

# 硅甲烷射频放电分解动力学的 CARS 光谱研究\*

虞海平 周 萍 李郁芳 吴征铠  
(复旦大学 物理系) (复旦大学 核科学系)

## 提 要

应用相干反斯托克斯喇曼光谱(CARS)技术对硅甲烷( $\text{SiH}_4$ )的射频放电分解进行在位诊断。基于硅甲烷 $\nu_1$ 振动模 CARS 信号强度的变化,研究了 $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ 及 $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ 体系中射频功率及总气压对硅甲烷分解速率的影响。此外,还用 CARS 方法检测硅甲烷分解的中间产物,得到信噪比较好的光谱,并试作了初步归属。

关键词:相干反斯托克斯-喇曼光谱(CARS),化学气相淀积,硅甲烷,射频放电。

## 一、引 言

激光光谱技术的发展使化学反应动力学的研究进入了一个崭新阶段,在宏观反应速率的无干扰测定,低浓度不稳定中间产物的检测及微观反应动力学研究方面都已得到广泛应用,在硅烷化学气相淀积动力学研究中近几年也取得很大进展<sup>[1,2]</sup>。O'Brien等用腔内吸收光谱原位(in-situ)实时检测中间产物 $\text{SiH}_2$ 就是突出的一例。对有光亮背景体系的测量特别有用的相干反斯托克斯喇曼光谱(CARS)技术<sup>[3]</sup>在化学气相淀积诊断中也引起人们的兴趣及重视。Hata等<sup>[4,5]</sup>和 Perry等<sup>[6]</sup>曾将之用于硅烷分解动力学的研究。本文报道用 CARS 光谱研究硅甲烷射频放电分解的结果,包括宏观动力学及中间产物检测。

## 二、原 理

$\text{SiH}_4$ 分子属 $T_d$ 群,全对称伸缩振动模( $\nu_1=2187\text{ cm}^{-1}$ )的喇曼截面最大。在 $\text{SiH}_4$ 分解宏观动力学研究中选 $\nu_1$  CARS 峰值强度作为 $\text{SiH}_4$ 数密度的指示。为此,用偏振技术对 $\nu_1$ 带附近的 CARS 谱作了比较仔细的研究<sup>[7]</sup>。

CARS 是基于三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的四波混频过程,有

$$I_{\text{CARS}} \propto |\chi^{(3)}|^2 \propto N^2, \quad (1)$$

式中 $N$ 为样品数密度。对于一静态封闭系统,样品的分解速率可用其数密度的衰减速率,即 $dN/dt$ 表示,对于 $\text{SiH}_4$ 单分子分解,有

$$-\frac{dN_{\text{SiH}_4}}{dt} = K N_{\text{SiH}_4}, \quad (2)$$

收稿日期:1989年12月28日;收到修改稿日期:1990年2月22日

\* 本工作得到国家自然科学基金(编号2860127)资助。

式中  $N_{\text{SiH}_4}$  表示  $\text{SiH}_4$  的数密度, 反应速率常数, 在射频放电条件下与等离子体的电子密度等因素有关。以  $\text{SiH}_4$  衰减的时间常数  $\tau = (1/K)$  表示, 积分得

$$N_{\text{SiH}_4}(t) = N_{\text{SiH}_4}(t=0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (3)$$

令  $I(t)$  表示  $t$  时刻的 CARS 信号强度, 因  $I(t) \propto N_{\text{SiH}_4}(t)$ , 故有

$$I(t) = I(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{CARS}}}\right), \quad (4)$$

式中  $\tau_{\text{CARS}} = (\tau/2)$  为 CARS 信号的衰减时间常数。记录  $\text{SiH}_4$  的 CARS 强度随射频放电时间而衰减的  $I(t) \sim t$  曲线, 拟合可得衰减常数  $\tau_{\text{CARS}}$ , 从而可得分解速率常数  $K$ 。

将 CARS 用于中间产物的检测往往因其浓度过低而有困难。作者对样品室及实验条件作了多次改进, 并采用流动方式, 终于获得了喇曼频移在  $2000\text{ cm}^{-1}$  附近, 重复性及信噪比均比较好的, 属于  $\text{SiH}_4$  分解中间产物的 CARS 谱。

### 三、实 验

与以前用于  $\text{SiH}_4$  CARS 光谱测量的装置基本相同<sup>[7]</sup>, 实验装置如图 1 所示。光源由 Quantel 的调 Q Nd:YAG 染料激光系统(其重复率为 10 Hz)提供。Nd:YAG 倍频光的一部分作为泵浦光束  $\omega_p$ , 斯托克斯光束  $\omega_s$  则为 Rh 610~Rh 640 混合染料溶液产生的波长在 602 nm 附近调谐的染料激光, 使  $\omega_p - \omega_s = 2187\text{ cm}^{-1}$ 。为使信号比较稳定, 激光线宽不宜太窄, 现为  $\Delta\omega_p = 1.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\omega_s = 0.7\text{ cm}^{-1}$ 。两光束共线通过样品室。实验在室温下进行, 先测量  $\text{SiH}_4 \nu_1$  带的 CARS 谱, 然后将  $\omega_s$  固定在 CARS 谱峰值所对应的波长, 作射频分解动

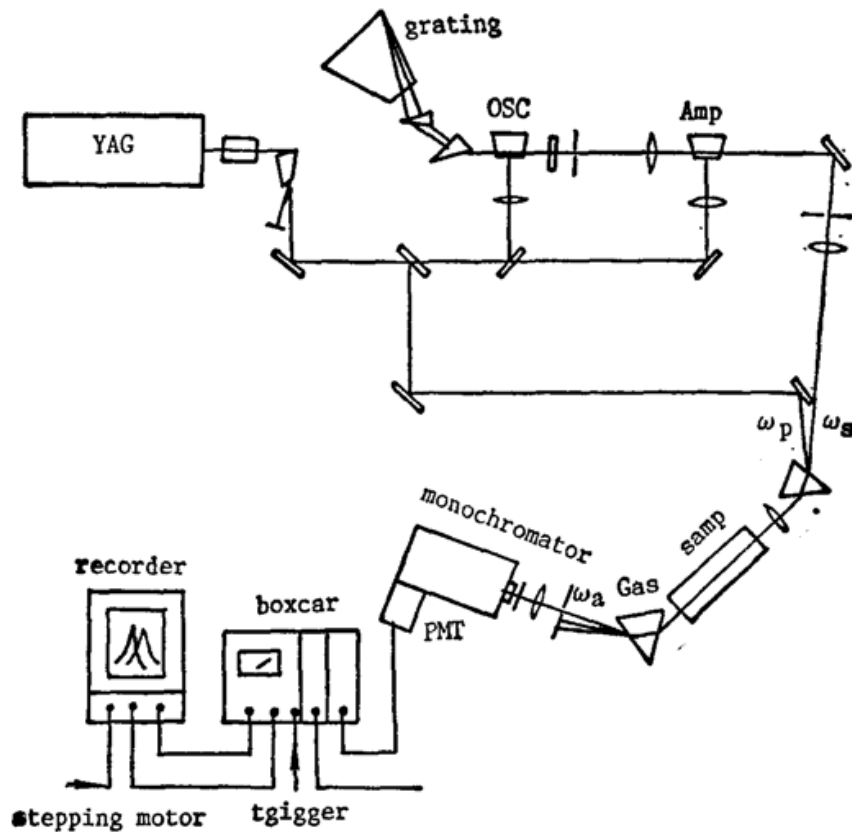


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup of CARS

力学测量, 测量封闭样品室中  $\text{SiH}_4$  CARS 强度随射频放电时间的变化, 即衰减曲线。为使 CARS 信号强度正确反映  $\text{SiH}_4$  的射频分解, 必须控制激光功率避免出现光分解或激光击穿, 并应工作在 CARS 信号强度与  $\text{SiH}_4$  数密度平方的线性区内。

用于分解速率测量的射频等离子体放电样品室示于图 2。射频放电采用平行平板电容耦合方式, 极板直径 23 mm, 间距 3~6 mm, 样品室长 100 mm, 直径 35 mm。气压由硅油柱监测。射频频率为 10 MHz, 其功率可近似由放电电压和阳极电流的乘积给出。由于放电中等离子体有效体积(即极板间体积)内的气体温度高于其他区域, 为减少这一温度升高对 CARS 信号的影响, 光束在放电区的边界通过, 如图中黑圆点所示。

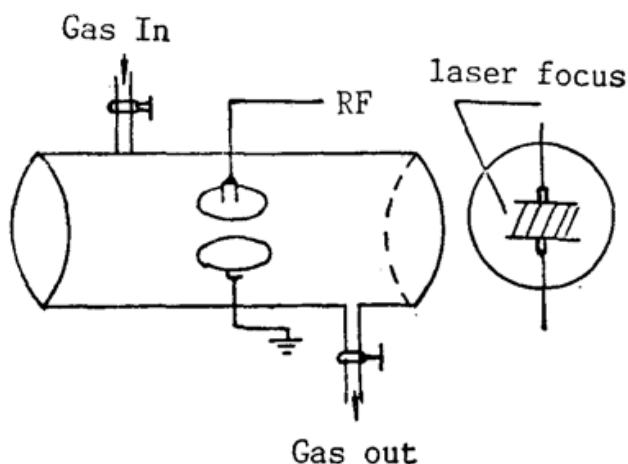


Fig. 2 Radiofrequency discharge sample cell for dissociation rate measurement

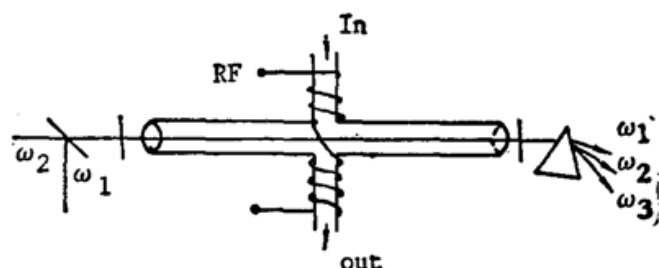


Fig. 3 RF discharge sample cell for CARS detection of dissociation intermediates

中间产物检测的实验装置基本同前, 唯样品池的结构改为如图 3 所示, 目的是增加激光与反应气体的作用长度以克服低浓度对测量带来的困难。通光圆柱长 400 mm、直径 20 mm, 放电圆柱长 200 mm、直径 15 mm。入射激光束共线匹配地聚焦于两圆柱正交点上。信号的接收及记录与前相同。射频采用电感耦合方式, 频率约为 500 kHz, 故实为高频。通过电位器调节阳极电流以改变射频功率。样品气体为流动的  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ , 压力 2~4 Torr。当射频加上时, 放电圆柱内有较强辉光, 由于感应通光圆柱内也有较强的等离子体辉光, 由中心向两端衰减, 辉光区达 200~300 mm。

## 四、结果和讨论

### 1. 分解速率的测量

图 4 是低分辨率  $\text{SiH}_4$   $\nu_1$  Q-带的 CARS 谱, 峰值在  $\nu_1 = 2187 \text{ cm}^{-1}$ 。相应的染料激光波长就取作动力学测量时的固定  $\omega_0$ 。图 5 为射频分解时的 CARS 信号强度衰减曲线, 时间从射频起辉放电时算起。通过线性回归分析, 表明图 5 曲线符合指数衰减规律, 与前面基于单分子反应的分析一致。从图 5 曲线拟合可得平均分解速率  $K = 0.038 \text{ sec}^{-1}$ 。

实验研究了射频功率、气体总压对  $\text{SiH}_4$  分解速率的影响, 分别选择含  $\text{SiH}_4$  10% 的  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  和含  $\text{SiH}_4$  5% 的  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  两个体系, 其结果示于图 6~8。从图 6、图 7 可以看到, 对于某一确定的气压, 分解速率随功率增大而增大, 基本上呈线性关系。这是由于射频功率增大时, 电子密度和能量都增大, 从而增加了碰撞和解离截面, 导致分解速率的增大。还可

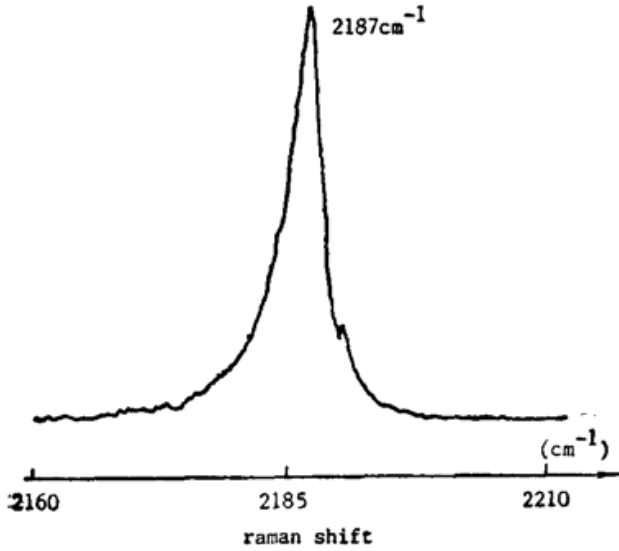


Fig. 4 Low spectral resolution CARS spectrum of the  $\nu_1$  band of  $\text{SiH}_4$

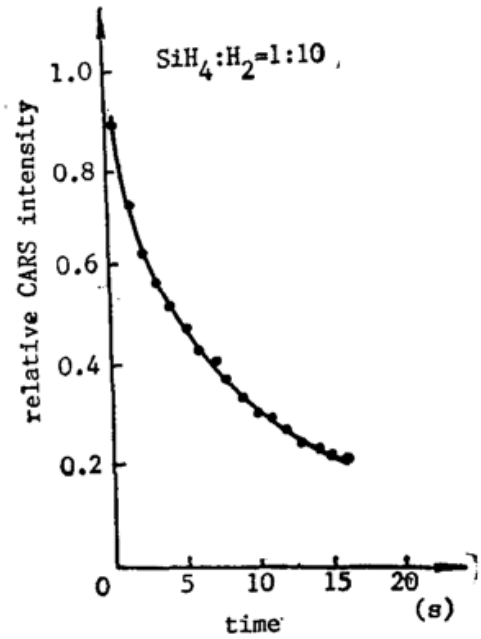


Fig. 5 Typical decay curve of CARS intensity of  $\nu_1(\text{SiH}_4)$  under RF discharge

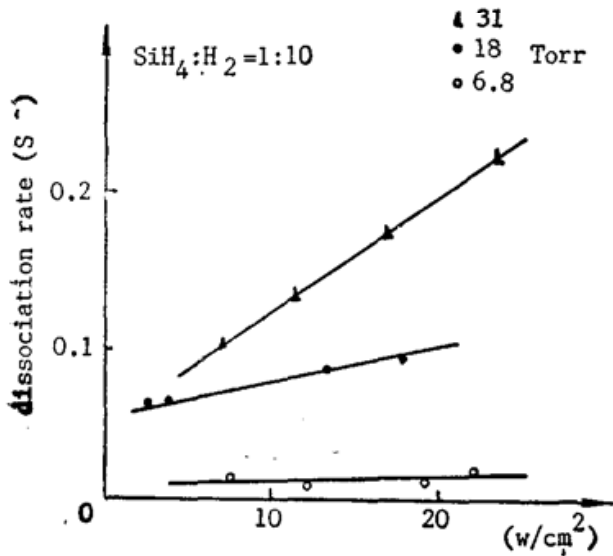


Fig. 6 Dependence of the dissociation rate of  $\text{SiH}_4$  on the RF power for  $\text{SiH}_4$  system at various total pressures

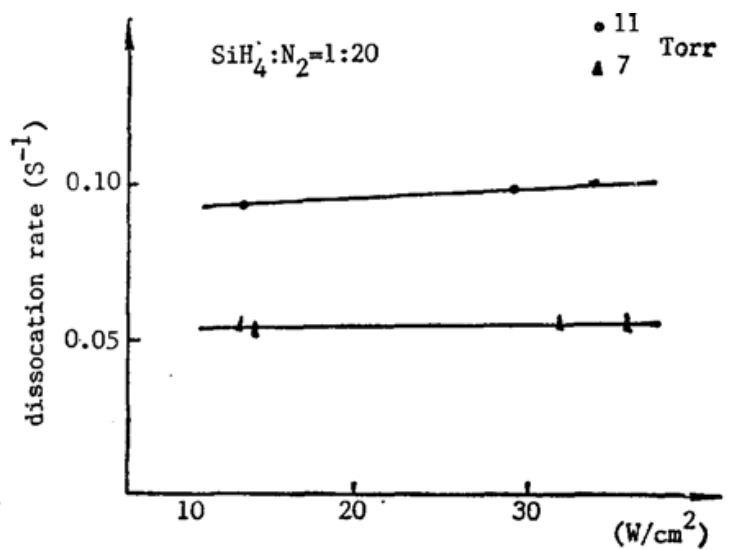


Fig. 7 Dependence of the dissociation rate of  $\text{SiH}_4$  on the RF power for  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  system at various total pressures

看到, 气压较高时分解速率随功率的变化较气压低时为快, 即直线的斜率在气压高时较大。这可能是由于在低气压下达到起辉所加的功率已把  $\text{SiH}_4$  分子几乎全部解离了, 从两图的对比看,  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  体系的直线斜率比  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  体系的要大。这一方面是因为  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  体系中  $\text{SiH}_4$  的含量较低, 另一方面  $\text{N}_2$  比  $\text{H}_2$  需要更高的起辉功率, 以致起辉所需的功率几乎能全部分解  $\text{SiH}_4$ , 致使功率的影响不明显。

图 8 表明  $\text{SiH}_4$  的分解速率在两种体系中均随气压的增长而增大, 但有饱和趋势。随气压变化的趋势基本相同, 但在相同气压下  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  体系需要更高的功率。作者认为这是因为当气压增高时,  $\text{SiH}_4$  的数密度增大, 与电子的碰撞增多, 导致分解速率增大; 当气压达到一定高时, 射频电子能量已大量消耗于解离, 即使碰撞增加,  $\text{SiH}_4$  分解的效率可能降低, 从

Table. Raman shifts in CARS spectrum of dissociation intermediates of  $\text{SiH}_4$  under RF discharge and their tentative assignments

Raman Shifts ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tentative Assignments
1975(m)	SiH
2000(m)	$\text{SiH}_3$
2020(s)	$\text{SiH}_2$ $\nu_1$
2035(ss)	$\text{SiH}_2$ $\nu_3$
2052(s)	
2097(m)	
2109(m)	

m—medium; s—strong; ss—very strong.

而使分解速率出现饱和或甚至下降的趋势。由于射频放电分解  $\text{SiH}_4$  的过程相当复杂，必然还有其他因素的影响。比如在本文的实验情况下，等离子体放电有效区限于两极板之间，其他区域的分子通过扩散进入解离区，因而气体的扩散也是一个需要考虑的因素。经估算，在本文的实验条件下扩散速率比分解速率要大得多，因而扩散的影响可忽略不计。说明上述实验结果反映了封闭体系中射频放电分解硅甲烷的基本规律，可作为分解机理研究及工艺设计的参考。

## 2. 中间产物的检测

图 9 是  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  体系射频分解中间产物的 CARS 光谱，喇曼频移范围为  $1880\sim 2160\text{ cm}^{-1}$ 。与 Hata<sup>[4]</sup>的结果相比，不仅测量范围较宽，谱的质量也比较好，最强信号都在  $2035\text{ cm}^{-1}$  附近。

参照 Milligan 和 Jacor 对  $\text{SiH}_4\text{-Ar}$  基体隔离紫外光解产物红外光谱的分析，对实验测得的 CARS 谱作了初步归属。红外谱在  $2022\text{ cm}^{-1}$  及  $2032\text{ cm}^{-1}$  处有两峰。Milligan 等指出由于谱带较宽，峰间隔误差有  $2\text{ cm}^{-1}$ 。而 CARS 谱中在  $2020\text{ cm}^{-1}$  及  $2035\text{ cm}^{-1}$  有强峰，其半宽度 (FWHM) 均  $>10\text{ cm}^{-1}$ ，峰间隔误差可达  $2\sim 3\text{ cm}^{-1}$ 。可以认为红外与 CARS 谱中这两组峰是对应的。Milligan 等将测得的  $2022\text{ cm}^{-1}$  及  $2032\text{ cm}^{-1}$  中较强的前者归属为  $\text{SiH}_2$  的反对称伸缩振动  $\nu_3$ ，而将  $2032\text{ cm}^{-1}$  试归之为对称伸缩振动  $\nu_1$ 。在 CARS 谱中  $2035\text{ cm}^{-1}$  的峰较  $2020\text{ cm}^{-1}$  要强，与红外谱的情况相反，这是合理的。但作者认为，基于非线性形  $\text{XY}_2$  分子的振动模一般是  $\nu_3$  的频率较  $\nu_1$  略大，把 CARS 谱中位于  $2035\text{ cm}^{-1}$  的最强峰归属于  $\text{SiH}_2$  的  $\nu_3$  模，而将位于  $2020\text{ cm}^{-1}$  的峰归属于  $\text{SiH}_2$  的  $\nu_1$  模似较为合适\*。至于谱中的  $2000\text{ cm}^{-1}$  和  $1975\text{ cm}^{-1}$  谱带的归属同样参照 Milligan 的分析其结果列于表中，即分别属于  $\text{SiH}_3$  的反对称振动和  $\text{SiH}$  的振动模。当有许多未能归属的谱带，有些如  $2052\text{ cm}^{-1}$ 、 $2097\text{ cm}^{-1}$  等强度相当高。由于缺乏必要的的数据，目前当不能对测得的 CARS 谱进行全面标识。

\* 但根据现有资料尚难作定论。

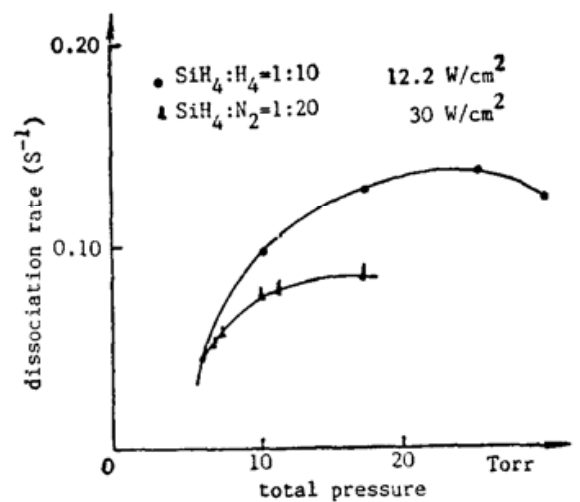


Fig. 8 Change of dissociation rate of  $\text{SiH}_4$  with total gas pressure for  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  and  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  systems

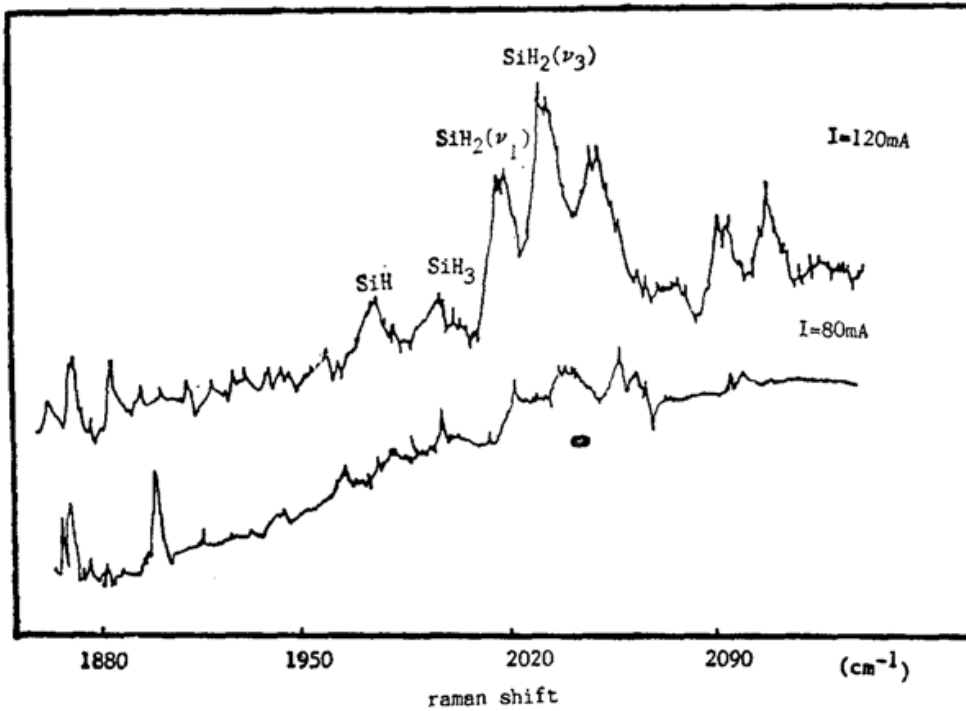


Fig. 9 CARS spectra of dissociation intermediates of  $\text{SiH}_4$  under RF discharge at various powers (indicated by currents I)

图 9 中还给出中间产物 CARS 谱随射频放电电流的变化。可以看到, 改变放电电流对 CARS 信号强度有很大影响。当电流降至 80 mA 时, 仅有  $2020\text{ cm}^{-1}$ ,  $2035\text{ cm}^{-1}$  和  $2052\text{ cm}^{-1}$  三个强峰还略可见。对样品气压的影响也作了观察, 随气压的增加中间产物的 CARS 信号略有增大。

本文用 CARS 技术测量  $\text{SiH}_4$  分解中间产物取得初步结果, 表明 CARS 技术用于低浓度中间产物的检测虽然由于受灵敏度的限制而有其不利的一面, 但只要条件选择合适还是可以取得有价值的信息的, 特别是对于等离子体放电等体系中的中间产物检测。

## 五、结 论

本文用 CARS 光谱技术测量了  $\text{SiH}_4$  在  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  和  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  体系中射频放电分解的速率及其对射频功率和气体总压的依赖关系。从分解速率随射频功率的线性增长关系, 作者认为射频放电中电子轰击  $\text{SiH}_4$  分子而引起分解是射频分解的主要过程。

对中间产物 CARS 谱的初步分析给出  $\text{SiH}_4$  在射频放电下可能产生  $\text{SiH}$ 、 $\text{SiH}_2$  和  $\text{SiH}_3$  等中间产物, 但最后的归属还有待于进一步工作。

本文的结果表明 CARS 光谱技术是研究化学反应动力学的有效工具, 对化学气相沉积等重要工艺过程的研究同样适用。

## 参 考 文 献

- [1] J. J. O'Brien, N. Goldstein *et al.*; *Proc. SPIE*, 1987, Vol. 742, 87~93.  
[2] Y. Matsumi, T. Hayashi *et al.*; *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1986, **A4**, No. 3, 1786~1789.  
[3] S. Lemont, A. B. Harvey; *«Advances in Laser Chemistry*, Ed. by A. H. Zewail», (Springer, Berlin, 1978), 284~291.  
[4] N. HATA, A. Matsuda *et al.*; *J. Non-cryst. Solids*, 1983, **59/60**, 667~670.  
[5] N. HATA *et al.*; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1986, **22**, No. 1 (Jan), 108~113.  
[6] J. W. Perry, Y. H. Shing *et al.*; *CLEO/IQEC'87* (Baltimore, U. S. A.), THO 3.  
[7] 虞海平, 金耀根等; *«光学学报»*, 1988, **8**, No. 9 (Sep), 776~782.  
[8] D. E. Milligan, M. E. Jacox; *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, No. 5 (Mar), 2584~2603.

## CARS investigation on dissociation kinetics of silane during radiofrequency discharge

YU HAIPING, ZHOU PING, LI YUFEN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

WU ZHENGKAI

(Department of Nuclear Science, Fudan University, Shanghai)

(Received 28 December 1989; revised 22 February 1990)

### Abstract

Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy has been used for in-situ diagnosis of radiofrequency discharge dissociation of silane. Based on the CARS intensity change of the  $\nu_1$  band of  $\text{SiH}_4$  we have studied the effects of RF power and total gas pressure on the dissociation rates of silane in  $\text{SiH}_4\text{-H}_2$  and  $\text{SiH}_4\text{-N}_2$  systems. In addition, the dissociation intermediates of silane have been detected by CARS technique with good signal to noise ratio and tentative assignment of the CARS spectrum has been made.

**Key words:** coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS); chemical vapor deposition (CVD); silane; CARS diagnostics.