

TEA CO₂ 激光诱发 SiH₄ 等离子体 发光动力学研究*

傅广生 董丽芳 李晓苇 韩理 张连水 吕福润

(河北大学物理系, 保定)

1989年1月2日收到

本工作采用时间分辨的 OES 技术, 研究了 TEA CO₂ 激光诱发 SiH₄ 等离子体过程。探测到了 Si, Si⁺, Si²⁺, SiH⁺, SiH, Si, 和 H, 并测量了它们的时间演变过程; 实验还研究了 OES 随样品气压和激光能量的变化; 探讨了 SiH₄ 的分解及其碎片之间的反应过程, 提出 SiH₄ 的主要分解通道为产生 Si 的通道。本工作对 SiH₄ LPCVD 动力学研究有重要意义, 对低温等离子体研究也有一定参考价值。

主题词 LPCVD, SiH₄ 分解通道

一、引言

近来, 激光诱导气相等离子体化学反应的方法在材料研制、加工和合成等方面的成功^[1-2], 诱发了人们对激光等离子体中发生的物理化学过程的极大兴趣, 人们期望搞清等离子体反应的中间过程, 从而有效地控制等离子体, 改善材料性能。

实验证明采用激光等离子体化学气相沉积 (LPCVD) 方法用 SiH₄ 沉积硅薄膜是可行的^[3], 而其膜生长动力学研究对 SiH₄ 激光等离子体提出了一系列问题: SiH₄ 在激光等离子体中如何分解? 形成哪些含硅的中间产物? 特别是 SiH₄ 分解主要通道的确定, 更为人们所关心。

本工作用强 TEA CO₂ 脉冲激光辐照 SiH₄/H₂ (及 SiH₄/Ar) 系统, 产生等离子体, 所有的实验条件均控制在长膜范围内, 对等离子体发光进行了时间分辨的光谱测量, 得到了 SiH₄ 分解碎片的演变过程, 探讨了激光等离子体中 SiH₄ 的分解及其反应过程。在此基础上, 我们认为产生 Si 的通道为 SiH₄ 的主要分解通道。

二、实验装置与实验方法

如图 1 为 OES 实验装置图。反应室为一不锈钢制成的长方体容器, 六个表面各有一个窗口。TEA CO₂ 激光器^[3]未选频输出主要为 10P₍₂₀₎, 激光能量为 0.5—2joule, (用碳斗能量计测量激光能量) 在电源电压 16—22kV 内满足线性关系。激光脉冲呈尖峰状, 并伴随一个底宽约为 2μs 的尾部, 尖峰半宽度为 100ns。激光器重复速率工作, 本实

* 国家自然科学基金资助项目。

验采用 5 脉冲/秒。实验中 CO_2 激光从右窗口垂直入射，经 $f = 7.5\text{cm}$ 的锗透镜聚焦在

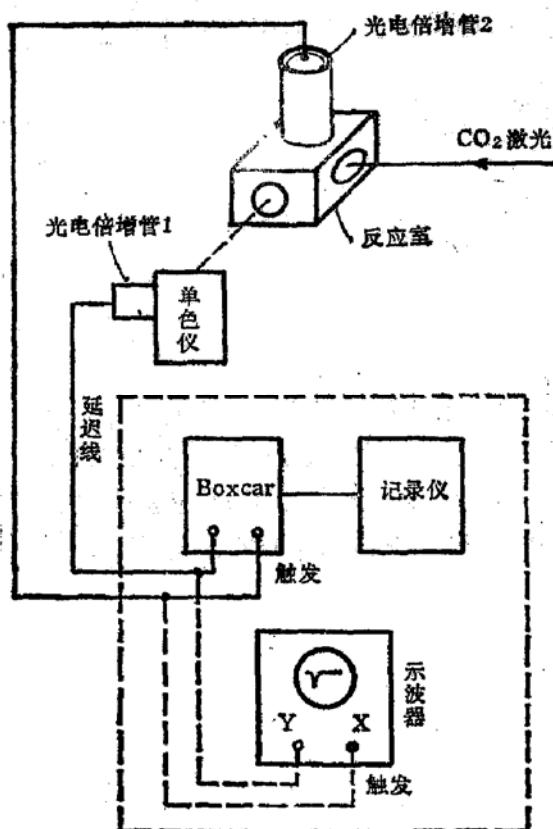


图 1 OES 实验装置图

SiH_4/H_2 系统被激光击穿，样品选用含 2.5% SiH_4 的 SiH_4/H_2 (及 SiH_4/Ar) 混合气体，气压为 48—360 托，系统真空度为 5×10^{-3} 托，整个接收系统进行了仔细地光电屏蔽及线性校准。

三、实验结果

SiH_4/H_2 系统被激光击穿，发出粉红色的闪光，用光电倍增管接收该闪光，示波器进行观察，引出 CO_2 激光器的触发信号作示波器的外触发。观察结果表明：等离子体发光时间达几微秒，半宽度 280ns，波形具有两个峰，如图 2 所示。改变样品气压，发光强度及两峰相对强度发生变化，但两峰相对位置不变。图 3 为发光强度随气压和激光能量的变化关系，(a) 表明：气压为 180 托左右时发光较强，同 SiH_4 的分解量的气压变化关系一致^[4]；(b) 表明：发光随激光能量增加而变强，能量较高时出现饱和，这亦和 SiH_4 分解量的变化一致^[4]；另外实验中发现气体不击穿时 SiH_4 分解量甚微。

实验测量了 2500—8400 Å 区间内 SiH_4/H_2 被击穿后的发射光谱，图 4 为其中一部分。由此得到如下碎片的发射谱线及相应的跃迁：

Si : 2506 Å, 2514 Å, 2516 Å, 2524 Å, 2528 Å, 2881 Å^[5] 及 $4S^1P^0 \rightarrow 3P^2S$ 的 3906 Å^[6];

H : 6562 Å (H_α), 4861 Å (H_β), 4340 Å (H_γ);

反应室的 Cu 靶前，诱发 SiH_4/H_2 (SiH_4/Ar) 系统击穿(放置 Cu 靶是为了在较大气压范围内使 SiH_4 击穿)。焦点荧光穿过前窗口射入单色仪，单色仪波长进行扫描，扫速可调。用光电倍增管 1 接收自单色仪分光后的信号，用延迟线延迟 200ns 后输入到 Boxcar 积分器，X-Y 函数记录仪画谱。为了进行时间分辨测量，用另一只光电倍增管直接接收焦点荧光到 Boxcar 的外触发，作为气体击穿的开始时刻。实验利用 Boxcar 的取样功能，画出了总发射光谱及击穿后某确定时刻的发射光谱，用 SR-37 型二踪示波器观察了每条谱线的时间波形，测量了 OES 随实验条件的变化。实验中使用的单色仪为 WDG 500-1 型光栅单色仪(北京第二光仪厂)；光电倍增管 1 为 GDB-333 型(国营华东电子管厂)；光电倍增管 2 为 R456(日本滨松公司)；Boxcar 积分器为 BP-100 型(江西庐山电子仪器厂)；记录仪为 LZ 3-200 型(上海自动化仪表厂)。

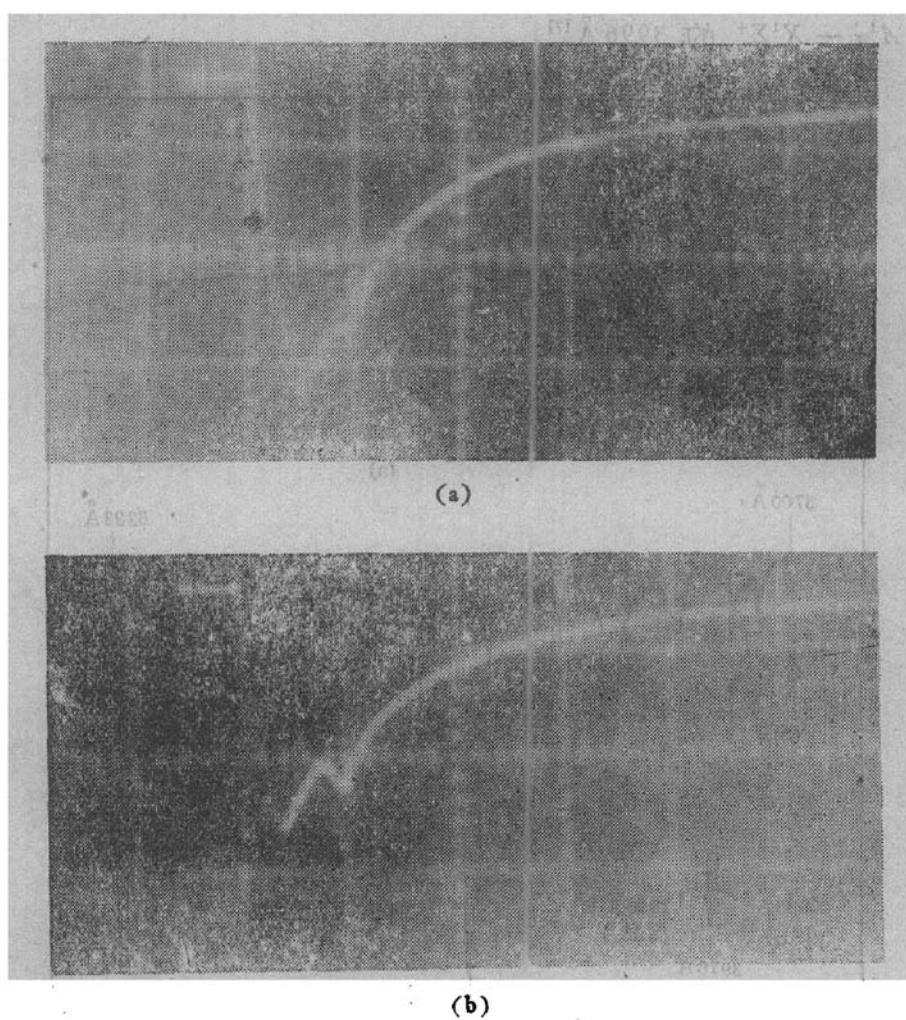
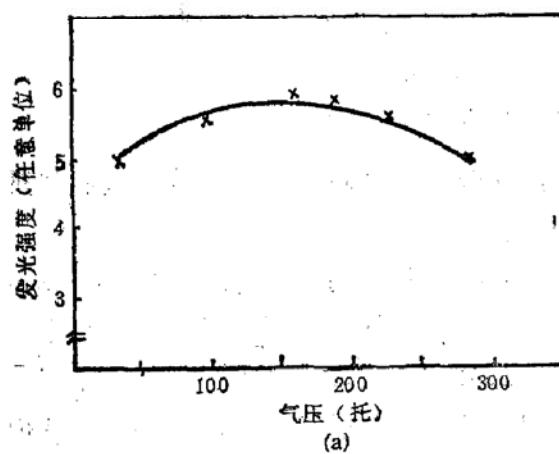
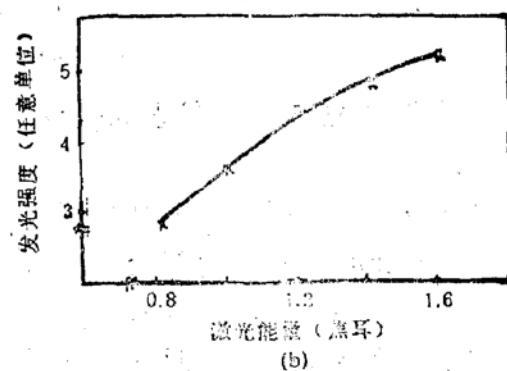


图2 发光时间波形照片 电源电压 17.5kV, 示波器 0.5V/cm, 0.2μs/cm $f = 7.5\text{cm}$
 (a) $P = 180$ 托, (b) $P = 280$ 托



(a) 发光强度与气压的关系



(b) 发光强度与激光能量的关系

图3 发光强度变化曲线

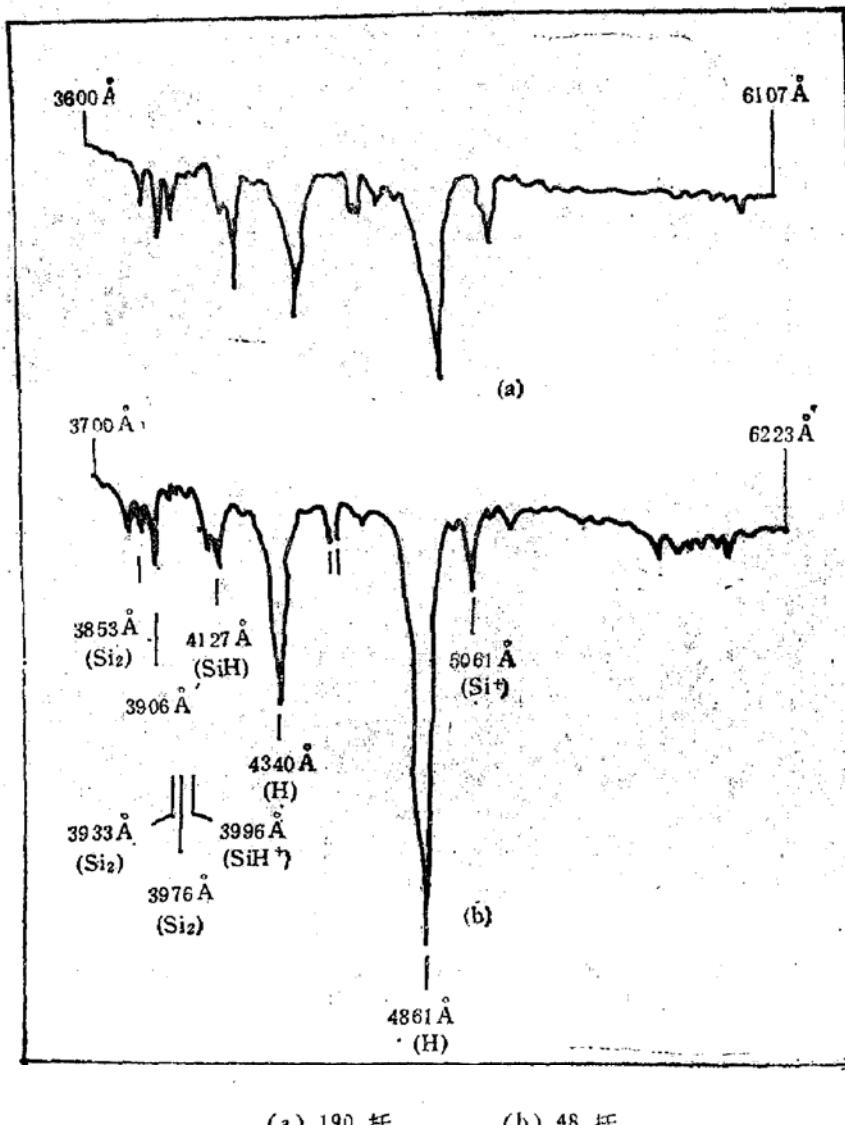
Si²⁺: 4552 Å, 4567 Å^[6];

Si⁺: 5061 Å^[6] 及 $4P^2P^0 \rightarrow 4s^2S$ 的双线 6347 Å 及 6375 Å^[6];

Si₂: H(³Σ_u⁻) - X(³Σ_g⁺) 跃迁中的 3853 Å, 3933 Å 及 3976 Å^[7];

SiH: A(¹Δ) - X²π 的 4127 Å^[7];

SiH^+ : $A^1\pi - X^1\Sigma^+$ 的 3996\AA [7].



(a) 190 托 (b) 48 托
图 4 SiH_4 激光等离子体发射光谱

另外光谱中还有几条较弱的谱线 5750.9\AA , 5795\AA , 5864\AA , 5945\AA 等, 尚待进一步确定。

脉冲激光产生的等离子体中化学反应异常迅速, 因而中间产物的时空分布测量对于反应通道的确定是极其重要的。鉴于此, 用 1ns 的取样时间测量了 SiH_4/H_2 被击穿后 260ns 内, 每隔 30ns 时刻的 OES, 图 5 为其中一部分。结果表明 OES 的形状是随时间变化的, 这说明不同碎片的时间演变过程不同。进一步用示波器观察每一条谱线, 发现所有的谱线均在击穿时刻开始出现, 但有不同的时间行为, 其中 H 及 Si 谱线持续时间较长; 另外有些谱线具有时间双峰结构。详细结果见表 1。

为搞清不同条件下中间产物的种类分布及能态分布, 特别是它们对膜生长的影响, 实验测量了各条谱线强度随激光能量及样品气压的变化关系。结果表明: 所有谱线的强度均随激光能量的增加而变大, 能量较高时出现饱和, 如图 6(a) 所示; 图 6(b) 为谱线强度随气压的变化关系: H_a, Si 及 Si⁺ 的谱线强度在气压 180 托附近最大, 而其它谱线

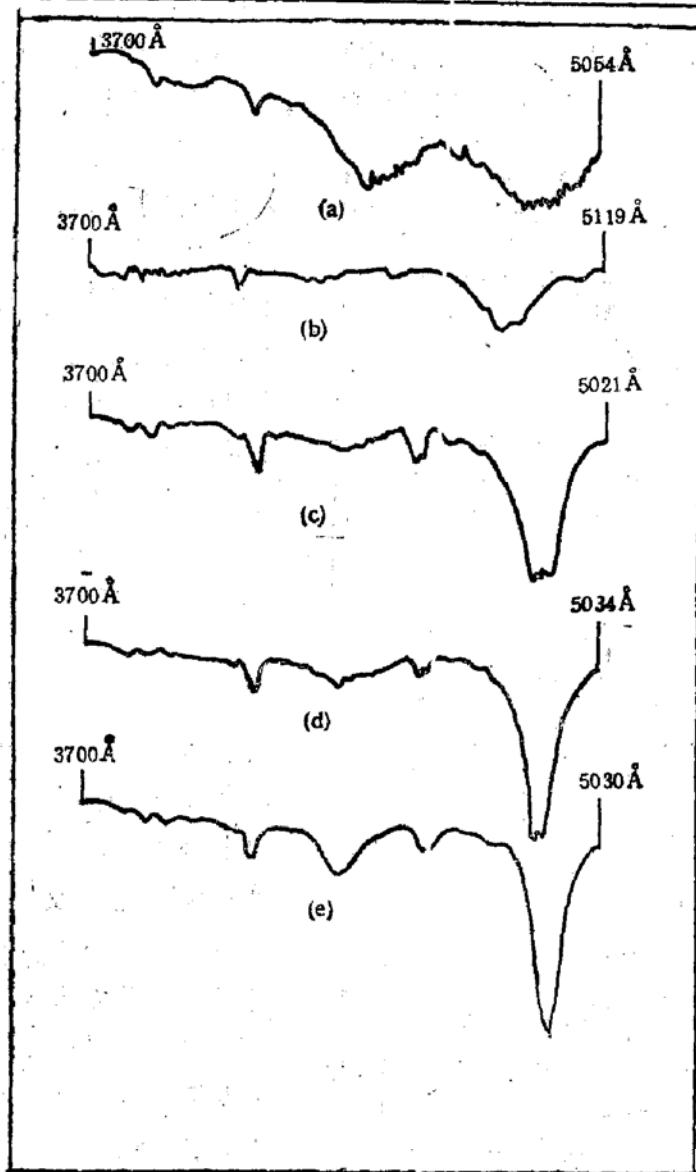


图 5 几个不同时刻的 SiH₄ 等离子体发射光谱
 (a) 30ns (b) 90ns (c) 120ns (d) 180ns (e) 260ns 样品气压 170 托, 激光器电源电压 17.5 kV

表 1 各谱线的时间特性

谱 线	峰值位置		相对强度		半宽度	
	峰 1	峰 2	峰 1	峰 2		
H	6562 Å	130ns	230ns	300	400	0.75μs
	4861 Å	100ns	400ns	100	100	1.50μs
	4340 Å	80ns		10		1.00μs
Si ²⁺	4567 Å	60ns	120ns	10	10	0.20μs
	4552 Å	70ns	120ns	10	14	0.20μs
Si ⁺	6347 Å		80ns		35	0.20μs
	6375 Å		70ns		70	0.20μs
SiH	4127 Å		90ns		30	0.20μs
Si ₂	3853 Å		90ns		15	0.20μs
Si	3905 Å		90ns		30	0.80μs
	2881 Å		90ns		500	3.00μs

的强度均随气压的升高而减小。实验还观察了具有时间双峰结构的谱线随气压的变化，发现两峰的位置不随气压变化，但当气压变低时，后峰逐渐平缓。

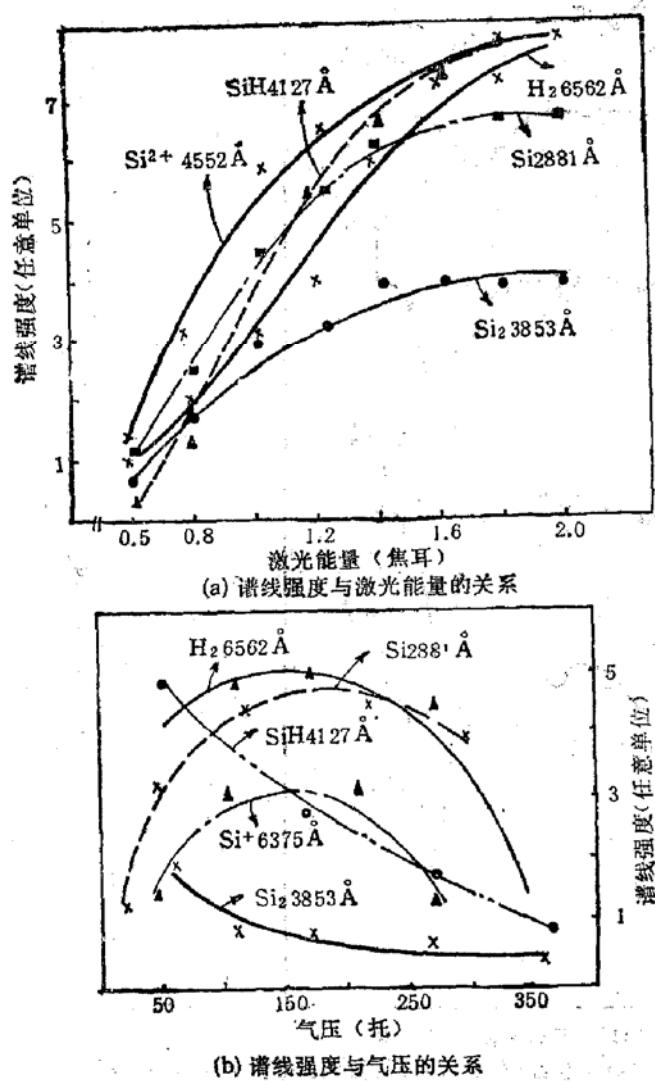
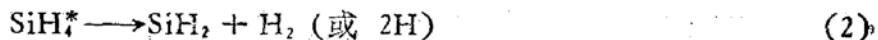


图 6 谱线强度变化曲线

SiH_4 的主要分解通道，对于激光淀积薄膜的研究是十分重要的。Thomas F. Deutsch 等人^[8]认为同 SiH_4 红外光解一样^[9]，激光等离子体中 SiH_4 的主要分解通道也是产生 SiH_2 的通道。但是他们的实验没有采用直接方法鉴定，就否认 Si 原子的存在，也没有考虑到伴随着激光等离子体形成而出现的激波^[10]会使 SiH_4 分解成 SiH_2 等问题。而且，①我们发现在 SiH_4 的激光等离子体发光中 Si 谱线很强，而 SiH_2 没有明显可测的谱线；② SiH_4 不击穿时分解量极小，而击穿后分解量猛增，说明 SiH_4 在击穿与不击穿条件下的分解过程不同。

由对称性考虑， SiH_4 是正四面体型分子，它有四个简正振动模式 ν_1, ν_2, ν_3 和 ν_4 。用 CO_2 激光 $10P(20)$ 线辐照 SiH_4 ，激发的是其 ν_4 模式，其离解能为 2.1eV ，由振型（参考图 7(a))分析，该模式激发所对应的 SiH_4 分解通道可能是：

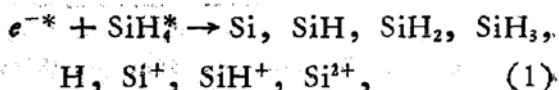


这可解释 SiH_4 红外多光子离解结果^[11]。注意到 ν_4 模式被激发后，由于 ν_2, ν_4 模式之间频

为了搞清 H_2 对 SiH_4/H_2 激光等离子体的影响，在 $3700-6840\text{\AA}$ 光谱范围内测量了充 Ar 的 SiH_4 激光等离子体发射光谱，除得到强的 Ar 发射谱外，所得到的含 Si 碎片的发射谱线与充 H_2 的基本相同，得到了强的 $H_{\alpha, \beta, \gamma}$ 谱线发射，排除了 H 原子发射来源于稀释 H_2 分子的可能性。

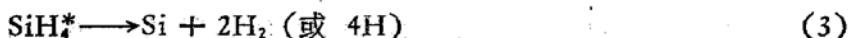
四、讨 论

用 CO_2 激光 $10P(20)$ 线辐照 SiH_4 ，由于其波数 $\nu = 944.18\text{cm}^{-1}$ ，与 SiH_4 ν_4 带中一条波数为 944.21cm^{-1} 的吸收线十分相近，因而一些 SiH_4 分子将通过碰撞多光子吸收过程而被激光激发，形成高激发态的 SiH_4^* 分子，这些 SiH_4^* 分子之间相互碰撞发生能量转移，引起 SiH_4 分解，同时产生一些电子和离子，引发激光等离子体形成，使大量 SiH_4 发生分解，即：

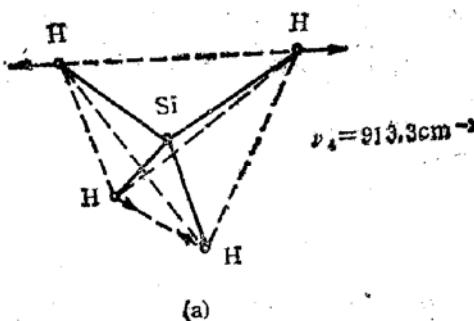


在上述众多的分解通道中，确定

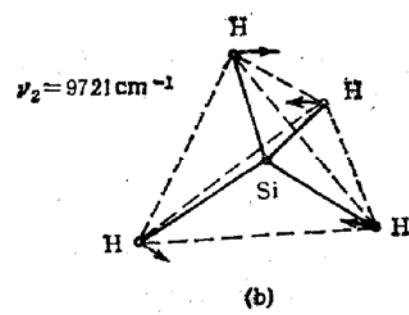
率仅相差 59 cm⁻¹, 并有很强加里奥利相互作用, 两模式之间可以发生迅速地近共振能量转移, 而使 ν_2 模式也被激发^[12], ν_2 模式的离解能为 4.4 eV。按图 7(b) 分析, 对应着 ν_2 模式激发, SiH₄ 的分解通道可能为:



因而激光的激发将可引发如(2)(3)所示的两个分解过程。



(a)

(a) SiH₄ 的 ν_4 模式

(b)

(b) SiH₄ 的 ν_2 模式图 7 SiH₄ 的 ν_2 , ν_4 模

为确定 SiH₄ 激光等离子体中的主要分解通道, 我们进一步研究了作为主要激发源的碰撞电子的能量分布:

假定在激光脉冲作用期间, 电子速度按 Maxwell 分布, 则电子的平均能量为 $\frac{3}{2} kT_e$,

其中 k 为 Boltzmann 常数, T_e 为等离子体温度。用 OES 谱线相对强度计算 T_e :

选 OES 中 H_α, H_β 两条谱线计算, 参照图 8, 假定粒子在能级上的分布服从 Boltzmann 分布, 则可推得:

$$kT_e = (E_4 - E_3) \frac{1}{\ln \left[\frac{I_\alpha \nu_\beta g_4 A_{42}}{I_\beta \nu_\alpha g_3 A_{32}} \right]} \quad (4)$$

其中: A_{42}, A_{32} 分别为能级 4—2 之间及 3—2 之间的跃迁几率;

g_3, g_4 分别为能级 3、4 的简并度;

I_α/I_β 为 H_α 相对于 H_β 的强度。

在典型的实验条件 $P_0 = 200$ 托, $T_0 = 300$ K, 激光器电源电压 17.5 kV 时得到的 OES 中, $I_\alpha/I_\beta = 2.6$, 将该数据及

$$g_4 A_{42} = 0.324 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ [13]}$$

$$g_3 A_{32} = 0.923 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ [13]}$$

等, 代入(4)算得该条件下

$$T_e = 3.2 \text{ eV}$$

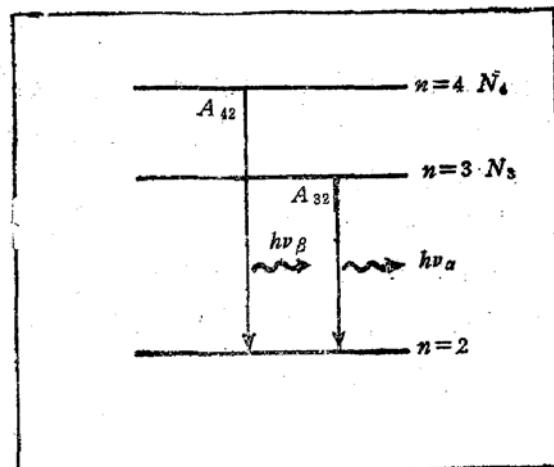


图 8 H 原子能级

故在典型成膜条件下，电子的平均能量为 4.8eV，该值接近于 SiH_4 分解成 Si 所需的活化能 4.4eV，而与分解为 SiH_2 所需活化能 2.1eV 偏离较远。我们还由反韧致辐射理论，计算得 $T_e = 3.76\text{ eV}^{[2]}$ ，注意到此计算中忽略了辐射及其他损耗，二者合理的一致。

此外，由图 6 的实验结果知，Si 及 H 谱线随实验条件的变化与 SiH_4 分解量^[4]的变化相同，而其它谱线则不然，亦说明 Si 及 H 的行为直接反映了 SiH_4 的分解特性；综上分析，再注意到 SiH_4 一击穿，Si 及 H 谱线立即出现的时间特性，我们认为 SiH_4 在激光等离子体中的主要分解通道可能是产生 Si 的通道，而不是产生 SiH_2 的通道。

由此可对一些实验结果进行解释：在激光等离子体中，化学反应十分剧烈， SiH_4 分解出来的碎片 (Si, H) 之间相互碰撞，会立刻产生新的产物，如：



由于 SiH 同 Si_2 一样亦为二级产物，因而其谱线强度随实验条件的变化关系，以及本身的时间演变过程均与 Si_2 十分相似（参见图 6 及表 1，应将数据归一化处理后再比较。）。

据 [15] Michael E. Coltrin 给出(7)式的反应速率常数为：

$$9.31 \times 10^{-12} e^{-2/kT} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$$

他们还援引 [16] 给出反应



的反应速率常数为

$$5.00 \times 10^{-12} e^{-52.2/kT} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$$

可见，在任何温度下，反应(7)均比(2)来得快，故一旦 SiH_4 分解出 Si 原子，则 SiH_2 可由 Si 原子同 SiH_4 的碰撞产生，这也许是 OES 中观察不到 SiH_2 ，而在质谱分析中却观察到^[3]的原因之一。

此外，我们从产生 Si 原子为 SiH_4 主要分解通道之观点出发，参考 Si 谱线随实验条件的变化关系，以及已有的激波结果^[10]，计算了 SiH_4 LPCVD 中 Si 膜的淀积速率，结果与实验^[2]符合得很好，该工作另行发表^[17]。

五、结 束 语

本工作采用 OES 方法研究了 SiH_4 激光等离子体的一些物理化学过程，提出了 SiH_4 分解的初步模型，是我们进行 LPCVD 动力学研究工作的一部分。结合以前的研究结果^[2,10]，进一步的工作应弄清：为什么在质谱分析中发现了 SiH_2 及 SiH_3 ，而在 OES 中却没有观察到它们明显可测的谱线？分解碎片的时空分布及对膜生长的影响等问题。上述工作正在进行中。

参 考 文 献

- [1] H. V. Boeing *Journal of Low-temperature Plasma Chemistry* 1, 1(1985).

- [2] 傅广生, 李晓苇, 韩理, 张连水, 董丽芳、吕福润, 《物理学报》363 293(1987).
 [3] 韩理, 张连水, *李晓苇, 傅广生, 薛春银、吕福润河北大学学报 1 72(1987).
 [4] 傅广生, 韩理, 李晓苇, 应用激光联刊, 5 . 6 . 1 (1985).
 [5] 冶金工业部科技情报产品标准研究所编译, 光谱线波长表, 中国工业出版社(1970).
 [6] J. Perrin, *Chem. Phys.*, 67, 167 (1982).
 [7] Dolphus E. Milligan and Marily E. Jacox *J. Chem. Phys.*, 52 2594 (1976).
 [8] Thomas F. Deutsch *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 70 1187 (1979).
 [9] G. G. A Perkins E. R. Austin and F. W. Lampe *J. Am. Chem. Soc.*, 101 1109 (1979).
 [10] 傅广生, 李晓苇, 韩理, 张连水, 董丽芳、吕福润, 中国激光 14 671(1987).
 [11] J. F. O'keefe and F. W. Lampe *Appl. Phys. Lett.*, 42(3), 217(1983).
 [12] J. W. C Johns and W. A Kerner *J. Mol. Spectro.*, 60 400 (1976).
 [13] E. U. Con Don and G. H. Shortley *The Theory of Atomic Spectra* 136 (1935).
 [14] 毛友德, 非晶态半导体, 上海交通大学出版社(1986).
 [15] Michael E. Coltrin *J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology* 131, 425 (1984).
 [16] H. E. O'Neal, 私人通信.
 [17] 董丽芳, 傅广生, 李晓苇, 韩理, 张连水, 吕福润, 半导体学报, 10, 280(1989).

Study on Emission Kinetics of SiH₄ Plasma Induced by TEA CO₂ Laser

Fu Guangsheng, Dong Lifang, Li Xiaowei, Han Li, Zhang Lianshui and Lu Furen

(Department of Physics, Hebei University)

Abstract

The process of SiH₄ Laser plasma using the technique of temporal Optical Emission Spectroscopy (OES) is studied. Some emitting lines of the Si, Si⁺, Si²⁺, SiH, SiH⁺ Si₂ and H are observed, and their temporal evolution are measured. The variation of OES as a function of gas pressure and laser energy are also measured. The dissociation process of SiH₄ and reaction process among dissociated fragments of SiH₄ are discussed. We suggest that the main dissociation process is SiH₄→Si+2H₂(4H). The results are relatively important to the study of SiH₄ LPCVD and the study of Low-temperature plasma.

Key words LPCVD, dissociation process of SiH₄