

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16930**

(13) **С1**

(46) **2013.04.30**

(51) МПК

C 23C 18/16 (2006.01)

C 30B 29/16 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА**

(21) Номер заявки: а 20101309

(22) 2010.09.07

(43) 2012.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Бондаренко Виталий Парфирович; Клышко Алексей Александрович; Чубенко Евгений Борисович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) VIJAYAN T.A. et al. Sci. Technol. Adv.

Mater., 2008. V. 9, 035007.

EP 0877099 A1, 1998.

WO 2008/145099 A1.

JP 04268078 A, 1992.

JP 04268077 A, 1992.

JP 63259082 A, 1988.

RU 2139596 C1, 1999.

RU 2202138 C2, 2003.

(57)

Способ формирования слоя кристаллического оксида цинка, включающий химическое формирование оксида цинка из водного раствора цинката натрия при комнатной температуре, **отличающийся** тем, что химическое формирование оксида цинка осуществляют за счет преобразования слоя алюминия на поверхности подложки при последовательной обработке в водном растворе цинката натрия, содержащем гидроксид натрия в количестве 50-140 г/л и оксид цинка в количестве 10-40 г/л, водном растворе азотной кислоты и повторной обработке в водном растворе цинката натрия и деионизованной воде.

Данное изобретение относится к электронной технике, а именно к технологии изготовления полупроводниковых приборов.

Низкотемпературные методы формирования полупроводниковых соединений, такие, как химическое осаждение, обладают рядом преимуществ. Низкая температура процесса делает их совместимыми с технологией изготовления полупроводниковых приборов, так как они не приводят к увеличению термической нагрузки на уже сформированные в подложке р-п переходы и слои. Эти методы также не требуют дорогостоящего оборудования и просты в реализации.

Известен способ формирования слоев кристаллического оксида цинка химическим осаждением из водного раствора, содержащего хлорид цинка, гексаметилентетрамин, этиленгликоль. На исходную подложку наносят золь оксида цинка для формирования затравочного слоя. Далее подложку погружают на 12 ч в указанный выше раствор, находящийся при температуре 95 °С в закрытой емкости. Затем подложку извлекают, промывают и сушат. Недостатками метода являются большая длительность процесса, низкая адгезия сформированных слоев оксида цинка к подложке.

ВУ 16930 С1 2013.04.30

ВУ 16930 С1 2013.04.30

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ, предложенный в [2], в котором формирование слоев кристаллического оксида цинка осуществляется методом химического осаждения. При этом исходная подложка сначала погружается в раствор цинката натрия, находящегося при комнатной температуре, а затем подложка погружается в емкость с деионизованной водой с температурой, близкой к точке кипения (95 °С). При этом цинкат натрия разлагается с образованием оксида цинка и гидроксида натрия. Часть оксида цинка при этом оседает на подложку. Процедуру многократно (до 100 раз) повторяют до получения слоя кристаллического оксида цинка нужной толщины. Недостатками метода являются отклонение состава полученных слоев кристаллического оксида цинка от стехиометрического и большое количество проводимых технологических операций.

Задача данного изобретения - получение слоя кристаллического оксида цинка высокого качества, обладающего высокой эффективностью экситонной люминесценции, на подложках из различных материалов. Для решения данной задачи предлагается следующее.

Способ формирования слоя кристаллического оксида цинка, включающий в себя химическое формирование оксида цинка из водного раствора цинката натрия при комнатной температуре, отличается тем, что химическое формирование оксида цинка осуществляют за счет преобразования слоя алюминия на поверхности подложки при последовательной обработке в водном растворе цинката натрия, содержащем гидроксид натрия в количестве 50-140 г/л и оксид цинка в количестве 10-40 г/л, водном растворе азотной кислоты и повторной обработке в водном растворе цинката натрия и деионизованной воде.

Для реализации предложенного способа на подложку, изготовленную из следующих материалов: монокристаллический кремний, поликристаллический кремний, стекло, сапфир, ситалл, керамика и другие, напыляют слой алюминия толщиной 0,1-2 мкм. Максимальная толщина слоя алюминия ограничена адгезией к материалу подложки и предельными механическими напряжениями. Минимальная толщина слоя алюминия выбирается исходя из необходимости либо полного преобразования металлического слоя в слой оксида цинка, либо частичного преобразования. Во втором случае непреобразованная часть слоя алюминия может служить в качестве электрического контакта к слою оксида цинка. Также могут быть использованы подложки, состоящие полностью из алюминия. В этом случае слой алюминия не напыляют.

Подложку погружают в водный раствор цинката натрия, содержащий 50-140 г/л NaOH и 10-40 г/л ZnO. Температура раствора 15-25 °С. Время выдержки подложки составляет 30-40 с. Далее подложку помещают в деионизованную воду на 5-15 мин, после чего сушат на центрифуге. В результате проведенной обработки на подложке формируется слой кристаллического оксида цинка, характеризующийся высокой шероховатостью поверхности и содержащий большую долю аморфного оксида цинка и металлического цинка. Для повышения качества слоя оксида цинка слой, сформированный в растворе цинката натрия, удаляют в 10-20 об. % раствора азотной кислоты и после промывки в деионизованной воде проводят повторную обработку подложки в растворе цинката натрия состава, указанного выше, при температуре 15-25 °С. Время повторной обработки составляет 10-120 с. Далее подложку помещают в деионизованную воду на 5-15 мин и сушат на центрифуге.

Пример 1.

На рабочую сторону подложки монокристаллического кремния дырочного типа проводимости марки КДБ-0,005 с кристаллографической ориентацией (100) напыляют слой алюминия толщиной 1 мкм. Подложку помещают в водный раствор следующего состава, г/л:

NaOH	130
ZnO	35.

Температура раствора равна 20 °С. Обработку проводят в течение 40 с. Далее подложку выдерживают 20 с в 10 %-ном водном растворе HNO₃ и промывают в деионизованной воде. Вторичную обработку проводят в течение 10 с в том же растворе. Затем подложку

промывают и помещают в емкость с деионизованной водой на 10 мин. Далее подложку сушат на центрифуге. На фиг. 1 приведен спектр фотолюминесценции, полученной по такому способу, слоев кристаллического оксида цинка. На спектре фотолюминесценции видна интенсивная полоса фотолюминесценции, связанная с рекомбинацией свободных экситонов с максимумом на длине волны 380 нм, что говорит о высоком качестве полученного слоя кристаллического оксида цинка. На фиг. 2 приведена электронная фотография поперечного скола образца. На поверхности подложки видны грани отдельных кристаллов оксида цинка (темный слой), а также остаточный аморфный слой алюминия (светлый слой). Толщина остаточного слоя алюминия составляет 0,2-0,3 мкм, толщина слоя кристаллического оксида цинка составляет 0,2 мкм.

Пример 2.

На рабочую сторону подложки монокристаллического кремния электронного типа проводимости марки КЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (100) напыляют слой алюминия толщиной 1 мкм. Подложку помещают в водный раствор следующего состава, г/л:

NaOH	50
ZnO	10.

Температура раствора равна 20 °С. Обработку проводят в течение 40 с. Далее подложку выдерживают 10 с в 10 %-ном водном растворе HNO_3 и промывают в деионизованной воде. Вторичную обработку проводят в течение 120 с в том же растворе. Затем подложку промывают и помещают в емкость с деионизованной водой на 10 мин. Далее подложку сушат на центрифуге. Толщина остаточного слоя алюминия на поверхности кремниевой пластины после обработки, проведенной по данному методу, составляет 0,1 мкм, толщина слоя кристаллического оксида цинка составляет 0,4 мкм.

Пример 3.

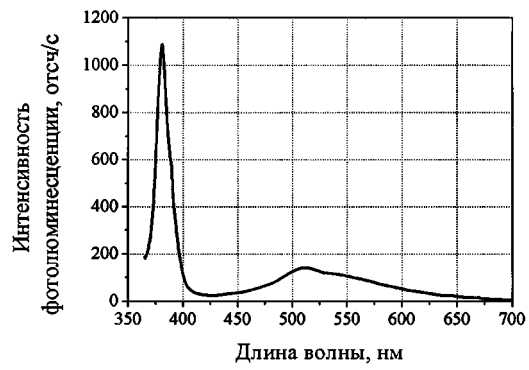
Алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм помещают в водный раствор следующего состава, г/л:

NaOH	140
ZnO	40.

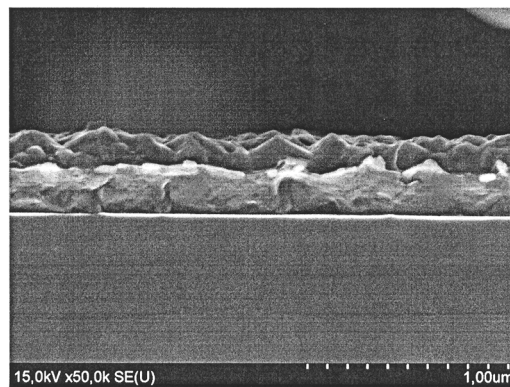
Температура раствора равна 20 °С. Обработку проводят в течение 40 с. Далее подложку выдерживают 10 с в 10 %-ном водном растворе HNO_3 и промывают в деионизованной воде. Вторичную обработку проводят в течение 10 с в том же растворе. Затем подложку промывают и помещают в емкость с деионизованной водой на 10 мин. Далее подложку сушат на центрифуге. Толщина полученного слоя кристаллического оксида цинка составляет 0,2 мкм.

Источники информации:

1. Long T., Yin S., Takabatake K., Zhnag P., Sato T. Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods and Nanodisks from Zinc Chloride Aqueous Solution // *Nanoscale Res. Lett.* - 2009. - Vol. 4. - P. 247-253.
2. Vijayan T.A., Chandramohan R., Valanarasu S., Thimmalai J., Venkateswaran S., Mahalingam T., Srikumar S.R. Optimization of growth conditions of ZnO nano thin films by chemical double dip technique // *Sci. Technol. Adv. Mater.* - 2008. - Vol. 9. - P. 5007.



Фиг. 1



Фиг. 2