

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102304700 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201110287076. 3

H01L 31/18(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 23

审查员 赵睿

(73) 专利权人 中国科学院微电子研究所

地址 100029 北京市朝阳区北土城西路 3 号  
中科院微电子所

(72) 发明人 刘键 饶志鹏 万军 夏洋  
李超波 陈波 黄成强 石莎莉  
李勇滔

(74) 专利代理机构 北京市德权律师事务所  
11302

代理人 刘丽君

(51) Int. Cl.

C23C 16/40(2006. 01)

H01L 21/365(2006. 01)

H01L 31/0296(2006. 01)

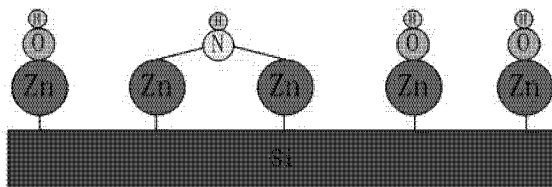
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种掺氮氧化锌薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及氧化锌制备的技术领域,具体涉及一种掺氮氧化锌薄膜的制备方法。所述制备方法,包括:将硅衬底放置于原子层沉积设备反应腔中;向原子层沉积设备反应腔中通入含锌源气体,含锌源气体中的锌原子吸附在硅衬底上;以氮气为载气向原子层沉积设备反应腔中输送氢气,同时进行等离子体放电;向原子层沉积设备反应腔中通入含氧源,未与氮原子反应的锌原子与含氧源中的氧原子形成锌氧键;重复上述步骤即可逐层生长含氮原子的氧化锌薄膜。本发明利用 ALD 设备对氧化锌薄膜进行氮掺杂,该方法简单易行,利用原子层沉积单层循环生长的特点,在氧化锌薄膜生长的过程中实现均匀的在整个薄膜结构中掺杂氮原子,使得掺杂后的薄膜结构完整,性能显著。



1. 一种掺氮氧化锌薄膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:  
步骤(1),将硅衬底放置于原子层沉积设备反应腔中;  
步骤(2),向所述原子层沉积设备反应腔中通入含锌源气体,所述含锌源气体中的锌原子吸附在所述硅衬底上;  
步骤(3),以氮气为载气向原子层沉积设备反应腔中输送氢气,同时进行等离子体放电,所述氮气电离后部分氮原子与部分所述锌原子形成共价键,氮原子未成键的电子和电离的氢原子成键;  
步骤(4),向原子层沉积设备反应腔中通入含氧源,未与所述氮原子反应的锌原子与所述含氧源中的氧原子形成锌氧键;  
步骤(5),重复步骤(2)、(3)、(4)即可逐层生长含氮原子的氧化锌薄膜。
2. 如权利要求1所述的掺氮氧化锌薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)之前还包括:所述硅衬底的表面经过标准液和氢氟酸处理,在所述硅衬底的表面形成硅氢键。
3. 如权利要求1所述的掺氮氧化锌薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的含锌源气体为氯化锌。
4. 如权利要求1所述的掺氮氧化锌薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中氮气的流量为1sccm-1000sccm,进气时间为0.1s-1s,反应时间为1s-10s,清洗时间为5s-60s,基盘温度为100℃-500℃。
5. 如权利要求4所述的掺氮氧化锌薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中氮气的流量为15sccm,进气时间为1s,反应时间为5s,清洗时间为20s,基盘温度为300℃。
6. 如权利要求1所述的掺氮氧化锌薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中氢气的流量为1sccm-6sccm,等离子体放电功率为1W-100W,放电时间为1s-10s。
7. 如权利要求6所述的掺氮氧化锌薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中等离子体放电功率为40W,放电时间为3s。
8. 如权利要求1所述的掺氮氧化锌薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中的含氧源为水。

## 一种掺氮氧化锌薄膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氧化锌制备的技术领域,具体涉及一种掺氮氧化锌薄膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 氧化锌薄膜是一种重要的光电器件材料,它是继 GaN 之后光电子领域的重要研究方向。它是宽禁带的直接带隙材料,六角纤锌矿结构,具有高达 60meV 的激子结合能。本征 ZnO 由于存在缺陷,使得 ZnO 呈 n 型, p 型薄膜难以制备。氮掺杂在理论上的计算使得 p 型 ZnO 的制备成为可能。目前已有通过脉冲激光沉积、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延等方法制备该薄膜。而 N<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub> 等气体作为氮源也一直在研究中。但是目前所使用的方法,过程都比较复杂,而且效果不是很理想,掺入到分子间隙中的 N 原子要多于取代 O 的 N 原子,因此需要采用另外一种方法,把掺杂的 N 原子用生长的方式注入到分子结构中。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种掺氮氧化锌薄膜的制备方法,使用该方法可以简单的将氮元素掺杂在氧化锌薄膜中,且制备出的薄膜结构完整,性能显著。

[0004] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0005] 一种掺氮氧化锌薄膜的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤(1),将硅衬底放置于原子层沉积设备反应腔中;

[0007] 步骤(2),向所述原子层沉积设备反应腔中通入含锌源气体,所述含锌源气体中的锌原子吸附在所述硅衬底上;

[0008] 步骤(3),以氮气为载气向原子层沉积设备反应腔中输送氢气,同时进行等离子体放电,所述氮气电离后部分氮原子与部分所述锌原子形成共价键,氮原子未成键的电子和电离的氢原子成键;

[0009] 步骤(4),向原子层沉积设备反应腔中通入含氧源,未与所述氮原子反应的锌原子与所述含氧源中的氧原子形成锌氧键;

[0010] 步骤(5),重复步骤(2)、(3)、(4)即可逐层生长含氮原子的氧化锌薄膜。

[0011] 上述方案中,所述步骤(1)之前还包括:所述硅衬底的表面经过标准液和氢氟酸处理,在所述硅衬底的表面形成硅氢键。

[0012] 上述方案中,所述步骤(2)中的含锌源气体为氯化锌。

[0013] 上述方案中,所述步骤(3)中氮气的流量为 1sccm-1000sccm,进气时间为 0.1s-1s,反应时间为 1s-10s,清洗时间为 5s-60s,基盘温度为 100℃ -500℃。

[0014] 上述方案中,所述步骤(3)中氮气的流量为 15sccm,进气时间为 1s,反应时间为 5s,清洗时间为 20s,基盘温度为 300℃。

[0015] 上述方案中,所述步骤(3)中氢气的流量为 1sccm-6sccm。等离子体放电功率为 1W-100W,放电时间为 1s-10s。

[0016] 上述方案中,所述步骤(3)中等离子体放电功率为 40W,放电时间为 3s。

[0017] 上述方案中,所述步骤(4)中的含氧源为水。

[0018] 与现有技术方案相比,本发明采用的技术方案产生的有益效果如下:

[0019] 本发明利用 ALD 设备对氧化锌薄膜进行氮掺杂,该方法简单易行,利用原子层沉积单层循环生长的特点,在氧化锌薄膜生长的过程中实现均匀的在整个薄膜结构中掺杂氮原子,使得掺杂后的薄膜结构完整,性能显著。

#### 附图说明

[0020] 图 1 为本发明实施例中硅衬底表面经过处理的形成 Si-H 键的示意图;

[0021] 图 2 为本发明实施例中向原子层沉积反应腔通入氯化锌的示意图;

[0022] 图 3 为本发明实施例中氯化锌和硅衬底表面发生反应,锌原子吸附在硅衬底表面的示意图;

[0023] 图 4 为本发明实施例中向原子层沉积反应腔通入氮气和氢气的示意图;

[0024] 图 5 为本发明实施例中氮气和氢气在原子层沉积反应腔中电离的示意图;

[0025] 图 6 为本发明实施例中氮气电离后的氮原子部分沉积与硅衬底表面的锌原子形成共价键的示意图;

[0026] 图 7 为本发明实施例中向原子层沉积反应腔通入水,硅衬底里表面未与氮原子反应的锌原子与氧原子形成锌-氧键的示意图;

[0027] 图 8 为本发明实施例中一个反应周期结束后的示意图。

#### 具体实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例对本发明技术方案进行详细描述。

[0029] 本发明实施例提供一种掺氮氧化锌薄膜的制备方法,具体包括如下步骤:

[0030] 步骤 101,通过标准液和氢氟酸处理硅衬底表面,在硅衬底表面形成硅氢键,如图 1 所示,其中,标准液是指:1 号液,浓硫酸:双氧水=4:1;2 号液,氨水:纯净水:双氧水=1:5:1;3 号液,盐酸:双氧水:纯净水=1:1:6;将进行氢化处理后的硅衬底放置于原子层沉积设备反应腔中;

[0031] 步骤 102,开启原子层沉积设备,调整工作参数,达到实验所需工作环境;向原子层沉积反应腔中通入氯化锌饱和气体,如图 2 所示;氯化锌气体和硅衬底表面发生反应,反应式为:

$Si-H + Zn-Cl \rightarrow Si-Zn + HCl \uparrow$ ,形成硅锌键,如图 3 所示;

[0032] 步骤 103,以氮气为载气向原子层沉积设备反应腔中输送少量氢气,如图 4 所示,并进行等离子放电,如图 5 所示;电离产生的部分氮原子与硅衬底表面锌原子发生反应,形成共价键,反应式为: $Zn-Cl + -H + -N- \rightarrow Zn-N-Zn + HCl \uparrow$ ,氮原子未成键的电子和电离的氢原子成键,如图 6 所示;通入氢气的目的的一方面是有利于氮气的电离,另一方面是有利于氮原子和锌原子成键;

[0033] 其中氮气的流量为 1sccm-1000sccm,优选地为 15sccm,进气时间为 0.1s-1s,优选地为 1s,反应时间为 1s-10s,优选地为 5s,清洗时间为 5s-60s,优选地为 20s,基盘温度为 100℃-500℃,优选地为 300℃;其中氢气的流量为 1sccm-6sccm;

[0034] 其中等离子放电功率为 1W-100W, 优选地为 40W, 放电时间为 1s-10s, 优选的为 3s ;

[0035] 步骤 104, 向原子层沉积设备反应腔中通入水, 未与氮原子发生反应的锌原子与水中的氧原子形成锌 - 氧键, 反应式为:  $Zn-Cl + H_2O \rightarrow Zn-O + HCl \uparrow$ , 如图 7 所示;

[0036] 步骤 105, 步骤 102 至步骤 104 这一反应周期结束后, 如图 8 所示, 硅衬底表面全为氢原子, 此时重复步骤 102 至步骤 104, 可以逐层生长含氮原子的氧化锌薄膜; 氮原子沉积在每一层中的不同位置, 数量少于氧的含量。

[0037] 本发明通过 ALD 逐层循环的生长方式生长氧化锌薄膜, 在此期间通过氮等离子体的形成来生成氮原子, 在氮原子和衬底元素的相互作用形成稳定结构, 从而在氧化锌薄膜生长的过程中逐渐插入氮原子, 形成所需要的氮掺杂结构。

[0038] 本发明提供的方法能够实现氮元素的掺杂, 而且方法简单, 利用原子层沉积单层循环生长的特点, 在氧化锌薄膜生长的过程中实现均匀的在整个薄膜结构中掺杂氮原子, 掺杂后的氧化锌薄膜结构完整, 性能显著。

[0039] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已, 并不用于限制本发明, 对于本领域的技术人员来说, 本发明可有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

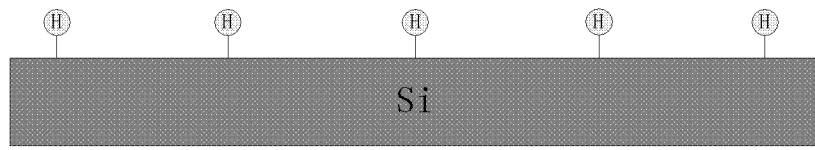


图 1

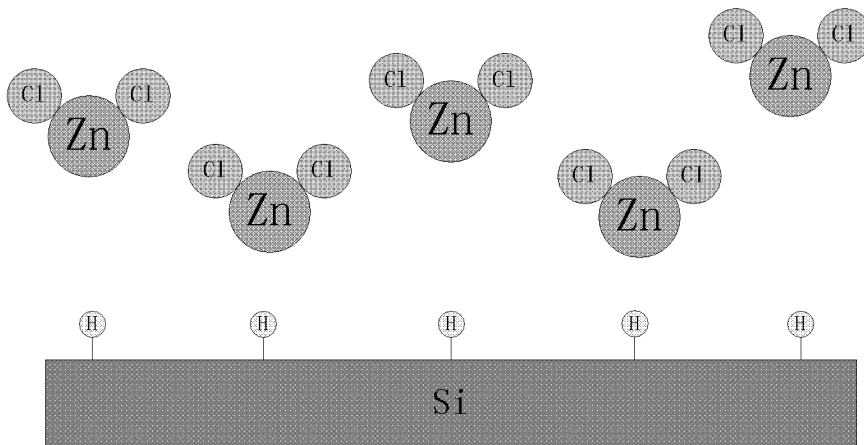


图 2

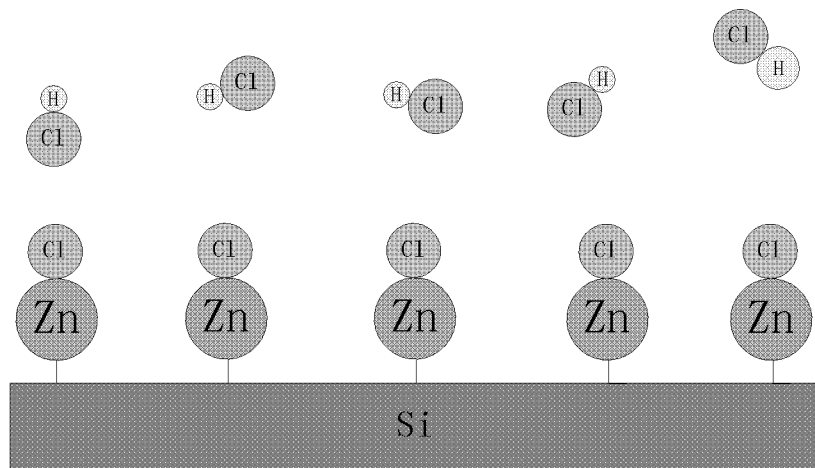


图 3

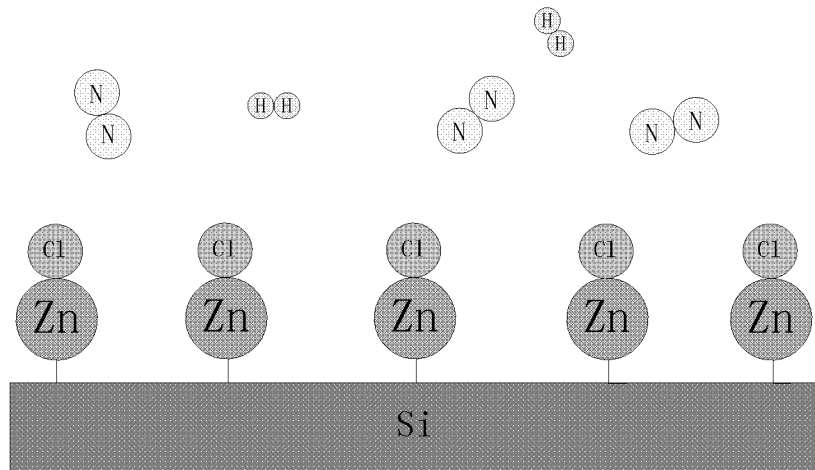


图 4

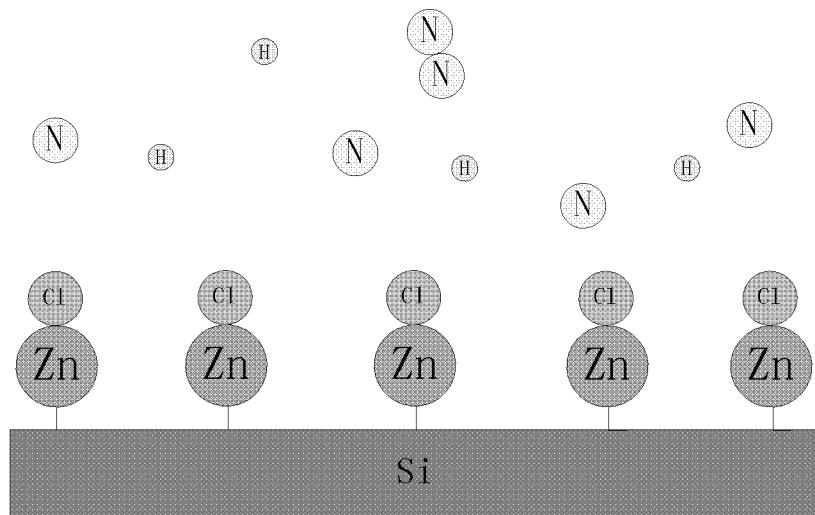


图 5

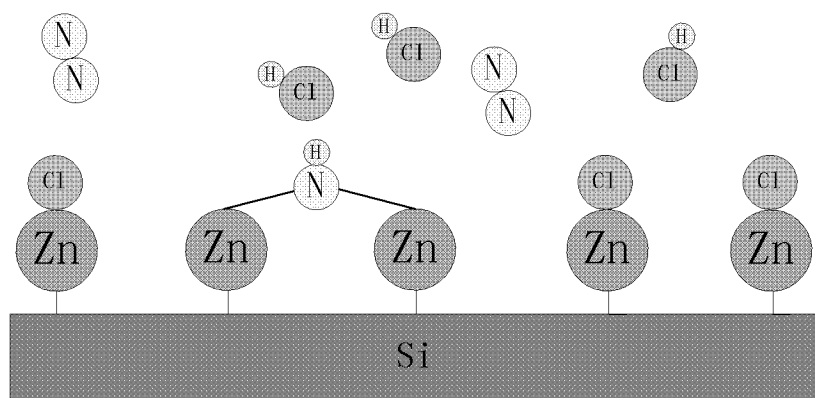


图 6

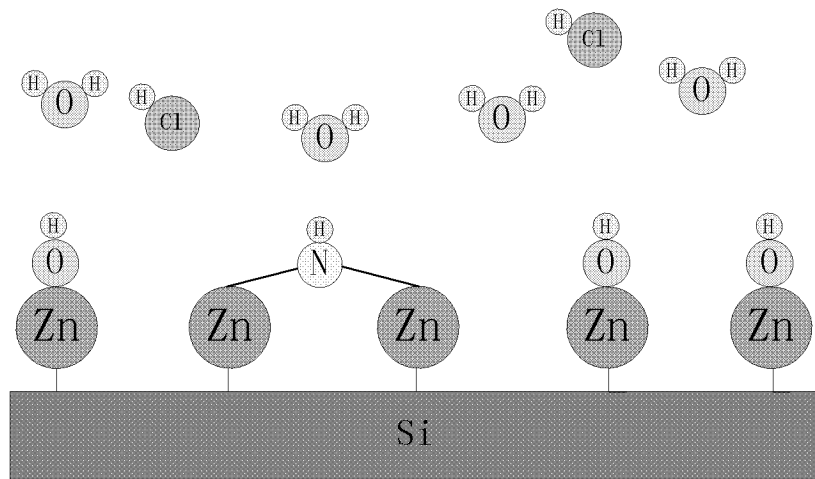


图 7

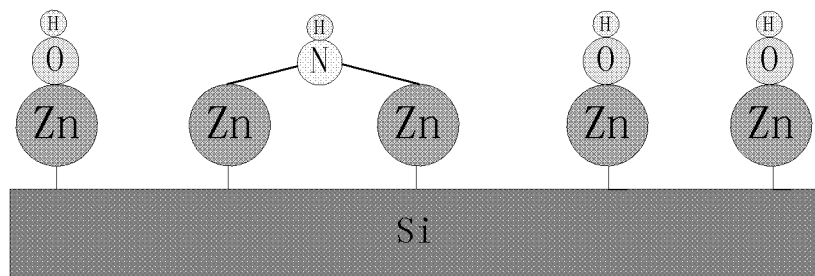


图 8