

甚高频电容耦合氢等离子体特性研究*

李艳阳 杨仕娥[†] 陈永生 周建朋 李新利 卢景霄

(郑州大学物理工程学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2011年11月4日收到; 2011年12月23日收到修改稿)

采用高 H_2 稀释的 SiH_4 等离子体放电, 特别是甚高频等离子体增强化学气相沉积技术是当前高速制备优质微晶硅薄膜的主流方法. 尽管在实验上取得了很大的突破, 但其沉积机理一直是研究的热点和难点. 本文通过建立二维时变的轴对称模型, 在 75 MHz 放电频率下, 对与微晶硅沉积非常相关的甚高频电容耦合氢等离子体放电进行了数值模拟, 研究了沉积参数对等离子体特性的影响, 并与光发射谱 (OES) 在线监测结果进行了比较. 结果表明: 电子浓度 n_e 在等离子体体层中间区域最大, 而电子温度 T_e 及 H_α 与 H_β 的数密度在体层和鞘层界面附近取极大值; 当气压从 1 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 增大至 5 Torr 时, 等离子体电势单调降低, 在体层中间区域 n_e 先快速增大然后逐渐减小, T_e 先下降后趋于稳定; 随着放电功率从 30 W 增大到 70 W, 电子浓度 n_e 及 H_α 与 H_β 的数密度均线性增大, 而电子温度 T_e 基本保持不变; OES 在线分析结果与模拟结果符合得很好.

关键词: 甚高频, 氢等离子体, 数值模拟, 光发射谱

PACS: 52.65.-y, 52.70.-m

1 引言

在过去的几十年中, 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 在薄膜沉积和材料处理方面有着广泛应用 (如平板显示器、太阳能电池等)^[1]. 特别是对于硅基薄膜太阳能电池, 为了在保持器件级质量的前提下, 尽可能地提高薄膜的沉积速率, 往往需要更高的激发频率, 即采用甚高频 (VHF) 技术进行放电, 并在实验中取得了很大的进展. 进一步探究该过程的物理机理, 更好地优化沉积参数以获得优质的薄膜, 一直是人们关注的热点. 如 Novikova 等^[2] 采用一维流体模型研究了激发频率和气压对 H_2 等离子体放电特性的影响; Bhandarkar 等^[3] 和 Blecker 等^[4] 采用自建的模型和一维流体模型对硅烷等离子体中大分子气相团簇的形成原因展开了模拟; Moravej 等^[5] 采用一维的 plug-flow 模型对常压沉积非晶硅薄膜的过程进行了模拟; Nienhuis 等^[6] 采用一维流体模型对 SiH_4 - H_2 等离子体放电进行了模拟, 并将模拟结果和实验进行了比较; Lee 等^[7] 采用二维自适应轴对称模型对氩气甚高频放电的

驻波、趋肤和边缘效应展开了模拟; 葛洪等^[8] 采用二维准平面电路模型研究了甚高频 PECVD 大面积平行板电极间真空电势差分布; Zhang 等^[9] 采用二维流体模型研究了微晶硅薄膜的高速沉积过程. 但是在这些模拟过程中放电气氛多为低气压、低功率情况, 且与实验结果的比较仅仅局限于薄膜的沉积速率, 模型与实验间的相关性较弱. 在微晶硅的沉积中, 直接模拟 SiH_4 和 H_2 混合气体放电难度较大. 由于沉积过程中 SiH_4 浓度一般低于 10%, 因此我们假设等离子体特性主要由 H_2 放电所主导, 这样对纯 H_2 放电的模拟显得尤为重要. 本文采用二维轴对称模型对甚高频 (75 MHz) 高压氢等离子体放电过程进行模拟, 研究了放电参数对等离子体特性的影响, 为高速优质微晶硅薄膜气相反应过程的模拟奠定基础.

2 模拟与实验

2.1 模型和参数

采用商业化 COMSOL 软件包中的等离子体模

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB201606) 和国家自然科学基金 (批准号: 51007082) 资助的课题.

[†] E-mail: yangshie@zzu.edu.cn

块模拟甚高频氢等离子体辉光放电过程, 该模块通过在给定的边界和初始条件下联合求解粒子的连续性方程、漂移扩散方程、能量守恒方程及泊松方程等, 可给出电子浓度、平均电子能量、等离子体势及等离子体中各基元浓度等信息。

电子浓度 n_e 和平均电子能量 T_e 由电子的连续性方程、能量守恒方程和漂移扩散方程求得:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e) + \nabla \cdot [-\mu_e E n_e - \nabla(D_e n_e)] = R_e, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e) + \nabla \cdot [-\mu_e E n_e - \nabla(D_e n_e)] + E \cdot \Gamma_e = R_e, \quad (2)$$

(1) 式中的电子源 R_e 和 (2) 式中的非弹性碰撞引起的能量损失 R_e 由模型中指定的等离子体化学过程自动计算. 静电场 E 或等离子体势 V 由泊松方程计算:

$$-\nabla \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \nabla V = \rho. \quad (3)$$

(3) 式中空间电荷密度 ρ 由模型中的等离子体化学过程的公式计算:

$$\rho = q \left(\sum_{k=1}^N Z_k n_k - n_e \right). \quad (4)$$

模拟中首先建立二维几何模型, 其结构参数根据本实验室中 PECVD 反应腔室的结构 (上下极板均为圆形, 直径为 10 cm, 上极板加射频电压, 下极板接地) 选取. 二维模型以下极板的中心为坐标原点, z 轴 (即纵向) 沿极板间距方向, r 轴 (即横向) 沿极板半径方向. 由于整个几何是关于 z 轴对称的, 模拟中只计算 z 轴右边的区域, 如图 1 所示. 其中等离子体放电主要集中在两极板间的区域 (I 区), 为了减小计算量, 对腔室内其他部分模拟中只考虑极板附近的区域 (II 区).

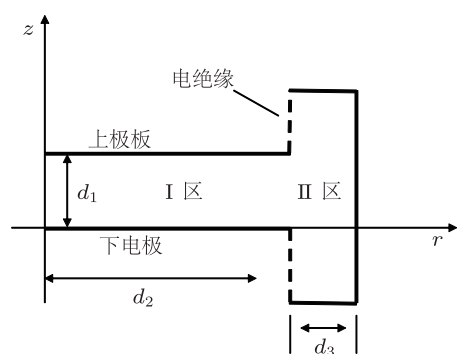
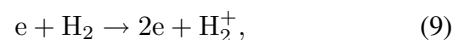
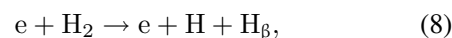
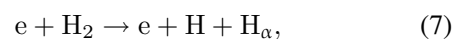
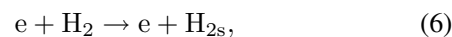
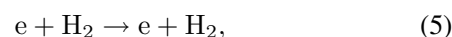


图 1 几何模型示意图

气相反应部分主要考虑以下 5 个反应方程:



其中 (5) 式是弹性碰撞反应, (6)—(8) 式是激发反应, (9) 式是电离反应 [10]. 上述反应对应的碰撞截面 σ 见图 2 [11]. 另外, 模型中还考虑各粒子在器壁表面的反应, 其中包括氢的激发态、离子态复合成氢分子的过程, 氢原子及其激发态复合成氢分子的反应.

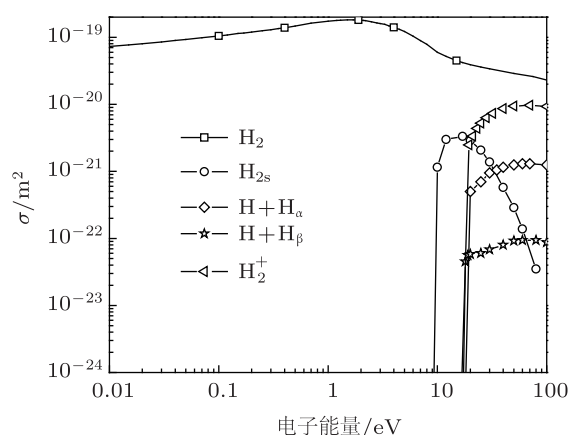


图 2 氢气中电子的激发、电离和弹性碰撞截面

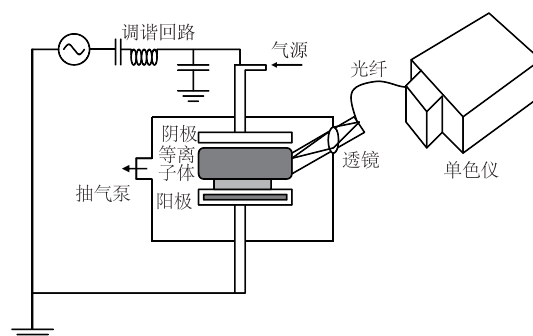


图 3 甚高频等离子体 OES 在线分析示意图

2.2 实验

采用 VHF-PECVD 系统实施氢等离子体放电, 激发频率为 75 MHz, 氢气流量为 100 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 极板间距为 1.5 cm, 放电功率和气压可调; 采用 SR-500 型光发射谱仪 (OES) 对氢等离子体进行在线分析, 其波长范围为 300—

800 nm, 扫描步长为 0.05 nm, 如图 3 所示. 实验观察发现, 在等离子体体层与鞘层界面附近辉光强度最大, 因此实验中 OES 主要针对该区域进行在线分析. 本文重点分析不同放电条件下峰位在 656 nm 附近的 H_{α} 和 486 nm 附近的 H_{β} 两种激发态, 并将二者的强度比与模拟结果进行了比较.

3 结果与讨论

3.1 气压的影响

取激发频率为 75 MHz, 极板间距为 1.5 cm, 放电功率为 40 W 并固定不变, 研究不同放电气压下的氢等离子体特性. 图 4(a)—(d) 分别给出了气压为 2 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 时极板间电子浓度 n_e 、电子温度 T_e 、电势和 H_{α} 数密度的二维分布. 如图 4 所示, 等离子体放电可划分为两个区域, 即等离子体体层和鞘层. 前者为电极间距中央的一个比较宽的区域, 而后者为电极表面附近的一个

非常薄的区域. 从图 4 可以看出, 电极间的电子浓度呈高斯分布, 中心处的电子浓度最高. 这主要是由于电子具有很小的质量 (相对于离子), 因此拥有很大的热运动速率, 具有高速度的电子受电磁场的约束较少, 会迅速冲向极板并消失, 从而在极板表面附近形成一个正离子鞘层; 电子温度的分布却相反, 鞘层内电子温度最高, 体层内的电子温度变化比较平缓. 由于等离子体体层呈电中性, 鞘层有净的正电荷存在, 从而形成等离子体体层为正, 而在鞘层两侧迅速下降为零的电势分布. H_{α} 和 H_{β} 在极板间呈“驼峰”分布, 在鞘层与体区界面具有极值, 这与我们的实验观察结果是一致的. 值得注意的是, 图 4(a)—(d) 中各等离子体参数在 z 轴方向上变化较大, 而在 r 轴方向上除了在极板边缘略有起伏外基本保持不变, 也就是说, 等离子体在 r 轴方向分布较均匀. 因此, 在研究等离子体特性随放电参数的变化时, 我们将上述二维分布图沿 $r = 0$ 处做切割线, 重点研究 z 轴方向等离子体特性的变化情况.

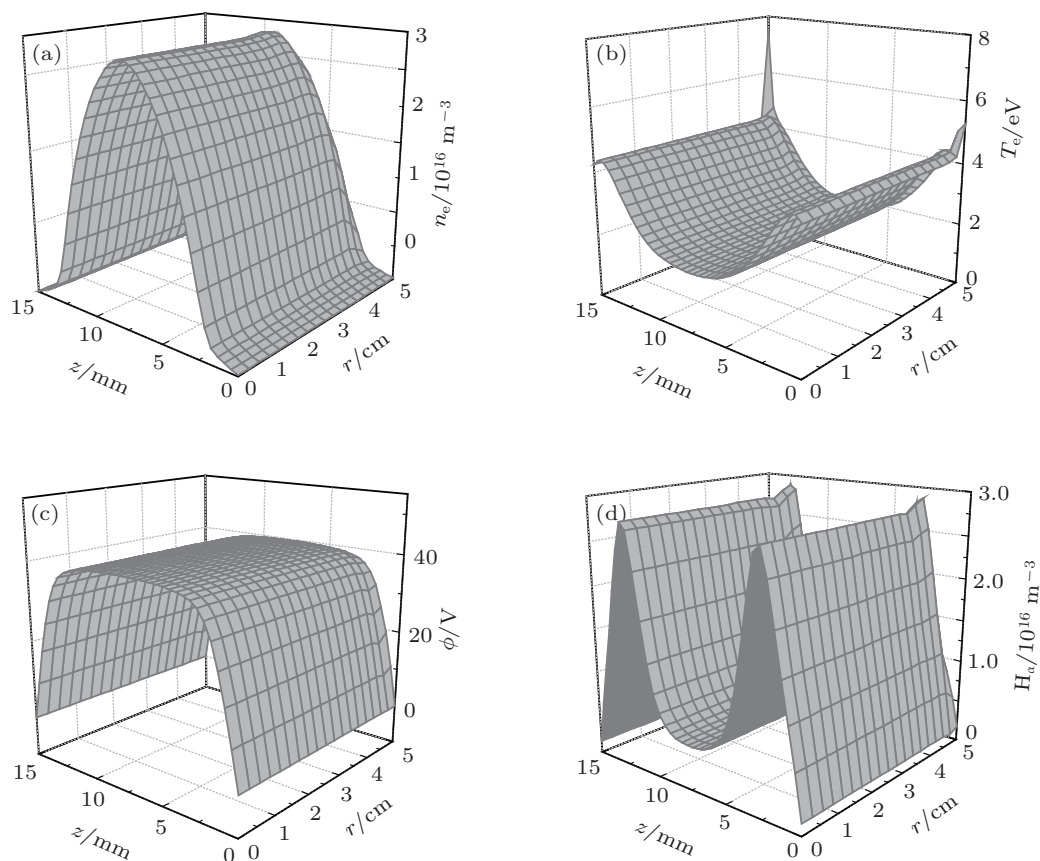


图 4 二维模拟结果 (a) 电子浓度; (b) 电子温度; (c) 电势; (d) H_{α}

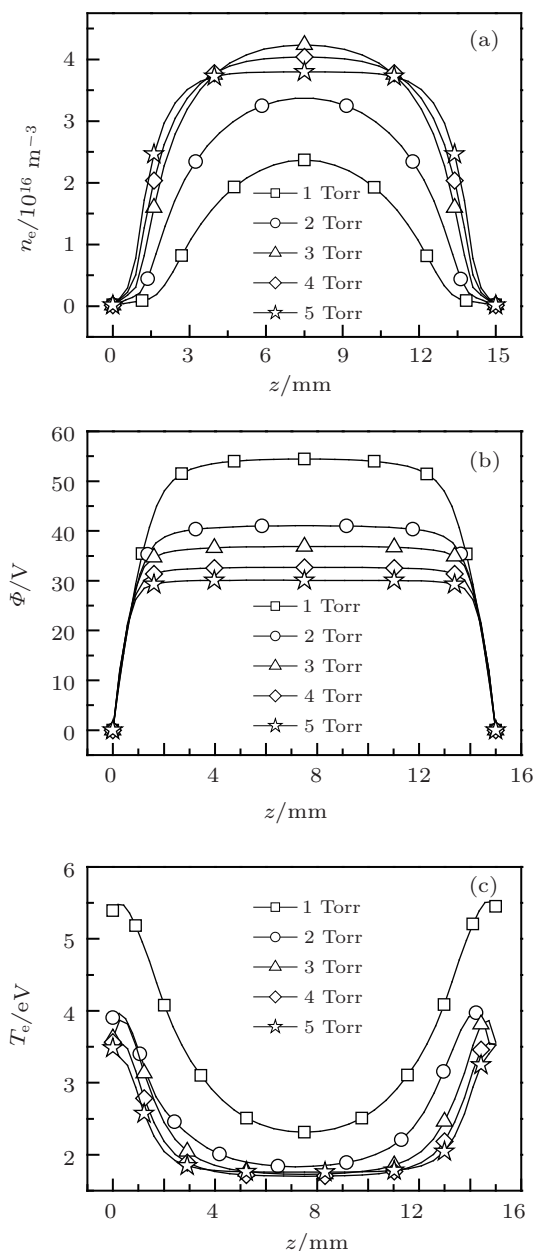


图 5 (a) 电子浓度; (b) 电势; (c) 电子温度随气压的变化

图 5 为不同气压条件下电子浓度 n_e 、电子温度 T_e 及电势在极板间距 (即 z 轴) 方向上的分布. 从图 5 可以看出, 随着气压升高, 等离子体电势 ϕ 单调下降, 鞘层厚度逐渐变薄; 当气压从 1 Torr 增加到 3 Torr 的过程中, 电子浓度 n_e 快速增大, 电子温度 T_e 也明显下降. 继续增大气压, 在体层与鞘层的界面附近, n_e 和 T_e 仍分别呈增大和下降趋势, 但变化速度缓慢; 而在体层中间区域, T_e 基本保持不变, n_e 则略有降低. 这是因为在较低气压下, 电子温度 T_e 较高, 随着气压增大 (1—3 Torr), 电子与氢气分子的碰撞的几率增大, (6)—(9) 式中的激发和电离反应速率增加, 从而使得电子浓度 n_e 增大,

同时电子能量损失增加, 在其他放电条件不变的情况下 T_e 必然降低. T_e 降低即电子的热运动速率下降, 电子在电极附近的扩散损失几率降低, 鞘层厚度也相应减小 [10]. 在较高的气压下, 等离子体体层中间区域的电子温度 T_e 较低, 电子能量分布中高能电子数很少, 因此气压继续增大 (3—5 Torr), 主要是增大了 (1) 式弹性碰撞的概率, 对激发和电离反应的影响很小, 因此, 在体层中间区域 T_e 基本保持不变, 而该区域 n_e 下降则主要是由于等离子体电势 ϕ 随气压降低破坏了电子向极板漂移扩散运动的平衡所致. 而此时, 体层与鞘层界面附近的 T_e 仍比较高, 因此该区域 n_e 和 T_e 随气压的变化趋势与低气压情况相同. 实验上, Guo 等 [12] 采用朗缪尔探针、光发射谱仪和质谱仪等对甚高频电容耦合氢离子体进行了表征, 其中气压的变化范围为 5 mTorr—10 Torr, 他们发现, 当气压较低时极板中心的电子温度随着气压的升高而下降, 但当气压超过 2 Torr 后极板中心的电子温度则基本保持不变. 上述实验结果与图 5(c) 中电子温度的变化趋势是一致的.

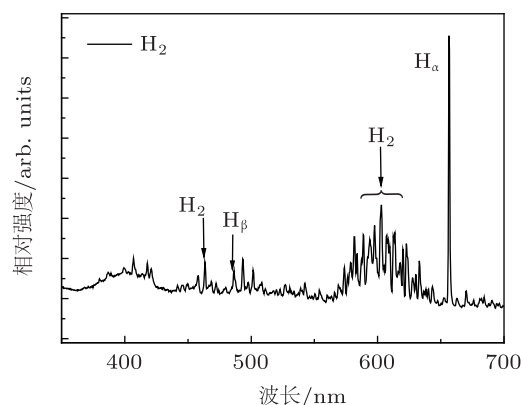


图 6 甚高频氢等离子体 OES 图

图 6 是实验得到的典型的氢等离子体 OES. 在该图中除了位于 656 nm 附近的 H_α 和 486 nm 附近的 H_β 这两种 H 原子激发态外, 还可以清楚地看到位于 463 nm 及 580—640 nm 的 H_2 激发态和激发宽带, 其中 H_α 的发射强度最大. 为了与模拟结果相比较, 实验中分别在 1—5 Torr 气压对氢等离子体进行在线分析, 并计算了不同气压下 H_α 和 H_β 的光发射强度比. 图 7 给出了模拟得到的体层与鞘层界面附近 H_α 和 H_β 的数密度及二者的比值随气压的变化关系, 图中虚线为实验得到的 H_α 和 H_β 的光发射强度比. 由于 H_α 比 H_β 的激发能量低, 图 7 中 H_α

的数密度一直高于 H_{β} , 这与图 6 中的 OES 结果是一致的, 而且二者的比值随气压的变化趋势与实验结果也符合得较好. 另外, 图 7 中 H_{α} 和 H_{β} 的数密度均随气压的升高先增大后减小, 这显然是电子浓度 n_e 和电子温度 T_e 综合作用的结果.

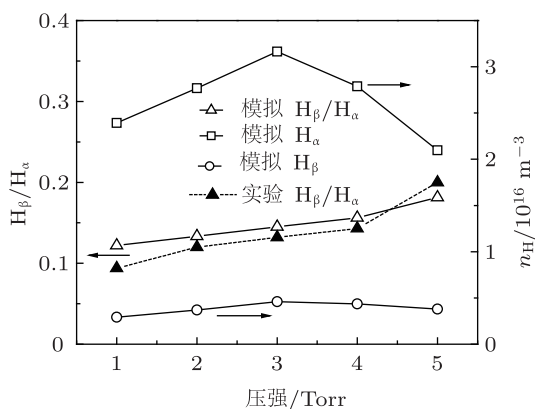


图 7 H_{α} 和 H_{β} 的数密度及其比值 H_{β}/H_{α} 随气压的变化

3.2 放电功率的影响

放电功率是影响等离子体行为的又一重要参数 [13]. 这里设置气压为 2 Torr, 极板间距为 1.5 cm 并保持不变, 模拟不同功率下的氢等离子体特性. 图 8 为 z 轴方向电子浓度 n_e 、电子温度 T_e 和等离子体势随功率的变化情况. 从图中可以看出, 随着放电功率增大, 电子浓度 n_e 和等离子体势均单调增大, 而电子温度 T_e 基本不变, 仅在等离子体体层与鞘层界面附近区域 T_e 随功率的增大略有增大. 文献 [12] 中的实验结果也表明, 在功率从 30 W 变化到 70 W 时, 甚高频电容耦合氢等离子体放电的功率对电子温度的影响不大. 可见, 放电功率的增大主要是加快了氢分子的分解、激发和电离速率, 而电子在该过程起着传递能量的作用.

图 9 给出了模拟得到的体层与鞘层界面附近 H_{α} 和 H_{β} 的数密度及二者的比值随功率的变化关系, 图中虚线为不同放电功率下 OES 得到的 H_{α} 和 H_{β} 的光发射强度比. 随着功率增大, H_{α} 和 H_{β} 的数密度均线性增大, 其变化趋势与图 8(a) 中 n_e 的变化趋势相同, 这显然是由于 (6)—(9) 式的反应速率随功率增大所致. Chingsungnoen 等 [14] 在 CH_4/H_2 和 C_3H_8/H_2 射频放电的 OES 分析中也得到类似的结果. 另外, 图 9 中模拟的得到的 H_{α} 和 H_{β} 数密度的比值随功率变化不大, 与 OES 结果符合得很好.

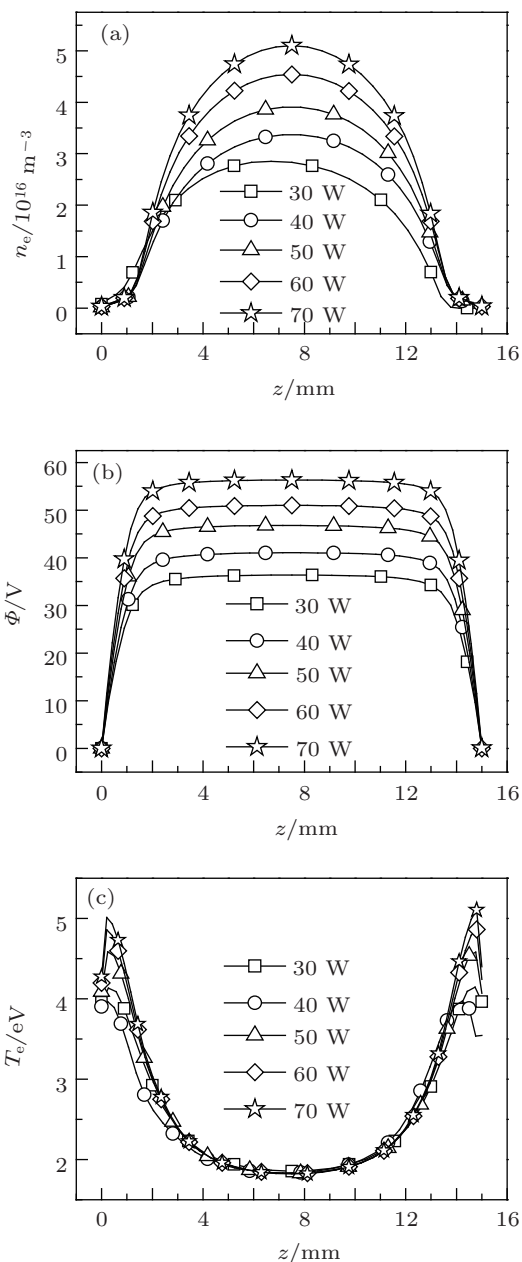


图 8 (a) 电子浓度 n_e ; (b) 电势; (c) 电子温度 T_e 随功率的变化

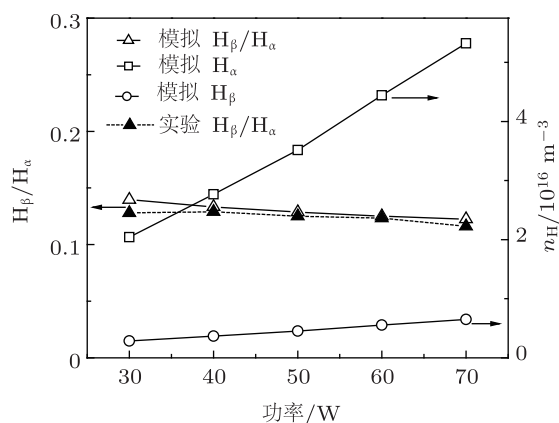


图 9 H_{α} 和 H_{β} 的数密度及其比值 H_{β}/H_{α} 随功率的变化

4 结论

本文通过建立二维时变的轴对称模型,并结合 OES 在线监测技术,对甚高频电容耦合氢等离子体放电特性进行了研究.得到的主要结论如下:氢等离子体在 r 轴方向上较均匀,而在 z 轴方向上由于鞘层的存在各等离子体参数变化较大;气压和放电功率对等离子体电势、电子浓度及 H_{α} 与 H_{β} 的

数密度影响较大;当气压低于 3 Torr 时,电子温度随气压增大而下降,继续增大气压电子温度 T_e 趋于稳定,放电功率(从 30 W 变化到 70 W 时)对电子温度的影响也很小;模拟得到的 H_{α} 与 H_{β} 数密度的比值随气压和功率的变化趋势与 OES 在线分析结果符合得很好.上述结果为进一步模拟微晶硅薄膜沉积的气相反应过程奠定了基础,也可为沉积参数的优化提供理论参考.

- [1] Lieberman M A, Booth J P, Chabert P, Rax J M, Turner M M 2002 *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 283
- [2] Novikova T, Kalache B, Bulkin P, Hassouni K, Morscheidt W, Cabarrocas P R I 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3198
- [3] Bhandarkar U V, Swihart M T, Girshick S L, Kortshagen U R 2000 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 2731
- [4] Bleecker K D, Bogaerts A, Goedheer W, Gijbels R 2004 *Phys. Rev. E* **69** 056409
- [5] Moravej M, Babayan S E, Nowling G R, Yang X, Hicks R F 2004 *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 8
- [6] Nienhuis G J, Goedheer W J, Hamers E A G, van Sark W G J H M, Bezemer J 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 2060
- [7] Lee I, Graves D B, Lieberman M A 2008 *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 015018
- [8] Ge H, Zhang X D, Yue Q, Zhao Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5105 (in Chinese) [葛洪, 张晓丹, 岳强, 赵颖 2008 物理学报 **57** 5105]
- [9] Zhang X D, Zhang F R, Amanatides E, Mataras D, Zhao Y 2008 *Thin Solid Films* **516** 6829
- [10] Marques L, Jolly J, Alves L L 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 063305
- [11] Yoon J S, Song M Y, Han J M, Hwang S H, Chang W S, Lee B J 2008 *Phys. Chem. Ref. Data* **37** 913
- [12] Guo L H, Kondo M, Fukawa M, Saitoh K, Matsuda A 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1116
- [13] Michael A, Allen J L (translated by Pu Y K et al.) 2007 *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [迈克尔·A·力伯曼, 阿伦·J·里登伯格 著, 蒲以康等译 2007 等离子体放电原理与材料处理 (北京: 科学出版社)]
- [14] Chingsungnoen A, Wilson J I B, Amornkitbamrung V, Thomas C, Burinprakhon T 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 434

The study of capacitively-coupled hydrogen plasma at very high frequency*

Li Yan-Yang Yang Shi-E[†] Chen Yong-Sheng Zhou Jian-Peng
Li Xin-Li Lu Jing-Xiao

(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 4 November 2011; revised manuscript received 23 December 2011)

Abstract

In the high rate deposition of device grade microcrystalline silicon films and their solar cells, plasma enhanced chemical vapor deposition excited using very high frequency (VHF) has become a mainstream method. Although, great breakthroughs in the experiment are achieved, the depositional mechanism is still a research hot spot and difficulty point. In this paper, the capacitively-coupled hydrogen plasma discharge at VHF is simulated. A two-dimensional, time-dependent axial symmetry model is adopted at a frequency of 75 MHz, and the influences of pressure and plasma power on hydrogen plasma characteristic are simulated. At the same time, the hydrogen plasma is monitored on-line using the optical emission spectrometry in experiment. The results show that the value of the electronic concentration n_e takes a maximum in the middle of the plasma bulk, while the electron temperature T_e and the number densities of H_α and H_β each have a maximal value at the place near the sheath and plasma bulk; the potential decreases with pressure increasing from 1 Torr to 5 Torr, the electron concentration in the plasma bulk first increases with the increase of pressure, then decreases with the further increase of pressure, but the electron temperature first decreases and then keeps stable in plasma bulk; the electron concentrations, H_α and H_β increase linearly with power increasing from 30 W to 70 W, but the electron temperature keeps stable. The experimental results and simulation results are in good agreement.

Keywords: very high frequency, hydrogen plasma, simulation, optical emission spectroscopy

PACS: 52.65.-y, 52.70.-m

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB201606) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51007082).

[†] E-mail: yangshie@zzu.edu.cn