



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101969023 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201010244531. 7

审查员 徐国亮

(22) 申请日 2010. 08. 04

(73) 专利权人 长春理工大学

地址 130022 吉林省长春市朝阳区卫星路
7089 号

(72) 发明人 王新 向嵘 李野 王国政
端木庆铎 田景全

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 曲博

(51) Int. Cl.

H01L 21/02 (2006. 01)

H01L 31/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101210313 A, 2008. 07. 02, 全文.

US 2009/0291523 A1, 2009. 11. 26, 全文.

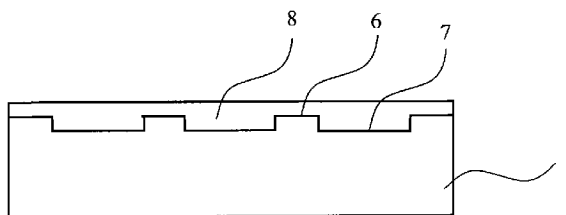
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

(54) 发明名称

在硅衬底上制作台阶生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法

(57) 摘要

在硅衬底上制作台阶生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法属于半导体光电子材料制造技术领域。现有技术是在硅衬底上引入缓冲层, 要么在后续生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中引入外来杂质, 要么造成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中的 Mg 原子或者 Zn 原子比例失调。本发明在硅衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜之前, 在硅衬底表面制作规则分布的台阶, 硅衬底表面因此被划分为顶层表面、底层表面两种, 顶层表面、底层表面高度相差 30 ~ 200nm, 顶层表面面积之和小于底层表面面积之和。本发明用于在硅衬底上直接制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜。



1. 一种在硅衬底上制作台阶生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法, 在硅衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 其特征在于, 在硅衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜之前, 在硅衬底表面制作规则分布的台阶, 硅衬底表面因此被划分为顶层表面、底层表面两种, 顶层表面、底层表面高度相差 30 ~ 200nm, 顶层表面面积之和小于底层表面面积之和。

2. 根据权利要求 1 所述的生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法, 其特征在于, 在硅衬底表面制作规则分布的台阶的过程为:

A、在硅衬底 (1) 上涂覆一层抗蚀剂 (2);

B、在抗蚀剂 (2) 上覆盖掩膜版 (3), 掩膜版 (3) 的掩膜 (4) 图形与欲制作台阶的硅衬底表面的顶层表面图形一致, 掩膜版 (3) 的非掩膜部分 (5) 图形与欲制作台阶的硅衬底表面的底层表面图形一致;

C、光刻曝光抗蚀剂 (2);

D、显影抗蚀剂 (2), 抗蚀剂 (2) 对应非掩膜部分 (5) 的部分被溶解, 其他部分保留下来;

E、采用腐蚀的方法加工抗蚀剂 (2) 被溶解处的硅衬底 (1) 表面, 硅衬底 (1) 表面因此被划分为顶层表面 (6)、底层表面 (7) 两种, 呈现出规则分布的台阶。

3. 根据权利要求 2 所述的生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法, 其特征在于, 每个非掩膜部分 (5) 的图形为圆角正方形, 边长为 0.1 ~ 100 μm , 或者为圆形, 直径为 0.1 ~ 100 μm ; 各个非掩膜部分 (5) 阵列分布, 轮廓相距 0.1 ~ 100 μm 。

4. 根据权利要求 2 所述的生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法, 其特征在于, 所述腐蚀的方法为湿法腐蚀、干法腐蚀两种方法之一。

5. 根据权利要求 4 所述的生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法, 其特征在于, 所述的干法腐蚀为反应离子刻蚀。

在硅衬底上制作台阶生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在硅衬底上制作台阶生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法,属于半导体光电子材料制造技术领域。

背景技术

[0002] 1997 年, ZnO 薄膜受激发射的性能被报道。今天, ZnO 薄膜已经成为一种宽禁带透明半导体光电子材料。当在 ZnO 中掺入 Mg 元素, 形成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金薄膜, 可以使其中的 ZnO 薄膜的禁带宽度进一步增大, 在紫外发光器件和紫外探测器件等领域具有重要应用。申请号为 200910066945. 2、名称为“具有 Al_2O_3 缓冲层的硅衬底 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜磁控溅射制备方法”的中国发明专利申请公开了一项制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的技术方案。该方案采用磁控溅射方法, 先在硅衬底生长 Al_2O_3 缓冲层薄膜, 然后再在 Al_2O_3 缓冲层薄膜上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜。该方法所采用的硅衬底与以往的蓝宝石、氮化镓衬底相比, 价格低、易于切割, 并且也使得所制备的薄膜器件具备了与电子工业领域的硅工艺集成微电子和光电子技术相兼容的前提。还解决了直接在硅衬底生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜出现的晶格失配现象继而导致在衬底与薄膜之间存在很大应力的问题。制备出高质量的晶态 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 如构成薄膜的多晶晶粒大而均匀, 形貌平整、无龟裂。另外, 现有技术采用的缓冲层还有 GaN、MgO 以及低温 ZnO 薄膜。

发明内容

[0003] 然而, 现有技术仍存在其不足, 如果引入的缓冲层为 GaN 薄膜或者 Al_2O_3 薄膜, 会在后续生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中引入外来杂质, 这些杂质会对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的结构造成影响, 从而严重影响 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜包括光学特性在内的许多特性, 尤其是电学特性, 如引起类似于半导体掺杂效应带来的影响; 如果引入的缓冲层为 MgO 或者低温 ZnO 薄膜, 那么缓冲层中的 Mg 原子或 Zn 原子会向后续生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中扩散, 造成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中的 Mg 原子或者 Zn 原子比例失调。因此, 为了克服现有技术因引入缓冲层而带来的两方面的技术问题, 同时保留采用硅衬底, 我们发明了一种在硅衬底上制作台阶生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法。

[0004] 本发明在硅衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜, 其特征在于, 在硅衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜之前, 在硅衬底表面制作规则分布的台阶, 硅衬底表面因此被划分为顶层表面、底层表面两种, 顶层表面、底层表面高度相差 30 ~ 200nm, 顶层表面面积之和小于底层表面面积之和。

[0005] 本发明之方法其技术效果在于, 未引入缓冲层, 从而避免现有技术因引入缓冲层所带来的两方面的技术问题; 同时保留采用硅衬底, 从而相对于非硅衬底, 如蓝宝石、氮化镓衬底, 价格低、易于切割, 采用所制备的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜制作的薄膜器件具备与电子工业领域的硅工艺集成微电子和光电子技术相兼容的前提这一优点也被保留了下来。更重要的是, 还解决了在未制作台阶的硅衬底上直接生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜出现的晶格失配现象继而导致在衬底与薄膜之间存在很大应力的问题, 这是因为所制作的规则分布的台阶从物理方面

大大缓解了所述应力。在硅衬底表面制作台阶的措施还带来一个附带的效果,那就是从薄膜生长理论上讲,这些“台阶”充当薄膜初始生长时的成核位置,有利于薄膜的后续生长,由于大量这样的成核位置的存在,也使得薄膜生长速率增大。制备出的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜晶态质量高,如构成薄膜的多晶晶粒大而均匀,这一点可由 x 射线衍射检测结果验证,见图 1 所示,图中上面的曲线为采用本发明之方法制备的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 x 射线衍射检测曲线,其衍射峰半峰宽仅为 0.16° ,下面的曲线为在没有台阶的硅衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 x 射线衍射检测曲线,其衍射峰半峰宽高达 0.39° 。采用本发明之方法制备的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜形貌平整、无龟裂,见图 2 所示,而在没有台阶的硅衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜则布满龟裂,见图 3 所示。

附图说明

[0006] 图 1 是在硅衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 x 射线衍射检测图。图 2 是采用本发明之方法制备的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜形貌扫描电镜照片。图 3 是在没有台阶的硅衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜形貌扫描电镜照片。图 4 是本发明之方法所采用的硅衬底示意图。图 5 是本发明之方法在硅衬底上涂覆抗蚀剂情况示意图。图 6 是本发明之方法在抗蚀剂上覆盖掩膜版情况示意图。图 7 是本发明之方法掩膜版每个非掩膜部分的图形为圆角正方形的情况示意图。图 8 是本发明之方法掩膜版每个非掩膜部分的图形为圆形的情况示意图。图 9 是本发明之方法抗蚀剂对应掩膜版非掩膜部分之处被溶解、其他部分保留下来的情况示意图。图 10 是本发明之方法在硅衬底上制作台阶情况示意图。图 11 是本发明之方法获得的表面具有规则分布的台阶的硅衬底示意图。图 12 是本发明之方法获得的表面具有规则分布的台阶的硅衬底局部俯视示意图。图 13 是本发明之方法在表面具有规则分布的台阶的硅衬底上生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜情况示意图,该图兼作为摘要附图。

具体实施方式

[0007] 本发明之方法具体是这样实现的:

[0008] 硅衬底 1 材料为单晶硅,见图 4 所示,单晶硅为 n 型或者 p 型,为 (100) 方向或者 (111) 方向;对硅衬底进行严格的清洗,包括有机清洗和无机清洗。

[0009] 在硅衬底 1 上采用旋转涂胶或者是喷涂的方法涂覆一层抗蚀剂 2,见图 5 所示,抗蚀剂 2 为光致抗蚀剂,即光刻胶,或者电子抗蚀剂,既可以是正性的,也可以是负性的。

[0010] 在抗蚀剂 2 上覆盖掩膜版 3,见图 6 所示,掩膜版 3 的掩膜 4 图形与欲制作台阶的硅衬底表面的顶层表面图形一致,掩膜版 3 的非掩膜部分 5 图形与欲制作台阶的硅衬底表面的底层表面图形一致。每个非掩膜部分 5 的图形为圆角正方形,边长为 $0.1 \sim 100 \mu m$,见图 7 所示;或者为圆形,直径为 $0.1 \sim 100 \mu m$,见图 8 所示。各个非掩膜部分 5 阵列分布,轮廓相距 $0.1 \sim 100 \mu m$,见图 7、图 8 所示。

[0011] 光刻曝光抗蚀剂 2。其中,对于光致抗蚀剂,采取光学曝光方式;对于电子抗蚀剂,则采取电子束或者离子束曝光方式。之后去除掩膜版 3。

[0012] 显影抗蚀剂 2。抗蚀剂 2 对应非掩膜部分 5 的部分被溶解,其他部分保留下来,见图 9 所示。

[0013] 在硅衬底 1 上制作台阶。采用腐蚀或者刻蚀的方法,如湿法腐蚀、干法腐蚀或者反

应离子刻蚀等方法之一,加工抗蚀剂 2 被溶解处的硅衬底 1 表面,硅衬底 1 表面因此被划分为顶层表面 6、底层表面 7 两种,呈现出规则分布的台阶,见图 10 所示,顶层表面 6、底层表面 7 高度相差 30 ~ 200nm,或者说台阶高 30 ~ 200nm,顶层表面 6 面积之和小于底层表面 7 面积之和。

[0014] 去除抗蚀剂 2。采用有机溶剂清洗,去除抗蚀剂 2,见图 11 所示,获得表面具有规则分布的台阶的硅衬底 1,见图 12 所示。

[0015] 生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜。清洗硅衬底 1,放入薄膜生长设备中,作为生长衬底。采用分子束外延、化学气相沉积、溅射镀膜、脉冲激光沉积、原子层沉积等方法之一制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 8,见图 13 所示,其中 Mg 和 Zn 的原子比例根据具体设备自行调节。

[0016] 下面举例说明本发明之方法。

[0017] 硅衬底 1 材料为单晶硅,见图 4 所示,单晶硅为 n 型,为 (100) 方向;对硅衬底进行严格的清洗:

[0018] (a) CCl_4 超声清洗 10 分钟,丙酮超声清洗 10 分钟,去离子水反复冲洗 10 分钟;

[0019] (b) $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 5$, $80^\circ C$,清洗 10 分钟,去离子水洗净;

[0020] (c) 0.5% HF 浸泡 1 分钟,去离子水洗净;

[0021] (d) $HCl : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 5$, $80^\circ C$,清洗 10 分钟,去离子水洗净;

[0022] (e) 0.5% HF 浸泡 1 分钟,去离子水洗净。

[0023] 最后用氮气吹干硅衬底 1。

[0024] 在硅衬底 1 上采用旋转涂胶的方法涂覆一层正性抗蚀剂 2,见图 5 所示,抗蚀剂 2 为光致抗蚀剂,即光刻胶,如 PMMA。

[0025] 在抗蚀剂 2 上覆盖掩膜版 3,见图 6 所示,掩膜版 3 的掩膜 4 图形与欲制作台阶的硅衬底表面的顶层表面图形一致,掩膜版 3 的非掩膜部分 5 图形与欲制作台阶的硅衬底表面的底层表面图形一致。每个非掩膜部分 5 的图形为圆角正方形,边长为 $4\mu m$ 。各个非掩膜部分 5 阵列分布,轮廓相距 $2\mu m$,见图 7 所示。

[0026] 光刻曝光抗蚀剂 2。采取光学曝光方式。之后去除掩膜版 3。

[0027] 显影抗蚀剂 2。显影液为 KOH 溶液,浓度 7.5%,抗蚀剂 2 对应非掩膜部分 5 的部分被溶解,其他部分保留下来,见图 9 所示。

[0028] 在硅衬底 1 上制作台阶。采用湿法腐蚀方法加工抗蚀剂 2 被溶解处的硅衬底 1 表面,硅衬底 1 表面因此被划分为顶层表面 6、底层表面 7 两种,呈现出规则分布的台阶,见图 10 所示,顶层表面 6、底层表面 7 高度相差 100nm,或者说台阶高 100nm,顶层表面 6 面积之和小于底层表面 7 面积之和。

[0029] 去除抗蚀剂 2。采用有机溶剂丙酮清洗,去除抗蚀剂 2,见图 11 所示,获得表面具有规则分布的台阶的硅衬底 1,见图 12 所示。

[0030] 生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜。清洗硅衬底 1,放入分子束外延设备中,作为生长衬底。采用分子束外延方法制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜 8,见图 13 所示,其中 Mg 和 Zn 的原子比例根据具体设备自行调节,如 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 。

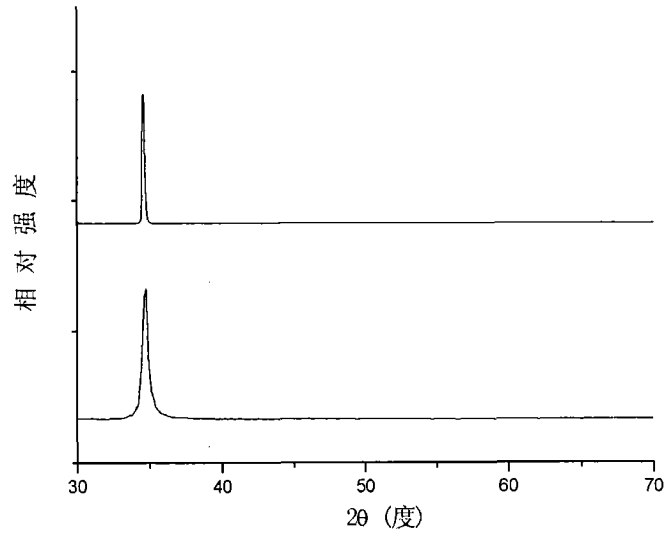


图 1

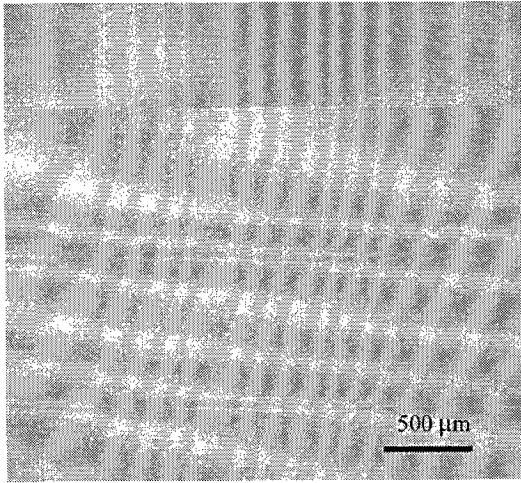


图 2

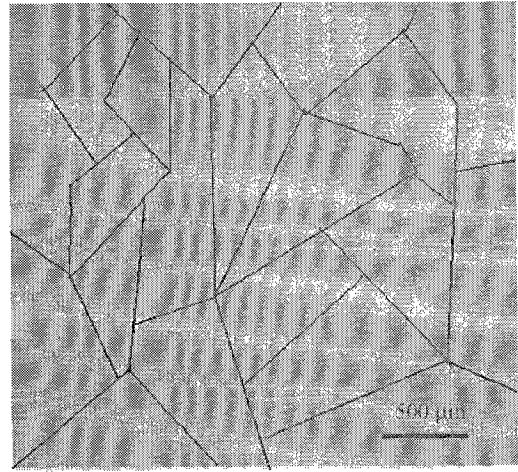


图 3

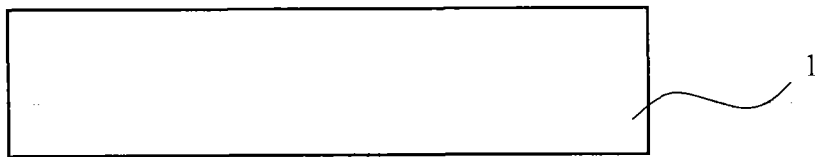


图 4

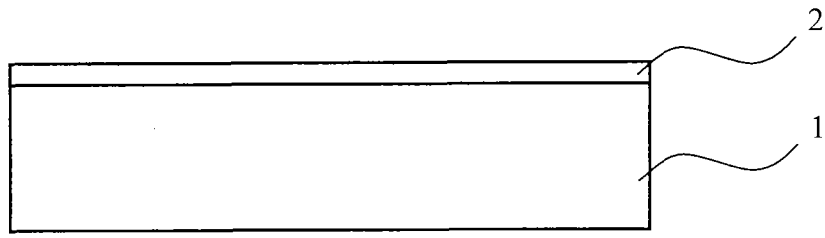


图 5

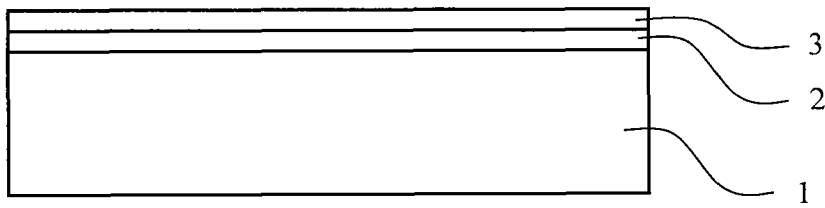


图 6

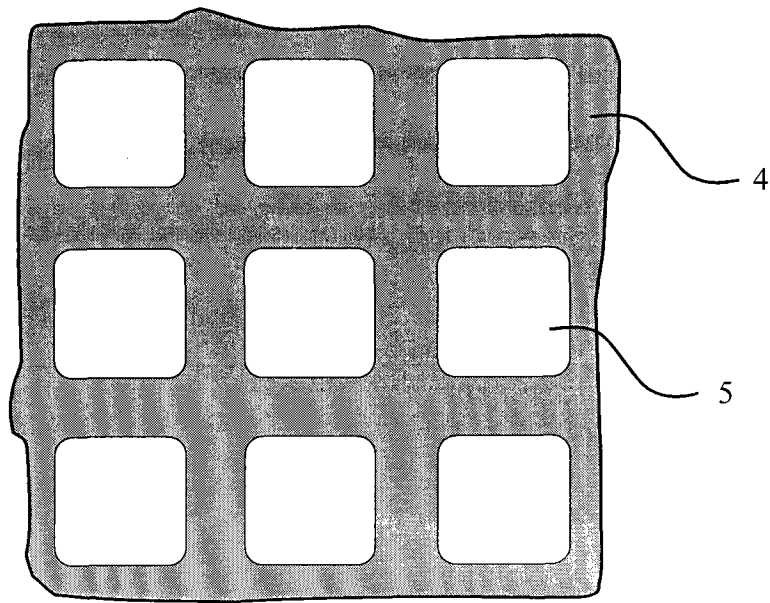


图 7

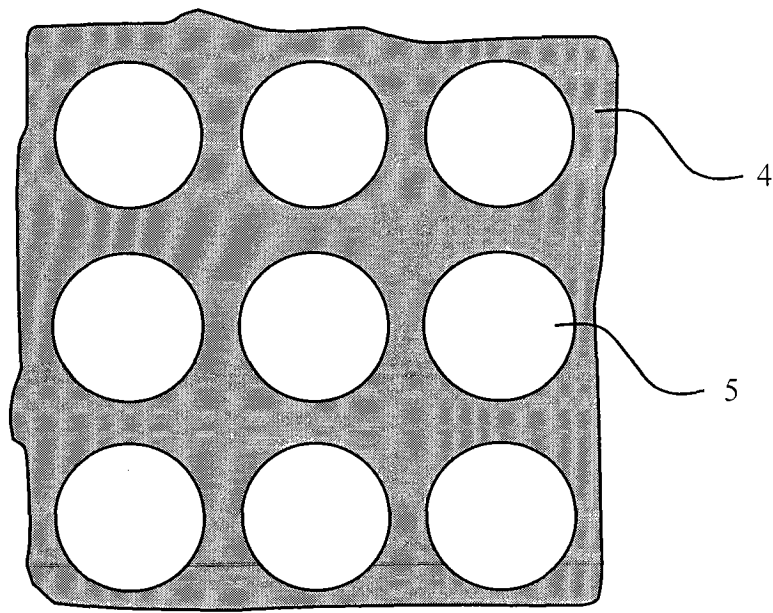


图 8

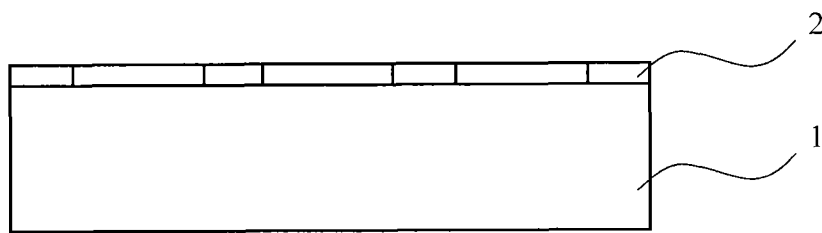


图 9

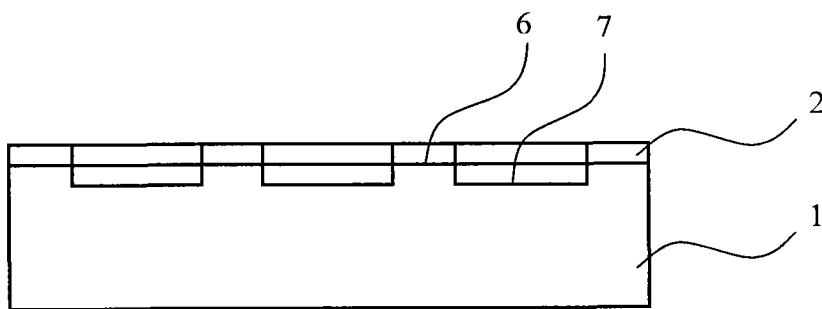


图 10

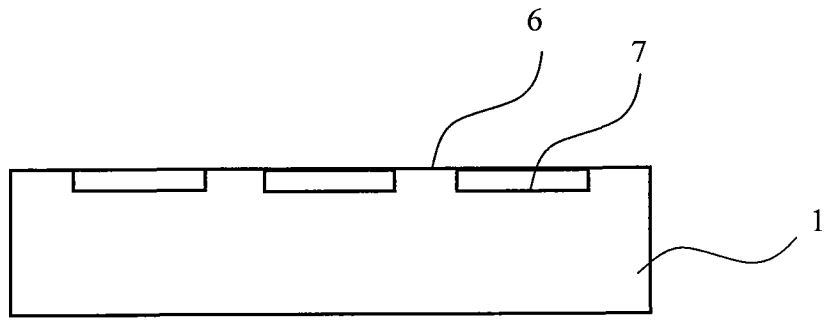


图 11

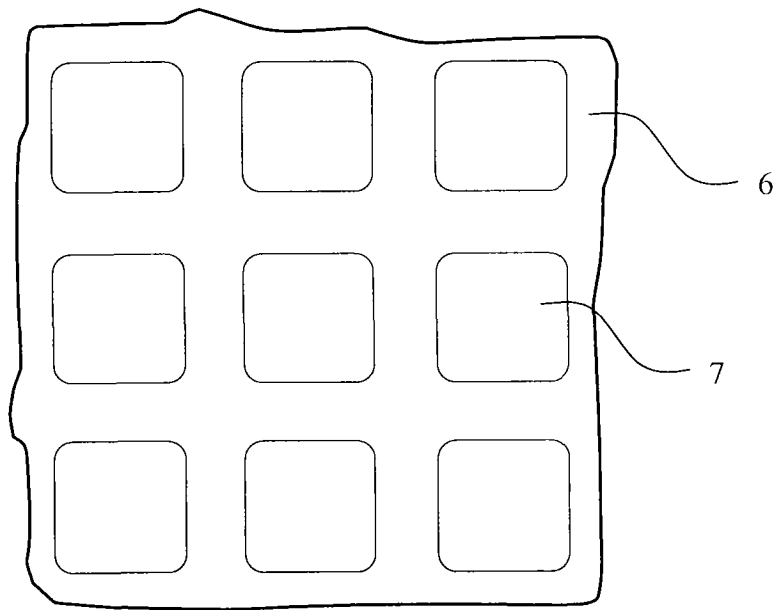


图 12

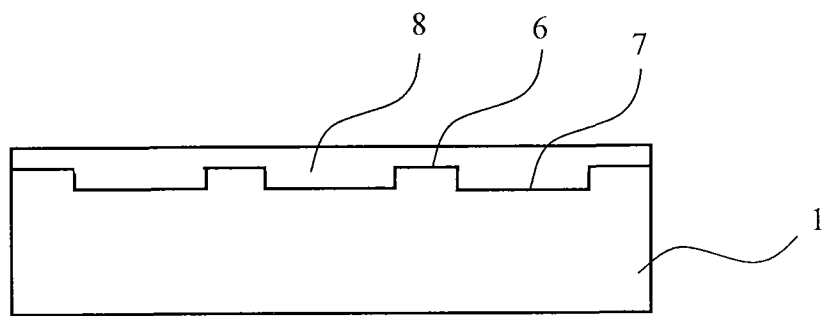


图 13