

栅网与偏压对 CHF_3 电子回旋共振放电 等离子体特性的影响*

叶 超 杜 伟 宁兆元 程珊华

(苏州大学物理系, 苏州 215006)

(2002 年 9 月 16 日收到, 2002 年 11 月 8 日收到修改稿)

研究了电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积系统中栅网的增加和栅网上施加 +60V 和 -60V 偏压对 CHF_3 放电等离子体特性的影响. 发现在低微波功率下栅网与偏压对等离子体中基团分布的影响较大, 而高微波功率下的影响逐渐减小. 这是由于低微波功率下等离子体中电子温度较低, 基团的分布同时受栅网鞘电场和电子碰撞分解的共同作用, 而高微波功率下电子温度较高, 栅网鞘电场的作用减弱, 基团分布主要取决于电子碰撞分解作用.

关键词: 电子回旋共振放电, CHF_3 分解, 栅网, 偏压

PACC: 8115, 5270, 8230

1. 引 言

在电子回旋共振 (ECR) 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术沉积薄膜过程中, 源气体的放电等离子体特性决定了薄膜的结构和物性, 是极其重要的中间过程^[1]. 为了获得最佳的等离子体状态, 人们较多研究了宏观条件对放电等离子体特性的影响, 如 ECR-PECVD 中微波功率、气压对等离子体特性的影响^[2]. 同时, 人们也采用特殊的技术来控制等离子体特性, 如脉冲 ECR 放电技术^[3], 即利用脉冲施加和去除之间的差异获得不同的基团分布状态. 但是在这些过程中, 等离子体中的基团种类与密度分布较难控制.

为了提高薄膜质量, 在 ECR-PECVD 系统中通过增加栅网来控制离子能量和基团分布^[4,5], 或者以栅网材料作为掺杂元素来改变薄膜的性能^[6], 是 ECR-PECVD 技术中的重要发展, 但是这些工作中较多关注的是薄膜性能的改善, 而对栅网的增加对等离子体特性的影响缺乏深入研究.

本文以沉积 a-C:F 薄膜的源气体 CHF_3 为对象, 采用光强度测定的发射光谱 (AOE) 技术, 研究了 ECR-PECVD 系统中栅网的增加以及在栅网上施加

偏压对 CHF_3 放电等离子体特性的影响.

2. 实验方法

实验中使用永磁多极场型微波 ECR-PECVD 系统产生等离子体, 实验装置如图 1 所示. 使用 MPG-2010C 型高稳定程控微波源提供 2.45GHz 的微波功率, 输出功率在 300—1000 W 之间连续可调. 系统真空用 JK200 型高真空机组获得, 本底真空为 1.0×10^{-3} Pa, 工作气压为 0.15Pa. 用质量流量计调节进气流量, CHF_3 的流量为 3sccm.

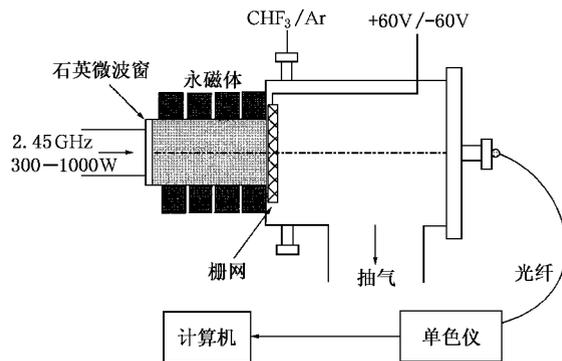


图 1 微波 ECR-PECVD 系统实验装置示意图

* 江苏省高校省级重点实验室开放课题 (批准号: KJS01012) 和国家自然科学基金 (批准号: 10175048) 资助的课题.

在放电室的出口处放置了单层不锈钢栅网, 网格尺寸为 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$, 栅网采用绝缘基座对地悬浮放置, 采取对地加 $+60\text{V}$ 和 -60V 两种偏压方式. 根据微波反射功率的测量, 在放置栅网后, 微波反射功率的变化低于 8% , 因此栅网的增加对放电等离子体吸收微波能量的影响较小.

使用光强度测定的发射光谱技术研究了 CHF_3 的 ECR 放电等离子体中基团的轴向分布状态, 这是在碳氟气体放电等离子体研究中得到广泛应用的等离子体诊断方法^[7-9]. 等离子体发射光谱用美国大洋光学公司的 S2000 型光纤光谱仪测量, 波长范围为 $160\text{--}880\text{nm}$, 波长分辨率为 0.35nm . 放电等离子体的光辐射信号透过石英窗口照射在探头上由光纤传入单色仪, 经 A/D 转换输入计算机, 采用专用软件包得到各特征谱线的相对发射强度 I_{n_r} . 为了分析等离子体中各种基团的密度分布, 实验中在 CHF_3 中添加了 0.1sccm 的 Ar, 采用 Ar 的 750.8nm 激发谱线作为标定谱线^[2]. 由于 Ar 的添加量较小 (3%), 对 CHF_3 放电等离子体的影响可以忽略. 根据各种基团发射谱线的相对强度 I_{n_r} 和 Ar 发射谱线的相对强度 $I_{n_{\text{Ar}}}$, 由 $I_{n_r}/I_{n_{\text{Ar}}}$ 得到等离子体中各种基团的相对密度.

3. 实验结果

图 2 为在 600W 微波入射功率下 CHF_3 的 ECR 放电等离子体发射光谱. 可见 CHF_3 分解形成的基团主要以 C_2 (516.1nm), H_α (656.3nm), F ($703.8\text{nm}/731.3\text{nm}$) 基团为主, 同时存在 F_2 (387.8nm), H_2 (603.3nm), H_β (486.1nm), CH (430.8nm), C_2 ($471.2\text{nm}/562.9\text{nm}$) 基团. 提高发射光谱的测量灵敏度, 发现放电等离子体中还存在 CF (207.1nm) 基团, 但相对密度较低, 没有其他 CF 基团及相关的激发态, 这与其他研究小组获得的结果存在较大差异. Samukawa^[3,8] 发现在 RIE 系统中, CHF_3 分解形成 CF_2 , HF , H , F , H , C_2 基团, 其中以 CF_2 , HF , H 为主; 而在 0.067Pa , 1kW 的脉冲调制 ECR 系统中, CHF_3 分解形成 CF_2 , F_2 , HF , H , F , H , C , C_2 基团, 其中以 CF_2 , HF , F , H 为主. 但是在我们的实验中, CHF_3 分解形成的基团中不存在 HF 基团, 而 H , F , C_2 基团的含量极高, F_2 基团含量较低. 对于等离子体中存在高密度的 H 和 F、低密度的 F_2 以及不存在 HF 基团的

实验事实, 表明 ECR 等离子体中电子能量较高, 导致 CHF_3 的分解程度提高, 生成了更多的低分子量基团.

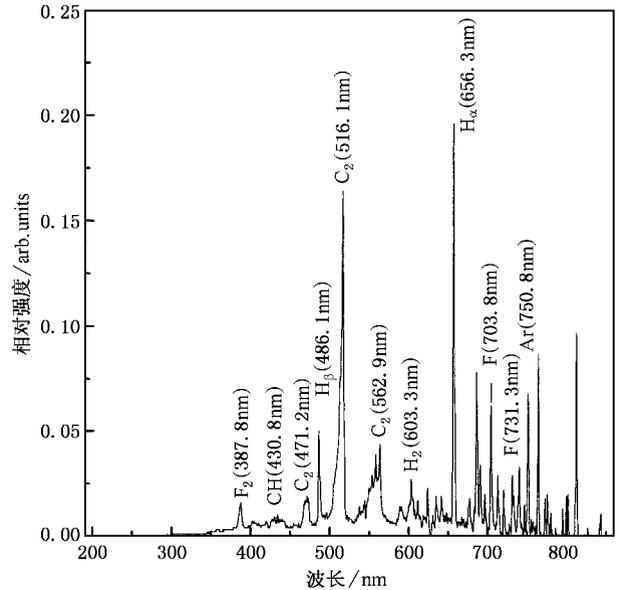
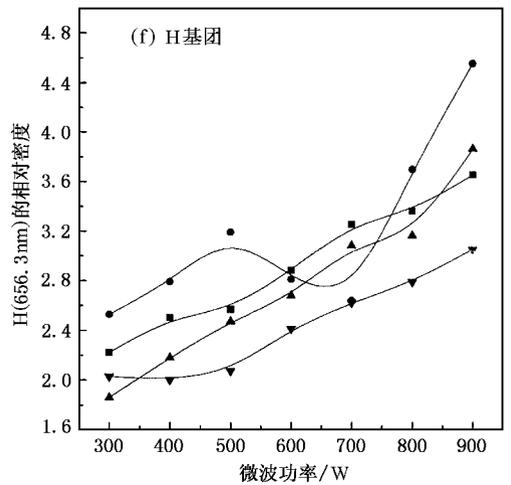
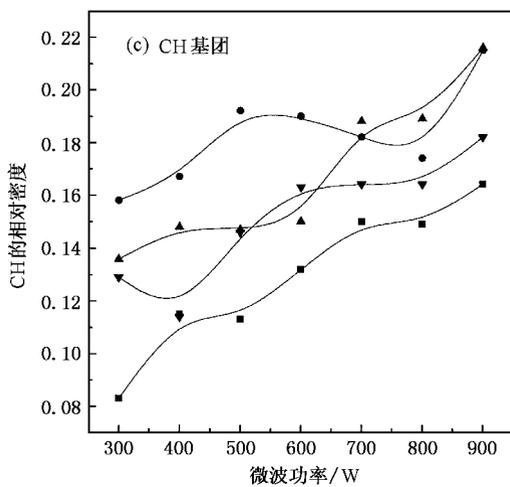
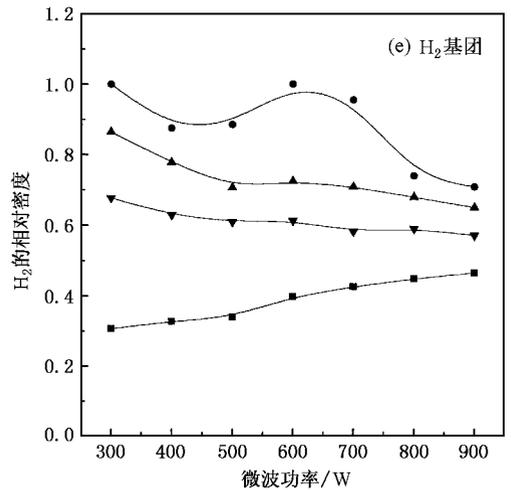
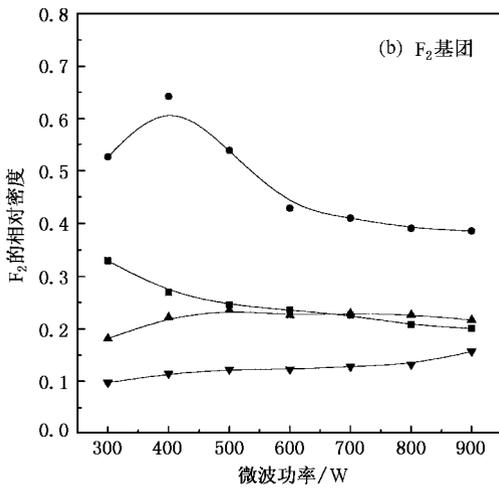
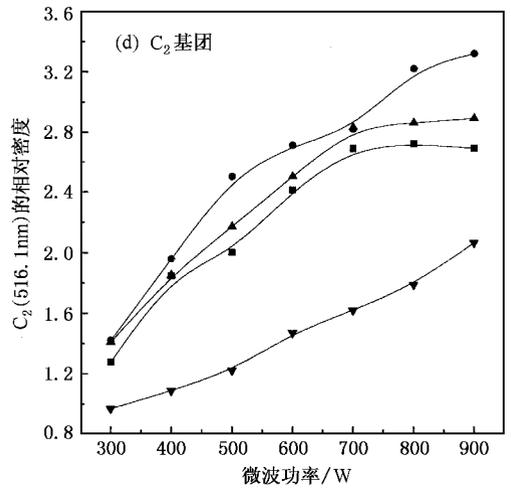
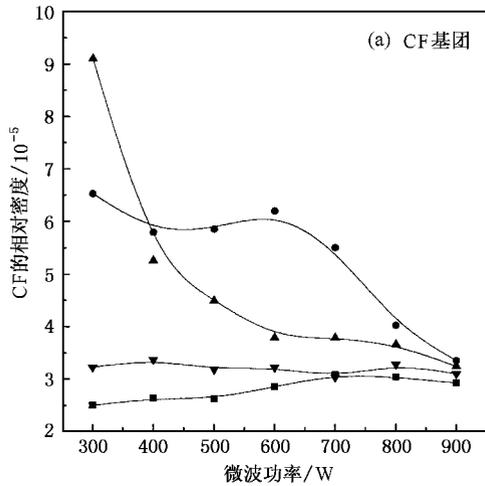


图 2 CHF_3 的 ECR 放电等离子体发射光谱图(微波入射功率为 600W)

根据在 $300\text{--}900\text{W}$ 不同入射功率下 CHF_3 的等离子体发射光谱, 由 $I_{n_r}/I_{n_{\text{Ar}}}$ 得到增加栅网前后和栅网上施加 $\pm 60\text{V}$ 偏压时等离子体中各种基团相对密度的分布状态, 如图 3(a)–(g) 所示.

CF 基团的相对密度在无栅网时较低, 随微波功率升高而略有增大, 增加栅网后, CF 密度提高, 但随微波功率升高反而降低; 在 $+60\text{V}$ 偏压下, CF 密度进一步提高, 同样随微波功率升高而降低; 在 -60V 偏压下, CF 密度略高于无栅网时的 CF 密度值, 但基本不随微波功率的升高而变化. 在微波入射功率为 900W 时, 上述 4 种条件下的 CF 密度接近. 对于放电等离子体中 CF 基团密度较低 (在 10^{-5} 数量级) 的原因, 我们认为与高密度 H 的存在有关, 因为 Takahashi^[10] 发现 H 的存在促进了 CF 基团的湮没. CH 基团的相对密度在无栅网时较低, 增加栅网后密度提高, 在 $+60\text{V}$ 和 -60V 偏压下, CH 密度降低, 但仍高于无栅网时的 CH 密度值, 这 4 种条件下的 CH 密度均随微波功率升高而增大, 但增长率不同. C_2 基团的相对密度在无栅网时较高, 增加栅网以及在 $+60\text{V}$ 偏压下, C_2 的密度基本不变, 均随微波功率升高而增大, 但是无栅网和 $+60\text{V}$ 偏压两种条件下, 在 $700\text{--}900\text{W}$ 之间 C_2 的密度呈饱和状态. 在 -60V

偏压下, C_2 密度降低, 但仍随微波功率升高而增大.



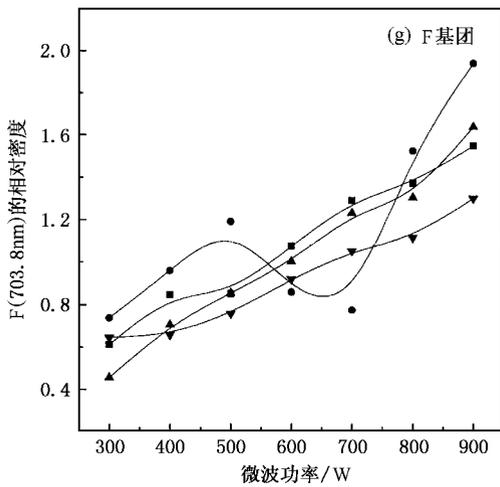


图3 各种基团的相对密度随微波功率的变化关系 ■为无栅网, ●为有栅网, ▲为栅网上加 +60V 偏压, ▼为栅网上加 -60V 偏压

H₂ 基团的相对密度在无栅网时密度较低, 随微波功率升高而增大, 增加栅网以及在 +60V 和 -60V 偏压下, H₂ 的密度有不同程度提高, 并均随微波功率升高而呈降低趋势。H 基团包含 H_α, H_β 基团。H_α 基团相对密度在无栅网时密度较高, 并随微波功率升高而增大, 增加栅网后, H_α 的密度略增大, 并随微波功率升高总体呈增大趋势; 在 +60V 和 -60V 偏压下, H_α 密度降低, 但仍随微波功率升高而呈增大趋势。H_β 基团随微波功率的变化关系与 H_α 基团相同, 但其密度比 H_α 基团低。

F₂ 基团的相对密度在无栅网时较高, 增加栅网后密度增大, 均随微波功率升高而降低; 在 +60V 偏压下, F₂ 密度降低, 随微波功率升高在 300—500W 之间略有增大, 在 500—900 W 之间不再变化; 在 -60V 偏压下, F₂ 密度进一步降低, 随微波功率的升高而增大。F 基团包含 703.8 和 731.3nm 不同的激发态, 它们的相对密度随微波功率的变化关系与 H 基团完全相同。

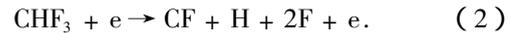
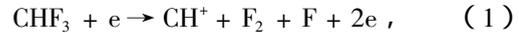
根据以上实验结果, 栅网、偏压作为控制基团分布的手段, 对于 CHF₃ 的 ECR 放电等离子体中基团分布的影响, 其作用如下 (1) 栅网的增加, 在基本不改变 F, H, C₂ 密度时, 在 300—700 W 的微波功率区可以提高 CF, F₂, CH, H₂ 的密度。(2) 在栅网上施加 +60V 偏压, 在基本不改变 F, H, C₂, F₂ 密度时, 可以提高 CF, CH, H₂ 的密度。(3) 在栅网上施加 -60V 偏压, 在基本不改变 F, H, CF 密度时, 可以提高 CH, H₂

的密度, 降低 F₂, C₂ 的密度。同时, 栅网、偏压对低微波功率下的基团分布影响较显著, 对高微波功率下的基团分布影响较小。

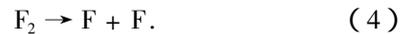
4. 讨 论

在没有栅网时, CHF₃ 放电等离子体空间可能存在的反应如下:

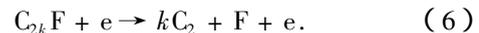
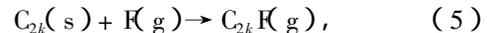
1) CHF₃ 的电子碰撞分解反应^[11, 12]



2) 空间的分解复合反应



3) 生成 C₂ 的器壁表面薄膜溅射反应和空间电子碰撞分解反应



反应 (1) 和 (2) 的阈值能分别为 $E_1 = 33.5 \text{ eV}$, $E_2 = 13.3 \text{ eV}$, 由于 ECR 系统中微波能量的耦合较好, 电子温度较高, 电子碰撞分解的高阈值能反应 (1) 和低阈值能反应 (2) 会同时进行, 因而随微波功率升高, 电子温度增大, 导致 (1)–(4) 的反应概率增大, 并导致 (5)–(6) 过程的增强, 因而 CF, CH, F, H, H₂, C₂ 基团的相对密度均呈提高趋势, 而 F₂ 呈降低趋势。

Tserepi^[5] 认为在等离子体室出口处增加接地的栅网, 在让中性基团通过时, 可以阻止带电基团到达反应室, 降低等离子体余辉对基片表面的轰击作用, 从而控制薄膜表面的反应动力学过程。但是, 对于浮置栅网和偏压的施加, 情况发生了改变, 其过程可描述如下:

1. 增设浮置栅网后, 由于等离子体中电子迁移率比离子迁移率大, 使得电子向低浓度区的扩散比离子快, 造成栅网处电子的密度大于离子的密度。由于栅网对地悬浮, 因而栅网会积累电子, 在栅网表面区域形成离子鞘, 如图 4 所示。对于平表面, 鞘电位 V_s 为^[7]

$$V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{m_e}{2.3m_i}\right), \quad (7)$$

在鞘电场作用下, 电子受到排斥作用, 因此在鞘层边缘的准中性等离子体区电子密度提高, 与 CHF₃ 分子的碰撞概率增大, 导致分解形成的基团密度提高。

同时由于扩散到栅网附近的电子能量低于 ECR 区, 导致阈值能低的反应概率增大, 结果 CF , F_2 , CH , H_2 , F , H , C_2 密度均有不同程度提高.

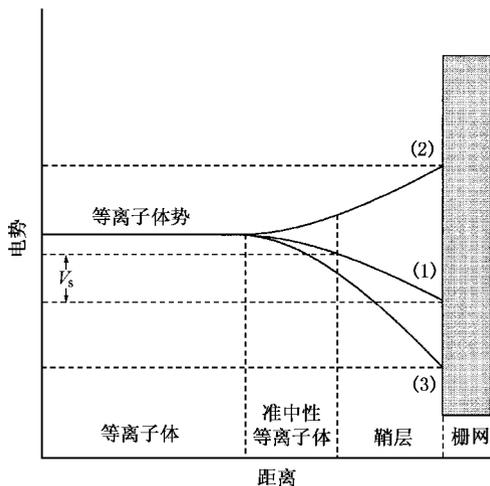


图4 栅网对地悬浮、对地加 +60V 和 -60V 偏压时鞘层电位示意图

随微波功率升高, 电子温度 T_e 增大, 离子鞘鞘电位 V_s 将增大. 同时 T_e 的增大又使源气体的分解反应发生变化, 反应(1)的概率逐渐增大, 反应(2)的概率逐渐降低, 因而 CF 密度降低, F 和 CH 密度提高, 同时反应(3)的逆向过程增强, 因而 H 密度提高, H_2 密度降低; 由于 F 密度提高, 反应(5)~(6)的过程增强, 因而 C_2 密度提高. 这个结果表明: 在低功率下由于电子能量较低, 栅网鞘电场对 CHF_3 分解行为的影响较显著, 随功率的升高, T_e 增大, 电子的碰撞分解行为占优势, 而鞘电场的影响在逐渐减小.

2. 在栅网上施加 +60V 偏压, 正偏压会抵消离子鞘电位, 形成电子鞘, 如图4所示. 这时栅网处于正电位, 扩散到栅网附近的电子在电子鞘的作用下被加速, 从鞘电场获得能量, 从而栅网附近的源气体会更多地被碰撞分解. 由于 +60V 偏压与离子鞘抵消后形成的电子鞘鞘电位较低, 电子获得的能量较小, 使得反应(2)概率增大, 反应(1)概率减小, CF , H_2 密度提高, F_2 , CH 密度降低.

在保持 +60V 偏压不变的条件下增大微波功率, 由于 T_e 增大, 离子鞘鞘电场的增大, 从而使栅网的正电位降低, 电子加速过程被削弱, 会降低栅网附近区域分子的碰撞分解能力. 随微波功率升高, T_e 增大, 反应(2)概率逐步减小, 反应(1)概率逐步增大, CF 密度降低, CH , F 密度提高, F_2 密度在

300—500W 之间略有提高; 同时, 反应(3)的逆向过程增强, 因而 H_2 的密度降低, H 密度提高; 由于反应(1)概率增大, F 密度提高, 导致 C_2 密度提高, 并在 700—900 W 之间到达饱和状态.

3. 在栅网上施加 -60V 偏压, 负的栅网鞘电位进一步增大, 从而排斥电子的作用加强, 鞘层厚度增大, 栅网附近电子与分子的碰撞分解能力降低. 由于电子能量降低, 反应(1)概率减小, 因而 F_2 , CH , C_2 密度降低, 同样反应(3)逆向过程减弱, H_2 密度提高. 但反应(2)的变化概率较小, CF 密度接近无栅网时的值.

在保持 -60V 偏压不变的条件下增大微波功率, 由于 T_e 增大, 离子鞘鞘电场的增大, 从而使栅网的负电位增大, 电子被排斥的作用进一步加强, 从而使栅网附近分子的碰撞分解能力减弱. 但是随微波功率的升高, T_e 增大, 放电室中反应(2)概率逐步减小, 反应(1)概率逐步增大, 因而 CF 密度基本不变, CH , F_2 , C_2 密度提高, H_2 密度呈降低趋势, H , F 密度在 300—500 W 之间基本不变, 在 500—900 W 之间呈提高趋势.

同时, 由于低微波功率下形成的等离子体电子温度较低, 这时鞘电场和偏压对电子能量的影响与之相当. 在高微波功率下, 电子温度提高, 鞘电场和偏压的影响逐渐减小, 因而分解行为主要受微波功率的控制, 因此栅网、偏压对基团的显著影响是在低微波功率(300—500W)区. 而在 a-C:F 薄膜的研究工作中, 大量实验结果表明, 300—500W 的微波功率正是获得结构性能优良的 a-C:F 薄膜的工作区^[13-15], 同时在栅网 +60V 偏压可以得到以 CF_2 基团为主要成分的 C:F 薄膜^[4], 从而可以降低薄膜的介电常量. 因此, 在 ECR-PECVD 系统中增加栅网, 通过改变偏压调节鞘电场的大小, 控制基团的分布状态, 对于改变薄膜结构、提高薄膜质量, 有重要作用.

5. 结 论

研究了 ECR-PECVD 系统中栅网的增加和栅网上施加 +60V, -60V 偏压对 CHF_3 放电等离子体特性的影响. 发现在 300—500 W 低微波功率下栅网与偏压对等离子体中基团分布的影响较显著, 并且栅网与偏压的存在使等离子体中基团相对密度随微波功率的变化关系发生较大改变. 栅网的增加在等离子体空间引入了一个鞘电场区, 同时偏压的施加使

鞘电场发生变化. 在低微波功率下, 由于等离子体电子温度较低, 这时鞘电场和偏压对电子能量的影响与之相当. 在高微波功率下, 电子温度提高, 鞘电场

和偏压的影响逐渐减小, 因而分解行为主要受微波功率的控制.

- [1] Capps N E , Mackie N M and Fisher E R 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4736
- [2] Takahashi K , Hori M and Goto T 1994 *Japan. J. Appl. Phys.* **33** L4745
- [3] Samukawa S and Furuoya S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2044
- [4] Oehrlein G S , Zhang Y , Vender D and Haverlag M 1994 *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 323
- [5] Tserepi A , Schwarzenbach W , Derouard J and Sadeghi N 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 3120
- [6] Yoon S F *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 4871
- [7] Grill A 1993 *Cold Plasma in Materials Fabrication* (New York : IEEE Press)
- [8] Samukawa S and Furuoya S 1993 *Japan. J. Appl. Phys.* **32** L1289
- [9] D 'Agostino R , Cramorosa R F , Debenedictis S and Ferraro G 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 1259
- [10] Takahashi K , Hori M and Goto T 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 2011
- [11] Jayaraman R , McGrath R T and Hebner G A 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 1545
- [12] Ho P , Johannes J E , Buss R J and Meeks E 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 2344
- [13] Ye C , Ning Z Y , Cheng S H and Kang J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 784 (in Chinese) [叶 超、宁兆元、程珊华、康 健 2001 物理学报 **50** 784]
- [14] Ning Z Y , Cheng S H and Ye C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 566 (in Chinese) [宁兆元、程珊华、叶 超 2001 物理学报 **50** 566]
- [15] Xin Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 439 (in Chinese) [辛 煜 等 2002 物理学报 **51** 439]

Effect of grid and bias on the characteristic of CHF₃ electron cyclotron resonance discharge plasma^{*}

Ye Chao Du Wei Ning Zhao-Yuan Cheng Shan-Hua

(Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China)

(Received 16 September 2002 ; revised manuscript received 8 November 2002)

Abstract

The characteristics of CHF₃ electron cyclotron resonance(ECR) plasma , which is formed in the case of a floating grid in an ECR-chemical vapor deposition system and + 60V or - 60V biased at grid , were investigated by an actinometric optical emission spectroscopy . It is found that the effects of grid and biasing on the distribution of radicals occur mainly at a low microwave input power . It is considered that the distribution of radicals at a low power is controlled by electron collision and sheath potential together due to low electron temperature . However , the effect of sheath potential at a high power decreases due to increasing electron temperature . As a result , the distribution of radicals at a high power is dominated by electron collision .

Keywords : electron cyclotron resonance discharge , CHF₃ dissociation , grid , bias

PACC : 8115 , 5270 , 8230

^{*} Project supported by the Key Laboratory Foundation of Jiangsu Province , China(Grant No. KJS 01012) , and the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10175048) .