

等离子体加工过程中尘埃微粒行为的研究

顾 琅

中国科学院力学研究所, 北京 100080

提要 在等离子体加工过程中产生的尘埃微粒是影响半导体集成电路生产质量的关键问题, 近年来吸引了不少科学家的注意力。尘埃等离子体已成为等离子体物理中一个重要的前沿分支。本文综述低气压等离子体加工过程中关于尘埃微粒的形成及生长过程、带电机制、作用力、输运特性及尘埃等离子体的强耦合性质等方面的研究进展, 并介绍其主要测量手段, 观测结果及理论模型。

关键词 等离子体; 等离子体; 尘埃微粒; 低气压

1 引言

等离子体技术目前已成为半导体集成电路生产中的关键工艺, 是其他技术难以顶替的。采用等离子体技术进行各种高性能的薄膜沉积、表面改性, 或制取超细粉末、烧结、合成材料等促进了材料工艺的蓬勃发展, 也促进了等离子体科学的进展。最近几年来, 研究等离子体过程中微小颗粒的形成及其行为对等离子体过程的影响就是基于新一代集成电路及表面沉积技术的需要, 当前已成为等离子体物理中一个重要的前沿分支, 简称为尘埃等离子体 (dusty plasma)。

最早涉及到尘埃等离子体领域的是天体物理。在星际空间和电离层广泛存在尘埃粒子。空间体系的热力学、电磁演变均受尘埃影响, 有时是支配性的。尘埃颗粒也会影响到空间和电离层通信中的电磁信号传输。空间飞船揭示了它的存在, 可以用电测法量出撞击在飞船上的微粒。实验室聚变装置中也出现微小颗粒的污染问题。另外, 较早时候就有科学家在等离子体物理实验中利用添加的微颗粒来观察及研究等离子体动力学, 即离子、电子或者某些中性气体的运动。在用等离子体加工的过程中发现有颗粒形成的首次报道是在1985年^[1], 虽然当时已观察到了这些微颗粒在基片上的沉积及造成的污染, 但只在最近几年, 由于制造新一代高密度集成电路的工业以及薄膜沉积技术的发展, 迫切需要解决由于尘埃粒子造成的对质量影响的关键问题, 才促使人们理解到研究在等离子体过程中尘埃颗粒形成的机理、行为的模拟

以及开展真实时间的实验研究的重要性, 这种研究直接关系到离子源设备的设计及控制

尘埃等离子体意指在等离子体中包含了固态的弥散粒子, 事实上通常是电介质材料的微粒, 尺寸范围在几十 nm 到几十 μm 之间。在等离子体环境下, 这些微小颗粒因与电子、离子的碰撞而获得电荷。因为电子的质量比离子小得多, 其热运动速度也高, 因此微颗粒表面往往带的是负电荷, 并有涨落。由于这些微颗粒带有电荷, 在等离子体中它们代表了另一组分, 类似具有质量的离子, 这些带电微粒的存在改变了等离子体的电磁性质。由于尘埃微粒能吸收电子及电子的能量。而带电微粒的电场响应会导致新的波及不稳定性, 这些还未揭开的带电微粒的产生模式、输运特性及动力行为为等离子体物理学家提供了广阔的研究领域, 所有集合等离子体的性质都会因微粒的存在而改变。迄今为止, 发表的有关研究尘埃等离子体的文章内容涉及等离子体加工过程, 空间物理, 基本等离子体物理等^[1, 2, 26, 27]。

近几年来, 研究工业等离子体的科技人员发现在用低气压放电等离子体装置进行沉积或刻蚀等的加工过程中会有微小颗粒形成、生长、或者从真空腔壁上释放, 它们悬浮在基片上方, 接近等离子体鞘层的边界处, 携带电荷, 并受到不同力的作用, 处于不稳定平衡态。在等离子体放电熄灭的瞬间, 等离子体鞘层消失, 这些尘粒会落到基片上, 造成不合格的产品。这已成为当今半导体生产中基片污染的重要原因。许多工作致力于了解尘埃微粒的形成机理、条件、它的行为以及与等离子体的关系等, 以达到控制及避免污染的目的。近来的研究发现^[23], 这些带电的尘埃粒子可形成排列有序的晶格结构, 这为探讨形成新材料途径及研究相变过程提供潜在的应用前景^[36, 37]。

本文旨在对这一领域的研究进展作一综述, 着重于低气压放电条件下的实验及理论研究所涉及的问题包括尘埃颗粒在等离子体过程中的形成及生长、粒子的输运性质及作用力分析、尘埃颗粒与等离子体的强耦合性质探讨、实际参数的影响及控制分析等。一旦所采用的等离子体中形成了尘埃颗粒, 则粒子的输运特性对工件基片表面的污染起了决定性作用。为此必须探讨尘埃颗粒的带电机制和它对等离子体的电效应, 并且对作用在尘粒上的各种力进行分析。

2 实验测量手段

最广泛应用于检测尘埃粒子的方法是激光散射法 (laser light scattering, 简称LLS)。它的一个显著优点是, 颗粒的光散射截面是其半径的强函数^[2, 3]。通常采用实验室常用的氦氖激光器, 其激光束的相对位置可调节, 当颗粒直径约为 $1/4$ — $1/2$ 激光波长范围时, 在一般的粒子浓度下, 微粒的光散射显然可见。可探测的最小颗粒尺寸与激光功率、光检测方法以及实验装置的几何尺寸有关。颗粒直径在几 nm 至几 μm 之间的最易探测到。

悬浮介质中作布朗运动的小颗粒作为光源的散射体使平均光强产生脉动, 通过光子相关方法对检测的传输函数进行分析, 可得到平均粒度及粒度分布。所测量的是整体平均有效直径及分散度, 通过辅助的数学推导可得到粒度分布。光散射实验比较容易, 但是当颗粒尺寸比散射光的波长小得多时, 它的测量精度会大大下降, 只是在瑞利 (Rayleigh) 散射范围内其

散射强度正比于半径的6次方。除激光散射法外，其他的激光方法对不同尺度范围可能会提供更灵敏的方法

夫琅和费衍射 (Fraunhofer diffraction)，或称激光衍射法，要求颗粒直径 $d \gg \lambda$ 。对氦氛激光源 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ，从原理上讲适用于 $6 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$ 的微粒，通过一些物理光学措施也可扩展到 $0.1 \mu\text{m}$ 至 $800 \mu\text{m}$ ，只是其检测到的信号是当激光照射颗粒群后产生的衍射光能量分布，它与颗粒的表面积有关，因而从测得的表面积转换成质量分布，所求得粒径则小于同体积球体颗粒的粒径

尘埃等离子体中放电特性的实验研究主要仍采用朗缪尔探针。朗缪尔静电探针是一种相对简单，早就在直流放电中使用的测量技术，通过探针的伏安特性确定等离子体内部参数，如等离子体空间电位、尺度、电子能量分布函数、带电颗粒浓度等。大多数情况下受探针扰动的等离子体区域只有几个德拜长度的范围，因此是方便有效的测量工具，但对于射频等离子体，应用探针技术有些特殊问题需要解决。射频对单探针特性有干扰，不少文章研究了这个问题。在射频放电情况下，等离子体电位随时间而变动，波动幅值往往超过电子温度 T_e (eV)。如果使探针保持在一个固定的直流偏压下，在探针-等离子体之间鞘层的电压波动会造成一个随时间变化的电流，而使探针的瞬时电流不能反映等离子体参数。同时，在探针-等离子体鞘层上的射频电压改变了探针的浮动电位，使更显负值，且畸变了探针的伏安特性，使从伏安特性推出的电子温度超过实际值，而电子数密度的数值则被低估。由于广泛采用射频电源，近年来采用了一些技术来减轻射频电压的影响。最简单的办法是对探针的伏安特性进行滤波得到时间平均。但探针伏安特性的强非线性使得到的时间平均特性与真实情况不一致。Paranjpe 等人^[4]采用了用外电路调谐的探针来减少由于探针-鞘层之间的射频电压而引起的误差。他们采用这种调制的朗缪尔探针是基于这样的概念，即当鞘层阻抗与探针对地阻抗相比很小时，穿过鞘层的射频电压很小，所以采用一个无源线路使朗缪尔探针如同接到了一个高阻抗线路上。这样的方法简单、无畸变。S. E. Beck 等人^[5]应用这种调谐的探针及LLS对射频等离子体过程中带电颗粒的运动情况进行了研究，并将探针与参数分析仪连接，从探针伏安特性确定各点等离子体电位、平均电子能量、电子的数密度等。实验显示，朗缪尔探针的偏压值及位置都会影响尘粒的运动，这说明引入了如朗缪尔探针所产生的一个局部的静电场，可调制单个尘埃颗粒或粒子云的行为。

3 等离子体加工过程中尘埃颗粒的形成及生长过程

在不同的实验过程中已观察到尘埃微粒的存在，证实是带负电荷，且都悬浮在空间，多数情况下以粒子云的形式出现^[6-10]。如 Spears 等人^[6]采用LLS观察了在PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 过程中的微粒情况，证实在沉积过程中采用的硅烷等离子体能生成微尘粒，它们悬浮在空间，且分布在空间的局部区域。在其他类型的等离子体加工过程(如溅射、刻蚀)中也观察到微粒形成^[7-10]。这说明除了化学反应可生成固体微粒外，一些等离子体的物理过程虽没有复杂的化学反应，也会有尘粒出现，这主要是靶材料或周围壁

部沉积物的剥落造成的, 所有承受离子轰击的表面都可以释放原子到等离子体中, 这造成了粒子的成核及生长。所以, 微粒的生成不仅与等离子体加工的化学因素有关, 还依赖于各种过程参数。

大部分实验都是在平板电极等离子体放电装置中进行的。测量的尘微粒的参数包括颗粒尺寸、密度分布、电荷量、位置及分布情况、微粒的下沉速度等^[11]。不少工作研究了等离子体放电中尘微粒的累积及输运特性。Roth 和 Spear 等人最早用 LLS 观察射频放电中等离子体鞘层边缘的微粒聚集。观察证明, 尘粒主要聚集在接近电极的等离子体鞘层边缘的放电区中。尘粒受到制约的机理还不完全清楚, 但已证明, 在接近鞘层边缘的等离子体中, 沿水平及垂直方向, 其电位都可有一个最大值^[12]。电位在几何上的不连续性使微粒受到制约^[13]。在垂直于电极的方向上, 悬浮在电极上方的负电微粒受到静电推力、重力的作用, 并与等离子体中的粒子(如离子、中性粒子)相碰撞。微粒上带负电荷的过程基本上类同于一个电绝缘表面与等离子体相接触时的带电过程, 产生浮动电位。它携带的稳态电荷量由电子和离子到达微粒的通量相等的条件确定。而实际微粒上的电位取决于它的尺寸, 仅大颗粒情况下才等于浮动电位^[14, 15]。当放电熄灭瞬时, 基片上方的等离子体不存在了, 这些粒子可因重力而降落到基片上, 或者由气流带往出口。目前, 仍不清楚横向制约的原因。粒子云的起始特性与微粒的形成不同, 是由最新形成的微粒向放电区外的输运及在鞘层边缘的进一步成长这两个因素决定的。在低气压时, 非常小的微粒在等离子体中的滞留时间似乎过于短促而难以生长到形成粒子云的尺寸。实验观测结果显示微粒子云的横向位置依赖于如下一些参数: 如反应器的尺寸、气压、气流率及穿过电极间的流动模式。微粒子云的体积随时间常会增加, 但微颗粒并不总是被制约在粒子云中, 在某些沉积系统中, 这些微粒可以相当均匀地分布在放电系统中。

放电的电特性对微粒子云的出现起着相当关键的作用。实验证明当其他参数维持常数时, 较低的射频频率产生的尘粒较少, 粒子云体积也很小。Yoo 等人^[16, 17]详细观察了活性离子刻蚀过程, 针对氩气放电中硅及二氧化硅的情况, 研究射频功率及气压对临界特性的影响, 研究结果证实, 如果射频功率及压力低于一定值时无微粒子云形成。此阈值条件大约与一个明显的刻蚀率的下降相对应。微粒子云的位置及尺寸与压力、气流的流动率有关, 在一定低压力和流动率条件下, 粒子云可离开基片上方移往出口。实验中出现粒子云时的微粒直径约为 200nm, 在进一步发展时粒子云体积增加, 微粒尺寸的分布也变宽。Yoo 等人认为可能是硅原子导致了颗粒成核及生长。这个观点受到了其他溅射及活性离子刻蚀实验的支持。Carlile 等人^[12]在 SF₆/Ar 平行板等离子体发生器中进行了硅片上的微粒计数, 分别施加了 13.56MHz 及 100kHz 频率电源, 发现随着射频功率的增加以及刻蚀时间的增加, 粒子数目也增加。他们结合 LLS 及调谐的朗缪尔探针研究射频等离子体中粒子的形成, 在侧壁外放置了永久磁铁以约束等离子体, 典型的等离子体条件为 2Pa, Ar 气体, 气流率为 20sccm (即标准条件下的气流率 20cm³/min), 功率为 250W。微粒容易出现在驱动电极鞘层边缘、基片的中心上方以及基片边缘的一个圆环上方。这些区域对应应有等离子体电位的局部最大值。Praburam 等人^[10]观察了采用石墨电极的氩气射频等离子体在溅射过程中亚微细碳粒子的生长, 它们成层悬在空间, 形

成粒子云, 其厚度小于0.5mm. 当附加了SF₆气体后, 会产生附加的粒子云. Graves等人^[18]调查了电极温度对微粒形成的影响, 发现了尘粒的热泳效应, 即尘微粒趋于冷电极的效应, 从而建议可以热泳效应作为粒子污染控制的一个手段. 他们还从光学辐射光谱(OES——optical emission spectroscopy)及电测量结果, 注意到粒子存在时的放电特性类似于增加一层附加电子气体情形.

由于高密度、低气压等离子体源的一系列优点, 目前很大的兴趣集中在这类装置中尘埃微粒产生的模式及输运特性上. 主要是对已有商业产品并应用于生产中的ECR (electron cyclotron resonance) 装置, 即电子回旋共振高密度等离子体源, 进行实验观察及分析. 例如, Graves等人^[19]通过模型分析预测了在ECR源中的尘埃微粒数会少于平行平板电极等离子体源中的微粒数, 而后Selwyn等人^[20]报告了用LLS方法的测量结果, 证实了Graves等人的预测. Blain等人^[21]进行了一系列实验, 讨论尘埃颗粒的来源及影响尘埃微粒附加到基片上的因素, 包括微波功率、射频偏压、电极温度、基片夹件结构的影响等, 他们报道了后信息处理得到的基片表面粒子的计数结果. 显示等离子体的存在, 特别当基片上施予射频偏压时, 会有更多来自壁部残膜的微粒附加到基片上. 对电极温度影响的研究显示, 对ECR装置来说, 由于是高密度等离子体源, 热泳力和重力相对都不重要, 离子阻力, 即微尘粒在离子气中运动遇到的阻力, 则是重要的. 在ECR中, 基片表面温度大约比电极温度(20)高出10—20(电极有冷却). 温度梯度引起的热漂移力和颗粒直径的平方成正比, 而重力随颗粒直径的三次方变化, 所以相对地说, 由热梯度引起的热泳效应在小颗粒尺寸时影响较大, 此热漂移力趋使微粒离开基片. 实验证明, 高密度源中影响微粒输运的主要作用力是离子的拉曳力, 即等离子体的存在提供了一个垂直方向上的离子对微粒的拉曳力. 在不放电时大多数射入的微尘粒都有足够的径向动能, 不会落到基片上.

4 尘埃等离子体的强耦合性质研究

等离子体中的尘埃颗粒表面, 同任何暴露于等离子体中的表面一样, 会由于收集电子、离子而携带电荷, 或由于光电发射、二次发射而产生电荷改变. 如果经过鞘层电场加速的电子流有足够大能量, 则可引起尘埃粒子二次电子发射, 而使尘埃粒子上电荷数减少, 电势升高. 等离子体中非均匀和随时间变化的电场也会影响尘埃颗粒的电荷情况. 在没有电子发射情况下, 带电过程由周围等离子体中进入的电子、离子的能量支配, 由于电子的迁移率高, 所以尘埃微粒带负电荷. 例如, 在一典型的辉光放电中, 1μm直径的颗粒可以携带10³—10⁵e的电荷^[21], 如果颗粒半径是a, 它的电容量C = 4ε₀a, ε₀为介电系数. 所携带的电荷量Q_p可以用颗粒的表面稳态电位表示, 即

$$Q_p = c\phi_s$$

其中φ_s是稳态表面电位. 作为单个隔离的颗粒所携带的电荷, 可由电子和离子通量相等推出. 每个微尘粒由相反电荷的德拜云包围着, 屏蔽尺度即λ_D. 这样得到的电荷量及电位适用于尘粒密度较低的情况. 当尘粒密度达到一定水平, 等离子体中的电子密度n_e耗尽时, φ_s及

Q_p 均减小。以电子、离子组成的背景等离子体自洽调整使尘粒周围形成德拜屏蔽。颗粒所带电荷越大,说明它与周围粒子之间的库仑位能越大,可以用库仑位能相对于热能之比来反映等离子体中微尘粒的热动力学行为,即定义

$$\Gamma = Q_p^2 / 4 \epsilon_0 K_B T_p \Delta$$

这里 Γ 称为库仑耦合参数,反映电耦合强度。 K_B 为玻尔兹曼常数。 Δ 表示微粒间距 ($\Delta = n_p^{-1/3}$, n_p 为尘粒密度), T_p 为微粒温度。一般认为当 $\Gamma > 2$ 时就称为强烈耦合。这意味着库仑位能,即粒子间的电场位能大于热能。在低气压放电情况下,中性气体对等离子体中的微粒起冷却作用,使其处于低温,尘微粒上电荷携带量又往往相当大,可达 $10^3 - 10^5 e$ 量级 (e 为电子的电荷量, $1e = 1.6 \times 10^{-19} C$) 所以具有强耦合性质。目前这方面的研究还刚开始。有关带电颗粒与背景等离子体强耦合性质的问题,包括了放电中强集电场的波动对颗粒行为的影响,尘粒密度达到一定值时粒子间库仑力对颗粒分布及运动的影响,尘粒对局部的等离子体密度、电子能量分布,以及对电离率的影响等。其中一项颇引人注意的实验研究结果是关于库仑固化的可能性研究。Ikezi^[23] 提出,对带电尘埃粒子来说,当它们通过静电力与其他粒子强烈耦合时,若它们具有很小的热运动,就有形成库仑固化结构的可能性。H. Thomas 等人^[23] 通过实验证明,在一定条件下可形成库仑晶格结构——即在等离子体中的尘埃粒子从随机聚集到有规则的晶格结构的相变。此实验是在约 200 Pa (2 mbar) 低气压下用低功率氩气放电, 13.56 MHz 射频信号施加在下电极上,电极之间距离为 2 cm,下电极加直流偏压,并将 7.0 μm 直径的几 mg 球粒密胺甲醛经筛子从上电极的孔中放入。由实验可以看到这些微粒以薄盘形云层浮在下电极中心处靠近电极鞘层的等离子体边界上。通过氦氖激光观察,可用肉眼看到粒子分布。根据用透镜配合的摄像机提供的图像分析证明尘埃粒子呈六角形晶格结构,平均粒子间距 Δ (即晶格常数) 是 250 μm 。估算库仑耦合系数 Γ 大于 20700,粒子的电荷量大约在 $-9800e < Q_p < -27300e$ 的范围内。大电荷量使粒子间库仑力变强,而中性气体冷却微粒到较低温度,所以容易形成晶体结构。当射频功率增加时,粒子运动变激烈,失去平衡位形,从而粒子云更像液体,只是没有观察到粒子云明显的相变。静电浮力来自鞘层电场所对应的下方电极的负直流偏压。颗粒不能对 13 MHz 的射频场作出快速反应。静电力与重力、离子拉曳力平衡。当正离子流向下电极时,它对微粒存在拉曳力。由于地球的重力场限制了等离子体晶格的形成,所以他们正计划进行微重力条件下的实验。Farouki 和 Hamaguchi^[25] 建议用两个无量纲参数 Γ 和 $\kappa = \Delta/\lambda$ 来描述带电尘粒的热动力学。他们所做的数值模拟显示,在一个临界值 Γ_c 时出现液相和固相间的相变,而 Γ_c 值又依赖于 κ 值大小。在一定尘粒密度下,对 $\kappa = 0.5$ 情况, $\Gamma_c \geq 100$ 时出现液-固相变。Chu 等人^[22] 进行了库仑固化的实验观察,研究了微弱电离的射频放电中尘埃等离子体的集合特性。实验中尘埃微粒 (SiO₂) 是在一个 SiH₄/O₂/Ar 放电中产生的,即它由气相复合而成。微粒尺寸可通过控制气体反应时间及压力来改变。实验在中空柱形磁控系统中进行,光学测量显示,负电微粒悬浮在具有最低静电位能的区域。通过控制外部放电参数可形成尘粒的库仑固化。实验也观察到当等离子体中的电场大幅度涨落时,微粒运动可变得紊乱,当微米级尘粒密度达到一阈值时,产生一个频率约 12 Hz 的振荡,而电子密度伴随着尘埃微粒的密度振荡也产生振荡。他们报道,当氩气压力增加到几十 Pa (几

百 m Torr) 时, 强烈抑制了等离子体和尘微粒的振荡, 从而导致库仑固化的形成。观察到固化微粒的直径可从几 μm 到 1mm, 粒子间距可从几百 μm 到几 mm。微尘粒的紊乱运动特性反映了带电微粒与背景等离子体之间的强烈耦合。在低气压下, 中性气体密度低, 不可能导致任何对流形式波动, 微尘粒又具有相当的质量, 不可能被单个的电子、离子或中性原子的随机运动而驱动, 因此, 微粒的紊乱运动是由放电情况下的强集合电场的涨落造成。在尘埃等离子体中的低频振荡需满足一定条件, 即颗粒密度及尺寸要达到一定阈值。当增加气压时微尘粒的生长率也随之增加。尘埃微粒不仅与其他带电粒子通过电场作用, 且对电子、离子而言, 它们也是源或吸收器, 因而会影响局部的等离子体密度和电子能量分布, 并且影响激发和电离率。

等离子体晶体 (plasma crystal) 已引起等离子体物理学界及固态物理学界的兴趣, 等离子体结晶被视为是一种晶体形成的新方法。最近的文献 [36] 指出, 等离子体晶体形成, 即在尘埃等离子体中的库仑结晶化, 有其独特的特性, 即它可采用常规设备器件产生且易于观察和控制。正如上面谈及的, 它可通过改变等离子体放电的一些外部参数, 如中性气体压力、射频功率、气体的种类等来控制。研究尘埃等离子体库仑结晶化的装置既可作为研究等离子体强烈耦合特性的工具, 又可作为研究通常的晶格特性、相变等固态物理的实验工具。

已有一些实验小组证明了在实验室条件下形成等离子体晶体的可能性, 指出形成晶体的条件是, $\Gamma \geq \Gamma_c$ 以及 $\Delta \leq \lambda_D$ 。关于等离子体晶格化的研究所期望的内容包括:

(1) 在等离子体物理方面, 为多组元等离子体及强耦合等离子体领域提供与理论及模拟相吻合的实验结果。

(2) 在固态物理中位错、晶格缺陷、热力学、与波的相互作用、共振等均是相当重要的课题。利用等离子体晶格化实验研究这些问题, 并将其理论及实验结果推广到原子/结晶分子的情况是十分有意义的。

(3) 临界现象研究, 相变的高分辨率测量看起来在等离子体晶格化中是可以做到的^[37]。

(4) 一些其他应用, 如用于半导体的掺杂过程及作为实验系统用来研究超微晶体中的非线性效应等。

5 等离子体中尘埃微粒模拟

等离子体中尘埃微粒的模拟主要有3方面内容, 即微粒的带电性质, 微粒对等离子体的电效应及作用在微粒上的力。尘埃微粒的屏蔽效应对尘粒上的作用力(除重力以外)是关键的。

在天体、星际领域中较早开展了对尘埃等离子体的研究, 主要针对尘粒的带电及屏蔽性质。80年代陆续发表了一些文章, 讨论尘埃颗粒上承受的作用力^[26, 27]。空间尘埃等离子体的研究可预示在工业过程中的尘埃等离子体的一些性质, 但两者的条件不同。工业过程中的等离子体其密度比空间的大得多, 一般低气压放电装置中约 10^9 — 10^{12}cm^{-3} 范围, 尘粒的密度也大, 当然等离子体放电过程中的碰撞几率也比空间等离子体的大, 其德拜屏蔽长度与粒子间隔的比一般远小于1。然而, 空间与工业过程中的尘埃等离子体也有很强的相似之处, 例如, 一般

情况下等离子体中的尘粒总是带负电荷, 尘埃微粒的直径可从十几 nm 直到上百 μm 量级, 它们是大质量的负电离子, 带有成千上百的电荷; 与单个较轻的正离子比起来, 具有更低的迁移率。正如质轻的电子可以屏蔽正离子一样, 正离子也屏蔽质量更大的带电负尘粒, 因此尘粒附近的离子密度、鞘层结构及尘粒的电位均是影响屏蔽效应的十分重要的因素, 它们决定了离子阻力, 静电力的相对比值

如果尘埃微粒较大, 特别是大于或等于电子德拜长度——在加工用的等离子体中大约为几十到 $100\mu\text{m}$ 量级, 尘粒电位将达到浮动电位 V_f ^[12]。当尘粒尺寸很小时 (如: $< 1\mu\text{m}$), 情况就比较复杂了, 主要是出现了轨道效应, 必须解自洽场来求得电位。Daugherty 和 Graves 等人^[15]采用无碰撞轨道理论模型来描述低气压放电中, 单个尘颗粒在等离子体中的鞘层结构。实际上这是按照泊松-符拉索夫电探针理论的描述建立的模型, 即等离子体流体描述方法。在低气压放电中, 当 $1/(n\lambda_D^3)$ (这个尺度表示在一个德拜体积中等离子体粒子数的倒数, 这里 λ_D 为德拜长度, n 为等离子体密度) 很小时, 借助于等离子体系统的方程描述是可行的。换句话说, 在一个尘埃微粒的周围, 有足够的等离子体存在, 单个库仑碰撞的效应与集合效应相比可以忽略, 所以可由刘维方程简化到符拉索夫方程来描述粒子相空间的分布函数与自洽电场的关系, 即

$$\mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) - \frac{e}{m} \nabla \phi \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (1)$$

这里 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ 是单种粒子的分布函数, ϕ 是集合场电位, e/m 是电子的荷质比。场电位 ϕ 可通过泊松方程求解。由于局部的电子、离子密度是位置的函数, 即 $N(r) = \int f d^3\mathbf{v}$, 所以电位 ϕ 也随位置 \mathbf{r} 改变, 即 $\phi(\mathbf{r})$ 。其泊松方程为

$$\nabla^2 \phi = \frac{e}{\epsilon_0} (N_e - N_+) = \frac{e}{\epsilon_0} \left[\int f_- d^3\mathbf{v} - \int f_+ d^3\mathbf{v} \right] \quad (2)$$

(1) 和 (2) 组成耦合方程组。可以假定远离尘粒的离子能量分布是均匀的及单值的, 从而避免对能量空间积分来求解, 也可直接用迭代法解。采用无碰撞流体理论的有效尺度范围是粒子尺度大于相应的德拜长度, 但小于最小碰撞平均自由程, 因为粒子太小 (如 $< 1\mu\text{m}$), 由于等离子体的内在不连续流体描述, 即符拉索夫方程不适用。在典型的等离子体密度下, 单尘粒的表面电位是 $2K_B T_e$ 的量级。

从物理上理解, 尘粒鞘层中的空间电荷分布影响了电子及离子的运动轨迹, 所以必须先求得净电荷密度作为位置函数的表达式, 然后代入到泊松方程中求解它。在大于德拜长度, 小于最小碰撞平均自由程的尺度范围内, 鞘层的厚度随颗粒的尺寸改变, 尘埃微粒在等离子体中被正离子包围而屏蔽。Graves 等人^[15]发现, 对于微粒尺寸小于德拜长度的情况, 采用一个线性化德拜长度 λ , 则德拜-许克尔方程 (Debye-Hückel) 对求解微粒鞘层电位的变化是十分好的近似。 λ 有

$$\frac{1}{\lambda} = \left[\frac{e^2 N}{\epsilon_0} \left(\frac{1-\eta}{K_B T_e} + \frac{\eta}{K_B T_i} + \frac{1}{2E_+} \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中 N 是远离微粒的等离子体密度, K_B 是玻兹曼常数, T_e 是电子温度, T_i 是离子温度, E_+ 是正离子能量, η 是负离子携带电荷所占比例 $\eta = [N_i / (N_i + N_e)]$. 在许多等离子体过程中是包含负离子的 这里 $N_e(\cdot) + N_i(\cdot) = N_+(\cdot) = N$. 设尘粒为单个小颗粒, 颗粒半径 a , 电位 ϕ_a , 德拜-许克耳方程为

$$(\nabla^2 - K_0^2)\phi = 0 \quad (4)$$

颗粒外的鞘层电位为 $\phi(r)$, 此方程中的 $K_0 = \frac{1}{\lambda}$, 方程的球形对称解是

$$\phi(r) = \phi_a \frac{a}{r} \exp[-K_0(r-a)] \quad (5)$$

$$\phi_a = - \frac{K_B T_e}{2e} \ln \left[\frac{T_e M_i}{T_i m_e} \right] \quad (6)$$

式中 e 是电子电荷量, M_i 及 m_e 分别为离子及电子质量 也就是说小于德拜长度的微粒其鞘层电位变化是近似于屏蔽库仑模型, 采用线性化德拜长度, 即大多数的正屏蔽电荷在尘粒附近是位于一个线性化屏蔽长度内 当尘粒半径达到德拜长度后, 此模型不再适合 换句话说, 采用库仑屏蔽电位分布的条件是 $a/\lambda \ll 1$.

在讨论尘粒的有效屏蔽长度, 电位剖面及尘粒上受到的作用力时, 都是在低气压条件下, 尘粒浓度足够低, 尘粒之间及尘粒-等离子体相互作用可以忽略情况下进行的 McCaughy 等人^[14]用蒙特卡洛模拟计算显示, 当等离子体中的尘粒密度 N_p 与气体压力 P 的乘积, $N_p \cdot P > 1.33 \times 10^7 \text{ Pa/cm}^3$ 时, 等离子体的特性将受到影响, 即尘粒对等离子体的作用 (如对电子能量分布的影响) 不能忽略

当等离子体中不存在负离子时, 线性化德拜长度 λ 是在电子德拜长度与离子德拜长度之间, 即

$$K = \frac{1}{\lambda} = \left[\frac{e^2 N}{\epsilon_0} \left(\frac{1}{K_B T_e} + \frac{1}{2E_+} \right) \right]^{1/2} \quad (7)$$

因为 $K_B T_e \gg E_+$, λ 更接近于纯离子德拜长度 Daugherty 和 Graves 等人在稍后的文献 [28] 中采用德拜-许克耳方程进一步计算了单个尘粒上的静电力 计算时整个尘粒-鞘层体系受一个恒定电场 E_0 的作用

边界条件为

$$r \rightarrow \infty, \quad \phi(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta$$

$$r = a, \quad \phi(r, \theta) = \phi_a$$

$$(\nabla \phi)_{\theta} = 0$$

即对导体来说 $\nabla \phi$ 对其表面的切向分量为零 被扰动的电位解为

$$\phi(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \phi_a \frac{a}{r} \exp[-K(r-a)]$$

$$+ E_0 \frac{K^2 a^2}{1 + Ka} \exp[-K(r-a)] \left[\frac{1}{Kr} + \frac{1}{K^2 r^2} \right] \cos \theta \quad (8)$$

显然此电位是3个电位场的叠加, 第一项是恒定外加场电位, 第二项是德拜-许克耳电位, 最后一项是等离子体极化响应

在没有等离子体的情况下, $K = 0$, 此方程简化到一个带电球处于真空中具有恒定外加电场 E_0 情况下的电位, 即

$$\phi(r, \theta) = \phi_a \frac{a}{r} + \left[-E_0 r + \frac{E_0 a^3}{r^2} \right] \cos \theta \quad (9)$$

在带电球上的静电力可通过对应力张量球表面积分得到, 即

$$F = \epsilon_0 \int_{\text{表面 } r=a} \mathbf{T} n dA \quad (10)$$

其中 \mathbf{T} 是应力张量, n 是球体单位外法向量 由于球对称, 可作如下简化: 当恒定电场的方向 $z = r \cos \theta$ 时, 作用在尘粒上静电力可写为

$$\begin{aligned} F_z &= -a^2 \epsilon_0 \int_0^\pi [(\nabla \phi)_r]_{r=a}^2 \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &= \frac{4}{3} \epsilon_0 a \phi_a E_0 [(Ka)^2 + 3(Ka) + 3] \end{aligned}$$

此结果可通过引用此带电球的电容 C 而作进一步简化

设球面的电荷密度为 $\sigma(\theta)$, 则

$$\sigma(\theta) = -\epsilon_0 \left. \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \right|_{r=a} \quad (11)$$

总电荷

$$\begin{aligned} Q &= C \phi_a = 2\pi a^2 \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin \theta d\theta \\ &= 4\pi \epsilon_0 a \phi_a (1 + Ka) \end{aligned} \quad (12)$$

代入到 F_z 表达式中

$$F_z = Q \left[E_0 \left(1 + \frac{(Ka)^2}{3(1 + Ka)} \right) \right]$$

这说明一个尘粒在等离子体中, 当 $a/\lambda \ll 1$, 并且采用的德拜-许克耳方程的条件满足时, 其静电力几乎等于 QE_0 . 这意味着等离子体并没有屏蔽电场, 从而没有减少静电力 事实上, 等离子体在外加电场作用下的极化给出了一个附加的弱电场作用于球表面, 但这可以忽略, 因此总的静电力可用 QE_0 表示, 即与带电球在真空中受电场作用时受到的力一样

离子阻力的计算 (尘埃颗粒在离子气中运动所受的力) 在得到尘粒周围的电位分布后, 结合经典的散射理论可计算动量交换横截面 $\sigma(v_+)$. 离子速度分布函数一般为麦克斯韦分布,

正离子与尘颗粒间相对速度 $v_p = v_D - v_p$ 。尘颗粒速度 v_p ， v_D 为离子漂移速度，离子阻力为

$$F_{\text{ion drag}} = K_{\text{mt}} \bar{N}_+ M_+ v_p$$

$$K_{\text{mt}} = \int_0^{\infty} \sigma(v_+) v_+ f(v_+) dv_+$$

其中 K_{mt} 是动量交换比例系数， M_+ 为离子质量， \bar{N}_+ 为平均离子密度，正离子与尘粒鞘层相互作用，基本上是库仑碰撞交换动量。除了离子阻力以外，还有与中性气体原子或分子碰撞而产生的阻力，此力大小与腔室气压有关，可根据气体动理论计算，即

$$F_N = N v_R^2 m_n (ra^2)$$

这里 N 为中性气体密度， v_R 为相对速度， m_n 为中性粒子质量

除以上力之外，还有重力，热漂移力，但在通常放电条件下，这些力影响都较小。由作用力分析可以预示颗粒的轨迹及积聚情况。Graves 等人采用线性化德拜长度来描述电子及离子两者对尘埃颗粒的屏蔽作用，其条件为颗粒直径远小于 λ ，以及鞘层没有受到等离子体流动的影响而产生畸变。这些作用力的表示式与局部等离子体条件，即等离子体密度、电子温度、正离子能量、电场、离子质量有关。

近年来高密度离子源的研制使尘埃等离子体研究自然地把相当大的注意力转向它。例如 Graves 等人^[19]采用上述方法对高密度 ECR 源中的尘粒踪迹进行研究，预示了在高密度源中的尘粒污染情况会比平板电极电容耦合等离子体源的情况好得多。这一点后来已被 Selwyn 等人^[20]的实验证实。这是由于在 ECR 源中的离子密度高得多，中性粒子少，离子阻力显然阻碍了尘粒降落到基片表面上，且等离子体电位低，尘埃微粒不容易聚集在基片上方，即等离子体鞘层边缘。而在平板电极电容耦合放电的等离子体源中基片附近鞘层电压相对高得多，这使尘粒容易被捕获聚集。另外，在高密度离子源中直径大于几个 nm 的颗粒很容易得到足够能量逃逸出鞘层边缘区，这也阻碍了尘粒在基片表面的降落。模拟计算的结果还表明，如果在高密度源中使壁部的沉积薄膜无内应力，即不容易剥落，则等离子体腔室可以保持清洁。

上述的研究模型是从静电探针的鞘层理论延伸而来的。尘埃微粒表面的电荷由周围等离子体中的离子、电子到达尘粒表面的通量平衡求得，并未考虑尘粒-尘粒之间的相互作用，等离子体与尘粒相互作用，以及可能的光辐射、二次电子发射等因素。在典型的等离子体密度下，在薄膜加工过程中，等离子体电位大约 $2k_B T_e$ 的量级，尘粒上的电荷量大于 $10^3 e$ ， e 为电子电荷单位。McCaughey 等人^[14]应用蒙特卡洛模拟考察了尘粒对电子能量分布的影响，发现由于尘粒对电子能量分布的阻尼而存在大的动量交换横截面。当尘粒密度增加时使电子的冲击比例系数降低。当 $N_p P > 1.33 \times 10^7 \text{ Pa cm}^{-3}$ 时，对等离子体特性产生的影响就必须考虑。这里 N_p 为尘埃微粒密度， P 为气体压力。在文章 [29] 中 Choi 等人在讨论较高密度尘粒或者较大尺寸尘粒下的自洽电场分布时应用了此结果来修正电子输运系数。尘埃微粒与等离子体中电子之间的碰撞对电子能量分布可能影响很大。对 $1 \mu\text{m}$ 直径的微粒，当浓度 N_p 约在

10^3 — 10^5 cm^{-3} 范围内时, 高能部分的电子分布减少, 从而降低了气体电离率 当 $N_p P > 1.33 \times 10^7 \text{ Pa cm}^{-3}$ 时肯定已形成粒子云, 尘粒的影响会变得相当明显, 这与实验中观察到的尘粒对等离子体阻抗及刻蚀率的影响是一致的^[15, 31].

近来, 尘粒上电荷涨落的影响已有研究报道^[30, 31]. Cui 和 Goree 讨论了在等离子体中由于不连续电荷 (离子, 电子) 形成的集合电流使单个尘埃颗粒表面上的电荷量按平衡值 Q 波动 电子及离子在尘粒表面上被捕获的几率依赖于尘粒的电位 导致尘埃微粒上的电荷变化原因大致有两类: 第一类是等离子体参数的扰动或空间分布上的瞬时变化 例如电子温度的改变, 及当经过鞘层电场加速的电子流具有足够大能量时, 可引起尘埃微粒的二次电子发射, 从而导致尘埃颗粒上电荷量的减少, 电位势升高 再如等离子体中非均匀分布的鞘层和随时间变化的电场也将影响尘埃颗粒的电荷值 尘埃粒子的密度足够大时, 尘粒之间的强耦合也会影响其电荷量下降 这类原因造成的电荷涨落原则上仍可用连续电荷模型描述^[30] 当等离子体扰动加大, 且扰动速度比尘埃带电时间更快时, 所造成的影响明显 另一种电荷涨落原因是前面提到的由电荷携带者的不连续性质引起 尘埃颗粒的表面随机地吸收电子和离子 尘埃颗粒上电荷量的变化导致作用在尘粒上力的变化, 以及与等离子体之间复杂的耦合关系 在空间等离子体研究中最先发表有关这方面文章, 近来已开始研究实验室等离子体加工过程中的这种现象及其模拟 Choi 和 Kuchner^[29] 研制了一个含尘埃单元来模拟尘埃粒子的带电机理, 给出了随时间变化的涨落 Cui 和 Goree 等人^[30] 先用连续电荷模型计算集合电流, 然后导出单位时间内粒子 (电子, 离子) 集合的几率 和电流一样, 此几率依赖于尘粒的位置 用此数值模拟估算不连续电荷涨落的幅值及时间尺度 这些模型都假定了颗粒半径远小于德拜长度 λ , 而 $\lambda \ll \lambda_{\text{mf}}$ (平均自由程). 此假设下可以应用探针轨道理论来估算集合电流 计算结果表明电荷涨落集中在低频域 Jana 等人^[31] 研究了电荷涨落的集合效应, 如由于电荷涨落导致的不稳定离子波 已经开始研究有关具有变化电荷的尘埃等离子体动理论, 及电磁波在尘埃等离子体中的传播^[32, 33]. 如 Vladimirov^[32] 等人研究了尘埃等离子体电磁辐射和 Langmuir 波的传播

电荷涨落的概念对星际等离子体及尘埃等离子体可能都是实质性的, 只是还未揭示 在空间等离子体领域中, 尘粒上的电荷涨落会影响尘埃在等离子体中的运动, 因为静电力 QE 及罗仑兹力也将因此波动 另外, 在空间等离子体中光电辐射常是一个重要过程, 它可导致电荷在正、负值间涨落^[30], 这促使颗粒凝聚生长, 因为带相反电荷的颗粒相吸, 再有, 电荷涨落可能改变等离子体中波的散射及色散关系^[26, 34] 对等离子体过程实验来说, 如果在足够电子发射下颗粒上的电荷会在正、负之间波动, 那么, 这可能是有实用意义的, 因为一般认为只是带负电的颗粒被制约在放电中, 从而很可能会提供一个排除尘埃污染的途径

在模拟等离子体中尘粒输运特性的同时, 尘埃颗粒与等离子体鞘层间相互作用的研究也是必要的 尘埃颗粒由于各种力的作用, 相对集中于等离子体鞘层附近 这些尘埃粒子影响电极 (或基片) 附近鞘层结构以及电子、离子的输运性质 总的来说, 尘埃粒子的存在吸收了由等离子体鞘层加速的高能电子, 导致电离率下降及增加了放电不稳定性 由于电极鞘层 (或基片附近鞘层) 是低气压等离子体中最重要的区域, 表面处理过程都是在鞘层中进

行, 因此研究尘埃等离子体中尘粒与等离子体鞘层的相互影响是很重要的

6 尘颗粒污染与装置设计的关系

从已有的研究中可以看到, 在等离子体加工过程中粒子云及尘粒污染形成的一些因素直接与装置设计有关。比如, Sykwyn^[35]强调, 在放置基片的电极上任何材料或几何的不连续性都可能在此处上方等离子体中引起尘粒子陷落。这类不连续也包括在一个平板电极上基片的边缘或电极表面的一个螺孔, 包括所有可引起等离子体电位局部最大值的因素。所以谨慎考虑这些设计因素可以大大减少尘粒对基片的污染。当然, 一个重要因素是在加工过程中颗粒从反应器壁部的释放。它可以是由于壁部机械应力或者尘粒带电量足够高, 以至于可以克服附着力进入气相所致。这些因素是可以通过适当的设备及过程设计来控制的。

参 考 文 献

- 1 Roth R M, Spears K G, et al *Appl Phys Letter*, **46** (1985): 253
- 2 Steinbruchel C. Particles in thin-film processing plasmas. In: Francombe Maurice H, Vossen John L (ed). *Plasma Sources For Thin Film Deposition and Etching*. Academic Press Inc, New York (1994): 289- 318
- 3 Van de Hulst H C. *Light Scattering by Particles*. Dover, New York (1957): 385- 390
- 4 Paranjpe A jit P, et al *J. Appl Phys*, **67**, 11 (1990): 6718
- 5 Beck S. E., et al *IEEE Trans on Plasma Sci*, **22** (April, 1994): 128
- 6 Spears K G, et al *IEEE Trans, Plasma Sci*, **14** (1986): 179
- 7 Durham J A, Steinbruchel Ch. Proc. 8th Symp. Plasma Process. in: Mathas G S, Hess D W (eds). *The Electrochemical Society*, Pennington, New Jersey (1990): 20
- 8 Jellum G M, Graves D B. *J. Appl Phys*, **67** (1990): 6490
- 9 Shiratani M, Fukuzawa, Watanabe Y. *IEEE Trans Plasma Sci*, **22** (1994): 103
- 10 Praburam G, Goree J. *J. Vac Sci Technol*, A **12**, 6 (Nov. 1994): 313
- 11 Bohme W, et al *IEEE Trans Plasma Sci*, **22**, 2 (1994): 110
- 12 Carlile R N, et al *Appl Phys Lett*, **59** (1991): 1167
- 13 Selwyn G S, et al *J Vac Sci Technol*, A **9** (1991): 2817
- 14 McCaughey M J, Kushner M J. *J. Appl Phys*, **69** (1991): 6952
- 15 Daugherty J E, et al *J. Appl Phys*, **72** (1992): 3934
- 16 Yoo W J, Steinbruchel Ch. *J. Vac Sci Technol*, A **11** (1993): 1258
- 17 Yoo W J, Steinbruchel Ch. *J. Vac Sci Technol*, A **10** (1992): 1041
- 18 Jellum G M, Daugherty J E, Graves D B. *J Appl Phys*, **69** (1991): 6923
- 19 Kilgore M D, et al *J. Vac Sci Technol*, B **9** (1994): 486
- 20 Sykwyn G S, et al. In: Mathad G S, Hess D W (eds). Proc. 9th Symp. on Plasma Processing. Pennington, New Jersey. Electrochemical Society (1992): 236
- 21 Blain M G, et al *Plasma Sources Sci Technol*, **3** (1994): 235
- 22 Chu J H, Du Ji Bin, L in I. *J. Phys D: Appl Phys*, **27** (1994): 296
- 23 Thomas H, et al *Physical Review Letters*, **73** 5 (1994): 652
- 24 Ikazi H. *Phys Fluids*, **29** (1986): 1764
- 25 Farouki R T, Hamaguchi S. *Appl Phys Lett*, **61** (1992): 2973
- 26 Goertz C K. *Rev. of Geophys*, **27** (1989): 271
- 27 Whipple E C, et al *J. Geophys Res*, **90** (1985): 7405
- 28 Daugherty J E, Porteous R K, Graves D B. *J. Appl Phys*, **73**, 4 (1994): 1617
- 29 Choi S J, et al *IEEE Trans on P. S.*, **22** (April, 1994): 138
- 30 Cui Chunshi, Goree J. *IEEE Trans on P. S.*, **22** (April 1994): 151
- 31 Jana M R, et al *Phys Rev. E*, **48**, 5 (Oct 1993): 3930- 3933

- 32 Vladimirov Sergey V. *Phys Plasmas*, **1**, 8 (1994): 2762
33 Tsytoich V N, Havnes O. *Comment Plasma Phys Controlled Fusion*, **15** (1993): 267
34 Bingham R, et al *Phys Fluids*, **B3** (1993): 811
35 Selwyn G S, Patterson *J Vac Sci Technol*, **A10** (1992): 1053
36 Morfill G E, Thomas H. *J Vac Sci Technol*, **A14** (1996): 490
37 Thomas H, Morfill G E. *J Vac Sci Technol*, **A14** (1996): 50

RESEARCH PROGRESS ON PARTICLE BEHAVIOR IN PLASMA PROCESSING

Gu Lang (Gu lan)

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Abstract Dust particles generated in processing plasmas are a key factor affecting quality in semiconductor production, so that many scientists pay a great deal of attention to it in recent years. Dusty plasma research becomes an important front branch in plasma physics. This paper gives a review of the research progress on particle behaviors in processing plasmas, including particle nucleation, growth, trapping, charging, forces on particles, transport and strong couple characteristics. The major measurement methods, observation results and theoretical models are discussed.

Keywords *plasma; low pressure plasma; dust particles*