

管式等离子体化学气相沉积质量 转换动力过程的研究*

刘祖黎 朱大奇 宋文栋 陈俊芳

华中理工大学物理系, 武汉, 430074

1991年4月11日收到

本文对管式装置中等离子体化学气相沉积过程提出了一种数学描述方式, 具体讨论了沉积过程中活性粒子产生频率、沉积速率和沉积效率等与电子密度、气体流速、气体压强等的相互关系, 并对部分结果进行了理论解释。

PACC: 6855; 5275; 5265

一、引 言

等离子体化学气相沉积目前在制取新材料、集成电路、光电元件诸方面^[1-3]已得到广泛应用。虽然已报道了大量的实验结果, 但对此过程的理论分析还十分有限。Turban等人^[6-7], 对简单管式装置提出了一元动力学模型。而二元动力学模型为Inan Chen^[8]于1983年提出, 并进行了数值模拟。他在文中假定电子密度在轴向均匀分布, 并假定气体扩散系数为一常数。但这与实际有出入。Welling^[9]在此基础上认为气体粒子扩散系数 D 与反应器内气压成反比, 提出了理想的无限长管式装置的二元动力学模型。同时, 他也假定等离子体中的电子密度为一常量。这是以上诸模型的共同不足之处。我们知道在等离子体化学气相沉积中, 活性粒子的产生主要是由高能电子对中性粒子碰撞的结果, 活性粒子产生频率可写为

$$g = kn_e, \quad (1)$$

式中 k 为产生频率系数, n_e 为电子密度分布, g 为联结等离子体和化学气相沉积的纽带。将它看成是常量, 即电子密度看成轴向均匀分布, 过于理想、简单化。这必使理论描述与实际情况有较大差距。本文用等离子体的连续性方程和泊松方程结合来决定电子密度 n_e 的轴向分布, 再与化学气相沉积的质量连续性方程联合求解, 然后采用数值模拟, 对沉积过程着重讨论了活性粒子的产生频率 g 、活性粒子的产生速率 G 、沉积速率 R 和沉积效率 Y_D 等与气体流动的轴向距离、气体流速和管内气压的相互关系, 并作了部分解释。

* 国家自然科学基金资助的课题。

二、基本原理与假定

本文讨论管式等离子体化学气相沉积质量转换动力过程,其装置示意如图1所示.在

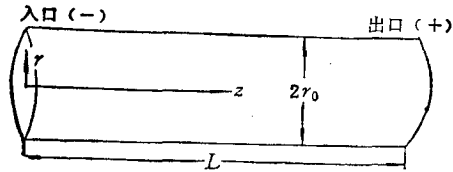


图1 管式装置示意图 L 为管长; r_0 为管半径

等离子体化学气相沉积过程中,可用输入源气体分子(如 SiCl_4) 和被电子碰撞激活的活性粒子(如 Si , SiO_2 等)来描述. 设 C_1 为输入源气体浓度, C_2 为被激活的活性粒子浓度. 它们分别满足连续性方程^[8]

$$V \nabla C_1 - D \nabla^2 C_1 = -g C_1, \quad (2)$$

$$V \nabla C_2 - D \nabla^2 C_2 = g C_1, \quad (3)$$

式中 D 为粒子扩散系数, V 为气体流速. 设 D, V 对两种粒子都相同且假定

$$D = D_0/P^{[9]}, \quad (4)$$

$$V = 2V_0(1 - r^2/r_0^2)^{[8]}, \quad (5)$$

式中 D_0 为单位压强下的扩散系数, V_0 为 $r = 0$ 处的轴向平均速率. 这里假定产生的活性粒子全部沉积且不会返回到容器的空间中来. 由于等离子体激活主要是考虑电子对中性粒子的碰撞激活,因而电子密度 n_e 的分布是关键物理量,它由直流冷等离子体的连续性方程和泊松方程决定:

$$\nabla \cdot (n_e \mathbf{U}_e) = \alpha n_e |\mathbf{U}_e| + D_e \nabla^2 n_e, \quad (6)$$

$$\nabla \cdot (n_i \mathbf{U}_i) = \alpha n_e |\mathbf{U}_e| + D_i \nabla^2 n_i, \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = e \cdot (n_i - n_e)/\epsilon_0, \quad (8)$$

$$\mathbf{U}_e = -\mu_e \mathbf{E}, \quad \mathbf{U}_i = \mu_i \mathbf{E}, \quad (9)$$

式中 n_i 为离子密度, \mathbf{E} 为电场强度, μ_e, μ_i 分别为电子、离子的迁移率,均为常数, $\mathbf{U}_e, \mathbf{U}_i$ 为电子、离子的速度, α 为电离系数.

$$\alpha = AP \exp(-BP/E)^{[10]}. \quad (10)$$

式中 A, B 为常数, P 为系统中气体总压强. 利用 $\nabla \cdot \mathbf{E} = -\nabla^2 \varphi$, $E_r = -\partial \varphi / \partial r$, $E_z = -\partial \varphi / \partial z$, 且认为 E_r 很小, 这里 φ 为电势, 方程(2), (3), (6)–(8) 在柱坐标系下为

$$\begin{aligned} & (\partial n_e / \partial r)(\partial \varphi / \partial r) + (\partial n_e / \partial z)(\partial \varphi / \partial z) - e \cdot n_e (n_i - n_e) / \epsilon_0 \\ & - \alpha n_e \partial \varphi / \partial z - (D_e / \mu_e) \left(\partial^2 n_e / \partial r^2 + \frac{1}{r} \partial n_e / \partial r + \partial^2 n_e / \partial z^2 \right) = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & (\partial n_i / \partial r)(\partial \varphi / \partial r) + (\partial n_i / \partial z)(\partial \varphi / \partial z) - e n_i (n_i - n_e) / \epsilon_0 \\ & + \alpha n_e (\mu_e / \mu_i) (\partial \varphi / \partial z) + (D_i / \mu_i) \left(\partial^2 n_i / \partial r^2 + \frac{1}{r} \partial n_i / \partial r + \partial^2 n_i / \partial z^2 \right) = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\partial^2 \varphi / \partial r^2 + \frac{1}{r} \partial \varphi / \partial r + \partial^2 \varphi / \partial z^2 + e(n_i - n_e) / \epsilon_0 = 0, \quad (13)$$

$$2V_0(1 - r^2/r_0^2)(\partial C_1 / \partial z) - D \left(\partial^2 C_1 / \partial r^2 + \frac{1}{r} \partial C_1 / \partial r + \partial^2 C_1 / \partial z^2 \right) + k n_e C_1 = 0, \quad (14)$$

$$2V_0(1 - r^2/r_0^2)(\partial C_2/\partial z) - D \left(\partial^2 C_2/\partial r^2 + \frac{1}{r} \partial C_2/\partial r + \partial^2 C_2/\partial z^2 \right) - kn_e C_1 = 0. \quad (15)$$

边界条件为

$$\text{在 } z = 0 \text{ 处(入口): } n_e = \gamma n_i \mu_e / \mu_i, \quad \partial n_i / \partial z = \varphi = C_2 = 0, \quad C_1 = C_0, \quad (16)$$

$$\text{在 } z = L \text{ 处(出口): } \partial n_e / \partial r = n_i = \partial C_1 / \partial z = \partial C_2 / \partial z = 0, \quad \varphi = \varphi_0, \quad (17)$$

$$\text{在 } r = 0 \text{ 处: } \partial n_e / \partial r = \partial n_i / \partial r = \partial \varphi / \partial r = \partial C_1 / \partial r = \partial C_2 / \partial r = 0, \quad (18)$$

$$\text{在 } r = r_0 \text{ 处: } \partial n_e / \partial r = \partial n_i / \partial r = \partial \varphi / \partial r = \partial C_1 / \partial r = 0, \quad C_2 = 0 \quad (19)$$

式中第二电离系数 $\gamma = 0.02$. 由文献[10]得到 $A = 15 \text{ cm} \cdot \text{Tom}^{-1}$, $B = 365 \text{ V/cm} \cdot \text{Torr}$, $e = 4.8032 \text{ statcoulomb}$, $\epsilon_0 = 1.0$, $D_e = 10^6/P \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_i = 21.3 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\mu_e = 1.65 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}/\text{s}$, $\mu_i = 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}/\text{s}$, $k = 3.34 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 计算中取 $r_0 = 4 \text{ cm}$, $L = 15 \text{ cm}$, $D_0 = 100 \text{ cm}^2/\text{s}$, $C_0 = 3.4 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$, $\varphi_0 = 1100 \text{ V}$. 从方程(11)–(15)求出 n_e , C_1 , C_2 的数值解后, 可计算出活性粒子产生频率 $g = kn_e$; 活性粒子产生速率 $G = kn_e C_1$; 活性粒子沉积速率^[8]为

$$R(z) = D \cdot \partial C_1 / \partial r |_{r=r_0}; \quad (20)$$

活性粒子沉积效率^[8]为

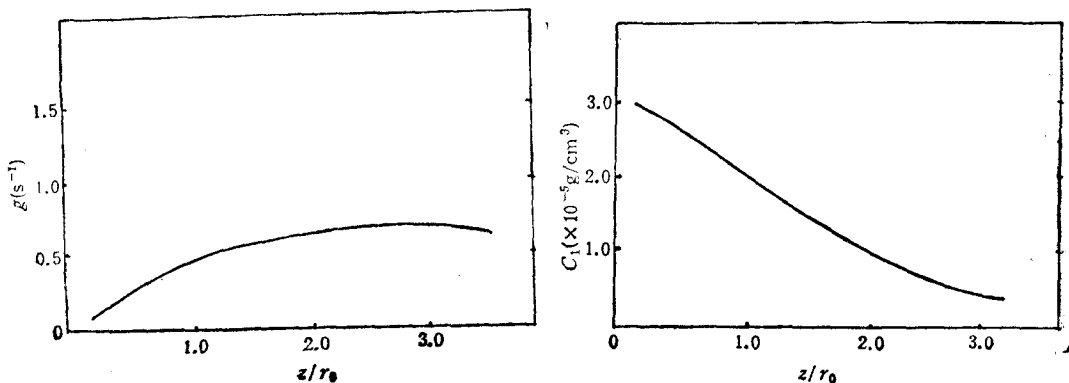
$$Y_D = 2\pi r_0 \int_0^L R(z) dz / F \quad (21)$$

式中 F 为输入源气体的质量流量^[8], 即

$$F = 2\pi C_0 \int_0^{r_0} V(r) r dr = \pi r_0^2 C_0 V_0. \quad (22)$$

三、数值结果与讨论

对方程(11)–(15)利用中心差分、下降法进行数值计算, 得到活性粒子产生频率、输入源气体浓度、活性粒子产生速率、活性粒子的沉积速率与轴向距离的关系, 见图 2. 从



(a) 活性粒子产生频率 g 与轴向距离 z/r_0 的关系
 $P = 0.2 \text{ Torr}; V_0 = 80 \text{ cm/s}$

(b) 输入源气体浓度 C_1 与轴向距离 z/r_0 的关系
 $P = 0.2 \text{ Torr}; V_0 = 80 \text{ cm/s}$

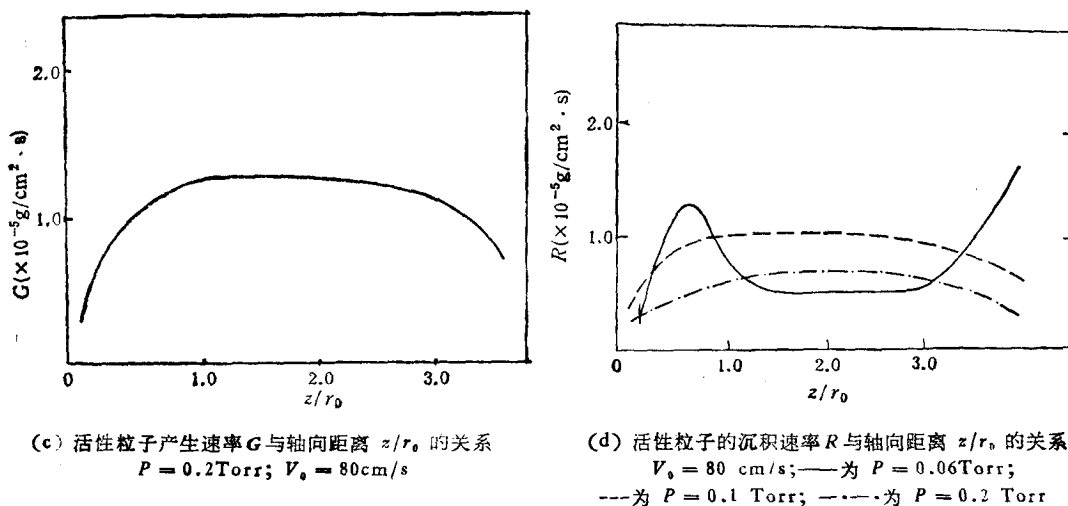


图 2

图 2(a) 可以看出活性粒子产生频率 g 并非常量, 而是随 z 的增大而逐渐增大。而输入源气体浓度 C_1 几乎随 z 的增加而成直线下降(图 2(b)), 这主要是由于电子密度 n_e 随 z 增加, 从而使沉积过程中起主导作用的电子碰撞次数增多, 故 C_1 沿 z 不断减少。从图 2(c) 可见从入口处开始活性粒子产生速率 G 随 z 增大, 而在接近出口处, G 随 z 不断减小, 这是由产生频率 g 和源气体浓度 C_1 共同作用的结果, G 的这种分布直接影响了 R 的轴向分布。从图 2(d) 可知, 对不同气压 P , 其 R 的分布图不同。对 $P \geq 0.1 \text{ Torr}$ 时, 在 $r_0 \leq z \leq 3r_0$ 范围内, R 较均匀, 而此时 $z < r_0, z > 3r_0$, 则 R 变小。对 $P = 0.06 \text{ Torr}$ 时, $z \geq 3r_0$ 时, R 变大, 而在 $r_0 \leq z \leq 3r_0$ 范围内, R 较小, 但均匀。可见, 在 $r_0 \leq z \leq 3r_0$ 范围内, 得到的薄膜均匀性较好, 而这种均匀性在此范围内与气压 P 关系不大。图 3(a), (b) 描述了活性粒子的沉积速率 R 、沉积效率 Y_D 与管内总气压 P 的相互关系。图中可

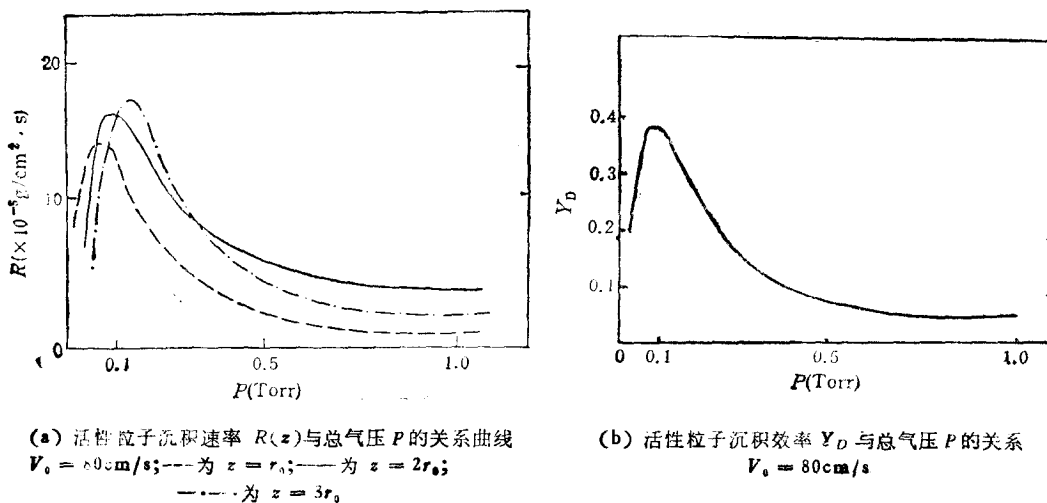


图 3

见当 P 为某一数值时, R , Y_D 有一最大值, 且对轴向不同位置处 ($z = r_0$, $z = 2r_0$, $z = 3r_0$), 出现 R 的峰值时的气压 P 数值也不同. 这些性质主要是由于电离系数 $\alpha = AP \exp(-BP/E)$ 与 P 和 E 有关, 且 P 为某一数值时, α 有一最大值, 从而使电子碰撞激活的机会最多, 使得 R , Y_D 对气压 P 的变化也有一最大值.

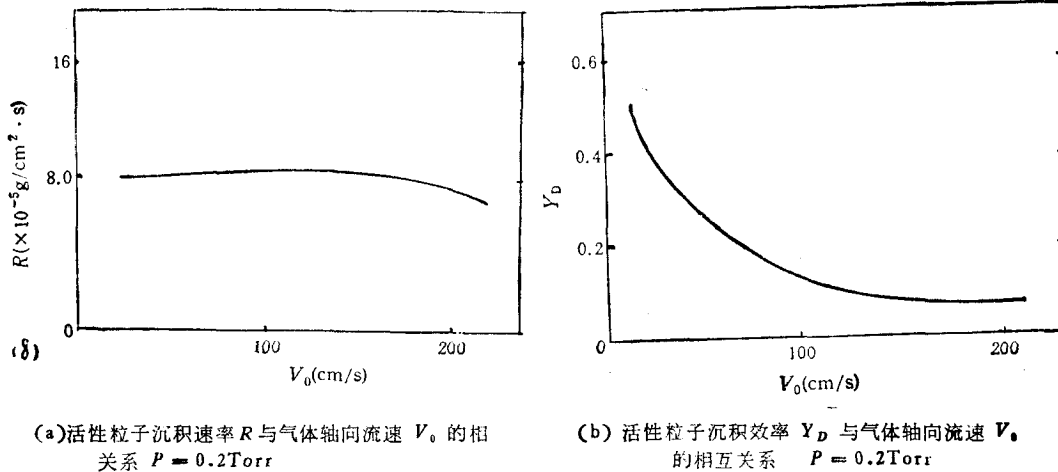


图 4

图 4(a), (b) 描述了活性粒子沉积速率 $R(z = 2r_0)$ 、沉积效率 Y_D 与气体轴向平均速率 V_0 的相互关系. 从图中可见, R 与 V_0 的关系并不敏感, 但 Y_D 随 V_0 的增大而很快减小.

四、小 结

随着与电子密度和输入源气体浓度有密切关系的活性粒子产生速率 $G = kn_e C_i$ 的增大, 沉积速率 R 和沉积效率 Y_D 也明显增大. 相反, 沉积速率 R 对气体轴向流速 V_0 并不敏感, 而沉积效率 Y_D 随 V_0 增大而减小.

在 $r_0 \leq z \leq 3r_0$ 处, 薄膜均匀性较好, 故可将实验基片置于此范围内, 从而达到提高膜质量的目的.

另外, 当反应器内总气压 P 为某一数值时, 沉积速率 R 和沉积效率 Y_D 有一最大值. 故也可利用这一峰值来提高实验中的沉积速率和沉积效率.

作者衷心感谢等离子体研究会的支持.

- [1] J. Dieleman, *Thin Solid Films*, 86(1981), 147.
- [2] H. F. Sterling and R. C. G. Swan, *Solid State Electron*, 8(1965), 653.
- [3] A. R. Reinberg, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 9(1979), 341.
- [4] H. Fritzsche, *Sol. Energy Mater.*, 3(1980), 447.
- [5] B. Vuillermoz, *Thin Solid Films*, 29(1975), 285.
- [6] G. Turban, Y. Catherine and B. Grolleau, *Thin Solid Films*, 60(1979), 147;
G. Turban and Y. Catherine, *Thin Solid Films*, 48(1978), 57.

- [7] G. Wahl, *Thin Solid Films*, 40(1977), 13.
[8] Inan Chen, *Thin Solid Films*, 101(1983), 41.
[9] F. Welling, *J. Appl. Phys.*, 5(1985), 4441.
[10] 杨津基, 气体放电, 科学出版社, (1983).

A MASS TRANSFER MODEL FOR THE PLASMA DEPOSITION PROCESS IN AXIAL-FLOW REACTOR

LIU ZU-LI ZHU DA-QI SONG WEN-DONG CHEN JUN-FANG

Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074

(Received 11 April 1991)

ABSTRACT

A kinetic model for the glow discharge plasma deposition process in the axial-flow reactor is proposed. In particular, the relationships between the deposition characteristics (i.e., generation rate, generation frequency, deposition rate, and gas efficiency) and the process parameters (gas flow rate and gas pressure) are examined by numerical modeling technique. Some results has been explained.

PACC: 6855; 5275; 5265