

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C30B 25/02

H01L 21/36 H01L 21/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03110865.2

[43] 公开日 2004 年 8 月 4 日

[11] 公开号 CN 1517454A

[22] 申请日 2003.1.13 [21] 申请号 03110865.2
[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 吕有明 梁红伟 李炳辉 吴春霞
颜建锋 魏志鹏 赵东旭 申德振

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆 杨恕平

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 一种适合分子束外延制备氧化物薄膜的方法

[57] 摘要

本发明属于半导体材料技术领域，涉及一种利用分子束外延制备氧化物薄膜的方法，将传统的分子束外延设备改造成等离子体协助分子束外延，发挥分子束外延技术在制备材料方面的优势，获得研究和制备氧化锌薄膜器件的最佳方法。利用射频等离子体源将氧气活化，变成氧原子再引进到生长室，有效地降低了生长温度，同时利用铂金丝缠绕在由高纯陶瓷制成的炉盘上作为衬底加热装置，通过铂铑热偶对温度进行监控，避免了氧化问题，实现了 ZnO、ZnMgO 薄膜的制备。本发明适合于利用分子束外延制备氧化物薄膜。

ISSN 1000-8-4274

1、一种ZnO薄膜的制备方法，利用等离子体辅助分子束外延技术制备ZnO薄膜，其特征是采用如下具体步骤：

a、通过射频等离子体源产生器将一个固体源生长扩散炉改装成射频气体源生长炉，通过流量计检测气体流量，通过漏阀控制开关；

b、将纯度为99.9999%、直径为1mm的铂金丝缠绕在由高纯陶瓷制成的炉盘上作为衬底加热装置，安装在可旋转的样品架上，利用铂铑热偶对温度进行控制；

c、生长时将清洗好的衬底用钼粘在钼托上，放在样品架上，利用机械泵、分子泵和离子泵将生长室背底真空抽到 10^{-7} Pa以下，使衬底温度升到650℃，去气30分钟；

d、关闭离子泵后通入纯度为99.999%的氧气，利用分子泵控制生长室压力在 $\sim 5 \times 10^{-3}$ Pa，调节射频电源功率到300W，获得氧等离子体；

e、将所述氧等离子体引进生长室对衬底表面进行轰击30分钟，用以除掉表面污染物及形成表面为氧原子的新鲜表面。

f、将纯度为99.9999%的金属Zn和99.999%氧气作为源材料，Zn源温度为230~260℃，打开Zn源快门，进行ZnO生长。

2、根据权利要求1所述的一种ZnO薄膜的制备方法，其特征是生长时Zn源束流为 5×10^{-5} Pa，氧气压力为 3×10^{-3} Pa，射频等离子体功率为300W，衬底温度为350℃。

3、根据权利要求1或2所述的一种ZnO薄膜的制备方法，其特征是衬底材料为SiO₂、Al₂O₃、GaAs或Si。

一种适合分子束外延制备氧化物薄膜的方法

技术领域：本发明属于半导体材料技术领域，涉及利用分子束外延技术制备氧化物薄膜的方法。

背景技术：近年来，ZnO材料在光电子行业的应用研究已经成为当前光电领域中国际前沿课题中的热点（Science Vol.276,1997, p895.）。这是因为：与GaN相比，ZnO的发射波长更短，可以进一步提高光信息的记录密度和存取速度，同时ZnO还具有可以在低温下生长的特性。国内外关于ZnO材料的研究工作迅速得到发展，其薄膜制备方法包括射频溅射法、磁控溅射法、金属有机化学气相沉积、等离子增强化学气相沉积和电子束蒸发等，这些方法由于可控性差，ZnO成膜质量较低。

分子束外延（MBE）是一种制备半导体外延膜及异质结构的尖端技术，能够生长出理想的突变界面及高质量单晶膜，无论在光电器件及微波元器件的制造上，还是在它们的应用上，都做出了优异的成绩。此外，由于能够实现原子层外延，具有非常好的可控性、重复性，在新元件的开发与创造上，也显示了巨大的潜力和优势。但是MBE在制备氧化物方面遇到了困难，这是因为氧分子的结合能较高，必须在高温下才能分解。另外为了充分反应，必须要有足够的氧气进入生长室，而MBE技术要求在超高真空（ $<10^{-7}$ Pa）条件下进行，大量氧气的引进，不仅导致原材料气体分子在到达衬底之前与氧分子发生碰撞，影响成膜质量，而且高温环境下腔体内加热装置、坩埚等的氧化问题将对设备带来致命的影响。所以对于传统的MBE技术，由于受条件的限制很难提高氧的流量，无法制备氧化物薄膜材料。最近，人们在改进的激光MBE设备上成功地实现了ZnO材料的制备，利用大功率的脉冲激光器烧结ZnO靶进行沉积（Y. Segawa, A.Ohtomo, M. Kawasaki, et al. Phys. State Sol.(b)202, 1997, 669.）。但这种技术需要高纯ZnO作为源材料，是非常难以获得的；同时使用的大功率激光器是KrF准分子激光器，价格是十分昂贵的。

90年代初，Park等人（R.M.Park, M.B.Troffer, Appl.Phys.Lett., 1990, 30, p2127）首次将等离子体技术引进分子束外延设备中，为了能在ZnSe有效地掺入N实现p型电导，利用等离子体将氮活化，制备了ZnSe:N薄膜，获得了ZnSe低阻p型材料；之后，人们又利用等离子体技术，成功的制备了ZnSe蓝绿色激光二极管（M.A.Haase, J.Qiu, J.M.Depuydt, H.Chen,

Appl.Phys.Lett., 1991, 59, p1272)。从此等离子体技术与MBE的结合应用受到人们的重视。最近,日本东北大学金属研究所的科学家首次提出利用氧微波等离子体辅助MBE方法,来制备ZnO单晶膜(Y.Chen, D.M.Bagnall, H.J.Koh, K.T.Park, et al., J. Appl. Phys. Vol.84, 1998, 3912);但在该项技术中遇到的困难就是,传统加热衬底使用的钼片,在氧气环境下将被氧化,极易断裂。

发明内容: 本发明的目的是提供一种重复性优、可控性好、成膜质量高的ZnO薄膜制备方法,具体地说就是解决如何利用分子束外延制备ZnO薄膜的难题。

为实现上述目的,本发明利用氧等离子体方法,将氧分子分解成氧原子再引进生长室,在保证真空的条件下生长ZnO,同时用铂金丝代替传统的钼片对衬底进行加热,解决了氧化的问题。

本发明的详细内容如下:首先通过射频等离子体源产生器将一个固体源生长扩散炉改装成射频气体源生长炉,通过流量计检测气体流量,通过漏阀控制开关。然后将纯度为99.9999%、直径为1mm的铂金丝缠绕在由高纯陶瓷制成的炉盘上作为衬底加热装置,利用铂铑热偶对温度进行监控。生长时将清洗好的衬底用钢粘在钼托上,放在样品架上,利用机械泵、分子泵和离子泵将生长室背底真空抽到 10^{-7} Pa以下,使衬底温度升到650℃,去气30分钟,关闭离子泵后通入纯度为99.9999%的氧气,利用分子泵控制生长室压力在 $\sim 5 \times 10^{-3}$ Pa,调节射频电源功率到300W,获得氧等离子体,并将之引进生长室对衬底表面进行轰击30分钟,用以除掉表面污染物及形成表面为氧原子的新鲜表面。将纯度为99.9999%的金属Zn和99.999%氧气作为源材料,Zn源温度为230~260℃,打开Zn源快门,进行ZnO生长。

本发明的积极效果: 利用分子束外延制备半导体材料,具有其它生长方法无法比拟的优势,是实现研究和制备器件的最佳方法。但受设备条件限制,无法制备氧化物。为了实现分子束外延设备制备氧化物薄膜,本发明利用射频等离子体源将氧气活化,变成氧原子再引进到生长室,而不是依靠热分解,需要大量氧气进入生长室,有效地降低了生长温度;避免了腔体内部氧化问题。利用等离子体协助分子束外延,在较低的温度和较小的氧流量下实现了的ZnO薄膜的制备。在衬底温度350℃、氧气流量小于5SCCM下,利用石英片(SiO_2)、蓝宝石(Al_2O_3)、砷化镓(GaAs)或硅(Si)衬底上制备了高质量ZnO薄膜。本发明为早日实现ZnO紫外光电器件的应用奠定了物质基础。

具体实施方式: 本发明的实施例1: 在不同衬底上生长ZnO单晶膜实验条件选择:

背底真空： $<10^{-7}$ Pa
衬底： Al_2O_3 、Si、GaAs、 SiO_2
生长温度：350~650℃（具体）
Zn源蒸汽压： 5×10^{-5} ~ 5×10^{-4} Pa
氧气压力： 3×10^{-3} mbar
射频功率：300W
生长时间：2hr.

利用本发明方法，在不同衬底上制备了高质量的ZnO薄膜。通过X射线衍射测量，证明在Si、GaAs和 SiO_2 衬底上已经生长出具有择优取向为(002)方向的ZnO薄膜，而在 Al_2O_3 衬底上已经获得了单晶薄膜，X射线双晶衍射结果给出ZnO(002)衍射峰半宽度仅为 0.2° ，未掺杂载流子浓度达到 $7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ；由室温下吸收谱观测到了来自自由激子的吸收，从室温光致发光谱中获得了较强紫外自由激子发射，其中紫外发光峰最小半宽度为4nm。

本发明的实施例2：在蓝宝石衬底上生长 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 单晶膜

实验条件选择：

背底真空： $<10^{-7}$ Pa
生长温度：350~650℃
Zn源蒸汽压： 10^{-4} ~ 10^{-3} Pa
Mg源蒸汽压： 10^{-5} ~ 10^{-4} Pa
氧气压力： $<10^{-3}$ Pa
射频功率：300W
生长时间：2hr.

利用本发明的方法实现 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金薄膜，随着Mg/Zn源束流比的增加，X射线 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (002)衍射峰的角度增加、光致发光谱中自由激子的发光移向短波方向，观测到了340-380nm的紫外发光。本具体实施方式中开展Mg组份对结构相变、能带宽度的影响研究，为进一步实现Mg组份控制，制备超晶格材料奠定了基础。