



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010860. X

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1696356A

[22] 申请日 2004.5.12
 [21] 申请号 200410010860. X
 [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 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号
 [72] 发明人 王志军 吕有明 申德振 王之建
 李守春 元金山 张吉英 范希武

[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

权利要求书 1 页 说明书 2 页

[54] 发明名称 籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法

[57] 摘要

本发明属于半导体材料技术领域，是籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法。将等质量的乙酸锌与碳酸氢钠在室温下充分研磨，在 160℃ 下反应 2~4 小时，将产物用去离子水清洗并在 100℃ 烘干。利用旋涂技术将 1~3% 的非晶 ZnO 乙醇溶液均匀地旋涂在清洗好的衬底上，在 180~200℃ 下反应 2~4 小时。将衬底上晶化生成同一取向的 ZnO 籽晶，置于 $1 \sim 5 \times 10^{-5}$ m/ml 的乙酸锌有机溶液中，在 80℃~100℃ 低温下，生长 15~20 小时。由于利用非晶—籽晶诱导法和低温液相外延自组装技术，因此，用本发明制备的 ZnO 晶体薄膜具有质量高、重复性好、可靠性高、成本低、易形成产业化等优点。

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

1、籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法，其特征是：首先，通过化学反应制备出非晶 ZnO；然后利用非晶 ZnO 的亚稳特性，在衬底上生成高同一取向的 ZnO 籽晶；最后在低温下，用液相外延自组装技术生长高质量的 ZnO 薄膜。

2、根据权利要求 1 所述的籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法，其特征是将等质量的乙酸锌与碳酸氢钠在室温下充分研磨，使乙酸锌与碳酸氢钠完全混合，在 160℃下反应 2~4 小时，将产物用去离子水清洗并在 100℃烘干后得到白色的非晶 ZnO 粉末；用旋涂技术将 1~3%的非晶 ZnO 乙醇溶液均匀地旋涂在清洗好的衬底上，在 160~200℃下反应 2~4 小时，非晶 ZnO 沿着衬底方向晶化生成同一取向的 ZnO 籽晶；将衬底上晶化生成同一取向的 ZnO 籽晶，置于 $1\sim 5\times 10^{-5}$ M/mL 的乙酸锌有机溶液中，在 80℃~100℃低温下，生长 15~20 小时，得到高质量的 ZnO 晶体薄膜。

3、根据权利要求 2 所述的籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法，其特征是衬底采用晶体 SiO₂或 Al₂O₃或 GaAs 或 Si。

4、根据权利要求 3 所述的籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法，其特征是所述的乙酸锌有机溶液的有机溶剂是乙醇或一缩乙二醇或二缩乙二醇或正丁醇或乌洛托品或聚丙烯酰胺。

5、根据权利要求 4 所述的籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法，其特征是乙酸锌和碳酸氢钠充分研磨后，使乙酸锌与碳酸氢钠完全混合，在 160℃下反应 2 小时；用旋涂技术将 1%的非晶 ZnO 乙醇溶液均匀地旋涂在清洗好的衬底上，所用的衬底为晶体 Al₂O₃，衬底的晶格方向是 (0001)，在 200℃下反应 3 小时；将 Al₂O₃衬底上晶化生成同一取向的 ZnO 籽晶，置于 1×10^{-5} M/mL 的乙酸锌有机溶液中，在 80℃低温下，生长 20 小时，所用的有机溶剂是二缩乙二醇。

籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法

技术领域

本发明属于半导体材料技术领域，涉及氧化物半导体薄膜的制备，具体地说是一种籽晶诱导、低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法。

背景技术

ZnO 是直接宽带隙 II-VI 族半导体材料，其能带宽度为 3.37eV，室温激子束缚能高达 60meV，理论上可以用其得到高效紫外(UV)发光。ZnO 与 GaN 具有相似的晶格结构及禁带宽度，但 ZnO 原料价格便宜、容易获得，而且比 GaN 具有更高的熔点，熔点在 1975℃。ZnO 室温激子束缚能为 60meV。由于室温激子束缚能远高于室温热离化能 25meV，也远高于 GaN 的激子束缚能 28meV，使得 ZnO 在室温下能以较低的能量产生激光。ZnO 在室温下的激子受激发射已经被观测到。由于对 UV-激光器、紫外发光二极管(UV-LED)、UV-探测器件等 UV 光电器件日益增长的需求，人们把注意力转移到 ZnO 的研究上，因此 ZnO 迅速成为当前国际该领域的新研究热点。

国内外关于 ZnO 材料的研究工作发展迅速，其薄膜制备方法主要为金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)及这些方法的衍生技术。采用上述方法都需要价格昂贵的设备和高运转成本，而且都必须在 500℃以上的高温下完成材料生长。在高温下进行 ZnO 晶体薄膜生长容易产生热缺陷，另外，ZnO 晶体薄膜与 Al₂O₃衬底在晶格常数与热膨胀系数等方面的差异也极易产生热缺陷，因而很难制备高质量的 ZnO 薄膜。虽然国内外的科学家们在这方面的研究已取得了较大进步，但离满足器件质量要求的 ZnO 薄膜材料还有很大距离。

发明内容

本发明的目的是提供一种重复性好、可靠性高、成本低的低温液相外延自组装生长氧化锌薄膜的方法。

为实现上述目的，本发明利用非晶—籽晶诱导方法生长氧化锌薄膜。首先，通过化学反应制备出非晶 ZnO；然后利用非晶 ZnO 的亚稳特性，在衬底上生成高同一取向的 ZnO 籽晶；最后在低温下，如 200℃，用液相外延自组装技术生长高质量的 ZnO 薄膜。

制备非晶 ZnO。将等质量的乙酸锌与碳酸氢钠在室温下充分研磨，使乙酸

锌与碳酸氢钠完全混合，有利于两者完全反应。在 160℃ 下反应 2~4 小时，将产物用去离子水清洗并在 100℃ 烘干后得到白色的非晶 ZnO 粉末。

在衬底上生成高同一取向的 ZnO 籽晶。利用旋涂技术将 1~3% 的非晶 ZnO 乙醇溶液均匀地旋涂在清洗好的衬底上，其中衬底可采用晶体 SiO₂、Al₂O₃、GaAs 或 Si。在 180~200℃ 下反应 2~4 小时。由于非晶 ZnO 的亚稳特性，在温度 180℃~200℃ 时非晶 ZnO 分子被激活，在衬底的诱导下沿着衬底方向晶化生成同一取向的 ZnO 籽晶。

用液相外延自组装方法生长出 ZnO 薄膜。将衬底上晶化生成同一取向的 ZnO 籽晶，置于 $1\sim 5\times 10^{-5}$ M/mL 的乙酸锌有机溶液中，在 80℃~100℃ 低温下，生长 15~20 小时，就得到高质量的 ZnO 晶体薄膜。所用的有机溶剂为乙醇或一缩乙二醇或二缩乙二醇或正丁醇或乌洛托品或聚丙烯酰胺。

由于利用非晶—籽晶诱导法和低温液相外延自组装技术，因此，用本发明制备的 ZnO 晶体薄膜具有质量高、重复性好、可靠性高、成本低、易形成产业化等优点，为 ZnO 紫外光电器件的应用与产业化发展提供了有效的材料制备方法。

具体实施方式

在室温下，把等质量的乙酸锌、碳酸氢钠充分研磨至使乙酸锌和碳酸氢钠可以完全发生化学反应。乙酸锌和碳酸氢钠为化学分析纯试剂。乙酸锌和碳酸氢钠充分研磨后，使乙酸锌与碳酸氢钠完全混合，有利于两者完全反应。在 160℃ 下反应 2 小时，产物用去离子水清洗并在 100℃ 烘干，得到白色的非晶 ZnO 粉末。

利用旋涂技术将 1% 的非晶 ZnO 乙醇溶液均匀地旋涂在清洗好的衬底上。所使用的乙醇为化学分析纯试剂，所用的衬底为晶体 Al₂O₃，衬底的晶格方向是 (0001)。在 200℃ 下反应 3 小时。非晶 ZnO 反应后，在衬底 Al₂O₃ (0001) 方向晶化生成同一取向的 ZnO 籽晶。

将 Al₂O₃ 衬底上晶化生成同一取向的 ZnO 籽晶，置于 1×10^{-5} M/mL 的乙酸锌有机溶液中，在 80℃ 低温下，生长 20 小时，制备出 ZnO 晶体薄膜。所用的有机溶剂是二缩乙二醇。二缩乙二醇为化学分析纯试剂。

用 X 射线衍射法测定 ZnO 晶体薄膜。X 射线衍射结果只显示出 ZnO (002) 的衍射峰，且其半宽度仅为 $7' (0.12^\circ)$ 。从室温光致发光光谱中，得知只有紫外发射。