

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<sub>4</sub> + 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 изображения, 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<sub>2</sub>, 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<sub>4</sub> + 95 % Ar.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33021а), 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).

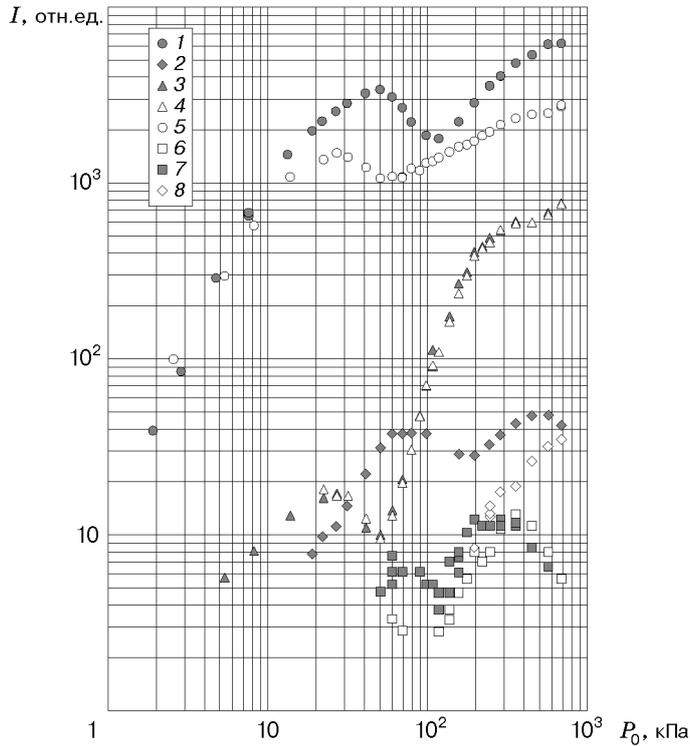
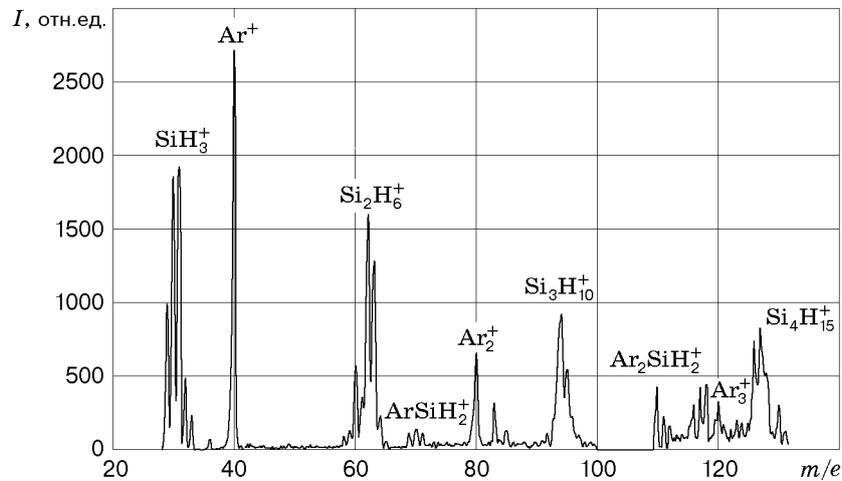


Рис. 1. Зависимости интенсивностей сигналов ионов мономеров и димеров в чистом аргоне (1, 2) и в смеси 95 % Ar + 5 % SiH<sub>4</sub> (3–8) от давления торможения: 1 —  $m/e = 40$ , 2 —  $m/e = 80$ , 3 —  $m/e = 30$ , 4 —  $m/e = 31$ , 5 —  $m/e = 40$ , 6 —  $m/e = 62$ , 7 —  $m/e = 63$ , 8 —  $m/e =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

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 % SiH<sub>4</sub> при  $P_0 = 300$  кПа

В тех же условиях получена зависимость интенсивностей отдельных сигналов, регистрируемых в смеси 95 % Ar + 5 % SiH<sub>4</sub> (мономер и димер аргона, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>7</sub>), 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 гидrogenизированного 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  $\text{ArSiH}_4$ . 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 гидrogenизированного кремния) в спектре присутствуют сме-

Таблица 1

Мономеры	Димеры	Тримеры	Тетрамеры	Пентамеры	Смешанные кластеры
Ar <sup>+</sup>	Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ar <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ar <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	ArSiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ArSiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
SiH <sup>+</sup>	Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>3</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>4</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>5</sub> H <sub>18</sub> <sup>+</sup>	Ar <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Ar <sub>2</sub> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>3</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>4</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>5</sub> H <sub>19</sub> <sup>+</sup>	Ar <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Ar <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Si <sub>2</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	ArSi <sub>4</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup> , ArSi <sub>4</sub> H <sub>14</sub> <sup>+</sup>

шанные силан — аргоновые кластеры. Основные компоненты кластеризованной газовой смеси, активированной электронами, приведены в табл. 1. Наиболее интенсивные сигналы соответствуют мономерам Ar, SiH<sub>2</sub> и SiH<sub>3</sub>, а также устойчивым осколкам кластеров.

Массовые доли компонентов газовой смеси в условиях образования крупных кластеров ( $P_0 = 300$  кПа) приведены в табл. 2. Отношение интенсивностей мономеров аргона и моносиланов, в отсутствие конденсации соответствующее исходному составу смеси ( $I_{Ar}/I_{SiH_n} \approx 20$ ), с развитием конденсации значительно уменьшается, достигая при больших давлениях значения 0,5. Такой результат свидетельствует, во-первых, о вытеснении значительной части мономеров аргона с оси струи из-за выделения тепла конденсации; во-вторых, о возможном различии энергии связи молекул различного типа в смешанных кластерах.

Таблица 2

Тип компонентов	Доля компонентов, %	Тип компонентов	Доля компонентов, %	Тип компонентов	Доля компонентов, %
Силановые:		Аргоновые:		Аргон-силановые:	
мономер	55,0	мономер	27,1	ArSiH <sub>n</sub> <sup>+</sup>	0,25
димер	8,45	димер	0,65	Ar <sub>2</sub> SiH <sub>n</sub> <sup>+</sup>	0,42
тример	1,6	тример	0,17	ArSi <sub>3</sub> H <sub>n</sub> <sup>+</sup> +	
тетрамер	2,45	тетрамер	0,21	Ar <sub>3</sub> SiH <sub>n</sub> <sup>+</sup>	1,7
пентамер	2,0	—	—	—	—

Приведенные в настоящей работе результаты измерений позволяют предположить следующий механизм формирования кластеров в смеси. На первой стадии в потоке конденсируется моносилан. Затем с ростом давления торможения на кластерах моносилана, служащих ядрами конденсации, начинает конденсироваться аргон, формируя вокруг силанового ядра аргоновую “шубу”. В результате в составе фрагментов появляются смешанные кластерные ионы аргон — моносилан, соотношение между аргонем и осколками моносилана изменяется. При дальнейшем росте давления  $P_0$ , когда примесный компонент смеси оказывается в связанном состоянии, начинается конденсация газа-носителя (аргона), что приводит к появлению кластерных осколков чистого аргона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Halpern B. L., Schmitt J. J., Golz J. W., Johnson D. L. Gas jet deposition of thin films // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 48/49. P. 19–26.
2. Sharafutdinov R. G., Skrinnikov A. V., Parakhnevich A. V., et al. High-rate deposition of a-Si : H films using flow plasma-chemical method with electron beam activation // J. Appl. Phys. 1996. V. 79, N 9. P. 7274–7277.

3. Pacheco K. A., Ferguson B. A., Mullins C. B. Growth and characterization of silicon thin films employing supersonic jets // J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. V. 15, N 4. P. 2190–2195.
4. Motooka T., Abe H., Fons P. Epitaxial growth of Si by ArF laser-excited supersonic free jets of Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63, N 25. P. 3473–3475.
5. Ferguson B. A., Sellidj A., Doris B. B., Mullins C. B. Supersonic-jet-assisted growth of GaN and GaAs films // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14, N 3. P. 825–830.
6. Brown K. A., Ustin S. A., Lauhon L., Ho W. Supersonic jet epitaxy of aluminium nitride on silicon (100) // J. Appl. Phys. 1996. V. 79, N 10. P. 7667–7671.
7. Buuron A. J. M., Vandesanden M. C. M., Vanooij W. J, et al. Fast deposition of amorphous carbon films by an expanding cascaded arc plasma jet // J. Appl. Phys. 1995. V. 78, N 1. P. 528–540.
8. Hagen O. F., Obert W. Cluster formation in expanding supersonic jets: effect of pressure, temperature, nozzle size and test gas // J. Chem. Phys. 1972. V. 56, N 5. P. 1793–1802.
9. Sharafutdinov R. G., Fedorov S. Yu., Khmel S. Ya., Skrinnikov A. V. The effect of condensation on gas jet deposition of a-Si : H with electron-beam plasma activation // Proc. of the 14th Intern. symp. on plasma chemistry, Prague, Czech Republic, Aug. 2–6, 1999. Prague: Inst. Plasma Phys., 1999. V. 3. P. 1297–1302.
10. Khmel S. Ya., Sharafutdinov R. G., Skrinnikov A. V. The abnormal fluorescence of Ar I during the deposition of a-Si : H films by means of the jet plasmachemical technique // Abstracts of invited lectures and contributed papers of 13th ESCAMPIG, Poprad, Slovakia, Aug. 27–30, 1996, Europ. Phys. Soc., 1996. V. 20E, pt B. P. 425, 426.
11. Khmel S. Ya., Fedorov S. Yu., Sharafutdinov R. G. Abnormal emissions of argon-monosilane free jet excited by electron beam plasma // Proc. of the 24th Intern. conf. on phenomena in ionized gases, Warsaw, Poland, July 11–16, 1999, Warsaw: Print. Divis. Space Res. Center, 1999. V. 4. P. 105, 106.
12. Roca i Cabarrocas P., Gay P., Hadjadj A. Experimental evidence for nanoparticle deposition in continuous argon-silane plasmas: Effects of silicon nanoparticles on film properties // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14, N 2. P. 655–659.
13. Гартвич Г. Г., Зарвин А. Е., Каляда В. В. и др. Аппаратура для масс-спектрометрического анализа импульсных сверхзвуковых газовых потоков // Приборы и техника эксперимента. 1996. № 5. С. 160, 161.
14. Гартвич Г. Г., Дудников В. Г., Зарвин А. Е. и др. Пространственно-временные характеристики сверхзвукового потока, формируемого с помощью импульсного электромагнитного клапана // Приборы и техника эксперимента. 1997. № 2. С. 134–136.
15. Golomb D., Good R. E., Bailey A. B., et al. Dimers, clusters, and condensation in free jets. 2 // J. Chem. Phys. 1972. V. 57, N 9. P. 3844–3852.
16. Hagen O. F. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows // Surf. Sci. 1981. V. 106. P. 101–116.
17. Randall R. W., Howard B. J. Spectroscopy and dynamics of rare gas — spherical top complexes. The infrared spectrum of the  $\nu_3$  band of argon-silane // J. Chem. Phys. 1994. V. 100, N 10. P. 7051–7060.
18. Cuvellier J., Binet A. An easy-to-use method for measuring the flux of free atoms in a cluster beam // Rev. Phys. Appl. 1988. V. 23, N 1. P. 91–96.

*Поступила в редакцию 20/VII 2000 г.,  
в окончательном варианте — 10/XI 2000 г.*