

Plasma Processing Technology

電漿製程技術



授課教授：施漢章 教授



國立中興大學

National Chung Hsing University



Physical constants and conversion factors		
Quantity	Symbol	Value
Boltzmann constant	k	1.3807×10^{-23} J/K
Elementary charge	e	1.6022×10^{-19} C
Electron mass	m	9.1095×10^{-31} kg
Proton mass	M	1.6726×10^{-27} kg
Proton/electron mass ratio	M/m	1836.2
Planck constant	h	6.6262×10^{-34} J-s
	$\hbar = h/2\pi$	1.0546×10^{-34} J-s
Speed of light in vacuum	c	2.9979×10^8 m/s
Permittivity of free space	ϵ_0	8.8542×10^{-12} F/m
Permeability of free space	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ H/m
Bohr radius	$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / e^2 m$	5.2918×10^{-11} m
Atomic cross section	πa_0^2	8.7974×10^{-21} m ²
Temperature T associated with T=1V		11605 K
Energy associated with $\epsilon=1$ V		1.6022×10^{-19} J
Avogadro number (molecules/mol)	N_A	6.0220×10^{23}
Gas constant	$R = kN_A$	8.3144 J/K-mol
Atomic mass unit		1.6606×10^{-27} kg
Standard temperature (25°C)	T_0	298.15 K
Standard pressure (760 Torr=1atm)	p°	1.0133×10^5 Pa
Loschmidt's number (gas density at STP)	n°	2.6868×10^{25} m ⁻³
Pressure of 1 Torr		133.32 Pa
Energy per mole at T_0	RT_0	2.4789 kJ/mol
calorie (cal)		4.1868 J



Major Textbooks

1. “Cold Plasma in Materials Fabrication”, Alfred Grill, IEEE Press, New York, 1994.
2. “Principles of Plasma Discharges and Materials Processing”, M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, John Wiley, New York, 1994.
3. “Lecture Notes on Principles of Plasma Processing”, F.F. Chen and J.P. Chang, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 2003.
4. “Plasma Techniques for Film Deposition”, M. Konuma, Alpha Science International Ltd., U.K., 2005.
5. “Handbook of Plasma Processing Technology”, edited by Stephen M. Rossnagel, Jerome J. Cuomo and William D. Westwood, Noyes Publications, 1989.
6. “Glow Discharge Processes”, Brian Chapman, Wiley, New York, 1980.
7. “Gas Discharge Physics”, Yuri P. Raizer, Springer-Verlag, 1987.



8. “Plasma Diagnostics”, Volume 1, Discharge Parameter and chemistry, Orlando Auciello and Deniel L. Flamm, Academic Press, Inc. 1989.
9. “Thermal Plasmas”, M.I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, 1994 Plenum Press, New York.



	Name	Authors	Publishers	Years
1	Cold Plasma in Materials Fabrication	Alfred Grill	IEEE Press, New York	1994
2	Principles of Plasma Discharges and Materials Processing	M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg	John Wiley, New York	1994
3	Lecture Notes on Principles of Plasma Processing	F.F. Chen and J.P. Chang	Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York	2003
4	Plasma Techniques for Film Deposition	M. Konuma	Alpha Science International Ltd., U.K.	2005
5	Handbook of Plasma Processing Technology	Stephen M. Rosnagel, Jerome J. Cuomo and William D. Westwood	Noyes Publications	1990
6	Glow Discharge Processes-Sputtering and Plasma Etching	Brian Chapman	Wiley, New York	1980
7	Gas Discharge Physics	Yuri P. Raizer	Springer-Verlag	1991
8	Plasma Diagnostics; (Volume 1, Discharge Parameter and chemistry)	Orlando Auciello and Deniel L. Flamm	Academic Press, Inc.	1989
9	Thermal Plasmas	M.I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender	Plenum Press, New York.	1994
10	Theory of Gas Discharge Plasma	Boris M. Smirnov.	Springer International Publishing	2015



Course Contents

1. FUNDAMENTALS OF PLASMA
 - ❑ Defines plasma in general and its main parameters and classifies the types of plasma
2. COLD PLASMA GENERATION
 - ❑ The principles of the various methods to create and sustain a plasma are treated
3. PLASMA CHEMISTRY
 - ❑ Describes the reactions that can occur in cold plasma and the reactions taking place between a plasma and a solid surface in contact with it.
4. PLASMA REACTORS
 - ❑ Reactors types, their design, and particular features are discussed.
5. PLASMA DIAGNOSTICS
 - ❑ Dealing with plasma diagnostic methods, emphasizing quadrupole mass spectrometry, electrostatic Langmuir probes, and optical methods.
6. COLD PLASMA PROCESSES FOR SURFACE MODIFICATION
 - ❑ Covers surface activation, cleaning, ashing, oxidation and hardening.



7. DEPOSITION OF COATINGS BY PECVD

- ❑ Describes the deposition of inorganic films and polymerization.

8. PLASMA ASSISTED ETCHING

- ❑ Focuses on the use of plasma for dry etching.

9. PLASMA IN THE FLAT PANEL DISPLAY INDUSTRY

- ❑ Describes the relationship between the microscopic plasma processes and the performance of the displays.

10. HIGH-DENSITY PLASMA SOURCES FOR SEMICONDUCTOR PROCESSING

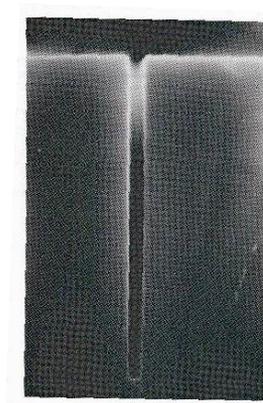
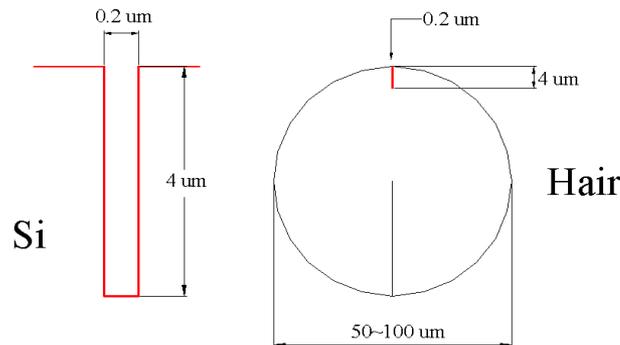
- ❑ High-density large area plasmas at low pressures in dealing with ultra-fine structures and with a meter-size flat panel are discussed.

11. PLASMA POLLUTION CONTROL TECHNOLOGY

- ❑ Gaseous pollution, solid and liquid wastes treatment techniques by thermal and non-thermal plasma are critically reviewed.

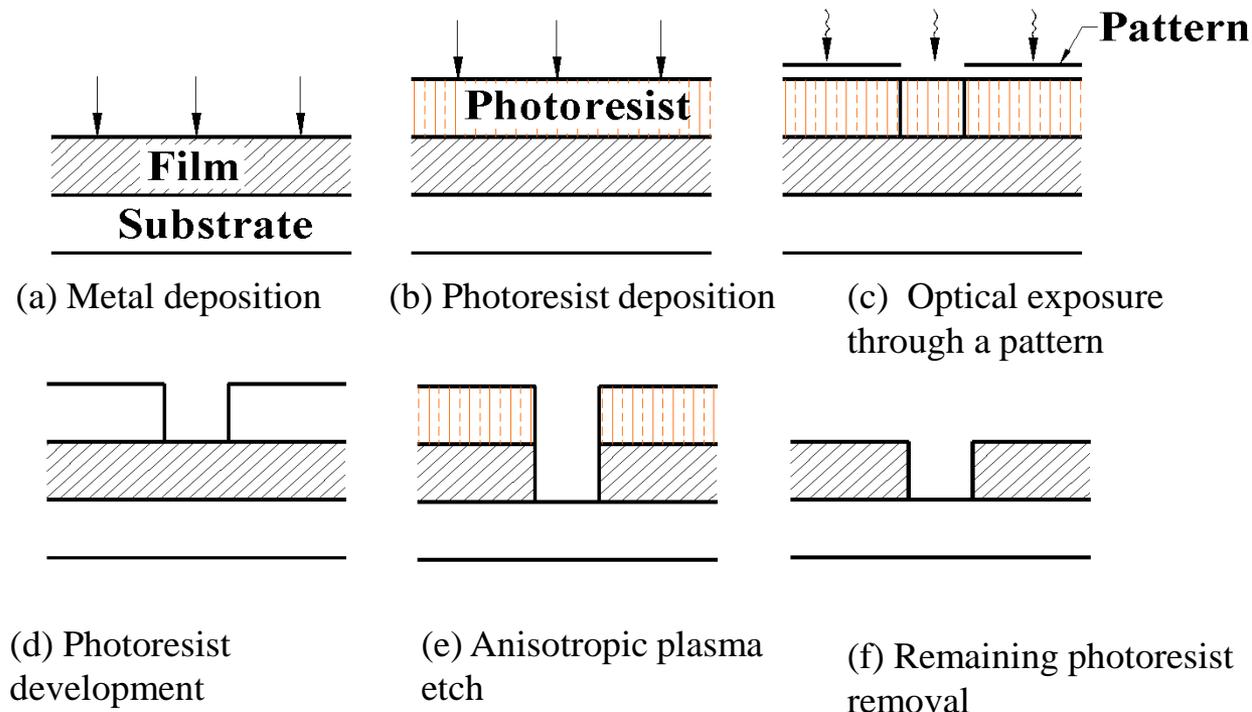
1. Materials processing

- Chemically reactive plasma discharge to modify the surface properties of materials.
- Low-pressure plasma, cold plasma, non-equilibrium plasma and glow discharge to designate the same process.
- Indispensable for manufacturing VLSI by the electronic industry.
- Critical for aerospace, automotive, steel, biomedical, display, waste management industry.
- E. g. $0.2\mu\text{m}$ – wide, $4\mu\text{m}$ – deep trench can be etched into Si films, used for device isolation and charge storage capacitors in IC.



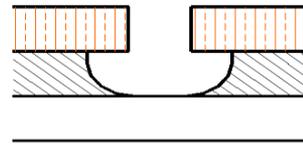


- As a very incomplete list of plasma process :
 - Ar or O₂ discharge used to sputter-deposit Al (660°C), W (3422°C), hi-temp superconducting films.
 - O₂ discharges used to grow SiO₂/Si
 - $\left. \begin{array}{l} \text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3 \\ \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{O}_2 \end{array} \right\} \text{ discharges used for PECVD} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Si}_3\text{N}_4 \\ \text{SiO}_2 \end{array} \right\} \text{ films}$
 - BF₃ discharges used to implant B → Si
 - CF₄/Cl₂/O₂ discharges to selectively remove Si films
 - O₂ discharges to remove photoresist, polymer films.
- Deposit, dope, etch repeated again and again in the manufacture of modern IC, 1/3 of tens to hundreds of the fabrication steps are plasma based.

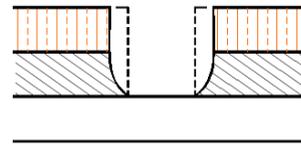
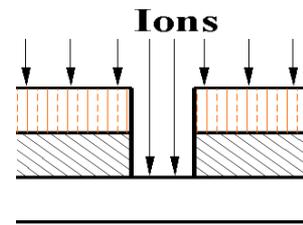
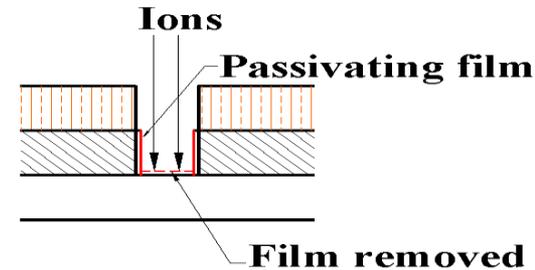


- An etch process that removes material in vertical direction only. The horizontal etch rate is 0.
- Anisotropic etches easily produced by plasma processing.

- Exposing the masked film to a liquid (or vapor) etchant lead to the undercut isotropic profile.



(a) Isotropic etch

(b) Sidewall etching →
a loss of anisotropy(c) Bombarding ions in
anisotropic etch(d) Sidewall passivating
films in anisotropic etch

- Many years ago , feature spacings, e. g. between trenches.
⇒ tens of μm , much exceeding required film thickness undercutting was then acceptable. No longer true with sub- μm feature spacings.
- Anisotropy : a critical process parameter in IC manufacture and a major force in driving the development of plasma processing technology.

- A simple recipe for etching Si using a plasma discharge, CF_4 .
 - To sustain a plasma by electron/neutral dissociative ionization :
$$\text{e} + \text{CF}_4 \rightarrow 2\text{e} + \text{CF}_3^+ + \text{F}$$
 - To create reactive species by electron/neutral dissociative :
$$\begin{aligned} \text{e} + \text{CF}_4 &\rightarrow \text{e} + \text{F} + \text{CF}_3 \\ &\rightarrow \text{e} + 2\text{F} + \text{CF}_2 \end{aligned}$$
- F atoms react with the Si substrate, yielding the etch product SiF_4 :
$$\text{Si (s)} + 4\text{F (g)} \rightarrow \underline{\text{SiF}_4 \text{ (g)}}$$

↘ Pumped away
- It is important : CF_4 does not react with Si.
This process etches Si **isotropically**.
- For anisotropic etch, there must be high-energy ion (CF_3^+) bombardment of the substrate.
- Energetic ions leaving the discharge during the etch bombard the bottom of the trench, but do not bombard the sidewalls.



- Similarly, Cl and Br created by dissociation in a discharge are good etchants for Si.

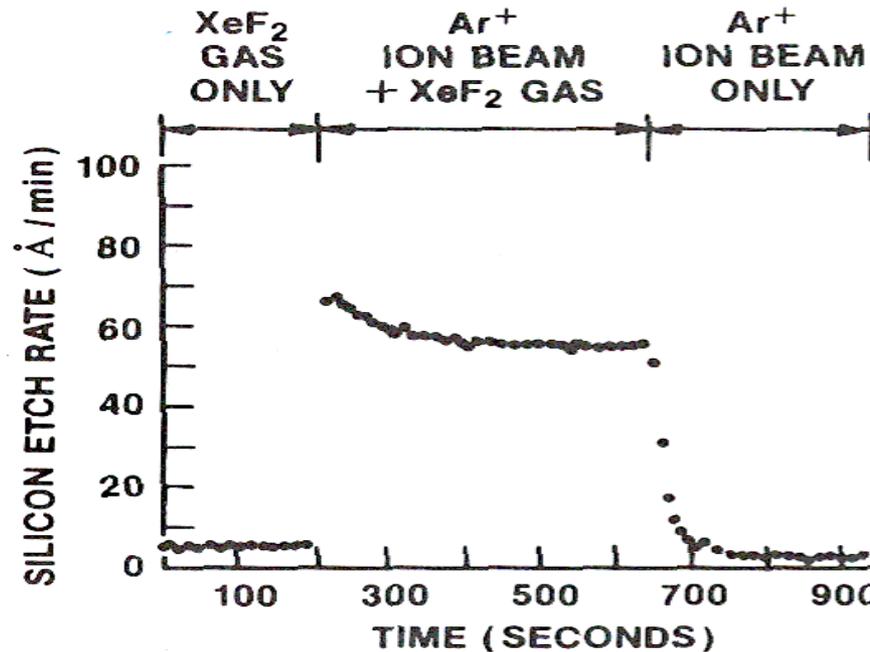
Cl and Br for Si
F and CF_2 for SiO_2
O for photoresist
Cl for Al

} a volatile etch product

- However, F atoms do not etch Al ; there is no known etchant for Cu,
∴ etch products are not volatile (at reasonable substrate temp).
- A central feature of the **low-pressure process discharges** is that :
The plasma itself is not in thermal equilib.
→ Enables substrate temperature rel. low while maintaining adequate deposition or etch rates.

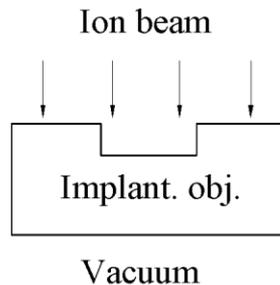
e.g., Si_3N_4 films can be deposited over Al films by PECVD, but cannot be achieved by conventional CVD w/o melting Al film.

- Nonequilibrium nature of plasma processing :



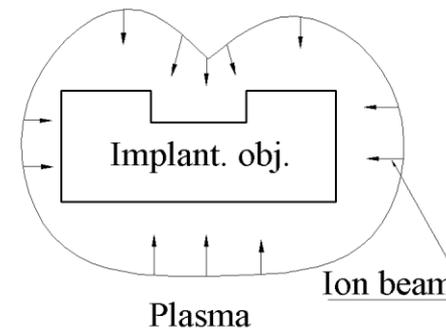
- Equilibrium chemical etch rate (Si) in the XeF₂ etchant gas.
- 10 fold increase in etch rate with the addition of Ar⁺ bombardment of the substrate (**plasma assisted etching**).
- Very low etch rate due to the **physical sputtering** of Si by the ion bombardment alone.

- Plasma-immersion ion implantation (*PIII*) :
to implant ions into materials at dose rate $> (10 \text{ or } 100x)$ conventional (beam based) ion implantation systems.
- In *PIII*, a series of negative high – voltage pulses are applied to a substrate, immersed directly into discharges, thus accelerating plasma ions into the substrate.
- *PIII* has opened a new implantation regime characterized by very high dose rate, even at very low energies, capable to implant both large area and irregularly shaped substrate.
- e.



Conventional beam implanter:

- the beam is electrically scanned and the target object is mechanically rotated and tilted to achieve uniform implantation.

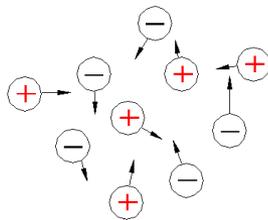


PIII:

- The target is immersed in a plasma. Ions from the plasma are implanted with a relatively uniform spatial distribution.

2. Plasma

- Langmuir et al. were the 1st to study phenomena in plasma in the early 1920's while working on the development of vacuum tubes for large current.
- Langmuir (1929) used the term “plasma” for the 1st time to describe ionized gases.
- plasma : a quasi – neutral gas of charged and neutral particles characterized by :
a collective behavior
- A collection of free charged particles moving in random directions, on the average, electrically neutral



註：帶有大略同數陽離子和電子之氣體。

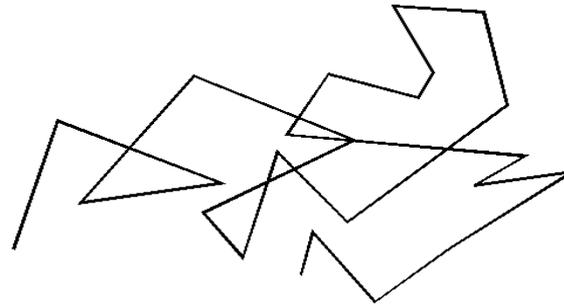
$$n_i \approx n_e$$



Irving Langmuir
1881-1957

- Weakly ionized plasma discharges :
 1. They are driven electrically.
 2. Charged particle collisions with neutral gas molecules are important.
 3. There are boundaries (e.g. container wall) at which surface losses are important.
 4. Ionization of neutrals sustains the plasma in the steady state.
 5. The electrons are not in thermal equilibrium with the ions.

- Let us 1st define the collective property of the plasma :
 1. The behavior of a neutral gas is described by the kinetic theory of gases.
 2. No forces act between the molecules of the gas (gravitational forces are considered negligible), and the particles travel in straight lines with a distribution of velocities.
 3. The motion of the molecules is controlled by the collision among themselves and with the walls of the container → the molecules of neutrals gas follow a random Brownian motion



等離子體

Brownian motion of a neutral gas molecule

- Assuming the particles of the neutral gas to be rigid spheres of radius r and their density n , cross section for collision σ , and mean free path λ as

$$\sigma = \pi r^2 \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \quad (2)$$



- Collision frequency, ν (the average # of collision /s) and the mean time between collisions, τ , are given by

$$\nu = \frac{\bar{v}}{\lambda} \quad (3)$$

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{\lambda}{\bar{v}} \quad (4)$$

\bar{v} — The average velocity of the molecules in the gas which is determined by its temp, T :

$$\bar{v} = \left(\frac{kT}{M} \right)^{1/2} \quad (5)$$

M — The mass of the molecule

k — Boltzmann constant (1.38×10^{-23} J/K)

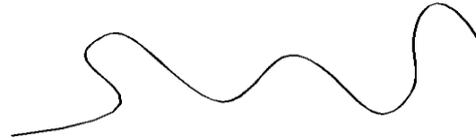
- If T of the gas is constant, the collisional mean free path is inversely \propto the pressure in the system :

$$\lambda = \frac{const.}{p} \quad (6)$$

$const.$ — A constant depending on the gas

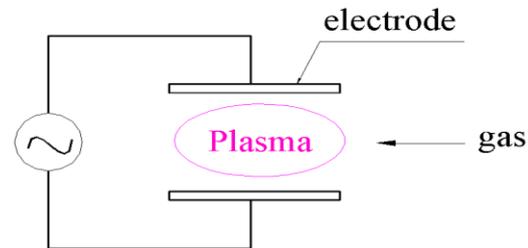
p — pressure in the gas

- In the plasma, the particles motion can cause local concentrations of plus (+) and negative(-) electric charges. → create long-ranged Coulombic fields → affect the motion of charge particles away from the charge concentration.
- A charged particle in a plasma moves along a path which on average follows the electric field.



Motion of a charged particle in a plasma

- At low pressures, the effect of the long-range electromagnetic forces on the motion of the particles can be much stronger than the effect of the collisions between the particles → collisionless plasma.
- A simple discharge consists of a voltage source that drives current through a low-pressure gas between two parallel conducting plates or electrodes



Gas $\xrightarrow{\text{breakdown}}$ plasma (usually weakly ionized)

Plasma : a 4th state of matter



- Solid in therm. equili. → liquid state → gas → a gas of atoms moving freely in random directions, except for infrequent collisions between atoms → freely moving e^- and ions → **plasma state**
- Plasma state : characterized by a common charge particle density

$$n_e \approx n_i \approx n \quad (\text{particles /cm}^3)$$

$$\text{At equili.}, \quad T_e \approx T_i \approx T$$

- 用升高溫度獲致的電漿體：

$$\left. \begin{array}{l} 4,000\text{K for Ce} \rightarrow \text{easy to ionize} \\ 20,000\text{K for He} \rightarrow \text{hard to ionize} \end{array} \right\} \text{element}$$

Fractional ionization of plasma :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_g + n_i}$$

$$\alpha = 1 \quad \rightarrow \text{fully ionized plasma}$$

$$\alpha \ll 1 \quad \rightarrow \text{weakly ionized plasma}$$

- 宇宙間大多數物質處於電漿態，亦即熱平衡狀態，然而在低壓放電製程中，輕重不同的帶電粒子則完全處於非熱平衡狀態。
- \therefore 這些放電體彼此電性驅動著，同時也是弱電離的，因此流動性大(較輕之故)的電子較易受到加溫，而較重的離子經由碰撞不斷與周遭氣體粒子交換能量，因此，這些電漿之 $T_e \gg T_i$ 。



- An enormous range of density and temperature for both laboratory and space plasmas.

- Low pressure discharge are characterized by

$$T_e \cong 1 - 10V, T_i \ll T_e, n \cong 10^8 - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

原料氣體 $\xrightarrow{\text{裂解}}$ \oplus , chem. reactive etchants, deposition precursors, etc.

流至基材面上 \rightarrow phy. or chem. reaction at the substrate (surface).

- 此類放電之氣體壓力是相當的低：

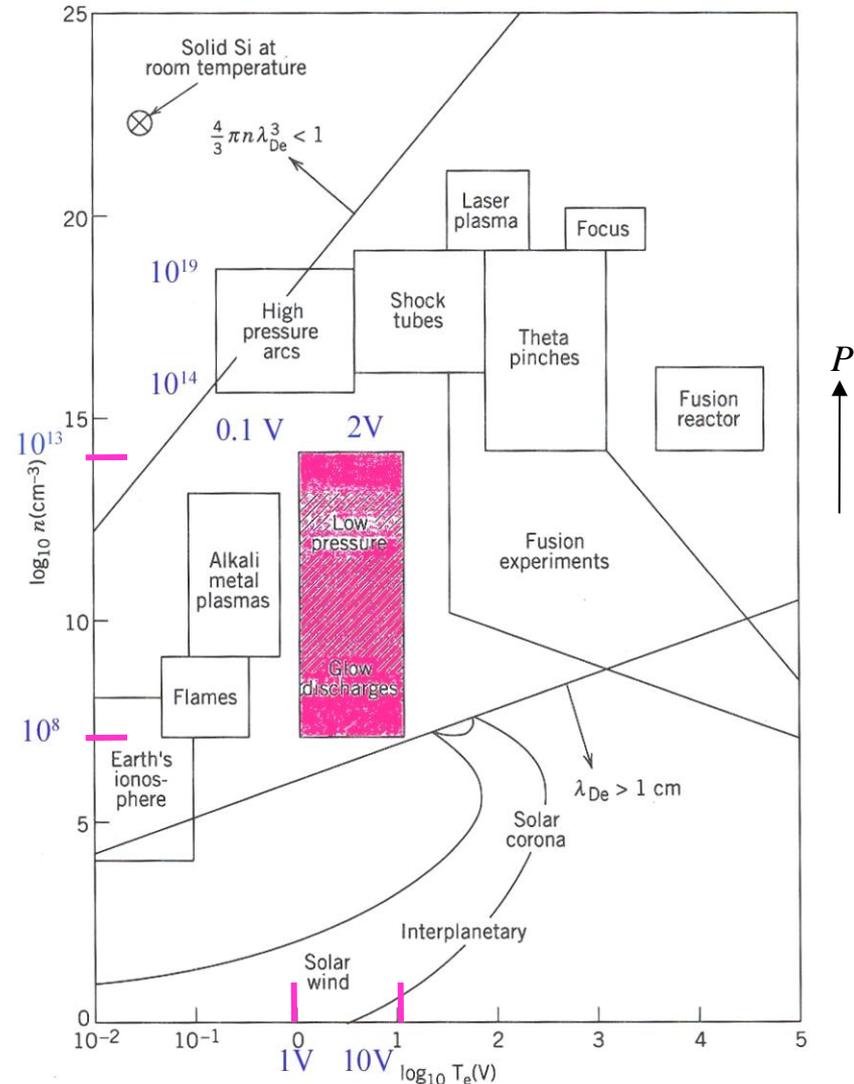
$$p \cong 1 \text{ mTorr} - 1 \text{ Torr} \Rightarrow \text{適合製程}$$

- High pressure arc discharges are also used for processing:

$$T_e \approx 0.1 - 2V, n = 10^{14} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

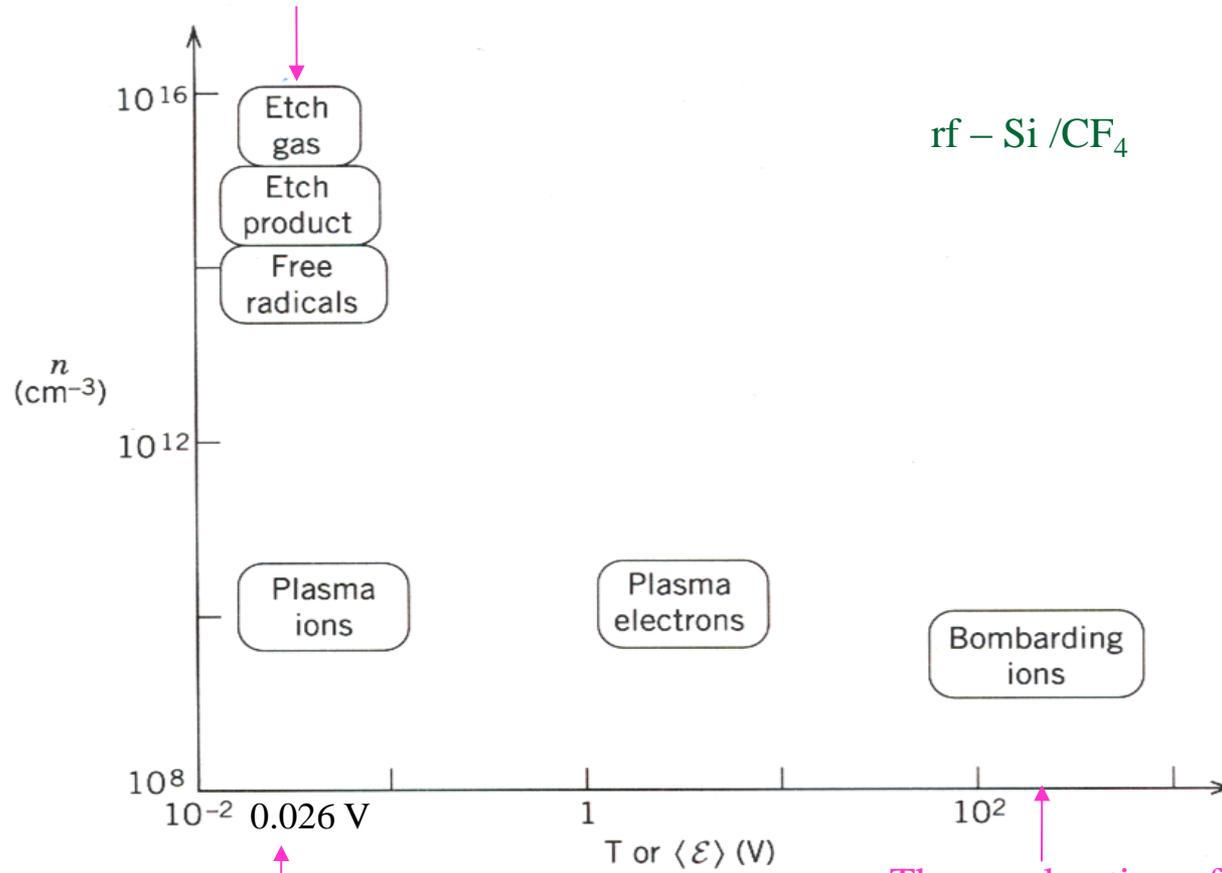
此時的輕、重粒子近乎平衡

$$T_i \leq T_e$$





- 高壓放電主要用來提供熱能並傳送至基材，促進材料表面反應速率使材料熔融，燒結或焊接、切割耐火材料，其工作壓力則接近大氣壓 (760 Torr)。
- 下圖我們要看在 rf-driven 電容式的低壓放電，前面曾談論過的CF₄對 Si etching。
 - 這裡我們看到feedstock gas, etchant atoms, etch product gas and plasma ions的溫度幾乎相同，也離開不了室溫 (0.026V)太多，頂多幾倍而已。
 - The etchant F and product SiF₄ densities are significant fractions of the CF₄ density, but the fractional ionization is very low : $n_i \sim 10^{-5} n_g$
 - T_e is $10^2 > T_i$
 - 然而，轟出基材之離子能量可以是 100 – 1000V, 遠遠大過 T_e 。



$n_i \sim 10^{-5} n_g$

Ave. energies

The acceleration of low temp. ions across a thin sheath region where the substrate and plasma meet is central to all processing discharges.

Densities and energies for various species in a low pressure capacitive rf discharge



- 雖然， n_i 、 n_e may be lower than n_g ，帶電粒子 in sustaining the discharge and in processing 扮演著一項角色。
- 由於 $T_e \gg T_i$ ，it is the e^- that dissociate the 原料氣體 to create the free radicals, etchant atoms and deposition precursors, required for the chemistry at the substrate.
- 電子也電離氣體分子 to create \oplus that subsequently 轟擊基材。
- 就吾人已知，energetic ion bombardment can :
 1. Increase chem. react. rate at the surface.
 2. Clear inhibitor films from the surface.
 3. Physically sputter materials from or implant ions into the surface.
- A plasma can also be obtained when sufficient energy is provided to a liquid or a solid to cause its vaporization and ionization, e.g. a laser.
- In a gas, a plasma is usually excited and sustained by providing to the gas electromagnetic energy in different form DC, RF, microwave, etc.
- Plasma parameters— broadly characterized by the basic parameters :
 - The density of the neutral particles, n_n (or n_g).
 - The density of the electrons and ions, n_e 、 n_i .
 - In the quasi- neutral state of plasma, the densities of the e^- and of the ions are usually equal,

$$n_i = n_e = n \text{ (n— plasma density)}$$
 - The energy distribution of the neutral particles, $f_n(w)$; ions, $f_i(w)$; and electrons, $f_e(w)$.



- Plasma density, n : an important parameter in plasma processing, because the eff. of the process occurring in the plasma and their reaction rates are generally dep. directly on the density of the charged particles.
- Electrons, e^- : the main factor responsible for the transfer of the energy from the external \vec{E} and accelerated by absorbing energy from it (\vec{E})
- 由於電子是電漿中最輕的粒子，它極易被加速，並從外加 \vec{E} 吸收取最大能量。
- 這些電子然後經由碰撞將能量輸送給氣體分子，使他們產生分解及游離，也因而增加了電子密度。
- 離子也一樣地在電漿化學反應中扮演著重要角色，不少的電漿中的反應均受制於 [ion chemistry](#)。
- 因此獲致高離子密度用來增進反應速率都會涉及到這些離子。
- 電漿粒子和其他氣體分子一樣都是連續運動的，包括其間的碰撞有彈性及非彈性的兩種碰撞。



3. Collisions

- Collisions between e^- and heavy neutral or charged particles 不使重靶 neutrals 產生激態 (excitation) 的都稱之為 elastic collisions，然而那些能產生激態的碰撞都稱為 inelastic collisions。

- The energy transfer W_{tr} in an elastic collision between an e^- and a heavy target is determined by the mass ratio of the particles
$$\frac{W_{tr}}{W} = \frac{2m_e}{M}$$

where m_e is mass of e^- , W is energy of e^- , and M is mass of heavy particle (質子/電子=1836).

- e.g., collision of an e^- with an Ar, the fraction of transfer energy is very small, 大約只有

$$\frac{W_{tr}}{W} \approx \frac{1}{40,000}, \quad \text{e.g., } 39.95\text{g} / 6.02 \times 10^{23}$$

- 然而，換成電子與電子之間的碰撞，能量轉換則相當可觀了。



- 電子經由電場 \vec{E} 的加速獲得能量，which sustains the plasma and transfers that energy by inelastic collisions with neutral gas molecules \rightarrow excitation, ionization, or dissociation of multiatomic molecules.
- W_{tr} in an inelastic collision is not controlled by the mass ratio of the colliding particles ; the fraction of W_{tr} is given by
$$\frac{W_{tr}}{W} = \frac{M}{m_{in} + M}$$
 where m_{in} is mass of particle losing energy
 - (1) in an inelastic collision between an e^- and a heavy particle ($m_{in} = m_e \ll M$), the e^- can transfer almost all its energy to the heavy particle, creating an energetic plasma species.
 - (2) W_{tr} in amounts varying from 0.1eV (for rotational excitation of molecules) to more than 10 eV (for ionization)
- Electron-electron collisions 的 energy transfer 在電漿中也扮演著一定的角色。這要看 degrees of ionization , e.g.
 - 電離度 $\alpha < 10^{-10}$, W_{tr} is negligible
 - 電離度 $\alpha > 10^{-3}$, e-e collisions dominate, e.g. ECR

碰撞過程中帶電粒子能量損失分數

入射粒子能量損失

電子

離子

Elastic

$10^{-4} - 10^{-6}$

—

Inelastic

1

1/2



- 游離度 (degree of ionization) — fraction of the particles in the gaseous phase which are ionized:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_g + n_i}$$

- in low-pressure discharge $\alpha \rightarrow 10^{-6}$ to 10^{-3}
- assisted and confined by an additional magnetic field
 $\alpha \rightarrow 10^{-2}$ or higher, e.g., electron cyclotron resonance (ECR) plasma
- Ranges of parameters for various low-pressure plasmas

Plasma type	Pressure (torr)	Ion density (cm^{-3})	α
Deposition/etching	< 10	$< 10^{10}$	10^{-6}
Reactive ion etching (RIE)	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	10^{10}	$10^{-6} \sim 10^{-4}$
Magnetron sputtering	10^{-3}	10^{11}	$10^{-4} \sim 10^{-2}$
ECR	$< 10^{-4} \sim 10^{-2}$	10^{12}	$< 10^{-1}$

※ 1 Torr \approx 133.3 Pa



- α is a function of the elements contained in the plasma.

Critical ionization is defined by

$$\alpha_c = 1.73 \times 10^{12} \sigma_{ea} T_e^2$$

σ_{ea} = e^- - atom collision cross section at ave. e^- velocity, cm^2

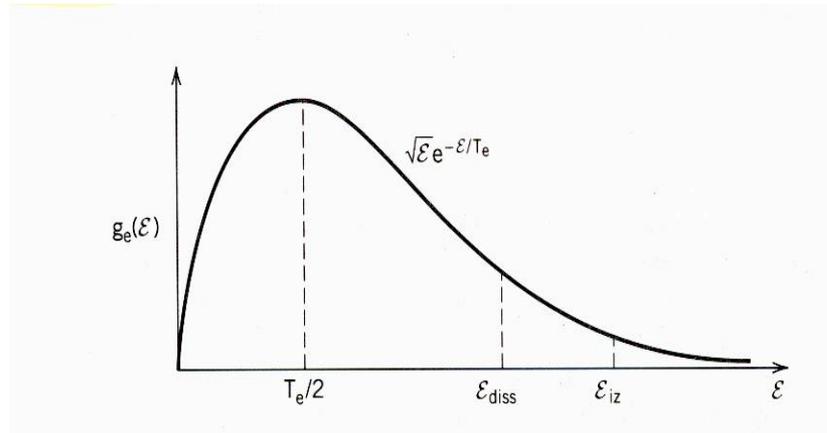
T_e = 電子溫度, eV

if $\alpha \gg \alpha_c$, the charged particles behave as in a fully ionized gas.

Ref.: Thornton, et al "Thin Film Processes" eds. J.L. Vossen p.75. New York:Academic Press 1978

- e.g., in plasma used [in magnetron sputtering](#), α of the sputtered metal is higher than that of the process gas employed for the sputtering.

- 再來談一下， T_e is generally $<$ threshold energies ϵ_{diss} or ϵ_{iz} of the feedstock gas molecules.
- 然而，dissociation & ionization occur because e^- have a distribution of energies. 我們以 weakly ionized discharge 為例：



$$\frac{d}{d\epsilon} (\sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/T_e}) = 0$$

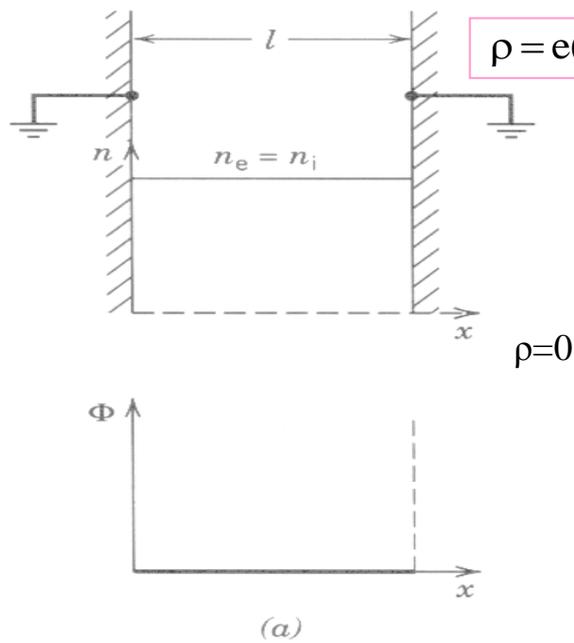
$$\epsilon = T_e/2$$

Weakly ionized discharge 之 e^- distribution 函數

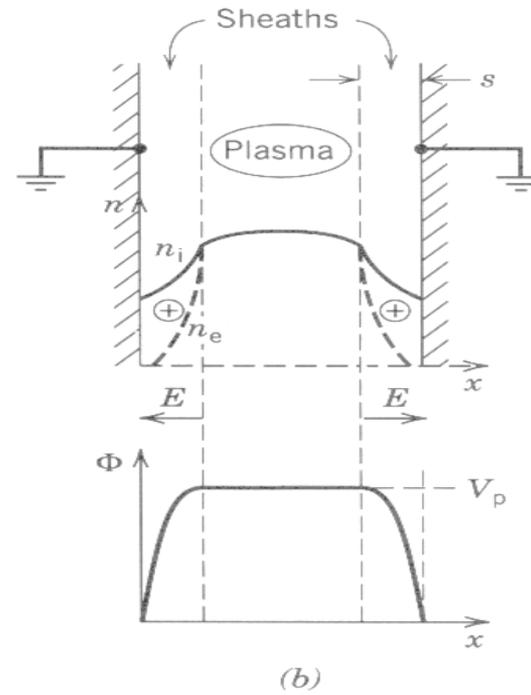
1. Letting $g_e(\epsilon)d\epsilon$ be the # e^- /vol. with energies lying between ϵ and $\epsilon+d\epsilon$, then the $g_e(\epsilon)$ is obtained as 上圖。
2. e^- having energies below ϵ_{diss} or ϵ_{iz} cannot dissociate or ionize the gas.
3. 由上圖觀之，diss. & ioniz. are produced by the high-energy tail of the distribution.
4. 這 distribution 看似Maxwellian (bulk e^- 之 T_e)，但實際並不如此。其尾端分佈可能低於或高過 Maxwellian，得視電子加熱(e^- heating)以及電子與氣體之撞擊而定。

4. Plasma Sheaths

- Plasmas, quasi neutral ($n_i \approx n_e$), joined to the wall surface across thin positively charged layers called **鞘層 (sheaths)**.
- e^- thermal velocity $(eT_e/m_e)^{1/2}$ is at least 100 倍於 ion thermal velocity $(eT_i/m_i)^{1/2}$, 因為 $m_e/m_i \ll 1$ and $T_e \gtrsim T_i$ (Volt)
- The formation of plasma sheaths



(a) initial ion and e^- densities and potential



(b) densities, \vec{E} and potential after formation of sheath

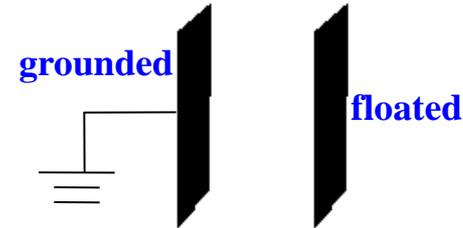


- Consider a plasma initially confined between two grounded ($\phi=0$) absorbing walls. 因為 the net charge density $\rho = e(n_i - n_e) = 0$, ϕ and E is 0 everywhere.
- 因此，the fast-moving e^- are not confined and will rapidly be lost to the walls. 非常短時間內，近壁的電子會損失。
- 由於 $s \ll l$, thin \oplus ion shields form near each wall in which $n_i \gg n_e$.
- The net positive ρ within the sheaths lead to a potential profile $\phi(x)$ that is 正值 within the plasma and falls sharply to 0 near both walls.
- 對電子而言，鞘層像是谷底，但對離子而言，sheath則是hill，因為 \vec{E} within the sheaths point from plasma to the wall.
- 因而 $-eE_x$ (force) acting on e^- is directed into the plasma; this reflects electrons traveling toward the walls back into the plasma.
- 反之，ions from the plasma that enter the sheaths are accelerated into the walls.
- 吾人可以預期 $V_p \sim \text{a few } T_e$ in order to confine most of the e^- .
- The energy of ions bombarding walls is $\varepsilon_i \sim \text{a few } T_e$.

PIC ■ Sheath formation as obtained from a particle-in-cell (PIC) plasma simulation

■ In this simulation,

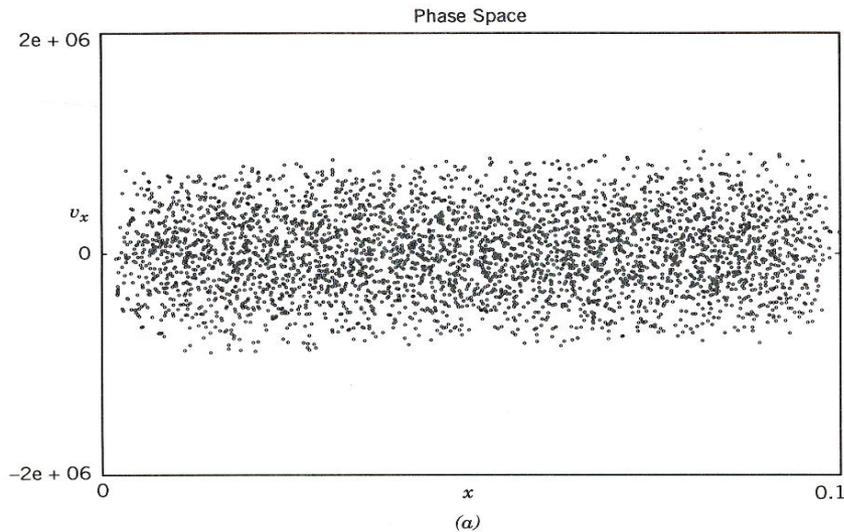
- grounded (見右圖)
- floated: 0 net current
- \oplus ions density is uniform & constant in time.
- e^- are modeled as N sheets ($-e/m$) that move in one dimension under the action of the time varying fields produced by all (i) the other sheets, (ii) the fixed ion charge density, and (iii) the charges on the walls.



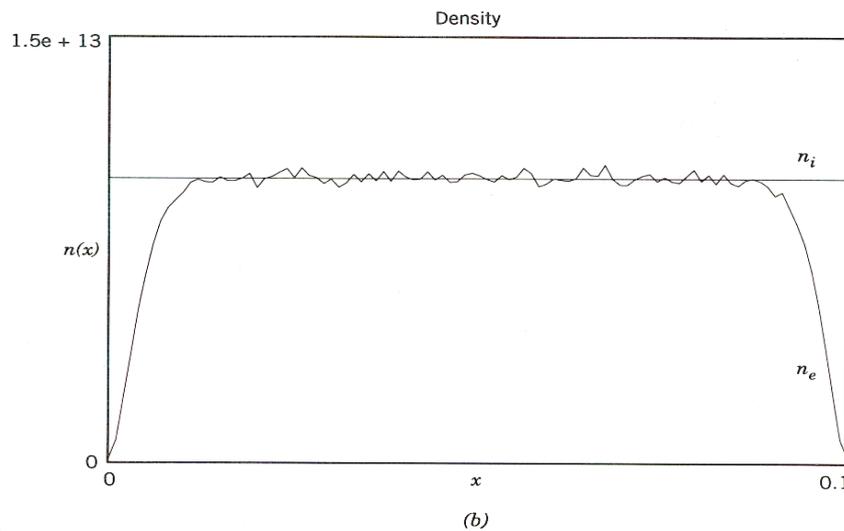
- e^- do not collide with other e^- , ions, or neutrals in this simulation. 4000 sheets were used with $T_e=1V$ ($\sim 1 \times 10^4$ K) and $n_i=n_e=10^{13} \text{ m}^{-3}$ at $t=0$.

■ 我們得到的結果可由下圖視之：

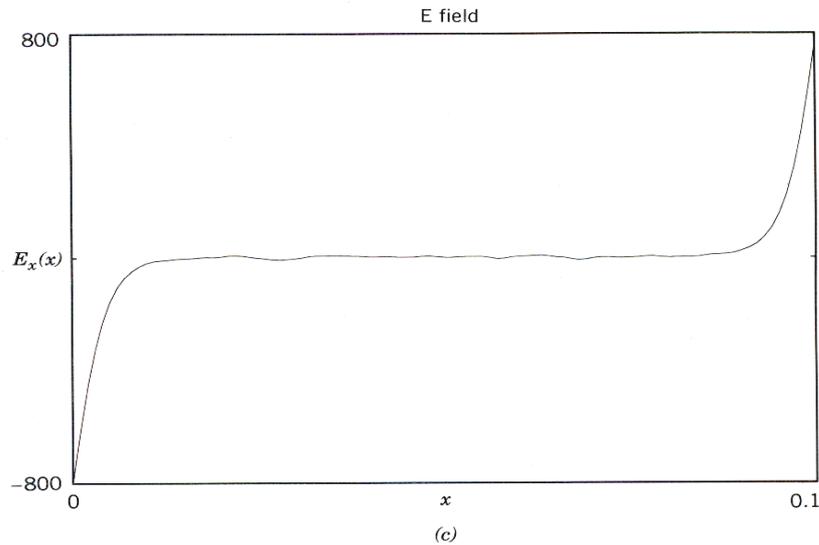
- 鞘層在 $t=0.77 \mu\text{s}$ 形成後，我們看到電子 phase space, 電子密度, and ϕ , 4000 層的電子也折損了 340 sheets.
- a-d 圖顯示在近壁的 6 mm 內找不到電子。
- The field in the bulk plasma is near 0.
The fields in the sheaths are large and point from the plasma to the walls.
 E_x is negative at the left wall and positive at right wall to repel plasma electrons.
- ϕ in the center of the discharge is $V_p \cong 2.5V$ and 在左壁落至 0, 右壁之 ϕ 也很低, 但它隨 time oscillates (f) \rightarrow 此稱之為 [plasma oscillations](#).



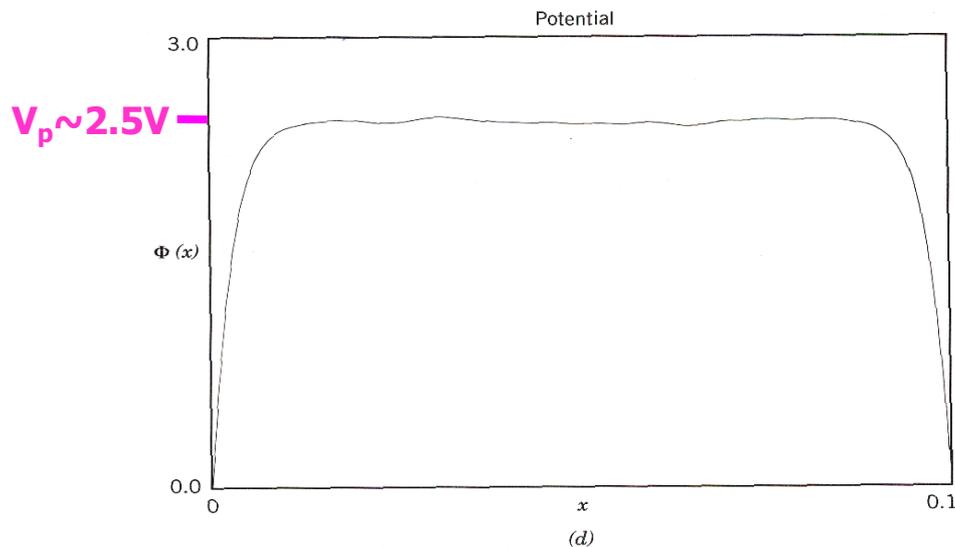
PIC simulation of positive ion sheath formation: (a) v_x - x electron phase space, with horizontal scale in meters.



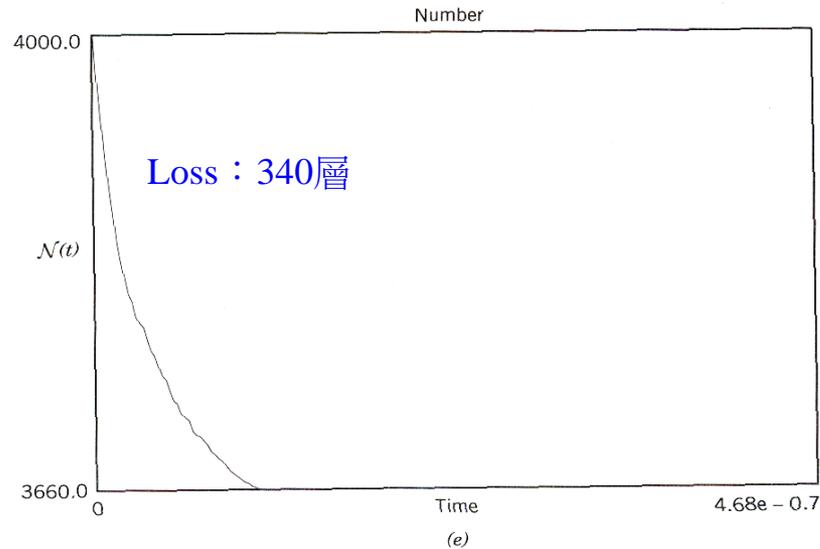
PIC simulation of positive ion sheath formation: (b) electron density n_e .



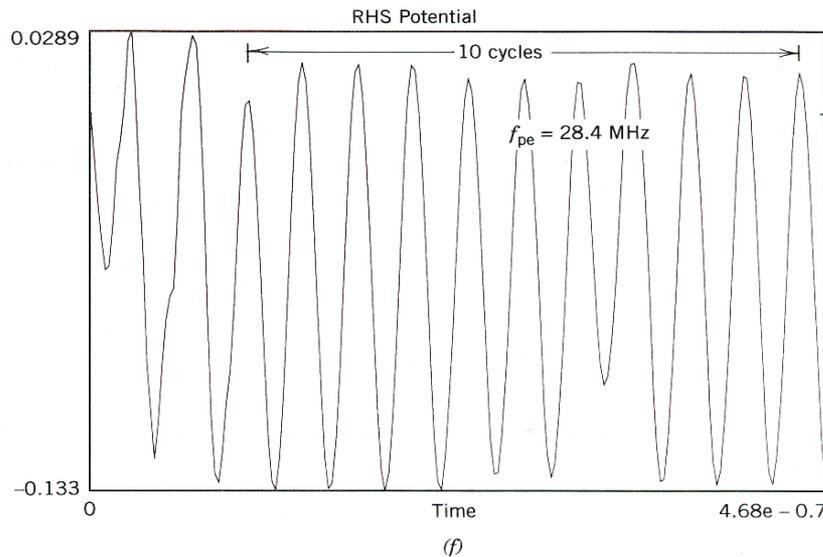
PIC simulation of positive ion sheath formation: (c) electric field E_x .



PIC simulation of positive ion sheath formation: (d) potential Φ .



PIC simulation of positive ion sheath formation: (e) electron number N versus time t in seconds.



PIC simulation of positive ion sheath formation: (f) right hand potential V_r versus time t .



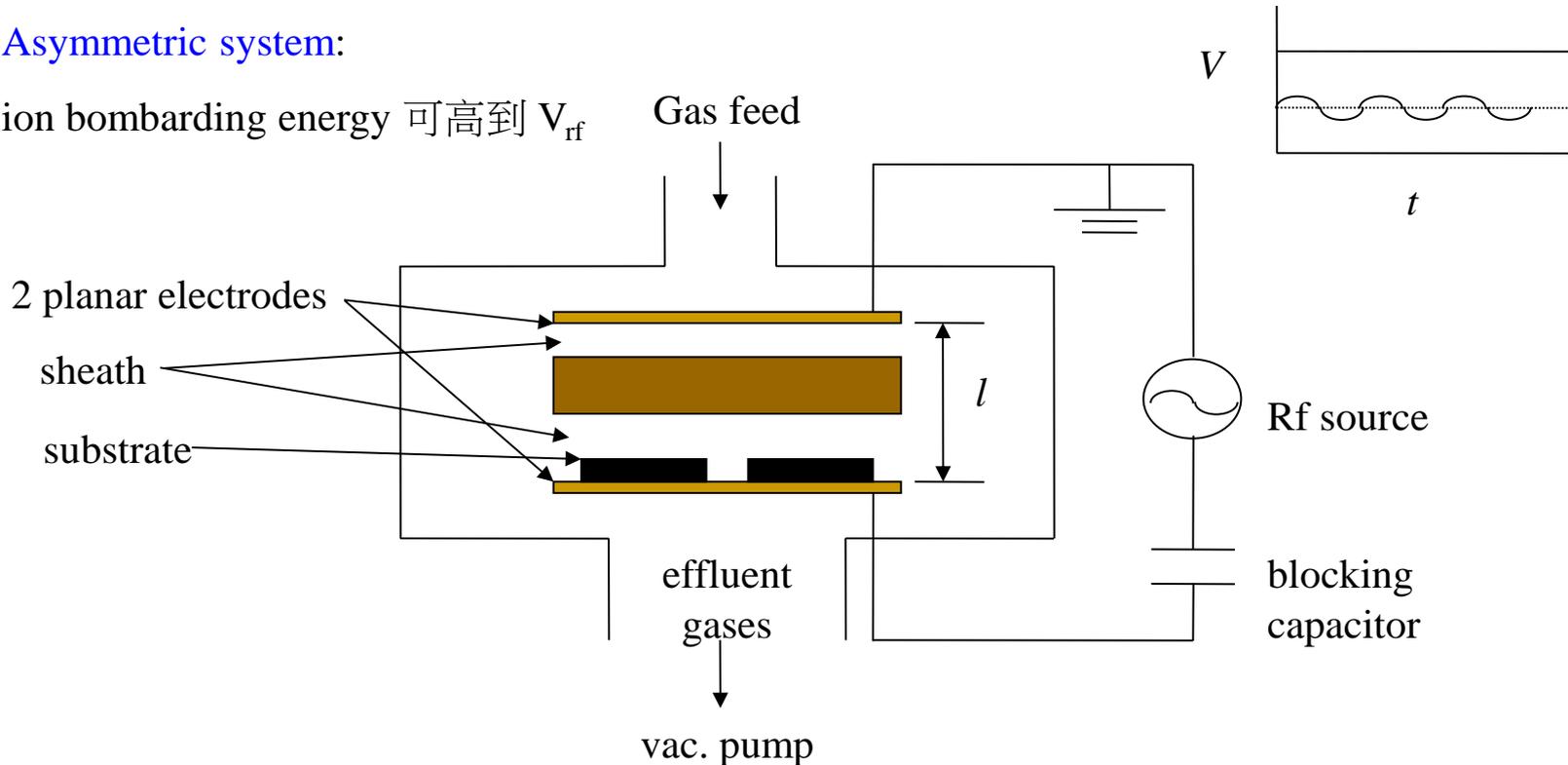
- The separation of discharges into bulk plasma and sheath region 是重要的現象當然也適用於所有的discharges.
- The bulk region is quasineutral, both 瞬間以及time-averaged fields are low.

5. Discharges

- RF diodes- capacitively driven freq. (rf) discharges 通常用於 materials processing.

Asymmetric system:

ion bombarding energy 可高到 V_{rf}



Capacitive rf discharge in plane parallel geometry

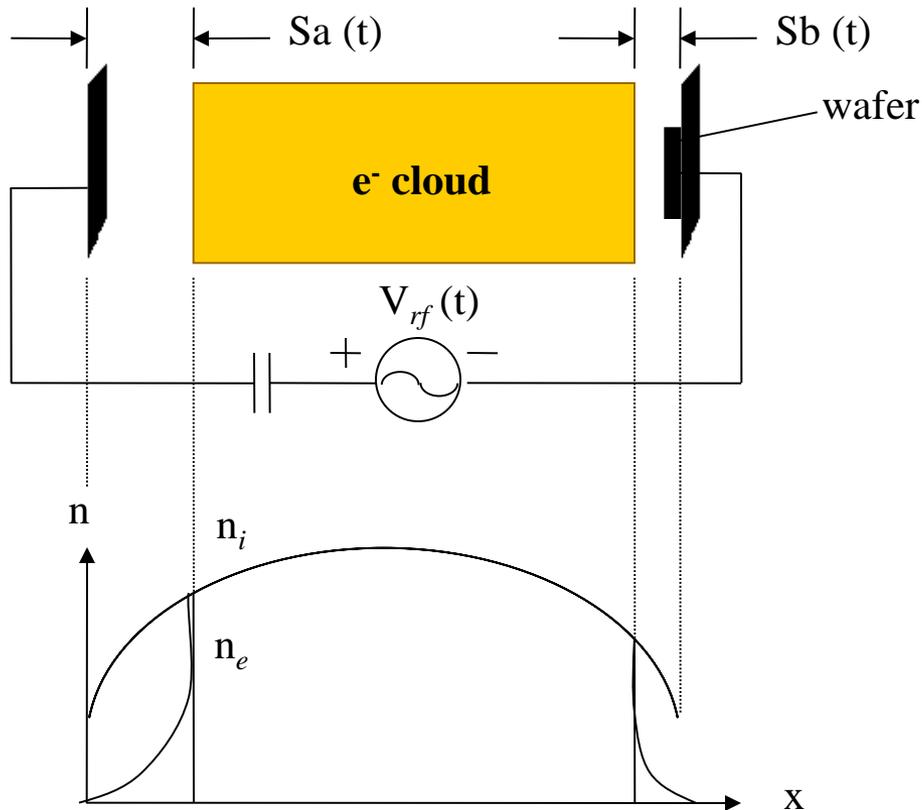
- Rf driving voltage: $V_{rf} = 100-1000$ V
- Plate separation: $l = 2-10$ cm



- When operated at 低壓, with wafer mounted on the powered electrode, and used to remove substrate material 這型 reactor 通常就是 RIE.
- For anisotropic etching,
 - Pressures are in the range 10-100 mTorr
 - Power density: 0.1-1 W/cm²
 - Driving frequency: 13.56 M Hz
 - Typical plasma density: 10⁹-10¹¹ cm⁻³
 - $T_e: \sim 3\text{V}; T_e = \frac{eV}{k} = \frac{1.6 \times 10^{-19} \times 3}{1.38 \times 10^{-23}} \cong 34000\text{K}$ note : $e^-/k=1.16 \times 10^4 \text{ K/V}$
 - Ion acceleration energies (sheath voltages) >200V
- The degree of dissociation of the molecules into reactive species is seldom measured but can range widely from less than 0.1% to nearly 100%, 要看氣體成分及電漿條件、情況而定。
- For deposition and isotropic etch applications, pressures tend to be higher, ion bombarding energies are lower, and frequency can be lower than the commonly used standard of 13.56 M Hz.
- 操作原理已十分清楚：the mobile plasma e^- , responding to the instantaneous \vec{E} produced by the rf driving voltage, oscillate back and forth within the positive space charge cloud of ions.

Symmetric system:

Ion bombarding energy 可以高達 $V_{rf} / 2$



The physical model of an rf diode

- The massive ions respond only to the time – averaged \vec{E} .
- Oscillation of the e^- cloud 在每片電極附近建立了 sheath regions that contain net positive charge when averaged over an oscillation period, i.e., the positive charge $>$ the negative charge in the system, with excess appearing within the sheath.
- Finally, low fractional ionization poses a significant problem for processes where the feedstock costs and disposal of effluents are issues.



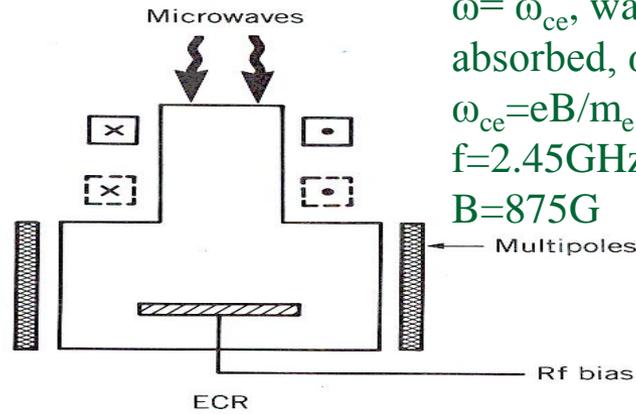
Plasma parameters for rf diode and high-density discharges

<u>Parameter</u>	<u>Rf diode</u>	<u>High density source</u>
Pressure p (m Torr)	10-1000	0.5-50
Power P (W)	50-2000	100-5000
Frequency f (M Hz)	0.05-13.56	0-2450
Vol. V (L)	1-10	2-50
Cross-section A (cm ²)	300-2000	300-500
Magnetic field B (kG)	0	0-1
Plasma density n (cm ⁻³)	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ¹⁰ -10 ¹²
T _e (V)	1-5	2-7
Ion acceleration energy ε _i (v)	200-1000	20-500
Fractional ionization α _{iz}	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹

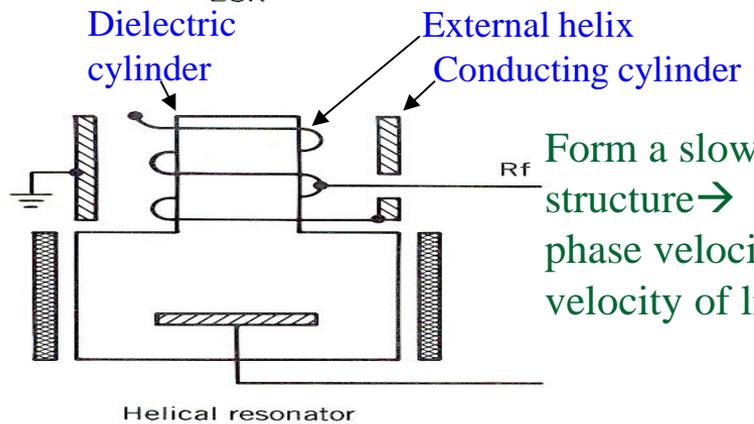
- In addition to high density and low pressure, a common feature is that the rf or microwave power is coupled to the plasma across a dielectric window, 不同於 rf diode 中浸於 plasma 中之 electrodes.
- 此類非電容型之 power transfer is the key to achieving low voltages across all plasma sheath at electrode and wall surfaces.
- dc voltages and hence ion acceleration energies, are then typically 20-30 V at all surfaces.
- To control the ion energy, 放置 wafer 的電極 can be independently driven by a capacitively coupled rf source.

High density sources

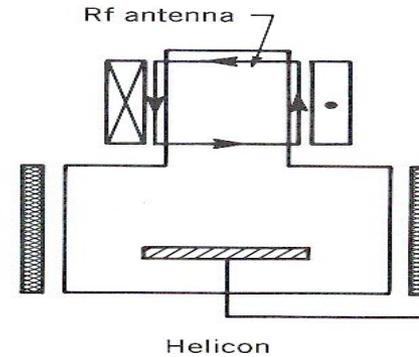
- Development of a new generation of low-pressure, high-density plasma sources.
- A few examples:



For cold electrons at $\omega = \omega_{ce}$, wave is absorbed, $\omega = 2\pi f$,
 $\omega_{ce} = eB/m_e$
 $f = 2.45\text{GHz}$
 $B = 875\text{G}$

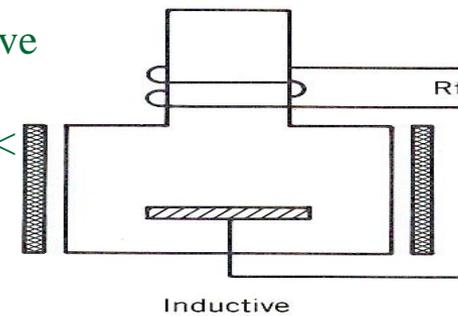


Form a slow wave structure \rightarrow
 phase velocity \ll velocity of light



A weak (50-200G) dc 磁場
 w/ an rf-driven antenna around the dielectric cylinder \rightarrow helicon wave

Transformer coupled source



A dc magnetic field not required for efficient power coupling in helical resonator or inductive sources

Some high-density "remote" sources

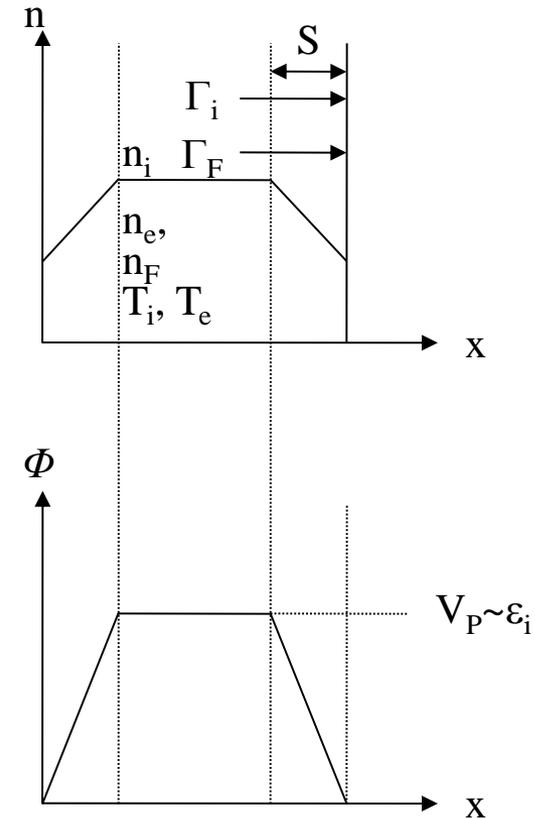
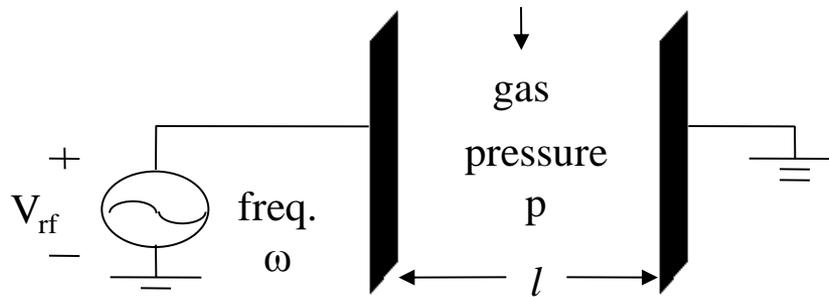


- Hence independent control of the ion/radical fluxes (through the source power) and the ion-bombarding energy (through the wafer power) is possible.
- ECR source 有一個或多個電磁鐵線圈繞住圓柱狀之 source chamber generate 軸向 dc 磁場。For a typical mw frequency used, $f=2.45$ GHz, the resonant magnetic field $B \cong 875$ G. The plasma stream out of the source into the process chamber in which the wafer is located.
- Helicon, H (50 – 200 Gauss) dc磁場w/ a rf-driven antenna around the dielectric cylinder → helicon wave.
- Helical resonator : external helix, conducting cylinder around the dielectric cylinder forming a slow wave → phase velocity \ll velocity of light.
- Inductive : Transformer coupled source
- 以上談的是 high density source 激發的電漿在另一腔內進行製程。
- 在製程腔周圍繞以 multipole magnetic fields 來 enhance plasma confinement near the process chamber surfaces while providing a magnetic near-field-free plasma environment at the wafer.



- 有時 source chamber 和 process chamber 結合為一體時，例如將 wafer 置於靠近 source 的出口處，可獲致 ions 或 radical fluxes 的增加，減少了 ion energy 的 spread，還可以增高製程的均勻性，然而卻也因此暴露於高劑量之 damaging radiation.
- 由於吾人對低壓，高流通量，以及可掌控的離子能量，勢必要發展高密度電漿源。但仍有許多的問題要解決，例如 critical issues 就有：
 - Process uniformity over 20-30 cm wafer diameter; e.g., rf diodes- two closely spaced parallel electrodes: plasma formation and transport are inherently radially nonuniform.
 - Degradation of deposition on the window can also lead to irreproducible source behavior and the need for frequently costly cleaning cycles.
 - 如果我們需要高速率沉積或蝕刻，低壓製程就產生了低壓排氣上的問題，因此需要大而貴的真空 pump。
 - 再者，plasma 和 radical concentration 可以變得對反應器壁的情況十分敏感，因而導致腔體老化以及製程再現性變差的問題。
 - 最後，直流磁場成為一項電漿源上的需求。

Discharge analysis 上的核心問題？以 rf diode 為例：



可設定之電漿參數

- Power source: frequency ω , driving voltage V_{rf} or absorbed power P_{abs} .
- Feedstock gas: pressure P , flow rate & chemical 成分
- Geometry: 本例簡化後，僅剩 discharge length, l

可獲得之電漿參數

- Plasma density n_i
- Etchant density n_F
- Ion & etchant fluxes Γ_i & Γ_F hitting the substrate
- T_e & T_i
- The bombarding energy ϵ_i
- The sheath thickness S

■ 已知放電的調和（tuning）範圍通常是有限的，也有時不管怎樣去做調和，這型放電就是不能用，必須選用其他的。

■ Driven by rf, dc, mw power sources; 用 magnetic field 來增加 plasma confinement of the efficiency of power absorption.



Units

- As far as possible, we use the SI (MKS) system of units: meters (m), kilograms (kg), seconds (s), and coulombs (C) for charge.
- The charge on an electron is $e^- \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- The unit of energy is joule (J):
 $U \text{ (joules)} = e \varepsilon$
where ε is in volts. 我們也用 calorie (cal): $1 \text{ cal} \approx 4.187 \text{ J}$.
- The SI unit of pressure is the Pascal (Pa), 但吾人亦常用 Torr: $1 \text{ Torr} \approx 133.3 \text{ Pa}$. ($\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$)
- 吾人偶爾亦會用 $1 \text{ atm} \approx 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 760 \text{ Torr}$ and $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ 來表氣體壓力。
- The SI unit for the magnetic induction B is tesla (T). 但我們比較常用的是 gauss (G):
 $1\text{T} = 10^4 \text{ G}$, 斜體 T 則用來表溫度 Kelvins (K).
- 相當於溫度的能量 (in joules) kT , $k \approx 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ – Boltzmann's constant. 我們常用正體 T 表相當溫度之 voltage,
 $eT \text{ (volts)} = kT \text{ (Kelvins)}$
因此相當於室溫 ($T=297\text{K}$) 之 voltage 即為 $T \approx 0.026 \text{ V}$.
- 但有一些 subunits 還是會用到的, e.g. cross-section 用 cm^2 而非 m^2 , mw 波長用 cm 而非 m .



6. Plasma temperature

- Temperature 表 mean translational energy of the molecules in the system.
- Plasma contains a mixture of particles with different electric charges and masses.
- The e^- and heavy species in the plasma can be considered approximately as 2 subsystems, each in its own thermal quasi-equilibrium, can therefore be characterized by their specific different average temperatures:
the ion temperature, T_i
the electron temperature, T_e
- 電子從 \vec{E} gain energy, which energizes the plasma, and lose part of it by transfer to the 2nd system through elastic or inelastic collisions.
- The system of heavy particles loses energy to the surroundings, either by radiation or by heat transfer to the walls containing the plasma.



- 情況會變得較為複雜，as the heavy species in the plasma can be characterized by several temperature at the same time:

T_g characterizes the translatory energy of the gas

T_{ex} characterizes the energy of the excited particles in the plasma

T_{ion}

T_d

} characterizes the energy of the ionization and dissociation

T_r characterizes the radiation energy

- Thermodynamic equilibrium will exist in the plasma only if the following is satisfied:

$$T_g = T_{ex} = T_{ion} = T_d = T_r = T_e$$

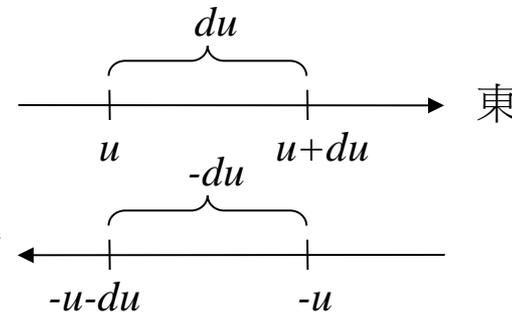
- CTE, **complete thermodynamical equilibrium**, cannot be achieved in the entire plasma because T_r at the envelope of the plasma cannot equal the temperature in the plasma bulk.
- 然而，在特定實驗條件下，是可以獲致 LTE, **local thermodynamical equilibrium**, in plasma in volumes of order of the mean free path length，假如有這種情況發生，這就是所謂的LTE電漿了。
- 由dc glow discharge or rf excitation所產生的低溫電漿，LTE的條件通常是不會發生的，故這種電漿稱之為 non-LTE plasma.
- 在 non-LTE plasma 中，重粒子的溫度太小而不足以促進（熱力平衡）化學反應，因此 T_e 就是 non-LTE plasma 中最重要的溫度來源。
- 電子所佔比例在電漿中將導致一些不同的反應。電漿製程的總效率以及製程速率都隨 T_e 的增加而增加。

7. The Maxwell distribution

- 假設 dn_u 為分子在X方向上速度介於 u 和 $u+du$ 間之分子數目； dn_u/N 為發現此一分子之機遇率； N 為容器內之總分子數。
- 假如 du 夠小，吾人可以合理地預期：兩倍 du 也就等於兩倍 # of molecules, 亦即

$$\frac{dn_u}{N} \propto du \quad \Rightarrow \quad \frac{dn_u}{N} = f(u^2) du$$

- Why the function f depends on u^2 ? 而非 u ?
- Because probability of finding a molecule in u to $u+du$ is equal to probability of finding a molecule in $-u$ to $-u-du$.



- 亦即，有一定速率往東的分子數目等於有相同速率往西的分子。假如與方向有關，這項運動就不會無序，於是乎整個氣體的流量在一特定方向上就會出現 net velocity.
- 只要我們用 $f(u^2)$, 不用 $f(u)$, 就涵蓋了吾人所需之 symmetry.

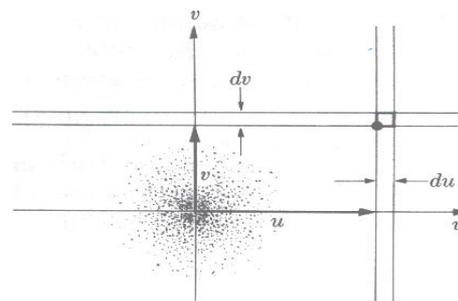
- 同樣地，我們當然也有

$$\frac{dn_v}{N} = f(v^2) dv$$

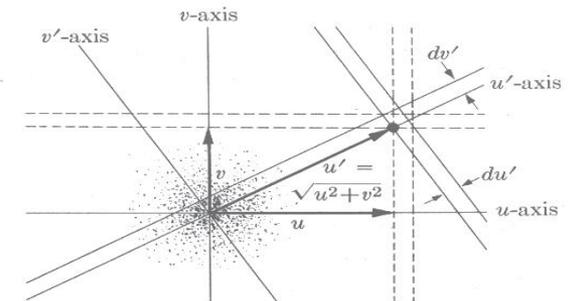
$$\frac{dn_w}{N} = f(w^2) dw$$
- 現在我們要問：同時要找到一個分子在X方向上具有速度介於 u 和 $u + du$ 間和Y方向上具有 v 和 $v + dv$ 間機遇率為何？
- 茲令可以滿足此條件的分子數目為 dn_{uv} ，於是乎發現這樣分子的 probability: 按定義則得：

$$\frac{dn_{uv}}{N} = \left(\frac{dn_u}{N}\right) \left(\frac{dn_v}{N}\right) \text{ 亦即}$$

$$\frac{dn_{uv}}{N} = f(u^2)f(v^2)dudv$$



2 維 Velocity space



2 維不同座標之 Velocity space

- The density at (u, v) is $dn_{uv} / dudv = N f(u^2)f(v^2)$
- 要 derive the form of the $f(u^2)$ ，我們可以選用另一組新座標：
 $dn_{u'v'} = N f(u'^2)f(v'^2)du'dv'$ ，於是

$$\text{Point density at } (u', v') = \frac{dn_{u'v'}}{du' dv'} = N f(u'^2) f(v'^2)$$



- 然而， (u', v') 的位置就是 (u, v) 的位置，所以代表點的密度根本沒變，不管用的是哪一座標，因此

$$N f(u'^2) f(v'^2) = N f(u^2) f(v^2)$$

- 前一組座標中的 (u, v) 相當於後一組座標中的

$$u' = (u^2 + v^2)^{1/2}; v' = 0, \text{ 用這項關係，我們即獲得：}$$

$$f(u^2 + v^2) f(0) = f(u^2) f(v^2)$$

$$f(0) = A \dots \text{const.} \rightarrow A f(u^2 + v^2) = f(u^2) f(v^2), \text{ e.g., } \sin \theta : \sin 0 = 0 ; e^x : e^0 = 1, \text{ etc.}$$

- 我們可以證明以下的函數可以滿足上項的關係

$$\beta \text{ 是一項正值的常數 } f(u^2) = A e^{\beta u^2} \text{ 或 } f(u^2) = A e^{-\beta u^2}$$

- 物理學的顧慮會迫使我們使用負號的 exponential, 亦即

$$f(u^2) = A e^{-\beta u^2}, f(v^2) = A e^{-\beta v^2}$$

- 於是乎前面的 $dn_u/N = f(u^2) du$ 則成為

$$\frac{dn_u}{N} = A e^{-\beta u^2} du$$

如果我們在此選用正號的 exponential, 這裡就會碰到麻煩：

當 $u \rightarrow \infty$, 我們就會有無窮大的 probability in finding such molecules. 亦即會有無窮大的 K.E. 當然這是不可能的情況。因此，上式告訴我們：

它有辦法找到一個分子在 x 方向上的速度無窮大時的 probability $\rightarrow 0$; 這才有物理意義。

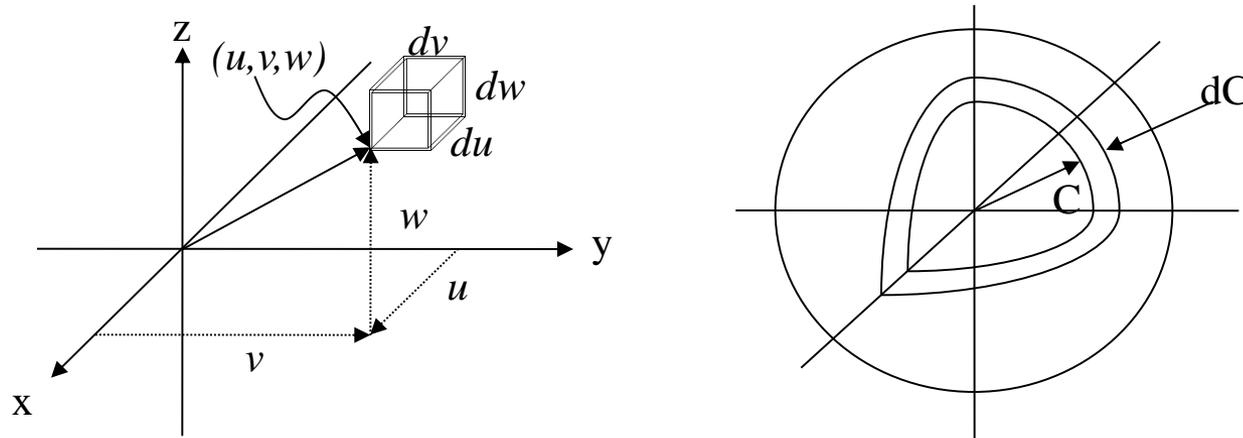


- 截至目前，我們已經做到：
 - 找到一分子在 x 方向上（介於 u 與 $u+du$ 之間）的速度的 probability 則依 u 及 du 值而定（ $dn_u/N = f(u^2)du$ ）以及最後導致 $f(u^2) = Ae^{-\beta u^2}$ 的函數關係。
- 這裡我們特別用到兩項假設：
 - 運動中的無序
 - $f(u^2)$ 的有限值，當 $u \rightarrow \infty$
- 這兩項假設就完全決定了分布函數的形式。
- “無序”讓我們應用 probability 理論，還有就是 distribution function $Ae^{-\beta u^2}$ ，這在機遇率裡常出現，亦即 normal probability curve 或 Gaussian curve of error (Gauss error function)，這項函數主導了任何屬於“完全無序”的分布，它代表了所有實驗或量測中產生的 random errors 的分布。
- 我們現在可以解決下面的問題了
 - To find the distribution of molecular speeds
 - To evaluate the A and β (distribution function 上的)
- 三維空間之 dn_{uvw}/N 機遇率：發現一分子同時具有：

$u \rightarrow u+du$	}	的速度分量，亦即
$v \rightarrow v+dv$		
$w \rightarrow w+dw$		

$$dn_{uvw}/N = f(u^2)f(v^2)f(w^2)dudvdw$$
- 按前面的指數關係： $dn_{uvw} / N = A^3 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)} dudvdw$

- 這項三維速度空間座標的關係如下：



在此空間內，一分子在三方向上的速度分別為 u, v, w ；而在小方塊內的分子總數為 dn_{uvw} ，其密度則為

$$\frac{dn_{uvw}}{dudv dw} = NA^3 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)}$$

又 $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$

- 於是 point density at $(u, v, w) = NA^3 e^{-\beta c^2}$
- 此式決定於常數 N, A, β 以及變數 c ，而非速度的方向，卻依速度向量的長度而定，分子密度在以 c 為半徑的球體上那裡都是應該相等的。
- 這裡我們又要問了：在 c 與 $c+dc$ 之間的球殼間有多少分子？ dn_c 就是殼內之分子數並與分子運動方向無關。於是： $dn_c =$ 球內分子密度 \times 球殼體積。
- 令 dV_{shell} 為球殼體積，亦即

$$dV_{shell} = \frac{4}{3}\pi(c+dc)^3 - \frac{4}{3}\pi c^3 = \frac{4\pi}{3} [3c^2 dc + \overbrace{3c(dc)^2 + (dc)^3}^{\text{infinitesimals when } dc \rightarrow 0}]$$

- 因此得到 $dV_{shell} = 4\pi c^2 dc$, 用此結果及前兩式：

$$dn_c = 4\pi N A^3 e^{-\beta c^2} c^2 dc$$

- 這已經就是 Maxwell distribution 的一種表示了。它說明速度介於 c 與 $c+dc$ 之間的分子的數目，也與 N, c, dc 以及常數值 A 及 β 的一項關係式。
- 這式在實際可用之前，還要解決 A 和 β 。
- A 及 β 可由（分子的）distribution 的分子總數 (N) 及其平均 K.E. ($\bar{\epsilon}$) 而求得：
- 分子總數 N 可把所有可能之數據從 $0 \rightarrow \infty$ 加起來： $N = \int_0^{\infty} dn_c$

- 平均 K.E., 則將 $\frac{1}{2}mc^2$ 乘以具有此項 K.E. 之 dn_c , 再把所有值 c 加起來除以 N :

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2}mc^2 dn_c}{N}$$

- 由上面這兩式，就可以求得決 A 及 β
 - $N = \int_0^{\infty} 4\pi N A^3 e^{-\beta c^2} c^2 dc$ 簡化之，

$$1 = 4\pi A^3 \int_0^{\infty} c^2 e^{-\beta c^2} dc$$

$$\therefore \int_0^{\infty} c^2 e^{-\beta c^2} dc = \pi^{1/2} / 4\beta^{3/2}$$

$$A^3 = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}$$



$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2} mc^2 4\pi NA^3 e^{-\beta c^2} c^2 dc}{N} \\ &= 2\pi m(\beta/\pi)^{3/2} \int_0^{\infty} c^4 e^{-\beta c^2} dc \\ \therefore \int_0^{\infty} c^4 e^{-\beta c^2} dc &= \frac{3\pi^{1/2}}{8\beta^{5/2}} \\ \therefore \bar{\varepsilon} = 3m/4\beta, \Rightarrow \beta &= 3m/4\bar{\varepsilon}\end{aligned}$$

亦即 β 值由 $\bar{\varepsilon}$ 來表示 ($m=\text{const.}$)

由此得知：一莫耳氣體分子之無序運動之總動能即為：

$$E = \frac{3}{2}RT, \text{ 或 } \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_0} \right) T = \frac{3}{2} kT$$

於是乎 $\beta = m/2kT$
還有

$$\therefore A^3 = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$

$$\therefore A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}$$

■ 於是 Maxwell distribution 之明確的形式： $dn_c = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT} dc$

Integrals which occur in the kinetic theory of gases

$$(1) \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2} dx$$

$$(2) \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \beta^{-1/2}$$

$$(3) \int_0^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{1}{2} \beta^{-3/2}$$

$$(4) \int_0^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{3}{4} \beta^{-5/2}$$

$$(5) \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{(2n)! \beta^{-(n+\frac{1}{2})}}{2^{2n} n!}$$

$$(6) \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-\beta x^2} dx = 0$$

$$(7) \int_0^{\infty} x e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \beta^{-1}$$

$$(8) \int_0^{\infty} x^3 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \beta^{-2}$$

$$(9) \int_0^{\infty} x^5 e^{-\beta x^2} dx = \beta^{-3}$$

$$(10) \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} (n!) \beta^{-(n+1)}$$

註：式中之 β 值須大於零； n 為一整數值。

■ Maxwell distribution 表達了：

1. 具有速度 c 與 $c + dc$ 間之分子數
2. 分子質量
3. 溫度
4. 速率

■ 吾人習慣用函數 $\frac{1}{N} \left(\frac{dn_c}{dc} \right)$ 為縱座標； c 為橫座標來描繪 Maxwell distribution.

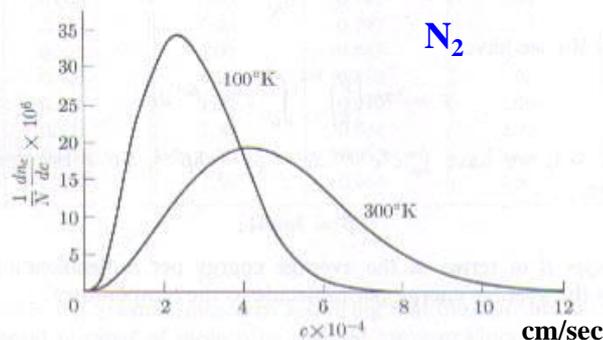
$\frac{1}{N} \left(\frac{dn_c}{dc} \right) \Rightarrow$ fraction of molecules in c to $c + dc$ is $\frac{dn_c}{N}$; dividing by $dc \Rightarrow$ fraction of the molecules in the speed range /unit width of the interval.

前式稍加整理：

$$\frac{1}{N} \left(\frac{dn_c}{dc} \right) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT}$$

亦即 $\frac{1}{N} \left(\frac{dn_c}{dc} \right)$ vs. c

■ 下圖即為不同溫度下之 Maxwell distribution；以 N_2 為例：





- 上圖所示之函數關係就是：發現一個分子($c \rightarrow c + dc$ 之間)之機率被寬度 dc 所除，曲線近原點處為拋物線，因為 c^2 is dominant; exponential 項幾乎是1；然而 c 值變大後，exponential 項就dominant了，使得曲線很快衰減。
- 此曲線上有一極大值，發生在 c_{mp} — 最可能的速度，因為它代表曲線上最高點。
- 如何計算 c_{mp} ?

$$\frac{d}{dc} \left(\frac{1}{N} \frac{dn_c}{dc} \right) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(2ce^{-mc^2/2kT} - c^2 e^{-mc^2/2kT} \frac{mc}{kT} \right) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \underline{ce^{-mc^2/2kT}} \left(\underline{2 - \frac{mc^2}{kT}} \right) = 0$$

- 這曲線上有三個horizontal tangents：

1. at $c=0$

2. at $c=\infty$, when $e^{-\frac{1}{2}mc^2/kT} = 0$

3. $2 - \frac{mc^2}{kT} = 0 \Rightarrow c_{mp} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$

- 此圖又說明分子速率非常高或非常低之時，找到它們的機會 $\Rightarrow 0$ ；也說明了溫度增加時，曲線變寬，同時 c_{mp} 移向高值 c 。
- 然而此兩不同溫曲線下之面積則必須相等。因此兩者面積均為一之故，因此溫度升高，曲線自然就要變寬。



- 曲線之分佈也得看分子的質量;同溫時，重分子曲線較窄(可比較 $c_{mp} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$ 之高下)
- 如果我們可以使用任何的方法來使分布曲線變窄，我們將會發現這個系統的溫度會下降，e.g. 在0°K時，分佈曲線將會無限的變窄，此時所有分子具有相同的K.E. $\Rightarrow 0$

用Maxwell distribution 來計算一些(與速率相關)的平均值：

- 如果我們希望計算得到速率函數 $g(c)$ 的平均值 \bar{g} ，我們可以先將 $g(c)$ 乘以 dn_c (具有速度 c 的分子的數目)，然後將所有的值從 $0 \rightarrow \infty$ 相加起來,再除以 N :

$$\bar{g} = \frac{\int_0^{\infty} g(c) dn_c}{N}$$

- e.g. , 我們來計算molecule之ave. K.E.

$$g(c) = \varepsilon = \frac{1}{2} mc^2 \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2} mc^2 dn_c}{N} \text{ (稍早已見過)}$$

$$\therefore dn_c = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT} dc$$

$$\therefore \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$



- 另一例為 ave. speed \bar{c}

$$\bar{c} = \frac{\int_0^{\infty} c dn_c}{N} = \frac{\int_0^{\infty} c 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT} dc}{N} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

- C_{rms} speed:

$$c_{rms}^2 = \frac{\int_0^{\infty} c^2 dnc}{N} = \frac{\int_0^{\infty} c^2 4\pi N \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT} dc}{N}$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} c^4 e^{-mc^2/2kT} dc$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{3}{4} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{-5/2}$$

$$= \pi^0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{-1} \cdot \frac{3}{2} = \frac{3kT}{m} \quad \therefore c_{rms} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$$

From the table

$$\int_0^{\infty} c^4 e^{-mc^2/2kT} dc$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{3}{4} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{-5/2}$$

若按大小排： $\left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} > \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} > \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$

$$1.732 > 1.597 > 1.414$$

$$\text{或 } 1 > 0.922 > 0.816$$

亦即 $c_{rms} > \bar{c} > c_{mp}$

\bar{c} 和 c_{rms} 在物化系統出現、用到。



各分量之平均值；equipartition of energy

- 速率各分量的平均值：Maxwell distribution是最方便用來解決此一問題的。例如可以用

$$dn_{uvw}/N = f(u^2)f(v^2)f(w^2)dudvdw$$

速度u的平均值可由與 $\bar{g} = \frac{\int_{c=0}^{c=\infty} g(c)dn_c}{N}$ 相關的式子獲得如下：

$$\bar{u} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} udn_{uvw}}{N} \quad \text{積分的範圍涵蓋三個分量上的所有可能值}(-\infty \rightarrow \infty)$$

- 利用前式關係中之 dn_{uvw} ，即可獲得：

$$\bar{u} = A^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} ue^{-\beta(u^2+v^2+w^2)}dudvdw = A^3 \int_{-\infty}^{\infty} ue^{-\beta u^2}du \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v^2}dv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta w^2}dw$$

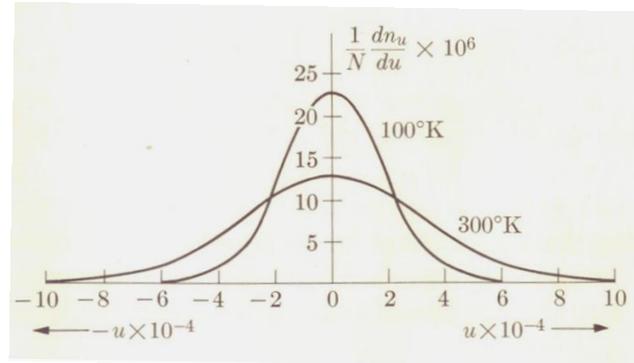
- 由前表式(6)得知前式第一項的積分為零值： $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1}e^{-\beta x^2}dx = 0$ ；因此 $\bar{u} = 0$

其他分量的平均值亦為零： $\bar{u} = \bar{v} = \bar{w} = 0$

- 若其中任一分量為非零值，這就相當於該氣體整體質量在一特定方向上有一淨速度；目前所探討的僅適用於靜態氣體。

- 在x一分量的方向上的分部函數： $\frac{1}{N} \frac{dn_u}{u} = f(u^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mu^2/2kT}$

若將之繪成圖如下：



$$A = (m/2\pi kT)^{1/2} ; \beta = m/2kT$$

$$\text{亦即 } f(u^2) = Ae^{-\beta u^2}$$

由此圖可以看到該函數對原點 u 的對稱性；造成 u 平均值 \bar{u} 的消失。

- 溫度就是該分佈曲線寬度的一項度量，曲線下的面積必須是1的值。發現一分子具有速度 u 的機率與具有速度 $-u$ 的分子的機率是完全一樣的；這是我們先前選用的一項函數，它決定於 u^2 ，而非 u 。
- 即使任一方向速度分量的平均值均為零，因為分別具有 u 和 $-u$ 速度的分子數目是相同的，然而與一特定分量之平均動能(K.E.)會是一正值。佔有速度 u 的分子提供了 $\frac{1}{2} mu^2$ 以及具有速度 $-u$ 的分子之K.E.也是 $\frac{1}{2} m(-u)^2 = \frac{1}{2} mu^2$ 。



利用Maxwell分佈，吾人一樣可計算 $\varepsilon_x = \frac{1}{2}mu^2$ 之平均值：

$$\overline{\varepsilon_x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}mu^2 dn_{uvw}}{N}$$

應用之前所獲致的關係 $\frac{dn_{uvw}}{N} = A^3 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)} dudvdw$

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon_x} &= \frac{1}{2}mA^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)} dudvdw \\ &= \frac{1}{2}mA^3 \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\beta u^2} du \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v^2} dv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta w^2} dw \end{aligned}$$

再用P.56之積分表，可得：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v^2} dv = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta w^2} dw = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2} \text{ 以及 } \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\beta u^2} du = 2 \int_0^{\infty} u^2 e^{-\beta u^2} du = \frac{\pi^{1/2}}{2\beta^{3/2}}$$

(註：n=0) (註：n=1)

再將此值代入積分，即可獲致：

$$\overline{\varepsilon_x} = \frac{1}{2}mA^3 \left(\frac{\pi^{1/2}}{2\beta^{3/2}}\right) \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2} = \frac{mA^3\pi^{3/2}}{4\beta^{5/2}}$$

由前式所獲之結果：1. $\beta = m/2kT$; $A^3 = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$, 2. $A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$



$$\text{吾人即可獲得 } \overline{\varepsilon_x} = \overline{\varepsilon_y} = \overline{\varepsilon_z} = \frac{1}{2}kT$$

此式表達了 equipartition of energy 的重要性。

- 平均總能量被等分割成三個互不相屬的運動的分量上，此稱之為 **degree of freedom**。因此，一個分子有三項 translational degrees of freedom。

- 平均總動能即為此三項之和，亦即：

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_x} + \overline{\varepsilon_y} + \overline{\varepsilon_z} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

- 能量等分隔(equipartition of energy)定律：平均總能量被三項獨立方向上的運動分量所均分，亦即 degrees of freedom。一特定分子具有三項移動自由度。

- 若將一個分子的能量寫成各項之和的形式，其中每一項速度分量或坐標之平方成比例，那麼其中的每一項都給 **平均能量** 提供了 $\frac{1}{2}kT$ 到平均能量。舉例：一特定氣體單一分子之移動動能量：

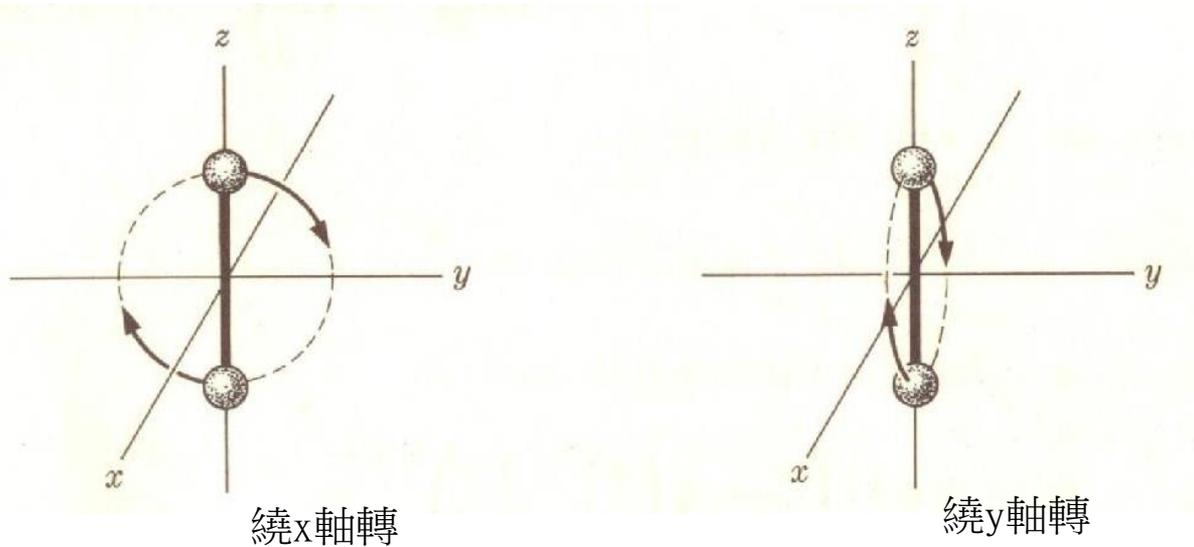
$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2$$

其中每一項均與速度分量之平均成比例，每項對平均能量提供 $\frac{1}{2}kT$ ；因此可寫成：

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

- 分子除移動自由度外，還有其它自由度，例如：一個雙原子(diatomic)分子具有兩項獨立之轉動模式，其中每一項能量與圍繞x軸或y軸之角速度平方成比例。轉動運動提供給平均總能量的值因此有：

$$\frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$



雙原子分子之轉動模式



- 一個雙原子的分子也具有一振動的模式，有如兩球之間繫以一彈簧，此項運動能量是由兩項相加起來的。
- 第一項是動能項並與兩原子連線方向上之相對速度平方成比例；第二項是位能項並與兩原子間離平衡距離之位移平方值成比例。因此，其中每一項，包含速度平方，和軸距平方應該各提供 $\frac{1}{2}kT$ 平均能量並獲一總振動貢獻 $1kT(= \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT)$ 。
- 許多雙原子分子在普通溫度條件下，例如 H_2 、 O_2 、 N_2 之於 300 到 $500^\circ K$ ，此項振動能所提供的平均能量是觀察不到的。在此等情況中，等分割定律不成立，因為振動自由度不克獲得它應分享到的熱能，除非是在很高的溫度條件下。以 O_2 為例，這項溫度就 $>2000^\circ K$ ；對 I_2 的蒸氣而言，所謂的高溫只不過是近乎室溫的 $300^\circ K$ 而已。
- 其原因為：一振子之能量分佈屬非連續性的而是分階式的(discrete)。振子只允許有某些特定的能值，而非其他的能值。一旦有利於這一情況時，振子的運動就被量子化了，下式即為被允許的能量：

$$\varepsilon = \left(S + \frac{1}{2} \right) hv, s = 0, 1, 2, \dots$$

- 其中 $h=6.63 \times 10^{-34}$ joule•sec， v :振動頻率， s :被允許之整數值。因此，能量分佈：

$$\begin{aligned} n_0 \text{ 之分子具有能量} &= \frac{1}{2} hv \\ n_1 \dots\dots\dots &= \frac{3}{2} hv \\ n_2 \dots\dots\dots &= \frac{5}{2} hv \\ &\vdots \end{aligned}$$



- 此類分佈有異於Maxwell之連續分佈，由此之故，等分割定律不適用於此一集合之振子。
- 若允許之能階非常靠近，吾人即可將此分佈當做是連續性的，為了方便，Maxwell分佈則更適合用來作分析，除非是在極低溫條件下。
- 双原子分子提供的平均能量如下表所示：

Type of energy	Energy of individual molecule	Contribution to average energy	Remarks
Translational	$\frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2$	$\frac{3}{2}kT$	
Rotational*	$\frac{1}{2}I\omega_x^2 + \frac{1}{2}I\omega_y^2$	$\frac{2}{2}kT$	Approaches zero at very low T
Vibrational†	$\frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$	0	Approaches kT at very high T

* I is the moment of inertia; ω_x and ω_y are the angular velocities around the x - and y -axis.

† μ is the effective mass of the oscillator; r is the internuclear distance; $\dot{r} = dr/dt$; r_0 is the equilibrium internuclear distance.

- 等分割定律是一項Maxwell分佈的直接的結果，也是一項經典物理定律；它不適用於那些不被經典定律所允許的狀況。假若運動模式被量子化了，此一模式便不會提供 $\frac{1}{2}kT$ 的能量。

Maxwell分佈以能量分佈來表示

- 具有動能 $\varepsilon = \frac{1}{2}mc^2$ 的分子，其速度 $c = (2/m)^{1/2}\varepsilon^{1/2}$ ，將 c 微分可得： $dc = \frac{1}{2}\varepsilon^{-1/2}(2/m)^{1/2}d\varepsilon$

$d\varepsilon$ 能量範圍即相當於速度範圍的 dc ；速度範圍的粒子數 dn_c 相當於能量範圍之粒子數 dn_ε

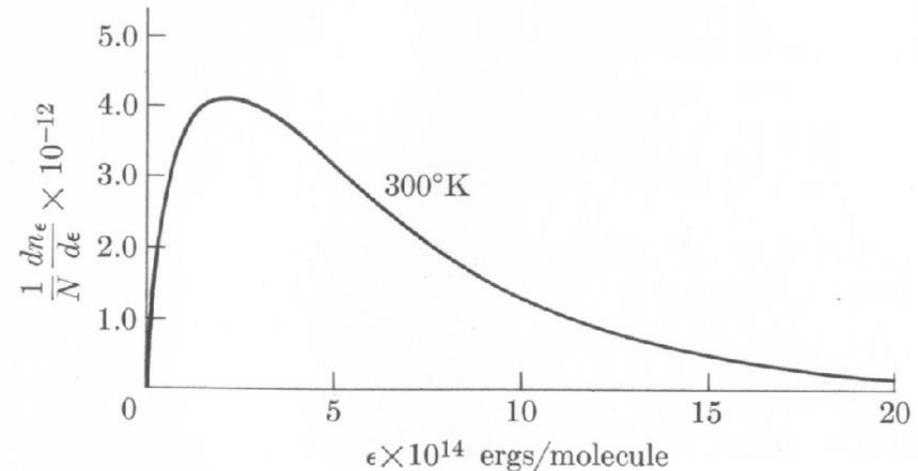
，將速度分佈式中之 c 及 dc 換成能量相關的值，即得：

$$dn_\varepsilon = 2\pi N \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon$$

式中之 dn_ε 即為能量界於 ε 與 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之間的分子數。

- 此分佈函數曲線如右下圖所示：

此圖形式異於速度分佈形式，特別注意到的是：能量分佈曲線在座標原點有一垂直切線，因此曲線的上升遠較速度分佈的曲線快太多(由水平切線開始的)。曲線經過極大值之後也會衰減下來，但較速度曲線為緩和。





- 高溫時曲線通常會變寬，較多數目的分子會具有較高的能量，不同溫度的曲線下的面積應該一樣。
- 氣體中到底有多少部份的分子的能量超過一特定值(ϵ')。此量可由分佈函數求得。首先，令 $N(\epsilon')$ 為能量超過 ϵ' 的分子的數目，

$$N(\epsilon') = \int_{\epsilon'}^{\infty} dn_{\epsilon}$$

- 能量超過 ϵ' 分子所佔比例即為 $N(\epsilon')/N$ 再用Maxwell能量分佈關係，即得：

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \int_{\epsilon'}^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

- 將下列關係式代入：

$$\epsilon = kTx^2, d\epsilon = kTd(x^2) \text{ and } \epsilon^{1/2} = (kT)^{1/2}x$$

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\epsilon'/kT}}^{\infty} x e^{-x^2} d(x^2) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\epsilon'/kT}}^{\infty} x d(e^{-x^2})$$



- 利用分項積分得：

$$d(xe^{-x^2}) = e^{-x^2} dx + xde^{-x^2}$$

$$xde^{-x^2} = d(xe^{-x^2}) - e^{-x^2} dx$$

$$\int x de^{-x^2} = \int d(xe^{-x^2}) - \int e^{-x^2} dx$$

- 將此項積分結果代入，得

$$\frac{N(\varepsilon')}{N} = 2 \left(\frac{\varepsilon'}{\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon'/kT} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\varepsilon'/kT}}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

其中第二項又可寫成

$$(2/\sqrt{\pi}) \int_{\sqrt{\varepsilon'/kT}}^{\infty} \exp(-x^2) dx = 1 - \text{erf} \sqrt{\varepsilon'/kT}$$

erf (error function)是一項重要的超函數(transcendental function)；

其定義：

$$\text{erf}(y) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^y \exp(-x^2) dx$$

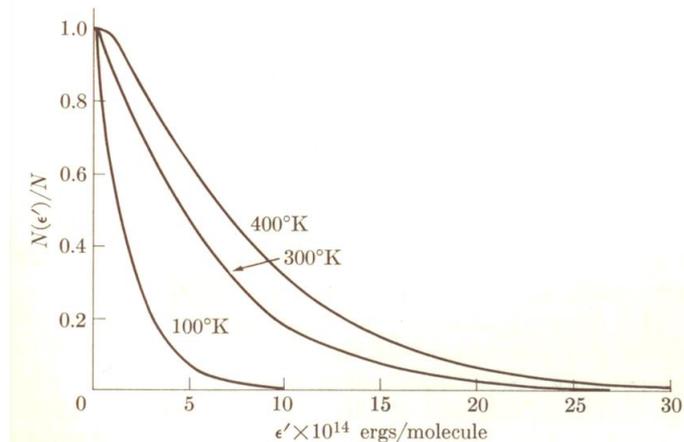
它表示了一項error的機率，其範圍包含-y至+y圍繞著一項量測的真實數據(若誤差的發生是完全無序的)。

- 前式無法用吾人較熟悉的超函數。然而，若 $\varepsilon' \gg kT$ ，此項積分的數據近乎零(因為曲線下的積分面積非常之小，由一項很大值的下限積分到無限大)，此例即將上式簡化成：

$$\frac{N(\varepsilon)}{N} = 2 \left(\frac{\varepsilon}{\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon/kT}, \varepsilon \gg kT$$

此式的特質是右手邊的項目隨溫度變化得很快，特別是在低溫條件下。

- 下圖顯示三組溫度條件下之 $N(\varepsilon')/N$ v.s. ε' ，由前式計算所得。



由圖顯示：具有能量大過 ε' 的分子所佔比例明顯隨溫度而增加，尤其是 ε' 在高能範圍內。

- 氣體特性，液體、固體也一樣，都具有一項隨溫度而增加的化學反應速率的基礎原理。化學反應靠著 $Ae^{-\varepsilon_a/kT}$ 的關係而決定於溫度，其中A為常數， ε_a 為一項特性量(活化能)，並與前式 $(\frac{N(\varepsilon')}{N} = 2 \left(\frac{\varepsilon'}{\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon'/kT}, \varepsilon' \gg kT)$ 相一致。



電子溫度 T_e

- 一系統內之粒子的速度分布，可定義為在速度空間內粒子之密度且須滿足下面的式子：

$$n(\text{cm}^{-3}) = 4\pi \int_0^{\infty} f(v)v^2 dv$$

where $f(v)$ means 速度分布函數 (velocity space 之 density)

- 吾人可假設電漿中電子之速度分布是等向的，僅把 inelastic collision 作用的影響當作是對 isotropy 的一項 perturbation. 如此我們就不用顧慮 \vec{E} 的作用。因此這項 速度分布就是 maxwellian 了，Maxwell distribution 是假設 $T_e = T_g$.
- e^- velocity 分布 can be considered Maxwellian:

$$f(v) = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_e v^2}{2k T_e}} \quad (f(v) = A e^{-\beta v^2})$$

- e^- energy distribution $f(w)$ is related to the velocity distribution $f(v)$ through

$$f(w) = \frac{4\pi}{m_e} v f(v)$$

- Therefore, e^- 之 Maxwellian energy distribution function:

$$f(w) = 2.07 w_{av}^{-3/2} w^{1/2} e^{-1.5w/w_{av}}$$

where w_{av} means e^- 平均能量

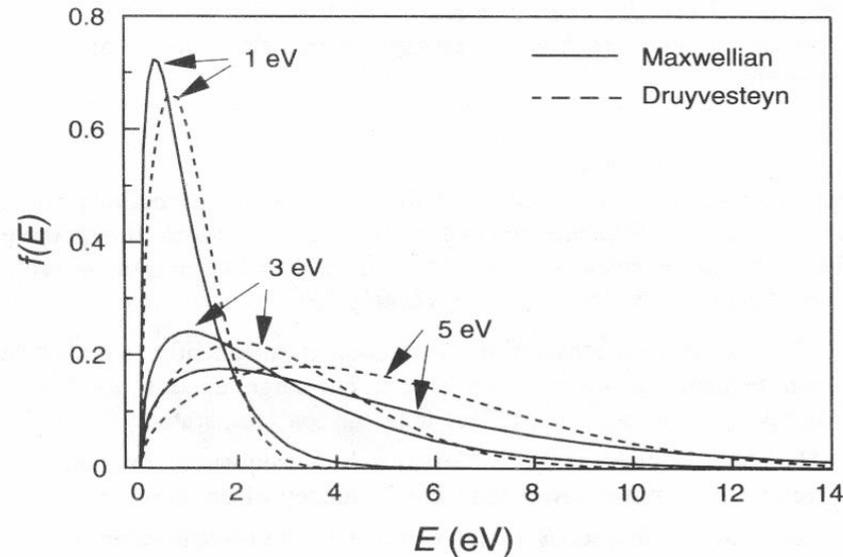


- $W_{av} = \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}k T_e$
- 由於簡化之故，因此 Maxwell distribution 僅提及電子能量或 velocity 屬於 first approximation.
- 對低壓電漿而言，吾人宜將 Maxwellian distribution 修訂之；特別顧慮到 \vec{E} ；假設如下：
 - \vec{E} 強度低到可以忽略非彈性碰撞，但夠高且足以使 $T_e \gg T_i$
 - \vec{E} 有夠低的 frequency, 遠較 collision 之 frequency 為低。（ \vec{E} 之變化不影響 collision frequency）
 - 撞擊頻率與電子能量無關。
- 根據這三項假設，電子的分布可以用 Druyvesteyn distribution 來表示。
- 電子在 non-LTE plasma 之 energy distribution, 用 Druyvesteyn 較 Maxwellian 為準。
- 電子之 Druyvesteyn 能量分布：

$$f(w) = 1.04w_{av}^{-3/2} w^{1/2} e^{-0.55w^2/w_{av}^2}$$

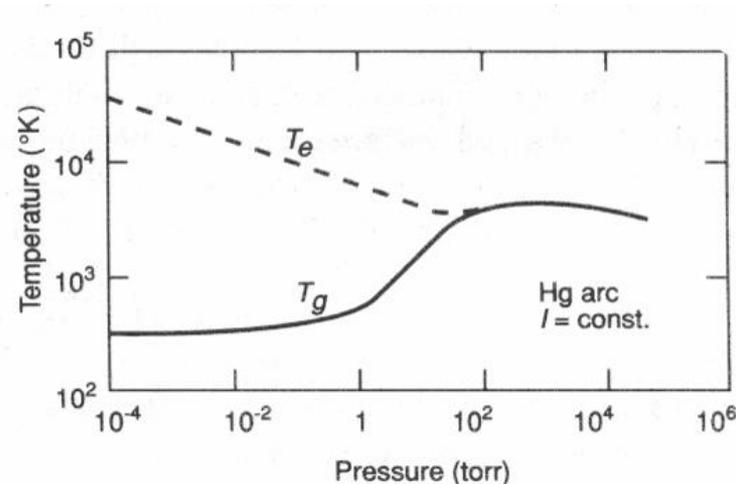
- 在 Druyvesteyn 分布之平均 電子能量以及電子溫度都是 \vec{E}_0/p 的函數； \vec{E}_0 及 p 係電漿中之電場強度及氣體壓力。
- 然而，當電離度增大時，電子密度也能影響這項分布。

- 吾人應注意：Druyvesteyn 分布和 Maxwellian 分布一樣，它僅提供穩態電漿一個近似分布，比較精確的情況則須做 numerical calculations.
- 由下圖可以看出 M- 和 D- 分布之差異



- 由圖中可看出，D- distribution 之特色是朝向較高之電子能量移動，兩者之能量分佈都拖了一個高能之尾端，例如 5 eV, 有相當數量之電子能量 > 8 eV, 甚至可以達到 14 eV.
- 因此，高能量的電子端分布，雖然濃度不高，但對電漿之整體反應卻意義重要。
- D- distribution 就能夠預測比較高濃度的電子，來進行那些需要高能量才能完成的反應。
- 如前所言，電漿的不同成分都可以用它們的特徵溫度來表示。不同的溫度傾向於平衡，當電子與重粒子間之作用加強。

- 要滿足這樣的條件，只有增加電漿的壓力或其電子密度，如下圖所示



- 低壓時， $T_e \gg T_g$
- 一旦電漿的壓力升高，由電子到 neutrals 的能量變換就隨之增加，因而導致 T_g 的上升及 T_e 的下降。
- T_e & T_g 逐漸合而為一，當壓力達到 10 - 100 Torr, 並發生電弧放電現象。
- 大氣下如有 arc 的產生，就說明了 $T_e = T_g$ 。
- 雖然在某些電漿中， T_e 可高達 10^4K (相當於幾個 eV), 並不代表這些電漿就很熱。(這類電子密度 $\sim 10^{10}\text{ cm}^{-3}$, 與大氣壓下粒子密度 $\sim 2.7 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 比較之)
- 由於電子密度低 ($\sim 10^{10}\text{ cm}^{-3}$)，熱容更低，從電子交換到重粒子以及腔壁的熱更是微乎其微。
- 因此，這也說明了”冷電漿”之由來，也就是當氣體或固體與之接觸，僅有極少量之熱傳發生而已。

8. Debye length — 電漿之另一重要參數

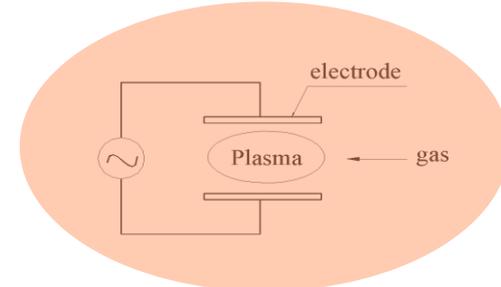
- 電漿中如有一電場出現，帶電粒子會群起反應來減少這項電場的作用，質輕的電子反應最快，減緩電場的出現。
- 如果電漿中含有產生電場的淨電荷出現，電子的運動會抵銷掉這項電荷。
- 帶電粒子對消除局部電場做的反應—Debye shielding, shielding 賦予電漿quasi-neutrality 的特性。
- 假設我們把兩個電極置於電漿中，並加以電場，此兩電極很快就會吸引等數但不同電性的電荷。
- 兩電極板表面電荷濃度就會shield 住從bulk plasma 來的電荷，電漿本身仍保持電中性。
- 外加電壓主要發生在近表面處，佔了一個距離— λ_D ，定義為：

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 kT}{n_e e^2} \right)^{1/2}$$

ϵ_0 — permittivity of the free space (空間介電係數)

- λ_D 的意義? 我們若將一電荷 q 插入電漿中，該項電漿在開始時是quasi-neutral 的，此時電荷 q 就會出現一電壓 V_0 ，如下式所示：

$$V_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 d} \quad d \text{ 為距此電荷的距離}$$



- 電漿電位 V_p 受到電子及離子的影響, 其值可由解Poisson's equation 獲得 :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

ρ 為電漿之總電荷密度 ,

$$\rho = e(n_i - n_e) + q\delta(d)$$

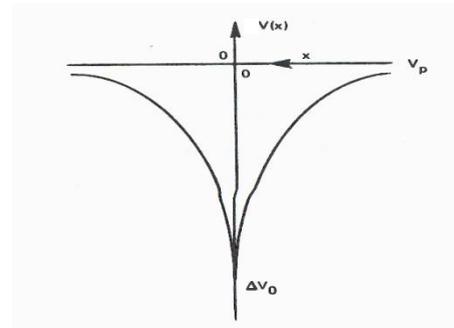
此式之 $\delta(d)$ 為 Dirac δ function; q 係一點電荷

- Debye shielding effect describes the tendency of the plasmas to oppose the change of potential in the plasma system due to some types of perturbation。吾人若考慮一維情況如下:

- 位於 perturbation 的電壓改變 ,
- 位於 $x=0$ 之電位是 V_0 (相較於 V_p) ,
- 假設 n_i 不變 (in the sheath) 由於其值不至於立刻隨空間電荷起作用 ,
- 而 n_e 隨 x 而變 , $n_e(x)$,
- Poisson's equation 則簡化成 :

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -e(n_i - n_e(x)) / \epsilon_0$$

註: $n_e = n_i$ 為未擾動之電漿



- 利用波茲曼(Boltzmann relation) ,

$$\frac{n_e(x)}{n_i} = e^{-eV/kT_e}$$

- 帶入Poisson`s equation 中 :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -en_i(1 - e^{-eV_x/kT_e})/\epsilon_0$$

- Using the inequality $eV_0 \ll kT_e$

$$\text{Expand } e^{-eV_x/kT_e} \approx 1 - \frac{eV_x}{kT_e} + \dots$$

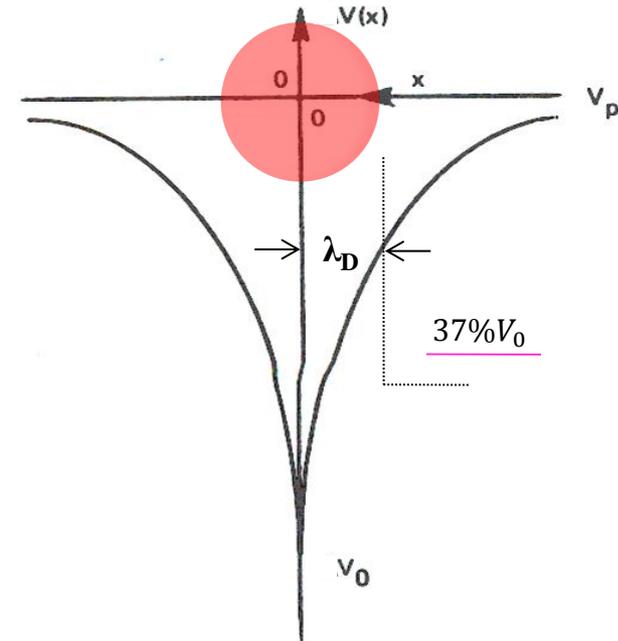
(The major variation of $V(x)$ is near $x=0$,
where varies very rapidly)

$$\frac{d^2V}{dx^2} \approx e^2 n_i V_x / \epsilon_0 k T_e$$

This approx, diff. eqn. has a solu:

$$V_x = V_0 e^{-x/\lambda_D}$$

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad \text{or} \quad \lambda_D = \text{const} \left(\frac{T_e}{n_e} \right)^{1/2}$$



$$V_x = V_0 e^{-x/\lambda_D}$$

$$\text{if } x = \lambda_D, V_x = V_0 \frac{1}{e}$$

$$V_x = \lambda_D = V_0 \frac{1}{2.718} \cong 37\% V_0$$

以冷電漿為例：
 $T_e = 1\text{V}$, $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
 $\therefore \lambda_D = 74 \mu\text{m}$

- $V_x = V_0 e^{-x/\lambda_D}$ 此式說明電漿改變了空間電位 V_0 ，使 V_0 隨距離增加而衰減。這是由於電漿中局部電荷之電壓衰減亦即 Debye shielding effect。
- 舉例: $T_e = 11,600 \text{ }^\circ\text{K/V}$; Dybye length 計算如下：

$$\lambda_D (\text{cm}) = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} = 6.93 \left(\frac{T_e (^\circ\text{K})}{n_e (\text{cm}^{-3})} \right)^{1/2} = 743 \left(\frac{T_e (\text{eV})}{n_e (\text{cm}^{-3})} \right)^{1/2} \quad \text{Where } \epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

for cold plasma: $T_e = 1 \text{ eV}$, $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ $\therefore \lambda_D = 74 \text{ } \mu\text{m}$

- 由 λ_D 式中得知， λ_D 隨 n_e 之增加而減少，游離氣體之所以能夠稱之為電漿，唯有 $L \gg \lambda_D$; L 是系統之大小，如果能滿足此一條件，電漿中有可能出現局部電荷濃度 are shielded out by the Debye shielding effect over distances smaller than λ_D 。
- 另一與 λ_D 相關之電漿參數就是 Debye sphere 內之粒子數 N_D ，屏蔽作用僅發生在內含大量電子之 Debye 球。
- 由於電壓之呈指數式的衰減， $V_x = V_0 e^{-x/\lambda_D}$ ，吾人可以假設屏蔽作用是由 Debye 球內之電子產生的，此數即：

$$N_D = \frac{4}{3} \pi n_e \lambda_D^3 = \frac{1.38 \times 10^3 T_e^{3/2}}{n_e^{1/2}} = \frac{1.718 \times 10^9 T_e^{3/2} (\text{eV})}{n_e^{1/2}}$$
- N_D 必須為 > 1 許多的值; For $T_e > 1 \text{ eV}$ and $n_e < 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $N_D \gg 1$ 的條件容易得到滿足。在冷電漿中 N_D 約為 10^4 至 10^7 in a Debye 球。
- 離子與電子抵達固面即覆合並從電漿中消失。電子的熱速度 \gg 離子的熱速度，使固面附近成為帶正電荷區。就在靠近表面處發展出阻撓電子的電場，但會加速離子，以致淨電流值為零。



9. Basic plasma equation and Equilibrium

- Plasma medium – complicated in that the charged particles are both affected by external electric and magnetic fields.
- 要使複雜的system 簡化, 需做various approximations.
- 我們現在來review 一下macroscopic field equations, and the current and voltage. (Kirschhoff's law)
- Maxwell's equations: 常用到的有 :

$$\begin{aligned} \nabla \times E &= -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t} \quad (\text{Faraday's Law}) & \nabla \times H &= \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + J \quad (\text{Ampere's Law}) \\ \varepsilon_0 \nabla \cdot E &= \rho \quad (\text{Gauss's Law}) & \mu_0 \nabla \cdot H &= 0 \quad (\text{Gauss's Law for Magnetism}) \end{aligned}$$

Where $\mu_0 \cong 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ ($12.57 \times 10^{-7} \text{ H/m}$) ; permeability in free space (導磁率)

$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; permittivity in free space (介電常數)

The speed of light in free space, $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$



- Static case : nothing dep. on time \Rightarrow all charges are permanently fixed in space (ρ and J are const. in time)

茲簡化如下:

Statics

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \nabla \times E = 0 \quad \dots\dots \text{electrostatics}$$

$$\nabla \times H = J \quad \mu_0 \nabla \cdot H = 0 \quad \dots\dots \text{magnetostatics}$$

- The sources of the fields, charge density $\rho(r, t)$ and current density $J(r, t)$ are related by the charge continuity equation.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0$$

通常, $J = J_{cond.} + J_{pol.} + J_{mag.}$

$J_{cond.}$: 自由電荷的移動
 $J_{pol.}$: 介電材料內束縛電荷的移動
 $J_{mag.}$: 磁性材料內的磁矩

In a plasma in vacuum, $J_{pol.}$ and $J_{mag.}$ are zero and $J = J_{cond.}$

對一表面積 S 之體積 V 積分之: Gauss's law

$$\epsilon_0 \int_V \nabla \cdot E dV = \int_V \rho dV = q = \epsilon_0 \oint_S E \cdot dA$$

- q 為 V 內之總電荷, 同樣我們亦可對 eqn. of continuity 積分之:

$$\frac{dq}{dt} + \oint_S J \cdot dA = 0$$



⇒ 一體積V內電荷之增加率係經由通過其表面積S之總電流所提供，亦即說明電荷是不變的 (conserved)。

■ 由Maxwell's eqn. 得知:

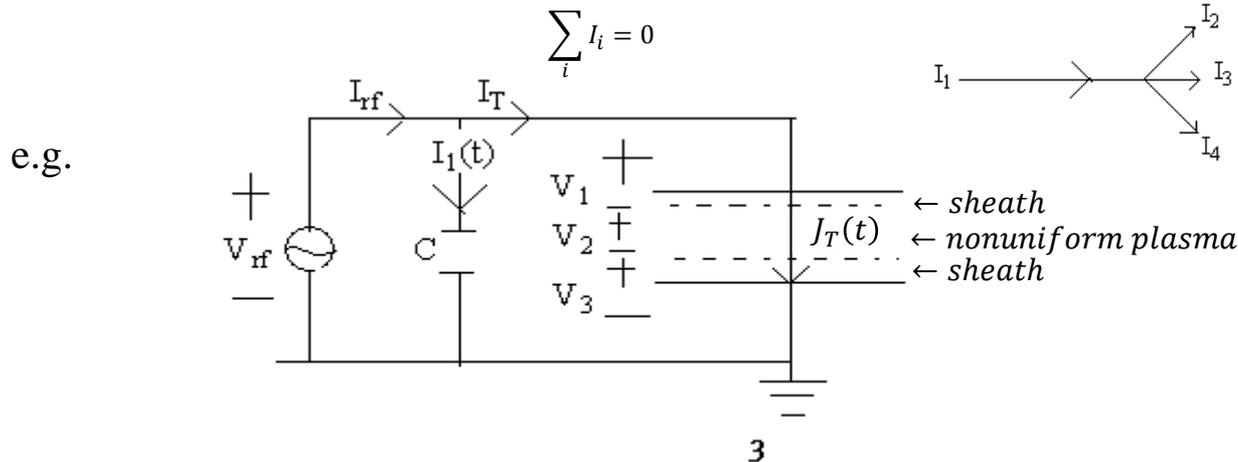
$$\nabla \times H = \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + J$$

其中 $\epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}$: displacement current density flowing in the vacuum
 J : 由自由電荷所產生的電流密度

■ 總電流 $J_T = \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + J$ ，將其take divergence 得:

$$\nabla \cdot \nabla \times H = \nabla \cdot J_T = 0, \quad J_T : \text{total current density}$$

→ 一維空間: $\frac{dJ_x}{dx} = 0$ ，such that $J_{Tx} = J_{Tx}(t)$ indep. of x . 其結果即為一般之表示法:
 Kirchoff's current law: 在一截點處，亦即載有電流導體之相會處的電流值為零。





- 由上圖得知:

$$I_{rf} = I_T + I_l$$

- 如果 $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$; 即隨時而異之 H 不變, 通常電漿亦即如此

由Maxwell's eqn. 得知: $\nabla \times E = -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t} \Rightarrow \nabla \times E = 0$

亦即說明:

\vec{E} 可由無向量電位 φ 之坡度獲得

$$E = -\nabla\varphi$$

並將之沿著closed loop C 積分之:

$$\oint_C E \cdot dl = -\oint_C \nabla\varphi \cdot dl = -\oint_C d\varphi = 0$$

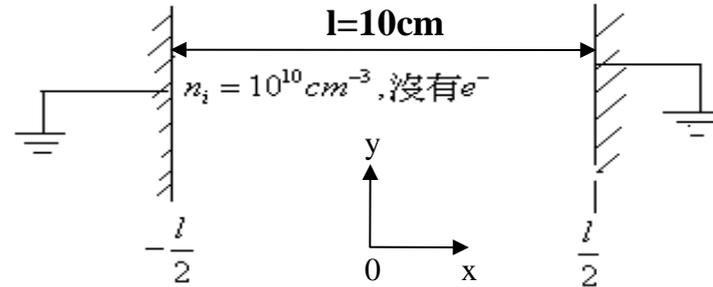
因此這就是Kirchhoff's voltage law — 圍繞任一迴路上之電壓和為0。

亦即: $V_{rf} = V_1 + V_2 + V_3$

因為 $\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ 代入 $E = -\nabla\varphi$

$$\nabla^2\varphi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \Rightarrow \text{Poisson's equ.}$$

Poisson's 方程式是基礎方程式之一，我們會一再用到它，
 以下再看一例：讓我們來考慮左右電極相距10cm均接地，以兩者中點為座標原點($x=0$)



這裡沒有用來中和用的電子

將Poisson's 方程式
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{en_i}{\epsilon_0}$$

並用以下的邊界條件
$$\varphi = 0 \text{ at } x = \pm \frac{l}{2}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = 0 \text{ at } x = 0$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \frac{en_i}{\epsilon_0} \left[\left(\frac{l}{2} \right)^2 - x^2 \right]$$

最大電位發生在兩電極之中心部位($x=0$) $2.3 \times 10^5 \text{ V}$ ，此值要比實際放電情況高出太多，
 也因此之故，大部分的離子為電子所中和，導致quasi-neutral。



Lorentz Force Law

- Electric and magnetic fields exert forces on charged particles given by the Lorentz force law;

$$\vec{F} = q(\vec{E} + v\vec{B})$$

v : particle velocity, $\vec{B} = \mu_0\vec{H}$: magnetic induction vector

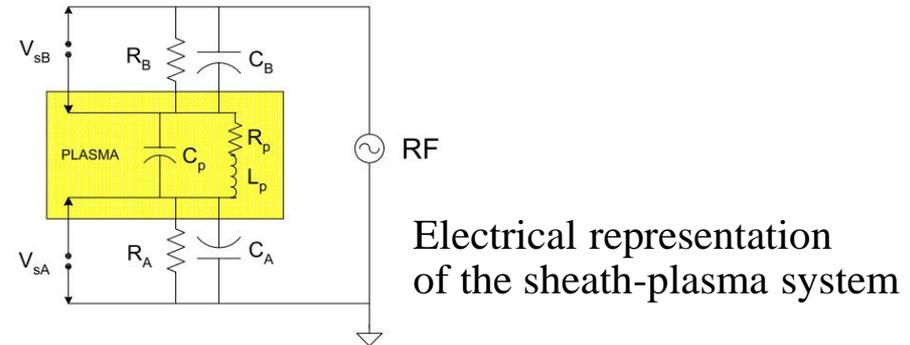
- The charged particles move under the action of the Lorentz force.
- The moving charges in turn contribute to both ρ and J in the plasma.
- If ρ and J are linearly related to \vec{E} and \vec{B} , then the field equations are linear. As we shall see, this is not generally the case for a plasma.
- Nevertheless, linearization may be possible in some cases for which the plasma may be considered to have an effective dielectric constant; that is the “free charges” play the same role as “bound charges” in a dielectric.

Displacement Current

- There is an appreciable resistivity to a low-temperature weakly ionized plasma \Rightarrow we need consider the plasma and the sheaths to be part of an electric circuit.
- The plasma can be represented by a resistance R_p and an inductance L_p in parallel with a capacitance C_p . R_p is due to e^- collisions w/ neutrals and ions as they drift to carry the RF current.
- The effect of collisions w/ neutrals is given by the mobility formula:

$$u = \mu \vec{E}, \mu_0 = \frac{e^-}{mv_{en}} \quad (A2-15) \text{ and that w/ ions}$$

$$\eta_{//} = 5.2 \times 10^{-5} Z \ln \Lambda / T_{ev}^{3/2} \quad (A2-6)$$



- L_p is due to relative inertia of the ions and e^- s, which causes them to respond differently to an AC field; this effect is negligibly small. C_p is the coupling from one plate to the other via displacement current; this is in parallel because that current would flow even if the plasma had infinite resistance.
- Since the plates are so apart, this capacitance is also negligible ($\because C \propto \frac{A}{d}$).
- Let's assume $R_p = 0$ as before we can concentrate on the displacement current.
- V_{SA} and V_{SB} --- sheath drop on each electrode: C_A and C_B the sheath capacitances. Each sheath of area A has a capacitance: $C = \epsilon_0 \frac{A}{d}$, $d = S_{Debye} + d_{C-L}$

C will oscillate as d oscillates.



- The sheath impedance is $Z = \frac{1}{j\omega C}$, and for a voltage V across the sheath, the displacement current I_d is given by:

$$I_d = \frac{V}{Z} = j\omega CV = j\omega V \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

- This RF current has to pass through both sheaths, so we have:

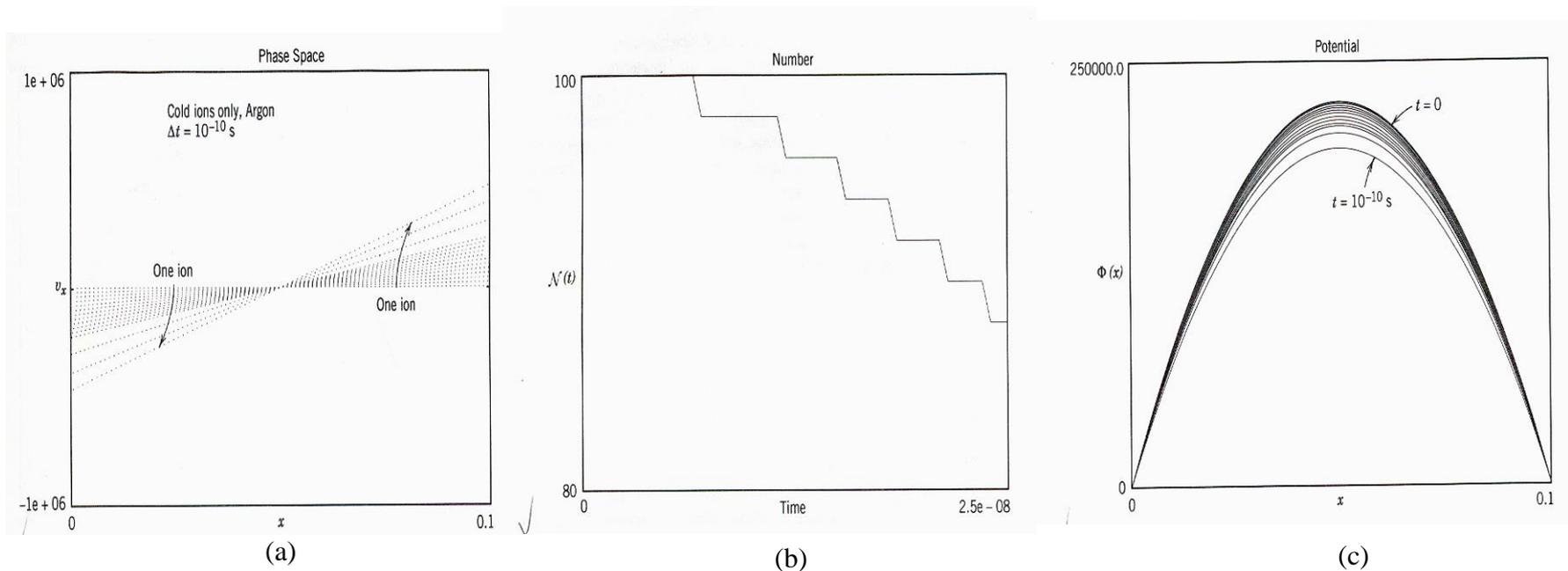
$$I_d = j\omega \epsilon_0 \left(\frac{V_{SA} A_A}{d_A} \right) = j\omega \epsilon_0 \left(\frac{A_B V_{SB}}{d_B} \right)$$

where V_{SA} is the sheath drop on sheath A, etc.

- Assuming the sheath thickness to be about the same on average, we have:

$$\frac{V_{SA}}{V_{SB}} = \frac{A_B}{A_A}$$

- 下圖為PIC simulation time history over 10^{-10} s.
 - v_x — x phase space
 - number N sheet vs. time
 - Φ vs. x for 100 unneutralized ion sheet. (with e/M for Ar^+)



離子加速軌跡

總共100層，每一台階
代表一層離子消失

電漿裡離子的損失 $\rightarrow \Phi$
vs. x 當時間 10^{-10} 秒內之
離子的損失

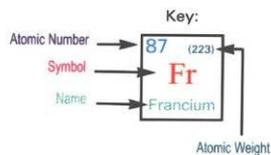
10. TiN technology





PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

IA																	INERT GASES
1 H Hydrogen																	2 He Helium
IIA												III A	IV A	VA	VIA	VII A	
3 Li Lithium	4 Be Beryllium											5 B Boron	6 C Carbon	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon
11 Na Sodium	12 Mg Magnesium											13 Al Aluminum	14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulfur	17 Cl Chlorine	18 Ar Argon
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	II B						
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57 La Lanthanum	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold	80 Hg Mercury	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinium	104 Unq (Unnilquadium)	105 Unp (Unnilpentium)	106 Unh (Unnilhexium)												



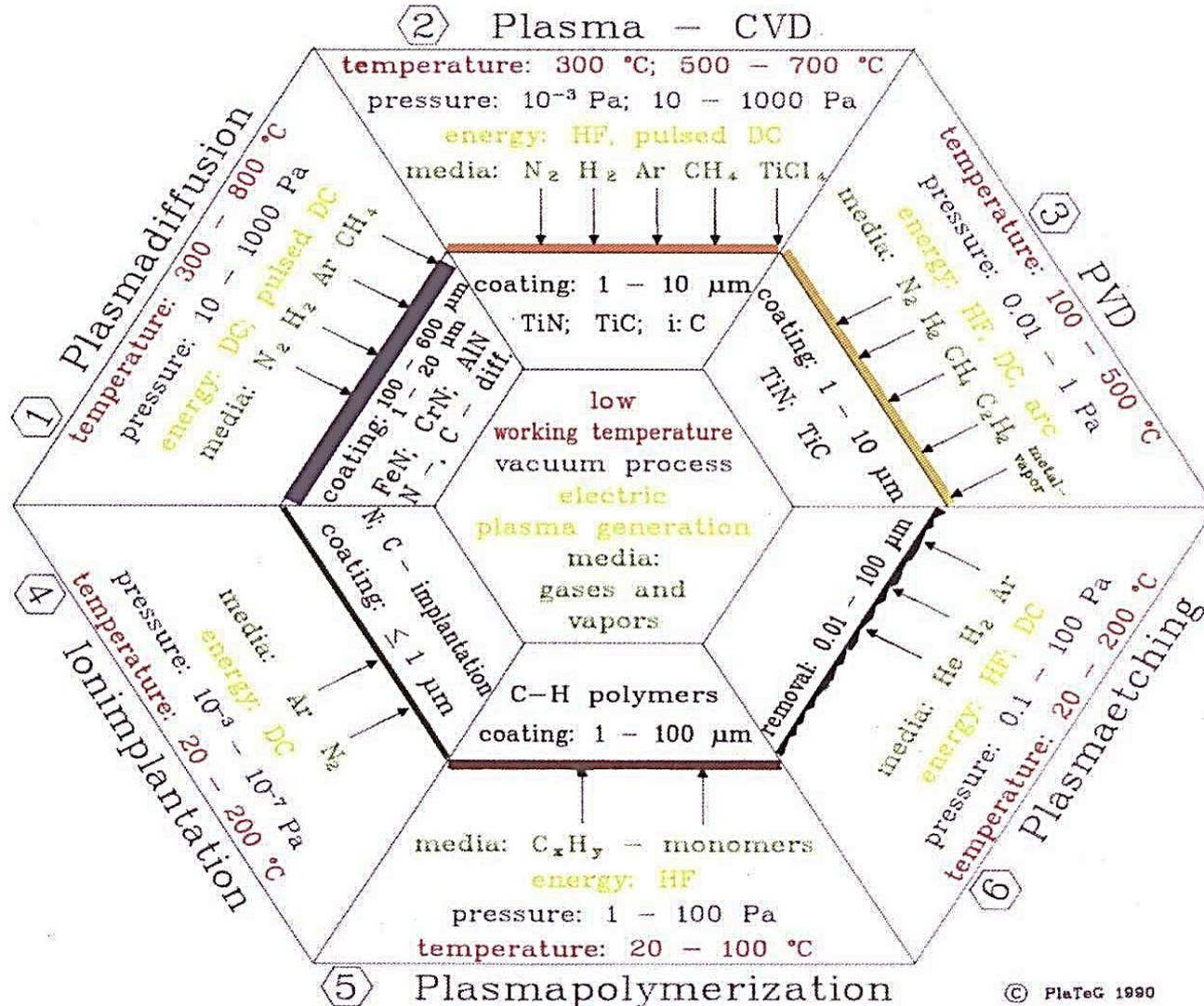
58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium
90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium



MULTI-ARC INC.

"Global Know-How Applied Locally"





© PlaTeG 1990



11. Plasma Frequency

- 雖然電漿bulk是quasi-neutral的，但偏離電中性的局部擾動(perturbation)能夠在一項比Debye sphere還小的體積中發生。由於電子質輕，電子對這項由擾動所引起之電力遠較離子為快。
- 對這項擾動之反應，主要經由振盪(oscillation)。這些電子振盪的頻率-plasma freq. or Langmuir freq. ω_p ，可以下式來表示：

$$\begin{aligned}\omega_p &= \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} = 18,000 \pi n_e^{1/2} \text{ Hz} \\ &= 9,000 (2\pi) n_e^{1/2} \text{ Hz}\end{aligned}$$

For a typical $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

$$\begin{aligned}\omega_p &= 9000 \times 10^5 = 9 \times 10^8 \text{ Hz} \\ &= 900 \text{ MHz} \gg 13.56 \text{ MHz}\end{aligned}$$

13.56 MHz通常是用來sustain r.f. discharge的。

Plasma freq. ω_p is related to λ_D :

$$\begin{aligned}\lambda_D \omega_p &= \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{k T_e}{m_e} \right)^{1/2} \approx \bar{V}_e \text{ 在電漿中之平均熱速度}\end{aligned}$$



- 檢討上式：在電漿振盪過程中，電子能夠移動超過一個 λ_D 的距離，亦即
 - 擾動產生的頻率 $\omega < \omega_p$ ，表示電子反應夠快，足以保持電漿的電中性。
 - 擾動產生的頻率 $\omega > \omega_p$ ，當然就不會被電子的反應所遮蔽。
 - 離子由於質重，振盪頻率非常低，因此僅有電子才能維持他們在電漿中之熱平衡。

電漿存在的條件：

- 如前所言，氣態電漿之存在須符合兩個條件：

$$\lambda_D \ll L \quad ; \quad N_D \gg 1$$

- 但還需有第三個條件關乎到電漿中之碰撞頻率。如果帶電粒子間之碰撞過於頻繁，那麼他們的運動就不是受制於電磁場的作用，而是受制於流體動力學，這樣的氣態看起來就不像電漿了。
- 假設 τ 為帶電粒子與電中性粒子間之碰撞之平均時間，那麼 $\omega\tau$ 必須 >1 ，這個氣態才像電漿而非電中性氣體：

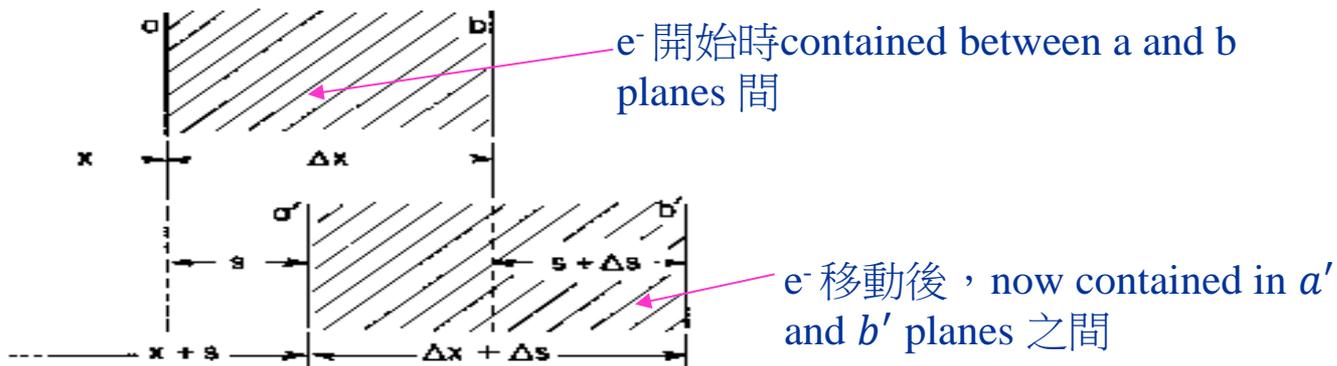
$$\omega\tau > 1$$

- 以上三條件必須得到滿足才符合一項電漿的出現。



12. Plasma oscillations

- 電離層(ionosphere)，大氣層之上的一層(~50 km)是另一例的電漿。來自太陽的紫外線敲去了空氣分子之電子，因此產生了電子與離子，由於離子質量遠較電子為重，因此我們可以忽略離子的運動。
- 令 n_0 為處於平衡狀態的電子密度， n_0 也就是離子的密度(→ neutrality)。
- 我們現在假設電漿受到擾動而離開了平衡狀態，接著到底會有什麼發生？
- 如果電子密度在某一區域內有所增加，他們彼此間會互相排斥並傾向於還原成他們原來的平衡位置。就在移向他們的原來位置時，電子獲得動能，非但沒有達到他們的平衡狀態，反而一下衝過了頭，如此他們就來回的震盪著，電子在電漿中的恢復力就成了electric force。
- 這裡所有的運動是單向的(x-direct)，e⁻開始於 $s(x,t)$ 位移發生，並離開他們的平衡位置一個小量 $\Delta s(x,t)$ ，電子密度也隨之而改變，其改變是可以計算的。詳見下圖



$$\# e^- \text{ between } a \text{ and } b \propto n_0 \Delta x$$

→同樣的# e^- are now contained in $\Delta x + \Delta s$ ，其密度於是變成了

$$n = \frac{n_0 \Delta x}{\Delta x + \Delta s} = \frac{n_0}{1 + \frac{\Delta s}{\Delta x}}$$

- 如果密度變化不大，我們可以展開這項二項式(binomial) $(1 + \varepsilon)^{-1} \doteq 1 - \varepsilon$ ； $\varepsilon \ll 1$

$$n = n_0 \left(1 - \frac{\Delta s}{\Delta x} \right)$$

- 由於離子移動不大之故，我們自然就會假設離子密度就是 n_0 。

電荷密度可以表示如下： $\rho = -(n - n_0)e$

$$\rho = n_0 e \frac{ds}{dx}$$

■吾人已知charge density is related to the Maxwell equation

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

■如果這時沒有其他的fields存在，只有造成電子移動的電場，這個問題我們可以用一維空間來考慮， E_x ：

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{n_0 e}{\epsilon_0} \frac{\partial s}{\partial x} \Rightarrow E_x = \frac{n_0 e}{\epsilon_0} s + \text{常數} k$$

$$E_x = \frac{n_0 e}{\epsilon_0} s$$

B.C. 當 $s=0$ ， $E_x=0$ ； $k=0$ 亦即

■一個發生位移後的電子所受之力：

$$F_x = -E_x e = -\frac{n_0 e^2}{\epsilon_0} s$$

電子恢復力的大小正比於 e 之 $s \Rightarrow e$ 之harmonic oscillation.

■位移後電子之運動方程式如右式： $m_e \frac{d^2 s}{dt^2} = -\frac{n_0 e^2}{\epsilon_0} s$

- 如圖，我們發現 S 將以 harmonic 方式變化 →

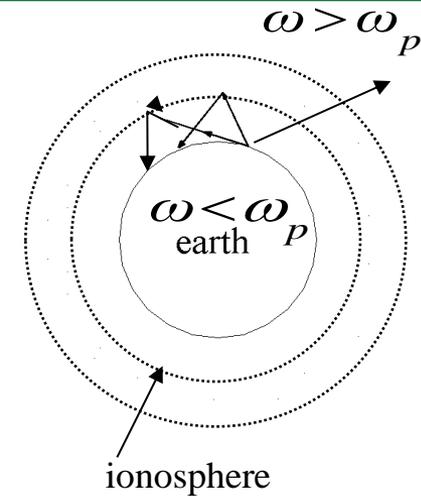
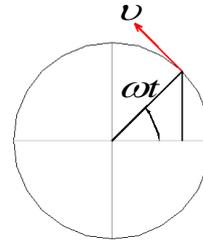
$$S(t) \propto \cos \omega_p t \sim e^{i\omega_p t}$$

The frequency of oscillation:

$$\omega_p^2 = \frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m_e}$$

$$\text{Try } S = \cos \left(\frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2} t$$

$$\omega_p = \left(\frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}$$



- 如果我們傳送無線電波通過電離層，我們將發現到無線電波需高於 ω_p ，否則會被折回。例如我們要與衛星通訊就得用高頻的無線電波，如果我們要與地表其他位置通訊就得用低於 ω_p 之無線電波，靠此信號折返地球。
- 金屬體內也有電漿振盪的現象， n_0 非常之大 ($\sim 10^{23} / \text{cm}^3$)*， ω_p 也一樣，因此我們也應該可以觀察到電子的振盪。根據量子力學，我們可以視 ω_p 之 harmonic oscillator 為一 quasi-particle 並具有能量： $\eta \omega_p = E_p \Rightarrow \text{Plasmon}$

如果我們用電子穿過一鋁箔，然後在另一端測量電子能量，我們將發現這些電子會損失掉一個 plasmon $\eta \omega_p$ 給 plasma oscillations。

- 氣體電漿密度 (e-密度) $\sim 10^{18} / \text{cm}^3$ ，與金屬電漿之 e-密度 ($\sim 10^{23} / \text{cm}^3$) 相較，e-的數目實在太小了，因此適合用 Maxwell-Boltzmann statistics 來處理，但金屬電漿之 e-密度則必須使用 quantum mechanics 或 Fermi-Dirac statistics 來處理了。



13. Diffusion of charged particles in plasma

- 截至目前，我們可以肯定：電漿是均質的，然而任何電漿都有一density gradient，以及吾人須考慮到：離子與電子在稠密之neutral atoms 中之非均勻分佈。
- 因為有濃度梯度之故，電漿粒子就會向低密度電漿擴散，當電漿因濃度梯度及電場作用而擴散，個別帶電粒子之擴散途徑經由：
 1. 無序運動(random walk)
 2. 中性原子間之碰撞
- 電漿之導電性，係由帶電粒子運動而生，也就是受制於帶電粒子之擴散。
- 當電荷濃度非常稀薄時，此時 λ_D 會增大到與擴散範圍或系統大小同量級時，電子與離子各自獨立擴散，它們擁有各自的擴散係數 D_e 及 D_i ，然而當帶電粒子密度增加超過 $n_e \cong n_i \geq 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 時上述關係不再成立， λ_D 變得遠小於系統大小 ($\lambda_D \ll L$)。



Diffusion (drift velocity)

- 指帶電粒子在電漿中之擴散速度 v 與電場 \vec{E} 成比例，比例常數即為帶電粒子之遷移率， μ ：

$$\mu = \frac{v}{E} ; \mu_e \gg \mu_i$$

- 帶電粒子之 μ 與 D 亦有關連性，此即Einstein eqn.

$$\mu = \frac{|q|D}{kT}$$

- $D_e \gg D_i$; e^- 向低濃度處擴散遠較離子為快，因而出現了空間電荷，按Debye屏蔽作用，形成這項空間電荷必須 $< \lambda_D$ 的範圍，於是相應之電場 E_{sc} 隨之出現。
- 電子運動受制於這項 E_{sc} ，導因於其較快之擴散。這項限制使得電子的電場同時能使離子以較快的速度擴散，否則離子是不會擁有這種速度的。於是乎這兩種帶電粒子終以相同速度一起擴散。
- 亦即吾人假設之 $n_e = n_i = n$ ； e^- 之flux與ions flux相等，亦即
$$\Gamma_e = \Gamma_i = \Gamma$$
- 電性相反粒子相互作用並跟著一起擴散稱之為：**二棲極性擴散**(ambipolar diffusion)。



- 帶電粒子之流通量 (flux) 含兩大部分：
 - $-D\nabla n$ ：此係diffusion flux，而非受帶電粒子之影響。
 - $(\pm)n\mu E_{sc}$ 此係受到 \vec{E} 作用之帶電粒子而形成之流通量。
- 於是吾人即可獲致擴散中的正負電荷粒子的流通量：

$$\Gamma_e = -D_e \nabla n_e - n_e \mu_e E_{sc}$$

$$\Gamma_i = -D_i \nabla n_i - n_i \mu_i E_{sc}$$

假設 $n_e = n_i = n$ 以及 $\nabla n_e = \nabla n_i = \nabla n$ ，解以上兩式即得：

$$E_{sc} = - \left(\frac{D_e - D_i}{\mu_e + \mu_i} \right) \frac{\nabla n}{n}$$

$$\Gamma = - \left(\frac{D_i \mu_e - D_e \mu_i}{\mu_e + \mu_i} \right) \nabla n = -D_a \nabla n$$

電漿中帶電粒子之擴散因此非受制於電子和離子之個別擴散係數，而受制於ambipolar擴散係數 D_a ：

$$D_a = \frac{D_e \mu_i + D_i \mu_e}{\mu_e + \mu_i}$$

D_a 反映了電漿中正負電荷之交互作用。

- 因為 $\mu_e \gg \mu_i$ 之故， D_a 又可改寫為 $D_a = D_i \left(1 + \frac{D_e \mu_i}{D_i \mu_e} \right)$

$$D_a = D_i \left(1 + \frac{T_e}{T_i} \right) \left\{ \begin{array}{l} \mu_e = \frac{|q| D_e}{k T_e} \\ \mu_i = \frac{|q| D_i}{k T_i} \end{array} \right.$$



14. Bohm Sheath Criterion & Presheaths:

- $x=0$ 係介於 sheath 和 plasma 之間的界面，由於離子 能量守恆之故：

$$\frac{1}{2} m_i v_i(x)^2 = \frac{1}{2} m_i v_i(0)^2 - e[V(x) - V(0)]$$

$$v_i(x) = \left[v_i(0)^2 - \frac{2e[V(x) - V(0)]}{m_i} \right]^{1/2}$$

由於 ion flow 之 continuity (在鞘層沒有發生電離)

$$n_i(x) v_i(x) = n_i(0) v_i(0)$$

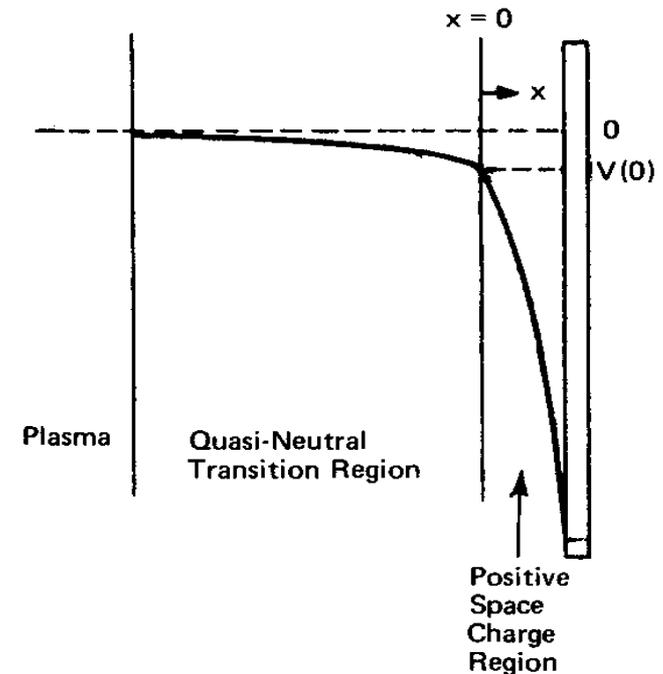
因此，

$$n_i(x) = n_i(0) v_i(0) \left[v_i(0)^2 - \frac{2e[V(x) - V(0)]}{m_i} \right]^{-1/2}$$

$$= n_i(0) \left[1 - \frac{2e[V(x) - V(0)]}{v_i(0)^2 m_i} \right]^{-1/2}$$

這裡我們可以用 Boltzmann rel. for the electrons :

$$n_e(x) = n_e(0) e^{e[V(x) - V(0)]/kT_e}$$





再用 Poissons equation : see Chapman p.66 “Glow Discharge Processes”

$$\begin{aligned} \frac{d^2V}{dx^2} &= \frac{e}{\epsilon_0} [n_e(x) - n_i(x)] \\ &= \frac{e}{\epsilon_0} \left[n_e(0) e^{e[V(x)-V(0)]/kT_e} - n_e(0) \left[1 - \frac{2e[V(x)-V(0)]}{v_i(0)^2 m_i} \right]^{-1/2} \right] \\ &= \frac{en_e(0)}{\epsilon_0} \left[e^{e[V(x)-V(0)]/kT_e} - \left[1 - \frac{2e[V(x)-V(0)]}{v_i(0)^2 m_i} \right]^{-1/2} \right] \end{aligned}$$

由於鞘層內之淨電荷為正值之故：

$$\left[1 - \frac{2e[V(x)-V(0)]}{v_i(0)^2 m_i} \right]^{-1/2} > e^{e[V(x)-V(0)]/kT_e}$$

平方數再倒數之

$$e^{-2e[V(x)-V(0)]/kT_e} > 1 - \frac{2e[V(x)-V(0)]}{v_i(0)^2 m_i}$$



此處我們注意 space charge sheath 剛出現之處，亦即：
當 $x \sim 0$, $e[V(x) - V(0)] \ll kT_e$ ，我們可以展開並獲得

$$e^{-2e[V(x) - V(0)]/kT_e} \cong 1 - \frac{2e[V(x) - V(0)]}{kT_e}$$

亦即

$$1 - \frac{2e[V(x) - V(0)]}{kT_e} > 1 - \frac{2e[V(x) - V(0)]}{m_i v_i(0)^2}$$

$$-\frac{2e[V(x) - V(0)]}{m_i v_i(0)^2} > \frac{-2e[V(x) - V(0)]}{kT_e}$$

$$\frac{2e[V(x) - V(0)]}{kT_e} > \frac{2e[V(x) - V(0)]}{m_i v_i(0)^2}$$

$$v_i(0) > \left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{1/2}$$



- Bohm sheath criterion 告訴吾人：介於 sheath 與 bulk plasma 之間必然會出現一較低電場之 quasineutral region – presheath。Presheath 區增加了離子進入 sheath 的速度，亦即進入 sheath 的 ion 速度必須要大於 $(kT_e/m_i)^{1/2}$ 。這項關係式決定於電子溫度(T_e)而非離子溫度(T_i)，但也說明了離子和電子之間的偶合作用。
- Bohm sheath 的物理意義：離子在鞘層裡受到加速和電子在那裡遭到排斥，兩者都減少相關之粒子密度，因此必須是離子密度在鞘層中減少的沒有電子密度那麼快。(附錄A)
- 離子是怎樣獲得這項速度呢？這裡一定有一 電場跨過此 transition 區，所以能夠給離子單一個方向的速度 $v_i(0)$ 而朝向電極。
- 如我們假設離子溫度 T_i 小到可以忽略不計，以致離子的無序運動可以忽略不計，於是乎界面電位（相對於 V_p ） $V(0)$ ：
$$\frac{1}{2} m_i v_i(0)^2 = eV(0)$$

$$V(0) = \frac{m_i v_i(0)^2}{2e} = \frac{m_i}{2e} \left(\frac{kT_e}{m_i} \right) = \frac{kT_e}{2e}$$

$$V(0) = \frac{kT_e}{2e}$$



- 電場出現在 transition 區並不違背我們曾經主張的：電漿是等電位的，這項說法的正確程度達到與 kT_e/e 相當級數的電壓會漏到電漿中去，在這裡我們就看到此例。
- 吾人能進一步計算在鞘層界面的離子束。因為那裡的電位對電子密度為 n_e 的電漿是 $V(0)$ ，再用 Boltzmann 關係：

$$n_e(0) = n_e e^{-ev(0)/kT_e} = n_e e^{-1/2} = 0.61n_e$$

$$\therefore V(0) = kT_e / 2e$$

但 $n_e(0)=n_i(0)$ ，因此離子束就成了

$$n_i(0)v_i(0) = 0.61n_e \left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{1/2} \quad \Rightarrow \quad J_i(0) = 0.61n_e e \left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{1/2}$$

- 然而，上述之 derivation 並不實際，因為這裡假設離子是沒有溫度的。實際狀況以及在鞘層內沒有碰撞也並非如此，這在陰極輝光放電前之鞘層不是這樣的，但在低電壓陽極前形成之非常薄層之鞘層大致是正確的。
- 假設電漿條件符合離子的碰撞平均自由徑 (λ) 大於 λ_D 很多 ($\lambda \gg \lambda_D$)，這時的電漿就成了不含碰撞 sheath (collision-free sheath)。



Probe characteristics/Bohm sheath criterion

- 鞘層電位自行調整到e的flux=到達固面的flux，

對一平面形電極的 V_s 值： $V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{m_e}{2.3m_i}\right)$ ；對一球形電極則為： $V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{\pi m_e}{2m_i}\right)$
鞘層厚度 d_s ；如前所述與 λ_D 是相關聯的，也決定於電漿粒子的平均自由徑；當然也受到外加偏壓的作用。

- 當腔體壓力高至碰撞自由程與電漿鞘層同一級量時， d_s 可由下式估算獲得：

$$d_s \approx \eta^{2/3} \times \lambda_D, \text{ 其中 } \eta = \frac{e(V_p - V_B)}{kT_e}$$

d_s = 電漿鞘層厚度

V_B = 固面上的偏壓(含自行偏壓或外加偏壓)

V_p = 電漿電位



- 若腔體壓力低至自由程遠遠超過鞘層厚度，此時之電漿鞘厚度可由下式計算獲得：

$$d_s \approx 1.1 \eta^{3/4} \times \lambda_D$$

若固面偏壓不大，且與 T_e 同級量時，此時鞘層寬度僅約幾個 λ_D 而已。

- 壓力 <0.05 Torr之自行偏壓(self-bias)就能達到幾十甚至幾百伏以及鞘層厚度的增加。
- 若將-100V偏壓施加於與Ar plasma接觸之固面，其中 $T_e \approx 1$ V，此時鞘層厚度可達 $32\lambda_D$ 。
- 由實驗結果顯示：鞘厚度除上式外，還有一些參數會影響到鞘層厚度，但目前都還不能清楚地瞭解。
- 電漿鞘層厚度也決定於電磁波頻率和腔內壓力，例如電源用7MHz的系統，當壓力由4Pa增加到20Pa，發現鞘層厚度由12mm降到7mm；然而電源用27MHz，鞘層厚度則由6mm降到4mm，此時壓力則由2.2增至10Pa。(以上兩例顯示：壓力稍微增加，鞘層也會稍微減薄)
- 由同樣的系統顯示在某些壓力條件下，鞘層厚度無關乎鞘層電壓；而其它壓力則鞘層厚度決定於鞘層電壓。



- 通過電漿鞘層之離子電流密度 J_i 可由 Child-Langmuir 定律獲得：

$$J_i = 27.3 \left(\frac{40}{m_i} \right)^{1/2} \frac{V_s^{3/2}}{d_s^2}$$

其中電流密度單位為 mA/cm²， V_s in kV 以及 d_s in mm。

- 介於鞘層和電漿體之間還有一層前鞘層，在此區域內之電位降：

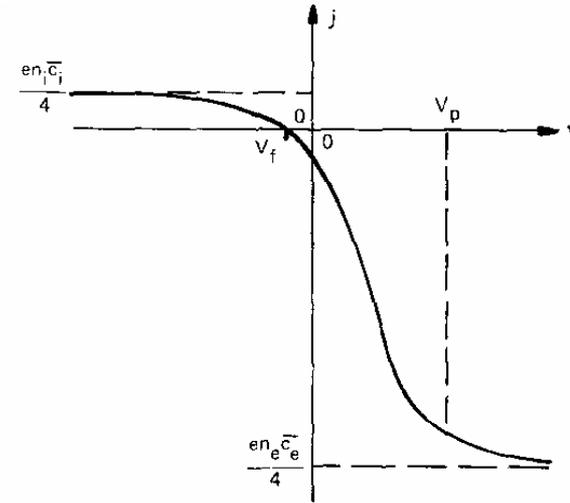
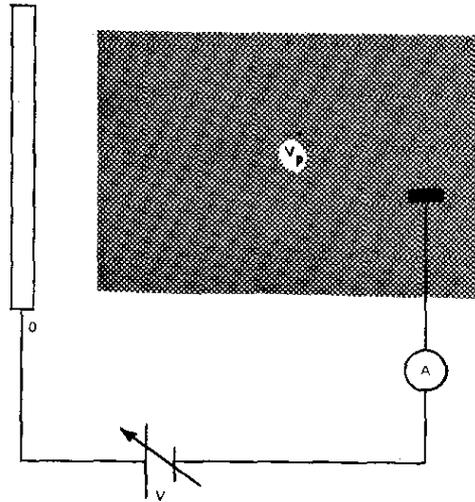
$$V^* (= 0.5 \frac{kT_e}{e})$$

- 離子和電子經由兩棲極性通過鞘層輸送到固面，通過電漿鞘層之離子流受制於 Bohm sheath criterion。Bohm sheath criterion 建立在：進入鞘層之離子的速度(v_i)須大於一項臨界值 (v_c) 才能達到基材，該臨界值：

$$v_c = \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad \text{為離子之 thermal velocity。}$$

v_c 係根據 Bohm sheath criterion：一離子達到電漿中的基材所需的最低速度值是 T_e 的函數，這表示電漿裡的離子和電子的運動之一項關係。離子獲得了滿足 Bohm sheath criterion 的速度 v_i 在 quasineutral presheath 範圍內獲得加速。

Langmuir probe technique: 1923年首先由 Langmuir 介紹，目前已被廣泛的用來量測電漿，它的這項結構如下：



經由探針之 J-V 特徵曲線，我們可獲得電漿的溫度，電漿密度和電漿電位等。

- 如果試片僅絕緣，會有什麼產生？當電位V加諸於試片（非 floating）又會有什麼發生？
- 在電漿內之電子和離子之 random fluxes 分別為:

$$\frac{n_e \bar{v}_e}{4} \ \& \ \frac{n_i \bar{v}_i}{4} \quad \text{附錄B}$$

當探針電位達 V_f ，net flux 以及 net current 均為零 \Rightarrow probe current density vs. probe voltage。

- 這時我們對探針相對於 V_p 施加一負偏壓，就會有一些電子被阻止而無法達到探針，但離子電流 J_i 會維持一定速率抵達到探針邊緣，但限於放電之 random flux，

i.e.
$$\frac{\bar{n}_i \bar{v}_i}{4}$$

- 如果 $V \ll V_p$ ，於是電子流被完全限制住，負偏壓之飽和電流就是 $\frac{\bar{n}_i \bar{v}_i}{4}$ 探針在電壓 V 時之電子流如下：

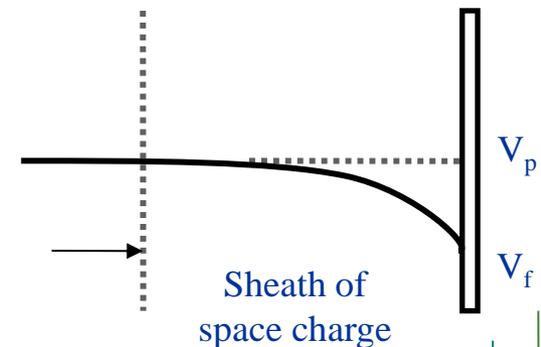
$$J_e = \frac{en_e \bar{v}_e}{4} e^{-e(V_p - V)/kT_e}$$

$$\ln J_e = \ln \frac{en_e \bar{v}_e}{4} - e(V_p - V)/kT_e$$

其中 $V_p - V$ 為 barrier to 電子，要克服此一障礙電子須獲得 $e(V_p - V)$ 的能量，因此僅有那些從電漿中進入 sheath 並具有 $> e(V_p - V_f)$ 能量的電子將抵達基材。Boltzmann distribution function 告訴我們：

$$\frac{n'_e}{n_e} = e^{-e(V_p - V_f)/kT_e}$$

$\ln J_e$ 與 $(V_p - V)$ 有線性關係，同時得到實驗上的證明，也證明了電子能量分佈屬於 maxwellian。



- 至針探之 net current density 只是 J_i 和 J_e 之和。

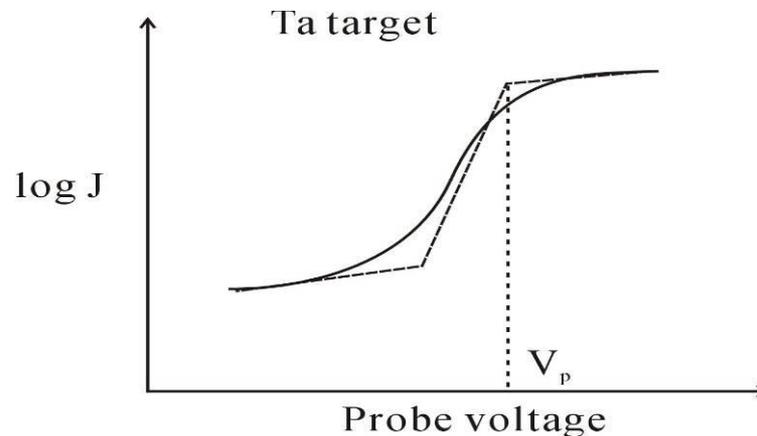
當 $V < V_p$,

$$J = \frac{en_i \bar{v}_i}{4} - \frac{en_e \bar{v}_e}{4} e^{-e(V-V_p)/kT_e}$$

當 $V > V_p$,

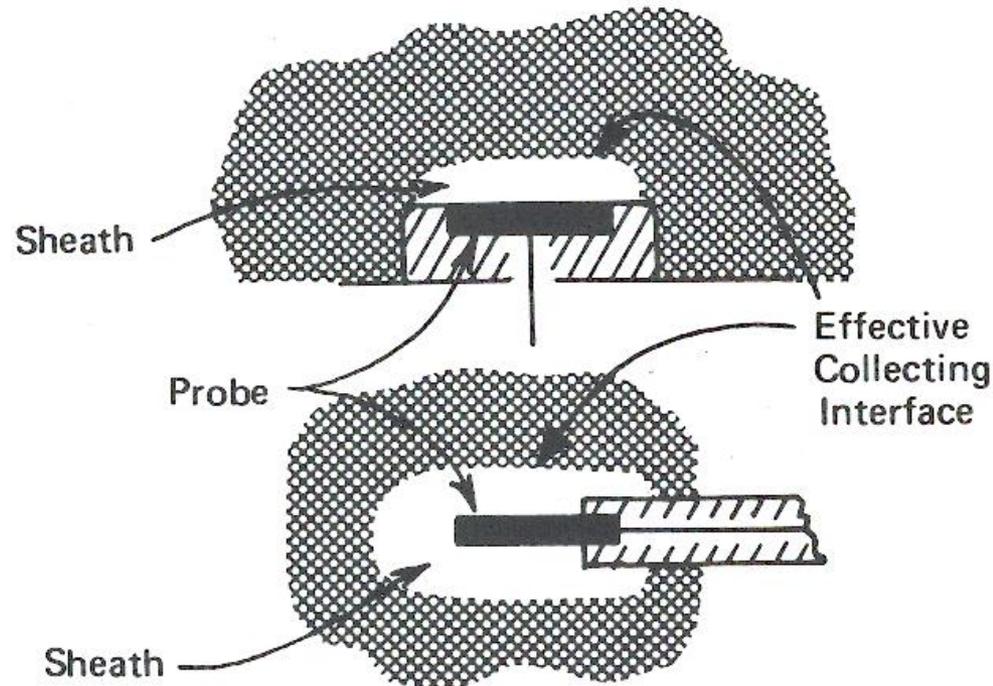
$$J = \frac{en_i \bar{v}_i}{4} e^{-e(V-V_p)/kT_i} - \frac{en_e \bar{v}_e}{4}$$

因為 $T_i \ll T_e$, 離子電流項很快達到飽和值, 當 $V \gg V_p$, 留下飽和電子流以及曲線轉折處之 V_p



- 然而, 實際的探針量測是相當複雜的; 探針有效電流收集面不是其幾何面積, 而是介於電漿和圍繞探針鞘層之界面積; 鞘層厚度, 在一定電漿條件時, 是探針電壓的函數。

- 平面探針不受影響，除非是有ends的探針，由於針要小，探針電流不會明顯對電漿造成 drain，用圓柱形探針，sheath厚度會變得有更大的影響。
- 二次電子有可能產生，這是由於探針直接與離子，電子，光子等的撞擊，或由於撞擊所生之熱效應，因而導致額外電流，e⁻撞擊之電離可能發生在sheath內，都加重了電流。

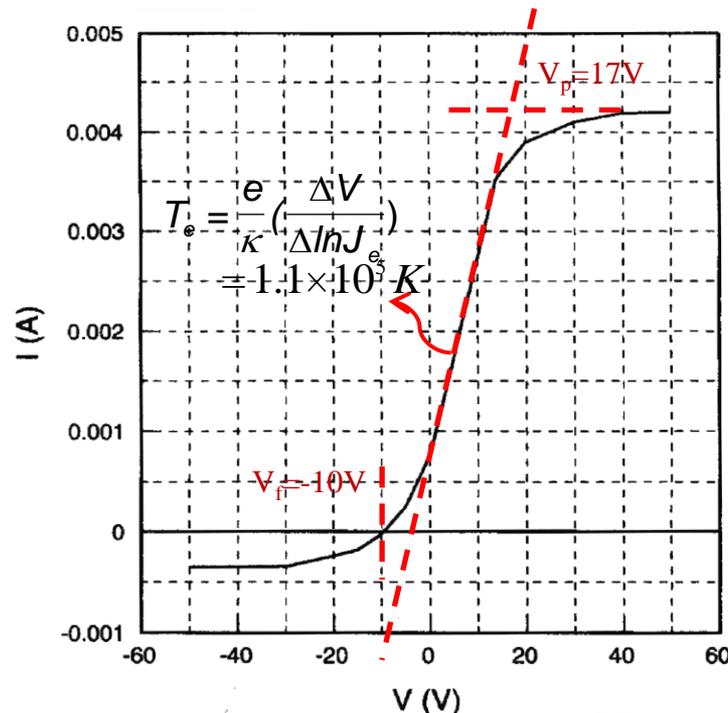


Electron temperature/ T_e

- 探針相對於 V_p 施加一負偏壓，就會有一些電子被阻止而無法達到探針，負偏壓的飽和電流就是 $en_i \bar{v}_i / 4$ (random flux)，探針在電壓 V 時之電子流如下：

$$J_e = \frac{en_e \bar{v}_e}{4} e^{-e(V_p - V)/kT_e} \implies \ln J_e = \ln \frac{en_e \bar{v}_e}{4} - e(V_p - V)/kT_e \implies T_e = \frac{e}{k} \left(\frac{\Delta V}{\Delta \ln J_e} \right)$$

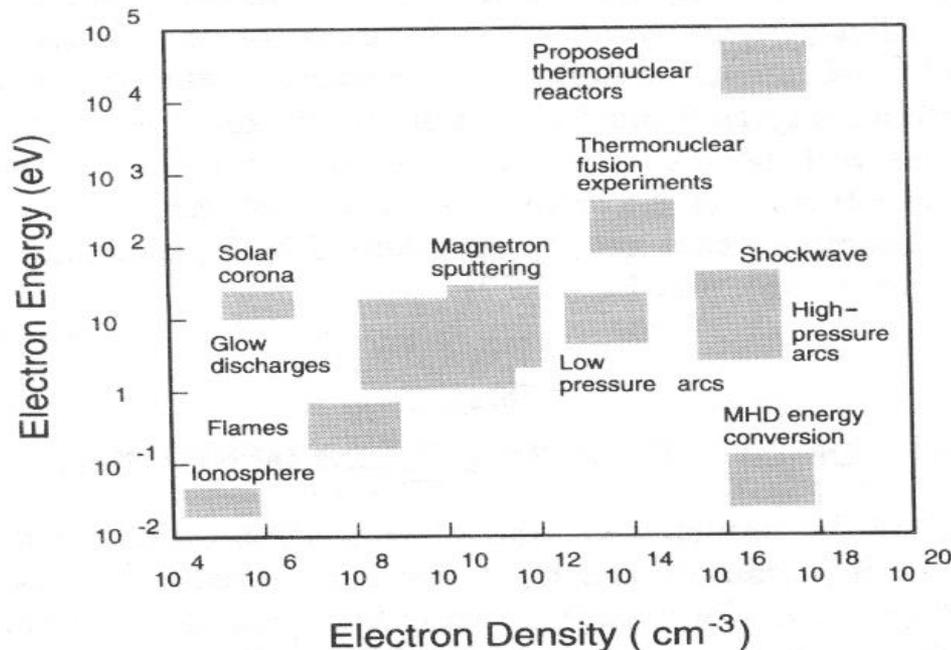
其中 $V_p - V$ 為對電子的障礙，要克服此一障礙電子須獲得 $e(V_p - V)$ 的能量，因此僅有那些從電漿中進入 sheath 並具有 $> e(V_p - V_f)$ 能量的電子將抵達基材。





15. Plasma types

- 電漿狀態以自然形式存在於宇宙中；也可以在特定條件下為特殊目的而產生。自然出現之電漿溫度範圍非常寬廣； $n_e \sim 1-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ； $T_e \sim 10^{-2}-10^5 \text{ V}$ 。



- Solar winds是由 $n_e = 5 \text{ cm}^{-3}$ 及 $T_e = 50 \text{ eV}$ 所組成之連續stream之帶電粒子。Interstellar matter含有 $H=1 \text{ cm}^{-3}$ 。約在地表上方50km處的電離層，含 $n_e=10^6 \text{ cm}^{-3}$ ， $T_e=0.1 \text{ eV}$ 之弱電漿。而太陽及其它恆星表面溫度，可由5000 to $> 70000 \text{ }^\circ\text{K}$ (0.5 to 7eV)，全由電漿組成，外層有部分游離，而內層則熱到足以完全游離，太陽中心溫度則高到2keV。



- Thermonuclear fusion：為了達到這項反應吾人需要創造一項 $T_e > 10 \text{ keV}$ 和離子密度 $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的條件用以獲致deuterium H^2 和氚tritium H^3 atoms間的融合反應，因為融合反應之合理的cross section只有在能量超過 5 keV 才可以獲得， $\text{H}^2 + \text{H}^3 \rightarrow \text{He}^4 + \text{n}^1$

Tokamak fusion reactor中心離子溫度：

$$T_i = 35 \text{ keV}, T_e = 15 \text{ keV}$$

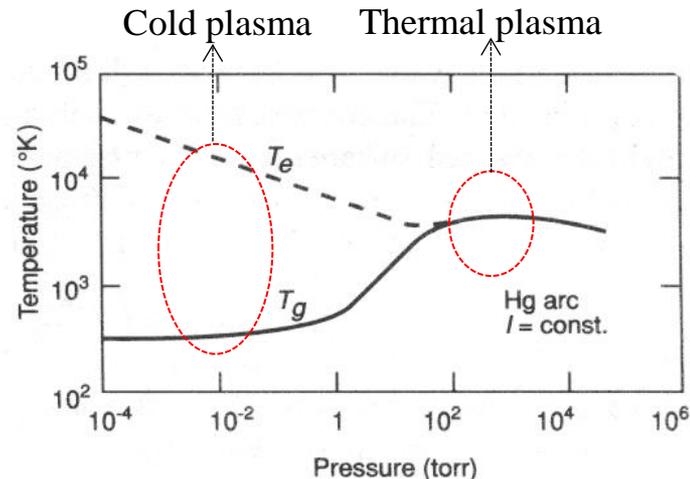
- 有鑑於以上電漿參數範圍之寬廣，吾人可將電漿分成以下幾項：
 - 完全熱力平衡電漿 — CTE plasma
即前所談之各項溫度均相等($T_g = T_{\text{ex}} = T_{\text{ion}} = T_d = T_r = T_e$)，CTE plasma僅存在於星球，或強烈爆炸產生之短暫時間內產生CTE plasma。當然這些並不存在於實驗室中可操控之條件，對吾人而言，並無重要性。
 - 局部熱力平衡電漿 — LTE plasma
有些電漿溫度，除 T_r 外，在小體積內之電漿都相等。
 - 非局部熱力平衡電漿 — non-LTE plasma，亦即cold plasma。

為研究製程而產生之電漿，只有LTE plasma (thermal plasma)和non-LTE plasma(cold plasma)的兩種電漿。

Thermal plasmas

LTE plasma 能在兩種情況下出現：

- 當重粒子有非常高的能量， $T \sim 10^6 - 10^8 \text{ }^\circ\text{K}$ ($10^2 - 10^4 \text{ V}$)
 - 當壓力就是大氣壓，即使溫度可以 $< 6000 \text{ }^\circ\text{K}$
- 電漿中壓力增加可以導致電子與重粒子之間的碰撞數目增加，因此當壓力 \rightarrow 大氣壓，此兩系統之溫度趨向於熱力平衡如下圖所示：



- 例如：electric arcs或plasma jet都在1 atm中運作， $T_e \approx T_g$ 。此類電漿中心部位溫度可高達 $20,000 - 30,000 \text{ }^\circ\text{K}$ ，高密度之plasma jets在inert gas氣氛中可用來做heating torch，它比傳統之torch溫度高，更容易送熱。
- 此類大氣壓下之LTE-plasmas即thermal plasmas，其特性可用來作沈積coating，e.g. VPS、APS等製程，也適合用於提煉冶金，還原礦石熔煉等。



- 用於產生熱核融合(thermonuclear fusion)的電漿屬於具有非常高能之重粒子之LTE plasmas。此類電漿之主要問題在於高能粒子與反應壁間之交互作用，這種交互作用導致電漿之能量損失以及從容器壁濺射出來的粒子而遭到污染。電漿持續加溫至所需溫度10 keV ($> 10^8$ °K)，以及限制住與器壁間之交互作用都是有待解決的問題。

Cold plasma

- 之前已談過的，熱力平衡在低壓放電中是無法達到的，即使是局部的，這類電漿就是non-LTE plasma。
- 在non-LTE plasma中， T_e 要高出重粒子的溫度甚多：
 $T_e \gg T_i > T_{ex}$ ， T_e 可高達 10^4 - 10^5 °K(1-10 eV)
而 T_g 卻可以低到室溫，這類電漿 → 冷電漿。
- 發展冷電漿技術就是基於這項非平衡的特質，以及在相當低溫下與氣體作用所產生的物化反應。
- 在不同領域中應用冷電漿是相當普遍的；從微電子加工至金屬表面硬化加工等都有。

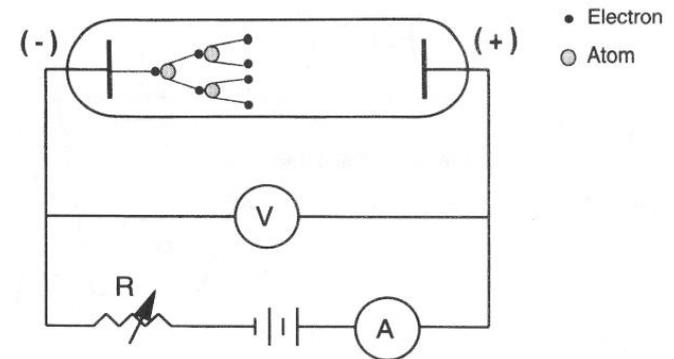


16. Cold Plasma Generation

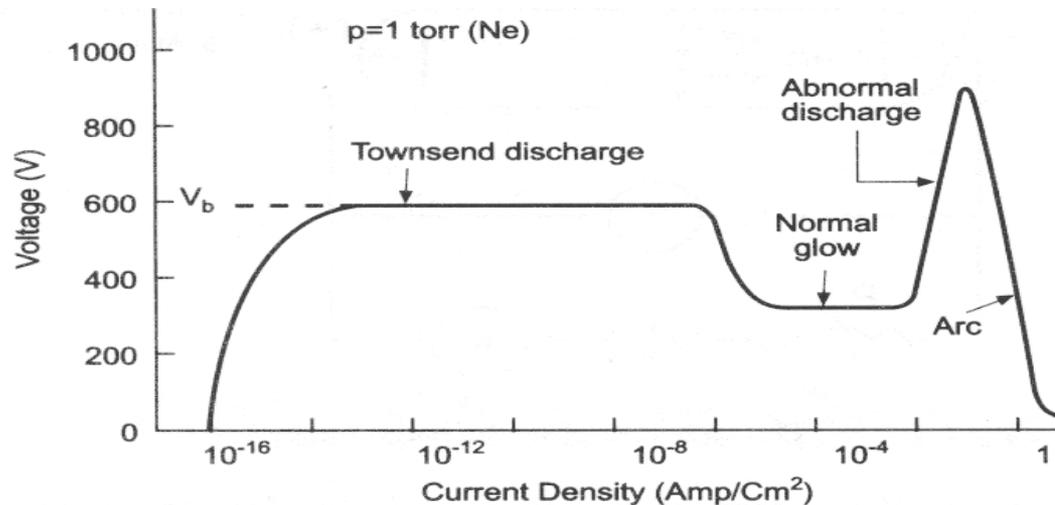
- 冷電漿通常經由DC、RF、MW power激發氣體產生，其所生之電漿化學主要受制於電子能量和氣體溫度。要選擇特定之製程及其設備，決定於flexibility，process uniformity, cost及process rates。
- DC glow discharge：少量自由電子永遠存在於氣體中，這主要是由於放射性或宇宙線在自然界無所不在之故，自由電子亦可經由photoionization or field emission產生，當放電管中之施加電壓逐步增加，自由電子因加速而獲得動能，與此同時，電子與氣體分子碰撞而損失能量。
- 開始時由於電子能量不足而無法激發或電離靶材，所有之碰撞屬於彈性碰撞。

- 在彈性碰撞中電子平均能量損失($-2m_e/M$)
約為 10^{-5} ，僅佔電子動能之極小部分，亦即每次彈性碰撞之損失。

- 與其同時，電子在碰撞期間持續獲取能量，直到它經由非彈性碰撞獲取足夠能量導致靶材分子游離。大量能量在非彈性碰撞中輸送給靶材分子。
- 在游離過程中，新產生之電子又受到電場的加速，並與氣體分子(原子)碰撞產生進一步的游離。



- 電子的孳生過程，湯生係數 a_T .
- 湯生係數 a_T 代表了離子/電子的平均對數，當電子行經1cm的途徑，此項係數 a_T 稱之為first Townsend coeff.，其大小決定於電場、氣體壓力以及氣體的特性。
- 氣體隨外加電壓所產生的變化，可以I-V之特性曲線來表示，例如氖氣之電流密度與電壓的關係圖如下：





- 當外加電壓還不怎麼高時，管內電流來自自由電荷，但非常之小。當外加電壓升高，由於氣體之游離產生了更多的帶電粒子，電流穩定地上升，此時電壓達到一極限值，隨即湯生放電(Townsend discharge)。
- 當外加電壓到達一門檻值(threshold value) V_b ，即發生一項類似雪崩的過程(avalanche process)：

由於以下三項過程同時產生：

1. 受電場加速之離子猛烈轟擊陰極靶材，因而釋放出二次電子，此二次電子與氣體分子的撞擊又產生更多之離子。
2. 新生成的離子被加速至陰極，又撞擊出更多的電子，這些電子又可產生更多的離子。
3. 與此同時，由電離及二次電子生成之電子經由飄移及擴散達到器壁與離子產生復合的作用或負離子的產生，而從電漿中消失，當壓力 < 幾個mTorr時，復合的作用主要發生在腔體內壁上。

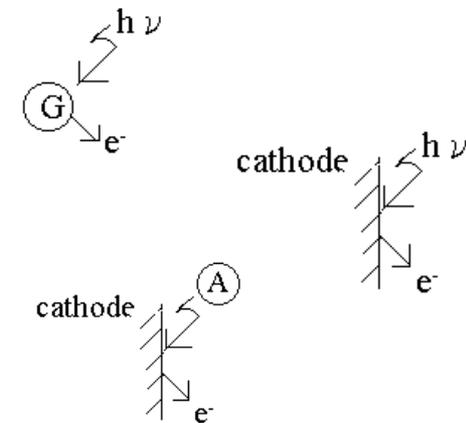


- 當電子數目多到足以產生夠多的離子來再生失去的電子數目時，介於離子之生成率和離子與電子之間的覆合速率達到一項穩定狀態。此階段放電是自持的，氣體大量的崩潰，因此形成輝光放電。
- 氣體開始發光：當電壓下降，而電流上升，此區稱之為常態輝光。大多數氣體放電之輝光來自於激態分子和激態原子之能量釋出。
- 產生輝光放電之最低起始電壓 V_b ，即所謂之崩潰電壓(breakdown voltage)。
- 維持輝光放電需依靠二次電子釋放出 → 電子釋出係數(e⁻ emission coefficient) ，

$$\eta = \frac{\text{電子釋出數}}{\text{離子撞擊數}} \quad \text{亦稱二次電子釋出率 (yield of secondary electrons)}$$

- 大多數材料之電子釋出係數均為0.1，亦即必須超過十次以上的撞擊陰極靶材才能產生一個電子，那麼每一個二次電子也必須負起十至二十個的游離來維持穩定之電漿。

- 雖然在直流輝光放電中二次電子主要來自離子對陰極靶材之撞擊，但也還有一些其他二次電子釋放之機制如下：
 - 經由離子/電子對之復合時所釋放出之光子再電離氣體分子或原子，產生光致電離(photoionization)。
 - 由光子對陰極靶材之撞擊所釋放出之二次電子，亦即光致電子釋出(photoemission)。
 - 經由激態原子撞擊陰極靶材所釋放出之二次電子。



以上這些二次電子的釋出主要依氣體性質及氣體壓力而定。

- 上升電壓達到 V_b 之後，輝光放電隨之發生，剛開始時功率低，放電位置僅及於陰極靶材之邊緣，此後電壓增加，電流亦隨之增加，放電位置則鋪滿整個陰極面；電流繼續增加超過時，電壓開始上升，此即非常態放電(abnormal discharge)，常用於輝光放電加工，此時電流受制於電極表面積，亦受制於電源供應和電路之阻抗。繼續提升功率會使陰極受到加熱而釋出熱電子(thermionic emission)，致使電壓下降，輝光放電遂變成電弧放電了。

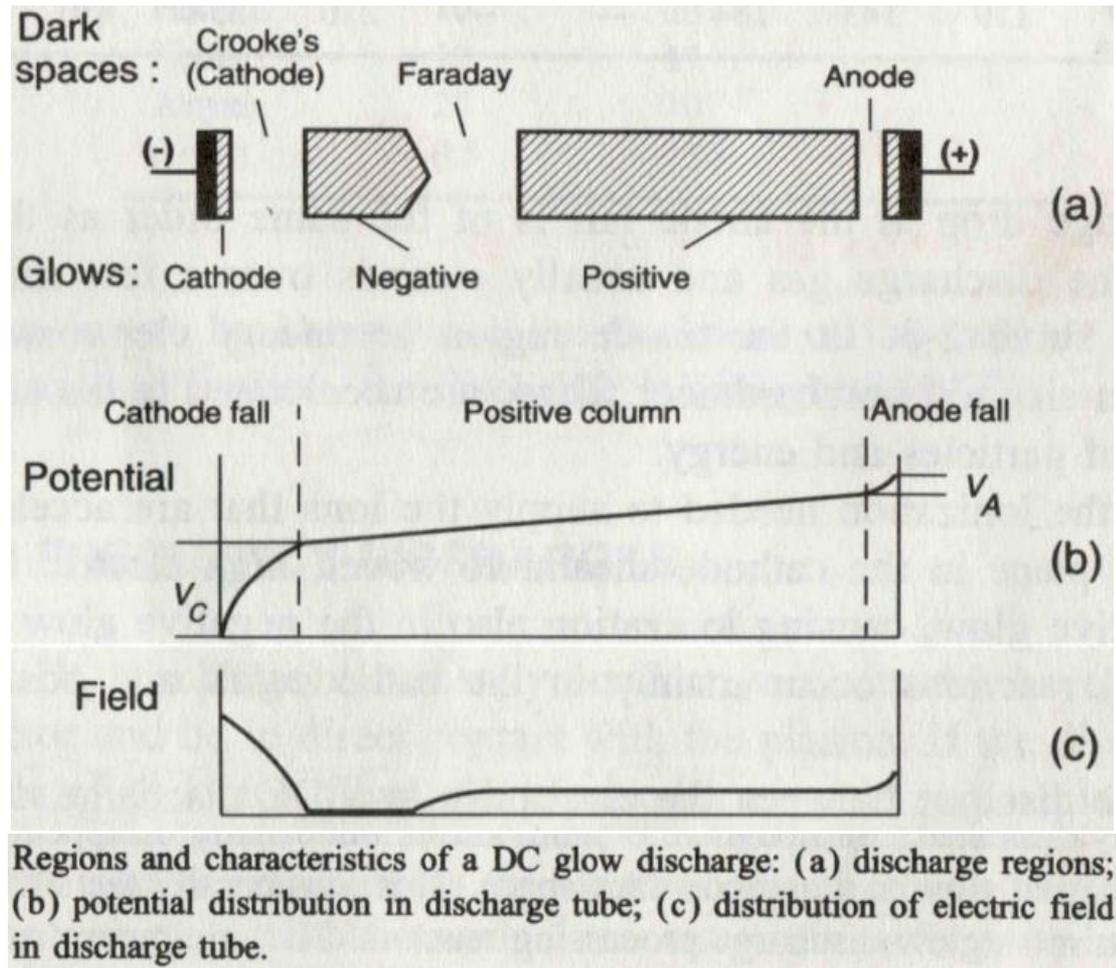
直流輝光放電之特性

- 放電管內 — 顯示明暗區之分佈。
- 陰極暗區：這是充滿正電荷空間之電漿鞘層 (plasma sheath)，在外加電壓一定時，此區之寬度 d_{cd} 與壓力 p 之乘積約為一常數。例如Ar在2,000 V之放電所得之

$$p \cdot d_{cd} = 50 \text{ mtorr} \cdot \text{cm} ,$$

由正電荷離子對陰極靶材之轟擊所產生之二次電子在此區域內獲得能量。

- Positive column佔據了多數之放電空間。
- 電壓降發生於三個區域：陰極電壓降(cathode fall)、positive column以及陽極電壓降(anode fall)。





- 大部分的電壓降發生於陰極電壓降，其範圍則決定於陰極靶材之材質與放電氣體種類。
例如：K/He (59 V)，C/CO (525 V) (Table 2-1)
- 陰極暗區 \times 氣體壓力 $\Rightarrow p \cdot d_{cd}$ (Table 2-2)
通常用在直流輝光放電之壓力， d_{cd} 約幾個mm到cm。
- 發生在陽極之陽極電壓降，其值與放電氣體之電離電位同一量級，陽極電壓降空間範圍通常涵蓋幾個mm範圍(Table 2-3)。
- 在陽極區內二次電子主要來自電子之轟擊，電子在陽極電壓降內受到加速，它們是粒子和能量的來源。
- 化學反應主要發生在陰極電壓降和positive column區內。
- 減少直流放電之兩電極距離，Faraday暗區和positive column的空間縮小，最後消失，僅留下negative glow及陰極暗區空間。電極間之最小距離必須為是陰極暗區的兩倍，否則電漿會熄滅。



TABLE 2-1 Values of Cathode Fall (in volts) (from [5], reprinted with permission from S. C. Brown, *Basic Data of Plasma Physics*, MIT Press, 1959)

Cathode	Air	A	He	H ₂	Hg	Ne	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	Cl
Al	229	100	140	170	245	120	180	311	—	—	—
Ag	280	130	162	216	318	150	233	—	—	—	—
Au	285	130	165	247	—	158	233	—	—	—	—
Ba	—	93	86	—	—	—	157	—	—	—	—
Bi	272	136	137	240	—	—	210	—	—	—	—
C	—	—	—	240	475	—	—	—	525	—	—
Ca	—	93	86	—	—	86	157	—	—	—	—
Cd	266	119	167	200	—	160	213	—	—	—	—
Co	380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	370	130	177	214	447	220	208	—	484	460	—
Fe	269	165	150	250	298	150	215	290	—	—	—
Hg	—	—	142	—	340	—	226	—	—	—	—
Ir	380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	180	64	59	94	—	68	170	—	484	460	—
Mo	—	—	—	—	353	115	—	—	—	—	—
Mg	224	119	125	153	—	94	188	310	—	—	—
Na	200	—	80	185	—	75	178	—	—	—	—
Ni	226	131	158	211	275	140	197	—	—	—	—
Pb	207	124	177	223	—	172	210	—	—	—	—
Pd	421	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	277	131	165	276	340	152	216	364	490	475	275
Sb	269	136	—	252	—	—	225	—	—	—	—
Sn	266	124	—	226	—	—	216	—	—	—	—
Sr	—	93	86	—	—	—	157	—	—	—	—
Th	—	—	—	—	—	125	—	—	—	—	—
W	—	—	—	—	305	125	—	—	—	—	—
Zn	277	119	143	184	—	—	216	354	430	410	—

Table 2-2 Values of the Product Cathode Dark Space \times Pressure (in torr.cm) (from [5], reprinted with permission from S. C. Brown, *Basic Data of Plasma Physics*, MIT Press, 1959)

Cathode	Air	A	H ₂	He	Hg	N ₂	Ne	O ₂
Al	0.25	0.29	0.72	1.32	0.33	0.31	0.64	0.24
C	—	—	0.9	—	0.69	—	—	—
Cd	—	—	0.87	—	—	—	—	—
Cu	0.23	—	0.8	—	0.6	—	—	—
Fe	0.52	0.33	0.9	1.30	0.34	0.42	0.72	0.31
Mg	—	—	0.61	1.45	—	0.35	—	0.25
Hg	—	—	0.9	—	—	—	—	—
Ni	—	—	0.9	—	0.4	—	—	—
Pb	—	—	0.84	—	—	—	—	—
Pt	—	—	1.0	—	—	—	—	—
Zn	—	—	0.8	—	—	—	—	—

TABLE 2-3 Anode Fall Voltage, V_A , and Anode Fall Thickness, d_A (after [5], reprinted with permission from S. C. Brown, *Basic Data of Plasma Physics*, MIT Press, 1959)

Gas	Pressure (torr)	V_A (V)	d_A (cm)
Hydrogen	1–5	17–19	0.5–0.7
Nitrogen	0.8	16.5	
Nitrogen	0.5	15.7	
Oxygen	1	14.2	
Oxygen	~0.1		>0.12
Helium	10	26	
Neon	10	17	
Argon	20	10	
Argon	0.5	15.3	



Radio frequency discharge (RF放電)

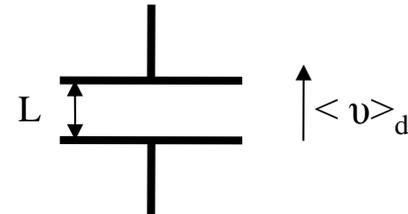
- 要維持住直流放電，電極必須置於反應腔體中，並與電漿直接接觸，如果放電是用來沉積介電膜，則電極表面會逐漸為絕緣層所覆蓋，因此雖然直流放電會發生，但由於電子累積在絕緣體上也會與離子復合，因而導致放電很快就會熄滅。將電極置於腔體外，可以減少來自電極之污染，這個問題可以 ac 來解決。
- 若 ac 電場 (\vec{E}) 之頻率不高 (<100Hz)，施加於兩電極間，每一電極則輪流為陰極或陽極。每半個循環內，一旦超過 V_b (崩潰電位)，短暫之直流輝光放電就會發生。當電壓下降到低於 V_b 時，放電就會熄火。在電壓夠低時，空間電荷(space charge)在電極極性轉變再放電之前會先行衰減消失。

- 當電場頻率增加而超過一項離子**臨界頻率** f_{ci} 時，正離子往返於兩極間所佔時間便會大於電場一半之週期。在靠近暫時為陽極附近出現的離子，在電場變極前達不到陰極。就再這般情況出現時，離子在電場中行經距離就會小於電漿鞘層厚度。這種頻率使得正極**空間電荷**部分保留於交流電場二個半週期之間，同時也幫助了再放電的重新啟動。
- f_{ci} —critical ion frequency，其定義為：

$$f_{ci} = \langle v \rangle_{di} / 2L$$

其中 $\langle v \rangle_{di}$ = 離子之平均漂移速度

L = 兩電極之間距





$$f_E > f_{ci} \quad , \quad i.e. \frac{1}{f_E} < \frac{1}{f_{ci}}$$

- 當電場 頻率 $f_E > f_{ci}$ ，移動於兩極間的離子所耗的時間大於電場的半週期時間。靠近暫時於陽極處的離子在電場變極時無法達到陰極。在此情況下，離子在此電場移動距離就會比plasma sheath厚度小了。這樣的frequency會使positive space charge部分保留於ac \vec{E} 兩個半cycle間以使discharge之重新點燃。Ions的過渡frequency(ion transition frequency, f_{ci})介於500kHz到幾個MHz。
- 對電子而言，也有相同的定義：
$$f_{ce} = \langle v \rangle_{de} / 2L \quad \text{where } \langle v \rangle_{de} - \text{電子漂移速度}$$
- 由於 e^- 之 mobility \gg ions之mobility，所以 $f_{ce} \gg f_{ci}$ 。當電場頻率高過 f_{ce} ，正負空間電荷保持在cycle之間，由此之故，打著並需維持ac discharge的電壓與dc glow discharge相較之下，電壓就會要減少太多。
- 用在高頻放電的頻率屬於radio transmission範圍，亦即radio frequency or RF discharge。



- 輝光放電條件下的彈性碰撞頻率(ν)約為 10^9 - 10^{11} /s，遠較RF的13.56 MHz為高。
 $\sim 10^7$ /s ($< 10^9 - 10^{11}$ /s)
- 電子在每次外加電場之循環中已經歷多次碰撞，因此電子可經由擴散碰到器壁時而消失，它們的再生要靠游離產生。
- 因此，帶電載子在RF discharge的損失是受制於ambipolar diffusion和氣相中之recombination，而不是受制於電場的影響。
- 產生新電荷主要是靠電子撞擊氣體分子之電離作用。
- Power absorption by the RF discharge亦可能是collisional或collisionless，電漿裡high-frequency power之collisional absorption是靠著電子與離子之碰撞(ν_{ei})，以及電子與中性粒子之碰撞(ν_{en})。
 - 壓力 $>10^3$ pa (7.5 Torr)之電漿，游離程度一般非常低 ($<10^{-4}$)，亦即中性粒子的密度遠高於離子密度，故以電子和中性粒子之碰撞為主。
 - 壓力 <1 pa (7.5 mTorr)，游離程度高於 10^{-2} ，主要的撞擊發生於電子和離子之間。
 - 壓力介於(1 pa to 10^3 pa)之間， ν_{ei} 與 ν_{en} 則決定了吸收功率(power absorption)。
 - 壓力在更低條件下；當氣體碰撞頻率減少以及 $\nu/\omega \ll 1$ (collisionless absorption)，無碰撞吸收成為主要吸收功率了。



- 在無碰撞的情況下，一個電子會在RF field中振盪並達到最大速度 $\dot{\chi}$ ；振幅 χ ；和能量 W ：

$$\dot{\chi} = \frac{eE_0}{m_e \omega}$$

$$\chi = \frac{eE_0}{m_e \omega^2} \quad E_0 \text{ 是外加電場 } \vec{E} \text{ 的振幅。}$$

$$W = \frac{m_e \dot{\chi}^2}{2}$$

例如一般之RF頻率13.56 MHz與電場強度10 V/cm，此即相當於

$\chi=2.42\text{cm}$ ； $\dot{\chi}=2.1 \times 10^8 \text{ cm/s}$ ； $W=11.3 \text{ eV}$ 。由此顯示：一個電子要在非碰撞電漿中達到Ar的電離能量(15.7 eV)，就需一個 $> 10 \text{ V/cm}$ 的電場強度。

- 然而與氣體原子間的碰撞導致電子的無序運動(random motion)，電子在每一次與原子的碰撞皆從外加電場中獲得額外能量，例如一個電子與一個原子做彈性碰撞改變了電子的運動方向，此刻正好是電場改方向，於是乎電子繼續獲取速度與能量。
- 因此電子在RF放電中能夠累積足夠的能量；既使在低電場下亦能產生游離的現象。
- 由於電子這樣的行為，因此在促進電離以及維持放電，RF放電顯得較DC放電更為有效。

- 單一電子之平均功率吸收(mean power absorbed by an e^-)， \bar{p} (RF discharges)

指電子與氣體原子，分子之彈性碰撞

$$\bar{p} = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \frac{v_{ea}}{v_{ea}^2 + \omega^2} \rightarrow \frac{M^2 (Lt^{-2})^2}{M} \cdot \frac{1}{t^{-1}} = \frac{M^2 L^2 t^{-4}}{M t^{-1}} = M L t^{-3} L = FL/t$$

這裡 \bar{p} 決定於 E_0^2 ，因此吸收能量與電場方向無關，亦即電子順電場運動或逆電場運動，二者均可獲得能量；下述電場強度：

$$E_{eff} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \left(\frac{v_{ea}^2}{v_{ea}^2 + \omega^2} \right)^{1/2} \quad \text{稱之為有效電場強度}$$

- 單位體積電子能量吸收(ave. RF power)－由外界電場輸送給單位體積氣體之 \bar{p}_v

$$\bar{p}_v = \frac{n_e e^2 E_0^2}{2m_e} \left(\frac{v}{v^2 + \omega^2} \right)$$

- RF freq. $\omega \approx 10^7 \text{ Hz}$, $\nu > 10^9 \text{ s}^{-1} \rightarrow \nu \gg \omega$ ，因此 \bar{p}_v 不受driving freq. ω 之影響。
- At $\omega > 50 \text{ kHz}$ ，振盪的電子獲得足夠的能量，足以導致氣體粒子的游離，因此減少了放電對二次電子的依賴，因而得以降低崩潰電位(V_b)。
- 維持住放電，就無關乎由器壁或由電極游離出的二次電子。
- 由於離子遷移率很小之故，可以說它們的分布，在高頻時可視為是靜止的。
- 同其時電子在電極間之電場快速移動，它們的分布決定於時間與位置。

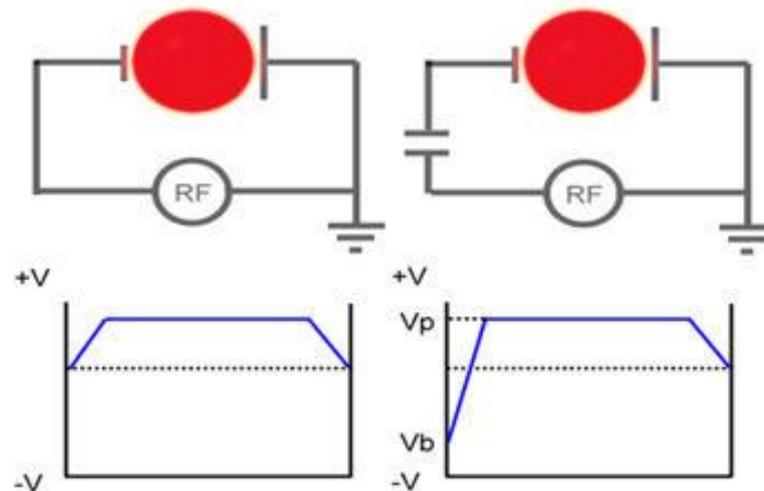


- 從電極或器壁釋放出之二次電子在RF discharge中受到加速並跨越電漿鞘層參與氣體的游離作用，但對sustaining the discharge貢獻不大。如果壓力固定，discharge之阻抗隨頻率上升而下降，就有可能在同樣電壓下使電流得到提升。用RF激發的分子放電所生成的原子以及自由基的數目都要比具有同樣電場強度和壓力的直流放電要增加的多。
- 雖然用於激發RF電漿的頻率可高達100MHz($\lambda=3\text{m}$)，但通常我們還是會選用較低的頻率，這主要是由於我們必須把一均勻電漿安排在一大體積中，當RF波長相當於或小於腔體之尺寸時。
- RF放電可在壓力低於1 mTorr下操作，因為電子的振盪加強了離子碰撞的效率，這個現象在濺鍍(sputtering)中特別有用，但我們不希望有濺鍍出來的物質再與氣體分子相撞而又返回已被蝕刻的表面或正生長中的表面，而造成它們的污染。

17. Self -bias in RF plasma

■ 現在讓我們來考慮介於兩平行電極間的一項RF電漿：

其中一電極面積較另一電極大出許多，兩電極電壓分別為 V_1 和 V_2 (均較 V_p 為低)，鞘層厚度分別為 d_1 、 d_2 ；兩電極之面積分別為 A_1 、 A_2 ：



直接將RF電源接於兩電極間：

$$V_1 = V_2$$

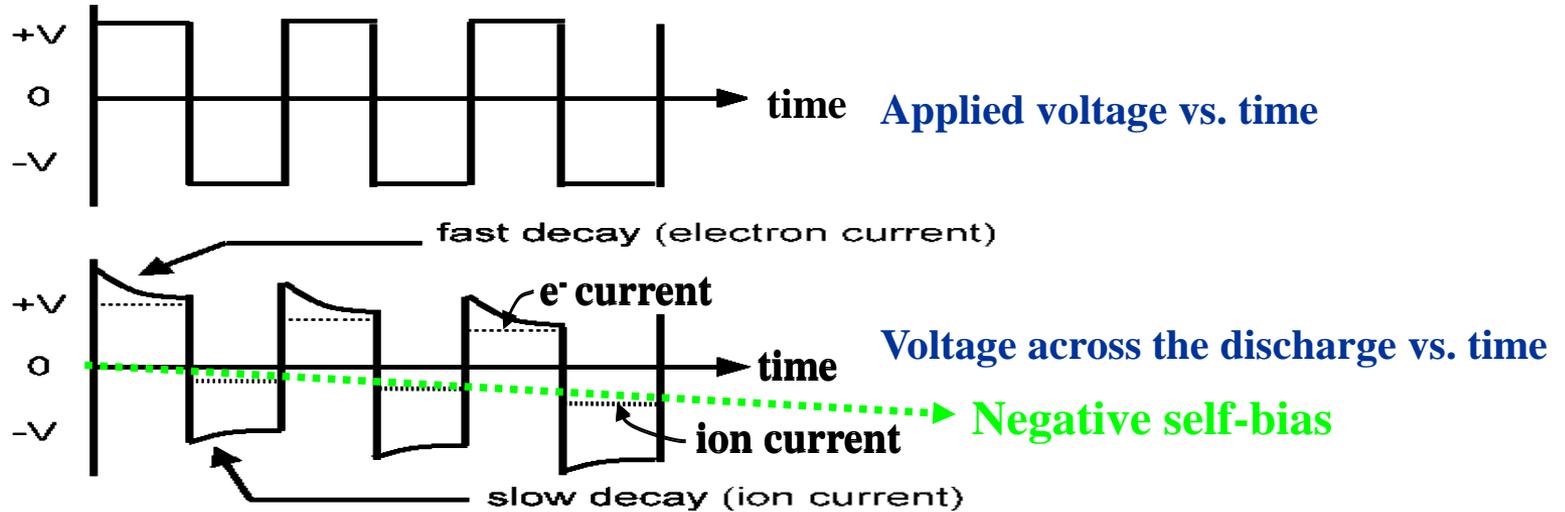
$$d_1 = d_2$$

得到左右對稱的電位

RF電源與電源電極之間接上一阻隔電容器：

通常在RF電源中都會用到阻隔電容，因此發展成非對稱電位

- 如吾人施加一方波，其振幅為 $\pm V$



- 剛開始時，跨過電漿體之電壓等於電源電壓。
- 電容器快速充電(e^-)，電壓因之下降。
- 當外加電壓變號，跨越電漿體之電壓下降 $-2V$ ，接著電壓以較低速率衰減，這時電容器是由移動較慢的離子充電之故。
- 如此過程一再重複著，直到時間平均值的離子和電子之電流相等為止。
- 這樣的穩態於是導致了小面積電極上的時間平均值的負偏壓。
- 同樣的情況以正弦波為輸入之波形也一樣會發生負偏壓現象。

注意：plasma電壓(V_p)在所有情況下均較兩電極之電壓為高。

18. Space Charge Limited Current / Child-Langmuir Equation

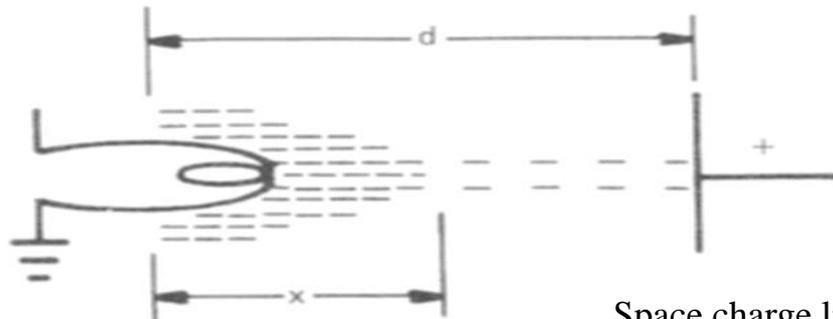
受到空間電荷限制之電流

- 簡單起見，我們先來介紹高真空裡加熱燈絲的電子釋出。
- 下圖說明加熱燈絲釋出電子正朝向距離 d 的正電極移動。
- 高真空是為了避免殘留氣體粒子發生電離，而把問題限制在單一種電荷亦即電子之上。
- **Richardson–Dushman**方程式給出了加熱燈絲之電子釋放與燈絲溫度之間的關係式：

$$j = AT^2 \exp(-e\phi/kT)$$

其中 ϕ 是燈絲材料的功函數； A 是一項常數

- 實際上 j 這項值通常是得不到的，因為一個燈絲的電子會先遭遇到原先就存在的空間電荷，這些電子會產生強大的庫倫排斥力；亦即實際的電流受限於電子的空間電荷。
- 克服這項限制，要靠外加電場來移走電子，同時亦可減少該位置之空間電荷。



Space charge limited current from a heated filament



- 上圖 x 位置之電位、電場、電子密度及電子速度分別以 $V(x)$ ， $E(x)$ ， $n(x)$ 和 $v(x)$ 表之。
- 假設電子束 j 有一定的截面積，因此

$$j = nev \quad (1)$$

其中 v 可由 $\frac{1}{2}mv^2 = eV$ 求得

$$\therefore v = \left(\frac{2eV}{m} \right)^{1/2} \quad (2)$$

n 則由一維之Poisson's equation 獲得

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{ne}{\epsilon_0}$$

此式無法直接積分，因為 n 是 x 的函數，但可用(1)，(2)式來表示：

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{j}{\epsilon_0} \left(\frac{m}{2e} \right)^{1/2} V^{-1/2}$$
$$\therefore \frac{dV}{dx} \frac{d^2V}{dx^2} = \frac{j}{\epsilon_0} \left(\frac{m}{2e} \right)^{1/2} V^{-1/2} \frac{dV}{dx}$$



積分後；則得：

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dx} \right)^2 = \frac{j}{\epsilon_o} \left(\frac{m}{2e} \right)^{1/2} 2V^{1/2}$$

整理後，再積分之

$$\left(\frac{dV}{dx} \right)^2 = \frac{4j}{\epsilon_o} \left(\frac{m}{2e} \right)^{1/2} V^{1/2}$$

$$V^{-1/4} dV = \left(\frac{j}{\epsilon_o} \left(\frac{m}{2e} \right)^{1/2} \right)^{1/2} 2dx$$

$$\frac{V^{3/4}}{3/4} = \left(\frac{j}{\epsilon_o} \left(\frac{m}{2e} \right)^{1/2} \right)^{1/2} 2x$$

$$V^{3/4} = \left(\frac{3}{4} \right) 2x \left(\frac{j}{\epsilon_o} \left(\frac{m}{2e} \right)^{1/2} \right)^{1/2}$$

$$V^{3/2} = \frac{9}{4} x^2 \left(\frac{j}{\epsilon_o} \left(\frac{m}{2e} \right)^{1/2} \right)$$

解出 j



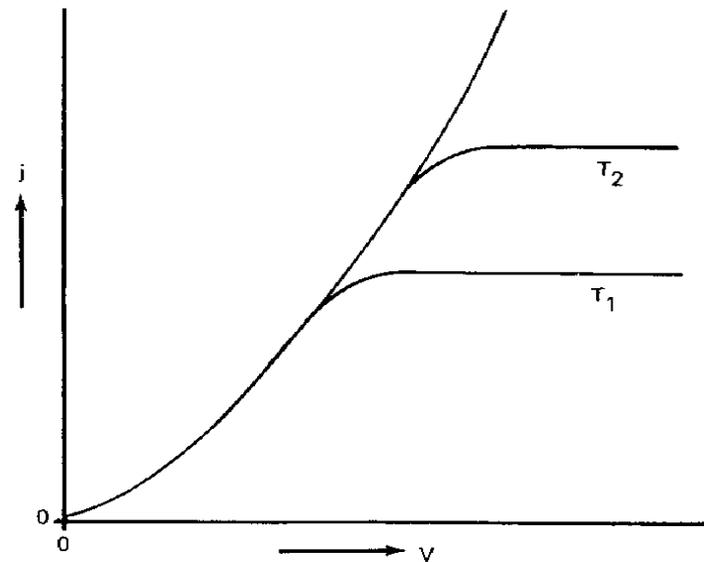
- 此式之積分常數為0，因 $V=0$ at $x=0$ ；最後常數之格式：

$$j = \frac{4\epsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m} \right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{x^2}$$

$$\text{同時亦得 } V \propto x^{4/3}, E = \frac{dV}{dx} \propto x^{1/3}$$

此即高真空中之Child-Langmuir空間電荷限制之電流方程式，它適用於所有 x 值，包括鞘層的 d 值。注意：它是在非碰撞條件下的單一值，因此適用於有一定質量 m 之任何電荷。

- 在thermionic emission中，當電壓增加，我們終將碰到飽和電流的限制。這項限制主要來自Richardson-Dushman equ.所規範的一項電流與溫度的關係。如欲再增高電流，只有升高燈絲的溫度，如下圖所示：



$$j = AT^2 \exp(-e\phi/kT)$$

Space charge limited electron emission versus voltage for two filament temperatures $T_2 > T_1$



König and Maissel(1970)在處理此一問題時，做了以下的假設：

- 來自輝光放電帶正電的離子 m_i 在跨越暗區時未遭遇到碰撞，此項空間電荷 j_i 即為：

$$j_i = \frac{kV^{3/2}}{m_i^{1/2}d^2} \quad \text{Child-Langmuir Law} \quad (1)$$

- j_i 是均勻的且兩電極間是相等的

$$\frac{V_1^{3/2}}{d_1^2} = \frac{V_2^{3/2}}{d_2^2} \Rightarrow \frac{d_1}{d_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{3/4} \quad \text{由Child-Langmuir定律即可獲得此項關係} \quad (2)$$

- 跨越陰極暗區的電容正比於電極的面積，但反比於陰極暗區的寬度

$$C \propto \frac{A}{d} \quad (3)$$

The rf voltage is capacitively divided between the two sheath

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1} \quad (C = \frac{Q}{V}) \quad (4)$$

combining (3) and (4) gives

$$\frac{V_1^{3/2}}{V_2^{3/2}} = \frac{d_1^2}{d_2^2}$$

$$\therefore \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^4$$

- 當阻隔電容器用於電極面積不同之系統時，電極(相對於電漿)之自行負偏壓則依電極面積之比值而定；根據König and Maissel：

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4$$

指兩電極之負偏壓

$$\frac{d_1}{d_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{3}{4}}$$

指電極之鞘層厚度

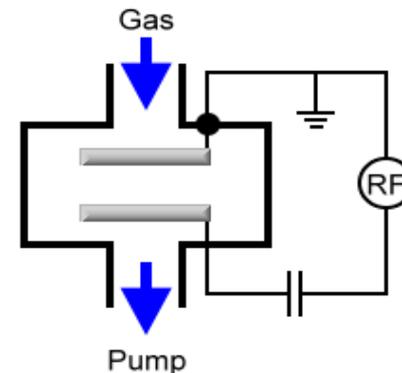
- 通常電極之一與腔體均接地，此一電極之有效面積會變得很大，因而使得另一電極之電壓變得非常之負值。

- 前式 $\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4$ 之成立在於假設：

- 穿過鞘層之離子，彼此之間沒有發生碰撞。
- 兩電極板上之電流密度相等。

假設1.只有在幾個mtorr的低壓下才成立。

假設2.是會有問題的，因為式中的面積是把器壁的面積也算了進去，然而，電漿通常比較集中於兩電極之間，並未完全接觸到器壁。由一些實驗結果顯示： V_1/V_2 也決定於放電氣體種類，peak-to-peak外加電壓，以及 $(A_2/A_1)^n$ ，當面積比介於0.6-0.1之間，四次方的關係是存在的，小面積比時四次方的關係就不存在了：以Ar為例： $A_2/A_1=0.03 \Rightarrow n \sim 1.2-2.5$



- 在RF電源都會加裝上阻抗匹配電路連到電漿反應腔，這項組裝主要用來匹配電漿反應腔之阻抗 $\sim 50\Omega$ 。
- 自行偏壓值則決定於RF電源功率以及腔體內之氣體壓力：

$$V_b \propto \left(\frac{P_{RF}}{P} \right)^{1/2}$$

↑
Self-bias on the powered electrode

- 當電場頻率增加(例如50kHz \rightarrow 13.56MHz)就有介於週期間之帶電粒子擴散達到器壁所需時間越來越短，因此必須要有不太負的偏壓跨於鞘層才得以保往電漿中的電子。這也同樣說明了離子隨電場頻率增加減少了對電極表面的轟擊(如果RF之頻率有所增加)。
- 平行於電極的磁場有時會加諸於RF plasma，磁場可將電子限制於電極間，增進游離效率；電離度的增加可以降低鞘層電位以及轟擊靶材的離子能量。



■ RF vs DC 電漿

- RF電漿之激發和維持需要有導電的電極，但也可以是不導電的電極；而直流放電所用電極則必須是導體，且在整個過程中均需保持導電。
- 要維持住RF電漿，內外電極均可使用；而直流放電之電極須置於反應腔內並直接接觸到電漿。如果放電氣體有腐蝕性，我們會用外在電極來減少電極材料被污染。
- RF電漿之特色為其游離效率較直流電漿為高。
- 維持住RF電漿之氣體壓力較直流電漿為低。
- 在RF電漿中，轟擊試片之離子能量受制於可操控之負偏壓；然而置於直流電漿中陰極試片暴露於高能量離子的轟擊，這些高能離子必須在高過 V_b 的電壓下受到加速，因此對敏感基材會造成破壞。

19. Microwave Plasma (微波電漿)

- 微波電漿所用之頻率為2.45GHz，通常也是工業上及家庭中會用到的。
- 當微波電漿中之電場強度 $E_0 \approx 30\text{V/cm}$ ，且在無碰撞條件下，電子之最大振幅， $x < 10^{-3}\text{cm}$ ($10\ \mu\text{m}$)；在一個循環中電子所獲得最大能量 $\sim 0.03\text{eV}$ ，要維持住電漿這個能量太小了，

$$\dot{x} = \frac{eE_0}{m_e \omega}; \quad x = \frac{eE_0}{m_e \omega^2}; \quad W = \frac{m_e \dot{x}^2}{2}$$

因此微波在低壓下(<1 torr)若與直流放電或與RF放電相較，較不易維持。

- 微波能量的吸收依電子與重粒子的碰撞頻率而定($\bar{P} = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \frac{v_{ea}}{v_{ea}^2 + \omega^2}$)，因此決定於放電氣體壓力；He之微波吸收發生在5-10Torr，其他氣體之微波放電約在0.5-10Torr。
- RF放電可產生在整體反應腔中，因為腔體體積遠較RF之波長($\sim 22\text{m}$ at 13.56MHz)為小。微波電漿at the coupling microwave cavity具有強度最高的輝光，離開他則強度衰減的很快，這是因為微波波長非常短之故($\lambda = 12.24\text{cm}$ at 2.45GHz)



- 在微波電漿裡，電場大小能在反應腔中變化，因為腔體大小與波長大小相當，因此我們能夠找到來自放電之反應物質持續進入沒有輝光的電漿區域。
- 利用導波管，我們即可將微波能量送至電漿，但微波的傳送一定要介電質材料使之與電漿反應腔分隔開。而介電材料很少吸收微波。用石英或氧化鋁做的window就能分隔微波和電漿。
- 任何具有吸收性的物質置於微波傳送的途徑上將會造成對微波的吸收和反射，以致減少輸送功率和阻撓對微波系統的tuning。



20. ECR Plasma

- ECR plasma能在低於RF plasma之壓力下操作，產生具有高電離率($\alpha \geq 10\%$)的高密度電漿。
- 電子吸收之平均功率：

$$\bar{P} = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \cdot \frac{v_{ea}}{v_{ea}^2 + \omega^2}$$

此式表示電子吸收功率與電場頻率間之一項關係：電漿之吸收功率

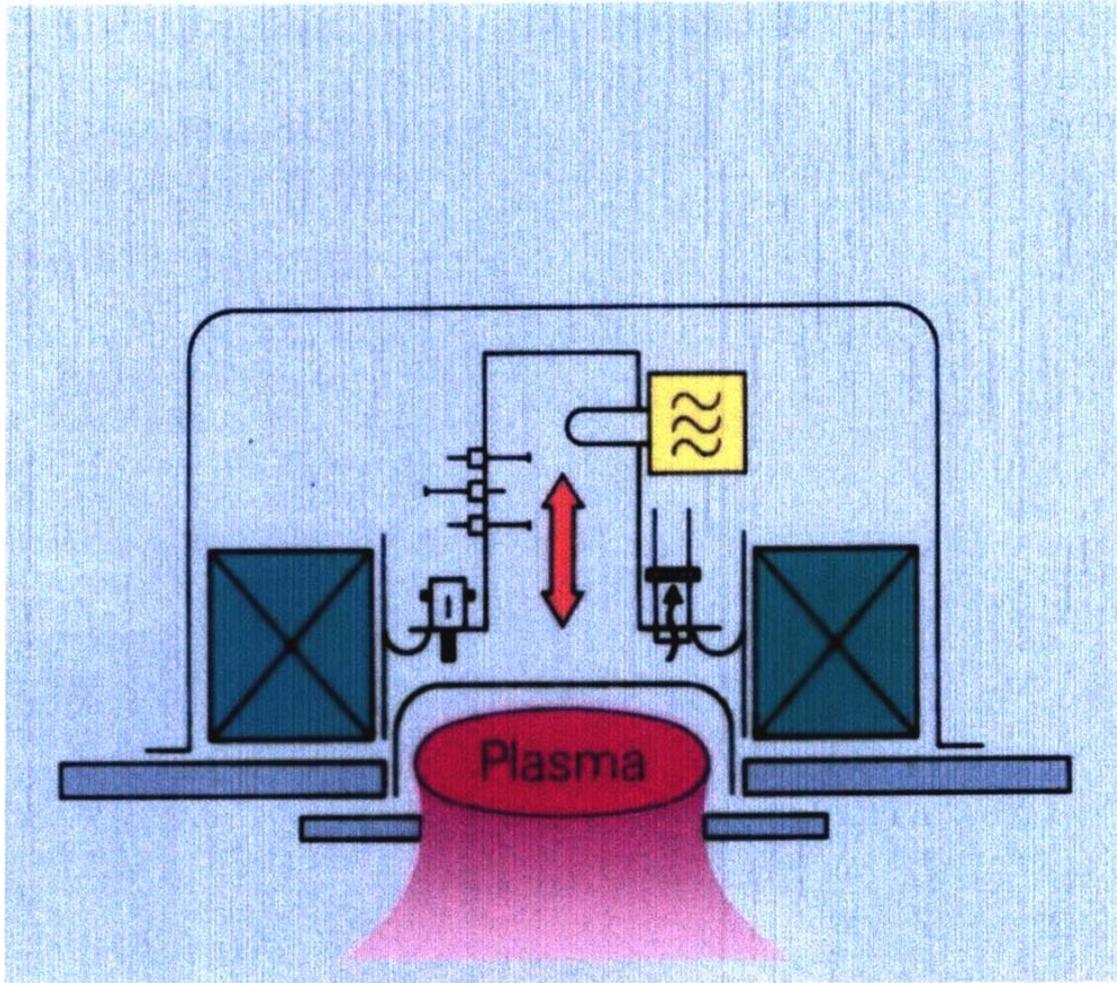
- 非常稀少之碰撞： $v \ll \omega$
 - 碰撞十分頻繁： $v \gg \omega$
- } 此兩條件下之電漿吸收功率 $\Rightarrow 0$

- 因此吾人需要非常高的電場強度(E_0)來維持低於1pa(7.5 mTorr)低壓下之微波放電；此時 $v \sim 10^8 \text{s}^{-1}$ 。
- 如果對此電漿系統施加一磁場 B ，帶電粒子就會圍繞磁力線以 r_L 為半徑及角頻率 ω_c 運動， r_L 稱之為Larmor半徑：

$$r_L = \frac{mv_{\perp}}{eB} \quad r_L = \frac{1}{eB} (2mw_{\perp})^{1/2}$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m}; \text{cyclotron angular freq. (迴旋角頻率)}$$

此迴旋頻率或Larmor頻率與各別帶電粒子速度無關，因此電子之迴旋頻率就成了該系統的一項特徵參數。

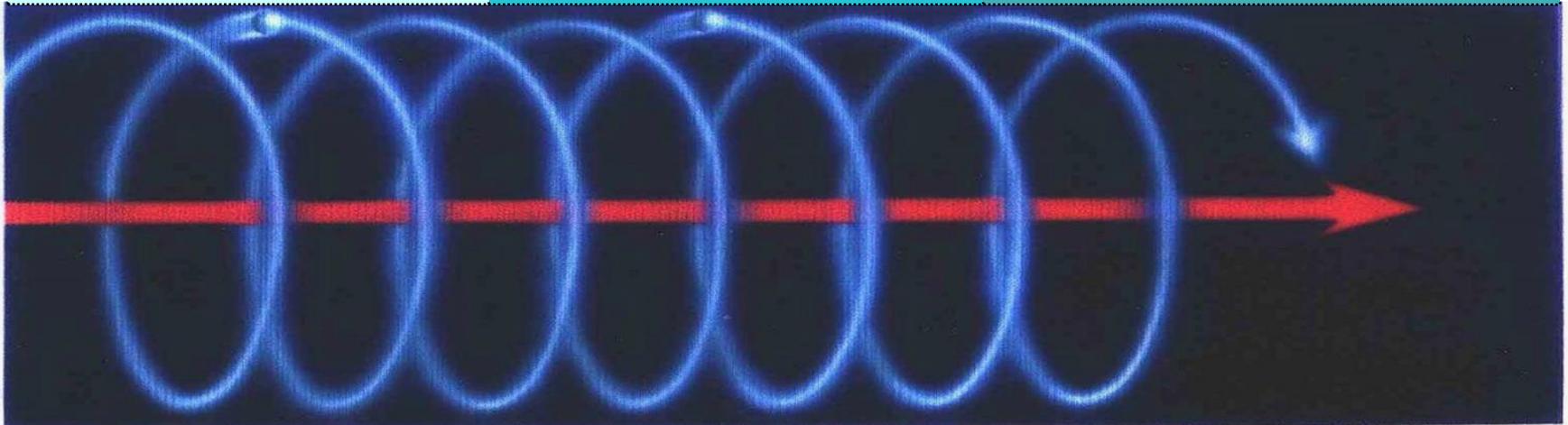


Plasma stream mode

“High-Density” plasma is obtained in the quartz dome via the interaction of microwaves and the magnetic field. The neutral, soft plasma stream is forced out from this plasma zone by the magnetic field gradient. This active zone is sharply defined and can be arbitrarily varied via an aperture. At maximum opening, the diameter of the plasma stream reaches over 250 mm.

Practical significance of the ECR effect

Low-pressure plasma excitation without filament as electron source	High-purity plasma	Use of different reactive process gases (Cl_2 , CF_4 etc) also for PECVD processes.
ETC	High density of reactive particles when using reactive gases	No “loading effect” (etching rate depends on surface area); no “microloading effect” in submicron range.
Low kinetic energy of ions in plasma	Kinetic energy of ions can be through the use of bias voltage	Etching profile can be controlled from isotropic to anisotropic. Minimum demafe in semiconductor layers due to ions with a kinetic energy $<100\text{eV}$.





ECR條件：

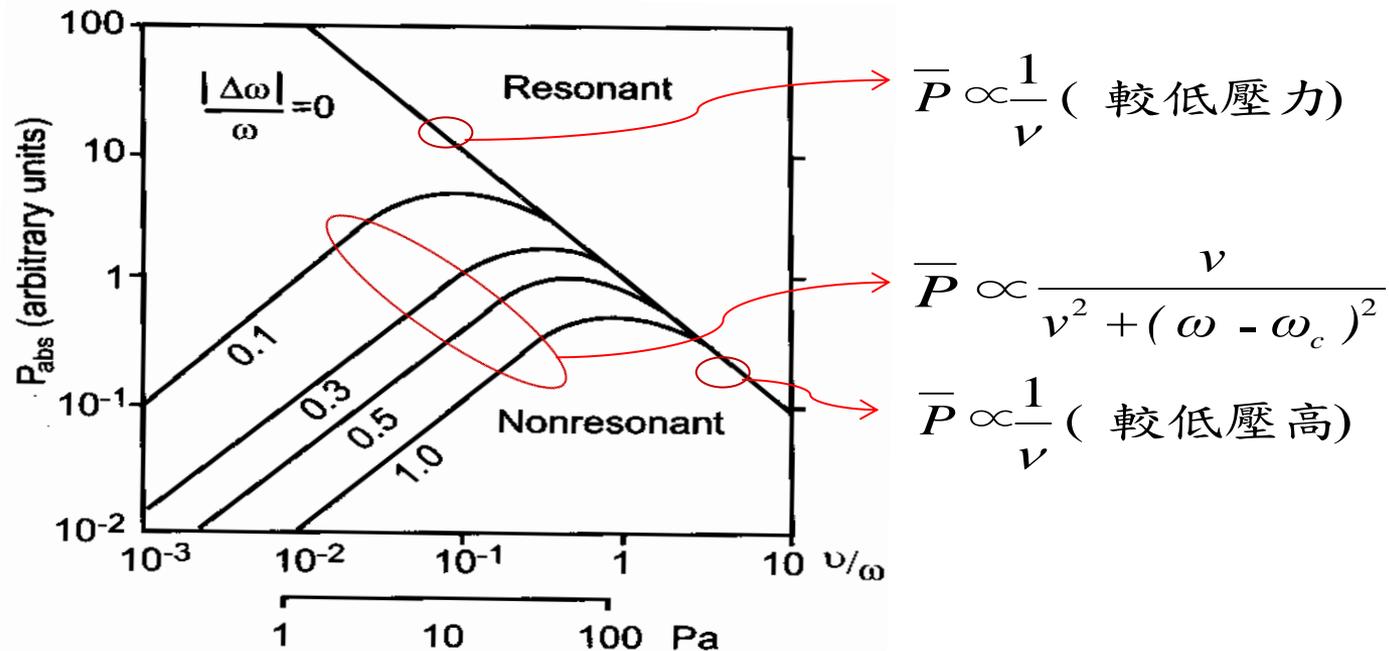
磁場 $B=875$ gauss, 電子的cyclotron freq. with $m=m_e$ 就是2.45GHz

- 如果我們用 $\omega=2.45$ GHz的微波來激發並維持電漿，電子的圓周運動便會與微波共振了，此即ECR。在磁場中激發之電漿並滿足共振條件，就是ECR電漿。
- 在ECR條件下，垂直於磁場方向之電子速度持續增加，電子遂延磁力線方向循螺旋方式前進，電子行經半徑受制於與其他粒子或與器壁之碰撞或受制於離開ECR範圍之電子。
- 由ECR腔出來之電漿經由發散式磁場朝向基材，電漿強度經ECR腔至試片一路減小下來。
- 帶電粒子被加速朝向低磁場，電子將延磁場順流出去，要比離子快太多，因而產生一項電場，它加速電漿中的離子朝向基材飛去。
- 由於ambipolar diffusion之故，使電漿保持電中性，離子從電漿中出現與電子相同的擴散係數。電壓是磁場坡度的函數，並隨著坡度增加而增加，離子轟擊之能量為20eV。
- 平行於磁場前進的電場及隨電子旋轉的面而旋轉稱之為圓週極化(polarized)場。

- 如果電場沿電子旋轉方向之相同方向旋轉，它就是右手圓形極化場。在右手極化場中，電子實際上暴露在頻率減小 $(\omega - \omega_c)$ 中，電子之平均吸收功率則改變成：

$$\bar{P} = \frac{n_e e^2 E_0^2}{2m_e} \left[\frac{\nu}{\nu^2 + (\omega - \omega_c)^2} \right]$$

- 在共振條件時，當 $\Delta\omega = \omega - \omega_c = 0$ ，電子持續受到磁場加速，根據上式得知，此時電子吸收能量最大：plasma獲得最大能量，因此是在靠近共振情況，特別是在低碰撞頻率時：(即 ν 亦小之故)。



Geisler et al. JVSTA8,908(1990)

微波功率吸收對normalized後之collision freq.



- 當微波頻率為2.45GHz及 $\Delta\omega/\omega=0.1$ 之靠近共振條件時，最大吸收功率可在10Pa(0.075 Torr)獲得，在較低壓力時吸收功率達到高於在nonresonant的情況。
- 已有結果顯示：ECR plasma在 10^{-4} Torr壓力範圍的吸收功率 >70-75%。
- 當氣體壓力增加時，從電子之ECR heating到collisional heating有一過渡(transition)，亦即：ECR coupling 技術在低壓放電中特別有用，大約在<3 Torr (400 Pa)。

Propagation of an \vec{E} into a plasma

- 當一項電場進入未施加磁場的電漿，需要滿足下面條件：

$$\omega \geq \omega_p \Rightarrow \omega_p \quad \text{為plasma freq.} \quad (2.16)$$

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

由這兩式獲得

$$\omega \geq \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \Rightarrow \omega^2 \geq \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}, \quad n_c = \frac{\omega^2 m_e \epsilon_0}{e^2} \geq n_e$$



- 此式表明，在電場頻率為 ω 時，有一可獲得最大電子密度之上限值 n_c 。
- 如果 n_e 太大($n_e > n_c$)或 ω 太小，這項電磁波即不能穿過電漿，電漿密度的增加超過臨界值將阻止在未施加磁場之電漿中微波電漿之進一步吸收。這項臨界密度亦稱之為 plasma cut-off density是在未外加磁場電漿中之最高電漿密度，以2.45GHz頻率為例，這項cut-off density應該為：

$$n_c = 7.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

- 然而，當有磁場 B 加諸於電漿，右手極化波沿磁力方向前進，只要 B 保持高於ECR值。只要微波沿磁力線方向輸入，即可獲得高達 $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 之電漿密度。



ECR電漿之優點所在：

- 受到磁場侷限之ECR電漿，增加了電離度，得以在低壓下操作。
- ECR電漿源通常在 10^{-5} - 10^{-3} Torr壓力下運作，與不外加磁場之電漿比較，這項低壓偶合微波產生了ECR中之較高的電子溫度($T_e \approx 5$ eV)。
- 由ECR源出來之離子能量在10-25 eV之間，相當於3-5倍於 T_e 。如有需要，這能量還可以再增加。用：
 - 在plasma source加裝extracting grids。
 - 加偏壓於基材。
- ECR plasma已成為電子製程上的蝕刻和沉積的重要工具。這種電漿主要由於在非常低壓下能維持高解離率和高電離率之電漿。



21. Plasma Chemistry

- 粒子a與粒子b間之相互作用； λ_{ab} 為其間之平均自由徑，其意義為a粒子在b粒子群中撞擊b粒子前所行經的平均距離：

$$\lambda_{ab} = 1 / \sigma_{ab} n_b$$

碰撞頻率：

σ_{ab} = 反應截面

$$\nu_{ab} = \nu_a / \lambda_{ab}$$

n_b = b粒子密度

ν_a = a粒子速度

如果 n_a 為a粒子的密度，那麼反應速率， $R = n_a \nu_{ab} = n_a n_b \sigma_{ab} \nu_a$

- 由分子分解(dissociation)所獲得之不帶電、化學性不穩的fragments，我們稱之為radicals，其他的neutral atoms，多原子的fragments，它們都不穩定，但活性強，我們亦可視為radicals。
- 有些氣體(e.g. 含halogen或oxygen原子之分子)，有利於電子的黏附上原子或分子，這種貼附作用稱之為e⁻ affinity，在氣體則稱之為電負性(electro-negative gases)。

例如：F⁹:1s²2s²2p⁵；Cl¹⁷:(1s²2s²2p⁶)3s²3p⁵；Br³⁵:(Ar shell) 3d¹⁰4s²4p⁵

He

Ne shell

O⁸:1s²2s²2p⁴

Homogeneous reactions

- 發生在電漿體的粒子間，導因於電子和重粒子間之非彈性碰撞或重粒子彼此間之碰撞。
- 電子與重粒子間之反應：電漿體裡的電子由外加電磁場中獲取能量並傳送給氣體，激發並維持住電漿，電子經由非彈性碰撞將其主要能量傳送給重粒子，**非彈性碰撞**導致一些反應如下：

- **激態(excitation)**：有足夠能量的電子對重粒子的撞擊導致原子及分子的激態：



重粒子激態含：vibrational、rotational、electronic。原子的活態僅能達到電子的激態(electronically excited states)；而分子的活態則可有轉動、振動的激態。

- **Dissociative attachment**：如果是電負性氣體，低能量(< 1 eV)的電子則能接上這種氣體分子，這樣的接著產生排斥性的激態，這種分子通常只要很短的時間($\div 10^{-13}$ s)就分解了，產生負離子：





負離子也能經由游離反應(ionization reaction)產生：

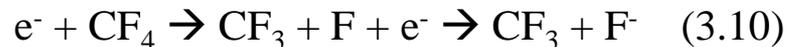


- 比較 $e^- + AB \rightarrow A^+ + B^- + e^-$ (dissociative capture)



前者發生所需要的能量較後者高，這主要是由於正離子的產生所需要的能量較高。

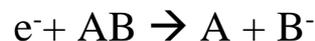
- e.g. dissociative attachment reaction :



(3.9)式是很重要的oxygen plasma，可用來清除photo-resist。

(3.10)式則可用於plasma etching Si、SiO₂和Si₃N₄。

原子態的氧容易與有機物的光阻起反應生成揮發性的CO、CO₂及水氣。而在CF₄放電裡的原子態F則用於etch Si及Si之化合物。鹵族化合物通常會在冷電漿中分解;鹵化物分解時，所需電子能量範圍(0.03-1.88 eV)



e.g. HF : 1.88 eV ; HI : 0.03 eV.

Table 3-1 Cross Section for Dissociative Capture

Dissociative capture 之 cross section			
Molecule	Ion	W_{\max} (eV)	$\sigma(W_{\max})$ 10^{-17}cm^2
HI	I ⁻	~0.0	2300
I ₂	I ⁻	0.3	300
HBr	Br ⁻	0.28	2.7
HCl	Cl ⁻	0.81	1.99
O ₂	O ⁻	6.7	0.143
CO ₂	O ⁻	8.03	0.0482
H ₂ O	H ⁻	8.6	0.13
H ₂	H ⁻	3.75	0.000016

- 分解捕獲反應之截面 決定於電子的動能和涉及分子本身的特性。
- 經由分解捕獲形成的負離子的截面的一些數據如 Table 3-1所示：
- 其中 W_{\max} 為電子撞擊時得到最大截面之能量，截面涵蓋了一個範圍：相當高值(10^{-14}cm^2)之I⁻(在非常低能量~0.0 eV)以及非常低值(10^{-21}cm^2)之H⁻(~3.75 eV)。



- **Dissociation**：這是一項電子與分子之間的**非彈性碰撞**所形成不含離子的一項分解：



分子的分解僅靠它們的振動和電子的激態而產生。分解是要分子被激發超過一臨界值才能發生， H_2 的這項臨界值： $8.8 \pm 0.2 eV$ ，而N原子的臨界值： $9.6 \pm 0.5 eV$ 。 H_2 在 $16.5 eV$ 由電子造成的**impact dissociation**之極大**cross section**為 $9 \times 10^{-17} cm^2$ 。一個處於**vibrational**激態的分子，即使是低能量電子的撞擊，也能被激發成解離的狀態。

- 由電子撞擊產生 **vibrational energy excitation** 的 **cross section** 隨分子類別而異，可差到兩個**order of magnitude**。有些分子，例如 N_2 、 CO 、 CO_2 ，他們有很大的 **cross section**， $1-5 \times 10^{-16} cm^2$ ；而其他的諸如 H_2 、 O_2 的**cross section**則小上10到50倍。
- 激態分子分解成不帶電之**fragments**發生的時間很短 $\sim 10^{-13} s$ ，而由於輻射衰退(**radiative decay**)的時間較長 $10^{-7}-10^{-8} s$ ，因此100%的分子是經由分解作用(**dissociation**)而非經由輻射衰退回復到低能量狀態。

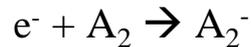
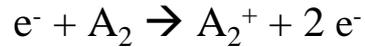
- 由下表可以看出： CH_4 受到快速電子(100eV)撞擊造成中性不帶電荷和帶正電荷的分解，不帶電荷之中性粒子之截面積約為： $0.1\text{-}2.4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ 。

Table 3-2 CH_4 由100eV電子的撞擊分解所生成之中性和帶正電荷碎塊粒子之截面積

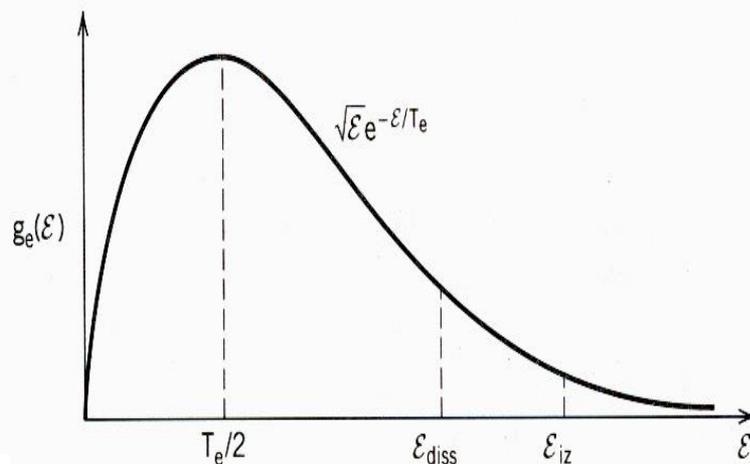
CH_4			
Positive Ions		Neutral Fragments	
Ions	$\sigma(\times 10^{-16}) \text{cm}^2$	Species	$\sigma(\times 10^{-16}) \text{cm}^2$
H^+	0.04	H	2.4
H_2^+	0.02	H_2	0.8
C^+	0.05	C	---
CH^+	0.14	CH	0.1
CH_2^+	0.28	CH_2	0.2
CH_3^+	1.5	CH_3	1.2
CH_4^+	1.8		

- The dissociative attachment、dissociative ionization、dissociative reactions都是冷電漿產生原子、自由基、負離子的主要來源。

- **電離(Ionization)**：在分子氣體中主要經由電子撞擊產生之電離生成正、負之離子態或分子態的離子：



- 這些能量(8-27 eV)都大於冷電漿中之平均電子能量，屬於電子能量分佈曲線尾端之高能部分之電子才能發生電離。


Ionization potentials：原子及分子之電離電位

Neutral	Ion	Ionization Potential (eV)
Ar	Ar ⁺	15.8
Ar ⁺	Ar ⁺⁺	27.6
F	F ⁺	17.4
H	H ⁺	13.6
He	He ⁺	24.6
N	N ⁺	14.5
O	O ⁺	13.6
Si	Si ⁺	8.1
CH ₄	CH ₄ ⁺	13
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ ⁺	11.4
H ₂	H ₂ ⁺	15.4
HF	HF ⁺	17
H ₂ O	H ₂ O ⁺	12.6
N ₂	N ₂ ⁺	15.6
O ₂	O ₂ ⁺	12.2
SiH ₄	SiH ₄ ⁺	12.2



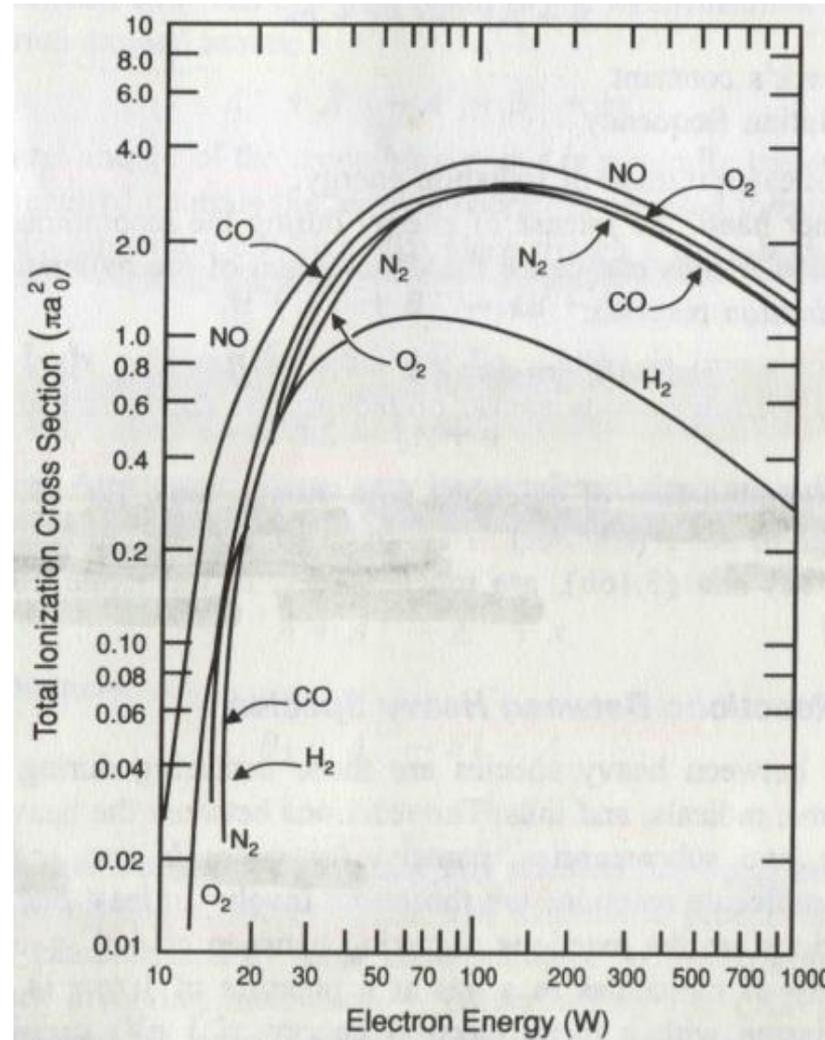
- 電離反應 (ionization reaction) ($e^- + A_2 \rightarrow A_2^-$)亦稱為共振(resonance)或非分解捕獲反應(non-dissociative capture reaction)，並能繼續往下分解。

茲以 O_2 為例： $e^- + O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O + O^-$

此反應之門檻電壓(threshold potential)為 4.53 eV，而直接一次生成 $O+O^-$ 對的能量則高達17.28eV。

- $e^- + AB \rightarrow 2 e^- + A^+ + B$ ；此反應能夠產升大量不同離子，例如含多原子之碳氫分子；由 C_6H_6 所得到的離子數目特別多，從 $C_6H_6^+$ 到 H^+ 都有。
- 例如 CH_4 各種不同的離子之 fragments 的截面 ([Table 3-2](#)) 就有兩個級數的差異 ($0.04-1.8 \times 10^{-16} \text{cm}^2$)。

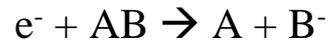
- 依電子能量而定之幾種氣體分子基態的截面積。



Plot of cross section for ionization versus electron energy



- 正離子在冷電漿中特別容易因游離而產生，然而在反應中如果有特別親電子的原子或分子，負離子一樣能在電漿中產生，例如：



$e^- + A_2 \rightarrow A_2^-$ ：這是一項慢速的輻射接著(radiative attachment)，其截面積在幾個eV時只有 10^{-19} cm^2 。

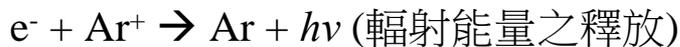


- 氧、鹵族元素以及含鹵族分子都是一些傾向形成負離子的分子，因此這些分子的截面積在低電子伏特時就有高值的截面積 ([Table 3-1](#))。

例如 HI : $2300 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\sim 0.0\text{eV}$; I_2 : $300 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\sim 0.3\text{eV}$ 。

- 負離子亦可經由radiative or non-radiative e^- capture，例如 I、Br皆是。

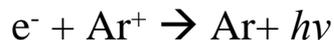
- 覆合作用(recombination)：帶電粒子(電子和離子)可經由電性相反粒子之覆合作用，而從電漿中消失。電子和原子態離子的覆合作用發生時會有電磁輻射釋放 \Rightarrow 輻射覆合(radiative recombination)：



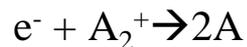
- 然而當電子與分子態離子復合時，其所釋放出能量會造成分子的解離；亦即覆合的分解(dissociative recombination)：



- 電子與原子態離子的覆合的速率是非常的慢 $\sim 10^{-13}\text{cm}^3/\text{s}$ ，例如



而與分子態的速率卻非常的快，約 10^{-9} - $10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ ，例如





Reactions Between Heavy Species

- 可分為兩大類：
 - ion-molecule : 至少有一個離子涉及到的反應。
 - radical-molecule : 僅發生於中性粒子之間的反應。
- 在氣體壓力為1 Torr時，氣體分子密度為 $\sim 3.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ；一個具有平均電子能量1 eV的電漿，其中有5eV的分子分解的能量以及10eV之電離能量，其間解離分子的密度為 $\sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。而冷電漿中的離子和電子密度 $\sim 10^9 - 10^{11} \text{cm}^{-3}$ ，因此 $n_i \ll n_r \ll n_n$ ，其中 n_r 表自由基的密度(radical density)。

■ Ion-Molecule Reactions :

離子復合作用：兩個離子相撞後的復合產生了基態的分子並釋放出能量：



兩離子間的碰撞也能導致電性中和作用(neutralization)；藉由兩個激態原子的形成：



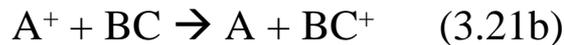
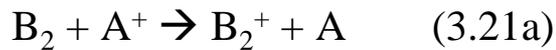
因為復合離子的總能量通常大於激態粒子的總能量，經由輻射釋放出多餘的能量。



- 離子-離子復合：可經由三體撞擊(three-body reaction)發生：
 $M + A^+ + B^- \rightarrow AB + M$
- 二體作用 (two-body reaction)： $A^+ + B^- \rightarrow AB + h\nu$ 在極低壓下是非常重要的反應；然而三體撞擊(three-body recombination)則發生在高於0.1 mTorr的壓力下。
- 電荷轉移(charge transfer)：在離子與原子的碰撞期間，電荷可以彼此轉移，這項轉移如果發生在相似粒子之間：



如果這項轉移發生於不同的粒子之間，例如：



- (3.20)之反應看似無作用，實際上其結果導致了離子減速和中性粒子加速，這種左右對稱的反應的特徵在於 large cross section 。
- 但當左右涉及的是非對稱反應分子時，如(3.21)所示，在低能量時，截面會很大，但都是原子時，截面則會很小，電荷轉移可以發生在正離子間亦可發生在負離子間。

- 隨著解離的電荷轉移：



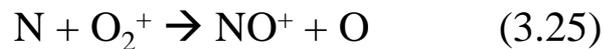
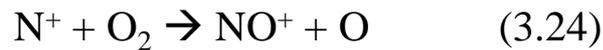
- 離子/分子的電荷轉移反應速率常數大多在 10^{-10} - $10^{-12} \text{ cm}^3 / \text{s}$ 。

- 質重反應物之電荷轉移：導致新化合物的出現 $\Rightarrow A^+ + BC$

$\begin{array}{l} \nearrow AB^+ + C \\ \searrow AB + C^+ \end{array}$

(3.23)
- 此反應有時亦稱為ionization by interchange。

電荷轉移的實例有：



其反應速率常數 $> 10^{-9} \text{ cm}^3 / \text{s}$

- **Associative detachment**：在負離子與radical之碰撞中，離子能貼附在自由基上，再被電子中和，最後形成新化合物。



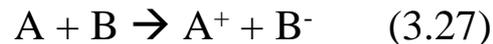


■ Radical-molecule reactions :

不帶電荷粒子是反應物。

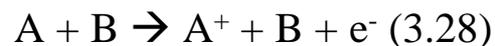
- Active radicals如非multi-atom radical就是單原子的碎塊。
- The radicals都不穩定，化學反應性非常強。
- 以下是一些radical-molecule反應的例子。

■ 電子轉移：兩個不帶電粒子在相撞期間經由電子的轉移而形成之兩項離子：



這項反應至少要有一種分子具有很高的能量(K.E.)才能發生。因此在冷電漿裡不易發生。

■ 電離作用(ionization)：具有能量的兩種不帶電粒子碰撞期間，其中之一產生了電離作用：

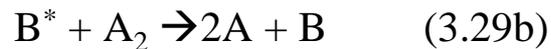
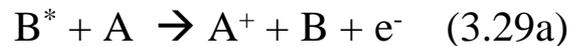




- **潘寧效應(Penning effect) :**

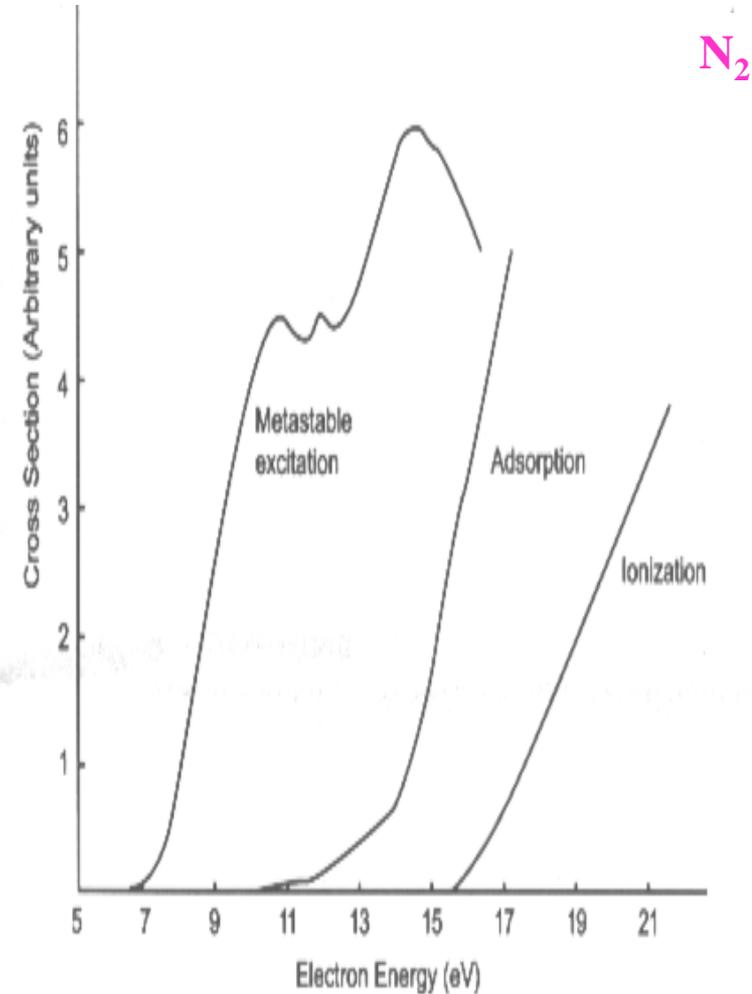
氣體電離效率的有效增強係導因於少數不同介穩態原子所形成之壓力，例如Ne之介穩態電壓為16.6V。假如在Ar中(Ar的ionization potential為15.7V)有少數處於介穩態之Ne與Ar原子碰撞即可能導致Ar之電離。因此，介穩態原子所蘊藏的能量可以用來促進Ar的電離速率，用到此效應的其它氣體尚有He，它的介穩態電壓為19.8V，以及Hg的電離電壓為10.4V。

- **潘寧電離/解離(Penning ionization / dissociation) :** 潘寧反應是發生在粒子碰撞中涉及到高能介穩態粒子的參與。由介穩態B*與中性粒子間之碰撞導致B*將能量輸送給靶材，造成游離或分解：



- **潘寧過程(Penning processes) :** 對電漿之持續燃著特別重要，這些氣體有Ar和He，它們的幾種介穩態都有較長的生命期。再者，潘寧游離的截面積很大，因此使得這項過程的機率更為增強。

- 要發生潘寧(Penning)反應，介穩態的粒子的能量必須要高過其它參與反應粒子的電離或解離電位。介穩態能量範圍多在 0-20V之間，例如11.5V for Ar*；16.6V for Ne*。
- 有些氣體在低eV下，其介穩態之截面較游離態之截面要大許多，在此條件下就有電子的衝擊而大量地生成介穩態粒子，但非離子。介穩態粒子能累積能量並超過與它作用物之臨界電離能量。
- 潘寧解離過程與潘寧電離相似，它可將靶材分子分解成不帶電荷的自由基，而非游離。





- 就當介穩態原子與某些分子相撞時，例如 H_2O 、 NH_3 、 SF_6 等，介穩態原子即釋放出能量而其本身則產生電離：

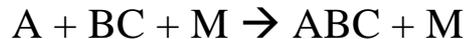


如果是 SF_6 ，經由釋放出之 e^- 貼附於 SF_6 上，即形成負離子：



其反應截面積： $(1.7 \pm 0.11) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$

- **Attachment of atoms**：與前面談過的ion—molecule型的associative detachment reactions ($\text{A}^- + \text{BC} \rightarrow \text{ABC} + \text{e}^-$)相似，但僅涉及到中性的粒子：



- **Disproportionation**：相似於heavy reactants反應之ion—molecule之transfer。但這裡只有中性粒子：

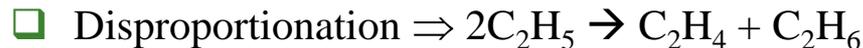




■ Recombination of radicals :

- 化學活性強的radicals，彼此之間的碰撞能夠導致它們的復合而形成其它的分子。
- 同步要求能量與動量守恆限制住兩個單原子基直接覆合。
- 單原子基需要經過multibody collision才能夠復合，這第三體可能是電漿中另一粒子或與電漿有接觸之固面。
- 多原子自由基之degree of freedom為數不少，它們允許內能再分佈及二體覆合才能獲致的動量及能量的守恆。
- 因此多原子基覆合的碰撞效率就近乎 1 了。

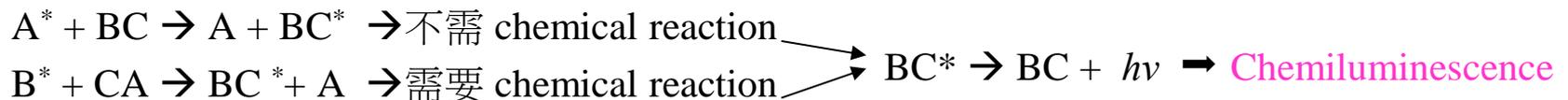
■ Radicals通常經由兩型反應而結合：



■ Chemiluminescence

在電漿中，一原子或一分子與另一原子的碰撞而產生的激態可經由化學反應發生，但也能不需要化學反應就發生：

e.g.





Comments on Homogeneous Reactions

- At pressure ~ 1 Torr，冷電漿中之自由基濃度較離子濃度要高出 10^5 ，因此radical—molecule反應通常較ion—molecule反應快。
- 從實驗上得知：在碳氫單體(monomer)中添加形成自由基之鹵化物，明顯加速聚合(polymerization)速率並減少polymer中氫對碳之比。
- 在 $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ 之電漿中， SiCl_4 之分解和Si之沉積係經由radical—molecule之反應才發生的。
- 在 $\text{SiCl}_4 + \text{Ar}$ 之電漿中，反應係經由ion—molecule過程才發生，但其總反應速率遠較 $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ 電漿中速率為小。然而吾人將ion—molecule反應加諸於radical—molecule反應($\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$)加強整體反應速率及Si之沉積速率。此例之加強作用可解釋成：Ar經由 Ar^+ 和介穩態 Ar^* 與氫分子之作用增強了H radicals濃度，
- 特定反應的發生很顯然是涉及氣體的函數，它決定於這項反應的最低能量，如果涉及之電漿粒子有足夠的能量來反應，這反應和速率也決定於反應之截面。
- 截面也因粒子的能量而異，其範圍在Fig. 3-2中已經見過。

- 多種不同反應截面及反應速率常數，即使是簡單之氣體分子之電漿涵蓋範圍寬廣。下面我們就來看一下 氧氣電漿的例子(見 [Table 3-4](#))
- 從此表中我們可以看到諸多反應之截面值 $\sim 10^{-20}$ - 10^{-16} cm^2 。甚至於同型反應的截面也可以差到兩個級數。
- 從右圖中我們可以看到冷電漿中Ar被電子撞擊產生電離之截面以及Ar電漿中電子之Druyvestern能量分佈。(T_e=5V； 5.8×10^4 °k)
- 由此圖中看出：在此電漿中之大多數電子的能量都低於電離之臨界電位或相當於非常小的電離截面，因此之故，僅有小部份電子屬於分佈曲線尾端的高能量的電子才能導致氣體的電離。

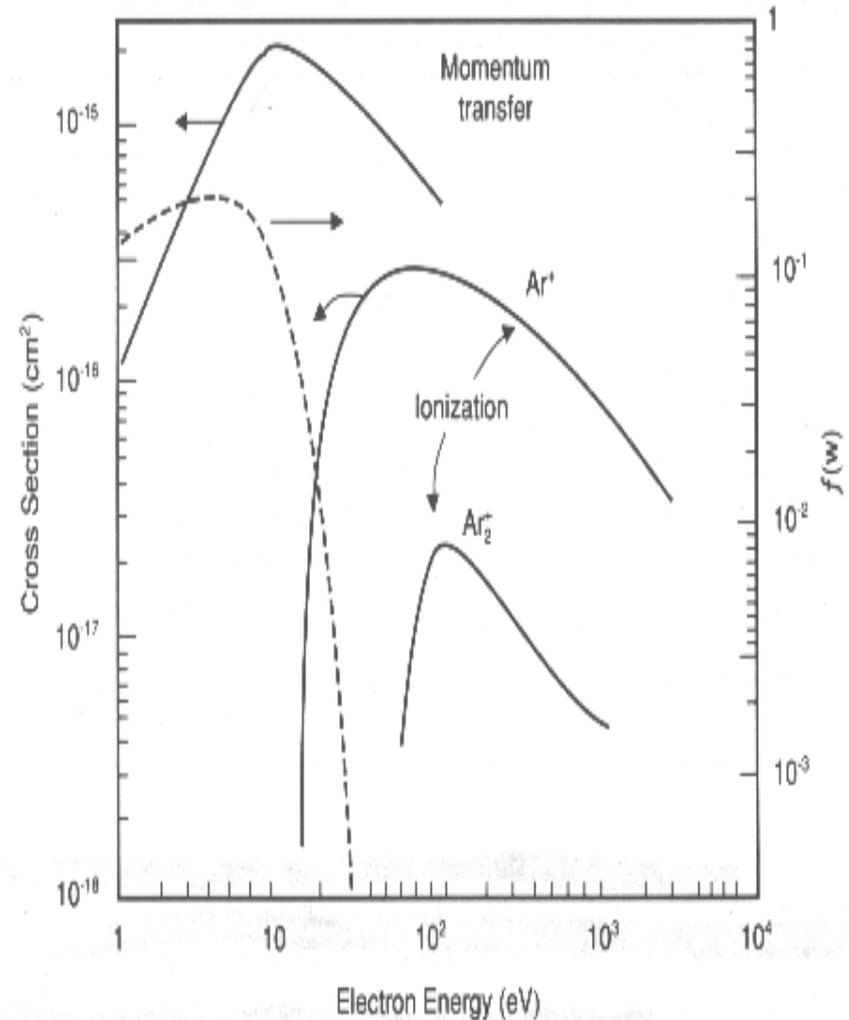




Table 3-4

TABLE 3-4 Cross Sections and Reaction Rate Constants in an Oxygen Plasma
 (from [5], reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Reaction	k	σ_{\max} (cm ²)
Ionization		
1. $e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$		2.72×10^{-16}
2. $e + O \rightarrow O^+ + 2e$		1.54×10^{-18}
Dissociative ionization		
3. $e + O_2 \rightarrow O^+ + O + 2e$		1.0×10^{-16}
Dissociative attachment		
4. $e + O_2 \rightarrow O^- + O$		1.41×10^{-18}
5. $e + O_2 \rightarrow O^- + O + \lambda$		4.85×10^{-19}
Dissociation		
6. $e + O_2 \rightarrow 2O + e$		2.25×10^{-18}
Metastable formation		
7. $e + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + e$		3.0×10^{-20}
Charge transfer		
8. $O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	2×10^{-11} cm ³ /sec	
9. $O_2^+ + O \rightarrow O^+ + O_2$		8×10^{-16}
10. $O_2^+ + O_2 \rightarrow O_3^+ + O$		1×10^{-16}
11. $O_2^+ + 2O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	2.8×10^{-30} cm ⁶ /sec 2.5×10^{-14} cm ³ /sec at $E/p = 20$ V/cm torr	
12. $O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$	3.4×10^{-12} cm ³ /sec at $E/p = 45$ V/cm torr	
13. $O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$	5.3×10^{-10} cm ³ /sec	
14. $O^- + 2O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$	$1.0 \pm 0.2 \times 10^{-30}$ cm ⁶ /sec	
15. $O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	5×10^{-10} cm ³ /sec	
16. $O_2^- + O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$		$< 10^{-18}$
17. $O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$	4.0×10^{-10} cm ³ /sec	
18. $O_2^- + 2O_2 \rightarrow O_4^- + O_2$	3×10^{-31} cm ⁶ /sec	
19. $O_3^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O_3$		4×10^{-17}
20. $O_4^- + O \rightarrow O_3^- + O_2$	4×10^{-10} cm ³ /sec	
21. $O_4^- + O_2 \rightarrow O_2^- + 2O_2$	6×10^{-15} cm ³ /sec	
Detachment		
22. $O^- + O \rightarrow O_2 + e$	3.0×10^{-10} cm ³ /sec	
23. $O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + e$		7×10^{-16}
24. $O^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_3 + e$	$\sim 3 \times 10^{-10}$ cm ³ /sec	
25. $O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	5.0×10^{-10} cm ³ /sec	
26. $O_2^- + O_2 \rightarrow 2O_2 + e$		7×10^{-16}
27. $O_2^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow 2O_2 + e$	$\sim 2 \times 10^{-10}$ cm ³ /sec	
Electron-ion recombination		
28. $e + \begin{Bmatrix} O \\ O_2^+ \\ O_3^+ \\ O_4^+ \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} O \\ 2O \\ O + O_2 \\ 2O_2 \end{Bmatrix}$		$\lesssim 10^{-7}$ cm ³ /sec



TABLE 3-4 cont. Cross Sections and Reaction Rate Constants in an Oxygen Plasma
(from [5], reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Reaction	k	σ_{\max} (cm ²)
Ion-ion recombination		
29. $\left\{ \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \text{O}_2^- \\ \text{O}_3^- \\ \text{O}_4^- \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{O}^+ \\ \text{O}_2^+ \\ \text{O}_3^+ \\ \text{O}_4^+ \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O}_2 \end{array} \right\}$	$\sim 10^{-7}$ cm ³ /sec	
Atom recombination		
30. $2 \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2$	2.3×10^{-33} cm ⁶ /sec	
31. $3 \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	1.5×10^{-34} cm ⁶ /sec	
32. $\text{O} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-35} \exp(2100/RT)$ cm ⁶ /sec	
33. $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-11} \exp(-4790/RT)$ cm ³ /sec	
34. $\text{O} \xrightarrow{\text{wall}} \text{O}_2$	$\gamma = 1.6 \times 10^{-4}$ to 1.4×10^{-2} ($T = 20 - 600$ °C)	



- 在冷電漿中，正離子會優先出現在大部份電離過程中，然而當原子或分子的反應涉及 e^- affinity 時，負離子就按以前提到的反應發生：

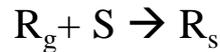


- **e^- attachment to neutral atoms**：特別容易發生於那些外層電子軌域即將填滿的原子。例如氧、鹵素或含鹵素之化合物分子。電子則來自其它原子、分子或自由電子。
- **負離子的形成**：由於非解離捕獲電子(nondissociative capture of e^-)，例如 $e^- + A_2 \rightarrow A_2^-$ 都是生命期長的負離子，這些生命期長的離子是由於電子能量的快速分佈超過振動的自由度(degree of freedom)。因此使得逆向反應所需的電子跳脫變得困難。
- 負離子的形成導致了較慢的重離子取代了高度易動的電子。大量負離子之出現改變了 ambipolar 電子的擴散係數，以及電子及正離子之流通量。這樣的結果減少了電漿的電導性以致於出現電漿的不穩定，這必然會干擾製程的控制，不易獲取均勻的結果。



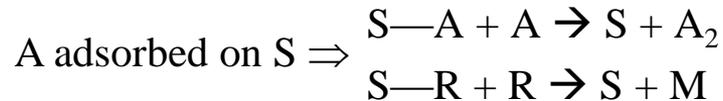
Heterogeneous Reactions

- 暴露於電漿中之固面與電漿成份粒子間的作用，典型之非均質反應如下：
- **Adsorption**：電漿中之分子、單體(monomers)或基根(radicals)在固面上吸附：



大多數基根都會與固面作用，因此沉積物成份則決定於成膜組成成份之相對流通量。

- **復合或化合物形成**：來自電漿中的原子或基根與已吸附在固面上的species結合成化合物分子：



- 在復合過程中，參與反應粒子的能量通常會以熱能形式釋放至固面上，固面上的復合速率決定於表面之催化特性(catalytic properties)。例如F原子($F + F \rightarrow F_2$)在鐵弗龍上之復合機率很小(7×10^{-5})，而在銅上的復合機率要高出三個量級。具有催化復合的表面能被少量雜質氣體的添加造成鈍態。



- 介穩態的去激態作用(**metastable deexcitation**)：介穩態之 M^* 借著與固面之撞擊釋放出能量，回復基態：



- 濺鍍作用(**sputtering**)：暴露於電漿中之固面永遠較電漿為負的電位，遂造成電漿體中的正離子加速朝向固面。例如一個離子 A^+ 有足夠能量到達固面，並從固面上移出一個原子：



sputtered neutrals以幾個電子伏特的動能進入電漿中。

幾乎有95%的sputtered atoms源自於固面表下幾個Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$)距離以內之碰撞產生的。

- 聚合作用(**polymerization**)：電漿中之基根與吸附於固面上之基根能反應產生高分子聚合物(polymers)



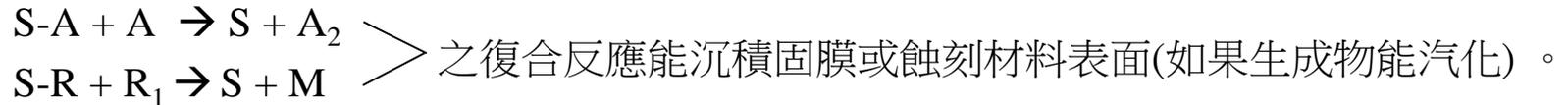
- 聚合反應或基根之形成也能發生在吸附於固面上兩種粒子：





General remarks on heterogeneous reactions

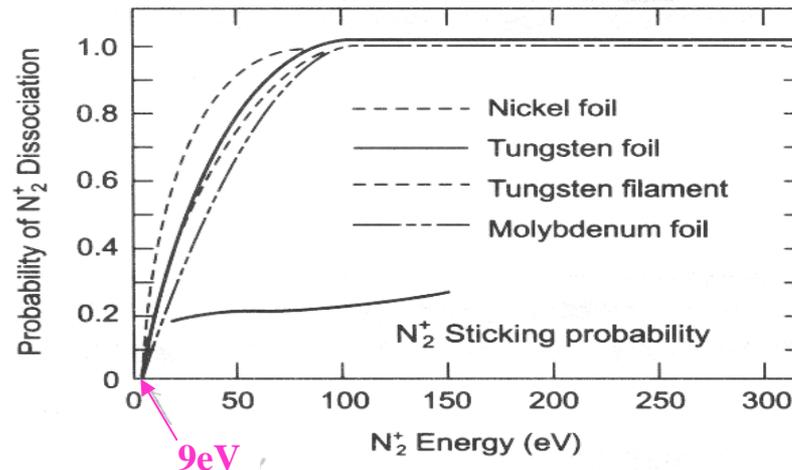
- 諸如：



聚合(polymerization)反應有如：



- 在介穩態deexcitation中的 $S + M^* \rightarrow S + M$ 或在復合裡的 $S-R + R_1 \rightarrow S + M$ 表面上的原子反應都是第三體的作用。
- 當一個分子離子碰撞固面，他通常都會分解成它的組成原子。就在碰撞時，離子的部分動能轉換成為內能，這能量通常比打斷化學鍵的能量要高出太多，於是造成了分子離子的分解(當他們撞擊固面時)。
- 例如，打斷 N_2 的鍵結所需之能量為9eV，過去曾發現 N_2^+ 與固面碰撞之臨界電壓為9eV，100eV時的機率可達100%，下圖即為此例。



- 此圖係當 N_2^+ 以不同能量撞擊金屬靶材表面產生分解之機率。
- 這些能量都來自於DC或RF電漿裡基材之偏壓或自行偏壓，其中有些由molecular ions分解出來的原子或自由基會從固面反射出來，其他的則溶入固面晶格。這些反射出來的原子就有可能與週遭的一些表面起作用也可能溶入正在成長的薄膜。由實驗結果顯示：N原子有20%的機率來自 N_2^+ 的分解並附著於固面，形成厚度約為20-30Å之氮化層，其他的80%的N原子會返回氣相中。同樣地，如以 O_2^+ 或 CH_4^+ 轟擊固面，則會導致一層的氧化物或碳化物。
- 負離子在電漿裡的機構通常是不被討論的，因為任何與電漿接觸的表面，其電壓均較電漿為負，因此負離子是無法到達固面的，但也有的情況是：當正離子轟擊negatively biased surface時就有傾向形成negative secondary ions，這些負離子經由sheath potential被加速並進入電漿體中。如果氣體壓力低，電極距離短，負離子能夠穿越電漿達到另一極，此時負離子具有足夠的動能，此一效應可用於halides之sputter deposition。



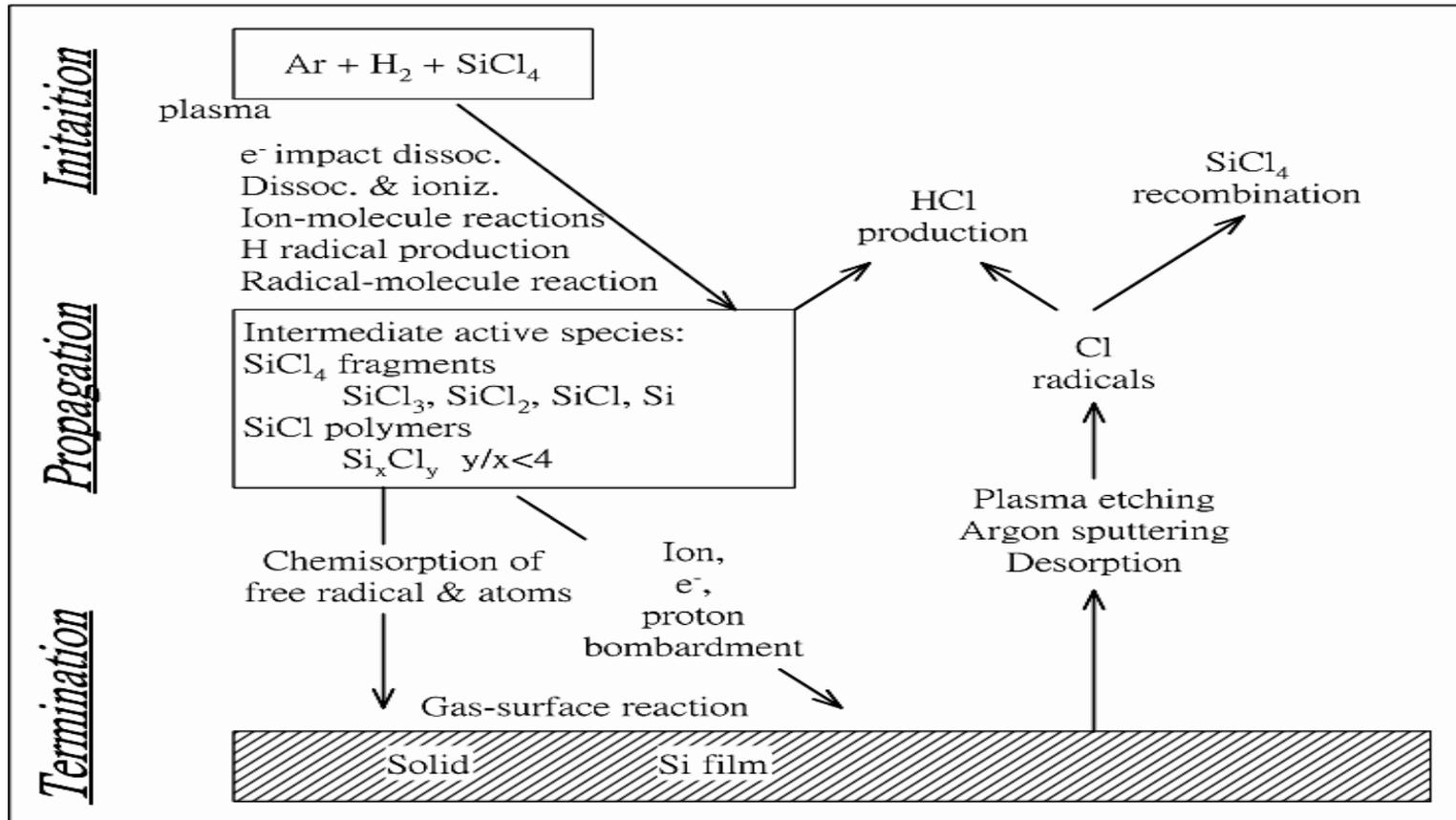
Chemical Reaction Chain

可分為幾個步驟：

1.起始 (initiation)，2.擴張 (propagation)，3.終斷 (termination)，4.再起始 (reinitiation)

- **起始**：自由基或原子經由帶電粒子與分子之間的碰撞而產生。自由基的形成靠氣相中的分子的分解，也有來自基材上吸附的分子。
- **擴張**：擴張能在氣相中發生，同樣也能在沉積膜和蝕刻表面上發生。氣相裡的反應包括了radicals、ions、molecules在ion-molecule和radical-molecule的反應。
- **終斷**：相似於擴張過程，但有最終產物。
- **再起始**：由沉積膜或高分子聚合物之分解轉化成自由基再進入反應鏈。轉換成自由基要靠有能量粒子之撞擊或者要靠吸收光子來轉換成自由基。

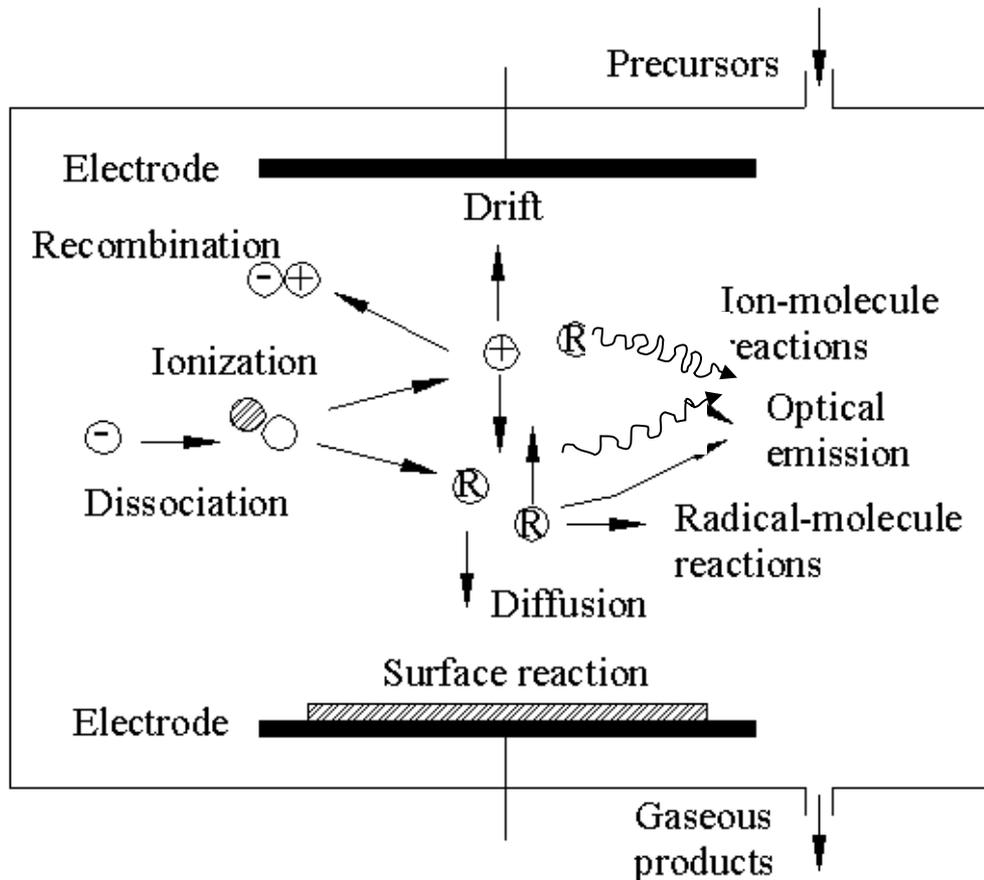
下圖我們可以看到利用PECVD從 $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 電漿中沉積非晶質矽的一些步驟：



由 $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 原料氣體沉積非晶質矽之反應鏈

- 在PECVD沉積過程中，要防止均質氣相中主反應鍵的終斷或導致固體粉末發生的均質反應。如果不加以防止，這些均質反應將會影響膜的沉積率及其品質，這些問題亦可導致污染，因此在微電子工業上變得格外重要。

下圖係冷電漿中不同型態的反應：

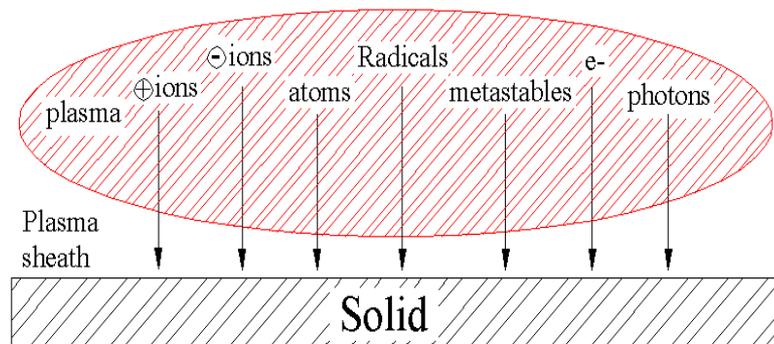


電漿腔體中的反應

- 在此電漿條件下的反應生成了電漿粒子及最終產物，這些都是無法在熱力平衡下獲得的，例如像 N_x ($x > 2$) 出現於含氮之電漿中； Si_xCl_y ($x \geq 2$) 之於含 $SiCl_4$ 之電漿，都只能在冷電漿中觀察到。特殊高分子也可以經由電漿聚合作用獲得。
- Equili. kinetics 可由彈性碰撞理論獲得解釋。而 plasma chemistry kinetics 則需要考慮到非彈性碰撞。由於冷電漿中沒有所謂的熱力平衡，電漿狀態則決定於外載的一些參數，諸如電源、壓力、氣體流量以及一些內在參數，亦即反應速率常數導致電漿粒子的形成或消失。

Plasma Surface Interactions

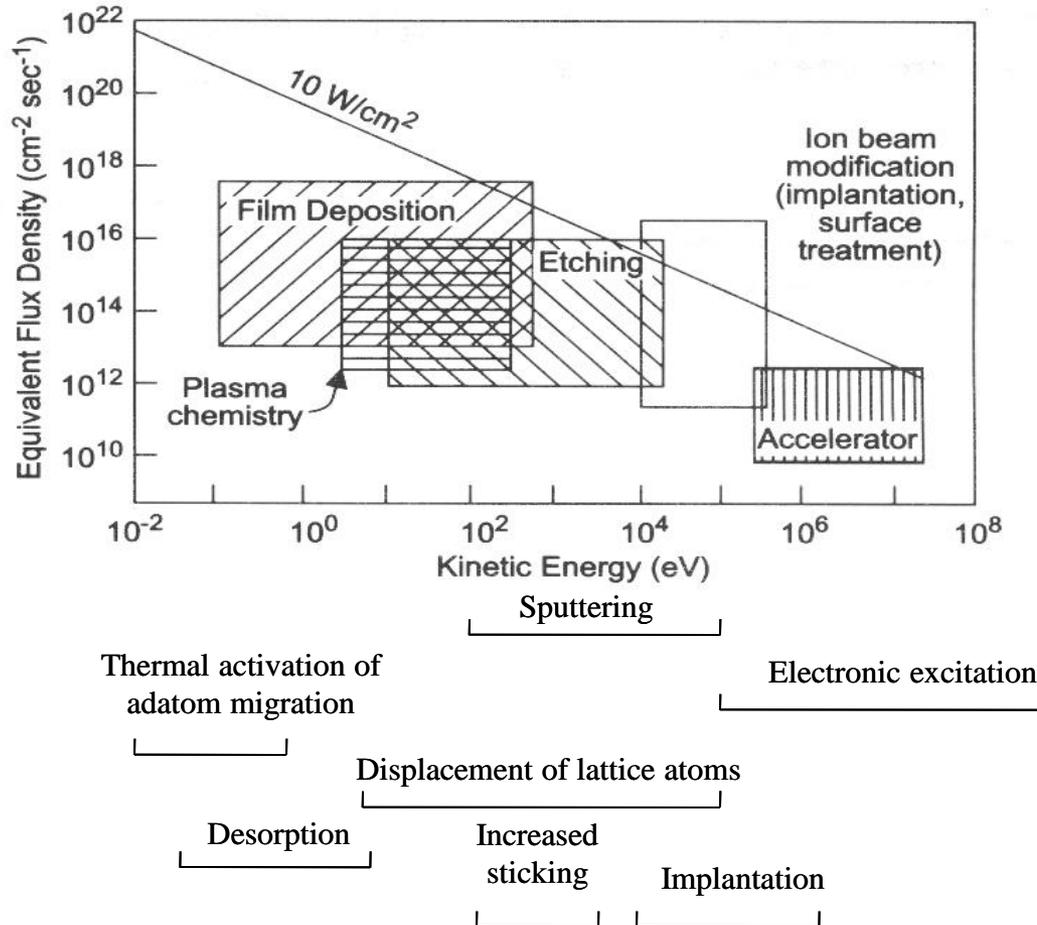
- 先前我們談過的有：發生於氣態電漿中的均質反應，和與電漿接觸的固體表面上的非均質反應。
- 電漿裡含有高能粒子和電磁輻射，我們需要考慮到他們與固體暴露面之間的作用，這些暴露面上之物理作用對電漿處理的結果有明顯影響；與固面作用的各種電漿粒子如下圖所示：





- 電漿中含有帶能量的電子和正離子，也有帶能量的不帶電的粒子，多數用到的離子所帶的能量約在100-1000eV之間。這些粒子對固面的轟擊將能量加諸於固體；離子的能量傳送給晶格上的原子，創造一項為時非常短暫(10^{-11} - 10^{-12} s)的晶格原子的移動，造成了 **collision cascade**，像這樣空間分佈窄，生命期短的cascade能促進化學反應，否則這些反應是無法進行的，若能進行其速度也是非常之慢。
- 離子一旦與固面接觸就會釋放出可觀的能量，產生壓力和熱扭度(thermal spikes)這些具有能量的晶格扭度(spikes)明顯地影響到與電漿接觸的固面上的反應結果，或許這就是介穩態物質形成的原因，例如非晶氫化矽(amorphous hydrogenated Si)或類鑽膜(diamond-like carbon)，轟擊的結果促使已吸附的粒子去吸附，還有基材鍵結可能斷裂造成晶體損傷。

下圖我們可以看到基材上受到高能量粒子轟擊的不同過程所涵蓋的動能和 flux density 的範圍



Plasma surface interactions vs. particle flux and K.E.

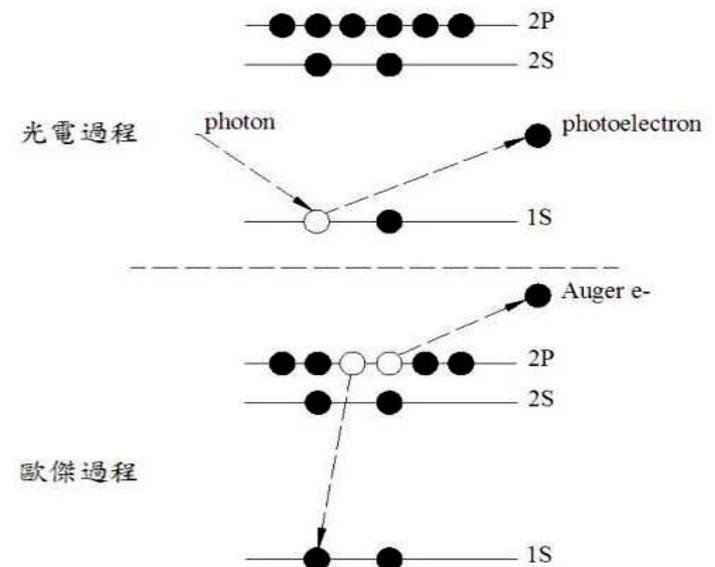
- **Plasma /Surface phenomena** : 2 types of interactions :
 - 離表面相當遠：以粒子之電子激態為主。
 - 非常靠近表面：甚至於電漿粒子已穿進晶格內，因而涉及到電子之動能；cascade 和sputtering。
- 激態或離子態的原子在靠近金屬表面附近進行電子轉移來轉換他們的能量：
 - 經由輻射釋放的去激態。
 - 經由歐傑過程的一對電子的去激態。
 - 共振過程；由金屬將電子轉送給能量相當的離子。

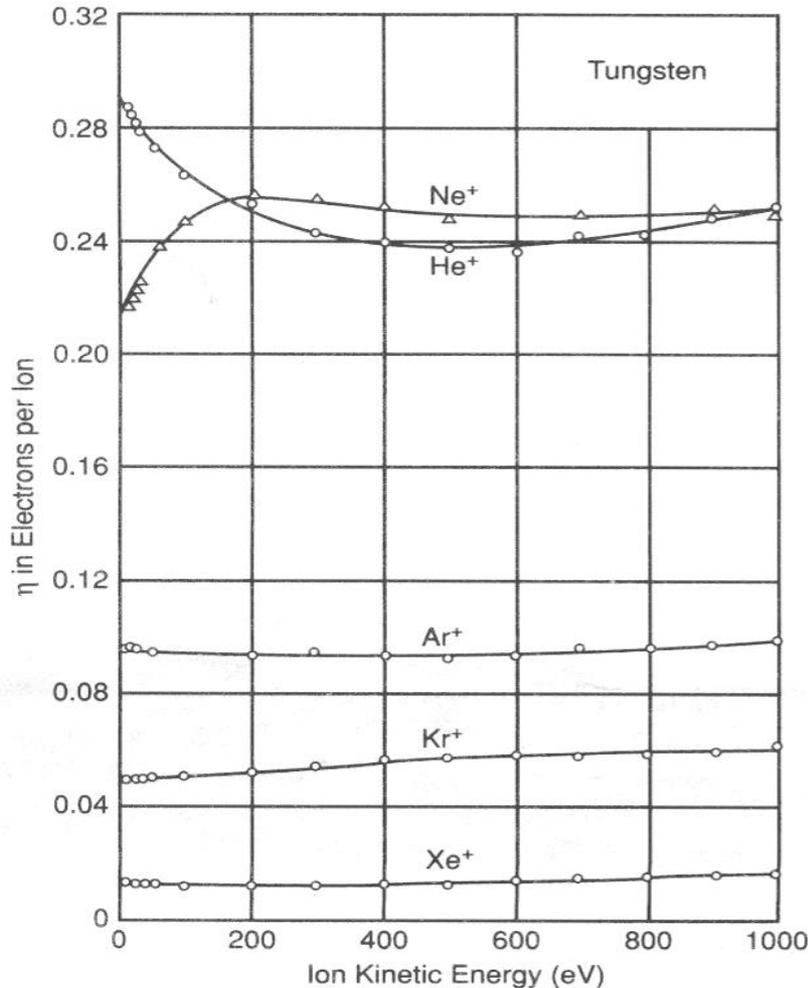
歐傑電子 (Auger e⁻)

- 在光電過程中，除了激發光電子外，由於激態離子的relaxation，還會放出歐傑電子。
- 歐傑電子的發射約在光電過程後 10^{-14} s後發生。

歐傑電子的產生可用右圖說明：

- 一個外層電子填入內層空軌域，其過剩的能量由另一個電子獲得而激發成游離電子，此游離電子稱**歐傑電子**。因此，光子游離過程通常形成兩個激發電子；一個光電子和一個歐傑電子。





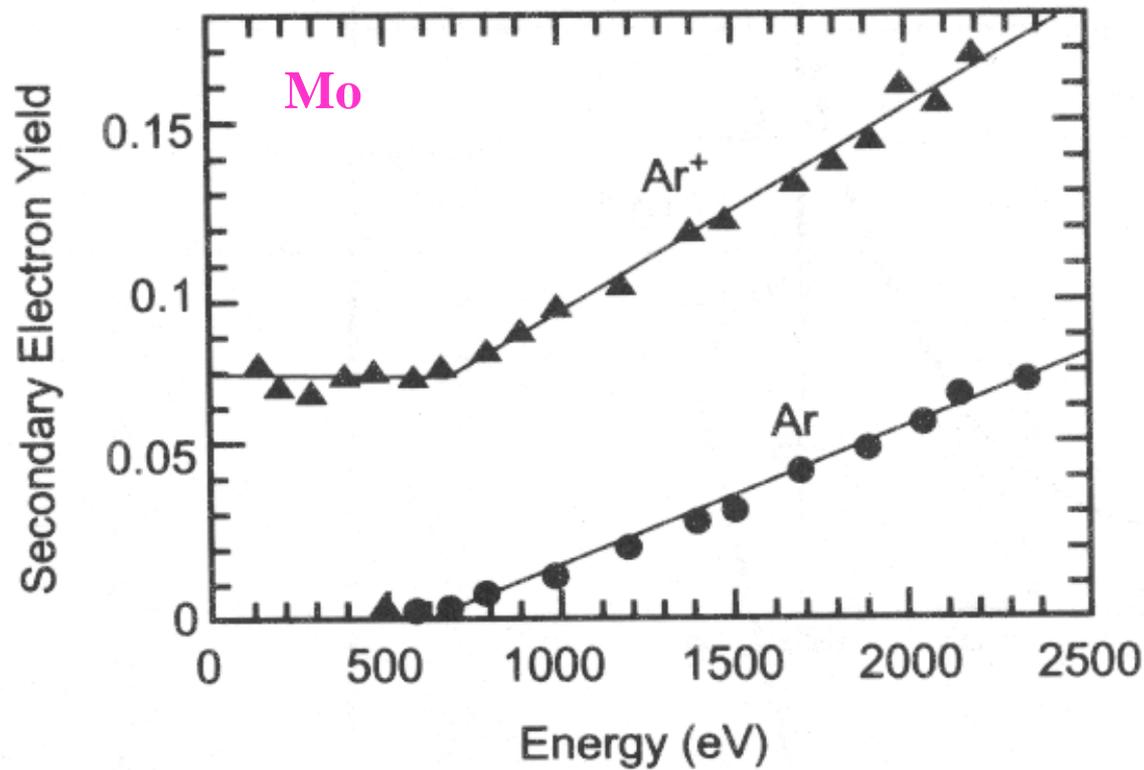
由W面釋出的二次電子 vs. 離子之動能(K.E.)

- 一個100eV的He⁺在離表面5Å的範圍內 spend $10^{-13} \sim 10^{-14}$ s，而thermal particle則停留 10^{-12} s，經由emission的去激態作用需要的時間特別長 $\sim 10^{-8}$ s，因此經由輻射釋放能量的可能性極小，然而靠近與電漿接觸之固面之neutralization的可能性確是非常的高，由於歐傑和resonance的結果，這項可能性接近1，由此之故，最後撞擊基材粒子都是不帶電之中性粒子。
- 歐傑電子的釋放留下處於激態的基材，而基材由激態的relaxation導致二次電子的產生，neutralization過程的結果產生二次e⁻並有一定的yield。Yield在此的定義是：每一到達離子所釋放出e⁻的數目，此yield與入射離子能量無關，但與離子的ionization potential有關：

e⁻/ion (η)

例如：W表面的二次電子的生產率(yield) ~ 0.24 for He^+ ，
 ~ 0.10 for Ar^+

- 但如果提高離子的動能使之超過 $\sim 1000\text{eV}$ ，就會發生所謂的kinetic ejection了，此時二次電子的yield則隨離子的動能而增加了，如下圖所示：

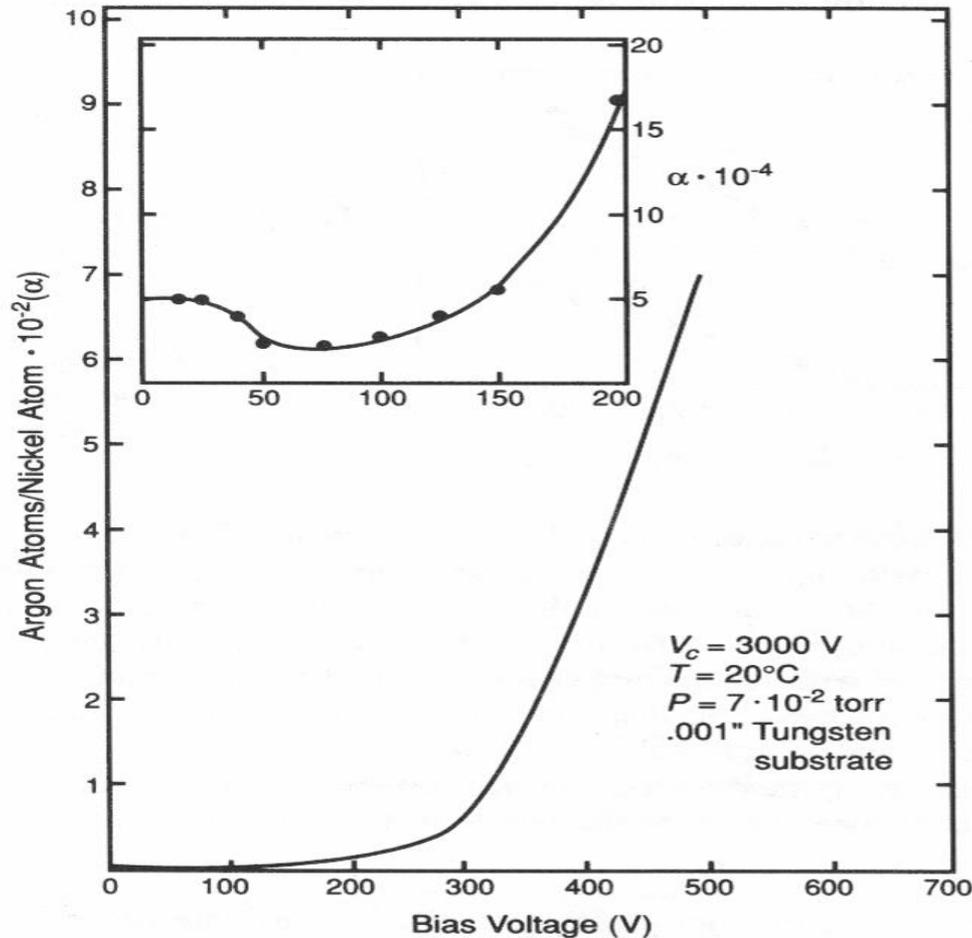


Mo 隨 Ar^+ 及Ar neutral之K.E.增加之二次 e^- 之yield



- 離子和激態粒子在與電漿接觸之任何表面被去激態的機率很高，因此會在靠電極附近造成濃度坡度，去激態後之中性粒子仍具有相當之動能(或多原子粒子之振動能)都會從表面反射出來，因此與電漿接觸的表面就成了高能量的中性粒子或振動激態分子的來源。
- 離子在接觸固面時，其能量損失的方式有：
 1. 電子損失：與固體內的電子作用，因而導致激發和游離。
 2. 原子核損失：入射粒子與晶格原子作用。
- 冷電漿電子能量損失遠較離子為小，但當離子撞擊固面時，就在固體內會有一連串的原子移動，此稱為“**collision cascade**”，造成sputtering，diffusion，入射離子之backscattering，離子觸發之化學反應, 晶格缺陷等。
- 由於離子(或中性粒子)與固面的動量轉換會生成熱，產生缺陷，phonon作用，此等結果強化了表面擴散或adatom的mobility，有利於PECVD法之成膜。
- 原子核損失的效應之一就是成膜過程中將氣體捲入晶格中，由結果顯示Ar 陷入膜中的濃度介於0.1-50 at%，視基材之偏壓而定。

- 十分可觀量的Ar在Ni膜生成過程中被捲入，偏壓 $> 100\text{eV}$ 時特別明顯，在此等電壓時($> 100\text{eV}$)，離子都會被加速朝向基材，最終參與膜的成長而被陷入。





- **Sputtering**：是發生在冷電漿中另一重要現象，它是當帶能量離子撞擊固面而射出來的物質。
- **Sputtering yield**： $\# \text{ sputtered atoms} / \text{incident ion}$ ，並取決於入射離子的能量以及入射離子與sputtered 原子質量之比值。
- **Sputtering is characterized by a threshold energy**：這項能量取決於撞擊的離子和被撞出來的表面原子的能量比值，其能量範圍：10-50eV。我們從Table 3-5中看到：以不同能量的Ar⁺撞擊各類金屬靶材，在threshold energy之上，sputtering yield隨離子能量之增加而增加，Cu、Ag、Au、Pd有較高的yield；Si、W、Ti、Nb、Ta的yield則較低。
- 在多數冷電漿的條件中，自行負偏壓的電極表面就足以產生一些sputtering，這些被sputter出來的物質能沉積或污染鍍膜。
- Sputtering也一樣能影響電漿蝕刻製程，例如器壁被sputter出來的物質就會沉積在etched surface上，受污染部分的表面會阻擾etching，導致表面粗糙化，也有可能完全終止蝕刻的作用。



TABLE 3-5 Threshold Values and Sputtering Yield for Argon Bombardment
(from [33], reprinted with permission)

	Threshold (eV)	Ar ⁺ + energy (eV)				
		60	100	200	300	600
Ag	15	0.22	0.63	1.58	2.20	3.40
Al	13		0.11	0.35	0.65	1.24
Au	20		0.32	1.07	1.65	2.43
Be	15		0.074	0.18	0.29	0.80
Cr	22		0.30	0.67	0.87	1.30
Cu	17	0.10	0.48	1.10	1.59	2.30
Fe	20	0.064	0.20	0.53	0.76	1.26
Ge	25		0.22	0.50	0.74	
Mo	24	0.027	0.13	0.40	0.58	0.93
Nb	25	0.017	0.068	0.25	0.40	0.65
Ni	21	0.067	0.28	0.66	0.95	1.52
Pd	20		0.42	1.00	1.41	2.39
Pt	25	0.032	0.20	0.63	0.95	1.56
Re	35		0.10	0.37	0.56	0.91
Si			0.07	0.18	0.31	0.53
Ta	26	0.01	0.10	0.28	0.41	0.62
Ti	20		0.081	0.22	0.33	0.58
V	23	0.03	0.11	0.31	0.41	0.70
W	33	0.008	0.068	0.29	0.40	0.62
Zr	22	0.027	0.12	0.28	0.41	0.75



離子和電子誘發的化學反應

- 除了我們前面曾談過的物理作用外，具有能量的離子轟擊固面也能影響固面上的化學反應及其反應速率。
- 電漿裡的UV和soft x-ray能夠影響固面上的反應，打斷化學鍵。
- 當然電子特別是離子的轟擊對促進基材上的反應特別有效。
- 除了phys. sputtering外，離子強化的化學反應該屬於技術層次最重要的一項離子與固面碰撞所產生的結果。
- 離子轟擊靠動量轉移來增加的擴散並促進靠近表面層原子的混和，部分的改善了薄膜品質。
- 離子轟擊對表面造成蝕刻要比保持在電漿電位的電位要快許多。

例如： $\text{XeF}_2\text{-Ar-Si}$ system中，氣態之 XeF_2 在室溫時與Si有相當程度的作用，但如果同時還有離子的轟擊，F與Si反應可生成揮發性的 SiF_4 以及在Si上留下的蝕刻，他們的機率都會大幅增加，8倍於單獨使用兩者之一。

- 此外對Si的蝕刻還有 Ar^+ 加 F_2 (或是加 Cl_2)以及對C的蝕刻有 Ar^+ 加 F_2 。



- 電子轟擊也能強化蝕刻作用；遭電子轟擊的固面會發生：
 - 二次電子之釋放。
 - 氣態粒子與固面之間的化學作用需要有電子的活化(activation)
 - 電子之誘發吸附分子的分解：電子轟擊表面上之吸附物造成這些吸附物的分裂；部分保留在表面，其他的則會desorb進入氣相中，這稱之為 **e⁻ stimulated desorption (ESD)**。
 - 對敏感材料會造成晶格損傷。
- 由於離子的動量遠勝過電子的動量，離子的轟擊對強化表面反應遠較電子的轟擊有效。
- 要瞭解離子的強化效果，我們需要考慮固面在穩態下蝕刻的六個步驟。
 1. 反應物的產生。
 2. 擴散達到表面。
 3. 氣相物質在固面上非分解式的吸附。
 4. 表面反應：
 - 吸附物之分解(dissociative chemisorption)
 - 吸附的radicals與固面反應形成吸附分子。
 5. 揮發物種從表面上的脫離
 - a. 揮發物脫附後進入氣相。
 - b. 非反應性殘餘從表面上清除。
 6. 揮發物種擴散離開固表。

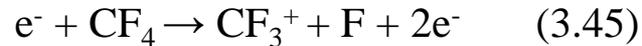


- 揮發性產物的形成以及從表面上的清除在蝕刻過程中非常必要，雖然在沈積過程中的主要產物是非揮發性的，但次要的揮發性反應物還是可能在表面上形成，這類揮發性和非揮發性產物的清除對於防止長膜過程中遭到的污染是很重要的。
- 上面3至5的heterogeneous步驟受制於基材溫度，但這些反應動力並非僅決定於此。電子或離子的轟擊都會作用到其中每一步驟，例如dissociative chemisorption就會傾向於在離子轟擊之缺陷位置上發生，如果如此，離子的轟擊就會增加反應速率。離子或電子的轟擊也能造成吸附分子的分解，否則是不會有吸附分子的分解。
- 如果產物有揮發性，他們將會desorb，使固面受到蝕刻，如果反應物不具揮發性，就會有一層反應物沈積在表面上。當然也有一種可能就是：吸附於表面上之monolayer能阻止dissociative chemisorption。
- 例如吾人以F₂蝕刻Si的速率就會遭到O₂，C，Cl₂等在表面的吸附而慢了下來，發生此情況時，以離子轟擊的sputtering或是以ESD來清潔表面都能使dissociative chemisorption發生，因而強化蝕刻製程。



■ Reactive Ion Etching (RIE) : Si by CF₄

- 電漿分解inert CF₄成為數種有反應性的成分物：



- 吸附的氟原子能夠侵蝕矽，既使速率不快。
- CF₃⁺對表面的轟擊加速了蝕刻速率。
- 這項由CF₃⁺造成的加速蝕刻，稍早的解釋是假設離子：
 - 提供更多的氟原子參與蝕刻。
 - 對矽晶格造成損傷加速SiF₂的形成。
 - 加速SiF₂的去吸附。

- 然而最近一些實驗並不支持藉由離子對矽晶格造成的損傷而加速了氟原子與矽的反應，這項實驗直接比較了損傷和未損傷矽的蝕刻率。

- Coburn等人把吸附(adsorption)的研究分成下述的幾個步驟；揮發性產物的形成和揮發性產物的去吸附(desorption)。他們首先用氟來dose矽晶表面，然後將氟從氣相中抽出再用離子轟擊已氟化之矽晶表面。



- 由表面分析得知(synchrotron photoemission)：氟化矽表面含有豐富之 SiF_3 ，只有極少數的 SiF_4 ， SiF_4 分子是經由ion assisted etching後最主要的粒子。
- 因此他們的結論是離子轟擊促進了從 SiF_3 層形成 SiF_4 ， SiF_3 在離子轟擊前就已在Si表面形成以及吸附，對這一結論進一步的肯定就是當分子態 F_2 隨著離子入射表面， F_2 的蝕刻速率則較原子態F flux要慢一個order。分子態 F_2 與Si反應比原子態F與Si反應慢了許多。
- 離子轟擊對電漿化學之作用要視neutrals與ion flux之比值而定，etching anisotropy隨neutral flux之增加而減少。
- 以 $\text{Ar}^+ + \text{XeF}_2$ 蝕刻Si為例，每個 Ar^+ 產生25個Si原子，因為在Si-F系統中主要蝕刻產物是 SiF_4 ，這說明了約有100F原子會離開表面，前提是 XeF_2 的供應要足量—該項化學主要是靠中性粒子而非離子，因為僅靠離子不足以說明蝕刻速率以及釋放出的 SiF_4 。



Energy transfer

- 從電漿到固面之能量轉移經由**optical radiation**以及中性粒子與離子之**流通量**，輻射部分包涵了**IR**，**visible**，**UV**，有時也會有**soft X-ray**，一旦被固體吸收通常就轉成熟了，如果表面是一層聚合物，吸收紫外線後就能分解聚合物，產生自由基並與到達固面之電漿成分物起作用。
- 中性粒子的能量是由**kinetic**，**vib.**，自由基的分解和介穩物的激態所組成的。**Kin.**和**vib.**能量釋放加熱基材，介穩物只經由碰撞釋放能量，造成金屬表面加熱或高分子聚合物上自由基的生成。
- **Ion flux**能量則由**kinetic-vib.-electronic**部分組成，離子被加速達到表面，固面電位則決定於電極的自行負偏壓或外加偏壓。



- 在RF電漿中，一個離子到達電極之動能取決於半週間離子所通過之距離與電漿鞘層寬度之比值，這項距離則取決於ion mobility，sheath field，以及維持住電漿之電磁波頻率。假如離子在半週期間所行經之距離大於鞘層寬度，則離子撞擊電極的能量相當於RF amplitude電位之DC放電。
- 對於浮地式的表面，離子到達時通常具有能量高達5eV，它能造成表面磨削和充靜電。離子到達偏壓的表面所具有的能量可達數百伏特，離子能量的釋放則可產生熱和表面sputtering的作用，經由離子的中和作用和所釋放出的游離能量，可加熱金屬表面或在高分子聚合物上形成自由基。



Effects on Film Growth

- 電漿製程與熱力平衡中的thermal system形成對比，在plasma-surface相互作用中，除強化發生在表面的過程外，也影響電漿製程得到的表面結構與性質。
- 發生在負偏壓的表面上的離子撞擊能影響到材質的物性。在沈積過程中：
 1. 它能使膜緻密化(densification)增進膜之抗氧化能力。
 2. 它能減少或消除金屬化層(metallization layer)之柱狀(columnar)微觀結構。
 3. 改變成長中膜之應力狀態，增進膜與基材之間的附著性。
- PECVD裡的離子轟擊也能造成：
 1. 強化擴散。
 2. 碰撞混和。
 3. 形成介穩物，e.g. a-Si:H，a-C:H(類鑽膜)。
- 強化表面擴散，改善非平面型表面之step coverage。
- 降低膜之結晶化的基材溫度：e.g. Si~300°C (m.p. 1410°C)，單晶ZnO膜~200°C (m.p. 1975°C)
- 降低epitaxial沈積溫度；用低能量的離子轟擊即可完成。
- 可於grounded electrode獲得polymer-like films (at low negative self bias)而hard diamond-like carbon film可於powered電極上獲得，其負偏壓較大。
- 金屬氮化處理可以高速率和低溫條件下獲得。

Plasma induced damage

- 由電漿誘發的damage特別是在RIE中發生。當基材加上數百伏偏壓，因而受到高能離子的轟擊，造成表面層原子間鍵結斷裂及缺陷的形成。
- Si晶片在含H₂的CF₄電漿中進行RIE，造成氧化物選擇性的溶解而還原成Si，此項damage應該是由氫離子轟擊Si晶片時所造成的。
- 缺陷形成不是化學作用，而是表面經由氫離子轟擊所致，這項damage主要包含Si原子的遷移達到好幾個奈米距離並形成interstitial dislo. loop。
- 缺陷在熱氧化過程中擴張進入基材在oxide-Si介面之下形成疊差缺陷。
- 含氫電漿中產生的缺陷導致MOS capacitor壽命的減損；要減少破壞程度可藉減少在含氫電漿中暴露的時間。
- Si/CF₄ + 40%H₂ plasma：RIE在 25 mTorr at a substrate bias - 425V etching對Si wafer產生的變化有：
 - 含有C，F的薄膜(<50Å) 沉積於矽晶之上。
 - 一層遭嚴重破壞的非晶質Si (30-50Å)導致collision cascade。
 - H原子(~5%)植入深度可達200Å，Raman光譜顯示有氫結合在Si晶格。

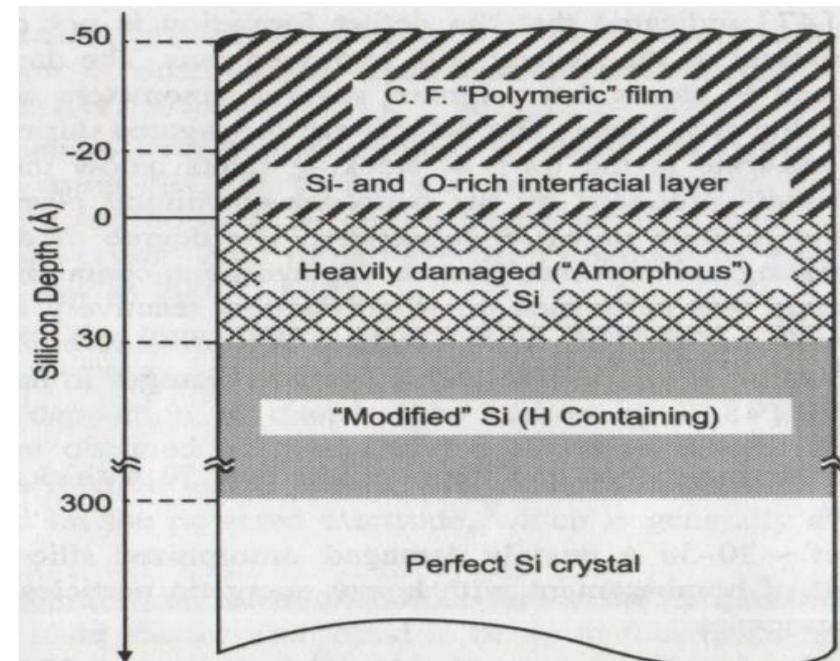


Diagram of changes of Si near-surface region caused by CF₄ + H₂ reactive ion etching (from [48], reprinted with permission).



- 由於離子轟擊使Si晶電性變質：
 - minority carrier life-time的degradation。
 - barrier height的改變。
 - deterioration of the oxide quality；乾蝕刻面上的SiO₂膜的熱成長。
- Si在含F氣體中的etching也有相同的現象；F的深度可達2000Å，在500Å的深度可達最大值的4%。
- 在離子轟擊過程中，電漿裡的雜質藉由植入或擴散滲入基材中。氫分子小因此特別容易進入基材中。離子轟擊對晶格造成點缺陷。
- 電漿經器壁或電極濺鍍出來的物質一樣能夠造成基材的污染。
- 除電子與離子之外，電漿裡還含了為量可觀的UV，其能量範圍可達好幾十個eV/photon。由於介電質SiO₂的band gap小於9eV，UV輻射能產生缺陷並損及到附近電路。
- 由最近研究顯示：由PECVD製膜所獲得的損傷遠較sputtering製膜得到損傷為小。這個可能是由於PECVD離子能量較低之故，PECVD的壓力較高以及power density較低；PECVD基材通常所用的溫度大於200°C，這項較高的溫度能在沈積過程造成某些缺陷的消失。
- 電漿蝕刻後的基材損壞較電漿沉積後的高，因為在PECVD中，基材暴露電漿只在沈積該開始，時間非常短；蝕刻基材則是製程完全暴露於電漿中。



22. Plasma reactor

Paschen's law

- 直流放電之崩潰電位 V_b 決定於放電氣體壓力(p)和電極間的距離(d)，亦即

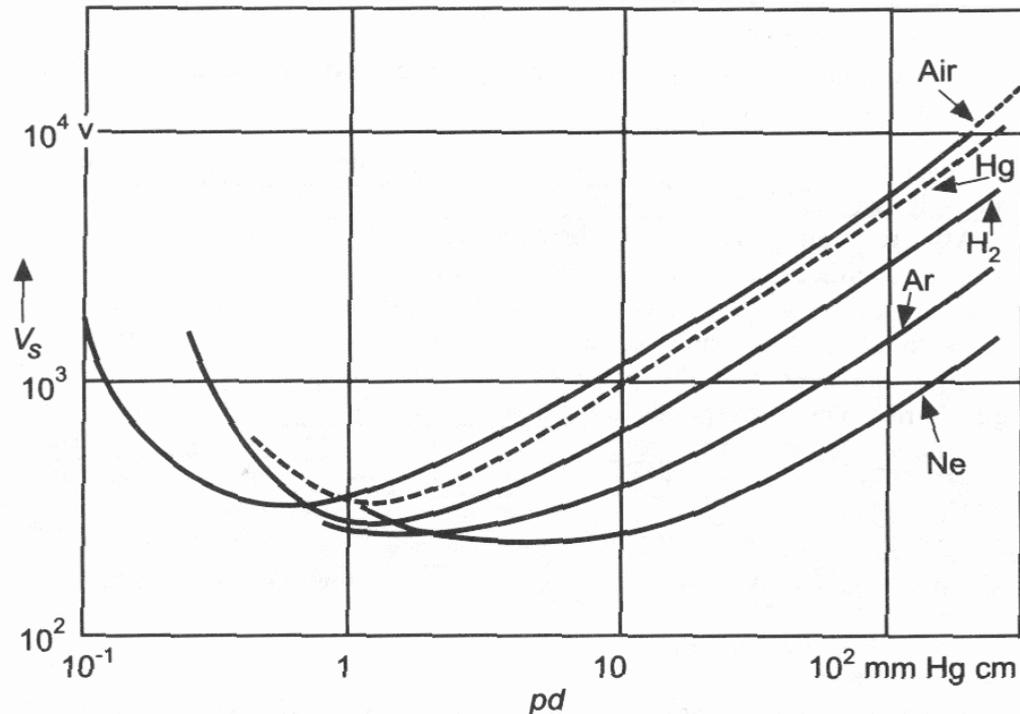
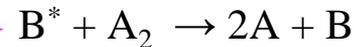
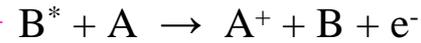
$$V_b = \frac{c_1(pd)}{c_2 + \ln(pd)}$$

d ：電極間距離， p ：氣體壓力

c_1, c_2 ：隨氣體種類而異之常數

- 按此式，當 pd 值變大時， $V_b \propto pd$ ； pd 值如變小時，會出現一極低值 V_{min} ，低於此值(V_{min})不會有崩潰發生，這關係稱之為**Paschen's law**，它實際上反映了直流放電受制於二次電子。
- 如果電極距離夠小或壓力夠低，由陰極射出之二次電子在達到陽極前僅經歷為數極少之碰撞，因此不足以產生足夠數目的離子來產生二次電子。
- 如果壓力太大，電子無法在碰撞間獲致足夠的能量來產生離子；如果電極距離太大，僅有小部份生成的離子能夠成功地到達陰極使之產生二次電子。

- Paschen曲線因氣體種類而異，但多少也決定於電極材料的種類。
- 多數氣體之 V_{min} 介於100與500V之間， pd ： 10^{-1} -10 Torr-cm。
- 氣體中之雜質能降低 V_b ，經由Penning reaction或雜質本身有較低的游離電位(ionization potential)。



幾種不同氣體之Paschen 曲線



DC Reactors (直流反應腔)

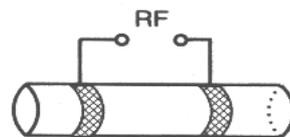
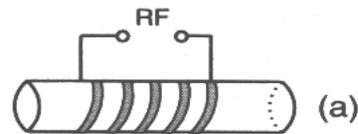
- 電漿處於兩平行電極之間，電極間距離和氣體壓力須滿足Paschen's law。
- 維持住直流電漿的電源通常有：定電壓，定電流或定功率之電源。
- 須用能導電之電極及試片，然而絕緣膜仍可能局部沉積於電極或試片上，由於來自電漿之污染物；在此情況下，通常會發生局部之dielectric breakdown，造成電弧(arcing，短路之大電流)。
- 電源供應器必須能夠忍受這些spikes而不需停機。

RF Reactors (交流反應腔)

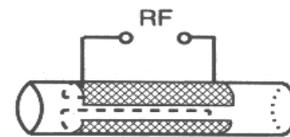
- 商用RF plasma系統按國際規定僅使用特定頻率，最常用的頻率有13.56MHz，有時也有27.12MHz和40.68MHz。
- RF generator之輸出阻抗都設計在50Ω，然而輝光放電之阻抗往往高出此值許多，隨製程而異，因此需要一組匹配電路加裝於RF電源供應器與腔體之間，否則會有大部分之能量反射至電源供應器而不被電漿吸收。
- 匹配電路的位置儘可能靠近powered electrode，通常匹配電路會自行調整，使RF電源之輸出阻抗保持在50Ω，而不隨電漿條件變動。

Electrodeless discharges (無電極放電)

- 使用高頻供應器，就有可能不需置入式的電極而將能量傳送給電漿，如果我們能將電源供應器和腔體之間適切地耦合起來，為此我們則需選用介電材料，例如石英或pyrex玻璃來組成腔體。由於電極沒有直接接觸到放電體，就是所謂的“無電極放電”了。
- 相關之電極設計如下：
 - 感應耦合：經由匹配電路將線圈圍繞於管狀反應腔外壁，如如圖(a)所示。
 - 電容耦合：RF能量經由反應腔外兩個獨立電極而輸入，其中感應耦合並非單純之感應(inductive)而常帶有經過器壁之電容(capacitive)成分，因此之故，在感應耦合中，在壁上常印有纏繞線圈圖案之沉積物出現，由此顯示壁上有局部強烈電場；至少有一部份經過器壁之電容式之耦合(capacitive coupling)，如圖(b)所示。



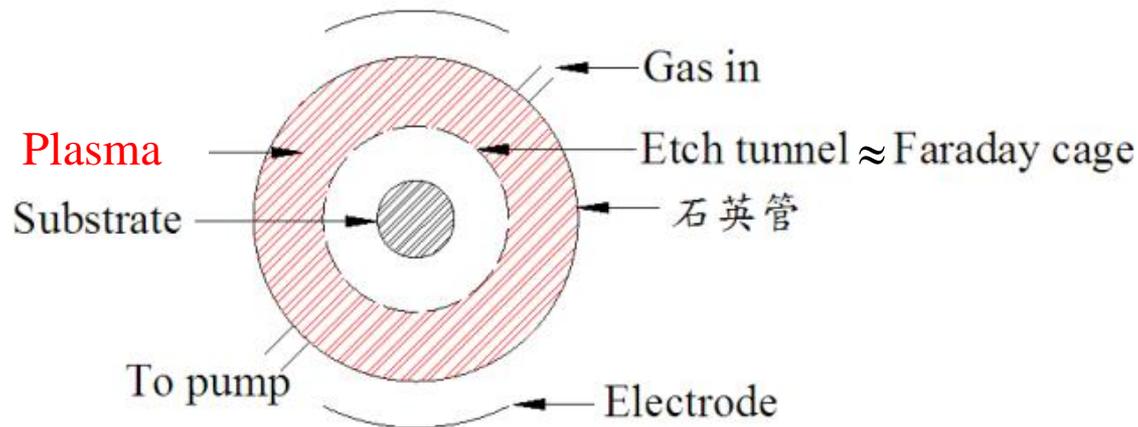
(b)

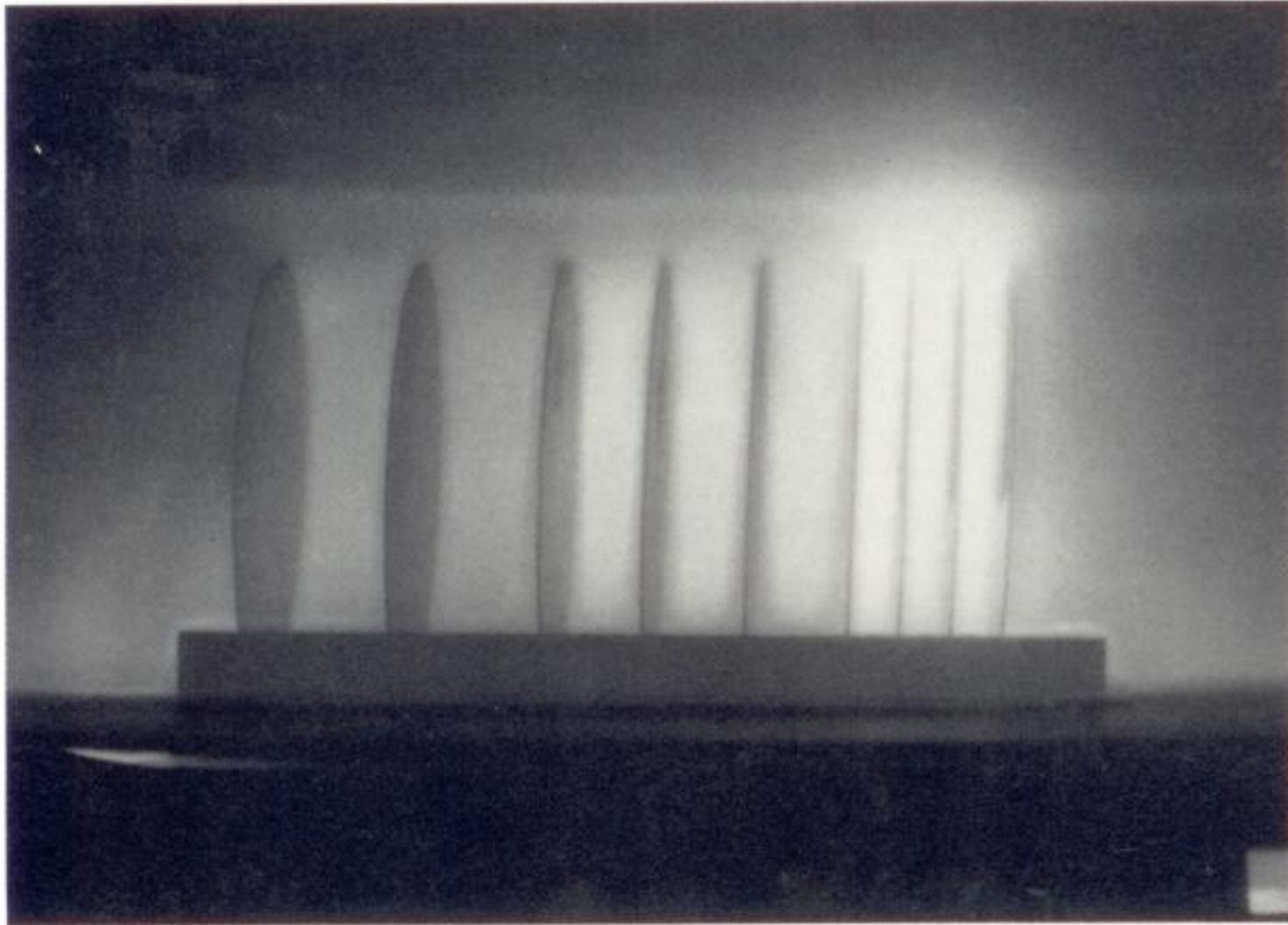


(c)

- 在管狀反應腔中，基材放置位置通常垂直於管軸。
- 這種桶狀反應腔由於便宜、安裝容易，因此常用在工業上，更常用在研究單位。
- 工業上則常用於清除光阻劑或進行微電子蝕刻，以及一些不需均勻性特別好的沉積。
- 用作蝕刻之筒型反應腔內常包含一個蝕刻通道，由打了孔之金屬桶組成：

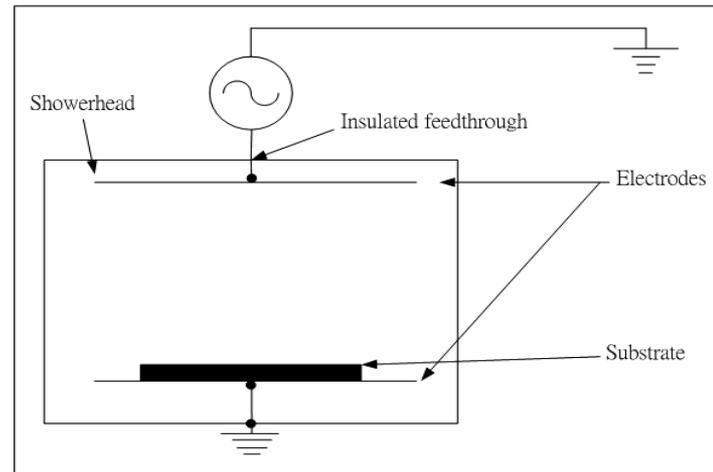
Etch tunnel可用來促進溫度均勻，減少粒子對基材之轟擊，做為etch tunnel之金屬桶就是一項Faraday cage，他將輝光放電限制在環狀體內，使基材免於直接接觸到電漿而受到離子或電子的轟擊，只有中性粒子擴散通過孔洞到達基材表面。





RF Discharges with Electrodes

- 二極反應腔(diode reactor)：將二平行平面狀電極置入反應腔中，其中一電極與反應腔接觸並接地：

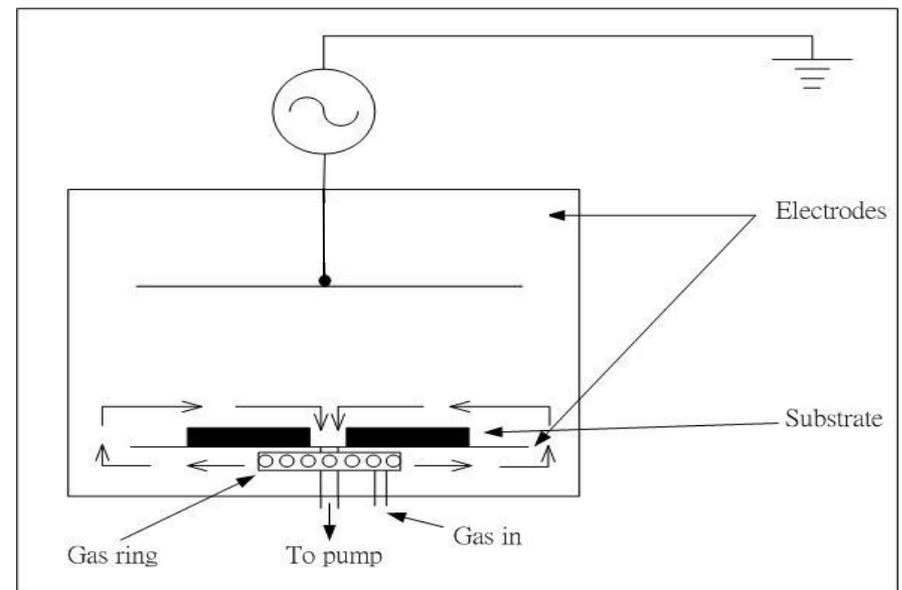


二極(diode) 或平行板狀反應腔

- 與電漿接觸之電極表面不需要具有導電性，RF電壓能與任何阻抗偶合，因此基材或沉積膜可為絕緣體。
- 雖然放電主要侷限於電極之間，電漿組成成份也一樣擴散至器壁。電漿與電極材料的作用導致電漿被污染，污染源來自物理濺鍍或化學蝕刻。同樣也有少量的污染來自器壁。
- 因此，正確選擇電極材料和反應腔體就變得十分重要了，特別是在微電子製程上，防止污染也就更重要了。

- 電極材料通常都是用不銹鋼做的，反應腔則有用不銹鋼，也有用鋁合金6061或石英。
- 腔體內電容式耦合產生了均勻電場，可在大面積內獲致高度的製程均勻性。
- 然而僅靠電場的均勻性並不足以保證PECVD涉及反應氣體上的製程效果，要看氣體濃度和消耗，也要看氣體在反應腔中之流動模式，氣體反應成分在流動中一旦被用盡，就會導致晶片表面非均勻沉積或非均勻蝕刻的效果。
- **Reinberg reactor**: radial flow reactor，旨在改良製程均勻性。

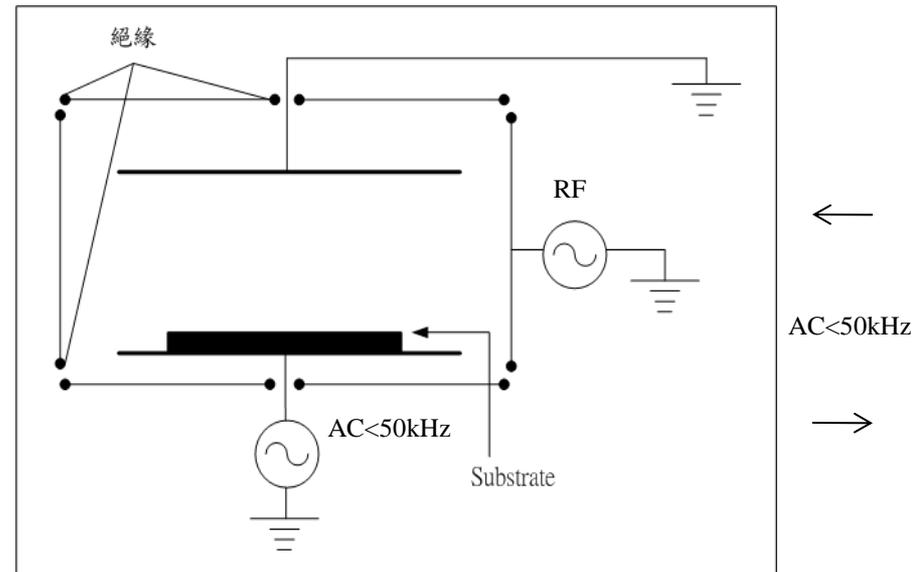
原料氣體由試片電極之周圍輸出，然後向內流入到中心部位被排出，中心部位之放電強度最高，促進該區快速沉積。電極中心部位氣體流速高，駐留時間短，因此能夠制衡中心位置較高之放電強度，因而可獲致沿徑向之均勻沉積。



- 與Reinberg反應腔(PECVD) 相似之反應腔尚有：
 1. 氣體由下電極中央位置輸入，再徑向流至四周。
 2. 另一型可獲致大面積均勻性的做法是由平行之上電極以淋浴方式輸入氣體。
- 電極有時可以加熱或旋轉，目的在消除非均勻性。

Triode Reactor三極反應腔：

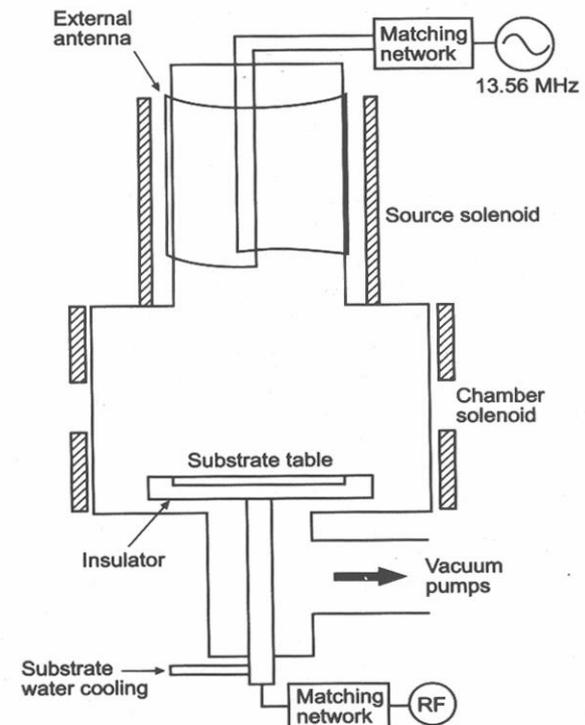
- 如果將RF反應腔內兩平行電極絕緣於腔體此稱之為三極反應腔(triode reactor)，其中每一電極和器壁均可獨立施加電源，也可以施加偏壓、floating或grounded。
- 三極反應腔之另一型：兩電極維持放電，基材由第三電極支撐住並獨立施加電壓；此三電極反應腔之電極的通電可用組合的電源RF和微波，RF和DC，RF和AC(< 50 kHz)。然而在二電極反應腔中，RF power density可能受制於基材之最大允許偏壓，三極反應腔中則消除了此一限制。



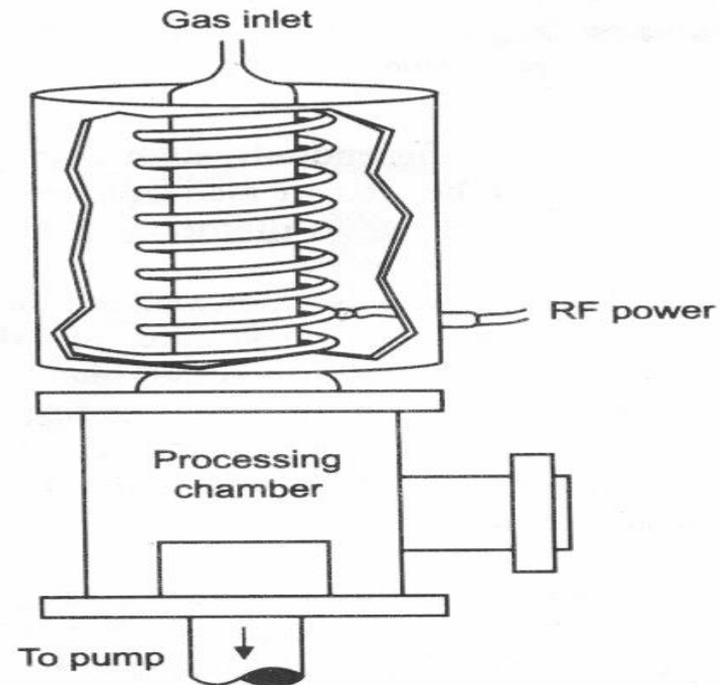
- 電漿密度受制於維持電漿之功率，而基材偏壓和轟擊他的離子能量直接受制於提供基材能量的電源供應器。
- 有時也有用熱燈絲(hot filament)之thermionic電子來輔助平面反應腔之放電，這也是一種triode reactor。

高密度 RF 反應腔: Helical resonator & Helicon source

- **Helicon plasma reactor:** 由兩圈對稱之RF交織纏繞在玻璃管筒外和一電磁鐵產生一軸向磁場(50-200G)所組成，如此結合成的RF電場外加磁場激發所形成的Helicon wave，將能量傳送至電漿，軸向磁場限制住電子在半徑方向的運動並延磁場方向進行。如果磁場強度強到離子迴旋半徑小於玻璃管之半徑，離子也一樣受限制因而減少他們撞壁的損失。以15cm直徑管為例，約有100G的磁場即足以達成confinement作用。

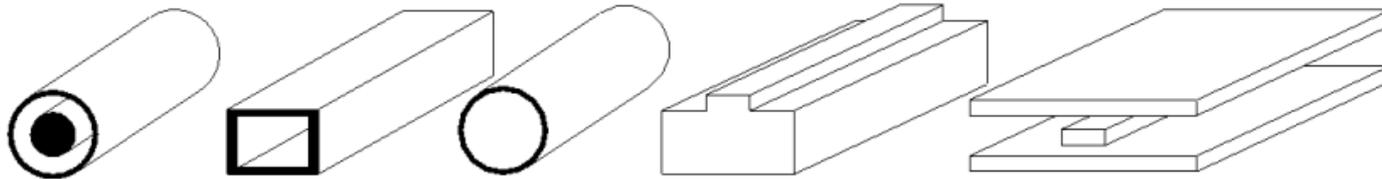


- Helicon source之操作壓力 10^{-4} - 10^{-2} Torr，電漿由此擴散至反應腔，這項擴散受到腔外外加磁鐵的控制，磁鐵可為永久磁鐵或電磁鐵。
- 不同組成形式的RF反應腔是最適合用作電漿製程的；它能處理導電的或絕緣的試片，沉積無機的或有機的薄膜，有機或無機物件之表面處理以及用於RIE。
- **Helical resonator**：利用1/4 或半波共振作為激發源，用外載之helix加一繞在 dielectric discharge chamber 之 conducting cylinder 形成slow wave：亦即電磁波之相速較光速慢許多之電磁波。



Microwave Reactors

- 經由不同之applicator設計可將微波能量轉送給原料氣體維持住微波電漿，微波容易被大多數物質吸收或反射，因此不能由導線傳送，特殊之同軸導線僅能用來傳送低能量(<200W)微波，至於高能量微波就必須要用特別設計過的導波管。
- 在低頻下，把能量從電源傳輸到負載只要用兩根導線就可以了，對這兩根導線的形狀沒有什麼要求。
- 但如果頻率很高，且波長短到同兩根導線間的距離相當時，能量就會通過導線輻射到空中去；亦即在高頻下這兩根導線同時起著天線的作用，結果傳送到負載的能量就很少了。因此這種兩根導線不能用來傳送微波。
- 為了避免輻射損耗，可以把傳送系統做成封閉的形式，像同軸線那樣，電磁場就完全被限制在內、外導體間了，因而消除了輻射損耗。



同軸線

矩形導波

圓導波

微帶

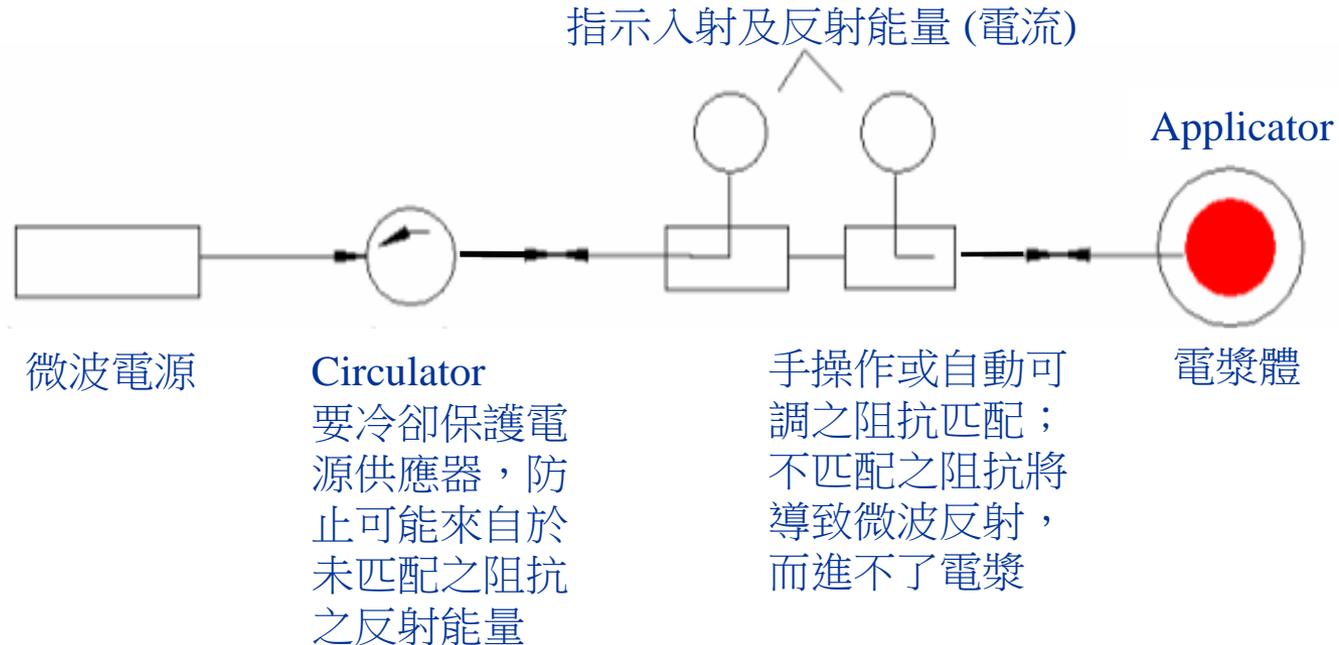
帶狀線



- 同軸導線是目前常用的一種微波傳送系統。
- 隨著頻率的提高，同軸導線的橫截面積必須相應減少，這樣一來歐姆損耗就會增加，而且損耗主要在較細的內導體上，這樣就限制了它的傳輸功率，因此同軸線不可能工作於很高的頻率。
- 既然問題主要在同軸線內導體上，為了減少損耗和提高功率，可以把內導體去掉，變成空心金屬管，這種空心導波管能傳播電磁波。
- 早在19世紀初，就有人利用空心金屬管作傳輸高頻電磁波的實驗，結果證明：只要導波的截面尺寸足夠大(與波長比較)電磁波是可以在這種空心金屬管中傳播的。
- 導波管可以有各種截面形狀，常用有矩形和圓形導波管。導波管具有損耗小，功率容量大，但它的使用頻帶比較窄，這點就不如同軸導線了。
- 近年來，隨著微波通訊技術的發展，設備的體積和重量已成為主要問題，原來的同軸線，導波管由於體積和重量太大已不能符合新的需求，於是出現了固體微波器件和微帶：
 - 優點：微帶具有頻帶寬、體積小、重量輕。
 - 缺點：損耗大、功率小，因此主要用於小功率微波系統中。

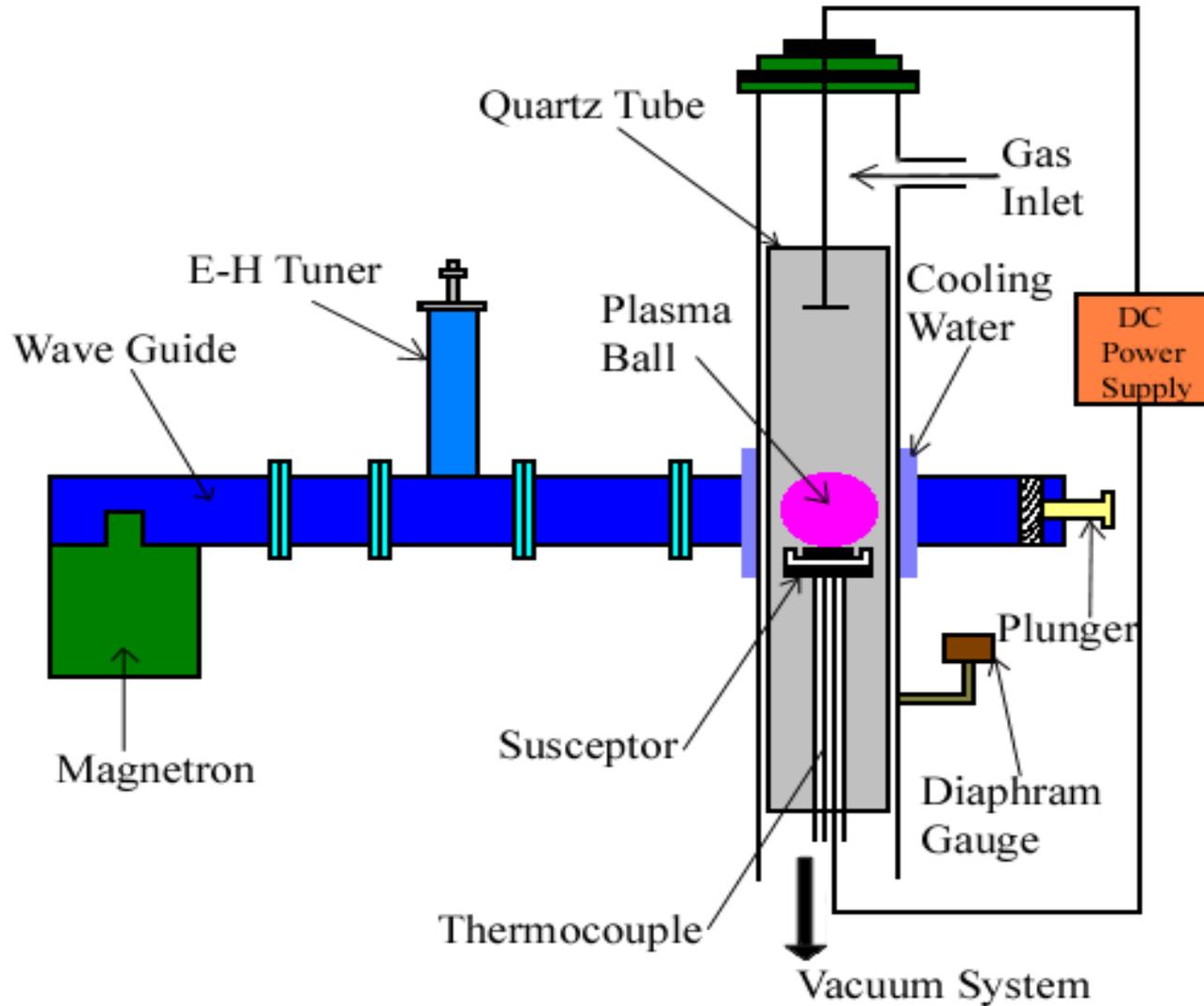
微波反應腔

- 維持微波電漿，可藉各種不同設計之applicator把微波能量couple到產生電漿之氣體。



冷電漿激發之微波系統

MPE-CVD



- 微波applicator的組成有：導波(waveguide)，共振腔(cavity)，同軸線(coaxial)。
- 最簡單的方法將微波能量輸送給電漿，就是在矩形導波管長邊中心位置置入一介電質之管狀反應腔。
- 反應腔軸心線正好與導波管內之最大電場一致，有利於電子受到微波而加速，放電區之兩端均以金屬管包圍著，其直徑小於微波之波長，防止微波由反應腔內漏出。

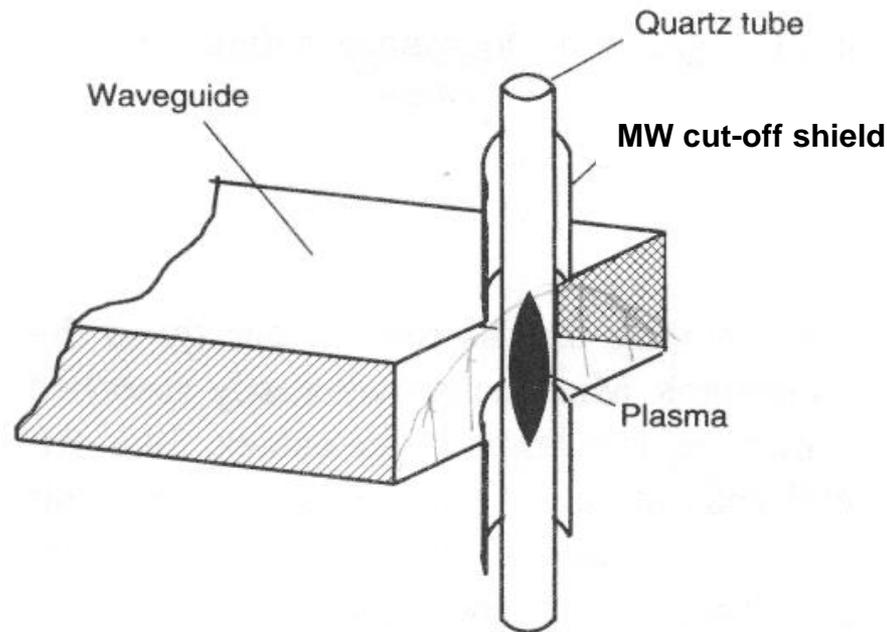


Figure 2 shows deposition results with the addition of 0.1% oxygen to the plasma. Figure 3 shows typical Raman data for the crystals illustrated in Figure 1.



Figure 1

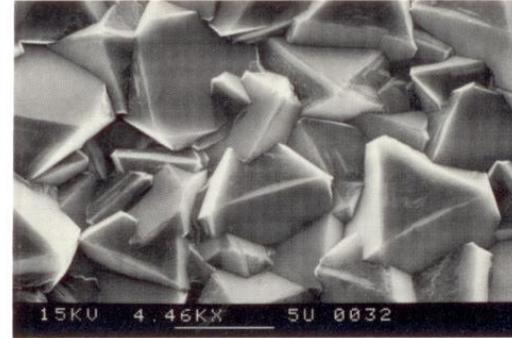


Figure 2

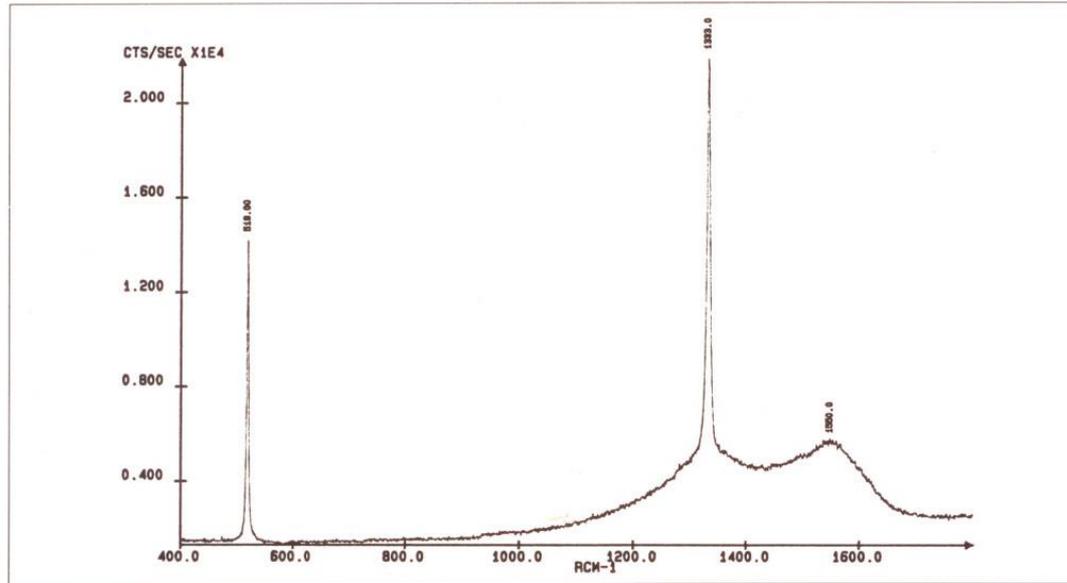
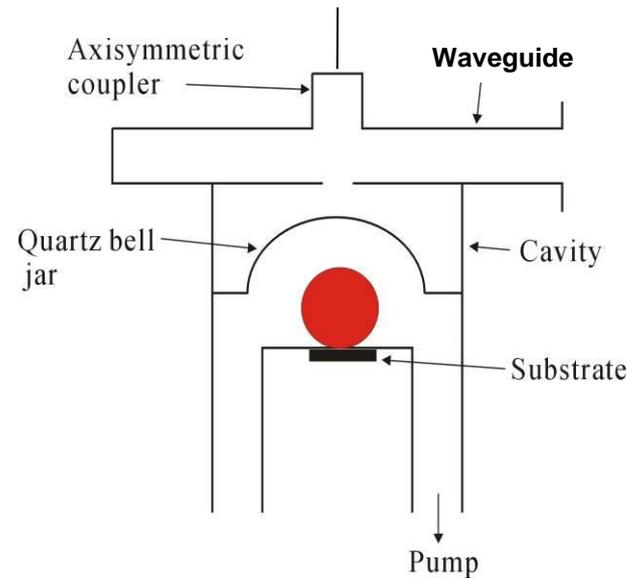
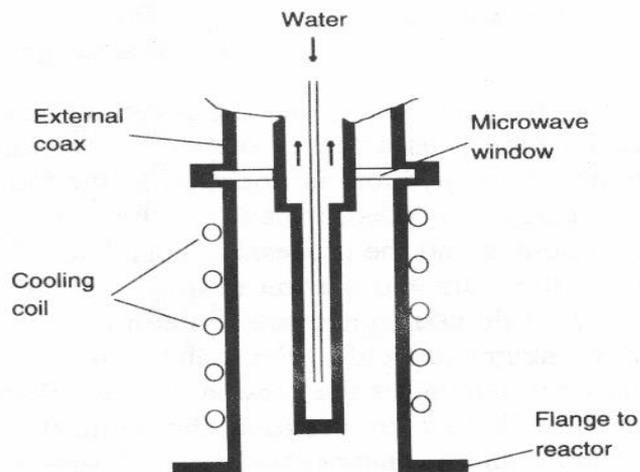


Figure 3

- 反應腔直徑受限於導波管尺寸，2.45GHz之導波管寬度為7.21cm。
- 較大體積之微波電漿：可經由coupling微波之一較大之共振腔而獲得。特別具有軸向對稱的微波coupler能將矩形之微波轉換成圓形之微波。
- 在環形applicator中，電漿具有對稱性，並擁有一近乎均勻之徑向電場分佈：
- 微波反應腔已有設計用來處理更大面積的試片，e.g. 蝕刻大面積高分子材料之反應腔結合一長而窄之微波applicator (2×7.5cm)還具有可側向移動基材的能力。
- 微波能量能coupled至電漿靠著用coaxial applicator：



軸向對稱微波耦合器



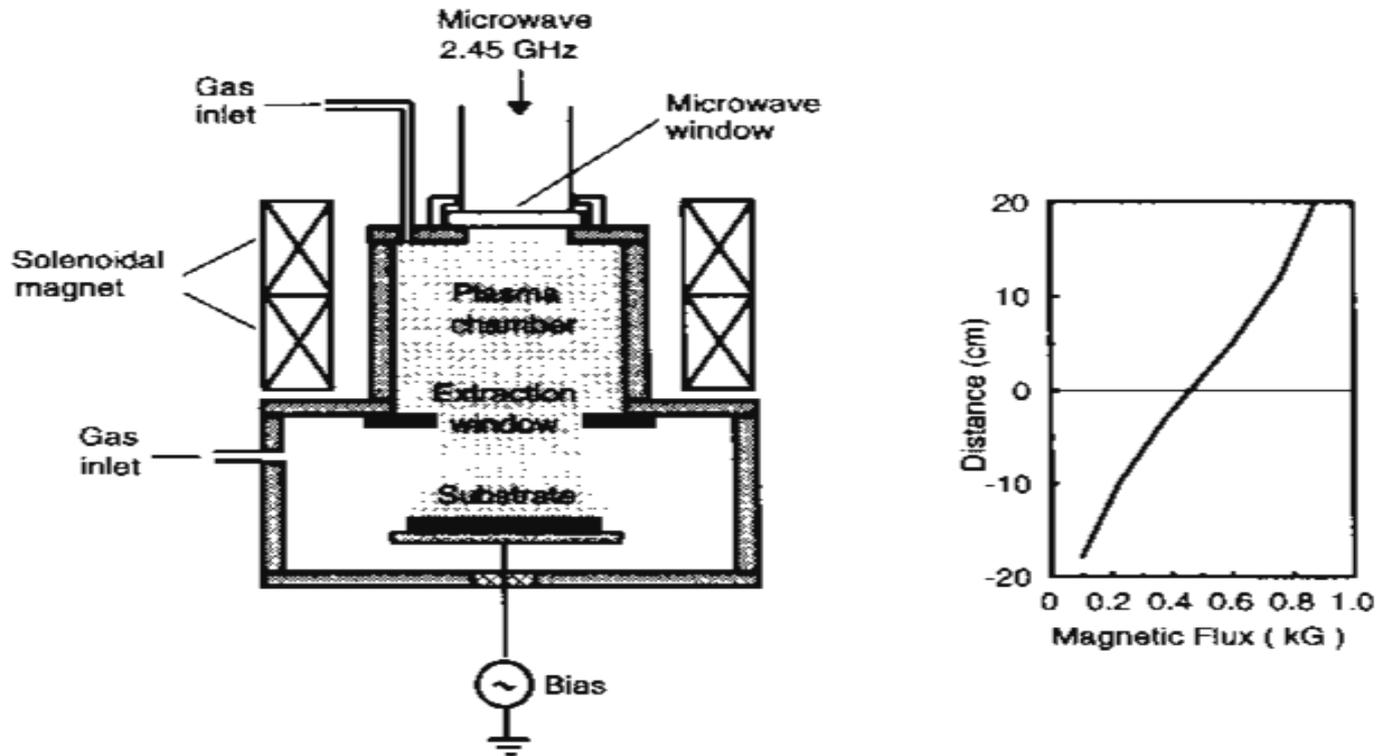
同軸線微波耦合電漿反應腔



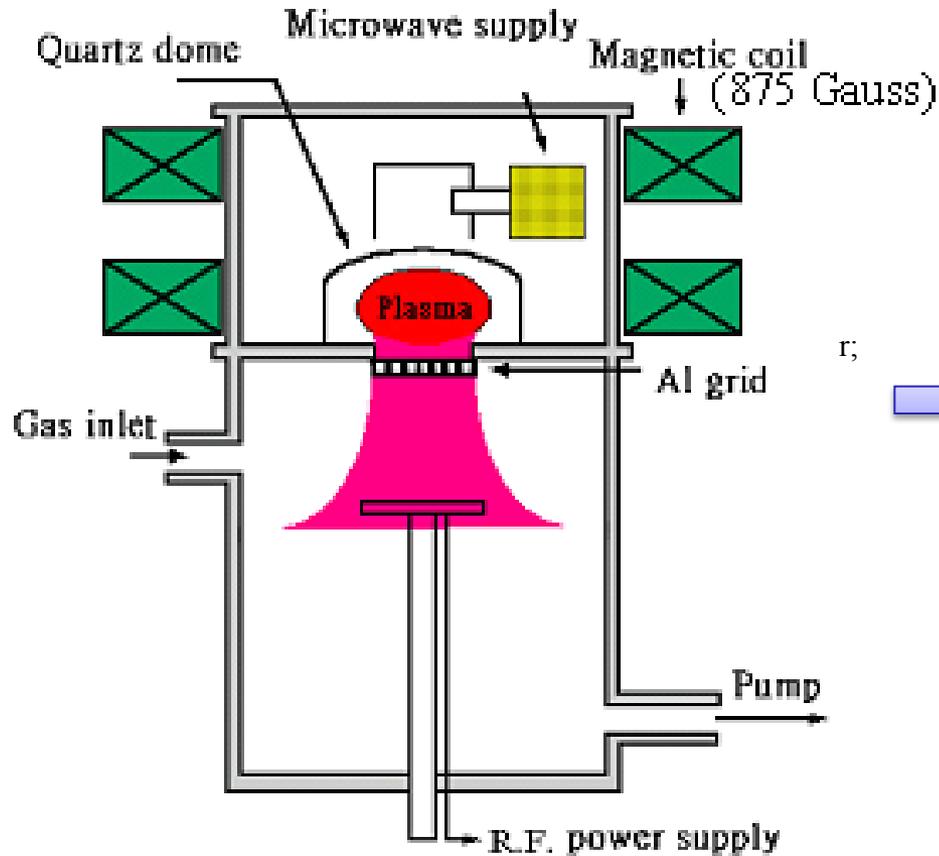
ECR 反應腔

- 目前已有幾種型態的ECR源專門為因應冷電漿反應腔而開發出來的。
- 其中典型的例子有發散型磁場(divergent magnetic field)：
 - 由導波管經過石英或 Al_2O_3 窗輸入微波能量至ECR共振腔。電磁鐵產生875gauss的磁場並以發散狀離開ECR源。
 - 電子較離子擴散的快，先進入製程腔中，沿著發散狀的磁力線，建立萃取離子的電場。通常會出現15-20V的電壓並付予從ECR源萃取到的離子。
 - 如果需要更高的能量，可於ECR源與製程腔間加裝萃取閘，此閘亦能促進電漿束之均勻性。
 - 另有外加磁鐵，可調節基材附近的磁場，使得到更佳的電漿範圍控制。輔助磁鐵可裝置於基材座附近，用來改善離子電流之均勻性並保證到達的離子是垂直於基材表面。

- ❑ 垂直入射基材的離子對蝕刻特別重要，離子參與的轟擊提供了蝕刻單一方向性 (etch anisotropy)。
- ❑ 在成膜的生長中，垂直地到達鍍膜表面的離子有助於防止空孔的形成。特別是當填充的空間具有高度的寬高比。
- ❑ 如基材需外加電壓，則可聯結一個RF電源至基材座。



Microwave ECR



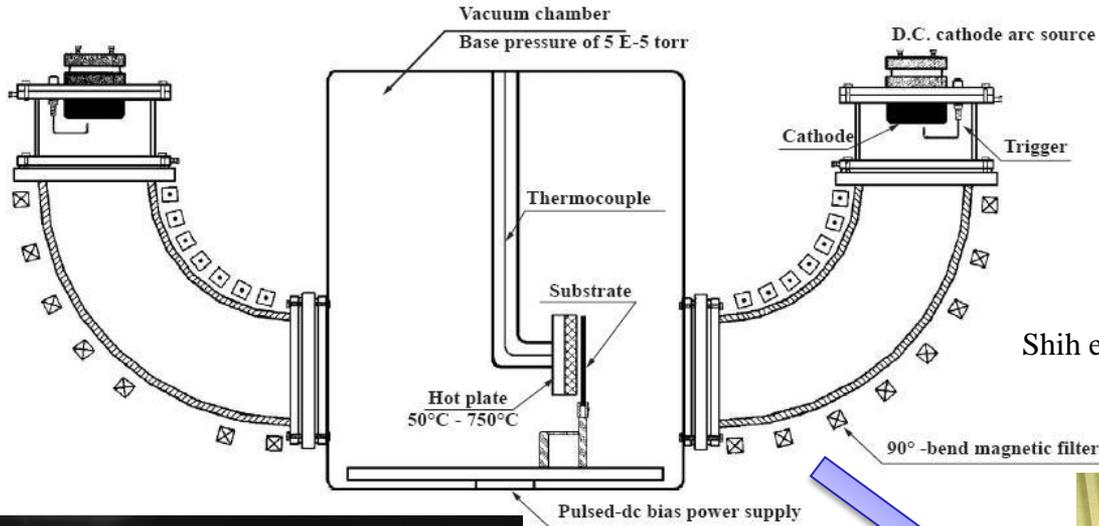
HDP obtained in the quartz dome via the interaction of microwave and the magnetic fields.

$$r_L = \frac{1}{eB} \sqrt{2mw_{\perp}}; \omega_c = \frac{eB}{m_e} \Rightarrow r_L = \frac{1}{\omega_c m_e} \sqrt{2mw_{\perp}}$$

- 註: 1. 具有等能量的電荷; 質量愈大者, 繞的圈也愈大。
2. 共振角頻(ω_c)與帶電粒子速度無關。

Shih et al, JAP 96(1) 354 (2004)

Filtered Cathodic Arc Plasma/ FCAP



Shih et al. Surf. Coat. Technol., 200(8) 2679 (2006)

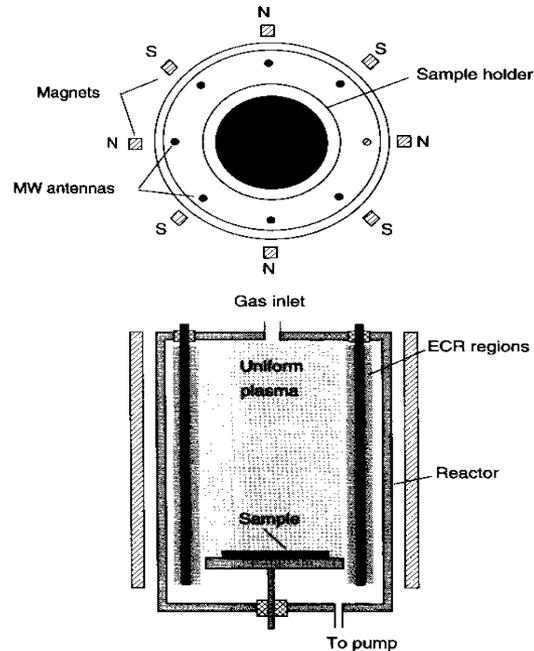


90° filter, operating with the arc current (200A).
Pt plasma, major radius, 15cm.

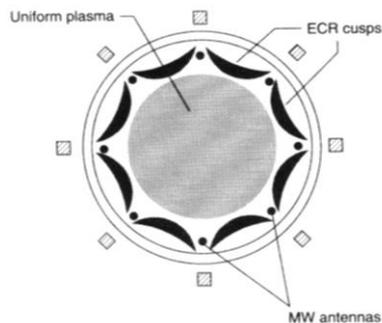
Anders, Surf. Coat. Technol.
120(1999) 319



■ Multipolar ECR (distributes ECR)



多極ECR電漿反應腔



ECR region in multipolar ECR reactor

1. 此系統中之微波能量是通過幾個有內冷之微波天線桿而輸入，天線桿置於靠近內壁之四周。
2. 鈔鈷永久磁鐵置於外壁對應於天線桿的位置，在天線之間產生共振場。
3. 這型反應腔設計之電漿擴散離開ECR區並在反應腔內產生一均勻電漿。內部之電漿區幾乎不含磁場，此即multicusp geometry reactor。

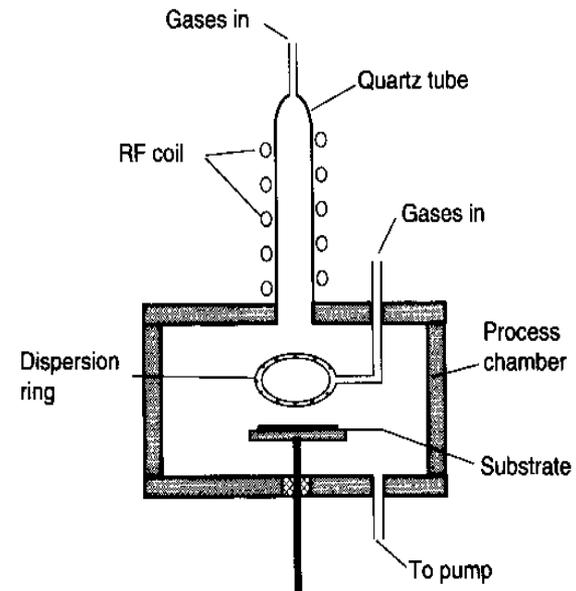
■ ECR電漿之特色在於解離度高，能產生高密度電漿。ECR中離子能量不高，但可以使用萃取閘使之增加，因為有這些特色，ECR反應腔能提供大量低能量離子束，加快製程速率為其特色，因此用來蝕刻晶片或沈積膜。

■ 在低壓操作下之ECR，其間粒子有很長的平均自由徑，使得離子束或分子束產生方向性，將之用來做蝕刻時，ECR造成的晶片損傷不及RF反應腔中進行之RIE為嚴重，因為RF腔中離子能量太高之故。

Remote PECVD 反應腔

- 前面我們討論過的反應腔，都是將試片直接置入並使之與輸入氣體之電漿接觸，像這樣的製程反應腔有時稱之為直接PECVD製程，與此不同之另一型冷電漿製程—**Remote PECVD** (亦稱之為down-stream製程)。
- 這兩者不同之處在於原料氣體是否直接被激發成電漿。在直接製程中，所有原料氣體都暴露於電漿中，試片則完全浸置於電漿中。
- 相對地，在**Remote PECVD**中，不是所有反應氣體都在電漿中一次激發，且基材位置遠離電漿區，氣體可同時輸入到放電區和放電區外之反應腔，通常靠近基材位置。這樣安排的好處是可以減少可能反應之項目及改善製程或對製程化學計量的控制。電漿對基材的一些物理效應在**Remote reactor**中得到減輕，幾乎可以完全免除輻射損傷。
- 右圖即為一 **Remote plasma reactor**

其中製程氣體靠感應RF耦合激發石英管內之製程氣體，而其他反應氣體則經由一環形多孔管導入製程腔內，基材則置於電漿區之外。



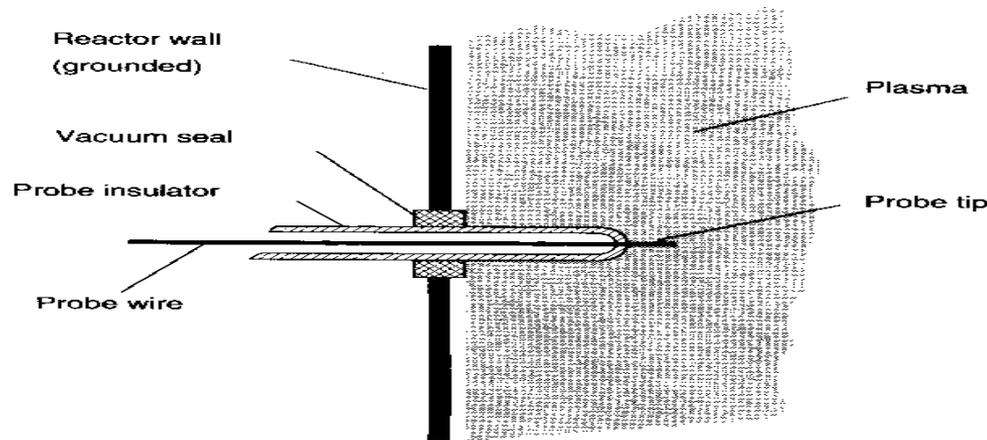
PECVD之反應腔和RF電漿源



- **Direct**和**Remote**製程也有混合起來使用的；這就是在RF triode反應腔中，把基材置於電極之一的grid之下，使基材沒有直接暴露於放電中。普通之ECR亦可視之為混合系統，因為基材一般置於電漿腔之外，而所有氣體可以在電漿體中激發。
- ECR反應腔亦可用作Remote PECVD反應腔，氣體可同時輸入ECR電漿和製程中，基材可置於電漿外。
- 例如，用remote製程沉積 SiO_2 ， O_2 經由電漿腔進入系統中，而 SiH_4 則直接輸入反應腔中，經由 SiH_4 分子和入射之氧離子在基材表面反應生成氧化物， Si_3N_4 之沉積膜，只需將電漿組成換成 N_2 即可。
- Remote電漿反應腔的使用是在需要避免試片與電漿體的直接接觸，防止敏感試片遭到損傷，Remote電漿可以用來沉積無機或有機膜或高分子之電漿處理。

Langmuir probes 或 electrostatic probes 靜電探針

- 適合用於量測冷電漿一些參數的電漿診斷法，這些參數含電漿密度 n ，電子溫度 T_e ，電漿電位 V_p 和浮地電位 V_f ，但探針測量不提供電漿化學資料。
- Langmuir probe是由一絕緣之高熔點金屬組成的電極，只有尖端暴露於電漿中，e.g., W, Mo, Pt，其中W是常用的。探針是經由電絕緣體之石英或高純度之 Al_2O_3 封入電漿反應腔中。圓柱狀探針尖端暴露於電漿中，探針尺寸約數mm長，直徑小於1mm，用真空seal固定成可調整位置：

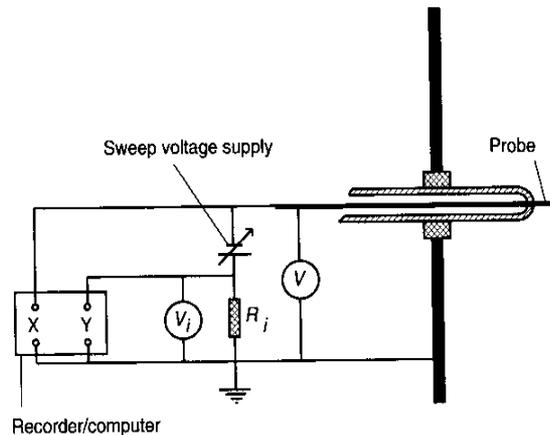


- 由於本量測需將探針插入電漿中，因此會局部干擾電漿和改變探針附近電漿之物理狀態，亦即所量測之電漿已遭受到探針的干擾。探針對電漿的干擾主要是改變電場，粒子和能量分佈，受影響的程度則視探針尺寸和電漿性質而定。

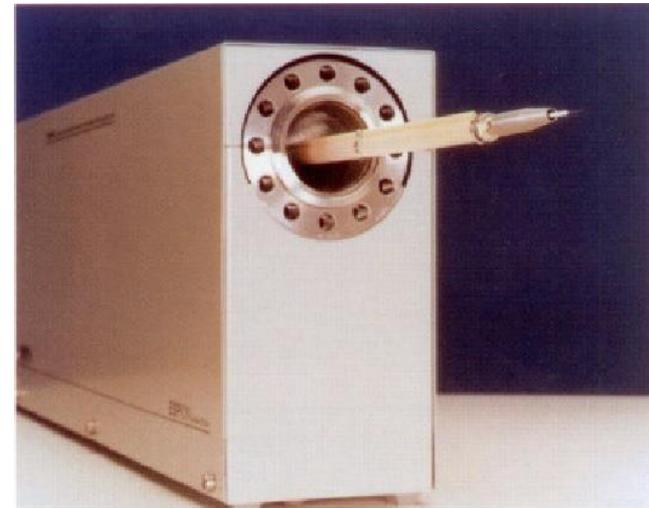
- 能滿足 $r > \lambda_D$ 條件的探針(r 為探針之半徑)稱之為薄鞘層探針 “thin sheath probes” 通常是用來診斷冷電漿用的。



- 常用的有single與double探針之分。它們靠外加一可變電壓 V ，然後量其間電流變化，而得到之一項 I - V 特性關係。外加電壓為一鋸齒狀隨時間變化的電壓掃描。
- 針對 “single langmuir probe” 而言，電壓 V 是相對於大面積之金屬腔體或腔體本身。而針對 “double langmuir probe” (亦稱之為雙浮地靜電探針：double floating electrostatic probe；DFEP)，電壓施加於兩電極之間，兩者均絕緣於反應腔。
- 本量測裝置簡單，除探針外需一掃描式之DC power supply ($\pm 100V$)和一個X-Y記錄器。



由 X-Y紀錄器可獲得探針之 I-V 關係曲線



23. Plasma Diagnostics

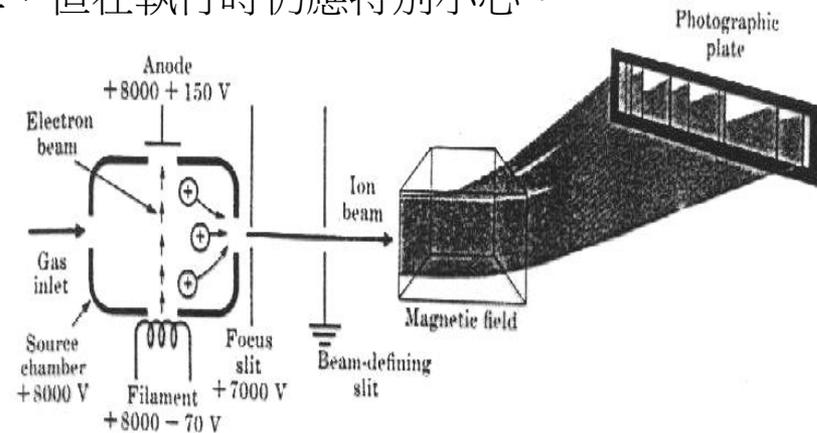
Mass spectrometry

■ 能提供最精確原子量，量測方法的原理簡單，但在執行時仍應特別小心。

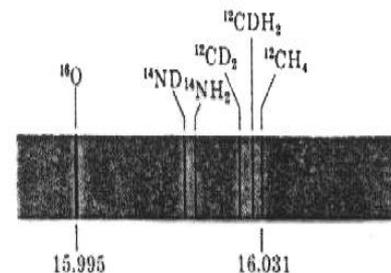
■ Mass spectrograph 有三個主要部分：

1. 氣態離子
2. 真空離子分散區：不同 e/m 比的離子被迫走不同的路徑
3. 離子的行徑中置有偵測器

■ Source chamber 一端設有加熱燈絲可產生高能量的電子束，這些電子與氣態原子的碰撞產生了正離子，也有一些分子 fragments，e. g., H_2O 分子的轟擊不僅產生 H_2O^+ ，也有 OH^+ , O^+ , H^+ ，正離子受到電場加速，他們有些通過 slit 進入安裝有磁場的通道。



Schematic drawing of a mass spectrograph.



Mass spectrum of some ions of approximate mass 16. The scale shows atomic weight of neutral species.



磁場造成離子走弧形 (r) 軌跡：

$$\frac{1}{r^2} = \frac{B^2}{2V} \frac{e}{m} \leftarrow r_L = \sqrt{2meV} / eB \quad \left(\frac{1}{r_L^2} = \frac{B^2}{2V} \frac{e}{m} \right)$$

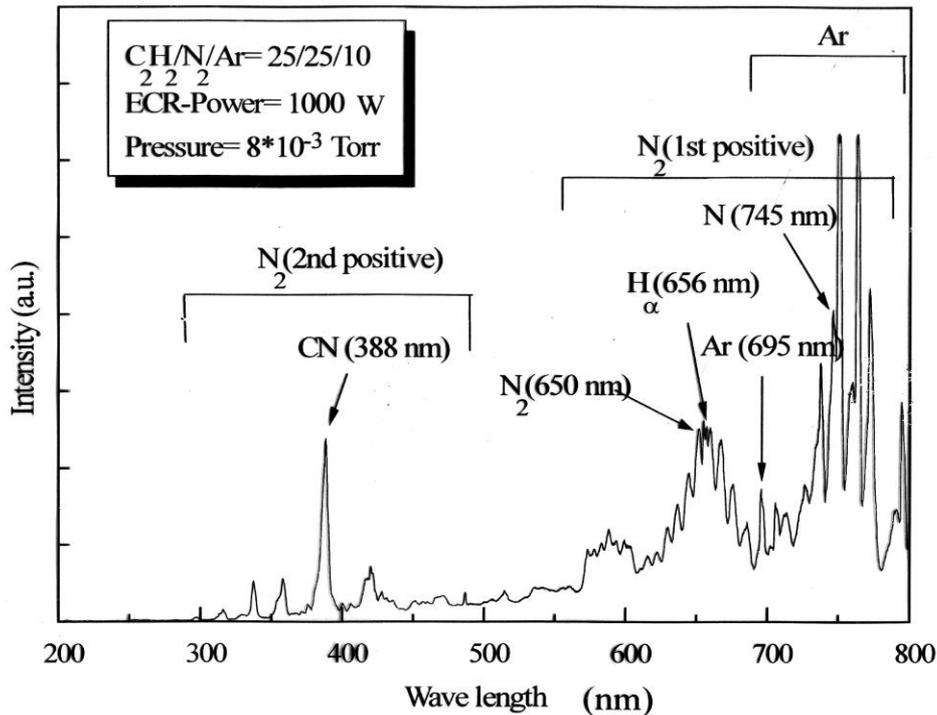
B是磁場，V 是離子受加速之電壓差，以及 e/m 是離子之電荷與質量比，具有相同 e/m 比之離子走同樣的路徑，走最大半徑的離子是那些 e/m 比最小的離子。

- **Detector** 切斷離子行徑的軌跡並記錄下每一項離子的位置和強度，離子軌跡的曲率半徑可從離子的 e/m 比值得到，可以做到最精密的質量比較，e.g. $^{16}\text{O}^+$ ， $^{12}\text{CH}_4^+$ ， CD_2^+ $^{14}\text{NH}_2^+$ ，以及 $^{14}\text{ND}^+$ ，這些離子均具有近乎 16 的數值，質譜儀能分辨這些離子間的些微差異。
- 質譜儀讓我們精確決定一已知元素之同位素質量。我們已知含有一種同位素以上的元素，其原子量係決定於每一種同位素之相對含量之一平均值。
- 因此，在計算元素之平均原子量之前，我們需要精確地決定同位素相對豐度。這決定也要用到質譜儀，e.g. 碳含有 98.892% ^{12}C 和 1.108% ^{13}C ， ^{12}C 的質量是12， ^{13}C 的質量是 13.00335，因此混合後之原子量：

$$12.0000 \times 0.98892 = 11.8670$$

$$13.0034 \times 0.01108 = \frac{0.1441}{12.0111}$$

OES



As a result of electron impact excitation or dissociation



followed by the release of energy of A^*



Molecular species:

Chemiluminescent recombination reactions:

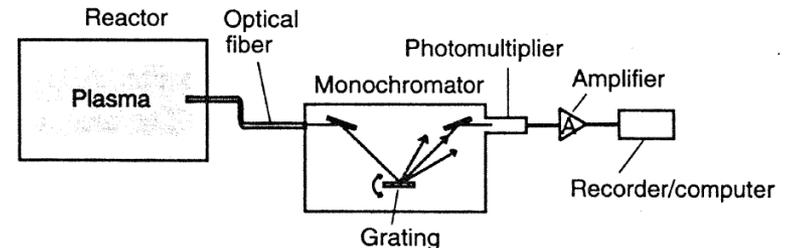
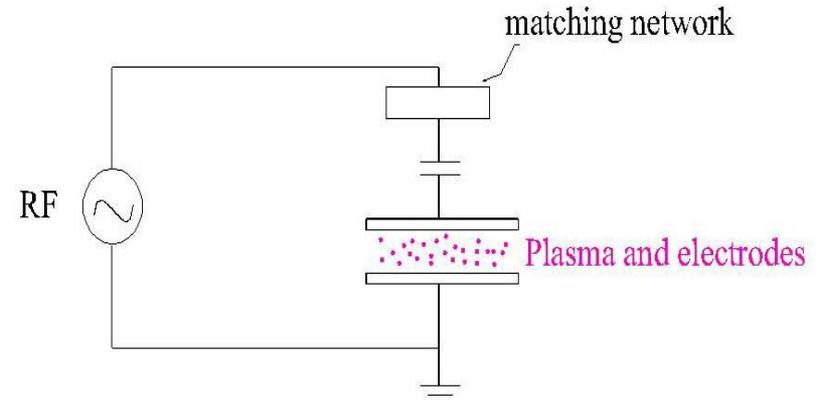


Fig. 5-11 Experimental setup for optical emission spectroscopy of plasmas.

OES for a-C:N showing a strong signal of CN at 388 nm in the $C_2H_2/N_2/Ar$ plasma

Matching Network

- 通常在介於RF電源和輝光放電之間都會用到 匹配電路的，它的目的就是要增加功率的輸出及保護電源。



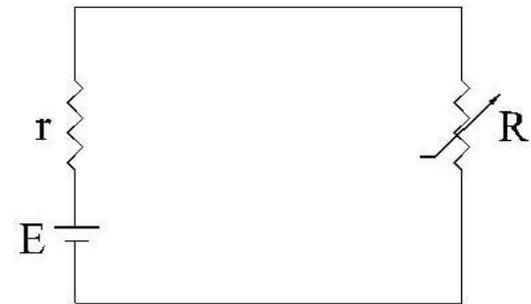
- 我們先用直流電源來做說明，這裡有一電池之電動勢(emf)為 E 及其內電阻 r 將功率輸送給一可變電阻之外在負載。

$$\text{電路上的電流 : } I = \frac{E}{r + R}$$

$$P = I^2 R = \frac{E^2 R}{(r + R)^2}$$

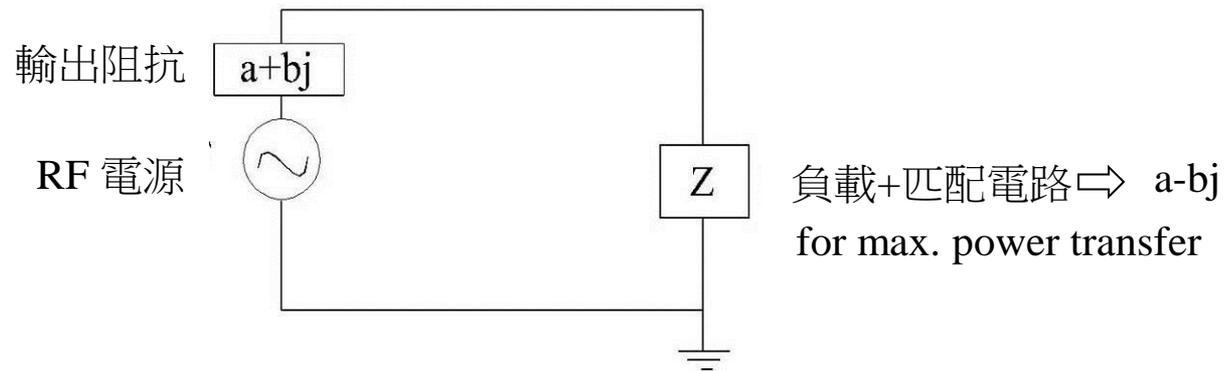
- P 因 R 而變，微分上式即可獲得 P 之最大值：

$$\frac{dP}{dR} = \frac{E^2(r+R)^2 - 2(r+R)E^2R}{(r+R)^4}$$



當 $R=r$ ，可得 P 之最大值 ($dP/dR=0$)，因此在負載上欲釋放最大功，吾人則需將負載的阻抗與電源的阻抗相配匹。

- 這就是 直流最大功原理，如果換成輸出阻抗值為 $a+bj \Omega$ 的交流電源供應器，我們可以用同樣的原理獲得功率轉換(power transfer)的最大值，這裡我們就需要用到共軛阻抗 (conjugate impedance) $a-bj \Omega$ 以便使總負載(內在+外在)成為純電阻式的阻抗，電源和負載的電阻部分與直流的證明是一樣的。
- 實際上，為避免電路上大(RF)電流的循環，電源裝有純電阻式的輸出，通常為 50Ω ，RF 放電正常情況下會出現數值較大的部分電容式的阻抗。這個部分若不經協調放電過程是無法調整的。

RF 電路加負載阻抗 Z

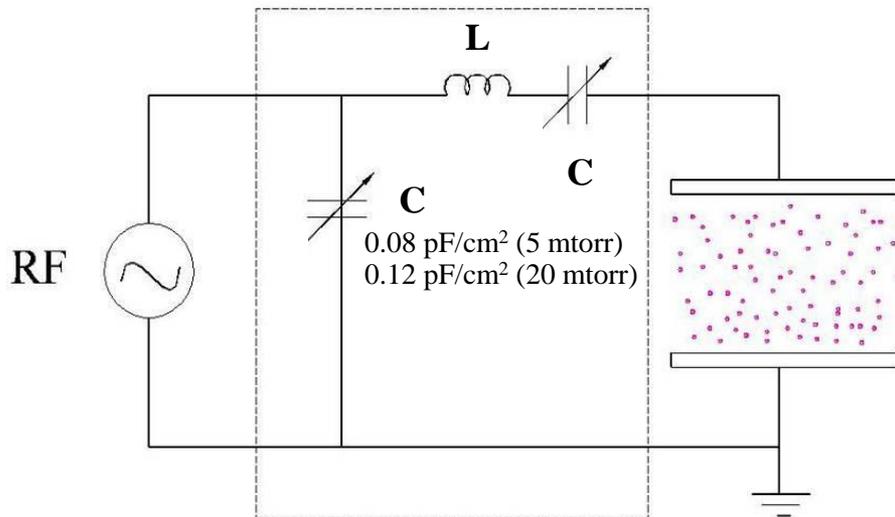
- Reactance, 電抗, 誘導抵抗, 感應抵抗: Opposition to the flow of electric current resulting from inductance and capacitance (rather than resistance).

The magnitude of the reactance of an inductor is proportional to frequency, while the magnitude of the reactance of a capacitor is inversely proportional to frequency.

$$Z = R + jX ; X = X_L - X_c = \omega L - \frac{1}{\omega C}$$

- 我們因此可以用匹配網路結合放電負載來模擬RF電源的輸出阻抗。
- 這兩項負載應該是反應式的。因此匹配電路應該儘可能靠近放電腔以免反應電流造成的損失。

Process chamber



典型之RF匹配電路

Logan et al.

1. glow impedance always capacitive
2. capacitance values ranged from
0.08 pF/cm² at 5 mtorr to:
0.12 pF/cm² at 20 mtorr to: } 0.25 pF/cm² with
an axial magnetic
field of 150 gauss

$$0.1 \text{ pF} \Rightarrow 1.2 \times 10^5 \Omega \text{ at } 13.56 \text{ MHz}$$

Ref: J.S. Logan, IBM J. RES. Develop. 14, 172 (1970)



附錄A



Proceedings of the National Academy of Sciences Vol XIV August 1928, Langmuir in the 6th paragraph said -

“Except near the electrodes where there are *sheaths* containing very few electrons, the ionized gas contains ions and electrons in about equal numbers so that the resultant space charge is very small. We shall use the name *plasma* to describe this region containing balanced charges of ions and electrons.”

However he had used the term ‘sheath’ in an earlier paper entitled POSITIVE ION CURRENTS IN THE POSITIVE COLUMN OF THE MERCURY ARC *General Electric Review* XXVI Nov 1923. Paragraph 9 reads -

“Let us now assume that the plane electrode be charged to a negative potential of 100 volts. Electrons will therefore be prevented from approaching close to the electrode, whereas positive ions will be drawn towards it. There will therefore be a layer of gas near the electrode where there are positive ions but no electrons, and in this region there will therefore be a positive ion space charge. The outer edge of this *sheath* of ions will have a potential of -1 and the positive ions pass through this outer edge with a velocity corresponding to 2 volts.

Thus not only did Langmuir introduce the terms sheath and plasma but he discovered the Bohm criterion 21 years before Bohm ! Bohm was apparently unaware of this paper of Langmuir’s, and the one and only reference in his 1949 paper is to the 1929 Physical Review paper, but unfortunately he omitted the first author namely Lewi Tonks !



**Selective quotations from Langmuir
“Electric Discharges in Gases at Low Pressures”
J. Franklin Inst. CCXIV Sept 1932**

Again this paper emphasises the terms *sheath* and *plasma* as part of the ‘missionary’ effort to get them accepted – they are italicised in the Abstract.

A late section in the paper is entitled *Plasma Fields* and begins –

‘Although the potential of the plasma is not entirely uniform, the drop in potential from the center to the sheath edge is only of the order of one volt. It is these plasma fields, however, which give to the ions their velocities.

The electron concentration falls off very slightly as the radial distance increases, in accord with the Boltzmann equation The ion concentration, however is more nearly uniform As a result, near the walls of the tube the electron concentration decreases much more rapidly than the ion concentration and there is thus a relatively large space charge. ... The transition from plasma to sheath, although not discontinuous, takes place within a comparatively small distance and for practical purposes we may consider the regions as being distinguished from one another.’

The next section was entitled *Properties of a Positive Ion Sheath*.

After some discussion of the effect of the wall having to be at a negative potential to equalise the electron random flux and the ion directed flux, he went on to state –

‘ Within the positive ion sheath the conditions are closely similar to those in the typical unipolar discharge. The ions from the plasma reach the sheath edge moving radially outward with energies of the order of one volt. Within the sheath they are acted on by strong electric fields which accelerate them rapidly to the walls. It is therefore apparent that the space charge equation is applicable to the positive ion currents that flow through these sheaths. *If we do not wish to neglect the effect of the initial velocities with which the ions enter the sheath, we may make use of Eq. (7). In this equation T may(sic) be put equal to $0.5T_e$.*

Thus $\frac{1}{2} Mv^2$ is set equal to $\frac{1}{2}kT_e$, which is ‘pretty close’ to the Bohm criterion !



WHY IS THE BOHM CRITERION SO UNIVERSAL ?

The answer is not the conventional one obtained by considering a collisionless sheath and using Poisson's equation and integrating inwards from the wall as Bohm did because that tells you nothing about the plasma being joined to.

It is that using the fluid model for a plasma and any model for ion collisions and any model for charged particle generation leads to a singularity in the plasma approximation.

$$d(n_i v_i)/dx = G(n_e, x) \quad \text{generation} \quad (1)$$

$$d(n_i v_i^2)/dx + C(n_i, v_i, x) = n_i e E / M_i \quad \text{ion momentum} \quad (2)$$

$$n_e = n_{e0} \exp(eV/kT_e) \quad \text{Boltzmann relation} \quad (3)$$

Plasma approximation - $n_e = n_i = n$.

$$(3) \text{ gives } \frac{dn}{dx} = -neE/kT_e \quad (4)$$

$$(1) \text{ gives } v \frac{dn}{dx} + n \frac{dv}{dx} = G(n, x) \quad (5)$$

$$(2) \text{ using (4) \& (1) gives } n v \frac{dv}{dx} + kT_e / M_i = -C(n, v, x) - v G(n, x) \quad (6)$$

(5) and (6) can be solved for dn/dx and dv/dx to give -

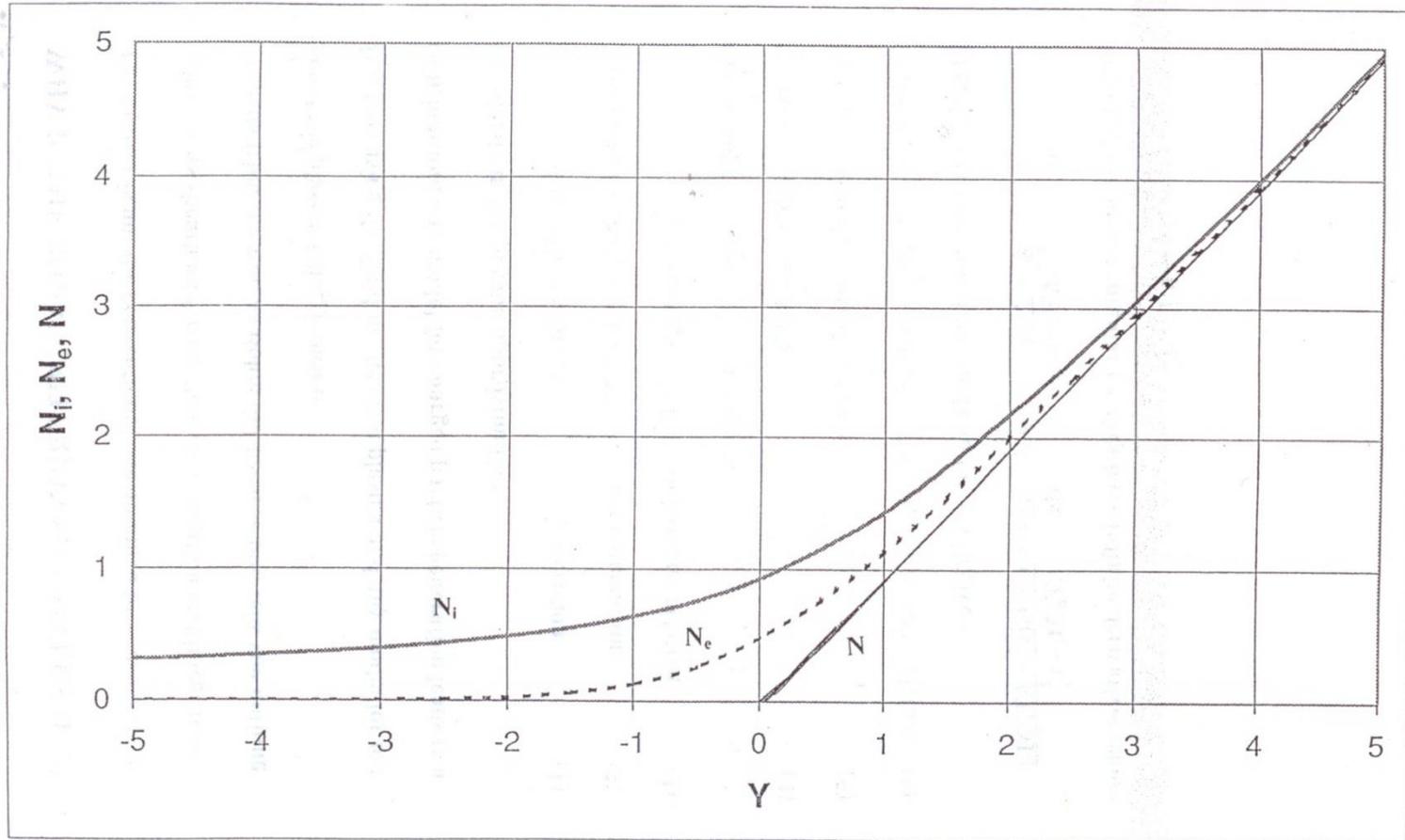
$$\frac{dn}{dx} = \frac{C + 2vG}{v^2 - kT_e/M_i} \quad \text{and} \quad \frac{dv}{dx} = \frac{Cv + G(v^2 + kT_e/M_i)}{kT_e/M_i - v^2}$$

Both expressions are singular i.e. they have infinite derivatives where

$$v^2 = kT_e/M_i$$



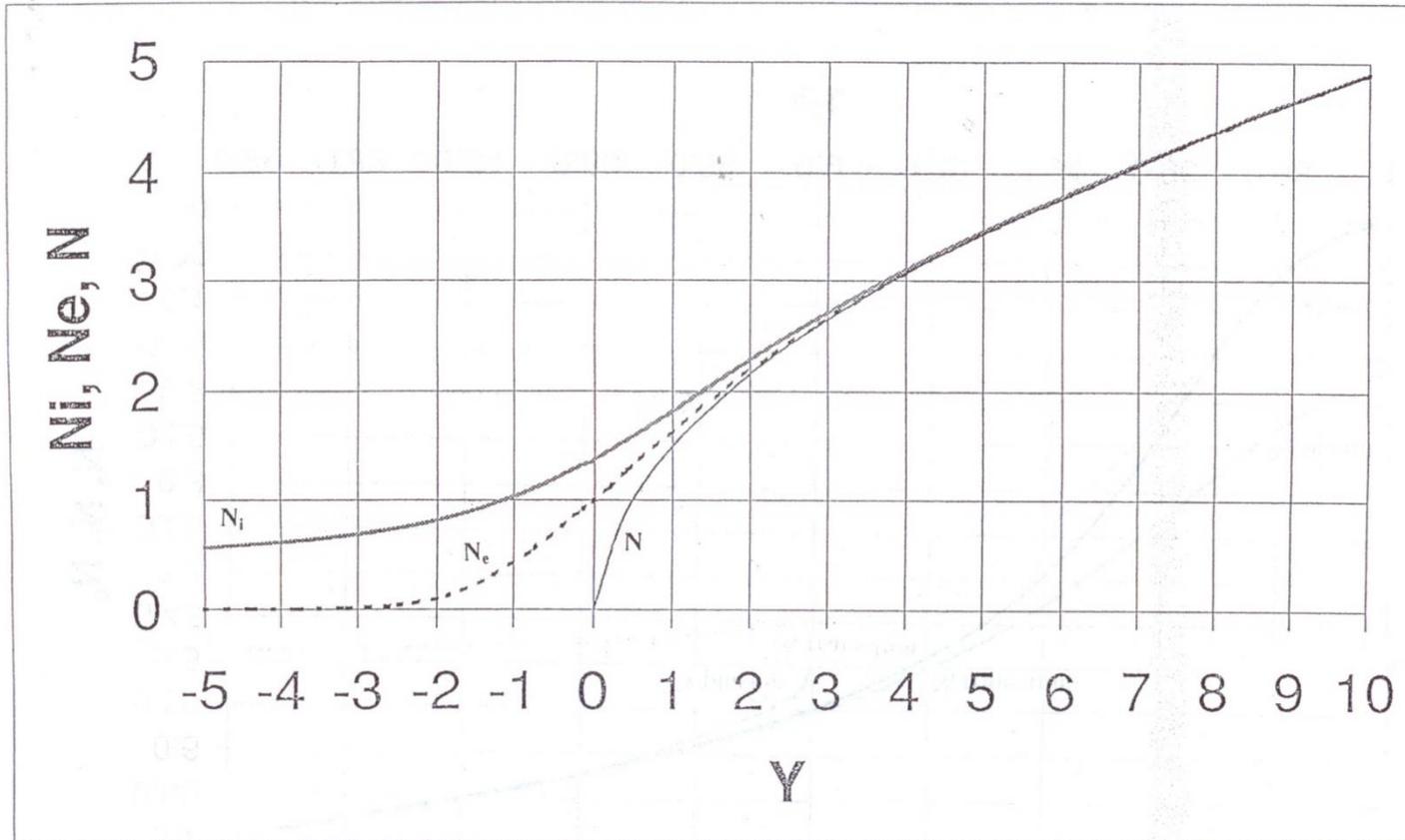
COLLISIONAL SHWATH (const v_i)



$$Y = (x_p - x) / \lambda_{De} L^{1/3}$$



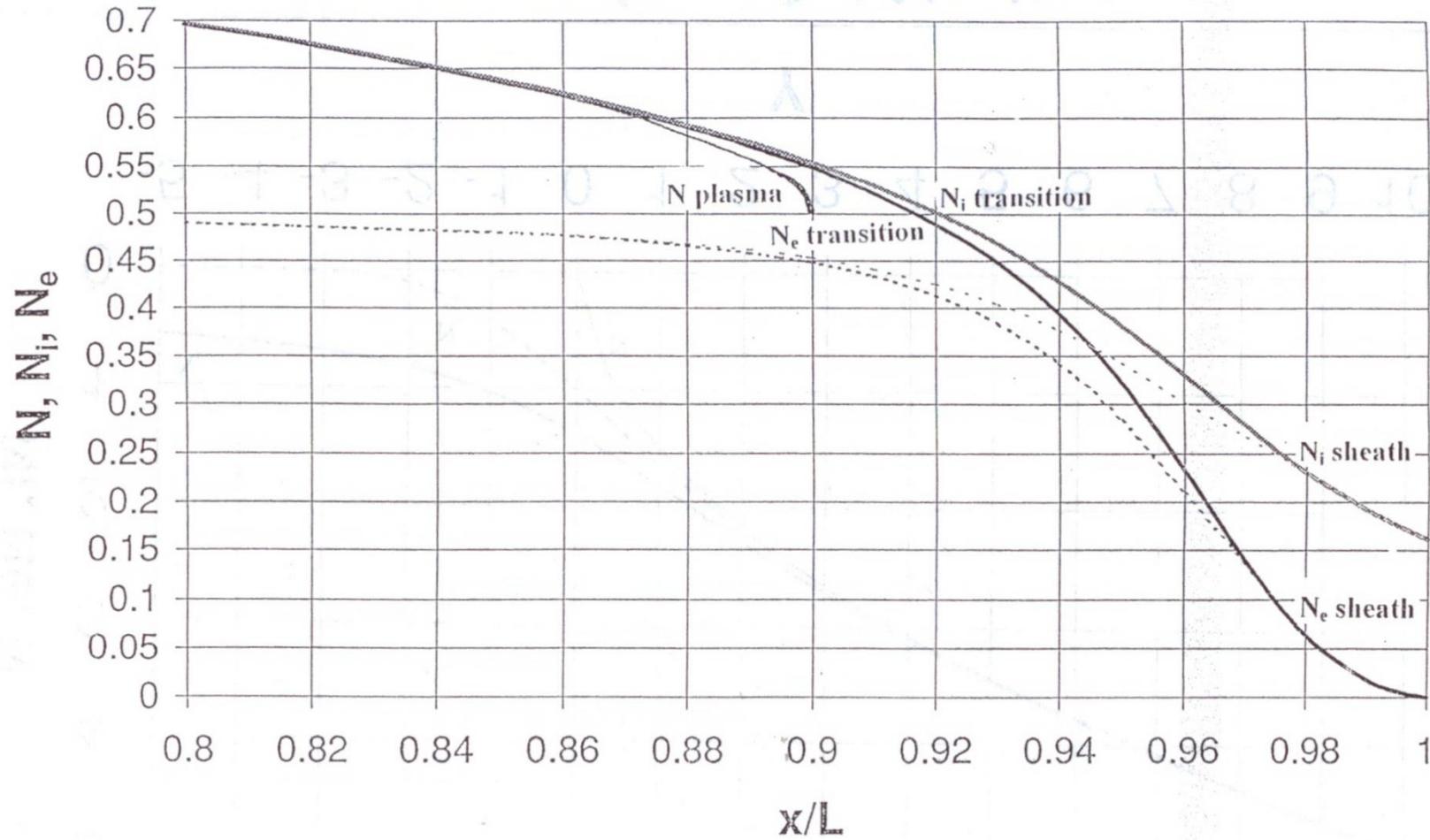
COLLISIONAL SHEATH (const λ_i)



$$Y = (x_p - x) / \lambda_{D0}^{1/5} L^{1/5}$$



COLLISIONLESS SHEATH STRUCTURE





GENERALISATIONS OF THE BOHM CRITERION

Let us write the conventional criterion as $M_i/kT_e = 1/v_i^2$, then historically the first generalisation was obtained by Harrison and Thompson (1968). They considered a wall-directed ion distribution, giving –

$$M_i/kT_e = \int_0^\infty v_i^{-2} f_i(v_i) dv_i / \int_0^\infty f_i(v_i) dv_i. \quad (1)$$

The next obvious generalisation is a non-Maxwellian electron distribution, when the lhs becomes –

$$M_i/m_e \int_{-\infty}^\infty -v_e^{-1} \partial(f_e(v_e)/\partial v_e) / \int_{-\infty}^\infty f_e(v_e) dv_e \quad (2)$$

Further generalisations follow from including more than species, and Braithwaite and Allen working inwards from the wall obtained for the situation with two Maxwellian electron species with temperatures T_{eh} and T_{ec} and densities at the ‘plasma edge’ n_{eh} and n_{ec} –

$$M_i v_i^2 = kT_{eh} T_{ec} (n_{eh} + n_{ec}) / (n_{eh} T_{ec} + n_{ec} T_{eh}). \quad (3)$$

We should note that the densities are local densities and may differ significantly from the central density.

That difficulty was overcome by Franklin and Snell since they gave the plasma solution for the analogous situation in an electronegative plasma where T_e and T_n replace T_{eh} and T_{ec} finding –

$$M_i v_i^2 = kT_e T_n (n_e + n_n) / (n_e T_n + n_n T_e), \quad (4)$$

but being able to relate the edge values to the central values.

Now if one considers two ion species as did Riemann, the form is different, and working in from the wall one obtains –

$$(n_1 + n_2) / kT_e = n_1 / M_1 v_1^2 + n_2 / M_2 v_2^2, \quad (5)$$

but again one has local values for the ion densities.

However in the particular case of ionization by electron impact and a collisionless plasma, Franklin has shown more recently that then each species obeys its own criterion independently i.e. –

$$M_1 v_1^2 = kT_e \text{ and } M_2 v_2^2 = kT_e \quad (6)$$



附錄B



Derivation of the flux to a surface, given density and average velocity.
 Say that $f(\mathbf{v})$ is the distribution of particles in velocity space.
 To find which ones will hit a unit area of the wall in a unit time, dt ,
 compute:

$$\Gamma = \text{flux to the wall} = \frac{\# \text{ striking}}{\text{unit area} \cdot \text{unit time}}$$

$$= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{v=0}^{\infty} f(\mathbf{v}) v(\cos \theta) v^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, dv$$

$$= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{v=0}^{\infty} f(\mathbf{v}) v(\cos \theta) \, d^3\mathbf{v}$$

where $d^3\mathbf{v}$ is a shorthand for $v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv$ and θ is only integrated from $\theta=0$ to $\pi/2$ since the particles from $\pi/2 > \theta > \pi$ are going away from the wall. The $v(\cos \theta)$ is the component of the particle's velocity vector that is perpendicular to the wall segment.



$$\Gamma = 2\pi(1/2) \int_0^{\infty} f(v)v^3 dv = \pi \int_0^{\infty} f(v)v^3 dv$$

The mean speed \bar{v} is defined as

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{v=0}^{\infty} f(v)v d^3v = \frac{1}{n} (2\pi)(2) \int_0^{\infty} f(v)v^3 dv = \frac{4\pi}{n} \int_0^{\infty} f(v)v^3 dv$$

Therefore, due to (1) and (2):

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$