均匀性亦发生了很大的变化。在较低的电压比例 0.2 时，高频电压很小，放电主要由低频源维持，在放电中心和边缘处分别出现了两个密度峰值，并且边缘处的密度峰值要更高一些。当电压比例升为 0.6，等离子体的径向均匀性变得很好。当进一步升高电压比例至 1.4 时，高频源将支配着放电，放电中心处的加热急剧增强，以致密度在放电中心处出现了更大的峰值。因此，我们可以得出这样的结论：通过优化电非对称效应的手段，等离子体密度的大小和径向分布的均匀性都可以得到调节。

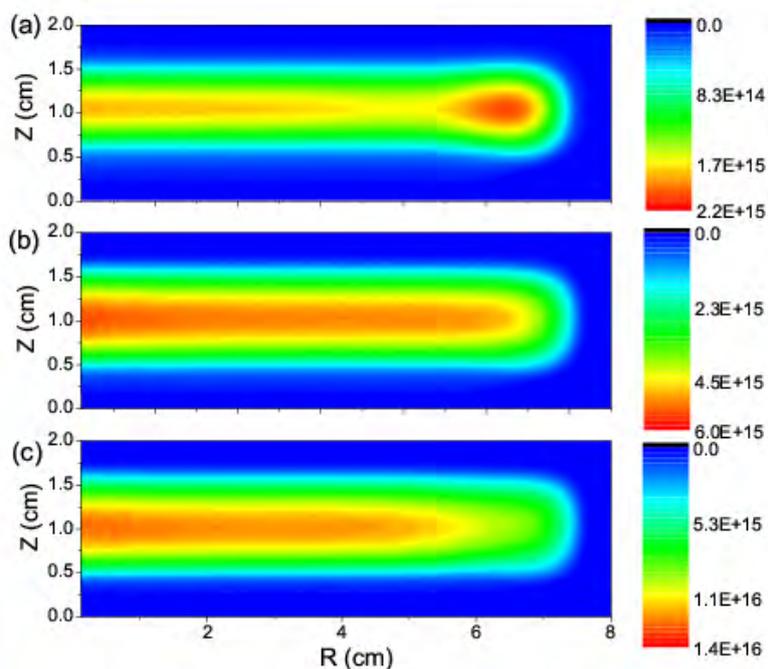


图 4.26 在 $\theta = 135^\circ$ 时的 G2 间隙下, 周期平均电子密度分布 (a) $A = 0.2$, (b) $A = 0.6$, (c) $A = 1.4$

Fig. 4.26 Average electron density profiles for G2, $\theta = 135^\circ$ at the amplitude ratio (a) $A = 0.2$, (b) $A = 0.6$, (c) $A = 1.4$

3 功率沉积的独立性

图 4.27 显示了 G1 间隙时的电子功率密度 $\mathbf{E} \cdot \mathbf{J}$ 二维空间部分, 其中 \mathbf{E} 是电场, \mathbf{J} 为电子电流密度。随着 θ 的改变, 功率密度的最大值也发生了很大的变化。结合图 4.22, 当 $\theta = 45^\circ$, V_E 具有最负值时, 最大的功率密度出现在下电极附近的鞘层边缘。随着 θ 增加到 90° , V_E 几乎为零时, 上下电极鞘层边缘处的功率密度的差别也相应减少。当进一步增加 θ 到 135° , V_E 具有最正值时, 功率密度的最大值出现在了上电极附近的鞘层处。这一结果趋势与其他电非对称效应的研究工作符合的很好^[45, 148]。

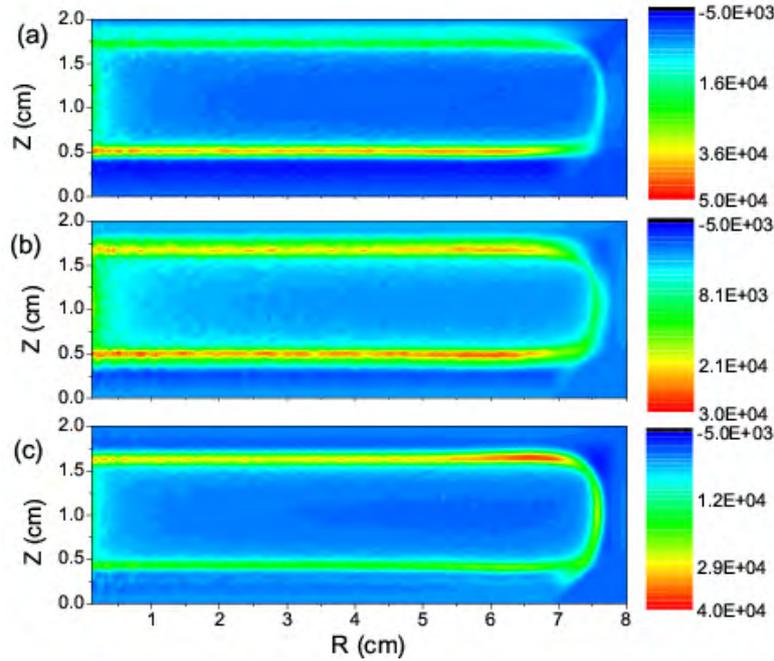


图 4.27 电子功率密度 (a) $\theta = 45^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$, (c) $\theta = 135^\circ$

Fig. 4.27 Electron power density for G1 at (a) $\theta = 45^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$, (c) $\theta = 135^\circ$

Schulze 等人^[148]将纯电非对称效应所引起的单侧鞘层边缘处的加热增强，归因于自偏电压所导致的鞘层边缘处较低的离子密度，这个局域较低的离子密度会诱导出快速的鞘层扩张，以加热等离子体。这与典型的双频放电中的双频耦合机制是一致的^[38, 109]。然而，在本文中，当 $\theta = 135^\circ$ 时，两种非对称效应所诱导的自偏电压几乎相互抵消，总自偏电压几乎为零。可是功率密度的最大值仍然出现在上电极附近，这说明电非对称效应所引起的加热机制并不依赖于总的自偏电压值，这一结论与 Schulze 等人利用一维模型^[148]得出的理论有些出入。除此之外，值得注意的是尽管当相位差为 90° 时，电非对称效应是反对称的^[43, 148]（即密度分布和加热率等属性在轴向关于中心对称），可对于 45° 与 135° 的情况（如图 4.26），下电极附近的功率沉积仍然要高于上电极附近的功率沉积（并且即便是在 $\theta = 90^\circ$ 时，仍是下电极附近沉积的功率更高）。我们认为这个额外的功率沉积来自于几何非对称效应^[38]，因为其会诱导出一个额外的自偏电压，使得局部鞘层扩展变快，鞘层振荡增强。这在几何非对称放电中是常见的。由此，总的加热率也可以近似地认为是两种非对称效应所引起的加热率的直接叠加，并且两种非对称效应所对应的加热机制在一定程度上也是相互独立的。由此，我们可以通过调节 θ ，利用电非对称效应来调整功率密度峰值的位置。这对于在反应性气体（如 CF_4 ）的放电中，控制各种自由基的产生位置是很有帮助的。

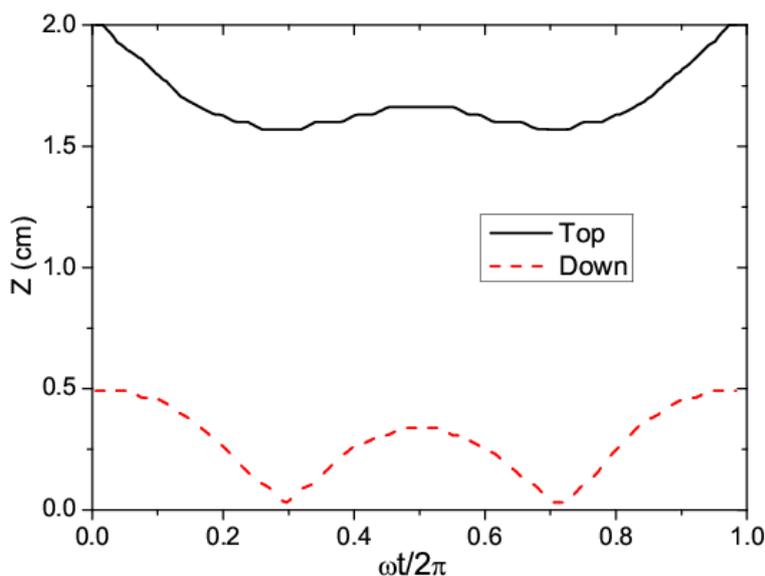


图 4.28 $\theta = 135^\circ$ ，轴心处鞘层边缘的演化。鞘层边缘的定义为 $|E_z| = 5000\text{Vm}^{-1}$

Fig. 4.28 Movement of the sheath edges, defined by $|E_z| = 5000\text{Vm}^{-1}$, adjacent to both electrodes of axial centre in one cycle at $\theta = 135^\circ$

为进一步理解功率沉积的物理机制，图 4.28 给出了 $\theta = 135^\circ$ 时，一个低频周期内鞘层边缘的演化。这里的鞘层边缘是通过轴向电场来定义的，即取 $|E_z| = 5000\text{Vm}^{-1}$ 的位置处为鞘层的边缘。需要注意的是图中显示的是腔室中轴处的鞘层演化。如图所示，上电极附近鞘层区域的面积要明显更大一些，如果忽略电流在两个鞘层附近的微小差异^[149]，那么更大的鞘层区域必然会使得上电极附近的周期沉积功率增大。

4.5 本章小结

本章分别采用基于电正性气体 Ar 和电负性气体 O_2 的一维和二维 PIC/MCC 模型，耦合外电路模块研究了电非对称效应对等离子体属性的调控，以及几何非对称效应和电非对称效应之间的独立调节。模拟了不同放电参数下，调节高低频电源之间的相位差，对等离子体属性，包含自偏电压、离子通量和能量，加热率和等离子体密度分布等的影响。

首先，采用基于电正性气体 Ar 和电负性气体 O_2 的一维 PIC/MCC 模型耦合外电路模型，研究对比了电非对称效应在电正性等离子体和电负性等离子体中的作用和差别。当从 0° 到 90° 调节相位角时，自偏电压皆随相位角的改变而线性变化，离子的最大能量

在 3 倍范围内可调。然而，与电正性等离子体中离子通量的变化范围（30 mTorr: $\pm 5\%$ ，103 mTorr: $\pm 12\%$ ）相比，电负性等离子体中离子的通量变化范围要更大（30 mTorr: $\pm 12\%$ ，103 mTorr: $\pm 15\%$ ），在一定程度上限制了电负性等离子体中的离子能量与通量的独立调节。这主要是由于在电负性等离子体中，离子的玻姆速度 u_b 依赖于负离子密度与电子的密度的比值，即电负性参数 α 。而随着相位角 θ 的改变， α 值变化很大，因此当调节相位角 θ 时，相比于电正性等离子体，电负性等离子体中的离子通量变化范围会更大。

其次，采用一维 PIC/MCC 模拟和实验相结合的方式研究了电非对称效应对电负性 O_2 放电中等离子体属性的调控作用。随着相位角的改变，等离子体的主体区在两个电极之间发生移动，但是密度最大值的变化基本保持在 $\pm 10\%$ 之内。这是由于电子的周期平均吸收功率随相位角变化很小的缘故。自偏电压的存在导致了周期平均电势的分布也随相位角的改变而变化。同时由于高压下的碰撞较多，局域电离增强，使得高压下的自偏电压要相对较小。在较低气压时，等离子体串联共振能够自激发，并在传导电流中出现高频的振荡。由于这一振荡的振幅非常小，不足以对等离子体密度产生很大的影响。并且通过调节两个射频电源之间的相位角，可以有效地控制这一共振现象的发生。本文第一次在电负性放电中，通过实验的手段来研究了电非对称效应，并且证实电非对称效应是控制等离子体属性的一种非常有效的方法。

最后，采用二维 PIC/MCC 模型，我们研究了同时考虑电非对称效应和几何非对称效应时，容性耦合放电中的自偏电压，等离子体密度分布和功率沉积等属性。我们证实这两种非对称效应几乎可以独立地调节。在固定的几何结构下，即接地电极和功率电极面积比例固定时，几何非对称效应可在一定程度上被电非对称效应补偿或者减弱。通过调节两个电源之间的相位角和两个电源的电压振幅比，可以在很大程度上调节等离子体密度的径向和轴向分布。同时，我们也研究了两种非对称效应共同作用时的功率沉积特性。

5 结论与展望

5.1 结论与创新点

本文采用 PIC/MCC 数值模拟方法，并结合外电路模型和实验诊断手段，分别研究了直流/射频 CCP 源和电非对称 CCP 源中，直流偏压对等离子体特性的影响。直流/射频 CCP 源是指在基片对面电极引入负直流电压，以产生流向基片的高能电子束，抑制基片上正离子的充电效应；电非对称 CCP 源是采用一个基频电源和它的偶次谐波电源共同驱动放电，通过调节两个电源之间的相位角，使整体放电变为电非对称的，进而在电极上自然地生成直流自偏电压，达到独立控制离子的通量和能量的目的。文中模拟了不同放电参数和几何参数对等离子体状态参数的影响，以及等离子体内部物理机制的变化。

在第三章中，首先采用一维 PIC/MCC 模型耦合电介质等效电路模型，第一次在数值模拟中，考虑到高电阻率电介质对放电的影响，模拟研究了直流/单频 CCP 中的表面充电效应。研究证实负直流电压的引入，的确可以诱导大量高能电子轰击到基片表面，并产生一个负的自偏电压。然而由于等离子体主体区被直流电压所压缩，随着直流电压的增加，等离子体密度单调下降。当基片厚度增加时，基片上的自偏电压会升高，并削弱上电极处直流电源的作用，因此对于较厚的基片，应该采用更高的直流电压以克服自偏电压的影响。

进一步，我们采用基于 Ar 的一维 PIC/MCC 模型，研究了直流/单频和直流/双频 CCP 中的电子动力学行为和加热机制。在直流/单频放电中，从电离率的时空分布图中，可以清晰看到，在整个射频周期内，等离子体的主体区会一直被直流电压所压缩，以至于电离率和等离子体密度都随着直流电压的增加而单调减小；而在直流/双频放电中，同样从电离率的时空分布图中可以看到，当直流电压与低频源振幅相当时，低频的前、后半周期内，存在着两种竞争的加热机制：在前半个低频周期内，直流源与低频源的叠加，造成主等离子体区被极大的压缩，以至于电离率变得很小；在后半个低频周期内，直流电源会在一定程度上被低频电压所抵消，导致鞘层极大地塌缩，高频鞘层振荡增强，电离率急剧升高。等离子体密度的变化，依赖于整个周期内总电离率的变化。一般较大间隙下的等离子体密度会更高。同时，我们还证明轰击到基片电极上的高能电子，主要来源于基片对面电极（直流电极）处，离子诱导发射的二次电子，并且这些二次电子主要起源于拥有较大直流鞘层的前半个低频周期内。

最后, 通过结合基于 CF_4 的一维 PIC/MCC 模型和实验诊断手段, 我们研究了直流/双频 CCP 中电子加热模式的转变。研究发现随着负直流电压的增加, 等离子体密度并不是单调的改变, 而是先增加, 后减小, 再增加。这一变化趋势与采用东京电子公司生产的刻蚀机所测得的实验结果在定性上符合地很好。通过数值模拟, 我们揭示了发生这种变化的物理原因, 即随着直流电压的升高, 在等离子体内部发生了 4 种放电模式的转变: 1) 无直流电压时, 放电主要是由双频耦合效应维持; 2) 当直流电压与低频电压幅值相近时, 直流电源和双频源的耦合会成为主要的加热机制, 即在半个低频周期内, 直流电压会被低频电压在一定程度上抵消, 以至于鞘层极大地塌缩, 高频振荡被增强, 总电离率升高, 致使等离子体密度上升; 3) 当直流电压比低频源振幅略高时, 直流电源将主导放电机理, 主体区被压缩, 并且等离子体密度下降; 4) 最后, 当直流电压变得很大, 直流电极处发射的高能二次电子将贡献大部分电离, 以致于等离子体密度再次升高。

在第四章中, 首先采用基于电负性气体 O_2 的一维 PIC/MCC 模型耦合外电路模型, 首次研究了电非对称效应在电负性等离子体中的作用, 并与电正性等离子体中的结果进行了对比。模拟发现当从 0° 到 90° 调节相位角 θ , 电正性和电负性等离子体中的自偏电压皆随 θ 的改变而线性变化, 离子的最大能量都在 3 倍范围内可调。然而, 相比于电正性等离子体中离子通量的变化范围 (30 mTorr: $\pm 5\%$, 103 mTorr: $\pm 12\%$), 电负性等离子体中离子的通量变化范围要更大 (30 mTorr: $\pm 12\%$, 103 mTorr: $\pm 15\%$), 这在一定程度上限制了电负性等离子体中的离子能量与通量的独立调节。在电负性等离子体中, 离子的玻姆速度 u_B 依赖于负离子密度与电子的密度的比值, 即电负性参数 α , 而随着 θ 的改变, α 值变化很大, 因此当调节 θ 时, 相比于电正性等离子体, 电负性等离子体中的离子通量变化范围要更大。

其次, 我们使用一维 PIC/MCC 模拟和实验相结合的方式, 研究了电非对称效应对电负性 O_2 放电中等离子体属性的调控作用。模拟发现, 高气压时较多的碰撞, 会导致自偏电压的幅值相对较小。在自偏电压的作用下, 等离子体的密度分布和电势分布等都发生明显变化, 但是电子的吸收功率变化很小, 以至于等离子体密度最大值仅在 $\pm 10\%$ 范围内波动。此外, 在较低的气压时, 等离子体串联共振能够自激发, 并在传导电流中出现高频的振荡。只是这一振荡的振幅非常小, 不足以对等离子体密度产生很大的影响。模拟得到的结果和实验结果在定性上都符合的很好。

最后, 采用二维 PIC/MCC 模型, 研究了 CCP 中电非对称效应和几何非对称效应的耦合作用。我们证实这两种非对称效应几乎可以独立地调节等离子体状态参数, 包括自偏电压, 功率沉积和参数优化。在固定的几何结构情况下, 即接地电极和功率电极面积比例固定时, 几何非对称效应可在一定程度上被电非对称效应所削弱。同时, 利用电非

对称效应，即通过调节两个电源之间的相位角和两个电源的电压振幅比，可以在很大程度上实现对等离子体密度的径向和轴向分布的调节。尤其是电非对称效应对密度径向均匀性的调节，在本文中是首次发现的（因为此前所有关于电非对称效应的理论研究工作都限于一维模型），这对实际工艺处理是非常有参考价值的。

5.2 创新点摘要

(1) 在 PIC/MCC 模型中耦合了几种等效的外电路模型，可以在数值模拟中考虑到电介质基片、电容等对放电的影响。由于实际放电过程中，电源都是通过匹配电路耦合到放电极板上，因此耦合外电路模型，可以更加准确的模拟实际放电过程。

(2) 揭示了直流/双频 CCP 中特殊的加热机制，随着直流电压的增加，等离子体内部会发生 4 种加热模式的转变，导致等离子体密度先增加，后减小，再增加，并且这一变化趋势与实验测得结果在定性上符合得很好。

(3) 采用二维 PIC/MCC 模型，研究了电非对称效应和几何非对称效应的耦合作用。证实了两种非对称效应几乎可以独立地调节等离子体状态参数。并且观察到通过电非对称效应（调节两个电源之间的相位角和振幅比），可以实现对等离子体密度径向均匀性的调节，由于实际工艺中，调节等离子体密度径向均匀性的手段很少，因此这一发现对于实际工艺操作是很有意义的。

5.3 展望

本文研究了射频放电中含有直流电压的两种 CCP 源的特性，通过 PIC/MCC 模拟揭示了等离子体状态参数，如密度，电势以及内部加热机制等，随着直流电压的变化，并将部分结果与实验对比，在定性上符合较好。尽管如此，我们的研究课题还存在不足，还有许多工作要做：

(1) 实际工艺中多使用混合气体放电进行处理，如 CF_4 ，Ar 和 N_2 的混合气体，因此在以后的研究中，可以考察基于混合气体的直流/射频 CCP 源和电非对称 CCP 源中的特性。

(2) 工业中的直流/射频 CCP 刻蚀机多为三极放电结构（即上、下电极和侧壁构成），腔室侧壁处于接地状态，以在直流电极和侧壁之间构成直流电流可以流通的回路。而我们对于直流/射频 CCP 的研究，都是采用的一维模型，无法考虑腔室侧壁的影响。因此，在以后的研究中，应该采用二维数值模型，更贴近实际地考察直流/射频 CCP 源的特性，并研究直流电压对等离子体径向均匀性的影响。

(3) 目前的二维 PIC/MCC 模型只能模拟规则的矩形腔室，而实际放电腔室多为非规则的‘H’型结构，因此需要将数值模型作进一步修改，以便更好的和实验进行对照。

(4) 尽管目前的二维 PIC/MCC 模型已经采用并行处理等办法进行优化，但是计算周期仍然很长，特别是模拟混合气体时，仍然需要一周的时间，因此，以后可以考虑将二维 PIC/MCC 模型通过‘图形处理器’ (Graphic Processing Unit, GPU)加速的办法来获得更快的计算速度。

参 考 文 献

- [1] Lieberman M A, Lichtenberg A J. Principles of plasma discharges and materials processing [M]. New York: Wiley, 2005.
- [2] Tokyo Electron. Semiconductor manufacturing process [EB/OL].
<http://www.tel.com/product/spe/making/index.htm>.
- [3] Fridman A, Kennedy L A. Plasma physics and engineering [M]. Boca Raton: CRC press, 2004.
- [4] Makabe T, Petrovic Z. Plasma Electronics: Applications in Microelectronic Device Fabrication [M]. New York: Taylor and Francis Group, 2006.
- [5] Schaller R R. Moore' s law: past, present and future [J]. IEEE Spectrum, 1997, 34(6):52 - 59.
- [6] Techn. Reverse Moore' s Law [R/OL].
<http://www.techn.com.cn/index.php?doc-view-155243.html>.
- [7] Goto H H, Lowe H D, Ohmi T. Dual excitation reactive ion etcher for low energy plasma processing [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1992, 10(5):3048 - 3054.
- [8] Lam Research. Etch Products [EB/OL].
<http://www.lamresearch.com/products/etch-products>.
- [9] Applied Materials. ALL PRODUCTS [EB/OL].
<http://www.appliedmaterials.com/zh-hans/product-library>.
- [10] Tokyo Electron. Etch Systems [EB/OL]. <http://www.tel.com/product/spe/es/index.htm>.
- [11] Amec Inc.. Technology & Products [EB/OL].
http://www.amec-inc.com/products/?lang=en_US.
- [12] Donnelly V M, Kornblit A. Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2013, 31(5): 050825.
- [13] Wang M. Modeling of complex surface interactions in low and high pressure plasmas [D]. Iowa: Iowa State University, 2011.
- [14] Abe H, Yoneda M, Fujiwara N. Developments of plasma etching technology for fabricating semiconductor devices [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2008, 47(3R):1435.
- [15] Rangelow I W. Critical tasks in high aspect ratio silicon dry etching for microelectromechanical systems [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2003, 21(4):1550 - 1562.
- [16] Arnold J, Sawin H. Charging of pattern features during plasma etching [J]. J. Appl. Phys., 1991, 70(10):5314 - 5317.
- [17] Lai Y, Hwang C, Wang A, et al. Etch Uniformity Control by Gap and DC Superposition at 65nm Metal Hard-mask Dual Damascene [C]. Proceedings of the International Symposium on Dry Process, Nagoya: Institute of Electrical Engineers of Japan, 2006.

- [18] Watanabe M, Shaw D, Collins G. Reduction of microtrenching and island formation in oxide plasma etching by employing electron beam charge neutralization [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(17):2698 - 2700.
- [19] Denpoh K, Ventzek P L G. Test particle simulation of the role of ballistic electrons in hybrid dc/rf capacitively coupled plasmas in argon [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2008, 26(6):1415 - 1424.
- [20] Kawamura E, Lieberman M A, Lichtenberg A J, et al. Capacitive discharges driven by combined dc/rf sources [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2007, 25(5):1456 - 1474.
- [21] Kawamura E, Lichtenberg A J, Lieberman M A. Secondary electrons in rf and dc/rf capacitive discharges [J]. Plasma Sources Sci. Technol., 2008, 17(4):045002.
- [22] Jiang W, Xu X, Dai Z L, et al. Heating mechanisms and particle flow balancing of capacitively coupled plasmas driven by combined dc/rf sources [J]. Phys. Plasmas, 2008, 15(3):033502.
- [23] Ventzek P L G, Denpoh K. Test particle simulation of the role of ballistic electrons in hybrid dc/rf capacitively coupled CF₄ plasmas [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2009, 27(2):287 - 294.
- [24] Xu L, Chen L, Funk M, et al. Diagnostics of ballistic electrons in a dc/rf hybrid capacitively coupled discharge [J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 93(26):261502.
- [25] Wang M, Kushner M J. High energy electron fluxes in dc-augmented capacitively coupled plasmas I. Fundamental characteristics [J]. J. Appl. Phys., 2010, 107(2):023308.
- [26] Wang M, Kushner M J. High energy electron fluxes in dc-augmented capacitively coupled plasmas. II. Effects on twisting in high aspect ratio etching of dielectrics [J]. J. Appl. Phys., 2010, 107(2): 023309.
- [27] Diomede P, Longo S, Economou D J, et al. Hybrid simulation of a dc-enhanced radio-frequency capacitive discharge in hydrogen [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2012, 45(17):175204.
- [28] Yamaguchi T, Kimura T, Koshimizu C, et al. Spatial Distributions of Electron, CF, and CF₂ Radical Densities and Gas Temperature in DC-Superposed Dual-Frequency Capacitively Coupled Plasma Etch Reactor Employing Cyclic-C₄F₈/N₂/Ar Gas [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2011, 50(5):056101.
- [29] Yamaguchi T, Komuro T, Koshimizu C, et al. Direct current superposed dual-frequency capacitively coupled plasmas in selective etching of SiOCH over SiC [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2012, 45(2):025203.
- [30] Donko Z, Schulze J, Hartmann P, et al. The effect of secondary electrons on the separate control of ion energy and flux in dual-frequency capacitively coupled radio frequency discharges [J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 97(8):081501.

- [31] Kitajima T, Takeo Y, Petrovic Z L, et al. Functional separation of biasing and sustaining voltages in two-frequency capacitively coupled plasma [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(4):489 - 491.
- [32] Wakayama G, Nanbu K. Study on the dual frequency capacitively coupled plasmas by the particle-in-cell/Monte Carlo method [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2003, 31(4):638 - 644.
- [33] Boyle P C, Ellingboe A R, Turner M M. Electrostatic modelling of dual frequency rf plasma discharges [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2004, 13(3):493.
- [34] Turner M M, Chabert P. Collisionless Heating in Capacitive Discharges Enhanced by Dual-Frequency Excitation [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96:205001.
- [35] Donko Z, Petrovic Z L. Ion behavior in capacitively-coupled dual-frequency discharges [J]. *IOP Conf. Ser.*, 2007, 86(1):012011.
- [36] Lee J K, Manuilenko O V, Babaeva N Y, et al. Ion energy distribution control in single and dual frequency capacitive plasma sources [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2005, 14(1):89 - 97.
- [37] Kawamura E, Lieberman M A, Lichtenberg A J. Stochastic heating in single and dual frequency capacitive discharges [J]. *Phys. Plasmas*, 2006, 13(5):053506.
- [38] Gans T, Schulze J, OConnell D, et al. Frequency coupling in dual frequency capacitively coupled radio-frequency plasmas [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(26):261502 - 261502.
- [39] Schulze J, Gans T, O'Connell D, et al. Space and phase resolved plasma parameters in an industrial dual-frequency capacitively coupled radio-frequency discharge [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40(22):7008.
- [40] Li X S, Bi Z H, Chang D L, et al. Modulating effects of the low-frequency source on ion energy distributions in a dual frequency capacitively coupled plasma [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(3):031504.
- [41] Schulze J, Donko Z, Luggenholscher D, et al. Different modes of electron heating in dual-frequency capacitively coupled radio frequency discharges [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2009, 18(3):034011.
- [42] Yang Y, Kushner M J. 450 mm dual frequency capacitively coupled plasma sources: Conventional, graded, and segmented electrodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108(11):113306.
- [43] Heil B G, Czarnetzki U, Brinkmann R P, et al. On the possibility of making a geometrically symmetric RF-CCP discharge electrically asymmetric [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41(16):165202.

- [44] Czarnetzki U, Heil B G, Schulze J, et al. The Electrical Asymmetry Effect – A novel and simple method for separate control of ion energy and flux in capacitively coupled RF discharges [J]. IOP Conf. Ser., 2009, 162(1):012010.
- [45] Donko Z, Schulze J, Heil B G, et al. PIC simulations of the separate control of ion flux and energy in CCRF discharges via the electrical asymmetry effect [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, 42(2):025205 (10pp).
- [46] Czarnetzki U, Schulze J, Schungel E, et al. The electrical asymmetry effect in capacitively coupled radio-frequency discharges [J]. Plasma Sources Sci. Technol., 2011, 20(2):024010.
- [47] Schulze J, Schungel E, Czarnetzki U. The electrical asymmetry effect in capacitively coupled radio frequency discharges – measurements of dc self bias, ion energy and ion flux [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, 42(9):092005.
- [48] Schulze J, Schungel E, Czarnetzki U, et al. Optimization of the electrical asymmetry effect in dual-frequency capacitively coupled radio frequency discharges: Experiment, simulation, and model [J]. J. Appl. Phys., 2009, 106(6):063307.
- [49] Schulze J, Schungel E, Donko Z, et al. Phase resolved optical emission spectroscopy: a non-intrusive diagnostic to study electron dynamics in capacitive radio frequency discharges [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43(12):124016.
- [50] Chabert P, Raimbault J L, Rax J M, et al. Self-consistent nonlinear transmission line model of standing wave effects in a capacitive discharge [J]. Phys. Plasmas, 2004, 11(5):1775 – 1785.
- [51] Chabert P, Raimbault J L, Levif P, et al. Inductive Heating and E to H Transitions in Capacitive Discharges [J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 95:205001.
- [52] Chabert P, Raimbault J L, Levif P, et al. Inductive heating and E to H transitions in high frequency capacitive discharges [J]. Plasma Sources Sci. Technol., 2006, 15(2):S130.
- [53] Chabert P, Levif P, Raimbault J L, et al. Electron heating in multiple-frequency capacitive discharges [J]. Plasma Phys. Control. Fusion, 2006, 48(12B):B231 – B237.
- [54] Economou D J, Wise R S, Kubota A A. Plasmoid formation and multiple steady states in a low pressure, inductively coupled electronegative plasma [J]. IEEE T. Plasma. Sci., 1999, 27(1):60 – 61.
- [55] Surendra M, Graves D, Morey I. Electron heating in low-pressure rf glow discharges [J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 56(11):1022 – 1024.
- [56] Surendra M, Graves D. Electron acoustic waves in capacitively coupled, low-pressure rf glow discharges [J]. Phys. Rev. Lett., 1991, 66(11):1469.
- [57] Surendra M, Graves D. Capacitively coupled glow discharges at frequencies above 13.56 MHz [J]. Appl. Phys. Lett., 1991, 59(17):2091 – 2093.

- [58] Rauf S, Kushner M J. The effect of radio frequency plasma processing reactor circuitry on plasma characteristics [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83(10):5087 - 5094.
- [59] Rauf S, Kushner M J. Nonlinear dynamics of radio frequency plasma processing reactors powered by multifrequency sources [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1999, 27(5):1329 - 1338.
- [60] Kushner M J. Modeling of magnetically enhanced capacitively coupled plasma sources: Ar discharges [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(3):1436 - 1447.
- [61] Yagisawa T, Shimada T, Makabe T. Modeling of radial uniformity at a wafer interface in a 2f-CCP for SiO₂ etching [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2005, 23(5): 2212-2217.
- [62] Xu X, Ge H, Wang S, et al. Influence of the low-frequency source parameters on the plasma characteristics in a dual frequency capacitively coupled plasma reactor: Two dimensional simulations [J]. *Progress in Natural Science*, 2009, 19(6):677 - 684.
- [63] Kushner M J. Hybrid modelling of low temperature plasmas for fundamental investigations and equipment design [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42(19):194013.
- [64] Verboncoeur J. Symmetric spline weighting for charge and current density in particle simulation [J]. *J. Comput. Phys.*, 2001, 174:421 - 427.
- [65] Bogaerts A, Bultinck E, Eckert M, et al. Computer Modeling of Plasmas and Plasma-Surface Interactions [J]. *Plasma Process. Polym.*, 2009, 6(5):295 - 307.
- [66] Nanbu K. Theory of cumulative small-angle collisions in plasmas [J]. *Phys. Rev. E*, 1997, 55:4642 - 4652.
- [67] Takekida H, Nanbu K. Weighting factor for particle modeling of axisymmetrical low temperature plasmas [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2004, 73(3):756 - 757.
- [68] Vahedi V, DiPeso G, Birdsall C, et al. Capacitive RF discharges modelled by particle-in-cell Monte Carlo simulation. I. Analysis of numerical techniques [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1993, 2(4):261.
- [69] Birdsall C K. Particle-in-cell charged-particle simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms, PIC-MCC [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1991, 19(2):65 - 85.
- [70] Bird G A. *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [71] Vendor D, Boswell R. Numerical modeling of low-pressure RF plasmas [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1990, 18(4):725 - 732.
- [72] Georgieva V, Bogaerts A, Gijbels R. Numerical study of Ar/CF₄/N₂ discharges in single- and dual-frequency capacitively coupled plasma reactors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(6):3748 - 3756.

- [73] Georgieva V, Bogaerts A, Gijbels R. Particle-in-cell/Monte Carlo simulation of a capacitively coupled radio frequency Ar/CF₄ discharge: Effect of gas composition [J]. J. Appl. Phys., 2003, 93(5):2369 - 2379.
- [74] Georgieva V, Bogaerts A. Numerical simulation of dual frequency etching reactors: Influence of the external process parameters on the plasma characteristics [J]. J. Appl. Phys., 2005, 98:023308.
- [75] Georgieva V, Bogaerts A. Negative ion behavior in single-and dual-frequency plasma etching reactors: Particle-in-cell/Monte Carlo collision study [J]. Phys. Rev. E, 2006, 73(3):036402.
- [76] Matyash K, Schneider R, Taccogna F, et al. Particle in Cell Simulation of Low Temperature Laboratory Plasmas [J]. Contrib. Plasma Phys., 2007, 47(8-9):595 - 634.
- [77] Nanbu K, Yonemura S. Weighted Particles in Coulomb Collision Simulations Based on the Theory of a Cumulative Scattering Angle [J]. J. Comput. Phys., 1998, 145(2):639 - 654.
- [78] Takekida H, Nanbu K. Self-consistent particle modeling of inductively coupled CF₄ discharges and radical flow [J]. IEEE Trans. Plasma Sci., 2006, 34(3):973 - 983.
- [79] Vahedi V, DiPeso G, Birdsall C, et al. Capacitive RF discharges modelled by particle-in-cell Monte Carlo simulation. I. Analysis of numerical techniques [J]. Plasma Sources Sci. Technol., 1993, 2(4):261.
- [80] Birdsall C K, Langdon A B. Plasma physics via computer simulation [M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [81] Vahedi V, Surendra M. A Monte Carlo collision model for the particle-in-cell method: applications to argon and oxygen discharges [J]. Comput. Phys. Commun., 1995, 87(1):179 - 198.
- [82] Nanbu K. Probability theory of electron-molecule, ion-molecule, molecule-molecule, and Coulomb collisions for particle modeling of materials processing plasmas and gases [J]. IEEE T. Plasma. Sci., 2000, 28(3):971 - 990.
- [83] Kawamura E, Birdsall C K, Vahedi V. Physical and numerical methods of speeding up particle codes and paralleling as applied to RF discharges [J]. Plasma Sources Sci. Technol., 2000, 9(3):413.
- [84] Vincenti W G, Kruger C H. Introduction to physical gas dynamics [M]. (Huntington, NY): Krieger, 1975.
- [85] Okhrimovskyy A, Bogaerts A, Gijbels R. Electron anisotropic scattering in gases: A formula for Monte Carlo simulations [J]. Phys. Rev. E, 2002, 65(3):037402.
- [86] Denpoh K, Nanbu K. Self-consistent particle simulation of radio-frequency CF₄ discharge with implementation of all ion - neutral reactive collisions [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, 16(3):1201 - 1206.

- [87] Denpoh K, Nanbu K. Self-Consistent Particle Simulation of Radio Frequency CF₄ Discharge: Effect of Gas Pressure [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39:2804 - 2808.
- [88] Georgieva V. Computer modeling of low-pressure fluorocarbon-based discharges for etching purposes [D]. Antwerpen: Universiteit Antwerpen (Belgium), 2006.
- [89] Nanbu K, Denpoh K. Monte Carlo collision simulation of positive-negative ion recombination for a given rate constant [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1998, 67(4):1288 - 1290.
- [90] Barnat E V, Lu T M. Transient charging effects on insulating surfaces exposed to a plasma during pulse biased dc magnetron sputtering [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(12):5898 - 5903.
- [91] Bartzsch H, Glöß D, Böcher B, et al. Properties of SiO₂ and Al₂O₃ films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 174:774 - 778.
- [92] Dai Z L, Wang Y N. Dynamic sheath model at pulsed-biased insulating substrates [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(11):6428 - 6433.
- [93] Yonemura S, Nanbu K. Self-consistent particle-in-cell/Monte Carlo simulation of RF magnetron discharges of oxygen/argon mixture: effects of partial pressure ratio [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2003, 31(4):479 - 487.
- [94] Bultinck E, Kolev I, Bogaerts A, et al. The importance of an external circuit in a particle-in-cell/Monte Carlo collisions model for a direct current planar magnetron [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(1):013309.
- [95] Verboncoeur J P, Alves M V, Vahedi V, et al. Simultaneous potential and circuit solution for 1D bounded plasma particle simulation codes [J]. *J. Comput. Phys.*, 1993, 104(2):321 - 328.
- [96] Verboncoeur J P. Particle simulation of plasmas: review and advances [J]. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 2005, 47(5A):A231.
- [97] Vahedi V, DiPeso G. Simultaneous Potential and Circuit Solution for Two-Dimensional Bounded Plasma Simulation Codes [J]. *J. Comput. Phys.*, 1997, 131(1):149 - 163.
- [98] Turner M M. Kinetic properties of particle-in-cell simulations compromised by Monte Carlo collisions [J]. *Phys. Plasmas*, 2006, 13(3):033506.
- [99] Wood B, Lieberman M, Lichtenberg A. Stochastic electron heating in a capacitive RF discharge with non-Maxwellian and time-varying distributions [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1995, 23(1):89 - 96.
- [100] Aliev Y M, Kaganovich I D, Schlüter H. Quasilinear theory of collisionless electron heating in radio frequency gas discharges [J]. *Phys. Plasmas*, 1997, 4(7):2413 - 2421.
- [101] Kaganovich I D. Anomalous Capacitive Sheath with Deep Radio-Frequency Electric-Field Penetration [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89:265006.

- [102] Polomarov O V, Theodosiou C E, Kaganovich I D. Enhanced collisionless heating in a nonuniform plasma at the bounce resonance condition [J]. *Phys. Plasmas*, 2005, 12(8):080704.
- [103] Park G Y, You S J, Iza F, et al. Abnormal Heating of Low-Energy Electrons in Low-Pressure Capacitively Coupled Discharges [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98:085003.
- [104] Schulze J, Heil B, Luggenholscher D, et al. Electron Beams in Capacitively Coupled Radio-Frequency Discharges [J]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2008, 36(4):1400 - 1401.
- [105] Liu Y X, Zhang Q Z, Jiang W, et al. Collisionless bounce resonance heating in dual-frequency capacitively coupled plasmas [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107(5):055002.
- [106] Liu Y X, Zhang Q Z, Jiang W, et al. Experimental validation and simulation of collisionless bounce-resonance heating in capacitively coupled radio-frequency discharges [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2012, 21(3):035010.
- [107] Liu Y X, Zhang Q Z, Liu J, et al. Effect of bulk electric field reversal on the bounce resonance heating in dual-frequency capacitively coupled electronegative plasmas [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(11):114101.
- [108] Liu Y X, Zhang Q Z, Liu J, et al. Electron bounce resonance heating in dual-frequency capacitively coupled oxygen discharges [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2013, 22(2):025012.
- [109] Turner M M, Chabert P. Electron heating mechanisms in dual-frequency capacitive discharges [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2007, 16(2):364.
- [110] Georgieva V, Bogaerts A, Gijbels R. Numerical investigation of ion-energy-distribution functions in single and dual frequency capacitively coupled plasma reactors [J]. *Phys. Rev. E*, 2004, 69:026406.
- [111] Schulze J, Donko Z, Schungel E, et al. Secondary electrons in dual-frequency capacitive radio frequency discharges [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, 20(4):045007.
- [112] Proshina O V, Rakhimova T V, Rakhimov A T, et al. Two modes of capacitively coupled rf discharge in CF₄ [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2010, 19(6):065013.
- [113] Schulze J, Derzsi A, Donko Z. Electron heating and the electrical asymmetry effect in dual-frequency capacitive CF₄ discharges [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, 20(4):045008.
- [114] Schulze J, Derzsi A, Dittmann K, et al. Ionization by drift and ambipolar electric fields in electronegative capacitive radio frequency plasmas [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107(27):275001.
- [115] Schweigert I V. Different Modes of a Capacitively Coupled Radio-Frequency Discharge in Methane [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92:155001.

- [116] Schweigert I, Alexandrov A. Transition between different modes of a capacitively coupled radio frequency discharge in CH_4 in one- and two-dimensional PIC-MCC Simulations [J]. IEEE Trans. Plasma Sci., 2005, 33(2):615 - 623.
- [117] Mogab C, Adams A, Flamm D. Plasma etching of Si and SiO_2 —The effect of oxygen additions to CF_4 plasmas [J]. J. Appl. Phys., 1978, 49(7):3796.
- [118] d' Agostino R, Cramarossa F, De Benedictis S, et al. Spectroscopic diagnostics of $\text{CF}_4\text{-O}_2$ plasmas during Si and SiO_2 etching processes [J]. J. Appl. Phys., 1981, 52(3):1259 - 1265.
- [119] Kushner M J. Plasma chemistry of $\text{He/O}_2/\text{SiH}_4$ and $\text{He/N}_2\text{O/SiH}_4$ mixtures for remote plasma-activated chemical-vapor deposition of silicon dioxide [J]. J. Appl. Phys., 1993, 74(11):6538 - 6553.
- [120] Longo S, Diomede P. Modeling of Capacitively Coupled RF Plasmas in H_2 [J]. Plasma Process. Polym., 2009, 6(5):370 - 379.
- [121] Schulze J, Schungel E, Czarnetzki U, et al. Making a geometrically asymmetric capacitive rf discharge electrically symmetric [J]. Appl. Phys. Lett., 2011, 98(3):031501.
- [122] Lichtenberg A J, Vahedi V, Lieberman M, et al. Modeling electronegative plasma discharges [J]. J. Appl. Phys., 1994, 75(5):2339 - 2347.
- [123] Kaganovich I. Negative ion density fronts [J]. Phys. Plasmas, 2001, 8(5):2540 - 2548.
- [124] Gudmundsson J. Recombination and detachment in oxygen discharges: the role of metastable oxygen molecules [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2004, 37(15):2073.
- [125] Franklin R, Snell J. Modelling discharges in electronegative gases [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 1999, 32(17):2190.
- [126] Kullig C, Dittmann K, Meichsner J. A novel approach for negative ion analysis using 160 GHz microwave interferometry and laser photodetachment in oxygen cc-rf plasmas [J]. Plasma Sources Sci. Technol., 2010, 19(6):065011.
- [127] Wang H y, Jiang W, Wang Y n. Implicit and electrostatic particle-in-cell/Monte Carlo model in two-dimensional and axisymmetric geometry: I. Analysis of numerical techniques [J]. Plasma Sources Sci. Technol., 2010, 19(4):045023.
- [128] Jiang W, Wang H Y, Bi Z H, et al. Implicit and electrostatic particle-in-cell/Monte Carlo model in two-dimensional and axisymmetric geometry: II. Self-bias voltage effects in capacitively coupled plasmas [J]. Plasma Sources Sci. Technol., 2011, 20(3):035013.
- [129] Czarnetzki U, Mussenbrock T, Brinkmann R P. Self-excitation of the plasma series resonance in radio-frequency discharges: An analytical description [J]. Phys. Plasmas, 2006, 13(12):123503.

- [130] Lieberman M A, Lichtenberg A J, Kawamura E, et al. The effects of nonlinear series resonance on Ohmic and stochastic heating in capacitive discharges [J]. *Phys. Plasmas*, 2008, 15(6):063505.
- [131] Donko Z, Schulze J, Czarnetzki U, et al. Self-excited nonlinear plasma series resonance oscillations in geometrically symmetric capacitively coupled radio frequency discharges [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(13):131501.
- [132] Mussenbrock T, Brinkmann R P, Lieberman M A, et al. Enhancement of Ohmic and Stochastic Heating by Resonance Effects in Capacitive Radio Frequency Discharges: A Theoretical Approach [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101:085004.
- [133] Godyak V. Hot plasma effects in gas discharge plasma [J]. *Phys. Plasmas*, 2005, 12(5):055501.
- [134] Schungel E, Zhang Q Z, Iwashita S, et al. Control of plasma properties in capacitively coupled oxygen discharges via the electrical asymmetry effect [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, 44(28):285205.
- [135] Matyash K, Schneider R, Dittmann K, et al. Radio-frequency discharges in oxygen: III. Comparison of modelling and experiment [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40(21):6601.
- [136] Dittmann K, Drozdov D, Krames B, et al. Radio-frequency discharges in oxygen: II. Spatio-temporally resolved optical emission pattern [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40(21):6593.
- [137] Nemschokmichal S, Dittmann K, Meichsner J. Spatial and Phase-Resolved Optical Emission Patterns in Capacitively Coupled Radio-Frequency Plasmas [J]. *IEEE T. Plasma. Sci.*, 2008, 36(4):1360 - 1361.
- [138] Gans T, Lin C C, Schulz-von der Gathen V, et al. Phase-resolved emission spectroscopy of a hydrogen rf discharge for the determination of quenching coefficients [J]. *Phys. Rev.*, 2003, 67(1):012707.
- [139] Tochikubo F, Suzuki A, Kakuta S, et al. Study of the structure in rf glow discharges in SiH_4/H_2 by spatiotemporal optical emission spectroscopy: Influence of negative ions [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(11):5532 - 5539.
- [140] Berezhnoj S, Shin C, Buddemeier U, et al. Charged species profiles in oxygen plasma [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(6):800 - 802.
- [141] Gudmundsson J, Kouznetsov I, Patel K, et al. Electronegativity of low-pressure high-density oxygen discharges [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001, 34(7):1100.
- [142] Vender D, Stoffels W, Stoffels E, et al. Charged-species profiles in electronegative radio-frequency plasmas [J]. *Phys. Rev. E*, 1995, 51(3):2436.
- [143] Stoffels E, Stoffels W, Vender D, et al. Negative ions in a radio-frequency oxygen plasma [J]. *Phys. Rev. E*, 1995, 51(3):2425.

- [144] Bogdanov E, Kolobov V, Kudryavtsev A, et al. Scaling laws for oxygen discharge plasmas [J]. *Tech. Phys.*, 2002, 47(8):946 - 954.
- [145] Zhang Q Z, Zhao S X, Jiang W, et al. Separate control between geometrical and electrical asymmetry effects in capacitively coupled plasmas [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, 45(30):305203.
- [146] Radmilovic-Radjenovic M, Lee J. Modeling of breakdown behavior in radio-frequency argon discharges with improved secondary emission model [J]. *Phys. Plasmas*, 2005, 12(6):063501.
- [147] Radmilovic-Radjenovic M, Petrovic Z L. Influence of the surface conditions on rf plasma characteristics [J]. *The European Physical Journal D*, 2009, 54(2):445 - 449.
- [148] Schulze J, Schungel E, Donko Z, et al. Excitation dynamics in electrically asymmetric capacitively coupled radio frequency discharges: experiment, simulation, and model [J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2010, 19(4):045028.
- [149] Turner M. Collisionless heating in radio-frequency discharges: a review [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42:194008.

攻读博士学位期间科研项目及科研成果

1. **Quan-Zhi Zhang**, Wei Jiang, Shu-Xia Zhao, and You-Nian Wang. “Surface-charging effect of capacitively coupled plasmas driven by combined dc/rf sources”, J. Vac. Sci. Technol. A, 2010, **28**(2): 287-292. 主办单位: American Vacuum Society. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 568ID。(本博士学位论文第三章第一节)

2. **Quan-Zhi Zhang**, Yong-Xin Liu, Wei Jiang, Annemie Bogaerts and You-Nian Wang. “Heating mechanism in direct current superposed single-frequency and dual-frequency capacitively coupled plasmas”, Plasma Sources Sci. Technol. 2013, **22**: 025014. 主办单位: Institute of Physics. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 121WK。(本博士学位论文第三章第二节)

3. **Quan-Zhi Zhang**, Wei Jiang, Lu-Jing Hou, and You-Nian Wang. “Numerical simulations of electrical asymmetry effect on electronegative plasmas in capacitively coupled rf discharge”, J. Appl. Phys. 2011, **109**: 013308. 主办单位: American Vacuum Society. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 706LG。(本博士学位论文第四章第一节)

4. **Quan-Zhi Zhang**, Shu-Xia Zhao, Wei Jiang and You-Nian Wang. “Separate control between geometrical and electrical asymmetry effects in capacitively coupled plasmas”, J. Phys. D: Appl. Phys. 2012, **45**: 305203. 主办单位: Institute of Physics. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 974ZC。(本博士学位论文第四章第三节)

5. E Schungel, **Q-Z Zhang**, S Iwashita, J Schulze, L-J Hou, Y-N Wang and U Czarnetzki. “Control of plasma properties in capacitively coupled oxygen discharges via the electrical asymmetry effect”, J. Phys. D: Appl. Phys. 2011, **44**: 285205. 主办单位: Institute of Physics. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 783NL。(本博士学位论文第四章第二节)

6. Yong-Xin Liu, **Quan-Zhi Zhang**, Lu-Jing Hou, Wei Jiang, Xiang-Zhan Jiang, Wen-Qi Lu and You-Nian Wang. “Collisionless bounce resonance heating in dual-frequency capacitively coupled plasmas”, Physical Review Letters, 2011, **107**: 055002. 主办单位: American Physical Society. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 798DN。

7. Yong-Xin Liu, **Quan-Zhi Zhang**, Wei Jiang, Wen-Qi Lu and You-Nian Wang. “Experimental validation and simulation of collisionless bounce-resonance heating in capacitively coupled radio-frequency discharges”. Plasma Sources Sci. Technol. 2012, **21**: 035010. 主办单位: Institute of Physics. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 952GZ。

8. Yong-Xin Liu, **Quan-Zhi Zhang**, Jia Liu, Yuan-Hong Song, Annemie Bogaerts and You-Nian Wang. “Effect of bulk electric field reversal on the bounce resonance heating in

dual-frequency capacitively coupled electronegative plasmas” . Applied Physics Letter, 2012, **101**: 114101. 主办单位: American Institute of Physics. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 013TR。

9. Yong-Xin Liu, **Quan-Zhi Zhang**, Jia Liu, Yuan-Hong Song, Annemie Bogaerts and You-Nian Wang. “Electron bounce resonance heating in dual-frequency capacitively coupled oxygen discharges”. Plasma Sources Sci. Technol., 2013, **22**: 025012. 主办单位: Institute of Physics. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 121WK。

10. Jia Liu, **Quan-Zhi Zhang**, Yong-Xin Liu, Fei Gao and You-Nian Wang. “Measurements of ion energy distributions in a dual-frequency capacitively coupled plasma for Ar/O₂ discharges” J. Phys. D: Appl. Phys. 2013, **46**: 235202. 主办单位: Institute of Physics. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 152YR。

11. Jing Bai, Jizhong Sun, **Quanzhi Zhang**, Dezhen Wang. “PIC simulation of RF hydrogen discharges in a transverse magnetic field”. Current Applied Physics, 2011, **11**: S140-S144. 主办单位: Elsevier. SCI 检索期刊, 本文 SCI 检索号: 847JS。

科研项目与科研成果

1. 国家自然科学基金重点项目 (No. 10635010) “低气压多频等离子体与材料表面相互作用”, 220 万元 (人民币), 2007.01-2010.12 年; 负责人: 王友年
2. 中国科技部与比利时王国的科技合作项目 (2012DFG02150): “等离子体工艺腔室仿真及实验评价”, 89 万元 (人民币), 2012.04-2014.04 年; 负责人: 王友年
3. 国家重大科技专项课题 (2011ZX02403-001) “等离子体工艺腔室的多场耦合仿真”, 848 万元 (人民币), 2011.01-2014.12 年; 负责人: 王友年

致 谢

本博士学位论文是在我的导师王友年教授的精心指导下完成的。王老师严肃的科学态度，严谨的治学精神，精益求精的工作作风，深深地影响着我。从课题的选择到项目的最终完成，王老师都始终给予我细心的指导和不懈的支持。五年来，在王老师的悉心教导下，我由一个对等离子体知识懵懂的学生，成长为能够在本领域独立开展研究工作的研究者。作为 PSEG 组的成员，我深感荣幸和幸运。值此论文完成之际，衷心祝愿王老师身体健康、工作顺利。

特别感谢 Annemie Bogaerts 教授对我科研和英语上的帮助，她严谨的科学精神，高效的工作能力和热情的待人之道，深深地感染和激励着我。与她的交流中，让我收获很多。

感谢课题组的宋远红老师，戴忠玲老师，李雪春老师，徐翔老师，以及我的授课教师马腾才老师，王德真老师，王晓钢老师，刘金远老师，刘悦老师，丁振峰老师，丁洪斌老师，朱爱民老师，张家良老师，陆文琪老师的谆谆教导以及对我学习与工作的支持。

感谢姜巍师兄对我科研和生活上的帮助，每当我遇到困难，他总是能给予我非常有帮助的建议。感谢王虹宇师兄在物理和数值方面的指导。感谢侯璐景师姐，赵书霞师姐，毕振华师兄，高飞师兄，胡章虎师兄在科研上的指导。感谢刘永新师兄和刘佳师弟对我学习和工作的支持，通过与他们的合作与讨论，让我在学术上受益很多。感谢申思，刘岳，温德齐，与他们的讨论中，拓展了我对 PIC 模拟方法和其他研究方向的认知。感谢张钰如，徐慧静，张赛谦，刘巍，梁英爽等全部课题组的同学们，大家就像是一个大家庭一样学习生活工作在一起，与他们相处的这几年，我感到非常开心。衷心地祝福他们，生活幸福，事业顺利。

感谢将要对我的论文进行评审的专家们。

感谢国家自然科学基金，国家重大科技专项等基金支持。

最后，感谢我的父母和亲人，感谢你们这么多年来对我的耐心、关心和照顾。因为有了你们的支持和鼓励，使我有前进的动力！

作者简介

姓名：张权治

性别：男

出生年月：1987年1月

民族：汉族

籍贯：吉林长春

研究方向：直流/射频容性耦合等离子体的 PIC/MCC 模拟研究

简历：

2009~现在：大连理工大学 物理与光电工程学院 等离子体物理，攻读博士学位

2005-2009：大连理工大学 物理与光电工程学院 应用物理专业，攻读学士学位

二寸照片



大连理工大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解学校有关学位论文知识产权的规定，在校攻读学位期间论文工作的知识产权属于大连理工大学，允许论文被查阅和借阅。学校有权保留论文并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，可以将本学位论文的全部或部分内容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和汇编本学位论文。

学位论文题目：_____

作者签名：_____ 日期：_____年___月___日

导师签名：_____ 日期：_____年___月___日