

# N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 容性耦合等离子体电非对称效应的 particle-in-cell/Monte Carlo 模拟\*

郝莹莹 孟秀兰 姚福宝 赵国明 王敬 张连珠†

(河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050024)

(2014年3月12日收到; 2014年5月7日收到修改稿)

H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气体电容性耦合射频放电在有机低介电系数材料刻蚀中具潜在研究意义. 采用 particle-in-cell/Monte Carlo 模型模拟了双频 (13.56 MHz/27.12 MHz) 电压源分别接在结构对称的两个电极上的 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 容性耦合等离子体特征, 研究了其电非对称效应. 模拟结果表明, 通过调节两谐波间的相位角  $\theta$ , 可以改变其电场、等离子体密度、离子流密度的轴向分布及离子轰击电极的能量分布. 当相位角  $\theta$  为 0° 时, 低频电极 (晶片) 附近主要离子 (H<sub>3</sub><sup>+</sup>) 的密度最小, 离子 (H<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>) 轰击低频电极的流密度及平均能量最高; 当  $\theta$  从 0° 变化 90° 时, 低频电极的自偏压从 -103 V 到 106 V 近似线性增加, 轰击电极的离子流密度变化约 ±18%, H<sup>+</sup> 离子轰击低频电极的最大能量约减小 2.5 倍, 轰击电极的平均能量约变化 2 倍, 表明氢离子能量和离子流几乎能独立控制.

**关键词:** H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 等离子体, 电非对称效应, particle-in-cell/Monte Carlo 模型

**PACS:** 52.80.Pi, 52.25.-b, 52.65.-y

**DOI:** 10.7498/aps.63.185205

## 1 引言

H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气体射频等离子体广泛应用于太阳能电池的无晶氢化硅薄膜沉积、氮的化学合成及材料表面氮化等技术. 最近发现, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 容性耦合射频 (CCRF) 放电在用于微电子技术的有机低介电系数 (low- $k$ ) 材料的刻蚀技术中具潜在研究意义 [1-3]. CCRF 放电是刻蚀技术重要的等离子体源 [4], 随着刻蚀技术的发展, 在传统单频 ( $f = 13.56$  MHz) CCRF 放电的基础上, 发展为双频 (2f) 容性耦合等离子体 (CCP) 源. 两个频率不同的电压源可以并行接在一个电极上, 或分别接在两个电极上, 在对称放电中, 两电极鞘层的作用是相同的. 常用的频率是 27.12 MHz/2 MHz, 两频率相差很大, 两频率之间的相位不“锁相”. 其中, 高频电源影响等离子体密度和离子流, 低频频率控制轰击晶片离子的能量 [5]. 近期研究发现, 高低频率的

耦合效应可能会限制双频放电对离子流和能量分布的独立控制 [6,7]. 2008 年, Heil 等 [8] 提出了有关 2f-CCRF 放电对离子流和离子能量独立控制的新思想——电非对称效应 (EAE). 如果双频驱动电压包含基频和偶次谐波, 即使放电几何是对称的, 两电极附近的鞘层也是非对称的, 这种效应驱动电极产生直流自偏压. 当电压波形包含基频和二次谐波时, 直流自偏压随两射频电压间的相位角  $\theta$  线性变化, 该效应最为优化. 通过调节相位角  $\theta$  (即直流自偏压) 来实现对离子能量分布的调制, 无需再调节射频电压、高低频率以及其他一些放电参数. 加到驱动电极的总电压为

$$V_{\text{total}} = V_0 [\sin(2\pi ft + \theta) + \sin(4\pi ft)], \quad (1)$$

其中  $V_0$  为电压幅值,  $\theta$  是两频率波的相位角,  $f = 13.56$  MHz. Schulze 研究组 [9-11] 分别采用 particle-in-cell/Monte Carlo (PIC/MC) 模型、分析模型和实验方法研究了在频率组合为 13.56/

\* 河北省自然科学基金 (批准号: A2012205072) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhanglz@mail.hebtu.edu.cn

27.12 MHz 时正电性氩气 2F-CCRF 中的 EAE, 证明了自偏压随相位角线性变化, EAE 是实现离子流和离子能量分别控制的有效手段. 该研究组还进一步研究了 2F-CCRF 的 EAE 的电子加热机制、激发动力学过程及次电子的非对称效应等 [12-15]; 文献 [16, 17] 对电负性 O<sub>2</sub>2f-CCRF 的 EAE 进行了理论及实验研究, 并与电正性 Ar 气 2F-CCRF 的 EAE 进行了比较; 最近, 文献 [18] 将几何非对称效应 (GAE) 和 EAE 结合起来, 进行了数值研究. 目前报道的对 EAE 的研究, 一般是双频电源都接在同一个电极上, 工作气体主要是 Ar, CF<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>.

超大规模集成电路的尺寸做得越来越小, 有机 low-*k* 材料因其具有介电常数低、热稳定性及附着力好等特点被选作互联层薄膜材料. 目前, 人们对不同气体等离子体 low-*k* 材料刻蚀技术已做了大量研究, 而 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合气体因其具有无毒、易加工等特点被实验证实为有机 low-*k* 材料等离子体刻蚀的最佳气体 [1-3]. 为了与材料特性匹配, 需开发新的刻蚀条件. 研究 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>2f-CCRF 放电等离子体的特性及微观机理, 是理解有机 low-*k* 材料刻蚀过程潜在机制的基础. Laer 等 [3] 针对 low-*k* 材料刻蚀的放电几何和参数采用 “hybrid plasma equipmng model” (HPEM) 模拟了 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 单频 (27 MHz) CCRF 等离子体过程, 并与实验研究进行了比较. Shon 等 [19] 和 Ishihara 等 [20] 采用 relaxation continuum (RCT) 模型模拟了 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 双频 (100 MHz/1 MHz) CCRF 等离子体特征, 主要计算了粒子密度及入射到晶片上的粒子流. 我们曾采用 PIC/MC 模型研究了 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> CCP 及掺氮比例对氢等离子体的影响 [21]. 本文采用 PIC/MC 模型模拟了双频电源分别加到两个电极上的 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 射频等离子体的 EAE, 研究了其空间等离子体特征、在晶片附近粒子的行为分布以及控制轰击离子流及离子能量的途径. 期望为 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 双频电容性放电的 EAE 应用于 low-*k* 刻蚀技术的研究提供参考依据.

## 2 模型的描述

模拟参考了 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>2f-CCRF 放电实验研究的放电几何及参数 [19,22], 如图 1 所示. 假设圆柱形的放电室的半径较电极半径大得多, 平行圆盘电极直径均为 40 cm, 高频源 (27.12 MHz) 接在上电极 ( $z = 2.2$  cm), 低频源 (13.56 MHz) 接在下电极

( $z = 0$ ), 电极间隙 2.2 cm. 两射频电源的振幅均为 120 V, 气压为 133.3 Pa, 气体温度为 500 K, 掺氮比例 10%, 设二次电子发射系数为 0.1.

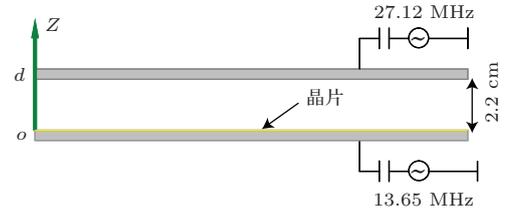


图1 模拟的双频电容性耦合放电几何示意图

## 2.1 PIC/MC 模型与主要技术

采用一维空间坐标三维速度空间的 PIC/MC 模型. 模拟的主要带电粒子有: 电子 ( $e^-$ )、氢离子 ( $H_3^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ ) 及氮离子 ( $N^+$ ,  $N_2^+$ ). 首先, 把放电空间分成 400 个网格, 将电子 ( $e^-$ )、氢离子 ( $H_3^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ ) 及氮离子 ( $N^+$ ,  $N_2^+$ ) 的有限大小粒子均匀安置在离散化的放电空间, 每个有限大小粒子的大小与所取网格大小相同, 所带电量量级为  $10^{-12}$  C. 粒子的初始速度由麦克斯韦速度分布抽样确定. 电子初始密度  $n_e = 1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ; 电子温度 3 eV; 离子温度 0.043 (500 K); 设整个放电空间在初始状态呈电中性, 即电子  $e^-$  电量与离子 ( $H_3^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ ,  $N^+$ ,  $N_2^+$ ) 电量之和相等.

自洽电势和电场由 Poisson 方程求得:

$$\frac{d^2U}{dz^2} = -\frac{e}{\epsilon_0} n_p, \quad (2)$$

其中  $n_p = n_{H^+} + n_{H_2^+} + n_{H_3^+} + n_{N_2^+} + n_{N^+} - n_{e^-}$ ,  $U$  是电势,  $\epsilon_0$  为真空介电常数.

边界条件为

$$\begin{cases} V_0 \sin(2\pi ft + \theta) & Z = 0 \\ V_0 \sin 4\pi ft & Z = d \end{cases}, \quad (3)$$

其中  $V_0$  为射频电压幅值,  $f$  为基频频率,  $\theta$  为基频与二次谐波的相位差.

在电场的作用下, “超粒子” 遵循牛顿定律在离散化的时间点上运动, 其速度和空间位置不断发生变化. 带电粒子的运动由 PIC 方法模拟, 粒子之间的相互作用采用 Monte Carlo (MC) 方法, 并耦合到 PIC 模型. 为了计算碰撞概率, 必须有对应的碰撞截面. 在混合气体放电中, 离子与不同背景气体的碰撞截面是很难找到的. 我们参考 Nanbu 等 [23] 开发的 “离子-分子碰撞模型”, 描述了离子 ( $N^+$ ,  $N_2^+$ ) 与中性 H<sub>2</sub> 分子及离子 ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ) 与

中性 N<sub>2</sub> 分子碰撞过程. 关于 PIC/MC 模型更为详细的描述, 见文献 [21, 24].

## 2.2 碰撞过程

模型中考虑了带电粒子 (H<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, e<sup>-</sup>) 与背景气体基态中性分子 (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) 的 43 种碰撞反应过程. 已经找到截面数据的碰撞过程 (1—33) 列在表 A1 和表 A2 中 (见附录 A), 其中电子与中性分子的碰撞过程及对应截面数据的参考文献列在表 A1; 氮离子 (N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>) 与 N<sub>2</sub> 分子及氢离子 (H<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>) 与 H<sub>2</sub> 分子的碰撞过程列在表 A2, 我们还考虑了的氮氢反应过程 N<sub>2</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> + H (编号 19). 具体截面数据见文献 [21].

对于已知截面数据的过程, 在每个时间步长 Δt 内各种带电粒子发生碰撞概率由下式确定:

$$P = 1 - \exp(-n\sigma_{\text{tot}}(\varepsilon)v_i\Delta t), \quad (4)$$

其中  $n$  是背景气体粒子的密度,  $v_i$  是该时间步长内粒子的三维速度值,  $\sigma_{\text{tot}}(\varepsilon)$  是粒子在能量  $\varepsilon$  时与中性粒子的总碰撞截面,  $\Delta t$  为粒子运动的时间步长. 电子时间步长是 10<sup>-11</sup> 量级, 各离子的时间步长比电子大 25 倍. 取随机数  $R$  与  $P$  比较, 如果  $R < P$ , 粒子发生碰撞, 然后判断碰撞类型, 分别计算各种碰撞类型的截面与总碰撞截面的比值, 与另一随机数  $R_1$  比较. 粒子每走一步对其进行判断, 直到收敛.

N<sub>2</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>, N<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>-N<sub>2</sub> 及 H<sub>3</sub><sup>+</sup>-N<sub>2</sub> 的碰撞截面:

$$\sigma_t = \left( \frac{\pi\alpha_p e^2}{\varepsilon_0\mu} \right)^{1/2} \beta_\infty g^{-1}, \quad (5)$$

其中  $\mu$  是折合质量;  $\alpha_p$  是极化率;  $g = |\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_n|$  是相对速度,  $\mathbf{v}_i$  是离子碰前速度,  $\mathbf{v}_n$  是分子碰前速度;  $\beta_\infty$  是偏转角小到可以忽略时无量纲撞击参数  $\beta$  的值, 我们取  $\beta_\infty = 3$  [23];  $\alpha_p = a^3$  ( $a$  为原子半径). 在  $\Delta t$  时间步长内, 离子-分子的碰撞概率:  $P = n\sigma_t\Delta t$ , 代入 (4) 式得

$$P = \left( \frac{\pi\alpha_p e^2}{\varepsilon_0\mu} \right)^{1/2} \beta_\infty n\Delta t. \quad (6)$$

由总概率  $P$  判断是否发生碰撞, 若发生碰撞, 由  $\beta$  和  $\beta_{\text{ex}}$  判断是电荷交换碰撞还是弹性碰撞. 对于每个碰撞离子, 无量纲轰击参数  $\beta$  的值由随机数  $R_3$  确定:  $\beta = \beta_\infty(R_3)^{1/2}$  并计算:  $\beta_{\text{ex}} = C\varepsilon^{1/4}$ ,

其中常数  $C$  取 2.6 [23], 相对能量  $\varepsilon = \frac{\mu g^2}{2}$  以电子伏特 (eV) 为单位. 如果  $\beta > \beta_{\text{ex}}$ , 电荷交换概率  $P_{\text{ex}} = 0$ , 离子与分子发生弹性碰撞; 如果  $\beta < \beta_{\text{ex}}$ ,  $P_{\text{ex}} = 1/2$ ,  $P_{\text{el}} = 1/2$ , 若随机数  $R_4 < P_{\text{ex}}$ , 发生电荷交换碰撞, 否则, 发生弹性碰撞.

## 3 结果与分析

### 3.1 电势和电场随相角的变化

设施加在两电极的电势分别为

$$\begin{cases} V_{\text{LF}}(0) = V_{\text{dc L}} + V_{\text{rf L}} \sin 2\pi ft \\ V_{\text{HF}}(d) = V_{\text{dc H}} + V_{\text{rf H}} \sin 4\pi ft \end{cases}, \quad (7)$$

其中  $V_{\text{rf L}} = V_{\text{rf H}} = 120$  V,  $V_{\text{dc}}$  是自偏压. 对一维的情况, 高频电极 (HFE) 的自偏压 ( $V_{\text{dc H}}$ ) 只是系统电势的参考值, 可以任意选择  $V_{\text{cd H}}$  [25], 我们规定  $V_{\text{cd H}} = 0$ . 这时, 在一个高频周期内高频电极处电势的时间平均值为零. 通过调节低频电极 (LFE) 上的自偏压, 以保证在每个低频周期内两个电极上的净电流为零. 计算结果如图 2 所示, 当基频  $f$  和它的二次谐波  $2f$  的相位差是零时, 在低频电极上的自偏压是 -103; 现在设基频  $f$  与其二次谐波的相位差为  $\theta$ , 两电极的电势分别为

$$\begin{cases} V_{\text{LF}}(0) = V_{\text{dc L}} + V_{\text{rf}} \sin(2\pi ft + \theta) \\ V_{\text{HF}}(d) = V_{\text{rf}}(\sin 4\pi ft) \end{cases}, \quad (8)$$

当  $\theta$  为 45° 时, 在 LFE 上的自偏压接近零,  $\theta$  为 90° 时, 其自偏压为 106 V. 图 3 (a) 描述了  $\theta$  从 0° 增大到 90° 的过程中, 低频电极处自偏压的变化. 可见, 自偏压随  $\theta$  几乎是线性增加的. 在  $\theta$  为 0° 和 90° 时, 自偏压的绝对值为最大, 大约是射频电压的 4/5 倍. 图 3 (b) 是文献 [16] 在相近条件下模拟的纯 Ar 气放电自偏压随相位角的变化. 可看出, 我们模拟的结果与之基本类似, N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合气体 2f-CCP 调节负偏压的范围稍大.

当  $\theta$  改变时, 自偏压将进行自我调节来平衡到达两射频电极的电子流和离子流. 当到达 LFE 的正离子流大于电子流时, 将在 LFE 产生较高的正偏压 (或降低负偏压) 来限制正离子流的增加并吸引更多的负电子; 当电子流较大时, LFE 处将会增加负偏压 (或降低正偏压). 比如, 在  $\theta$  角为 90° 时产生很高的正偏压来限制正离子流, 而在  $\theta$  为 0° 时, 产生较高的负偏压来减小电子流.

图2中, 对于不同的相角, 平均等离子体电势均比电极电势高, 且不随位置变化, 在两个电极附近出现电势梯度, 分别形成鞘层. 在 $\theta$ 为 $45^\circ$ 时电势分布几乎是对称的, 然而, 在 $\theta$ 为 $0^\circ$ 和 $90^\circ$ 时, 电势分布非对称, 但两者的分布存在着某种对应关系, 比如,  $\theta$ 为 $0^\circ$ 时在低频电极附近的电势分布(或电势梯度), 与 $\theta$ 为 $90^\circ$ 时高频电极附近的电势分布相近(我们称之为“反对称性”). 总之, 通过调整两列谐波的相位角, 可以改变双射频放电的电势空间分布及低频电极的自偏压.

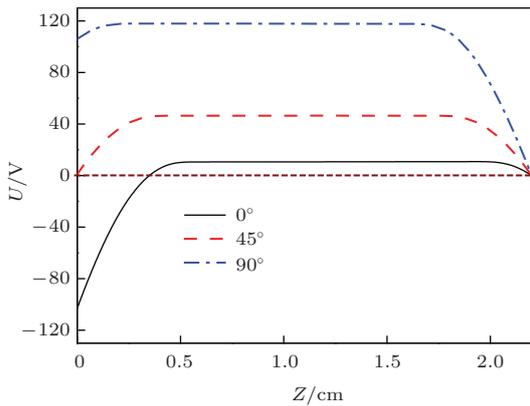


图2  $\theta$  分别为 $0^\circ$ ,  $45^\circ$  和 $90^\circ$  时, 一个基频周期平均电势的轴向分布  $p = 133.3 \text{ Pa}$ ,  $V_{\text{rf}} = 120 \text{ V}$ , 双频电源频率为  $13.56 \text{ MHz}/27.12 \text{ MHz}$ , 掺氮比例 10%

图4是与平均电势分布(图2)对应的一个基频周期内平均电场强度的轴向分布. 根据  $E = -\partial U/\partial Z$ , 在LFE附近, 各相角  $\partial U/\partial Z > 0$ , 其电势率增加, 所以  $E < 0$ , 即场强方向与  $Z$  轴相反. 当 $\theta$ 为 $90^\circ$ 时, 由于电势梯度较小, 电场较弱;  $\theta$ 为 $0^\circ$ 时, 电势变化率较大, 电场较强, 鞘层厚度大. 在HFE附近, 各相角  $\partial U/\partial Z < 0$ , 其电势变化率为负, 则  $E > 0$ , 即场强沿  $Z$  轴方向. 当 $\theta$ 为 $90^\circ$ 时, 电势梯度最大, 电场最强;  $\theta$ 为 $0^\circ$ 时, 电势梯度较小, 电场较弱, 鞘层厚度较小; 而 $\theta$ 为 $45^\circ$ 时, 自偏压几乎为零, 两极板附近的电场强度的大小近似相等, 其鞘层厚度几乎相等. 电场分布更为明显地反映了EAE效应, 如各相角在两个电极附近的鞘层厚度的不同, 电场强弱的“反对称性”等. 另外, 从图中可看出,  $0^\circ$ 的电场分布相对于 $45^\circ$ 的电场分布, 沿轴向高频电极方向移动了一段距离;  $90^\circ$ 的电场分布对应于 $45^\circ$ 的电场分布, 沿轴向低频电极方向移动了一段距离, 两个距离几乎相等.

与双频电源加在同一电极上(另一电极接地)的放电系统相比, 这种电源分别加在两个电极上的情况, 在频率较低的电极产生自偏压, 与前者驱动

射频电极相对应, 高频电极与接地电极对应, 其电势和电场分布以及所反映的EAE效应, 与文献[16]计算的双频加在同一极板上  $\text{O}_2$  等离子体定性一致. 因此, 晶片(或基片)一般放在低频电极上.

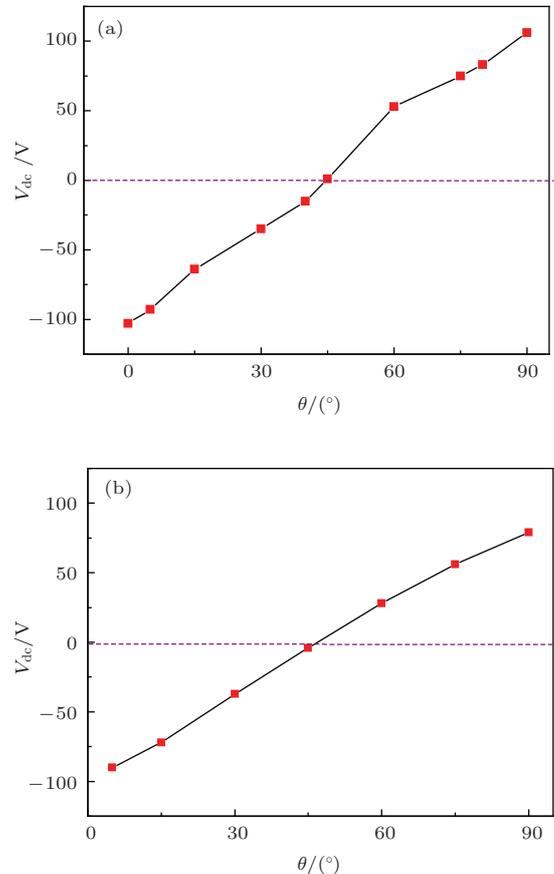


图3 (a) 低频电极(晶片)处自偏压随 $\theta$ 的变化; (b) Ar 2f-CCRF放电自偏压随 $\theta$ 的变化; 其主要参数: 双频(27.12/13.56 MHz)电源加在一个电极上, 另一电极接地,  $V_{\text{rf}} = 150 \text{ V}$ ,  $p = 103 \text{ mTorr}$ , 极板间距  $d = 2.5 \text{ cm}$ [16]

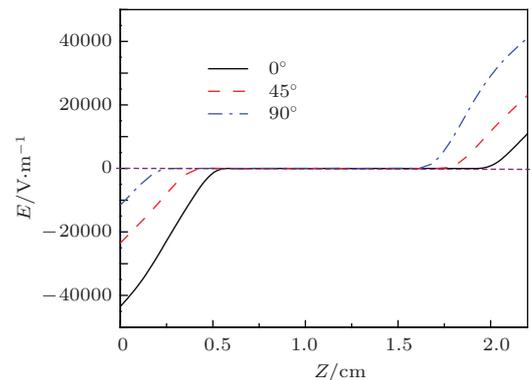


图4 一个低频周期内时间平均电场分布

### 3.2 带电粒子的密度分布

图5是 $\theta$ 分别为 $0^\circ$ ,  $45^\circ$  及 $90^\circ$  时等离子体密度在一个基频周期的时间平均分布. 各种带电粒子

密度的空间分布与单频 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> CCP 密度分布类似<sup>[21]</sup>. 在  $\theta$  为 45° 时, 各粒子 (e, H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>) 密度近似对称分布, 在该分布的基础上,  $\theta$  为 0° (或  $0 \leq \theta < 45^\circ$ ) 时, 其密度分布整体向高频电极方向移动, 而  $\theta$  为 90° (或  $45^\circ < \theta \leq 90^\circ$ ) 时其向相反 (低频电极) 方向移动. 上述等离子体密度分布反映了 2f-CCRF 放电的 EAE, 与电场分布 (图 4) 相对应, 尤其是电子对电场的响应更为敏感. 比如,  $\theta$  为 0° 时, 在 LFE 附近, 鞘层厚度大, “负”电场很强 (图 2), 电子受反向强电场作用向高频电极方向运动, 且在鞘层内的电离率低, 在较宽的鞘层内电子密度很小, 90° 时解释同理. 对于主要离子 H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 主要分布于等离子体区, 轰击低频电极的离子主要来自于鞘层内的电离及边界向鞘层内的扩散,  $\theta$  为 0° 时, 电极离鞘层边界较“远”, 所以质量大的离子 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 密度相对较低 (但比电子密度大). 相反, 在 90° 时, 鞘层薄, 电极离等离子体区“近”, 扩散进鞘层内的离

子较多, 则轰击电极的离子占的比例大.

从图 5 可看出,  $\theta$  为 45° 时, 较 90° 和 0° 时的等离子体密度小 10% 左右, 即通过调节  $\theta$ , 放电空间的总粒子数变化不大, 但是, 当  $\theta$  为 90° 时, 低频电极附近的 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子密度较 45° 时大约 2 倍. 可见, 调节  $\theta$  可以很有效地控制基片附近的等离子体密度, 这在等离子体刻蚀工艺上将产生影响. 该结果与双频电源加在同一极板上的 Ar 及 O<sub>2</sub> 等离子体的研究结果定性一致<sup>[16]</sup>.

H<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子占总离子的比例很小, 其分布与另外两个离子完全不同 (图 5(c)), 45° 时, 在两个鞘层内出现峰值; 0° 时, 在 LFE 附近鞘层宽且电场强, 电子碰撞电离产生 H<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子; 在等离子区 H<sub>2</sub><sup>+</sup> 通过:  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ , 转化为 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子. 在 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>2f-CCP 中, H<sub>3</sub><sup>+</sup> 是主要离子, 其密度较 H<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子大两个量级, 约是 H<sup>+</sup> 离子的 3 倍. 由于氮的比例较小, 本工作没有包括氮离子密度的描述.

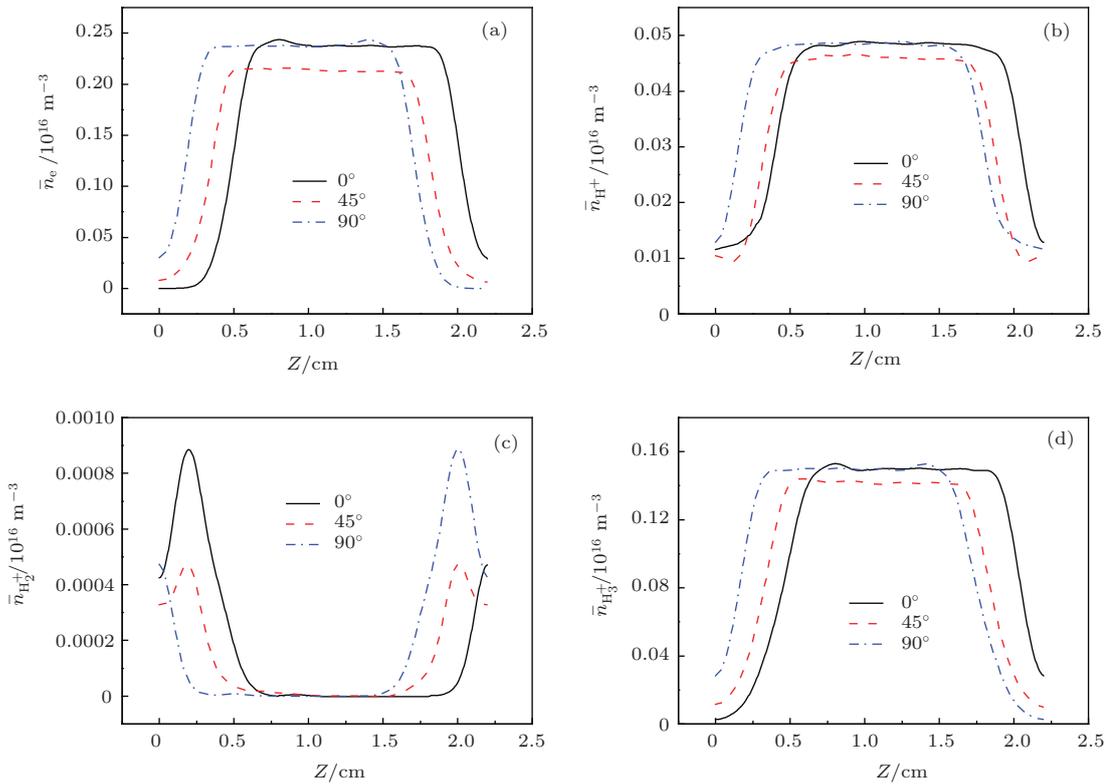


图 5 粒子 (e, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>) 在低频周期内的平均密度分布

### 3.3 离子流密度的变化

图 6 描述离子 (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>) 在  $\theta$  分别为 0°, 45° 及 90° 时, 在一个低频周期内平均流密度的轴向分布. 从图中看出, 三种离子在不同相角, 对应的离子流密度空间分布基本类似, 等离子体区流密

度几乎为零, 在两个电极附近, 流密度迅速增加, 轰击电极的流密度达最大值. 流密度的分布取决于其场强 (或离子能量) 和密度分布, 所以, 各种离子  $\theta$  为 45° 时, 流密度沿轴向对称分布;  $\theta$  为 0° 或 90° 时, 分布曲线向高频电极或低频电极方向移动, 表现出 2f-CCP 的电非对称效应. H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup> 虽然在等离

子区具最大密度,但由于该区域离子几乎没有定向运动,故流密度为零;虽然 $H_2^+$ 与离子( $H^+$ ,  $H_3^+$ )的密度分布不同,但三种离子( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ )流密度分布类似.在LFE附近, $\theta$ 为 $90^\circ$ 时,主要离子( $H^+$ ,  $H_3^+$ )的密度较 $0^\circ$ 时大,但三种离子轰击低频电极的流密度为最小;离子 $H_3^+$ 的密度较 $H^+$ 约大3倍,但轰击电极的流密度大不到0.3倍; $H_2^+$ 离子轰击电极的流密度比离子( $H^+$ ,  $H_3^+$ )约小14倍.

离子流密度 $j = nv$ ,以主要离子 $H_3^+$ 为例,在LFE附近, $\theta$ 为 $0^\circ$ 时,粒子密度较小,但对应电场强,离子轰击速度大;随相角增加,在 $90^\circ$ 时,鞘层逐渐变薄,离子密度增加,电场变弱,离子轰击速度

变小,两种因素的综合,使得流密度随相角的变化不明显.

随着 $\theta$ 的增加,三种离子轰击低频电极的流密度有所减小,如图7(a)所示;轰击高频电极的离子流密度略有增加,如图6(b)所示.当 $\theta$ 从 $0^\circ$ 变化到 $90^\circ$ 时, $H_2^+$ 离子流变化范围约为 $\pm 8\%$ ,离子( $H^+$ ,  $H_3^+$ )流的变化范围约为 $\pm 18\%$ .

### 3.4 离子( $H^+$ , $N^+$ )能量分布

图8(a), (b)分别描述了 $H^+$ 离子轰击低频电极和电极的能量分布随相角的变化.可见,在低频电极处随着 $\theta$ 的增加, $H^+$ 离子的低能粒子数目

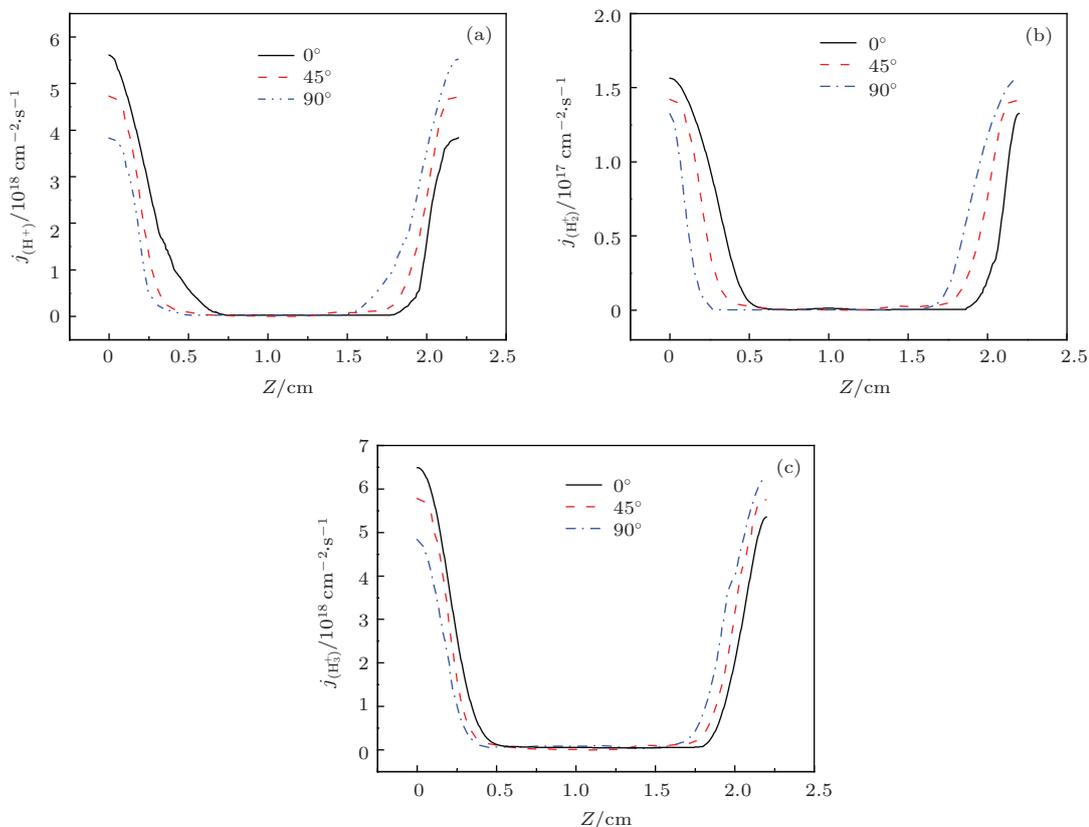


图6 氢离子( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ )在一个低频周期内平均流密度的轴向分布

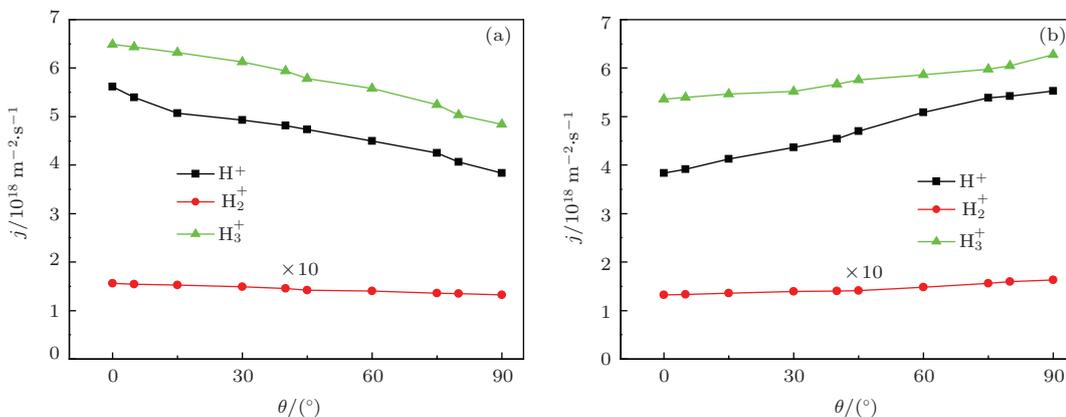


图7 离子( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ )分别在低频电极(a)和高频电极(b)处流密度随相位角的变化

逐渐增加, 即能量分布曲线向低能方向压缩. 当  $\theta$  从  $0^\circ$  变化到  $90^\circ$  时,  $H^+$  离子的最高能量约减小了 2.5 倍. 在高频电极附近, 随  $\theta$  的增加,  $H^+$  离子的能量分布曲线逐渐向高能区延展,  $\theta$  从  $0^\circ$  变化到  $90^\circ$  的过程中, 高频电极处  $H^+$  离子的最高能量约增加了 3 倍. 两电极处离子能量分布随  $\theta$  的变化可由其电场分布解释. 离子 ( $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ) 能量分布与  $H^+$  类似, 此处不再赘述.

图 9 是  $\theta$  分别为  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  和  $90^\circ$  时, 原子态离子

( $H^+$ ,  $N^+$ ) 在一个低频周期内平均能量的轴向分布. 两种离子的能量分布表现出 EAE, 其分布与电场分布相对应. 当  $\theta$  从  $0^\circ$  增加到  $90^\circ$  时, 在模拟条件下,  $H^+$  在低频电极 (或高频电极) 的平均能量减小 (或增加) 约 1 倍.  $H^+$  较  $N^+$  离子平均能量高,  $H^+$  离子的碰撞截面相对  $N^+$  离子小 [21]. 离子平均能量的分布, 有助于理解离子流的分布. 计算结果表明, 若适当改变气压或极板间距, 离子能量分布规律不改变, 只是量值上有差异.

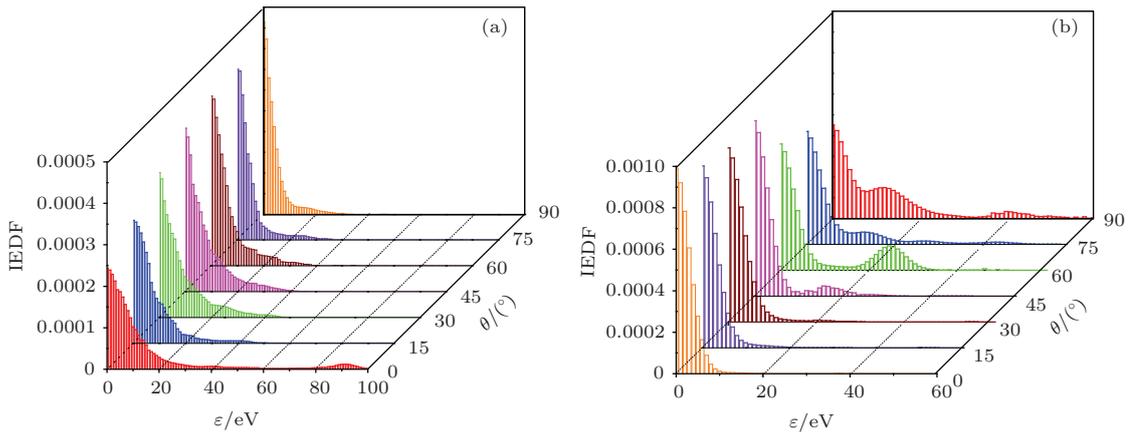


图 8 在低频电极 (a) 和 高频电极 (b) 处  $H^+$  离子的能量分布随相位角的变化

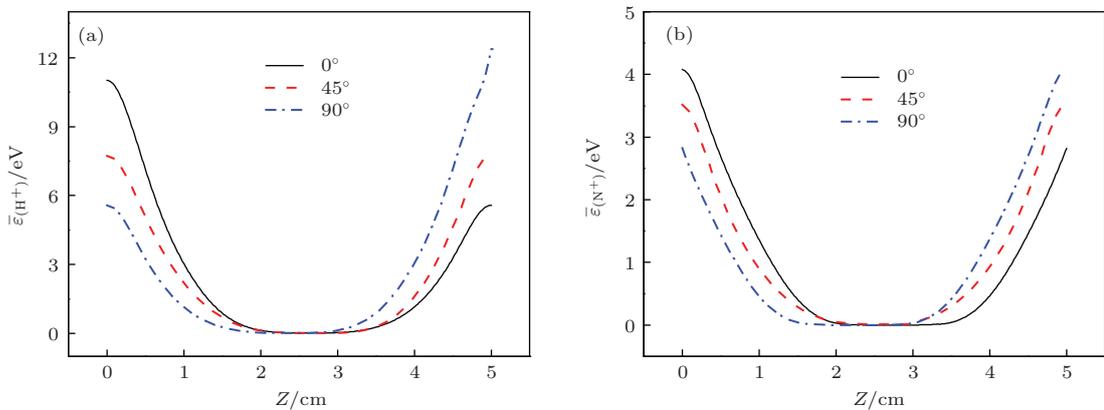


图 9 原子态离子 ( $H^+$ ,  $N^+$ ) 在低频周期内平均能量的轴向分布  $p = 53.3$  Pa, 极板间距  $d = 5$  cm, 掺氮比例 50% [22], 其他参数同图 2

### 4 结 论

采用 PIC/MC 模型模拟了双频电压源 13.56 MHz 和 27.12 MHz 分别接在结构对称的两个电极上的  $H_2-N_2$  混合气体 2f-CCP 特征, 分别计算了平均电势和电场、各粒子 ( $e$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ) 密度、离子流密度的空间分布及能量分布随两谐波之间的相位差  $\theta$  的变化, 研究了其 EAE.

在  $H_2-N_2$  2f-CCP 中,  $H_3^+$  是主要离子, 其密度

较  $H_2^+$  离子大两个量级;  $H_2^+$  离子的密度分布, 与其他离子密度分布不同, 在两个电极的鞘层内分别出现两个峰值, 在等离子体区密度很低. 离子  $H_3^+$  的密度较  $H^+$  大约 3 倍, 但轰击低频电极的流密度大约 0.3 倍;  $H_2^+$  离子的流密度比离子  $H^+$ ,  $H_3^+$  小约 14 倍; 另外,  $H^+$  轰击电极平均能量较  $N^+$  大.

通过调节两列谐波间的相位角  $\theta$ , 可以改变电场、等离子体密度、离子流沿轴向分布及离子轰击电极的能量分布.  $\theta$  为  $0^\circ$  时, 低频电极 (晶片) 附近大质量的离子 ( $H_3^+$ ) 的密度最小, 但三种离子

( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ) 轰击低频电极的流密度和平均能量均最大;  $\theta$  从  $0^\circ$  变化  $90^\circ$  时, 低频电极的自偏压从  $-103\text{ V}$  到  $106\text{ V}$  近似线性增加; 随着  $\theta$  的增加, 三种离子 ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ) 轰击低频电极的流密度有所减小, 轰击高频电极的离子流密度有所增加, 但各粒子流密度随相角的变化均不明显; 在模拟条件下, 当  $\theta$  从  $0^\circ$  变化  $90^\circ$  时, 轰击电极的离子流密度变化约  $\pm 18\%$ ,  $H^+$  离子轰击低频电极的最高能量约减小 2.5 倍, 轰击高频电极的最高能量约增加 3

倍;  $H^+$  轰击两个电极的平均能量约变化 2 倍. 在  $H_2$ - $N_2$ 2f-CCRF 放电中, 能通过调节两谐波的相位角  $\theta$  调制离子能量, 而流密度几乎不变. 这种双频电源分别加在两个电极上放电系统所反映的 EAE, 与双频电源加在同一极板上的 Ar 及  $O_2$  气的实验研究及理论模拟结果定性一致.

附录 A

已知截面数据的碰撞过程列表

表 A1 模型中考虑的电子的碰撞过程

编号	碰撞过程	碰撞类型	参考文献
1	$e^- + N_2 \rightarrow N_2 + e^-$	弹性碰撞	[26] [27]
2	$e^- + N_2 \rightarrow N_2^*(v) + e^-$	总振动激发	[26] [27]
3	$e^- + N_2 \rightarrow N_2^+ + e^-$	总电子激发	[26] [27]
4	$e^- + N_2 \rightarrow N + N + e^-$	离解	[26] [27]
5	$e^- + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e^-$	电离	[26] [27]
6	$e^- + N_2 \rightarrow N^+ + N + 2e^-$	离解电离	[26] [27]
7	$e^- + H_2 \rightarrow H_2 + 2e^-$	弹性碰撞	[28] [29]
8	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^*(v) + e^-$	总振动激发	[28] [29]
9	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	总电子激发 (单重态)	[28]
10	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	总电子激发 (三重态)	[28]
11	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + 2e^-$	电离	[28] [29]
12	$e^- + H_2 \rightarrow H^+ + H + 2e^-$	离解电离	[28] [29]

表 A2 模型中考虑的离子的碰撞过程

编号	碰撞过程	碰撞类型	参考文献
$N^+$			
13	$N^+ + N_2 \rightarrow N^+ + N_2$	弹性碰撞	[30]
14	$N^+ + N_2 \rightarrow N + N_2^+$	电荷交换	[30]
$N_2^+$			
15	$N_2^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + N_2$	弹性碰撞	[30]
16	$N_2^+ + N_2 \rightarrow N_2^*(v) + N_2^+$	总振动激发	[30]
17	$N_2^+ + N_2 \rightarrow N_2 + N_2^+$	电荷交换	[30]
18	$N_2^+ + N_2 \rightarrow N^+ + N + N_2$	离解电离	[30]
19	$N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$	二体反应过程	[31]
$H^+$			
20	$H^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2$	弹性碰撞	[32] [33] [34]
21	$H^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2^*(0 \rightarrow 1)$	振动激发	[32] [33] [34]
22	$H^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2^*(0 \rightarrow 2)$	振动激发	[32] [33] [34]
23	$H^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2^*(0 \rightarrow 3)$	振动激发	[32] [33] [34]
24	$H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$	非对称电荷交换	[32] [33] [34]
$H_2^+$			
25	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H_2^+$	共振电荷交换	[32] [33]
26	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	离子转换	[32] [33]
27	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2 + H$	离子转换	[32] [33]
28	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H_2(v)$	振动激发	[32] [33]
$H_3^+$			
29	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$	弹性碰撞	[32] [33]
30	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2 + H_2$	碰撞诱导离解	[32] [33]
31	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H + H_2$	非对称电荷交换	[32] [33]
32	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H + H + H^+$	非对称电荷交换	[32] [33]
33	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H + H_2$	非对称电荷交换	[32] [33]

## 参考文献

- [1] Chen S T, Chen G S, Yang T J, Chang T C, Yang W H 2003 *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** 4
- [2] Nagai H, Hiramatsu M, Hori M, Goto T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L212
- [3] van Laer K, Tinck S, Samara V, de Marneffe J F, Bogaerts A 2013 *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 025011
- [4] Liu X M, Song Y H, Wang Y N 2011 *Chin. Phys. B* **20** 065205
- [5] Jiang X Z, Liu Y X, Bi Z H, Lu W Q, Wang Y N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 015204 (in Chinese) [蒋相站, 刘永新, 毕振华, 陆文琪, 王友年 2012 物理学报 **61** 015204]
- [6] Lee J K, Manuilenko O V, Babaeva N Y, Kim H C, Shon J W 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 89
- [7] Kawamura E, Lieberman M A, Lichtenberg A J 2006 *Phys. Plasmas* **13** 053506
- [8] Heil B G, Czarnetzki U, Brinkmann R P, Mussenbrock T 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 165202
- [9] Donkó Z, Schulze J, Heil B G, Czarnetzki U 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 025205
- [10] Czarnetzki U, Schulze J, Schunge E, Donko Z 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 024010
- [11] Schulze J, Schüngel E, Czarnetzki U, Donkó Z 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 063307
- [12] Schulze J, Donko Z, Luggenholscher D, Czarnetzki U 2009 *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 034011
- [13] Schulze J, Derzsi A, Donko Z 2011 *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 045008
- [14] Schulze J, Schungel E, Donko Z, Czarnetzki U 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 045028
- [15] Schungel E, Eremin D, Schulze J, Mussenbrock T, Czarnetzki U 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 053302
- [16] Zhang Q Z, Jiang W, Hou L J, Wang Y N 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 013308
- [17] Schungel E, Zhang Q Z, Iwashita S, Schulze J, Hou L J, Wang Y N, Czarnetzki U 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 285205
- [18] Zhang Q Z, Zhao S X, Jiang W, Wang Y N 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 305203
- [19] Shon C H, Makabe T 2004 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32** 390
- [20] Ishihara K, Shimada T, Yagisawa T, Makabe T 2006 *Plasma Phys. Control. Fusion* **48** B99
- [21] Zhang L Z, Yao F B, Zhao G M, Hao Y Y, Sun Q 2014 *Plasma Sci. Technol.* **16** 203
- [22] Uchida S, Takashima S, Hori M, Fukasawa M, Ohshima K, Nagahata K, Tatsumi T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 073303
- [23] Nanbu K 2000 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28** 917
- [24] Zhang L Z, Meng X L, Zhang S, Gao S X, Zhao G M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 075201 (in Chinese) [张连珠, 孟秀兰, 张素, 高书侠, 赵国明 2013 物理学报 **62** 075201]
- [25] Wakayama G, Nanbu K 2003 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31** 638
- [26] Itikawa Y, Hayashi M, Ichimura A 1986 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **15** 985
- [27] Itikawa Y 2006 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **35** 31
- [28] Bogaerts A, Gijbels R 2002 *Spectrochim. Acta B* **57** 1071
- [29] Itikawa Y, Yoon J S, Song M Y, Han J M, Hwang S H 2008 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **37** 913
- [30] Phelps A V 1991 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **20** 557
- [31] Tosi P, Dmitrijev O, Bassi B 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 3333
- [32] Phelps A V 1990 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **19** 653
- [33] Phelps A V 2009 *Phys. Rev. E* **79** 066401
- [34] Simko T, Martisovits V 1997 *Phys. Rev. E* **56** 5908

# Simulations of electrical asymmetry effect on N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> capacitively coupled plasma by particle-in-cell/Monte Carlo model\*

Hao Ying-Ying Meng Xiu-Lan Yao Fu-Bao Zhao Guo-Ming  
Wang Jing Zhang Lian-Zhu<sup>†</sup>

(College of Physics Science and Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

( Received 12 March 2014; revised manuscript received 7 May 2014 )

## Abstract

A N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> capacitively coupled rf discharge has potential applications in etching of organic low dielectric constant (low- $k$ ) material for microelectronics technology. In this paper, we investigate the characteristic and electrical asymmetry effect (EAE) on the N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> capacitively coupled plasma used for low- $k$  material etching by particle-in-cell/Monte Carlo (PIC/MC) model, in which the two frequency sources of 13.56 MHz and 27.12 MHz are applied separately to the two electrodes in geometrically in symmetry. It is found that the plasma density profiles, the ion flux density profiles and the energy distribution of ion bombarding electrodes can be changed by adjusting the phase angle  $\theta$  between the two harmonics. When the phase angle  $\theta$  is 0°, the density of primary ion (H<sub>3</sub><sup>+</sup>) near low frequency electrode (LFE) (wafer) is smallest, whereas flux and average energy of ion (H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>) bombarding LFE are biggest; if the phase angle  $\theta$  is tuned from 0° to 90°, the dc self-bias increases almost linearly from -103 V to 106 V, ion flux bombarding the LFE decreases by ±18%, the maximum of the ion bombarding energy at the LFE decreases by a factor of 2.5. For the N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> capacitively coupled rf discharge, for the case of two frequencies (13.56 MHz/27.12 MHz) applied separately to the two electrodes, can realize separate control of ion energy and flux via the EAE, and is generally in qualitative agreement with experimental and modeling investigation on the Ar and O<sub>2</sub> plasma for a dual-frequency voltage source of 13.56 MHz and 27.12 MHz is applied to the powered electrode. This work supplies a references basis for experimental research and technology that the EAE on the H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasmas is used for organic low- $k$  material etching process.

**Keywords:** H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasmas, electrical asymmetry effect, particle-in-cell/Monte Carlo model

**PACS:** 52.80.Pi, 52.25.-b, 52.65.-y

**DOI:** 10.7498/aps.63.185205

\* Project supported by the Hebei Natural Science Foundation of China (Grant No. A2012205072).

† Corresponding author. E-mail: zhanglz@mail.hebtu.edu.cn