

УДК 533.6.011.8:536.423.4

О КОНДЕНСАЦИИ СМЕСИ АРГОН — МОНОСИЛАН В СВОБОДНОЙ СТРУЕ

Р. Г. Шарафутдинов, С. Я. Хмель, А. Е. Зарвин*,
Н. Г. Коробейщиков*, В. Ж. Мадирбаев*

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

* Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Выполнено масс-спектрометрическое исследование процесса конденсации чистого Ar и смеси 5 % SiH_4 + 95 % Ar в сверхзвуковой импульсной свободной струе в широком интервале давлений торможения. Установлено, что малая добавка моносилана в аргоне приводит к тому, что конденсация в смеси начинается при меньших давлениях торможения, чем в чистом аргоне, при высоких давлениях торможения в потоке образуются смешанные аргон-силановые комплексы. Определена последовательность стадий формирования кластеров в смеси.

Для изготовления солнечных элементов, тонкопленочных транзисторов, сенсоров и других устройств и приборов требуется разработка методов формирования тонких слоев материалов на больших площадях подложек с высокими скоростями их осаждения. Одним из интенсивно развивающихся методов осаждения пленок является струйный метод [1–7] позволяющий создавать тонкие слои материалов с очень большими скоростями осаждения на больших площадях подложек. Существует несколько модификаций струйного метода, основным элементом которых является свободная сверхзвуковая струя низкой плотности, образующаяся при адиабатическом расширении газа из струйного источника в вакуумную камеру. Струя газообразных реагентов в газе-носителе активируется термически, электронным или фотонным пучком, разрядной или термической плазмой. Образующиеся в потоке активные частицы обеспечивают высокую скорость протекания химических реакций как в потоке, так и на поверхности. Таким образом получены пленки Si, C, AlN, GaN и т. д.

Как известно, при охлаждении газа, вызванном его расширением, возможна конденсация с образованием вначале небольших кластеров, а затем более крупных частиц [8]. Присутствие кластеров и более крупных частиц, особенно в плазме, существенно влияет как на газофазные процессы, так и на процессы осаждения пленок [9–12]. Газом-носителем кремния, из которого формируется основная часть кремнийсодержащих пленок (Si, SiO_2 , SiC и т. д.), является моносилан, чаще всего в смеси с инертными газами или водородом. Представляет интерес изучение конденсации моносилана при его адиабатическом расширении.

Целью настоящего исследования являются масс-спектрометрические измерения состава молекулярного пучка, сформированного из сверхзвуковой свободной струи конденсирующегося чистого Ar и смеси 5 % SiH_4 + 95 % Ar.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33021a), Министерства науки и технической политики РФ (“Перечень уникальных научно-исследовательских и экспериментальных установок национальной значимости”, грант № 06-05) и Министерства образования РФ (грант № ЗН-217-98 по фундаментальному естествознанию).

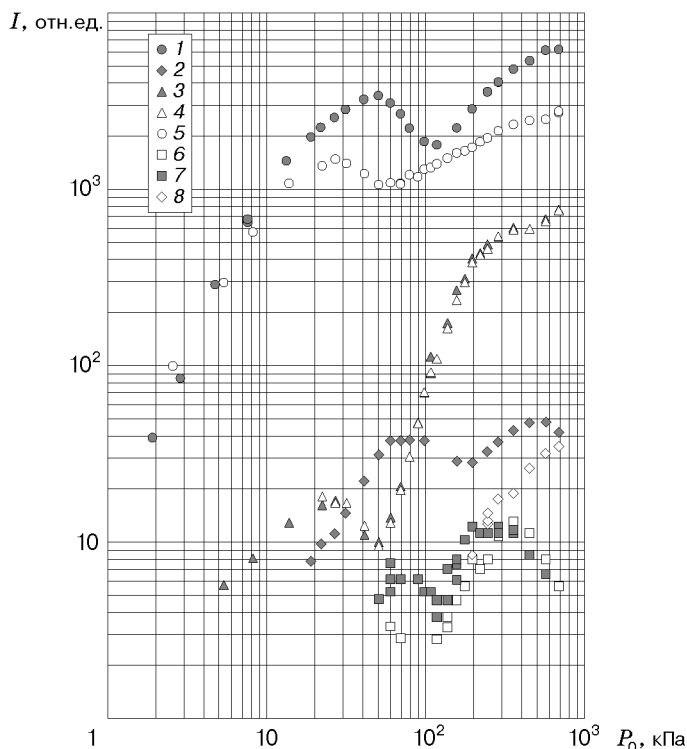
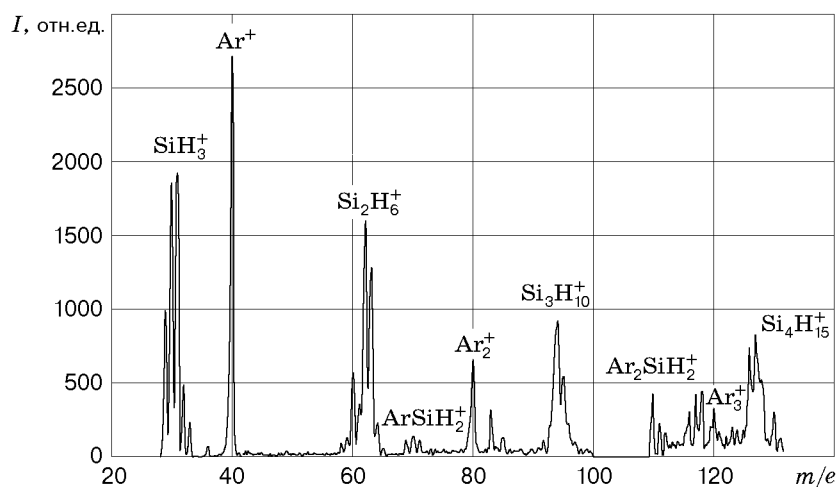


Рис. 1. Зависимости интенсивностей сигналов ионов мономеров и димеров в чистом аргоне (1, 2) и в смеси 95 % Ar + 5 % SiH₄ (3–8) от давления торможения: 1 — $m/e = 40$, 2 — $m/e = 80$, 3 — $m/e = 30$, 4 — $m/e = 31$, 5 — $m/e = 40$, 6 — $m/e = 62$, 7 — $m/e = 63$, 8 — $m/e = 80$

Работа выполнена на комплексе газодинамических стендов ЛЭМПУС Новосибирского государственного университета. Для доказательства наличия кластеров, особенно смешанных, использовался прямой метод исследования конденсации в свободных струях — молекулярно-пучковая масс-спектрометрия [13]. Поскольку при импульсном истечении мгновенный расход изучаемых газовых смесей велик [14], это позволяет изучать процессы конденсации в широком диапазоне параметров.

Вначале исследовался процесс конденсации аргона в свободной струе для проверки метода диагностики и последующего сравнения с конденсацией смеси аргон — моносилан. На рис. 1 представлена зависимость интенсивностей сигналов I ионов мономера ($m/e = 40$) и димера ($m/e = 80$), измеренных в молекулярном пучке, выделенном из потока чистого аргона за звуковым соплом диаметром $d = 1$ мм, от давления торможения P_0 . Давление в масс-спектрометре не превышало $2 \cdot 10^{-5}$ Па, энергия ионизирующих электронов составляла 40 эВ. Считается, что переход к развитой конденсации происходит при давлении, соответствующем максимуму сигнала мономера [15]. В данном случае максимум зафиксирован при $P_0 \approx 50$ кПа. Из рис. 1 следует, что димеры появляются, а значит, конденсация начинается при значительно меньшем давлении (порядка 20 кПа).

Интенсивность сигнала мономера аргона в молекулярном пучке можно описать следующим образом. При малых давлениях, в отсутствие конденсации, сигнал линейно зависит от P_0 . После начала конденсации вследствие роста температуры в струе, перехода части мономеров в кластеры и, возможно, скиммерного взаимодействия сигнал достигает максимума и затем начинает уменьшаться. Последующий рост сигнала обусловлен процессом фрагментации кластеров при электронном ударе. Что касается димерного иона аргона, то первый максимум, по-видимому, объясняется вкладом образовавшихся в струе димеров и фрагментацией малых кластеров, повторный рост — также следствие фрагментации, но из крупных кластеров. Поведение кривых и положение экстремумов, обобщенное по параметру $P_0 d^{0,8}$, хорошо согласуются с известными результатами [8, 15, 16].

Рис. 2. Масс-спектр смеси 95 % Ar + 5 % SiH₄ при $P_0 = 300$ кПа

В тех же условиях получена зависимость интенсивностей отдельных сигналов, регистрируемых в смеси 95 % Ar + 5 % SiH₄ (мономер и димер аргона, SiH₂, SiH₃, Si₂H₆, Si₂H₇), от давления торможения. Следует отметить одинаковое поведение интенсивности сигналов мономеров аргона в смеси и чистом аргоне. При низких давлениях торможения (менее 10 кПа) сигналы практически не различаются. Отличия появляются с началом конденсации. Как и следовало ожидать, добавка 5 % моносилана приводит к тому, что конденсация начинается при существенно меньших давлениях. Кроме того, сигнал мономеров аргона в смеси в условиях конденсации значительно меньше, чем в чистом аргоне. Сигнал димеров аргона в смеси регистрируется при больших давлениях торможения, чем в чистом аргоне, после появления сигнала димерных ионов гидрогенизированного кремния.

Указанные выше особенности обусловлены, по-видимому, тем, что моносилан, конденсируясь быстрее аргона, стимулирует образование смешанных аргон-моносилановых кластеров. Возможность такого процесса показана в работе [17], в которой наблюдалось образование димера ArSiH₄. Переход к развитой конденсации в смеси происходит при давлении порядка 25 кПа, соответствующем максимуму на кривых для мономеров моносилана и аргона. В струе смеси, состоящей из легкоконденсирующейся примеси и газа-носителя, при больших давлениях значительная часть или даже вся примесь может переходить в конденсированное состояние [16]. Кроме того, известно, что в молекулярном пучке кластеров значительно больше, чем в струе, из-за различной скорости поперечного разлета легких и тяжелых частиц [18] (в данном случае тяжелыми частицами являются кластеры). Поэтому резкий рост сигналов мономера моносилана после достижения минимума обусловлен фрагментацией кластеров. Рост кривой мономера аргона после достижения минимума также обусловлен фрагментацией кластеров, так как в противном случае сигнал должен уменьшаться из-за усиления влияния процесса скиммерного взаимодействия. Источником димеров аргона, по-видимому, является фрагментация смешанных кластеров, а также крупных аргонных кластеров.

В настоящей работе помимо указанных зафиксирован ряд кремнийсодержащих, аргонных и смешанных ионов. На рис. 2 приведен масс-спектр ионов, полученный при $P_0 = 300$ кПа в диапазоне массовых чисел $m/e = 28 \div 132$ (амплитуды сигналов, соответствующих $m/e = 41 \div 100$, на рис. 2 увеличены в 10 раз, при $m/e > 108$ — в 20 раз). Наряду с мономерами аргона и моносилана, а также аргонными кластерами и кластерами силанового ряда (кластерами гидрогенизированного кремния) в спектре присутствуют сме-