

УДК 533.9:621.039.66, 539.23+546.28

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТОКОВ ГАЗОВ, АКТИВИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ

В. О. Константинов, С. Я. Хмель

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск  
E-mail: khmel@itp.nsc.ru

Представлены результаты зондовых измерений температуры, концентрации, функции распределения по энергиям электронов и потенциала плазмы в свободной струе газа, активированной в электронно-пучковой плазме, и в плоском реакторе. Измерения проводились с помощью одиночного, двойного и тройного электростатических зондов в струях газовых смесей гелий — аргон и гелий — аргон — моносилан. Последняя из названных смесей использовалась для осаждения пленок микрокристаллического и эпитаксиального кремния. Более качественные пленки микрокристаллического кремния получались в плотной ( $n_e \approx 10^{17} \text{ м}^{-3}$ ) и холодной ( $T_e \approx 1,0 \div 0,5 \text{ эВ}$ ) плазме с низким потенциалом ( $U_{sp} \approx 10 \text{ В}$ ), в то время как для выращивания монокристаллических пленок кремния требовалась более горячая плазма ( $T_e \approx 3 \div 5 \text{ эВ}$ ) с потенциалом  $U_{sp} \approx 15 \text{ В}$ .

**Ключевые слова:** зондовая диагностика, электронно-пучковая плазма, плазмохимическое осаждение тонких пленок кремния.

**Введение.** Для осаждения тонких пленок широко используются плазмохимические методы с активацией газообразных реагентов в плазме электрических разрядов или плазме электронного пучка [1, 2]. В частности, для осаждения пленок кремния применяется силановая плазма [3–5]. Исследование такой плазмы представляет собой актуальную задачу, причем одним из наиболее распространенных методов диагностики является зонд Ленгмюра [6–8]. По зондовой характеристике можно получить информацию о температуре электронов, их плотности, потенциале плазмы, а в общем случае — о функции распределения электронов по энергиям. Однако при использовании одиночного и двойного зондов невозможно определить мгновенные значения параметров плазмы (измерение и обработка вольт-амперной характеристики — достаточно длительная процедура). Эту информацию позволяет получить тройной зонд [8].

В работе [9] с использованием зондовой диагностики показано, что в электронно-пучковой плазме азота температура и концентрация вторичных электронов составляют  $0,5 \div 2,5 \text{ эВ}$  и  $10^{16} \div 10^{17} \text{ м}^{-3}$  соответственно. Установлено, что при увеличении давления в электронно-пучковой плазме температура понижается, а концентрация растет. Измерения, проведенные в аргоновой электронно-пучковой плазме [10], показали, что температура электронов составляет около 1 эВ, концентрация —  $5 \cdot 10^{16} \div 5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ , потенциал плазмы приближенно равен 4 В. Такая плазма оказывает мягкое, неразрушающее воздействие на поверхность и пригодна для обработки материалов и осаждения качественных тонких пленок [2]. Для осаждения эпитаксиальных слоев требуется более жесткая плазма, однако в этом случае принципиальной является величина потенциала плазмы [11].

В химически активной плазме поверхность зонда загрязняется растущими пленками, поэтому для проведения корректных измерений в такой плазме используют подогреваемые зонды [7]. В работе [12] с помощью подогреваемых зондов установлено, что при увеличе-

нии расхода моносилана или давления в разрядной камере температура и концентрация электронов снижаются.

В данной работе проведены исследования в свободных струях смесей гелий — аргон и гелий — аргон — моносилан, активированных в электронно-пучковой плазме, и в потоке газа внутри плоского реактора. Целью данной работы является определение с помощью зондовой диагностики оптимальных параметров плазмы для осаждения пленок микрокристаллического и эпитаксиального кремния.

**Экспериментальная установка и методика эксперимента.** Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности Института теплофизики СО РАН. Схема эксперимента приведена на рис. 1. В качестве генератора плазмы использовался струйный источник, состоящий из электронной пушки с плазменным катодом и двойного осесимметричного сверхзвукового кольцевого сопла [13]. Внешние диаметры сопел 28 и 18 мм, высота критического сечения 1 мм, зазор между пластинами реактора 35 мм. Через внешнее кольцевое сопло в вакуумную камеру подавалась смесь рабочих газов (аргона и моносилана), а через внутреннее — гелий, служивший для защиты электронной пушки. Расход газов контролировался расходомер-регуляторами фирмы “MKS Instruments”. Таким образом формировались струи газовых смесей гелий — аргон и гелий — аргон — моносилан. Давление в вакуумной камере в зависимости от расхода газа поддерживалось на уровне  $0,1 \div 1,5$  Па. Дополнительный кольцевой электрод, установленный за соплом, служил для изменения энергии ионов. Пленки кремния осаждались в плоском реакторе (см. рис. 1).

Для нахождения оптимальных условий осаждения пленок параметры системы изменялись в следующих диапазонах: энергия пучка  $E = 0,6 \div 2,0$  кэВ, ток пучка  $I = 170 \div 400$  мА, расход аргона  $G_{Ar} = 0 \div 12$  н. л/мин, расход моносилана  $G_{SiH_4} = 0 \div 0,2$  н. л/мин (н. л — нормальный литр, т. е. литр газа при нормальных условиях:  $T = 273$  К,  $p = 101\,325$  Па). В данной работе использовались одиночный, двойной, двойной подогреваемый, тройной и тройной подогреваемый вольфрамовые зонды диаметром  $0,15 \div 0,35$  мм и длиной  $4 \div 15$  мм. Зонд крепился на двухкомпонентном координатном механизме на 5 мм ниже оси пучка во избежание возможного повреждения в результате воздействия электронного пучка. В эксперименте измерялись температура и концентрация электронов в свободной струе и плоском реакторе на фиксированном расстоянии от среза сопла при изменении расхода и состава газа для неизменного тока пучка, а также при изменении тока для неизменных расхода и состава газа. Кроме того, измерены поперечные профили температуры и концентрации

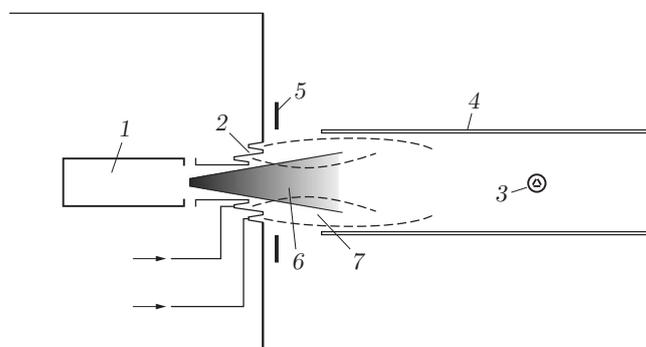


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — электронная пушка с плазменным катодом; 2 — блок кольцевых сопел; 3 — зонд Ленгмюра; 4 — реактор; 5 — дополнительный кольцевой электрод; 6 — электронный пучок; 7 — струя газов; штриховые линии — границы струи

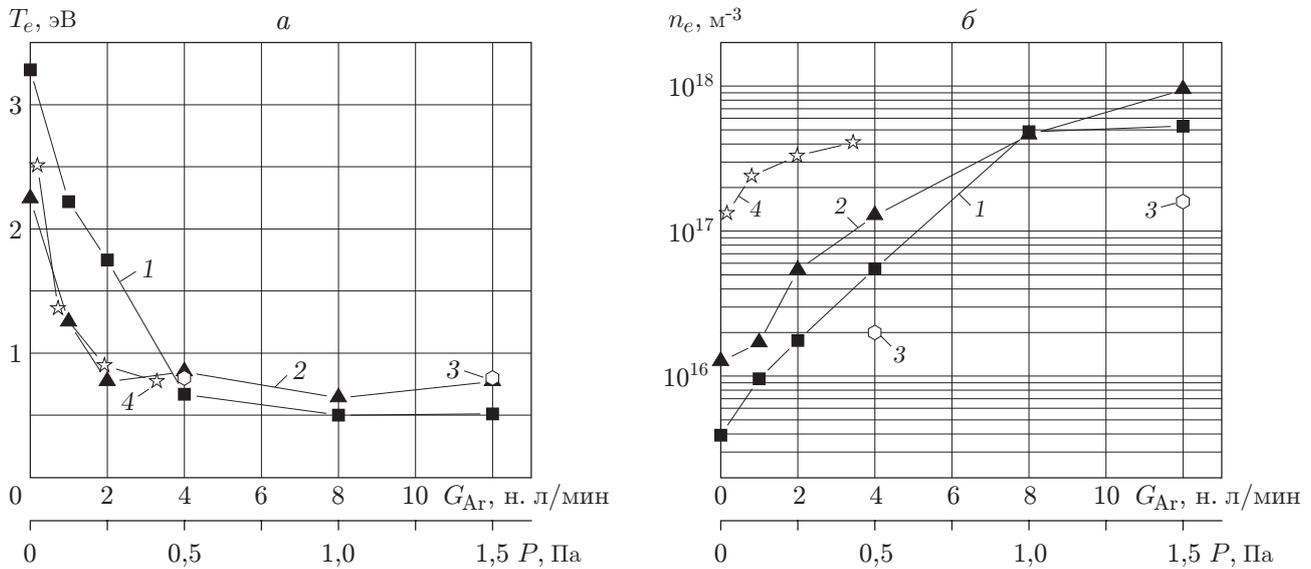


Рис. 2. Зависимости температуры (а) и концентрации (б) электронов от расхода (давления) газа:

1–3 — данные настоящей работы: 1 — свободная струя, 2 — реактор, 3 — реактор ( $G_{SiH_4} = 0,2$  н. л/мин); 4 — данные работы [9]

электронов. В некоторых экспериментах зонд Ленгмюра использовался для измерения или оценки потенциала плазмы и функции распределения электронов по энергиям [6].

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** На рис. 2 приведены зависимости электронной температуры и концентрации от расхода (давления) аргона, полученные с помощью двойного зонда в гелий-аргоновой электронно-пучковой плазме на расстоянии 150 мм от среза сопла в свободной струе и на расстоянии 80 мм — в реакторе ( $E = 0,6$  кэВ,  $I = 170$  мА). С увеличением расхода аргона температура электронов падает, что может быть обусловлено рассеиванием и деградацией электронного пучка вблизи среза сопла. Согласно оценке длина свободного пробега электронов вблизи среза сопла при увеличении расхода аргона уменьшается до 1 мм, и в результате столкновений они теряют свою энергию. Вероятно, при  $G_{Ar} \approx 4$  н. л/мин в свободной струе и при  $G_{Ar} \approx 2$  н. л/мин в реакторе электронный пучок почти полностью рассеивается и температура становится постоянной. Выход электронной температуры на постоянное значение в реакторе происходит раньше, чем в свободной струе. Это может быть обусловлено наличием ударной волны, образующейся в реакторе, что вызывает увеличение плотности и как следствие дополнительное рассеивание электронов. Такое поведение температуры, по-видимому, означает, что основная область ионизации расположена вблизи среза сопла. При увеличении расхода аргона концентрация электронов резко возрастает и при больших расходах имеет приблизительно одинаковые значения в свободной струе и в реакторе. На рис. 2 приведены также данные работы [9]. Так как в [9] измерения проводились в статических условиях в электронно-пучковой плазме в атмосфере азота, то сравнение результатов можно проводить, используя значения давления фонового газа. Причем сравнение с условиями в реакторе более корректно, так как на входе в него формируется ударная волна, поток становится дозвуковым и давление в нем близко к фоновому. На рис. 2, а видно, что температуры электронов хорошо согласуются. Это означает, что давление, а точнее, плотность газа является определяющим параметром для электронной температуры при условии, что расстояние до точки измерения велико по сравнению с длиной свободного пробега электро-

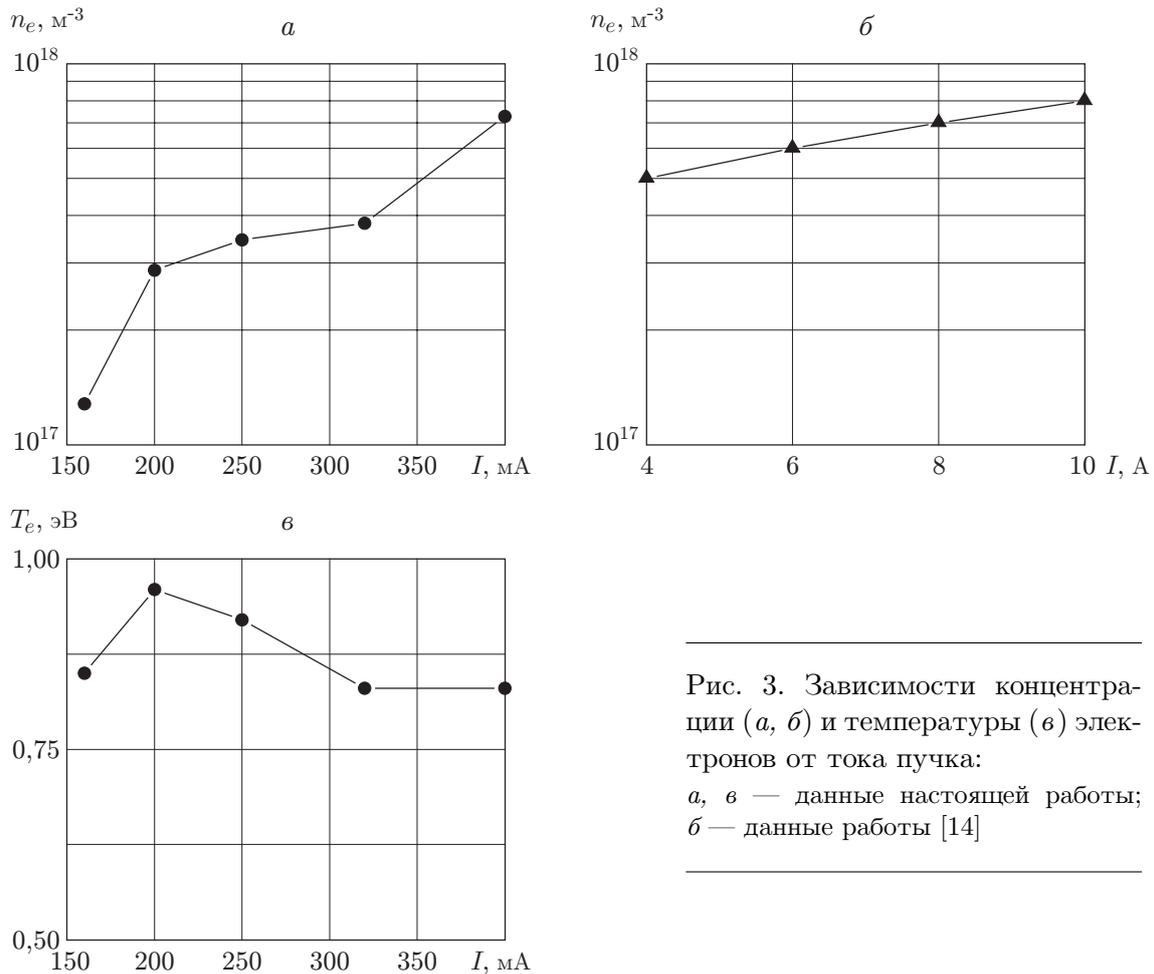


Рис. 3. Зависимости концентрации (а, б) и температуры (в) электронов от тока пучка:  
 а, в — данные настоящей работы;  
 б — данные работы [14]

нов. В работе [9] концентрация электронов значительно выше, так как ток пучка примерно на порядок больше, а энергия пучка меньше. Однако в обоих случаях при увеличении давления газа концентрация электронов растет.

Согласно литературным данным плотная плазма с электронной температурой  $T_e \approx 1$  эВ благоприятна для осаждения тонких пленок, поэтому измерения в рабочей смеси гелий — аргон — моносилан были проведены при  $G_{Ar} = 4 \div 12$  н. л/мин при добавлении моносилана:  $G_{SiH_4} = 0,2$  н. л/мин. На рис. 2 видно, что при добавлении моносилана в газ-носитель концентрация электронов значительно уменьшается, а температура в обоих случаях практически не меняется. Выращенные пленки кремния были микрокристаллическими, однако при большем расходе степень кристалличности (кристаллизации) значительно больше, а ее градиент меньше [4]. По-видимому, это обусловлено большей экранировкой растущей поверхности пленки от высокоэнергетичных частиц, с одной стороны, и лучшим перемешиванием активированного потока за ударной волной — с другой.

На рис. 3 приведены зависимости концентрации и температуры электронов от тока пучка, полученные с помощью двойного зонда в гелий-аргоновой электронно-пучковой плазме на расстоянии 80 мм от среза сопла в реакторе ( $E = 0,6$  кэВ,  $G_{Ar} = 4$  н. л/мин). При увеличении тока пучка температура электронов меняется незначительно, в то время как их концентрация растет. Таким образом, в электронно-пучковой плазме можно менять плотность электронов, не меняя при этом функцию распределения электронов по энергиям.

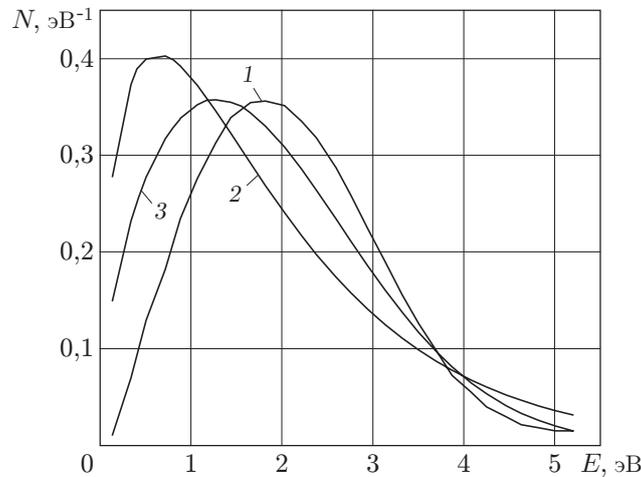


Рис. 4. Функция распределения электронов по энергиям:  
 1 — данные настоящей работы; 2 — распределение Максвелла; 3 — распределение Дрювестейна

На рис. 3 приведены также данные работы [14] для электронно-пучковой азотной плазмы. Несмотря на то что токи пучка в [14] примерно на порядок больше (см. рис. 3, б), концентрации электронов различаются незначительно. Это можно объяснить тем, что в данной работе плотность газа почти на порядок больше, чем в работе [14]. Характер зависимостей в обоих случаях одинаков.

Для проверки данных, полученных двойным зондом, проведены измерения с помощью одиночного зонда Ленгмюра в реакторе при  $E = 0,6$  кэВ,  $I = 170$  мА,  $G_{Ar} = 4$  н. л/мин. Значения  $T_e = 1,1$  эВ и  $n_e = 8 \cdot 10^{16}$  м<sup>-3</sup> согласуются с данными, полученными двойным зондом ( $T_e = 0,9$  эВ,  $n_e = 1,3 \cdot 10^{17}$  м<sup>-3</sup>), в пределах погрешности измерений, которая составляла 20 % (по температуре). Потенциал плазмы, вычисленный по вольт-амперной характеристике, был равен 10 В. На рис. 4 приведены функция распределения электронов по энергиям  $N$ , определенная по вольт-амперной характеристике, а также функции распределения Максвелла и Дрювестейна для той же средней энергии. Измеренное распределение достаточно близко к функции распределения Дрювестейна. Это означает, что в плазме протекают процессы с большим порогом, приводящие к “подавлению” высокоэнергетичных электронов в функции распределения [7]. Температура электронов, вычисленная по функции распределения электронов по энергиям, составила 1 эВ, что согласуется с приведенными выше значениями.

Таким образом, при определенных параметрах струйного источника ( $G_{Ar} = 4 \div 12$  н. л/мин,  $G_{SiH_4} = 0,2$  н. л/мин,  $E = 0,6$  кэВ,  $I = 170$  мА) вблизи подложки может быть получена холодная ( $T_e \approx 0,5 \div 1,0$  эВ) электронно-пучковая плазма высокой плотности ( $n_e \approx 10^{17}$  м<sup>-3</sup>) с низким потенциалом ( $U_{sp} \approx 10$  В), пригодная для использования в процессах осаждения микрокристаллических пленок кремния.

Для выращивания эпитаксиальных пленок кремния плазмохимическими методами при пониженной температуре необходимо обеспечивать повышенную подвижность адсорбированных атомов кремния на поверхности растущей пленки и удалять с нее атомы водорода [11, 15]. Следовательно, плазма должна подводить большой поток энергии к поверхности пленки и соответственно иметь более жесткие параметры, чем в рассмотренном выше случае. Однако потенциал плазмы при этом не должен превышать 15 В [11] во избежание повреждения поверхности растущей пленки высокоэнергетичными ионами. Эпитаксиальные пленки кремния выращивались при  $E = 1,5$  кэВ и  $I = 300$  мА. Из-за высокой скорости

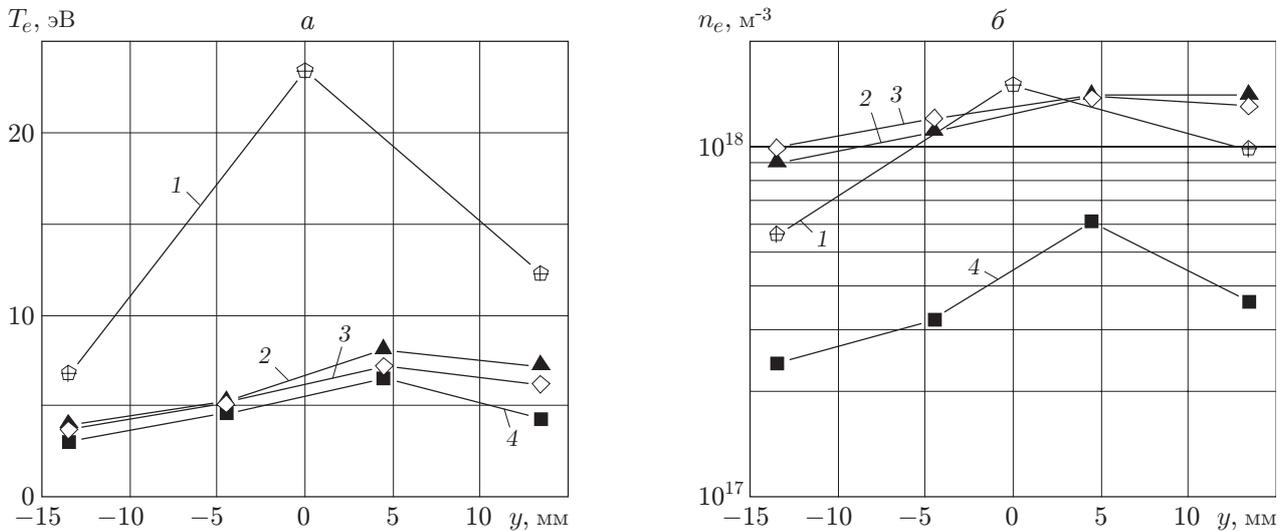


Рис. 5. Зависимости температуры (а) и концентрации (б) электронов от поперечной координаты:

1 —  $G_{Ar} = 4$  н. л/мин,  $G_{SiH_4} = 0$ ,  $U = 0$ ; 2 —  $G_{Ar} = 12$  н. л/мин,  $G_{SiH_4} = 0$ ,  $U = 0$ ; 3 —  $G_{Ar} = 12$  н. л/мин,  $G_{SiH_4} = 0$ ,  $U = 30$  В; 4 —  $G_{Ar} = 12$  н. л/мин,  $G_{SiH_4} = 0,2$  н. л/мин,  $U = 30$  В

роста пленок и соответственно малой продолжительности эксперимента для измерений параметров плазмы использовался тройной подогреваемый зонд. Достоверность данных, получаемых тройным зондом, предварительно проверялась с помощью двойного зонда.

На рис. 5 приведены поперечные профили температуры и концентрации электронов, полученные в гелий-аргоновой и гелий-аргон-моносилановой электронно-пучковой плазме на расстоянии 130 мм от среза сопла в реакторе. При меньшем расходе аргона температура и плотность электронов в центре значительно выше, чем на периферии, что обусловлено наличием электронного пучка. Однако при  $G_{Ar} = 12$  н. л/мин пространственные неоднородности практически нивелируются, что обусловлено, по-видимому, большим рассеиванием первичных электронов. Как и ранее, при увеличении расхода аргона температура электронов падает, а концентрация растет. При разбавлении гелий-аргоновой смеси моносиланом концентрация электронов падает значительно, в то время как температура уменьшается слабо. При подаче на кольцевой электрод положительного потенциала  $U$  температура электронов и их концентрация меняются незначительно.

Проведена оценка потенциала плазмы по плавающему потенциалу одиночного зонда и температуре электронов. При  $G_{Ar} = 12$  н. л/мин по мере удаления от оси пучка к подложке потенциал падает до значения 15 В. Пленки кремния, выращенные при  $G_{Ar} = 4$  н. л/мин,  $G_{SiH_4} = 0,2$  н. л/мин являются поликристаллическими, при  $G_{Ar} = 12$  н. л/мин — текстурованными поликристаллическими и только при дополнительной подаче на кольцевой электрод положительного потенциала, равного 30 В, удалось получить эпитаксиальный кремний. Таким образом, изменение расхода аргона позволяет существенно влиять на температуру электронов (и потенциал плазмы), в то время как подача электрического потенциала на кольцевой электрод служит для более точной настройки системы.

Следовательно, при более жестких условиях ( $G_{Ar} = 12$  н. л/мин,  $G_{SiH_4} = 0,2$  н. л/мин,  $E = 1,5$  кэВ,  $I = 300$  мА) получается более горячая ( $T_e \approx 3 \div 5$  эВ) и плотная ( $n_e \approx 10^{17}$   $m^{-3}$ ) плазма с потенциалом, близким к значению 15 В, необходимым для получения эпитаксиальных слоев кремния.

**Заключение.** С помощью зондовой диагностики измерены температура и концентрация электронов, потенциал плазмы и функция распределения электронов по энергиям в свободной струе, активированной в электронно-пучковой плазме, и в плоском реакторе.

Установлено, что при увеличении расхода аргона температура электронов резко уменьшается, а затем выходит на постоянное значение, в то время как концентрация электронов растет, а область ионизации смещается к срезу сопла. При увеличении тока пучка температура электронов меняется незначительно, а концентрация растет. Следовательно, в электронно-пучковой плазме можно менять плотность электронов, не меняя функции распределения электронов по энергиям. Разбавление гелий-аргоновой смеси моносиланом приводит к значительному уменьшению концентрации электронов и практически не влияет на температуру. Из экспериментов следует, что при определенных параметрах системы ( $G_{\text{Ar}} = 4 \div 12$  н. л/мин,  $G_{\text{SiH}_4} = 0,2$  н. л/мин,  $E = 0,6$  кэВ,  $I = 170$  мА) может быть получена холодная ( $T_e \approx 0,5 \div 1,0$  эВ) и плотная ( $n_e \approx 10^{17}$  м<sup>-3</sup>) электронно-пучковая плазма с низким потенциалом ( $U_{sp} \approx 10$  В), пригодная для использования в процессах осаждения тонких пленок микрокристаллического кремния. Для выращивания эпитаксиальных пленок требуется более горячая плазма ( $T_e \approx 3 \div 5$  эВ), потенциал которой должен быть близок к значению  $U_{sp} = 15$  В, но не превышать его.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Choy K. L.** Chemical vapour deposition of coatings // *Progr. Mater. Sci.* 2003. V. 48, N 2. P. 57–170.
2. **Ito A., Miyano R., Kitada R., et al.** Production of high-density plasmas in electron-beam-excited plasma device // *Jap. J. Appl. Phys.* 1994. V. 33, pt 1, N 7B. P. 4239–4242.
3. **Rath J. K.** Low temperature polycrystalline silicon: a review on deposition, physical properties and solar cell applications // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 2003. V. 76, N 4. P. 431–487.
4. **Sharafutdinov R. G., Khmel S. Ya., Shchukin V. G., et al.** Gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method for solar cell application // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 2005. V. 89, N 2/3. P. 99–111.
5. **Imaizumi M., Okitsu K., Yamaguchi M., et al.** Growth of microcrystalline silicon film by electron beam excited plasma chemical vapor deposition without hydrogen dilution // *J. Vac. Sci. Technol. Ser. A.* 1998. V. 16, N 5. P. 3134–3137.
6. **Хаддлстоун Р.** Диагностика плазмы / Р. Хаддлстоун, С. Леонард. М.: Мир, 1967.
7. **Иванов Ю. А.** Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии / Ю. А. Иванов, Ю. А. Лебедев, Л. С. Полак. М.: Наука, 1981.
8. **Залкинд В. М., Павличенко О. С., Тарасенко В. П.** Измерение температуры электронов в плазме с помощью тройного электрического зонда // *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика плазмы и проблемы УТР.* 1975. Вып. 2. С. 69.
9. **Tada S., Takashima S., Ito M., et al.** Investigation of nitrogen atoms in low-pressure nitrogen plasmas using a compact electron-beam-excited plasma source // *Jap. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41, pt 1, N 7A. P. 4691–4695.
10. **Blackwell D. D., Walton S. G., Leonhardt D., et al.** Probe diagnostic development for electron beam produced plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. Ser. A.* 2001. V. 19, pt 1, N 4. P. 1330–1335.
11. **Rosenblad C., Deller H. R., Dommann A., et al.** Silicon epitaxy by low-energy plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Technol. Ser. A.* 1998. V. 16, N 5. P. 2785–2790.
12. **Lin Q., Lin X., Yu Y., et al.** Measurements in silane radio frequency glow discharges using a tuned and heated Langmuir probe // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74, N 8. P. 4899–4902.

13. **Pat. AU2002332200, IC WO 03068383.** Method for carrying out homogeneous and heterogeneous chemical reactions using plasma / R. G. Sharafutdinov, V. M. Karsten, A. A. Polisan, et al. Publ. 21.08.2003.
14. **Tada S., Takashima S., Ito M., et al.** Measurement and control of absolute nitrogen atom density in an electron-beam-excited plasma using vacuum ultraviolet absorption spectroscopy // J. Appl. Phys. 2000. V. 88, N 4. P. 1756–1759.
15. **Sharafutdinov R. G., Karsten V. M., Khmel S. Ya., et al.** Epitaxial silicon films deposited at high rates by gas-jet electron beam plasma CVD // Surface Coat. Technol. 2003. V. 174/175. P. 1178–1181.

*Поступила в редакцию 24/XI 2005 г.,  
в окончательном варианте — 31/III 2006 г.*

---