



以溶液为前驱体的激光沉积薄膜方法

■ Jie Zhang(张杰) Advanced Optowave Corporation, USA

1 前言

光伏太阳能板和高清晰、大面积显示屏是当今两大重要的光电产业，其核心器件——光伏电池和薄膜晶体管都是由薄膜材料组成，这两种器件都需要导体、半导体以及绝缘薄膜。图 1 为光伏太阳能板和大面积显示屏器件的结构示意图。

随着光伏和显示屏器件变得更柔、更轻、更薄、更环保，低成本、低能耗、高速度、大面积低温的制备技术显得愈发重要。虽然传统的高温物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition, PVD) 和化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 技术已成熟应用于半导体薄膜器件的制备，但并不完全适合光伏和显示屏器件。这主要是因为：(1) 从器件要求方面考虑，半导体器件属于小尺寸、高精度、高利润的器件，而光伏和显示屏器件属于大规模消费类电子。消费类电子远没有半导体器件那样的高

利润，也不需要半导体器件那样的高精度，因此，进一步降低消费类电子的制备成本显得十分重要；(2) 从器件尺寸和加工温度方面考虑，半导体器件可高温制备，且加工尺寸较小，而柔性光伏和显示屏器件需要低温制备，并进行大面积加工，因此，传统的 PVD 和 CVD 制备方法并不适用。

以溶液为前驱体的沉积技术 (Solution-based Deposition, SBD) 是采用包含薄膜材料 (以纳米颗粒或凝胶形态存在) 的溶液为前体，通过喷涂、旋涂或印刷的方法在所需的基板上形成液相膜。液相膜经过第一次低温 ($<200^{\circ}\text{C}$) 将大部分溶剂烘烤出去，形成结构和性质稳定的“干膜”，或称之为溶液衍生膜 (solution-derived film)。然后，经过第二次较高温度 ($<400^{\circ}\text{C}$) 退火或烧结除去所用剩余溶剂，并分解有机配体，生成所需材料的薄膜。表 1 列出了传统物理 / 化学气相沉积法 (PVD/

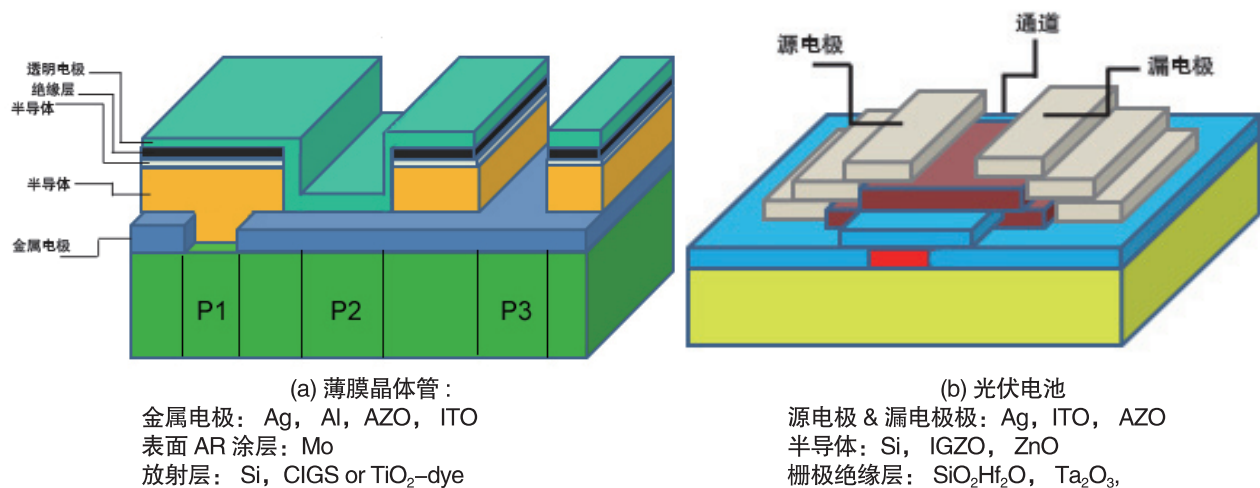


图 1 核心器件的结构：(a) 薄膜晶体管；(b) 光伏电池

表 1 PVD/CVD 和 SBD 的方法比较

技术参数	PVD/CVD	SBD
前驱体	常温不稳定	常温稳定
沉积环境	真空 / 惰性气体	室温 / 大气
沉积温度	> 500°C	< 400°C
沉积设备	昂贵的真空系统	加热炉
薄膜厚度	精确控制纳米以下	很难精确控制
薄膜质量	高	低 - 中等
薄膜尺寸	小面积 (<20 mm)	大面积
器件	高端	中低端
对环境影响	污染	环保

CVD) 和以溶液为前驱体沉积法 (SBD) 的比较, 从表中可以看出, 后者更适合光伏和显示屏器件的制备。

传统的 SBD 方法被赋予了新的意义, 并被认为是有效的解决方案。该方法在近年来得到快速发展和广泛应用^[1]。常规的 SBD 是采用接触式的电炉直接加热的方式, 因而加工区域选择性差, 尤其是对一些选择性微区图案的加工无能为力。另外电炉直接加热法占用很大的空间并有可能产生污染。因此, 用非接触激光照射来取代加热炉显得十分必要。这种新兴方法被称为以溶液为前驱体的薄膜激光沉积法 (Solution-based Laser Deposition, SBLD)。这种方法的基本原理为: (1) 激光被前驱体材料吸收, 通过光解和热解形成所需的薄膜材料; (2) 过程中所产生的热量增强了薄膜材料在基板表面上的吸附。SBLD 法在材料加工方面具有其独特的优势, 如加工温度较低 (激光诱导解离)、可微区加热 (激光光束被聚焦在所需区域内)、加工区域具有选择性 (激光光束可精确调节到需加工的区域)、空间分辨率高 (光束可被聚焦在微米甚至纳米尺寸)、可在器件上直接加工 (直接将激光聚焦在需加工的器件上)^[2-3]。

对于 SBLD 而言, 选择正确的前驱体溶液和激光光源至关重要, 下面将对采用该方法制备薄膜时如何选择前驱体溶液和激光光源进行讨论。

2 前驱体溶液的选择

SBLD 法中采用高质量的前驱体溶液是制备高质量薄膜的关键, 如颗粒尺寸、分布均匀性等。对制备薄膜器件而言, 前驱体溶液的基本要求包括具有优良的均匀性、保质期长, 容易涂覆或印刷和具有低的固化温度。

目前主要有两种常用的前驱体溶液可供选择: 一种是纳米墨水, 主要用于金属和半导体薄膜的制备; 另一种是氧化物凝胶, 主要用于氧化物导体、半导体和绝缘体薄膜的制备。

(1) 纳米墨水: 纳米墨水是由有机配体包裹的纳米颗粒均匀分散在合适的溶剂中。在成膜过程中, 墨水中的纳米颗粒不发生化学变化, 只需烧结在一起。使用纳米颗粒的优势是实现低温烧结。颗粒越小, 烧结温度越低。为了降低烧结温度, 纳米颗粒的尺寸一般要求小于 10 nm。已有经验公式计算烧结温度和颗粒尺寸的关系^[4]。

(2) 氧化物凝胶: 氧化物凝胶是大分子的金属有机化合物分散在溶剂中, 其分子结构不同于薄膜材料。在成膜过程中金属有机氧化物需要分解才能形成薄膜材料, 一般分解后会产生纳米和微米结构的颗粒, 这些颗粒进而烧结在一起形成薄膜。表 2 列举了目前常用的前驱体溶液^[5]。

表 2 目前常用前驱体纳米墨水和氧化物凝胶溶液

纳米墨水 (有机配体包裹纳米颗粒)	氧化物凝胶 (大分子的金属有机化合物)
金属: Au, Ag, Cu, Al, Ni, Pd,	导体 / 半导体: In ₂ O ₃ , SnO ₂ , Sn-doped In ₂ O ₃ (ITO), InZnO, InGaZnO, InZnO, ZnO
半导体: Si, Ge, ZnO, InGaZnO	绝缘体: SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ , TiO ₂ , HfO ₂ , ZrO ₂ , BaTiO ₃ , PZT, Sr _{0.9} Bi _{0.2} Ta ₂ O _{9+x} ,

除了正确选择所需前驱体溶液外, 涂覆技术也十分关键, 一般器件薄膜的制备方法包括喷涂、旋涂和印刷方法。涂覆技术的基本要求是膜层厚度小于 30 μm, 但是要满足低温的卷到卷工艺要求,

有关于此涂覆技术本文在此不做详细介绍。

3 激光光源的选择

SBLD 法中激光光源的选择直接影响所加工器件的性能。随着激光技术的快速发展,目前市场提供的激光器已经能够满足激光烧结和激光退火的要求。对直接激光烧结和退火工艺而言,一般会选用连续激光或高重复频率的脉冲激光光源。表 3 列举了常用于直接激光烧结和退火工艺的激光光源。

除了激光波长、运行模式(连续或脉冲)外,激光光斑在样品表面的形状以及均匀度对器件薄膜加工来说也是很重要的参数,一般会采用平顶的光束轮廓。

表 3 常用激光光源

激光光源	激光器	应用
连续及脉冲近红外激光	半导体抽运固体 / 光纤 1064 nm	激光烧结 / 激光退火
连续及脉冲绿光激光	半导体抽运固体 / 光纤 1064 nm	激光烧结 / 激光退火
连续及脉冲紫外激光	半导体连续抽运的固体 355/266nm	激光烧结 / 激光退火
连续半导体近红外激光	半导体 780 nm, 808 nm	激光烧结 / 激光退火
连续半导体可见 / 蓝光激光	半导体 405 nm	激光烧结 / 激光退火

4 激光烧结、退火实验及结果

SBLD 法中从前驱体溶液开始到生成所需要的薄膜一般分为以下 4 个步骤,如图 2 所示。

由于使用纳米墨水和氧化物凝胶的成膜机理不

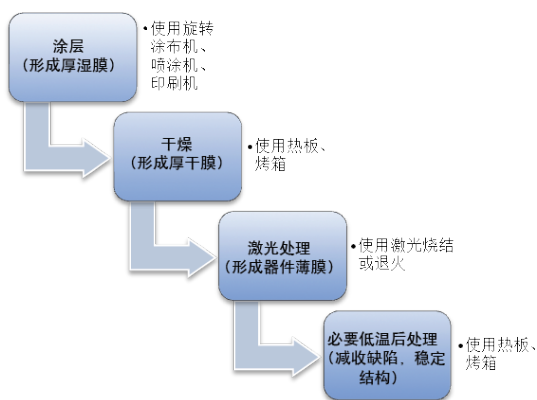


图 2 以溶液为前驱体沉积薄膜的工艺流程

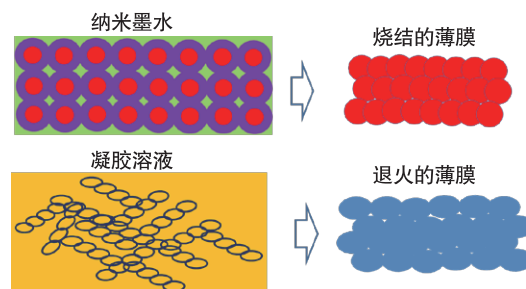


图 3 烧结和退火的原理示意图

同,因此其成膜过程也有所差异。一般而言,采用纳米墨水为前驱体的成膜过程称为烧结,采用氧化物凝胶为前驱体的成膜过程称之为退火,如图 3 为烧结和退火工艺的原理示意图。

激光烧结和退火中薄膜的生成基本上分为 3 个过程:残余溶剂挥发、有机前体材料/配体的分解和薄膜材料形成(见图 4)。

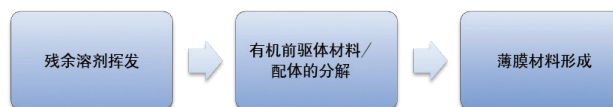


图 4 激光烧结、退火生成薄膜的工艺流程

目前已有很多文献报道了采用激光烧结或退火的方法制备导体、半导体或绝缘体薄膜,下面主要介绍几种光伏和显示屏器件等所需材料在不同基板上的成膜过程,并分析了基板特性对薄膜沉积的影响。图 5 为一个基本的实验室用激光加工系统原理示意图,可根据材料的特性选择合适的激光器类型以及相对应的光学器件。在很多实际加工中,需要

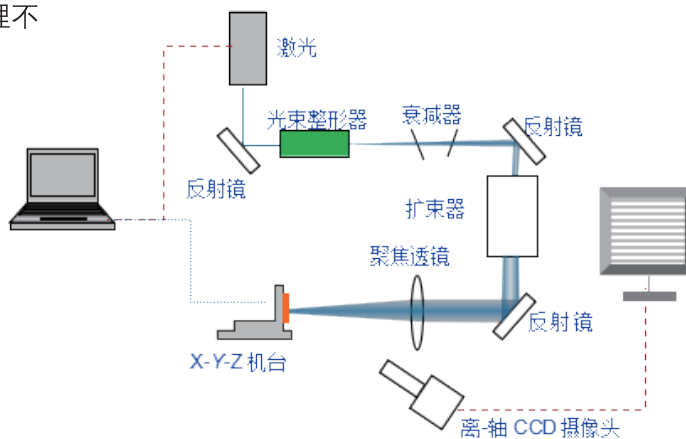


图 5 实验室用的激光加工示意图

把高斯光斑转成平顶光斑以提高加工平整度和均匀度，如图 6 所示。

表 4 列举了一些用于柔性光伏和显示屏器件中导体、半导体及绝缘体薄膜制备的例子^[6-8]。下面我们给出几种采用 SBLD 法的薄膜烧蚀和退火实验及结果。

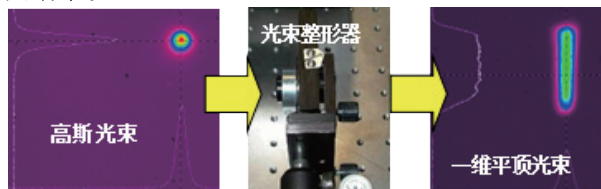


图 6 光束整形过程示意图

表 4 沉积导体、半导体、绝缘体薄膜

制备的薄膜材料	特性参数	应用
银-线	电阻率：5-10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	电极
铝-线	电阻率：30-50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	电极
钼-线	电阻率：250-300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	电极
ITO (条或大面积)	表面电阻：40-100 Ω/Sq	电极
IGZO (大面积)	开/关比： $>10^4$	产生载流子
硅 (大面积)	电阻率：30 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$	产生载流子
Ta_2O_5 (大面积)	击穿电压阈值： ~0.7MV/cm； 漏电流： $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2@0.5\text{mW}/\text{cm}$	绝缘层

1) 金属钼薄膜沉积：金属钼因其特有的稳定性而在器件上有着特殊的用途。随着纳米技术的快速发展，人们制备出了超小尺寸 ($<10\text{nm}$) 的纳米墨水，从而实现了塑料基板 (PET) 上沉积金属钼薄膜，在此薄膜沉积过程中采用激光作为照射源，可以实现薄膜的选择性沉积，下面将以一具体实例进行说明。

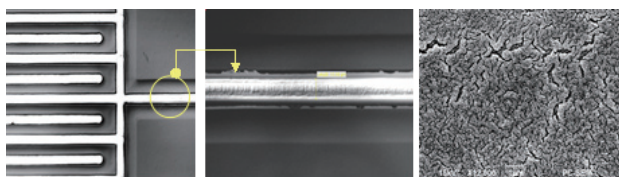


图 7 Pd 膜 /PET (电阻率：250-300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)

如图 7 为在 PET 基板上镀制金属钼薄膜后表面及断面的光学显微图像和扫描电子显微镜图像，其制备过程是把金属钼的纳米墨水 (Pd-NP) 涂在塑料基板上，然后用紫外激光直接烧结成所需要的图案，所沉积薄膜的电阻率约为 250-300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，

是金属钼体材电阻率的 30 倍^[6]。

2) 金属铝线烧蚀：是柔性光伏电池盒显示屏器件电极材料的首选，这主要归功于铝材料具有优良的导电性，能与基板形成良好的欧姆接触，并且价格低廉。目前有学者正在研究采用稳定的纳米墨水来实现高性能铝线的低温制备，而激光烧蚀沉积铝线是一个可行的工艺方案 (见图 8)。

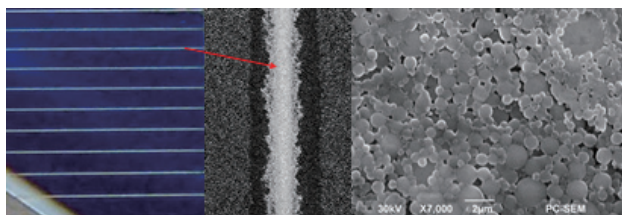


图 8 Al-膜 /Si (电阻率：32-42 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)

图 8 为在硅太阳能基板上沉积金属铝薄膜后表面及断面的光学显微图形和扫描电子显微图像，其制备过程是把金属铝的纳米墨水 (Al-NP) 印刷在薄硅太阳能基板，然后用红外激光直接烧结的金属铝线的电阻率为 32-42 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，是金属铝体材电阻率的 10 倍^[8]。

3) 银薄膜沉积：贵金属薄膜具有特殊的光学、磁学、机械和化学性质，因此可以应用在诸多科学领域，吸引了大量学者对其进行研究。以溶液为前驱体激光沉积法不需要采用高压、真空等苛刻条件，具有制备过程简单、成本低、灵活易于操作等优点。

图 9 为在 PET 基板上沉积金属银薄膜的光学显微图像，其制备过程是把金属银的纳米墨水印刷在 PET 基板，然后用紫外激光直接烧结的金属银图案，金属银线的电阻率为 5-10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，接近金属银体材料的电阻率。

4) ITO 薄膜沉积：ITO 作为一种 n 型半导体，具有较宽的带隙，较大的功能函数，是一种重要的

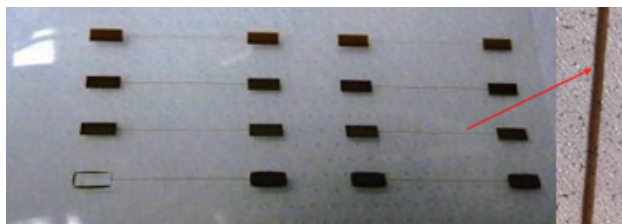


图 9 Ag-薄膜 /PET (电阻率：5-10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)

光电信息材料,具有一系列独特性能,其优良的光电特性使其在太阳能电池、液晶显示屏等领域得到了广泛的应用。以溶液为前驱体激光沉积法制备ITO薄膜与其他工艺相比,易于实现超薄膜、掺杂薄膜和多层膜,该方法被广泛应用于制备半导体材料及超导材料。

图10为采用四探针测量ITO薄膜表面电阻率的图片,其制备过程是把ITO的凝胶(ITO-SG)涂在玻璃基板上,然后用紫外激光直接退火生成导体ITO薄膜。在ITO导电性分析的测量中,人们一般测量表面电阻。激光制备的ITO表面电阻为 $40\sim 100\ \Omega/\text{Sq}$,接近标准ITO薄膜的电阻。

(5) 硅薄膜沉积:硅薄膜制备是光电领域备受关注的研究课题,随着硅薄膜的应用越来越广泛,如何采用低成本在衬底上制备高性能的硅薄膜是学者研究的一个重要方向。

图11为在玻璃基板上沉积硅薄膜后的表面及断面的扫描电子显微图像,其制备过程是把硅的纳米墨水(Si-NP)涂在玻璃基板上,然后用紫外激光直接退火生成半导体硅薄膜。由于表面氧化的原因,所制备的硅薄膜具有很高的电阻,测量其电阻率为 $30\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ 左右,远高于半导体硅的电阻率^[6]。

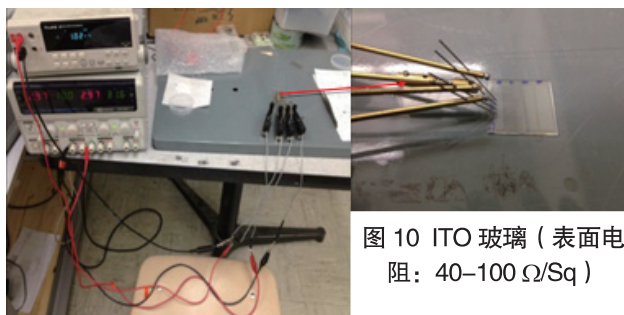


图10 ITO玻璃(表面电阻: $40\sim 100\ \Omega/\text{Sq}$)

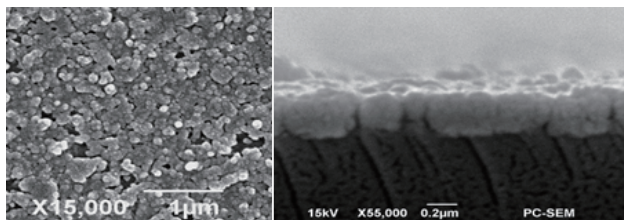


图11 Si-薄膜/玻璃(电阻率: $\sim 30\ \text{k}\Omega\cdot\text{cm}$)

5 结论

研究表明以溶液为前驱体的SBLD制备薄膜是一个有效的解决方案,该方法可以实现低温、低成本、大面积的薄膜沉积,其适用于柔性基板,尤其适用于柔性光伏和显示屏等消费类电子器件中薄膜的制备,可用于制备导体、半导体及绝缘体材料薄膜的制备。本文给出了几种采用该方法制备不同材料薄膜的实验,尤其是激光烧蚀和退火工艺,前驱体选用常用的纳米墨水或氧化物凝胶溶液。当然,要使采用这种方法沉积薄膜达到产业化的技术要求,还必须解决3个关键的技术问题:质量控制、重复性和可靠性。为解决上述关键问题,还需要掌握关键的前驱体溶液制备技术、涂层及印刷工艺、激光加工技术。

感谢:衷心感谢秦国双在本文写作过程中给予的大力帮助。

参考文献

- [1] Mitzi D. B.. Solution Processing of Inorganic Materials[M]. USA: John Wiley & Sons Inc., 2009.
- [2] Grigoropoulos, C., Ko, S., Pan, H., et al.. Laser-assisted maskless fabrication of flexible electronics[C]. SPIE, 2007, 6459: 64590V1-V8.
- [3] Auyeung, R. C. Y., Kim, et al.. Laser direct-write of metallic nanoparticle inks[J]. J. Las. Micro./Nanoengr., 2007, 2 (1): 21-25.
- [4] Safaei, A., Shandiz, et al.. Modeling the size effect on the melting temperature of nanoparticles, nanowires and nanofilms[J]. J. Phys.: Condens. Matter 19, 2007: 216216 1-9.
- [5] Aoki, Y and Kunitake, T. Solution-based fabrication of high-k gate dielectrics for next generation metal-oxide semiconductor transistors[J]. Adv. Mater., 2004, 16 (2): 118-123.
- [6] Zhang, J., Li, et al.. Sintering of solution-based nano-particles by a UV laser pulse train[C]. SPIE, 2011, 7920: 79200I1-11.
- [7] Zhang, J. Annealing of Sol-Gel derived metal-oxide thin films by a UV laser pulse train[C]. SPIE, 2012, 8243: 82430C1-11.
- [8] Zhang, J. Sintering of solution-based aluminum nanoparticles by laser ignition[C]. SPIE, 2013, 8243, 8607: 860704-1.