



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103474356 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201310426153.8

(22)申请日 2013.09.17

(73)专利权人 深圳丹邦投资集团有限公司

地址 518057 广东省深圳市高新技术产业园北区郎山一路8号

(72)发明人 刘萍

(74)专利代理机构 深圳新创友知识产权代理有限公司 44223

代理人 江耀纯

(51) Int. Cl.

H01L 21/363(2006.01)

G23C 16/40(2006.01)

审查员 田丽娟

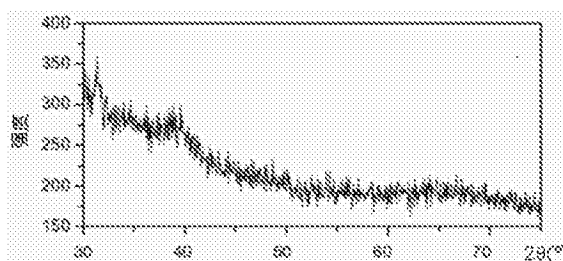
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种氮氧锌薄膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氮氧锌薄膜的制备方法,采用射频磁控溅射,以体积分数99.9-99.999%的氮化锌靶为溅射靶材,靶材与衬底的距离为20-150mm,在一定的射频频率下,以体积分数99.9-99.999%的氩气为溅射气体,衬底温度为25-150℃,在0.5-5W/cm²的功率密度下实施溅射,溅射室的背景真空小于1×10⁻⁷托,先以所述氩气预溅射一段时间,再以体积分数99.9-99.999%的氧气为反应气体,氧气流量0.1-60sccm,氩气流量5-100sccm,溅射压强0.1-10.0Pa,获得氮氧锌薄膜,其中,Zn原子数占51-66%,N:O=1:3~2:1。本发明解决了氮在氧化锌中固溶度低的问题,制备得到的n型氮氧锌薄膜的载流子迁移率较高,电阻率较低。



1. 一种氮氧锌薄膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

采用射频磁控溅射,以体积百分数为99.9-99.999%的氮化锌靶为溅射靶材,溅射靶材与衬底的距离为20-150mm,在一定的射频频率下,以体积百分数为99.9-99.999%的氩气为溅射气体,衬底温度为25-150℃,在1-3W/cm²的功率密度下实施溅射,溅射室的背景真空小于 1×10^{-7} 托,先以所述氩气预溅射一段时间,当不通入氮气时,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气为反应气体,氧气流量为4-10sccm,氩气流量为10-30sccm;或者当通入氮气时,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气以及以体积百分数为99.9-99.999%的氮气作为反应气体,所述氮气流量为20-40sccm,氧气流量为10-20sccm,氩气流量为40-80sccm;溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜,所述氮氧锌薄膜中,Zn原子数占51-66%,N:O=1:3~2:1,所述氮氧锌薄膜呈非晶态。

2. 如权利要求1所述的氮氧锌薄膜的制备方法,其特征在于:所述预溅射时间为10min。

3. 如权利要求1所述的氮氧锌薄膜的制备方法,其特征在于:所述溅射频率为13.56MHz。

4. 一种氮氧锌薄膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:采用射频磁控溅射,以体积百分数为99.9-99.999%的氮化锌靶为溅射靶材,溅射靶材与衬底的距离为20-150mm,射频频率13.56MHz,以体积百分数为99.9-99.999%的氩气为溅射气体,衬底温度为25-150℃,在1-3W/cm²的功率密度下实施溅射,溅射室的背景真空小于 1×10^{-7} 托,先以所述氩气预溅射10min,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气为反应气体,氧气流量为4-10sccm,氩气流量为10-30sccm,溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜;或者,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气和体积百分数为99.9-99.999%的氮气为反应气体,所述氮气流量为20-40sccm,氧气流量为10-20sccm,氩气流量为40-80sccm,溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜,所述氮氧锌薄膜中,Zn原子数占55-65%,N:O=1:1。

一种氮氧锌薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体薄膜的制备,特别是涉及一种氮氧锌薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 在近十几年的时间中,以硅材料TFT为驱动单元的液晶显示器件以其体积小、重量轻、品质高等一系列优点获得了迅速发展,并成为主流的信息显示终端。然而随着人们对显示器件分辨率、响应速度、稳定性等性能要求的提高,以硅材料为有源层的TFT暴露出一系列的问题,而与目前在液晶显示器有源驱动矩阵中广泛采用的非晶硅TFT相比,氧化物半导体TFT具有如下优势:(1)场效应迁移率高;(2)开关比高;(3)制备工艺温度低;(4)可以制作大面积非晶薄膜,均匀性好,具有良好一致的电学特性;(5)受可见光影响小,比非晶硅薄膜晶体管稳定;(6)可以制作成透明器件。在平板显示领域,氧化物TFT技术几乎满足包括AMOLED驱动、快速超大屏幕液晶显示、3D显示等诸多显示模式的所有要求。在柔性显示方面,衬底材料不能承受高温,而氧化物TFT的制备工艺温度低,与柔性衬底兼容,因而具备较大优势。

[0003] 传统的IGZO薄膜晶体管由于在IGZO薄膜中存在氧空位,因此其载流子迁移率相对较低,且存在稳定性问题。而以氮氧锌ZnON作为有源层的TFT显示出更高的迁移率,目前获得广泛的关注。典型的,采用锌靶,氧气、氮气作为反应气体,反应磁控溅射工艺制备ZnON有源层,通过调节氧、氮的流量来控制薄膜中氧、氮含量。由于采用氮气作为掺杂源来制备ZnON薄膜,无法提供足够的活性氮,从而氮在氧化锌中的固溶度低,导致在薄膜生长过程中主要发生氧与锌的反应,导致工艺窗口窄,制备得到的n型氮氧锌薄膜载流子迁移率较低,电阻率较高,性能还达不到TFT的要求。而为了解决氮在氧化锌中固溶度低的问题,通常要求氮流量高达300-500sccm,进而又导致溅射镀膜速度慢,溅射功率高,原材料消耗大的问题。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是:弥补上述现有技术的不足,提出一种氮氧锌薄膜的制备方法,解决了氮在氧化锌中固溶度低的问题,制备得到的n型氮氧锌薄膜的载流子迁移率较高,电阻率较低,以氮氧锌薄膜为有源层的TFT性能很好。

[0005] 本发明的技术问题通过以下的技术方案予以解决:

[0006] 一种氮氧锌薄膜的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 采用射频磁控溅射,以体积百分数为99.9-99.999%的氮化锌靶为溅射靶材,溅射靶材与衬底的距离为20-150mm,在一定的射频频率下,以体积百分数为99.9-99.999%的氩气为溅射气体,衬底温度为25-150℃,在0.5-5W/cm²的功率密度下实施溅射,溅射室的背景真空小于1×10⁻⁷托,先以所述氩气预溅射一段时间,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气为反应气体,氧气流量为0.1-60sccm,氩气流量为5-100sccm,溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜,所述氮氧锌薄膜中,Zn原子数占51-66%,N:O=1:3~2:1。

[0008] 本发明采用氮化锌靶,采用氩气溅射,在溅射产物中观察到高浓度的活性氮原子,不需要采用传统的高流量的氮气的反应溅射方式,活性氮足够多,氮容易引入氮氧锌薄膜中,氮在氧化锌中固溶度较高,制备得到的n型氮氧锌薄膜的载流子迁移率较高,电阻率较低,基于该薄膜的薄膜晶体管的迁移率更高,稳定性更好。

[0009] 优选地,当不通入氮气时,所述氧气流量为4-10sccm,所述氩气流量为10-30sccm。

[0010] 由于氮化锌的溅射镀膜本质上氮是欠缺的,且氧的活性强,需准确控制各气体的流量,采用以上的优选流量可以达到优化的结果,获得的氮氧锌薄膜呈非晶态,其表面平整。

[0011] 优选地,还通入体积百分数为99.9-99.999%的氮气作为反应气体, $0\text{sccm}<\text{氮气流量}\leq 100\text{sccm}$ 。

[0012] 当通入氮气时,进一步优选地,所述氮气流量为20-40sccm,氧气流量为10-20sccm,氩气流量为40-80sccm。

[0013] 通入氮气后,氧气流量与通入的氮气流量有关,氧气流量可以大幅提高,调控更加容易,通入氮气后,一方面可以补偿氮的缺失,另一方面可以提高氧的流量,达到控制容易的目的,即薄膜中的氮氧比例更容易调节,氮氧锌薄膜的载流子迁移率进而更容易调节,但是仍然不需要采用传统反应溅射中高流量的氮气。

[0014] 优选地,所述预溅射时间为10min。

[0015] 预溅射以氩气为工作气体,预溅射10min较好,以去除氮化锌靶表面一层,保证靶面清洁,不会污染薄膜。

[0016] 优选地,在 $1-3\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度下实施溅射。

[0017] 一种氮氧锌薄膜的制备方法,包括如下步骤:采用射频磁控溅射,以体积百分数为99.9-99.999%的氮化锌靶为溅射靶材,溅射靶材与衬底的距离为20-150mm,射频频率13.56MHz,以体积百分数为99.9-99.999%的氩气为溅射气体,衬底温度为25-150℃,在 $1-3\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度下实施溅射,溅射室的背景真空小于 1×10^{-7} 托,先以所述氩气预溅射10min,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气为反应气体,氧气流量为4-10sccm,氩气流量为10-30sccm,溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜;或者,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气和体积百分数为99.9-99.999%的氮气为反应气体,所述氮气流量为20-40sccm,氧气流量为10-20sccm,氩气流量为40-80sccm,溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜,所述氮氧锌薄膜中,Zn原子数占55-65%,N:O=1:1。

[0018] 在以上的方案下,ZnON薄膜呈非晶态,非晶ZnON薄膜的表面平整,氮氧锌薄膜中,Zn原子数占55-65%,N:O=1:1,采用Accent HL5500PC型Hall效应测试系统测试载流子浓度和Hall迁移率,随着氧分压提高,载流子浓度降低,优化条件下的载流子浓度较低 $\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$,Hall迁移率达到 $50\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

附图说明

[0019] 图1为实例1所制备的氮氧锌薄膜的XRD图;

[0020] 图2为实例3所制备的氮氧锌薄膜晶体管的结构图。

具体实施方式

[0021] 下面对照附图并结合优选的实施方式对本发明作进一步说明。

[0022] 本发明提供一种氮氧锌薄膜的制备方法,在一个实施方式中,包括如下步骤:

[0023] 采用射频磁控溅射,以体积百分数为99.9-99.999%的氮化锌靶为溅射靶材,溅射靶材与衬底的距离为20-150mm,在一定的射频频率下,以体积百分数为99.9-99.999%的氩气为溅射气体,衬底温度为25-150℃,在0.5-5W/cm²的功率密度下实施溅射,溅射室的背景真空小于 1×10^{-7} 托,先以所述氩气预溅射一段时间,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气为反应气体,氧气流量为0.1-60sccm,氩气流量为5-100sccm,溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜,所述氮氧锌薄膜中,Zn原子数占51-66%,N:O=1:3~2:1。

[0024] 其中,背景真空是镀膜前需要达到的真空度,越高越好,否则,残余气体如氧气将会对薄膜产生很大影响;衬底温度在25-150℃内实施溅射都是可行的,但保持在室温25℃是较经济的。

[0025] 优选地,当不通入氮气时,所述氧气流量为4-10sccm,所述氩气流量为10-30sccm。

[0026] 优选地,还通入体积百分数为99.9-99.999%的氮气作为反应气体,0sccm<氮气流量 \leq 100sccm。当通入氮气时,进一步优选地,所述氮气流量为20-40sccm,氧气流量为10-20sccm,氩气流量为40-80sccm。

[0027] 优选地,所述预溅射时间为10min。

[0028] 优选地,在1-3W/cm²的功率密度下实施溅射。

[0029] 在另一个实施方式中,包括如下步骤:采用射频磁控溅射,以体积百分数为99.9-99.999%的氮化锌靶为溅射靶材,溅射靶材与衬底的距离为20-150mm,射频频率13.56MHz,以体积百分数为99.9-99.999%的氩气为溅射气体,衬底温度为25-150℃,在1-3W/cm²的功率密度下实施溅射,溅射室的背景真空小于 1×10^{-7} 托,先以所述氩气预溅射10min,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气为反应气体,氧气流量为4-10sccm,氩气流量为10-30sccm,溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜;或者,再以体积百分数为99.9-99.999%的氧气和体积百分数为99.9-99.999%的氮气为反应气体,所述氮气流量为20-40sccm,氧气流量为10-20sccm,氩气流量为40-80sccm,溅射压强控制在0.1-10.0Pa之间,获得所述氮氧锌薄膜,所述氮氧锌薄膜中,Zn原子数占55-65%,N:O=1:1。

[0030] 以下通过更具体的实施例对本发明进一步说明。

[0031] 实施例1

[0032] 采用射频磁控溅射,以99.99%的氮化锌靶为溅射靶材,氮化锌靶与衬底的距离为60mm,射频频率13.56MHz,以99.999%的氩气为溅射气体,99.999%的氧气为反应气体,气体的比例通过气体流量计控制。样品生长时衬底温度保持在25℃,溅射的功率密度为2W/cm²,溅射室的背景真空为 0.8×10^{-7} 托,预溅射10min。氧气流量为6sccm,不通入氮气,氩气流量为20sccm,溅射压强为1.3Pa。

[0033] 制备得到的薄膜的化学组成中,Zn原子数占58%,氮与氧的原子数比N:O=1:1。采用Accent HL5500PC型Hall效应测试系统测试载流子浓度和Hall迁移率,载流子浓度较低 $\sim 10^{17}$ cm⁻³,Hall迁移率为50cm²/Vs。薄膜呈非晶态,非晶ZnON薄膜的表面平整,ZnON薄膜的XRD图如图1所示。

[0034] 一种以氮氧锌作为有源层的氮氧锌薄膜晶体管采用顶栅结构,如图2所示,包括基板1、形成在基板1上的源极2、漏极3和氮氧锌半导体有源层4,其中源极2和漏极3分别与氮

氧锌半导体有源层4接触,在氮氧锌半导体有源层4上覆盖一层栅极绝缘层5、以及在栅极绝缘层5上的栅极6,沟道区域位于源极2和漏极3之间,其中,栅极6与绝缘层5以及沟道区域可以形成自对准。该结构的优势在于氮氧锌半导体层被栅极绝缘层覆盖,受到绝缘层和栅极的保护,不需要另外的保护层或另外的保护工艺,不会受环境或工艺因素的影响且没有增加额外的工艺处理步骤。TFT的场效应迁移率达到 $47\text{cm}^2/\text{Vs}$

[0035] 本实施例的氮氧锌薄膜晶体管的制造方法包括下列步骤:

[0036] (1)基板1可以是玻璃、石英、硅片或其它柔性基板如塑料等,在基板1上沉积导电层,沉积方式可以采用热蒸发、电子束蒸发、磁控溅射等,导电层可以是钛、银、金、铬、铝、铜、钼、钽、钨等或透明导电膜,也可以是这些导电材料的合金,既可以是单层结构,也可以是以这些导电层构成的多层结构。优选的采用磁控溅射金属钛Mo,导电层厚度在 10nm - 1000nm 之间,较佳厚度为 200nm ,溅射的背景真空度小于 1×10^{-6} 托。

[0037] (2)采用湿法或干法刻蚀导电层形成源极2和漏极3。

[0038] (3)之后在源极2、漏极3和基板1上按照实施例1的工艺条件沉积氮氧锌薄膜,所形成的ZnON薄膜厚度为 5 - 2000nm ,较优的厚度为 50nm 。

[0039] (4)在氮氧锌薄膜上形成栅极绝缘薄膜,栅极绝缘薄膜的沉积方式可以采用PECVD、PLD、电子束蒸发、磁控溅射及ALD,可由氮化硅(SiN_x)、氧化硅(SiO_2)、氮氧化硅、氧化铝、氧化钇或 HfO_2 等制成,优化地,采用ALD技术,在室温下沉积厚度 100nm 的a-SiO_x栅极绝缘薄膜,沉积的背景真空小于 1×10^{-6} 托。

[0040] (5)在栅极绝缘薄膜上形成栅极金属层,栅极金属层的沉积方式可以采用热蒸发、电子束蒸发、磁控溅射等技术。

[0041] (6)采用湿法或干法刻蚀栅极金属层形成栅极6,再以栅极6为掩膜,干法刻蚀栅极绝缘薄膜形成与栅极6图案一致的栅极绝缘层5。

[0042] (7)采用湿法刻蚀氮氧锌薄膜形成氮氧锌半导体有源层4。

[0043] 实施例2

[0044] 采用射频磁控溅射,以99.99%的氮化锌靶为溅射靶材,氮化锌靶与衬底的距离为 60mm ,所用的射频频率 13.56MHz ,以99.999%的氩气为溅射气体,99.999%的氧气为反应气体,气体的比例通过气体流量计控制。样品生长时衬底温度保持在 25°C ,溅射功率 $3.3\text{W}/\text{cm}^2$,溅射室的背景真空为 0.9×10^{-7} 托,预溅射 10min 。氧气流量为 1sccm ,不通入氮气,氩气流量保持为 50sccm ,溅射压强为 1.5Pa 。

[0045] 制备得到的薄膜的化学组成中,Zn原子数占66%,氮与氧的原子数比 $\text{N}:\text{O}=2:1$ 。采用Accent HL5500PC型Hall效应测试系统测试载流子浓度和Hall迁移率,载流子浓度较高,约为 $2.06 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$,Hall迁移率为 $12\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。薄膜中氧不足,薄膜呈多晶态,多晶ZnON薄膜的表面不平整。按照实施例1中的TFT结构,场效应迁移率达到 $8\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。尽管载流子浓度高,但是散射作用也强,导致载流子迁移率并不高,且薄膜晶体管的漏电流也高,开关比为 10^{-5} 。

[0046] 实施例3

[0047] 采用射频磁控溅射,以99.99%的氮化锌靶为溅射靶材,氮化锌靶与衬底的距离为 60mm ,所用的射频频率 13.56MHz ,以99.999%的氩气为溅射气体,99.999%的氧气为反应气体,气体的比例通过气体流量计控制。样品生长时衬底温度保持在 25°C ,溅射的功率密度为 $2.2\text{W}/\text{cm}^2$,溅射室的背景真空为 0.7×10^{-7} 托,预溅射 10min 。氧流量为 25sccm ,不通入氮

气,氩流量保持为50sccm,溅射压强为1.0Pa。

[0048] 制备得到的薄膜的化学组成中,Zn原子数占51%,氮与氧的原子数比N:O=1:3,氮原子不足。采用Accent HL5500PC型Hall效应测试系统测试载流子浓度和Hall迁移率,载流子浓度低于 10^{17}cm^{-3} ,Hall迁移率为 $11\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。薄膜呈非晶和微晶的混合态。按照实施例1中的TFT结构,场效应迁移率达到 $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0049] 实施例4

[0050] 采用射频磁控溅射,以99.99%的氯化锌靶为溅射靶材,氯化锌靶与衬底的距离为60mm,所用的射频频率13.56MHz,以99.999%的氩气为溅射气体,99.999%的氧气为反应气体,气体的比例通过气体流量计控制。样品生长时衬底温度保持在 25°C ,溅射的功率密度为 $3.5\text{W}/\text{cm}^2$,溅射室的背景真空为 0.8×10^{-7} 托,预溅射10min。氧流量为20sccm,氮气流量30sccm,氩流量为50sccm,溅射压强为1.3Pa。

[0051] 制备得到的薄膜的化学组成中,Zn原子数占59%,氮与氧的原子数比为N:O=1:1。采用Accent HL5500PC型Hall效应测试系统测试载流子浓度和Hall迁移率,载流子浓度较低 $\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$,Hall迁移率约为 $52\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。薄膜呈非晶态,非晶ZnON薄膜的表面平整。按照实施例1中的TFT结构,场效应迁移率达到 $48\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0052] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干等同替代或明显变型,而且性能或用途相同,都应当视为属于本发明的保护范围。

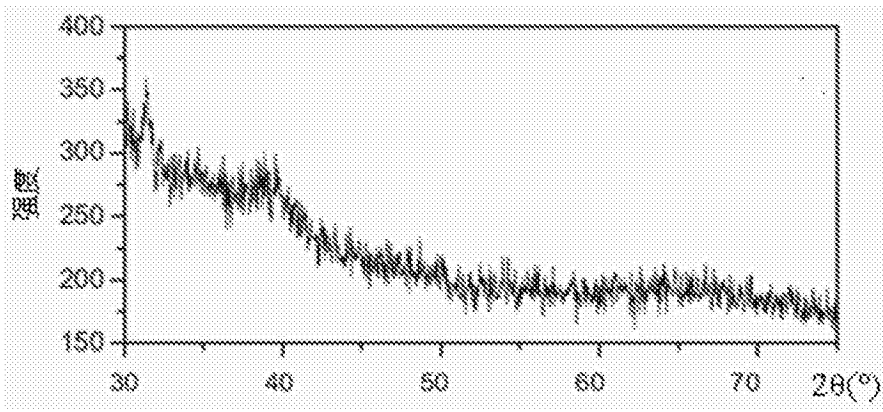


图1

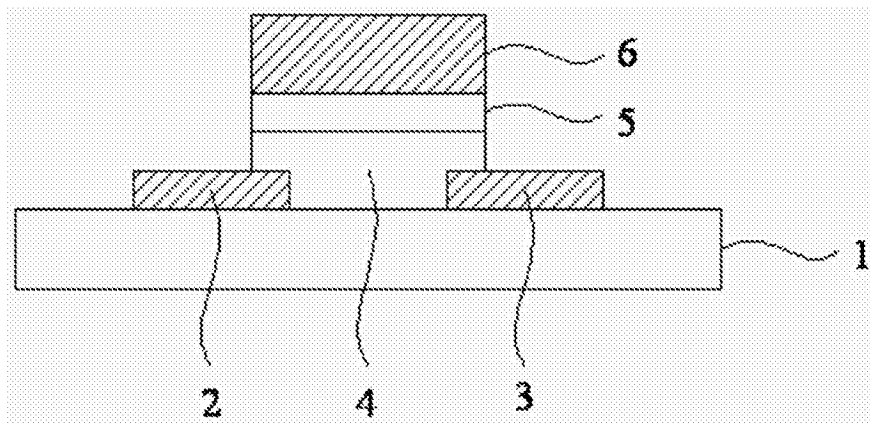


图2