

感性耦合 Ar/O₂ 等离子体放电特性的数值模拟*

张雨涵^{1) #} 赵欣茜^{2) #} 梁英爽^{1) †} 郭媛媛²⁾

1) (辽宁科技大学理学院, 鞍山 114051)

2) (辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051)

(2024年3月26日收到; 2024年4月30日收到修改稿)

本文采用流体力学模型对不同腔室材质下的感性耦合 Ar/O₂ 等离子体放电特性进行研究. 结果表明, 由于中性粒子在不同材质表面的黏附系数不同, 因而腔室材质对各活性粒子的密度和空间分布产生了显著的影响. 依次采用不锈钢、阳极 Al₂O₃ 和 Cu 腔室进行放电, 发现电子、O⁺、Ar⁺、O、O(¹D) 和 Ar_m 的密度逐渐增大, O₂⁺, O, O₂ 和 O₂(a¹Δ_g) 的密度变化趋势相反, 各粒子的空间分布特点也有明显差异. 在不同腔室中, 电子在腔室中心区域的分布是均匀的; O 和 O₂(a¹Δ_g) 的密度最大值位于腔室中心, 并沿径向逐渐降低; 而 Ar⁺ 和 Ar_m 的密度峰值出现在线圈下方; O⁺, O₂⁺ 和 O(¹D) 的密度最大值却随着腔室的变化从线圈下方逐渐向腔室中心方向移动; O 离子则被局域在线圈和极板之间一个非常小的区域. 最后, 讨论了表面反应 O → 1/2O₂ 的黏附系数对 O 和 O₂ 的影响, 发现随着黏附系数的增大, O 密度逐渐降低, O₂ 密度变化趋势相反, 而且当黏附系数增大到 0.5 以上时, 二者的密度几乎不再受黏附系数的影响.

关键词: 感性耦合等离子体, Ar/O₂ 等离子体, 腔室材料, 流体力学模拟**PACS:** 52.50.Qt, 52.65.-y, 52.27.Cm, 52.40.Hf**DOI:** 10.7498/aps.73.20240436

1 引言

Ar/O₂ 感性耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 在材料处理和加工方面有着非常广泛的应用^[1]. 例如, 对镁合金表面进行处理, 可以有效提高镁合金的耐蚀性^[2]; 也可以作为清洗剂, 去除铌表面的碳氢污染^[3]、降解硬脂酸等^[4]. Ar/O₂ 等离子体也可用于非金属薄膜材料的制备, 如 ZnO^[5] 等, 并获得良好的光学性能; 以及非金属材料的干法刻蚀中^[6-8]. Ar/O₂ ICP 的放电特性直接影响着等离子体加工工艺, 如刻蚀形貌与离子的密度和能量息息相关, 中性自由基的密度可能影响薄

膜的沉积及清洗效果等. 因此, 为了满足不断提高的工艺需求, 研究人员对不同放电参数下的感性耦合 Ar/O₂ 等离子体的放电特性进行了广泛的研究.

在气体放电参数方面, Chung 等^[9] 采用发射光谱研究了 Ar/O₂ 等离子体中电子密度和温度随气体比例 (Ar 含量 15%—90%) 和气压 (5—30 mTorr) 的变化关系. Hsu 等^[10] 研究了气压在 10—80 mTorr 内等离子体参数 (如电子密度、中性粒子组分等) 的变化. Du 等^[11] 重点关注了 Ar/O₂ ICP 中气压在 22.5—82.5 mTorr 范围内, O₂ 含量在 0—80% 内的模式转换问题. Han 等^[12] 研究了不同气压下 (气压最高达到 1 Torr), 电子密度和温度随 O₂ 含

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11805089)、辽宁省教育厅基本科研项目 (批准号: LJKMZ20220657) 和辽宁科技大学大学生创新创业训练计划资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: ysliang@ustl.edu.cn

量(0—100%)的变化. 范慧泽等^[7]在采用 Cl₂/Ar/O₂ ICP 进行 GaAs 刻蚀时, 对比了不同刻蚀气流速率下的表面粗糙度. 王彦洁^[13]考察了背景气体对流过程对 Ar/O₂ ICP 放电机制的影响.

在电源放电参数方面, Chen 等^[14]研究了线圈功率(300—600 W)对电子密度和温度的影响. Wang 等^[15]对 100—400 W 功率内的带电粒子密度进行了模拟研究. Wen 等^[16]使用混合模型考察了离子能量和角度分布与射频偏压(13—270 V)的依赖关系. 佟磊等^[17]采用混合模型研究了在带有射频偏压源的 Ar/O₂/Cl₂ ICP 中, 射频偏压频率(2.26—27.12 MHz)对其放电特性的影响. 在脉冲调制射频 Ar/O₂ ICP 放电中, Xue 等^[18]采用相分辨发射光谱对射频源功率、脉冲占空比和脉冲频率对等离子体状态参数的影响进行了实验研究; Liu 等^[19]讨论了等离子体径向均匀性在脉冲关闭前后的演化. 孙晓艳^[20]模拟了在脉冲调制双频 Ar/O₂ ICP 中, 外线圈电流和占空比对等离子体均匀性的调制行为.

除放电参数外, 腔室材料也会对等离子体产生影响. 这是因为放电中产生的活性粒子在运动到材料表面时, 会发生反射、退激发、复合等反应. 例如, O⁺和 O₂⁺离子会与器壁碰撞生成 O 原子和 O₂ 分子; 处于激发态的 Ar 原子会退回为基态并返回至体区; 运动到器壁上的 O 原子会有一部分被器壁反射或吸附在器壁上, 还有一部分则会与器壁上吸附的 O 原子重新结合成 O₂ 返回到腔室内. 腔室材质的不同, 会对上述表面过程产生影响. Shibata 等^[21]研究了在腔室材质分别为不锈钢和 Cu 时的 O 原子和 O₂ (a¹Δ_g) 分子密度, 结果表明: 采用不锈钢材质时, 放电中心处的 O₂ (a¹Δ_g) 密度远大于在 Cu 腔室中的结果; 而且在不锈钢腔室中 O₂ (a¹Δ_g) 密度高于 O 原子密度, 但在 Cu 腔室中却观察到相反的现象. Toneli 等^[22]对阳极 Al₂O₃ 和不锈钢的 ICP 源放电进行了对比, 发现在 O₂ 放电中, 活性粒子密度、电负性等都显示出明显的差异.

然而, 目前对于不同腔室材质下的 Ar/O₂ ICP 的放电特性的相关研究还十分有限. 本文通过建立一个二维流体模型, 详细讨论在实际工艺中常用的 3 种材质(不锈钢、阳极 Al₂O₃ 和 Cu), 对感性耦合 Ar/O₂ 等离子体放电特性的影响. 期望本研究结果能为实际工艺中的腔室设计提供一定

理论依据.

2 模型及放电参数

2.1 理论模型

本研究主要采用 COSMOL Multiphysics 仿真软件对 Ar/O₂ ICP 放电过程建立二维流体模型. 对于电子, 通过求解基于漂移扩散近似的连续性方程和能量守恒方程来获得电子的特性参数:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_e = S_e, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_\varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_\varepsilon + \mathbf{E}_s \cdot \mathbf{\Gamma}_\varepsilon = S_\varepsilon + P_i, \quad (2)$$

$$\mathbf{\Gamma}_e = -(\mu_e \cdot \mathbf{E}_s) n_e - \nabla (D_e n_e), \quad (3)$$

$$\mathbf{\Gamma}_\varepsilon = -(\mu_\varepsilon \cdot \mathbf{E}_s) n_\varepsilon - \nabla (D_\varepsilon n_\varepsilon), \quad (4)$$

其中, 下标 e 和 ε 分别代表电子和电子能量, 以 e 和 ε 为下标的 n , $\mathbf{\Gamma}$, S , μ 和 D 分别表示电子和电子能量的密度、通量、源项、迁移率和扩散系数. \mathbf{E}_s 代表静电场, P_i 表示感应沉积功率, 从感应电场 \mathbf{E}_i 中获得.

在 Ar/O₂ 放电中, 会产生大量的正负离子以及处于基态和激发态的中性基团. 根据本研究的放电条件, 除电子外, 模型中考虑的粒子包括: 与 Ar 相关的 Ar⁺离子、基态 Ar, 亚稳态 Ar_m、共振态 Ar_r 和 4p 态 Ar(4p); 与 O₂ 相关的离子 O⁻, O⁺和 O₂⁺, 基态 O₂ 分子、O 原子, 以及激发态 O₂ (a¹Δ_g), O₂ (b¹Σ_g⁺) 和 O (¹D). 在后文的讨论中, 采用缩写 O₂(a), O₂(b) 以及 O(D) 来分别表示上面提到的 3 种含氧激发态粒子.

模型中, 统一将离子和中性粒子定义为重粒子, 并通过简化的 Maxwell-Stefan 方程进行求解:

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) w_i = \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_i + R_i, \quad (5)$$

其中, ρ 代表混合气体的质量密度, \mathbf{u} 代表质量流速, w_i 和 R_i 分别表示粒子 i 的质量分数和源项. $\mathbf{\Gamma}_i$ 是粒子 i 的扩散通量, 通过 (6) 式计算:

$$\mathbf{\Gamma}_i = \rho D_i \nabla w_i + \rho w_i D_i \frac{\nabla M_n}{M_n} + \rho w_i D_i^T \frac{\nabla T}{T} - \rho w_i q_i \mu_i \mathbf{E}_s, \quad (6)$$

其中, D_i 是气体混合物平均扩散系数, D_i^T 是热扩散系数, q_i 是电荷数, μ_i 是迁移率, M_n 是混合物平均摩尔质量, T 代表气体温度. 需要说明的是, 由

于 ICP 放电中产生的离子和中性粒子的温度远小于电子, 因此在模型中采用“冷流体”近似, 即假设重粒子的温度为室温 (293 K)^[15,23-28], 并在放电过程中保持不变. 此外, 模型中利用所有重物质的质量分数之和为 1 进行约束, 并且假设背景气体为理想气体.

感性放电中的电场包括感应电场 \mathbf{E}_i 和由电荷分离引起的静电场 \mathbf{E}_s . 感应电场通过引入具有简谐形式的磁矢势 \mathbf{A} 求解麦克斯韦方程组获得:

$$(j\omega\sigma - \omega^2\varepsilon_0\varepsilon_r)\mathbf{A} + \nabla \times (\mu_0^{-1}\mu_r^{-1}\nabla \times \mathbf{A}) = \mathbf{J}_c, \quad (7a)$$

$$\mathbf{E}_i = -j\omega\mathbf{A}, \quad (7b)$$

其中 j 为虚数单位, ω 和 \mathbf{J}_c 分别是射频源的角频率和线圈电流, ε_0 , ε_r , μ_0 和 μ_r 分别代表真空中的和相对的介电常数和磁导率.

静电场 \mathbf{E}_s 通过泊松方程求解:

$$\nabla \cdot (\varepsilon_0\varepsilon_r\mathbf{E}_s) = \rho_v, \quad \mathbf{E}_s = -\nabla V, \quad (8)$$

其中 ρ_v 和 V 分别为空间电荷密度和电势.

放电过程中, 各活性粒子在放电体区可以通过电离、附着、分解、电荷交换等气相反应过程产生或消耗, 模型中共考虑了 64 个气相反应, 关于气相化学反应的详细说明可以参见文献 [23]. 除气相反应以外, 中性物质在运动到器壁和基片台等材料表面也会发生反射、退激发、复合等过程. 在模拟中, 通常采用黏附系数的函数对中性粒子通量的边界条件赋值来简化上述表面反应:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Gamma}_i = \frac{\beta_0}{2(2 - \beta_0)} \rho w_i v_i, \quad (9)$$

其中, v_i 为中性粒子的热速度. β_0 为黏附系数, 其值介于 0—1 之间: 0 代表粒子到达材料表面后没有发生反应, 而全部返回体区; 1 表示所有撞击材料表面的粒子都通过反应被损失, β_0 大小取决于粒子的类型、表面材料和放电条件. 模型中考虑的除背景气体以外的 7 种中性粒子的表面反应, 由表 1 列出.

一般认为, 激发态 Ar 在器壁表面会全部退为基态, 因此模型中将 Ar_m , Ar_r 和 $\text{Ar}(4p)$ 的黏附系数设置为 1^[29]. 对于基态 O 原子, Gudmundsson 和 Thorsteinsson^[30] 根据文献 [31–35] 中的研究, 拟合出其在不锈钢表面的黏附系数满足如下表达式:

$$\beta_0 = 0.1438 \exp(2.5069/p), \quad (10)$$

其中 p 为放电气压 (单位 mTorr). (10) 式适用的

气压范围为 2—150 mTorr, 并且黏附系数随气压的增大而减小, 这是因为当气压增大时, O 原子数量增加, 使材料表面的钝化增强, 从而导致黏附系数的降低^[36]. 在本研究中, 放电气压为 30 mTorr, 根据 (10) 式, 当腔室为不锈钢时, 表面反应 S4 采用的黏附系数为 0.156. 当腔室材质为阳极 Al_2O_3 和 Cu 时, O 的黏附系数分别采用 0.06^[37] 和 0.015^[21]. 对于激发态 O(D), 模型中假设其与基态 O 原子具有相同的黏附系数: 一方面, 关于 O 原子在材料表面黏附系数的研究中均不区分 O 原子是基态还是激发态^[31–37]; 另一方面, Gudmundsson 和 Thorsteinsson^[30] 在采用整体模型研究 Ar/ O_2 ICP 时假设基态和激发态 O 原子具有相同的黏附系数, 并且得到的 O(D) 密度随气体比例的变化趋势与文献 [38] 中的实验结果一致. 因此在本研究中, 也假设 O(D) 在不同材料表面的黏附系数与基态 O 相同.

表 1 模型中考虑的表面反应

Table 1. Surface reactions considered in the model.

序号	表面反应	黏附系数		
		不锈钢	阳极 Al_2O_3	Cu
S1	$\text{Ar}_r \rightarrow \text{Ar}$		1.0	
S2	$\text{Ar}_m \rightarrow \text{Ar}$		1.0	
S3	$\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}$		1.0	
S4	$\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2$	0.156	0.06	0.015
S5	$\text{O(D)} \rightarrow 1/2\text{O}_2$			
S6	$\text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2$	0.007	0.007	0.014
S7	$\text{O}_2(\text{b}) \rightarrow \text{O}_2$		0.1	

根据 Sharpless 和 Slanger^[39] 的研究, $\text{O}_2(\text{a})$ 分子在不锈钢和阳极 Al_2O_3 表面的黏附系数设定为 0.007, 在 Cu 表面为 0.014. 研究发现, $\text{O}_2(\text{b})$ 在不同材料表面的黏附系数均高于 $\text{O}_2(\text{a})$ ^[40,41]. Thorsteinsson 和 Gudmundsson^[42] 在模拟 O_2 ICP 放电时, 将 $\text{O}_2(\text{b})$ 在不锈钢腔室中的黏附系数设置为 0.1, 同时认为这一数值也适用于阳极 Al_2O_3 表面. 因此, 本模型中也采用此设定, 并在 3 种腔室材质下均采用此值.

为保证模型的可靠性, 将模型的仿真结果与文献 [43] 中的实验结果进行对比. 图 1(a), (b) 分别为放电腔室中心处电子密度和电子温度随 Ar/ O_2 比例的变化. 腔室材质为阳极 Al_2O_3 , 半径为 15.24 cm, 高度为 7.62 cm, 放电参数为 13.56 MHz, 330 W, 30 mTorr. 从图中观察到, 模拟得到的电子密度和

电子温度随气体比例的变化与实验结果保持一致. 然而从图 1(a) 中注意到, 当 Ar 含量低于 60% 时, 模拟结果与实验结果符合得较好, 但当 Ar 含量继续增大时, 二者出现了明显的偏差. 从图 1(b) 中观察到, 实验结果均高于模拟结果, 这些差异是由于模型中的气相化学反应系数的拟合是基于电子能量分布函数 (electron energy distribution function, EEDF) 为麦克斯韦分布的假设所导致的. 研究表明, 分子气体放电中的 EEDF 接近麦克斯韦分布 [43], Kiehlbauch 和 Graves [44] 在功率为 300 W、压力为 3—50 mTorr 的 O₂ ICP 中也观察到了这一现象. 但是, 添加 Ar 会导致 EEDF 偏离麦克斯韦形状 [45], 而且当假设 EEDF 为 Druyvesteyn 时可以获得更高的电子温度 [44]. 尽管如此, Gudmundsson 和 Thorsteinnsson [30] 研究认为, Ar/O₂ 等离子体在气压范围为 1—100 mTorr、功率范围为 300—2400 W 时, 是可以假设 EEDF 为麦克斯韦分布的. 在本研究中, 采用的 Ar 含量仅为 10%, 因此模拟结果是可靠的.

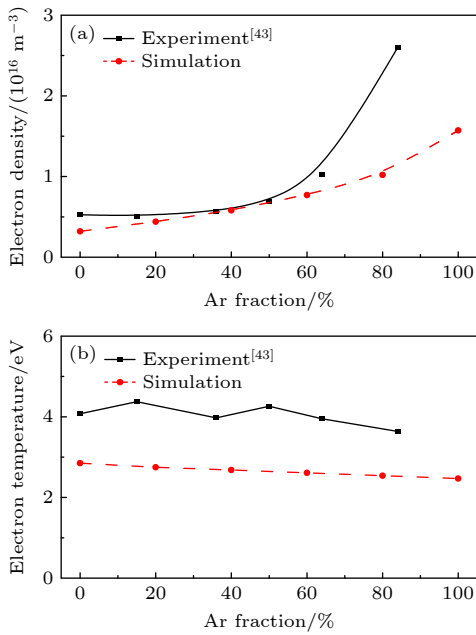


图 1 (a) 电子密度和 (b) 电子温度随 Ar 含量变化
Fig. 1. (a) Electron density and (b) electron temperature as a function of Ar fraction.

此外, 采用该模型还与文献 [45] 中的不锈钢 ICP 腔室的实验结果进行了对比, 也得到了较为一致的变化趋势 [23].

2.2 腔室结构及放电参数

本研究采用的 ICP 放电装置结构如图 2 所示,

是一个半径为 15 cm、高度为 15.6 cm 的圆柱形腔室, 线圈位于石英窗上方 (内外线圈半径分别为 7.5 cm 和 9 cm), 放电区域高度为 10.4 cm; 基片台在反应器的底部 (半径为 13 cm, 高为 0.4 cm). 射频电源频率为 13.56 MHz, 功率为 300 W, Ar/O₂ 比为 1/9, 气压为 30 mTorr.

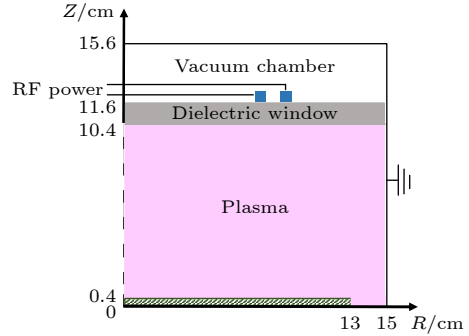


图 2 ICP 腔室结构示意图
Fig. 2. Schematic diagram of the ICP reactor.

3 结果与讨论

3.1 对带电粒子的影响

图 3 为采用 3 种不同材质的 ICP 腔室放电时, 在 $Z = 6$ cm 处的电子密度径向分布. 需要说明的是, 在本研究的放电参数下, 由于电子等活性粒子密度的最大值出现在 $Z = 6$ cm 附近, 因此为了便于分辨粒子的空间分布变化, 文中给出的各活性粒子密度的径向分布图采用 $Z = 6$ cm 处的数据. 从图 3 可以观察到, 电子在腔室中心区域沿径向分布是均匀的, 当采用不锈钢腔室时, 电子密度较低, 当腔室材质为阳极 Al₂O₃ 时, 电子密度略有增长, 而在 Cu 腔室中, 电子密度有明显的提高, 峰值达到 $7.3 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$.

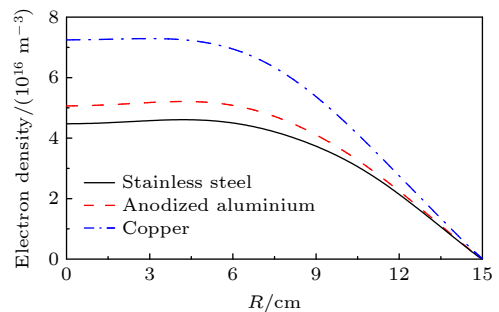


图 3 不同材质腔室放电中电子密度径向分布 ($Z = 6$ cm)
Fig. 3. Radial distributions of electron density at $Z = 6$ cm by different reactors.

从表 1 看到, 表面反应 S4—S7 都会产生 O_2 , 因此不同材质的腔室放电中, 主要是通过影响 O_2 的含量而对各粒子的密度和分布产生影响. 对比氧原子 (O 和 $O(D)$) 和氧分子 ($O_2(a)$ 和 $O_2(b)$) 在壁上的表面反应, 由于 $O(D)$, $O_2(a)$ 和 $O_2(b)$ 的密度较低, $O_2(a)$ 的黏附系数很小, 因此 S4 反应在上述表面反应中发挥了重要作用. 当 O_2 含量为 90% 时, 电子主要通过 O_2 和 O_2^+ 的复合分解反应: $e + O_2 \rightarrow O + O$ 和 $e + O_2^+ \rightarrow 2O$ (或 $O + O(D)$) 损耗. 对于不锈钢腔室, S4 的黏附系数最大, 因此会在表面形成更多的 O_2 并返回到体区, 与电子发生反应而将电子损耗掉, 更多的 O_2 也会促进 O_2^+ 的产生来进一步消耗电子, 所以不锈钢腔室中的电子密度是最低的. 相反, 在 Cu 腔室中的电子密度显著提高.

图 4 给出在不锈钢 ICP 腔室放电中不同方向的电子沉积功率密度, 其他两种材质下电子沉积功率密度的分布特点与不锈钢一致 (没有给出). 从图 4 可以看出, 角向电子沉积功率密度的最大值位于线圈下方 (图 4(c)), 而径向和轴向的电子功率沉积密度的最大值仅在鞘层处可见, 其他位置的值非常小 (图 4(a), (b)). 3 种材质下各个方向的电子沉积功率密度的最大值在表 2 列出. 从表 2 可以发现, 电子沉积功率密度的角向分量远大于其他两个方向, 这是因为电子主要从线圈激发的感应电场中

吸收能量. 同时注意到, 电子沉积功率密度随腔室材质的变化趋势与电子是一致的.

图 5 和图 6 分别为采用不同材质腔室放电得到的 O_2^+ 和 O^+ 密度的空间分布. 可以看出, 在不同的 ICP 腔室材质下, 两种含氧正离子的空间分布有着明显的差异. 当采用的腔室材质为不锈钢时, 获得的 O_2^+ 密度最大, 并且在线圈下方观察到一个明显的峰值, 导致 O_2^+ 的径向均匀性较差. 当采用的腔室材质为阳极 Al_2O_3 和 Cu 时, 如图 5(b), (c) 所示, O_2^+ 的密度随着表面反应 S4 的黏附系数的减小而出现明显的下降, 但均匀性逐渐变好. 由于在 O_2 含量为 90% 时, O_2^+ 的主要来源首先是背景气体 O_2 与电子的碰撞电离, 其次是激发态 $O_2(a)$ 的电离. 前文提到, 在不锈钢腔室中含有更多的 O_2 , 从而促进了其电离反应, 产生更多的 O_2^+ 离子. 但在 Cu 腔室中, 虽然表面反应 S6 $O_2(a) \rightarrow O_2$ 的黏附系数最大, 但由于 $O_2(a)$ 密度较小, 以及 S4 的黏附系数过低, 因此得到的 O_2^+ 的密度仍然是最低的. 此外, 对比图 5 和图 6 注意到, 在不锈钢和阳极 Al_2O_3 腔室中, O_2^+ 密度高于 O^+ 密度, 是放电中最主要的正离子, 这与 Toneli 等^[46] 的研究结论一致.

至于 O^+ 离子, 从图 6 中观察到, O^+ 离子密度的空间分布特点与 O_2^+ 类似, 即随着 S4 反应黏附系数的下降, O^+ 密度最大值从线圈下方逐渐移动至腔室中心. 然而, O^+ 密度的变化趋势与 O_2^+ 相反:

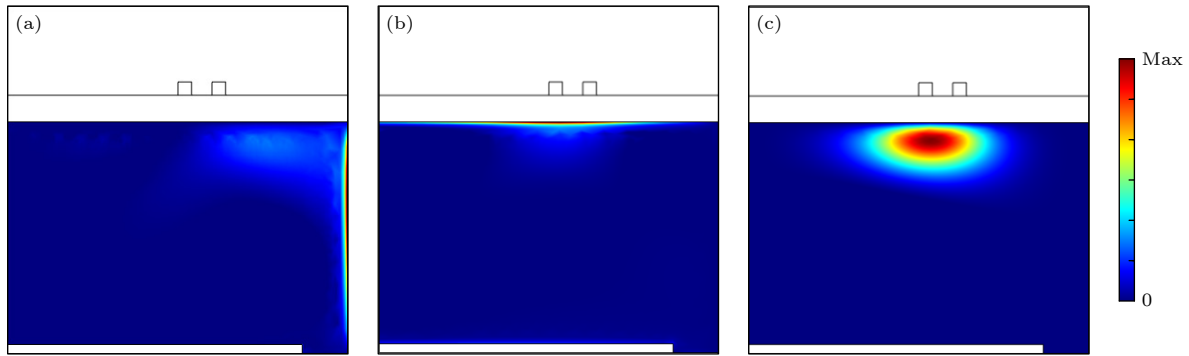


图 4 采用不锈钢腔室放电时, 不同方向的电子沉积功率密度空间分布 (a) R 方向; (b) Z 方向; (c) 角向

Fig. 4. Spatial distributions of electron deposition power density from different direction in a stainless steel reactor: (a) R-direction; (b) Z-direction; (c) azimuthal direction.

表 2 不同材质腔室下电子功率沉积密度最大值

Table 2. Maximum of electron deposition power density generated by different reactors.

腔室材料	电子沉积功率密度/(W·m ⁻³)		
	R向	Z向	角向
不锈钢	3.01×10^4	1.95×10^5	6.14×10^5
阳极 Al_2O_3	3.33×10^4	2.06×10^5	6.12×10^5
Cu	4.86×10^4	2.52×10^5	6.15×10^5

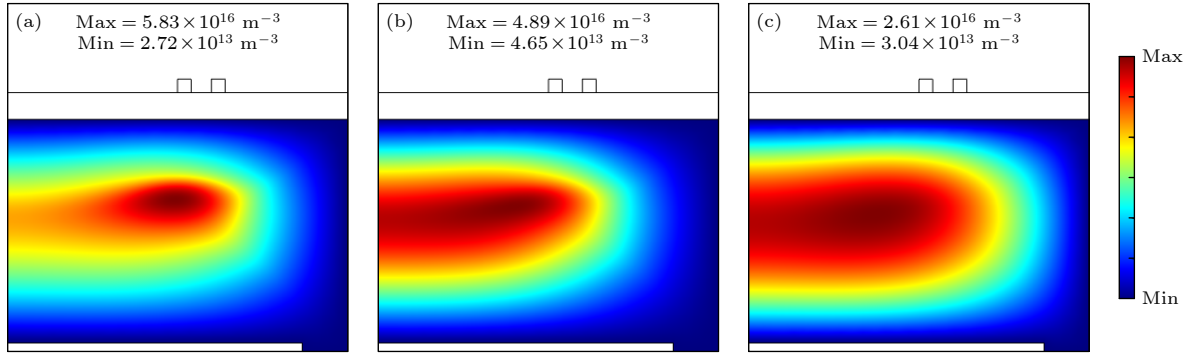


图 5 不同材质腔室中 O_2^+ 密度空间分布 (a) 不锈钢; (b) 阳极 Al_2O_3 ; (c) Cu

Fig. 5. Spatial distributions of O_2^+ density generated by different reactors: (a) Stainless steel; (b) anodized Al_2O_3 ; (c) Cu.

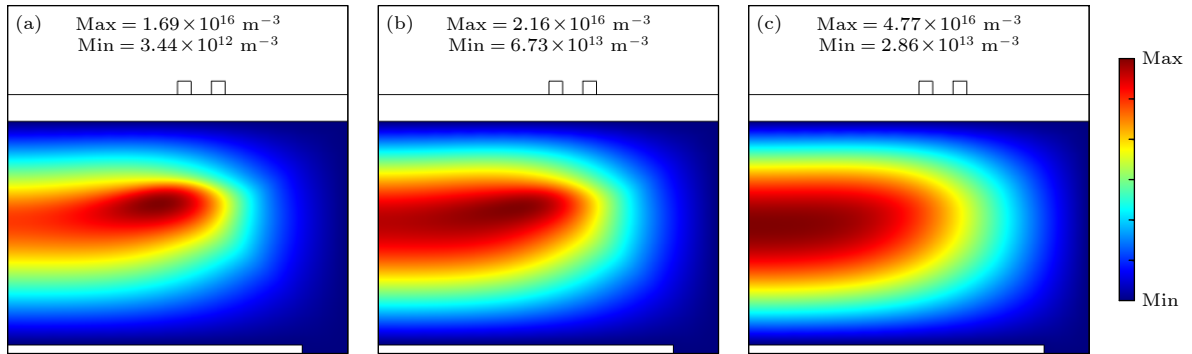


图 6 不同材质腔室中 O^+ 密度空间分布 (a) 不锈钢; (b) 阳极 Al_2O_3 ; (c) Cu

Fig. 6. Spatial distributions of O^+ density generated by different reactors: (a) Stainless steel; (b) anodized Al_2O_3 ; (c) Cu.

在不锈钢腔室中, O^+ 离子的密度最大值仅为 $1.69 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$; 在 Cu 腔室中, O^+ 密度提高了近 3 倍, 并且成为放电中最主要的正离子. 由于有超过 80% 的 O^+ 是通过 O 原子与电子的碰撞电离过程产生的, 因此反应物 O 的密度直接影响着 O^+ 的产出. 相比于其他两种材质, Cu 表面的 O 原子的黏附系数是最低的, 所以仅有少量的 O 原子通过表面反应损失, 更多的 O 原子可以参与电离反应, 促进了 O^+ 的生成, 所以在 Cu 腔室中的 O^+ 密度明显高于其他两种材质的腔室.

图 7 为采用不同材质腔室放电时, $Z = 6 \text{ cm}$ 处的 Ar^+ 离子密度沿径向分布. 由于 Ar 含量较低, 因此 Ar^+ 的密度明显低于两种含氧正离子. 在不同腔室中, Ar^+ 密度最大值均位于线圈下方. Ar^+ 密度随黏附系数的变化趋势与 O^+ 一致, 但是注意到 Ar^+ 在不锈钢和阳极 Al_2O_3 两种材质腔室中的密度十分接近, 这表明 S4 和 S5 反应的黏附系数在 0.06—0.156 范围内的变化对 Ar^+ 的影响不大. 然而在 Cu 腔室中, Ar^+ 的密度显著提高, 这是由于 Ar^+ 的主要损失机制导致的: 在 O_2 占比为 90% 时, 除了在壁上的复合反应, Ar^+ 与 O_2 的电荷交换反应是

其最重要的损失途径. 当采用 Cu 腔室时, O_2 含量最少, 从而抑制了 Ar^+ 电荷交换反应的发生. 所以在 Cu 腔室内的 Ar^+ 密度最高, 而在不锈钢材质腔室中的 Ar^+ 密度最低.

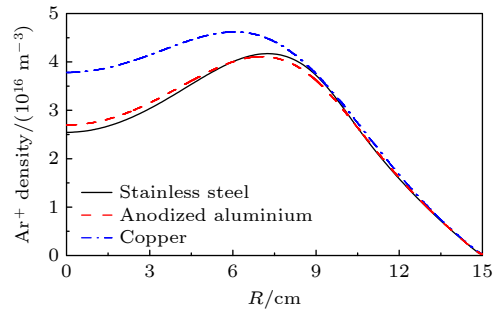


图 7 不同材质腔室放电中 Ar^+ 密度径向分布 ($Z = 6 \text{ cm}$)

Fig. 7. Radial distributions of Ar^+ density by different reactors at $Z = 6 \text{ cm}$.

图 8 给出不同材质腔室中 O 离子的空间分布. 从图 8(a) 可以看出, 在不锈钢 ICP 腔室放电中产生的 O 离子被限制在石英窗和基片台之间非常小的区域, 密度最大值出现在线圈下方. 采用阳极 Al_2O_3 腔室得到的 O 密度分布与不锈钢类似, 但数值下降了约 40%; 而在 Cu 腔室中, O 密度分布

的局域性显著减弱, 径向均匀性变好, 但密度进一步下降, 最大值仅为 $5.93 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$. 对比图 5 和图 8, 可以看出, O 离子密度的变化趋势与 O_2^+ 一致, 这是因为它们都是主要通过背景气体 O_2 的电子碰撞反应产生的, 即 $e + \text{O}_2 \rightarrow 2e + \text{O}_2^+$ 和 $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^+$.

3.2 对中性粒子的影响

图 9 和图 10 分别为不同材质腔室下 O 和 O(D) 原子密度的空间分布. 由于 O 原子在不锈钢腔室中的黏附系数最大, 使得大量 O 原子会在器壁处损失, 所以 O 原子的密度最小; 相反, 在 Cu 腔室中的密度是最高的. 同时注意到, 随着 O 原子黏附

系数的减小 (从不锈钢到 Cu), O 原子密度在放电中心处是均匀的, 而且沿轴向的梯度是变小的. O(D) 的密度随黏附系数的变化趋势与 O 原子类似, 但其数值及空间分布有较大区别: O(D) 密度较基态原子要低大约两个量级, 而且随着 O(D) 黏附系数的减小, O(D) 密度的最大值从线圈下方逐渐向腔室中心移动.

图 11 给出基态 O_2 和亚稳态 $\text{O}_2(a)$ 在不同腔室中的径向分布. 由于大量的气相反应在腔室中心区域发生, 因此从图 11(a) 中观察到, 背景气体 O_2 密度从放电中心处沿着径向逐渐增加, 并在腔室侧壁处达到最大值. 同时注意到, O_2 密度在不锈钢腔室中最大, 前文已经提到, 这是由于表面反应

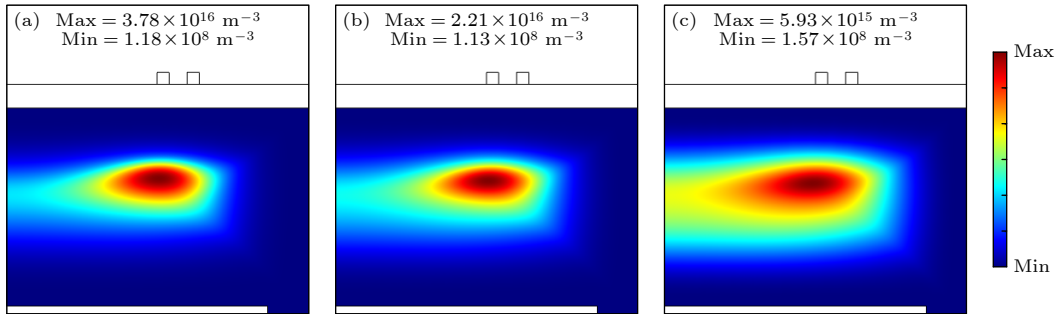


图 8 不同材质腔室中 O 密度空间分布 (a) 不锈钢; (b) 阳极 Al_2O_3 ; (c) Cu

Fig. 8. Spatial distributions of O^- density generated by different reactors: (a) Stainless steel; (b) anodized Al_2O_3 ; (c) Cu.

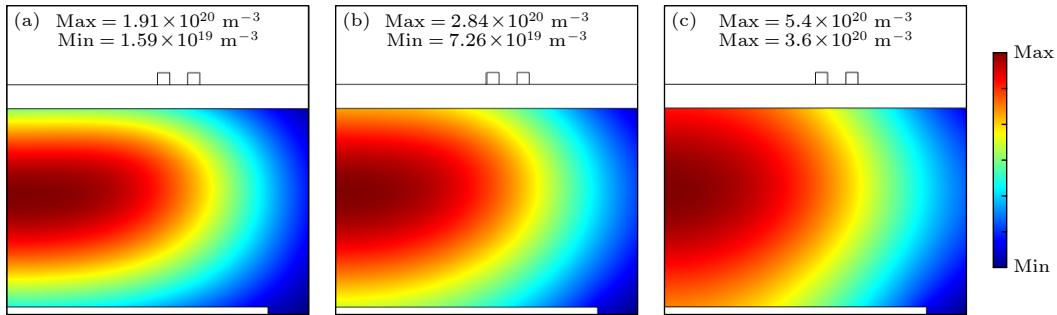


图 9 不同材质腔室中 O 密度空间分布 (a) 不锈钢; (b) 阳极 Al_2O_3 ; (c) Cu

Fig. 9. Spatial distributions of O density generated by different reactors: (a) Stainless steel; (b) anodized Al_2O_3 ; (c) Cu.

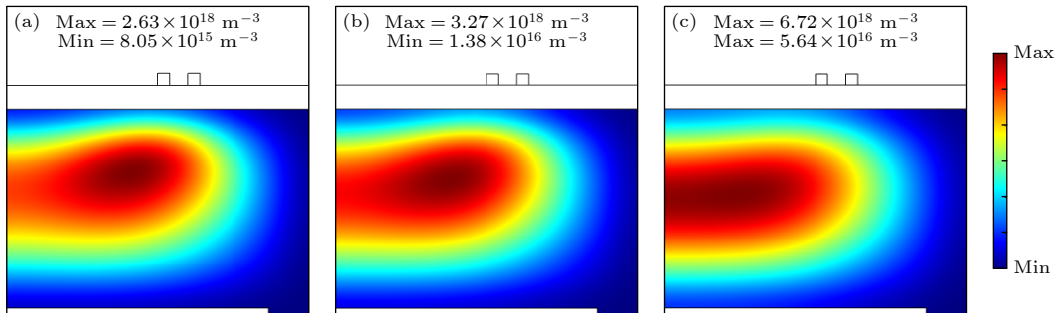


图 10 不同材质腔室中 O(D) 密度空间分布 (a) 不锈钢; (b) 阳极 Al_2O_3 ; (c) Cu

Fig. 10. Spatial distributions of O(D) density generated by different reactors: (a) Stainless steel; (b) anodized Al_2O_3 ; (c) Cu.

S4 的黏附系数最大导致的. 虽然在不锈钢腔室和阳极 Al_2O_3 腔室中假设的 $\text{O}_2(\text{a})$ 的黏附系数相同, 但是从图 11(b) 中观察到, $\text{O}_2(\text{a})$ 在不锈钢 ICP 腔室放电中的密度最大. 这是因为 $\text{O}_2(\text{a})$ 主要通过 O_2 的电子激发产生, 不锈钢腔室中的 O_2 含量最多, 因此可以获得较高的 $\text{O}_2(\text{a})$ 密度. 当腔室材质为 Cu 时, 一方面, 在腔室内的 O_2 含量较少; 另一方面, 表面反应 S6 $\text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2$ 的黏附系数最高, 更多的 $\text{O}_2(\text{a})$ 在 Cu 表面损失, 因此 $\text{O}_2(\text{a})$ 的密度显著降低. 此外, 对比图 9 和图 11(b) 观察到, 不同腔室中的 O 密度均高于 $\text{O}_2(\text{a})$, 特别是在 Cu 腔室中, 放电中心处 O 密度约为 $\text{O}_2(\text{a})$ 的 17 倍, 这与 Shibata 等^[21] 在 Cu 腔室中的模拟结果一致.

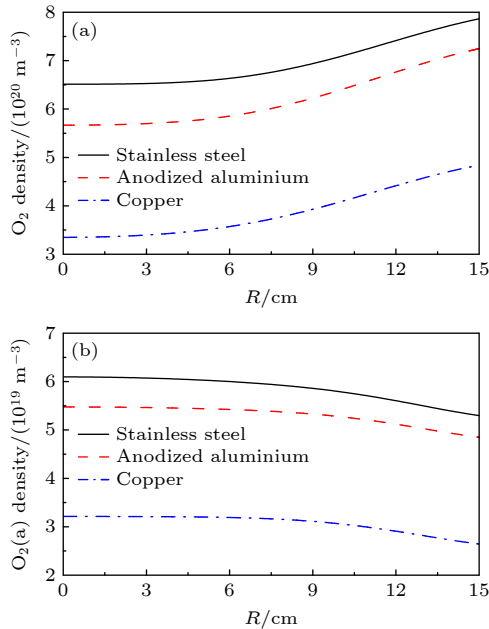


图 11 不同材质腔室放电中, 中性粒子密度径向分布 ($Z = 6 \text{ cm}$) (a) O_2 ; (b) $\text{O}_2(\text{a})$

Fig. 11. Radial distribution of neutral species density by different reactors at $Z = 6 \text{ cm}$: (a) O_2 ; (b) $\text{O}_2(\text{a})$.

图 12 为采用不同材质腔室放电时, $Z = 6 \text{ cm}$ 处的 Ar_m 密度沿径向分布. 在不同材质的腔室中, Ar_m 密度最大值都位于线圈下方. 同时注意到, Ar_m 在不锈钢和阳极 Al_2O_3 腔室中的密度相近, 这是因为 Ar_m 的主要产生和损失机制与 O_2 无关, 其主要通过 $\text{Ar}(4p)$ 的跃迁辐射以及 Ar 的电子激发过程产生, 并通过 Ar 的激发态转换损失, 因此腔室材质不会直接对 Ar_m 产生直接影响. 然而, 在 Cu 腔室中, 由于电子密度的迅速增大, 促进了 Ar 的激发反应, 因此获得了更高密度的 Ar_m .

最后讨论 S4 反应的任意黏附系数对基态

O 和 O_2 密度的影响, 如图 13 所示. 可以观察到, 随着黏附系数的增大, O 原子密度逐渐降低, 而 O_2 分子密度呈现相反的趋势. 这是因为黏附系数越高, 损失的 O 越多, 而通过表面反应 S4 产生的 O_2 则越多, 因此二者随黏附系数的变化趋势相反. 并且注意到, 当 S4 反应的黏附系数增大到 0.5 以上时, 对 O 和 O_2 密度不再有显著的影响.

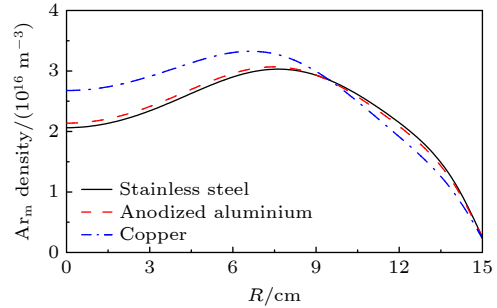


图 12 不同材质腔室放电中 Ar_m 密度径向分布 ($Z = 6 \text{ cm}$)
Fig. 12. Radial distribution of Ar_m density by different reactors at $Z = 6 \text{ cm}$.

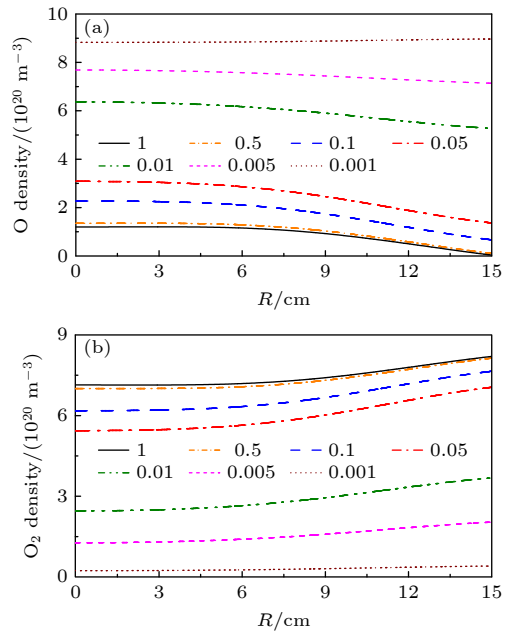


图 13 S4 $\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2$ 任意黏附系数下不同粒子密度分布 (a) O; (b) O_2 ($Z = 6 \text{ cm}$)

Fig. 13. Effect of sticking coefficient of reaction S4 $\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2$ on neutral species density: (a) O; (b) O_2 ($Z = 6 \text{ cm}$).

4 结 论

在 ICP 放电中, 由于中性粒子在不同材质表面的黏附系数不同, 因而腔室材质会对放电特性产生一定影响. 本文采用二维流体力学模型对不同腔

室材质下的 Ar/O₂ ICP 放电特性进行了模拟研究. 依次采用不锈钢、阳极 Al₂O₃ 和 Cu 腔室进行放电, 表面反应 $O \rightarrow 1/2O_2$ 的黏附系数逐渐降低, 因此产生的 O₂ 依次减少, 使得通过其电离反应产生的 O₂⁺ 密度也逐渐降低, 二者对电子的损耗也都减弱, 所以在 Cu 腔室中的电子密度最高. 由于电子密度的增大, 促进了其与 Ar 的电离和激发反应, 因此 Ar⁺ 和 Ar_m 的密度也呈现增长的趋势. 在不锈钢腔室中, 更多的 O₂ 也促进了 O 和 O₂(a) 的产生. 基态和激发态 O 原子的密度随着其在材料表面黏附系数的降低而增大. 腔室材料对粒子的分布也有不同的影响. O⁺ 与 O₂⁺ 密度的空间分布特点类似, 在不锈钢腔室放电中, 二者的密度最大值均出现在线圈下方, 但均匀性在 Cu 腔室中得到明显改善. 在不同腔室中, O 和 O₂(a) 两种粒子的密度峰值位于腔室中心处, Ar⁺, Ar_m 以及 O 的密度最大值在线圈下方, 电子在腔室中心区域的分布是均匀的, 而 O(D) 密度最大值从线圈下方逐渐向腔室中心方向移动. 最后, 讨论了表面反应 $O \rightarrow 1/2O_2$ 的黏附系数对基态 O 和 O₂ 的影响, 发现当黏附系数逐渐增大时, O 密度逐渐降低, 而 O₂ 密度则呈现相反的趋势, 但是当黏附系数增加到 0.5 以上时, 粒子密度几乎不再受黏附系数的影响. 本文可以为实际工艺提供理论参考依据, 如在等离子体加工工艺中, 可根据具体的参数需求选择适当材质的腔室进行工作, 设备制造企业也可根据客户的工艺需求, 选择合适的材料来制造腔室.

参考文献

- [1] Liu Y X, Zhang Q Z, Zhao K, Zhang Y R, Gao F, Song Y H, Wang Y N 2022 *Chin. Phys. B* **31** 085202
- [2] Tiyyagura H R, Puliyalil H, Filipić G, et al. 2020 *Surf. Coat. Technol.* **385** 125434
- [3] Zhang Z Y, Ye Z B, Wang Z J, et al. 2019 *Appl. Surf. Sci.* **475** 143
- [4] Farias C E, Bianchi J C, Oliveira P R, et al. 2014 *Mater. Res.* **17** 1251
- [5] Cao F, Wang Y D, Li L, Guo B J, An Y P 2009 *Scripta Mater.* **61** 231
- [6] Ono T, Akagi T, Ichiki T 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013314
- [7] Fan H Z, Liu K, Huang Y Q, Cai S W, Ren X M, Duan X F, Wang Q, Liu H, Wu Y 2017 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **37** 286 (in Chinese) [范惠泽, 刘凯, 黄永清, 蔡世伟, 任晓敏, 段晓峰, 王琦, 刘昊, 吴瑶 2017 *真空科学与技术学报* **37** 286]
- [8] Hoffman A, Gu Y, Tokash J, Tokash J, Woodward J, Rack P D 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 7345
- [9] Chung T H, Kang H R, Bae M K 2012 *Phys. Plasmas* **19** 113502
- [10] Hsu C C, Nierode M A, Coburn J W, Graves D B 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 3272
- [11] Du P C, Gao F, Wang X K, Liu Y X, Wang Y N 2021 *Chin. Phys. B* **30** 035202
- [12] Han X, Wei X, Xu H, Zhang W, Li Y, Li Y, Yang Z 2019 *Vacuum* **168** 108821
- [13] Wang Y J 2018 *M. S. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [王彦洁 2018 硕士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [14] Chen J L, Xu H J, Wei X L, Lü H Y, Song Z S, Chen Z H 2017 *Vacuum* **145** 77
- [15] Wan Y H, Liu W, Zhang Y R, Wang Y N 2015 *Chin. Phys. B* **24** 095203
- [16] Wen D Q, Zhang Y R, Lieberman M A, Wang Y N 2017 *Plasma Process. Polym.* **14** e1600100
- [17] Tong L, Zhao M L, Zhang Y R, Song Y H, Wang Y N 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 045201 (in Chinese) [佟磊, 赵明亮, 张钰如, 宋远红, 王友年 2024 *物理学报* **73** 045201]
- [18] Xue C, Gao F, Wen D Q, Wang Y N 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 023303
- [19] Liu W, Xue C, Gao F, Liu Y X, Wang Y N, Zhao Y T 2021 *Chin. Phys. B* **30** 065202
- [20] Sun X Y 2017 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [孙晓艳 2017 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [21] Shibata M, Nakano N, Makabe T 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6142
- [22] Toneli D A, Pessoa R S, Roberto M, Gudmundsson J T 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 495203
- [23] Zhao X Q, Liang Y S, Guo Y Y 2022 *Phys. Plasmas* **29** 113511
- [24] Zhang Y R, Gao F, Li X C, Bogaerts A, Wang Y N 2015 *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** 061303
- [25] Zhang Y R, Hu Y T, Gao F, Song Y H, Wang Y N 2018 *Plasma Source Sci. Technol.* **27** 055003
- [26] Sun X Y, Zhang Y R, Li X C, Wang Y N 2017 *Chin. Phys. B* **26** 015201
- [27] Liang Y S, Liu Y X, Zhang Y R, Wang Y N 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 133301
- [28] Liang Y S, Xue C, Zhang Y R, Wang Y N 2021 *Phys. Plasmas* **28** 013510
- [29] Bogaerts A 2009 *Spectrochim. Acta B* **64** 126
- [30] Gudmundsson J T, Thorsteinsson E G 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 399
- [31] Gomez S, Stern P G, Graham W G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 19
- [32] Singh H, Coburn J W, Graves D B 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3748
- [33] Matsushita J, Sasaki K, Kadota K 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 4747
- [34] Mozetič M, Zalar A 2000 *Appl. Surf. Sci.* **158** 263
- [35] Booth J P, Sadeghi N 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 611
- [36] Lee C, Lieberman M A 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 368
- [37] Guha J, Kurunczi P, Stafford L, Donnelly V M, Pu Y K 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 8963
- [38] Kitajima T, Nakano T, Makabe T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 091501
- [39] Sharpless R L, Slinger T G 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 7947
- [40] O'Brien Jr R J, Myers G H 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 3832
- [41] Vidaud P H, Wayne R P, Yaron M 1976 *Chem. Phys. Lett.* **38** 306
- [42] Thorsteinsson E G, Gudmundsson J T 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 055008
- [43] Gudmundsson J, Kimura T, Lieberman M 1999 *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 22
- [44] Kiehlbauch M W, Graves D B 2003 *J. Vacuum Sci. Technol. A* **21** 660
- [45] Liu W, Wen D Q, Zhao S X, Gao F, Wang Y N 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 025035
- [46] Toneli D A, Pessoa R S, Roberto M, Gudmundsson J T 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 325202

Numerical simulation of inductively coupled Ar/O₂ plasma*

Zhang Yu-Han^{1) #} Zhao Xin-Qian^{2) #} Liang Ying-Shuang^{1) †}

Guo Yuan-Yuan²⁾

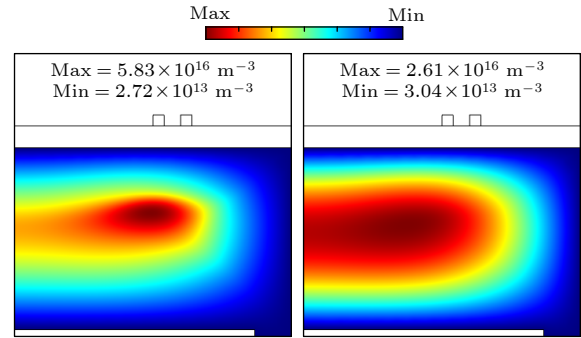
1) (School of Science, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

2) (School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

(Received 26 March 2024; revised manuscript received 30 April 2024)

Abstract

In the inductively coupled plasma (ICP) discharge, surface processes, such as reflection, de-excitation, and recombination, can occur when active species arrive at material surfaces, which accordingly influences the plasma properties. In this work, a fluid model is used to study the Ar/O₂ plasma generated by ICP reactors made of different materials. In simulation, sticking coefficient is employed to estimate the surface reactions on different materials. As the reactor material changes from stainless steel to anodized aluminum to Cu, the sticking coefficient of surface reaction $O \rightarrow 1/2O_2$ decreases accordingly. It is found that the reactor material has a great effect on species density. In the stainless steel reactor, the density of O atoms at grounded state and excited state are much lower because more O₂ molecules are generated from the surface reaction, yielding a much higher density of O₂⁺ molecular ions which are mainly created from the ionization process of O₂ molecules. Similarly, the high density of O₂ molecules also enhances the production of O₂ (a¹Δ_g) molecules through the excitation process and O⁻ ions through the dissociation attachment reaction. On the contrary, more electrons are consumed via the collisions between electrons and O₂ molecules or O₂⁺ molecular ions. Therefore, the electron density obtained in the Cu reactor is highest. The density of Ar⁺ ions and Ar_m atoms also increase with sticking coefficient decreasing. The density of O⁺ ions and O₂⁺ molecular ions peak below the coil in the stainless steel reactor, whereas the radial uniformities are improved in the Cu reactor. In the three reactors, the electrons distribute evenly at the reactor center region. The O density and O₂ (a¹Δ_g) density significantly peak at the reactor center, while the maximum value of Ar⁺ density and Ar_m density are below the coil. As for O(¹D), the maximum density below the coil region moves toward the reactor center as the reactor material changes from stainless steel to Cu. Finally, the effect of sticking coefficient of $O \rightarrow 1/2O_2$ is studied. The results show that the O atom density decreases with the sticking coefficient increasing, but the opposite trend is observed in O₂ molecular density. It is noticed that the sticking coefficient has little effect on species density when it is higher than 0.5.



Keywords: inductively coupled plasma, Ar/O₂ plasma, reactor material, fluid simulation

PACS: 52.50.Qt, 52.65.-y, 52.27.Cm, 52.40.Hf

DOI: 10.7498/aps.73.20240436

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11805089), the Fundamental Research of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LJKMZ20220657), and the College Students' Innovative Entrepreneurial Training Plan Program of University of Science and Technology Liaoning, China.

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: ysliang@ustl.edu.cn

感性耦合Ar/O₂等离子体放电特性的数值模拟

张雨涵 赵欣茜 梁英爽 郭媛媛

Numerical simulation of inductively coupled Ar/O₂ plasma

Zhang Yu-Han Zhao Xin-Qian Liang Ying-Shuang Guo Yuan-Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 135201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240436

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240436>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

带有射频偏压源的感性耦合Ar/O₂/Cl₂等离子体放电的混合模拟研究

Hybrid simulation of radio frequency biased inductively coupled Ar/O₂/Cl₂ plasmas

物理学报. 2024, 73(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231369>

低气压感性耦合等离子体源模拟研究进展

Numerical investigation of low pressure inductively coupled plasma sources: A review

物理学报. 2021, 70(9): 095206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202247>

射频容性耦合Ar/O₂等离子体的轴向诊断

Axial diagnosis of radio-frequency capacitively coupled Ar/O₂ plasma

物理学报. 2021, 70(11): 115204 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202113>

大功率热平衡感应耦合等离子体数值模拟及实验研究

Numerical simulation and experimental study of high-power thermal equilibrium inductively coupled plasma

物理学报. 2021, 70(9): 095204 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201610>

磁等离子体发动机中磁喷管分离过程的流体模拟

Fluid simulation for detachment process in magnetic nozzle of magnetoplasma rocket engine

物理学报. 2024, 73(10): 105201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231862>

容性耦合放电等离子体增强氧化硅薄膜沉积模拟研究

Numerical investigation of SiO₂ film deposition enhanced by capacitively coupled discharge plasma

物理学报. 2022, 71(17): 170201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220493>