



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107086175 A

(43)申请公布日 2017.08.22

(21)申请号 201710252866.5

G23C 16/34(2006.01)

(22)申请日 2017.04.18

G23C 16/30(2006.01)

G23C 28/00(2006.01)

(71)申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工
路2号

(72)发明人 秦福文 马春雨 白亦真 王德君
林国强

(74)专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 温福雪 侯明远

(51)Int.Cl.

H01L 21/02(2006.01)

H01L 29/267(2006.01)

G23C 14/35(2006.01)

G23C 14/16(2006.01)

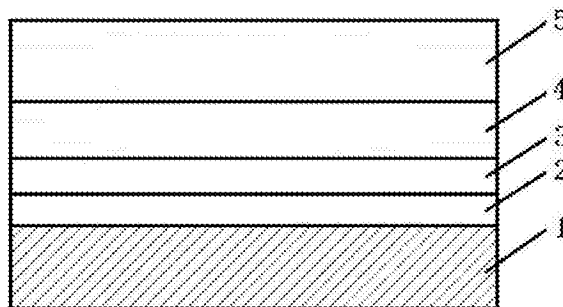
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜及制备方法

(57)摘要

本发明属于Ⅲ族氮化物薄膜和器件制造领域,提供了一种镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜及制备方法。具体是以金属为衬底,先使用磁控溅射方法在金属衬底上制备金层,再使用电子回旋共振-等离子体增强金属有机物化学气相沉积ECR-PEMOCVD方法,依次进行氢等离子体清洗金层、制备 $Mo_xW_{1-x}S_2$ 层、制备 $Al_yGa_zIn_{1-y-z}N$ 缓冲层和制备 $Al_yGa_zIn_{1-y-z}N$ 外延层。可在廉价的多晶甚至非晶金属衬底上制备出高晶体质量的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜。所制备的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜可直接作为GaN基器件的模板衬底等使用,具有广泛的应用前景。



1. 一种镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜,其特征在于,采用金属作为衬底,金属衬底(1)的上表面依次有金层(2)、 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层(3)、 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层(4)和 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层(5);

所述的金属衬底(1)是一层金属衬底或多层金属板/箔的复合金属衬底,金属衬底(1)的厚度为0.01~3mm;

所述的金层(2)的厚度为20~300nm;

所述的 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层(3)的厚度为0.65~6.5mm, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层(3)的组分值控制为: $0 \leq x \leq 1$;

所述的 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层(4)的厚度为10~200nm, $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层(4)的组分值控制为: $0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq 1-y-z \leq 1$;

所述 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层(5)的厚度为0.3~3 μm , $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层(5)的组分值控制为: $0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq 1-y-z \leq 1$ 。

2. 根据权利要求1所述的镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜,其特征在于,所述的金属衬底(1)是Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ag、Hf、Ta、W中的一种及以所述一种金属元素为主要成分的合金。

3. 一种权利要求1或2所述的镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜的制备方法,其特征在于,步骤如下:

步骤a. 磁控溅射方法制备金层(2):

将经化学物理法清洗并干燥预处理的金属衬底(1),布置在磁控溅射设备镀膜室内的料台上,当磁控溅射设备镀膜室的本底气压抽至 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \text{Pa}$,把料台上的金属衬底(1)加热至 $100 \text{ }^\circ\text{C} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$,当料台温度稳定后,向镀膜室中通入氩气,氩气流量为40~200sccm,使镀膜室气压控制为0.1~5Pa,当镀膜室气压稳定后,开启料台的直流偏压电源,对料台上的金属衬底(1)施加-200~0V的直流偏压,把金靶的射频溅射电源的功率设定为40~200W,开启金靶的射频溅射电源,开始在金属衬底(1)表面上进行溅射沉积金层(2),溅射时间为1~40min,使金层(2)的厚度控制为20~300nm;

步骤b. 氢等离子体清洗金层(2):

把溅射沉积上金层(2)的金属衬底(1)传送至装样室,再从装样室传送至真空反应室内的料台上,当真空反应室的本底气压抽至 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 后,把料台加热至室温~500 $^\circ\text{C}$,当料台温度稳定后,通过放电气体供气管路向石英杯放电室中通入氢气,氢气流量为50~200sccm,使真空反应室的气压控制为0.1~5Pa,当真空反应气压稳定后,把微波电源功率设定为300~1000W,开启微波放电,开始使用氢等离子体清洗金层(2),清洗时间为1~20min;

步骤c. ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层(3):

把料台加热至100~800 $^\circ\text{C}$,当料台温度稳定后,通过放电气体供气管路向石英杯放电室中通入硫化氢、氢气、氩气的混合气体,其中硫化氢流量为10~100sccm,氢气流量为0~100sccm,氩气流量0~100sccm,使真空反应室的气压控制为0.1~5Pa,当真空反应室的气压稳定后,把微波电源功率设定为300~1000W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路向真空反应室中通入所需的各金属有机物源,开始使用ECR-PEMOCVD方法在金层(2)上制备 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层(3),其中六羰基钼 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的摩尔流量为 $0 \sim 1 \times 10^{-5} \text{mol/min}$,六羰基钨 $\text{W}(\text{CO})_6$ 的摩尔流量为 $0 \sim 1 \times 10^{-5} \text{mol/min}$,使 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层

(3)的组分值控制为： $0 \leq x \leq 1$ ，使 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层(3)的厚度控制为 $0.65 \sim 6.5\text{nm}$ ；

步骤d. ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层(4)：

把料台加热至室温 $\sim 500^\circ\text{C}$ ，当料台温度稳定后，向石英杯放电室中通入氮气、氨气、氢气的混合气体，其中氮气流量为 $0 \sim 150\text{sccm}$ ，氨气流量为 $0 \sim 150\text{sccm}$ ，氢气流量 $0 \sim 50\text{sccm}$ ，使真空反应室的气压控制为 $0.1 \sim 5\text{Pa}$ ，当真空反应室的气压稳定后，把微波电源功率设定为 $300 \sim 1000\text{W}$ ，开启微波放电以产生等离子体，当微波放电稳定后，再通过气相金属有机物供气管路向真空反应室中通入所需的各金属有机物源，开始使用ECR-PEMOCVD方法在 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层(3)上制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层(4)，其中三甲基镓TMGa的摩尔流量为 $0 \sim 1 \times 10^{-5}\text{mol/min}$ ，三甲基铝TMAI的摩尔流量为 $0 \sim 1 \times 10^{-5}\text{mol/min}$ ，三甲基铟TMIIn的摩尔流量为 $0 \sim 1 \times 10^{-5}\text{mol/min}$ ，使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层(4)的组分值控制为： $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq 1-y-z \leq 1$ ，使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层(4)的厚度控制为 $20 \sim 300\text{nm}$ ；

步骤e. ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层(5)：

当料台温度达到 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 后，开始使用ECR-PEMOCVD方法在 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层(4)上制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层(5)，其微波放电过程同步骤d，使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层(5)的组分值控制为： $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq 1-y-z \leq 1$ ，使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层(5)的厚度控制为 $0.3 \sim 3\mu\text{m}$ 。

镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于Ⅲ族氮化物薄膜和器件制造领域,特别涉及镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜及制备方法,具体是以金属为衬底,先使用磁控溅射方法在金属衬底上制备金层,再使用电子回旋共振-等离子体增强金属有机物化学气相沉积(Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition, ECR-PEMOCVD)方法,依次进行氢等离子体清洗金层、制备 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层、制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层和制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层。

背景技术

[0002] 氮化铝镓铟($\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$,包括氮化铝 AlN 、氮化镓 GaN 、氮化铟 InN 及其固溶体)作为第三代半导体材料,具有宽直接带隙、高热导率、化学稳定性好且抗辐射等优点,可广泛用于制造高效率的蓝绿光半导体发光二极管(LED)、半导体激光器(LD)、高效率太阳能电池及高频高功率电子器件等。通过调节 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 的组分可获得从0.7eV(InN)一直到6.2eV(AlN)的连续可调直接带隙,即采用单一体系的Ⅲ族氮化物半导体材料,就可制造出从近红外光一直到深紫外光的光电器件等。

[0003] 因同质单晶衬底过于昂贵,目前Ⅲ族氮化物器件如 GaN 基LED等多使用蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、碳化硅(SiC)和硅(Si)等异质单晶衬底。与上述单晶异质衬底相比,多晶或非晶的普通金属衬底兼有大面积、廉价、导电、导热和柔性等优点,有利于制备大功率 GaN 基LED、柔性高效率太阳能电池、紫外光探测器等,并降低器件成本。

[0004] 目前已有一些采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、电子回旋共振-等离子体增强金属有机物化学气相沉积(ECR-PEMOCVD)、分子束外延(MBE)和脉冲激光沉积(PLD)等方法在单晶金属衬底上制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜和器件的方法。由于金属衬底与 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜之间通常存在着较大的晶格失配和热膨胀系数失配,且一些金属与 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜在高温下会发生有害反应,所以需要选择合适的金属衬底和低温的生长方法。而对于多晶或非晶的普通金属衬底,还必须选择合适的高结晶材料做中间层,才能在普通金属衬底上制备出高晶体质量的 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜。

发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种制备方法先进,制备成本低,晶体质量高的镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜及制备方法,以克服已有技术的不足。

[0006] 本发明实现其目的的主导技术构想是:由于金在500℃或更高的温度下不与任何硫化物发生反应,且由金-钼和金-钨二元相图可知,在800℃以下,钨和钼在金中的溶解度都非常低,因而在镀金的金属衬底表面上更容易制备出高质量大尺寸的单层或多层的二硫化钼钨 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ (包括二硫化钼 MoS_2 、二硫化钨 WS_2 及其固溶体)晶体薄膜,而使用该 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层做中间层材料,可实现后续 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 膜的外延生长。特别是 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 的a轴晶格常数(如 MoS_2 :0.3160nm; WS_2 :0.3154nm)与 GaN 的a轴晶格常数0.3189nm相近,与某些组分的

$\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 的a轴晶格常数可以实现完全匹配,这能大大降低 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延膜中的失配位错和失配应力,有利于在多晶或非晶的普通金属衬底上制备低位错密度、低应力、无翘曲的高晶体质量 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延膜。

[0007] 在金属衬底上制备金层的诸多方法当中,磁控溅射方法具有金层致密,大面积均匀,厚度可控,重复性好,金层与金属衬底结合力好的优点。而在制备 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 和 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜的诸多方法中,电子回旋共振-等离子体增强金属有机物化学气相沉积(ECR-PEMOCVD)方法可以提供反应所需的多种高活性的等离子体源,而不需要像常规MOCVD等方法那样依靠高温裂解气体来提供反应粒子,因而可以使 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 和 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 的制备温度均降低到 800°C 以下,低温制备工艺有利于降低金属衬底与后续各膜层之间因热膨胀系数不同而导致的热失配应力,也有利于抑制金属衬底及 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层中的各种杂质向后续 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 中的扩散,有利于提高 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 的晶体质量。

[0008] 在采用ECR-PEMOCVD设备和方法制备 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 和 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 时,直接参与微波放电的主要有氮气、氨气、氢气、硫化氢、氙气及其两种或两种以上的混合气体,可根据需要提供高密度的氮等离子体源、氢等离子体源以及硫等离子体源等。金属有机物源可使用六羰基钼 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、六羰基钨 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、三甲基铝TMA1、三甲基镓TMGa、三甲基铟TMIIn等,以分别提供钼源、钨源、铝源、镓源和铟源等。通过调控上述各反应气体的流量可以方便地制备不同组分含量的 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 和 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜。

[0009] 本发明实现其目的技术方案是:

[0010] 镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜,采用金属作为衬底,在金属衬底的一侧表面上,从内到外依次有金层, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层, $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层, $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层。

[0011] 由以上所给出的第一技术方案可以明了,本发明所述的镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜,是由金属衬底以及依次沉积镀覆在金属衬底一侧表面上的金层, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层和两层 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 层所构成。从而在廉价的多晶甚至非晶的金属衬底上也能制备出高晶体质量的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜,实现了本发明的初衷。

[0012] 在上述技术方案中,本发明还主张,所述金属衬底是一层金属衬底或多层金属板/箔的复合金属衬底,金属衬底的厚度为 $0.01\sim 3\text{mm}$;所述金层的厚度为 $20\sim 300\text{nm}$;所述 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层的厚度为 $0.65\sim 6.5\text{mm}$, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层的组分值控制为: $0\leq x\leq 1$;所述 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层的厚度为 $10\sim 200\text{nm}$, $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层的组分值控制为: $0\leq y\leq 1,0\leq z\leq 1,0\leq 1-y-z\leq 1$;所述 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层的厚度为 $0.3\sim 3\mu\text{m}$, $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层的组分值控制为: $0\leq y\leq 1,0\leq z\leq 1,0\leq 1-y-z\leq 1$ 。但不局限于此。所述金属衬底的厚度,应视所应用的III族氮化物器件的实际使用需要而定。例如:应用于大功率GaN基器件的金属衬底,就可能要厚一点;而应用于低功率或柔性GaN基器件的金属衬底,就可能要薄一点。

[0013] 在上述技术方案中,本发明还主张,所述金属衬底是Mg,Al,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Zr,Mo,Ag,Hf,Ta,W中的一种及以所述一种金属元素为主要成分的合金。特别是热膨胀系数与 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 相近甚至匹配的导电导热性好的金属衬底具有更好的效果。但不局限于此。当然并不排除上述金属元素与Si,C,O,N中的一种或多种元素形成的与GaN热膨胀系数相近的其他导电导热衬底。出于性价比考虑,特别主张采用Ti,Cr,Zr,Mo, $\text{Mo}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$ 和 $\text{W}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}$ 金属衬底。

[0014] 本发明实现其第二目的的技术方案是：

[0015] 镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钼钨膜的制备方法，依次包括以下顺序步骤：a.磁控溅射方法制备金层；b.氢等离子体清洗金层；c.ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层；d.ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层；e.ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层。

[0016] 所述的a.磁控溅射方法制备金层的具体步骤和工艺策略为：将经化学物理法清洗并干燥预处理的金属衬底，布置在磁控溅射设备镀膜室内的料台上，当磁控溅射设备镀膜室的本底气压抽至 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ，把料台上的金属衬底加热至 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ，当料台温度稳定后，向镀膜室中通入氩气，氩气流量为 $40 \sim 200 \text{sccm}$ ，使镀膜室气压控制为 $0.1 \sim 5 \text{Pa}$ ，当镀膜室气压稳定后，开启料台的直流偏压电源，对料台上的金属衬底施加 $-200 \sim 0 \text{V}$ 的直流偏压，把金靶的射频溅射电源的功率设定为 $40 \sim 200 \text{W}$ ，开启金靶的射频溅射电源，开始在金属衬底表面上进行溅射沉积金层，溅射时间为 $1 \sim 40 \text{min}$ ，使金层的厚度控制为 $20 \sim 300 \text{nm}$ 。

[0017] 当金属衬底上溅射沉积金层的时间完成后，关闭金靶的射频溅射电源和料台的直流偏压电源，关闭氩气气源，把料台温度设定为 30°C 开始降温，降温过程中继续维持抽真空设备运转，当料台温度降低到 30°C 后，关闭抽真空设备，向磁控溅射设备镀膜室中充入高纯氮气至一个大气压时，取出已溅射沉积上金层的金属衬底，并把它尽快放入ECR-PEMOCVD设备上的充满高纯氮气的手套箱中待用。

[0018] 所述的b.氢等离子体清洗金层的具体步骤和工艺策略为：把溅射沉积上金层的金属衬底从ECR-PEMOCVD设备的手套箱传送至装样室，再从装样室传送至真空反应室内的料台上，当真空反应室的本底气压抽至 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 后，把料台加热至室温 $\sim 500^\circ\text{C}$ ，当料台温度稳定后，通过放电气体供气管路向石英杯放电室中通入氢气，氢气流量为 $50 \sim 200 \text{sccm}$ ，使真空反应室的气压控制为 $0.1 \sim 5 \text{Pa}$ ，当真空反应室的气压稳定后，把微波电源功率设定为 $300 \sim 1000 \text{W}$ ，开启微波放电，开始使用氢等离子体清洗金层，清洗时间为 $1 \sim 20 \text{min}$ 。

[0019] 所述的c.ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层的具体步骤和工艺策略为：把料台加热至 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ ，当料台温度稳定后，通过放电气体供气管路向石英杯放电室中通入硫化氢、氢气、氩气的混合气体，其中硫化氢流量为 $10 \sim 100 \text{sccm}$ ，氢气流量为 $0 \sim 100 \text{sccm}$ ，氩气流量 $0 \sim 100 \text{sccm}$ ，使真空反应室的气压控制为 $0.1 \sim 5 \text{Pa}$ ，当真空反应室的气压稳定后，把微波电源功率设定为 $300 \sim 1000 \text{W}$ ，开启微波放电以产生等离子体，当微波放电稳定后，再通过气相金属有机物供气管路向真空反应室中通入所需的各金属有机物源，开始使用ECR-PEMOCVD方法在金层上制备 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层，其中六羰基钼 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的摩尔流量为 $0 \sim 1 \times 10^{-5} \text{mol/min}$ ，六羰基钨 $\text{W}(\text{CO})_6$ 的摩尔流量为 $0 \sim 1 \times 10^{-5} \text{mol/min}$ ，使 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层的组分值控制为： $0 \leq x \leq 1$ ，使 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层的厚度控制为 $0.65 \sim 6.5 \text{nm}$ 。

[0020] 所述的d.ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层的具体步骤和工艺策略为：把料台加热至室温 $\sim 500^\circ\text{C}$ ，当料台温度稳定后，向石英杯放电室中通入氮气、氨气、氢气的混合气体，其中氮气流量为 $0 \sim 150 \text{sccm}$ ，氨气流量为 $0 \sim 150 \text{sccm}$ ，氢气流量 $0 \sim 50 \text{sccm}$ ，使真空反应室的气压控制为 $0.1 \sim 5 \text{Pa}$ ，当真空反应室的气压稳定后，把微波电源功率设定为 $300 \sim 1000 \text{W}$ ，开启微波放电以产生等离子体，当微波放电稳定后，再通过气相金属有机物供气

管路向真空反应室中通入所需的各金属有机物源,开始使用ECR-PEMOCVD方法在 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层上制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层,其中三甲基镓TMGa的摩尔流量为 $0\sim 1\times 10^{-5}\text{mol/min}$,三甲基铝TMA1的摩尔流量为 $0\sim 1\times 10^{-5}\text{mol/min}$,三甲基铟TMIIn的摩尔流量为 $0\sim 1\times 10^{-5}\text{mol/min}$,使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层的组分值控制为: $0\leq y\leq 1, 0\leq z\leq 1, 0\leq 1-y-z\leq 1$,使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层的厚度控制为 $20\sim 300\text{nm}$ 。

[0021] 所述的e. ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层的具体步骤和工艺策略为:当料台温度达到 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 后,开始使用ECR-PEMOCVD方法在 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层上制备 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层,其微波放电过程同步骤d,使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层的组分值控制为: $0\leq y\leq 1, 0\leq z\leq 1, 0\leq 1-y-z\leq 1$,使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层的厚度控制为 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0022] 生长完 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层后,关断各金属有机物源,把温度设定为 20°C 开始降温,降温过程中维持步骤e的其它制备工艺不变,当温度降低到 300°C 后,终止微波放电,并有序关闭ECR-PEMOCVD设备。

[0023] 所有的气体流量均由气体质量流量控制器控制。

[0024] 本发明的有益效果是:使用磁控溅射方法可在金属衬底表面上制备出薄膜致密、大面积均匀、厚度可控、重复性好、与金属衬底结合力好的金层。由于金与硫化物难以发生反应,且金中的溶钨量和溶钨量都很低,所以在镀金金属衬底上能制备出高质量大尺寸的单层或多层的 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 晶体薄膜。而利用a轴晶格常数与 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 层近于匹配的 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层做中间层材料,能实现后续 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 膜的外延生长,并大大降低 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延膜中的失配位错和失配应力,最终在多晶或非晶的普通金属衬底上也能制备出低应力、无翘曲的高晶体质量 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延膜。本发明所使用的ECR-PEMOCVD设备和方法,可以使金属衬底的氢等离子体清洗温度以及 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层、 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 层的沉积温度均降低到 800°C 以下。而使用 800°C 以下的低温制备工艺,一方面可使用不耐高温的金属衬底,并抑制金属衬底和 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层中的杂质向 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜中的扩散,能提高 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜的晶体质量;另一方面也能降低金属衬底与 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 薄膜也可抑制氮和铟的挥发,能获得氮空位缺陷少的高铟组分 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延膜。

[0025] 本发明的镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钨钨膜可直接作为GaN基器件的模板衬底等使用,具有广泛的应用前景。

附图说明

[0026] 图1是本发明所述镀金金属衬底上的氮化铝镓铟/二硫化钨钨膜的结构示意图。

[0027] 图2是本发明所述制备方法的工艺流程图。

[0028] 图3是本发明所使用的ECR-PEMOCVD设备(发明专利:ZL201210247144.8)的结构示意图。

[0029] 图中:1金属衬底;2金层;3 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层;4 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层;5 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层;

[0030] 8氢气、硫化氢、氩气、氮气、氨气及其混合气体共用的放电气体供气管路;

[0031] 9真空度计量器;15真空反应室;16可调长度的微波耦合天线;17圆筒形谐振腔;

[0032] 18谐振腔内的活塞短路器;19永磁铁环;20石英杯;21气相金属有机物供气管路;

[0033] 21-1气相金属有机物供应环;22磁场线圈支撑圆筒;23电加热器;24料台;

[0034] 25磁动/气动送料装置。

具体实施方式

[0035] 以下结合附图和技术方案,进一步说明本发明的具体实施方式。

[0036] 实施例之一,如附图1,2,3所示。

[0037] 一种使用磁控溅射设备和ECR-PEMOCVD设备(发明专利:ZL201210247144.8),在钨铜合金($W_{0.80}Cu_{0.20}$)衬底上低温制备如附图1所示的 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N/Mo_{0.50}W_{0.50}S_2$ 膜的连续工艺步骤为:

[0038] a.磁控溅射方法制备金层2:首先将厚度为2mm且表面抛光的 $W_{0.80}Cu_{0.20}$ 衬底1按甲苯、丙酮、乙醇和去离子水的顺序各超声清洗3次,每次5min,再经高纯氮气吹干后布置在磁控溅射设备镀膜室内的料台上,当磁控溅射设备镀膜室的本底气压抽至 $2 \times 10^{-4}Pa$,把料台温度设定为 $300^{\circ}C$,开始对料台上的 $W_{0.80}Cu_{0.20}$ 衬底1进行加热,当料台温度稳定在 $300^{\circ}C$ 后,向镀膜室中通入氩气,氩气流量为120sccm,使镀膜室气压控制为2Pa,当镀膜室气压稳定后,开启料台的直流偏压电源,对料台上的 $W_{0.80}Cu_{0.20}$ 金属衬底1施加-50V的直流偏压,再把金靶的射频溅射电源的功率设定为80W,开启金靶的射频溅射电源,开始在 $W_{0.80}Cu_{0.20}$ 金属衬底1表面上溅射沉积金层2,溅射时间为5min,使金层2的厚度控制为50nm。

[0039] 当 $W_{0.80}Cu_{0.20}$ 衬底1上溅射沉积金层2的时间完成后,关闭金靶的射频溅射电源和料台的直流偏压电源,关闭氩气气源,把料台温度设定为 $30^{\circ}C$ 开始降温,降温过程中继续维持抽真空设备运转,当料台温度降低到 $30^{\circ}C$ 后,关闭抽真空设备,向磁控溅射设备镀膜室中充入高纯氮气至一个大气压时,取出已溅射沉积上金层2的 $W_{0.80}Cu_{0.20}$ 衬底1,并把它尽快放入ECR-PEMOCVD设备上的充满高纯氮气的手套箱中待用。

[0040] 以下顺序制备步骤均在ECR-PEMOCVD设备上实施:

[0041] b.氢等离子体清洗金层2:把溅射沉积上金层2的 $W_{0.80}Cu_{0.20}$ 衬底1从ECR-PEMOCVD设备的手套箱传送至装样室,再从装样室传送至真空反应室15内的料台24上,当真空反应室15的本底气压抽至 $1 \times 10^{-4}Pa$ 后,把料台24的温度设定为 $400^{\circ}C$,开始加热升温,当料台24的温度稳定在 $450^{\circ}C$ 后,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中通入氢气,氢气流量为100sccm,使真空反应室15的气压控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波电源放电,开始使用氢等离子体清洗金层2,清洗时间为20min,完毕后关闭微波电源。

[0042] c.ECR-PEMOCVD方法制备 $Mo_{0.50}W_{0.50}S_2$ 层3:把料台24的温度继续稳定在 $450^{\circ}C$,把氢气流量调整为10sccm,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中再通入硫化氢和氩气,其中硫化氢流量为40sccm,氩气流量50sccm,使真空反应室15的气压继续控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中同时通入六羰基钼 $Mo(CO)_6$ 和六羰基钨 $W(CO)_6$,其中六羰基钼 $Mo(CO)_6$ 的摩尔流量为 $2.3 \times 10^{-6}mol/min$,六羰基钨 $W(CO)_6$ 的摩尔流量为 $2.7 \times 10^{-6}mol/min$,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备 $Mo_{0.50}W_{0.50}S_2$ 层3,使 $Mo_xW_{1-x}S_2$ 层3的组分值控制为: $x=0.5$,使 $Mo_{0.50}W_{0.50}S_2$ 层3的厚度控制为3.25nm,完毕后关闭微波电源,关闭硫化氢、氢气、氩气、六羰基钼 $Mo(CO)_6$ 和六羰基钨 $W(CO)_6$ 气体。

[0043] d.ECR-PEMOCVD方法制备 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 缓冲层4:把料台24的温度加热至400

℃,当料台24的温度稳定在400℃后,再通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中通入氮气、氨气,其中氮气流量为90sccm,氨气流量为10sccm,使真空反应室15的气压控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中同时通入三甲基铝TMA1、三甲基镓TMGa和三甲基铟TMIIn,其中三甲基铝TMA1的摩尔流量为 1.3×10^{-6} mol/min,三甲基镓TMGa的摩尔流量为 3.2×10^{-6} mol/min,三甲基铟TMIIn的摩尔流量为 4.6×10^{-7} mol/min,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 缓冲层4,使 $Al_yGa_zIn_{1-y-z}N$ 缓冲层4的组分值控制为: $y = 0.40$ 、 $z = 0.50$ 、 $1-y-z = 0.10$,使 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 缓冲层4的厚度控制为20nm,完毕后关闭微波电源,关闭氮气、氨气和三甲基铝TMA1、三甲基镓TMGa、三甲基铟TMIIn气体。

[0044] e. ECR-PEMOCVD方法制备 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 外延层5:把料台24的温度加热至650℃,当料台24的温度稳定在650℃后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中同时通入三甲基铝TMA1、三甲基镓TMGa和三甲基铟TMIIn,其中三甲基铝TMA1的摩尔流量为 1.3×10^{-6} mol/min,三甲基镓TMGa的摩尔流量为 3.2×10^{-6} mol/min,三甲基铟TMIIn的摩尔流量为 4.6×10^{-7} mol/min,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 外延层5,使 $Al_yGa_zIn_{1-y-z}N$ 外延层5的组分值控制为: $y = 0.40$ 、 $z = 0.50$ 、 $1-y-z = 0.10$,使 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 外延层5的厚度控制为3μm。

[0045] 生长完 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 外延层5后,关断三甲基铝TMA1、三甲基镓TMGa和三甲基铟TMIIn气体,把温度设定为30℃开始降温,降温过程中维持步骤e的其它制备工艺不变,当温度降低到300℃后,终止微波放电并有序关闭ECR-PEMOCVD设备。

[0046] 使用上述步骤,是在镀金的 $W_{0.80}Cu_{0.20}$ 衬底上制备出的 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N/Mo_{0.50}W_{0.50}S_2$ 膜,其中 $Mo_{0.50}W_{0.50}S_2$ 层3由规则取向的等边三角形晶片堆积而成,三角形晶片的平均边长尺寸大于45μm,表面粗糙度低于1nm。而 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 外延层5的平均晶粒尺寸大于1.8μm,表面粗糙度低于2.3nm。X射线衍射测试结果显示 $Al_{0.40}Ga_{0.50}In_{0.10}N$ 外延层5为单一c轴取向生长,其(002)晶面的高分辨X射线衍射的摇摆曲线半高宽小于320弧秒。

[0047] 实施例之二,如附图1,2,3所示。

[0048] 一种使用磁控溅射设备和ECR-PEMOCVD设备(发明专利:ZL201210247144.8),在钼铜合金($Mo_{0.85}Cu_{0.15}$)衬底上低温制备如附图1所示的GaN/MoS₂膜的连续工艺步骤为:

[0049] a. 磁控溅射方法制备金层2:首先将厚度为2mm且表面抛光的 $Mo_{0.85}Cu_{0.15}$ 衬底1按甲苯、丙酮、乙醇和去离子水的顺序各超声清洗3次,每次5min,再经高纯氮气吹干后布置在磁控溅射设备镀膜室内的料台上,当磁控溅射设备镀膜室的本底气压抽至 2×10^{-4} Pa,把料台温度设定为300℃,开始对料台上的 $Mo_{0.85}Cu_{0.15}$ 衬底1进行加热,当料台温度稳定在300℃后,向镀膜室中通入氩气,氩气流量为120sccm,使镀膜室气压控制为2Pa,当镀膜室气压稳定后,开启料台的直流偏压电源,对料台上的 $Mo_{0.85}Cu_{0.15}$ 衬底1施加-50V的直流偏压,再把金靶的射频溅射电源的功率设定为80W,开启金靶的射频溅射电源,开始在 $Mo_{0.85}Cu_{0.15}$ 衬底1表面上溅射沉积金层2,溅射时间为5min,使金层2的厚度控制为50nm。

[0050] 当 $Mo_{0.85}Cu_{0.15}$ 衬底1上镀制金层2的时间完成后,关闭金靶的射频溅射电源和料台的直流偏压电源,关闭氩气气源,把料台温度设定为30℃开始降温,降温过程中继续维持抽真空设备运转,当料台温度降低到30℃后,关闭抽真空设备,向磁控溅射设备镀膜室中充入

高纯氮气至一个大气压时,取出已溅射沉积上金层2的 $\text{Mo}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$ 衬底1,并把它尽快放入ECR-PEMOCVD设备上的充满高纯氮气的手套箱中待用。

[0051] 以下顺序制备步骤均在ECR-PEMOCVD设备上实施:

[0052] b. 氢等离子体清洗金层2:把溅射沉积上金层2的 $\text{Mo}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$ 衬底1从ECR-PEMOCVD设备的手套箱传送至装样室,再从装样室传送至真空反应室15内的料台24上,当真空反应室15的本底气压抽至 1×10^{-4} Pa后,把料台24的温度设定为 400°C ,开始加热升温,当料台24的温度稳定在 450°C 后,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中通入氢气,氢气流量为100sccm,使真空反应室15的气压控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波电源放电,开始使用氢等离子体清洗金层2,清洗时间为20min,完毕后关闭微波电源。

[0053] c. ECR-PEMOCVD方法制备 MoS_2 层3:把料台24的温度继续稳定在 450°C ,把氢气流量调整为10sccm,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中再通入硫化氢和氩气,其中硫化氢流量为40sccm,氩气流量50sccm,使真空反应室15的气压继续控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中通入所需的六羰基钼 $\text{Mo}(\text{CO})_6$,六羰基钼 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的摩尔流量为 5×10^{-6} mol/min,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备 MoS_2 层3,使 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层3的组分值控制为: $x=1$,使 MoS_2 层3的厚度为3.25nm,完毕后关闭微波电源,关闭硫化氢、氢气、氩气及六羰基钼 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 气体。

[0054] d. ECR-PEMOCVD方法制备GaN缓冲层4:把料台24的温度加热至 300°C ,当料台24的温度稳定在 300°C 后,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中通入氮气、氨气,其中氮气流量为90sccm,氨气流量为10sccm,使真空反应室15的气压控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中通入三甲基镓TMGa,三甲基镓TMGa的摩尔流量为 6.4×10^{-6} mol/min,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备GaN缓冲层4,使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层4的组分值控制为: $y=0, z=1, 1-y-z=0$,使GaN缓冲层4的厚度控制为20nm,完毕后关闭微波电源,关闭氮气、氨气和三甲基镓TMGa气体。

[0055] e. ECR-PEMOCVD方法制备GaN外延层5:把料台24的温度加热至 600°C ,当料台24的温度稳定在 600°C 后,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中通入氮气、氨气,其中氮气流量为90sccm,氨气流量为10sccm,使真空反应室15的气压控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中通入三甲基镓TMGa,三甲基镓TMGa的摩尔流量为 6.8×10^{-6} mol/min,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备GaN外延层5,使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层5的组分值控制为: $y=0, z=1, 1-y-z=0$,使GaN外延层5的厚度控制为 $3\mu\text{m}$ 。

[0056] 生长完GaN外延层5后,关断三甲基镓TMGa气体,把料台24的温度设定为 30°C 开始降温,降温过程中维持步骤e的其它制备工艺不变,当料台24的温度降低到 300°C ,终止微波放电并有序关闭ECR-PEMOCVD设备。

[0057] 使用上述步骤,是在镀金的 $\text{Mo}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$ 衬底上制备出的GaN/ MoS_2 膜,其中 MoS_2 层3由规则取向的等边三角形晶片堆积而成,三角形晶片的平均边长尺寸大于 $50\mu\text{m}$,表面粗糙

度低于1nm。而GaN外延层5的平均晶粒尺寸大于2.2 μm ,表面粗糙度低于1.5nm。X射线衍射测试结果显示GaN外延层5为单一c轴取向生长,其(002)晶面的高分辨X射线衍射的摇摆曲线半高宽小于280弧秒。

[0058] 实施例之三,如附图1,2,3所示。

[0059] 一种使用磁控溅射设备和ECR-PEMOCVD设备(发明专利:ZL201210247144.8),在钛(Ti)衬底上低温制备如附图1所示的 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{WS}_2$ 膜的连续工艺步骤为:

[0060] a.磁控溅射方法制备金层2:首先将厚度为1mm且表面抛光的Ti衬底1按甲苯、丙酮、乙醇和去离子水的顺序各超声清洗3次,每次5min,再经高纯氮气吹干后布置在磁控溅射设备镀膜室内的料台上,当磁控溅射设备镀膜室的本底真空抽至 $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$,把料台温度设定为450 $^{\circ}\text{C}$,开始对料台上的Ti衬底1进行加热,当料台温度稳定在450 $^{\circ}\text{C}$ 后,向镀膜室中通入氩气,氩气流量为80sccm,使镀膜室气压控制为0.5Pa,当镀膜室气压稳定后,开启料台的直流偏压电源,对料台上的Ti衬底1施加-40V的直流偏压,再把金靶的射频溅射电源的功率设定为80W,开启金靶的射频溅射电源,开始在Ti衬底1表面上溅射沉积金层2,溅射时间为6min,使金层2的厚度控制为50nm。

[0061] 当Ti衬底1上镀制金层2的时间完成后,关闭金靶的射频溅射电源和料台的直流偏压电源,关闭氩气气源,把料台温度设定为30 $^{\circ}\text{C}$ 开始降温,降温过程中继续维持抽真空设备运转,当料台温度降低到30 $^{\circ}\text{C}$ 后,关闭抽真空设备,向磁控溅射设备镀膜室中充入高纯氮气至一个大气压时,取出已溅射沉积上金层2的Ti衬底1,并把它尽快放入ECR-PEMOCVD设备上的充满高纯氮气的手套箱中待用。

[0062] 以下顺序制备步骤均在ECR-PEMOCVD设备上实施:

[0063] b.氢等离子体清洗金层2:把溅射沉积上金层2的Ti衬底1从ECR-PEMOCVD设备的手套箱传送至装样室,再从装样室传送真空反应室15内的料台24上,当真空反应室15的本底气压抽至 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 后,把料台24的温度设定为500 $^{\circ}\text{C}$,开始加热升温,当料台24的温度稳定在500 $^{\circ}\text{C}$ 后,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中通入氢气,氢气流量为100sccm,使真空反应室15的气压控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波电源放电,开始使用氢等离子体清洗金层2,清洗时间为20min,完毕后关闭微波电源。

[0064] c.ECR-PEMOCVD方法制备 WS_2 层3:把料台24的温度继续稳定在500 $^{\circ}\text{C}$,把氢气流量调整为10sccm,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中再通入硫化氢和氩气,其中硫化氢流量为40sccm,氩气流量50sccm,使真空反应室15的气压继续控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为650W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中通入所需的六羰基钨 $\text{W}(\text{CO})_6$,六羰基钨 $\text{W}(\text{CO})_6$ 的摩尔流量为 $5.4 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{min}$,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备 WS_2 层3,使 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ 层3的组分值控制为: $x=0$,使 WS_2 层3的厚度为3.25nm,完毕后关闭微波电源,关闭硫化氢、氢气、氩气及六羰基钨 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 气体。

[0065] d.ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 缓冲层4:把料台24的温度加热至450 $^{\circ}\text{C}$,当料台24的温度稳定后,再通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中通入氮气、氨气,其中氮气流量为90sccm,氨气流量为10sccm,使真空反应室15的气压控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为750W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放

电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中通入三甲基铝TMA1和三甲基镓TMGa,其中三甲基铝TMA1的摩尔流量为 1.3×10^{-6} mol/min,三甲基镓TMGa的摩尔流量为 3.84×10^{-6} mol/min,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 缓冲层4,使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 缓冲层4的组分值控制为: $y=0.40$ 、 $z=0.60$ 、 $1-y-z=0$,使 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 缓冲层4的厚度控制为20nm,完毕后关闭微波电源,关闭氮气、氨气和三甲基铝TMA1、三甲基镓TMGa气体。

[0066] e. ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 外延层5:把料台24的温度加热至750℃,当料台24的温度稳定在750℃后,通过放电气体供气管路8向石英杯20放电室中通入氮气、氨气,其中氮气流量为90sccm,氨气流量为10sccm,使真空反应室15的气压控制为0.5Pa,当真空反应室15的气压稳定后,把微波电源功率设定为750W,开启微波放电以产生等离子体,当微波放电稳定后,再通过气相金属有机物供气管路21向真空反应室15中同时通入三甲基铝TMA1和三甲基镓TMGa,其中三甲基铝TMA1的摩尔流量为 1.3×10^{-6} mol/min,三甲基镓TMGa的摩尔流量为 3.84×10^{-6} mol/min,开始使用ECR-PEMOCVD方法制备 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 外延层5,使 $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_{1-y-z}\text{N}$ 外延层5的组分值控制为: $y=0.40$ 、 $z=0.60$ 、 $1-y-z=0$,使 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 外延层5的厚度控制为3μm。

[0067] 生长完 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 外延层5后,关断三甲基铝TMA1、三甲基镓TMGa和三甲基铟TMIIn气体,把料台24的温度设定为30℃开始降温,降温过程中维持步骤e的其它制备工艺不变,当料台24的温度降低到300℃后,终止微波放电并有序关闭ECR-PEMOCVD设备。

[0068] 使用上述步骤,是在镀金的Ti金属衬底上制备出的 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}/\text{WS}_2$ 膜,其中 WS_2 层3由规则取向的等边三角形晶片堆积而成,三角形晶片的平均边长尺寸大于50μm,表面粗糙度低于1nm。而 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 外延层5的平均晶粒尺寸大于2.0μm,表面粗糙度低于2.5nm。X射线衍射测试结果显示 $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$ 外延层5为单一c轴取向生长,其(002)晶面的高分辨X射线衍射的摇摆曲线半高宽小于300弧秒。

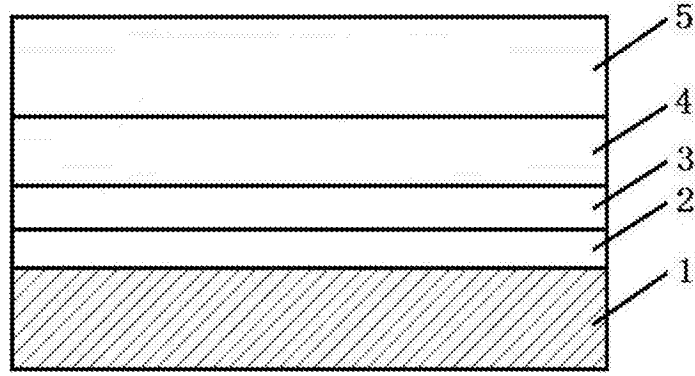


图1

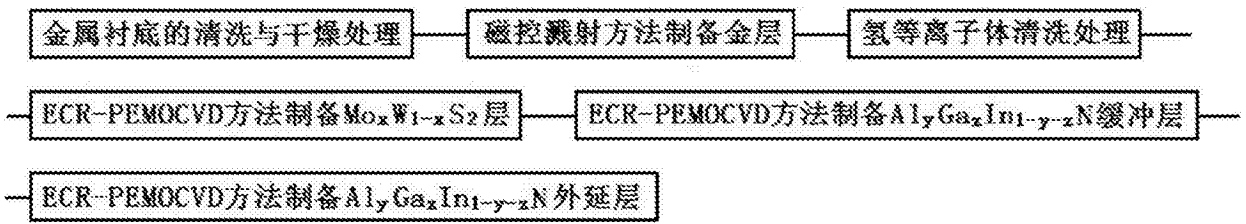


图2

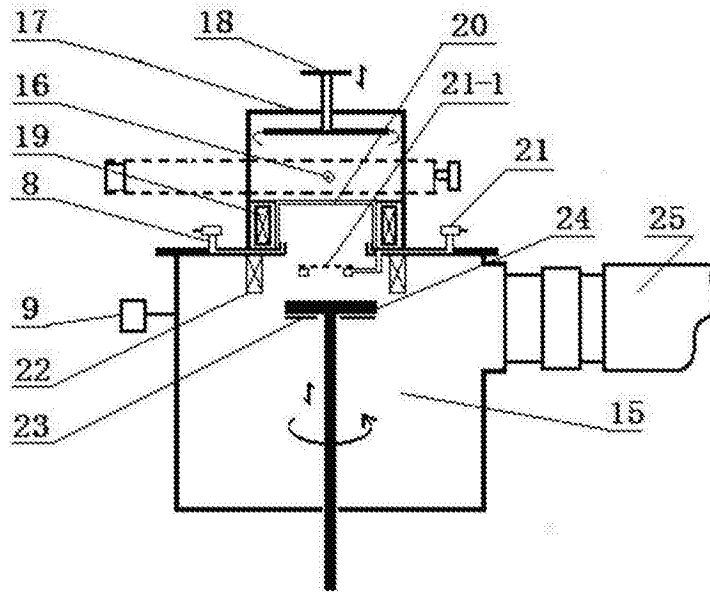


图3