

化学气相沉积 ZnS 块材料的均匀性*

The Uniformity of ZnS Bulk Materials Prepared
by Chemical Vapor Deposition

西北工业大学 憨勇** 郑修麟 刘正堂
Han Yong** Zheng Xiulin Liu Zhengtang
(Northwestern Polytechnical University)

[摘要] 本文以 H_2S 与 Zn 为原料, 通过化学气相沉积制备了 ZnS 块材料。分析了 ZnS 的沉积过程机理, 研究了沉积参数如沉积温度、沉积区压力和 H_2S 、Zn 蒸汽、载气 Ar 流量对 ZnS 厚度均匀性的影响规律, 提出了改善 ZnS 厚度均匀性、抑制沉积表面球状物生长的途径。

关键词: 化学气相沉积 ZnS 块材料 厚度均匀性 球状生长

[Abstract] ZnS bulk materials have been prepared by chemical vapor deposition from H_2S and Zn. The deposition process mechanics of ZnS was analyzed. The effect of deposition parameters such as deposition temperature, pressure and flow volume of H_2S , Zn vapor and Ar on the thickness uniformity of ZnS was studied, and the ways of improving the thickness uniformity of ZnS and avoiding the nodular growth of ZnS on deposition surface were put forward.

Keywords: chemical vapor deposition ZnS bulk materials thickness uniformity
nodular growth

1 引言

ZnS 由于在 $3\sim 5\mu m$ 和 $8\sim 12\mu m$ 具有较高的红外透过率及优良的光、机、热学综合性能, 是最佳的飞行器双波段红外观察材料。目前美欧等国制备 ZnS 块材料的最新方法是化学气相沉积 (CVD), 而国内尚未有用 CVD 法制备 ZnS 块材料的报道。

CVD 法可制备高纯度、近似于元件形状、大面积的块材料, 与制备薄膜的 CVD 过程相比, 该过程存在沉积物厚度均匀性差、沉积表面的球状生长等技术问题尚需解决^[1]。鉴于此, 本文研究了改善 ZnS 块材料厚度均匀性、抑制沉积表面球状生长的途径。

2 实验

CVD 制备所用原料为 Zn 和 H_2S , 用 Ar 气稀释 H_2S 气体、并用 Ar 气作载气将 Zn 蒸汽输运到沉积区。Zn 蒸汽流量由 Zn 蒸发温度来控制。在沉积区, 由 $Zn + H_2S \rightarrow ZnS + H_2$ 反应得到的 ZnS 沉积在基体石墨上。因 ZnS 与

石墨的热膨胀系数不同, 在沉积后的冷却过程中 ZnS 会自动与石墨分离。ZnS 的沉积参数及其范围如表 1 所示, 在不同的工艺下制备出 ZnS 块材料, 并沿基体长度向测量不同基体位置处 ZnS 的厚度。

表 1 ZnS 的沉积参数

锌蒸发温度 (°C)	H_2S 流量 (L/h)	氩气流量 (L/h)		压力 torr	沉积温度 (°C)	沉积时间 (h)
		载锌	稀释 H_2S			
500~630	3~100	40	0~100	10~80	530~750	8~20

3 实验结果与分析

3.1 沉积工艺对 ZnS 厚度均匀性的影响

图 1 示出了气体流量对 ZnS 厚度均匀性的影响, 可见 H_2S 气体经氩气稀释后 ZnS 厚度的均匀性有了显著的改善。

图 2 示出了 H_2S 流量对 ZnS 厚度均匀性的影响, 结果表明 H_2S 气体流量对 ZnS 厚度均匀性的影响不大。

图 3 示出了锌蒸汽流量对 ZnS 厚度均匀性的影响, 结果表明: 随着锌蒸汽流量的增大, ZnS 厚度的均匀性变差。这是因为不同气体的粘性系数不同, 进入沉积区

* 国防科技预研基金项目

** 现为西安交通大学博士后

的混合气体中锌蒸汽含量的增加可能会增大混合气体的粘性系数所致。文献 [2] 在用 $H_2 + BCl_3$ 沉积 B 时就发现, 增大 BCl_3 流量, 使 $H_2 + BCl_3$ 混合气体的粘性系数增大, 从而导致了 B 沉积层厚度均匀性变差。

图 4 示出了沉积温度对 ZnS 厚度均匀性的影响, 可

见随着沉积温度的升高, ZnS 厚度的均匀性变差。

图 5 示出了沉积区压力对 ZnS 厚度均匀性的影响, 结果表明随着压力的增大, ZnS 厚度的均匀性变差。一般而言, 采用低压化学气相沉积比常压化学气相沉积所获得沉积层的厚度均匀性要好。

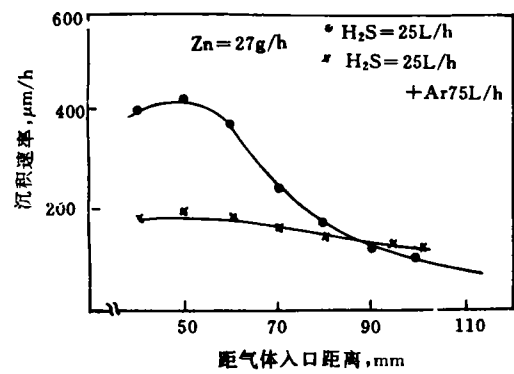


图 1 用氩气稀释 H_2S 气体对 ZnS 厚度均匀性的影响

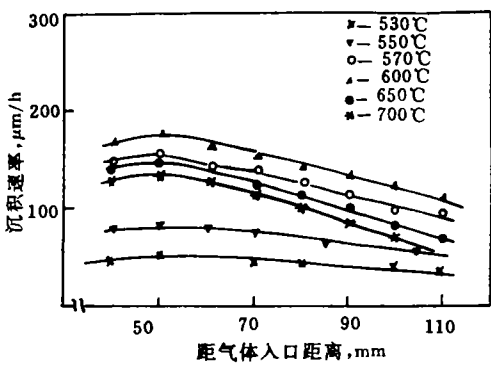


图 4 沉积温度对 ZnS 厚度均匀性的影响

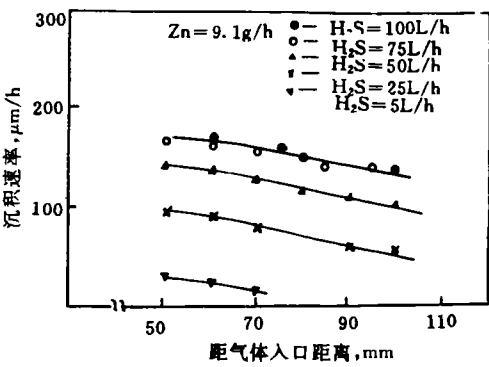


图 2 H_2S 流量对 ZnS 厚度均匀性的影响

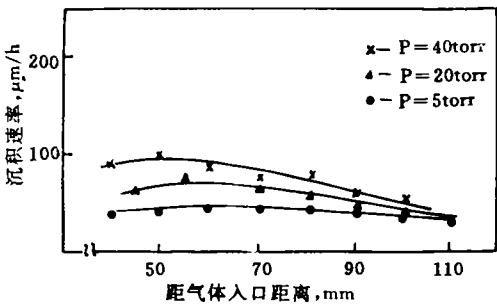


图 5 压力对 ZnS 厚度均匀性的影响

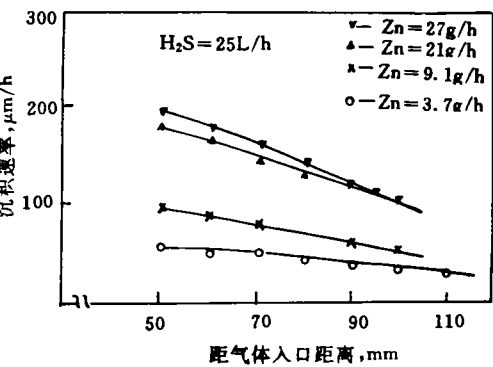


图 3 Zn 蒸汽流量对 ZnS 厚度均匀性的影响

Spear^[3]认为化学气相沉积过程可能分为以下几个步骤: (1) 反应气体向沉积区的传输; (2) 反应气体由主气流穿过浓度边界层向基体表面的扩散; (3) 反应气体在基体表面的吸附与解吸; (4) 吸附反应物之间发生反应形成沉积产物; (5) 沉积物的形核与生长; (6) 反应副产物从沉积表面的解吸及向主气流中的扩散。在 Spear 的上述 CVD 反应步骤的浓度边界层模型中, 认为沿基体长度方向浓度边界层厚度是均匀的。下面我们对沿基体长度方向浓度边界层的外边界形状做一解析分析。

由流体力学可知, 当反应物气流进入沉积区流经基体表面时, 由于流体的粘性性质而使基体表面附近的气体流速逐渐减小, 形成一流速边界层。把各个截面上速

nal of Metcrol Sci Eng 1988, 由法
制备了致密氧化硅膜。其沉积法
及其速率中, 沉积速率在 10^{-2} 至 10^{-3} nm/s 范围内。
Films. Y. S. Chen, H. H. Ma, J. H. 60 Solid J
厚度范围约 0.1 至 1.0 μ m 的 ZnS
等, 研究了氧化硅膜的沉积速率、晶
n 浓度、沉积速率、沉积速率、沉积速率、Zn
2, P1 等。14 清华大学出版社, 199
压、温度及沉积速率等, 提高了 Zn 降低
化工业技术出版社, 1992 年。西
变的厚膜沉积的沉积速率, 同时沉积温
Process. K. W. Ma, S. Subramanian, et al. the P
球状物生长
International CVI9 Met Bed. I Ceramics