

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01L 21/365

C23C 16/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01116433.6

[43]公开日 2002 年 11 月 13 日

[11]公开号 CN 1379453A

[22]申请日 2001.4.12 [21]申请号 01116433.6

[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 单崇新 张振中
申德振 吕有明

[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 0 页

[54]发明名称 一种适于宽带半导体硫(硒)化锌-锰薄膜的生长方法

[57]摘要

本发明属于半导体材料技术领域,涉及一种对薄膜电致发光器件中发光薄膜制备方法的改进。用金属有机化学气相沉积(MOCVD)和低压下由高频感应产生等离子体使气体有机源分解,从而实现低温硫(硒)化锌-锰 Zn(Se)S:Mn 薄膜生长。本发明的薄膜生长可在不同衬底上进行,且均可实现高亮度桔黄色光致发光和电致发光,发光波长位于 580-600nm。本发明的制备方法适于宽带 II-VI 族半导体光电材料的生长制备。

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

1、适于宽带半导体硫（硒）化锌-锰薄膜生长方法，其特征在于：首先是在金属有机气相沉积生长室加热基座上放入清洗好的带有导电层(ITO)的衬底或带有一层氮氧硅（SiON）和一层 ITO 的衬底，由机械泵和低压控制器使生长室压力控制在 $1.33 \times 10^2 - 1.06 \times 10^3$ Pa，再施加高频感应电源使等离子体频率为 0.3-0.5 MHz，使衬底生长温度升至 350-400°C 时通入由钯管纯化的高纯氢气，然后依次通入高纯氢气携带的硫化氢 H_2S 或硒化氢 H_2Se ，二甲基锌 $DMZn$ ，三羟基甲基环戊二烯基 Mn 其化学式为： $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$ ，即可在等离子体协助下完成 $Zn(Se)S:Mn$ 薄膜生长。

一种适于宽带半导体硫（硒）化锌-锰薄膜的生长方法

本发明属于半导体材料技术领域，涉及一种对薄膜电致发光器件中发光薄膜制备方法的改进。

已有技术中的薄膜电致发光(TFEL)器件由于在平板显示中的广泛应用而一直备受重视。ZnS:Mn 交流电致发光是薄膜电致发光器件的一种，由于受温度影响小，该薄膜屏除了民用上作为各种平板显示器件外，它更适用在军事上，如作为雷达的终端显示等。通常 ZnS:Mn 薄膜制备是采用真空蒸发和溅射等方法。大量事实已表明，提高薄膜质量是改善器件发光特性的一个重要途径。但由于传统镀膜方法的固有缺陷，如无法避免的成核过程，使提高薄膜质量，改善器件发光特性受到限制。

为克服镀膜方法的缺陷，到 80 年代初人们提出了利用分子束外延 (MBE)。原子层外延 (ALE) 和金属有机气相沉积 (MOCVD) 等外延技术来进一步提高薄膜质量。

81 年 Suntola 等人(T. Suntola: Digest of 1981 SID Int. Sump, (1981) p.20) 用 ALE 方法获得发光亮度为 10000 cd/m^2 ，发光效率 8 lm/w 的 TFEL 器件；之后，Mishima (T. Mishima, Wang Quan-Ken and K. Takahashi: J. Appl. Phys 52 (1981) 5797.) 等人和 Wright(P. J. Wright, B. Cockayne, F. Cattell, P. J. Dean and A. D. Pitt: J. Crystal Growth 59 (1982) 148.) 等人相继用 MBE 和 MOCVD 方法在 ZnSe:Mn 和

ZnS:Mn 薄膜器件上获得高亮度电致发光。

在以上制备技术中, MBE 和 ALE 方法通常都是在非常高的真空度 (1.3×10^{-5} - 10^{-7} Pa) 下进行的, 且设备昂贵。而 MOCVD 与它们相比, 造价低廉, 操作方便, 又适于规模化生产。当然 MOCVD 方法中, 外延材料大都是用金属有机源, 这些有机源的分解温度将直接影响衬底生长温度。衬底温度高, 将限制外延薄膜的生长质量提高, 且对传统用的玻璃衬底也受到限制即成本将提高。

MOCVD 中制备 ZnSe:Mn 和 ZnS:Mn 外延薄膜用的金属有机源中用的分解温度高的就是 Mn 源。常用的一种 Mn 源称为“三羰基甲基环戊二烯基 Mn (TCM) (tricarbonyl methylcyclopentadienyl manganese),”通常 Mn 的热分解温度为 500-600°C, 但由于 TCM 在室温是液体状态, 在 MOCVD 生长中使用方便, 仍受到使用者青睐。

本发明的目的是解决已有技术中有机源的分解温度对衬底生长温度的影响; 即衬底温度高, 对限制外延薄膜生长质量的提高, 以及使玻璃衬底成本提高等问题, 将提供一种适于宽带半导体硫(硒)化锌-锰薄膜生长方法。

本发明的详细内容: 首先是在金属有机气相沉积生长室石墨基座上放入清洗好的带有导电层(ITO)的衬底或在 ITO 上再带有一层氮氧硅 (SiON) 的衬底, 由机械泵和低压控制器作用下生长室压力控制在 1.33×10^2 - 1.06×10^3 Pa, 调节高频感应电源使等离子体频率为 0.3-0.5 MHz, 使衬底生长温度升至 350-400°C 时通入由钽管纯化的高纯氢气, 然后依次通入由高纯氢气携带的硫化氢 H₂S 或硒化氢

H_2Se ，二甲基锌 DMZn ，三羟基甲基环戊二烯基 Mn [其化学式为： $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$] 至生长室内，即可在等离子体协助下完成 $\text{Zn}(\text{Se})\text{S}:\text{Mn}$ 薄膜生长。

本发明的积极效果：为了降低 TCM 分解温度使外延生长温度下降，选用 TCM 进行 $\text{Zn}(\text{Se})\text{S}:\text{Mn}$ 薄膜生长时，采用 MOCVD 在低压状态下由高频感应产生等离子体放电过程使 Mn 在较低温度下发生离解，而不是靠热离解，实现离子 Mn 进入 $\text{Zn}(\text{Se})\text{S}$ 晶格，完成 $\text{Zn}(\text{Se})\text{S}:\text{Mn}$ 薄膜外延生长。解决了已有技术有机源的分解温度，使衬底温度高，限制外延薄膜的生长质量提高的问题，且使玻璃衬底成本降低。本发明提供一种适于宽带半导体硫（硒）化锌-锰薄膜生长方法，其外延膜生长温度可由原来的 500°C 以上降到 350°C ，在此温度下用 TCM 源生长 $\text{Zn}(\text{Se})\text{S}:\text{Mn}$ 外延薄膜可获得高亮度橘黄色电致发光。本发明也可在石英片，蓝宝石 (Al_2O_3) 或氟化钙 (CaF_2) 等衬底上实现 $\text{Zn}(\text{Se})\text{S}:\text{Mn}$ 电致发光器件制备。

本发明的实施例 1：是 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 薄膜生长，其中加热基座采用石墨，

生长衬底选择：玻璃片或石英片或 Al_2O_3 或 CaF_2 ；

生长压力选择： 1.33×10^2 Pa；

生长温度选择： 350°C ； 高频感应电压选择 1.2 KV，

频率选择 0.3 MHz； DMZn 的源温采用 -25°C 时的流量选择 5 ml；

H_2S 气体出口压力选择 15 磅/平方英寸时选用 20 ml；

TCM 的源温采用 90°C 时的流量选择 10 ml； H_2 流量选择 100 ml。

$\text{ZnS}:\text{Mn}$ 薄膜厚度： $0.4 \mu\text{m}$

本发明的实例 2: ZnSe:Mn 薄膜生长

生长衬底选择: 玻璃片或石英片或 Al_2O_3 或 CaF_2 ;

生长温度选择: $380\text{ }^\circ\text{C}$; 生长压力选择: $5.00 \times 10^2\text{ Pa}$;

$\text{DMZn}(-25^\circ\text{C})=10\text{ ml}$; $\text{H}_2\text{Se}(15\text{ psi})=20\text{ ml}$;

$\text{TCM}(90^\circ\text{C})=15\text{ ml}$; $\text{H}_2=500\text{ ml}$;

高频感应电压= 1.4 KV , 频率= 0.4 MHz ;

ZnSe:Mn 薄膜厚度: $0.4\text{ }\mu\text{m}$

本发明的实例 3: ZnSeS:Mn 薄膜生长

生长衬底选择: 玻璃片或石英片或 Al_2O_3 , CaF_2 ;

生长温度选择: $400\text{ }^\circ\text{C}$; 生长压力选择 $1.06 \times 10^3\text{ Pa}$;

$\text{DMZn}(-25^\circ\text{C})=15\text{ ml}$; $\text{H}_2\text{Se}(15\text{ psi})=6\text{ ml}$;

$\text{H}_2\text{S}(15\text{ psi})=50\text{ ml}$; $\text{TCM}(90^\circ\text{C})=30\text{ ml}$;

$\text{H}_2=1000\text{ ml}$; 高频感应电压= 1.6 KV , 频率= 0.5 MHz

ZnSSe:Mn 薄膜厚度: $0.5\text{ }\mu\text{m}$

按以上 3 个实施例条件生长出的 ZnS:Mn, ZnSe:Mn, ZnSeS:Mn 的薄膜, 在 He-Cd 激光器(325 nm 线)激发下可获得明亮的橘黄色光致发光。若制备交流电致发光薄膜器件时其结构为: ITO/SiON/Zn(Se)S:Mn/Al, 可获得明亮的电致发光。