

TAIYANG DIANCHI BAOMO JISHU

太阳能电池 薄膜技术

靳瑞敏 编著



化学工业出版社

013028478

TAIYANG DIANCHI BAOMO

TM914.4

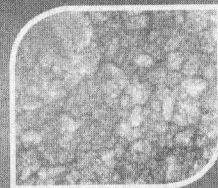
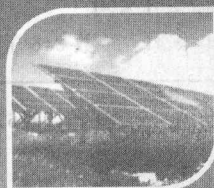
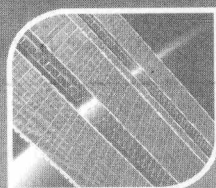
20

太阳能电池 薄膜技术

靳瑞敏 编著



TM914.4
20



化学工业出版社



北航

C1634999

873850810

目前我国光伏太阳能产业与太阳能电池行业呈现加速发展态势。太阳能电池可大致分为以半导体硅材料为主的单晶硅、多晶硅太阳光伏电池和薄膜太阳光伏电池两大类。太阳能电池薄膜技术上因为具有大规模、低成本制造的潜力而备受青睐。

本书主要介绍薄膜生长技术和薄膜的表征方法、非晶硅薄膜太阳电池、多晶硅薄膜太阳电池、铜铟镓硒薄膜太阳电池、砷化镓薄膜太阳电池、染料敏化纳米薄膜太阳电池以及薄膜的衬底材料,提出薄膜生长中的量子态现象,最后详细介绍光伏玻璃减反膜技术和工业化应用。本书内容既介绍各类太阳电池薄膜技术研究和 development 情况,也包括国内学者和著者的研究成果,反映了当前学科的先进水平。

本书适于广大太阳光伏电池生产企业研究人员、管理人员阅读,还可供广大从事新能源材料、薄膜科学与技术工程技术科技工作者参考,也作为相关专业高年级大学生及研究生的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

太阳电池薄膜技术/靳瑞敏编著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 3
ISBN 978-7-122-16300-4

I. ①太… II. ①靳… III. ①薄膜太阳能电池
IV. ①TM914. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 006913 号

责任编辑: 朱 彤
责任校对: 陈 静

文字编辑: 王 琪
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 316 千字 2013 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

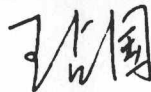
版权所有 违者必究

新能源特别是太阳能是一种取之不尽、用之不竭、环境友好的清洁能源，基于它的低成本、高效，太阳能光伏发电对解决人类能源危机和环境问题具有重要的意义，各国政府从政策、投资等方面不断加大对发展太阳能光伏技术和产业的支持力度，我国也制定了鼓励光伏产业的一系列发展规划。这将推动太阳能光伏技术和产业的迅速发展，有利于太阳能光伏发电的普及和应用。

太阳能光伏电池能否与常规能源发电技术相竞争并得到普及应用，依赖于两个关键问题的解决：一是低的生产成本；二是高的光电转换效率。目前，太阳能电池可大致分为以半导体硅材料为主的单晶硅、多晶硅太阳能光伏电池和薄膜太阳能光伏电池两大类。薄膜太阳能光伏电池在技术上具有大规模、低成本制造的潜力，但它的光电转换效率和稳定性须进一步提高，这也是目前薄膜太阳能光伏电池研发的重点。本书是作者为适应我国太阳能光伏产业发展需要，结合自己的研究工作和教学实践编写而成，首先简要地介绍了薄膜生长技术和薄膜表征方法，进而分别对各种薄膜太阳能光伏电池的工作原理、制造方法、光伏性能和以玻璃为主的衬底材料以及提高单位面积光伏发电量的减反膜技术（特别是对目前正在开始工业化应用的溶胶-凝胶法制备减反膜的工艺）做了比较系统的描述。本书还包含了作者在薄膜生长方面提出的量子态模型及其在实践中的应用方面的内容。本书内容丰富，取材广泛，理论联系实际紧密，具有较高的参考价值。相信本书的出版会为读者了解太阳能电池薄膜技术的研究现状及生产技术提供有益的帮助，同时对发展我国薄膜太阳能光伏技术与产业也将起到促进作用。

中国科学院半导体研究所研究员

中国科学院院士



2012年9月2日

前言

太阳能电池能否与常规能源发电技术相竞争并大规模普及存在两个关键问题：一是具有比较低的生产成本；二是具有比较高的光电转换效率。目前，太阳能电池可以分为以硅为主的体材料太阳能电池和薄膜太阳能电池两大类。与体材料相比，薄膜材料有很多优势：首先太阳能电池薄膜材料厚度从几微米到几十微米，是体材料太阳能电池的几十分之一，并且直接沉积出薄膜，没有切片损失，可大大节省原料；其次可采用集成技术依次形成电池，省去组件制作过程；最后可采用多层技术等。因此，薄膜太阳能电池具有大幅度降低成本的潜力。另外，薄膜材料还可以用在减少光线反射、提高单位面积发电量等方面，因此，太阳能电池薄膜技术在太阳能电池工业化的发展方面极具潜力。

本书就是介绍作者在太阳能电池薄膜技术上的研究和实践，这些工作成果包含作者科研工作组全体同仁的劳动，这些都在书中进行了说明。本书第1章介绍薄膜生长技术，第2章介绍薄膜的表征方法，第3章提出薄膜生长中的量子态现象，第4章介绍太阳能电池技术，第5章～第9章分别介绍非晶硅薄膜太阳能电池、多晶硅薄膜太阳能电池、铜铟镓硒薄膜太阳能电池、砷化镓薄膜太阳能电池、染料敏化纳米薄膜太阳能电池，第10章介绍薄膜的衬底材料，第11章比较详细介绍光伏玻璃减反膜技术研究现状和工业化应用。

本书可为太阳能电池薄膜技术领域工作者作为参考书使用，另外，本书还有大量相关太阳能电池生产一线具体内容，可作为太阳能电池薄膜技术领域专业知识培训教材。

由于作者时间有限，再加上太阳能电池薄膜技术日新月异，书中疏漏之处在所难免，望广大读者批评指正。

编著者

2012年12月

第 1 章

薄膜生长技术

1

1.1 气相法	1
1.1.1 化学气相沉积法	1
1.1.2 物理气相法	5
1.2 液相法	13
1.2.1 化学镀法	13
1.2.2 电镀法	13
1.2.3 辊涂法	14
1.2.4 浸渍提拉法	15
1.2.5 喷涂法	16
1.2.6 旋涂法	17
参考文献	18

第 2 章

薄膜的表征方法

19

2.1 形貌和结构的表征	19
2.1.1 X 射线衍射方法	19
2.1.2 低能电子衍射和反射高能电子衍射	21
2.1.3 拉曼光谱	22
2.1.4 电子显微技术	22
2.2 成分分析方法	29
2.2.1 光电子能谱	29
2.2.2 二次离子质谱	31
2.2.3 卢瑟福背散射	31
2.2.4 傅里叶变换光谱仪	32
2.2.5 光致发光光谱和阴极射线发光光谱	33
2.3 厚度分析方法	34
2.3.1 椭圆偏振光谱	34
2.3.2 光干涉法	35
2.4 其他分析方法	36
2.4.1 附着力的测量	36
2.4.2 透光率的测量	37
参考文献	38

第3章

薄膜生长中的量子态现象

39

3.1 现有几种主要的薄膜生长理论	39
3.1.1 薄膜沉积的三种基本模式	40
3.1.2 氢化非晶硅的生长	40
3.1.3 氢化微晶硅的生长	40
3.1.4 逐层生长模型	42
3.1.5 Fortmann 和 Shimizu 提出的非晶相到结晶相转化的新模型	42
3.1.6 非晶硅和微晶硅薄膜临界点扩散模型	43
3.1.7 其他相关模型	43
3.2 薄膜生长过程中的量子态现象	44
3.2.1 随温度变化的量子态现象	44
3.2.2 随氢稀释比变化的量子态现象	47
3.2.3 随功率变化的量子态现象	47
3.2.4 随其他情况变化的量子态现象	49
3.3 量子态现象的特征	50
3.4 量子态现象的原因分析	51
3.5 量子态现象的物理思想	53
3.5.1 量子态作为物质能态的普遍性	53
3.5.2 量子态的差别性	54
3.5.3 量子态现象——从微观量子态到宏观物质能态	54
3.6 等能量驱动原理	55
参考文献	57

第4章

太阳能电池技术

59

4.1 太阳能电池简介	59
4.2 光伏效应	61
4.2.1 半导体简介	61
4.2.2 电子-空穴对	62
4.2.3 p-n 结	63
4.3 太阳能电池的分类	65
4.3.1 晶体硅太阳能电池	65
4.3.2 薄膜太阳能电池	66
4.4 太阳能电池现状和发展	66
4.4.1 硅材料地位的确定	66
4.4.2 体材料与薄膜材料的对比	67
4.4.3 薄膜太阳能电池对比	68
参考文献	71

第5章

非晶硅薄膜太阳能电池

72

5.1 透明导电氧化物薄膜	72
---------------------	----

5.1.1 ZAO 薄膜的特性	73
5.1.2 太阳电池对 TCO 镀膜玻璃的性能要求	74
5.1.3 ZAO 导电膜的研究现状及制备方法	75
5.1.4 磁控溅射镀膜的物理过程	77
5.1.5 TCO 结构性能指标分析	79
5.1.6 影响 TCO 薄膜性能的主要因素	80
5.2 非晶硅薄膜太阳电池的生产	83
5.2.1 非晶硅薄膜材料性能的表征	83
5.2.2 非晶硅薄膜太阳电池制备的基本方法	84
5.2.3 影响非晶硅薄膜性能的主要因素	86
5.2.4 非晶硅薄膜太阳电池的结构	88
5.2.5 工业化非晶硅薄膜太阳电池的生产设备和测试	91
参考文献	93

第 6 章

多晶硅薄膜太阳电池

95

6.1 常规电阻炉退火制备多晶硅薄膜的研究	95
6.1.1 常规电阻炉退火的温度研究	97
6.1.2 常规电阻炉退火的时间研究	99
6.2 光退火制备多晶硅薄膜的研究	103
6.2.1 光退火的温度研究	103
6.2.2 光退火的时间研究	105
6.3 常规电阻炉退火与光退火固相晶化的对比	109
6.3.1 实验方法	109
6.3.2 实验结果及分析	109
6.3.3 结论	112
6.4 硅薄膜结构和性能的自然衰变	112
6.4.1 实验方法	112
6.4.2 实验结果与讨论	112
6.4.3 结论	114
6.5 关于硅薄膜与玻璃基底的结合问题	114
6.6 光退火制备多晶硅薄膜的计算	115
参考文献	119

第 7 章

铜铟镓硒薄膜太阳电池

120

7.1 铜铟镓硒薄膜太阳电池材料	120
7.2 铜铟镓硒薄膜太阳电池的原理	122
7.3 铜铟镓硒薄膜太阳电池的制备方法	124
7.3.1 共蒸发法	124
7.3.2 溅射后硒化法	124
7.3.3 非真空沉积法	125

7.4 铜铟镓硒薄膜太阳电池的典型结构	126
7.4.1 Mo 背接触层	126
7.4.2 CdS 缓冲层	126
7.4.3 氧化锌窗口层	128
7.4.4 顶电极和减反膜	128
7.5 铜铟镓硒柔性薄膜太阳电池	129
7.5.1 铜铟镓硒柔性薄膜太阳电池的特点	129
7.5.2 衬底材料的选择和要求	130
7.5.3 柔性金属衬底铜铟镓硒太阳电池	130
7.6 铜铟镓硒薄膜太阳电池的发展趋势	131
7.6.1 无镉缓冲层	131
7.6.2 其他 I-III-VI 族化合物半导体材料	131
参考文献	132

第 8 章

砷化镓薄膜太阳电池

133

8.1 砷化镓薄膜太阳电池简介	133
8.2 砷化镓系太阳电池工作原理	134
8.3 单结砷化镓太阳电池	135
8.4 多结砷化镓太阳电池	136
8.5 砷化镓量子点太阳电池	138
8.5.1 量子点的特点	138
8.5.2 量子点在电池中的作用	139
8.5.3 量子点应用在砷化镓太阳电池中的研究	139
8.6 砷化镓薄膜太阳电池的发展趋势	141
参考文献	143

第 9 章

染料敏化纳米薄膜太阳电池

144

9.1 染料敏化纳米薄膜太阳电池原理	144
9.2 染料敏化纳米薄膜太阳电池结构	146
9.2.1 导电基底材料	146
9.2.2 纳米多孔半导体材料	146
9.2.3 染料敏化剂	146
9.2.4 电解质	147
9.2.5 对电极	148
9.3 染料敏化太阳电池所用材料	148
9.3.1 衬底材料	148
9.3.2 纳米半导体材料	148
9.3.3 染料敏化剂	149
9.3.4 电解质	150

9.3.5 对电极	151
9.4 染料敏化纳米薄膜太阳电池性能	151
9.4.1 电化学性能	151
9.4.2 光伏性能	152
9.4.3 染料敏化太阳电池的性能指标	153
9.5 染料敏化纳米薄膜太阳电池的发展趋势	153
参考文献	155

第 10 章

薄膜的衬底材料

156

10.1 薄膜衬底材料的选择	156
10.1.1 衬底材料的选择标准	156
10.1.2 几种常用的衬底材料的性能和特点	158
10.2 太阳能玻璃	158
10.3 压延光伏玻璃	160
10.3.1 光伏玻璃原料选择的一般原则	160
10.3.2 光伏玻璃的原料	160
10.3.3 碎玻璃的使用	162
10.3.4 光伏玻璃的化学组成	163
10.3.5 压延光伏玻璃的生产	163
10.4 浮法光伏玻璃	164
10.4.1 浮法玻璃生产线	164
10.4.2 浮法成形特点	165
10.4.3 浮法锡槽技术	167
10.5 平板玻璃的原始表面	172
参考文献	172

第 11 章

光伏玻璃减反膜

173

11.1 光伏玻璃减反膜简介	173
11.2 减反膜的工作原理	174
11.3 溶胶-凝胶法制备减反膜的原理和方法	176
11.4 溶胶-凝胶法的特点	177
11.4.1 溶胶-凝胶法的优点	177
11.4.2 溶胶-凝胶制膜工艺的缺点	177
11.5 溶胶-凝胶法制备减反膜的常用方法	178
11.5.1 旋涂法	178
11.5.2 浸渍提拉法	178
11.5.3 辊涂法	179
11.5.4 喷涂法	179
11.6 溶胶-凝胶法制备减反膜的改性	180
11.7 溶胶-凝胶法制备减反膜的工艺研究	181

11.7.1	薄膜的制备过程	181
11.7.2	溶胶-凝胶法制备减反膜过程中的关键参数	183
11.8	双层减反膜	188
11.8.1	薄膜的自洁性	190
11.8.2	薄膜的超亲水性	191
11.9	光伏玻璃减反膜的生产	192
11.9.1	磨边清洗	192
11.9.2	镀膜	192
11.9.3	镀膜液的使用	194
11.9.4	减反膜质量的检验	195
11.9.5	镀膜玻璃质量的经验判断	197
参考文献		197

第1章

薄膜生长技术

薄膜生长是由原子、分子或离子沉积到固态衬底表面形成的薄层物质的过程。根据热力学理论，两相之间可形成界面相，一般把真空（气压很低的气相）和固体的界面称为表面，而将固、液或固、固相间的界面称为界面。固态物质一般分为晶体与非晶体。近来“准晶体”概念也逐渐被接受，这种介于晶体与非晶体之间的“另类”物质，是以一种不重复的非周期性对称有序方式排列。薄膜材料一般分为单晶体、多晶体和非晶体。薄膜生长方法的分类可以分为气相法和液相法，气相法又可以分为化学气相法和物理气相法。薄膜生长的方法分类见表 1.1。

表 1.1 薄膜生长方法分类

薄膜生长方法	气相法	化学气相法	等离子体辅助气相沉积法
			光辅助化学气相沉积法
			热辅助化学气相沉积法
		物理气相法	磁控溅射
			热蒸发
			离子镀
			分子束外延
	液相法	化学镀法	
		电镀法	
		辊涂法	
		浸渍提拉法	
		喷涂法	

1.1 气相法

1.1.1 化学气相沉积法

化学气相沉积（chemical vapor deposition，CVD）是利用加热、等离子体激励或光辐

射等方法,使气态或蒸气状态的化学物质发生反应并以原子态沉积在置于适当位置的衬底上,从而形成所需要的固态薄膜或涂层的过程。图 1.1 为 CVD 法反应过程的几个步骤。

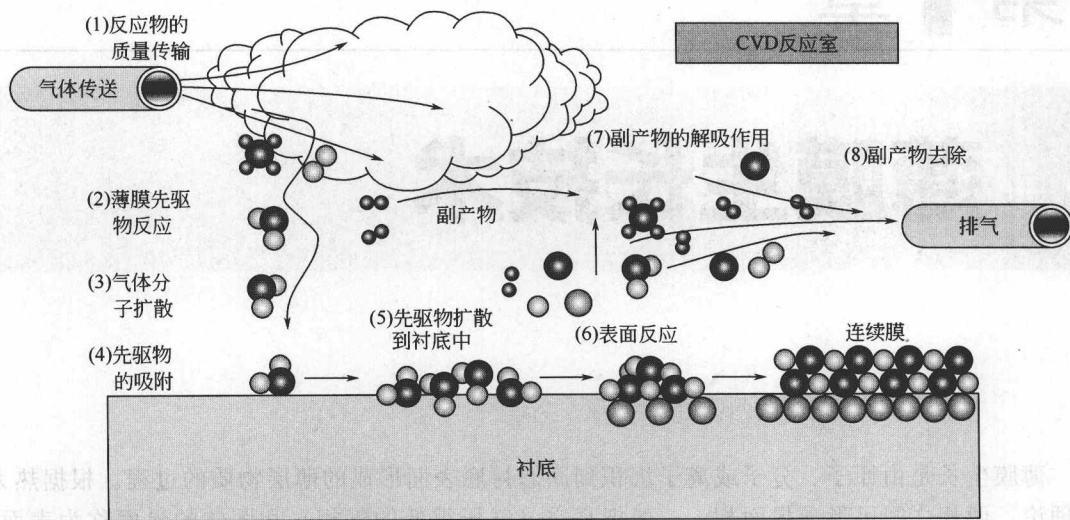


图 1.1 CVD 法反应过程的几个步骤

CVD 可在常压或低压下进行。通常 CVD 的反应温度范围约为 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 它取决于沉积物的特性。为克服传统 CVD 的高温工艺缺陷, 开发出了中温 ($500\sim 800^{\circ}\text{C}$) 和低温 (500°C 以下) CVD 技术, 扩大了 CVD 技术在表面技术领域的应用范围。中温 CVD 通常是采用金属有机化合物在较低温度下的分解来实现的, 所以又称金属有机化合物 CVD。

化学气相沉积法又可以分为等离子增强化学气相沉积法、热辅助化学气相沉积法和光辅助化学气相沉积法。

1.1.1.1 等离子增强化学气相沉积法

等离子增强化学气相沉积法是通过激发稀薄气体进行辉光放电产生等离子体, 利用等离子体的活性来促进反应的薄膜制备技术。通过射频电场产生辉光放电增强膜的沉积, 气体辉光放电产生的离子溅射衬底表面也可以除去沾污, 即在外延生长前进行原位清洁处理; 在生长时用于产生新的吸附位置, 由外延反应所产生的原子结合到稳定位置所需走的平均距离就缩短。离子轰击也提高了反应粒子的迁移率, 更容易生成均匀稳定的薄膜。可以在室温下把薄膜沉积在塑料衬底。经过大比例的氢稀释或氩稀释可直接在低温下沉积薄膜, 但沉积速率很低, 采用甚高频 (VHF) 和微波 (MW) 的方法可大大提高沉积速率。

由于等离子体具有很高的平均能量 (为 $1\sim 10\text{eV}$, 约为气体分子的 $10\sim 100$ 倍), 这些能量足以使气体分子的化学键断裂。因此, 等离子化学气相沉积法可在较低的温度下制备薄膜, 而且成膜速率很快。等离子化学气相沉积法的缺点是等离子体反应体系较为复杂, 制得的薄膜通常含有较多的氢。而且等离子体对薄膜的轰击会使其表面产生缺陷, 影响薄膜的致密度。

1.1.1.2 热辅助化学气相沉积法

热辅助化学气相沉积法是从气相中生长晶体的物理-化学过程。以热量提供沉积活化能, 反应气体经过加热断键分解成各种中性基团, 在衬底上沉积成膜。热丝 CVD 法是一种普遍应用的合成薄膜的方法, 加热衬底和衬底支持物, 使中央温度快速达到反应温度, 主要是气

体分解, 沉积薄膜。该方法相对简单, 沉积速率高; 反应室内壁的温度较低, 属于冷壁反应器; 升降温速率快, 反应简单, 有多种气源组合可供选择; 可实现在大批基体上沉积薄膜, 可用廉价玻璃衬底; 薄膜的性能也较好, 是最为常用的化学气相沉积技术。

该方法是在高温下灯丝蒸发条件下, 高温产生的金属原子容易沉入膜中, 会对薄膜造成污染。另外, 沉积效率不是很高, 工艺周期较长。

其生长过程可以分为以下步骤。

① 反应气体输运到沉积区。

② 反应气体分子由主气流扩散到衬底的表面。

③ 反应物分子吸附在衬底表面。

④ 反应物分子间发生化学反应, 生成的硅原子在表面迁移、聚集、沉积。

⑤ 反应副产物分子从衬底表面解吸。

⑥ 副产物分子由衬底表面外扩散到主气流中, 然后排出沉积区。

图 1.2 直观地表示了上述过程。这些过程是按顺序接连发生的, 每一步的速率都不相同, 总的沉积速率则由其中最慢的某一步骤的速率决定, 这一步称为速率控制步骤。一般来说, 温度较低时, 反应物分子间的化学反应决定了薄膜的生长速率, 这种情况称为反应速率控制, 生长速率 G 可以表示为:

$$G \propto e^{-\Delta E/kT}$$

式中, ΔE 为反应激活能。上式中沉积速率与沉积温度之间呈指数关系, 可见此时衬底的温度对沉积速率起决定性的影响。温度较高时, 沉积速率将不再受化学反应速率的控制。这时, 到达衬底表面的反应物分子的数量将决定沉积速率的大小, 这种情况称为质量传输控制。

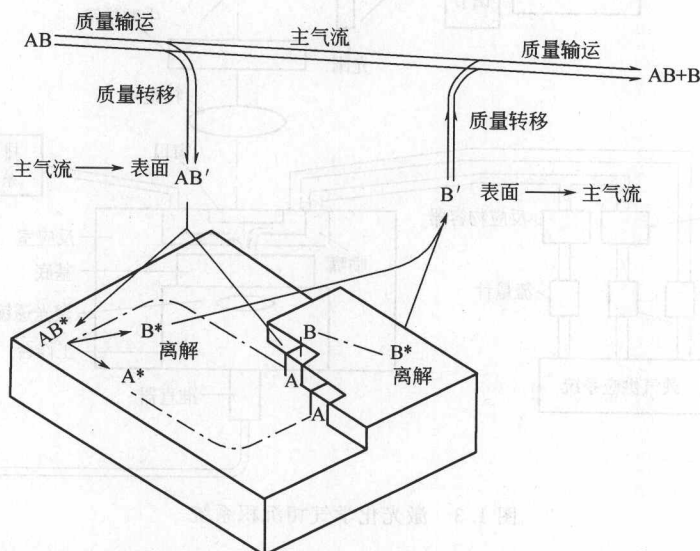


图 1.2 快速热化学气相沉积过程

* 吸附态; ——— 表面扩散; · 近表面的气相

1.1.1.3 光辅助化学气相沉积法

光辅助化学气相沉积法是利用一定波长的光照射衬底及进气口到衬底的区域, 从而使反应气体分子激发、活化, 利用光子的能量促使反应气体分解而沉积。利用光的能量实现光

CVD 成膜，其基本条件是光源发射光子的能量被反应气体有效地吸收并促使其分解，在一般情况下，发射光子的能量越高，气体的吸收截面也越大，从而光分解效率及成膜速率也越高。成膜时，无高能粒子辐射等问题，对衬底区进行光照，可产生新的吸附位置和提高反应产生的原子及原子团的迁移率，所以利用光照可以降低沉积温度，也因此低温成膜方面颇为引人注目。

但是，开发较早、应用较广泛的汞增敏光 CVD 工艺具有固有的汞污染、设备成本高及能量转换效率低的问题。后来出现了紫外线 CVD 工艺和激光 CVD 工艺。

激光化学气相沉积是气态源反应物在激光诱导作用下分解产生固态产物并沉淀。有时所需的气态源反应物不是单一气体，而需要其他多种气体进行催化或参与反应，为了控制反应气体的浓度和流量以及反应室内的气体压力，通常还需要在源反应气体中加入载体气体。

图 1.3 为一种典型的激光化学气相沉积系统，与上述两种方法相比，它的流量调节方便、测量准确、流速恒定，这些都有利于精确地控制薄膜的生长和其表面形态。另外，所有源物质都是气态，则沉积系统只需一个温度区，而且反应剂的浓度可以从零调至饱和气压之间的任意值，这对于控制沉积层组分（如长过渡层）等十分有利。因此，与其他两种沉积方式相比，激光化学气相沉积的应用最为广泛。

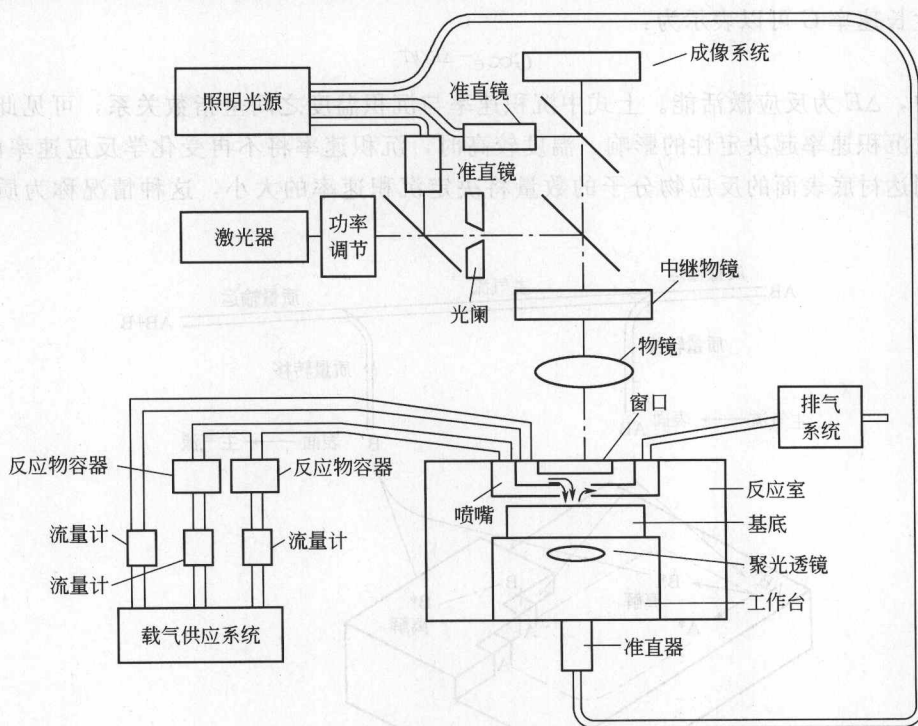


图 1.3 激光化学气相沉积系统

激光化学气相沉积技术具有反应活化能低、沉积速率快、适宜大面积成膜等特点，是一种很有发展潜力的薄膜制备技术。缺点是设备较复杂，温度均匀性不易控制，工艺还有待完善。总之，光 CVD 技术还不成熟，光源和无氧表面问题还有待解决。

CVD 分类方法不是唯一的，还可以有其他分类方法。如果按容器气压的大小可以分为常压化学气相沉积法和低压化学气相沉积法。常压化学气相沉积（APTCVD）法是在常温条件下通过给反应气体加热，利用含薄膜元素的化合物或单质在基体表面进行分解或反应形

成薄膜的气相沉积技术。低压化学气相沉积 (LPCVD) 法是通过某种激励机制, 使反应气体分子被激发和分解。这些被激发或分解的离子或基团输运到衬底, 进入反应室的气体在加热的衬底上发生分解、成膜。反应气压控制在 $50 \sim 133 \text{ Pa}$, 低压可以降低反应气体的分解温度。低压化学气相沉积法降低了反应气压, 使反应气体的平均自由程和扩散系数增加, 气体的分布不均匀能在较短的时间内消除, 从而生长出均匀致密的薄膜。低压化学气相沉积法的特点是气体只在温度较高的衬底接触面上发生反应, 而在温度较低的器壁不会分解、成膜。沉积室可在较长时间内保持清洁。由于工作压力低, 气体分子的平均自由程和扩散系数大, 均匀性好, 适于批量式薄膜生长。

如果按容器真空度可以分为真空化学气相沉积法和超高真空化学气相沉积法。超高真空化学气相沉积法是一种比较新颖的方法。反应气体在超高真空度下分解、成膜。由于真空度的提高, 使得反应温度大大降低。但沉积表面较为粗糙, 维持超高的真空度对仪器要求太高, 而且衬底要达到原子级的清洁程度。

1.1.2 物理气相法

1.1.2.1 磁控溅射镀膜

溅射镀膜能制备许多不同成分和特性的功能薄膜, 因此 20 世纪 70 年代以后, 已发展成为薄膜技术中重要的一种镀膜方式。主要的溅射方法可以根据其特征分为直流 (DC) 溅射、射频 (RF) 溅射和磁控溅射等。

直流溅射设备比较简单, 但它工作气压较高, 溅射速率较低, 这使得镀出的减反膜纯度不够高, 溅射效率也较低。射频溅射是适用于各种金属和非金属材料的一种溅射沉积方式。它的特点是溅射速率高, 例如溅射 SiO_2 时, 沉积速率可达 200 nm/min , 由于很多减反膜的低折射率材料采用的都是 SiO_2 , 因此也成为减反膜镀制的一个常用方法; 膜层致密, 针孔少, 纯度高; 膜的附着力强。

通常的溅射方法溅射效率不高, 可以用电磁场作用有效地增加气体的离化率, 提高溅射效率, 这里重点讲磁控溅射。磁控溅射的基本原理是利用磁场来改变电子的运动方向, 将电子的运动限制在邻近阴极的附近, 束缚和延长电子的运动轨迹, 从而提高电子与工作气体电离率, 有效地利用电子能量, 使粒子轰击靶材引起的溅射更加有效。

磁控溅射技术作为一种沉积速率较高、工作气压较低、可获得大面积非常均匀薄膜的溅射技术, 具有其独特的优越性。磁控溅射系统在真空室充入 $0.1 \sim 10 \text{ Pa}$ 压力的惰性气体 (如 Ar), 作为气体放电的载体, 阴极靶材的下面放 $100 \sim 1000 \text{ G}$ ● 强力磁铁。电子在电场的作用下加速飞向基片的过程中与氩原子发生碰撞, 电离出大量的氩离子和电子, 电子飞向基片。氩离子在电场的作用下加速轰击靶材, 溅射出大量的靶材原子, 呈中性的靶原子 (或分子) 沉积在基片上成膜。二次电子在加速飞向基片的过程中受到磁场洛伦兹力的影响, 被束缚在靠近靶面的等离子体区域内, 该区域内等离子体密度很高, 二次电子在磁场的作用下围绕靶面作圆周运动, 该电子的运动路径很长, 在运动过程中不断地与氩原子发生碰撞电离出大量的氩离子轰击靶材, 经过多次碰撞后电子的能量逐渐降低, 摆脱磁力线的束缚, 远离靶材, 最终沉积在基片上。磁控溅射就是以磁场束缚和延长电子的运动路径, 改变电子的运动方向, 提高工作气体的电离率和有效利用电子的能量。电子的归宿不仅仅是基片, 真空室内

● $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$ 。

壁及靶源阳极也是电子归宿。但一般基片与真空室及阳极在同一电势。

溅射过程需要在真空中进行, 辉光放电产生的惰性气体离子经过偏压加速后轰击靶材, 当带有几十电子伏以上动能的离子或粒子束照射到固体表面时, 靠近固体表面的原子获得入射能量的一部分进而在真空中释放出来, 其中一部分在靶材表面发生背反射, 再次返回到真空中, 大部分离子进入样品内部。进入靶材内部的离子与靶材原子发生弹性碰撞, 并且将一部分动能传给靶材原子, 当靶材原子的动能超过由其周围存在的其他原子形成的势垒时, 靶材原子会从晶格阵点中被碰出, 产生离位原子, 并且进一步和附近的靶材原子依次反复碰撞, 产生所谓的碰撞级联。当这种碰撞级联到达靶材表面时, 如果靠近靶材表面的原子的动能远远超过表面结合能, 这些样品原子就会从靶材表面放出并进入真空中。进入真空中的靶材原子一部分被散射回靶材; 一部分被电子碰撞电离, 或被亚稳原子碰撞电离, 产生的离子加速返回靶材, 或产生溅射作用或在阴极区损失掉。

有一部分溅射出的靶材原子以中性粒子的形式迁移到基片上。为了减小迁移过程中由于溅射粒子和溅射气体碰撞而引起的能量损失, 靶材与基片之间的距离应该与粒子的平均自由程大致相等。迁移到基片的粒子经过吸附、凝结、表面扩散以及碰撞等过程, 形成稳定的晶核, 然后再通过吸附使晶核长大成小岛, 岛长大后互相聚集, 最后形成连续状的薄膜。在溅射过程中还可以同时通进少量活性气体, 使它和靶材原子在衬底上形成化合物薄膜。

对于一般的溅射方法, 在冷阴极辉光放电中, 由于粒子轰击阴极(靶材)表面, 会从阴极表面放出二次电子, 这些二次电子在电场作用下被加速, 沿直线运动, 进入负辉光区, 其在运动的过程中与中性的气体分子发生电离碰撞, 产生辉光放电所需的离子, 由此维持放电的正常进行。其中从阴极表面释放的二次电子的平均自由程随电子能量的增大而增大, 随气压的增大而减小。在低气压下, 离子在远离阴极的地方产生, 因此它们的热壁损失较大。同时, 有很多电子可以以较大的能量碰撞阳极, 所引起的损失不能被碰撞引起的次级电子发射抵消, 所以离化率很低, 以至于不能达到自持的辉光放电所需的离子, 辉光放电不能维持。增大加速电压, 电子的平均自由程也同时被增大, 不能有效地增加离化率, 因而不能通过增加加速电压来维持辉光放电。虽然增加气压可以提高离化率, 但是在较高的气压下, 溅射出的粒子与气体碰撞的概率也增大, 实际的溅射率也很难有很大的提高。利用这种辉光放电的一般直流二极溅射, 通常在 $2 \sim 10 \text{ Pa}$ 的压力范围内进行溅射镀膜。

如果压力低于一定值, 放电不能维持。但是如果在阴极位降区施加和电场垂直的磁场, 则电子既在与电场垂直又在与磁场垂直的方向上产生回旋前进运动, 其轨迹为一条圆滚线, 如图 1.4 所示。这样使电离碰撞的次数增加, 即使在较低的溅射电压和较低的气压下, 也能维持放电。

对于磁场的布置, 如果磁场采用与靶面平行的均匀磁场, 虽然可以实现在较低的气压下

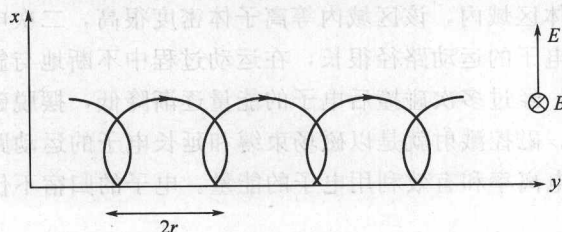


图 1.4 磁控溅射装置中靶表面电子的运动轨迹