



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113832541 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 09

(21) 申请号 202111149654.7

(22) 申请日 2021.09.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113832541 A

(43) 申请公布日 2021.12.24

(73) 专利权人 太原理工大学
地址 030024 山西省太原市万柏林区迎泽西大街79号

(72) 发明人 周兵 马永 于盛旺 王永胜
郑可 吴艳霞 黑鸿君 高洁

(74) 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101
专利代理师 申艳玲

(51) Int. Cl.
C30B 25/18 (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101582379 A, 2009.11.18
CN 104499047 A, 2015.04.08
CN 111088523 A, 2020.05.01
CN 111206280 A, 2020.05.29
CN 111826714 A, 2020.10.27
DE 102017205417 A1, 2018.10.04

JP 2017034220 A, 2017.02.09

KR 102110481 B1, 2020.05.13

RU 2746861 C1, 2021.04.21

US 2006203346 A1, 2006.09.14

US 2007084398 A1, 2007.04.19

US 2021020434 A1, 2021.01.21

WO 2017017940 A1, 2017.02.02

屈鹏霏等.单晶金刚石异质外延用铱复合衬底研究现状.人工晶体学报.2023,第52卷(第5期),857-877.

Ichikawa, K et al. Dislocation in heteroepitaxial diamond visualized by hydrogen plasma etching. thin solid films. 2016, 第600卷142-145.

Fan, L et al. Stabilizing Ir(001) Epitaxy on Yttria-Stabilized Zirconia Using a Thin Ir Seed Layer Grown by Pulsed Laser Deposition. crystal growth & design. 2017, 第17卷(第1期), 89-94.

Junfeng Li et al. Bias-assisted epitaxial Ir/YSZ (100) substrate for diamond nucleation and growth. Journal of Crystal Growth. 2022, 第600卷126909(1-10).

审查员 王艳君

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

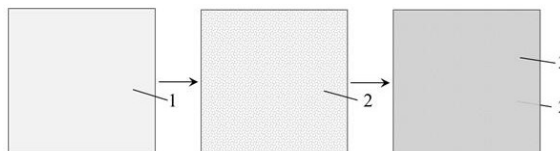
(54) 发明名称

用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法, 首先将抛光的氧化钇稳定氧化锆(YSZ)单晶晶片表面用金刚石微粉超声预处理, 清洗后固定在真空镀膜室的旋转样品台上; 将镀膜室抽至本底真空后通入惰性气体或氮气, 对YSZ晶片表面进行离子刻蚀清洗; 真空加热YSZ单晶晶片, 在其表面以不同沉积速率依次外延生长铱单晶薄膜, 得到YSZ基铱单晶薄膜复合衬底, 为外延生长高质量的大尺寸单晶

金刚石提供技术基础。该方法直接利用高质量单晶晶片衬底得到晶体取向一致的铱单晶薄膜, 避免了硅基片表面氧化物缓冲层外延生长, 降低了铱单晶薄膜衬底的生长缺陷, 对于外延生长大尺寸单晶金刚石具有重要意义。



1. 一种用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,其特征在于包括下列步骤:首先将抛光的氧化钇稳定氧化锆YSZ单晶晶片表面用金刚石微粉超声预处理,清洗后固定在真空镀膜室的旋转样品台上;将镀膜室抽至本底真空后通入惰性气体或氮气,对YSZ单晶晶片表面进行离子刻蚀清洗;真空加热YSZ单晶晶片,在其表面以不同沉积速率依次外延生长铌单晶薄膜,得到YSZ基铌单晶薄膜复合衬底,为外延生长高质量的大尺寸单晶金刚石提供基础。

2. 根据权利要求1所述用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将抛光的YSZ单晶晶片依次放入丙酮和乙醇溶液分别超声清洗10 min后,再放入含有金刚石微粉的去离子水中超声清洗,以除去表面的油脂、污染物,并提高氧化物衬底表面与金刚石之间的结合强度;

(2) 将预处理过的YSZ单晶晶片衬底放置于镀膜室的旋转样品台上,调节衬底与等离子体激发源之间的距离为5~20 cm;

(3) 用真空抽气系统将镀膜室抽到本底真空为 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ Pa;通入惰性气体或氮气到真空室内,气体流量由流量计控制,开启旋转样品台,采用离子源对衬底表面进行刻蚀清洗5~15min,然后冷却至室温;

(4) 关闭离子源,打开样品台加热源和铌靶激发源,采用高纯铌靶材在YSZ单晶晶片衬底表面以不同速率依次沉积不同厚度的铌单晶薄膜,得到YSZ基铌单晶薄膜复合衬底。

3. 根据权利要求2所述用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,金刚石微粉的目数为5000~20000,清洗时间为0.5~6 h。

4. 根据权利要求2所述用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,样品台公转转速为2~8 r/min。

5. 根据权利要求2所述用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,离子源清洗方法包括考夫曼离子源、射频离子源、霍尔离子源、阳极层离子源中的一种;离子源溅射过程中,真空室气压为 $4 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ Pa,氩离子能量为0.5~1.5 keV。

6. 根据权利要求2所述用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,铌单晶薄膜的制备方法包括电子束蒸发或磁控溅射技术;铌薄膜的厚度为20~200 nm,生长温度为400~1000 °C,生长速率为0.002~0.08 nm/s。

用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,属于半导体材料技术领域。

背景技术

[0002] 单晶金刚石具有无晶界、缺陷少、性能优越优点,在电学方面表现出了巨大的应用潜力,如高载流子迁移率、高热导率、高击穿电场、高载流子饱和速率和低介电常数等,单晶金刚石更是因为具有大幅度提高探测器、光电子器件等器件功能的潜力而引起了众多学者的关注,被认为是制备下一代高功率、高频、高温及低功率损耗电子器件最有希望的材料。然而,单晶金刚石作为半导体材料应用一般要求其基本尺寸达到2英寸,目前的高温高压和化学气相沉积方法均难以满足半导体技术对单晶金刚石尺寸的要求。

[0003] 微波等离子体化学气相沉积异质外延生长方法是目前公认的制备高质量大尺寸单晶金刚石的唯一的一种可行方法。国内外研究人员在寻找合适衬底材料通过异质外延生长方法制备大尺寸单晶金刚石方面进行了大量实验,研究发现,铌由于具有很高的形核密度和优异单晶特征,在其上异质外延生长的单晶金刚石具有最大尺寸和较优异的生长质量,是目前唯一可实现高质量、大尺寸金刚石薄膜异质外延的衬底材料。德国研究者在金属铌衬底上生长的单晶金刚石晶圆直径达到92 mm (Scientific Reports Vol 7, 2017, 44462 (1-8)),但是合成装备研发技术门槛高,且花费了整整26年的时间,远不能满足半导体材料的生产要求。目前,大部分外延生长金刚石的金属铌薄膜均是沉积在硅衬底上的氧化钇稳定氧化锆 (YSZ)、氧化镁、蓝宝石等氧化物单晶缓冲层上,然而,金属氧化物在硅上的外延质量尚不能达到要求,即使通过添加其它单晶籽晶层或多层图形化外延生长 (中国专利201710633557.2和201410794743.0;无机材料学报, Vol 134, 2019, 909~917),外延的金属铌层和金刚石层并不能同时获得高质量单晶晶体取向,因而成为异质外延生长大尺寸单晶金刚石的关键技术难题。

发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,通过直接采用高质量氧化物单晶晶片作为衬底得到晶体取向一致的铌单晶薄膜,避免了在硅基片表面外延生长氧化物缓冲层,提高后续金属铌单晶薄膜的生长质量,从而获得YSZ基铌单晶薄膜复合衬底,为外延生长高质量的大尺寸单晶金刚石提供可能。

[0005] 本发明直接利用YSZ单晶晶片衬底,对其表面进行金刚石微粉悬浮液超声清洗处理,能够获得高表面能和一定的粗糙度,使铌薄膜以及后续金刚石薄膜与基体之间形成高结合强度的界面,极大提高金刚石膜的生长厚度,降低衬底与金刚石之间热膨胀系数差异带来的影响;另一方面,本发明虽然也是异质外延生长单晶金刚石,但利用YSZ单晶片衬底替代YSZ单晶膜缓冲层,避免了在硅表面外延生长金属氧化物单晶缓冲层,有利于后续铌单晶薄膜的高质量生长,实现YSZ基铌单晶薄膜复合衬底的制备,对于外延生长大尺寸单晶金

金刚石具有重要意义。

[0006] 本发明提供了一种用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,将抛光的氧化钇稳定氧化锆(YSZ)单晶晶片表面用金刚石微粉超声预处理,清洗后固定在真空镀膜室的旋转样品台上;将镀膜室抽至本底真空后通入惰性气体或氮气,对YSZ晶片表面进行离子刻蚀清洗;真空加热YSZ单晶晶片,在其表面以不同沉积速率依次外延生长铌单晶薄膜,从而得到YSZ基铌单晶薄膜复合衬底,为生长高质量大尺寸单晶金刚石提供异质外延技术基础。

[0007] 上述用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,具体包括以下步骤:

[0008] (1)将抛光的YSZ单晶晶片依次放入丙酮和乙醇溶液分别超声清洗10 min后,再放入混合有金刚石微粉的去离子水中超声清洗,以除去表面的油脂、污染物,并提高氧化物衬底表面与金刚石之间的结合强度;

[0009] (2)将预处理过的YSZ单晶晶片衬底放置于镀膜室的旋转样品台上,调节衬底与等离子体激发源之间的距离为5~20 cm;

[0010] (3)用真空抽气系统将镀膜室抽到本底真空为 1×10^{-4} ~ 5×10^{-4} Pa;通入惰性气体或氮气到真空室内,气体流量由流量计控制,开启旋转样品台,采用离子源对衬底表面进行刻蚀清洗5~15 min,然后冷却至室温;

[0011] (4)关闭离子源,打开样品台加热源和铌靶激发源,采用高纯铌靶材在YSZ单晶晶片衬底表面以不同速率依次沉积不同厚度的铌单晶薄膜,得到YSZ基铌单晶薄膜复合衬底。

[0012] 上述制备方法中,所述步骤(1)中,金刚石微粉的目数为5000~20000,清洗时间为0.5~6 h。

[0013] 上述制备方法中,所述步骤(2)中,样品台公转转速为2~8 r/min。

[0014] 上述制备方法中,所述步骤(3)中,离子源清洗方法包括考夫曼离子源、射频离子源、霍尔离子源、阳极层离子源等;离子源溅射过程中,真空室气压为 4×10^{-2} ~ 1×10^{-1} Pa,氩离子能量为0.5~1.5 keV。

[0015] 上述制备方法中,所述步骤(4)中,铌单晶薄膜的制备方法包括电子束蒸发或磁控溅射技术;铌薄膜的厚度为20~200 nm,生长温度为400~1000 °C,生长速率为0.002~0.08 nm/s。

[0016] 本发明的有益效果如下:

[0017] (1)本发明利用YSZ单晶晶片衬底替代YSZ单晶膜缓冲层,避免了在硅表面外延生长金属氧化物单晶缓冲层,有利于后续铌单晶薄膜的高质量生长。

[0018] (2)本发明直接通过金刚石微粉悬浮液超声清洗单晶晶片衬底,有利于提高外延层与衬底之间的结合强度,降低热膨胀系数差异影响,实现单晶金刚石膜的外延生长厚度。

[0019] (3)本发明可通过扩展YSZ单晶片尺寸得到大尺寸YSZ基铌单晶薄膜复合衬底,对于制备高质量大尺寸单晶金刚石半导体材料具有重要意义。

附图说明

[0020] 图1为YSZ基铌单晶薄膜复合衬底的制备示意图;

[0021] 图2为实施例1制备的用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的截面扫描电

镜照片；

[0022] 图3为实施例2制备的用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的截面扫描电镜照片；

[0023] 图4为实施例3制备的用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的截面扫描电镜照片；

[0024] 图5为实施例1制备的用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的X射线衍射图谱；

[0025] 图6为实施例2制备的用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的X射线衍射图谱；

[0026] 图7为实施例3制备的用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的X射线衍射图谱；

[0027] 图中：1、抛光YSZ单晶晶片；2、金刚石微粉悬浮液超声清洗后的YSZ单晶晶片；3、金属铱单晶薄膜。

具体实施方式

[0028] 本发明基于用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法，具体包括以下步骤：

[0029] (1) 将抛光的YSZ单晶晶片1依次放入丙酮和乙醇溶液分别超声清洗10 min后，再放入混合有金刚石微粉和去离子水的悬浮液2中超声清洗，以除去表面的油脂、污染物，并提高氧化物衬底表面与金刚石之间的结合强度。所述步骤(1)中，金刚石微粉的目数为5000~20000，清洗时间为0.5~6 h。

[0030] (2) 将预处理过的YSZ单晶晶片衬底放置于镀膜室的旋转样品台上，调节衬底与等离子体激发源之间的距离为5~20 cm。所述步骤(2)中，样品台公转转速为2~8 r/min。

[0031] (3) 用真空抽气系统将镀膜室抽到本底真空为 1×10^{-4} ~ 5×10^{-4} Pa；通入惰性气体或氮气到真空室内，气体流量由流量计控制，开启旋转样品台，采用离子源对衬底表面进行刻蚀清洗5~15 min，然后冷却至室温。所述步骤(3)中，离子源清洗方法包括考夫曼离子源、射频离子源、霍尔离子源、阳极层离子源等；离子源溅射过程中，真空室气压为 4×10^{-2} ~ 1×10^{-1} Pa，氩离子能量为0.5~1.5 keV。

[0032] (4) 关闭离子源，打开样品台加热源和铱靶激发源，采用高纯铱靶材在YSZ单晶晶片衬底表面以不同速率依次沉积不同厚度的铱单晶薄膜3，得到YSZ基铱单晶薄膜复合衬底。所述步骤(4)中，铱单晶薄膜的制备方法包括电子束蒸发或磁控溅射技术；铱薄膜的厚度为20~200 nm，生长温度为400~1000 °C，生长速率为0.002~0.08 nm/s。

[0033] 图1是本发明中用于外延生长大尺寸单晶金刚石的YSZ基铱单晶薄膜复合衬底的制备示意图。下面通过实施例来进一步说明本发明，但不局限于以下实施例。

[0034] 实施例1：

[0035] 本实施例提供了一种用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法，其操作步骤如下：

[0036] (1) 将抛光的YSZ单晶晶片依次放入丙酮和乙醇溶液分别超声清洗10 min后，再放入混合有6000目金刚石微粉和去离子水的悬浮液中超声清洗1 h，以除去表面的油脂、污染

物,并提高氧化物衬底表面与金刚石之间的结合强度。

[0037] (2)将预处理过的YSZ单晶晶片衬底放置于镀膜室的旋转样品台上,调节衬底与等离子体激发源之间的距离为5 cm,样品台公转转速为3 r/min。

[0038] (3)用真空抽气系统将镀膜室抽到本底真空为 1×10^{-4} Pa;通入惰性气体或氮气到真空室内,气体流量由流量计控制,使真空室气压保持在 6×10^{-2} Pa,开启旋转样品台,采用考夫曼离子源对衬底表面进行刻蚀清洗5 min,氩离子能量为0.6 keV,然后冷却至室温。

[0039] (4)关闭离子源,打开样品台加热源和铪靶射频溅射激发源,采用高纯铪靶材在YSZ单晶晶片衬底表面以 ~ 0.003 nm/s的生长速率先沉积厚度为35~40 nm的铪单晶薄膜,然后再以 ~ 0.01 nm/s的生长速率沉积厚度为140~160 nm的铪单晶薄膜,两次沉积过程中生长温度均为 ~ 700 °C,从而得到YSZ基铪单晶薄膜复合衬底。

[0040] 实施例2:

[0041] 本实施例提供了一种用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,其操作步骤如下:

[0042] (1)将抛光的YSZ单晶晶片依次放入丙酮和乙醇溶液分别超声清洗10 min后,再放入混合有8000目金刚石微粉和去离子水的悬浮液中超声清洗2 h,以除去表面的油脂、污染物,并提高氧化物衬底表面与金刚石之间的结合强度。

[0043] (2)将预处理过的YSZ单晶晶片衬底放置于镀膜室的旋转样品台上,调节衬底与等离子体激发源之间的距离为10 cm,样品台公转转速为2 r/min。

[0044] (3)用真空抽气系统将镀膜室抽到本底真空为 1×10^{-4} Pa;通入惰性气体或氮气到真空室内,气体流量由流量计控制,使真空室气压保持在 8×10^{-2} Pa,开启旋转样品台,采用射频离子源对衬底表面进行刻蚀清洗15 min,氩离子能量为1 keV,然后冷却至室温。

[0045] (4)关闭离子源,打开样品台加热源和铪靶电子束激发源,采用高纯铪靶材在YSZ单晶晶片衬底表面以 ~ 0.006 nm/s的生长速率先蒸发沉积厚度为35~40 nm的铪单晶薄膜,然后再以 ~ 0.04 nm/s的生长速率沉积厚度为140~160 nm的铪单晶薄膜,两次沉积过程中生长温度均为 ~ 750 °C,从而得到YSZ基铪单晶薄膜复合衬底。

[0046] 实施例3:

[0047] 本实施例提供了一种用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的制备方法,其操作步骤如下:

[0048] (1)将抛光的YSZ单晶晶片依次放入丙酮和乙醇溶液分别超声清洗10 min后,再放入混合有6000目金刚石微粉和去离子水的悬浮液中超声清洗3 h,以除去表面的油脂、污染物,并提高氧化物衬底表面与金刚石之间的结合强度。

[0049] (2)将预处理过的YSZ单晶晶片衬底放置于镀膜室的旋转样品台上,调节衬底与等离子体激发源之间的距离为10 cm,样品台公转转速为2 r/min。

[0050] (3)用真空抽气系统将镀膜室抽到本底真空为 1×10^{-4} Pa;通入惰性气体或氮气到真空室内,气体流量由流量计控制,使真空室气压保持在 1×10^{-2} Pa,开启旋转样品台,采用考夫曼离子源对衬底表面进行刻蚀清洗10 min,氩离子能量为0.8 keV,然后冷却至室温。

[0051] (4)关闭离子源,打开样品台加热源和铪靶射频溅射激发源,采用高纯铪靶材在YSZ单晶晶片衬底表面以 ~ 0.009 nm/s的生长速率先沉积厚度为35~40 nm的铪单晶薄膜,然后再以 ~ 0.07 nm/s的生长速率沉积厚度为140~160 nm的铪单晶薄膜,两次沉积过程中生长

温度均为~700 °C,从而得到YSZ基铌单晶薄膜复合衬底。

[0052] 图2~图4分别示出了实施例1~3所制备的用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的截面扫描电镜照片。图中表明,衬底与铌单晶薄膜之间边界轮廓清晰,实施例1~3制备的铌薄膜厚度分别为180nm、193nm和185nm;同时均能明显观察到铌薄膜两次沉积过程的生长差异,在第一次低速率沉积阶段,铌薄膜表现为层状生长模式,在第二次高速率沉积阶段表现为柱状晶生长结构,并且沉积条件不同,可以从三个实施例中观察到铌薄膜柱状晶颗粒尺寸发生较大变化。

[0053] 图5~图7分别为实施例1~3所制备的用于外延生长大尺寸单晶金刚石的复合衬底的X射线衍射图谱。从图中看到,三个实施例均能在 47.1° 附近观察到较强的衍射峰,并且没有其它晶向衍射峰,表明沉积的铌薄膜具有明显的(200)晶体择优取向;另外,实施例1~3中复合衬底的(200)衍射峰的半峰宽分别为 0.62° 、 0.48° 和 0.45° ,明显小于文献中(Thin Solid Films Vol 650, 2018, 65~70)蓝宝石衬底上沉积的铌薄膜的半峰宽(0.96°),从而说明本发明制备的铌薄膜复合衬底具有较优的结晶取向和晶体质量,为实现大尺寸单晶金刚石的生长提供良好的异质外延技术基础和保障。

[0054] 最后应说明的是,上述各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细说明,本领域技术人员应当理解:制备方法上实际可采用的方案很多,凡依照本发明的权利要求所做的等同修改或替换,其相应技术方案本质均属于本发明的涵盖范围。

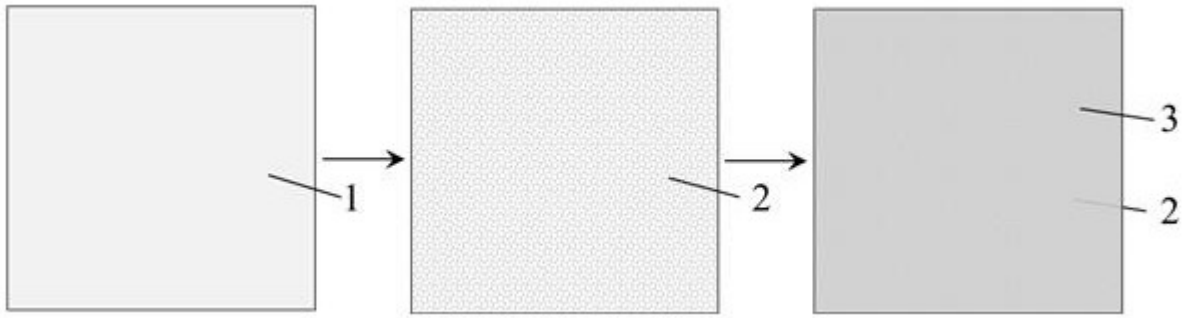


图1

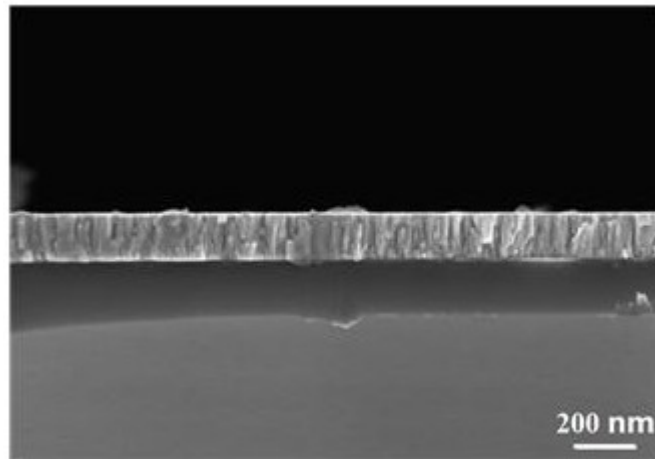


图2

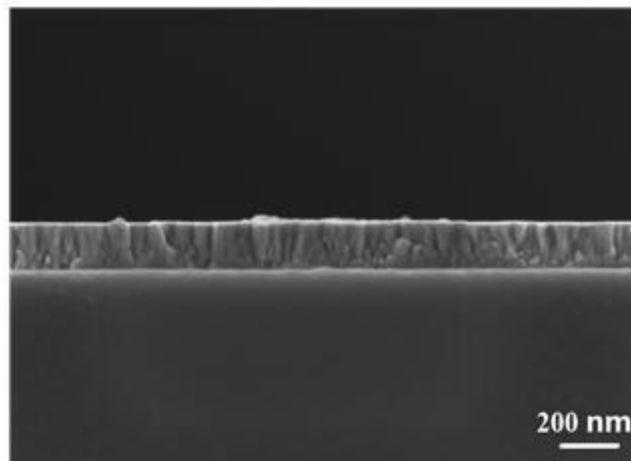


图3

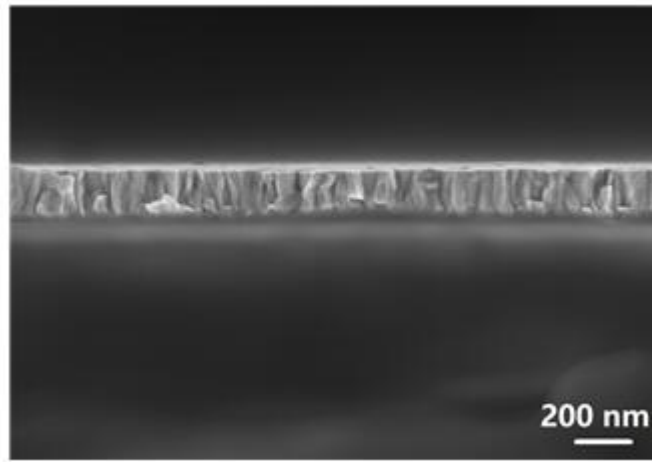


图4

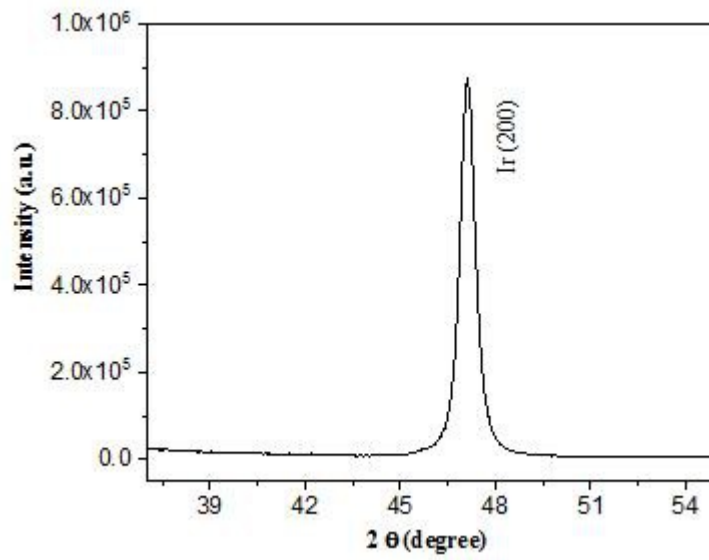


图5

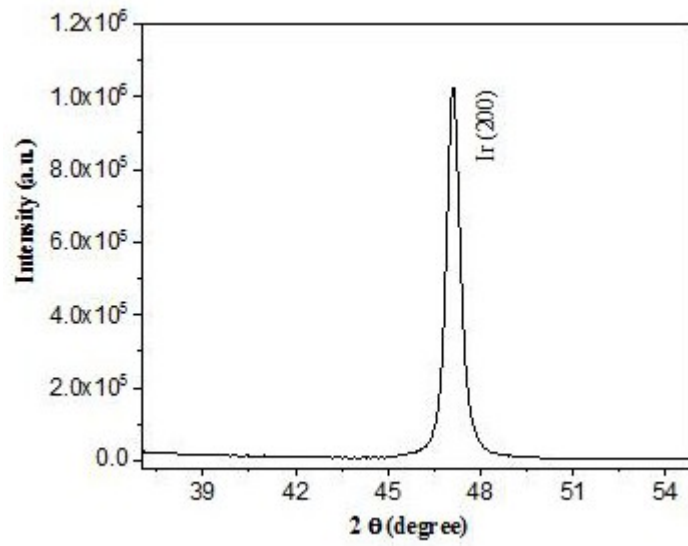


图6

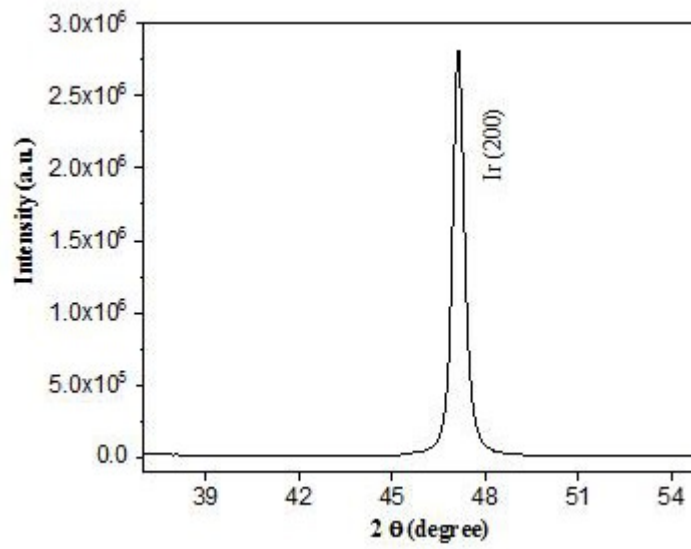


图7