

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610130882.9

[51] Int. Cl.

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/54 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 101168837A

[22] 申请日 2006.12.29

[21] 申请号 200610130882.9

[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 张吉英 刘可为 蒋大勇 申德振  
赵东旭 吕有明 姚 斌 张振中  
李炳辉

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所  
代理人 赵炳仁

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种高镁浓度 MgZnO 薄膜的制备方法

[57] 摘要

本发明属于半导体光电材料技术领域，涉及一种高镁浓度 MgZnO 薄膜的制备方法，利用磁控溅射 (RF magnetron sputtering) 设备外延生长方法，获得高质量的 MgZnO 半导体三元合金薄膜；在合成的过程中可通过改变 MgZnO 陶瓷靶中 MgO 的浓度大小、衬底温度或者氩气和氧气流量来获得在 240 - 320nm 波段的高质量三元合金，特别适用于制备 ZnO 基太阳盲区紫外探测器的薄膜。

1、一种高镁浓度 MgZnO 薄膜的制备方法，其特征在于包括下列步骤：

在磁控溅射设备生长室内的铜座上，放上金属锌靶，在金属锌靶的上面放上MgO摩尔含量为45%~50%的MgZnO陶瓷靶，在距离MgZnO陶瓷靶正上方5cm~10cm位置放上清洗过的石英衬底；

在机械泵和分子泵作用下将生长室压力控制在 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ；

通入的氩气和氧气的混合气：通入氩气的流量为10毫升/分钟~70毫升/分钟，通入氧气的流量为70毫升/分钟~10毫升/分钟，调节生长室压力至1 Pa~5Pa；

打开射频源，调节使其板压为500 V~600V，正向功率为100W~180 W，自偏压为600 V~900V，衬底温度由电阻丝加热至室温~500 °C；溅射20分钟~2小时后关闭射频源，取出生长有MgZnO薄膜的衬底。

2、根据权利要求1所述的一种高镁浓度MgZnO薄膜的制备方法，其特征在于通入氩气和氧气的混合气前，生长室压力为 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 或者 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。

3、根据权利要求1所述的一种高镁浓度MgZnO薄膜的制备方法，其特征在于通入氩气的流量为50毫升/分钟、氧气的流量为30毫升/分钟。

4、根据权利要求1所述的一种高镁浓度MgZnO薄膜的制备方法，其特征在于通入氩气的流量为60毫升/分钟、氧气的流量为20毫升/分钟。

5、根据权利要求1所述的一种高镁浓度MgZnO薄膜的制备方法，其特征在于通入氩气的流量为70毫升/分钟、通入氧气的流量为10毫升/分钟。

6、根据权利要求1所述的一种高镁浓度MgZnO薄膜的制备方法，其特征在于通入氩气和氧气的混合气后，生长室压力为1Pa。

7、根据权利要求1所述的一种高镁浓度MgZnO薄膜的制备方法，其特征在于板压为500V，正向功率为100W，自偏压为700V。

8、根据权利要求1所述的一种高镁浓度MgZnO薄膜的制备方法，其特征在于衬底生长温度分别为200℃、300℃、400℃或者500℃。

9、根据权利要求1所述的一种高镁浓度MgZnO薄膜的制备方法，其特征在于MgZnO陶瓷靶的浓度为45%或者50%。

## 一种高镁浓度 MgZnO 薄膜的制备方法

### 技术领域

本发明属于半导体光电材料技术领域，涉及一种用磁控溅射（RF magnetron sputtering）设备制备 MgZnO 合金半导体薄膜的一种方法。

### 背景技术

近年来，人们越来越多地关注紫外光的辐射与测量，从而紫外探测技术和器件的需求日益增长。紫外探测技术是继红外和激光探测技术之后发展起来的又一军民两用光电探测技术。在民用方面，它已被应用于医学、生物学、气体探测与分析、火焰传感及日光浴的紫外光照度监测等领域。目前，已投入商用的紫外探测器主要有紫外真空二极管、紫外光电倍增管、紫外增强器、紫外摄像管和固体紫外探测器等，其中常用的是光电倍增管和硅基紫外光电二极管。硅基紫外光电管需要附带滤光片，光电倍增管需要在高电压下工作，而且体积笨重、效率低、易损坏且成本较高，对于实际应用有一定的局限性。因此，人们开始关注宽带隙半导体紫外探测器。在过去十年中，为了避免使用昂贵的滤光器，实现紫外探测器在太阳盲区下（200 nm—300 nm）工作，SiC、金刚石薄膜、GaN基和ZnO基等宽带隙半导体紫外探测器，已引起研究人员的广泛重视。ZnO是一种新型的直接带隙宽禁带半导体材料，在室温时带隙为3.37 eV，束缚激子能高达60meV；ZnO与GaN、SiC等其他的宽带隙材料相比有很高的化学和热稳定性、更好的抗辐射损伤的能力、较低的生长温度、适合作长寿命器件等优点，特别是ZnO基三元合金MgZnO，随Mg组分的变化，可以使其带隙在3.3

eV (ZnO) 到 7.8 eV (MgO) 连续可调, 实现太阳盲区紫外光的探测, 因此, 对 ZnO 基紫外探测器的研究, 具有重要的实际意义。但是, 由于 ZnO (六方) 和 MgO (立方) 存在结构上的巨大差异, 在合成的过程中很容易分相, 尤其是在 240nm-320 nm 波段很难获得高质量的三元合金, 从而限制了 ZnO 基太阳盲紫外探测器的发展。

### 发明内容

针对 ZnO (六方) 和 MgO (立方) 存在结构上的巨大差异, 在合成的过程中很容易分相, 尤其是在 240nm-320 nm 波段很难获得高质量的三元合金的问题本发明提供一种高镁浓度 MgZnO 薄膜的制备方法, 利用磁控溅射 (RF magnetron sputtering) 设备外延生长方法, 获得高质量的 MgZnO 半导体三元合金薄膜。

本发明特征在于包括下列步骤:

在磁控溅射设备生长室内的铜座上, 放上金属锌靶 (金属锌靶的直径应大于铜座尺寸), 在金属锌靶的上面放上 MgO 摩尔含量为 45%~50% 的 MgZnO 陶瓷靶 (MgZnO 陶瓷靶的直径应小于锌靶), 在距离 MgZnO 陶瓷靶正上方 5cm~10cm 位置放上清洗过的石英衬底;

在机械泵和分子泵作用下将生长室压力控制在  $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ;

通入的氩气和氧气的混合气: 通入氩气的流量为 10 毫升/分钟~70 毫升/分钟, 通入氧气的流量为 70 毫升/分钟~10 毫升/分钟, 调节生长室压力至  $1 \text{ Pa} \sim 5 \text{ Pa}$ ;

打开射频源，调节使其板压为500 V~600V，正向功率为100W~180 W，自偏压为600 V~900V，衬底温度由电阻丝加热至室温~500 °C；溅射20分钟~2小时后关闭射频源，取出生长有MgZnO薄膜的衬底。

有益效果：本发明利用磁控溅射（RF magnetron sputtering）设备外延生长 MgZnO 半导体三元合金薄膜，在合成的过程中可通过改变 MgZnO 陶瓷靶中 MgO 的浓度大小、衬底温度或者氩气和氧气流量来获得在 240nm-320 nm 波段的高质量三元合金，特别适用于制备 ZnO 基太阳盲区紫外探测器的薄膜。

### 具体实施方式

本发明同时选用金属锌靶和MgZnO陶瓷靶进行生长，可以通过改变两种靶材的直径比例以及MgZnO陶瓷靶中MgO的浓度大小来获得不同镁含量的MgZnO薄膜；可以通过改变氩气和氧气两种气体的比例来方便的调节制备的MgZnO薄膜的带隙；可以通过改变衬底温度改变MgZnO薄膜的质量和MgZnO薄膜中镁的浓度。

下面通过实施例对本发明作进一步详细说明：

在磁控溅射设备生长室内的铜座上，放上干净的直径为90mm的金属锌靶，在金属锌靶的上面放上直径为60mm的MgZnO陶瓷靶，在距离MgZnO陶瓷靶正上方6cm位置放上清洗过的石英衬底。

实施例1，在不同的生长温度下，在石英衬底上生长MgZnO薄膜：

采用的MgZnO陶瓷靶的浓度为50%：首先把清洗好的石英衬底，放在磁控溅射生长室内的衬底夹上，衬底距离MgZnO陶瓷靶正上方6cm；在机械泵和分子泵作用下将生长室压力控制在 $2.0 \times 10^{-3}$  Pa，通入一定比例的氩气和氧气的混合气，通入氩气的流量为60毫升/分钟，通入氧气的流量为20毫升/分钟，调节生

长室压力至1Pa, 打开射频源, 调节使其板压为500V, 正向功率为100W, 自偏压为700V。衬底由电阻丝加热控制, 生长温度分别为200℃ (样品A), 300℃ (样品B), 400℃ (样品C) 和500℃ (样品D)。

对石英衬底上制备出的在不同温度下生长的MgZnO薄膜进行测试, X射线衍射测量结果表明随着生长温度的升高, 样品中镁的含量逐渐升高, 并且500℃出现分相。温度自200℃升到400℃, 具有单一结构, 并且在240nm-320 nm波段有一陡峭的吸收边。

实施例2, 在最佳的生长温度下, 通过调节氩气和氧气的混合气的比例来调节样品中的镁的含量:

采用的MgZnO陶瓷靶的浓度为50%: 首先把清洗好的石英衬底, 放在磁控溅射生长室内的衬底夹上, 衬底距离MgZnO陶瓷靶正上方6cm; 在机械泵和分子泵作用下将生长室压力控制在 $2.0 \times 10^{-3}$ Pa, 通入不同比例的氩气和氧气的混合气, (氩气的流量为50毫升/分钟、氧气的流量为30毫升/分钟或者氩气的流量为60毫升/分钟、氧气的流量为20毫升/分钟或者氩气的流量为70毫升/分钟、通入氧气的流量为10毫升/分钟), 调节生长室压力至1Pa, 打开射频源, 调节使其板压为500V, 正向功率为100W, 自偏压为700V, 衬底温度由电阻丝加热控制在400℃。

对氩气和氧气比例不同的条件下生长的MgZnO薄膜进行测试, 结果表明随着氧气含量的增加, 镁的含量逐渐减少, 晶体的质量逐渐提高(即在240-320 nm波段有一陡峭的吸收边)。

实施例3, 用不同镁浓度的陶瓷靶来生长MgZnO薄膜:

MgZnO陶瓷靶的浓度分别为45%和50%：首先把清洗好的石英衬底，放在磁控溅射生长室内的衬底夹上，衬底距离MgZnO陶瓷靶正上方6cm；在机械泵和分子泵作用下将生长室压力控制在 $5.0 \times 10^{-3}$ Pa，通入一定比例的氩气和氧气的混合气，氩气的流量为70毫升/分钟，通入氧气的流量为10毫升/分钟，调节生长室压力至1Pa，打开射频源，调节使其板压为500V，正向功率为100W，自偏压为700V，衬底温度由电阻丝加热控制在400℃。

对MgZnO陶瓷靶的浓度分别为45%和50%条件下生长的MgZnO薄膜进行测试结果表明通过选取不同镁含量的陶瓷靶生长出不同带隙的MgZnO薄膜。随着陶瓷靶中镁含量的提高，所得到的样品的吸收边发生明显的蓝移。