

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 21/365

H01L 33/00 C23C 16/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01116432.8

[43]公开日 2002年8月21日

[11]公开号 CN 1365139A

[22]申请日 2001.4.12 [21]申请号 01116432.8

[71]申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街140号

[72]发明人 张吉英 范希武 赵晓薇 刘益春

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 梁爱荣

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 在低温下对硅表面氧化物的去除和外延生长方法

[57]摘要

本发明属于硅基半导体微电子材料技术领域,利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)在低压状态下,由高频感应在生长室内产生强的等离子体放电轰击Si衬底表面,等离子体轰击Si表面温度低,使Si表面氧化物在低温度下即可分解,实现去除Si表面氧化层作用。提供一种在低真空、在低温下对硅表面氧化物的去除和/或外延生长方法。实现了等离子体轰击后露出的新Si表面上生长出高质量ZnS, ZnS和ZnSe/ZnS等宽带II-VI族半导体外延层和量子阱结构。

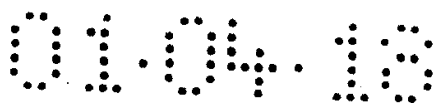
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1、在低温下对硅表面氧化物的去除方法，其特征在于：Si 表面氧化物处理在低压 MOCVD 条件下进行，首先将抛光的半导体 Si 外延生长的硅衬底清洗后，放入生长室中的石墨舟上；再由机械泵协助使生长室内压力达到 0.1-5.0 Pa；然后打开高频感应电源，调节高频电压为 1.2-2.0 kV，频率 0.3-0.5 MHz，并使硅衬底温度升至 320-400 °C，在此条件下进行等离子体轰击硅衬底表面；轰击处理时间为 0.5-2 小时，使硅衬底表面的氧化物去除并重现单晶表面。

2、根据权利要求 1 所述的在低温下对硅表面氧化物的去除和/或外延生长方法，其特征在于：上述条件完成后直接在硅单晶衬底或在硅单晶衬底上进行 ZnSe 基外延层或量子阱的生长，首先由低压控制器使生长室压力调节升至  $1.33 \times 10^2 - 1.0 \times 10^4$  Pa，通入经钯管纯化的高纯氢气，金属有机源二甲基锌 (DMZn) 和  $H_2Se$ ,  $H_2S$  生长气源，以实现 ZnSe 基单晶外延层和量子阱的外延生长。



# 说 明 书

---

## 在低温下对硅表面氧化物的去除和外延生长方法

本发明属于硅基半导体微电子材料技术领域，涉及一种对硅 Si 表面氧化物的去除方法改进及在其上进行宽带半导体外延生长方法。

Si 基半导体微电子技术的迅猛发展早已成为信息技术领域的重要支柱，同时人们也期盼在硅基衬底上更好的实现光电子集成化。近年来发展 Si 基光电子集成技术已成为当前的研究热点。宽带 II-VI 族半导体 Zn(Se)S 是带间跃迁材料，带宽能正好位于紫-蓝色波段，是制备半导体蓝-紫发光二极管(LED)和激光二极管(LD)的重要材料，因此在 Si 衬底外延生长宽带 Zn(Se)S 基半导体材料对推进短波光电子集成技术的发展有更诱人的应用前景；此外 ZnS 与 Si 衬底的晶格匹配相当好，失配度仅为 0.37%。这也是诱发人们对在 Si 衬底上生长 ZnS 等宽带半导体材料和光电器件研究的兴趣所在。

在 Si 衬底上外延生长 GaAs 基 III-V 族和 ZnSe, ZnS 等宽带 II-VI 族半导体材料已有许多报道。由于 Si 表面极易形成氧化层，且由于其结合能大，需在高温下才能热分解，这给 Si 半导体外延带来困难。在 Zn(Se)S/ Si 半导体外延层生长研究中主要采用分子束外延 (MBE) 和原子层外延(ALE)等方法，这些方法的优点是能在超高真空状态下对 Si 表面进行高温 800℃以上热处理，使 Si 表面氧化层彻底去除而进行 ZnSe ZnS 等外延层生长。尽管 Yokogawa 等人 (T. Yokogawa, H. Sato, M. Ogura, J. Appl. Phys, 64(10), (1988) 5201) 报道了在 MOCVD 方法中用高温热处理的 Si 衬底上生长出了 ZnSe-ZnS 超晶格并观测到了激射现象，但通常由于 MOCVD 生长室中真



空度很低（仅由机械泵操作），在此真空度下进行 Si 衬底高温 800℃ 以上热处理易造成 Si 表面再氧化。

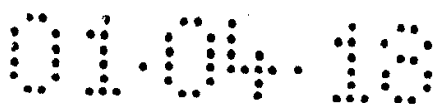
本发明的目的是解决上述已有技术中真空度低、Si 衬底热处理温度高、易造成 Si 表面再氧化的问题，将提供一种在低真空、低温下对硅表面氧化物的去除和外延生长方法。

本发明利用 MOCVD 在低压状态下，由高频感应在生长室内产生强的等离子体放电轰击 Si 表面，使 Si 表面氧化物在低温度下即可分解，在露出新的 Si 表面上进行高质量宽带 II-VI 族半导体外延层和量子阱（QW）生长。

本发明在低温下对硅表面氧化物的去除方法如下：Si 表面氧化物处理是在低压 MOCVD 条件下进行的，首先将抛光的 Si 硅衬底清洗后，放入生长室中的石墨舟上；再由机械泵协助使生长室内压力达到 0.1-5.0 Pa；然后打开高频感应电源，调节高频电压为 1.2-2.0 kV，频率 0.3-0.5 MHz，并使硅衬底温度升至 320-400℃，在此条件下进行等离子体轰击硅衬底表面；轰击处理时间为 0.5-2 小时，使硅衬底表面的氧化物去除并重现单晶表面。

本发明在低温下对硅表面氧化物去除后，其外延生长过程如下：上述条件完成后直接在生长室石墨舟上的硅单晶衬底上进行 ZnSe 基外延层或量子阱的生长，首先由低压控制器使生长室压力调节升至  $1.33 \times 10^{-2}$ - $1.0 \times 10^{-4}$  Pa，通入经钽管纯化的高纯氢气，金属有机源二甲基锌 (DMZn)，和  $H_2Se$ ， $H_2S$  生长气源，以实现 ZnSe 基单晶外延层和量子阱的外延生长。

本发明的积极效果：利用金属有机化学气相沉积（MOCVD）在低压状态下，由高频感应在生长室内产生强的等离子体放电轰击 Si 衬底表面，等离子体轰击 Si 表面温度最低为 320℃，使 Si 表面氧化



物在低温度下即可分解，实现去除 Si 表面氧化层作用。解决了已有技术中真空度低、Si 衬底热处理温度高易造成 Si 表面再氧化的问题，并替代了在高真空下，高温处理 Si 表面的方法，从而提供一种在低真空、低温下对硅表面氧化物的去除和/或外延生长方法。且实现了等离子体轰击后露出的新 Si 表面上可生长出高质量 ZnS, ZnS 和 ZnSe/ZnS 等宽带 II-VI 族半导体外延层和量子阱结构。

本发明的实施例 1：等离子体的 Si 表面处理

Si 片经有机溶剂去油污后，需对 Si 表面进行化学处理：

①HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:1 煮沸 5 分

②HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=3:1:1 40℃腐蚀 5 分（摇动）

③HF 腐蚀 1-2 分，HF 腐蚀后的样品经去离子水冲净后，用高纯氮气吹干并快速装入生长室内的石墨舟上。

生长室压力：0.1Pa； 高频电压：1.2 kV

频率：0.3 MHz； 衬底温度：320℃

轰击时间：2 小时

本发明的实施例 2：等离子体的 Si 表面处理

生长室压力：5.0 Pa； 高频电压：2.0 kV

频率：0.5 MHz； 衬底温度：400℃

轰击时间：0.5 小时； 其它条件同实施例 1

本发明的实施例 3： ZnS 外延层生长

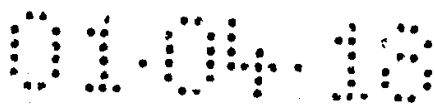
生长室压力：1.33×10<sup>2</sup> Pa； 衬底温度：300℃

DMZn 源温度为-25℃，流量为 4×10<sup>-5</sup> mol，

H<sub>2</sub>S 压力在 15 磅/平方英寸时流量为 8×10<sup>-4</sup> mol，

H<sub>2</sub>S 气总流量为 1.8 升

ZnS 外延层厚度：700 μm/h(每小时 700 微米)



该外延层由 X-光衍射谱测定为单晶层，在氦-镉激光器 325 nm 线激发下可获得位于 340 nm 附近的带边光谱。

本发明的实施例 4: ZnSe 外延层生长

生长室压力:  $1.0 \times 10^4$  Pa; 衬底温度:  $320^\circ\text{C}$

DMZn 源温度为  $-25^\circ\text{C}$ , 流量为  $4 \times 10^{-5}$  mol,

$\text{H}_2\text{Se}$  压力在 15 磅/平方英寸时流量为  $8 \times 10^{-4}$  mol,

$\text{H}_2$  气总流量为 1.6 升

ZnSe 外延层厚度:  $600 \mu\text{m/h}$  (每小时 600 微米)

该外延层由 X-光衍射谱测定为单晶层，在室温下氦-镉激光器 325 nm 线激发下可获得位于 460 nm 附近的激子发光光谱。

本发明的实施例 5: ZnSe-ZnS 量子阱生长

生长室压力:  $2.7 \times 10^3$  Pa; 衬底温度:  $350^\circ\text{C}$

DMZn ( $-25^\circ\text{C}$ ), 流量为  $5 \times 10^{-5}$  mol,

$\text{H}_2\text{S}$  (15 psi), 流量为  $8 \times 10^{-5}$  mol,

$\text{H}_2\text{Se}$  (15 psi), 流量为  $6 \times 10^{-4}$  mol

$\text{H}_2\text{S}$  气总流量为 1.8 升

ZnSe/ ZnS 量子阱结构如下:

ZnS (300 nm) / ZnSe (4nm) - ZnS (7nm) QW / ZnS (700nm) / Si

ZnSe 阱生长速率: 0.1 nm/sec, ZnS 垒生长速率: 0.15 nm/sec, 量子阱生长周期为 10, 该外延层由 X-光衍射谱测定可观测到多级卫星衍射峰, 在氦-镉激光器 325 nm 线激发下可获得该量子阱发光蓝移等特征。