

02;04;07;12

Исследование деструкции молекул силана в импульсном объемном разряде

© А.К. Шуаибов, Л.Л. Шимон, А.И. Дащенко, А.И. Миня

Ужгородский государственный университет

Поступило в Редакцию 4 июня 1998 г.

Приводятся результаты исследования электрических и оптических характеристик импульсного поперечного разряда, зажигаемого в объеме $54 \times 2.0 \times 0.7$ см на смеси Ar + 4% SiH₄. Изучались обзорные спектры излучения плазмы, временные и ресурсные характеристики излучения продуктов деструкции молекул силана. Данный разряд представляет интерес для получения покрытий из пористого кремния на больших площадях.

Импульсные объемные разряды (ИОР) в среде фреона (CF₄) применялись в плазмохимии для травления пленок фоторезиста [1], где наблюдалась высокая эффективность химически активных продуктов деструкции молекул фреона. Представляет интерес и применение подобных разрядов для получения полупроводниковых пористых покрытий на основе кремния. Получение тонких пленок кремния проводится в основном при помощи слаботочных разрядов в силане ($[\text{SiH}_4] \leq 10^{15} \text{ см}^3$) при небольшой концентрации электронов ($n_e \leq 10^9 \text{ см}^3$) [2] или при осаждении атомов Si из газовой среды мощным эксимерным лазером на подложку, нагретую до 300–400°С [3,4]. Применение ИОР позволит увеличить величину n_e на 5–6 порядков, а концентрацию силана более чем на порядок. Это важно для ускорения процесса осаждения кремний-содержащих покрытий. Особый интерес представляет также изучение условий получения в плазме поперечного разряда больших кремний-содержащих кластеров, в том числе и фуллеренподобных (Si₆₀H₆₀), что важно для разработок оптикоэлектронных приборов на основе люминесценции пористого кремния.

В данной работе приводятся результаты исследования деструкции молекул силана в импульсном объемном разряде, зажигаемом в смеси Ar + 4% SiH₄ при давлении $P = 1\text{--}10$ кПа.

Эксперименты по деструкции молекул силана проводились в излучателе эксимерного лазера с накачкой поперечным разрядом и авто-

матической искровой предьонизацией [5,6]. Объем разряда составлял $54 \times 2.0 \times 0.7$ см. Величина основной накопительной емкости генератора импульсных напряжений составляла 40 нФ, а обострительной — 34 нФ. Коммутатором служил тиратрон ТГИ1 1000/25. Система регистрации характеристик ИОР аналогична применявшейся в [7]. Остаточное давление в разрядной камере было ≤ 10 Па. Перед заправкой исследуемой смеси камера неоднократно промывалась гелием и смесью Ar/SiH₄.

В обзорном спектре излучения плазмы ИОР наиболее интенсивным было широкополосное излучение молекул ArH* в области 250–400 нм с $\lambda_{\max} = 300$ нм [8] и полос N₂(C–B). Из атомарных продуктов деструкции SiH₄ наиболее интенсивной была линия с $\lambda = 288.2$ нм SiI ($3p^2\ ^1D_2 - 4s^1\ P_1^0$) [9]. Водород в спектрах излучения ИОР представлен линией $\lambda = 486.1$ нм H β . Наблюдались также отдельные слабые линии ArI и SiII. В начальные моменты зажигания ИОР в основном наблюдались линии излучения возбужденных атомов кремния. На рис. 1 приведены зависимости интенсивности излучения линии 288.2 нм SiI и H β от количества разрядных импульсов ИОР на смеси Ar/SiH₄. Диагностику возбужденных атомов кремния в плазме ИОР возможно проводить по линии $\lambda = 288.2$ нм SiI. Ее зависимость от величины количества разрядных импульсов ИОР характеризуется двумя максимумами. Первый из них всегда наблюдался в начале зажигания разряда в свежеприготовленной смеси ($n = 0$), а второй — при $n = (2-3) \cdot 10^3$ pul. С увеличением энерговклада в разряд в четыре раза величина максимумов увеличивалась, их ширина уменьшалась, и максимумы сдвигались в сторону меньших n . Первый максимум интенсивности излучения SiI в зависимости от n обусловлен деструкцией исходной молекулы SiH₄, а второй — деструкцией производных силана — Si₂H₄ или Si₂H₆, эффективно образующихся в плазме на основе молекул силана [2]. Для линии H β было характерным увеличение интенсивности с ростом n , что указывало на образование атомов H* при деструкции молекул силана и их производных. Выход интенсивности излучения H β в насыщение также зависит от величины энерговклада в разряд и указывает на практически полную деструкцию молекул SiH₄ и более сложных соединений атомов кремния с водородом, находящихся в разрядном объеме.

На рис. 2 приведены осциллограммы тока и излучение ИОР на разных стадиях деструкции плазмы на смеси Ar/SiH₄. При работе с низкими давлениями рабочей среды наблюдалось значительное рассогласование импедансов плазмы и генератора накачки, что приводило к появлению

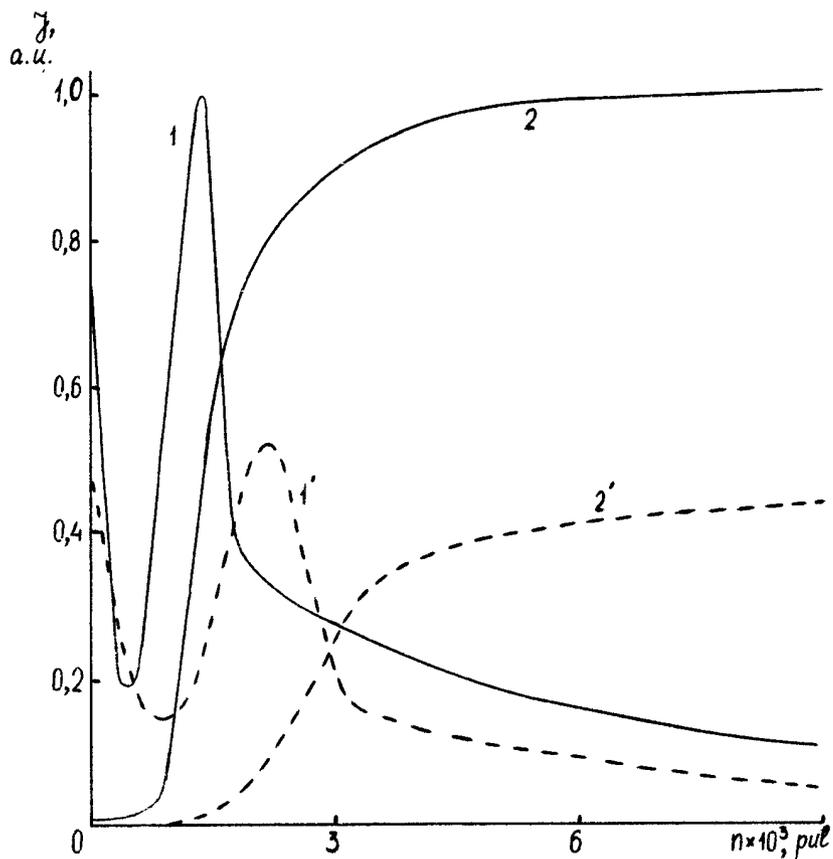


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения продуктов деструкции молекул силана от количества импульсов ИОР в смеси: $\text{Ar/SiH}_4 = 4.6/0.19$ кПа при $U_3 = 15$ (1, 2) и 7.5 кВ (1', 2'): 1, 1' — 288.2 nm SiI (3p–4s); 2, 2' — 486.1 nm H β .

3–4 волн тока-накачки с длительностью полуволны 50–100 ns. Ширина импульсов излучения на переходе 288.2 nm SiI была максимальной в начальный момент времени, а ее максимум достигался только после второй полуволны тока-накачки. Со временем длительность переднего

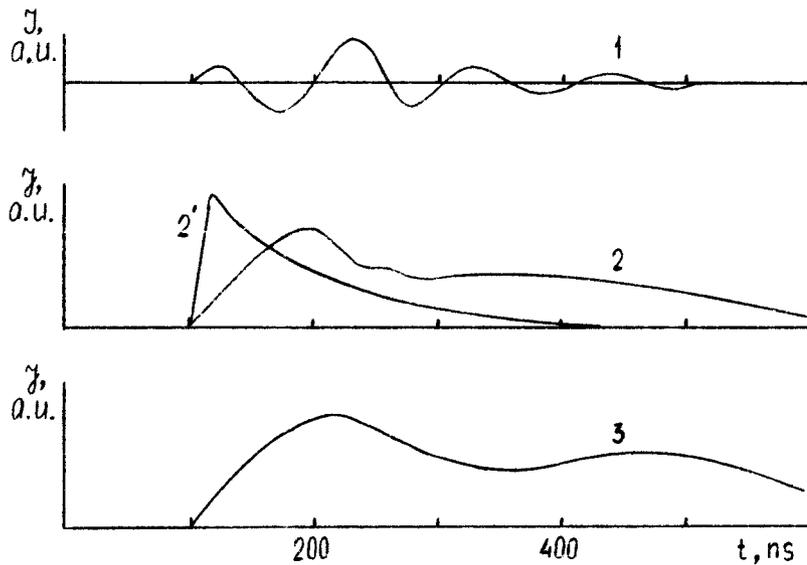


Рис. 2. Осциллограммы тока (1) и излучения продуктов деструкции ИОР в смеси Ar/SiH₄, при $U_3 = 15$ kV на разных временных стадиях работы излучателя с поперечным разрядом: 2, 2' — 288.2 nm SiI ($n \leq 10$; $n \geq 2 \cdot 10^3$ pul), 3 — H β ($n \geq 4 \cdot 10^3$ pul).

фронта импульса излучения Si*I уменьшалась, а сам импульс укорачивался. Такое поведение соответствует форме ресурсной характеристики данной линии SiI. Излучение линии H β по длительности было ≥ 500 ns и наиболее сильно проявлялось при $n \geq 10^3$ pul. Данные временные характеристики излучения указывают на разные механизмы образования возбужденных атомов кремния с ростом величины n . Уменьшение давления смеси Ar/SiH₄ в три раза не приводило к значительным изменениям в поведении излучения SiI* и H β со временем или ростом n . Уменьшение зарядного напряжения до 7.5 kV проводило к появлению на заднем фронте импульсов излучения атомов Si* 2–3 максимумов длительностью 50 ns (при $n \geq 4 \cdot 10^3$). Такой характер излучения на переходе Si*I может быть обусловлен вкладом разных каналов диссоциативного возбуждения продуктов деструкции силана: Si₂H₄ и Si₂H₆.

После 10–15 заправок излучателя смесью Ar/SiH₄ ($P = 5–10$ кПа) и обработки на каждой из них — 10^4 pul электроды поперечного разряда и внутренняя поверхность разрядной камеры покрывались пористым слоем (~ 0.5 мм) соединений кремния коричневого цвета. Подобные продукты синтеза силана (пористая коричневая пленка на кварцевой подложке) были получены в лазерной искре на смесях инертных газов с молекулами SiH₄ ($P = 1–20$ ат) [4]. Рентгеноструктурный анализ покрытия, проведенный в данной работе, показал, что оно имеет структуру ($d = 50–100$ нм), близкую к кристаллам кремния.

Таким образом, исследование деструкции силана в импульсном объемном разряде показало, что при высоких давлениях SiH₄ ($\geq 10^{16}$ см⁻³) и $n_e \geq 10^{14}$ см⁻³ получен однородный разряд, пригодный для получения пористого кремнийсодержащего покрытия рабочей поверхности большой площади ($S \leq 30 \times 60$ см); линия 288.2 нм SiI может применяться в качестве диагностической при деструкции молекул силана (и его производных) и получении пористого кремнийсодержащего покрытия.

Список литературы

- [1] Королев Ю.Д., Месяц Г.А., Ярош А.М. // Хим. выс. энерг. 1987. Т. 21. В. 5. С. 464–468.
- [2] Стекольников А.Ф., Иванов О.М., Переверзев А.Е. и др. // Физ. низкотемп. плазмы. Ч. 1. Мат. VIII Всес. конф. Минск, 1991. С. 27–28.
- [3] Баранов В.Ю., Борисов В.М., Степанов Ю.Ю. // Электроразрядные эксимерные лазеры на галогенидах инертных газов. М.: Энергоатомиздат, 216 с.
- [4] Батище С.А., Кузьмук А.А., Малевич Н.А. // Лазерная физика и спектроскопия. Труды III конф. по лаз. физ. и спектроскопии. Минск, 1997. Т. 1. С. 59–62.
- [5] Неймет Ю.Ю., Шуаибов А.К., Шевера В.С. и др. // ЖПС. 1990. Т. 53. В. 2. С. 337–339.
- [6] Неймет Ю.Ю., Шуаибов А.К., Шевера В.С. // ПТЭ. С. 203.
- [7] Шуаибов А.К. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 1. С. 85–90.
- [8] Moller T., Beland M., Zimmerer G. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 136. N 6. P. 551–556.
- [9] Стриганов А.Р., Одинцова Г.А. // Таблицы спектральных линий атомов и ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1982. 312 с.