

文章编号: 2096-1618(2016)06-0569-06

利用旋涂方式代替提拉方式的连续离子层 吸附反应法制备 CdS 薄膜工艺研究

章继成, 张建蓉

(昆明理工大学冶金与能源学院, 云南 昆明 650051)

摘要:针对连续离子层吸附反应法的吸附不足工艺问题进行改进。采用旋涂方式代替提拉方式的连续离子层吸附反应法研究改进后的连续离子层吸附反应法工艺条件对薄膜附着性能的影响,并且研究吸附过程中镀膜次数、镀膜时间、反应物的浓度对薄膜生长过程的影响。运用 X 射线衍射仪 (XRD) 对薄膜的晶相组成进行分析表征。对改进后的方法所制备薄膜的层数和晶粒大小的关系曲线进行分析。结果表明改进后的连续离子层吸附反应法在镀膜层数为 25 ~ 30 层能有效制备出 XRD 峰值较好,晶粒较大的 CdS 薄膜。

关键词:材料物理与化学;光电材料;连续离子层吸附反应法;改进;薄膜;关系;曲线
中图分类号:TN304.055 **文献标志码:**A

0 引言

在半导体工艺中,薄膜是其中的重要部分。现已开发多种沉积薄膜的工艺,如真空蒸发法^[1-2]、溅射法^[3-4]、喷涂热解法^[5]、电沉积法^[6]、丝网印刷法^[7]、MOCVD 法^[8-10]、Sol-gel 法^[11-12]、CBD 法^[13-15]、连续离子层吸附反应法 (SILAR)^[16-18]等。SILAR 法的制备条件是在常温常压下,所以简单、便宜的设备即可达到实验条件。而且 SILAR 法制备的薄膜致密,薄膜表面光滑,厚度也可以控制。

在进行连续离子层吸附反应法沉积 CdS 薄膜过程中,一直不能得到理想的薄膜,基片沉积的物质少且经 XRD 测试结果非常不理想。在对连续离子层吸附反应法进行改进后,得到沉积物质多且 XRD 测试峰值对应很好的结果。对此,对改进后的连续离子层吸附反应法进行探究,以沉积 CdS 为主,探讨不同镀膜层数、退火温度以及改进前和改进后的连续离子层吸附反应法对薄膜的影响。

1 连续离子层吸附反应法 (SILAR 法)

在 1985 年, Y. K. Nicolau 首先提出制备硫化物薄膜的方法^[19]:连续离子层吸附反应法 (SILAR)。SILAR 法可按需求在室温和标准气压下制得一定厚度的薄膜,所用设备简单。

SILAR 法是结合 CBD 法和 ALE 法的一种化学法制膜技术,综合 CBD 法和 ALE 法的特点发展起来的。

SILAR 法集中上述两种方法的优点而发展。制膜条件是室温和大气压,制备的薄膜表面致密而且薄膜

可以根据需要制备一定厚度的薄膜。而且 SILAR 法使用的设备较简单,成本较低。

水溶液中化学沉积成膜的机理有两种:均相生长机理和非均相生长机理。SILAR 法制膜属于液相化学沉积成膜。而且 SILAR 法属于非均相生长,成膜效果更好,膜表面光滑、致密。

但 SILAR 法应用于实验中时,由于重力和机械振动等因素,导致玻璃基片上无法生成致密且均匀的薄膜,使 SILAR 法失效。经过一段时间的摸索,改良 SILAR 法,使薄膜能在玻璃基片上有效沉积。改进后的 SILAR 法和改进前的 SILAR 法主要差别在于镀膜方式,改良后的 SILAR 法镀膜方式为旋涂法。

2 实验操作

2.1 原料与使用设备

表 1 实验药品

名称	分子式	分子量	生厂商
氯化铬	CdCl ₂	228.35	成都市科龙化工试剂厂
硫化钠	Na ₂ S · 9H ₂ O	240.18	成都市科龙化工试剂厂
氨水	NH ₄ OH	35.03	成都市科龙化工试剂厂

表 2 实验仪器设备

名称	型号	生厂商
超声波清洗器	KH-50B	昆山禾创超声仪器有限公司
电子天平	FA2104	上海舜宇恒平科学仪器有限公司
镀膜提拉机	ZR-4200	青岛众瑞智能仪器有限公司
台式匀胶机	KW-4A	中国科学院微电子研究所
小型真空管式烧结炉	OTF-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
X 射线衍射仪	DX-2700	中国丹东公司

实验方案采用: CdCl_2 作为镉源, 硫源作为 Na_2S , 氨水用作调节 pH 值。

2.2 实验流程

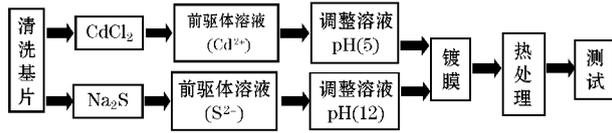


图1 实验流程图

改进前与改进后的 SILAR 法仅镀膜方式不同, 普通 SILAR 法使用提拉镀膜机镀膜, 而改进后的 SILAR 法使用匀胶机镀膜。提拉镀膜机的参数设置为: 提拉速度 400 mm/min 、浸渍速度 400 mm/min 、浸渍时间 30 s 、镀膜时间 10 s 。匀胶机的参数设置为: 第 1 次旋涂时间 3 s 、第 2 次旋涂时间 10 s 、第 1 次旋涂转速 1000 rad/min 、第 2 次旋涂转速 3000 rad/min 。

2.3 实验配比方案

在配比方案中, CdCl_2 与 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均为固定浓度大小, 分别为 0.1 mol/L 和 0.05 mol/L , 且不改动 CdCl_2 的前驱体溶液 pH 值, pH 值为 5。

表3 实验编号

方案	镀膜方式	pH 值 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	镀膜层数	退火温度/ $^\circ\text{C}$
①	提拉	10	25	400
②	提拉	12	25	400
③	提拉	12	40	400
④	提拉	12	25	450
⑤	匀胶	12	5	450
⑥	匀胶	12	10	450
⑦	匀胶	12	15	450
⑧	匀胶	12	25	450
⑨	匀胶	12	30	450
⑩	匀胶	12	40	450

2.4 实验步骤

2.4.1 准备工作

实验采用普通的载玻片为衬底处理步骤: (1) 将载玻片在 10% 硫酸溶液中浸泡 30 min 。(2) 分别在丙酮、乙醇溶液 ($V_{\text{水}}:V_{\text{醇}}=1:1$) 和去离子水中超声处理 30 min 。(3) 干燥后备用。

2.4.2 样品制备

SILAR 法及改动的 SILAR 法制备 CdS 薄膜均采用分离的前驱体溶液。以 CdCl_2 (0.1 mol/L) 配置阳离子前驱体溶液, 以 Na_2S (0.05 mol/L) 配置阴离子前驱体。将清洁且干燥的 4 个烧杯做好标记, 分别倒

入等量的阳离子前驱体溶液、去离子水、阴离子前驱体溶液、去离子水。SILAR 法制备薄膜分 4 个步骤: (1) 将衬底浸入阳离子前驱体溶液中反应; (2) 将衬底浸入去离子水中清洗; (3) 将衬底浸入阴离子前驱体溶液中反应; (4) 将衬底浸入去离子水中清洗。按要求重复这 4 个步骤, 即可得到要求的一定厚度的薄膜。而改动后的 SILAR 法分 4 个步骤: (1) 在衬底上滴入阳离子前驱体溶液, 并使溶液覆盖住基片; (2) 将基片静置 10 s , 使表面吸附阳离子; (3) 在衬底上滴入阴离子前驱体溶液, 并使溶液覆盖住基片; (4) 将基片静置 10 s , 使表面吸附阴离子。

2.5 样品薄膜的表征

采用 X 射线衍射仪对合成薄膜的晶相组成和晶胞参数等进行测试分析。

Cu 靶; 管压: 35 kV ; 管流: 25 mA ; 步长: 0.06° ; 扫描 2θ 角度范围: $20^\circ \sim 80^\circ$ 。

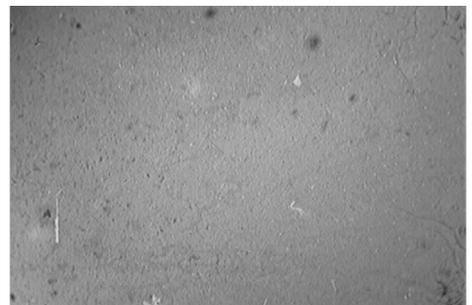
3 实验结果与讨论

3.1 晶像分析

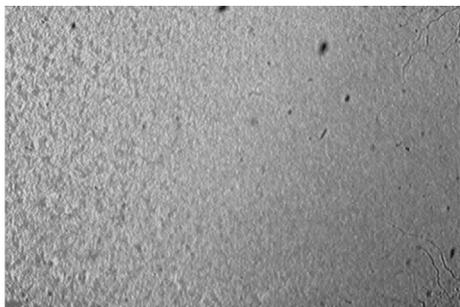
3.1.1 SILAR 法晶像分析

图 2(a)、(b) 分别为提拉方式镀膜 25 层与 40 层的薄膜表面图像。分别采用④与③方案处理薄膜, 可见图 2(a) 较图 2(b) 表面均匀、光滑。但经 XRD 测试后, 均如①、②方案, 未产生特征峰值。①与②仅阴离子前驱体溶液 pH 值不同, 用①方式镀膜效果不佳, 薄膜主要集中于提拉基片的底部, 而其余部分几乎没有膜存在, 而加入氨水调节阴离子前驱体溶液 pH 值至 12 后, 用实验②方式, 薄膜形成良好, 而基片的底部薄膜仍较其他部分薄膜厚。

②与③仅镀膜层数不同, ②与④仅退火温度不同。②为镀膜 25 层, ③为镀膜 40 层。②的退火温度为 400°C , ④的退火温度为 450°C 。①②③④这 4 组样品经退火后, 测试 XRD, 均没出现理想特征峰值。重复多次上述实验仍未出现。

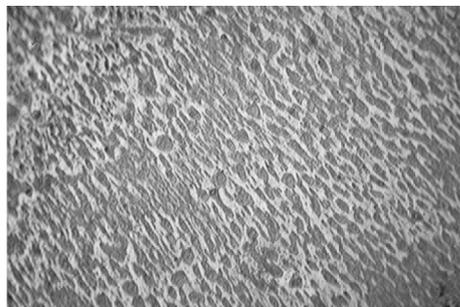


(a) 25 层



(b) 40 层

图2 提拉镀膜25层和40层的薄膜表面



(d) 20 层

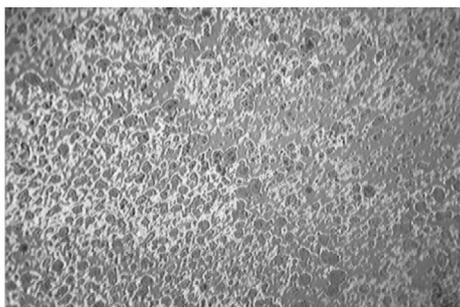
图3 旋涂镀膜层数为5、10、15、20的薄膜表面

3.1.2 改进的 SILAR 法晶像分析

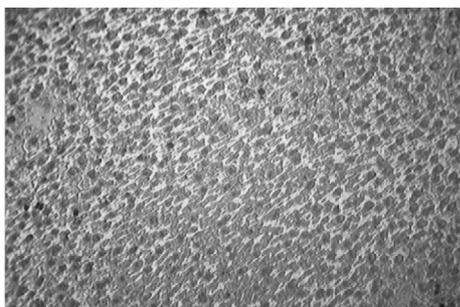
当尝试⑨实验时,测试 XRD 出现较强特征峰值。此后的实验均采用旋涂镀膜的方式进行,实验分析旋涂镀膜的 SILAR 法,着重分析旋涂镀膜的层数对薄膜的影响。实验分别镀膜5层、10层、15层、20层、25层、30层、40层及60层。用晶相显微镜和 XRD,观察和分析薄膜表面形态和晶粒大小。

图3分别为旋涂方式镀膜5、10、15、20层的薄膜表面。可以看到薄膜表面有很多孔洞,5层到15层,孔洞越来越明显,但到20层,孔洞有消失的趋势,薄膜表面逐渐均匀。

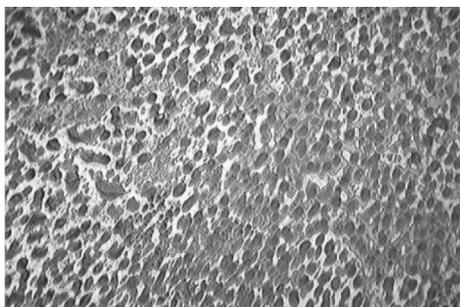
图4分别为镀膜25、30、40、60层,可以观察到,镀膜层数越大,薄膜表面孔洞越少,表面越均匀。



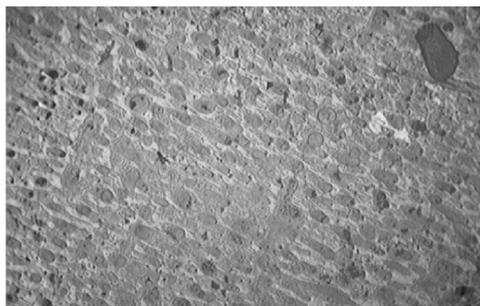
(a) 5 层



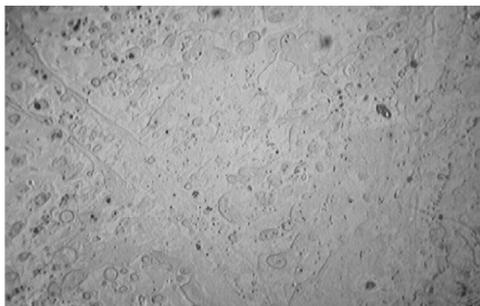
(b) 10 层



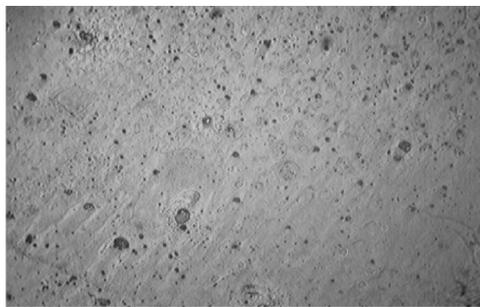
(c) 15 层



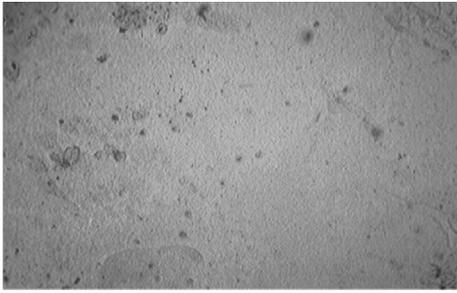
(a) 25 层



(b) 30 层



(c) 40 层



(d) 60层

图4 旋涂镀膜层数为25、30、40、60层的薄膜表面

3.2 XRD分析

3.2.1 SILAR法XRD分析

提拉方式镀膜经XRD测试未产生理想峰值,最开始考虑到氨水是否跟CdS反应,经查阅资料发现,CdS的晶型有两种: α -型、 β -型。 β -型微溶于水 and 乙醇,溶于酸,极易溶于氨水。但在常温下CdS是非晶,所以常温下生成的CdS薄膜不溶或者难溶于氨水。图5是常温下CdS薄膜的XRD图谱,可进一步证实常温下生成的CdS薄膜是非晶。图6分别为方案①②③所测得的XRD图谱,方案①未出现与CdS相符的特征峰;方案②未出现特征峰;方案③得到一条符合CdS峰值的峰,一条符合CdSO₄的峰值,但强度都较低,不能判断是否真正生成CdS晶体。图7是方案④:提拉方式镀膜在450℃下退火。虽出现特征峰,但和CdS的峰值对不上,却与CdSO₄其中一峰值相符合,初步判断是实验中薄膜氧化,产生CdSO₄晶体所致。且仅有一低峰值位置与CdS晶体峰值位置对上,不能判断是否生成CdS晶体。

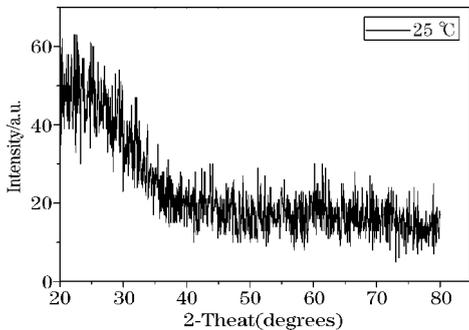


图5 提拉镀膜的XRD图谱(未退火)

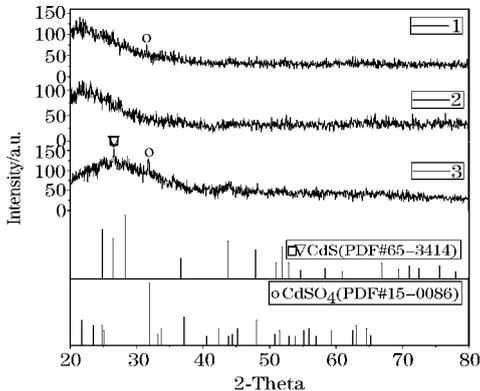


图6 不同参数的提拉镀膜XRD图谱

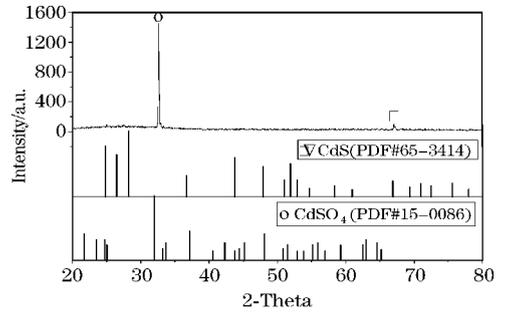


图7 450℃下的提拉镀膜XRD图谱

3.2.2 改进的SILAR法XRD分析

提拉方式所镀的CdS薄膜测试XRD,除了图7和图6的方案③外,图谱一直没有特征峰。提拉方式的实验结果并不理想。但当第一次尝试用旋涂方式但当第1次尝试用旋涂方式(方案⑨)镀膜替代提拉方式镀膜后,经热处理得到图8的图谱。此图谱和标准CdS的PDF卡对应的很好,峰值位置对应标准PDF偏差小且所对应峰值个数多。

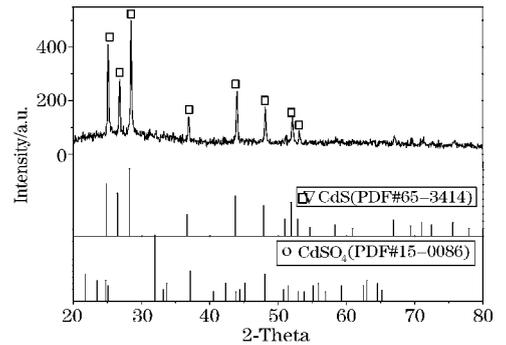


图8 旋涂层数30层得到的XRD图谱

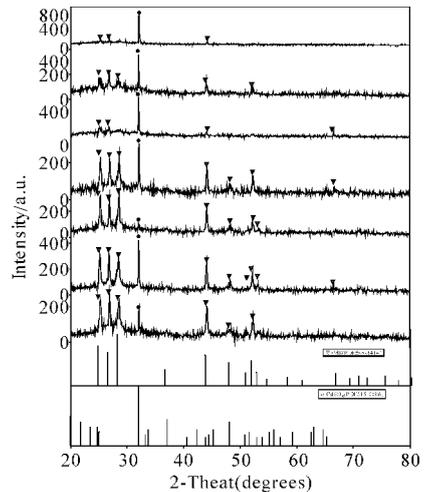


图9 旋涂层数为10~60层得到的XRD图谱

图9图中的XRD图谱同一批热处理的薄膜测得,如图9中标定的那样,图中从上到下依次是镀膜10、15、20、25、30、40及60层薄膜的XRD图谱。它们都在 2θ 范围为 $30^\circ \sim 35^\circ$ 的位置有特征峰,可以判断为退火时,炉内有部分氧气进而使薄膜生成CdSO₄等晶体造成的,但炉内氧气不足以使CdS全部氧化,所以薄

膜生成 CdS 晶体的同时,也包含部分如 CdSO_4 等氧化物晶体。

由以上 XRD 图谱对比来看,在镀膜层数为 20 层以内的薄膜所测 XRD 峰值不好,在 20 层以后的薄膜特征峰明显高于 20 层以前薄膜的特征峰。而且在 30 层时,被氧化的材料形成的晶体特征峰相对较低。在 30 层以后的薄膜峰值变化不大。

根据 jade 软件和谢乐公式可大致分析出薄膜晶粒的大小,但若只是比对晶粒大小,谢乐公式分母的 $k\lambda$ 可以略去,用 $\beta\cos(\theta)$ 的倒数作为晶粒大小大标度。 β 为半峰宽, θ 为角度 (rad)。表 4 中对不同层数的薄膜所测 XRD 的半峰宽及 2θ 角做记录。每 1 个图谱选前 3 个较强的与 CdS 相对应的特征峰做计算 (20 层的薄膜与 CdS 峰值对应的较强的峰只有两个),计算结果再取平均。

从表 4 可以看到,晶粒大小和层数的大致关系。如图 10,在 25 层前,晶粒随镀膜层数增加而增加;但到 25 层后,晶粒大小随镀膜层数增加而减小,最后有稳定于一个值的趋向。

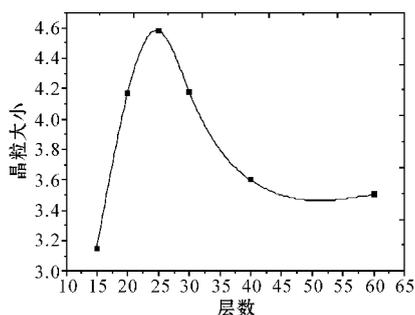


图 10 旋涂镀膜层数和晶粒大小的关系图

表 4 不同旋涂镀膜层数对应的晶粒大小标度

	2θ	β	$1/\beta\cos(\theta)$	均值
15	25.155	0.312	3.284	3.149
	26.821	0.325	3.163	
	28.508	0.344	2.999	
20	25.154	0.283	3.620	4.168
	26.798	0.218	4.716	
	25.272	0.232	4.417	
25	26.913	0.165	6.232	4.583
	28.587	0.333	3.099	
	25.222	0.256	4.003	
30	26.854	0.202	5.0896	4.177
	28.571	0.300	3.4397	
	25.166	0.262	3.9107	
40	26.786	0.225	4.569	3.5992
	28.472	0.445	2.318	
	25.268	0.234	4.3795	
60	26.894	0.257	4.0007	3.504
	28.575	0.484	2.132	

4 结 论

4.1 理想实验条件

理想的实验方案是: CdCl_2 前驱体溶液 0.1 mol/L, pH 值为 5。 Na_2S 前驱体溶液 0.05 mol/L, pH 值为 12。且在 450 °C 退火 1 h 效果最优。

通过对 CdS 的 XRD 图谱知道,在常温下通过 SILAR 法制备的薄膜是非晶。同时,实验明确了前驱体溶液的 pH 值对薄膜形成的影响, Na_2S 前驱体溶液的 pH 值越高,基片更能吸附离子而形成薄膜。通过提拉方式镀膜,由于薄膜吸附于基片强度的大小和重力的影响,导致镀膜在提拉方式下镀膜层数为 25 层时效果最优。而通过旋涂方式镀膜,重力作用不仅没有限制镀膜层数,反而有助于薄膜的吸附。但是旋涂方式镀的薄膜不如提拉方式所镀薄膜均匀和致密。

旋涂方式镀膜层数在 30 层前,层数越少, XRD 测得峰值越低,如旋涂方式镀膜层数为 5 层,观测不到特征峰;镀膜层数 10 层,有低强度特征峰;到 15 层后,特征峰才逐渐明显能观测到。考虑到旋涂方式镀膜较同等层数提拉方式所镀膜厚,提拉方式镀膜测不到特征峰可能因为镀膜太薄,亦或更严重的是根本没有 CdS 晶体生成。

总的来说,旋涂方式的 SILAR 法合成的 CdS 薄膜致密度和均匀性弱于提拉方式的 SILAR 法,但通过增加旋涂方式的层数可以在一定程度上修复薄膜的孔洞,使其形成表面致密、均匀的薄膜。但通过旋涂方式镀膜,在 25 层左右形成的晶粒最大;而且峰值最良好的薄膜所镀层数在 30 层左右。也就是说镀膜层数在 25 ~ 30 层可以得到峰值好、晶粒大的薄膜,但要使表面光滑、致密,就需要增加层数。旋涂方式的 SILAR 法制备 CdS 薄膜可以较少的受到层数的限制。

4.2 镀膜层数和晶粒大小之间关系的解释

4.2.1 现象及简单分析

对于图 10 的现象可以做以下简单的解释:(1) 因为晶粒大小由形核率和长大速度的相对大小决定。又因为图 10 中所有实验均在同一实验条件下进行,其中包括溶液 PH 值,旋涂的旋转时间和静置时间、退火温度和时间,其中仅仅镀膜层数有差别,所以在实验形核率成为影响晶粒大小的关键指标。(2) 非均匀形核在不均匀的熔体中依靠外来杂质或型壁界面提供的衬底进行形核的过程,而非均匀形核优先发生在外来界面处。(3) 从图 3 和图 4 可以看到镀膜层数越大表面坑洞越少越平滑。

4.2.2 内在因素

(1) 在镀膜层数较小时,其中主要的形核是衬底,随着镀膜层数增加,由于薄膜体积增加导致形核率降低,所以在一定层数内,随着薄膜层数增加形核率降

低,进而导致晶粒长大。(2)随着实验次数的增加,这种改进的 SILAR 法所制薄膜厚度并不会一直增加,其中有一个厚度上限。当薄膜达到这种厚度上限后,实验次数的增加导致的结果是不断的修复前期薄膜的孔洞,逐渐使得薄膜表面平整和光滑。(3)在达到厚度上限后,增加实验次数,填充前期形成的孔洞。填充孔洞的过程中由于新加入的杂质不容易被去除,导致杂质含量增加,造形成核率升高,进而导致晶粒减小。(4)在修复孔洞直至薄膜表面平滑后,由于厚度达到上限,且不再有杂质难以去除,造形成核率几乎不变,进而导致晶粒不再减小。

改进后的连续离子层吸附反应法在一定程度上能弥补改进前的连续离子层吸附反应法的缺点,但仍有需要完善的地方,还需继续探索与研究。

参考文献:

- [1] 邱永华,史伟民,魏光普,等.真空蒸发法制备 SnS 薄膜及其光电性能研究[J].光电子·激光,2006,(7):817-820.
- [2] 马勇,王万录,廖克俊,等.真空蒸发法择优定向生长 ZnO 薄膜[J].光电子技术,2004,(1):1-3.
- [3] 刘本锋.磁控溅射法沉积硅薄膜的研究[D].武汉:武汉理工大学,2009.
- [4] 赵青南.溅射法玻璃基 TiO₂膜、TiO₂/TiN/TiO₂复合膜制备及其结构和性能表征[D].武汉:武汉理工大学,2004.
- [5] 李培德,王福善.喷涂热解法沉积 CuInS₂薄膜[J].太阳能学报,1982,(4):401-407.
- [6] 卢春林.电沉积法制备硫族半导体复合薄膜及其光催化性能研究[D].绵阳:中国工程物理研究院,2015.
- [7] 解东梅.丝网印刷纳晶 TiO₂薄膜电极的制备与性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2007.
- [8] 吴科伟.MOCVD 法生长 ZnO 的发光性质及 Na 掺杂研究[D].杭州:浙江大学,2013.
- [9] 殷伟,张金香,崔夕军,等.MOCVD 法生长 Ga、P 掺杂的 ZnO 薄膜[J].发光学报,2013,(1):82-86.
- [10] 伍斌.MOCVD 法制备的 ZnO 纳米结构薄膜特性及其发光器件研究[D].长春:吉林大学,2016.
- [11] 胡安正,唐超群.Sol-Gel 法制备纳米 TiO₂的原料配比和胶凝过程机理探研[J].功能材料,2002,(4):394-397.
- [12] 夏启斌,李忠,奚红霞,等.TiO₂的微波辐射 Sol-Gel 法制备及其光催化性能[J].华南理工大学学报:自然科学版,2003,(11):92-96.
- [13] 赵静.化学水浴法制备硫化镉薄膜的研究[D].兰州:兰州理工大学,2012.
- [14] 黎兵,蔡伟,冯良桓,等.化学池沉积法制备 CdS 多晶薄膜及其性质[J].四川大学学报:工程科学版,2004,(1):49-52.
- [15] 敖建平,何青,孙国忠,等.化学水浴沉积 CdS 薄膜晶相结构及性质[J].半导体学报,2005,(7):1347-1352.
- [16] 刘晓新,靳正过,步绍静,等.CdS 薄膜的 SILAR 法制备与表征.无机材料学报[J].2004,19(3):1-5.
- [17] 许显斌.SILAR 法 TiO₂沉积机理及其高表面积薄膜的制备与结构表征[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
- [18] 张苓,刘杰,侯明东,等.改进的 SILAR 法制备 ZnO 薄膜及其表征[J].原子核物理评论,2009,(2):154-157.
- [19] NICOLAU Y F. Applications of Surface Science [J]. 1985, 22/23: 1060-1075.

Study on the Successive Ion Layer Adsorption Reaction by using Spin Coating Method Instead of Pulling the Adsorption Reaction of CdS Films Prepared by the Process

ZHANG Ji-cheng, ZHANG Jian-rong

(1. College of Metallurgy and Energy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract: Aim at the adsorption deficiency of successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, we made the process improvement. The paper study on the successive ion layer adsorption reaction by using spin coating method instead of pulling the adsorption reaction and researching improved SILAR method of process conditions on the properties of film adhesion, and studied the adsorption process of coating, coating time, concentration of reactants on the influence of thin film growth process. Using XRD analysis of thin film crystal phase composition. The relationship between the number of layers and the grain size of the films prepared by the improved method was analyzed. The results show that the CdS film with better XRD peak value and larger grain size can be produced by the improved continuous ion layer adsorption reaction method in the paper.

Key words: materials physics and chemistry; optoelectronic materials; SILAR; improving; thin film; relationship; curve