

调 Q 脉冲 YAG 三波长激光诱导液相沉积 Si 基 Ni-Pd-P 纳米膜*

龚正烈¹ 刘冰³ 姚素薇² 张国庆² 张卫国² 程晓曼¹

(¹天津理工学院光电系 天津 300191; ²天津大学化工学院 天津 300072;
³南开大学新能源材料化学研究所 天津 300071)

提要 使用脉冲三波长 Nd:YAG 激光实现了室温下半导体硅上化学沉积 Ni-Pd-P 纳米膜。SEM 结果表明,激光诱导化学沉积 Ni-Pd-P 纳米膜具有良好的选择性。经 STM 测试发现,由于激光作用,镀层不仅沿表面生长,而且在厚度方向上也不断增厚。极化曲线测试表明,短时间激光诱导沉积的 Ni-Pd-P 纳米膜具有优异的析氢催化性能。

关键词 激光诱导, Ni-Pd-P, 纳米膜

激光诱导液相沉积作为一种新技术,日益引起人们广泛的兴趣。文献[1]利用 Ar⁺ 激光器在 NiSO₄ 溶液中于外加偏压下实现了 Ni 的沉积。同样,文献[2]用 Ar⁺ 激光器在常规化学镀金液中实现了在环氧树脂上 Ni 和 Ag 薄层上的沉积。

近年来我国激光诱导液相沉积的研究已有一定的进展。在 Si 上通过激光照射,电沉积 Cu, Ni 的研究有所报道^[3,4]。文献[5]在 p 型和 n 型单晶硅上,利用 CO₂ 激光器照射化学镀镍液,获得了选择性良好的金属镍层。文献[6]利用 Ar⁺ 激光器,在环氧树脂基体上实现了激光诱导化学沉积铜。

激光诱导液相沉积的研究大多集中在工艺方面。本文利用 Nd:YAG 脉冲激光,在 p 型 Si 上制备出 Ni-Pd-P 化学镀层,研究各种工艺参数对镀层的影响,通过扫描隧道显微镜 (STM) 对沉积机理进行了初步探讨,并研究了膜的析氢催化活性。

1 实验方法

1.1 实验装置

使用调 Q 的 Nd:YAG 脉冲倍频激光器,其输出波长为 1.06, 0.53 和 0.35 μm, 脉冲宽度为 7 ns (动态)。激光束经 45° 入射全反镜后再由凸透镜聚焦进入镀液,使激光焦点恰好落在镀液中的样品上,镀槽的高度及宽度由 x-y 操作台手动控制。

1.2 化学镀液组成及工艺条件

通过一系列预实验,选定的镀液配方及操作条件如表 1 所示。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-05-08; 收到修改稿日期: 1998-08-07

表 1 化学镀液组成及操作条件

Table 1 Chemical composition of the electroplating solution and operation conditions

NiSO ₄ 6H ₂ O	PdCl ₂	NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 2H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	Stablizer	pH	Temperature
26.3 g/L	0.2 g/L	10.6 g/L	88 g/L	66 g/L	10 mg/L	8.5	25℃

将 *p* 型硅片经甲苯、丙酮、乙醇除油后,在 1:1 HF 中刻蚀 10 min,浸钯后进行化学镀镍。浸钯液组成为: PdCl₂: 0.18 g/L; NH₄Cl: 20 g/L; HCl: 140 mL/L; C₂H₅OH: 10 mL/L; pH: 1。

2 实验结果与讨论

2.1 镀斑面积

实验表明,在激光平均功率为 0.1 W,脉冲重复率为 5 Hz 的条件下,在 *p* 型硅片上进行沉积,薄膜只沉积在光照区域,无背景沉积。沉积斑点呈金黄色的金属光泽,与硅片结合牢固。

实验还发现,在相同的激光功率及照射频率下,镀斑的面积随照射时间的增大而增大,如图 1 (a) 所示。

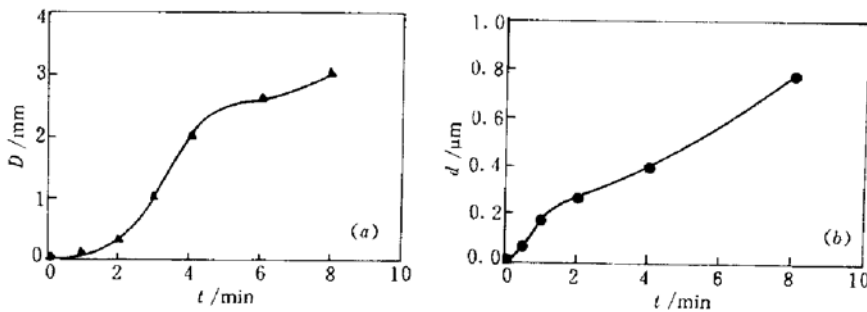


图 1 镀斑直径 (a) 及镀斑厚度 (b) 与照射时间的关系

Fig. 1 Effect of irradiation time on the diameter of the coating spot (a) and on the thickness of the spot (b)

2.2 沉积速度

采用扫描隧道显微镜测试了镀膜的厚度,结果表明,在 0.1 W 的激光平均功率及 5 Hz 的照射频率下,镀斑的厚度随时间的增加而升高,如图 1 (b) 所示。由图可见,在上述条件下,沉积 1 min,膜厚不超过 200 nm。

激光诱导化学镀 Ni-Pd-P 的沉积速率要比普通化学镀大得多。常规的化学镀 Ni-Pd-P 镀液,在 30℃ 的条件下根本不可能发生反应,只有在 80℃ 时才能沉积出镀层。即使是在 80℃ 下,在化学镀反应起始的 1~2 min 短时间内,几乎不能获得连续的镀层。而激光诱导化学镀不仅能在室温下获得镀层,而且沉积速率也很高。实验发现,单独用一种波长进行沉积均不如三波长同时使用的效果好。用 0.53 μm 或 1.06 μm 脉冲激光照射时,短时间未见明显镀层出现。本文认为,对于激光诱导化学镀,激光的热效应起了主要但不是唯一的作用。激光照射引起局部温度的升高,导致反应活化能降低,同时还起到了微区的激烈搅拌作用,加快了金属离子向反应区域扩散,即减小了扩散层厚度,从而提高了金属反应速度。与此同时,具有高能量的短波长光子将半导体 Si 中更多的价带电子激发到导带,因而加快了 Ni, Pd 和 P 的还原速度。

2.3 镀层的组成

对不同激光照射时间下形成的 Ni-Pd-P 薄膜进行了扫描电镜结合能量色散谱仪分析,结

果如图2所示。图2表明,随激光照射时间的延长,P的含量不断减小,Ni的含量不断增加,Pd的含量基本上保持不变。化学镀液中的 Pd^{2+} 很容易吸附于Si表面,从而有Pd的析出。因而,在化学镀初始阶段,镀层中Pd的含量比较高,一旦在激光照射下沉积了一层Ni-Pd-P薄膜,则基体Si将不再起作用,因而Pd的含量基本保持不变。

2.4 镀层的STM分析

图3为不同照射时间下激光诱导化学镀Ni-Pd-P的三维STM图像。(a)与(b)的照射时间分别为2min与8min。从图3可看出,随照射时间的增加,表面突起的数量不断增加,并且表面突起的厚度也不断增加。

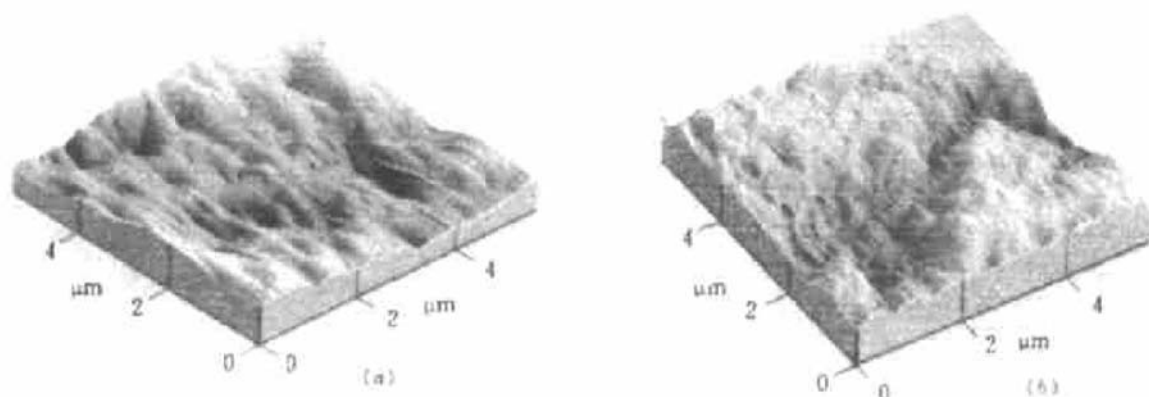


图3 不同照射时间下的STM三维图像

Fig. 3 Three-dimensional STM photograph with different irradiation times

由图3可以看出,随着激光照射时间的增加,化学镀层沿沉积部位开始逐渐沿平面扩展。在金属基体上进行化学沉积时,当在基体上形成一层覆盖膜后,镀层不再向厚度方向生长。在已经形成镀层的地方镀液浓度下降,表面附近出现类似于电沉积时的扩散层。若使其在厚度方向生长,就必须采用搅拌加强对流等方式破坏扩散层,使高浓度镀液能够接触已沉积的镀层表面。与金属基体不同,在半导体硅上进行化学沉积时具有钉扎效应^[7]。经过浸钯之后,半导体表面以Pd为活性中心进行还原反应。对于本文的激光诱导而言,即使是在室温下,也可获得具有连续性的选择性镀层。并且,由于激光束所起的微区搅拌作用,镀层不仅沿平面生长,而且在厚度方向也不断增加。

2.5 镀层的催化析氢活性

图4中的曲线1,2,3分别为激光诱导化学沉积Ni-Pd-P合金2min,5min及常规Ni-Pd-P化学镀层在浓度为0.5 mol/L H_2SO_4 中的稳态极化曲线。横坐标代表电流密度的对数,纵坐标代表析氢过电位。

由图4中的极化曲线可知,经激光照射5min后的镀层比普通化学镀Ni-Pd-P的电催化析氢性能好,而短时间(2min)激光照射后的Ni-Pd-P镀层的电催

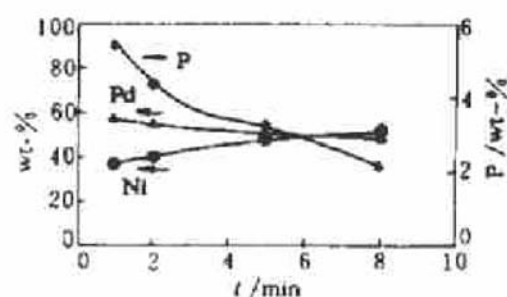


图2 激光照射时间与镀层组成的关系

Fig. 2 Relationship of irradiation time with the composition of the coating

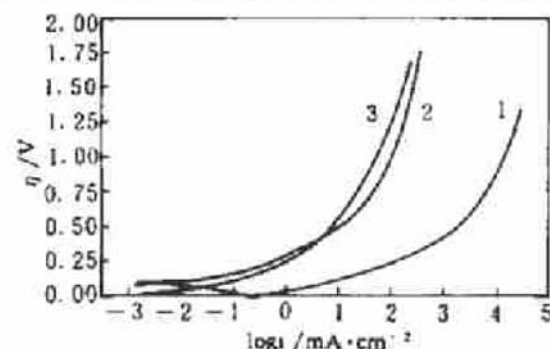


图4 Ni-Pd-P镀层在0.5 mol/L H_2SO_4 中的稳态极化曲线(扫描速度:1 mV/s)

Fig. 4 Constant-state polarization curve of the Ni-Pd-P film in 0.5 mol/L H_2SO_4 (Sweep rate: 1 mV/s)

化性能远远优于其他镀层。

由此可以看出,激光诱导化学镀 Ni-Pd-P 的催化析氢性能较为优越。激光对镀层结构的影响是造成这种差别的原因。而激光短时间照射后的析氢催化性能提高得如此显著,则有两方面原因。首先由镀层的 STM 图像可看出,经 2 min 照射后,镀层表面呈岛状分布,而岛状分布的原子簇团对氢的析出具有良好的催化性能。另外,岛状分布的膜具有类似于多孔电极的性质。暴露出的半导体硅与金属基体不同,硅是电负性强的化学元素。因此,硅的表面态在电催化反应中起了很大作用,导致了析氢性能的提高。

参 考 文 献

- 1 W. Kautek, N. Sorg, W. Paatsch. Laser-induced electrodeposition of transition metals on silicon. *Electrochem. Acta*, 1991, **36**(11/12):1803~1810
- 2 H. R. Khan, M. U. Kittell, Ch. J. Raub. Laser induced selective deposition on metal using electroless gold. *Plating and Surface Finishing*, 1988, **75**(8):58~61
- 3 Zhang Guoqing, Yao Suwei, Guo Hetong. Laser-induced selective electroplating of copper on semiconductor silicon. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 1997, **14**(1):33~36 (in Chinese)
- 4 Zhang Guoqing, Yao Suwei, Guo Hetong. Electrodeposition and laser-induced electro of nickel film on semiconductor silicon. *Journal of Tianjin University* (天津大学学报), 1998, **31**(1):29~34 (in Chinese)
- 5 Chen Chao, Lu Xuebiao, Qiu Mingxin *et al.*. Laser-enhanced-electroless plating Ni on silicon. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1990, **17**(10):627~629 (in Chinese)
- 6 Wang Xuhong, Yu Zuzhan, Zhao Guoqing *et al.*. Laser-induced selective deposition of copper on epoxy resin. *Journal of Fudan University* (复旦大学学报), 1994, **33**(1):7~10 (in Chinese)
- 7 Tohru Watanabe. Initial stage and micro structure of electroless plating. *Surface Technology*, 1990, **41**(4):349~353 (in Japanese)

Laser-induced Liquid Deposition of a Ni-Pd-P Nano-film on the Si Substrate Using a Q-switched Three-wavelengths Nd:YAG Laser

Gong Zhenglie¹ Liu Bing³ Yao Suwei²

Zhang Guoqing² Zhang Weiguo² Cheng Xiaoman¹

¹Department of Optoelectronic Engineering, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191
²Institute of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072
³Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071

Abstract Using a Q-switched YAG laser with three frequencies, the chemical deposition of a Ni-Pd-P nano-film on the semiconductor silicon substrate is obtained at ambient temperature. The test proves that the effect of the deposition by a three-wavelengths laser is better than that of a monochromatic one. The results of SEM show that the film has good selectivity. By STM analyses, the laser-induced film grows not only along the surface, but also along the perpendicular direction. The polarization curves indicate that the laser induced chemical deposition of Ni-Pd-P during a short time has high catalytic activity for the hydrogen evolution reaction (HER).

Key words laser-induced, Ni-Pd-P, nano-film