

一种新型磁场 MWECR-CVD 和氢化非晶硅薄膜制备*

殷生毅 陈光华 吴越颖 王 青 刘 毅 张文理 宋雪梅 邓金祥

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘要: 为了简化多电磁线圈 MWECR-CVD 装置, 提出将单个电磁线圈和一个永磁体单元组合, 以形成所需的新型磁场. 这一磁场可使等离子体集聚于样片台上方, 显著提高了等离子体的能量密度. 应用这种新型磁场的 MWE-CR-CVD 装置沉积氢化非晶硅薄膜, 与采用单电磁线圈或双电磁线圈时相比, 薄膜沉积速度大幅度提高, 沉积速度达到采用传统 RF-PECVD 装置时的数倍至十倍.

关键词: ECR-CVD; 永磁体; 磁场; 氢化非晶硅

PACC: 8115H; 6855

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)05-0530-05

1 引言

微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积 (MWECR-CVD) 是近十年来发展的一种薄膜制备新技术, 由于微波电子回旋共振等离子体具有电离度高、无电极污染、高活性等特点, 已被广泛应用于各种薄膜的沉积^[1], 如碳化硅、氮化硅、二氧化硅、金刚石、类金刚石、非晶硅、硅锗合金、砷化镓等薄膜材料.

磁场位形是决定 MWECR-CVD 装置等离子体产生与引出的重要因素. 目前国内外普遍采用多个 (2~6 个) 电磁线圈进行组合^[2,3], 以产生和调节电子回旋共振及薄膜沉积所需的轴向磁场. 由于线圈体积较大, 且每个线圈都需要单独配置电源, 因此造成装置结构庞大、耗能、售价昂贵, 严重制约了 MWECR-CVD 装置的推广及应用.

为了简化多电磁线圈 MWECR-CVD 装置, 本文提出了一种将电磁线圈与永磁体组合以形成所需轴向磁场的新方法, 并应用这一方法获得了结构紧

凑、节能高效的新型 MWECR-CVD 装置. 采用这一装置沉积氢化非晶硅薄膜, 可使沉积速度大幅度提高, 而且薄膜的微结构及光电性能也有所改善.

2 方法的提出

通过在空间排布磁场线圈和调整线圈电流, 可以较好地形成和调节轴向磁场. 但由于线圈所产生的磁场强度梯度小, 作用范围大, 要达到调节轴向磁场位形的要求, 势必要占用较大的空间. Itagau 等人^[3]所利用的电子回旋共振设备采用了六个线圈, 线圈在轴向占据的尺寸高达 1200mm 左右.

鉴于线圈组合体积庞大、控制复杂和成本较高的缺点, 研究人员已致力于开发节能、低耗、简便的永磁体磁场型 CVD 装置. 叶超等人^[4,5]探讨了小型环形永磁体获得永磁磁镜场的途径, 又在谐振腔外壁采用 NbFeB 永磁体组成非对称轴向二极场, 进行了替代线圈磁场的尝试. 但是, 迄今为止, 尚未见到将永磁体置于 MWECR-CVD 装置沉积室内的报道.

* 国家重点基础研究发展规划资助项目 (No. G2000028201)

殷生毅 男, 1964 年出生, 博士研究生, 从事半导体材料研究.

陈光华 男, 1936 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体材料及器件研究.

2003-05-06 收到, 2003-06-26 定稿

在一次实验中,我们无意中将 NbFeB 永磁体贴近单电磁线圈 MWECR-CVD 装置沉积室器壁,即刻发生了一小部分等离子体被强行拉向永磁体的现象.永磁体可吸引和约束等离子体的现象给我们的研究很大启发,由此想到将永磁体引入到 MWECR-CVD 装置沉积室内部.进一步实验表明,永磁体引入后显著地改变了等离子体形态,并大幅度提高了薄膜的沉积速度.

鉴于上述考虑,我们提出,可将单电磁线圈及一个永磁体组合,以形成 MWECR-CVD 所需的轴向磁场.

3 新型磁场 MWECR-CVD 装置的研制

新型磁场 MWECR-CVD 装置如图 1 所示.除采用单个电磁线圈产生轴向发散磁场外,还在样片台下方放置一经过专门设计的永磁体单元,该永磁体单元与单个磁场线圈组合即可形成一新型的轴向磁场. MWECR-CVD 装置产生等离子体的机理是频率为 2.45GHz 的微波通过陶瓷波导窗耦合进入谐振腔,在谐振腔中磁感应强度为 875G 的区域,电子的回旋频率等于微波频率,从而使电子产生回旋共振,有效吸收微波能量,吸收微波能量的高能电子作用于反应气体,使气体产生电离并形成等离子体.在发散磁场的作用下,等离子体被导入沉积室.

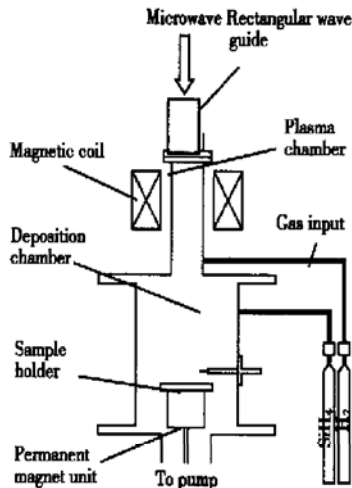


图 1 微波电子回旋共振 CVD 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MWECR-CVD system

3.1 永磁体单元

永磁体单元由顶部纯铁板、永磁体、碳钢屏蔽套

等组成.顶部纯铁板可使样片台上方的轴向磁场均匀化;屏蔽套用于避免在永磁体周围产生 875G 的共振磁场.

为满足 MWECR-CVD 沉积非晶硅(a-Si:H)薄膜的需要,我们选用了耐热温度达 250℃的钐钴(SmCo)永磁体.在 0.5Pa 气压下,经过累计长达 100h, 300℃高温沉积实验后,钐钴永磁体磁性能基本保持不变.

永磁体单元体积较小,可在沉积室有较大的移动空间,因而采用永磁体单元可在较为紧凑的空间里实现对整个轴向磁场位形的调节.

3.2 磁场分布

采用特斯拉计对永磁体及永磁体单元轴向磁场进行了测量.图 2 给出了线圈及线圈与永磁体单元组合的轴向磁场分布.由图 2 可以看出,永磁体单元入沉积室后,使得沉积室的磁场分布发生显著变化,轴向磁场由单个电磁线圈时的发散分布,改变为先发散然后再在永磁体单元和样片台上方逐步收敛的分布.

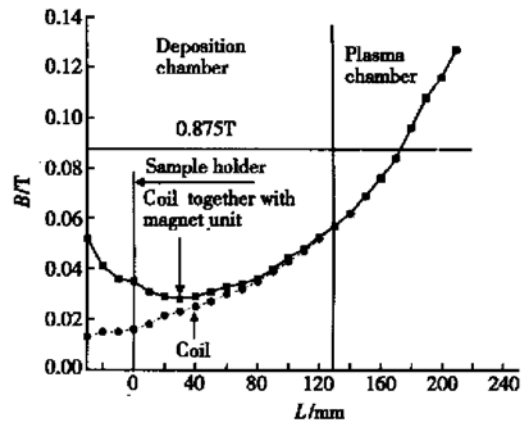


图 2 线圈及线圈与永磁体单元叠加轴向磁场

Fig. 2 Axial magnetic fields of magnetic coil and magnetic coil together with permanent magnet unit

新型磁场 MWECR-CVD 装置,所用的单个电磁线圈在空间占据的轴向尺寸仅为 120mm,而采用两个以上的线圈轴向尺寸为 300~ 1200mm.虽然加入了永磁体单元,但因其体积和轴向尺寸(仅为 70mm)较小,而沉积室体积和轴向尺寸往往很大,故加入永磁体单元对 MWECR-CVD 装置的外形尺寸影响不大.就结构而言,我们研制的新型磁场 MWECR-CVD 装置是十分紧凑的.

4 应用

4.1 等离子体形态的变化

对 MWECR-CVD 装置进行了等离子体形态比较实验. 图 3 为两种不同磁场对应的等离子体形态示意图. 仅采用单个电磁线圈时等离子体在沉积室呈发散分布; 采用单个电磁线圈和永磁体单元后, 等离子体在沉积室先呈发散分布, 再在靠近永磁体单元和样片台时逐步收敛. 等离子体的分布与图 2 给出的轴向磁场分布有着良好的对应关系. 从强弱辉光的分布也可以看出, 采用永磁体单元后, 弱辉光区显著缩小, 强辉光区明显展宽. 最为突出的是, 可见辉光几乎全部集聚于永磁体单元和样片台的上方. 在微波功率不变的情况下, 沉积室等离子体于较小范围内集聚, 意味着在样片台上方的等离子体密度将显著升高, 从而对薄膜沉积及提高薄膜沉积速度产生重要影响.

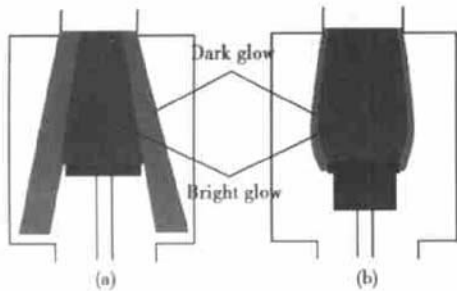


图 3 沉积室等离子体形态示意图 (a) 单线圈; (b) 单线圈 + 永磁体单元

Fig. 3 Plasma configuration in deposition chamber (a) Single magnetic coil; (b) Single magnetic coil together with permanent magnet unit

4.2 沉积非晶硅(a-Si:H)薄膜

氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜是薄膜太阳能电池的核心材料. 但是目前工业上广泛采用的射频等离子体增强回旋气相沉积(RF-PECVD)装置, 沉积 a-Si:H 薄膜的速度仅为 0.1~0.2nm/s. 沉积速度偏低已成为制约薄膜太阳能电池制造的重要因素. 为此, 我们利用 MWECR-CVD 装置进行了沉积非晶硅(a-Si:H)薄膜的实验. 以期获得高速制备 a-Si:H 薄膜的新途径.

表 1 给出了不同磁场下 a-Si:H 薄膜的沉积速

度. 从中看出, 在不同的微波功率下, 采用永磁体单元比未采用永磁体单元可使氢化非晶硅薄膜的沉积速度可提高一倍以上. 以 200W 情况为例, 未采用永磁体单元时 a-Si:H 薄膜的沉积速度仅为 0.3nm/s, 采用永磁体单元后 a-Si:H 薄膜的沉积速度达到 0.86nm/s, 提高幅度达 1.8 倍. 显然, 采用由单个电磁线圈和永磁体单元产生的磁场, 能够更好地发挥 MWECR-CVD 的优势.

表 1 不同磁场下 a-Si:H 薄膜的沉积速度

Table 1 Deposition rates of a-Si:H films under different magnetic fields

微波功率/W	单线圈 沉积速度/(nm·s ⁻¹)	单线圈+ 永磁体单元 沉积速度/(nm·s ⁻¹)
100	0.16	0.42
200	0.30	0.86
350	0.35	1.35
400	0.42	1.68
500	0.58	1.82

文献[2]采用了两个电磁线圈的 MWECR-CVD 装置, 当微波功率为 500W、H₂/SiH₄ 稀释比同样也为 4:1 时, 报道的 a-Si:H 薄膜的沉积速度为 0.37nm/s, 明显低于本文采用新型磁场时的沉积速度(1.82nm/s).

由上述比较看出, 与 RF-PECVD 装置相比, 采用新型磁场 MWECR-CVD 装置使 a-Si:H 薄膜的沉积速度高出数倍. 与采用单个电磁线圈或两个电磁线圈的 MWECR-CVD 装置相比, 采用新型轴向磁场 MWECR-CVD 装置, 也使得薄膜沉积速度大幅度提高. 微波功率不变, 沉积速度大幅度提高, 必然带来气体及能源消耗的显著降低, 从而使 MWECR-CVD 装置的工作效能达到较高水平.

图 4 给出了功率为 200W 时在不同磁场下 a-Si:H 薄膜的红外透射谱. 红外分析可有效提供与薄膜光电性能密切关系的硅氢键合态的信息. 由文献[6]知, 波数 2000cm⁻¹和 2090cm⁻¹处的吸收峰分别对应单氢键合 SiH 和 (SiH₂)_n 伸展模, 波数 840cm⁻¹和 890cm⁻¹处的双峰对应 (SiH₂)_n 弯曲模的吸收峰, 640cm⁻¹处的吸收峰则对应所有硅氢键合体摇摆模. 从图 4 可以看到, 采用单电磁线圈时, 伸展模吸收峰峰顶(对应透射峰底)位于 2080cm⁻¹附近, 在弯曲模处存在明显的双吸收峰, 表明在 a-Si:H 薄膜中, 多氢键 (SiH₂)_n 的含量相对较高, 单氢键 SiH 的含量相对较低. 采用新型磁场后, 伸展模吸收峰峰顶

移向 2032cm^{-1} 附近, 在弯曲模处只能看到单吸收峰, 且峰的高度有所下降, 这表明多氢键 $(\text{SiH}_2)_n$ 的含量明显降低, SiH 的含量明显增加. 这种微结构的变化, 使得薄膜的含氢量明显降低, 有利于改善薄膜的稳定性.

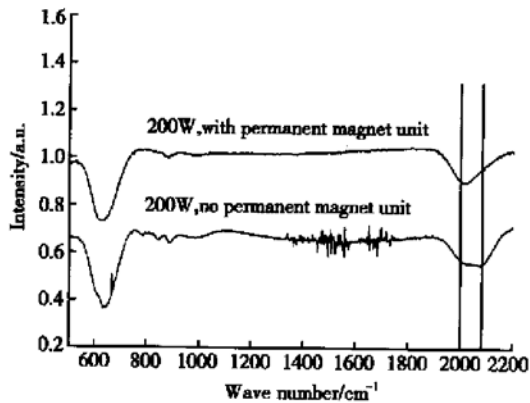


图 4 200W 沉积的 a-Si:H 薄膜红外透射谱

Fig. 4 FTIR spectra of a-Si:H films deposited at 200W

对在 200W 时沉积的 a-Si:H 薄膜进行电导测量, 并进行光敏性(光电导/暗电导)计算, 结果为: 采用单电磁线圈时薄膜的光敏性为 1.5×10^5 ; 采用新型磁场后薄膜的光敏性为 1.7×10^5 . 这表明采用新型磁场后, 在薄膜沉积速度大幅度提高的情况下, 薄膜的光电性能不仅没有降低, 反而有所提高.

新型磁场 MWECR-CVD 装置之所以能够大幅度提高 a-Si:H 薄膜沉积速度并改善薄膜的结构及性能, 根本原因在于新型磁场使得等离子体能量密度得到显著提高. 等离子体能量密度提高一方面加速了 SiH_4 的分解, 另一方面又提高了向基片轰击的离子的能量, 增强了 H^+ 离子及 H 原子对薄膜弱键及键合 H 的刻蚀, 从而在大幅度增加薄膜沉积速度的同时, 还使得薄膜的微结构在一定程度得到改善.

通过上述实验和分析可以看到, 新型磁场 MWECR-CVD 装置用于沉积 a-Si:H 薄膜, 可以获得数倍以至十倍于 RF-PECVD 装置时的沉积速度, 而且薄膜的光敏性达到 1×10^5 以上, 无疑为高速沉积 a-Si:H 薄膜提供了一条很有潜力的新途径.

5 结论

本文提出了一种利用电磁线圈和永磁体组合获得发散-收敛轴向磁场的新方法. 通过在沉积室引入经过屏蔽和均磁化处理的钐钴(SmCo)永磁体单元, 使其与谐振腔外的单个电磁线圈组合, 获得了具备新型磁场的 MWECR-CVD 装置. 采用新型磁场后, 沉积室中的等离子体呈现出先发散后收敛的形态, 而且等离子体几乎全都集聚于永磁体单元和样片台上方, 显著提高了样片台上方的等离子体的能量密度. 采用新型磁场 MWECR-CVD 装置沉积非晶硅薄膜, 薄膜沉积速度达到 RF-PECVD 装置时的数倍至十倍, 而且薄膜的光敏性达到 1×10^5 以上, 为高速沉积 a-Si:H 薄膜提供了一条很有潜力的新途径.

参考文献

- [1] Sun Jian, Wu Jiada, Zhong Xiaoxia, et al. Large-area surface treatment of monocrystalline silicon by ECR plasma at low temperature. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21 (10): 1019(in Chinese)[孙剑, 吴嘉达, 钟晓霞, 等. ECR 等离子体对单晶硅的低温大面积处理. 半导体学报, 2000, 21 (10): 1019]
- [2] Kang M S, Kim J Y, et al. Characteristics of a-Si:H films prepared by ECR-CVD as a function of the H_2/SiH_4 . Mater Chem Phys, 1997, 51: 152
- [3] Itagui N, Fuliuca A, Yoshizawa T, et al. Plasma parameter measurements and deposition of a-Si:H thin films in pulsed ECR plasma. Surface and Coatings Tech, 2000, 131: 54
- [4] Ye Chao, Ning Zhaoyuan, Gan Zhaoqiang. Generation of the mirror field with permanent magnets. Vacuum, 1994, 6: 4(in Chinese)[叶超, 宁兆元, 甘肇强. 永磁磁镜场的获得. 真空, 1994, 6: 4]
- [5] Ye Chao, Ning Zhaoyuan, Gan Zhaoqiang. Experimental investigation of plasma characteristics in an axial two pole field MWECR-CVD system. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 1995, 12, 15(4): 42 (in Chinese)[叶超, 宁兆元, 甘肇强. 轴向二极场 MWECR-CVD 系统等离子体特性的实验研究. 核聚变与等离子体物理, 1995, 12, 15(4): 42]
- [6] He Yuliang, Chen Guanghua, Zhang Fangqing. Physics of amorphous semiconductors. Beijing: Higher Education Press, 1989(in Chinese)[何宇亮, 陈光华, 张仿清. 非晶态半导体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1989]

MWECR-CVD System with a New Magnetic Field and Deposition of a-Si : H Films^{*}

Yin Shengyi, Chen Guanghua, Wu Yueying, Wang Qing, Liu Yi, Zhang Wenli,
Song Xuemei and Deng Jinxiang

(*Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*)

Abstract: In order to simplify the MWECR-CVD system using multiple electromagnetic coils, the new magnetic fields generated by assembling a electromagnetic coils and a permanent magnet unit are presented. With these magnetic fields, the plasma is converged above the sample holder and the permanent magnet unit, and the energy density of plasma is enhanced obviously. Comparing to MWECR-CVD system using single or double electromagnetic coils, this new magnetic field MWECR-CVD system can obtain higher deposition rates of a-Si:H films, and its deposition rates are multiple to ten times of that with conventional RF-PECVD systems.

Key words: ECR-CVD; magnetic field; permanent magnet; a-Si : H

PACC: 8115H; 6855

Article ID: 0253-4177(2004)05-0530-05

^{*} Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China(No. G2000028201)

Yin Shengyi male, was born in 1964, PhD candidate. He is engaged in research on high rate depositions of a-Si : H films.

Chen Guanghua male, was born in 1936, adviser of PhD candidates. He is engaged in research on semiconductor materials and devices.

Received 6 May 2003, revised manuscript received 26 June 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics