

# SiH<sub>4</sub> 激光等离子体内自由基反应 动力学研究\*

傅广生 王金国<sup>1)</sup> 李晓菁 韩 理 吕福润

河北大学物理系,保定,071002

1990 年 12 月 25 日收到

本工作采用时间分辨的 OES (Optics Emission Spectroscopy) 技术,研究横向激励大气压 (TEA) CO<sub>2</sub> 激光诱发的 SiH<sub>4</sub> 等离子体内碎片反应动力学过程. 实验结果表明,等离子体内某些碎片的发光特征谱线主峰位置明显不同. 据此,讨论了各碎片的产生及反应过程. 比较各碎片发光的持续时间及综合其它 OES 结果,我们认为 SiH<sub>4</sub> 激光等离子体的最终反应通道为产生 Si 的通道.

PACC: 8240; 5250J

## 一、引 言

利用 SiH<sub>4</sub> 激光等离子体技术 (LPCVD) 已经实现各种 Si 膜淀积<sup>[1]</sup>. 伴随这一新技术的产生和发展,有关 SiH<sub>4</sub> 激光等离子体碎片反应动力学的研究越来越受到人们的重视. 弄清等离子体内碎片的产生及反应过程对控制过程参数,提高膜质量无疑是重要的. 目前,已有一些有关 SiH<sub>4</sub> 激光等离子体反应动力学的报道<sup>[2,3]</sup>,但大都以最终产物的测量作为分析依据. 事实上,由于等离子体内碎片反应异常剧烈,仅由最终产物的分析无法确定过程的初始及中间阶段的碎片反应情况. 在最近的 Borsella 等人的工作中<sup>[4]</sup>,由时间分辨的 OES 测量给出了产物发光在样品击穿 500ns 后的时间特性,但仍然失掉有关初始阶段碎片反应的信息.

本工作在用光学发射谱技术探测到由强 TEA CO<sub>2</sub> 激光诱发的 SiH<sub>4</sub> 等离子体内存在 Si, H, Si<sup>++</sup>, Si<sup>+</sup>, Si<sub>2</sub>, SiH 和 SiH<sup>+</sup> 发光<sup>[5]</sup>的基础上,对各主要碎片进行仔细地实时光谱测量. 讨论了主要发光碎片的反应动力学过程,认为 Si, H 和 Si<sup>+</sup> 主要为一级离解产物, SiH, Si<sub>2</sub> 和 Si<sup>++</sup> 主要为二级产物,以及等离子体的最终反应通道为产生 Si 的通道.

## 二、实验装置与方法

图 1 为实验装置示意图. 反应室为一长方体不锈钢腔体,其六个侧面上各开有一个

\* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现在地址: 河北农业大学基础部,保定,071001.

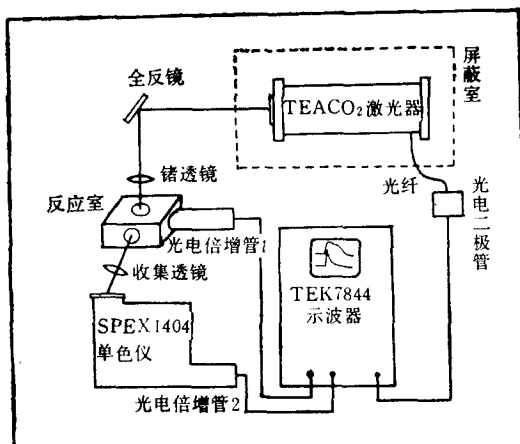


图 1 实验装置示意图

窗口。TEA CO<sub>2</sub> 激光器<sup>[6]</sup>输出主要为 10P(20) 线 (波长为 10.6 μm), 输出脉冲能量为 0.5—2J, 当电源电压在 16—22kV 内变化时, 输出能量与电源电压满足线性关系。脉冲形状由一半宽约 100ns 的尖峰和一底宽约 2 μs 中心在 400ns 处的尾部构成。激光由一侧窗口垂直入射, 经锗透镜 ( $f = 7.5\text{cm}$ ) 聚焦并透过 NaCl 窗口进入反应室射在诱发样品击穿所设的铜靶上。样品击穿后, 焦点处的荧光经过光轴两侧的窗口分别射入光电倍增管 1 (GDB-33 型, 国营华东电子管厂) 和单色仪 (SPEX1404 双光栅单色仪)。经收集透镜聚焦后的荧光进入单色仪后由单色仪选择所测产物的特征线并经光电倍增管 2 转换输入到 TEK 7844 双线示波器的左 Y 轴单元的 CH<sub>1</sub> 通道。由光电倍增管 1 接收的总荧光信号输入到示波器右 Y 轴单元的 CH<sub>1</sub> 通道。两个 Y 轴单元由同一时基单元触发。用光纤导出的 TEA CO<sub>2</sub> 激光器的放电球隙的弧光, 经光电二极管转换的信号作为示波器的外触发。实验中所用样品为含 SiH<sub>4</sub> 2.5% 的 SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 混合气体。系统真空度为  $4 \times 10^{-2}\text{Torr}$ 。实验中激光器脉冲重复频率均为 1 次/s。每经 300 个脉冲更换一次样品以保证样品的新鲜。实验中仔细调整了光电倍增管 1 前面的衰减和单色仪狭缝宽度, 以保证光电倍增管工作在线性区。同时考证两个光电倍增管在测量允许的误差范围内具有近似相同的响应速度。

### 三、实验结果

样品 SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 混合气体被激光击穿后, 在焦点区产生较强的粉红色荧光, 由 OES 技术探测到的主要发光物为<sup>[7]</sup>

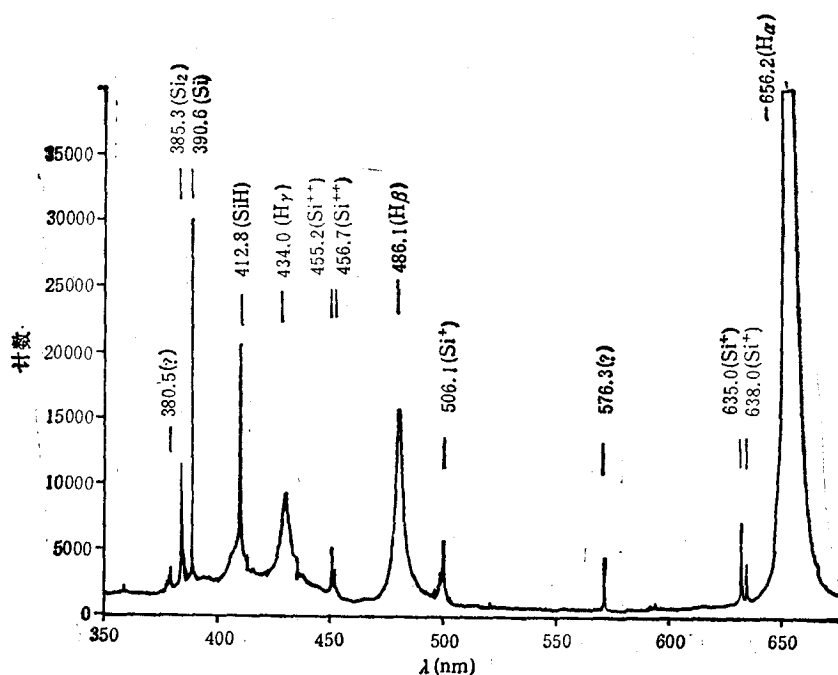
Si: 2506, 2514, 2516, 2528, 2881, 3906 Å;

H: 6563, 4861, 4340 Å; Si<sup>++</sup>: 4552 Å;

Si<sup>+</sup>: 5061, 6347, 6375 Å; Si<sub>2</sub>: 3853, 3933, 3976 Å; SiH: 4128 Å; SiH<sup>+</sup>: 3996 Å。

图 2 给出用 OMA (光学多道分析仪, OMA-III) 系统测量的光谱的一段<sup>[8]</sup>。图 2 中标

1) 李晓菁、王金国、韩理、吕福润、傅广生, 量子电子学, 7(1990), 339。

图2 SiH<sub>4</sub>激光等离子体发光光谱

出各谱线所对应的发光物。

将单色仪分别调至各发光物特征谱线上,在典型的实验条件(样品气压 160Torr, TEA CO<sub>2</sub> 激光器电源电压 18kV)下,分别测量各谱线及等离子体背景(6000 Å, 此处无任何谱线)的时间波形(图3见图版1)。表1给出各产物在以击穿时刻为时间起点的发光峰的位置、持续时间以及峰值的相对大小。

表1 主要发光物光谱的时间特性

发光物	波长(Å)	峰值位置(μs)		持续时间(μs)	主峰/次峰
		主峰	次峰		
Si	3906	0.05±0.02	0.20±0.02	4.0±0.1	2.1
	2881	0.05±0.02		3.8±0.1	
H	6563	0.05±0.02		0.48±0.02	
SiH	4128	0.20±0.02	0.40±0.02	1.5±0.1	2.0
Si <sub>2</sub>	3856	0.20±0.02	0.40±0.02	2.3±0.1	1.3
Si <sup>+</sup>	6347	0.05±0.02	0.32±0.02	2.5±0.1	2.1
Si <sup>++</sup>	4567	0.18±0.02			
等离子体辐射背景	6000	0.05±0.02		0.50±0.04	

由表1和图3可以清楚地看到,各发光物的光谱信号在气体击穿时刻开始出现,但发光主峰的位置和发光持续时间存在着较明显的区别。由此得到: H, Si 和 Si<sup>+</sup> 主要产生

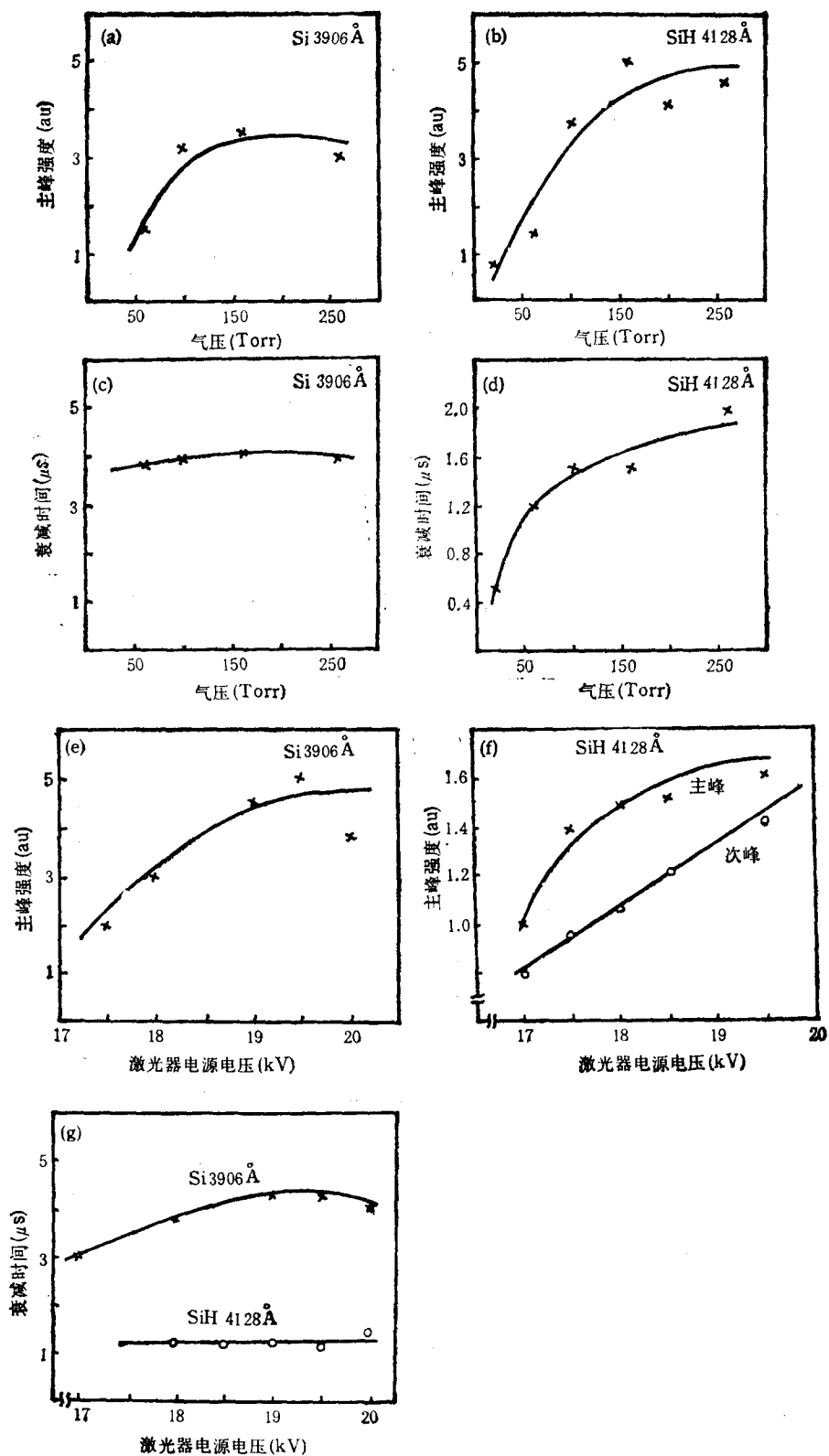


图4 Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 谱线峰值强度和衰减时间随实验条件的变化  
 (a), (b), (c), (d) 为峰值强度随样品气压的变化, 激光器电源电压保持 18kV (e), (f), (g) 分别为峰值强度和衰减时间随激光器电源电压的变化, 样品气压保持 160Torr

在气体击穿后约 50ns, Si<sub>2</sub>, SiH 和 S<sup>++</sup> 主要出现在气体击穿后约 200ns. 另外, 还发现, 在所有发光物中, Si 的发光持续时间为最长(约 4μs) 即 Si 在系统内存活时间最长.

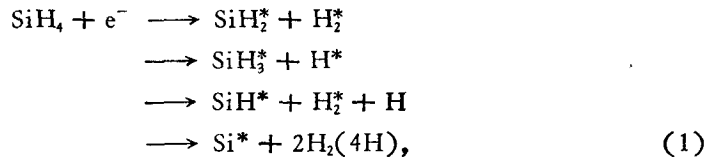
为了考察产物发光随实验条件的变化以期给出有关产物产生机制的信息, 我们选择在 50ns 和 200ns 处有发光主峰的两条谱线 Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 分别测量其峰值强度和衰减时间随样品气压和激光脉冲能量的变化. 结果示于图 4.

由图 4(a), (b) 可以明显地看出, Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 的主峰强度均随样品气压的升高而增加, 并且当气压较高 (>150Torr) 时趋于饱和. 不同的是, SiH 4128 Å 的主峰强度随气压的变化比 Si 3906 Å 来得更强烈. Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 两条谱线的衰减时间随气压的变化截然不同(图 4(c), (d)), SiH 4128 Å 的衰减时间随气压的升高而增长且在气压较高时呈现饱和趋势. 而 Si 3906 Å 的衰减时间在所测范围内几乎不随气压变化. 综上所述, SiH 4128 Å 谱线较之 Si 3906 Å 谱线具有更强的气压依赖性.

图 4(e), (f), (g) 为 Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 两谱线的峰值强度、衰减时间随 TEA CO<sub>2</sub> 激光器电源电压(即激光脉冲能量)的变化. 观察图 4(e) 和 (f), Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 的主峰强度随电源电压的变化类似, 均随电压的升高而增加并在电压较高时趋于饱和. SiH 4128 Å 的次峰(约 400ns 处)随电压的变化与主峰不同, 其强度在所测范围内随电压线性增加. 图 4(g) 给出 Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 两谱线的衰减时间随电源电压的变化. 显见, Si 3906 Å 的衰减时间随电压的升高而缓慢增长并趋向饱和; 而 SiH 4128 Å 的衰减时间在所测范围内不随电压变化. 表明激光脉冲能量对 Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 两谱线的主峰强度的影响类似, 而它对 Si 3906 Å 的衰减时间的影响较之 SiH 4128 Å 来得更强烈.

#### 四、 讨 论

TEA CO<sub>2</sub> 激光与 SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 混合气体相互作用通过有光学共振吸收的击穿形成等离子体, 这时由于电子-离子间的离解复合过程<sup>[7]</sup>



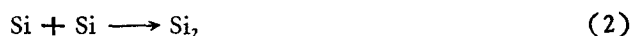
使击穿区几乎所有的 SiH<sub>4</sub> 分子发生离解, 产生大量的 Si, SiH, SiH<sub>2</sub> 等碎片. 击穿区的等离子体通过逆韧致辐射吸收激光能量, 使击穿区产生瞬时高温, 引起气体迅速膨胀——爆炸<sup>[8]</sup>. 文献[7]根据逆韧致辐射理论计算得等离子体温度为 3.76eV, 激光加热时间为 48ns. 从图 3(h) 可以看到, 等离子体辐射背景在击穿后约 40ns 即达到峰值, 然后迅速衰减. 显然, 激光对系统加热的终止时刻正是等离子体辐射最强的时候. 这时, 等离子体温度最高, SiH<sub>4</sub> 的离解及碎片间的反应最为剧烈. 这个时刻将有大量的一级离解产物产生.

对于产生机制不同的碎片, 其发光的特征谱线的时间特性将不同. 如果某产物为

SiH<sub>4</sub> 的一级离解产物则它在系统中较早地出现,因而其发光特征谱线将比二级和更高级产物更早地达到峰值。另外,产生机制不同的物质其谱线信号随实验条件的变化也将不同。如果某碎片为二级反应产物,它的产生将主要依赖于系统内粒子间的碰撞,因而其发光将与样品气压有较强的关系。

### 1. Si<sub>2</sub>, SiH 和 Si<sup>++</sup> 的产生与反应

由于实验中所用样品为 SiH<sub>4</sub> 分子, Si<sub>2</sub> 的产生必定与一个二级反应相联系,如:

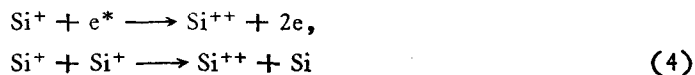


等。实验结果(图 3(e))表明, Si<sub>2</sub> 3856 Å 的主峰在约 200ns 处,且在约 400ns 处出现一个次峰。

对比图 3(e) 和 (f) 不难发现, SiH 4128 Å 的时间特性与 Si<sub>2</sub> 3856 Å 完全类似。据此,可以认为 SiH 的产生亦主要为二级过程,如:



Si<sup>++</sup> 4567 Å 谱线的主峰也落在约 200ns 处(见图 3(g)),因而可以认为 Si<sup>++</sup> 和 Si<sub>2</sub>, SiH 一样也主要为二级产物。如 Si<sup>+</sup> 与高能电子碰撞而继续电离或 Si<sup>+</sup> 间碰撞并使其中之一继续电离,



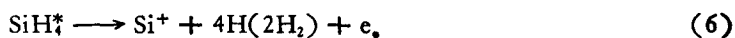
### 2. Si, H 原子和 Si<sup>+</sup> 离子的产生与反应

实验结果(见图 3(a), (b))表明, Si 3906 Å 和 H 6563 Å 两条谱线的主峰均出现在样品击穿后约 50ns,该时刻比 Si<sub>2</sub> 3856 Å 和 SiH 4128 Å 的主峰位置(约 200ns)超前且正是激光对等离子体加热终止时刻(约 48ns)。由此可以认为 Si, H 应主要为 SiH<sub>4</sub> 离解的一级产物,如:



括号中“2H<sub>2</sub>”表示反应(5)式可以生成 4 个 H 原子或两个 H<sub>2</sub> 分子。文献[9]中对 SiH<sub>4</sub> 分子结构的分析指出,在 SiH<sub>4</sub> 分子中,4 个 H 原子处在以 Si 原子为心的四面体的四个顶点上,它们间的平均距离约 2.5 Å。而 H<sub>2</sub> 分子中两个 H 原子相距约 1 Å。因而,在具有较大剩余能量的情况下,由 SiH<sub>4</sub> 离解出的 H 原子将以很小的概率形成 H<sub>2</sub> 分子。因此,反应(5)式中生成 4 个 H 原子的概率将大于生成 2 个 H<sub>2</sub> 分子的概率。据此,可以认为通过反应(5)式同时产生 Si 原子和 H 原子。同时,由于此时等离子体温度最高,分解出的 Si 和 H 的量亦较大,因而, Si 和 H 的特征谱线的强度要比其它碎片(如二级产物 Si<sub>2</sub>, SiH)的谱线强度高得多(见图 2)。

Si<sup>+</sup> 6347 Å 的主峰以极快的速度上升和衰减(见图 3(d))。该主峰的位置与 Si 3906 Å 和 H 6563 Å 的主峰位置相同即在约 50ns 处,因而 Si<sup>+</sup> 的产生也应主要为一级过程,如:



这个时刻,由于等离子体温度最高,等离子体内存在大量的具有很高平移动能的粒

子,因而粒子间的碰撞是异常剧烈的。尤其对于正离子和电子,由于它们之间存在着库仑引力,将更容易碰撞复合而形成中性物质。因而  $\text{Si}^+$  6347 Å 的这一主峰以极快的速度衰减。这种复合过程可能为



比较图 3(b)与图 3(d),在 200ns 处  $\text{Si}^+$  6347 Å 强度有一极小值,而在同一位置 Si 3906 Å 的强度有一个次极大,因此,反应(7)式可能为此次极大产生的一个原因。另外,反应(4)式中产生 Si 的二级反应也将贡献于 Si 3906 Å 的次峰发射。

Si 3906 Å 和 SiH 4128 Å 两条谱线随实验条件的变化结果进一步印证了上述讨论中关于一级产物和二级产物的论断。由于 SiH 为二级产物,其发光比 Si(一级产物)将更强地依赖于样品气压。图 4(a),(b),(c)和(d)给出的实验结果即明显地反映了这一点。由于 Si 为产生在激光加热终止时刻的一级产物,因而其产生将更强地依赖于激光的脉冲能量。于是在图 4(g)中, Si 3906 Å 的衰减时间对激光器电源电压的变化明显地比 SiH 4128 Å 谱线来得更敏感。另外,注意到在样品击穿后约 400ns 处  $\text{Si}_2$  3856 Å 和 SiH 4128 Å 的强度出现一较小的次峰,可以认为该次峰是由激光脉冲尾部约 400ns 处的一小峰对系统继续加热所致。

### 3. 最终反应通道

从图 3 和表 1 看到, Si 原子的发光持续时间约 4 μs 为所有发光物中发光最长者。即在样品击穿后约 4 μs 系统中仍然存在的发光物只有 Si 原子。文献[10]中有关等离子体内电子温度的测量结果表明,系统内电子的平均能量约 4.8eV,该值接近于产生 Si 的反应所需的活化能 4.4eV。另外,考察所有发光物谱线强度不难发现, H 谱线和 Si 谱线比其它碎片的谱线都要强。所有这些结果都表明,激光等离子体内  $\text{SiH}_4$  离解的最终反应通道主要为产生 Si 的通道。

## 五、结 语

本工作通过测量  $\text{SiH}_4$  激光等离子体内发光碎片光谱的时间特性,讨论了各发光碎片的产生和反应过程。提出 Si, H 和  $\text{Si}^+$  主要为一级反应产物,  $\text{Si}_2$ , SiH 和  $\text{Si}^{++}$  主要为二级产物。分析 Si3906 和 SiH 4128 Å 两谱线随实验条件的变化,结果都满意地符合一级产物和二级产物的论断。比较各发光碎片在等离子体内发光持续时间及考虑到其它实验结果,提出硅烷激光等离子体的最终反应通道为产生 Si 的通道。本工作为深入研究  $\text{SiH}_4$  激光等离子体反应动力学提供了较详细的实验依据。

中国科学院物理研究所张志三教授和徐积仁教授以及河北大学张开锡教授曾对本文提出许多宝贵意见,在此一并致谢。

[1] 傅广生、韩理、李晓菁、吕福润、薛春银,中国光学学会,1985年年会论文集,上海,159页。

[2] H. E. O' Newl, M. A. Ring, *Chem. Phys. Lett.*, **107**(1984), 442.

[3] R. Viswanathan, D. L. Thompson, L. M. Raff, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984), 4230.

- [4] E. Borsella, L. Caneve, *Appl. Phys.*, **B46** (1984), 347.  
[5] 董丽芳, 傅广生, 李晓菁, 韩理, 张连水, 吕福润, *半导体学报*, **10**(1989), 280.  
[6] 傅广生, 韩理, 李晓菁, 王玉琪, *河北大学学报(自然科学版)*, **7**(1987), 71.  
[7] 傅广生, 韩理, 李晓菁, 张连水, 董丽芳, 吕福润, 薛春银, *物理学报*, **36**(1987), 293.  
[8] 傅广生, 李晓菁, 韩理, 张连水, 吕福润, 薛春银, *中国激光*, **14**(1987), 671.  
[9] Alan Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 2406.  
[10] 傅广生, 董丽芳, 李晓菁, 韩理, 张连水, 吕福润, *半导体学报*, **11**(1990), 194.

## A STUDY ON REACTION KINETICS OF THE RADICALS PRODUCED IN THE LASER-INDUCED SILANE PLASMA

FU GUANG-SHENG    WANG JIN-GUO<sup>1)</sup>    LI XIAO-WEI    HAN LI    LÜ FU-RUN

*Department of Physics, Hebei University, Baoding, 071002*

(Received 25 December 1990)

### ABSTRACT

The reaction kinetic processes of species produced in a pulsed TEA CO<sub>2</sub> laser induced silane plasma were studied with the time-resolved OES. It is showed that the time position of main peaks for different fragments' characteristic lines are appreciably different. The reaction kinetic processes are discussed based on the results. By comparing the time evolution of the lines of the fragments and considering the other results of OES, We infer that the final reaction channel of the laser-induced silane plasma is a Si producing channel.

**PACC:** 8240; 5250J

---

1) Permanent address: Basic Courses Department, Hebei Agriculture University, Baoding, 071001.