

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МИКРОВОЛНОВОМ CVD РЕАКТОРЕ

А.М.Горбачев, В.А.Колданов

Институт прикладной физики РАН
603155, г.Н.Новгород, ул.Ульянова, д.46

Абстракт. В работе представлены результаты численного моделирования разряда в CVD реакторе для синтеза алмазных пленок. Отмечена важная роль колебательного возбуждения молекулярного водорода и химических реакций для баланса энергии в разряде. Проведено детальное сравнение результатов моделирования с экспериментом.

Последние годы интенсивно исследуется процесс роста алмазной пленки в плазменных СВЧ CVD (chemical vapor deposition) реакторах. Одной из основных целей этих исследований является увеличение скорости роста алмазных пленок, которая определяется сложным комплексом плазмохимических процессов. Однако, совершенствование существующих и создание новых типов реакторов крайне затруднительно без построения модели, адекватно описывающей процессы, происходящие в реакторе.

Используемые в данной работе экспериментальные результаты получены на CVD реакторе, однотипным с предложенным в [1]. Этот реактор состоит из цилиндрического резонатора, возбуждаемого на моде TM_{013} с помощью коаксиального волновода (рис. 1). Разряд создается внутри кварцевой колбы, расположенной в нижней части резонатора. Подвижная верхняя стенка резонатора позволяет производить настройку на рабочую частоту. Данный реактор предназначен для работы на частоте 2.45 ГГц при подводимой СВЧ мощности 1–5 кВт и позволяет напылять алмазные пленки на площади $\sim 50 \text{ см}^2$ со скоростью $\sim 1\text{--}3 \text{ мкм/час}$.

Эксперименты проводились как в непрерывном, так и в импульсно-периодическом режиме поддержания разряда в водороде с малыми добавками аргона и азота. В ходе исследований проводились измерения: динамики отраженной мощности; степени диссоциации молекулярного водорода (актинометрическим способом)[2]; температуры газа по линиям водорода (R-ветка перехода $G_1\Sigma_g^+ \rightarrow B_1\Sigma_u^+$) и азота (ветка 0-0 перехода $C^3\Pi_u \rightarrow V^3\Pi_g$)[3]; интенсивности спектральных линий аргона и атомарного водорода. Именно эти величины использовались для проверки адекватности модели.

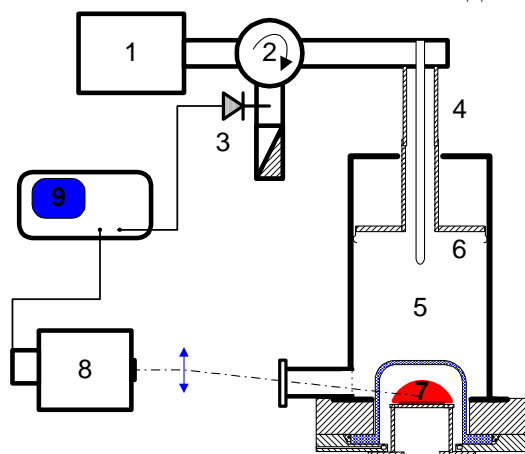


Рис.1 Схема CVD реактора. 1—магнетрон, 2—циркулятор, 3—калиброванный детектор, 4—коаксиальный волновод, 5—резонатор, 6—подвижная стенка, 7—область СВЧ разряда, 8—монохроматор с ФЭУ-79, 9—осциллограф.

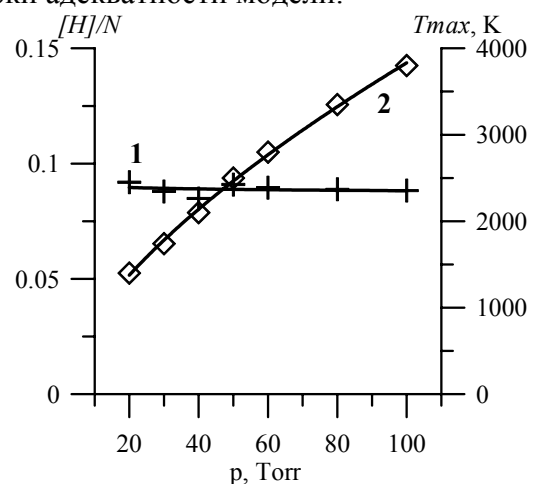


Рис. 2 Зависимости степени диссоциации водорода (1) и максимальной температуры газа (2) в разряде от давления при СВЧ мощности 2 кВт [4].

Разработанная нами ранее модель [4] включала в себя расчеты:

- э/м полей в резонаторе по методу FDTD с учетом плазмы через токи проводимости;
- плотности плазмы в разряде на основе уравнения баланса электронов с учетом диффузии и выноса плазмы газовыми потоками;
- плотности N и температуры T газа в изобарическом приближении ($p=const$);
- концентрации атомарного водорода (без учета термической диссоциации).

Данная модель хорошо описывала электродинамику и поведение плазмы в реакторе, но гораздо хуже газодинамику и концентрацию атомарный водород. Основные результаты [4] показаны на рис.2. Как видно, максимальная температура газа быстро растет с ростом давления и достигает величины 3000–4000 К. Однако, при столь высоких температурах газа определяющую роль в образовании атомарного водорода начинает играть реакция [5]:



Логичным уточнением модели являлось введение в уравнение для концентрации атомарного водорода члена, учитывающего эту реакцию. Однако, в силу линейной зависимости температуры от давления, это приводит к экспоненциальной зависимости степени диссоциации водорода от давления. С другой стороны, эксперимент дает более слабую зависимость от давления (см. рис 4).

Таким образом, существуют процессы, ведущие либо к быстрой гибели атомарного водорода в разряде при высоких давлениях и температурах, либо к существенному снижению температуры газа. Действительно, реакция диссоциации водорода идет с затратой энергии $\varepsilon_{dis} = 4.8 eV$ и может играть важную роль в общем балансе энергии. В этом случае уравнения газодинамики и для концентрации атомарного водорода приобретают вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial N}{\partial t} = -div(N \cdot \vec{u}) + \frac{\partial H}{\partial t} \\ \gamma p \cdot div \vec{u} = (\gamma - 1) \left\{ \delta \cdot \sigma E^2 - Q_{dis} + div(\lambda(T) \cdot \nabla T) \right\} \\ \frac{\partial H}{\partial t} = k_{de}(E/N) \cdot N_e \cdot H_2 + k_T(T) \cdot H_2 \cdot N - k_r(T) \cdot H^2 \cdot N + div(D_H(T) \cdot \nabla H) - div(H \cdot \vec{u}) \end{cases} \quad (2),$$

где $Q_{dis} = \varepsilon_{dis} \cdot (k_T(T) \cdot H_2 - k_r(T) \cdot H^2) \cdot N$ – затраты тепловой энергия в реакции (1); k_{de}, k_T, k_r – константы диссоциации электронным ударом, термо-диссоциации и рекомбинации соответственно, N – концентрация всех нейтральных частиц в плазме, δ – доля от поглощенной СВЧ мощности σE^2 , идущая на нагрев газа (σ – проводимость плазмы; E – величина электрического поля). В расчетах обычно использовалось $\delta = 0.4$

Как оказалось, такие простые предположения существенно изменяют результаты расчетов (рис.3,4). Из рис.3 видно, что потери тепловой энергии на диссоциацию существенно уменьшают температуру газа при высоких давлениях и приводят к неплохому согласованию с экспериментальными данными.

Однако, при характерных для такого разряда значениях приведенного поля $E/N \sim 5$ Td, основным каналом нагрева в молекулярных газах является V-T релаксация. Это обусловлено тем, что в молекулярных газах электроны наиболее эффективно передают энергию в колебательные степени свободы. Следовательно, δ является переменной величиной, зависящей от состояния плазмы в данной точке пространства. Также возможен сильный отрыв колебательной температуры газа от поступательной. В этом случае скорости термо-диссоциации и диссоциации электронным ударом должны сильно возрасти.

Следующее уточнение модели заключалось в упрощенном учете колебательной кинетики в разряде. Предполагалось, что распределение по колебательным степеням свободы является Больцмановским и характеризуется температурой T_V . Уравнение баланса энергии в колебаниях в этом случае имеет вид:

$$\frac{\partial W_V}{\partial t} = q_e(T_e, T_V, N, N_e) + q_{VT}(T_V, N, T) + \text{div}(\alpha_V \cdot \nabla W_V) - \text{div}(W_V \cdot \vec{u}) \quad (3),$$

где первый и второй члены описывают процессы обмена энергией с электронами и газом, а третий и четвертый – теплопроводность и перенос энергии потоками газа. Система уравнений (2) при этом претерпевает соответствующие изменения.

При учете колебательного возбуждения молекулярного водорода было установлено, что температура газа изменилась весьма незначительно, в то время как степень диссоциации водорода возросла в несколько раз (рис.3, 4).

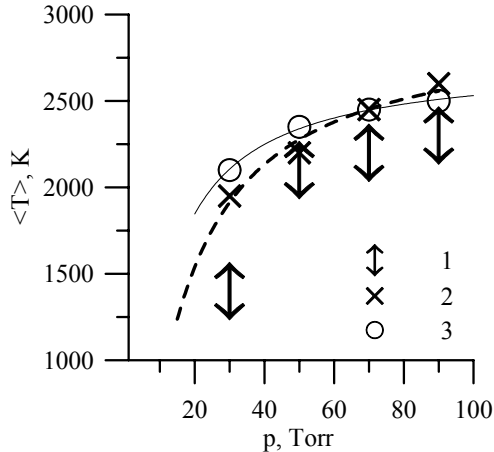


Рис.3 Зависимость температуры газа от давления в СВ режиме (1,5 кВт).
1– эксперимент; 2–расчет без учета колебательной кинетики; 3–расчет с учетом колебательной кинетики.

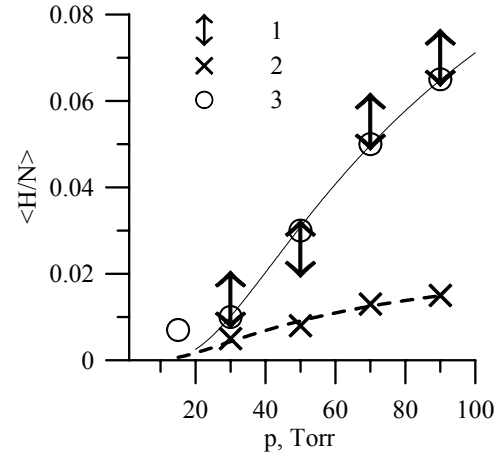


Рис.4 Зависимости степени диссоциации от давления в СВ режиме (1,5 кВт).
1– эксперимент; 2–расчет без учета колебательной кинетики; 3–расчет с учетом колебательной кинетики.

Для проверки модели использовалась также информация о динамике отраженной от резонатора мощности и светимости линий атомарного водорода и аргона в импульсном режиме поддержания разряда. Эксперименты проводились при импульсной мощности 3 кВт, длительность импульса 5 мс, частота повторения импульсов 100 Гц.

На рис.5 показаны динамика газовой и колебательной температур в импульсе при давлении 30 Торр. На начальной стадии импульса наблюдается заметный отрыв колебательной температуры от газовой. При более высоких давлениях (>70 Торр) возрастает эффективность V-T релаксации и заметного отрыва колебательной температуры от газовой не наблюдается.

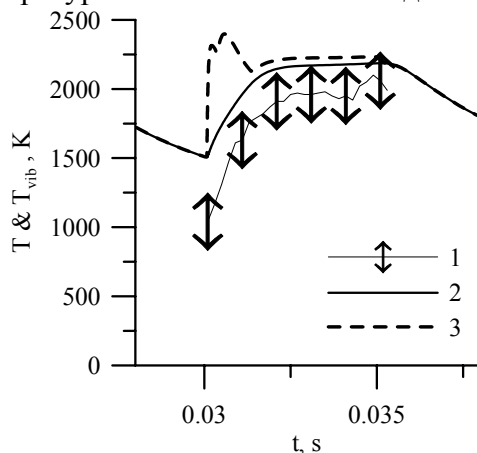


Рис.5 Динамика температуры при давлении 30 Торр: 1–эксперимент; 2–газовая температура (расчет); 3–колебательная температура (расчет).

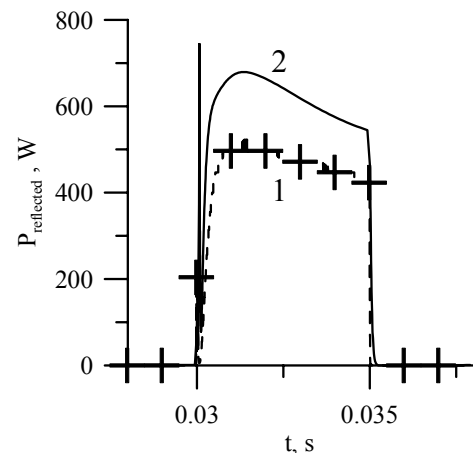


Рис.6 Динамика отраженной от реактора СВЧ мощности при давлении 30 Торр: 1–эксперимент; 2–расчет.

Динамика отраженной от резонатора СВЧ мощности при тех же условиях представлена на рис.6. Из рисунка видно, что несмотря на хорошее совпадение формы отраженных сигналов, наблюдается весьма заметное расхождение по величине сигналов. Следует отметить, что в расчетах весьма затруднительно добиться столь хорошего согласования резонатора, какое наблюдается в эксперименте. Однако расчеты правильно отражают большинство тенденций, в частности улучшение согласования резонатора при повышении давления.

Динамика светимости аргона и атомарного водорода представлены на рис. 7 и 8. Интенсивности аргоновых линий (рис.7) имеют максимум в начале СВЧ импульса и уменьшается по мере нагрева газа. Это связано с тем, что концентрация аргона в разряде пропорциональна плотности нейтрального газа. Таким образом, совпадение динамики аргоновых линий свидетельствует о правильном учете газодинамических процессов в модели. С другой стороны, атомарный водорода нарабатывается в разряде, и наблюдается увеличение интенсивности линий атомарного водорода в течение СВЧ импульса (рис.8).

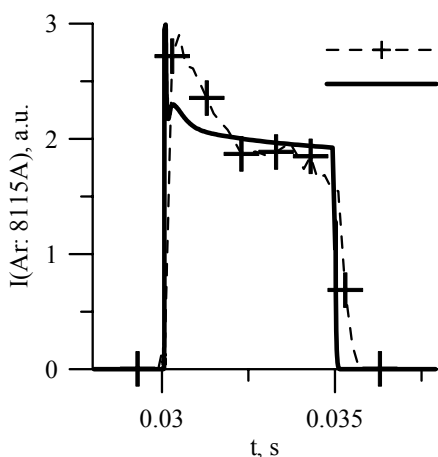


Рис.7 Динамика светимости аргона при $p=30$ Торр: 1–эксперимент; 2–расчет.

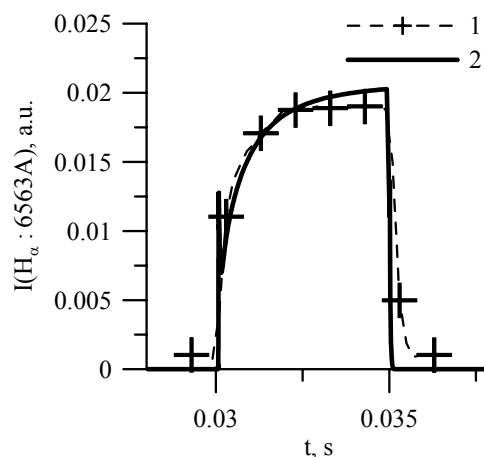


Рис.8 Динамика светимости H_α при $p=30$ Торр: 1–эксперимент; 2–расчет.

Таким образом, представленная модель дает не только качественное предсказание поведения СВЧ разряда в CVD реакторе, но и с удовлетворительной точностью позволяет предсказать основные количественные характеристики: отраженную от резонатора СВЧ мощность, температуру газа и степень диссоциации водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Asmussen, in: O.A.Popov (Ed.), *High Density Plasma Sources*, Noyes, Park Ridge, NJ, 1995, p.251
2. R.A. Akhmedzhanov et al. // *Diamond and Related Material* (2001) (в печати)
3. R.A. Akhmedzhanov, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, et. al. // *XXIV ICPIG (Warsaw, Poland) 1* (1999) 153.
4. A.M. Gorbachev, V.A.Koldanov, A.L.Vikharev // *Diamond and Related Material*, 10 (2001), pp.342-346
5. D.L. Baulch et al. // *Combustion and flame*, 98:59-79 (1994)