

MWECR CVD 等离子体系统梯度磁场对沉积 a-Si:H 薄膜特性研究*

胡跃辉¹⁾ 阴生毅¹⁾ 陈光华¹⁾ 吴越颖¹⁾ 周小明²⁾ 周健儿²⁾ 王青¹⁾ 张文理¹⁾

¹⁾北京工业大学材料科学与工程学院,北京 100022)

²⁾景德镇陶瓷学院,景德镇 333001)

(2003 年 7 月 18 日收到 2003 年 11 月 21 日收到修改稿)

分别研究了磁场线圈电流为 115.2 和 137.7A 以及 137.7A 并在加热台下加放 SmCo 永磁体的方法,来改变单磁场线圈分散场 MWECR CVD 系统等离子体室及沉积室磁场形貌.用洛伦兹拟合定量地得到了三种磁场形貌的磁场梯度.研究了磁场梯度对沉积 a-Si:H 薄膜性能的影响.研究表明:在衬底附近,高的磁场梯度可以获得高的沉积速率;在温度不很高时,高的磁场梯度可得到光敏性较好的 a-Si:H 薄膜.

关键词:梯度磁场,洛伦兹拟合,a-Si:H 薄膜,MWECR CVD 系统

PACC:6140,6855,8115H,7830

1. 引言

微波电子回旋共振化学气相沉积(MWECR CVD)技术,其最大的优点是能在低气压下(0.1—1Pa)得到高的电子密度(约为 10^{17} — 10^{18} m⁻³),材料工作者对这一优越性的极大兴趣,引发了对这一技术的研究高潮,使 MWECR CVD 制膜系统得到了重大的改善和提高^[1].按用途和制备要求,MWECR CVD 有许多种类,其复杂程度也各不相同.本文采用的是单磁场线圈分散场(divergent field)MWECR CVD 系统.这种系统设计工艺相对简单、造价低及 ECR 区磁场位置容易实现控制等优点.但是由于离子流密度(ion current density)、等离子体电子温度及空间势等强烈地依赖于磁场梯度^[2],有报道认为^[3]平坦磁场(flat magnetic field)形貌中,等离子体中电子温度较高,且等离子体密度较低.而高的等离子体电子温度和低的等离子体密度对沉积器件级 a-Si:H 薄膜不利,所以定量地得到磁场梯度,对研究 a-Si:H 薄膜的特性具有非常重要的意义,而至今还未见有文献报道定量计算磁场梯度的方法;同时,本实验所采用的这一沉积系统,由于在沉积室没有磁镜磁场

(mirror magnetic field),磁场梯度的控制受到设备的限制.为此,实验中尝试改变磁场线圈中电流及在加热台下加放永磁体的方法,来达到改变等离子体室及沉积室磁场梯度,用洛伦兹拟合方法,定量地得到了磁场梯度,研究了磁场梯度对沉积 a-Si:H 薄膜性能的影响.

2. 实 验

2.1. 磁场形貌改变

单磁场线圈分散场 MWECR CVD 系统如图 1 所示.磁场线圈环绕等离子体室,磁场强度和形貌由磁场线圈电流决定,磁场强度由 TSL-3 特斯拉计测定.为了得到单磁场线圈分散场 MWECR CVD 系统在等离子体室和沉积室的不同磁场形貌,实验中分别给定磁场线圈电流 I 为 115.2 和 137.7A(如图 1 中去除加热台下的永磁体).同时,为了得到只改变沉积室磁场形貌而不改变等离子体室磁场形貌,给定 I 为 137.7A 并在加热台下加放一个 SmCo 永磁体(如图 1),它与磁场线圈产生的磁场叠加后产生新的磁场形貌.

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G2000028201)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ghchen@bjut.edu.cn

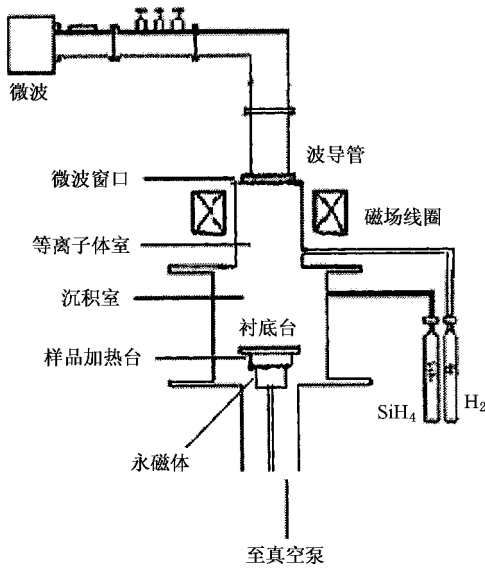


图1 MWECR CVD 系统示意图 在加热台下面加放或去掉永磁体在沉积室可以得到不同的磁场形貌

2.2. a-Si:H 薄膜制备与测量

实验中对衬底(Si片和玻璃)先用洗液浸泡和清洗,以去除其重金属离子,再用甲苯、丙酮和乙醇去脂.将洗好的衬底浸泡于无水乙醇中待用.实验前将衬底从无水乙醇中取出,烘干后放入真空室.沉积薄膜前用H₂等离子体对衬底预处理(轰击)5min.衬底温度由直流加热陶瓷炉精密控制.微波实际功率约为220—240W,气源采用SiH₄和H₂质量比为20%的混合气体,气体流量为20sccm,背景真空约为4×10⁻³Pa,沉积时间为35min.分别研究了I为115.2和137.7A以及137.7A并在加热台下加放一个直径为6.0cm的SmCo永磁体等,三种磁场形貌在反应气压为1Pa、衬底位置距离微波窗口为35.0cm、反应温度分别为54,100,140,170,210℃时,对沉积的a-Si:H薄膜性能的影响.用双面抛光的高阻单晶硅为衬底测量样品红外透射光谱,仪器为Xian-Chinetek FTIR 1020 傅里叶红外光谱仪.用光学玻璃为衬底测量样品的厚度和光电特性.膜厚用Surf Com 480A 表面轮廓仪测量.样品的光电导和暗电导用KEITHLEY 6517型ELECTROMETER/HIGH RESISTANCE SYSTEM高阻仪测量,测量用的电极是用电子束蒸发技术沉积的共面铝电极,测量光源为

AM1(100mW/cm²).

3. 结 果

3.1. 磁场形貌和磁场梯度

图2示出I为115.2和137.7A以及I为137.7A并在加热台下加放SmCo永磁体,测得的中心轴磁场形貌图.从图2可知,I为115.2A与I为137.7A的磁场形貌基本相同,但它们的峰值位置不一样,前者的磁场峰值位置在7.3cm,后者在7.5cm.0.0875T共振点位置前者为16.5cm,后者为18.0cm.说明随着I的增大,0.0875T共振点位置由微波窗口向衬底位置方向移动.I为137.7A并在加热台下加放永磁体的磁场形貌,在22.8cm位置磁场形貌与未加永磁体时磁场形貌开始不同,在衬底附近相差最大.现分三种情况分别进行洛伦兹拟合,得到它们的磁场梯度.

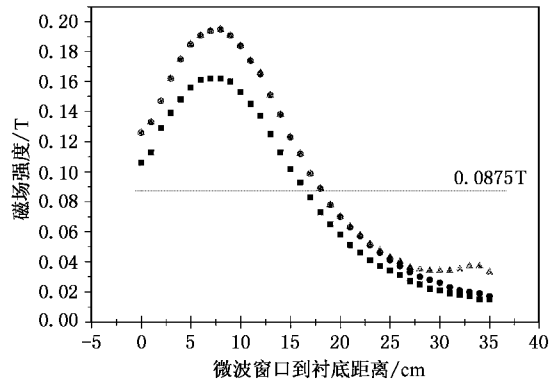


图2 ECR 等离子体室和沉积室中磁场形貌图 ■为I=115.2A,●为I=137.7A,▲为I=137.7A并在加热台下加放SmCo永磁体

3.1.1. I为115.2A 磁场形貌及其洛伦兹拟合

磁场梯度由洛伦兹拟合得到.图3示出I为115.2A 磁场形貌及其洛伦兹拟合曲线,拟合曲线方程为

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{W}{4(x - x_c)^2 + W^2}, \quad (1)$$

其中y₀为基线;A为曲线与基线所围的总面积;x_c为峰中心位置;W为半高峰宽度值;Chi²/DoF为约化的Chi²值¹⁾;R²为限定系数(coefficient of

¹⁾Chi²值一般是指在非线性最小平方拟合时的 $\sum_i |F_i - f_i|^2$ 有关的值,其中F_i为第i个实验数据值,f_i为拟合获得的值.一般地,Chi²值小,拟合得要好.

determination), 它与实验曲线和拟合曲线的相关程度有关. 得到磁场强度与从微波窗口到衬底距离的函数关系为

$$y = -77.7 + \frac{695347.7}{4(x-7.3)^2 + 400}. \quad (2)$$

由(2)式得磁场梯度公式为

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{556278(x-7.3)}{[4(x-7.3)^2 + 400]^2}. \quad (3)$$

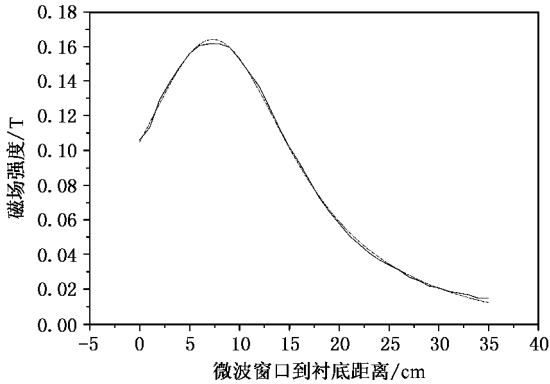


图3 I 为 115.2A 磁场形貌的洛伦兹拟合图 ——为 $I = 115.2A$ 磁场形貌, - - - 为磁场形貌的洛伦兹拟合. 洛伦兹拟合模型: $\chi^2/\text{DoF} = 216.1646$, $R^2 = 0.9993$, $y_0 = -77.7$, $x_c = 7.3$, $w = 20$, $A = 54584$

3.1.2. I 为 137.7A 磁场形貌及其洛伦兹拟合

图4示出 I 为 137.7A 磁场形貌及其洛伦兹拟合曲线. 同样的方法得到 I 为 137.7A 的磁场强度与从微波窗口到衬底距离的函数关系为

$$y = -86.4 + \frac{820866}{4(x-7.5)^2 + 400}. \quad (4)$$

由(4)式得到磁场梯度公式为

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{656692(x-7.5)}{[4(x-7.5)^2 + 400]^2}. \quad (5)$$

3.1.3. I 为 137.7A 并在加热台下加放一永磁体的磁场形貌及其洛伦兹拟合

图5示出 I 为 137.7A 并在加热台下加放一永磁体的磁场形貌及其双峰洛伦兹拟合曲线, 拟合曲线方程为

$$y = y_0 + \frac{2A_1}{\pi} \frac{W_1}{4(x-x_{c1})^2 + W_1^2} + \frac{2A_2}{\pi} \frac{W_2}{4(x-x_{c2})^2 + W_2^2}, \quad (6)$$

其中 y_0 为基线; A_1 为第一峰曲线与基线所围的总面积; A_2 为第二峰曲线与基线所围的总面积; x_{c1} 为第一峰中心位置; x_{c2} 为第二峰中心位置; W_1 为

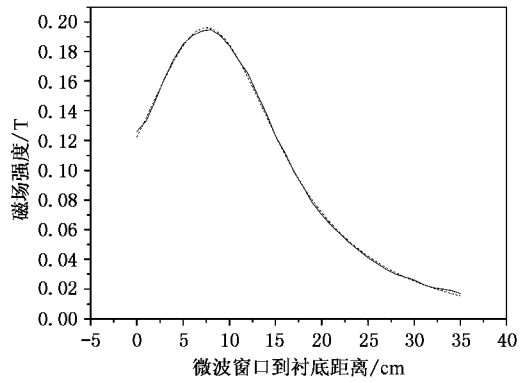


图4 I 为 137.7A 磁场形貌的洛伦兹拟合图 ——为 $I = 137.7A$ 磁场形貌, - - - 为磁场形貌的洛伦兹拟合. 洛伦兹拟合模型: $\chi^2/\text{DoF} = 215.3162$, $R^2 = 0.9995$, $y_0 = -86.4$, $x_c = 7.5$, $w = 20$, $A = 64438$

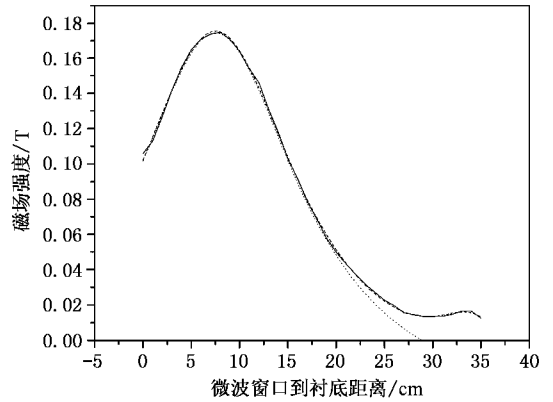


图5 I 为 137.7A 并在加热台下加放 SmCo 永磁体磁场形貌的洛伦兹双峰拟合图 ——为 $I = 137.7A$ 并在加热台下加放 SmCo 永磁体时磁场形貌, - - - 为磁场形貌的洛伦兹多峰拟合, 为第一峰拟合. 洛伦兹双峰拟合模型: $\chi^2/\text{DoF} = 184.6277$, $R^2 = 0.9995$, $y_0 = -219$, $x_{c1} = 7.5$, $w_1 = 21$, $A_1 = 71716$, $x_{c2} = 34$, $w_2 = 10$, $A_2 = 4546$

第一峰半高峰宽度值; W_2 为第二峰半高峰宽度值. χ^2/DoF 为约化的 χ^2 值; R^2 为限定系数. 得到 I 为 137.7A 并在加热台下加放一永磁体的磁场强度与从微波窗口到衬底距离的函数关系为

$$y = -219 + \frac{959258}{4(x-7.5)^2 + 441} + \frac{28955}{4(x-34)^2 + 100}. \quad (7)$$

由(7)式得到磁场梯度公式为

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{767406(x-7.5)}{[4(x-7.5)^2 + 441]^2} - \frac{23164(x-34)}{[4(x-34)^2 + 100]^2}. \quad (8)$$

由(3)(5)和(8)式分别得到 I 为 115.2 和 137.7A 以及 137.7A 并在加热台下加放永磁体的磁场梯度,如图 6 所示.从图 6 可以看出:在 16.5, 18.0, 35.0cm 位置处,三种形貌磁场的磁场梯度见表 1.还注意到 I 为 137.7A 并在加热台下加放永磁体的磁场形貌在沉积室有两个位置(29.0 和 33.0cm)处磁场梯度值较小(分别为 -0.000105 和 $-0.000009 \text{ T}\cdot\text{cm}^{-1}$).

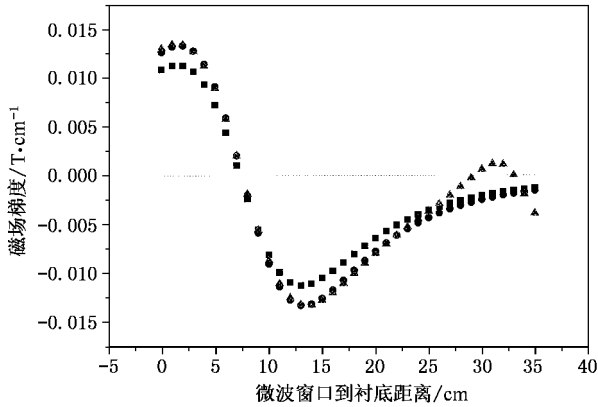


图 6 三种形貌磁场的磁场梯度分布图 图注说明同图 2

表 1 三种形貌磁场在几种特殊位置的磁场梯度

磁场梯度 位置/cm	磁 场 形 貌		
	I 为 115.2A	I 为 137.7A	I 为 137.7A 并在加热台下加放永磁体
16.5	-0.01055	-0.01269	-0.01279
18.0	-0.00895	-0.01077	-0.01108
35.0	-0.00128	-0.00154	-0.00389
29.0			-0.000105
33.0			-0.000009

3.2. a-Si:H 薄膜特性

图 7 至图 9 为三种不同磁场形貌时由表 2 给出的沉积条件下,沉积速率、光敏性和红外透射光谱结果.可以看出三种不同的磁场形貌,其沉积速率都有随温度下降的趋势,但总体上 I 为 137.7A 并在加热台下加放永磁体的磁场形貌下沉积速率最大,其次是 I 为 137.7A 磁场形貌的情形,沉积速率最小的是 I 为 115.2A 磁场形貌.三种情况下沉积速率与温度的关系如图 7 所示.

表 2 沉积条件

功率/W	240
SiH ₄ /H ₂ (质量比)%	20
气体总流量/sccm	20
背景真空/Pa	0.4
反应气压/Pa	1
微波窗口到衬底距离/cm	35

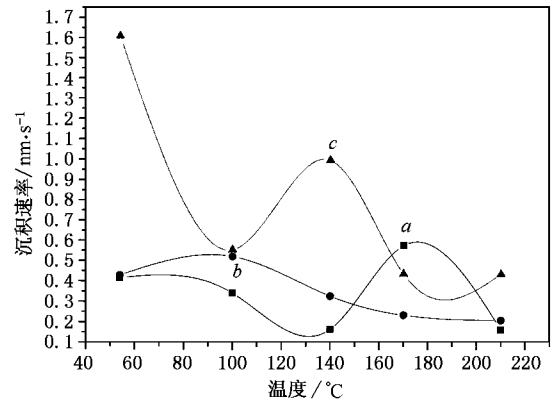


图 7 三种形貌磁场下沉积速率与温度的关系 —■—为 $I = 115.2\text{A}$ 磁场形貌下沉积速率与温度关系, —●—为 $I = 137.7\text{A}$ 磁场形貌下沉积速率与温度关系, —▲—为 $I = 137.7\text{A}$ 并在加热台下加放 SmCo 永磁体的磁场形貌下沉积速率与温度关系

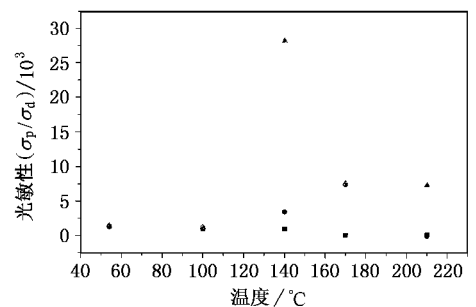


图 8 三种不同磁场形貌下光敏性与温度的关系 ■ 为 $I = 115.2\text{A}$ 磁场形貌下光敏性与温度的关系, ● 为 $I = 137.7\text{A}$ 磁场形貌下光敏性与温度的关系, ▲ 为 $I = 137.7\text{A}$ 并在加热台下加放 SmCo 永磁体磁场形貌下光敏性与温度的关系

从图 8 可以看出三种不同磁场形貌,其制备的 a-Si:H 薄膜光敏性较为复杂,但总体上 I 为 137.7A 并在加热台下加放永磁体的磁场形貌下制备的 a-Si:H 薄膜具有较好的光敏性,其次是 I 为 137.7A 磁场形貌的情形, I 为 115.2A 磁场形貌下,制备的 a-Si:H 薄膜光敏性最差.

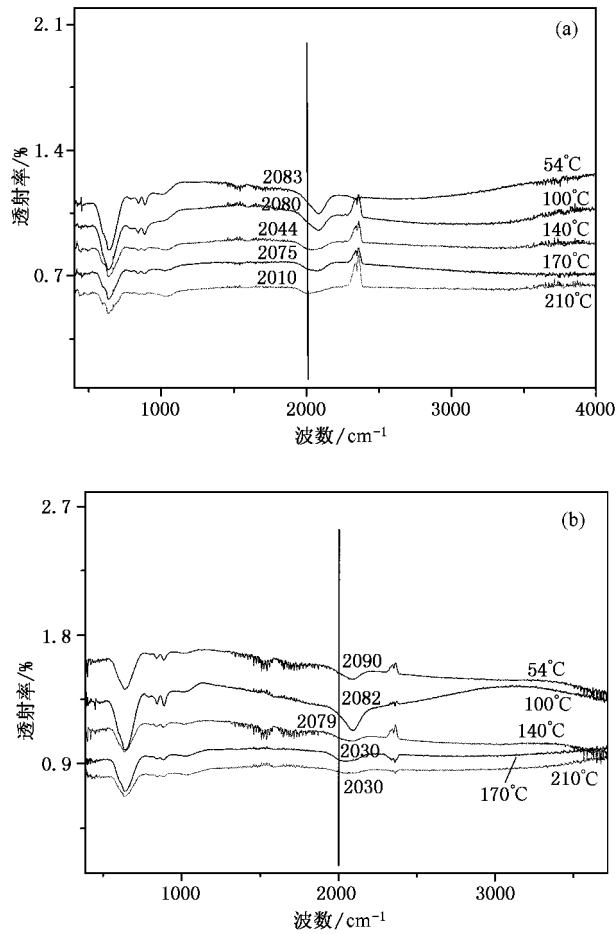


图9 磁场形貌对薄膜硅氢键构型的影响

图9示出 I 分别为 115.2 和 137.7A 两种不同磁场形貌时由表2给出的沉积条件下,制备的 a-Si:H 薄膜红外透射光谱的结果。(a)为 I 为 115.2A 磁场形貌下制备的 a-Si:H 薄膜红外透射光谱 (b) 为 I 为 137.7A 磁场形貌下制备的 a-Si:H 薄膜红外透射光谱。可以看出,硅氢键构型随温度增大由 Si—H₂、Si—H₃ 键合模式向 Si—H 键合模式转变的影响较大,这与 Luo 等人^[4]报道的结果一致;同时,磁场梯度也影响硅氢键构型,磁场梯度大, Si—H₂、Si—H₃ 键合模式的比例高。

4. 讨论

4.1. 磁场梯度大时制备的 a-Si:H 薄膜沉积速率大的原因

从图7可以看出, I 为 137.7A 并在加热台下加放永磁体的磁场形貌下沉积速率最大,其次是 I 为 137.7A 磁场形貌的情形,沉积速率最小的是 I 为

115.2A 磁场形貌的情形。从 ECR 区引出的等离子体由于将沿着轴向 (z 轴) 磁场梯度减小的方向漂移,其漂移速度为^[5]

$$V_z = \left(\frac{KT_e}{2} \right)^{1/4} \frac{1}{K_e m_e^{3/4}} \left[- \left(\frac{\partial B_z}{\partial z} \right)_r \right]^{1/2} (r_z)^{1/2} \quad (9)$$

其中 K_e 为电子迁移率 ($\partial B_z / \partial z$)_r 为轴向磁场梯度。由(9)式可知,在其他条件相同时,由于在衬底附近, I 为 137.7A 并在加热台下加放永磁体的磁场形貌的磁场梯度最大,其次是 I 为 137.7A 磁场形貌的情形,磁场梯度最小的是 I 为 115.2A 磁场形貌的情形。因此, I 为 137.7A 并在加热台下加放永磁体磁场形貌的磁场中其等离子体漂移速度最大,其次是 I 为 137.7A 磁场形貌的情形,最小的是 I 为 115.2A 磁场形貌的情形。我们认为,等离子体漂移速度越大,薄膜表面每个位置的 SiH₃ 活性基团的流速越大,根据 MGP 薄膜增长模型^[6], SiH₃ 活性基团是成膜的前级反应,因而摘取率 p_{ab} 大。根据这一模型,悬挂键覆盖因子 θ_{ab} 、摘取率 p_{ab} 、粘附率 p_s 有如下关系:

$$\theta_{ab} = \frac{1}{1 + p_s / p_{ab}} \quad (10)$$

由(10)式可知,在粘附率 p_s 一定时,摘取率 p_{ab} 越大,悬挂键覆盖因子越大,这样越有利于薄膜生长。这就是为什么在本实验中发现磁场梯度越大,薄膜沉积速率越大的原因。

4.2. 沉积速率与温度的关系

MWECR CVD 系统制备的 a-Si:H 薄膜的沉积速率与温度的关系如图7所示。图中 a 、 b 和 c 点我们认为实验中不同样品的实验偏差。这样,从总的趋势看 a-Si:H 薄膜的沉积速率与温度的关系随温度单调下降,这与 Kobayashi 等人^[7]报道的结果一致。引起实验中不同样品出现实验偏差的原因,有待于进一步分析和研究。

4.3. 磁场梯度影响 a-Si:H 薄膜光敏性的原因

由图2可知,在等离子体室,随 I 的减小, ECR 区(0.0875T 磁场位置)移向微波窗口的位置,有利于微波的吸收。在 ECR 区, I 为 115.2A 的磁场梯度比 137.7A 的磁场梯度有更小的值,因此 I 为 115.2A 的磁场形貌能更有效地吸收微波功率^[8,9]。这时,离子电流密度增加,离子平均能量增加^[2]。尽管 MWECR CVD 方法制备 a-Si:H 薄膜能最大程度

地减少高能等离子体对薄膜性能的损害^[10],但是从图 8 还是发现 I 为 115.2A 的磁场形貌下制备的 a-Si:H 薄膜,光电性能比 137.7A 的磁场形貌下制备的 a-Si:H 薄膜要差,其原因就是前者磁场梯度小,离子平均能量大,对薄膜的光电性能有损害.

5. 结 论

对单磁场线圈分散场 MWECR CVD 系统,通过改变 I 及在加热台下加放永磁体的方法,来达到改

变等离子体室和沉积室磁场形貌.发现 I 减小时, ECR 区移近微波窗口;用洛伦兹拟合方法定量地得到了三种形貌的磁场梯度值,发现在衬底附近, I 为 137.7A 并在加热台下加放永磁体的磁场形貌的磁场梯度最大,其次是 I 为 137.7A 磁场形貌的情形,磁场梯度最小的是 I 为 115.2A 磁场形貌的情形.此外还发现磁场梯度对薄膜沉积速率有很大的影响,磁场梯度对 a-Si:H 薄膜的光电特性影响较大,在温度不太高时,磁场梯度大,制备的 a-Si:H 薄膜光敏性较好.

-
- [1] Asmussen J Jr et al 1997 *IEEE Tran. Plasma Sci.* **25** 1197
- [2] Samukawa S and Nakamura T 1991 *Japan. J. Appl. Phys.* **30** 3147
- [3] Vargheese K D and Rao G M 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 2122
- [4] Luo Z, Lin X Y, Lin S H, Yu C Y, Lin K X, Yu Y P and Tan W F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 169 [in Chinese] 罗志、林璇英、林舜辉、余楚迎、林揆训、余云鹏、谭伟锋 2003 物理学报 **52** 169]
- [5] Dole T 1982 *J. Phys. Soc. Japan* **51** 285
- [6] Kessels W M M, Smets A H M and Marra D C 2001 *Thin Solid Films* **383** 154
- [7] Kobayashi K et al 1987 *Japan. J. Appl. Phys.* **26** 202
- [8] Fujiwara N et al 1991 *Japan. J. Appl. Phys.* **30** 3142
- [9] Itagaki N, Kawai Y and Kawakami S 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1969
- [10] Kang M et al 1996 *IEEE Proceedings International Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices Proceedings (Australia)* p483

Investigation of a-Si :H film characteristics influenced by magnetic field gradient in MWECR CVD plasma system *

Hu Yue-Hui¹⁾ Yin Sheng-Yi¹⁾ Chen Guang-Hua^{1)†} Wu Yue-Ying¹⁾

Zhou Xiao-Ming²⁾ Zhou Jian-Er²⁾ Wang Qing¹⁾ Zhang Wen-Li¹⁾

¹⁾ (Department of Materials Science and Engineering , Beijing Polytechnic University , Beijing 100022 ,China)

²⁾ (Jingdezhen Ceramic Institute ,Jingdezhen 333001 , China)

(Received 18 July 2003 ; revised manuscript received 21 November 2003)

Abstract

In this paper the magnetic field profiles produced by coil currents of $I = 115.2\text{A}$, $I = 137.7\text{A}$ and $I = 137.7\text{A}$ with a SmCo permanent magnet under the substrate holder in the deposition chamber and plasma chamber in the single-coil divergent field MWECR (micro-wave electron cyclotron resonance) CVD system was investigated. Then the magnetic field gradient of these magnetic field profiles was obtained quantitatively using Lorentz fit. The results indicated that the gradient value nearby the substrate , which was produced under the condition that the magnetic field profiles are produced by the coil current 137.7A with a SmCo permanent magnet under the substrate holder , is the largest , the larger one being produced by the coil current of 137.7A without the permanent magnet and the smallest one being produced by coil current of 115.2A. The effect of magnetic field gradient on characteristics of a-Si :H film has been also analyzed. It was found that high deposition rate was observed nearby the substrate with a high magnetic field gradient and that the better photosensitivity of a-Si :H film could be obtained at the lower substrate temperature when magnetic field gradient is high.

Keywords : magnetic field gradient , Lorentz fit , a-Si :H film , MWECR CVD deposition system

PACC : 6140 , 6855 , 8115H , 7830

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028201).

† Corresponding author. E-mail : ghchen@bjut.edu.cn