

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АРГОН-СИЛАНОВОЙ ВЧ ПЛАЗМЫ

В.И. Струнин, А.А. Ляхов, Г.Ж. Худайбергенов, В.В. Шкуркин

*Омский государственный университет, кафедра экспериментальной физики,
644077, г. Омск, просп. Мира 55а, Strunin@omsu.omskreg.ru, hodayber@univer.omsk.su*

Одним из традиционных способов получения пленок а-Si:H является разложение кремнийсодержащего газа в ВЧ разрядной плазме. Существуют несколько типов таких систем, получивших название PECVD-реакторов. Другой метод [1] предполагает предварительное разложение кремнийсодержащего газа в емкостном ВЧ разряде (по типу RPACVD- remote plasma activated chemical vapor deposition) с последующим выносом продуктов разложения из разрядной зоны в вакуумную камеру через сопло. В этом методе в зоне разряда наряду с разложением силана протекают различные реакции между радикалами, приводящие к образованию дисиланов и полисиланов, изменяющих состав плазмы и количество пленкообразующих материалов. Наличие информации о концентрациях компонент реагирующего газа и их поведении от условий разряда, позволяет выбирать наиболее оптимальные режимы плазмохимических процессов и, в итоге получать более качественные пленки. Поэтому различные модели PECVD-реакторов представляют определенный интерес.

Как показали экспериментальные исследования, наиболее существенный вклад в формирование пленок аморфного кремния приборного качества вносит радикал SiH₃. Процессы образования и гибели этого радикала в плазме вызывают особый интерес в ходе моделирования. Необходимо отметить, что достоверность получаемых результатов в значительной степени зависит от компонент плазмы включаемых в модель. В таблице 1 приведен список компонент, включенных в данную модель. Предложенная модель учитывает изменение концентрации силана, уход радикалов и силана в высшие силаны и пыль (dust) Si_yH_n (y>5).

Система уравнений химической кинетики, описывающих, процессы в объеме газового разряда имеет вид:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + u \nabla N_i = \nabla (D_i \nabla N_i) + \sum_j N_j (n_e K_{ji} + \sum_l K_{jli} N_l) - N_i \sum_j (n_e K_{ij} + \sum_l K_{jli} N_l) \quad (1)$$

где N_i -концентрация i -го компонента, D_i - коэффициенты диффузии, n_e -концентрация электронов, K_{ji} - константы скоростей электронно- индуцированных реакций, K_{jli} - константы скоростей реакций между радикалами, u -скорость потока газа в плазматроне. Первое слагаемое в правой части описывает диффузионное изменение концентрации, второе и третье слагаемые – рождение и гибель частиц сорта i в химических реакциях соответственно. Член $u \nabla N_i$ учитывает прокачку газа в разрядной камере.

Решение уравнения (1) с конвективным членом, учитывающим прокачку газа, является математически сложной задачей. Именно присутствие этого члена обеспечивает стационарность решения. Но рассматривая задачу на временном отрезке $[0, \tau]$, где $\tau = M_0/Q$, (M_0 и Q масса газа в реакторе и его расход) прокачку можно не учитывать и решать уже существенно нестационарную задачу [2]. Такое приближение, известное как режим идеального вытеснения, имеет место только при отсутствии сильного перемешивания реагирующего газа так, как в противном случае невозможно ввести параметр τ , определяющий время пребывания газа в реакторе. В условиях эксперимента величина τ составляет 0.1 с, что гораздо больше времени протекания химических реакций.

Коэффициенты диффузии рассчитывались по широко применяемой в расчетах формуле Уилке для многокомпонентных смесей:

$$D_i = (n - n_i) \left[\sum_{k=1, k \neq i}^{N_k} n_k / D_{ki} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где n – суммарная концентрация смеси, n_i – концентрация i компоненты. Поскольку значения концентраций радикалов в разряде не превышают 0.001% от концентрации плазмообразующего газа, то можно ограничиться диффузией частиц в основных компонентах, какими являются SiH_4 и Ar . Коэффициенты бинарной диффузии D_{ki} рассчитывались по формуле молекулярно-кинетической теории газов [3] с использованием потенциала Ленарда-Джонса:

$$D_{ki} = 1.412308 \frac{\sqrt{T^3 / \mu_{ki}}}{p \sigma_{ki}^2 \Omega_{ki}^*(T_{ki}^*)} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}. \quad (3)$$

p – давление в Торр, $\mu_{ki} = m_k m_i / (m_k + m_i)$ приведенная масса частиц i -го и k -го сортов, $\sigma_{ki} = (\sigma_k + \sigma_i) / 2$ – эффективный диаметр столкновения, $T_{ki}^* = kT / \varepsilon_{ki}$ – характеристическая температура, $\varepsilon_{ki} = \sqrt{\varepsilon_k \varepsilon_i}$ – параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия (глубина потенциальной ямы), $\Omega_{ki}^*(T_{ki}^*)$ – интеграл столкновений для переноса массы, нормированный на Ω -интеграл для модели твердых сфер. В расчетах использовалась аппроксимация $\Omega_{ki}^*(T_{ki}^*)$ [4]:

$$\Omega_{ki}^*(T_{ki}^*) = A(T_{ki}^*)^{-B} + C \exp(-DT_{ki}^*) + E \exp(-FT_{ki}^*) + G \exp(-HT_{ki}^*) \quad (4)$$

значения коэффициентов – $A=1.06036$, $B=0.15610$, $C=0.19300$, $D=47635$, $E=1.03587$, $F=1.52996$, $G=1.76474$, $H=3.89411$.

Использованные значения параметров потенциала Ленарда-Джонса приведены в таблице 1. Данные взяты из работ [5], [6].

Таблица 1.

Параметры потенциала Ленарда-Джонса

Компонент	$\sigma_i(A)$	$\varepsilon_i(K)$
SiH_4	4.084	207.6
SiH_3	3.943	170.3
SiH_2	3.803	133.1
SiH	3.662	95.8
H	2.5	30.0
H_2	2.915	59.7
Si_2H_3	4.494	318.2
Si_2H_4	4.601	312.6
Si_2H_5	4.717	306.9
Si_2H_6	4.828	301.3
Si_2H_6^*	4.828	301.3
$\text{Si}_2\text{H}_6^{**}$	4.828	301.3
Si_3H_n	5.08	354
Si_4H_n	5.80	354
Si_5H_n	6.50	354
Ar, Ar^*	3.44	120

Список реакций рассматриваемых в модели и метод решения приведены в [7]. Численное моделирование физико-химических процессов проводилось для

цилиндрического реактора с размерами $L = 3.88 \text{ см}$, $R = 1,25 \text{ см}$. Расчет проводился при общем давлении газа $p = 0.125 \text{ Torr}$, температуре $T^0 = 500 \text{ K}$ и частоте электрического поля $f = 13.56 \text{ МГц}$. Концентрация электронов задавалась параметрически и составляла $n_e = 10^8 \text{ см}^{-3}$. Результаты вычислений представлены на рис.1, где приведены концентрации силиановых радикалов и атомарного водорода от времени. Видно, что такие компоненты как SiH_2 , SiH быстро ($\approx 0.001 \text{ сек.}$) выходят на равновесные концентрации, тогда как SiH_3 достигает равновесного значения за время порядка, 0.01 сек. Похожим образом ведет себя и атомарный водород. Отметим, что значительное содержания атомарного водорода в плазме совпадает с результатами [2] для PECVD-реактора диодной схемы. Другой важной особенностью является накопление Si_2H_6 , Si_3H_8 и H_2 в объеме реактора (рис.2). Реакция $\text{Ar}^m + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + \text{Ar}$, являясь дополнительным каналом разложения силана, увеличивает производство силила в сравнении с плазмой чистого силана (рис.3). Однако время выхода SiH_3 на равновесный уровень в смеси Ar/SiH_4 увеличивается.

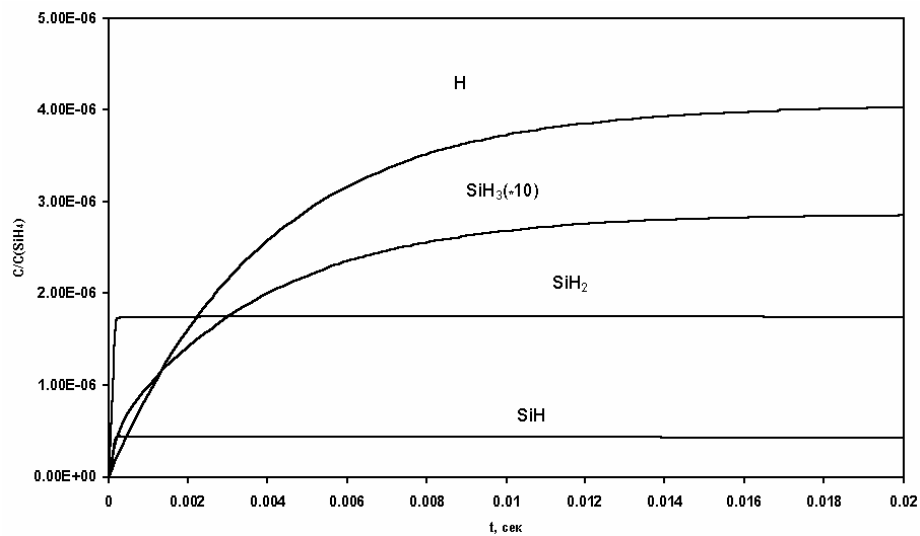


Рис.1 Концентрация основных радикалов и водорода в зависимости от времени, $p = 0.125 \text{ Torr}$

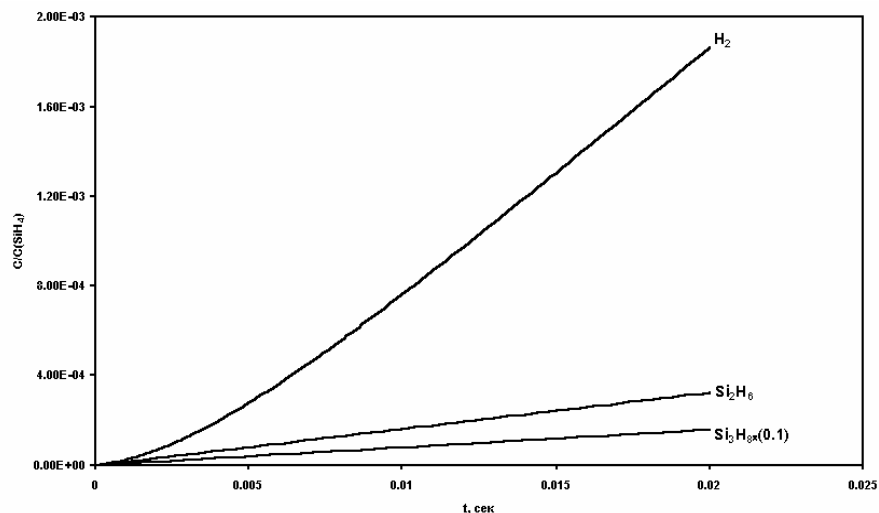


Рис. 2 Накопление Si_2H_6 , Si_3H_8 и H_2 в объеме реактора, $p = 0.125 \text{ Torr}$

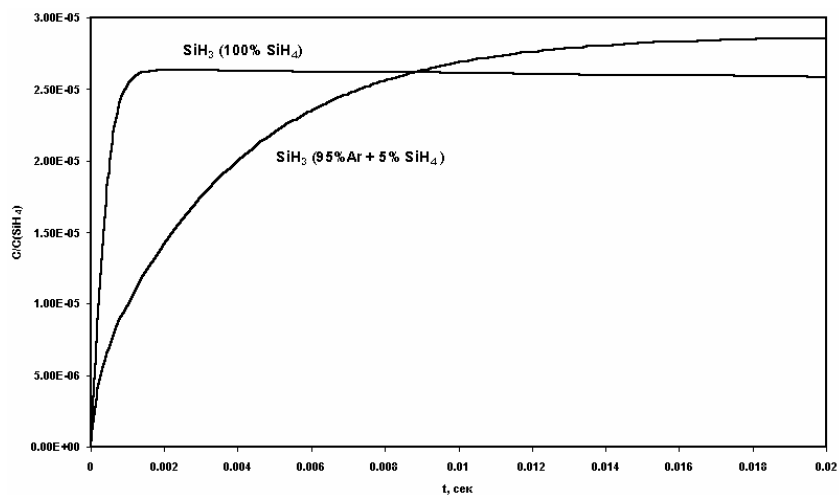


Рис. 3 Концентрация силила в зависимости от газового состава и времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Струнин В.И., Худайбергенов Г.Ж., и др.// Тезисы докладов X конференции по физике газового разряда. Рязань 2000, С. 182-183
2. Горбачев Ю.Е., Затевахин М.А., Каганович И.Д.//ЖТФ, 1995, Т. 66, в.12, С. 89-110.
3. Бэрд Р. Явления переноса М.: Мир, 1974
4. Рудобахта С.П. Диффузия в химико-технологических процессах М: Химия, 1993
5. Kushner M.J.// J. Appl. Phys. 1988, Т. 63, С. 2532
6. Leroy O. et al.// Plasma Sources Sci. Technol. 7, 348 (1998)
7. Струнин В.И., Ляхов А.А., Худайбергенов Г.Ж., Шкуркин В.В.// ЖТФ, 2002, Т. 72, вып.6, С. 109-114