Исследование процесса восстановления SiF4 в водородной плазме ВЧ и СВЧ-разрядов

Корнев Р.А., Сенников П.Г., 1Давыдов А.М., 1Коссый И.А.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых, г. Нижний Новгород,  
 Россия, [kornev@ihps.nnov.ru](mailto:kornev@ihps.nnov.ru)  
1Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия,  
 [freaman@mail.ru](mailto:freaman@mail.ru)

Разработка высокопроизводительных методов получения изотопно-обогащенного кремния является важной задачей. В качестве исходного вещества для получения изотопно-обогащенного кремния используют его тетрафторид (SiF4). SiF4 подвергается изотопному обогащению на центрифугах и затем, обогащенный по какому либо из изотопов (кремний имеет три стабильных изотопа — 28Si, 29Si, 30Si) поступает на стадию извлечения элементарного кремния. Это многостадийный процесс, требующий больших энергетических затрат, характеризующийся невозвратными потерями изотопного вещества и не высокой производительностью. Перспективным представляется разработка и использование плазменных методов конверсии SiF4 в кремний, обладающих высокой энергоэффективностью и селективностью по отношению к химическим реакциям. Поэтому применение именно плазменных методов позволит обеспечить высокопроизводительную, одностадийную конверсию SiF4 до Si.

В данной работе приводятся результаты исследования процесса плазмохимического водородного восстановления тетрафторида кремния в различных типах разрядов в широком диапазоне технологических параметров. В качестве источников плазмы были выбраны ВЧИ, ВЧЕ и ВЧД-разряды с частотой электромагнитных колебаний 13,56 МГц, СВЧ импульсный поверхностный разряд с частотой 2,45 ГГц и СВЧ разряд с частотой 75 ГГц. В качестве плазмообразующего газа использовался водород, необходимый для создания восстановительной среды.

Установлено, что при использовании ВЧИ-разряда в диапазоне давлений 0,1 – 0,8 Торр и ВЧЕ-разряда при давлениях от 1 до 200 Торр происходит образование тонких поликристаллических пленок кремния на нагретых поверхностях. Согласно данным по эмиссионным спектрам, образование кремния происходит по радикальному механизму. В качестве газофазных продуктов реакции наблюдается образование фтористого водорода. При переходе на атмосферное давление, в условиях ВЧД-разряда, образование кремния в твердой фазе не наблюдается. Тем не менее, в данных условиях происходит образование трифтор- (SiНF3) и дифторсилана (SiН2F2). Радикальный механизм в данных условиях сменяется на молекулярный. Соединения SiНF3 и SiН2F2 имеют отдельный интерес для применения в микроэлектронике в качестве исходных прекурсоров.

Отдельного упоминания заслуживает то, что при использовании ВЧД-разряда, при добавлении в смесь Н2 + SiF4 примеси СН4, наповерхности электродов наблюдается рост поликристаллического карбида кремния. При этом в отходящих газах регистрируется наличие фторсиланов, а также этилена и ацетилена.

При использовании импульсного поверхностного СВЧ разряда, при атмосферном давлении наблюдалось образование аморфного кремния в виде наночастиц с размером 20 – 40 нм. В эмиссионных спектрах были зарегистрированы полосы испускания атомарного кремния. В условиях гиротронного СВЧ разряда наряду с аморфной фазой, в полученном образце наблюдались мелкие кристаллические частицы кремния с размером 5 – 10 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-08-00708.