

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 1998 年 10 月 9 日 10-287966

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係有關電阻係數較 $1-00\ \Omega \cdot \text{cm}$ 亦低的 p 型 ZnO 單晶及其製造方法。

背景技術

長久以來，至於已予摻雜質之 ZnO (氧化鋅) 之單晶薄膜，n 型 ZnO 單晶雖然可得低電阻者 (例如電阻係數較 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 低者)，然而 p 型 ZnO 單晶則僅可得高電阻者 (例如電阻係數 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上者)。

若能合成低電阻之 p 型 ZnO 單晶薄膜時，則藉由與低電阻之 n 型單晶 ZnO 薄膜組合，可製作出低電阻的半導體裝置作為注入型發光二極體、半導體雷射及太陽電池等。例如為傳達高密度記錄或大量資訊，以可在紫外線區域可振盪的半導體雷射二極體被指有需要，惟成為可以 ZnO 製作此種雷射二極體。

低電阻之 n 型 ZnO 單晶，長久以來可藉由摻雜 B (硼)、Al (鋁)、Ga (鎵) 或 In (銦) 而容易製得。然而，對 p 型 ZnO 單晶僅有高電阻者被報導著。

至於 p 型 ZnO 單晶，例如有來自在日本第 59 屆應用物理學會之小梨大學工學院春日研究院之報導 (演講編號 17p-YM，日本應用物理期刊第 2 部 (1997 年 11 月 1 日) 第 36 卷第 11A 號第 1453 號)。此 p 型 ZnO 單晶係藉由摻雜 N (氮) 而得者。所得的 p 型 ZnO 薄膜之電阻係數係高至 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，並非是實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

用性者。又此 p 型 ZnO 單晶，有在淬火後導電型由 p 型反轉至 n 型等之問題，實驗之再現性並不良好。

於日本特開平 10 - 53497 號公報內，揭示有關於與 ZnO 相同的 II - VI 化合物半導體之 ZnSe (硒化鋅)，可得低電阻之 p 型 ZnSe 單晶的方法。此方法，係為使 ZnSe 中的 N 之溶解度增大至 10^{18} cm^{-3} 以上，將 n 型摻雜劑之 In (銦) 與 N 同時摻雜。然而，將此方法即使保持原狀的適用於 ZnO，亦未能製得低電阻之 p 型 ZnO 單晶。其理由如下所述。

第一理由為 ZnSe 及 ZnO 係相同的 II - VI 化合物半導體，惟結晶構造並不相同。ZnSe 為閃鋅礦型，惟 ZnO 為伍爾茲 (wurtz) 礦型。由而，p 型摻雜劑之摻雜特性不同。N 對 ZnSe 之溶解度雖為 10^{18} cm^{-3} 程度，但 N 對 ZnO 之溶解度亦不滿 10^{17} cm^{-3} 。

又，Li 對 ZnSe 之溶解度小，對於 Li 在 ZnSe 之結晶內不安定，Li 對 ZnO 之溶解度係被報導接近至 0 % (由北海道大學小野寺毅助理教授、大阪大學田畑仁助理教授等人)。惟，至於以含有 Li 作為 p 型摻雜劑之 p 型 ZnO 單晶，僅可得絕緣物。

第二理由為由於 Se 及 O 之大小的不同，p 型摻雜劑之 N 與 n 型摻雜劑之 In 同時摻雜時的結晶之安定性係不同的。ZnSe 之情形，為取代對象之 Se 原子的原子半徑較 N 原子大。於 ZnO 之情形，取代對象之 O 原子的原子半徑係與 N 原子幾乎相同大小。又，In 原子之原子半

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

徑較取代對象之 Zn 原子大約 15 %。

因此，於 $ZnSe$ 內同時摻雜 N 及 In 之情形，較 Zn 原子大的 In 原子進入 Zn 原子之位置（ Zn 原子被取代），同時因較 Se 原子小的 N 原子進入 Se 原子之位置（ Se 原子被取代），故 $ZnSe$ 之結晶晶格安定。

相對於此，於 ZnO 內同時摻雜 N 及 In 之情形，與 O 原子幾乎相同大小之 N 原子因進入 O 原子之位置（ O 原子被取代）、進入 Zn 原子之位置（ Zn 原子被取代）、較 Zn 原子大的 In 原子之周圍膨脹， ZnO 之結晶晶格大受變形。由而，為使因變形增大的能量減少，欲使密度減少可排除氧。將此氧經予排除的部分稱作「氧空孔」。結晶性因此現象會惡化。

由而，於晶格點之元素的排列秩序性由於會生成混亂，即使生成載體，此載體在結晶體內會因摻雜劑或氧空孔而零散的散亂著。其結果， N 及 In 即使同時對 ZnO 經予摻雜著，此 p 型 ZnO 之電阻亦變成較高者。加上，氧空孔因係排除陰離子元素，故藉由生成氧空孔可衍生至電子過量的狀態，亦有生成 n 型之顧慮。

如上述般，對 ZnO 需有與 $ZnSe$ 不同的摻雜技術，將 p 型摻雜劑包圍 ZnO 內，再以經予安定化的新穎摻雜法之開發則令人期待的。

本發明係以提供例如電阻係數較 $100\ \Omega \cdot cm$ 亦小，低電阻 p 型 ZnO 單晶為課題。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

發明之揭示

本發明係提供以於氧化鋅 (ZnO) 之單晶，含有由氮 (N) 而成的 p 型摻雜劑，及硼 (B)、鋁 (Al)、鎵 (Ga) 及氫 (H) 之任一者以上而成的 n 型摻雜劑為特徵之 p 型 ZnO 單晶。

此 p 型 ZnO 單晶，係藉由摻雜由氮 (N) 而成的 p 型摻雜劑、及硼 (B)、鋁 (Al)、鎵 (Ga) 及氫 (H) 之任一者以上而成的 n 型摻雜劑使 p 型摻雜劑濃度較 n 型摻雜劑濃度變高予以製造。

以下利用此摻雜技術說明可製得低電阻之 p 型 ZnO 單晶之機制。

ZnO 係由較硬的鹼基 (電子對供體) 之 O ，與中間的 (不硬亦不軟) 酸 (電子對受體) 之 Zn 經予鍵結者。因此，在本發明，可選擇作用為較硬的鹼基之元素 (堅硬的鹼性元素) 之 N 作為取代較硬的鹼基之 O 的 p 型摻雜劑。又，至於與此 N 同時添加的 n 型摻雜劑，可選擇作用為較硬的酸之元素 (堅硬的酸性元素) 之 B 、 Al 、 Ga 及 H 。

堅硬的鹼性元素，係電氣陰性度大而較難分極的小元素。堅硬的酸性元素，係較難分極而有電子雲之元素，小而電荷較高的陽離子等則包含於其中。如已知用作

H S A B 原理 (Principle of Hard and Soft Acids and Bases)，堅硬的鹼性元素係與堅硬的酸性元素引起化學反應可容易形成安定的化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

在本發明，係依此 H S A B 原則，對 Z n O 藉由同時摻雜堅硬的鹼性元素 (p 型摻雜劑) 及堅硬的酸性元素 (n 型摻雜劑)，生成 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑間之化學反應，兩摻雜劑變成容易包圍於 Z n O 結晶中，同時為 Z n O 結晶中包圍的兩摻雜劑變成在 Z n O 結晶中呈現化學安定的存在。再者，B、Al、Ga 及 H 之原子半徑係與 Z n 約略相同但較小，故藉由前述的氧空孔較難生成，亦可得結晶晶格呈現安定的作用。

且，至於 VI 族元素之除 O (氧) 以外的鹼性元素，可舉出有 S (硫)、Se (硒)、Te (碲)，惟此等不論何者均為柔軟的鹼性元素。因此，在日本特開平 10 - 53497 號公報所述的方法，至於取代柔軟的鹼基之 Se 的 p 型摻雜劑，即成為選擇堅硬的鹼性元素之 N。在此方法，在單獨的摻雜之際，由於 N 之溶解度較高的理由，則選擇 N 作為 p 型摻雜劑。亦即，於此方法之 N 的選擇，如本發明般，並非依 H S A B 原理的選擇。

如上述般，結晶中若予體 (donor, n 型摻雜劑) 及受體 (acceptor, p 型摻雜劑) 以化學上安定的狀態存在時，則予體及受體形成鄰近位置般而兩者間乃生成相互作用。藉由此相互作用，於帶域隙 (band gap) 內乃形成鍵結狀態準位及反鍵結狀態準位。亦即，在帶域隙內，予體之能量準位會移至傳導帶側，受體之能量準位則會移至價電子帶側。結果，與單獨摻雜 p 型摻雜劑之情形比較，受體準位及予體準位因會變淺，故由熱所激勵的載體 (carrier)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (6)

增大。

又，單獨以 p 型摻雜劑摻雜時，於以摻雜劑為中心之 100 Å 以上的範圍內會生成由於摻雜劑引起的載體之散亂或束縛。針對此點，藉由同時摻雜 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑時，由於在受體之附近會存在著反對符號之予體，使摻雜劑之影響所及的範圍縮短成數十 Å 以下。結果，由於載體之平均自由行程會增大，故電阻顯著的降低。亦即，可安定的摻雜 p 型摻雜劑至高濃度為止。

本發明係又提供以於氧化鋅 (ZnO) 之單晶中，含有由碳而成的 p 型摻雜劑、及由硼 (B)、鋁 (Al)、鎵 (Ga) 及氫 (H) 之任一種以上而成的 n 型摻雜劑為特徵之 p 型 ZnO 單晶。

此 p 型 ZnO 單晶，係藉由摻雜由碳 (C) 而成的 p 型摻雜劑，及硼 (B)、鋁 (Al)、鎵 (Ga) 及氫 (H) 之任一者以上而成的 n 型摻雜劑使 p 型摻雜劑濃度較 n 型摻雜劑濃度變高予以製造，於此製造方法，以較氧 (O) 過量供給鋅 (Zn) 為宜。

以下利用此摻雜技術說明可製得低電阻之 p 型 ZnO 單晶之機制。

C 為 IV B 族元素中唯一的鹼性元素，因為相同鹼性元素之 O 所取代，故可得 ZnO 之 p 型摻雜劑，惟，C 為中間的 (不硬亦不軟) 鹼性元素，與此 C 同時摻雜堅硬的鹼性元素之 B、Al、Ga 或 H 作為 n 型摻雜劑時，則此等元素與 C 之化學鍵結性不安定，故 Zn 較易拉除。因此，

五、發明說明 (7)

於此 Zn 拉除而生成的空孔內會生成 C 進入的現象。亦即， C 係於與中間的酸之 Zn 容易取代的狀態。此取代係意指 C 可作用成 n 型摻雜劑。

由而，與 C 同時被摻雜 B 、 Al 、 Ga 或 H 之 ZnO ，其結晶性不安定，同時在結晶內藉由作用成 n 型摻雜劑之 C ，與作用成 p 型摻雜劑之 C 乃生成相互消除的現象。

因此，以此摻雜技術製造 p 型 ZnO 單晶之際，以較氧 (O) 過量供給鋅 (Zn) 為宜。由而，生成中間元素相互間之 Zn 與 C 之化學鍵結，可防止 C 取代 Zn 之情形。結果，與 C 同時被摻雜 B 、 Al 、 Ga 或 H 之 ZnO 的結晶性安定，同時在此結晶內 C 僅作用成 p 型摻雜劑，與 C 同時摻雜 n 型摻雜劑而得的效果 (低電阻化) 之程度乃變大。

本發明又係提供以於氧化鋅 (ZnO) 之單晶中，含有由碳 (C) 而成之 p 型摻雜劑，及由銦 (In) 而成之 n 型摻雜劑為特徵之 p 型 ZnO 單晶。

此 p 型 ZnO 單晶，係藉由摻雜由碳 (C) 而成的 p 型摻雜劑及由銦 (In) 而成的 n 型摻雜劑呈使 p 型摻雜劑濃度成為較 n 型摻雜劑濃度為高予以製造。於此製造方法，以較氧 (O) 過量供給鋅 (Zn) 為宜。

以下說明利用此摻雜技術而得低電阻之 p 型 ZnO 單晶。

C 為 IVB 族元素中唯一的鹼性元素，因可與同為鹼性元素之 O 所取代，可得 ZnO 之 p 型摻雜劑。惟， C 為中

五、發明說明 (8)

間的 (不硬亦不軟) 鹼性元素。在本發明，係依 H S A B 原則，與 C 同時藉由摻雜中間的酸性元素之 I n 作為 n 型摻雜劑，生成 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑間之化學反應，兩摻雜劑容易成為被包圍於 Z n O 結晶中。

惟，中間的鹼性元素之 C，不僅與堅硬的鹼性元素 O 取代，亦容易為中間的酸之 Z n 所取代，與此 Z n 間之取代即成為使結晶性惡化的原因。因此，以此摻雜技術製造 p 型 Z n O 單晶之際，亦可較氧 (O) 過量供給鋅 (Z) 為宜。由而，中間的元素相互間之 Z n 及 C 因會生成化學鍵結，可予防止 C 取代 Z n。

結果，因 C 及 I n 同時經予摻雜的 Z n O 之結晶性安定之故，由 n 型摻雜劑與 c 同時摻雜而得的效果 (低電阻化) 之程度會變大。

在本發明之 p 型 Z n O 單晶之製造方法，以摻雜 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑至使 p 型摻雜劑濃度成為 n 型摻雜劑濃度之 1 . 5 倍以上 5 倍以下為宜。以予以摻雜至 p 型摻雜劑濃度成為 n 型摻雜劑濃度之 2 倍為較宜。以下說明其理由。

若於相鄰的三個 n 型摻雜劑之附近配位有四個 p 型摻雜劑時，則由於由 n 型摻雜劑放出的過量電子相互間之排斥力，結晶晶格會成為不安定，而生成能量損失。此情形，p 型摻雜劑濃度為 n 型摻雜劑濃度之約 1 . 3 倍。

對此，若摻雜至 p 型摻雜劑濃度成為 n 型摻雜劑濃度之 1 . 5 倍時，則相鄰的二個 n 型摻雜劑之附近配位有三

五、發明說明 (9)

個以上之 p 型摻雜劑。於此情形，由於 n 型摻雜劑相互間的排斥力會變小，故結晶晶格成為安定而可防止能量損失。

又，若於 n 型摻雜劑之附近配位有較 n 型摻雜劑之 5 倍多數的 p 型摻雜劑時，則 p 型摻雜劑間之庫倫斥力顯著的變強，而有 p 型摻雜劑析出的顧慮，並不宜。

至於本發明之 p 型 ZnO 單晶的製造方法之實施形態。可舉出有：藉由同時供給鋅 (Zn) 及氧 (O) 與 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑，使於半導體基板上成長含有 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑之氧化鋅 (ZnO) 的單晶之方法。

至於同時供給鋅 (Zn) 及氧 (O) 與 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑之方法，可舉出有：MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、或 MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法等。於 MOCVD 法之情形，在足夠的氧電漿下進行成膜。

於本發明之 p 型 ZnO 單晶的製造方法，藉由以無線電波、雷射束、X 射線或電子射束電子激勵 p 型摻雜劑及 / 或 n 型摻雜劑以原子狀予以供給為宜。

於本發明之 p 型 ZnO 單晶的製造方法，p 型摻雜劑之摻雜及 n 型摻雜劑之摻雜可同時進行，亦可錯開時間進行，惟以同時進行為宜。

本發明之 p 型 ZnO 單晶之製造方法，係使於半導體基板上成長含有 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑之氧化鉛 (ZnO) 之單晶後，冷卻，再於高溫施加電場，同時進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

熱處理之步驟為宜。藉由此步驟，可將由空氣中之水分等自然的包圍於結晶內的氫氣予以鈍化並予去除至結晶外。

圖式之簡單說明

第 1 圖為表示以 M B E 法於使 p 型 Z n O 單晶薄膜形成於基板上之際所使用的真空室之內部的概略構成圖。

第 2 圖為表示以 p 型摻雜劑之 N 及 n 型摻雜劑之 G 為 N : G a = 2 : 1 計，使於 Z n O 結晶中摻雜的狀態之結晶構造之圖。此結晶構造係採用第 1 原理帶域構造計算法予以決定。

實施發明而採的最佳形態

以下，利用分子束外延成長法 (M B E)，使於基板上形成 p 型 Z n O 單晶薄膜之方法，說明本發明之實施形態。

實施例 1

採用 M B E 法，藉由同時供給 Z n、O、N (p 型摻雜劑)、及 G a (n 型摻雜劑)，使於半導體基板上成長含有 N 及 G a 之 Z n O 單晶。第 1 圖為表示此時所使用的真空室 1 之內部的概略構成圖。將此真空室 1 內之真空度維持在 10^{-8} T o r r，並於此真空室 1 內設置基板 2。對此基板 2，供給 Z n 及 O 及 N 及 G a 之各原子狀氣體。

Z n 之流量為 10^{-6} T o r r，O 之流量為 10^{-6}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (11)

T o r r , G a 之流量為 10^{-7} T o r r , N 之流量為 5×10^{-7} T o r r , 使此等同時流動於基板 2 上, 並使在 $350^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 之各溫度外延成長 p 型 Z n O 單晶。在此使 Z n 及 O 之供給量成為 1 : 1 。又, 以 N : G a : 5 : 1 供給 N 及 G a 使結晶內之存在比成為 N : G a = 2 : 1 。

至於 Z n , 係採用藉由加熱器加熱純度 99.99999 % 之固體原料成原子狀者。至於 O , 係利用 R F 基室 (radical cell) 予以活性化的純度 99.9999 % 之原子狀氧。至於成為受體之 N , 係利用 R F (13.56 M H z) 激勵型自由基射束源所發生的氮自由基。至於成為予體之 G a , 係採用照射微波領域之電磁波至分子狀氧體, 或利用加熱單體室至高溫使成原子狀者。於第 1 圖, 圖號 3 表示 R F (高頻) 線圈、圖號 4 表示加熱器、圖號 5 表示單體室 (G a 源) 。

又, 藉由利用 M B E 法, 同時供給 Z n 、 O 、 N (p 型摻雜劑), 使於半導體基板上成長含有 N 之 Z n O 單體。此時之結晶成長條件, 除 G a 之流量為 0 以外, 餘與上述相同。

對如上所得的各 p 型 Z n O 薄膜, 測定空孔之濃度、空孔移動度、電阻係數。電阻係數係以回探針法予以測定。其結果示於表 1 。表 1 內「 G a , N 」欄係表示, 同時摻雜 N 及 G a 之情形的結果, 「 N 」之欄係表示單獨摻雜 N 之情形的結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

由表 1 可知以下的事情。結晶成長溫度 (基板溫度) 愈高則空孔濃度愈高。同時摻雜 N 及 Ga 之情形，在各結晶成長溫度之空孔濃度亦較 N 之單獨摻合的情形高 2 位數以上。藉由同時摻雜 N 及 Ga，可得空孔濃度在 1.0×10^{17} 個 / cm^3) 以上者。又，同時摻雜 N 及 Ga 之情形的空孔移動度，成為較 N 之單獨摻雜的情形大數倍。

電阻係數，因與空孔濃度及空孔移動度之乘積成反比例，此電阻係數之值，係同時摻雜 N 及 Ga 之情形之值亦較單獨摻雜的情形小二位數以上。藉由同時摻雜 N 及 Ga，可得電阻係數未滿 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 者。又，藉由同時摻雜 N 及 Ga，即使結晶成長溫度低至 350°C 之情形，可得空孔濃度高至 1.0×10^{17} (個 / cm^3)，電阻係數低至 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 之 p 型 ZnO 單晶薄膜。

第 2 圖為表示 p 型摻雜劑 (受體之 N 及 n 型摻雜劑 (予體) 之 Ga 以 $\text{N} : \text{Ga} = 2 : 1$ 在 ZnO 結晶中給予摻雜的狀態之結晶構造圖。此結晶構造係採用第一原理帶域構造計算法予以決定。

由此圖得知，藉由受體之 N 與予體之 Ga 進入於 ZnO 結晶中，使 N 成為可安定的存在於 ZnO 結晶中。結果，確認出較單獨摻雜的情形可得經予高濃度摻雜的 p 型 ZnO 單晶。且，摻雜 B、Al 或 H 之情形以取代 Ga，可說是與上述同樣作為 n 型摻雜劑。

實施例 2

五、發明說明 (13)

採用 M B E 法，藉由同時供給 Z n、O、C (p 型摻雜劑) 及 G a (n 型摻雜劑)，使於半導體基板上，成長含有 C 及 G a 之 Z n O 單晶。此情形亦使用與第 1 圖相同的真空室，除採用 C 取代 N 以外，與實施例 1 同法，在 3 5 0 ° C ~ 6 5 0 ° C 之各溫度使 p 型 Z n O 單晶外延成長。

又，利用 M B E 法，藉由同時供給 Z n、O、C (p 型摻雜劑)，使於半導體基板上成長含有 N 之 Z n O 單晶。此情形之結晶成長條件，除 G a 之流量為 0 以外，餘與上述相同。

實施例 3

採用 M B E 法，藉由同時供給 Z n、O、C (p 型摻雜劑) 及 G a (n 型摻雜劑)，使於半導體基板上，成長含有 C 及 G a 之 Z n O 單晶。此情形亦使用與第 1 圖相同的真空室。又，除採用 C 取代 N 之點及較 O 亦過量供給 Z n (供給量之比，Z n : O = 3 ~ 4 : 1) 點以外，餘與實施例 1 同法，在 3 5 0 ° C ~ 6 5 0 ° C 之各溫度使 p 型 Z n O 單晶外延成長。

就上述而得的實施例 2 及 3 之各 p 型 Z n O 薄膜，測定空孔濃度、空孔移動度、電阻係數。電阻係數係以回探針法測定。其結果示於表 2。在表 2，「G a，C」欄係表示同時摻雜 C 及 G a 之情形的結果，「C」欄係表示單獨摻雜 C 之情形的結果。又，「G a，C」之欄之上段係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

表示將 Zn 及 O 之供給量設成相同的實施例 2 之結果。「 Ga, C 」之欄之下段係表示較 O 亦過量供給 Zn 之實施例 3 的結果。

由表 2 可知以下的事情。同時摻雜 C 及 Ga 之情形，亦較 C 之單獨摻雜之情形，在各結晶成長溫度之空孔濃度高二位數以上。同時摻雜 C 及 Ga 之情形的空孔移動度，係較 C 之單獨摻雜之情形大 10 數倍 ~ 20 倍。電阻係數之值，係同時摻雜 C 及 Ga 之情形的值亦較單獨摻雜之情形小約 3 位數。

又，藉由同時摻雜 C 及 Ga ，即使結晶成長溫度低至 $350^{\circ}C$ 之情形，可得電阻係數未滿 $100 \Omega \cdot cm$ 之低電阻 p 型 ZnO 單晶薄膜。再者，藉由亦較 O 過量供給 Zn ，亦較 Zn 及 O 之供給量設成相同的情形，可得較高的空孔濃度且較低的電阻係數之 p 型 ZnO 單晶薄膜。

且，摻雜 B 、 Al 或 H 之情形以取代 Ga ，可說是與上述同樣作為 n 型摻雜劑。

實施例 4

採用 MBE 法，藉由同時供給 Zn 、 O 、 C (p 型摻雜劑) 及 In (n 型摻雜劑)，使於半導體基板上，成長含有 C 及 In 之 ZnO 單晶。此情形亦使用與第 1 圖相同的真空室。又，除採用 C 取代 N 及採用 In 取代 Ga 之點外，餘與實施例 1 同法，在 $350 \sim 650^{\circ}C$ 之各溫度使 p 型 ZnO 單晶外延成長。

五、發明說明 (15)

又，採用 M B E 法，藉由同時供給 Z n、O、C (p 型摻雜劑)，使於半導體基板上，成長含有 C 之 Z n O 單晶。此時之結晶成長條件，除 I n 之流量為 0 以外，餘與上述相同。..

實施例 5

採用 M B E 法，藉由同時供給 Z n、O、C (p 型摻雜劑) 及 I n (n 型摻雜劑)，使於半導體基板上，成長含有 C 及 I n 之 Z n O 單晶。此情形亦使用與第 1 圖相同的真空室。此情形亦使用與第 1 圖相同的真空室。又，除採用 C 取代 N 及採用 I n 取代 G a 之點，與亦較 O 過量供給 Z n (供給量之比，Z n : O = 2 ~ 4 : 1) 之點外，餘與實施例 1 同法，在 3 5 0 ° C ~ 6 5 0 ° C 之各溫度使 p 型 Z n O 單晶外延成長。

由上述而得的實施例 4 及 5 之各 p 型 Z n O 薄膜，測定空孔濃度、空孔移動度、電阻係數。電阻係數係以回探針法測定。其結果示於表 3。在表 3，「 I n，C 」欄係表示同時摻雜 C 及 I n 之情形的結果，「 C 」欄係表示單獨摻雜 C 之情形的結果。又「 I n，C 」之欄之上段係表示將 Z n 及 O 之供給量設成相同的實施例 4 之結果。「

I n，C 」之欄之下段係表示較 O 亦過量供給 Z n 之實施例 5 的結果。

由表 3 可知以下的事情。同時摻雜 C 及 G a 之情形，亦較 C 之單獨摻雜的情形，在各結晶成長溫度之空孔濃度

五、發明說明 (16)

高二位數以上。同時摻雜 C 及 I n 之情形的空孔移動度，係較 C 之單獨摻雜的情形大 2 0-數倍 ~ 4 0 倍。電阻係數之值，係同時摻雜 C 及 I n 之情形的亦較單獨摻雜之情形小約 3 位數。

又，藉由同時摻雜 C 及 I n，且較 O 亦過量供給 Z n 即使結晶成長溫度低至 3 5 0 °C 之情形，可得電阻係數未滿 1 0 0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 之低電阻 p 型 Z n O 單晶薄膜。再者，藉由亦較 O 過量供給 Z n，亦較 Z n 及 O 之供給量設成相同的情形，可得較高的空孔濃度且較低的電阻係數之 p 型 Z n O 單晶薄膜。

且，對 Z n O，藉由同時摻雜 p 型摻雜劑及磁性元素之過渡金屬 (M n、F e 或 C o)，可製作磁性半導體混成功能元件。

表 1

基板 溫度 (°C)	空孔濃度 (個 / cm^3)		空孔移動度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)		電阻係數 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	G a, N	N	G a, N	N	G a, N	N
350	1.0×10^{17}	1.0×10^{15}	75	10	10	150
400	4.0×10^{17}	1.5×10^{15}	90	14	3	120
450	8.5×10^{17}	2.8×10^{15}	100	25	0.5	110
600	2.0×10^{18}	1.0×10^{18}	110	35	0.08	100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

五、發明說明 (17)

表 2

基 板 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	空 孔 濃 度 (個 / cm^3)		空 孔 移 動 度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)		電 阻 係 數 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	G a , C	C	G a , C	C	G a , C	C
	+Zn 過 量		+Zn 過 量		+Zn 過 量	
350	7.5×10^{16}	9.0×10^{13}	8.0	0.4	95	85000
	9.8×10^{16}		8.2		65	
400	1.5×10^{17}	1.2×10^{14}	11	0.7	45	35000
	3.0×10^{17}		12		22	
450	2.5×10^{17}	2.3×10^{14}	21	1.0	8.0	11500
	4.5×10^{17}		21		4.5	
600	1.0×10^{18}	1.0×10^{15}	32	1.7	0.9	950
	2.5×10^{18}		33		0.75	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (19)

比較時，電阻係數變化不大。空孔移動度大於 Ga。Al 之離子性比 Ga 弱，Al 之電子狀態更寬廣，其特徵也表現在 p 型 ZnO 薄膜上。

如表 5 所示，B 之電阻係數大於 Ga、Al。此乃是因為載持濃度較低的緣故。可的得到與單獨摻雜 B 或 Al 或 Ga 所得之 n 型 ZnO 薄膜相同的結果 (MRS BULLETIN, AUGUST 2000, Volume 25, No.8, p.39, TABLE I)。

另外，空孔移動度大於 Al。B 係 III 族元素中唯一形成共價鍵之原子，且離子化能為 8.3 eV 也大於 Al、Ga 之 6.0 eV。此時電子波動函數更寬，結果由 N 所產生之正孔之波動函數更寬，此乃為空孔移動度增加的原因。

表 4

基板 溫度 (°C)	空孔濃度 (個 / cm^3)		空孔移動度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)		電阻係數 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	Al, N	N	Al, N	N	Al, N	N
350	1.0×10^{17}	1.0×10^{15}	85	10	8.8	150
400	3.0×10^{17}	1.5×10^{15}	100	14	3.6	120
450	9.5×10^{17}	2.8×10^{15}	110	25	0.4	110
600	2.5×10^{18}	1.0×10^{18}	120	35	0.10	100

五、發明說明 (20)

表 5

基板 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	空孔濃度 (個 / cm^3)		空孔移動度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)		電阻係數 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	B, N	N	B, N	N	B, N	N
350	0.8×10^{17}	1.0×10^{15}	90	10	10.4	150
400	0.9×10^{17}	1.5×10^{15}	115	14	10.4	120
450	1.5×10^{17}	2.8×10^{15}	140	25	2.0	110
600	2.5×10^{17}	1.0×10^{18}	160	35	0.75	100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

產業上之可利用性

若依本發明，可提供電阻係數亦較 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 低的 p 型 ZnO 單晶。

藉由使此低電阻之 p 型 ZnO 單晶與已製得的低電阻之 n 型單晶 ZnO 薄膜組合，成為可自然控制能量隙之大小。由而，可得高性能者用作由可見光至紫外線領域之光電子材料、注入型發光二極體或半導體雷射等。尤其可以 ZnO 製作可在紫外領域振盪的半導體雷射二極體。

再者，本發明之低電阻 p 型 ZnO 單晶係成為光電轉換裝置，例如太陽電池用之低電阻半導體有用的。

若依本發明之方法，可容易製得本發明之 p 型 ZnO。

圖號之簡單說明

1 …… 真空室

2 …… 基板

五、發明說明 (21)

3 ... R F (高 頻) 線 圈

4 ... 加 熱 器

5 ... 單 體 室 (鎂 源)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: p 型 Z n O 單晶及其製造方法)

提供製得低電阻之 p 型 Z n O 單晶。

於真空室 (1) 內設置基板 (2) , 對此基板 (2) , 供給 Z n 及 O 與 N (p 型摻雜劑) 及 G a (n 型摻雜劑) 之各原子狀氣體。藉由控制 N 及 G a 之流量使在結晶內成為 $N : G a = 2 : 1$, 於基板 (2) 之上, 使成長含有 N 及 G a 之 p 型 Z n O 單晶。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

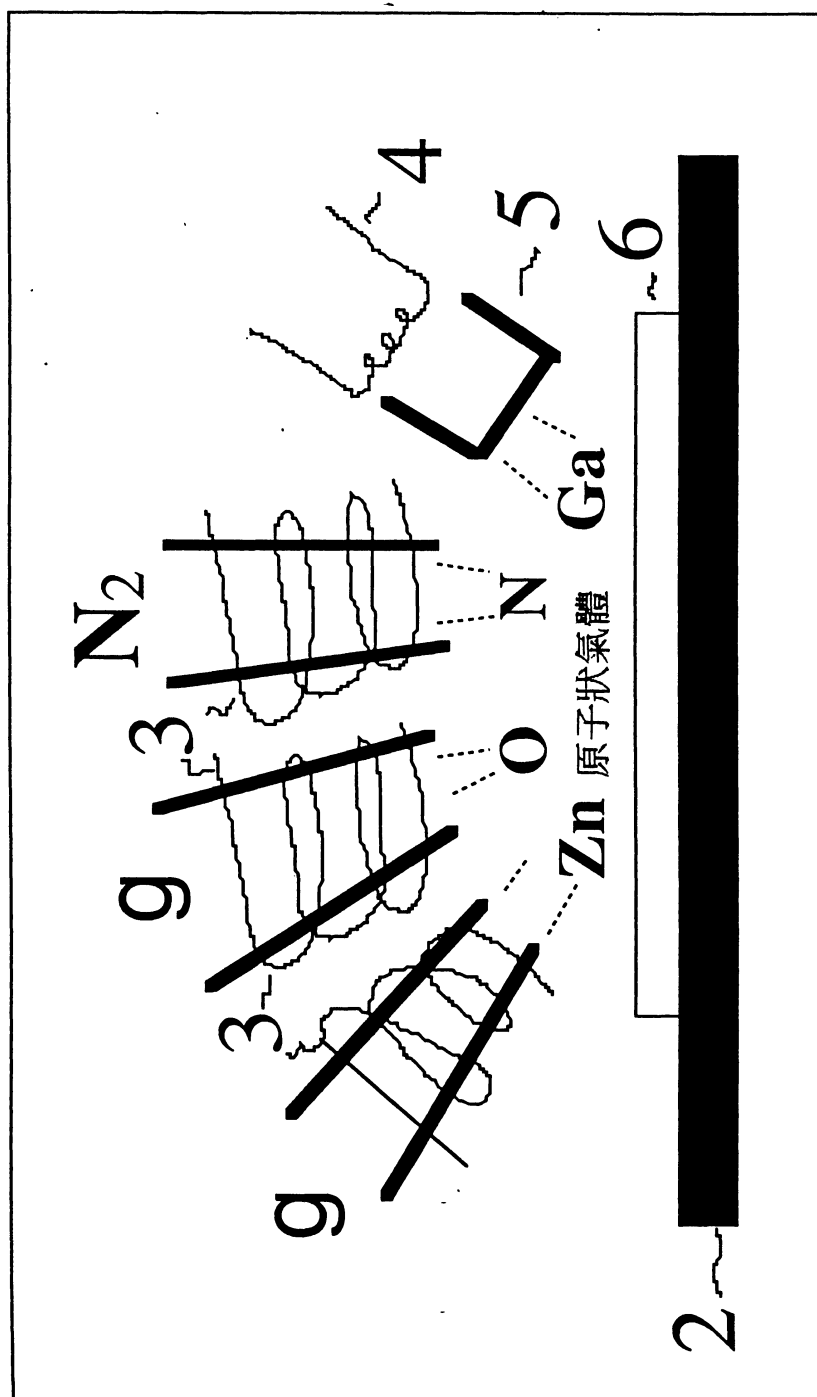
裝

訂

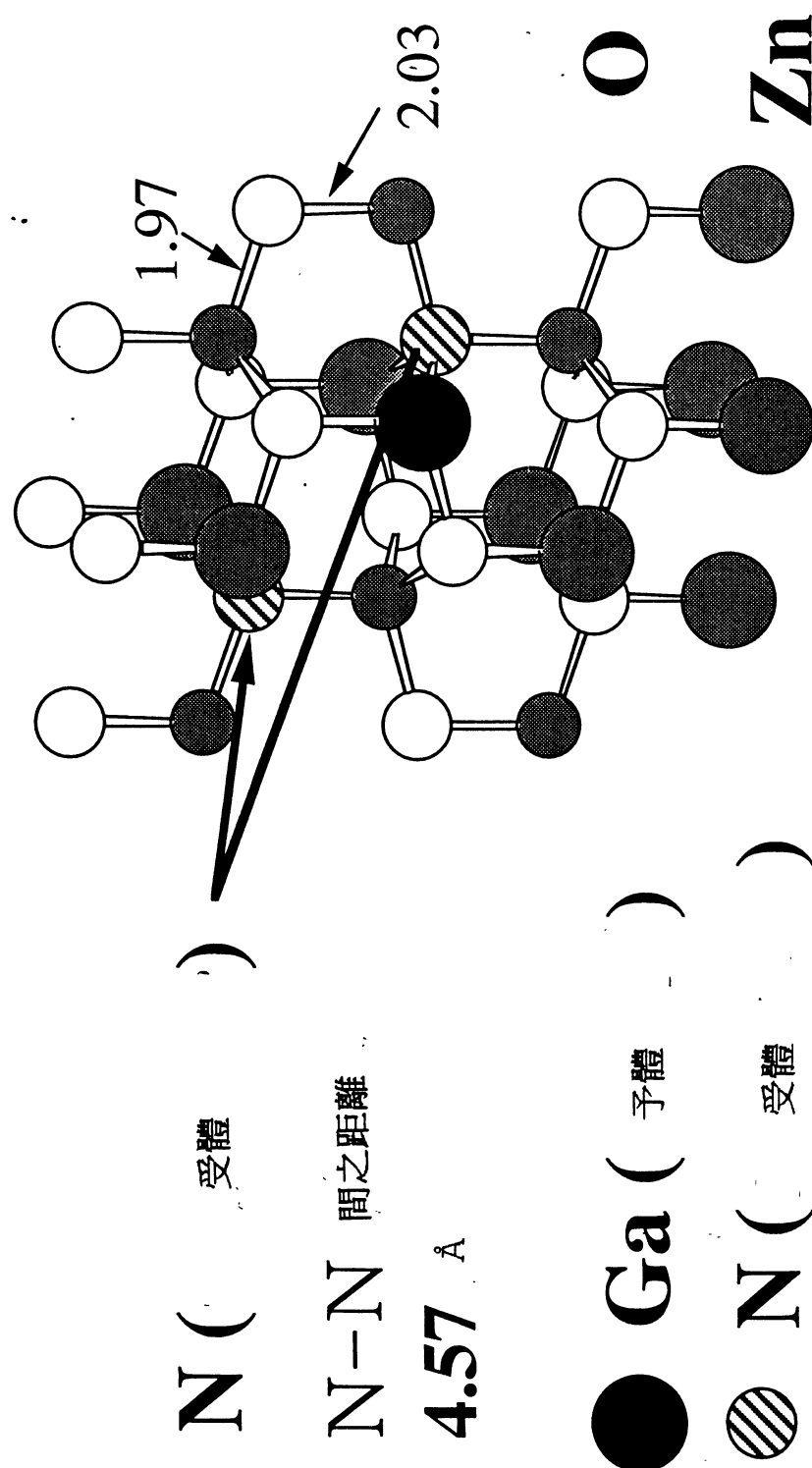
線

公 告 本
第 1 圖

735124



第 2 圖



公告本

89.5.4日修正
補充

申請日期	88年10月8日
案號	88117453
類別	C30B9/16 H01L363

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

554094

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	p 型 Z n O 單晶及其製造方法
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(1) 吉田博 (2) 山本哲也
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國兵庫縣川西市大和東二一八二一四
	住、居所	(2) 日本國高知縣高知市丸池町一一一一二一 西塚・梅魯維爾春棟 B 一一〇二
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 羅沐股份有限公司 ローム株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國京都府京都市右京區西院溝崎町二一
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 佐藤研一郎

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

表 3

基板 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	空孔濃度 (個 / cm^3)		空孔移動度 ($\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$)		電阻係數 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	I n , C	C	I n , C	C	I n , C	C
	+Zn 過量		+Zn 過量		+Zn 過量	
350	4.5×10^{16}	9.0×10^{13}	10.0	0.4	110	85000
	7.8×10^{16}		10.5		75	
400	0.3×10^{17}	1.2×10^{14}	14	0.7	65	35000
	1.8×10^{17}		13		33	
450	0.5×10^{17}	2.3×10^{14}	31	1.0	11	11500
	1.2×10^{17}		44		2.5	
600	0.2×10^{18}	1.0×10^{15}	41	1.7	0.6	950
	1.1×10^{18}		41		0.25	

實施例 6

採用 M B E 法，藉由同時供給 Zn、O、N (p 型摻雜劑) 及 B 或 Al (n 型摻雜劑)，使於半導體基板上，成長含有 C 及 B 或 Al 之 ZnO 單晶。此時也使用與第 1 圖相同的真空室 1。基板溫度為 $350^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 之各溫度下，使 p 型 ZnO 單晶外延成長。

對於如上述製得之各 p 型 ZnO 薄膜測定空孔濃度、空孔移動度、電阻係數。電阻係數係以四探針法測定。其結果示於表 4 及表 5 所示。

如表 4 所示，Al 之情形與實施例 1 之表 1 所示之 Ga

六、申請專利範圍

第 88117453 號 專利 申請 案

中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 8 月 4 日 修正

1 . 一種 p 型 Z n O 單晶，其特徵在於氧化鋅（Z n O）之單晶中，含有由氮（N）而成的 p 型摻雜劑，與由硼（B）、鋁（Al）、鎵（Ga）及氫（H）之任一者而成的 n 型摻雜劑。

2 . 一種 p 型 Z n O 單晶，其特徵在於氧化鋅（Z n O）之單晶中，含有由碳（C）而成的 p 型摻雜劑，與由硼（B）、鋁（Al）、鎵（Ga）及氫（H）之任一者而成的 n 型摻雜劑。

3 . 一種 p 型 Z n O 單晶，其特徵在於氧化鋅（Z n O）之單晶中，含有由碳（C）而成的 p 型摻雜劑，與由銦（In）而成的 n 型摻雜劑。

4 . 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之 p 型 Z n O 單晶，其中空孔濃度為 1×10^{17} （個 / cm^3 ）以上。

5 . 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之 p 型 Z n O 單晶，其電阻係數係較 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 為小。

6 . 一種 p 型 Z n O 單晶之製造方法，其特徵在於將由氮（N）而成的 p 型摻雜劑，及硼（B）、鋁（Al）、鎵（Ga）及氫（H）之任一者以上而成的 n 型摻雜劑予以摻雜至成 p 型摻雜劑濃度較 n 型摻雜劑為高。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

7 . 一種 p 型 Z n O 單晶之製造方法，其特徵在於將由碳（C）而成的 p 型摻雜劑，及硼（B）、鋁（Al）、鎵（Ga）及氫（H）之任一者以上而成的 n 型摻雜劑予以摻雜至成 p 型摻雜劑濃度較 n 型摻雜劑為高。

8 . 一種 p 型 Z n O 單晶之製造方法，其特徵在於將由碳（C）而成的 p 型摻雜劑及由銦（In）而成的 n 型摻雜劑予以摻雜至成 p 型摻雜劑濃度較 n 型摻雜劑濃度為高。

9 . 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項之 p 型 Z n O 單晶之製造方法，係較氧（O）亦過量供給鋅（Zn）。

10 . 如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項之 p 型 Z n O 單晶之製造方法，係將 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑摻雜成 p 型摻雜劑濃度成為 n 型摻雜劑濃度之 1 . 5 倍以上 5 倍以下。

11 . 如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項之 p 型 Z n O 單晶之製造方法，係藉由同時供給鋅（Zn）及氧（O）與 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑，使於半導體基板上含有 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑之氧化鋅（ZnO）單晶成長。

12 . 如申請專利範圍第 11 項之 p 型 Z n O 單晶之製造方法，係於半導體基板上，使含有 p 型摻雜劑及 n 型摻雜劑之氧化鋅（ZnO）單晶成長後，經予冷卻、再於高溫施加熱處理。

13 . 如申請專利範圍第 12 項之 p 型 Z n O 單晶之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

製造方法，係用無線電波、雷射束、X射線、或電子束電子激勵 p 型摻雜劑及／或 n 型摻雜劑並以原子狀供給。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂