

Spektroskopische Untersuchung und Modellierung von mikrowellen-angeregten Silanplasmen

Vorgelegt von Ursel Fantz aus Sindelfingen

Von der Fakultät Elektrotechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. K. Behringer

Mitberichter: Prof. Dr. phil. E. Kasper

Tag der Einreichung: 17.5.1995

Tag der mündlichen Prüfung: 7.7.1995

Institut für Plasmaforschung

Universität Stuttgart

1995

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden mit Elektron-Zyklotron-Resonanz angeregte Silanplasmen im Niederdruckbereich von 2 - 20 Pa untersucht. Dabei handelt es sich um Plasmen aus reinem Silan, um Mischungen mit den Edelgasen Argon und Helium, sowie um Mischungen mit Wasserstoff, die in der Praxis zur Abscheidung von a-Si:H Schichten verwendet werden.

Die untersuchten Niederdruckplasmen befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht und die Temperatur der Elektronen ist wesentlich höher als die Schwerteilchentemperatur. Zur Bestimmung der Plasmaparameter und der Teilchendichten von SiH_4 -Radikalen werden Diagnostikmethoden verwendet, die das Plasma nicht beeinflussen, im Gegensatz zu den häufig verwendeten Sondenmessungen. Mit der Emissionsspektroskopie werden die Elektronentemperatur, die Gastemperatur und die Rotationstemperaturen verschiedener angeregter Zustände bestimmt. Desweiteren werden spektroskopisch die SiH -, Si -, H_2 - und H -Teilchendichten im Plasma gemessen. Die Elektronendichte wird mit der Mikrowelleninterferometrie bestimmt. Mit der Massenspektrometrie werden die Teilchendichten von SiH_4 , Si_2H_6 und H_2 gemessen. Zur Modellierung der Silanplasmen werden Elektronenstoßreaktionen, Reaktionen durch Schwerteilchenstöße sowie die Diffusion der Teilchen und der Gaszufluß berücksichtigt. Insbesondere sind für Mischungen mit Argon und Helium Penningreaktionen wichtig. Desweiteren sind Schwerteilchenstöße mit molekularem Wasserstoff berücksichtigt. Für das Silanmolekül existiert bisher keine komplette Datenbasis. Die benötigten Ratenkoeffizienten werden soweit vorhanden aus der Literatur entnommen, auf Unstimmigkeiten überprüft und gegebenenfalls skaliert. Für jede Teilchensorte wird eine Bilanzgleichung aufgestellt. Die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems erfolgt selbstkonsistent über das Newton-Raphson Verfahren. Die Modellierung von reinen Silanplasmen und Mischungen mit Helium, Argon oder Wasserstoff wird sowohl in der Elektronentemperatur als auch in den gemessenen Teilchendichten bestätigt, so daß auf nicht zugängliche Teilchendichten wie SiH_3 oder SiH_2 und auf die Ionenzusammensetzung geschlossen werden kann.

Die Schwerteilchentemperatur beträgt 450 K unabhängig von der Gasmischung und dem Druck. Die Besetzung der Rotationsniveaus von Molekülen im Grundzustand erfolgt durch Schwerteilchenstöße. Durch Elektronenstöße kann diese Besetzung auf angeregte Zustände übertragen werden. Beim H_2 -Molekül wird die Rotationstemperatur von jeweils einem angeregten Zustand im Singulettssystem und im Triplettssystem zu 450 - 600 K bestimmt und liegt damit etwas über der Gastemperatur. Beim angeregten SiH -Molekül erfolgt die Besetzung der Rotationsniveaus und Vibrationsniveaus auch durch die dissoziative Elektronenstoßanregung aus dem Silanmolekül. Der Einfluß der dissoziativen Anregung zeigt sich an den Rotationstemperaturen, die höher als die Gastemperatur sind. Mit stärker werdender

dissoziativen Anregung steigen die Rotationstemperaturen von annähernd Gastemperatur auf 1000 - 2000 K. Insbesondere werden die höheren Rotationsquantenzahlen beeinflusst und es ergeben sich zwei Rotationstemperaturen für den $\text{SiH } A^2\Delta$ Zustand. Die Vibrationstemperatur beträgt 3000 K. Die Elektronentemperatur liegt in den reinen Silanplasmen und in den Mischungen mit Argon, je nach Druck zwischen 1.5 - 2 eV und erreicht in Mischungen mit Helium 3.5 eV. Die Elektronentemperatur stellt sich über das Gleichgewicht aus den Ionisationsprozessen und den Verlusten durch Diffusion ein. Die Elektronendichte beträgt in allen Plasmen $9 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Die häufigsten Ionen sind die Si_2H_4^+ -Teilchen, die aus dem im Plasma reichlich gebildeten Disilan entstehen. Das Si_2H_4^+ -Teilchen hat die geringste Ionisierungsenergie und aufgrund der Masse die längste Einschlußzeit.

Die Anregung von Atomen oder Molekülen erfolgt hauptsächlich durch Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand. Bei den Radikalen des Silans kann auch die dissoziative Elektronenstoßanregung aus dem Silan oder anderen Molekülen zur Besetzung der angeregten Zustände beitragen. Zur Messung von Radikaldichten mit der Emissionsspektroskopie muß die Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand des Radikals über die anderen Prozesse, wie die dissoziative Anregung aus dem Silan, dominieren.

In reinen Silanplasmen stammt die gesamte Emission des gemessenen SiH -Übergangs und der Siliziumlinien aus der dissoziativen Anregung des Silans und es können aus der Spektroskopie keine Teilchendichten gewonnen werden. In den Mischungen verringert sich die SiH_4 -Teilchendichte bei gleichbleibender SiH - und Si -Teilchendichte aufgrund erhöhter Dissoziation und die Teilchendichten können mit der Emissionsspektroskopie gut bestimmt werden.

Beim atomaren Wasserstoff ist ebenfalls die dissoziative Anregung, hier vom SiH_4 - und H_2 -Molekül, zu berücksichtigen, wobei jedoch die Grundzustandsanregung dominiert und diese Teilchendichte am besten bestimmbar ist. Die Ergebnisse der H_2 -Teilchendichte aus der Emissionsspektroskopie zeigen wegen den Unsicherheiten in den verwendeten Ratenkoeffizienten und durch mögliche Plasmaeffekte für die gemessenen Übergänge eine Diskrepanz zu den Ergebnissen aus der Massenspektrometrie und der Modellierung. Es wird eine Skalierung vorgenommen und eine plausible Erklärung versucht.

Durch die Kombination der gemessenen Teilchendichten aus der Emissionsspektroskopie und der Massenspektrometrie mit der durchgeführten Modellierung lassen sich folgende grundlegende Eigenschaften dieser Silanplasmen ableiten:

Aufgrund der Dissoziation des Silans und dem Niederschlag an den Wänden verringert sich die SiH_4 -Teilchendichte im Plasma um einen Faktor zwei bis sechs (abhängig vom Puffergas) gegenüber der eingefüllten Silandichte. Die Silandichte ohne Plasma berechnet sich mit dem Fülldruck aus der allgemeinen Gasgleichung. Das Silan verarmt im Plasma.

Bei der Dissoziation des Silans wird molekularer und atomarer Wasserstoff abgespalten. Der

molekulare Wasserstoff erreicht Dichten, die der eingefüllten Silandichte entsprechen, da er sich im Reaktor infolge der langen Verweildauer und des geringen Haftkoeffizienten anreichert. Die atomare Wasserstoffdichte liegt um zwei bis drei Größenordnungen unterhalb der molekularen Wasserstoffdichte.

Die Teilchendichten der anderen Radikale werden im unteren Druckbereich durch Elektronenstoßprozesse und ab 10 Pa durch Schwerteilchenstöße bestimmt. Die Abnahme der SiH- und Si-Teilchendichte mit dem Druck wird durch Stöße mit SiH₄ und insbesondere mit H₂ verursacht. In Mischungen mit Argon tragen Penningreaktionen zu einer erhöhten Silandissoziation bei und die erreichten Radikaldichten sind in einer 5%igen Mischung im gleichen Bereich wie in Plasmen aus reinem Silan. Aufgrund von Schwerteilchenstößen bilden sich im Plasma höhere Silane, wobei die Disilandichte im Bereich der atomaren Wasserstoffdichte und der SiH₃-Teilchendichte liegt. Diese Teilchendichten sind im Prozentbereich der Silandichte und der molekularen Wasserstoffdichte und damit die häufigsten Radikale im Plasma. Die SiH₂-Teilchendichte ist bei geringem Druck vergleichbar mit der SiH₃-Teilchendichte, verringert sich aber drastisch durch die Schwerteilchenstöße mit Silan, wodurch sich die höheren Silane bilden. Die SiH₃-Teilchendichte übersteigt damit die SiH₂-Teilchendichte und ist vermutlich für den Schichtaufbau am wichtigsten.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	-7-
2 Experimenteller Aufbau	-8-
2.1 Der Plasmareaktor	-8-
2.2 Optische Emissionsspektroskopie	-9-
2.3 Massenspektrometrie	-10-
2.4 Mikrowelleninterferometrie	-11-
3 Grundlagen	-12-
3.1 Das mikrowellen-angeregte Silanplasma	-12-
3.1.1 Koronamodell	-12-
3.1.2 Verteilungsfunktion und Ratenkoeffizienten	-14-
3.1.3 Zerfallskette des Silanmoleküls	-15-
3.1.4 Zugängliche Dissoziationsprodukte für die Emissionsspektroskopie	-16-
3.2 Theorie zweiatomiger Moleküle	-17-
3.3 Berechnung des SiH A-X Spektrums	-20-
3.4 Das H ₂ -Molekül	-25-
3.4.1 Das H ₂ -Spektrum	-25-
3.4.2 Das Fulchersystem: d ³ Π _u - a ³ Σ _g ⁺	-26-
3.4.3 Der Singulettübergang G ¹ Σ _g ⁺ - B ¹ Σ _u ⁺	-27-
4 Diagnostikmethoden	-28-
4.1 Emissionsspektroskopie zur Bestimmung der Plasmaparameter	-28-
4.1.1 Allgemeines zur Spektroskopie	-28-
4.1.2 Gastemperatur	-29-
4.1.3 Elektronentemperatur	-29-
4.1.4 Rotationstemperatur und Vibrationstemperatur	-31-
4.2 Mikrowelleninterferometrie zur Elektronendichtebestimmung	-32-
4.3 Emissionsspektroskopie zur Radikaldichtebestimmung	-33-
4.3.1 Dissoziative Elektronenstoßanregung	-33-
4.3.2 Die Teilchendichten von SiH, Si, H ₂ und H	-35-
4.4 Massenspektrometrie zur Teilchendichtebestimmung von H ₂ , SiH ₄ und Si ₂ H ₆	-41-
5 Modellierung der Silanplasmen	-43-
5.1 Berücksichtigte Reaktionen	-43-

5.1.1 Elektronenstoßreaktionen	-44-
5.1.2 Schwerteilchenstöße	-45-
5.1.3 Entstehung von höheren Silanen	-45-
5.2 Zusammenstellung der berücksichtigten Reaktionen	-46-
5.3 Mischungen mit Edelgasen	-49-
5.4 Einschlußzeiten	-51-
5.5 Bilanzgleichungen	-55-
6 Ergebnisse	-56-
6.1 Elektronendichte	-56-
6.2 Gastemperatur	-56-
6.3 Elektronentemperatur	-57-
6.4 Rotationstemperatur und Vibrationstemperatur	-58-
6.5 Vergleich von Massenspektrometrie und Modell	-60-
6.5.1 Zusammenstellung der Ergebnisse	-60-
6.5.2 Die Verarmung des Silans	-63-
6.5.3 Die Entstehung von H ₂	-63-
6.5.4 Die Bildung von Disilan	-63-
6.5.5 Abhängigkeit der Teilchendichten in Silanplasmen vom Gaszufluß	-63-
6.6 Ergebnisse der Emissionsspektroskopie im Vergleich mit der Modellierung	-65-
6.6.1 Zusammenstellung der Ergebnisse	-65-
6.6.2 Die Teilchendichten von SiH und Si	-72-
6.6.3 Die Wasserstoffdichten H und H ₂	-74-
6.6.4 Radikalteilchendichten aus der Modellierung	-77-
6.6.5 Ionenzusammensetzung	-79-
7 Diskussion	-81-
Literaturverzeichnis	-87-
Liste der verwendeten Formelzeichen	-92-

1 Einleitung

Die plasmaunterstützte Abscheidung von a-Si:H Schichten aus Silan bietet die Möglichkeit auf einfache Weise kostengünstig großflächige und gleichzeitig homogene Schichten herzustellen. Dazu werden häufig Niederdruckplasmen verwendet, die auf verschiedene Weise angeregt werden, wobei mit Elektron-Zyklotron-Resonanz geheizten Plasmen hohe Abscheideraten erreicht werden. Viele Arbeiten beschäftigen sich damit, die äußeren Plasmabedingungen wie eingekoppelte Leistung, Druck oder Gaszusammensetzung mit der Schichtoptimierung in Einklang zu bringen, ohne die Plasmaeigenschaften detailliert zu studieren. Um Einblick in die auftretende Reaktionskinetik zu bekommen, wurden von verschiedenen Autoren umfangreiche Modellierungen von Silanplasmen durchgeführt und dabei selten durch Messungen einzelner Teilchendichte verifiziert. Von großem Interesse ist hierbei welches Radikal, SiH_3 oder SiH_2 , die schichtbildende Spezies ist. Aufgrund niedriger Ionenenergien und Teilchendichten tragen die Ionen nicht zur Schichtbildung bei.

In dieser Arbeit werden mikrowellen-angeregte Silanplasmen im Druckbereich von 2 - 20 Pa mit Diagnostikmethoden, die das Plasma nicht beeinflussen, detailliert untersucht. Dabei handelt es sich um Plasmen aus reinem Silan, Mischungen von Silan mit Argon oder Helium sowie Mischungen mit Wasserstoff, die in der Praxis zur Abscheidung von Schichten verwendet werden. Die Plasmamparameter wie Elektronentemperatur, Gastemperatur und Rotationstemperatur verschiedener angeregte Zustände werden mit der Emissionsspektroskopie ermittelt. Die Niederdruckplasmen befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht und die Interpretation der Spektren erfordert daher spezielle Modelle. Hier wird das Koronagleichgewicht verwendet. Die Elektronendichte wird mit einem Mikrowelleninterferometer bestimmt. Messungen mit einem Massenspektrometer geben Aufschluß über die Silanteilchendichte im Plasma, über die aus dem Silan gebildete Disilandichte und über den im Plasma vorhandenen molekularen Wasserstoff.

Absolutmessungen der Strahldichte von Spektrallinien und Molekülbanden ermöglichen die Bestimmung von Teilchendichten zugänglicher Radikale (SiH , Si , H_2 , H) unter Verwendung des Koronamodells und bei Kenntnis der Plasmamparameter. Kombiniert werden diese Ergebnisse mit einer Modellierung der Silanplasmen, die sowohl in der gemessenen Elektronentemperatur als auch in den Teilchendichten aus der Massenspektrometrie überprüft werden kann. Ein Vergleich der Modellierung mit den Ergebnissen aus der Emissionsspektroskopie soll die Anwendbarkeit der Emissionsspektroskopie zur Teilchendichtebestimmung demonstrieren und die Modellierung in weiteren Teilchendichten bestätigen. Nach einer experimentellen Verifizierung des Modells kann dann auf die nicht zugänglichen Teilchendichten wie SiH_3 oder SiH_2 oder auf die Ionenzusammensetzung der Plasmen geschlossen werden.

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Der Plasmareaktor

Die Plasmen werden in einem zylindrischen Hohlraumresonator mit 150 mm Durchmesser und 560 mm Höhe durch Elektronen-Zyklotron-Resonanzheizung mit einer Frequenz von 2.45 GHz erzeugt (Abb. 1). Die Mikrowellenstrahlung wird über eine Koaxialleitung und eine $\lambda/4$ -Antenne kapazitiv eingekoppelt. Durch die variable Höhe des Resonators und durch die Einkopplung wird die Hohlleitermode H_{11} selektiert. Die Mikrowellenleistung des verwendeten Magnetrons beträgt maximal 100 W im Dauerstrichbetrieb. Die Einkopplung ist durch eine Tempaxglasscheibe, die als $\lambda/2$ -Platte ausgelegt ist, vom Vakuum getrennt. Unterhalb der Bodenplatte befinden sich Permanentmagnete aus Kobalt-Samarium, die im Reaktor in etwa 1 cm Höhe die Resonanzfeldstärke von 87.6 mT erzeugen. Das inhomogene Magnetfeld steht senkrecht auf dem elektrischen Feld der Mikrowelle. Das Plasma ist in der Nähe der Resonanzfeldstärke lokalisiert und breitet sich durch Driften und Diffusion aus. Eine detaillierte Beschreibung des Reaktors ist in [1] gegeben, die Driften werden in [1] und [2] diskutiert.

Eine Wide-Range Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 180 l/s und einer Membranpumpe als Vorpumpe erzeugt im Reaktor einen Basisdruck von 10^{-4} Pa. Mit Hilfe von drei Mass-Flow-Controllern (maximal 100 sccm $\hat{=}$ $4.448 \cdot 10^{19}$ Teilchen/s) können die Gase Silan, Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Argon eingelassen werden. Ein Baratron-Druckmeßgerät mißt gasartunabhängig den absoluten Arbeitsdruck. Der Arbeitsdruck wird zwischen 2 und 20 Pa variiert.

Die Sichtlinie der Emissionsspektroskopie und die Strahlachse der Mikrowelleninterferometrie befinden sich in einer Höhe von 40 mm parallel zu den Magneten. Das Plasma ist auf der Länge der Magnete $l = 100$ mm relativ homogen, der inhomogene Randbereich ist dagegen vernachlässigbar.

Der Reaktor ist nicht für die Schichtherstellung konzipiert worden, es ist jedoch prinzipiell möglich homogene Schichten herzustellen. Dazu wird auf die Bodenplatte ein Tisch aus Teflon gestellt, so daß ein Glassubstrat (100 x 100 mm) in 80 mm Höhe von unten beschichtet wird. An den Interferenzringen ist eine homogene Fläche von 30 x 30 mm erkennbar. Die Abscheiderate beträgt in einem Plasma aus 5% SiH_4 , 95% H_2 ca. 0.2 nm/s ($\hat{=}$ 1 $\mu\text{m}/\text{h}$) und ist damit wesentlich höher als in hochfrequenz-angeregten Plasmen (siehe auch [3]). Die Ursache ist die höhere Elektronendichte und damit größere Dissoziation des Silans durch Elektron-Zyklotron-Resonanzheizung erzeugte Plasmen.

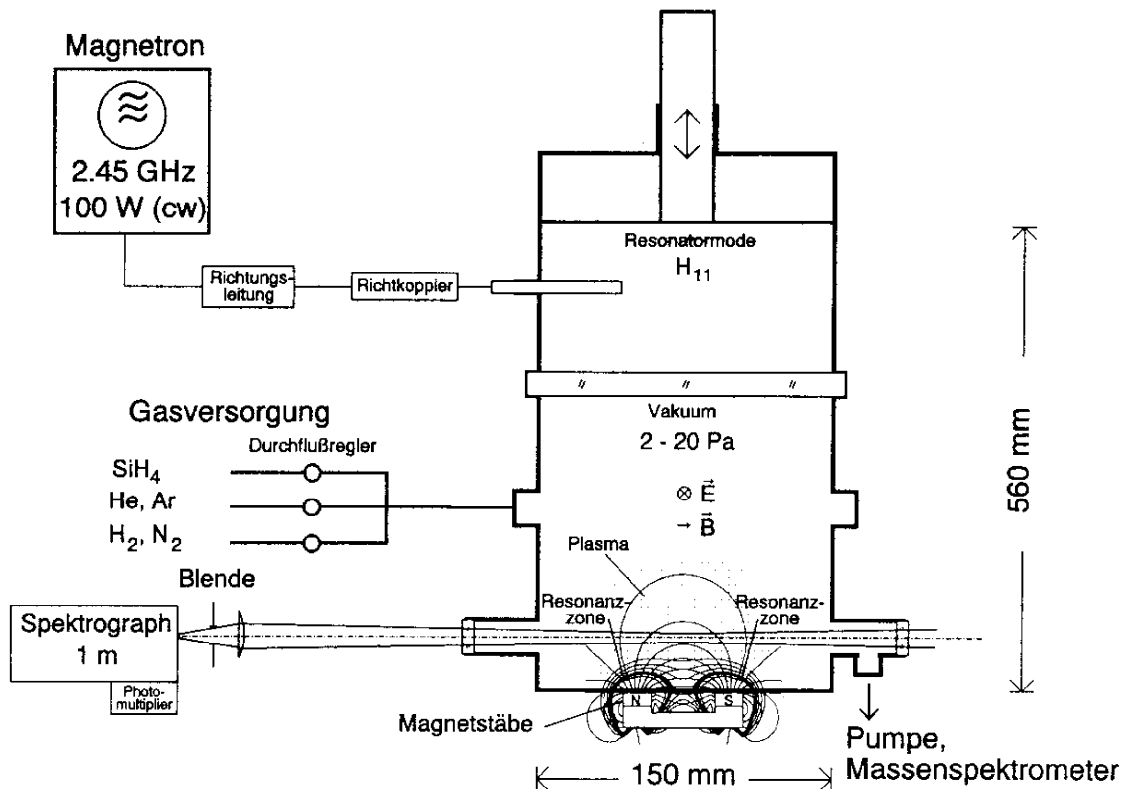


Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau. Die Permanentmagneten mit den zugehörigen Feldlinien sind zur Darstellung um 90° gedreht.

2.2 Optische Emissionsspektroskopie

Für die Emissionsspektroskopie steht ein 1 m Spektrometer (SPEX) vom Czerny-Turner Typ zu Verfügung. Das Gitter mit 1200 Strichen/mm hat eine Blazewellenlänge von 500 nm. Die theoretisch erreichbare spektrale Auflösung von 0.015 nm wird durch die eingestellte Spaltbreite von 26 μm auf 0.027 nm reduziert.

Die optische Achse verläuft parallel zu den Magneten (Abb. 1). Das Plasma wird mit einer Quarzlinse der Brennweite $f = 152.4$ mm auf den Eintrittsspalt mit einer Verkleinerung von etwa 3:1 abgebildet. Eine Blende mit dem Durchmesser $d = 13$ mm begrenzt den Raumwinkel der Optik. Ein Gelbfilter mit einer Bandkante bei $\lambda = 495$ nm unterdrückt bei Wellenlängen größer als 500 nm das Licht der 2. Ordnung. Der seitliche Stutzen des Reaktors mit dem

Quarzfenster für die Spektroskopie ist soweit verlängert, daß der Strahlengang nicht behindert, aber die Beschichtung der Fenster durch Silan wesentlich verringert wird. Gemessen wird das Linienintegral des Emissionskoeffizienten ε über die Plasmalänge ℓ_{pl} , angenähert durch: $\varepsilon \ell_{\text{pl}}$.

Zur Detektion der Strahlung am Austrittsspalt wird ein Photomultiplier (Hamamatsu R928) verwendet. Die Signale werden über ein Digitalvoltmeter und einen A/D-Wandler von einem PC aufgenommen und in Echtzeitdarstellung wiedergegeben.

Die Kalibrierung des Systems erfolgt mit einer geeichten Wolframbandlampe. Diese wird durch Verschieben der Linse mit einer 1:1 Abbildung auf den Eintrittsspalt abgebildet. Um den Raumwinkel konstant zu halten wird die Stellung der Blende nicht verändert. Der Wellenlängenbereich von 400 nm bis 800 nm wird bei einer wahren Temperatur der Wolframbandlampe von 1954 K kalibriert. Wegen des starken Signalabfalls in den Bereichen $250 < \lambda < 400$ nm und $800 < \lambda < 900$ nm wird eine wahre Temperatur von $T_w = 2692$ K verwendet. Der Fehler beträgt bei Wellenlängen unter 300 nm maximal $\pm 50\%$. Das Streulicht von hohen Wellenlängen wurde durch entsprechende Kantenfilter subtrahiert. Im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 850 nm liegt der Fehler der absoluten Strahldichten bei $\pm 10\%$, was hier absolut ausreichend ist.

2.3 Massenspektrometrie

Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer QMG064 besitzt einen Massenbereich von 0.5 bis 64 amu. Über eine Blende, die sich in einem der unteren Reaktorstützen befindet, gelangen die Teilchen zur Detektion zum Sensor. Eine Turbomolekularpumpe erzeugt einen Hintergrunddruck von 10^{-6} Pa, die Vakuumteile wurden dazu ausgeheizt. Auf diese Weise ergibt sich ein sehr geringes Hintergrundsignal. Der Arbeitsdruck liegt bei 10^{-3} Pa und der kleinste nachweisbare Partialdruck ist 10^{-8} Pa.

In diesem Aufbau wird das Massenspektrometer als Restgasanalysator benutzt. Der Sensor ist relativ weit vom Plasma entfernt und die Fragmentierung von Silan an der Kathode des Sensors läßt keinen Rückschluß auf die Entstehung von Radikalen wie z.B. SiH_3 im Plasma zu. Meßbar sind die Partialdrücke von H_2 , SiH_4 , Si_2H_6 (Disilan), Helium und Argon. Die Anordnung wird mit den Gasen H_2 , SiH_4 , He und Ar kalibriert. Si_2H_6 stand nicht zur Verfügung.

2.4 Mikrowelleninterferometrie

Die Elektronendichte des Plasmas wird mit einem Mach-Zehnder Interferometer bei einer Frequenz von 140 GHz bestimmt [4]. Das Plasma steht im Hauptzweig des Interferometers, der parallel zu den Magneten angeordnet ist (Abb. 2). Die Mikrowellenstrahlung wird von einer Gunn-Diode erzeugt und in Rechteckhohlleitern geführt. Ein Richtkoppler teilt die Leistung in die zwei Zweige. Die Referenzleitung beinhaltet einen Abschwächer und einen Phasenschieber zur Einstellung des Arbeitspunktes. Im Hauptzweig wird die Mikrowellenstrahlung über Parabolantennen durch das Plasma geführt. Die Vakuumwellenlänge beträgt 2.14 mm. Zur Überlagerung der Signale aus dem Hauptzweig und dem Referenzzweig wird ein sogenanntes Magisches-T benutzt, welches eine Doppel-T-Verzweigung mit ausgezeichneten Koppeleigenschaften ist und für diese Anwendung geeignet beschaltet wurde. Eine Schottky-Diode detektiert das Meßsignal, das mit einem Oszilloskop aufgezeichnet wird. Das Plasma wird für die Messungen mit einer Pulsdauer von 30 ms periodisch gepulst.

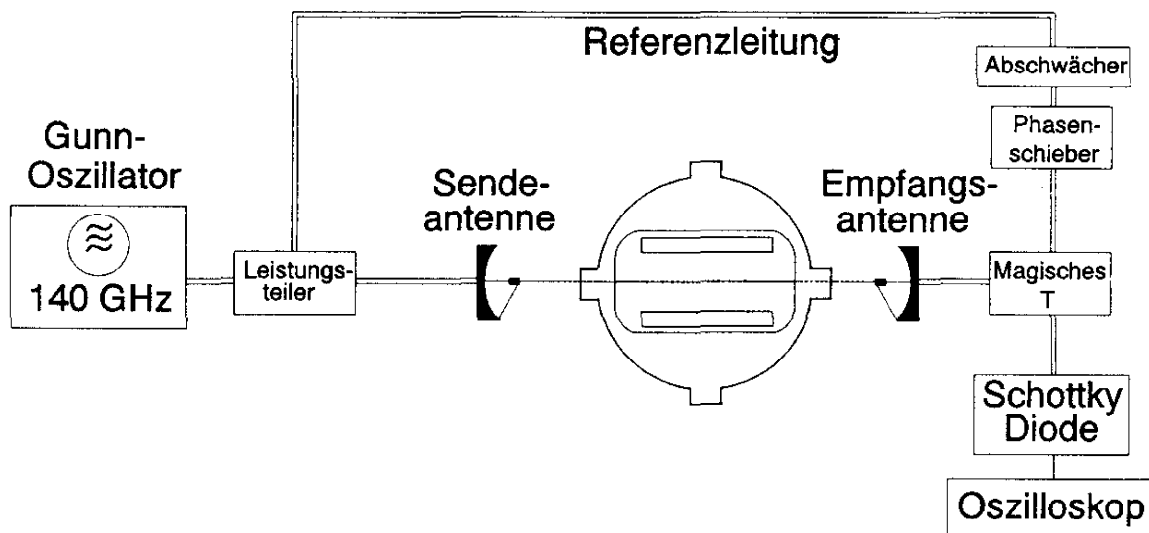


Abb. 2: Schematischer Aufbau der Mikrowelleninterferometrie.

3 Grundlagen

3.1 Das mikrowellen-angeregte Silanplasma

3.1.1 Koronamodell

Das Plasma wird durch Elektronen-Zyklotron-Resonanz angeregt. Die Resonanzbedingung

$$2\pi f = \frac{eB}{m_e} \quad (1)$$

ist bei einer Mikrowellenfrequenz von $f = 2.45$ GHz für eine magnetische Resonanzfeldstärke von $B = 87.6$ mT erfüllt. Bei der verwendeten Anordnung bilden sich zwei halbkreisförmige Resonanzzonen längs der beiden Permanentmagnete in ca. 10 mm über der Bodenplatte (Abb. 1). In diesem Bereich zündet das Plasma und breitet sich durch Driften und Diffusion aus [2]. Die seitliche Ausdehnung beträgt zwischen 50 und 100 mm, während die Höhe maximal 80 mm ist. Das Plasma ist im Beobachtungsvolumen (ca. 40 mm über der Bodenplatte) diffusionsbestimmt, so daß Effekte die durch die resonante Elektronenheizung entstehen, wie sehr schnelle Elektronen, nicht berücksichtigt werden müssen. In diesem Bereich ist auch das Magnetfeld vernachlässigbar. Entlang der Sichtlinie der Emissionsspektroskopie und der Strahlachse der Mikrowelleninterferometrie werden die Temperatur- und Dichteprofile als konstant angenommen.

Die Mikrowellenstrahlung breitet sich in einem ausgedehnten Plasma nur dann aus, wenn ihre Frequenz größer oder gleich der Plasmafrequenz ist:

$$n_e^{\text{Cut-Off}} = \frac{m_e \epsilon_0}{e^2} (2\pi f)^2 \quad (2)$$

Die Cut-Off Dichte für die Elektronen beträgt $n_e^{\text{Cut-Off}} = 7.6 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Die Vakuumwellenlänge von $\lambda = 120$ mm ist aber größer als die Plasmadimension, so daß im vorliegenden Fall dieser Wert überschritten werden kann [2].

Der Ionsisationsgrad in diesen Niederdruckplasmen ist bei einer Neutralteilchendichte von $n_0 = 10^{21} \text{ m}^{-3}$:

$$\alpha = \frac{n_e}{n_0} \approx 10^{-4} \quad (3)$$

Aufgrund der Elektronenheizung und des ineffektiven Energieübertrags durch Stöße die schweren Teilchen ist die Elektronentemperatur wesentlich größer als die Temperatur der Schwerteilchen und beträgt einige eV (1 eV = 11605 K), während die Schwerteilchentemperatur mit etwa 450 K fast auf Raumtemperatur bleibt.

Infolge der geringen Elektronendichte ist das Plasma weit vom thermischen Gleichgewicht. Die Strahlungsprozesse können in guter Näherung mit dem Koronagleichgewicht beschrieben werden. In der einfachsten Form des Modells wird angenommen, daß die Anregung von elektronischen Zuständen durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand und die Abregung durch spontane Emission erfolgt:

$$n_1 n_e X_{1,m}(T_e) = n_m \sum_i A_{i,m} \quad , \quad (4)$$

wobei n_1 und n_m die Teilchendichten im Grundzustand und im angeregten Niveau m , $X_{1,m}(T_e)$ den Anregungskoeffizienten vom Grundzustand in den Zustand m und $A_{i,m}$ die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission bezeichnen.

Diese Bilanz kann gegebenenfalls durch Elektronenstoßanregung aus metastabilen Niveaus und Kaskadenprozesse aus energetisch höher liegenden Niveaus erweitert werden. Die Besetzung von metastabilen Zuständen berechnet sich aus der Bilanz von Elektronenstoßanregung und Diffusionsverlusten. Abregende Stöße und Ionisationsprozesse von angeregten Zuständen spielen keine Rolle, da die Strahlungslebensdauern von einigen ns gegenüber den Stoßzeiten (ms) gering sind. Rekombinationsprozesse in angeregte Zustände sind wegen der geringen Elektronen- und Ionendichte vernachlässigbar.

In den meisten Fällen entspricht die Teilchendichte im Grundzustand n_1 der Teilchendichte aller Teilchen dieser Sorte n_0 . Die Teilchendichten von Teilchen in angeregten Zuständen n_m sind wesentlich kleiner als n_1 , wenn die Anregungsenergien hoch sind.

Die Anzahl der emittierten Photonen pro Volumen- und Zeiteinheit berechnet sich mit Gl. (4) und $n_0 \approx n_1$ zu:

$$\dot{N}_{ph} = n_m A_{i,m} = n_0 n_e X_{0,m}(T_e) \frac{A_{j,m}}{\sum_i A_{i,m}} \quad . \quad (5)$$

Der Ratenkoeffizient wird manchmal mit dem Verzweigungsverhältnis des Übergangs zu dem Emissionsratenkoeffizienten zusammengefaßt:

$$X_{Em}(T_e) = X_{0,m}(T_e) \frac{A_{j,m}}{\sum_i A_{i,m}} \quad . \quad (6)$$

3.1.2 Verteilungsfunktion und Ratenkoeffizienten

Zur Berechnung von Ratenkoeffizienten für Anregungs-, Ionisations- und Dissoziationsprozesse ist die Kenntnis der Energieverteilungsfunktion der Elektronen erforderlich.

Der Ionisationsgrad des Plasmas ist etwa 10^{-4} , so daß nach [5] eine Maxwellverteilung angenommen werden kann. Die Verteilungsfunktion wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell durch die Banden- oder Linienemission von Gasen mit unterschiedlicher Anregungsenergie (Stickstoff, Argon und Helium) nach [6] bestimmt und mit Berechnungen nach [7] verglichen. Die Berechnungen beruhen auf der Lösung der räumlich homogenen Boltzmann-Gleichung für das hier verwendete Gasgemisch. Das Ergebnis dieser beiden Methoden ergibt übereinstimmend eine Maxwellverteilung der Elektronen im diffusionsbestimmten Bereich des Plasmas (die Resonanzonen und der Einfluß des Magnetfeldes sind dabei vernachlässigbar).

Der Ratenkoeffizient $X_{0,m}(E)$ für Elektronenstoßanregung vom Grundzustand in den elektronischen Zustand m , berechnet sich durch Integration des energieabhängigen Wirkungsquerschnittes $\sigma_{0,m}(E)$ über die Energieverteilungsfunktion $f(E)$:

$$X_{0,m}(E) = \int_{E_m}^{\infty} \sigma_{0,m}(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) dE \quad . \quad (7)$$

Integriert wird ab der Schwellenergie E_m für die Anregung, unterhalb dieser Energie ist der Wirkungsquerschnitt null. In Niederdruckplasmen ist die mittlere Energie der Elektronen sehr häufig kleiner als die Anregungsenergie, so daß die Form des Wirkungsquerschnittes nahe der Schwellenergie einen starken Einfluß auf den Ratenkoeffizienten hat. Die Wirkungsquerschnitte sind in der Literatur in Abhängigkeit von der Elektronenenergie zu finden, jedoch in den meisten Fällen leider nur für hohe Energien (ab ca. 40 eV) genau gemessen worden. Teilweise liegen auch die Ratenkoeffizienten integriert über eine Maxwellverteilung vor.

Die Emissionsratenkoeffizienten von Übergängen in Atomen oder Molekülen können sich bekannterweise auch durch weitere Plasmaeffekte ändern: Die Abregung von angeregten Niveaus durch Schwerteilchenstöße verringern den Emissionsratenkoeffizienten abhängig vom Druck. Desweiteren kann sich der Emissionsratenkoeffizient eines ausgewählten Übergangs durch die Reabsorption, meist der Resonanzlinien, erhöhen. In Mischungen von Gasen kann Anregungsübertragung in energetisch benachbarte Niveaus durch Schwerteilchenstöße stattfinden, dabei kann das obere Niveau des betrachteten Übergangs bevölkert oder entvölkert werden. Der Einfluß solcher Prozesse auf den Ratenkoeffizienten kann meistens als gering abgeschätzt werden, wobei sich häufig nur der Absolutwert des Ratenkoeffizienten verändert und nicht der Verlauf über die Elektronentemperatur.

3.1.3 Zerfallskette des Silanmoleküls

Das Silanmolekül SiH_4 zerfällt durch Elektronenstöße und Neutralteilchenstöße in seine Radikale (SiH_3 , SiH_2 , SiH , Si) und die entsprechenden Ionen (SiH_3^+ , SiH_2^+ , SiH^+ , Si^+). Das Ion SiH_4^+ ist nicht stabil, es prädissoziiert sofort zu SiH_2^+ [8],[9]. Desweiteren bilden sich durch Neutralteilchenstöße Disilan und auch Trisilan, die wiederum durch Elektronenstöße und Schwerteilchenstöße in Radikale und Radikationen zerfallen. Bei der Dissoziation wird atomarer und molekularer Wasserstoff frei (H , H_2). Durch Elektronenstöße bilden sich die Ionen H^+ und H_2^+ . Abb. 3 zeigt die Dissoziationskette des Silanmoleküls durch Elektronenstöße. Die Wasserstoffkette ist nicht eingezeichnet. Eine detaillierte Betrachtung findet in Kapitel 5 statt.

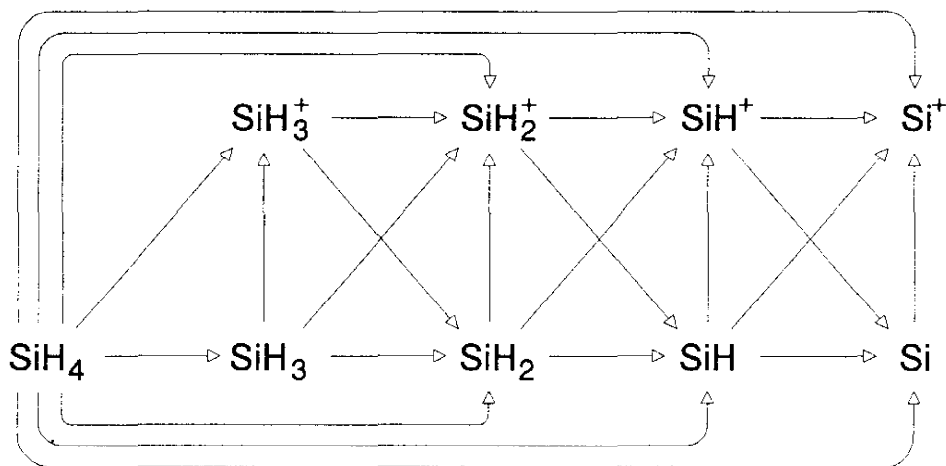


Abb. 3: Elektroneninduzierte Reaktionskette in einem Silanplasma. Ebenfalls entstehender atomarer und molekularer Wasserstoff sind nicht eingezeichnet.

3.1.4 Zugängliche Dissoziationsprodukte für die Emissionsspektroskopie

Von den entstehenden Radikalen des Silanmoleküls ist in diesen Plasmen Strahlung der Teilchensorten SiH, Si, H und H₂ im untersuchten Spektralbereich sichtbar. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der verwendeten Übergänge.

Übergang	Wellenlänge	Anregungsenergie
SiH A ² Δ - X ² Π, v'=v''= 0,1,2	410 - 425 nm	3 eV
Si 4s ³ P _{J'=0,1,2} ^o - 3p ² ³ P _{J=0,1,2}	251 - 253 nm	4.92 - 4.95 eV
4s ¹ P ^o - 3p ² ¹ D	288.2 nm	5.08 eV
4s ¹ P ^o - 3p ² ¹ S	390.6 nm	5.08 eV
H 3d ² D - 2p ² P ^o , H _α	656.2 nm	12.09 eV
4d ² D - 2p ² P ^o , H _β	486.1 nm	12.75 eV
H ₂ 3p ³ Π _u - 2s ³ Σ _g ⁺ , v'=v''= 0-3	595 - 630 nm	13.87 eV
3d ¹ Σ _g ⁺ - 2p ¹ Σ _u ⁺ , v'=v''= 0	458 - 464 nm	13.86 eV

Tabelle 1: Zusammenstellung der verwendeten Übergänge. Angegeben ist die Anregungsenergie vom Grundzustand.

Die Strahlung des SiH⁺-Moleküls (A ¹Π - X ¹Σ, v'= 0 - v''= 1, 399 - 405 nm) und des Si⁺-Ions (4p ²P_{J'}^o - 3p² ²D_J, 385 - 386 nm) wurde im Spektrum nicht beobachtet, woraus zu schließen ist, daß die Teilchendichten gering sind. Ebenso sind die Übergänge des entstehenden Siliziummoleküls Si₂ (z.B. H ³Σ_u⁻ - X ³Σ_g⁻, v'- v'', 386 - 463 nm) nicht detektierbar, auch hier ist die Teilchendichte zu gering. Das Radikal SiH₂ mit einem Übergang bei 580 nm ($\tilde{A}^1B_1(0,2,0) - \tilde{X}^1A_1$) ist nur in Absorption nachweisbar [10].

3.2 Theorie zweiatomiger Moleküle

Die Theorie der zweiatomigen Moleküle ist sehr ausführlich in dem Buch von Herzberg [11] beschrieben und in komprimierter Form im Werk von Hellwege [12] zu finden. Im folgenden sollen nur die wesentlichen Größen dargestellt werden, die zur Beschreibung der Moleküle dienen.

In der Spektroskopie werden häufig die Termwerte (Energien) von Atomen oder Molekülen in Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) angegeben:

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{\nu}{c} .$$

Die Gesamtenergie eines zweiatomigen Moleküls im Zustand mit der Quantenzahl n setzt sich aus der Elektronenenergie $T_{el}(n)$, der Vibrationsenergie $G(\nu)$ mit der Vibrationsquantenzahl ν und der Rotationsenergie $F_\nu(J)$ (Rotationsquantenzahl J), zusammen:

$$T = T_{el}(n) + G(\nu) + F_\nu(J) . \quad (9)$$

Die Rotationsenergie für jedes Schwingungsniveau berechnet sich aus den Rotationskonstanten B_ν , D_ν und H_ν . In der einfachen Form ist sie gegeben durch:

$$F_\nu(J) = B_\nu J(J+1) - D_\nu [J(J+1)]^2 + H_\nu [(J(J+1))]^3 . \quad (10)$$

Die Rotationsquantenzahl J bezeichnet den Gesamtdrehimpuls des Moleküls. In manchen Fällen wird die Rotationsquantenzahl K angegeben, d.h. der Gesamtdrehimpuls ohne den Elektronenspin. Es gilt: $J = K \pm S$ mit S als Quantenzahl für den Elektronenspin.

Die Nomenklatur für den Gesamtzustand ist angelehnt an die Nomenklatur der Atome:

$$n^{2S+1} \Lambda_{g,u}^{+,-} , \quad (11)$$

wobei n die Hauptquantenzahl und Λ die Quantenzahl für die Projektion des Bahndrehimpulses in Richtung der Kernverbindungsachse bezeichnen und $2S+1$ die Multiplizität des Zustandes ist. Der elektronische Zustand wird häufig durch lateinische Buchstaben bezeichnet, wobei X für den Grundzustand und A, B, C, \dots für den 1., 2., 3., ... angeregten Zustand verwendet wird. Die Parität wird bei $\Lambda = 0$ durch ein $+$ oder $-$ gekennzeichnet. Bei homonuklearen Molekülen wird die Symmetrie bei Vertauschung der Kerne mit g oder u bezeichnet.

Die Entartung der $2S+1$ Spinzustände wird durch ein inneres Magnetfeld, das durch die Rotation des Moleküls entsteht, aufgehoben und führt zur Spinaufspaltung. Für $\Lambda > 0$ tritt durch die Rotation des Moleküls eine Wechselwirkung des Bahndrehimpulses mit dem

Kernspin auf. Dies führt zu einer Λ -Aufspaltung der Niveaus, die sonst zweifach entartet sind. Der Gesamtdrehimpuls setzt sich aus dem Bahndrehimpuls, dem Elektronenspin und der Rotation der Kerne (Quantenzahl N) zusammen. Die möglichen Kopplungsfälle wurden erstmals durch Hund [13] (Kopplungsfälle (a) - (d)) beschrieben.

Beim Übergang zwischen zwei Termen ($T' > T''$) wird eine Spektrallinie der Wellenzahl

$$\tilde{\nu} = T' - T'' = \Delta T_{el}(n) + \Delta G(v) + \Delta F_v(J) \quad (12)$$

emittiert, wobei die Auswahlregeln für optisch erlaubte Übergänge erfüllt sein müssen.

Übergänge mit demselben ΔT_{el} bilden das Bandensystem, das alle Schwingungsbanden, das heißt Übergänge mit gleichem ΔG enthält. Innerhalb einer Schwingungsbande wird, entsprechend der Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ zwischen drei Rotationszweigen unterschieden:

$$\text{P-Zweig: } \Delta J = J' - J'' = -1$$

$$\text{Q-Zweig: } \Delta J = J' - J'' = 0$$

$$\text{R-Zweig: } \Delta J = J' - J'' = +1$$

Zusätzlich existieren zu jedem Hauptzweig Satellitenzweige wobei gilt: $\Delta J \neq \Delta K$, mit $J = K \pm S$. Die allgemeine Bezeichnung dieser Zweige lautet: $^{\Delta K} \Delta J$ mit $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$. Die Satellitenzweige ($^0, QP$ -Zweig, $^P, RQ$ -Zweig und $^Q, SR$ -Zweig) liegen meist neben dem Zweig mit gleichem ΔK , d.h. Linien vom $^Q P$ -Zweig sind neben den Q-Linien zu finden.

Die Intensität einer Linie berechnet sich aus der Besetzungsdichte des oberen Niveaus und der Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Übergang:

$$I_{\Lambda'' v'' J'' K''}^{\Lambda' v' J' K'} = n_{\Lambda' v' J' K'} h c \tilde{\nu} A_{\Lambda'' v'' J'' K''}^{\Lambda' v' J' K'} \quad (13)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit setzt sich aus einem elektronischen Beitrag, dem Vibrations- und dem Rotationsbeitrag zusammen:

$$A_{\Lambda'' v'' J'' K''}^{\Lambda' v' J' K'} = \frac{16 \pi^3}{3 h \epsilon_0} \tilde{\nu}^3 \frac{|R_e^{\Lambda' \Lambda''}|^2 q_{v' v''} S_{J' J''}^{K' K''}}{g_{J' K'}}, \quad (14)$$

wobei $|R_e^{\Lambda' \Lambda''}|^2$ das Quadrat des elektronischen Dipolmoments, $q_{v' v''}$, den Franck-Condon Faktor und $S_{J' J''}^{K' K''}$ den Hönl-London Faktor [14] des Überganges bezeichnen. Die Hönl-London Faktoren sind in der Arbeit von Kovács [15] für spezielle Hundsche Kopplungsfälle zusammengestellt. $g_{J' K'}$, ist das statistische Gewicht des oberen Niveaus und berechnet sich aus der Rotationsquantenzahl für den Gesamtdrehimpuls:

$$g_{J' K'} = (2 - \delta_{0, \Lambda'}) (2J' + 1) \quad (15)$$

$\delta_{0,\Lambda}$ ist das Kronecker-Symbol und berücksichtigt die Λ -Aufspaltung für $\Lambda \neq 0$.

Für die Hönl-London Faktoren muß die Summenregel erfüllt sein:

$$\sum_{J''K''} S_{J'J''}^{K'K''} = g_{J'K'} \quad . \quad (16)$$

Bei homonuklearen Molekülen wird der Einfluß des Kernspins auf die statistischen Gewichte wegen den Symmetrierauswahlregeln wichtig und die Linienstärken von aufeinanderfolgenden Rotationsniveaus können alternieren (nicht bei $\Lambda \neq 0$).

Die Besetzungsdichte des oberen Niveaus berechnet sich im thermischen Gleichgewicht aus der Boltzmannbesetzung für die Rotationsniveaus und die Vibrationsniveaus in Abhängigkeit von der Rotationstemperatur T_{Rot} und der Vibrationstemperatur T_{Vib} .

Die Besetzungsdichte eines elektronischen Zustands m im Schwingungszustand ν und Rotationsquantenzahl J , $n_{m,\nu}(J)$ ist im thermischen Gleichgewicht gegeben durch:

$$\frac{n_{m,\nu}(J)}{n_{m,\nu}} = \frac{(2J+1) e^{-\frac{hcF_\nu(J)}{kT_{\text{Rot}}}}}{Z_\nu} \quad , \quad (17)$$

wobei $n_{m,\nu}$ die gesamte Besetzungsdichte im Schwingungszustand ν und Z_ν die Zustandssumme für die Rotation ist. Für die Besetzungsdichte im Schwingungszustand gilt:

$$\frac{n_{m,\nu}}{n_m} = \frac{e^{-\frac{hcG(\nu)}{kT_{\text{Vib}}}}}{Z} \quad , \quad (18)$$

mit der Gesamteilchendichte n_m im elektronischen Zustand m und der Zustandssumme für die Vibration Z .

3.3 Berechnung des SiH A-X Spektrums

Die Konfiguration des SiH-Moleküls im Grundzustand ist $(3s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (3p\pi)$ und damit ein $^2\Pi$ -Zustand. Das erste angeregte Niveau A ist ein $^2\Delta$ -Zustand mit der Elektronenkonfiguration $(3s\sigma)^2 (3p\sigma) (3p\pi)^2$ und einer elektronischen Anregungsenergie von 3 eV. Das zugehörige Bandensystem befindet sich im Wellenlängenbereich von 410 - 425 nm. Die Bandensysteme von höher angeregten Niveaus (Übergang B - X bei 325 nm) sind intensitätsschwach und prädissoziieren [16].

Sowohl der Grundzustand ($X \ ^2\Pi$) als auch der erste angeregte Zustand ($A \ ^2\Delta$) sind Dublettzustände woraus sich eine zweifache Spinaufspaltung ergibt. Der Bahndrehimpuls ist von null verschieden, so daß auch eine Λ -Aufspaltung erfolgt.

Aus der Spinkopplungskonstanten A_v für jeden Zustand läßt sich die Kopplungskonstante $Y = A_v/B_v$ definieren. Ist diese Kopplungskonstante $Y \gg J(J+1)$ so genügt der Zustand dem Hundschen Kopplungsfall (a), für $Y \ll J(J+1)$ dem Hundschen Kopplungsfall (b). In Tabelle 2 sind die Molekülkonstanten nach [17] aufgeführt. Der Grundzustand wechselt mit steigendem J vom Hundschen Kopplungsfall (a) nach (b) über, während für den A $^2\Delta$ -Zustand der Hundsche Kopplungsfall (a) gilt.

Die Rotationstermwerte für die beiden Spinzustände F_{1v} mit $J = K + \frac{1}{2}$ und F_{2v} mit $J = K - \frac{1}{2}$, berechnen sich für beliebige Kopplungsstärken nach [18] wie folgt:

$$\begin{aligned} F_{1v}(J) &= B_v \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v J^4 + H_v J^6 \\ F_{2v}(J) &= B_v \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v (J+1)^4 + H_v (J+1)^6 \end{aligned} \quad (19)$$

Ist die Spinkopplungskonstante A_v klein oder die Rotationsquantenzahl J groß muß jeweils eine weiterer Term mit einer Aufspaltungskonstanten γ berücksichtigt werden [11]:

$$\begin{aligned} F_{1v}(J) &= F_{1v}(J) + \frac{1}{2} \gamma_v \left(J - \frac{1}{2} \right) \\ F_{2v}(J) &= F_{2v}(J) - \frac{1}{2} \gamma_v \left(J - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

Die Λ -Aufspaltung ist nur im Grundzustand X $^2\Pi$ zu berücksichtigen. Bei einem Übergang vom Hundschen Kopplungsfall (a) nach (b) wird die Λ -Aufspaltung für den Kopplungsfall (a) verwendet. Sie wird den Termwerten additiv hinzugefügt, mit den Indizes c und d bezeichnet

und berechnet sich nach [19] wie folgt:

$$\begin{aligned}
 F_{1c,d}(J) &= F_1(J) \pm \frac{1}{2} \left[(-p_v) \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] \\
 F_{2c,d}(J) &= F_2(J) \pm \frac{1}{2} \left(\frac{p_v}{Y^2} + \frac{2q_v}{Y} \right) \left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) ,
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

wobei p_v und q_v die Molekülkonstanten für die Λ -Aufspaltung darstellen.

	$T_{el} + G(v)$	B_v	$D_v \cdot 10^4$	$H_v \cdot 10^8$	A_v	$\gamma_v \cdot 10^3$	$p_v \cdot 10^3$	$q_v \cdot 10^4$
$^2\Pi \ v = 0$	1079.54	7.3905	3.968	/	142.83	/	80	90.7
$v = 1$	3050.32	7.1749	3.93	/	143.43	/	74	88.1
$v = 2$	4950.08	6.9627	3.97	/	144.04	/	73	86.4
$^2\Delta \ v = 0$	25272.60	7.2829	5.12	4	3.58	85.0	/	/
$v = 1$	26933.18	6.8530	5.87	4.4	3.11	77	/	/
$v = 2$	28395.35	6.3420	7.1	13	2.59	79	/	/

Tabelle 2: Molekülkonstanten (in cm^{-1}) für das SiH-Molekül nach [17].

Die Franck-Condon Faktoren dieses Bandensystems sind für die nichtdiagonalen Übergänge klein (Tabelle 3), so daß es für die Berechnung genügt, die drei intensivitätsstarken Schwingungsbanden mit $v' - v'' = 0-0, 1-1$ und $2-2$ zu berechnen.

	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$
$v'' = 0$	0.995	$5.23 \cdot 10^{-3}$	$8.28 \cdot 10^{-4}$
$v'' = 1$	$4.44 \cdot 10^{-2}$	0.956	$3.66 \cdot 10^{-2}$
$v'' = 2$	$1.98 \cdot 10^{-3}$	$2.82 \cdot 10^{-2}$	0.846

Tabelle 3: Franck-Condon Faktoren für den SiH $A^2\Delta - X^2\Pi$ Übergang nach [20].

Für jede Schwingungsbande ergeben sich zwölf Rotationszweige (R_{1cd} , R_{1dc} , R_{2cd} , R_{2dc} , Q_{1c} , Q_{1d} , Q_{2c} , Q_{2d} , P_{1cd} , P_{1dc} , P_{2cd} und P_{2dc}) mit zwölf Satellitenzweigen (${}^O P_{21}$, ${}^R Q_{21}$, ${}^S R_{21}$, ${}^O P_{12}$, ${}^P Q_{12}$ und ${}^Q R_{12}$, jeweils mit den Indizes c und d für die Λ -Aufspaltung). In Abb. 4 sind die Übergänge für die Rotationsquantenzahl $K = 4$ des unteren Zustands dargestellt.

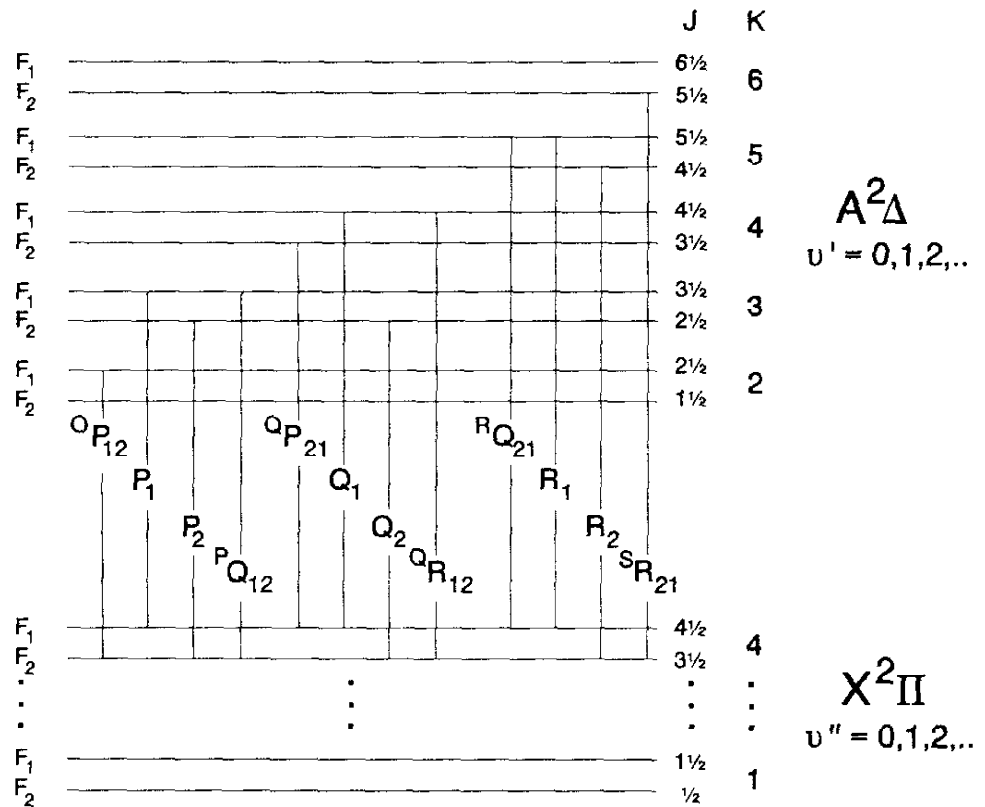


Abb. 4: Rotationslinien des SiH A-X Übergangs für $K = 4$. Die Λ -Aufspaltung ist nicht eingezeichnet.

Der Verlauf der zwölf Rotationszweige der $v' - v'' = 0-0$ Schwingungsbande ist in einem Fortrat-Diagramm dargestellt (Abb. 5). Die Linien häufen sich an der langwelligen Seite der Kante, d.h. die Molekülbande ist "rotschattiert". Die diagonalen Schwingungsbanden sind in der Wellenlänge benachbart angeordnet, die $v' - v'' = 0-0$ Schwingungsbande befindet sich im Wellenlängenbereich von 409 - 417 nm, die $v' - v'' = 1-1$ Bande bei 416 - 424 nm und die $v' - v'' = 2-2$ Schwingungsbande im Bereich von 424 - 432 nm.

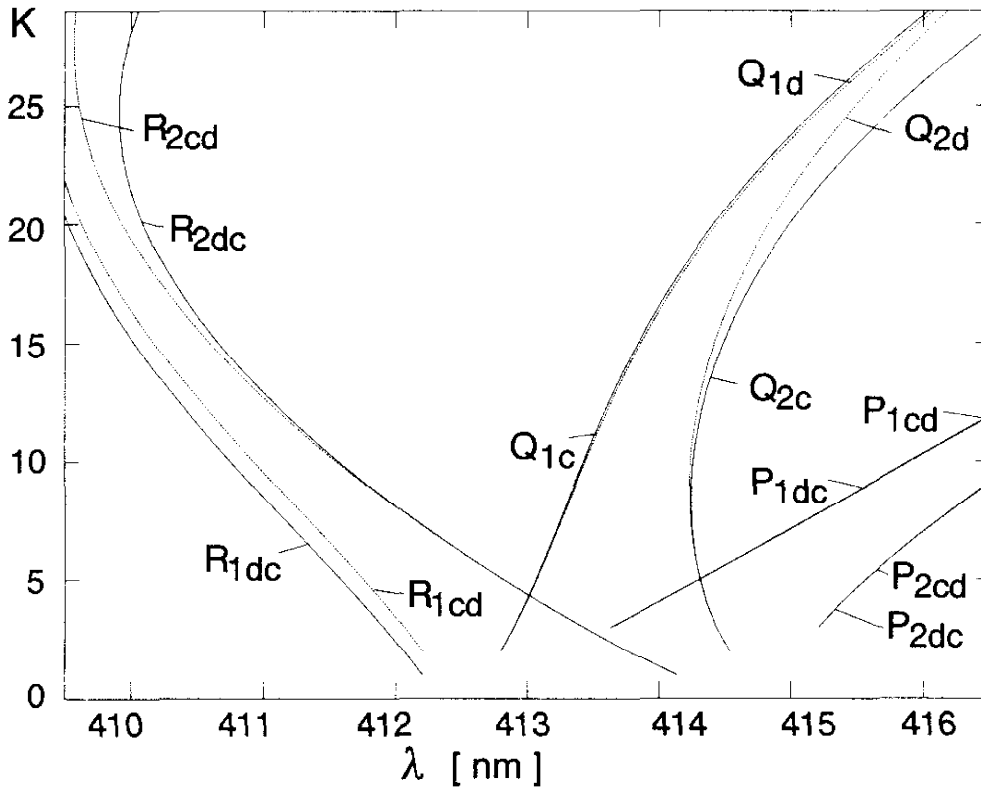


Abb. 5: *Portrait-Diagramm für die zwölf Rotationszweige der 0-0 Schwingungsbande.*

Die Intensitäten berechnen sich nach den Gleichungen (13) und (14) unter Verwendung der Linienstärken für diesen Übergang nach Kovács [15]. Die Besetzungsdichte des oberen Niveaus kann durch die Rotations- und Vibrationstemperatur beschrieben werden (Gl. (17) und (18)).

Ein berechnetes Spektrum mit einer Rotationstemperatur von $T_{\text{Rot}} = 1200 \text{ K}$ und einer Vibrationstemperatur $T_{\text{Vib}} = 3000 \text{ K}$ ist in Abb. 6 und Abb. 7 für die Schwingungsübergänge 0-0 und 1-1 zu sehen. Der Schwingungsübergang 2-2 im Wellenlängenbereich 424 -432 nm ist intensitätsschwach. In den beiden Abbildungen sind die Wellenlängen der Linien von den sechs Hauptzweigen mit der Λ -Komponente Index c markiert, die Pfeile zeigen in Richtung steigender Rotationsquantenzahl K (bis $K = 30$). Die Linienbreite entspricht dem Apparateprofil des verwendeten Spektrometers.

Die intensitätsstärksten Zweige sind die Q-Zweige. Durch die Häufung der Linien des Q_2 -Zweiges bildet sich ein markanter Bandenkopf bei 414.2 nm. Die intensitätsschwächsten Zweige sind die P-Zweige.

Bei Kenntnis der Rotationstemperatur und Vibrationstemperatur ergibt sich die Gesamtintensität einer gemessenen Bande aus der Integration der Linien des berechneten Spektrums.

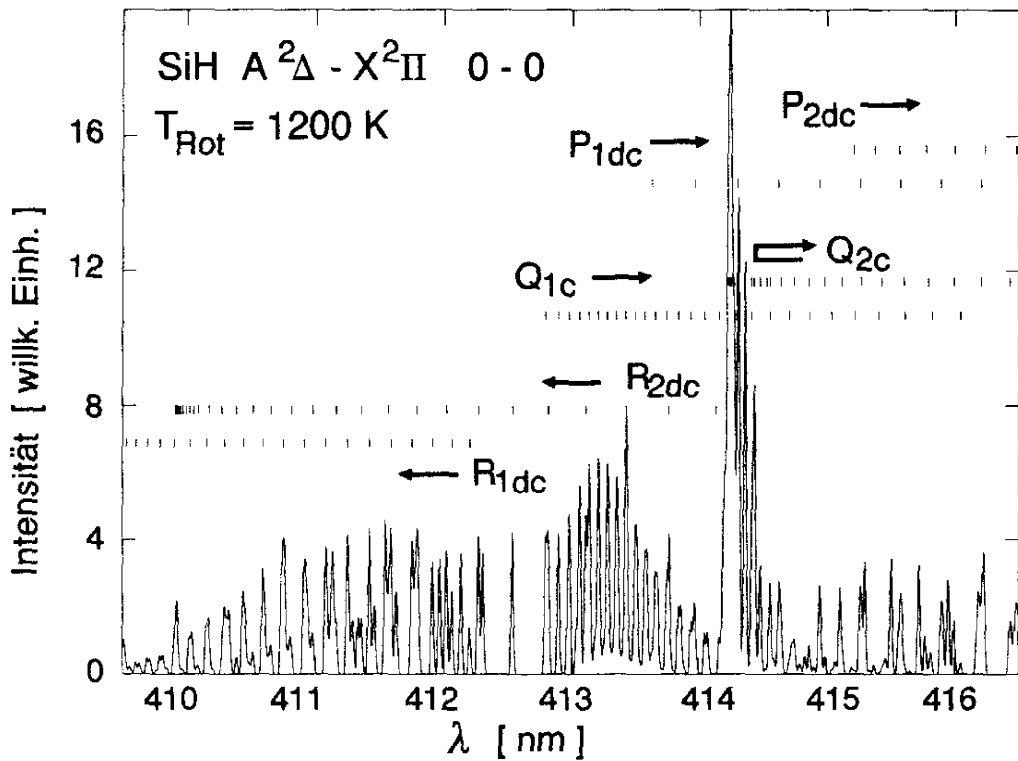


Abb. 6: Berechnetes Spektrum der SiH A-X 0-0 Molekülbande. Markiert sind die Linien der Λ -Komponente mit dem Index c.

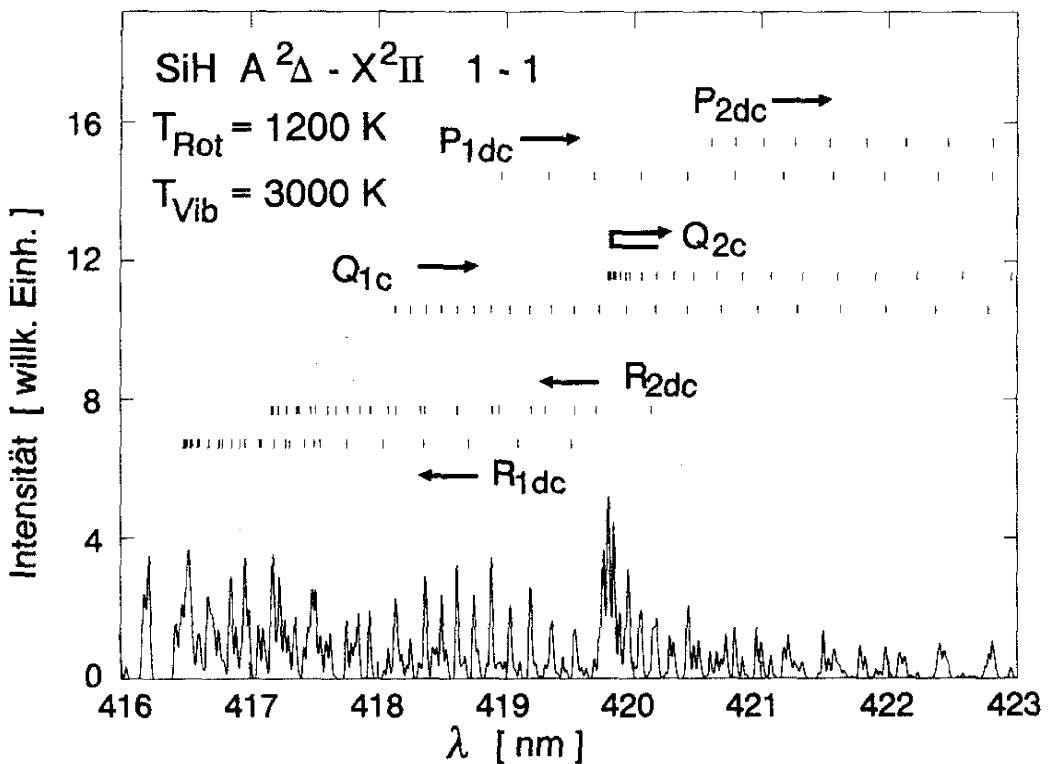


Abb. 7: Berechnetes Spektrum der SiH A-X 1-1 Molekülbande. Markiert sind die Linien der Λ -Komponente mit dem Index c.

3.4 Das H₂-Molekül

3.4.1 Das H₂-Spektrum

Das Wasserstoffmolekül hat ein geringes Trägheitsmoment und damit eine große Rotationskonstante B_0 . Dies führt zu einer breiten Aufspaltung der Rotationsterme. Das Spektrum des Wasserstoffmoleküls ist ein Viellinienspektrum aus verschiedenen sich stark überlappenden Bandensystemen. Die Identifizierung der Linien erfolgt nach Dieke [21]. Abb. 8 zeigt ein vereinfachtes Termschema. Eingezeichnet sind die in dieser Arbeit verwendeten Übergänge: $3p\ ^3\Pi_u - 2s\ ^3\Sigma_g^+$, d.h. das Fulchersystem (wird von Dieke auch 3c - 2a bezeichnet oder auch $d\ ^3\Pi_u - a\ ^3\Sigma_g^+$ genannt) und der Übergang $3d\ ^1\Sigma_g^+ - 2p\ ^1\Sigma_u^+$ (von Dieke 3D - 2B bezeichnet oder $G\ ^1\Sigma_g^+ - B\ ^1\Sigma_u^+$). Der Übergang $3d\ ^3\Sigma_g^+ - 2p\ ^3\Pi_u$ ($3d - 2c$ oder $g\ ^3\Sigma_g^+ - c\ ^3\Pi_u$) liegt im Wellenlängenbereich der Fulcherbande.

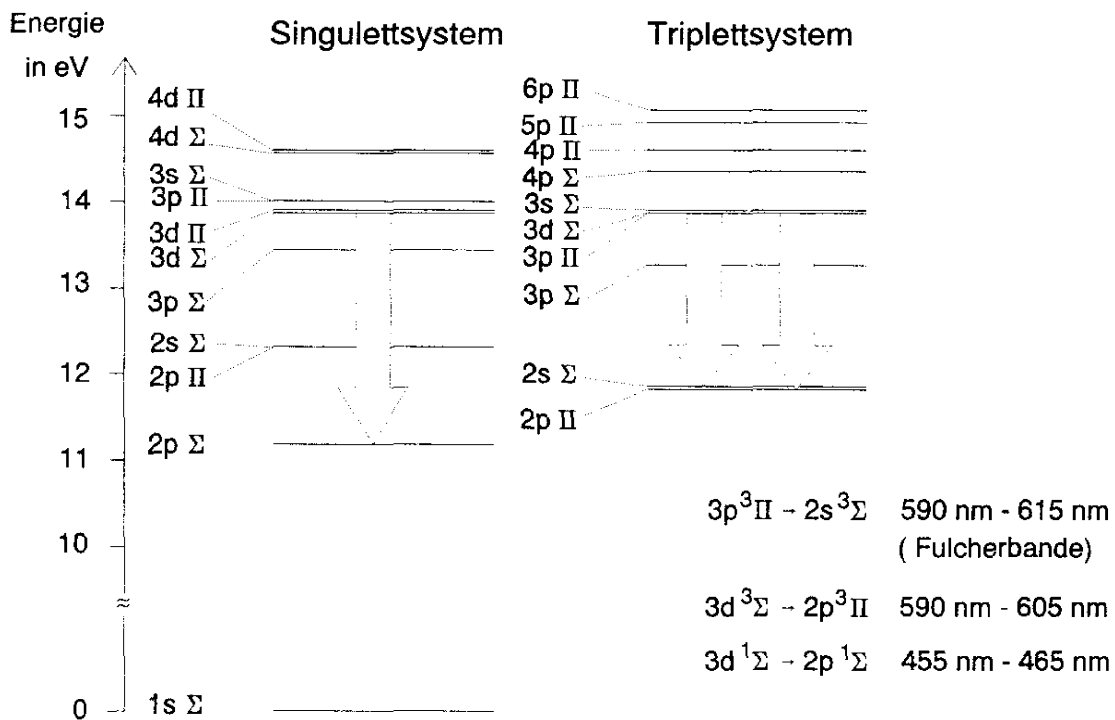


Abb. 8: Vereinfachtes Termschema des Wasserstoffmoleküls nach [22]. Die Wellenlängenbereiche sind für die $v' = v'' = 0$ Vibrationsbande angegeben.

Der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls ist ein Singulettzustand. Der unterste Zustand des Triplettsystems ist ein antibindender Zustand, über den das Wasserstoffmolekül dissoziiert.

Die Linien des Orthowasserstoffs ($N = 1$, beide Kernspins sind parallel) sind wegen des

statistischen Gewichts von $(2N+1)$ dreimal intensiver als die des Parawasserstoffs ($N = 0$, Kernspins antiparallel). Durch diesen Kernspineinfluß alternieren die Intensitäten einer Rotationsbande im Verhältnis 3:1.

3.4.2 Das Fulchersystem: $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$

Das Fulchersystem ist das intensivste und am meisten untersuchte Bandensystem des Wasserstoffmoleküls (siehe z.B. [22]). Der Übergang liegt im Triplettsystem im Wellenlängenbereich 600 - 650 nm für die diagonalen Schwingungsbanden. Ab $v' = v'' = 4$ ist nur der Q-Zweig sichtbar, da Prädissoziation auftritt [23].

Im Rahmen einer Diplomarbeit am Institut für Plasmaforschung wurde das Spektrum des Fulchersystems berechnet (Mommer [24]), wobei die Termwerte aus der Arbeit von Dieke entnommen und für die Intensitäten die Formeln von Kovács [15] verwendet wurden. Sowohl der obere als auch der untere Zustand des Übergangs befindet sich im Hundschen Kopplungsfall (b) [22]. Die Spinaufspaltung ist vernachlässigbar klein und es treten drei Hauptzeige (P-, Q- und R-Zweig) und drei Satellitenzweige auf. Abb. 9 zeigt den Vergleich eines gerechneten Spektrums mit einem gemessenen Spektrum, wobei die markanten Linien Q(K=1) bis Q(K=3) jedes Schwingungsübergangs eingezeichnet sind.

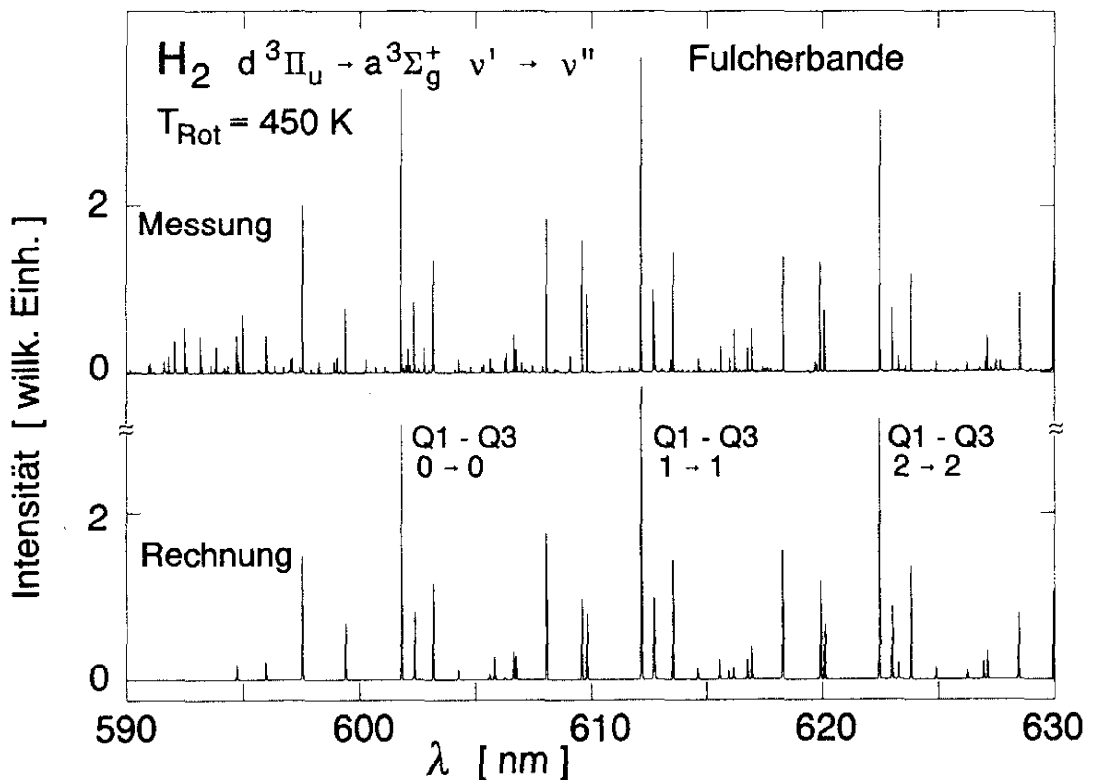


Abb. 9: Vergleich von Messung und Rechnung der Fulcherbande nach [24].

Zur Berechnung der Linienintensitäten kann die Besetzungsdichte des oberen Niveaus durch die Rotationstemperatur und Vibrationstemperatur beschrieben werden (Gl. (17), (18)). Beim Wasserstoffmolekül unterscheiden sich die Rotationskonstante B_v der angeregten Zustände um etwa einen Faktor zwei von der Rotationskonstanten im Grundzustand. Im Grundzustand stellt sich die Rotationstemperatur durch die Schwerteilchenstöße ein und wird dann durch Elektronenstöße ins obere Niveau projiziert. Um einen besseren Bezug zum Grundzustand zu haben wird im Gegensatz zu der Arbeit von Mommer [24] in der vorliegenden Arbeit die Rotationskonstante B_v des Grundzustands verwendet.

Die Rotationstemperatur und die Vibrationstemperatur (mit rein formalem Charakter) ergibt sich durch Anpassung der Rechnung an die Messung. Die Rotationstemperatur kann sich dabei in den Schwingungsübergängen ändern [25].

Im gemessenen Spektrum sind auch Linien des $g^3\Sigma_g^+ - c^3\Pi_u$ Übergangs zu erkennen. Im Gegensatz zu Spektren, die in Glimmentladungen aufgenommen wurden [24], ist dieser Übergang hier intensitätsschwach.

Um das Integral der Bande zu erhalten, genügt es die Q1 - Q3 Linien jedes Schwingungsübergangs zu messen, die Rechnung der Bande über die Rotations- und Vibrationstemperatur anzupassen und die berechneten Linien zu integrieren.

3.4.3 Der Singulettübergang $G^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$

Dieser Übergang befindet sich im Singulettssystem des Wasserstoffmoleküls. Aufgrund der Auswahlregeln ist kein Q-Zweig vorhanden. Der markante Zweig ist der R-Zweig, der P-Zweig ist intensitätsschwach. Der R-Zweig vom $v'=v''=0$ Schwingungsübergang befindet sich im Wellenlängenbereich 458 - 464 nm (R0 - R8). Die Rotationstemperatur des oberen Zustandes wird über ein Boltzmann-Diagramm aus diesem R-Zweig bestimmt ([24]).

4 Diagnostikmethoden

4.1 Emissionsspektroskopie zur Bestimmung der Plasmaparameter

4.1.1 Allgemeines zur Spektroskopie

Die ausgesandte Leistung einer Linie pro Volumen- und Raumwinkeleinheit ist bei einem isotropen Strahler gegeben durch [26]:

$$\varepsilon_L = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{nm}} n_m A_{n,m} \int_{\text{Profil}} P(\lambda) d\lambda \quad . \quad (22)$$

$A_{n,m}$ bezeichnet den Einsteinkoeffizienten für spontane Emission von Niveau m nach n , λ_{nm} ist die emittierte Wellenlänge und n_m ist die Besetzungsdichte des oberen Niveaus.

Zur Berechnung des spektralen Emissionskoeffizienten ε_λ wird das normierte Linienprofil benötigt und es gilt:

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_L P(\lambda) \quad \text{mit} \quad \int_{\text{Profil}} P(\lambda) d\lambda = 1 \quad . \quad (23)$$

Das Profil einer Linie wird in diesem Plasma durch den Dopplereffekt bestimmt. Die Starkverbreiterung einer Linie ist aufgrund der geringen Elektronendichte vernachlässigbar. Die größte Dopplerverbreiterung erfährt die H_α -Linie des Wasserstoffatoms. Bei einer Gastemperatur $T_{\text{Gas}} = 450 \text{ K}$ und einer Teilchenmasse m_n folgt nach:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \sqrt{2 \ln 2 \frac{kT_{\text{Gas}}}{m_n c^2}} \quad (24)$$

eine Verbreiterung von $\Delta\lambda = 0.010 \text{ nm}$ und ist damit kleiner als das Apparateprofil des Spektrometers ($\Delta\lambda = 0.027 \text{ nm}$). Eine mögliche zusätzliche Verbreiterung der H_α -Linie durch die Franck-Condon Prozesse mit anschließender näherungsweise stattfindender Thermalisierung wird durch die Spaltbreite voll aufgenommen und spielt hier keine Rolle.

Die Anzahl der pro Volumen- und Zeiteinheit emittierten Photonen der Linie ergibt sich aus:

$$\dot{N}_{Ph} = n_m A_{n,m} = \frac{4\pi \varepsilon_L \lambda_{nm}}{hc} \quad . \quad (25)$$

Die absolute Photonenzahl wird direkt gemessen, wenn das optische System kalibriert ist. Im sichtbaren Spektralbereich erfolgt eine Kalibrierung mit Hilfe einer geeichten Wolframband-

lampe. Detektiert wird ein Linienintegral $\dot{N}_{ph} \cdot \ell_{pl}$ entlang des Sichtstrahls. Das Plasma wird auf der Plasmalänge ℓ_{pl} als homogen angenommen.

4.1.2 Gastemperatur

Die Gastemperatur des Plasmas wird über die N_2 C-B Molekülbande bestimmt [27],[28]. Dazu wird dem Plasma eine geringe Menge (5 - 10%) an Stickstoff zugemischt, so daß sich die Plasmaparameter, insbesondere die Gastemperatur, nicht ändern.

Die Rotationszustände im Grundzustand eines Moleküls sind durch Schwerteilchenstöße entsprechend der Gastemperatur besetzt. Unter der Annahme, daß die Besetzungsstruktur bei der Elektronenstoßanregung erhalten bleibt, ist die Rotationstemperatur T_{Rot} einer Molekülbande gleich der Gastemperatur T_{Gas} . Diese Annahme ist besonders dann gerechtfertigt, wenn sich die Rotationskonstanten B_0 des angeregten Niveaus und des Grundzustands sehr ähnlich sind [22]. Dieser Fall trifft auf das N_2 -Molekül und insbesondere den angeregten Zustand C im Triplettsystem zu.

Zur Bestimmung der Rotationstemperatur des angeregten Zustandes wird eine Rechnung einer N_2 C-B Molekülbande mit der Messung dieser Bande verglichen. Verwendet wird hier der 0-2 Schwingungsübergang mit einem Bandenkopf bei 380.4 nm. Der Intensitätsabfall, insbesondere bei hohen Rotationsquantenzahlen, wird durch Variation der Rotationstemperatur angepaßt. Die Genauigkeit dieser Methode liegt bei etwa ± 30 K.

Bei Kenntnis der Gastemperatur berechnet sich die gesamte Neutralteilchendichte n_0 des Plasmas aus der allgemeinen Gasgleichung. Der Anteil der Ionen und Elektronen am Gesamtdruck p ist wegen des geringen Ionisationsgrades vernachlässigbar und es gilt:

$$n_0 = \frac{p}{kT_{Gas}} \quad (26)$$

4.1.3 Elektronentemperatur

Die Elektronentemperatur läßt sich aus der absoluten Strahldichte von Linien oder Molekülbanden über die Temperaturabhängigkeit des Emissionsratenkoeffizienten bestimmen. Ist das Koronamodell gültig, so folgt:

$$X_{Em}(T_e) = \frac{\dot{N}_{ph}}{n_0 n_e} \quad (27)$$

wobei der Emissionsratenkoeffizient $X_{Em}(T_e)$ für den verwendeten Übergang bekannt sein muß. Die Neutralteilchendichte n_0 des Diagnostikgases folgt aus der allgemeinen Gasgleichung

(Gl.26). Die Elektronendichte n_e ist in dieser Arbeit aus der Mikrowelleninterferometrie bekannt (siehe Kapitel 4.2).

Eine Auswahl an Emissionsratenkoeffizienten für die Edelgase Helium, Argon und das Molekülgas Stickstoff sind in [27] zusammengestellt.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Bestimmung der Elektronentemperatur dem Plasma das Edelgas Helium zugemischt und der $3s\ ^1S - 2p\ ^1P$ Übergang bei 728.1 nm verwendet. Der zugehörige Emissionsratenkoeffizient (Abb. 10) berechnet sich anhand eines Stoß-Strahlungsmodells, das von Fujimoto [29] für eine Gleichstromglimentladung aufgestellt wurde. Es berücksichtigt die Besetzung der metastabilen Niveaus, die Reabsorption und die Diffusion. Die Linie des $3p\ ^1P - 2s\ ^1S$ Überganges bei 501.5 nm reagiert im Vergleich zur 728.1 nm Linie empfindlich auf die optische Dicke des Plasmas. Durch Vergleich von Messungen dieser Linien mit Rechnungen zeigt sich, daß die Resonanzübergänge in diesen Plasmen optisch dick sind [1].

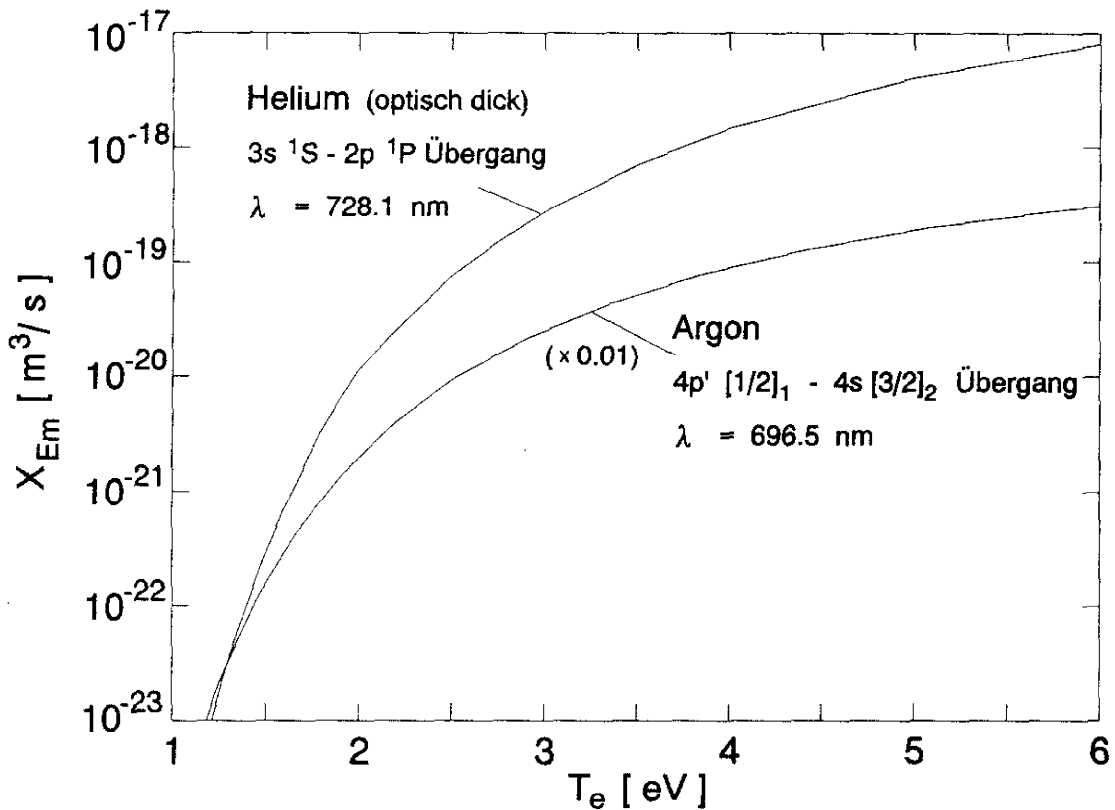


Abb. 10: Emissionsratenkoeffizient für die Heliumlinie $\lambda = 728.1\text{ nm}$ nach Fujimoto [29] und die Argonlinie $\lambda = 696.5\text{ nm}$ nach [30].

Der Emissionsratenkoeffizient für die Argonlinie bei 696.5 nm ($4p'\ [1/2]_1 - 4s\ [3/2]_2$ Übergang) berechnet sich aus dem Emissionsquerschnitt [30]. In Plasmen mit Argon wird zum Vergleich auch aus diesem Übergang die Elektronentemperatur bestimmt.

4.1.4 Rotationstemperatur und Vibrationstemperatur

Die Besetzung der Rotationsniveaus und Vibrationsniveaus von angeregten Molekülen wird durch die Rotations- und Vibrationstemperatur wiedergegeben, die im nichtthermischen Fall eher einen formalen Charakter haben.

Die Rotations- und Vibrationstemperatur des SiH A $^2\Delta$ Zustandes ergibt sich aus dem Vergleich von Messung und Rechnung des SiH A $^2\Delta$ - X $^2\Pi$ Übergangs (Kap. 3.3).

Die Intensitätsverteilung im Q₁-Zweig reagiert empfindlich auf eine Änderung in der Rotationstemperatur und eignet sich damit zu einer Bestimmung dieser Temperatur.

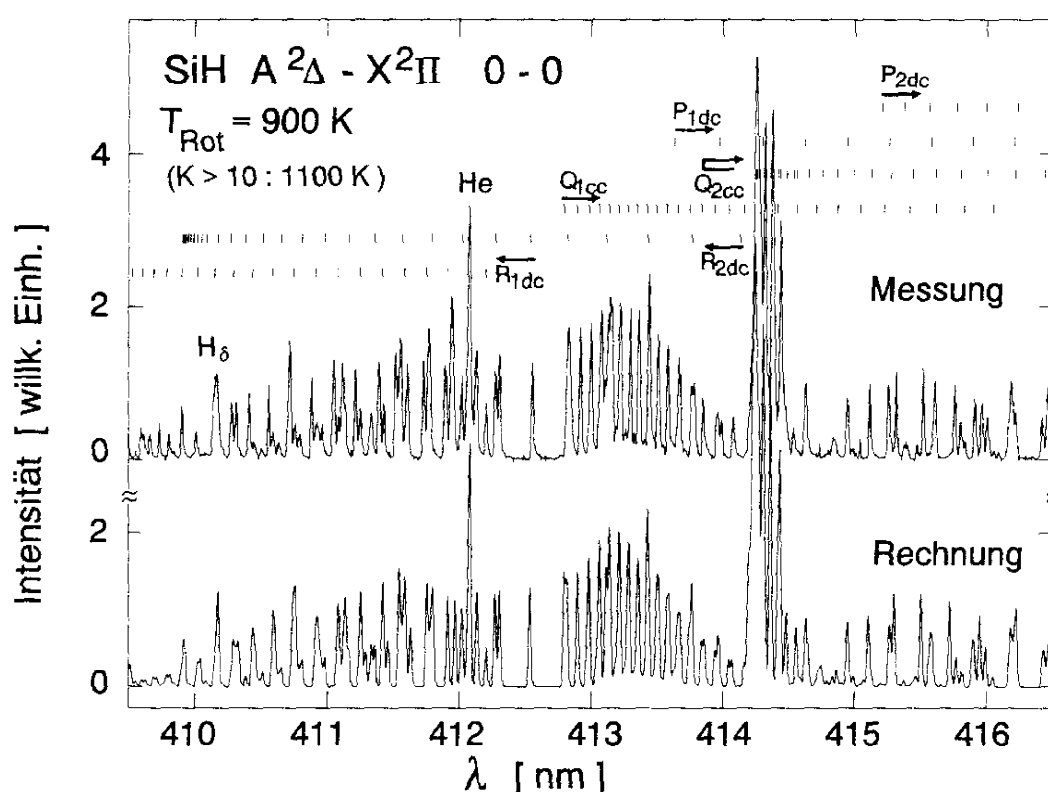


Abb. 11: Vergleich von Messung und Rechnung der SiH A-X 0-0 Molekülbande. Das Spektrum wurde in einem Silanplasma mit Helium aufgenommen. Markiert sind die Linien der Λ -Komponente mit dem Index c.

Eine befriedigende Anpassung der Rechnung an die Messung (Abb. 11) ergibt sich erst durch Einführung einer zweiten Rotationstemperatur für größere Rotationsquantenzahlen, in diesem Fall für $K > 10$. Dieser Effekt ist von anderen Molekülen bekannt [22] und tritt dadurch auf, daß die Besetzung der Rotationsniveaus nicht nur durch Schwerteilchenstöße im Grundzustand erfolgt, die dann durch Elektronenstöße in den angeregten Zustand projiziert wird, sondern auch durch dissoziative Anregung. Das SiH₄-Molekül dissoziiert durch Elektronenstoß unter Bildung von angeregten SiH-Molekülen. Dabei werden die Zustände mit hohen Rotations-

quantenzahlen bevorzugt.

Die Bestimmung der Vibrationstemperatur erfolgt durch Anpassung von Messung und Rechnung für die drei diagonalen Schwingungsbanden 0-0, 1-1 und 2-2.

Beim H_2 -Molekül wird die Rotationstemperatur eines Triplett-niveaus ($d^3\Pi_u$, oberer Fulcherzustand) und eines Singulett-niveaus ($G^1\Sigma_g^+$ -Zustand) bestimmt. Im Falle des Fulcherzustands erfolgt eine Anpassung der Rechnung an die Messung über eine Boltzmannbesetzung der Niveaus, wobei die Rotationstemperaturen für jede Schwingungsbande anders sein können [25]. Für den Singulettzustand wird ein Boltzmann-Diagramm erstellt, d.h. die Linienintensitäten werden durch die Linienstärken dividiert und logarithmisch über den zugehörigen Rotationsenergien aufgetragen. Die R0-R6 Linien liegen auf einer Geraden aus deren Steigung sich die Rotationstemperatur berechnet. Die Rotationskonstanten B_u der oberen Niveaus unterscheiden sich in einem Faktor zwei von der Rotationskonstanten im Grundzustand, wodurch sich unterschiedliche Rotationstemperaturen ergeben. Um einen besseren Vergleich mit der Gastemperatur zu haben, werden die Rotationstemperaturen der angeregten Zustände auf den Grundzustand umgerechnet (siehe auch Kap. 3.4.2). Desweiteren zeigt die Arbeit von Sobolev [22], daß sich die Rotationsquantenzahl bei Elektronenstoßanregung ändern kann und damit die Rotationstemperatur im angeregten Zustand nicht der Rotationstemperatur im Grundzustand bzw. der Gastemperatur entsprechen muß.

4.2 Mikrowelleninterferometrie zur Elektronendichtebestimmung

Die Dispersionsrelation einer elektromagnetischen Welle mit der Frequenz f im Plasma lautet:

$$(2\pi f)^2 = \omega_{Mw}^2 = \omega_{pe}^2 + c^2 k^2 \quad \text{mit} \quad \omega_{pe}^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad , \quad (28)$$

wobei ω_{pe} die Elektronenplasmafrequenz ist.

Die magnetische Feldstärke im detektierten Plasmavolumen ist gering, so daß der Einfluß des Magnetfeldes in der Dispersionsrelation vernachlässigt werden konnte.

Für die Ausbreitung der Welle folgt damit:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega_{Mw}}{c} \sqrt{1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega_{Mw}^2}} \quad . \quad (29)$$

Das Mikrowelleninterferometer im Mach-Zehnder Aufbau detektiert die Phasenverschiebung

$\Delta\phi$, verursacht durch die Änderung der Wellenlänge λ im Plasma gegenüber der Wellenlänge λ_{Mw} in der Referenzleitung. Das Plasma wird längs der Strahlachse auf der Länge ℓ_{Pl} als homogen angenommen, so daß gilt:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\ell_{Pl}}{\lambda_{Mw}} - \frac{2\pi\ell_{Pl}}{\lambda} = \frac{2\pi\ell_{Pl}}{\lambda_{Mw}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}} \right) \quad (30)$$

Für kleine Phasenverschiebungen kann die Wurzel entwickelt und genähert werden:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\ell_{Pl}}{2\lambda_{Mw}} \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \quad (31)$$

Das Linienintegral der Elektronendichte ergibt sich dann zu:

$$n_e \ell_{Pl} = 2 n_{Mw}^{Cut-off} \lambda_{Mw} \frac{\Delta\phi}{2\pi} \quad (32)$$

mit der Cut-off Dichte von $n_e^{Cut-off} = 2.4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bei einer Mikrowellenfrequenz von $f = 140 \text{ GHz}$ (Gl. 2).

4.3 Emissionsspektroskopie zur Radikaldichtebestimmung

4.3.1 Dissoziative Elektronenstoßanregung

Anhand des Koronamodells ergibt sich die Teilchendichte eines Radikals aus der Messung der absoluten Photonendichte eines elektronischen Überganges des Radikals, wenn die Anregung durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand erfolgt:

$$n_{Radikal} = \frac{\dot{N}_{Ph}^{Radikal}}{n_e X_{Em}(T_e)} \quad (33)$$

Der Emissionsratenkoeffizient, die Elektronentemperatur und die Elektronendichte müssen bekannt sein. In den meisten Fällen liegen Anregungs- oder Emissionsquerschnitte für die verwendeten Übergänge in der Literatur experimentell bestimmt oder theoretisch berechnet vor. Die Ratenkoeffizienten berechnen sich dann nach Gl. 7. Sind keine Querschnitte bekannt, so können für Atome oder Moleküle die Ratenkoeffizienten z.B. mit der Bornschen Näherung oder der Impact-Parameter Methode berechnet werden (Einzelheiten dazu im nächsten Abschnitt).

Die emittierte Strahlung der hier gemessenen Radikale setzt sich aus mehreren Prozessen zusammen, wie der Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand des Radikals und der dissoziativen Elektronenstoßanregung aus dem Silanmolekül oder anderen Molekülen (z.B. SiH₃, SiH₂). Berücksichtigt wird hier die dissoziative Anregung aus dem Silanmolekül, da die Teilchendichte an SiH₄ wesentlich größer als die Teilchendichten der Radikale ist und die Anregungsquerschnitte für dissoziative Elektronenstoßanregung von Silan in einige Radikale bekannt sind. Der zugehörige Emissionsratenkoeffizient $X_{Diss}(T_e)$ wird wiederum aus dem gemessenen Anregungsquerschnitt berechnet. Für die emittierte Strahlung folgt dann:

$$\dot{N}_{Ph}^{Radikal} = n_{Radikal} n_e X_{Em}(T_e) + n_{SiH_4} n_e X_{Diss}(T_e) \quad (34)$$

Ist die Teilchendichte des zu bestimmenden Radikals gering oder der Emissionsratenkoeffizient für dissoziative Anregung groß, so kann der meiste Teil oder die gesamte Strahlung aus der dissoziativen Anregung stammen. Eine Teilchendichtebestimmung des Radikals ist dann nicht mehr innerhalb vernünftiger Fehlergrenzen möglich.

Die dissoziative Elektronenstoßanregung ist bei den SiH-, Si- und H-Teilchendichten zu berücksichtigen, während die H₂-Emission nur aus der Grundzustandsanregung des H₂-Moleküls stammt [31] - [35]. Tabelle 4 gibt für Silan einen Überblick der angeregten Teilchensorten, dem Dissoziationsprozeß, dem Erscheinungspotential (Schwellenergie) und der Dissoziationsgrenze.

angeregtes Radikal	Schwellenergie	Dissoziationsprozeß	Dissoziationsgrenze
SiH A ² Δ	10.5 eV	e + SiH ₄ → SiH A ² Δ + H ₂ + H	8.4 eV
Si 4s ¹ P ^o	11.5 eV	→ Si 4s ¹ P ^o + 2H ₂	10.2 eV
H 4d ² D	19.0 eV	→ SiH ₃ + H 4d ² D	16.8 eV

Tabelle 4: Zusammenstellung der dissoziativen Anregung aus dem SiH₄-Molekül [34].

Dissoziationsprozesse, die zur Entstehung von anderen angeregten Wasserstoffteilchen führen [34], besitzen größere Schwellenergien und spielen damit keine Rolle.

Durch Verdünnung des Silans mit einem Puffergas wie Helium, Argon oder Wasserstoff kann die Teilchendichte an Silanmolekülen relativ zu den Teilchendichten der Radikale erniedrigt und damit der Anteil der dissoziativen Anregung an der Gesamtstrahlung verringert werden.

4.3.2 Die Teilchendichten von SiH, Si, H₂ und H

(a) Die Messung der SiH-Teilchendichte

Die Gesamtstrahlung der SiH A-X Molekülbande \dot{N}_{Ph}^{SiH} setzt sich aus der Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand SiH X und der dissoziativen Anregung des SiH₄-Moleküls zusammen. Für die Berechnung der Teilchendichte gilt:

$$n_{SiH} = \frac{\dot{N}_{Ph}^{SiH} - n_{SiH_4} n_e X_{Diss}^{SiH_4-SiH}(T_e)}{n_e X_{Em}^{SiH}(T_e)} \quad (35)$$

Die beiden Emissionsratenkoeffizienten sind in Abb. 12 dargestellt.

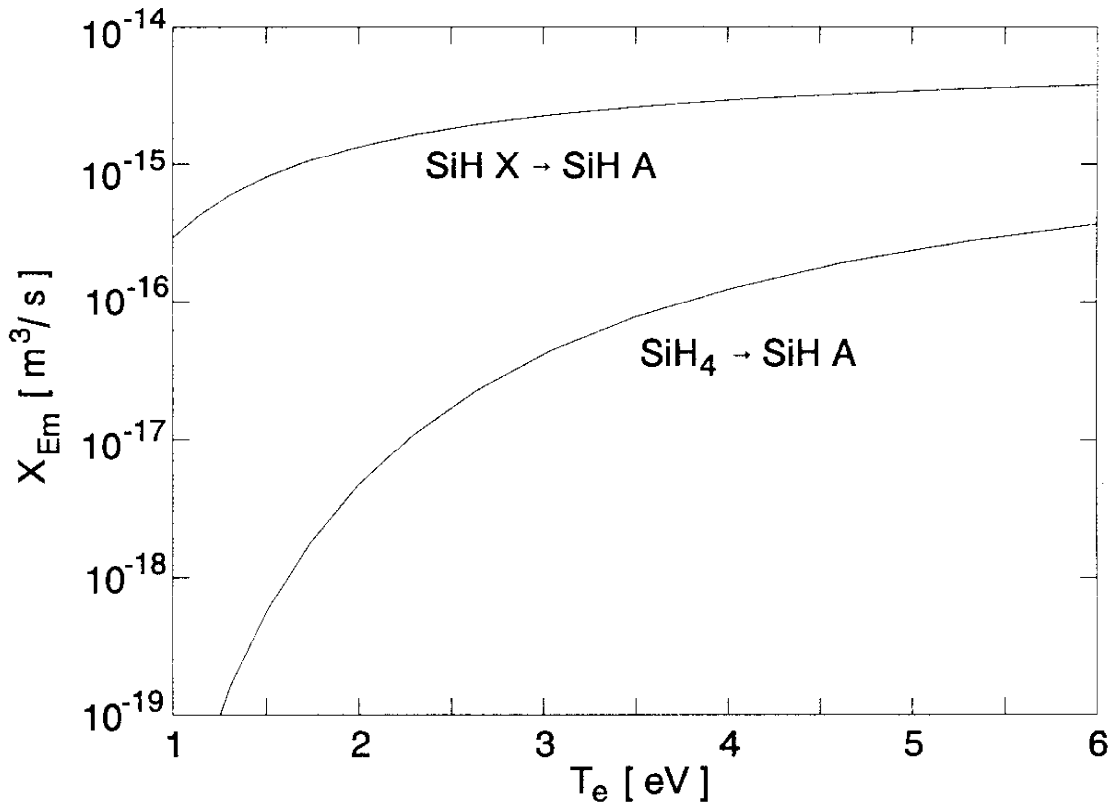


Abb. 12: Emissionsratenkoeffizienten des SiH A-X Übergangs für Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand SiH X und dissoziative Anregung aus dem Silanmolekül.

Der Wirkungsquerschnitt für dissoziative Anregung ist der Arbeit von Perrin [34] entnommen. Der Emissionsratenkoeffizient für Grundzustandsanregung wurde mit der Impact-Parameter Methode nach Burgess und Summers [36] (IPProg) berechnet, da keine Werte des Wirkungsquerschnittes aus der Literatur vorliegen. Diese Methode verwendet die halb-klassische Stoßparameterformel unter Einführung eines minimalen Stoßparameters, um eine Verbesserung für kleine Elektronenenergien zu erhalten. Die Berechnung ist insbesondere für

Atome mit Übergängen mit kleinen Hauptquantenzahlsprüngen ($\Delta n \leq 3$) geeignet und erfolgt unter Verwendung der Anregungsenergie und der Oszillatorenstärke bzw. der Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission. Eine Übertragung auf Moleküle ist möglich, wenn die Elektronenkonfiguration des Moleküls analog zu einer Atomhülle behandelt wird. Angewendet und bestätigt wurde dies an dem SiH-Molekül sehr ähnlichen CH-Molekül mit dem analogen A-X Übergang [1].

Die Elektronenkonfiguration $(3s\sigma)^2 (3p\sigma) (3p\pi)^2$ im A $^2\Delta$ -Zustand und $(3s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (3p\pi)$ im X $^2\Pi$ -Zustand ergibt einen Übergang mit $\Delta n = 0$, wobei sich die statistischen Gewichte der Zustände nicht unterscheiden. Die Lebensdauer des oberen Niveaus ist aus laserinduzierten Fluoreszenzmessungen bekannt und beträgt 530 ± 20 ns [35].

Der Emissionsratenkoeffizient zeigt wegen der geringen Anregungsenergie von 3 eV eine sehr schwache Elektronentemperaturabhängigkeit und liegt je nach Elektronentemperatur ein bis drei Größenordnungen über dem Ratenkoeffizienten für dissoziative Anregung. Die Teilchendichte der Silanmoleküle liegt aber etwa drei Größenordnungen über der Teilchendichte der SiH-Radikale, so daß der Anteil der Dissoziationsanregung an der Gesamtstrahlung überwiegen wird. In reinen Silanplasmen entsteht die Strahlung vorwiegend aus der dissoziativen Anregung ([31]-[35]) und es kann keine SiH-Teilchendichte bestimmt werden. Die Teilchendichte der SiH-Radikale läßt sich nur dann innerhalb vernünftigen Fehlergrenzen berechnen, wenn entweder die Elektronentemperatur niedrig (1-2 eV) ist oder die Teilchendichte an SiH₄ nicht sehr viel größer als die SiH-Teilchendichte ist (2-3 Größenordnungen). Die zu erwartende Genauigkeit der SiH-Teilchendichte wird aus oben genannten Gründen, sowie wegen der Unsicherheit in den verwendeten Emissionsratenkoeffizienten höchstens bei einem Faktor zwei liegen.

(b) Die Messung der Si-Teilchendichte

Für die Bestimmung der Teilchendichte von Silizium sind die Resonanzzustände des Siliziumatoms zugänglich. Das $4s \ ^3P_{J=0,1,2} - 3p^2 \ ^3P_{J=0,1,2}$ Multiplett bei 251-253 nm mit Anregungsenergien von 4.92 - 4.95 eV besteht aus intensitätsstarken Linien. Weiterhin sind die Linien bei 288.1 nm ($4s \ ^1P^\circ - 3p^2 \ ^1D$) und 390.5 nm ($4s \ ^1P^\circ - 3p^2 \ ^1S$) detektierbar. Diese haben das gleiche obere Niveau und enden auf den beiden metastabilen Zuständen des Siliziumatoms (Abb. 13).

Die benötigten Anregungsratenkoeffizienten X_g , X_{m1} und X_{m2} (Abb. 13 und Abb. 14) ergeben sich aus Rechnungen mit der Bornschen Näherung (BORNRATE, beschrieben in [37]). Für Ratenkoeffizienten des Wasserstoffatoms wurde ein Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Berechnungsmethoden gemacht und die Probleme aufgezeigt [38]. Angewendet wurden diese Berechnungen auch auf das Stickstoffatom [38].

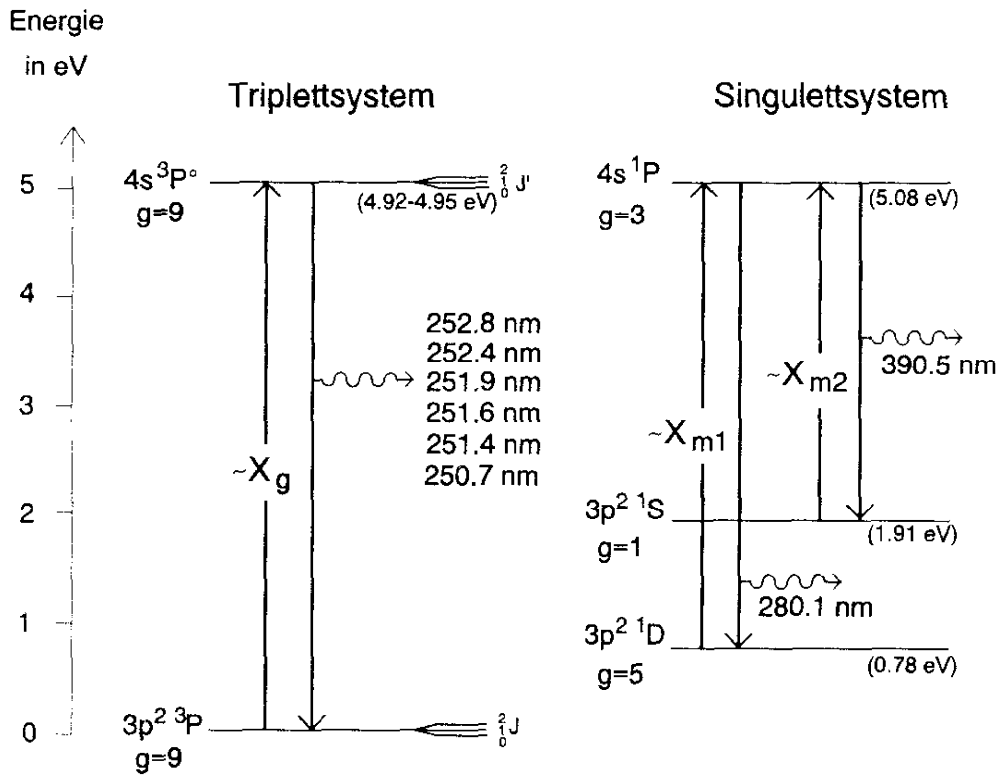


Abb. 13: Ausschnitt aus dem Termschema des Siliziums.

Die Elektronenstoßbesetzung der metastabilen Niveaus aus dem Grundzustand muß wegen des geringen Energieunterschiedes in der Berechnung der Teilchendichte des Siliziums mitberücksichtigt werden und es gilt: $n_{Si} = n_g + n_{m1} + n_{m2}$. Die absolute Strahldichte der Linien des Resonanzübergangs ergibt die Teilchendichte im Grundzustand:

$$n_g = \frac{\dot{N}_{Ph}^{Multi}}{X_g(T_e) n_e} \quad (36)$$

Die absolute Strahldichte der Übergänge mit gleichem oberem Niveau lassen auf die Teilchendichten in den metastabilen Zuständen n_{m1} und n_{m2} schließen:

$$\begin{aligned} \dot{N}_{Ph}^{288} &= n_{m1} n_e X_{m1} b_{288} + n_{m2} n_e X_{m2} b_{288} \\ \dot{N}_{Ph}^{390} &= n_{m1} n_e X_{m1} b_{390} + n_{m2} n_e X_{m2} b_{390} \end{aligned} \quad (37)$$

mit den Verzweungsverhältnissen der Übergangswahrscheinlichkeiten $b_{288} = 0.9235$ und $b_{390} = 0.0765$.

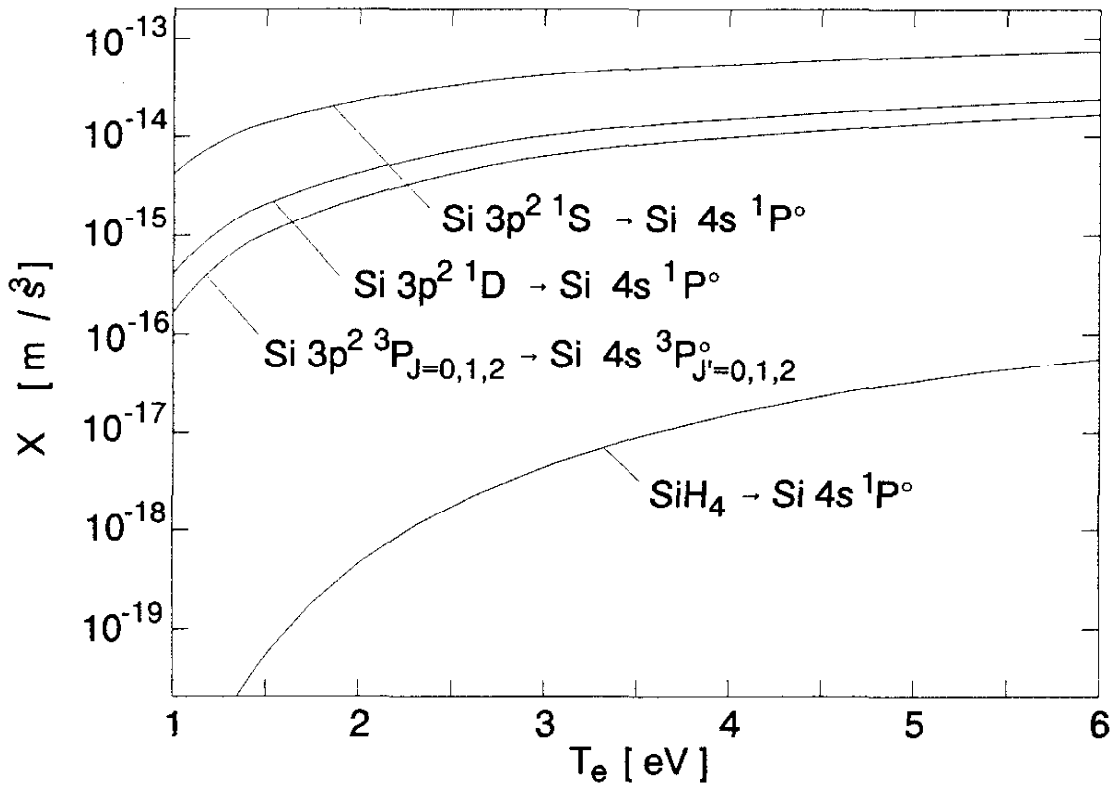


Abb. 14: Ratenkoeffizienten für Elektronenstoßanregung des Siliziumatoms und dissoziative Anregung aus dem Silanmolekül.

Die Teilchen im Plasma befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht und es wird erwartet, daß diese Niveaus nicht nach Boltzmann besetzt sind. Das gemessene Verhältnis n_{mk}/n_g gibt eine Aussage über die Abweichung von einer Boltzmannverteilung, in der das Verhältnis folgendermaßen gegeben ist ($k = 1,2$):

$$\frac{n_{mk}}{n_g} = \frac{g_{mk}}{g_g} e^{\frac{-\Delta E_{gk}}{kT_e}} \quad (38)$$

In der Berechnung der Teilchendichten muß die dissoziative Anregung berücksichtigt werden. Der Dissoziationsquerschnitt ist nur für die Anregung in den $4s \ ^1P^\circ$ Zustand bekannt [34]. Damit kann der Anteil der dissoziativen Anregung an der absoluten Strahldichte der 280 nm und 390 nm Linie berechnet werden (Dissoziationsratenkoeffizient in Abb. 14). Für das Multiplett des Resonanzübergangs wird der gleiche Anteil an dissoziativer Anregung angenommen. Analog zur Bestimmung der SiH -Teilchendichte wird lediglich ein Faktor zwei in der Genauigkeit der Si-Teilchendichte erwartet.

(c) Die Messung der H₂-Teilchendichte

Die molekulare Wasserstoffteilchendichte wird durch Messung des diagonalen Fulchersystems (d ³Π_u - a ³Σ_g⁺) und durch Messung des R-Zweiges (v' = v'' = 0) von einem Singulettübergang (G ¹Σ_g⁺ - B ¹Σ_u⁺) bestimmt. Für das H₂-Molekül sind Konkurrenzprozesse wie die dissoziative Elektronenstoßanregung aus dem Silan unbedeutend und es gilt:

$$n_{H_2} = \frac{N_{Ph}^{Ful,Sing}}{n_e X_{Em}^{Ful,Sing}(T_e)} \quad (39)$$

Der Wirkungsquerschnitt für die Emission der diagonalen Fulcherbande bis einschließlich v' = v'' = 3 ist [39] entnommen. Der Emissionswirkungsquerschnitt für den Bandenkopf (R2, R3 und P1 Linien) des Singulettübergangs wurde in [40] gemessen. Die daraus berechneten Ratenkoeffizienten sind in Abb. 15 zusammengestellt.

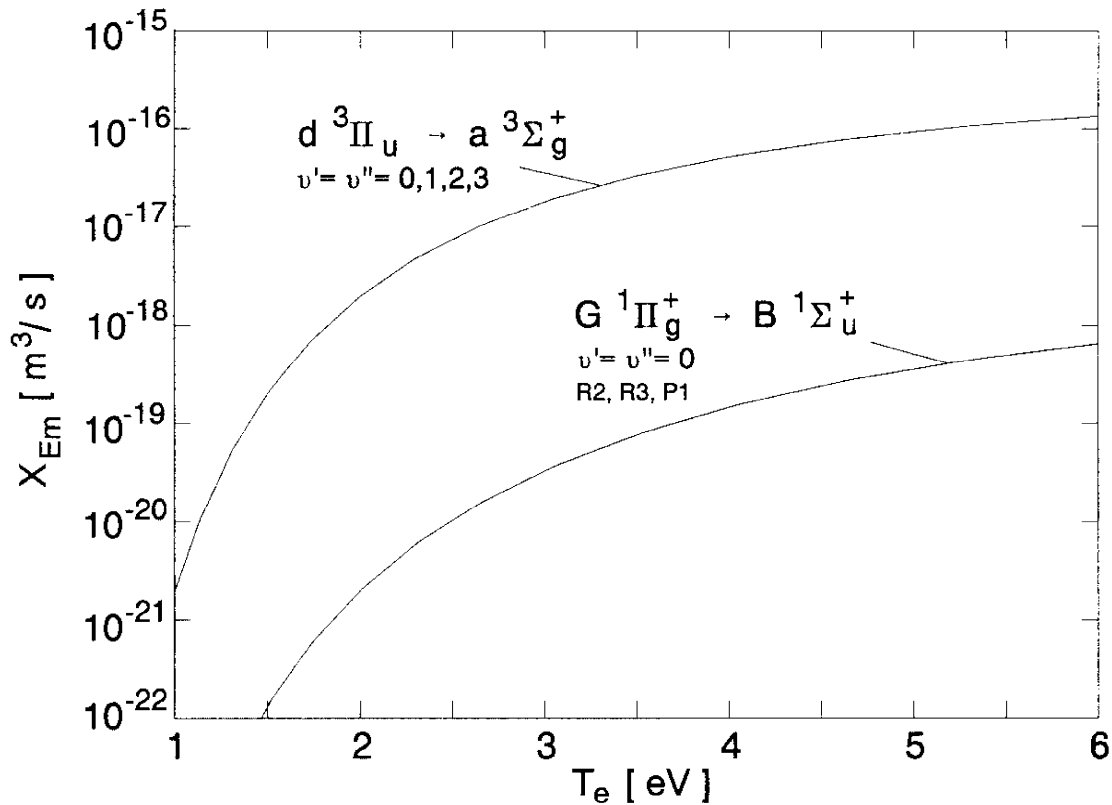


Abb. 15: Emissionsratenkoeffizienten eines Übergangs im Triplettssystem und im Singulett-system des Wasserstoffmoleküls.

In einer früheren Arbeit [24] wurden unterschiedliche Ergebnisse für die H₂-Teilchendichte aus diesen beiden Kriterien gefunden, die zumindest teilweise durch Plasmaeffekte erklärbar sind. In dem betrachteten Druckbereich von 200 - 1000 Pa beeinflussen die Schwerteilchenstöße die verwendeten Emissionsratenkoeffizienten. Es zeigte sich, daß der Emissions-

ratenkoeffizient für den Singulettübergang größer und der für die Fulcherbande kleiner sein sollte. Das Verhältnis der beiden Emissionsratenkoeffizienten war damit um eine Faktor vier gestört. Die Schwerteilchenstöße werden in den vorliegenden Plasmen ab einem Druck von etwa 10 Pa eine Rolle spielen und es müssen auch hier Abweichungen der beiden Ergebnisse für die H_2 -Teilchendichte in dieser Größenordnung erwartet werden.

(d) Die Messung der H-Teilchendichte

Zur Bestimmung der atomaren Wasserstoffteilchendichte können die Linien der Balmer-Serie H_α , H_β und H_γ verwendet werden. Die Strahlung dieser Linien setzt sich aus drei Prozessen zusammen: Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand, dissoziativer Anregung aus dem Silanmolekül und dissoziativer Anregung aus dem Wasserstoffmolekül. Verwendet wird die H_β -Linie, da der Wirkungsquerschnitt für die dissoziative Anregung des $n = 4$ Niveaus des Wasserstoffatoms von SiH_4 in [34] gemessen wurde. Die Arbeit von Möhlmann [41] gibt den Dissoziationsquerschnitt von H_2 in H ($n = 3, 4, 5$) an. Für den Ratenkoeffizienten der Grundzustandsanregung wird das Stoß-Strahlungsmodell von Johnson und Hinnov verwendet [42].

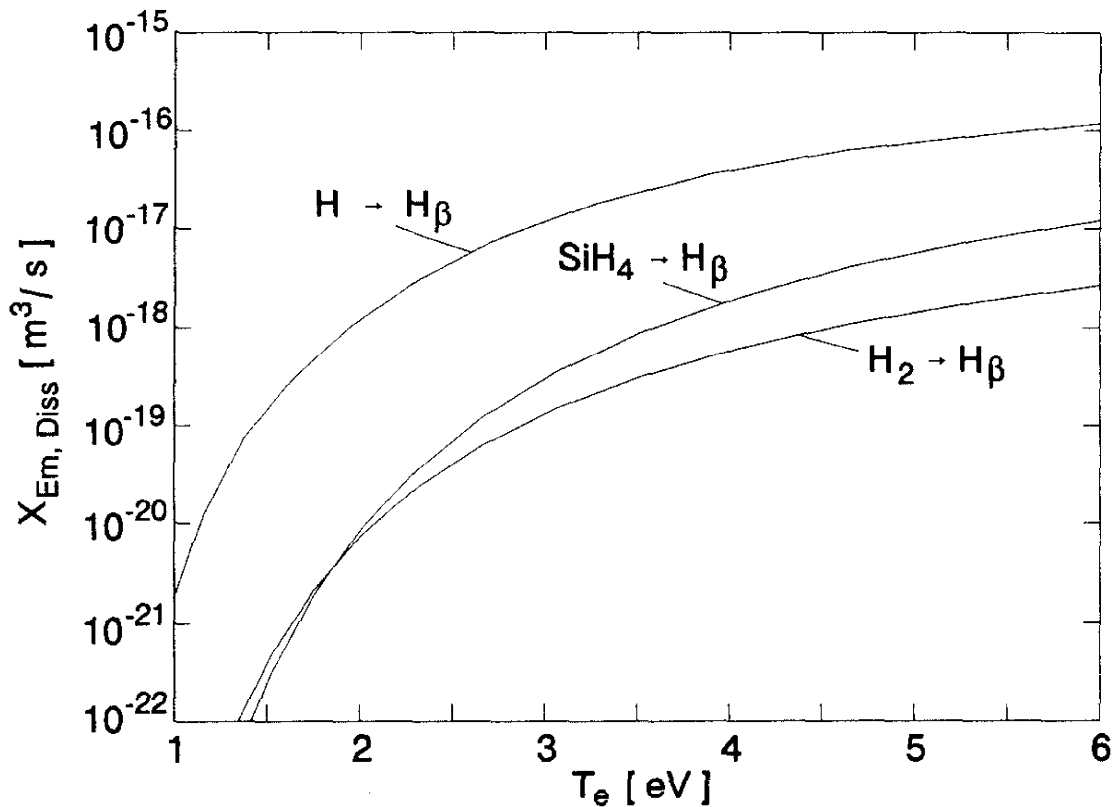


Abb. 16: Emissionsratenkoeffizienten der H_β -Linie für Grundzustandsanregung, dissoziative Anregung aus SiH_4 und dissoziative Anregung aus H_2 .

Der Hauptanteil der Strahlung der H_β -Linie kommt aus der Grundzustandsanregung. Die

Anteile aus den dissoziativen Anregungen haben die gleiche Größenordnung, wenn die Teilchendichten an H_2 und SiH_4 gleich groß sind (Abb. 16). Die atomare Wasserstoffdichte ist damit von allen genannten Teilchendichten am besten bestimmbar und berechnet sich aus:

$$n_H = \frac{\dot{N}_{Ph}^{H\beta} - n_{SiH_4} n_e X_{Diss}^{SiH_4-H\beta}(T_e) - n_{H_2} n_e X_{Diss}^{H_2-H\beta}(T_e)}{n_e X_{Em}^{H\beta}(T_e)} \quad (40)$$

Die Strahlungsanteile aus den dissoziativen Elektronenstoßanregungen sind hier gering.

4.4 Massenspektrometrie zur Teilchendichtebestimmung von H_2 , SiH_4 und Si_2H_6

In dem Massenbereich 0 - 64 amu sind die Partialdrücke von H_2 (2 amu), SiH_4 (32 amu) und Si_2H_6 (62 amu) detektierbar. Atomarer Wasserstoff bei der Massenzahl 1 amu ist nicht zuverlässig zu messen. Bei den Silanen ist die Fragmentierung zu berücksichtigen. Das Silanmolekül wird an der Kathode in die Ionen SiH_4^+ , SiH_3^+ , SiH_2^+ , SiH^+ und Si^+ aufgespalten. Beim Disilan ist die Fragmentierung in die $Si_2H_x^+$ -Gruppe ($x=0-6$) und die SiH_x^+ -Gruppe ($x=0-4$) zu berücksichtigen, wobei die Silangruppe aus dem Disilan im Vergleich zur Fragmentierung des SiH_4 -Moleküls vernachlässigbar klein ist. Abb. 17 und Tabelle 5 zeigen die relativen Häufigkeiten der auftretenden Ionen [43], [44] und die Schwellenergien für die dissoziative Ionisation [45]. Die relativen Häufigkeiten wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 67.5 eV gemessen, die der in dieser Arbeit verwendeten Spannung von 70 eV sehr nahe liegt. In der Arbeit von Perrin et al. [46] wird die Abhängigkeit der relativen Häufigkeiten von der Beschleunigungsspannung (20, 50 und 70 eV) diskutiert.

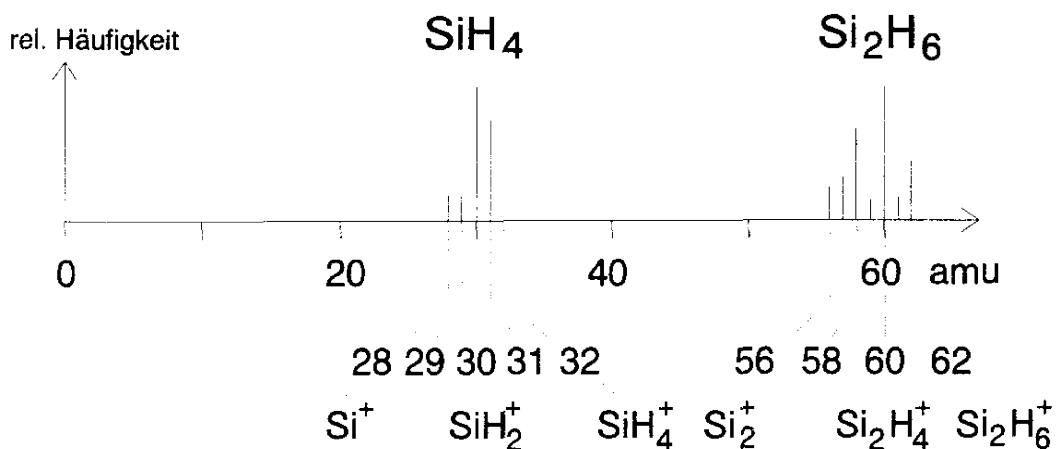


Abb. 17: Fragmentierung von Silan und Disilan im Massenspektrometer.

SiH ₄	rel. Häufigkeit	Schwellenergie	Si ₂ H ₆	rel.Häufigkeit	Schwellenergie
SiH ₄ ⁺	0.99	/	Si ₂ H ₆ ⁺	45.6	9.9 eV
SiH ₃ ⁺	78.1	12.2 eV	Si ₂ H ₅ ⁺	18.0	11.2 eV
SiH ₂ ⁺	100	11.6 eV	Si ₂ H ₄ ⁺	100	10.8 eV
SiH ⁺	20.3	15.0 eV	Si ₂ H ₃ ⁺	18.5	12.0 eV
Si ⁺	20.8	13.5 eV	Si ₂ H ₂ ⁺	69.0	11.5 eV
			Si ₂ H ⁺	36.0	15.0 eV
			Si ₂ ⁺	24.6	17.5 eV
			SiH ₄ ⁺	0.4	/
			SiH ₃ ⁺	0.6	11 eV
			SiH ₂ ⁺	1.0	10 eV
			SiH ⁺	0.6	14 eV
			Si ⁺	1.8	15 eV

Tabelle 5: *Relative Häufigkeiten und Schwellenergien für die dissoziative Ionisation von Silan und Disilan durch Elektronenstoß im Massenspektrometer.*

Das SiH₄⁺-Ion ist nicht stabil, es prädissoziiert in SiH₂⁺ unter Bildung von H₂ [8],[9],[47]. Das am häufigsten entstehende Ion bei der dissoziativen Ionisation von Silan ist deswegen das SiH₂⁺-Teilchen. Weiterhin besitzt dieser Prozeß die geringste Schwellenergie. Bei Disilan ist die Entstehung von Si₂H₄⁺ gefolgt vom Si₂H₂⁺ energetisch am günstigsten.

Der Beitrag, der durch die Isotopenverteilung des Siliziums (92.23% ²⁸Si, 4.67% ²⁹Si, 3.1% ³⁰Si) entsteht, beispielsweise ²⁸SiH₃⁺, ²⁹SiH₂⁺ und ³⁰SiH⁺ für 31 amu, beträgt wenige Prozent [48] und ist für die Anwendung in dieser Arbeit vernachlässigbar gering.

In der verwendeten Anordnung befindet sich der Detektor des Massenspektrometers nicht in unmittelbarer Nähe des Plasmas und es wird die erwartete Fragmentierung gemessen. Von dem SiH₂⁺-Signal läßt sich auf die gesamte Silangruppe (28-32 amu, Faktor 2.2) und dem Si₂H₄⁺ Signal auf die Disilangruppe (58-62 amu, Faktor 3.1) schließen. Es ist nicht möglich Aussagen über einzelne Radikale zu machen, die im Plasma entstehen.

Um die Entstehung von Wasserstoff und Disilan im Plasma zu kontrollieren, wird das mit Plasma gemessene Signal mit einer Messung ohne Plasma verglichen. Das Hintergrundsignal ist wegen des geringen Enddruckes von 10⁻⁷ Pa sehr gering, wird jedoch jeweils kontrolliert.

Um von den gemessenen Partialdrücken auf die Partialdrücke im Reaktor schließen zu können, wird die Anordnung für die Gase Wasserstoff und Silan kalibriert. Disilan stand nicht zur Verfügung.

5 Modellierung der Silanplasmen

5.1 Berücksichtigte Reaktionen

Das Silanmolekül dissoziiert zunächst einmal durch Elektronenstoßreaktionen in seine Radikale. Die Zerfallskette wurde in Abb. 3 gezeigt, wobei das SiH_4^+ -Molekül keine Rolle spielt, da es wie oben diskutiert, instabil ist. Bei der Dissoziation entsteht atomarer und molekularer Wasserstoff und die entsprechenden Ionen. Mit steigendem Druck nimmt die Bedeutung von Schwerteilchenstößen zu, so daß diese insbesondere bei Teilchen mit hoher Dichte (SiH_4 , SiH_3 , SiH_2 , H_2) berücksichtigt werden müssen. Zudem spielt die Entstehung von höheren Silanen eine wichtige Rolle im Plasma. Zusammen mit dem Gaszufluß und den Einschlußzeiten werden Bilanzgleichungen für jede Teilchensorte erstellt. Bei Mischungen des Silans mit den Edelgasen Helium oder Argon müssen Penningreaktionen und Ladungsaustauschreaktionen berücksichtigt werden. Eine erste Modellierung für die vorhandenen mikrowellen-angeregten Plasmen erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit [49]. Ausgehend von dieser Basis wurde die Modellierung im Detail weitergeführt.

Die Auswahl der berücksichtigten Reaktionen richtet sich nach der Größe der Teilchendichten der Stoßpartner und nach der Größe der Reaktionsrate. Leider existiert für das Silanmolekül keine zusammengestellte Datenbasis für Elektronenstoßreaktionen, wie zum Beispiel für das Methanmolekül [50], wobei auch dort einige Ratenkoeffizienten skaliert werden mußten. Reaktionsratenkoeffizienten, die in der Literatur nicht gefunden wurden, sind deshalb über das Methanmolekül skaliert, was infolge der Ähnlichkeit der Moleküle gestattet ist. Eine weitere Schwierigkeit ist, daß sich die Ratenkoeffizienten oder Wirkungsquerschnitte aus der Literatur teilweise bis zu einer Größenordnung unterscheiden und eine Auswahl getroffen werden muß. Bei manchen Reaktionen ist unklar ob molekularer oder atomarer Wasserstoff bei der Dissoziation entsteht. In solchen Fällen wird die Entstehung von molekularem Wasserstoff angenommen.

Ein ausführliche Beschreibung der einzelnen Reaktionen, die in der Modellierung der Silanplasmen enthalten sind, wird in den folgenden Abschnitten gegeben. Einen Überblick aller berücksichtigten Reaktionen mit den zugehörigen Reaktionsraten (für $T_e = 2$ eV bei Elektronenstößen und $T_{\text{Gas}} = 450$ K, d.h. Gastemperatur bei Schwerteilchenstößen) ist in Kap. 5.2 aufgelistet. Danach wird detailliert auf Reaktionen von Silan mit den Edelgasen Argon und Helium, sowie auf Reaktionen mit molekularem Wasserstoff eingegangen, so daß auch Mischungen von Silan mit diesen Gasen beschrieben werden können.

5.1.1 Elektronenstoßreaktionen

Der totale Dissoziationsquerschnitt von Silan wurde von Perrin et al. [46] gemessen. Die Schwellenergie ist bei 8 eV. Die neuesten Messungen des Wirkungsquerschnittes für dissoziative Ionisation stammen von Chatham et al. [45] und Haaland [51]. Die Aufteilung des Wirkungsquerschnittes auf die einzelnen Teilchensorten und der Verlauf über die Energie sind sehr ähnlich, wobei sich der Absolutwert der dissoziativen Ionisation um etwa einen Faktor vier unterscheidet ($\sigma_{\text{diss. Ion.}} = 5.36 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [45], $\sigma_{\text{diss. Ion.}} = 1.64 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [51] bei 50 eV Elektronenenergie). Auch die Schwellenergien weichen voneinander ab. Verwendet werden die Ergebnisse von Chatham, da in dieser Arbeit auch Methan untersucht und dabei sehr gute Übereinstimmung mit anderen Arbeiten gefunden wurde. Der Wirkungsquerschnitt für neutrale Dissoziation ergibt sich aus der Subtraktion des Wirkungsquerschnittes für dissoziative Ionisation vom totalen Dissoziationsquerschnitt. Die Aufteilung auf die Radikale wurde bislang nicht gemessen. Unter der Annahme, daß die Silanmoleküle durch schnelle Elektronen in einen Rydberg-Zustand angeregt werden, verläuft die Dissoziation analog zu der Dissoziation eines Ions, das angeregte Elektron hat keinen Einfluß auf die Dissoziation (Ion-Core Modell). Es ergeben sich die gleichen relativen Häufigkeiten wie bei der dissoziativen Ionisation (36% SiH_3 , 43% SiH_2 , 12% SiH und 9% Si). Abb. 18 zeigt die aus den Querschnitten berechneten Ratenkoeffizienten, die stark von der Elektronentemperatur abhängen.

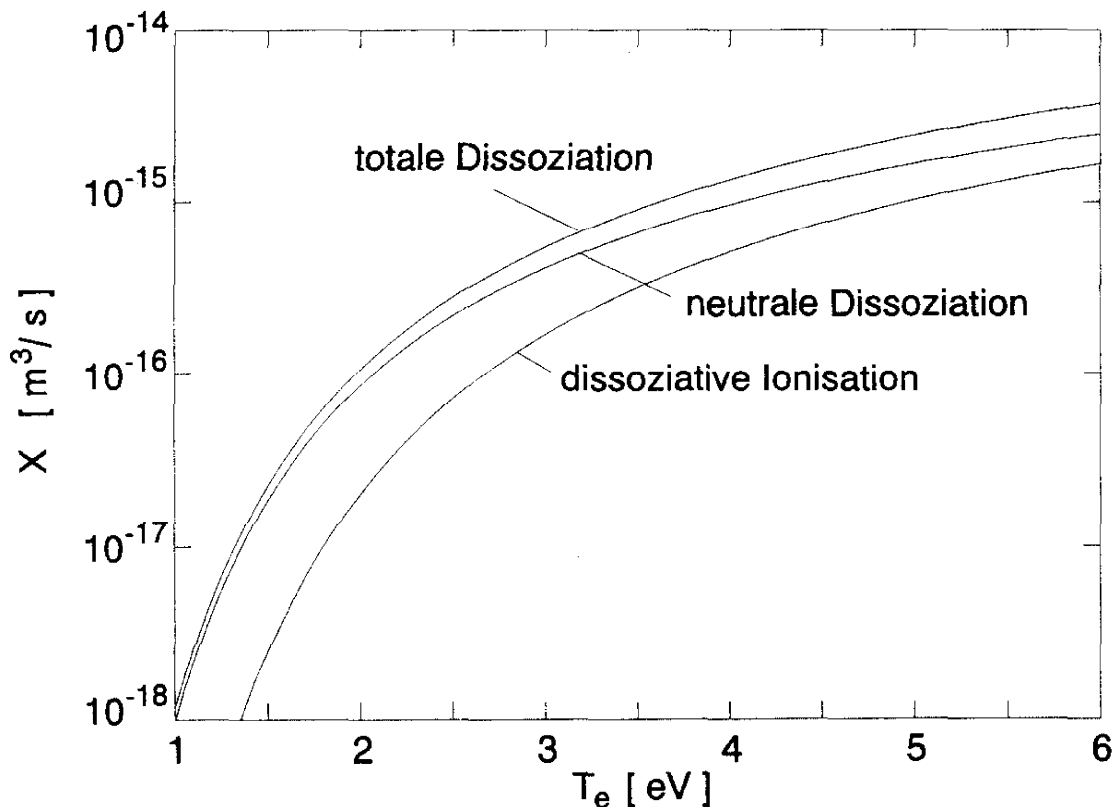


Abb. 18: Ratenkoeffizienten für totale Dissoziation, neutrale Dissoziation und dissoziative Ionisation des Silanmoleküls durch Elektronenstoß.

Die neutrale Dissoziation und dissoziative Ionisation werden nicht nur beim SiH_4 -Molekül sondern auch beim SiH_3 -Molekül bis zum SiH -Molekül berücksichtigt. Die Wirkungsquerschnitte wurden analog zu dem Vorgehen von Ehrhardt und Langer [50] für die vergleichbaren Reaktionen im Methan abgeschätzt. In gleicher Weise wurde mit den Ratenkoeffizienten für dissoziative Rekombination vorgegangen, die auch nicht in der Literatur zu finden waren.

Die Schwingungsanregung von SiH_4 wird durch die Wirkungsquerschnitte von Kurachi und Nakamura [52] berücksichtigt. Von den vier möglichen Schwingungen (zwei Streckschwingungen $\nu=1$ und $\nu=3$, zwei Biegeschwingungen $\nu=2$ und $\nu=4$) werden jeweils zwei zusammengefaßt, da die Anregungsenergien sehr nahe beieinanderliegen: 0.113 eV für $\nu=2$ und $\nu=4$ und 0.271 eV für $\nu=1$ und $\nu=3$.

5.1.2 Schwerteilchenstöße

Bei einem hohen Dissoziationsgrad des Silanmoleküls und bei höherem Druck sind die Molekül-Molekül und Ion-Molekül-Reaktionen, insbesondere Reaktionen mit SiH_4 , SiH_2 und H_2 von Bedeutung. Die Reaktionsraten sind schwach von der Gastemperatur abhängig und wurden der Übersicht von Kushner [53] entnommen.

5.1.3 Entstehung von höheren Silanen

Die höheren Silane wie Disilan (Si_2H_6) und Trisilan (Si_3H_8) bilden sich durch Schwerteilchenstöße, bevorzugt durch Stöße mit SiH_2 . Dabei handelt es sich eigentlich um Dreiteilchenreaktionen, um Energie- und Impulserhaltung zu gewährleisten. Die Reaktionsraten wurden von Inoue et al. [54] und Jasinski et al. [55] gemessen. Aufgrund der großen Molekülmasse ist die Verweildauer der höheren Silane im Plasma größer als die Verweildauer der direkten Reaktionsprodukte von Silan und es ist besonders bei hohen Drücken eine große Teilchendichte an höheren Silanen zu erwarten.

Zur Beschreibung der Dissoziationskanäle der höheren Silane durch Elektronenstoß müßte ein eigenes Modell aufgestellt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgte. Berücksichtigt werden die drei wichtigsten Reaktionskanäle für Disilan, wobei der vollständige Dissoziationsquerschnitt [46] mit festen Faktoren [45] analog dem Ion-Core Modell auf die einzelnen Reaktionen verteilt wurde. Bei den Reaktionen handelt es sich um die Dissoziation in $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$ und in $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ sowie um die dissoziative Ionisation in $\text{Si}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2$ mit der größten relativen Häufigkeit und der geringsten Schwellenergie von 10.8 eV (Tabelle 5). Das gebildete Trisilan wird nur mit dem Verlust durch Diffusion bilanziert. Dadurch, daß die SiH_2 -Teilchen die bevorzugten Stoßpartner bei der Bildung der höheren Silanen sind, nimmt diese Teilchendichte stark mit dem Druck ab.

5.2 Zusammenstellung der berücksichtigten Reaktionen

Die folgende Liste beinhaltet alle in der Modellierung berücksichtigten Reaktionen eingeteilt in Elektronenstoßreaktionen und Schwereteilchenstoßreaktionen. Die Ratenkoeffizienten sind für Elektronenstoßreaktionen für eine Elektronentemperatur $T_e = 2$ eV und für Schwereteilchenstöße für eine Gastemperatur $T_{\text{Gas}} = 450$ K gegeben. Weiterhin sind Reaktionen enthalten, die zur Berechnung von Mischungen von Silan mit Ar, He oder H_2 notwendig sind.

(a) Elektronenstöße

Neutrale Dissoziation	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + e$	$2.97 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H} + e$	$4.24 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	$8.48 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2 + 2\text{H} + e$	$4.24 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_3 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H} + e$	$6.36 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_2 + e \rightarrow \text{SiH} + \text{H} + e$	$4.24 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH} + e \rightarrow \text{Si} + \text{H} + e$	$2.12 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{Si}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 + e$	$1.48 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{Si}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + e$	$6.73 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	Dissoziative Ionisation	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + 2e$	$6.96 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
		$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e$	$1.11 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
		$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e$	$4.34 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
		$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H}_2 + 2\text{H} + 2e$	$4.27 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
		$\text{SiH}_3 + e \rightarrow \text{SiH}_2^+ + \text{H} + 2e$	$4.01 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
$\text{SiH}_2 + e \rightarrow \text{SiH}^+ + \text{H} + 2e$		$4.01 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
$\text{SiH} + e \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H} + 2e$		$4.01 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
$\text{Si}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2 + 2e$		$5.39 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
Ionisation		$\text{SiH}_3 + e \rightarrow \text{SiH}_3^+ + 2e$	$1.61 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
		$\text{SiH}_2 + e \rightarrow \text{SiH}_2^+ + 2e$	$1.61 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH} + e \rightarrow \text{SiH}^+ + 2e$	$1.61 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{Si} + e \rightarrow \text{Si}^+ + 2e$	$1.61 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{H} + e \rightarrow \text{H}^+ + 2e$	$7.40 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e$	$2.40 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$1.33 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{He} + e \rightarrow \text{He}^+ + 2e$	$1.62 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{Ar}^* + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$4.29 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{He}^* + e \rightarrow \text{He}^+ + 2e$	$1.02 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$	

Dissoziative Rekombination	$\text{SiH}_3^+ + e \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}$	$3.63 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_2^+ + e \rightarrow \text{SiH} + \text{H}$	$5.43 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}^+ + e \rightarrow \text{Si} + \text{H}$	$3.82 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_3^+ + e \rightarrow \text{SiH}_2^+ + \text{H}$	$4.20 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_2^+ + e \rightarrow \text{SiH}^+ + \text{H}$	$2.12 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}^+ + e \rightarrow \text{Si}^+ + \text{H}$	$2.12 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{Si}_2\text{H}_4^+ + e \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}$	$3.58 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$
Anregung	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_{4(v24)} + e$	$3.15 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_{4(v13)} + e$	$2.78 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^{*+} + e$	$1.98 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{He} + e \rightarrow \text{He}^{*+} + e$	$2.69 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$

(b) Schwerteilchenstöße

Molekül-Molekül Reaktionen	$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	$6.7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$1.5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_4 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$3.3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_4 + \text{Si} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_2$	$5.3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	$4.1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$	$7.0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	$1.0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3$	$1.1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_3$	$1.9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{Si} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_2$	$6.6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_{4(v24)} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_4$	$2.0 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_{4(v24)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{H}_2$	$3.0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_{4(v24)} + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6$	$5.7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_{4(v24)} + \text{Ar} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Ar}$	$2.0 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_{4(v13)} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_{4(v24)} + \text{SiH}_4$	$6.0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_{4(v13)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_{4(v24)} + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_{4(v13)} + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_{4(v24)} + \text{Si}_2\text{H}_6$	$3.0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\text{SiH}_{4(v13)} + \text{Ar} \rightarrow \text{SiH}_{4(v24)} + \text{Ar}$	$5.4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	
	Molekül-Ion Reaktionen	$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_3^+ \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_7^+$	$6.7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
		$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2^+ \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{SiH}_3^+$	$1.1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$
$\text{SiH}_4 + \text{SiH}^+ \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_3^+$		$6.0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
$\text{SiH}_4 + \text{Si}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_3^+$		$5.1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH} + \text{SiH}_3^+$		$6.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{s}$	

Ladungsaustausch	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^+$	$\rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{Ar} + \text{H}$	$3.0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^+$	$\rightarrow \text{SiH}_2^+ + \text{Ar} + \text{H}_2$	$4.7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^+$	$\rightarrow \text{SiH}^+ + \text{Ar} + \text{H}_2 + \text{H}$	$3.1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^+$	$\rightarrow \text{Si}^+ + \text{Ar} + 2\text{H}_2$	$7.8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^+$	$\rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{He} + \text{H}$	$7.1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^+$	$\rightarrow \text{SiH}_2^+ + \text{He} + \text{H}_2$	$9.4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^+$	$\rightarrow \text{SiH}^+ + \text{He} + \text{H}_2 + \text{H}$	$8.9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^+$	$\rightarrow \text{Si}^+ + \text{He} + 2\text{H}_2$	$1.3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$
Penning-Reaktionen	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^*$	$\rightarrow \text{SiH}_3 + \text{Ar} + \text{H}$	$2.6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^*$	$\rightarrow \text{SiH}_2 + \text{Ar} + \text{H}_2$	$3.0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^*$	$\rightarrow \text{SiH} + \text{Ar} + \text{H}_2 + \text{H}$	$3.0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^*$	$\rightarrow \text{Si} + \text{Ar} + \text{H}_2 + 2\text{H}$	$5.0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^*$	$\rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{He} + \text{H} + \text{e}$	$7.9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^*$	$\rightarrow \text{SiH}_2^+ + \text{He} + \text{H}_2 + \text{e}$	$7.9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^*$	$\rightarrow \text{SiH}^+ + \text{He} + \text{H}_2 + \text{H} + \text{e}$	$8.0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^*$	$\rightarrow \text{Si}^+ + \text{He} + \text{H}_2 + 2\text{H} + \text{e}$	$1.3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
	$\text{SiH}_4 + \text{He}^*$	$\rightarrow \text{Si} + \text{He} + \text{H}_2 + 2\text{H}$	$1.1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$

5.3 Mischungen mit Edelgasen

Zur Modellierung von Plasmen, in denen dem Silan die Edelgase Argon oder Helium zugemischt werden, sind weitere Reaktionen zu berücksichtigen. Zum einen spielt die Ionisation dieser Elemente durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand eine Rolle und zum anderen die Elektronenstoßanregung in metastabile Niveaus des Atoms. Metastabile Zustände mit Lebensdauern größer 1 ms führen zu stufenweiser Ionisation und zu Übertragung der Anregungsenergie auf andere Moleküle (Penningreaktionen). Die Voraussetzung dafür ist, daß die Energiedifferenzen klein sind, was beim Argon besonders zutrifft (Abb. 19). In der Arbeit von Sannsonens et al. [56] wird die Rolle von metastabilen Argonatomen Ar^* in mit Argon verdünnten Silanplasmen ausführlich betrachtet.

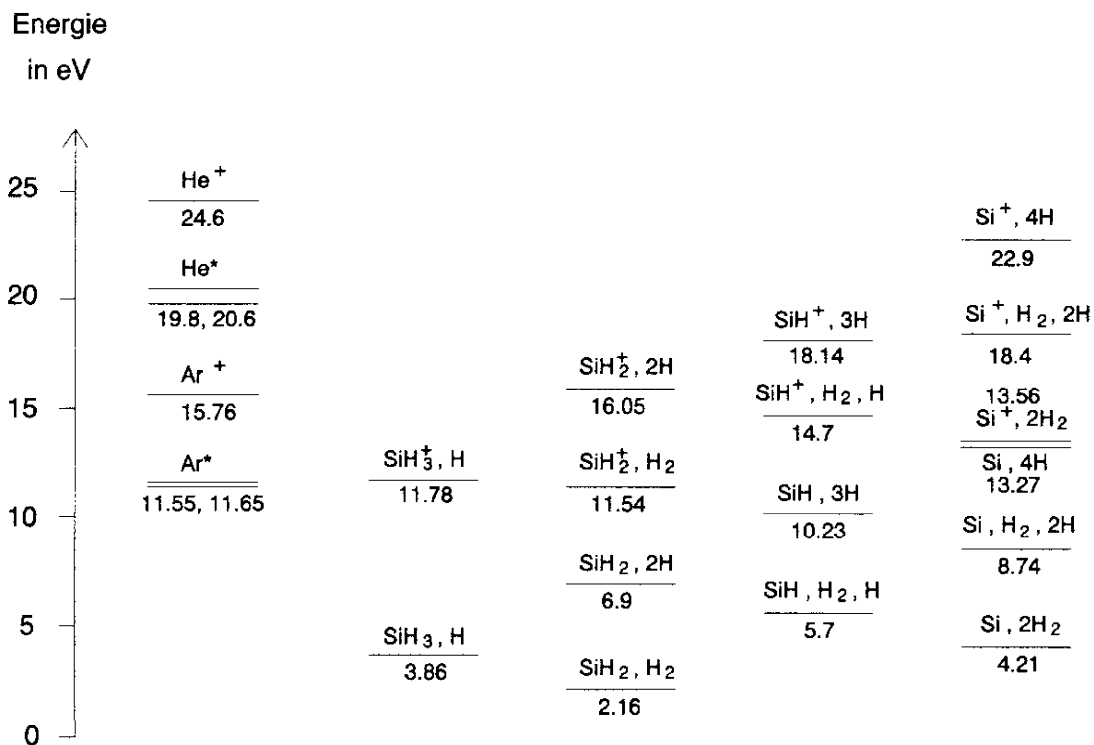


Abb. 19: *Energiediagramm der metastabilen und ionisierten Zustände von Argon und Helium sowie die Energien für die verschiedenen Ionisations- und Dissoziationsprodukte von Silan [57].*

Die Reaktionsrate für Penningstöße von Ar^* mit Silan wurde von Tsuji et al. [58] gemessen. Die Aufteilung in die verschiedenen Reaktionskanäle ist nur für SiH und Si bekannt, der Rest wird abgeschätzt. Die dissoziative Ionisation von Silan mit einer Ionisierungsenergie von 11.6 eV ist verglichen mit der Anregungsenergie von Ar^* mit 11.55 eV aus energetischer

Sicht behindert (thermische Energie ca. 0.04 eV) und braucht nicht berücksichtigt werden.

Die Reaktionsrate für Penningstöße von metastabilem Helium He^* mit Silan wurde von Yoshida et al. [59] gemessen. Die Häufigkeit der einzelnen Reaktionskanäle wurde von Kushner [60] abgeschätzt. Im Unterschied zu Ar^* ist hier die Mehrzahl der Reaktionsprodukte ionisiert.

Weiterhin berücksichtigt sind Ladungsaustauschreaktionen von ionisiertem Argon oder Helium mit Silan. Eine Zusammenstellung der Reaktionsraten gibt die Arbeit von Fisher und Armentrout [61].

Die Ionisationsquerschnitte für Argon und Helium wurden der Arbeit von Lotz [62] entnommen. Die Anregungsquerschnitte für die metastabilen Zustände von Argon und Helium wurden von Borst [63] gemessen. Für die Wirkungsquerschnitte der Ionisation von metastabilem Argon und Helium wurde die empirische Formel von Lotz [62] in analoger Weise mit den Parametern für die Ionisation vom Grundzustand zusammen mit der Ionisierungsenergie vom angeregten Zustand verwendet. Die Ionisationsratenkoeffizienten von Argon und Helium sind zusammen mit denen für Silan und molekularen Wasserstoff in Abb. 20 eingetragen.

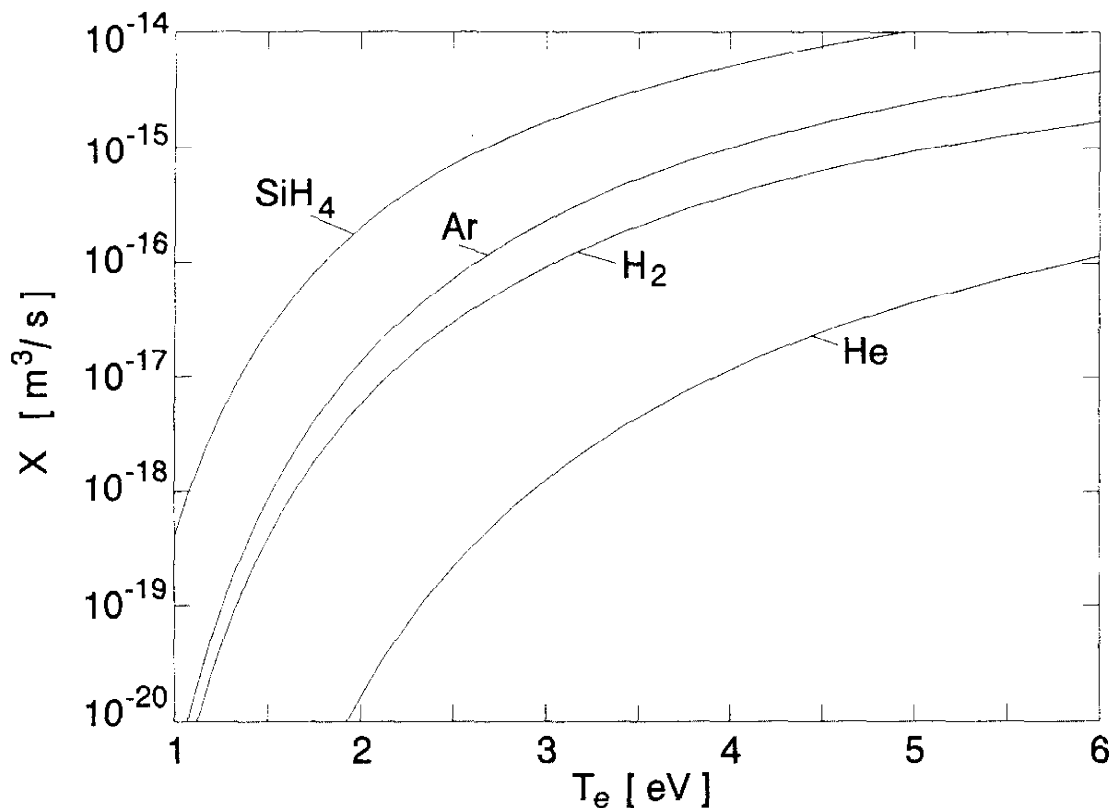


Abb. 20: Ionisationsratenkoeffizienten für Helium, Argon, molekularen Wasserstoff [62] und SiH_4 [45].

Anhand der Größe der Ionisationsratenkoeffizienten lassen sich Aussagen über das Verhalten der Elektronentemperatur der unterschiedlichen Plasmen machen. Zur Aufrechterhaltung eines stationären Zustandes müssen die Ionisationsprozesse die Verluste durch Diffusion decken. Je größer der Ionisationsratenkoeffizient ist, desto kleiner kann die Elektronentemperatur sein, um die Bilanz (bei gleichem Diffusionskoeffizienten) zu erfüllen. Ein reines Silanplasma hat eine kleinere Elektronentemperatur als ein Argonplasma. Bei Mischungen von Silan mit vorwiegend Argon (ca. 90%) wird die Elektronentemperatur immer noch von dem Ionisationsratenkoeffizienten des Silans bestimmt, der etwa einen Faktor zehn größer ist als der von Argon. Die Ionen im Plasma sind damit hauptsächlich SiH_x^+ und Si_2H_x^+ . In Mischungen mit vorwiegend Helium oder Wasserstoff kann die Bilanz nur durch eine Erhöhung der Elektronentemperatur erfüllt werden. Verstärkt wird dieser Effekt durch die geringe Masse, wodurch die Einschlußzeit von Helium und Wasserstoff im Plasma kleiner als die Einschlußzeit der anderen Schwerteilchen ist (siehe nächster Abschnitt). In Plasmen mit vorwiegend Helium wird somit die höchste Elektronentemperatur und damit verbunden die größte Dissoziation von Silan erwartet.

5.4 Einschlußzeiten

Die Diffusion der Teilchen aus dem Plasmavolumen heraus wird in dieser Arbeit, wie auch schon in anderen Untersuchungen, durch sogenannte Einschlußzeiten τ charakterisiert. Teilchen, die das Plasmavolumen verlassen, werden entweder an der Wand adsorbiert oder von der Pumpe abgesaugt. Die tatsächliche Einschlußzeit ist näherungsweise über die Einschlußzeit durch Diffusion der Teilchen τ_{Teilchen} und die Einschlußzeit durch die Pumpleistung τ_p folgendermaßen gegeben:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{Teilchen}}} + \frac{1}{\tau_p} \quad (41)$$

Die Einschlußzeit der Teilchen berechnet sich aus der Diffusionslänge Λ und der Diffusionskonstanten D :

$$\tau_{\text{Teilchen}} = \frac{\Lambda^2}{D} \quad (42)$$

Bei der Berechnung von Diffusionslängen der Teilchen spielt die Plasmageometrie eine wichtige Rolle. Sie ist z.B. für die folgenden symmetrischen Plasmakonfigurationen einfach auszuführen: Einem unendlich ausgedehnten, zylinderförmigen Plasma mit Rotationssymmetrie und Radius R_0 sowie das entsprechende ebene Problem mit der Höhe H . Verwendet wird hier

das kombinierte Modell eines zylindersymmetrischen Plasmas mit Radius R_0 und endlicher Länge H [64] mit den Werten $R_0 = 75$ mm und $H = 80$ mm für das untersuchte Plasma.

Im interessierenden Druckbereich von 2 Pa bis 20 Pa ist die Strömung der Neutralteilchen im wesentlichen diffusionsbestimmt, wobei der Übergangsbereich von molekularer in laminare Strömung betrachtet werden muß [64] und für die Einschlußzeiten gilt:

$$\begin{aligned}\tau_n &= \tau_{n,m} + \tau_{n,l} \\ \tau_i &= \tau_{i,f} + \tau_{i,a}\end{aligned}\quad (43)$$

τ_n bezeichnet die Einschlußzeit für die neutralen Teilchen, der Index m oder l kennzeichnet die molekulare bzw. laminare Strömung. Für die Einschlußzeit der Ionen und Elektronen τ_i muß sowohl der stoßfreie Fall (Einschlußzeit $\tau_{i,f}$), als auch die ambipolare Diffusion mit der Einschlußzeit $\tau_{i,a}$ berücksichtigt werden.

(a) Neutralteilchen

Die Diffusionskonstante für die Diffusion zweier Gassorten folgt aus dem Hartkugelmodell [65]:

$$D_n = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \frac{\sqrt{kT_{Gas}}}{(n_1 + n_2)\sigma_{12}} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_1 m_2}}, \quad (44)$$

mit dem gemittelten Stoßquerschnitt $\sigma_{12} = \pi d_{12}^2$ und $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$. Bei einer Gastemperatur von 450 K ergibt sich etwa $\sigma_{12} = 4 \cdot 10^{-19}$ m² für Silan und Argon. Die Lösung der Differentialgleichung für die diffusionsbestimmte Strömung ergibt im Falle des kombinierten Modells die Diffusionslänge $\Lambda_{n,l}$:

$$\frac{1}{\Lambda_{n,l}^2} = \left(\frac{2.405}{R_0}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{H}\right)^2, \quad (45)$$

die hier 20 mm beträgt. Mit Gl. 42 folgt die Einschlußzeit der laminaren Strömung $\tau_{n,l}$, die bei 10 Pa etwa 1 ms beträgt.

Bei der Molekularströmung ergibt sich die Einschlußzeit $\tau_{n,m}$ aus der durchschnittlich zurückgelegten Distanz d_m und der mittleren thermischen Geschwindigkeit v_{th} :

$$\tau_{n,m} = \frac{d_m}{v_{th}} \quad \text{mit} \quad v_{th} = \sqrt{\frac{8kT_{Gas}}{\pi m_n}}, \quad (46)$$

wobei $d_m = 20$ mm, die charakteristische Gefäßlänge gegeben durch das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche ist.

Die Berechnung von Einschlußzeiten für Haftkoeffizienten $s < 1$ wurde von Chantry [66] durchgeführt und es gilt im Falle der laminaren Strömung:

$$(\Lambda_{n,l}^s)^2 = \Lambda_{n,l}^2 + \alpha d_m \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{2}{3} \bar{\lambda} \frac{2-s}{s} \quad , \quad (47)$$

wobei $\bar{\lambda}$ die mittlere freie Weglänge bezeichnet:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n_1 \sigma_{12}} \quad . \quad (48)$$

Bei einem Druck von 10 Pa ist die mittlere freie Weglänge etwa 1 mm.

Im Falle der molekularen Strömung gilt:

$$d_m^s = d_m \left(\frac{4}{s} - 3 \right) \quad . \quad (49)$$

Die Haftkoeffizienten aller Radikale sind eins, ausgenommen die Hintergrundgase SiH_4 , Ar und He. Molekularer Wasserstoff hat einen sehr geringen Haftkoeffizienten und es wird $s = 0.0001$ verwendet.

(b) Ionen und Elektronen

Die Diffusionskonstante für ambipolare Diffusion wird durch die Diffusionskonstante der langsameren Ionen bestimmt und für $T_e \gg T_i (= T_{\text{Gas}})$ gilt:

$$D_a = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \frac{T_e}{T_{\text{Gas}}} \frac{\sqrt{kT_{\text{Gas}}}}{(n_0 + n_i) \sigma_{in}} \sqrt{\frac{m_0 + m_i}{2m_0 m_i}} \quad , \quad (50)$$

mit m_0 als Molekülmasse für das Hintergrundgas und m_i die Masse der betrachteten Ionen. Der Stoßquerschnitt σ_{in} beträgt z.B. für Argon $1.6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. Für Silan wird der gaskinetische Querschnitt ($4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$) verwendet, da kein Literaturwert vorliegt. Eine Zusammenstellung von Querschnitten verschiedener Ionen in unterschiedlichen Gasen geben die Arbeiten von Ellis et al. [67],[68]. Für den ambipolaren Diffusionskoeffizienten in Mischungen von Gasen wird die Zusammensetzung der Ionen berücksichtigt.

Die Einschlußzeit $\tau_{i,a}$ folgt aus Gl. 42 mit der Diffusionslänge aus Gl. 45 und beträgt bei 10 Pa etwa 20 μs .

Die Einschlußzeit für den stoßfreien Fall der Teilchen ist:

$$\tau_{if} = \frac{\Lambda_i}{v_i} \quad \text{mit} \quad v_i = \sqrt{\frac{2kT_e}{m_i}} \quad , \quad (51)$$

mit der Ionenverlustlänge $\Lambda_i = 49$ mm, die sich aus der Ionenverlustlänge für die zylindrische Geometrie des Plasmas Λ_{ir} und der Ionenverlustlänge des ebenen Problems Λ_{iz} berechnet [64]:

$$\frac{1}{\Lambda_i} = \frac{1}{\Lambda_{ir}} + \frac{1}{\Lambda_{iz}} = \frac{0.7722}{R_0} + \frac{0.8092}{H} \quad (52)$$

Die Ionen werden an der Wand neutralisiert, so daß ein Einfluß der Haftkoeffizienten auf die Einschlußzeiten nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Der magnetische Einschluß der Ionen und Elektronen im Plasma ist durch die geringe Magnetfeldstärke im betrachteten Plasmavolumen vernachlässigbar gering [49].

(c) Einschlußzeit durch Pumpleistung

Die Einschlußzeit (Verweildauer) τ_p berechnet sich aus dem Gleichgewicht zwischen Gaszufluß Q und dem Abpumpen bei nicht brennendem Plasma:

$$Q = \frac{n_0 V_{Reaktor}}{\tau_p} \quad (53)$$

bei einem Reaktorvolumen von $V_{Reaktor} = 0.005 \text{ m}^3$. Mit dem Druck p folgt:

$$\tau_p = \frac{p V_{Reaktor}}{k T_{Gas} Q} \quad (54)$$

Der Gaszufluß wird häufig in Standardkubikzentimeter (sccm) angegeben, wobei gilt: $1 \text{ sccm} \cong 4.488 \cdot 10^{17}$ Teilchen / s. Die Einschlußzeit begrenzt durch das Abpumpen ist bei 10 Pa und 40 sccm etwa 500 ms und viel größer als die Einschlußzeit der Teilchen, so daß die gesamte Einschlußzeit (Gl. 41) durch die Einschlußzeit der Teilchen dominiert wird.

Molekularer Wasserstoff bildet hierbei eine Ausnahme. Hier dominiert die Verweildauer der Teilchen im Reaktor. Die Ursache dafür ist die schlechtere Pumpleistung für H_2 -Teilchen und der geringe Haftkoeffizient, wodurch sich die H_2 -Moleküle im Reaktor anreichern. Das gleiche gilt näherungsweise natürlich auch für das eingelassene Silan und die gebildeten höheren Silane.

5.5 Bilanzgleichungen

Für jede Teilchensorte k wird eine Bilanzgleichung folgender Form aufgestellt:

$$q_k + n_e \sum_p X_{p,kr} n_p + \sum_{\substack{p,q \\ p < q}} X_{pq,kr} n_p n_q - n_e n_k \sum_{\substack{r,s \\ r < s}} X_{k,rs} - n_k \sum_{\substack{p,r,s \\ r < s}} X_{kp,rs} n_p - \frac{n_k}{\tau_k} = 0 \quad (55)$$

Der Gaszufluß q_k der Teilchen k bezogen auf die Volumeneinheit stellt einen Quellterm dar. Produziert werden die Teilchen der Sorte k durch Elektronenstoßreaktionen mit dem Edukt p mit dem Ratenkoeffizient $X_{p,kr}$ und durch Schwerteilchenstöße von den Teilchensorten p und q mit dem Ratenkoeffizient $X_{pq,kr}$. Der Verlust erfolgt durch Elektronenstoßreaktionen mit der Teilchensorte k , wobei Teilchen der Sorte r und s entstehen (Ratenkoeffizient $X_{k,rs}$) und durch Schwerteilchenstöße der Teilchensorte k mit p (Ratenkoeffizient $X_{kp,rs}$). Die Ratenkoeffizienten der Elektronenstoßreaktionen sind von der Elektronentemperatur abhängig, bei den Schwerteilchenstößen geht die Gastemperatur ein (die Zusammenstellung der Reaktionen mit den Ratenkoeffizienten ist in Kapitel 5.2 gegeben). Der Verlustterm der Teilchen durch Diffusion wird durch die Einschlußzeit τ_k charakterisiert.

Die Quasineutralitätsbedingung im Plasma lautet:

$$n_e = \sum_{\substack{\text{pos. Ionen} \\ k}} n_{i,k} \quad , \quad (56)$$

wobei die negativen Ionen vernachlässigt werden.

Die von den Elektronen absorbierte Leistung pro Volumeneinheit w_{abs} ist durch die Summe der Anregungs-, Ionisations- und Dissoziationsreaktionen gegeben:

$$w_{abs} = n_e \sum_k n_k \left(\sum_{r,s} X_{k,rs} E_{k,rs} + \sum_{k'} X_{k;k'} E_{k;k'} \right) \quad , \quad (57)$$

wobei $X_{k;k'}$ den Anregungsratekoeffizienten für den Übergang $k \rightarrow k'$ und $E_{k;k'}$, $E_{k,rs}$ die Anregungs- bzw. Ionisierungs- und Dissoziationsenergien der Reaktionen bezeichnen. Der Energieübertrag von elastischen Stößen ist aufgrund des Massenverhältnisses m_e/m_i klein und kann gegenüber dem Energieverlust bei inelastischen Stößen vernachlässigt werden.

Zusammen mit dem idealen Gasgesetz ergibt sich ein Gleichungssystem mit $k + 3$ Gleichungen in einem Plasma mit k Teilchensorten. Das nichtlineare Gleichungssystem wird iterativ nach dem Newton-Raphson-Verfahren unter Lösung der Jacobi-Matrix gelöst.

Zur Berechnung der Teilchendichten n_k und der Elektronentemperatur T_e sowie der im Plasma absorbierten Leistung wird die Gastemperatur T_{Gas} , die Elektronendichte n_e , der Gaszufluß q_k und das Plasmavolumen V_{Plasma} angegeben. Variiert wird der Druck p .

6 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse für die erzeugten Plasmen vorgestellt. Dabei handelt es sich um Plasmen aus reinem Silan, sowie um Mischungen von Silan mit den Edelgasen Argon und Helium: 5% Silan, 95% Argon und 5% Silan, 95% Helium. Außerdem wird folgende Mischung mit Wasserstoff untersucht: 5% Silan, 95% Wasserstoff. Variiert wird der Druck im Bereich von 2 Pa bis 20 Pa. Um den Einfluß des Mischungsverhältnisses zu testen, wird die Konzentration von Silan in Argon bei einem Druck von 5 Pa variiert.

6.1 Elektronendichte

Die Elektronendichte ergibt sich aus der Mikrowelleninterferometrie zu $9 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ für alle untersuchten Plasmen. Sie ist unabhängig von der Gasmischung und dem Druck. Eine Erhöhung der eingekoppelten Mikrowellenleistung zeigt keinen Einfluß auf die Elektronendichte. Das Plasma reagiert mit einer Vergrößerung des Plasmavolumens, so daß die aufgenommene Leistungsdichte konstant bleibt. Der größte Fehler bei der Bestimmung der Elektronendichte beträgt etwa 25%. Er ergibt sich durch die Bestimmung der Plasmalänge ℓ_{pl} , da das Linienintegral der Elektronendichte gemessen wird. Aus dem Zeitverhalten des Meßsignals zeigte sich, daß das gepulste Plasma über die Dauer des 30 ms Pulses seinen Gleichgewichtszustand erreicht und damit dem Plasma im Dauerstrichbetrieb entspricht.

6.2 Gastemperatur

Durch Zumischung von 10% Stickstoff zu den Plasmen wurde die Gastemperatur aus der Rotationsstruktur der C-B (0-2) N_2 -Molekülbande zu $T_{\text{Gas}} = 450 \text{ K}$ bestimmt. Die Genauigkeit dieser Methode ist $\pm 30 \text{ K}$. Innerhalb dieser Grenze ergab sich keine Variation mit dem Druck oder der Gasmischung. Eine Ausnahme bildet die Mischung mit Argon. In diesem Fall entspricht die Rotationstemperatur des C-Zustandes des Stickstoffmoleküls nicht der Gastemperatur, da dieser durch Penningreaktionen Energie von Argonatomen im metastabilen Niveau erhält ($E_{\text{Ar}^*} = 11.55 \text{ eV}$, $E_{\text{N}_2 \text{ C}} = 11.03 \text{ eV}$). Die Rotationstemperatur variierte mit dem Druck und betrug 800 K bei 5 Pa und 900 K bei 20 Pa. Für diese Plasmen wurde die Gastemperatur von 450 K von den anderen Plasmen übernommen.

6.3 Elektronentemperatur

Zur Bestimmung der Elektronentemperatur wurde den Plasmen 30% Helium als Diagnostikgas zugemischt. Diese relativ hohe Zumischung ist notwendig, da die Anregungsenergie der beobachteten Heliumlinien mit 22.92 eV groß und damit das Signal klein ist. Um den Einfluß der Zumischung auf das Plasma insbesondere der Elektronentemperatur zu erfassen, wurde in den Silan-Argon Mischungen die Elektronentemperatur auch aus der Argonlinie einmal ohne Heliumzumischung und zum anderen mit Helium bestimmt und verglichen. Es ergab sich eine Erhöhung von 0.2 - 0.1 eV bei 2 - 20 Pa, die im folgenden berücksichtigt wurde. Abb. 21 zeigt die Ergebnisse der Elektronentemperatur für die einzelnen Plasmen in Abhängigkeit vom Druck. Die Elektronentemperaturen sind nur mit einem geringen Fehler von ± 0.1 eV infolge der Steilheit des Emissionsratenkoeffizienten von der Heliumlinie behaftet und waren innerhalb dieser Fehlergrenze reproduzierbar. Die Genauigkeit des Absolutwertes hängt jedoch davon ab, ob für die Elektronen in diesem Energiebereich wirklich eine Maxwellverteilung vorliegt.

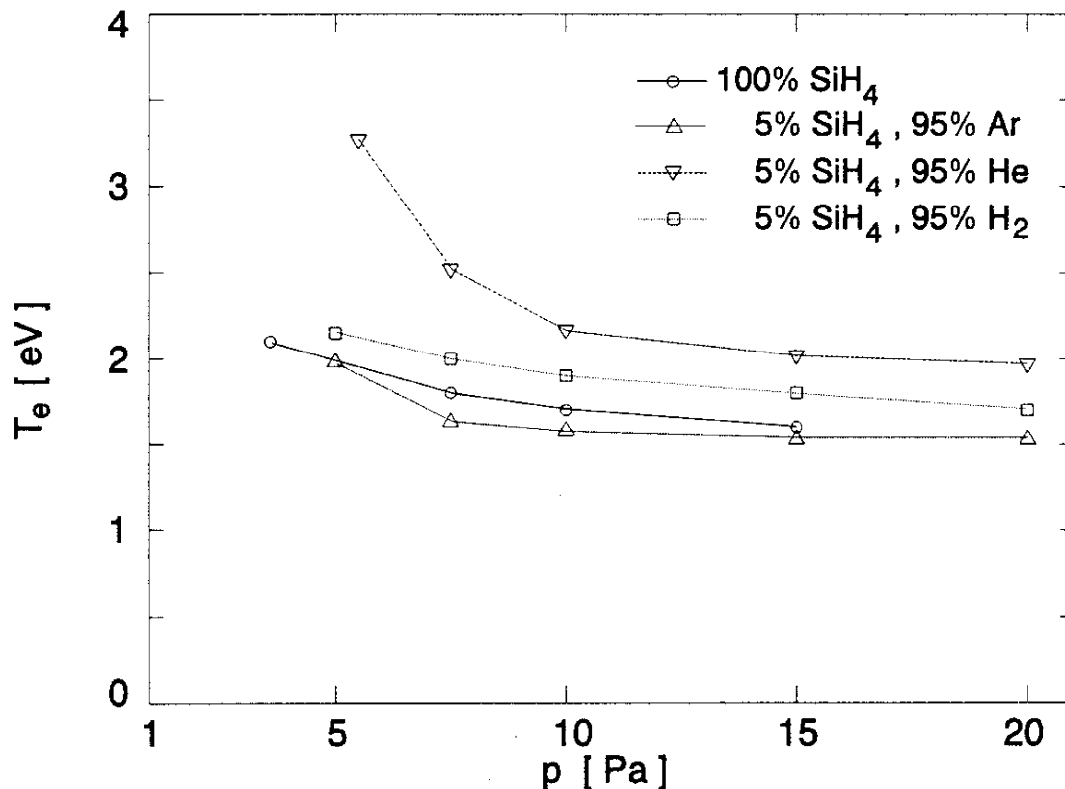


Abb. 21: Gemessene Elektronentemperaturen für verschiedene Plasmen in Abhängigkeit vom Druck.

Die Elektronentemperatur sinkt mit steigendem Druck aufgrund der größeren Einschlußzeiten der Ionen. Die Plasmen mit Helium zeigen wie erwartet die höchsten Temperaturen, weil der

Ionisationsratenkoeffizient wesentlich kleiner ist als für Silan, Wasserstoff oder Argon. Die reinen Silanplasmen und die Mischungen mit Argon haben sehr ähnliche Elektronentemperaturen von 1.5 - 2 eV. Die meisten Ionen werden infolge des großen Ionisationsratenkoeffizienten vom Silan gebildet.

6.4 Rotationstemperatur und Vibrationstemperatur

Bestimmt wurden die Rotationstemperaturen für den ersten angeregten Zustand des SiH-Radikals und jeweils für einen angeregten Zustand im Singulett- und Triplettssystem des Wasserstoffmoleküls. Die Anpassung eines gemessenen SiH A-X Übergangs an die Rechnung ist nur dann befriedigend, wenn für Rotationsquantenzahlen $K > 10$ formal eine zweite Rotationstemperatur eingeführt wird, sehr ähnlich den Ergebnissen beim CH-Radikal [1].

Die Rotationstemperaturen der einzelnen Zustände in Plasmen aus 5% Silan, 95% Helium sind in Abb. 22 dargestellt, wobei die Genauigkeit ± 50 K und beim SiH für $K > 10$, ± 100 K beträgt, bedingt durch die Intensitätsempfindlichkeit der berechneten Bande auf die Temperaturvariation. Zum Vergleich ist die Gastemperatur eingezeichnet.

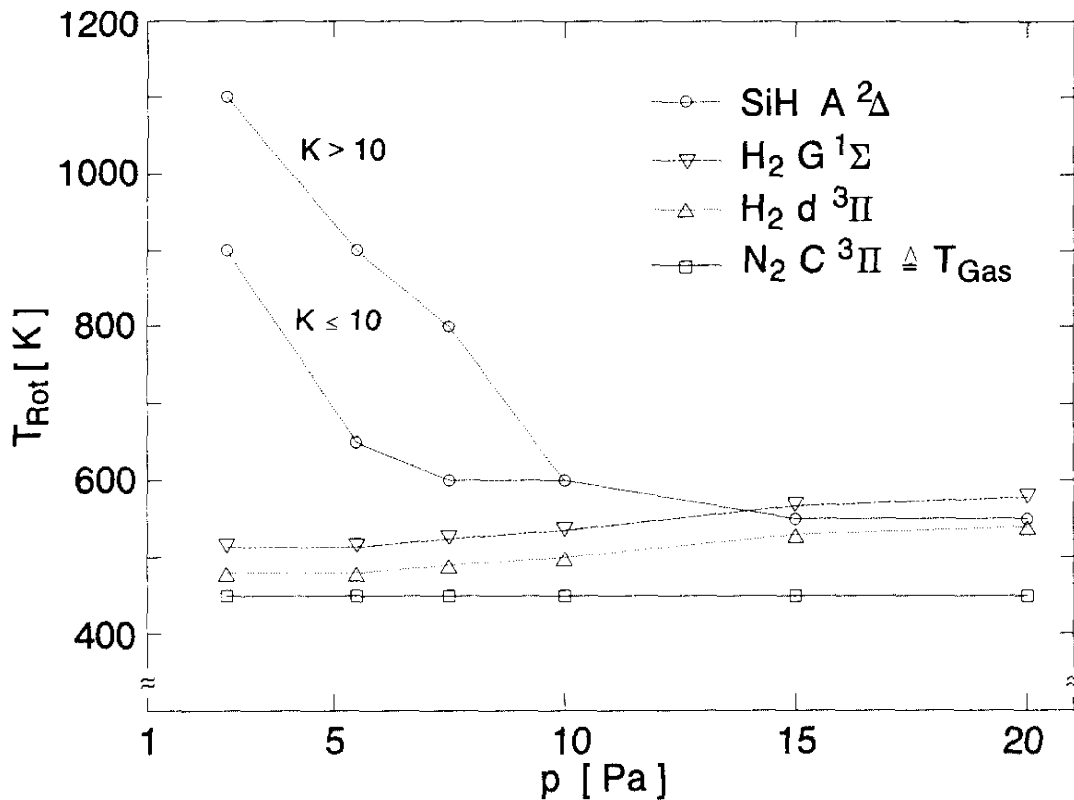


Abb. 22: Rotationstemperaturen der unterschiedlichen Zustände in Abhängigkeit vom Druck in Plasmen aus 5%SiH₄, 95% Helium.

Die angeregten Zustände des Wasserstoffmoleküls zeigen etwa gleiche Rotationstemperaturen, die etwas über der Gastemperatur liegen. Die Ursache hierfür ist vermutlich die Abweichung von den Auswahlregeln für Elektronenstoßanregung und die großen Rotationskonstanten (bedingt durch die kleine Masse). Der große Unterschied der Rotationskonstanten des angeregten Zustands und Grundzustands wurde hier berücksichtigt. Dies zeigt, daß sich diese Übergänge des H_2 -Moleküls nicht zur Gastemperaturbestimmung eignen (siehe auch [24]).

Die Rotationsniveaus des $SiH A^2\Delta$ Zustands werden neben den Elektronenstößen aus dem Grundzustand des SiH auch aus Dissoziationsprozessen besetzt, die zu einer Rotationsanregung führen. Die Rotationstemperaturen liegen bei hoher dissoziativen Anregung wesentlich über der Gastemperatur. Insbesondere werden bei der dissoziativen Anregung die höheren Rotationsquantenzahlen bevorzugt. Deutlich zeigt sich das an den beiden Temperaturen für niedrigen Druck (Abb. 22). In diesem Fall ist die Elektronentemperatur hoch und damit der Dissoziationsbeitrag des SiH_4 -Moleküls groß. Mit steigendem Druck und damit sinkender Elektronentemperatur gleichen sich die Rotationstemperaturen an und nähern sich der Gastemperatur. Durch die zunehmende Zahl der Schwerteilchenstöße, hier mit Helium, findet eine Thermalisierung statt.

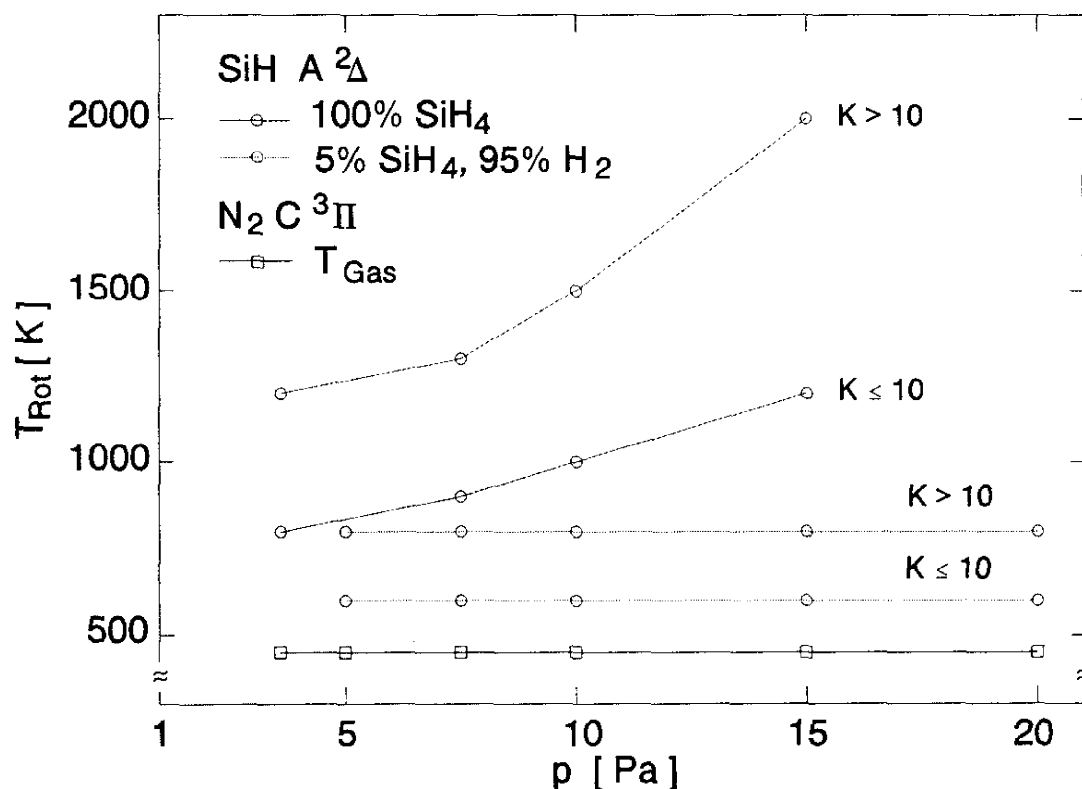


Abb. 23: Rotationstemperaturen des $SiH A^2\Delta$ Zustandes in reinen Silanplasmen und in Plasmen aus 5% SiH_4 , 95% H_2 . Zum Vergleich ist die Gastemperatur eingetragen.

Den Einfluß der dissoziativen Anregung zeigt auch Abb. 23, in der für zwei unterschiedliche Plasmen die Rotationstemperaturen des $\text{SiH } A^2\Delta$ Zustands im Vergleich mit der Gas-temperatur eingezeichnet sind. In der Mischung mit Wasserstoff zeigt sich eine geringe dissoziative Anregung, während sie in den reinen Silanplasmen mit dem Druck steigt, obwohl beide Plasmen in etwa die gleiche Elektronentemperatur besitzen. In diesem Fall überwiegt der Effekt der Zunahme an SiH_4 -Teilchen über das Abklingen der Elektronentemperatur. Der Vergleich der Ergebnisse in diesen Plasmen läßt eine hohe dissoziative Anregung in reinen Silanplasmen, eine mit dem Druck sinkende Anregung in Mischungen mit wenig Silan und viel Helium, und eine geringe dissoziative Anregung in Mischungen mit Wasserstoff erkennen. Die Mischungen mit Argon liefern die gleichen Ergebnisse wie die Mischungen mit Wasserstoff.

Die Vibrationstemperatur der $\text{SiH } A^2\Delta$ Zustands variierte nicht mit dem Druck und der Gasmischung und ergab sich in allen Plasmen zu $3000 \text{ K} \pm 300 \text{ K}$. Damit ist die Besetzung dieser Niveaus nicht thermisch, wie das im allgemeinen erwartet und gefunden wird.

6.5 Vergleich von Massenspektrometrie und Modell

6.5.1 Zusammenstellung der Ergebnisse

In den folgenden Abbildungen werden die Ergebnisse der Modellierung für die Teilchendichten von SiH_4 , H_2 und Si_2H_6 in den verschiedenen Plasmen in Abhängigkeit vom Druck mit den Ergebnissen der Massenspektrometrie verglichen. Der Gesamtzufluß in den Silanplasmen betrug 10 sccm und bei den Mischungen 40 sccm. Die Verarmung von Silan im Plasma zeigt sich durch Vergleich mit der Teilchendichte von SiH_4 , die sich aus dem idealen Gasgesetz ergibt. Die Massenspektrometeranordnung wurde mit den Gasen SiH_4 und H_2 kalibriert, so daß absolute Teilchendichten gemessen werden konnten. Für Disilan erfolgte eine Kalibrierung über die Teilchendichten von Disilan aus der Modellierung für die reinen Silanplasmen. Aufgrund von Nichtlinearitäten in der Pumpleistung für bestimmte Gase (Silan) ist die zu erwartende Genauigkeit der Kalibrierung (etwa $\pm 30\%$) abhängig von der Gaszusammensetzung und dem Druck. Die größte Abweichung zeigt die SiH_4 -Teilchendichtemessung in der Mischung mit Argon (Abb. 25), in der die gemessene Silanverarmung anscheinend größer ist als die Verarmung aus der Modellierung. Aufgrund einer beobachteten erhöhten Schichtbildung haben die Penningreaktionen vermutlich einen stärkeren Einfluß auf die Dissoziation des Silans als im Modell errechnet.

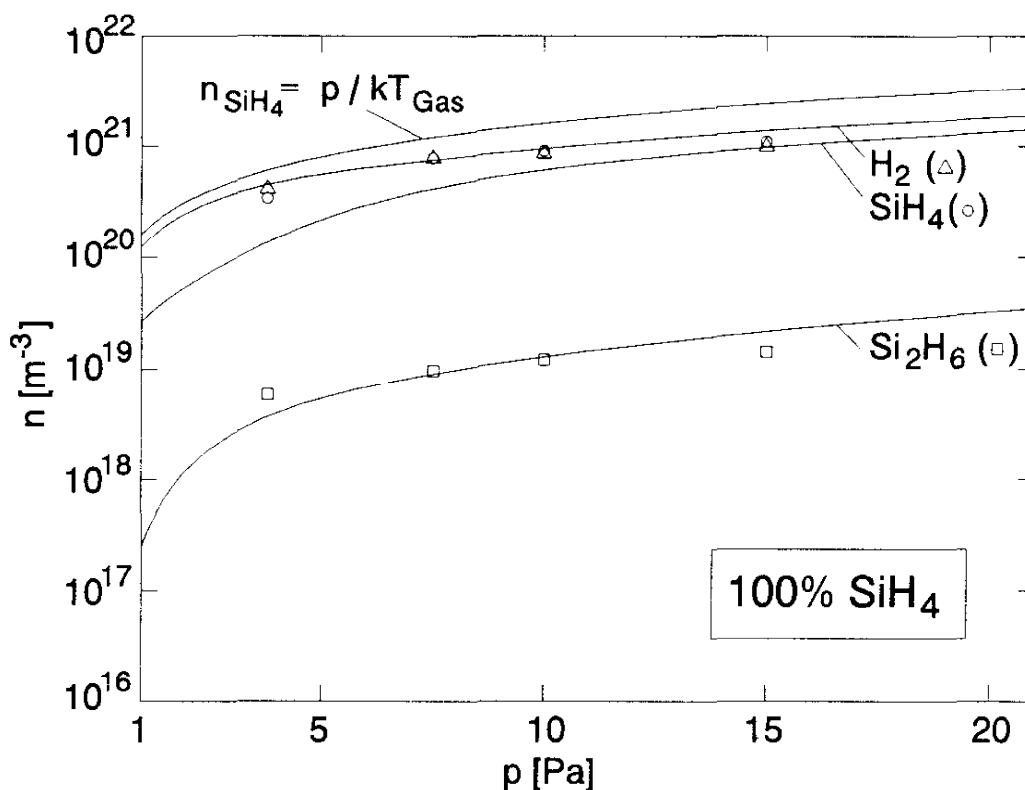


Abb. 24: SiH_4 , Si_2H_6 und H_2 -Teilchendichten aus der Massenspektrometrie (\circ , \square , Δ) und Modellierung (-) für reine Silanplasmen.

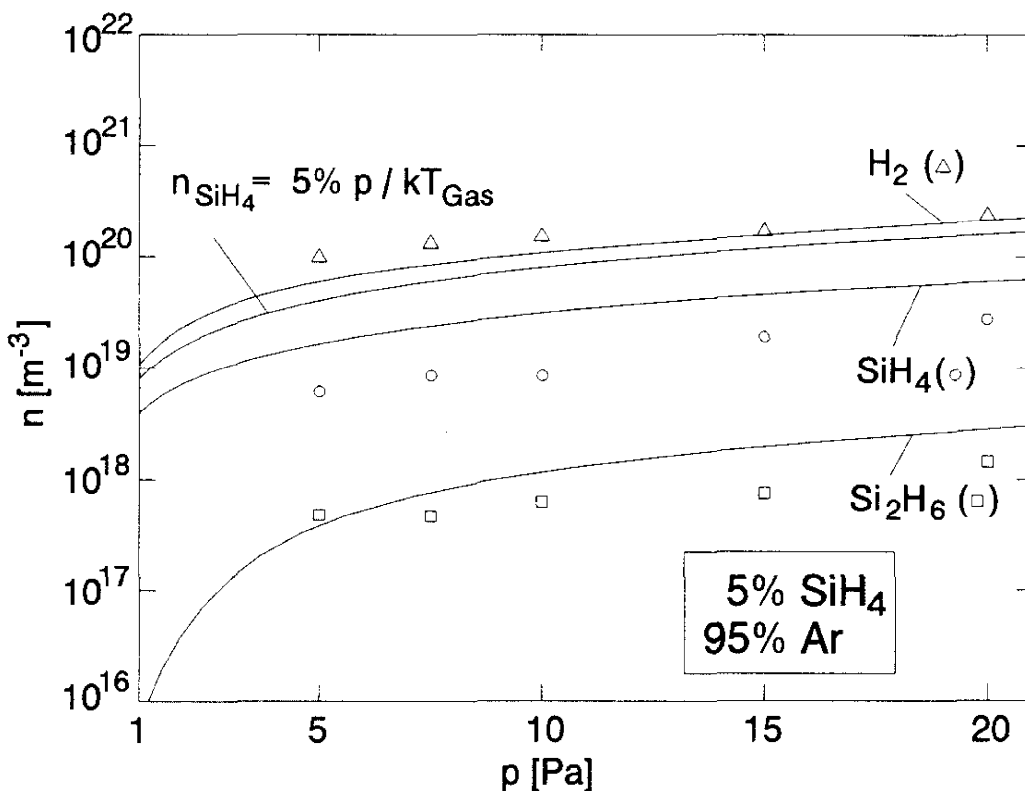


Abb. 25: SiH_4 , Si_2H_6 und H_2 -Teilchendichten aus der Massenspektrometrie (\circ , \square , Δ) und Modellierung (-) für Plasmen aus 5% SiH_4 , 95% Argon.

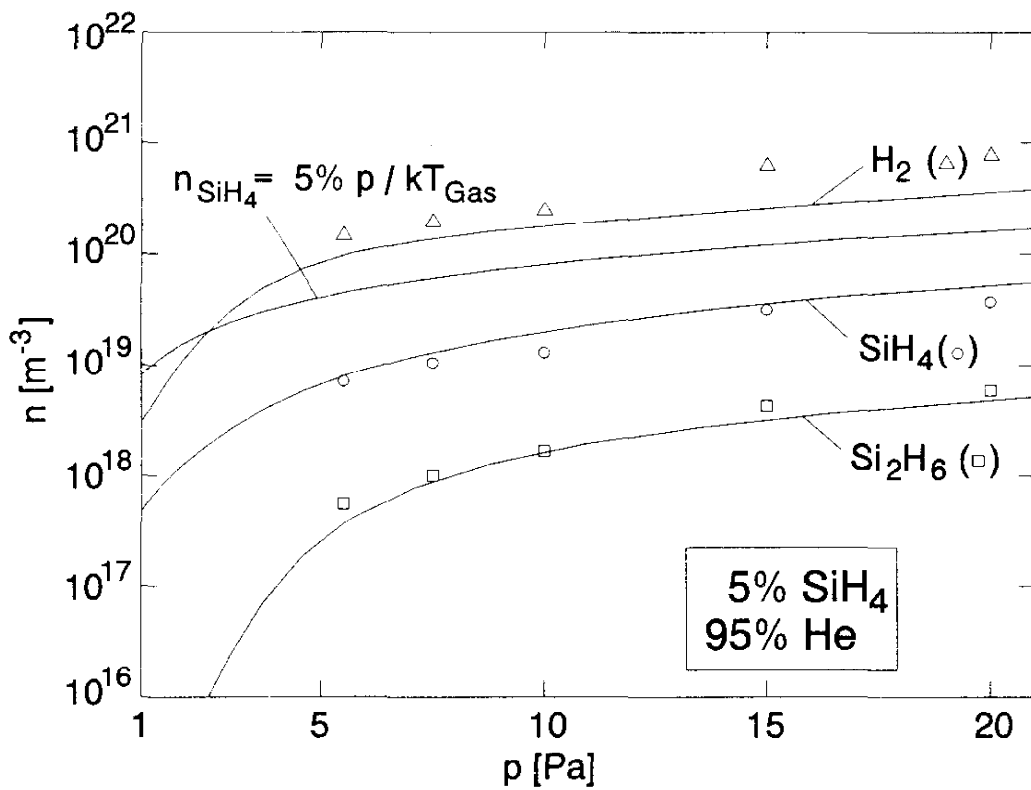


Abb. 26: SiH_4 , Si_2H_6 und H_2 -Teilchendichten aus der Massenspektrometrie (\circ , \square , \triangle) und Modellierung (-) für Plasmen aus 5% SiH_4 , 95% Helium.

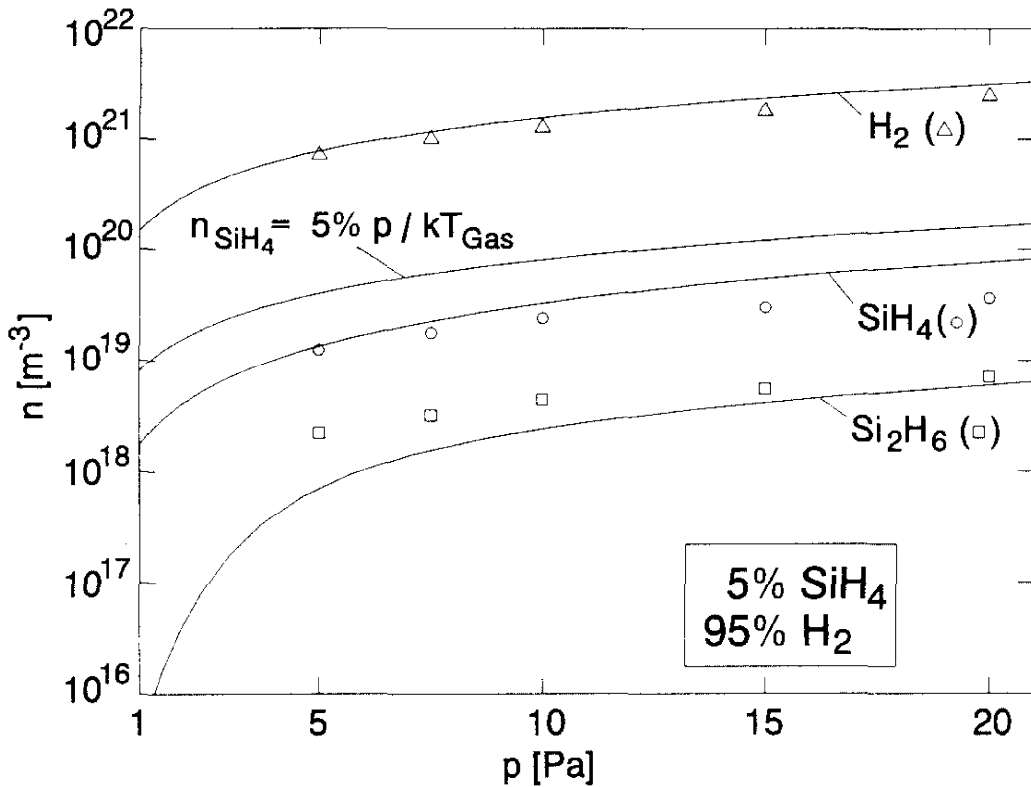


Abb. 27: SiH_4 , Si_2H_6 und H_2 -Teilchendichten aus der Massenspektrometrie (\circ , \square , \triangle) und Modellierung (-) für Plasmen aus 5% SiH_4 , 95% Wasserstoff.

6.5.2 Die Verarmung des Silans

Die Massenspektrometrie bestätigt im großen und ganzen die vom Modell vorhergesagte Verarmung von Silan im Plasma. In Heliumplasmen ist der Verbrauch am größten (etwa Faktor sechs), während sich das Silan in den anderen Plasmen um etwa den Faktor zwei bis vier verringert. Die Verarmung von Silan ist durch den Niederschlag an den Wänden bedingt und von unterschiedlich erzeugten Plasmen bekannt [57], [69]-[71]. Desweiteren beträgt die Schwellenergie für Dissoziation beim Silan nur etwa 8 eV, so daß das Silan im Plasma mit der höchsten Elektronentemperatur (Heliummischung) am stärksten dissoziiert.

6.5.3 Die Entstehung von H₂

In den Plasmen aus reinem Silan und Mischungen von 5% Silan mit Edelgasen entsteht eine molekulare Wasserstoffdichte, die mindestens der Silanteilchendichte entspricht. Dieses Verhalten bestätigt, daß sich der bei der Dissoziation von Silan gebildete molekulare Wasserstoff durch den geringen Haftkoeffizienten und einer langen Verweildauer im Plasma anreichert und mit der Pumpleistung des Vakuumsystems im Gleichgewicht steht. Die Ergebnisse für die molekulare Wasserstoffdichte aus der Massenspektrometrie und der Modellierung zeigen die beste Übereinstimmung der gemessenen Teilchendichten.

6.5.4 Die Bildung von Disilan

Die Teilchendichte von Disilan weist eine stärkere Druckabhängigkeit als die anderen Teilchendichten auf, da es hauptsächlich aus Schwerteilchenstößen von Silan mit SiH₂ gebildet wird. Somit ist die Si₂H₆-Teilchendichte abhängig von der Silandichte und der Dissoziation des Silans und erreicht etwa 5‰ - 5% der Silandichte. Weiterhin steigt die Einschlußzeit der gebildeten Disilane wegen der größeren Masse der Teilchen.

6.5.5 Abhängigkeit der Teilchendichten in Silanplasmen vom Gaszufluß

Mit der Massenspektrometrie wurden die Teilchendichten von SiH₄, Si₂H₆ und H₂ in reinen Silanplasmen in Abhängigkeit vom Gaszufluß im Bereich von 2 - 10 sccm bei einem Druck von 5 Pa gemessen (Abb. 28). Die mit der allgemeinen Gasgleichung berechnete Teilchendichte des Gases Silan bei 5 Pa ist zum Vergleich eingetragen. Eine Erhöhung des Durchflusses auf 12 sccm war nicht möglich, da das Plasma nicht dauerhaft brannte. Dieses Verhalten deutet auf eine abrupte Änderung der Plasmaeigenschaften hin, wie zum Beispiel das Überwechseln in ein H₂-Plasma.

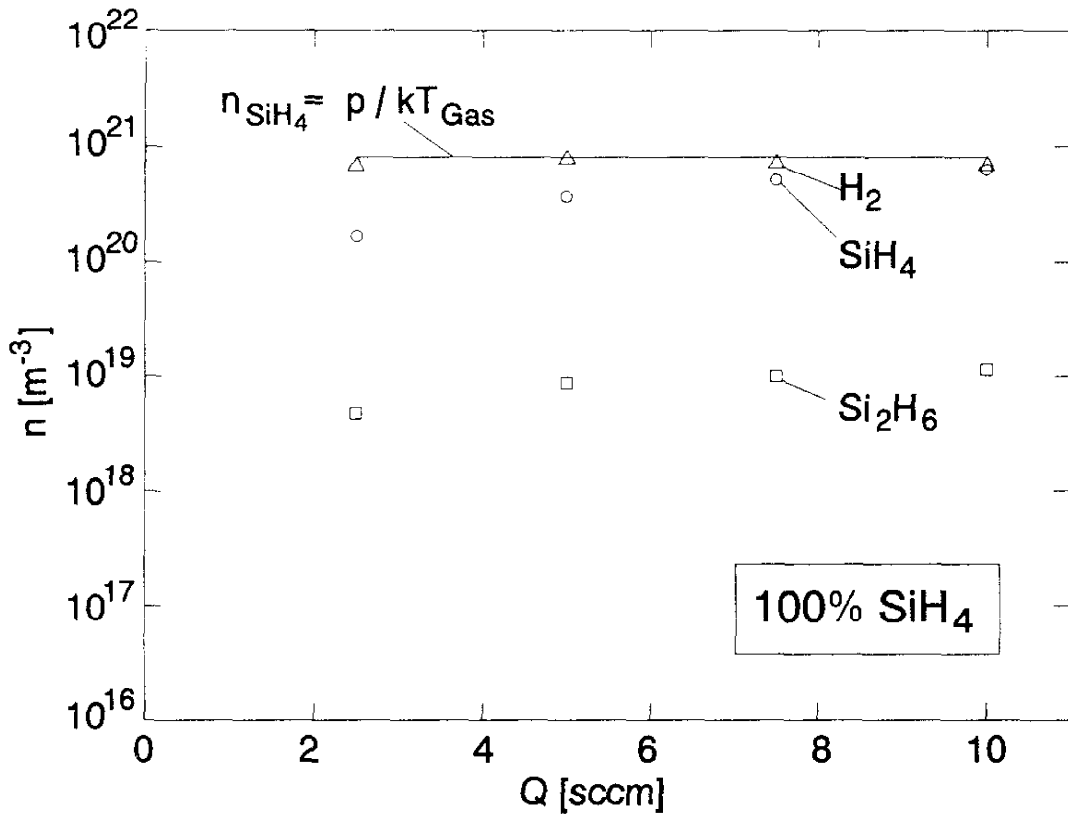


Abb. 28: SiH_4 -, Si_2H_6 - und H_2 -Teilchendichten aus der Massenspektrometrie in Abhängigkeit vom Gaszufluß in Plasmen aus reinem Silan bei einem Druck von 5 Pa.

Mit der Erhöhung des Durchflusses sinkt die Verarmung von Silan und die Silandichte gleicht sich der molekularen Wasserstoffdichte an. Der relative Verbrauch von Silan und damit die Dissoziation ist bei 2 sccm Gaszufluß größer als bei 10 sccm, da das Silan länger im Reaktor bleibt. Der molekulare Wasserstoff erzeugt den Gesamtdruck. Diese Abhängigkeit vom Gaszufluß und der hohe Anteil von H_2 bestätigen Messungen von Perrin und Schmitt [32]. Die Teilchendichte von Disilan ist proportional zur Silandichte und beträgt 2% der Silandichte.

Die Ergebnisse zeigen im Rahmen der Fehlergrenzen der Massenspektrometrie und der Modellierung eine gute Übereinstimmung, so daß von einer Verifizierung des Modells durch die Massenspektrometrie ausgegangen werden kann.

6.6 Ergebnisse der Emissionsspektroskopie im Vergleich mit der Modellierung

6.6.1 Zusammenstellung der Ergebnisse

Die SiH-, Si-, H₂- und H-Teilchendichten aus der Emissionsspektroskopie werden mit den Ergebnissen der Modellierung für unterschiedliche Plasmen verglichen. Untersucht wurden in Abhängigkeit vom Druck das reine Silanplasma, Mischungen von 5% Silan mit den Edelgasen Argon, Helium und eine 5%ige Mischung mit Wasserstoff. Bei einem Druck von 5 Pa wurde die Konzentration von Silan in Argon variiert. Die Abb. 29 - 33 zeigen zudem die Elektronentemperatur, die sich ebenfalls aus der Emissionsspektroskopie und der Modellierung ergibt.

Bei der Auswertung der SiH-, Si- und H-Teilchendichten aus der Emissionsspektroskopie wurde die dissoziative Anregung des SiH₄-Moleküls und die Verarmung der SiH₄-Teilchendichte berücksichtigt. Verwendet wurde die SiH₄-Teilchendichte aus der Modellierung, die mit Ausnahme der Mischungen mit Argon in guter Übereinstimmung mit der Teilchendichte aus der Massenspektrometrie ist. In reinen Silanplasmen können die SiH- und Si-Teilchendichten spektroskopisch nicht bestimmt werden, da wegen der hohen SiH₄-Teilchendichte die gesamte Strahlung der SiH-Molekülbande und der Si-Linien aus der dissoziativen Anregung stammt. Eine Bestimmung der atomaren Wasserstoffdichte ist möglich, da der Ratenkoeffizient für die Dissoziationsanregung sehr klein ist. In Heliumplasmen beträgt der Anteil der dissoziativen Anregung von SiH₄ an SiH und Si wegen der hohen Elektronentemperatur 20% - 60% je nach Druck. In den Argon- und Wasserstoffplasmen sind es nur einige Prozent, so daß die Teilchendichten gut bestimmbar und mit einem kleineren Fehler behaftet sind.

Die Emissionsspektroskopie liefert für die Teilchendichte des molekularen Wasserstoffs voneinander abweichende Ergebnisse. Die Auswertung des verwendeten Singulettübergangs ergab immer um einen konstanten Faktor höhere Teilchendichten als die Auswertung der Fulcherbande im Triplettssystem. Dies ist möglicherweise auf Plasmaeffekte zurückzuführen, es ist aber auch nicht auszuschließen, daß die Ratenkoeffizienten fehlerbehaftet sind. Um Tendenzen der Abweichungen sowohl untereinander als auch von der Teilchendichte aus der Modellierung in Abhängigkeit vom Druck und den Mischungen besser erkennen zu können, wurden die Ergebnisse aus dem Singulettübergang durch zwei dividiert und die Ergebnisse aus der Fulcherbande mit fünf multipliziert. Eine ausführliche Betrachtung wird in Kapitel 6.6.3 gegeben.

Die Ergebnisse der einzelnen Teilchendichten waren auf etwa $\pm 30\%$ reproduzierbar, da die Strahldichte von gemessenen Linien und Banden etwa in diesem Bereich streut.

In der Modellierung wurde außer den Teilchendichten auch die Elektronentemperatur berechnet. In den einzelnen Plasmen ergab sich eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit der Elektronentemperatur aus der Emissionsspektroskopie, so daß die Modellierung bestätigt wird. Diese Übereinstimmung ist wichtig, da die Elektronentemperatur sehr empfindlich über die Ratenkoeffizienten die Dissoziation des Silans und damit die gesamte Modellierung beeinflusst. Die Variation der Konzentration von Silan in Argon ändert die Elektronentemperatur nicht, da in jeder dieser Mischungen die Silanionen dominieren. Der Stoßquerschnitt der Ionen gegenüber dem Neutralgas wurde linear vom Argon zum Silan interpoliert. Die Abweichung in reinen Silanplasmen ist vermutlich auf den in der Modellierung verwendeten Stoßquerschnitt von Silanionen in Silan und damit einer zu hohen Einschlußzeit zurückzuführen. Aufgrund der hohen Teilchendichte an molekularem Wasserstoff müßte ein kleinerer Stoßquerschnitt für Silanionen in Wasserstoff und Silan verwendet werden, wodurch die Elektronentemperatur steigt.

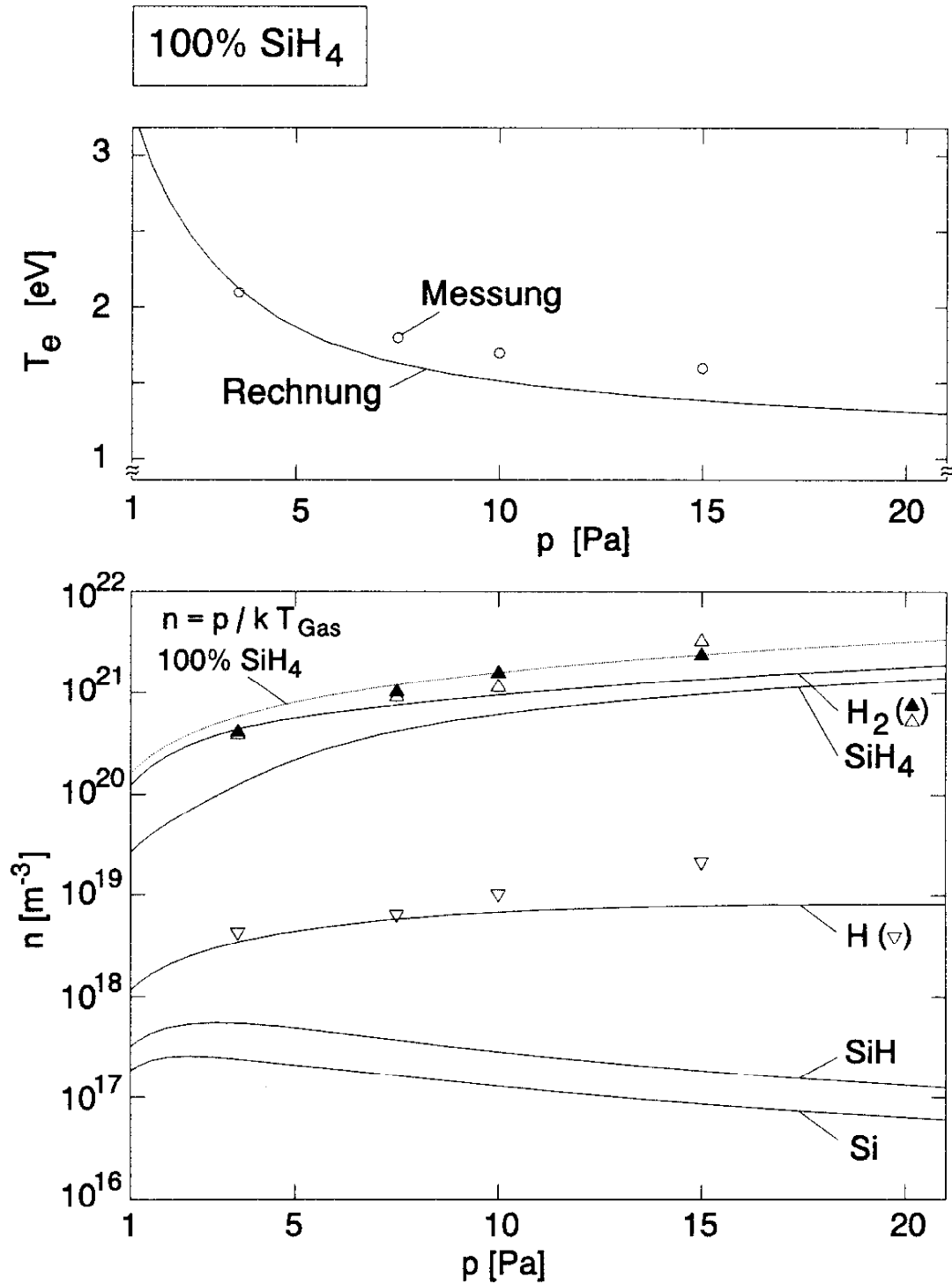


Abb. 29: Elektronentemperatur und Teilchendichten aus der Emissionsspektroskopie (Δ , ∇) und der Modellierung (-) für reine Silanplasmen mit einem Gaszufluß von 10 sccm. H₂-Messungen: Singulettübergang → gefüllte Dreiecke, Fulcherbande → offene Dreiecke.

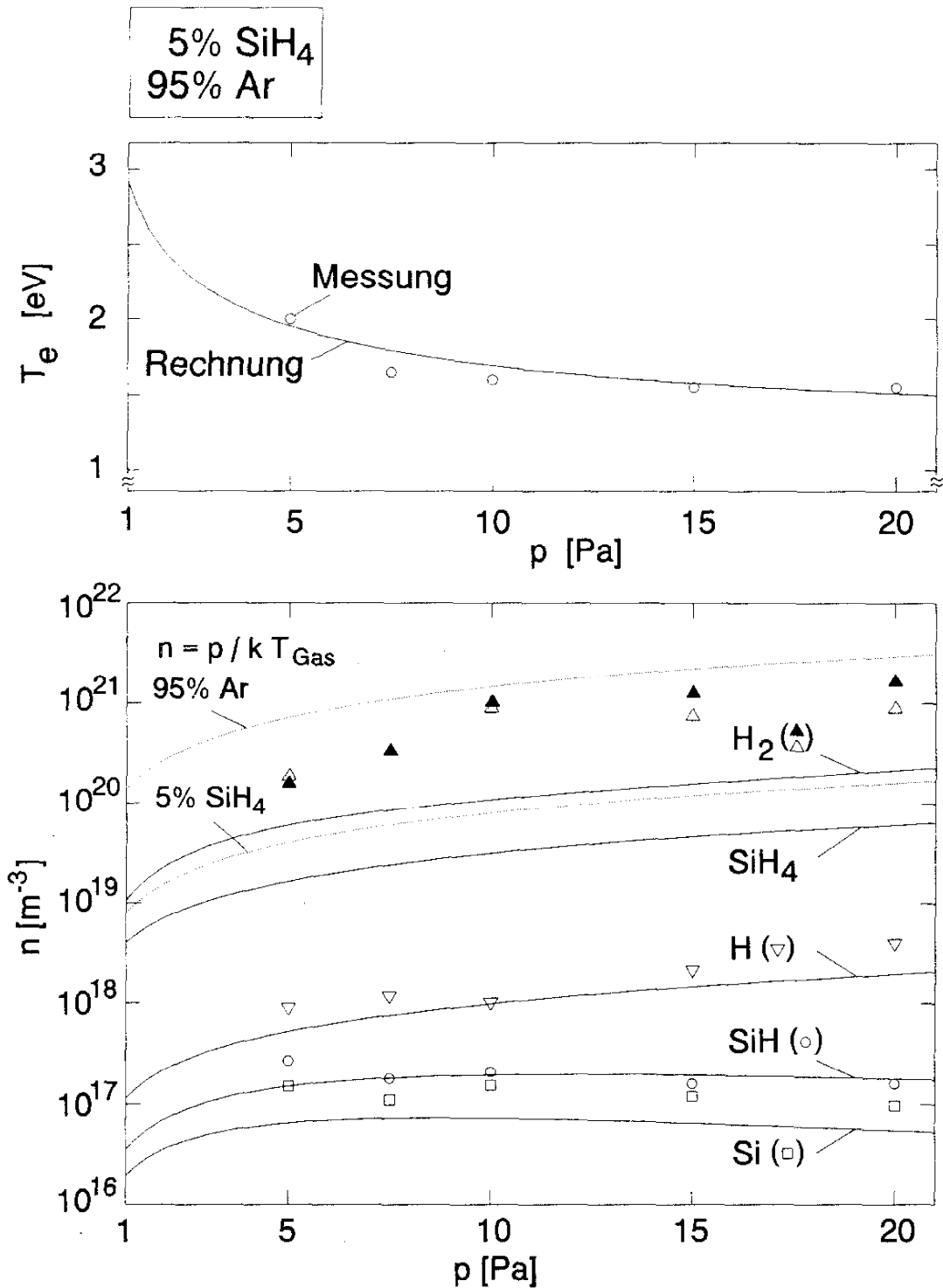


Abb. 30: Elektronentemperatur und Teilchendichten aus der Emissionsspektroskopie (Δ , ∇ , \circ , \square) und der Modellierung (-) für Plasmen aus 5% Silan, 95% Argon mit einem Gesamtgaszufluß von 40 sccm. H₂-Messungen: Singulettübergang \rightarrow gefüllte Dreiecke, Fulcherbande \rightarrow offene Dreiecke.

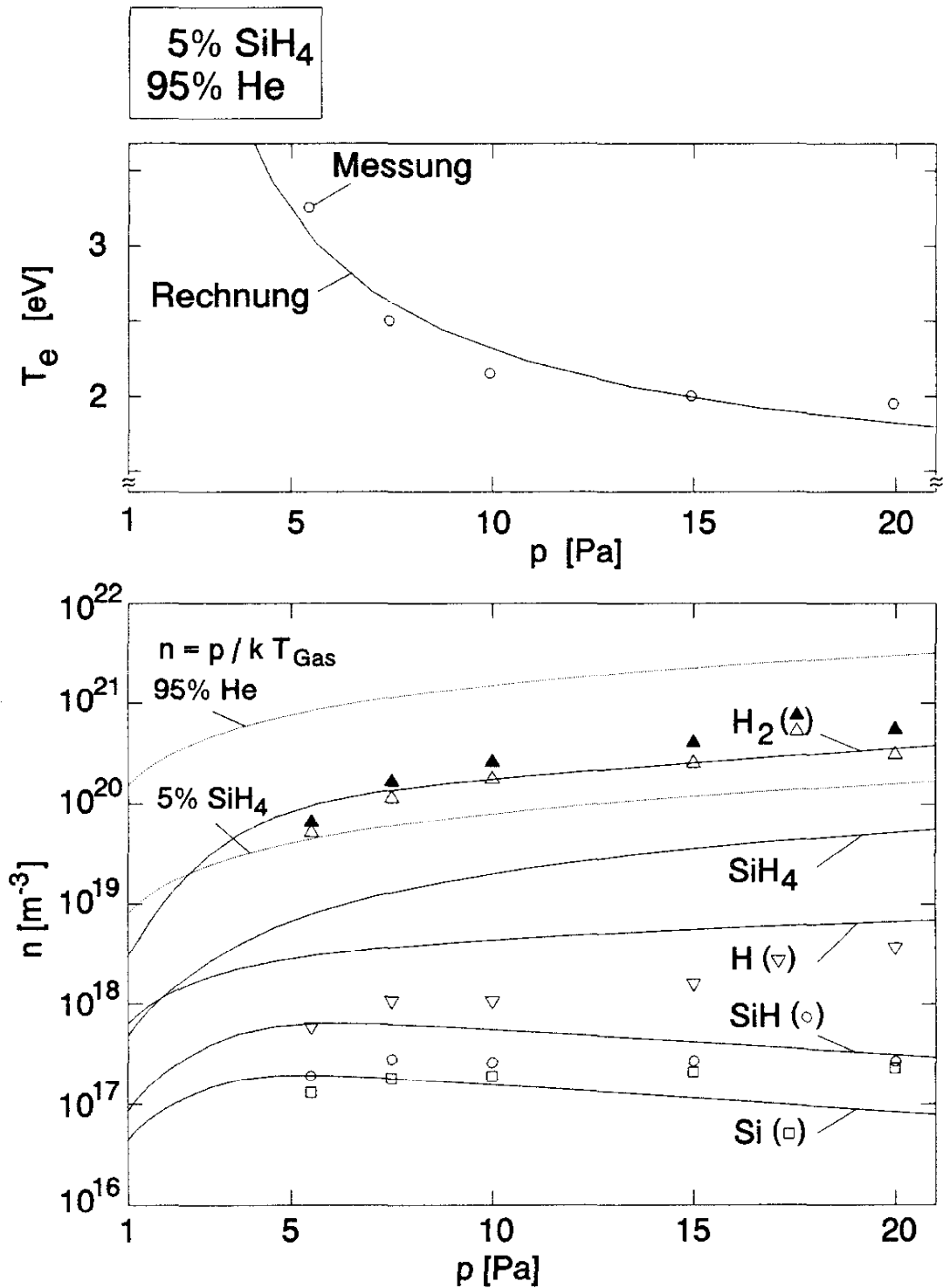


Abb. 31: Elektronentemperatur und Teilchendichten aus der Emissionsspektroskopie (Δ , ∇ , \circ , \square) und der Modellierung (-) für Plasmen aus 5% Silan, 95% Helium mit einem Gesamtgaszufluß von 40 sccm. H₂-Messungen: Singulettübergang \rightarrow gefüllte Dreiecke, Fulcherbande \rightarrow offene Dreiecke.

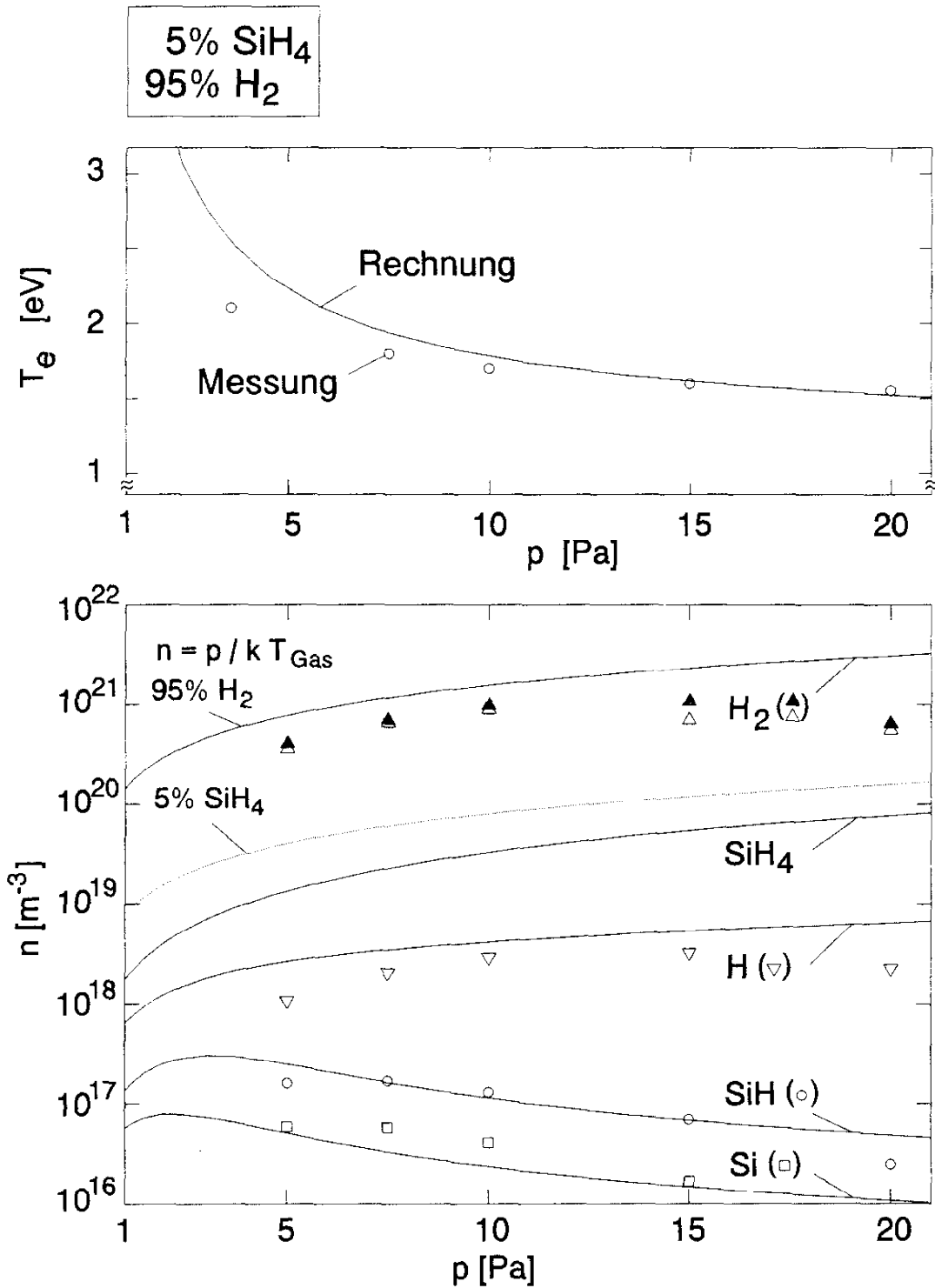


Abb. 32: Elektronentemperatur und Teilchendichten aus der Emissionsspektroskopie (Δ , ∇ , \circ , \square) und der Modellierung (-) für Plasmen aus 5% Silan, 95% Wasserstoff mit einem Gesamtgaszufluß von 40 sccm. H_2 -Messungen: Singulettübergang \rightarrow gefüllte Dreiecke, Fulcherbande \rightarrow offenen Dreiecke.

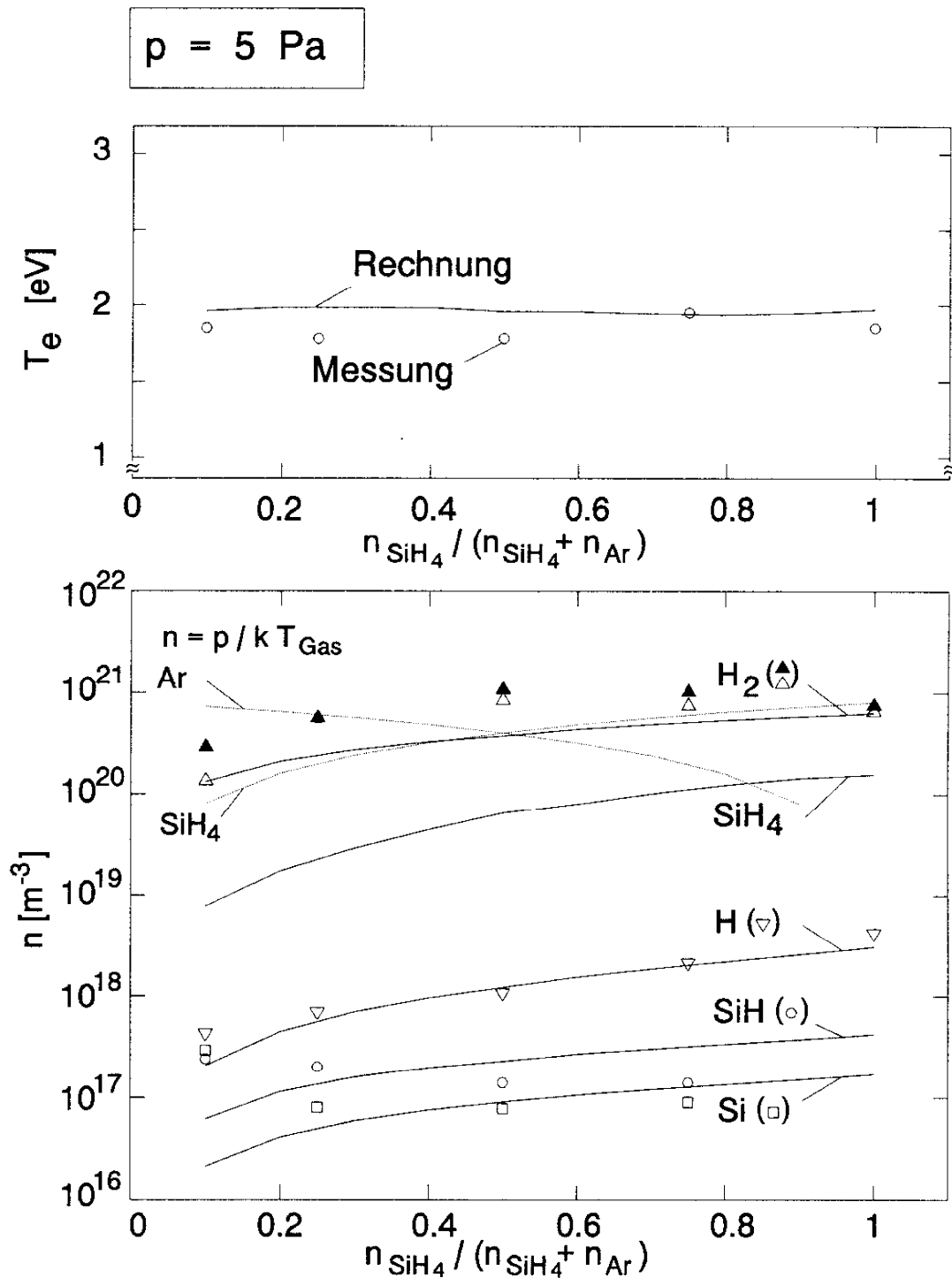


Abb. 33: Elektronentemperatur und Teilchendichten aus der Emissionsspektroskopie (Δ , ∇ , \circ , \square) und der Modellierung (-) für unterschiedliche Mischungen von Silan und Argon bei einem Druck von 5 Pa und einem Gesamtgaszufluß von 10 sccm. H_2 -Messungen: Singulettübergang \rightarrow gefüllte Dreiecke, Fulcherbande \rightarrow offene Dreiecke.

6.6.2 Die Teilchendichten von SiH und Si

Die emittierte Strahlung der SiH-Molekülbande und der Si-Linien basiert auf mehreren Prozessen. Hier wurde die Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand der Teilchen und die dissoziative Anregung vom SiH₄-Molekül berücksichtigt. In den untersuchten reinen Silanplasmen entsteht die Strahlung vollständig aus der dissoziativen Anregung des SiH₄-Moleküls. Im Falle des SiH ist die gemessene Photonendichte sogar geringer als der Anteil aus der dissoziativen Anregung, der durch das Produkt $n_{\text{SiH}_4} n_e X_{\text{Diss}}^{\text{SiH}_4}(T_e)$ gegeben ist. Da die Verarmung des Silans berücksichtigt wurde, ist die Ursache im Ratenkoeffizienten oder der Elektronentemperatur zu suchen. Die Fehlergrenzen der Elektronentemperatur betragen 0.1 - 0.2 eV (je nach T_e). Um die gemessene Photonendichte auszugleichen, müßte die Elektronentemperatur aber um 0.4 eV tiefer liegen. Der Verlauf und die Schwellenergie des Wirkungsquerschnittes für die dissoziative Anregung des SiH A²Δ Zustandes durch Elektronenstoß ist mit einem geringen Fehler gemessen worden [34], wobei der Absolutwert bei 100 eV durch Kalibrierung am Wirkungsquerschnitt für die dissoziative Anregung des CH A²Δ Zustands von CH₄ ermittelt wurde. Der daraus berechnete Ratenkoeffizient $X_{\text{Diss}}^{\text{CH}_4}(T_e)$ mußte im Vergleich mit Messungen in einer früheren Arbeit jedoch bereits verringert werden [1]. Analog dazu wurde der Ratenkoeffizient $X_{\text{Diss}}^{\text{SiH}_4}(T_e)$ hier um den Faktor 2.5 verkleinert, so daß die gemessene Strahldichte vollständig mit der dissoziativen Anregung übereinstimmt. Die Abregung des SiH A²Δ Zustandes durch Schwerteilchenstöße mit SiH₄ spielt erst bei höheren Drücken eine Rolle [32] und brauchte hier nicht berücksichtigt werden. Damit kann für die reinen Silanplasmen spektroskopisch keine SiH- und auch keine Si-Teilchendichte angegeben werden.

In der Mischung aus 5% SiH₄, 95% Argon liegt die dissoziative Anregung von SiH₄ an SiH und Si durch die geringe SiH₄-Teilchendichte und Elektronentemperatur dagegen nur bei 2-5%. Verwendet wurden der mit dem IPProg berechnete Ratenkoeffizient für Elektronenstoßanregung des SiH-Moleküls und die aus der Bornschen Näherung berechneten Ratenkoeffizienten für das Si-Atom. Die gemessenen Teilchendichten zeigen damit eine gute Übereinstimmung mit der Modellierung. Bestätigt wird die Anwendbarkeit des Ion-Core Modells für die Dissoziation des Silans, da die Photodissoziationswerte mit 87% Dissoziation in SiH₂, 17% in SiH₃ und keinen Anteil in SiH und Si zu sehr viel geringeren SiH- und Si-Teilchendichten führen. Wichtige Reaktionen in diesen Plasmen sind die Penningreaktionen, so daß der Dissoziationsgrad des Silans gegenüber den reinen Silanplasmen steigt: $n_{\text{SiH}}/n_{\text{SiH}_4} \approx 1\%$ in 100% Silan, $n_{\text{SiH}}/n_{\text{SiH}_4} \approx 1\%$ in 5% Silan, 95% Argon.

Die SiH- und Si-Teilchendichten bleiben in allen Plasmen im Bereich von $10^{16} - 10^{17} \text{ m}^{-3}$ bei 10 Pa. Mit steigendem Druck fallen die Teilchendichten unterschiedlich stark ab und zeigen den Einfluß der Schwerteilchenstöße mit SiH₄ und H₂, deren Teilchendichten am höchsten sind.

Die wichtigen Reaktionen die zur Verringerung von SiH und Si führen, sind zum einen $\text{SiH} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ und $\text{Si} + \text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{SiH}_2$ mit den entsprechenden Reaktionsratenkoeffizienten von $3.3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ und $5.3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$, zum anderen $\text{SiH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_3$ und $\text{Si} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_2$ mit $1.9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ bzw. $6.6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$. Letztere sind wegen der hohen H_2 -Teilchendichte und den größeren Reaktionsraten dominierend. Die vorwiegend aus Wasserstoff bestehenden Plasmen zeigen dieses Verhalten deutlich (Abb. 32). Der Teilchendichtenabfall mit steigendem Druck ist ausgeprägter als in reinen Silanplasmen (Abb. 29). Somit ergeben sich bei hoher Wasserstoffkonzentration die niedrigsten SiH- und Si-Teilchendichten.

Der Vergleich der SiH- und Si-Teilchendichten in Plasmen mit der gleichen Silankonzentration einmal in Argon und in Wasserstoff als Puffergas liefert sehr ähnliche Ergebnisse wie sie von Tachibana et al. [72] mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz gemessen wurden. In Wasserstoff ist die SiH-Teilchendichte bei Drücken über 10 Pa, etwa einen Faktor vier und die Si-Teilchendichte etwa einen Faktor acht kleiner, bedingt durch den größeren Ratenkoeffizient für die Schwerteilchenstöße mit H_2 .

In den Mischungen mit Helium ist wegen der hohen Elektronentemperatur der Dissoziationsgrad des Silans groß und damit auch die SiH- und Si- Teilchendichten. Penningstöße spielen hier keine große Rolle, da die Energie der metastabilen Niveaus weit über den Dissoziationsenergien des Silans liegen (Abb.19) und damit die Penningstöße nur zur Ionsisation beitragen. Der Anteil an der Strahlung durch die dissoziative Anregung der SiH-Molekülbande und der Si-Linien beträgt in der Heliummischung etwa 50%, so daß sich die Genauigkeit der Teilchendichtebestimmung auf etwa einen Faktor drei verschlechtert. Desweiteren reagiert die Modellierung der Heliummischungen empfindlich auf die Elektronentemperatur, die den Dissoziationsgrad des Silans stark beeinflusst, wodurch die Abweichungen der spektroskopisch bestimmten Teilchendichten von der Modellierung in den Mischungen mit Helium am stärksten ist.

Die Teilchendichte des Siliziums berechnet sich aus der Teilchendichte im Grundzustand zuzüglich der Teilchendichte der Siliziumatome die sich in metastabilen Niveaus befinden. Die Besetzung des ersten metastabilen Niveaus zum Grundzustand ist wegen der geringen Energiedifferenz von 0.78 eV zu berücksichtigen. Sie beträgt nach Boltzmann bei einer Elektronentemperatur von 2 eV $n_{m1}/n_g = 0.38$. Aus den gemessenen absoluten Strahldichten der Resonanzlinien und der Linie, deren unterster Zustand dieser metastabile Zustand ist, wurde dieses Verhältnis zu 0.16 bestimmt. Dieser Unterschied um den Faktor von 2.5 wurde in allen gemessenen Plasmen über den abgedeckten Temperaturbereich ermittelt. Das bedeutet, daß die Niveaus wie erwartet geringer als nach Boltzmann besetzt sind, da zuwenig Stöße für eine Einstellung des Gleichgewichts stattfinden.

6.6.3 Die Wasserstoffdichten H und H₂

Die aus der H_β-Linie gemessene Teilchendichte des atomaren Wasserstoffs zeigt die beste Übereinstimmung aller spektroskopisch bestimmten Teilchendichten mit der Modellierung. Eine Ausnahme bilden aus oben genannten Gründen die Mischungen mit Helium als Puffergas. Die Teilchendichten sind im Bereich von 10¹⁸ - 10¹⁹ m⁻³. Die Anteile der dissoziativen Anregung der H_β-Linie aus Silan und molekularem Wasserstoff betragen je nach Plasma zwischen maximal 30% (in Silanplasmen und den Mischungen mit H₂) und 2%. Dabei sind die Anteile von Silan und H₂ ungefähr gleich, da die Teilchendichten und die Reaktionsraten vergleichbar sind.

Die atomaren Wasserstoffteilchendichten aus der Modellierung sind eher etwas größer als die emissionsspektroskopisch ermittelten Werte, was darauf schließen läßt, daß die bevorzugte Bildung von H₂ statt 2H in den Dissoziationsreaktionen gerechtfertigt ist. Der atomare Wasserstoff bildet sich bei der Elektronenstoßdissoziation von Silan in SiH₃. Bedingt durch die kleine Masse der H-Atome diffundieren diese schnell aus dem Plasma heraus. Mit steigendem Druck gewinnt die Schwerteilchenreaktion SiH₄ + H → SiH₃ + H₂ an Bedeutung.

In den Plasmen mit Argon ist die atomare Wasserstoffdichte am kleinsten und steigt dann mit der Silandichte (Abb. 33) an. Dieses Verhalten zeigt, daß oben genannte Elektronenstoßdissoziation von Silan in SiH₃ die dominierende Reaktion zur Produktion der atomaren Wasserstoffdichte ist und die SiH₃-Teilchendichte wesentlich weniger als die Teilchendichten von SiH und Si durch die Penningstöße mit Argon angehoben wird.

Die molekulare Wasserstoffdichte wurde aus der Strahlung der Fulcherbande und der Strahlung einer Singulettbande bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die molekulare Wasserstoffdichte aus dem Singulettübergang konsequent in allen Plasmen über denen aus der Fulcherbande liegen (etwa einen Faktor zehn). Dieser Unterschied tritt auch in reinen H₂-Plasmen auf, so daß ein Effekt durch die Mischung zweier Molekülgase oder der Einfluß von Silan auszuschließen ist. Ein Vergleich der spektroskopisch gemessenen Teilchendichten mit der H₂-Teilchendichte aus der Modellierung, die gut von der Massenspektrometrie bestätigt wird, läßt eine Abweichung zu größeren Dichten aus dem Singulettübergang und zu kleineren Dichten aus dem Fulcherübergang erkennen. Die Ergebnisse der Fulcherbande zeigen dabei die größere Abweichung. In den Abb. 29 - 33 wurden daher die Teilchendichten aus dem Singulettssystem durch zwei dividiert und die Teilchendichten aus dem Triplettssystem mit fünf multipliziert. Die Ergebnisse zeigen dann über den Verlauf des Druckes und bei den unterschiedlichen Mischungen nahezu übereinstimmende H₂-Teilchendichten.

Die hier um einen Faktor zehn voneinander abweichende Ergebnisse und die unterschiedlichen Abweichungen von der Teilchendichte aus der Modellierung sind vermutlich auf die verwendeten Ratenkoeffizienten zurückzuführen. Die Ratenkoeffizienten können (wie in Kapitel 3.1.2 angedeutet) durch Plasmaeffekte in ihrem Absolutwert verändert werden. Die

Arbeit von Mommer [24] zeigte in einer Glimmentladung im Druckbereich von 200 - 1000 Pa aufgrund von Schwerteilchenstößen eine druckabhängige Diskrepanz von maximal einem Faktor vier. Dabei stimmten auch dort die Ergebnisse des Singulettübergangs besser als die der Fulcherbanden mit den Ergebnissen aus den anderen Methoden überein. Berücksichtigt wurde dabei für das oberere Niveau des Fulcherzustands die Stoßabregung durch H_2 -Moleküle [73] und eine Umverteilung der Anregung des $d^3\Pi$ Zustandes in den energetisch eng benachbarten $g^3\Sigma$ Zustand (Energiedifferenz $\Delta E = 6\text{meV}$). Eine Abschätzung ergab, daß die Stoßabregung bei Drücken größer als 35 Pa dominiert. Allerdings können in dem hier verwendeten Druckbereich von 2 - 20 Pa diese Prozesse auch eine Rolle spielen, insbesondere da der Partialdruck von molekularem Wasserstoff in dem Bereich des Gesamtdruckes liegt. Bei einem Druck von 15 Pa und einem Ratenkoeffizienten von $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ für die Stoßabregung [73] beträgt die Stoßzeit etwa 100 ns. Die Lebensdauer der oberen Fulcherniveaus beträgt 30-40 ns [73] und ist damit nur um einen Faktor drei geringer. Von dem oberen Niveau des Singulettübergangs ist keine Stoßabregung durch H_2 -Moleküle bekannt. Das obere Singulettniveau ($G^1\Sigma_g^+$ -Zustand) kann sich durch spontane Emission außer in das $B^1\Sigma_u^+$ -Niveau auch in das $C^1\Pi_u$ -Niveau abregen und eine eventuell vorhandene Stoßabregung würde sich im Vergleich zum Fulcherübergang weniger stark auswirken. In Abb. 32 (Plasmen aus 5%SiH₄, 95%H₂) weisen die zu niedrig gemessenen H_2 -Teilchendichten und insbesondere der Abfall der Teilchendichten bei Drücken über 10 Pa auf die Stoßabregung hin. Die Ratenkoeffizienten würden sich durch die Berücksichtigung der Stoßabregung verringern und die H_2 -Teilchendichte würde steigen. Eine stärkeren Einfluß auf das Singulettssystem hat eine eventuell vorhandene Reabsorption z.B. der Lyman- oder Werner-Banden. Weiterhin spielt die im Plasma sicherlich vorhandene Vibrationsanregung im Grundzustand des H_2 -Moleküls eine Rolle und müßte in den Ratenkoeffizienten berücksichtigt werden. Die beiden letztgenannten Effekte erhöhen den Ratenkoeffizienten und die Teilchendichte würde sinken. Auch können die Ratenkoeffizienten, die aus Wirkungsquerschnitten aus der Literatur berechnet wurden, fehlerbehaftet sein.

In Silanplasmen mit Argon (Abb. 30) ist die Abweichung der gemessenen und um einen Faktor korrigierten H_2 -Teilchendichte von der Teilchendichte aus der Modellierung am größten, sinkt aber mit geringerem Gehalt an Argon (Abb. 33) auf die molekulare Wasserstoffdichte der Modellierung. Das deutet darauf hin, daß Anregungsübertragung von Argon auf den molekularen Wasserstoff stattfindet. Die metastabilen Zustände des Argon mit einer Energie von 11.55 und 11.65 eV sind energetisch betrachtet niedriger als die angeregten Wasserstoffzustände (13.87 eV für $d^3\Pi_u$, 13.85 eV für $G^1\Sigma_g^+$), so daß die Anregungsübertragung nur über das Ar^+ -Ion mit 15.76 eV Ionisierungsenergie stattfinden kann.

Die H_2 -Teilchendichtebestimmung weist sowohl bei dem verwendeten Singulettübergang, als auch bei dem verwendeten Triplettübergang Unsicherheiten auf. Um diese Methode anwenden zu können sollte die Beeinflussung der verwendeten Ratenkoeffizienten durch Plasmaeffekte

für jedes Plasma gesondert geprüft werden.

Die hohen molekularen Wasserstoffdichten in den unterschiedlichen Plasmen deuten darauf hin, daß die Plasmen stark von H_2 dominiert werden und dieser Einfluß nicht vernachlässigt werden darf. Die Folgen dieser hohen H_2 -Teilchendichten in den Plasmen sind zum Beispiel die Schwerteilchenstöße mit H_2 (siehe 6.6.2) und auch eventuelle Anregungsübertragung.

Die große H_2 -Teilchendichte kommt durch verschiedene Prozesse zustande. Zum einen wird bei der Dissoziation direkt molekularer Wasserstoff abgespalten. Der wichtigste Kanal ist hierbei die Dissoziation von SiH_4 in SiH_2 , welche die Dissoziation in SiH_3 unter Entstehung von atomarem Wasserstoff überwiegt. Zum anderen rekombiniert atomarer Wasserstoff an der Wand. Der gebildete molekulare Wasserstoff gelangt infolge des kleinen Haftkoeffizienten in das Plasma zurück und reichert sich durch die relativ geringe Pumpleistung des Vakuumsystems für H_2 im Reaktor an. Die folgende Abschätzung wurde für ein Plasma aus 5% SiH_4 , 95% Ar bei 10 Pa durchgeführt: Die Produktionsrate von H_2 aus SiH_4 im Plasmavolumen beträgt 10^{21} Teilchen / m^3 s. Die Produktionsrate für atomaren Wasserstoff ist im gleichen Bereich. Dominiert die Diffusion gegenüber der Pumpleistung, so ist die Produktionsrate für molekularen Wasserstoff durch Rekombination von atomaren Wasserstoff die Hälfte der Produktionsrate für atomaren Wasserstoff, so daß dieser Prozeß gegenüber der direkten Entstehung von H_2 aus SiH_4 eine untergeordnete Rolle spielt. Die Verweildauer der H_2 -Teilchen im Reaktor durch die Pumpleistung beträgt etwa 100 ms und liegt über eine Größenordnung über der Einschlußzeit, berechnet aus der Diffusion der Teilchen. Damit ist der dominierende Prozeß die Anreicherung im Reaktor, gefolgt von der H_2 -Bildung aus der Dissoziation des Silans.

6.6.4 Radikalteilchendichten aus der Modellierung

Die mit der Massenspektrometrie gemessenen Teilchendichten von SiH_4 und H_2 in den Plasmen haben bereits eine gute Übereinstimmung mit den Teilchendichten aus der Modellierung gezeigt. Die Emissionsspektroskopie bestätigt die Ergebnisse für die weiteren Teilchendichten von H , SiH , Si , so daß das aufgestellte Modell als zuverlässig betrachtet werden kann und daher auf die nicht zugänglichen Radikaldichten geschlossen werden darf. Für die reinen Silanplasmen sind in Abb. 34 die Radikaldichten von Silan, die Dichten der höheren Silane und die Wasserstoffdichten in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Abb. 35 zeigt die Teilchendichten für die Plasmen aus 5% SiH_4 , 95% H_2 . In allen Plasmen dominiert bei höherem Druck die SiH_3 -Teilchendichte über die SiH_2 -Teilchendichte. Bei geringem Druck sind die Teilchendichten vergleichbar und verhalten sich entsprechend der Elektronenstoßdissoziation des Silans (36% SiH_3 , 43% SiH_2). Die SiH_2 -Teilchendichte verringert sich mit höherem Druck durch den zunehmenden Einfluß von Schwerteilchenstöße, wobei hier die wichtigste Reaktionskette die folgende ist: $\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3$ und die Bildung von höheren Silanen mit SiH_4 : $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$ und $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$. Das Disilan dissoziiert: $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_3$ oder $\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{SiH}_3$ und die Folge ist, daß sich die SiH_2 -Teilchendichte verringert und die SiH_3 -Teilchendichte steigt. Der Haftkoeffizient wurde für alle Radikale als eins angenommen. In [53] wurde ein Haftkoeffizient von 0.15 für SiH_3 verwendet, was sich in der Modellierung für die reinen Silanplasmen in einer um den Faktor vier erhöhten SiH_3 -Teilchendichte äußern würde. Die anderen Radikaldichten zeigen keine große Beeinflussung. In den reinen Silanplasmen ist die SiH_2 -Teilchendichte geringer als in der Mischung, da der Stoßpartner SiH_4 häufiger ist ($n_{\text{SiH}_2}/n_{\text{SiH}_4} = 10^{-4}$ im Vergleich zu 10^{-2} in der Mischung). Die Bildung der Disilane ist aus dem Anstieg der Disilanteilchendichte bei geringem Druck zu erkennen. Das Trisilan bildet sich erst bei höheren Drücken aus dem Disilan und liegt unterhalb der Disilandichte.

Eine nähere Betrachtung der Zusammensetzung der berechneten SiH_4 -Teilchendichte bestätigt eine starke Vibrationsanregung des Silans. In den gerechneten Plasmen sind etwa 80% der Silanteilchen im schwingungsangeregten Grundzustand $\nu=2$ und $\nu=4$ (Biegeschwingungen, zusammengefaßt zu $\nu=2,4$) und etwa 1% im $\nu=1$ und $\nu=3$ (Streckschwingungen, zusammengefaßt zu $\nu=1,3$). Die Ursache für die geringe Anregung von $\nu=1,3$ sind Molekül-Molekül Reaktionen, wodurch der $\nu=1,3$ -Zustand in den $\nu=2,4$ -Zustand übergeht. Desweiteren ist die Anregungsenergie für die Biegeschwingung geringer (siehe Kapitel 5.2, Zusammenstellung der Reaktionen).

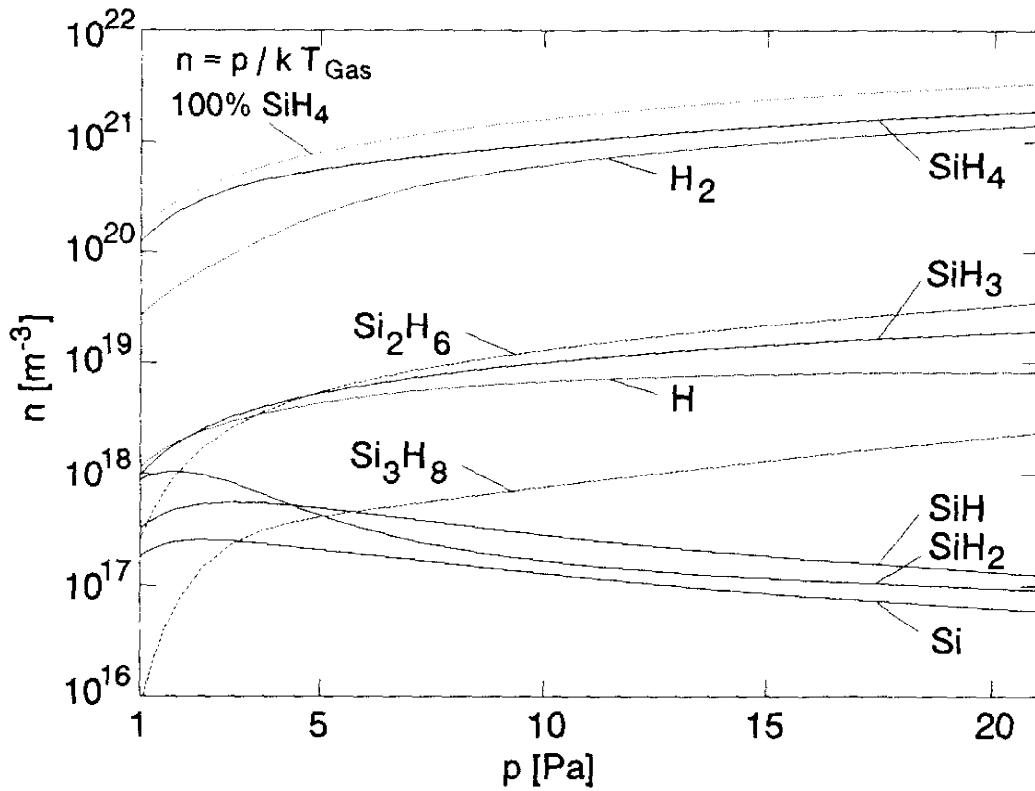


Abb. 34: Teilchendichten aus der Modellierung für reine Silanplasmen in Abhängigkeit von Druck bei einem Gaszufluß von 10 sccm.

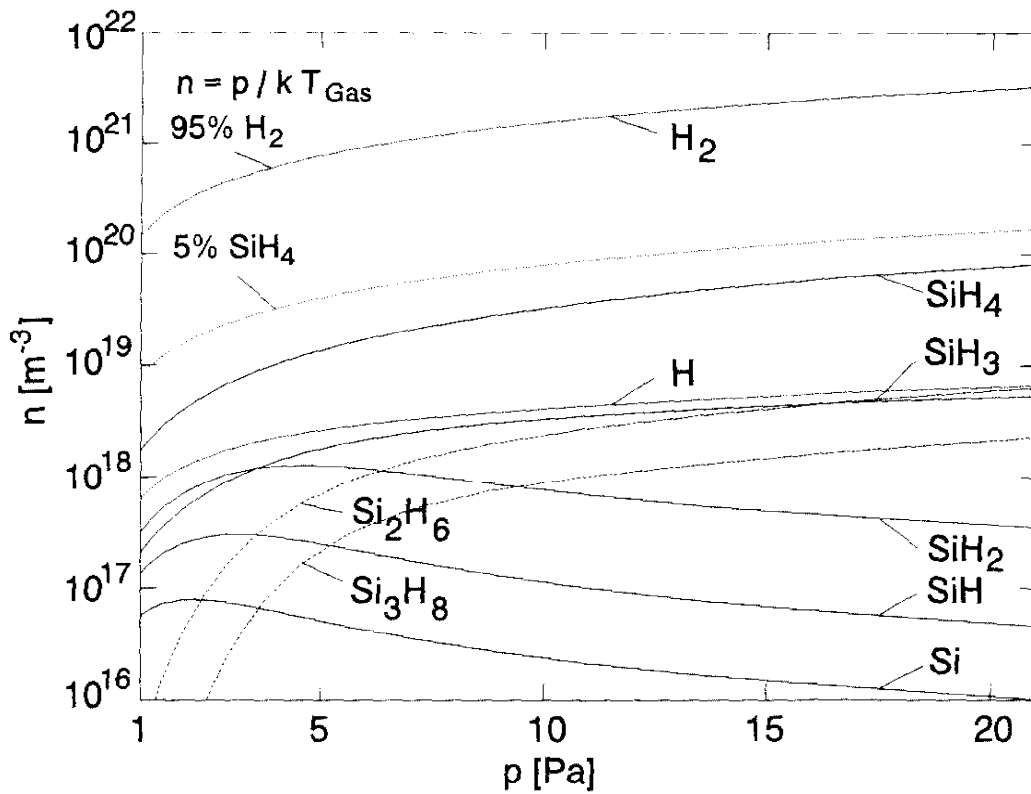


Abb. 35: Teilchendichten aus der Modellierung für Plasmen aus 5% SiH_4 , 95% H_2 in Abhängigkeit vom Druck bei einem Gesamtgaszufluß von 40 sccm.

6.6.5 Ionenzusammensetzung

Aus der Modellierung kann auch auf die Ionenzusammensetzung geschlossen werden. Die gesamte Ionendichte ist durch die Quasineutralitätsbedingung gegeben. Für die reinen Silanplasmen und die 5%igen Mischungen mit H_2 sind die Ionendichten in Abhängigkeit vom Druck in Abb. 36 und Abb. 37 aufgetragen. Dabei wurden die Dichten von $Si_2H_3^+$ und $Si_2H_7^+$ zu der $Si_2H_4^+$ -Teilchendichte addiert. Die Bildung von H_3^+ und negative Ionen wurde nicht berücksichtigt, da die Plasmazusammensetzung der neutralen Teilchen dadurch nicht beeinflusst wird.

Die Ionendichten sind nach der Ionisierungsenergie und der Teilchendichte der zugehörigen Neutralen gestaffelt, wobei das SiH_4^+ -Teilchen nicht stabil ist. Das häufigste Ion im Silanplasma und auch in den Mischungen ist das $Si_2H_4^+$ -Teilchen, das die niedrigste Ionisierungsenergie verbunden mit einer hohen Si_2H_6 -Teilchendichte besitzt. Weiterhin ist wegen der großen Masse die Einschlußzeit dieser Ionen höher. Die ambipolare Diffusion von Ionen und Elektronen steht mit der Ionisierung im Gleichgewicht und es stellen sich relativ geringe Elektronentemperaturen ein. Da auch in den Mischungen mit Argon, Wasserstoff und Helium, $Si_2H_4^+$ das häufigste Ion ist, stellen sich in den Mischplasmen sehr ähnliche Elektronentemperaturen ein, obwohl die Ionisierungsenergien dieser Gase höher sind. Mit der Bildung von Si_2H_6 steigt die $Si_2H_4^+$ -Dichte mit dem Druck zuungunsten der anderen Ionendichten.

Die SiH_3^+ -Ionendichten liegen wegen der höheren Teilchendichten von SiH_3 über der SiH_2^+ -Dichte, obwohl die dissoziative Ionisierungsenergie aus SiH_4 um 0.6 eV größer und die relative Häufigkeit kleiner ist (Tabelle 5). Aus den gleichen Gründen dominiert die Si^+ - über der SiH^+ -Teilchendichte. Bei Ionendichten von $10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-3}$ für SiH^+ und Si^+ liegt die durch Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand entstehende Emission von SiH^+ -Banden und Si^+ -Linien unterhalb der Detektierbarkeit durch das optische System.

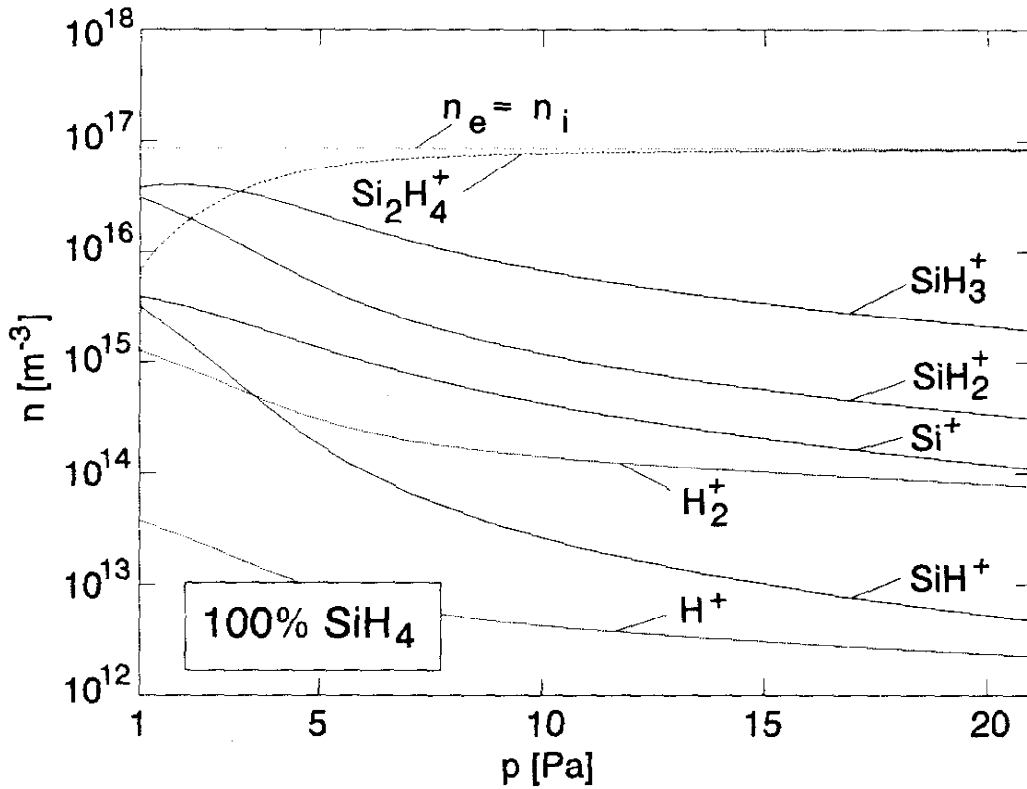


Abb. 36: Ionenzusammensetzung aus der Modellierung für reine Silanplasmen in Abhängigkeit vom Druck bei einem Gaszufluß von 10 sccm.

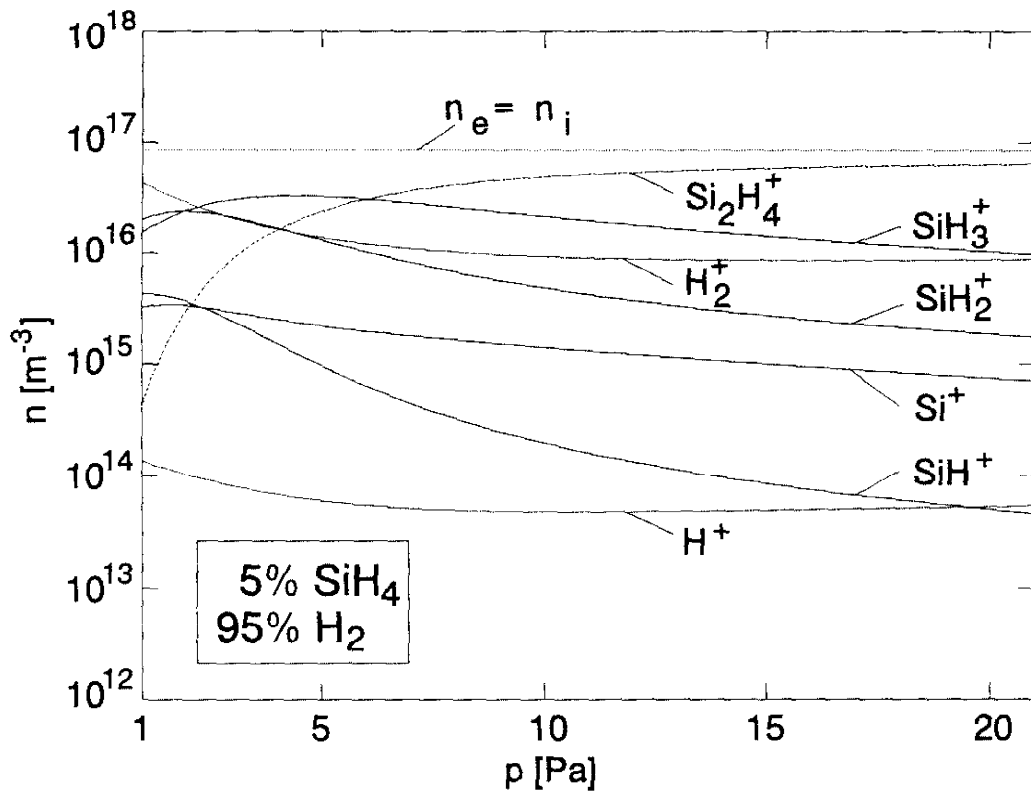


Abb. 37: Ionenzusammensetzung aus der Modellierung für Plasmen aus 5% SiH₄, 95% H₂ in Abhängigkeit vom Druck bei einem Gesamtgaszufluß von 40sccm.

7 Diskussion

In mikrowellen-angeregten Plasmen wurden im Druckbereich von 2 - 20 Pa die Plasmaparameter und die Teilchendichten von Radikalen in Silanplasmen experimentell und theoretisch untersucht. Dazu wurden Diagnostikmethoden verwendet, die das Plasma nicht beeinflussen. Mit der Emissionsspektroskopie wurde die Elektronentemperatur, die Gastemperatur, Rotationstemperaturen verschiedener angeregter Molekülzustände und zugängliche Anzahlichten von Teilchen ermittelt, deren Emission im Spektralbereich von 250 - 900 nm liegt. Die Bestimmung der Elektronendichte erfolgte mit der Mikrowelleninterferometrie. Mit der Massenspektrometrie wurden die Teilchendichten von Silan, Disilan und molekularem Wasserstoff gemessen. Die Ergebnisse der Massenspektrometrie und Emissionsspektroskopie bestätigen die durchgeführte Modellierung der Silanplasmen, so daß auf nicht zugängliche Teilchendichten wie SiH_3 , SiH_2 und die Ionenzusammensetzung der Plasmen geschlossen werden kann. Untersucht wurden in Abhängigkeit vom Druck, Plasmen aus 100% Silan und Plasmen aus 5% Silan in den Edelgasen Argon oder Helium, sowie Mischungen von 5% Silan mit Wasserstoff. Die Mischungen mit Wasserstoff werden in der Praxis zur Abscheidung von a-Si:H Schichten verwendet. Bei einem Druck von 5 Pa wurde die Konzentration von Silan in Argon variiert.

Die Niederdruckplasmen befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht. Die Elektronentemperatur ist mit 1 - 4 eV weit über der Schwerteilchentemperatur von 450 K. Die Elektronendichte von $9 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ist wie erwartet etwas über der Cut-off-Elektronendichte für die anregende Mikrowellenfrequenz von 2.45 GHz. Sowohl die Elektronendichte als auch die Gastemperatur sind unabhängig vom Druck und der Gasmischung. Der Ionisationsgrad von etwa 10^{-4} rechtfertigt die Annahme einer Maxwellverteilung für die Energieverteilung der Elektronen im interessierenden Energiebereich. Zur Beschreibung der Strahlungsprozesse im Plasma wird das Koronagleichgewicht verwendet, d.h. eine Bilanz zwischen der Elektronenstoßanregung von Teilchen aus dem Grundzustand und der Abregung durch spontane Emission erstellt.

Aus der Bandenstrahlung angeregter Zustände des Singulettsystems ($G^1\Sigma$) und des Triplettsystems ($d^3\Pi$) des Wasserstoffmoleküls, sowie des ersten angeregten Zustands des SiH-Moleküls ($A^2\Delta$) wurde jeweils die Rotationstemperatur ermittelt. Die Rotationstemperatur entspricht z.B. bei Übergängen des Stickstoffmoleküls der Gastemperatur. Bei Elektronenstoßanregung treten Abweichungen von den Auswahlregeln auf, so daß die Besetzung der Rotationsniveaus im angeregten Zustand vom Grundzustand abweichen kann. Verstärkt werden diese Abweichungen wenn die Rotationskonstanten der Zustände unterschiedlich sind (im Falle des H_2 -Moleküls berücksichtigt) und bei großen Abständen der Rotationsniveaus d.h. bei leichten Molekülen. Die Rotationstemperaturen der beiden gemessenen Wasserstoffzustände

sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich und mit 450 bis 600 K nur etwas über der Gastemperatur. Beim SiH-Molekül erfolgt die Besetzung der Rotationsniveaus nicht nur durch die Grundzustandsanregung, sondern auch durch die dissoziative Anregung des SiH₄-Moleküls. Bei der Dissoziation werden insbesondere die höheren Rotationsquantenzahlen bevorzugt besetzt, so daß ab der Rotationsquantenzahl $K > 10$ eine zweite, höhere Rotationstemperatur eingeführt wurde. Ein Vergleich der gemessenen Spektren des SiH A-X Übergangs mit einer durchgeführten Simulation des Spektrums läßt die höhere Rotationstemperatur deutlich am Q₁ Zweig erkennen. Aus dem Verhalten dieser beiden Temperaturen lassen sich Aussagen über die dissoziative Anregung machen. In Plasmen mit hohen SiH₄-Dichten oder hohen Elektronentemperaturen unterscheiden sich die beiden Rotationstemperaturen stark und liegen weit über der Gastemperatur. In reinen Silanplasmen betragen die Rotationstemperaturen $T_{\text{Rot}(K \leq 10)} \approx 1000$ K und $T_{\text{Rot}(K > 10)} \approx 2000$ K. In Mischungen mit Helium dissoziiert das Silan stärker als in den Mischungen mit Argon oder Wasserstoff (Helium: $T_{\text{Rot}(K \leq 10)} \approx 800$ K und $T_{\text{Rot}(K > 10)} \approx 1100$ K, Argon: $T_{\text{Rot}(K \leq 10)} \approx T_{\text{Rot}(K > 10)} \approx 600$ K. Die Rotationstemperaturen in den Mischungen sinken mit dem Druck (analog der Elektronentemperatur) und gleichen sich der Gastemperatur an, da bei steigendem Druck eine zunehmende Thermalisierung durch Schwerteilchenstöße mit den Füllgasen stattfindet.

Aufgrund des Besetzungsverhältnisses der 0-0, 1-1, 2-2 Vibrationsbanden des SiH A²Δ Niveaus wurde die Vibrationstemperatur zu 3000 K unabhängig vom Druck und der Gas-mischung bestimmt. Die Besetzung ist, wie erwartet, nicht thermisch, wodurch die Vibrations-temperatur, wie auch die Rotationstemperatur, nur formalen Charakter hat.

Die Elektronentemperatur wurde durch Zumischung von ca. 30% Helium aus der absoluten Strahldichte der 728 nm Linie (3s - 2p Übergang) mit einer Genauigkeit von 0.1 eV bestimmt. Durch Vergleichsmessungen mit einer Argonlinie (696 nm) konnte die Temperaturerhöhung, die sich durch die Zumischung von Helium ergibt, gemessen und im Ergebnis berücksichtigt werden.

Die Massenspektrometeranordnung wurde für die Gase H₂ und SiH₄ kalibriert und die Partialdrücke von H₂ und SiH₄ im Plasma gemessen. Von dem im Plasma gebildeten Disilan wurde der relative Verlauf gemessen, der Absolutwert folgte aus der Modellierung der reinen Silanplasmen. Die molekulare Wasserstoffdichte ist im Bereich der Silandichte. Der hauptsächlich durch die Dissoziation des Silans gebildete molekulare Wasserstoff reichert sich wegen einer großen Verweildauer (≈ 100 ms) und einem niedrigen Haftkoeffizienten im Reaktor an und führt damit zu den hohen H₂-Teilchendichten. Die Dissoziation des Silans im Plasma führt zu einer Verringerung der SiH₄-Teilchendichte um einen Faktor zwei bis sechs und ist von der Gas-mischung, dem Druck und dem Gaszufluß abhängig. Bei geringem Gaszufluß oder hohem Druck steigt die Verweildauer des Silans im Plasma und die Dissoziation steigt. In Mischungen mit Argon wird die Dissoziation durch Penningstöße mit

Argon begünstigt. Die Energie der metastabilen Zustände des Argons sind mit 11.55 eV und 11.65 eV im Bereich der Energie für die Dissoziationsprozesse von Silan. In Mischungen mit Helium liegt insbesondere bei niedrigen Drücken eine starke Dissoziation durch Elektronenstöße vor. Die Elektronentemperatur ist in diesem Bereich mit 3.5 eV im Vergleich zu den Argonmischungen oder reinem Silan mit 2 eV hoch. Die Teilchendichte von Disilan zeigt eine starke Abhängigkeit vom Druck und hängt auch von der SiH_4 -Teilchendichte ab. Die Bildung erfolgt durch Schwerteilchenstöße, die mit dem Druck zunehmen. Durch die größeren Masse der Si_2H_6 -Teilchen steigt auch die Einschlußzeit. Die Disilanteilchendichte erreicht 5% - 5% der Silandichte. Die Ergebnisse der Massenspektrometrie zeigen eine gute Übereinstimmung mit der durchgeführten Modellierung.

Aus den absoluten Strahldichten von Molekülbanden oder Atomlinien wurden die Teilchendichten von SiH, Si, H und H_2 mit der Emissionsspektroskopie bestimmt. Die Strahlung des SiH A-X Übergangs, der Si-Linien und der Balmerlinien setzt sich hauptsächlich aus der Grundzustandsanregung der Teilchen und der dissoziativen Anregung aus dem Silan zusammen. Bei den Balmerlinien ist zusätzlich die dissoziative Anregung aus dem H_2 zu berücksichtigen. Der Beitrag der dissoziativen Anregung an der Gesamtstrahlung verringert sich durch Verdünnung des Silans mit einem Füllgas. Die SiH_4 -Teilchendichte sinkt bei gleichbleibender SiH-, Si- oder H-Teilchendichte. Mit Helium erhöht sich die Dissoziation wegen der höheren Elektronentemperatur und in Argon erhöht sich die Dissoziation durch Penningreaktionen. Die H_2 -Moleküle werden praktisch nur durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand angeregt.

In den Plasmen aus reinem Silan stammt die Strahlung des SiH A-X Übergangs und der Siliziumlinien vollständig aus der dissoziativen Anregung und es konnten spektroskopisch keine Teilchendichten ermittelt werden. Im Falle des SiH A-X Übergangs lagen die aus der gemessenen Elektronentemperatur und dem zugehörigen Ratenkoeffizienten berechneten Strahldichten sogar über den Meßwerten. Um diesen Effekt auszugleichen, müßte die Elektronentemperatur um 0.4 eV tiefer liegen. Der Fehler der Elektronentemperaturbestimmung liegt aber bei 0.1 eV und es wurde der Ratenkoeffizient für die dissoziative Anregung verkleinert. Die Auswirkung auf die übrigen Teilchendichtemessungen ist gering, da die dissoziative Anregung in den anderen Plasmen maximal 50% beträgt. Wegen den relativ hohen Elektronentemperaturen in den Heliummischungen liegt der Anteil der dissoziativen Anregung an der Gesamtstrahlung bei 50% und die SiH- und Si-Teilchendichten sind schlechter bestimmbar als in den Mischungen mit Argon oder Wasserstoff, in denen die dissoziative Anregung bei einigen wenigen Prozent liegt.

Eine weitere Grundlage für die Genauigkeit der Bestimmung der SiH- und Si-Teilchendichten mit der Emissionsspektroskopie ist der Ratenkoeffizient für die Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand. Aus der Literatur standen keine Ratenkoeffizienten zur Verfügung und so

wurde im Falle des SiH-Moleküls der Ratenkoeffizient unter Verwendung der Impact-Parameter Methode (IPProg) berechnet. Für die Anregung des Si-Atoms wurde die Bornsche Näherung herangezogen. Zur Berechnung der Gesamtteilchendichte des Siliziums muß die Besetzung der metastabilen Niveaus infolge des geringen Energieunterschieds zum Grundzustand berücksichtigt werden. Sie wurde ebenfalls spektroskopisch mit Hilfe der entsprechenden Anregungsratenkoeffizienten aus der Bornschen Näherung bestimmt. Diese Besetzung war wie erwartet geringer als eine Boltzmannbesetzung. Auf dieser Grundlage bestätigen die Ergebnisse der spektroskopisch bestimmten SiH- und Si-Teilchendichten im Vergleich zu den Teilchendichten aus der Modellierung die Anwendbarkeit dieser Diagnostikmethode.

Für die Bestimmung der atomaren Wasserstoffdichte wurde die H_{β} -Linie verwendet. Die dissoziative Anregung des Silans liegt im gleichen Bereich wie die dissoziative Anregung des molekularen Wasserstoffs, da sowohl die Teilchendichten als auch die Ratenkoeffizienten vergleichbar sind. Der Anteil beträgt meistens einige Prozent ist jedoch maximal 30 %. Die atomare Wasserstoffdichte ist damit von allen spektroskopisch ermittelten Teilchendichten am besten bestimmbar.

Beim molekularen Wasserstoff ergab die Auswertung der Singulettbande eine um den Faktor zehn höhere Wasserstoffdichte als die Auswertung der Fulcherbande im Triplettssystem des Wasserstoffmoleküls. Die mit der Massenspektrometrie gemessene und von der Modellierung bestätigte H_2 -Teilchendichte liegt dazwischen. Die Ergebnisse aus dem Singulettssystem zeigen dabei kleinere Abweichungen als die aus der Fulcherbande. Zurückzuführen sind diese Abweichungen vermutlich auf Plasmaeffekte, welche die verwendeten Ratenkoeffizienten für Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand in ihrem Absolutwert verändern. Zum einen werden bestimmte Niveaus wie das obere Niveau der Fulcherbande durch Schwerteilchenstöße mit H_2 abgeregt oder es kann Anregungsübertragung in energetisch naheliegende Niveaus stattfinden. Daß diese Schwerteilchenstöße eine Rolle spielen, zeigen die Ergebnisse in den Mischungen aus 5%SiH₄, 95%H₂. Die gemessenen Teilchendichten werden mit steigendem Druck kleiner. Desweiteren können Niveaus auch durch Anregungsübertragung von Argon besetzt werden, wie die Messungen in der Variation der Silankonzentration in Argon andeuten. Eine eventuelle Reabsorption der Resonanzstrahlung würde das Singulettssystem aufgrund der Kopplung zum Grundzustand stärker anheben als das Triplettssystem. Zudem befindet sich ein größerer Anteil der Teilchen im Grundzustand in höheren Schwingungszuständen. Um die Methode zur H_2 -Teilchendichtemessung anwenden zu können, sollte die Beeinflussung der Ratenkoeffizienten durch Plasmaeffekte für jedes Plasma gesondert geprüft werden.

Zur Modellierung der Silanplasmen wurde für jede Teilchensorte eine Bilanzgleichung aufgestellt. Berücksichtigt wurden Elektronenstoßreaktionen, Reaktionen durch Schwerteilchenstöße, die Diffusion der Teilchen und der Gaszufluß. Die Lösung des nichtlinearen

Gleichungssystems erfolgt selbstkonsistent über das Newton-Raphson Verfahren bei Lösung der Jacobi-Matrix.

Eine wichtige Rolle spielt die Aufteilung des totalen Dissoziationsquerschnittes durch Elektronenstoß mit Silan. Der Absolutwert des Wirkungsquerschnittes für die dissoziative Ionisation wurde der Arbeit von Chatham entnommen [45], so daß sich der Wirkungsquerschnitt für neutrale Dissoziation aus der Differenz ergibt. Verwendet und durch die Messungen der SiH- und Si-Teilchendichte bestätigt wurde das Ion-Core Modell für die relative Aufteilung der neutralen Teilchen (36% SiH₃, 43% SiH₂, 12% SiH und 9% Si).

Die gemessenen hohen molekularen Wasserstoffteilchendichten sind auf die hohe Verweildauer der H₂-Teilchen aufgrund einer schlechten Pumpleistung und eines geringen Haftkoeffizienten für H₂ zurückzuführen. Desweiteren wird durch die atomare Wasserstoffteilchendichte, deren Messungen unterhalb der Modellierung liegen, die bevorzugte Entstehung von H₂ bei der Dissoziation von Silan bestätigt.

Bei höheren Drücken (etwa ab 10 Pa) spielen Schwerteilchenstöße eine bedeutende Rolle. Deutlich zu erkennen ist dies an der Bildung von Disilan oder Trisilan, die durch SiH₂-Stöße mit Silan bzw. Disilan entstehen und damit verbunden die Abnahme von SiH₂ mit dem Druck. In den Mischungen mit Argon zeigt sich die Relevanz der Penningreaktionen, die zu ähnlichen SiH- und Si-Teilchendichten wie in Plasmen aus reinem Silan führen, obwohl nur 1/20 der Silandichte vorhanden ist. Die SiH- und Si-Teilchendichten fallen mit dem Druck durch Schwerteilchenstöße mit SiH₄ und H₂ ab. Die Reaktionsraten von Stößen mit H₂ sind größer als die von SiH₄, so daß der Abfall in den Mischungen aus 5%SiH₄, 95%H₂ ausgeprägter ist. Die SiH- und Si-Teilchendichten betragen 1% - 10% der Silandichte.

Die atomare Wasserstoffdichte und die SiH₃-Teilchendichten sind im Bereich von etwa 10% der Silandichte. Beide Teilchendichten entstehen hauptsächlich aus der Dissoziation des Silans in SiH₃ und H. Der Verlust der atomaren Wasserstoffteilchen wird durch die Diffusion bestimmt, bedingt durch die geringe Masse der Teilchen.

Die mit der Massenspektrometrie und der Emissionsspektroskopie gemessenen Teilchendichten von SiH₄, SiH, Si, H₂, H und Si₂H₆ bestätigen die Modellierung der Plasmen, so daß auf die nicht zugänglichen Teilchendichten wie SiH₃ und SiH₂ und die Ionenzusammensetzung geschlossen werden kann. Das häufigste Radikal im Plasma ist das SiH₃. Das SiH₂ wird zwar bei der Dissoziation des Silans am häufigsten gebildet, verringert sich aber durch die Bildung von höheren Silanen. Da die Modellierung keine Oberflächenreaktionen berücksichtigt geht nicht daraus hervor welche Radikalteilchendichten für die Schichtbildung verantwortlich sind. In der Literatur ist es strittig, ob SiH₃ oder SiH₂ die Schicht bildet. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die SiH₃-Teilchendichte die häufigste Radikalteilchendichte im Plasma ist und die höheren Silane, insbesondere Disilan eine wesentliche Rolle in der Reaktionskinetik im Plasma spielen.

In der Ionenzusammensetzung spielt das SiH_4^+ -Teilchen keine Rolle, da es nicht stabil ist und in SiH_2^+ prädissoziiert. In allen Plasmen sind die Si_2H_4^+ -Teilchen die dominanten Ionen. Das Si_2H_4^+ -Teilchen entsteht aus dem Disilan und hat mit 10.6 eV die geringste Ionisierungsenergie. Eine Konsequenz davon sind die sehr ähnlichen Elektronentemperaturen in den Mischungen mit Argon und den reinen Silanplasmen. Die Ionenzusammensetzung bestimmt die Elektronentemperatur, sie spielt bei der Schichtbildung von a-Si:H keine Rolle, da die Ionenenergien zu gering sind. Die Schicht wird aus den neutralen Teilchen gebildet. Die Bildung von negativen Ionen des Silans und seine Radikale und die Bildung von H_3^+ aus dem H_2 -Molekül wurde aus diesen Gründen in der Modellierung nicht berücksichtigt. Weiterhin werden diese Dichten wesentlich geringer als die dominierende Si_2H_4^+ -Teilchendichte sein.

Die durchgeführten Untersuchungen tragen wesentlich zum Verständnis der Eigenschaften von Plasmen aus reinem Silan oder Mischungen mit Edelgasen oder Wasserstoff bei. Insbesondere wurden wichtige Reaktionsprozesse und deren Abhängigkeit von den Plasmaparametern aufgezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Schütte, *Laser-induzierte Fluoreszenzmessungen und Emissionsspektroskopie am ECR-Methanplasma*, Dissertation, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart 1995
- [2] M. Geisler, J. Kieser, E. Räuchle, R. Wilhelm, *Elongated Microwave Electron Cyclotron Resonance Heating Plasma Source*, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990) 908
- [3] Y.H. Shing, C.L. Yang, C.E. Allevato F.S. Pool, *Electron Cyclotron Resonance Deposition of a-Si:H and a-C:H Films*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **149** (1989) 63
- [4] S.E. Richter, *Interferometrische Elektronendichtemessungen an hochfrequenzangeregten Plasmen*, Studienarbeit, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart 1994
- [5] C.M. Ferreira, J. Loureiro, *Characteristics of High-Frequency and Direct-Current Argon Discharges at Low Pressures*, J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984) 1175
- [6] K. Behringer, U. Fantz, *Spectroscopic Diagnostics of Glow Discharge Plasmas with Non-Maxwellian Electron Energy Distributions*, J. Phys. D: Appl. Phys. **27** (1994) 2128
- [7] U. Kortshagen, *A Non-Local Kinetic Model Applied to Microwave Produced Plasmas in Cylindrical Geometrie*, J. Phys. D.: Appl. Phys. **26** (1993) 1691
- [8] M.S. Gordon, *Structure and Stability of SiH_4^+* , Chem. Phys. Lett. **59** (1978) 410
- [9] J.P. Morrison, J.C. Traeger, *Ionization and Dissoziation by Electron Impact III. CH_4 and SiH_4* , Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. **11**, (1973) 289
- [10] I. Dubois, *The Absorption Spectrum of the Free SiH_2 Radical*, Can. J. Phys. **46** (1968) 2485
- [11] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold New York 1950
- [12] K.H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Molekeln*, Springer Berlin 1974
- [13] F. Hund, *Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren*, Z. Physik **36** (1926) 657
- [14] H. Hönl, F. London, *Über die Intensitäten der Bandenlinien*, Z. Physik **33** (1925) 803
- [15] I. Kovács, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, ADAM Hilger LTD, London 1969
- [16] G. Herzberg, A. Lagerqvist, B.J. McKenzie., *Absorption Spectrum of SiH in the Vacuum Ultraviolet*, Can. J. Phys. **47** (1969) 1889
- [17] L. Klynning, B. Lindgren, *The Spectra of Silicon Hydride and Silicon Deuteride*, Ark.

Fysik **33** (1966) 73

- [18] E.L. Hill, J.H. Van Vleck, *On the Quantum Mechanics of the Rotational Distortion of Multiplets in Molecular Spectra*, Phys. Rev. **32** (1928) 250
- [19] R.S. Mullikan, A. Christy, *Λ -Type Doubling and Electron Configurations in Diatomic Molecules*, Phys. Rev **38** (1931) 87
- [20] W.H. Smith, H.S. Liszt, *Frank Condon Factors and Absolute Oscillators Strengths for NH, SiH, S₂ and SO*, J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **11** (1970) 45
- [21] G.H. Dieke, *The Hydrogen Molecule Wavelength Tables*, Wiley-Interscience, New York 1972
- [22] N.N. Sobolev, *Electron-Excited Molecules in Nonequilibrium Plasma*, Nova Science **38**, New York 1989
- [23] O.W. Richardson, *Molecular Hydrogen and its Spectrum*, Yale Univ. Press, New Haven 1934
- [24] N. Mommer, *Spektroskopische Untersuchung der H₂-Molekülstrahlung einer Glimmentladung*, Diplomarbeit, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart 1994
- [25] B.P. Lavrov, D.K. Otorbaev, *Determination of the Gas Temperature of a Low-Pressure Plasma from the Intensities of the H₂ and D₂ Molecular Bands: Rotational Structure of the Fulcher Band System*, Opt. Spectrosc. **45** (1978), 859
- [26] W. Lochte-Holtgreven, *Plasma Diagnostics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1968
- [27] K. Behringer, *Diagnostics and Modelling of ECRH Microwave Discharges*, Plasma Phys. Contr. Fusion **33** (1991) 997
- [28] U. Fantz, *Vergleich verschiedener spektroskopischer Diagnostikmethoden an Molekül-Niederdruckplasmen*, Diplomarbeit, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart 1991
- [29] T. Fujimoto, *A Collisional-Radiative Model for Helium and its Application to a Discharge Plasma*, J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **21** (1979) 439
- [30] A. Chutjian, D.C. Cartwright, *Electron-Impact Excitation of Electronic States in Argon at Incident Energies between 16 and 100 eV*, Phys. Rev. A **23** (1981) 2178
- [31] F.J. Kampas, R.W. Griffith, *Origin of Emitting Species in the Plasma Deposition of α -Si:H Alloys*, J. Appl. Phys. **53** (1981) 1285
- [32] J. Perrin, J.P.M. Schmitt, *Emission Cross Sections from Fragments produced by Electron Impact on Silane*, Chem. Phys. **67** (1982) 167

- [33] G. Cicala, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, *Time- Resolved Optical Emission Spectroscopy of Modulated Plasmas for Amorphous Silicon Deposition*, Plasma Sources Sci. Technol. **1** (1992) 156
- [34] J. Perrin, J.F.M. Aarts, *Dissociative Excitation of SiH₄, SiD₄, Si₂H₆ and GeH₄ by 0-100 eV Electron Impact*, Chem. Phys. **80** (1983) 351
- [35] J.P.M. Schmitt, P. Gressier, M. Hrishnan, G. de Rosny, J. Perrin, *Production Mechanism and Reactivity of the SiH Radical in a Silane Plasma*, Chem. Phys. **84** (1984) 281
- [36] A. Burgess, H.P. Summers, *The Recombination and Level Populations of Ions-I*, Mon. Not. R. astr. Soc. **174** (1976) 345
- [37] K.Behringer, H.P. Summers, B. Denne, M. Forrest, M. Stamp, *Spectroscopic Determination of Impurity Influx from Localized Surfaces*, Plasma Phys. and Cont. Fusion **31** (1989) 2059
- [38] K. Behringer, *Spektroskopie und Laserdiagnostik*, Arbeits- und Ergebnisbericht SFB 259, Teilprojekt **A2** (1992) 43
- [39] G.R. Möhlmann, F.J. de Heer, *Emission Cross Sections of the H₂ (3p ³Π_u - 2s ³Σ_g⁺) Transition for Electron Impact on H₂*, Chem. Phys. Lett. **43** (1976) 240
- [40] R.L. Day, R.J. Anderson, F.A. Sharpton, *Electron Excitation of the Singlet-G States of H₂*, J. Chem. Phys. **71** (1979) 3683
- [41] G.R. Möhlmann, F.J. de Heer, J. Los, *Emission Cross Sections of Balmer-α, β, γ Radiation for Electrons (2-2000 eV) on H₂ and D₂*, Chem. Phys. **25** (1977) 103
- [42] L.C. Johnson, E. Hinnov, *Ionization, Recombination, and Population of Excited Levels in Hydrogen Plasmas*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **13** (1973) 333
- [43] F.E. Saalfeld, H.J. Svec, *The Mass Spectra of Volatile Hydrides. I. The Monoelemental Hydrides of the Group IVB and VB Elements*, Inorg. Chem. **2** (1963) 46
- [44] F.E. Saalfeld, H.J. Svec, *The Mass Spectra of Volatile Hydrides. II. Some Higher Hydrides of the Group IVB and VB Elements*, Inorg. Chem. **2** (1963) 50
- [45] H. Chatham, D. Hils, R. Robertson, A. Gallagher, *Total and Partial Electron Collisional Ionization Cross Sections for CH₄, C₂H₆, SiH₄ and Si₂H₆*, J. Chem. Phys. **81** (1984) 1770
- [46] J. Perrin, J.P.M. Schmitt, G. de Rosny, B. Drevillion, J. Huc, A. Lloret, *Dissoziation Cross Sections of Silane and Disilane by Electron Impact*, Chem. Phys. **73** (1982) 383
- [47] P. Potzinger, F.W. Lampe, *An Electron Impact Study of Ionization and Dissociation of Monosilane and Disilane*, J. Phys. Chem. **73** (1969) 3912

- [48] J.M.S. Hennis, G.W. Stewart, M.K. Tripodi, P.P. Gaspar, *Ion-Molecule Reactions in Silane*, J. Chem. Phys. **57** (1972) 389
- [49] G. Schneider, *Modellierung eines ECR-Silanplasmas*, Diplomarbeit, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart 1994
- [50] A.B. Ehrhardt, W.D. Langer, *Collision Data Involving Hydro-Carbon Molecules*, National Institute for Fusion Science Research Report NIFS-DATA-6 (1990)
- [51] P. Haaland, *Dissociative Ionization of Silane*, Chem Phys. Lett. **170** (1990) 146
- [52] M. Kurachi, Y. Nakamura, *Electron Collision Cross-Sections for the Monosilane Molecule*, J. Phys. D **19** (1989) 107
- [53] M.J. Kushner, *A Model for the Discharge Kinetics and Plasma Chemistry During Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon*, J. Appl. Phys. **63** (1988) 2532
- [54] G. Inoue, M. Suzuki, *Reactions of SiH_2 with H_2 , CH_4 , SiH_4 and Si_2H_6 at 298 K*, Chem. Phys. Lett. **122** (1985) 361
- [55] J.M. Jasinski, J.O. Chu, *Reactions of Silylene*, J. Chem. Phys. **88** (1988) 1678
- [56] L. Sansonnens, A.A. Howling, C. Hollenstein, J.L. Drier, U. Kroll, *Role of Metastable Atoms in Argon-Diluted Silane RF Plasmas*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne-Suisse **LRP 490/94** 1994
- [57] A. Garscadden, *Fundamental Reactions in Silane Discharges*, Proceedings of the Symposium on Dry Process, Eds., J. Nishizawa, Y. Horike, M. Hirose, Publ. by Electrochem. Soc., Pennington, NJ, USA (1988) 1
- [58] M. Tsuji, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, H. Obase, K. Yamaguchi, Y. Nishimura, *Dissociative Excitation of SiH_4 by Collisions with Metastable Argon Atoms*, Chem. Phys. Lett. **155** (1989) 481
- [59] H. Yoshida, Y. Morishima, M. Ukai, K. Shinsaka, N. Kouchi, Y. Hatano, *Cross sections for Deexcitation of ($\text{He } 2^3\text{S}$, 2^1S and 2^1P) by SiH_4 and GeH_4* , Chem. Phys. Lett. **176** (1991) 173
- [60] M.J. Kushner, *Simulation of the Gas-Phase Processes in Remote-Plasma-Activated Chemical-Vapor Deposition in Silicon Dielectrics using Rare Gas-Silane Ammonia Mixtures*, Appl. Phys. **71** (1992) 4173
- [61] E.R. Fisher, P.B. Armentrout, *Kinetic Energy Dependence of Dissociative Charge-Transfer Reactions of He^+ , Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ and Xe^+ with Silane*, J. Chem. Phys. **93** (1990) 4858
- [62] W. Lotz, *An Empirical Formula for the Electron-Impact Ionization Cross-Section*, Z.

Physik, **206** (1967) 205

- [63] W.L. Borst, *Excitation of Metastable Argon and Helium Atoms by Electron Impact*, Phys. Rev. A **9** (1973) 1195
- [64] W. Möller, *Plasma and Surface Modelling of the Deposition of Hydrogenated Carbon Films from Low-Pressure Methane Plasmas*, Appl. Phys. A **56** (1993) 527
- [65] E.W. McDaniel, *Collision Phenomena in Ionized Gases*, J. Wiley & Sons, NY. (1964)
- [66] P.J. Chantry, *A Simple Formula for Diffusion Calculations Involving Wall Reflection and Low Density*, J. Appl. Phys. **62** (1987) 1141
- [67] H.W. Ellis, R.Y. Dai, E.W. McDaniel, E.A. Mason, L.A. Viehland, *Transport Properties of Gaseous Ions Over a Wide Energie Range*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **17** (1976) 177
- [68] H.W. Ellis, E.W. McDaniel, D.L. Albritton, L.A. Viehland, S.L. Lin, E.A. Mason, *Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energie Range. Part II*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **22** (1978) 179
- [69] G. Turban, Y. Catherine, B. Grolleau, *Ion and Radical Reactions in the Silane Glow Discharge Deposition of α -Si:H Films*, Plasma Chem. Plasma Process. **2** (1982) 61
- [70] J.R. Doyle, D.A. Doughty, A. Gallagher, *Silane Dissociation Products in Deposition Discharges*, J. Appl. Phys. **68** (1990) 4375
- [71] J.R. Doyle, D.A. Doughty, A. Gallagher, *Plasma Chemistry in Silane/Germane and Disilane/Germane Mixtures*, J. Appl. Phys. **71** (1992), 4727
- [72] K. Tachibana, T. Mukai, H. Harima, *Measurement of Absolute Densities and Spatial Distributions of Si and SiH in an RF-Discharge Silane Plasma for the Chemical Vapor Deposition of α -Si:H Films*, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1208
- [73] M.L. Burshtein, B.P. Lavrov, A.S. Melnikov, V.P. Prosikhin, S.V. Yurgenson, V.N. Yakovlev, *Measurement of the Radiative Lifetimes and Collisional-Quenching Rate Coefficients for the H_2 -Molecule $d^3\Pi_u^-, v, N$ Levels*, Opt. Spectrosc. **68** (1990) 166
- [74] R.J. Spindler, *Franck-Condon Factors for Band Systems of Molecular Hydrogen I*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **9** (1969) 597

Liste der verwendeten Formelzeichen

$A_{i,k}$	Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission
A_{ν}	Spinkopplungskonstante
α	Ionisationsgrad
B	magnetische Flußdichte
$B_{\nu}, D_{\nu}, H_{\nu},$	Rotationskonstanten des Schwingungsniveaus ν
c	Lichtgeschwindigkeit
D_a, D_i	Diffusionskoeffizienten
e	Elementarladung
E	Energie
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_L, \epsilon_{\lambda}$	Emissionskoeffizienten
f, f_{Mw}	Frequenzen
$f(E)$	Energieverteilungsfunktion
$F_{\nu}(J)$	Energie des Rotationsniveaus J im Schwingungszustand ν in Wellenzahlen
$F_{1\nu}, F_{2\nu}$	Rotationsniveaus mit Spinaufspaltung
$G(\nu)$	Energie des Schwingungsniveaus ν in Wellenzahlen
g	statistisches Gewicht
h	Planksches Wirkungsquantum
J	Rotationsquantenzahl
k	Boltzmannkonstante
K	Rotationsquantenzahl ohne Spin
l, l_{Pl}	Längen
λ, λ_{Mw}	Wellenlängen
Λ	Quantenzahl des Elektronenbahndrehimpulses
$\Lambda, \Lambda_n, \Lambda_i$	Diffusionslängen
m_e	Elektronenmasse
m_0, m_i	Masse der neutralen Teilchen, Ionen

n	Hauptquantenzahl
$n_e, n_e^{\text{Cut-off}}$	Elektronendichten
n_0, n_k	Teilchendichten
\dot{N}_{Ph}	Photonenzahl pro Zeit- und Volumeneinheit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
p	Druck
p_u, q_u	Aufspaltungskonstanten für Spin-, Λ -Aufspaltung
$P(\lambda)$	Linienprofil
$q_{u'v'}$	Franck-Condon Faktoren
q_k	Teilchenzuflüsse bezogen auf die Volumeneinheit
Q	Teilchenzufluß
R, Q, P	Rotationszweige im Molekülspektrum
S	Quantenzahl des Elektronenspins
$S_{J'J''}^{K'K''}$	Linienstärken, Hönl-London Faktoren
$\sigma_{0,m}, \sigma_{in}, \sigma_{1,2}$	Stoßwirkungquerschnitte
T	Gesamtenergie des Moleküls in Wellenzahlen
$T_{el}(n)$	Elektronenenergie des Moleküls im Niveau n in Wellenzahlen
T_e	Elektronentemperatur
$T_{\text{Gas}}, T_{\text{Rot}}, T_{\text{Vib}}$	Gas-, Rotations-, Vibrationstemperatur
$\tau, \tau_n, \tau_i, \tau_p$	Einschlußzeiten
v_{th}	thermische Geschwindigkeit
$V_{\text{Pl}}, V_{\text{Reaktor}}$	Volumina
$X, X_{0,m}$	Ratenkoeffizienten
$X_{\text{Em}}, X_{\text{Diss}}$	Emissions-, Dissoziationsratenkoeffizienten
Y	Kopplungskonstante für Spinaufspaltung
Z, Z_u	Zustandssummen
ν	Schwingungsquantenzahl
$\Delta\phi$	Phasenverschiebung
ω_{pe}	Plasmafrequenz

Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Behringer danke ich für die Aufnahme an das Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart und die Betreuung dieser Arbeit. Mein Dank gilt besonders seinen hilfreichen Anregungen und Vorschlägen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft danke ich den Mitarbeitern der Plasmaspektroskopiegruppe. Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. T. Schütte für die Unterstützung beim Aufbau des Experiments und die zahlreichen Diskussionen über die Molekülspektroskopie.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für die Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Bloss und Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Behringer danke ich für die Anregung und Möglichkeit einer sehr guten Zusammenarbeit mit der Gruppe Dünnschichttechnologie-Solarzellen am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart. Insbesondere möchte ich den Mitarbeitern Dr.rer.nat. M. Heintze und Dipl.-Phys. R. Zedlitz für zahlreiche Vorschläge und Diskussionen danken. Bedanken möchte ich mich auch für die unkomplizierte Leihgabe von Geräten, insbesondere des Massenspektrometers.