

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C01B 17/00

C01B 19/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96123704.X

[43]公开日 1998年7月8日

[11] 公开号 CN 1186770A

[22]申请日 96.12.30

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 崔海宁 王 荣 张洪杰  
王丽颖 席时权

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 溶液生长半导体薄膜的方法

[57]摘要

本发明属于溶液生长半导体薄膜的方法。

本发明公开了一种溶液法生长硫化镉和硒化镉半导体薄膜的方法。在制膜中利用超声波的“超声空化”作用来控制水浴环境下反应溶液和所生成薄膜内大颗粒胶团的生长，从而使薄膜的附着力大，无针孔，光亮，均匀。该方法的成膜质量不受生长时间的约束，使制备薄膜的成品率可以达到95%以上。所用超声波功率为45—250瓦，超声波频率为15—75千赫。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种溶液法生长半导体薄膜的方法,其特征在于生长硫化镉膜用溶液 I 为:氯化镉 $0.013\text{mol/L}$ ,氯化铵 $0.038\text{mol/L}$ ,氢氧化氨 $0.771\text{mol/L}$ 和溶液 II:氯化铵 $0.038\text{mol/L}$ ,氢氧化氨 $0.771\text{mol/L}$ ,硫脲 $0.18\text{mol/L}$ ;生长硒化镉膜用溶液 I 为:亚硫酸硒钠 $0.1\text{mol/L}$ ,氢氧化氨 $7.5\text{mol/L}$ 和溶液 II:氢氧化氨 $7.5\text{mol/L}$ ,醋酸镉 $0.6\text{mol/L}$ ,生长硫化镉薄膜时按上述配比准备出含镉氢氧化氨溶液 I 和含硫氢氧化氨溶液 II;生长硒化镉薄膜时按上述配比准备出含镉氢氧化氨溶液 I 和含硒氢氧化氨溶液 II,同时分别水浴加热溶液 I 和溶液 II,使之温度控制在 $30-92^{\circ}\text{C}$ 范围,pH值可以通过改变氢氧化氨浓度而调整在 $8.0-11.8$ 之间,然后,混合已加热的溶液 I 和溶液 II,并把选定的 $15-75$ 千赫频率、 $45-250$ 瓦输出功率的超声波施加到混合后的反应溶液内,同时立刻把洁净的基片放入反应液之中,经过 $1$ 分钟至任意长的生长时间后,可以得到波长在 $550\text{nm}-800\text{nm}$ 范围内,每 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚度膜的光谱透过率为 $75\%$ 以上的材料。

# 说明书

## 溶液生长半导体薄膜的方法

本发明属于溶液生长半导体薄膜的方法。

在众多的生长半导体薄膜的方法中,溶液生长法以其工艺简单,成本低廉,可大面积生产等优点而受到极大关注。在杂志《Thin Solid Films》1996年第288期的"太阳能电池用溶液法生长的CdS和溅射ITO薄膜的制备"一文中报导了传统溶液生长半导体薄膜硫化镉(CdS)的方法。该方法使用氯化镉、氯化铵、氢氧化氨和硫脲在反应槽中进行胶体化学反应。反应过程中把待沉积的基片(载体)垂直放入反应槽中的化学溶液内,同时提供机械搅拌和加热手段来控制化学反应,最终便可以在基片上生长出硫化镉薄膜。该方法在制备硫化镉半导体薄膜时的生长时间不容易控制。由于水浴温度、pH值、反应液浓度、沉积量及所生成膜尺度大小等都对最佳沉积时间和膜质量非常敏感,在某些条件下,时间上差几秒钟,就会在薄膜表面和膜内粘附或生长成大尺度的不均匀胶团;又由于膜的生长时间长,成膜厚,膜质量差,从而使半导体薄膜的透明度,稳固程度及光电特性都变得很差,产品合格率低于60%。

本发明的目的是提供一种溶液生长半导体薄膜的方法,即用所选定的频率和能量的超声波作用在化学反应溶液之中来控制反应。硫化镉薄膜的反应溶液由称量的氯化镉、氯化铵、氢氧化氨和硫脲配成;硒化镉薄膜的反应溶液由称量的氢氧化氨、亚硫酸硒钠和醋酸镉配成。经过调整反应的水浴温度、pH值后可以在反应溶液中的基片上生长出合格的半导体薄膜。

本发明利用"超声空化"可引起反应液体内部小气泡的五千k局部温度和一千八百多个大气压的局部压力这一效应来限制和打破胶体溶液和固体薄膜中形成的大颗粒胶团,并同时提供生长薄膜所需要的能量和外

界条件。

本发明生长硫化镉膜用溶液 I 为：氯化镉 0.013mol/L, 氯化铵 0.038mol/L, 氢氧化氨 0.771mol/L 和溶液 II：氯化铵 0.038mol/L, 氢氧化氨 0.771mol/L, 硫脲 0.18mol/L; 生长硒化镉膜用溶液 I 为：亚硫酸硒钠 0.1mol/L, 氢氧化氨 7.5mol/L 和溶液 II：氢氧化氨 7.5mol/L, 醋酸镉 0.6mol/L, 生长硫化镉薄膜时按上述配比准备出含镉氢氧化氨溶液 I 和含硫氢氧化氨溶液 II; 生长硒化镉薄膜时按上述配比准备出含镉氢氧化氨溶液 I 和含硒氢氧化氨溶液 II, 同时分别水浴加热溶液 I 和溶液 II, 使之温度控制在 30-92℃ 范围, pH 值可以通过改变氢氧化氨浓度而调整在 8.0-11.8 之间, 然后, 混合已加热的溶液 I 和溶液 II, 并把选定的 15-75 千赫频率、45-250 瓦输出功率的超声波施加到混合后的反应溶液内, 同时立刻把洁净的基片放入反应液之中, 经过 1 分钟至任意长的生长时间后, 可以得到波长在 550nm-800nm 范围内, 每 0.2 μm 厚度膜的光谱透过率为 75% 以上的材料。该薄膜在强力胶带附着力试验中, 无任何成膜材料脱落, 膜表面光亮, 均匀。

在实际应用中, 根据需要也可以在上述方法中同时用机械电磁搅拌配合超声波作用于反应溶液中。这样的设计, 能在充分利用小型的超声波换能器的基础上, 生长出更大面积的均匀薄膜。

本发明方法的优点是：(1) 它能有效地抑制反应溶液和生成膜材料中大的胶团的形成, 长大, 即成膜均匀。(2) 该方法的成膜质量不受生长时间的约束。(3) 该方法即可以促进反应离子结合的机会, 又可以控制生长薄膜中微观的超微粒子的粒径大小。(4) 可以使溶液法生长半导体薄膜的成品合格率达 95% 以上。(5) 利用此方法所生长出的薄膜附着力大, 无针孔, 致密, 光亮, 均匀, 质量稳定。在该方法所生成薄膜表面上通过扫描电子显微镜观察, 在 2 万倍, 20kv 电压下, 可观察到表面形貌上存在“绒毛”状现象, 这是 一种类型同于常规半导体器件生产中要采用化学腐蚀后才能产生

的情形,它也是必要的--道制备器件的工序。即使用超声溶液生长法可省去半导体器件加工中的--步化学腐蚀工艺步骤。使用本方法除了可以生长硫化镉薄膜外,还可以生长硒化镉薄膜或其它类似材料的半导体薄膜。

本发明提供的实施例如下:

实施例1: 超声溶液法生长硫化镉半导体薄膜。化学药品配比如下,溶液 I :氯化镉0.013mol/L,氯化铵0.038mol/L,氢氧化氨0.771mol/L和溶液 II :氯化铵0.038mol/L,氢氧化氨0.771mol/L,硫脲0.18mol/L.所用超声波频率为34.4千赫,超声波功率50瓦,水浴温度92℃,pH值为11.8,基片为光谱玻璃,基片尺寸为2cm × 4cm,生长时间为10分钟。

所生成薄膜的光谱在波长550nm-800nm范围内,每0.2 μ m厚度膜的光谱透过率为88%,在强力胶带附着力试验中,无任何成膜材料脱落发生,膜表面光亮,均匀,该薄膜是合格品。

实施例2: 化学药品配比和基片同实施例1,所用超声波频率为15千赫,超声波功率为250瓦,水浴温度50℃,pH值为10.5,生长时间为90分钟。

所生成薄膜的光谱在波长550nm-800nm范围内,每0.2 μ m厚度膜的光谱透过率为80%,在强力胶带附着力试验中,无任何成膜材料脱落发生,膜表面光亮,均匀,该薄膜是合格品。

实施例3: 化学药品配比和生长时间同实施例2,所用超声波频率为74千赫,超声波功率为65瓦,水浴温度65℃,pH值为8.5,基片为ITO导电玻璃,基片尺寸为2cm × 4cm。另外,对反应溶液施加辅助机械搅拌。

所生成薄膜的光谱在波长550nm-800nm范围内,每0.2 μ m厚度膜的光谱透过率为82%,在强力胶带附着力试验中,无任何成膜材料脱落发生,膜表面光亮,均匀,该薄膜是合格品。

实施例4: 超声溶液法生长硒化镉半导体薄膜。化学药品配比

如下, 溶液 I 为亚硫酸硒钠 $0.1\text{mol/L}$ 和氢氧化氨 $7.5\text{mol/L}$ ;溶液 II 为氢氧化氨 $7.5\text{mol/L}$ 和醋酸镉 $0.6\text{mol/L}$ .所用超声波频率为 $34.4$ 千赫,超声波功率 $50$ 瓦,水浴温度 $65^\circ\text{C}$ ,pH值为 $11.0$ ,基片为光谱玻璃,基片尺寸为 $2\text{cm} \times 4\text{cm}$ ,生长时间为 $20$ 分钟。

所生成薄膜的光谱在波长 $550\text{nm}-800\text{nm}$ 范围内,每 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚度膜的光谱透过率为 $85\%$ ,在强力胶带附着力试验中,无任何成膜材料脱落发生,膜表面光亮,均匀,该薄膜是合格品。

实施例5: 化学药品配比、基片和生长时间同实施例4,所用超声波频率为 $15$ 千赫,超声波功率为 $250$ 瓦,水浴温度 $50^\circ\text{C}$ ,pH值为 $10.8$ 。

所生成薄膜的光谱在波长 $550\text{nm}-800\text{nm}$ 范围内,每 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚度膜的光谱透过率为 $77\%$ ,在强力胶带附着力试验中,无任何成膜材料脱落发生,膜表面光亮,均匀。该薄膜是合格品。

实施例6: 化学药品配比同实施例4,所用超声波频率为 $74$ 千赫,超声波功率为 $65$ 瓦,水浴温度 $30^\circ\text{C}$ ,pH值为 $8.5$ ,基片为ITO导电玻璃,基片尺寸为 $2\text{cm} \times 4\text{cm}$ ,生长时间 $80$ 分钟。另外,对反应溶液施加辅助机械搅拌。

所生成薄膜的光谱在波长 $550\text{nm}-800\text{nm}$ 范围内,每 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚度膜的光谱透过率为 $76\%$ ,在强力胶带附着力试验中,无任何成膜材料脱落发生,膜表面光亮,均匀。该薄膜是合格品。