

反应等离子沉积装置的性能研究

杜荣池^{1a}, 王广才^{1b}, 张晓丹¹, 张迎春², 赵颖¹

(1. 南开大学光电子薄膜器件与技术研究所; a. 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室; b. 光电信息科学技术教育部重点实验室, 天津 300350; 2. 北京捷造光电技术有限公司, 北京 100176)

摘要: 反应等离子沉积方法具有离子轰击能量低、薄膜沉积时衬底温度低的特点, 可应用于太阳电池、LED (OLED) 等的高质量透明导电材料的制备, 有利于获得高转换效率的太阳电池。对反应等离子沉积系统进行了研究, 并在FLD08型RPD设备上, 制备了掺钨透明氧化物IWO薄膜材料, 获得了较好的结果。

关键词: 反应等离子体; 透明导电膜; 掺钨透明氧化物

中图分类号: V439

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2017)03-0136-06

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2017.03.003

RESEARCH OF REACTIVE PLASMA DEPOSITION SYSTEM

DU Rong-chi^{1a}, WANG Guang-cai^{1b}, ZHANG Xiao-dan¹, ZHANG Ying-chun², ZHAO Ying¹

(1a. Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, b. Key Laboratory of Photo-Electronic Information Science and Technology of Ministry of Education, Nankai University, Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique, Tianjin 300350, China; 2. Beijing Jiezhao Photoelectric Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: Reactive plasma deposition system has the characteristics of low ion bombardment energy and low substrate temperature when the film is deposited. It can be applied to the deposition of transparent conductive materials, and this technology is conducive to high conversion efficiency of solar cells. In this paper, the reaction plasma deposition system was studied with the RPD equipment of model FLD08. Tungsten doped indium oxide (IWO) thin films were deposited, and good results were obtained.

Key words: reactive plasma deposition; TCO film; IWO film

0 引言

薄膜蒸镀的方法, 常见的有真空热蒸发、电子束蒸发、磁控溅射(Sputtering)、等离子体增强化学气相沉积(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)、喷涂法、溶胶-凝胶法等。前四种方法需要在真空环境下完成, 由于不受空气中各种杂质的影响, 可以获得比较纯净的材料, 成膜质量较高, 相应的成本较高, 大面积制备比较困难。后面两种方法可以在大气压下完成, 大面积制备比较容易, 成本比较低, 但是要获得比较纯净的高质量的薄膜比较困难。

各种薄膜材料中, 透明导电薄膜可广泛应用于

太阳能电池、建筑节能玻璃、各类传感器及平板显示等领域^[1-3]。其中氧化铟材料是一种n型半导体材料^[4], 因其接近金属的电导率、高可见光透过率等独特的物理性能而被广泛应用于太阳能电池。掺杂金属钨的氧化铟材料称为IWO (Tungsten Doped Indium Oxide, IWO), IWO薄膜的制备方法很多, 目前常用的有真空蒸发^[5]、磁控溅射等。在磁控溅射中, 存在超过100 eV的高能离子, 会对薄膜表面产生高能粒子轰击, 形成伪扩散层现象, 限制了其在不希望高能离子轰击的场合下的应用; 真空热蒸发和电子束蒸发产生的原子能量比较低, 并且在沉积氧化物薄膜时, 需要的衬底温度比较高, 有些电池如钙钛矿

收稿日期: 2017-03-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2013AA050302)和天津市科技支撑计划项目(10ZCKFGX02200)资助的课题

作者简介: 杜荣池(1991-), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 研究方向为光伏能源器件。E-mail: durc@foxmail.com。

电池等,因制备温度比较低,在高温下沉积 IWO 薄膜时,会损伤电池,这对于需要在电池表面低温沉积透明导电膜的工艺要求,是一种致命的缺陷。

反应等离子体沉积(Reactive Plasma Deposition, RPD)是最近发展起来的一种优势明显的薄膜沉积方法。其主要优势为:(1)对衬底的低轰击损伤,RPD 镀膜本质上可认为是一种离子辅助蒸发技术,镀膜过程中粒子能量小,几乎不存在高能粒子,低能量的粒子避免了对衬底表面的损伤;(2)可低温获得高质量薄膜^[6-7],RPD 沉积过程的特殊性使得低温条件下也可以获得高质量的薄膜;(3)源材料利用率高,RPD 镀膜可控制到达坩埚的等离子束功率密度,最终提高蒸发源材料的利用率,远远高于溅射靶材料的利用率,为降低成本奠定了基础;(4)用途广泛,RPD 设备可用于制备 IWO、AZO、GZO 等透明导电薄膜。因具有对衬底表面离子轰击能量低和衬底温度低的特点,可用于太阳能电池、LED(OLED)、LCD 等的透明导电电极材料的制备。

目前国际上能够商业化供应 RPD 设备的厂商仅有日本住友一家,国内有国防科技大学^[8-9]、北京仪器厂^[10]对类似 RPD 的设备进行了一些研究。为此,南开大学与北京捷造光电技术有限公司一起研制了 FLD08 型 RPD 设备。

1 工作原理

与等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、反应磁控溅射(Reactive Sputtering)等类似,RPD 也是利用等离子体的特殊性质,离化后的反应物在衬底上发生反应而成膜,改善了成膜质量,从而获得优质薄膜材料。这种工艺的特殊性在于,首先不同于 PECVD 将气体进行离解而发生化学反应成膜,其是利用等离子体将固体源进行气化、离解,在衬底上反应成膜;其次,与溅射过程相比,固体源物质是靠等离子体的热能使之气化,并以离子的形式扩散到衬底表面,对衬底的轰击作用弱。而溅射的过程,是高能离子对靶材进行轰击,靶物质逸出固体表面并轰击到衬底表面,对衬底的轰击作用强。第三,与反应磁控溅射不同,反应磁控溅射中的“反应”,是指通入反应气体来获得化合物薄膜,例如在制备铜锡氧化物(ITO)薄膜时通入氧气,而 RPD 中的反应物质是利用源物质本身,是以离子的形式到达衬底发生化学反应的。

1.1 系统结构

RPD 设备主要由真空室、空心阴极离子枪、离

子束控制器、磁聚焦水冷坩埚、流量控制系统、静态悬浮工件架、手动挡板机构、坩埚系统升降机构、机架单元、冷却水系统、压缩空气系统、真空系统等部分组成。空心阴极离子枪产生的等离子体,在离子束控制器产生的磁场约束下,向固体源运动,并轰击固体源,生成源物质离子,这些离子向衬底扩散,并在衬底上发生反应,形成薄膜材料。

典型的反应等离子体沉积系统结构如图 1 所示,主要包括以下几个部分:

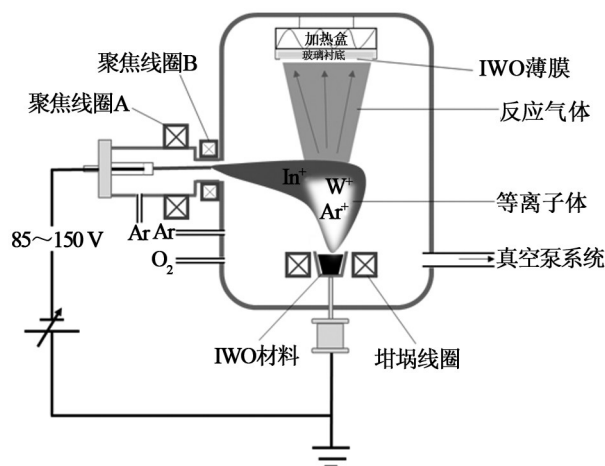


图1 反应等离子体沉积装置结构示意图

Fig.1 RPD system schematic diagram

(1)等离子源:即空心阴极离子枪,最早由 Uramoto 发明,也称为 Uramoto 枪。空心阴极离子枪由水冷阴极支座,阴极钨管,第一辅助阳极,环形永磁铁,第二辅助阳极,小磁场线圈,大磁场线圈等组成。空心钨管作为负极,是电子发射源与真空室下方正极的水冷坩埚蒸发源形成相应的放电电场,主要作用是通过弧光放电产生高浓度的等离子体;

(2)离子束控制系统:主要通过空心阴极离子枪的聚焦线圈 A、聚焦线圈 B 以及坩埚附近由永磁铁和电磁线圈构成的坩埚聚焦线圈来控制,其作用是把等离子体弯曲和聚焦,使之入射到坩埚内的固体蒸发源材料上面;

(3)磁聚焦水冷坩埚:磁聚焦水冷坩埚主要由水冷坩埚和水冷磁聚焦盒组成,水冷坩埚存放蒸发源固体材料。水冷坩埚体由无氧铜和不锈钢材料通过真空钎焊焊接而成。磁聚焦盒由不锈钢材料通过氩弧焊焊接而成。聚焦盒内安装的环形磁铁,构成永磁场聚焦部分;聚焦盒内安装的线圈,构成电磁场聚焦部分。水冷坩埚直接连接电源的正极与空心阴极离子枪形成主放电回路,水冷聚焦盒通过

一定的电阻与电源正极相接,作为水冷坩埚的辅助阳极起到吸引离子束并保护坩埚的作用;

(4)静态悬浮工件架:静态悬浮工件架安装在真空室上方的法兰内侧,且与真空室绝缘。静态悬浮工件架主要由基片托架及烘烤盘组成。两个分离的基片托架固定在基片支撑板两侧,通过加工精度及尺寸公差保证基片托架的连接精度。基片支撑板上面直接与烘烤单元相连,烘烤单元由管状加热器及匀热板组成,通过PID温控仪控制,为基片提供所需要的温度;

(5)手动挡板结构:真空室右侧连接的盲板上安装一套手动工件挡板机构。挡板位于静态悬浮工件架的正下方。在弧光放电未进入正常工作状态前,挡板处于关闭状态,此时挡板能有效防止预蒸发出来的膜料对基片造成污染。当观察到真空室内辉光正常、弧光稳定、膜料能正常熔化蒸发时,旋动手钮,打开挡板使其定位在一定的角度,确保在基片上沉积出纯净、牢固、均匀的膜层;

(6)流量控制系统、坩埚系统升降机构、机架单元、冷却水系统、压缩空气系统、真空系统等。

上述组成部分中等离子源和等离子体控制系统最为关键。

1.2 工作过程和原理

等离子源中,空心阴极离子枪室与真空镀膜室通过两个具有小孔径的次级电极分割开来,小孔径导致的较低气流系数,使等离子阴极腔室与镀膜室分开,等离子阴极腔室内的气体压力保持在几百Pa量级,而真空镀膜室的工作压力在 10^{-3} ~1.0 Pa范围内,两个室的压力分别满足点燃等离子体和真空镀膜的需要。

将真空腔室抽到本底真空,然后向阴极等离子枪的钨管内通入工作气体Ar,接通等离子体电源后,钨管内首先产生弧光放电,管内Ar电离后,Ar⁺轰击钨管,在空心阴极效应下,钨管被高密度Ar⁺轰击而迅速加热,发射出高密度的、以热电子为主的等离子体,气体放电模式为弧光放电。

阴极区域产生的等离子体经过两个聚焦线圈引入到真空腔室内,坩埚附近的永磁铁和电磁线圈将等离子体向下弯曲和聚焦,并入射到阳极坩埚内的蒸发源材料上面,Ar等离子体的动能转换为热能,将固体蒸发源材料加热蒸发。

蒸发过程开始后,调整坩埚周围的电磁线圈来控制等离子束轰击到坩埚上的离子束斑的大小,从

而控制到达坩埚的离子束功率密度。蒸发物在向衬底运动过程中与坩埚上方的等离子体相互作用而产生部分离化,蒸发物化学活性极大的增强;反应气体(O₂)的通入位置一般选择在坩埚上方高密度等离子体区域,这样反应气体也能被部分离化。在蒸发过程中,由于等离子体的作用,反应气体和蒸发物粒子(原子或分子)均被部分电离,离化率可达30%~50%。尤其在坩埚上方几厘米处,向上运动的蒸发源物质与向下运动的Ar等离子体产生强烈的相互作用,在此形成了一个强等离子区(图1中类三角形高亮度区域)。控制和调整真空腔室中的等离子团,使其功率密度在适合的范围内,是RPD镀膜工艺的关键部分。

2 实验

IWO薄膜的光学、电学性能及材料的组份与制备工艺关系十分密切,工艺中需要调整的参数主要有蒸发功率^[11-13]、衬底温度^[14]、氧气含量^[15]等。采用FLD08型RPD设备试制了IWO薄膜,并研究了RPD系统主要参数对沉积IWO薄膜性能的影响。

实验过程中使用的靶材均为掺杂WO₃(掺杂比例为1%)的In₂O₃,高纯Ar为放电气体,高纯O₂为反应气体。

2.1 反应温度对薄膜性能的影响

首先研究了RPD蒸发IWO靶材时衬底温度对薄膜性能的影响。在衬底温度的研究中,每隔25℃,温度增加一次,从50℃增加到200℃,在每个温度下,保持薄膜厚度均为90 nm。试验中除改变衬底温度外,其他试验参数保持不变,如等离子源电流为30 A,等离子源Ar流量为60 mL/min,反应腔室中Ar流量为72 mL/min,O₂流量为8 mL/min等。

从图2可以看出,当其他工艺参数不变时,样品电阻随衬底温度的增加呈下降趋势,在100~150℃之间下降幅度最为明显。这是由于高的衬底温度改善了材料的结晶状况,减少了晶界,使膜的迁移率和In⁺载流子密度有所提高,从而降低了表面电阻。150℃之后,随着温度的增加,样品电阻的变化相对平缓。

为了表征基片温度对结晶效果的影响,选取了100℃、150℃和200℃的样品进行了XRD分析。从图3可以明显看出,随着样品温度的升高,在(2,2,2)晶向上开始出现明显的结晶现象,表明薄膜材料的性能也随之提高,材料的宏观参数电阻呈现下降趋势。

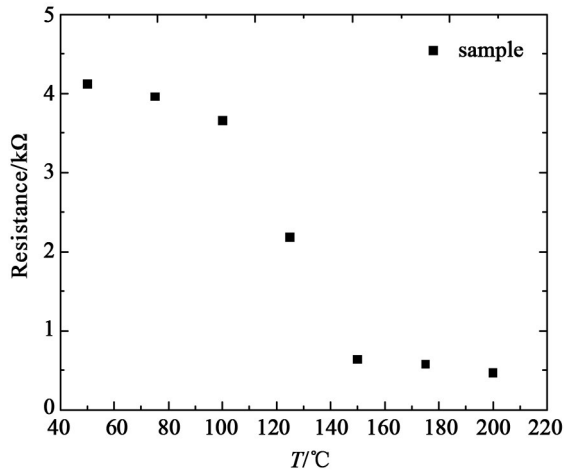


图2 衬底温度与薄膜方块电阻的关系曲线

Fig.2 The relationship between the substrate temperature and the sheet resistance

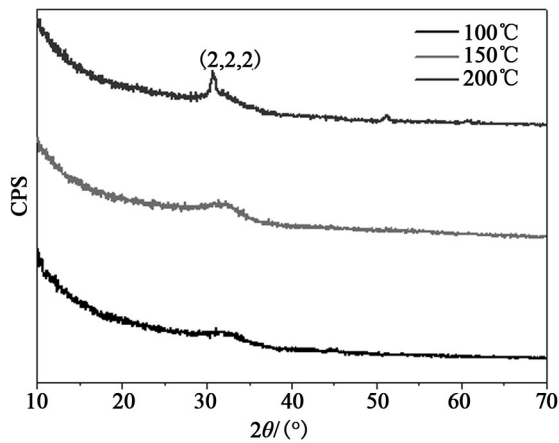


图3 不同衬底温度IWO薄膜的XRD测试曲线图

Fig.3 XRD test of IWO thin films with different substrate temperature

2.2 掺氧比例对薄膜性能的影响

图4显示了随氧含量的增加,薄膜方块电阻的变化趋势。实验中使用的靶材为掺杂 WO_3 的 In_2O_3 ,靶材自身含氧量比较充足,所以当引入氧气成分以后,氧气处于过量状态,样品电阻随氧气含量的增加会有一个明显上升的阶段。这是由两个原因所造成的:一是因为氧气含量的增加,导致氩气含量相对减少,对靶材的轰击能力减弱,而且IWO靶材本身存在微量的氧缺陷,当引入氧气后,有助于靶材表面氧化,沉积速率稍有降低;二是过量的氧进入IWO薄膜的晶格中,会与氧缺陷作用,捕获由氧缺陷产生的自由电子。同时,这些氧分子起到散射中心的作用,使得自由电子的散射作用增强,降低了电子的迁移率,从而引起导电性能的降低,使得

方块电阻增大。

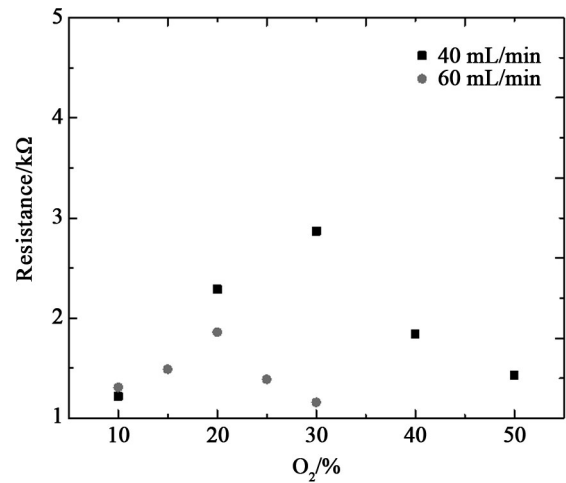


图4 掺氧比例与电阻关系曲线

Fig.4 The relationship between oxygen-doped ratio and resistance

在氧气继续增加,电阻又呈下降趋势。这是由于沉积薄膜的过程中保持功率不变,氧气流量虽然增加,但是氧气的离化减弱,平均到每个氧离子中的能量减弱,从而参与到反应中的氧并没有随着氧气含量的增加而增加。当真空腔室中气体总流量为40 mL/min和60 mL/min时,两者都是在氧气总值12 mL/min时出现电阻最大值。

如图5所示,在氧气总含量低于10%时,随着氧气总含量的增加,使薄膜沉积速率降低,能量的溅射粒子在基片表面的迁移速度较小,结果薄膜的结晶粒较小,使得薄膜趋于非晶化,IWO薄膜的结晶质量明显降低。

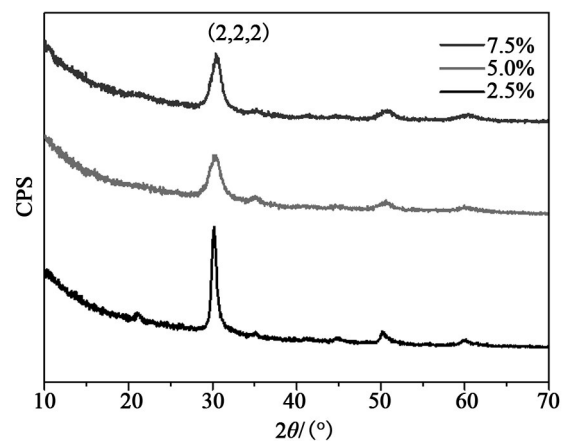


图5 不同掺氧比例样品的XRD曲线图

Fig.5 XRD pattern of samples with different oxygen ratios

图6给出了不同氧气含量条件下制备的IWO薄膜透射测试图(包括玻璃基片的吸收),随着氧气含

量的增加,薄膜厚度有所减少,同时 IWO 的折射率也随着含氧量的改变发生了改变。这两个原因共同导致了薄膜透光率峰值蓝移。由于氧含量的增加引起载流子减少,所以随着氧含量的增加,长波段的光透过率有所增加。

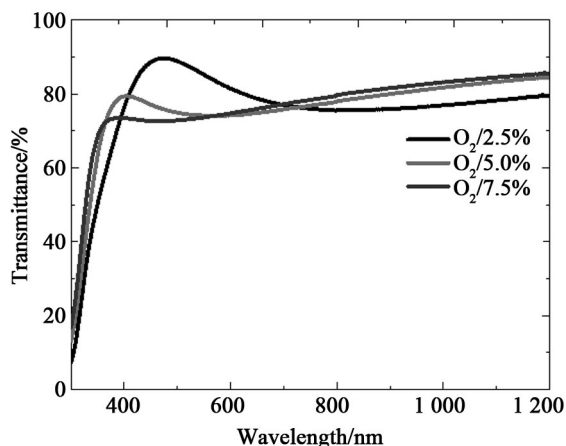


图6 掺氧比例与透过率关系曲线

Fig.6 Relationship between oxygen-doped ratio and transmittance

2.3 辉光功率对薄膜性能的影响

实验中 RPD 设备的离子源功率通过电流来控制,用电流的大小来表示蒸发功率的大小。如图 7 所示,电流在 30 A 以内,实验样品随着蒸发功率的增加方块电阻减小。为了观察设备的稳定性和重复性,每一种功率下制备了 10 块样品。从图 7 中可以看出,设备的重复性还是比较好的。

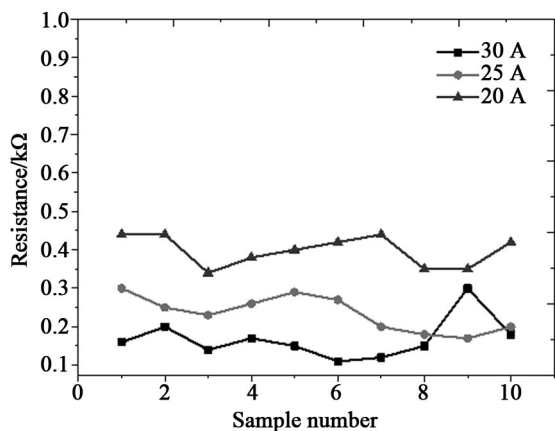


图7 IWO 薄膜电阻与功率关系曲线

Fig.7 The relationship between IWO film resistance and glow power

随着功率的增大,电离后的 Ar^+ 粒子数量增加, Ar^+ 粒子能量增大,单位时间内从固体源材料表面蒸发出来的粒子数增多,因而 IWO 薄膜的沉积速率也

增大。同时,蒸发出来的粒子能量也增大,蒸发粒子在基片表面扩散能力增强,制备的薄膜的缺陷减少,电阻率降低。

从图 8 可以看出,随着功率的增大,样品 XRD 的衍射峰也明显增强,说明随着功率的增大,反应离子的活性增强,反应物在薄膜表面上更容易迁移到合适的位置生长,结晶质量有明显的提高。从图 9 可以看出,随着功率的增大,样品透过率曲线在可见光波段范围内也有显著的增加。由此说明,样品的电学性能和光学性能均随着功率的增加而变好。

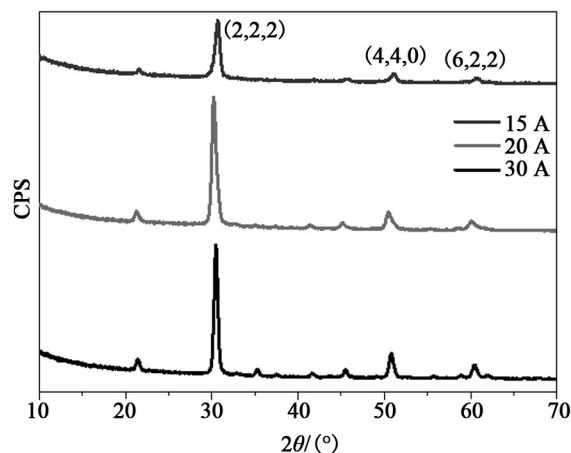


图8 不同功率条件下 XRD 测试曲线

Fig.8 XRD test chart under different power conditions

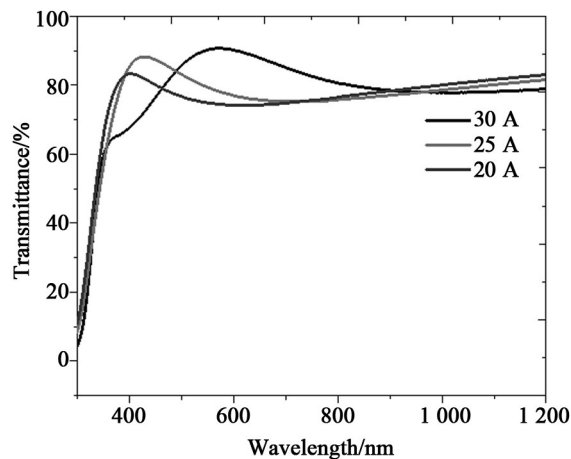


图9 不同功率条件下样品透过测试曲线

Fig.9 Test chart of sample transmittance under different power conditions

3 结论

RPD 设备制备的 IWO 材料透光性高、电阻率低、表面损伤低^[16-19]。相比溅射镀膜,较低的膜厚度即可满足低电阻的要求,例如 RPD 设备制备 ITO 时,在 200 nm 厚度时的方块电阻约 2 Ω ,溅射 ITO 在

300 nm厚度时的方块电阻为 $3\ \Omega$ 。同时,RPD设备中的离子活性高,更适合低衬底温度下的高质量成膜,所制备的薄膜晶向排列整齐。相比于溅射镀膜中存在超过100 eV的能量离子分布,RPD镀膜时的离子能量小于30 eV,几乎不存在高能离子,低能量的粒子避免了对衬底表面的损伤。这些优点有利于获得高转换效率的太阳电池。

通过实验发现,RPD制作IWO薄膜过程中,温度对薄膜质量影响较大,一定范围内,随着衬底温度的升高,薄膜电阻降低,结晶质量变高。IWO薄膜质量与掺氧比例的关系比较复杂,这主要是因为薄膜中氧空位的影响。一定范围内,提高辉光功率可以使到达衬底的反应物寻找到较合适的位置,从而有效提高薄膜质量。

参考文献:

- [1] 张志国. IWO薄膜的能带结构和电导特性[J]. 半导体学报, 2006, 27(5): 840-845.
- [2] Ederth J, Niklasson G A, Hultaker A, et al. Characterization of porous indium tin oxide thin films using effective medium theory [J]. J Appl Phys, 2003, 93(2): 984-988.
- [3] 赵文雅, 蒋洪川, 陈寅之, 等. 制备工艺对IWO薄膜的电阻率及沉积速率的影响[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(8): 19-21.
- [4] 职利, 徐华蕊, 周怀营. Ar气氛下直流磁控溅射IWO薄膜的结构和性能[J]. 功能材料与器件学报, 2007, 13(2): 177-180.
- [5] Canhola P, Martins N, Raniero L, et al. Role of annealing environment on the performances of large area ITO films produced by rf magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2005, 487(1-2): 271-276.
- [6] Lu Z, Meng F, Cui Y, et al. High quality of IWO films prepared at room temperature by reactive plasma deposition for photovoltaic devices[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(7): 075103.
- [7] Shi J, Shen L, Meng F, et al. Structural, electrical and optical properties of highly crystalline indium tin oxide films fabricated by RPD at room temperature[J]. Materials Letters, 2016, 182: 32-35.
- [8] 司磊, 王纪武, 龙兴武. 低压反应离子镀等离子源的研制[J]. 真空, 2000(2): 26-29.
- [9] 司磊, 曾明, 龙兴武. 低压反应离子镀的物理过程[J]. 真空, 2003(4): 23-25.
- [10] 唐惠平. 低压反应离子镀新工艺及其设备[J]. 电子工业专用设备, 1997, 26(2): 36-45.
- [11] Wu W F, Chiou B S, Hsieh S T. Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered IWO films[J]. Semiconductor science and technology, 1994, 9(6): 1242.
- [12] Kurdesau F, Khripunov G, Da Cunha A F, et al. Comparative study of IWO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature[J]. Journal of non-crystalline solids, 2006, 352(9): 1466-1470.
- [13] May C, Strümpfel J. IWO coating by reactive magnetron sputtering—comparison of properties from DC and MF processing [J]. Thin solid films, 1999, 351(1): 48-52.
- [14] De Carvalho C N, Do Rego A M B, Amaral A, et al. Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium-tin oxide films[J]. Surface and coatings technology, 2000, 124(1): 70-75.
- [15] Kim J H, Lee J H, Heo Y W, et al. Morphology of IWO films grown by RF magnetron sputtering[J]. Journal of electroceramics, 2009, 23(2-4): 169-174.
- [16] Yu J, Bian J, Duan W, et al. Tungsten doped indium oxide film: Ready for bifacial copper metallization of silicon heterojunction solar cell[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144: 359-363.
- [17] Iwata K, Sakemi T, Yamada A, et al. Growth and electrical properties of ZnO thin films deposited by novel ion plating method[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2): 274-277.
- [18] Shirakata S, Sakemi T, Awai K, et al. Electrical and optical properties of large area Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition[J]. Superlattices and Microstructures, 2006, 39(1): 218-228.
- [19] Iwata K, Sakemi T, Yamada A, et al. Improvement of ZnO TCO film growth for photovoltaic devices by reactive plasma deposition (RPD)[J]. Thin Solid Films, 2005, 480: 199-203.