

申請日期:

公告

本

案號:

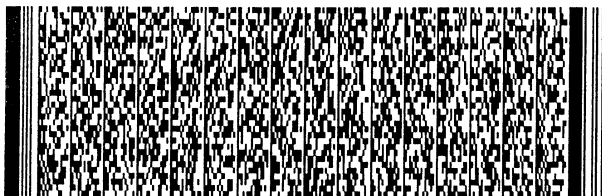
89115310

C30B 29/16

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

499511

一、 發明名稱	中文	低電阻p型單結晶氧化鋅及其製造方法
	英文	LOW RESISTANCE p-TYPE SINGLE CRYSTALLINE ZINC OXIDE AND ITS MANUFACTURING METHOD
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 山本 哲也 2. 吉田 博 3. 八百 隆文
	姓名 (英文)	1. YAMAMOTO TETSUYA 2. YOSHIDA HIROSHI 3. YAO TAKAFUMI
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國高知縣高知市丸池町1-1-21 寫頌美如偉幽春棟 B-102 2. 日本國兵庫縣川西市大和東2-82-4 3. 日本國茨城縣筑波市二之宮4-1-15
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 科學技術振興事業團
	姓名 (名稱) (英文)	1. JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國埼玉縣川口市本町4-1-18
	代表人 姓名 (中文)	1. 川崎 雅弘
	代表人 姓名 (英文)	1. KAWASAKI MASAHIRO
		

本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

1999/08/13 特願平11-229504

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明(1)

發明所屬的技術領域

本發明係有關低電阻p型單結晶氧化鋅(ZnO)及其製造方法。

習知技術

低電阻n型ZnO，係以習知的B、Al、Ga或In摻雜技術可容易製作的。然而，若成為p型ZnO時，則僅有關藉由已利用N(氮)之摻雜而得的高電阻者之報導。例如關於已採用N摻雜的p型ZnO，係於第59屆應用物理學會由山梨大學工學部春日研究室提出報導著(演講編號17p-YM-8, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2, Vol. 36, No. 11A, p.1453, 1 Nov. 1997)。此山梨大學工學部春日研究室所製造的p型ZnO薄膜之電阻係數，係100 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，仍為高電阻係數，並不適於實用。又，退火後於由p型逆轉至n型之導電型等的實驗之再現性方面仍有問題殘存著，低電阻p型ZnO之成長則未能實現。

又，以製作p型為目的，關於被考慮作接受體(acceptor)之週期表內的I族元素之Li，至目前為止僅高電阻ZnO薄膜被製出，並非用作半導體裝置材料，在作為絕緣物之介電體領域，其摻雜效果正被研究著。例如，北海道大學大學院(研究所)理學研究科小野寺 彰氏在日本物理學會期刊Vol. 53, No. 4, pp.282-286, 報導著利用所謂水熱法之結晶成長法製作具有高電阻係數(比電阻)1010 $\Omega \cdot \text{cm}$ 之Li摻雜的ZnO作為記憶材料。

五、發明說明 (2)

發明欲解決的課題

導電型為p型之ZnO，雖可為高電阻者，然而低電阻且p型之ZnO單結晶薄膜之成長，由於自行補償效果或p型摻雜物之較小的溶解度，故係不可能的。

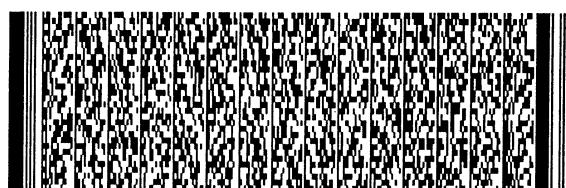
至於ZnO之單結晶薄膜，若能合成具有低電阻係數之p型ZnO時，則藉由已利用B(硼)、Al(鋁)、Ga(鎵)或In(銦)之雜質摻雜與已予實現的低電阻n型之ZnO(氧化鋅)組合，在相同半導體化合物之ZnO(氧化鋅)上可實現pn接合。此pn接合係被稱作均勻接合(homo junction)，在注入型發光二極體、半導體雷射，再者薄膜太陽電池類半導體裝置之製作，使高品質低價格化成為可能。例如可以ZnO製作高密度記錄或大量資訊之傳遞所需的紫外線半導體雷射二極體。

解決課題而採的手段

為解決上述課題，本發明人等將p型摻雜物拉入ZnO內，開發出可再使安定化的新穎摻雜法。

亦即，本發明係含有p型及n型之低電阻p型ZnO單結晶。又除p型及n型之外，再含有II族元素之低電阻p型ZnO單結晶。

於本發明之低電阻p型單結晶ZnO，n型摻雜劑係可作成由B、Al、Ga、In、Zn、F、Cl或H之群體而成的一種或二種以上，p型摻雜劑係可作成由I族元素或/及V族元素



五、發明說明 (3)

或/及C，宜為Li，Na，N或C之群体而成的一種或二種以上。

又，含有的p型摻雜劑及n型摻雜劑之濃度比，宜為1.3：1至3：1，最宜為2：1。

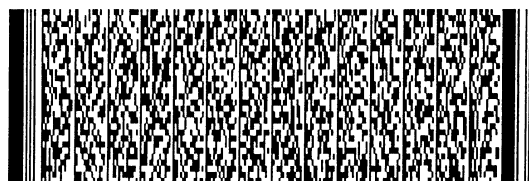
本發明之低電阻p型單結晶ZnO，係空洞濃度 $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上，較宜為 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上，又電阻係數 $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，較宜為 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，更宜為 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下者。

ZnO單結晶中，藉由摻雜n型摻雜劑及p型摻雜劑，使於ZnO單結晶中形成n型摻雜劑及p型摻雜劑之配對，故由p型摻雜劑引起的散射機構會使具有反對電荷之n型摻雜劑短距離化。由而可使載體(carrier)之空洞移動度增大，而得低電阻之p型ZnO單結晶。

週期表之II族元素係對導電型無影響，有助於母體半導體化合物ZnO之氧的安定化，擔負可獲致氧空洞濃度減少的角色。尤其，至於獲致此作用之II族元素，以Mg或/及Be較佳。

又，本發明係以在利用薄膜形成法形成氧化鋅之單結晶之際，將n型摻雜劑及p型摻雜劑摻雜至p型摻雜劑濃度較n型摻雜劑濃度大為特徵的低電阻p型單結晶氧化鋅之製造方法。

再者，本發明係以在利用薄膜形成法形成氧化鋅之單結晶之際，將n型摻雜劑及p型摻雜劑及Mg或/及Be摻雜至p型摻雜劑濃度較n型摻雜劑濃度、及Mg或/及Be濃度大為特徵之低電阻p型單結晶氧化鋅之製造方法。



五、發明說明 (4)

再者，本發明係以將來自Zn固体源之原子狀氣體、已活性化的氧供給至半導體基板上，使單結晶氧化鋅薄膜成長於基板上為特徵之上述的低電阻p型單結晶氧化鋅之製造方法。

於本發明之低電阻p型單結晶ZnO之製造方法，係採用MOCVD(金屬有機化學物質蒸汽澱積，Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法或原子狀射束之MBE(分子射束磊晶，Molecular Beam Epitaxy)法等，使由Zn固体源已氣化的原子狀氣體及經予活性化的氧流入半導體基板上，並供給，使在低溫澱積，於足夠的氧電漿下，使單結晶ZnO薄膜成長於半導體基板上。此時，摻雜p型摻雜劑、n型摻雜劑、II族元素。

本發明係藉由摻雜n型摻雜劑及p型摻雜劑，抑制由p型摻雜劑間之庫倫斥力引起的靜電能量增大，藉由n型及p型摻雜劑間之庫倫吸力可使生成能量增益。以此靜電性相互作用增益之效果拉入p型摻雜劑，再使呈安定化，可高濃度且安定的摻雜p型摻雜劑。在摻雜上述n型摻雜劑及p型摻雜劑之際，將摻雜時間各自錯開並予實施即可，惟宜為同時進行摻雜較佳。

將p型摻雜劑濃度設成較n型摻雜劑濃度大而採的具体方法，係在饋入量之調整及其原子氣體壓力之調整方面可予進行。p型摻雜劑或/及n型摻雜劑或/及II族元素，係藉由無線電波、雷射、X射線、或電子射線予以電子激勵成原子狀。



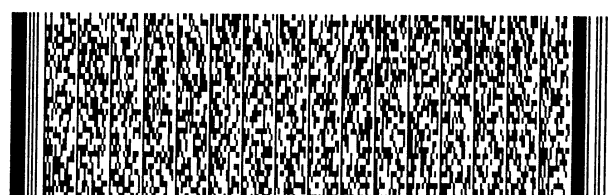
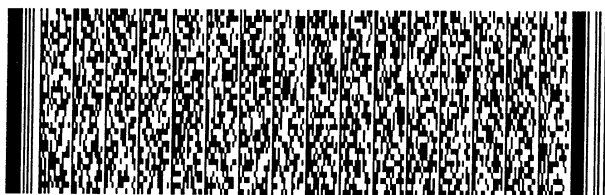
五、發明說明 (5)

基板溫度係以 $300\sim 650^{\circ}\text{C}$ 為宜。若較 300°C 低時，則薄膜成長速度變成極緩慢，並不適於實用化。若較 650°C 高時，則脫氧變成劇烈，缺陷變多，故隨著結晶性變差，同時摻雜效果亦變弱。至於基板，可使用矽單結晶基板、已形成SiC之矽單晶基板、藍寶石單晶基板等。至於基板，係以與ZnO相同結晶構造，與ZnO之晶格常數幾乎無不同者為宜。然而，現在正使用的上述基板不論何者均不滿足該條件，在此等的基板之間，在優劣上並無大不同。又於基板及薄膜之間使介在以各自的晶格常數之中間的晶格常數之氧化鉻或二氧化鈦等層，以鬆弛結晶晶格之不匹配(matching)性。

再者，本發明係於基板上形成低電阻p型單結晶氧化鋅後，暫時冷卻至室溫，再於高溫，例如在約 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 施加電場，同時進行熱處理為宜。由而可將滲入的雜質氫之施体(donor)去除至結晶外(氫之鈍態化)。

藉由將本發明之低電阻p型單結晶ZnO，與已實現的低電阻n型ZnO組合，由可自由的控制能量間隙之大小一事可擴展自可見光至紫外線領域之光電子材料之應用至高性能的注入型發光二極體、半導體雷射方面。再者，可擴展至光電轉換裝置，例如用作太陽電池類之低電阻半導體的應用及其應用領域。

又，於低電阻p型ZnO單結晶薄膜中摻雜磁性元素之過渡金屬、Mn、Fe或Co時，則可製作磁性一半導體混成功能元件。



五、發明說明 (6)

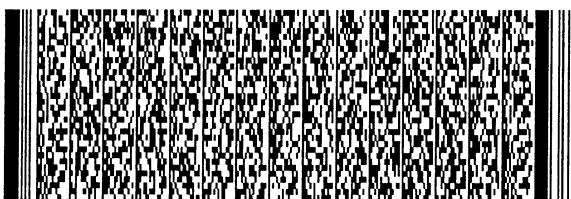
作用

於本發明之摻雜效果，係於結晶中可使形成施体、接受体對(例： Li-F-Li ， N-Ga-N)，有(1)抑制p型摻雜劑間之庫倫斥力引起的靜電能量上升，可使p型摻雜劑之溶解度增大、(2)摻雜劑之賦與至空洞的運動之散射機構，係以單獨摻雜法雖經過 $100\text{\AA}$ 以上，惟若令其縮短距離至數十 $\text{\AA}$ 時，結果可使載体之平均自由行程增大。

再者，以摻雜II族元素，尤指Mg、Be，可使(3)結晶內形成Mg-O或Be-O之較強的化學鍵結，需防止脫氧之三個作用。由此等的功效，可知至高濃度為止可安定的摻雜p型摻雜劑一事即成為可能的，結果可利用作由可見光至紫外線領域之光電子材料。

尤其在ZnO單結晶薄膜中氧較容易脫除，由B、Al、Ga、In、Zn、F、Cl或H之群体而成的一種或二種以上佔有此氧空洞，防止由形成空孔引起的結晶性降低，同時再藉由離子鍵結性，使p型摻雜劑(由Li、Na、N或C而成的一種或二種以上為代表)安定於Zn位置(N之情形則為O之位置)上。

例如採用Li作為p型摻雜劑，採用F作為n型摻雜劑，如藉由以 $\text{F:Li}=1:2$ 摻雜時，於ZnO之結晶薄膜內相鄰近的F及Li會形成較強的化學鍵結，於結晶薄膜內形成由 Li-F-Li 而成的複合体。在單獨以Li摻雜的情形，會使晶格系之能量增大，結果導致氧空洞之形成。此係以施体作



五、發明說明 (7)

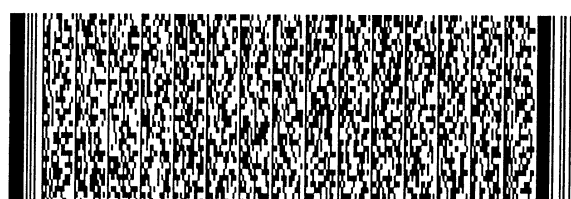
用著及亦導致結晶性之降低，Li會於晶格間移動，若由接受體移動至施體，則其作用會逆轉。由而可阻止低電阻p型之製作。

另一方面，在(F、Li)經予同時摻雜的結晶中，由上述形成複合體之結果，經予摻雜的Li係呈安定化，結果因在較淺的能階會移動，在較低溫(在較接近室溫的溫度)會大量生成載體，可得低電阻之p型ZnO單晶薄膜。

實施例

以下利用MBE法，以實施例為準再詳細說明形成p型單晶ZnO薄膜之方法。

如第1圖所示，於真空度經予維持在 10^{-8} Torr之真空室1內，設置藍寶石基板2，將Zn之原子狀氣體及O之原子狀氣體供給至此基板2上，製作ZnO薄膜於基板2上。至於Zn，係採用利用加熱器加熱純度99.99999%之固體源而成原子狀者。又氧係採用利用RF自由基室(radical cell)已予活性化的純度99.9999%之氧。成為p型接受體之Li及成為n型施體之F，係採用於分子氣體內照射微波領域之電磁波，又在高溫下使單體室成為原子狀者。於第1圖內顯示出為製造成原子狀而用的RF(高頻率)線圈3、加熱器4、單體室(Li源)5。在成膜中，以n型摻雜劑F在分壓 10^{-7} Torr，再者以p型摻雜劑Li在分壓 5×10^{-7} Torr下同時朝向此基板2流動，並在 350°C 、 400°C 、 450°C 、 600°C 使p型單晶ZnO薄膜6結晶成長。



五、發明說明 (8)

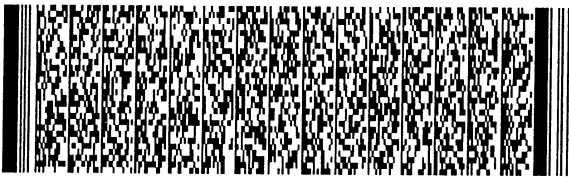
對在各結晶成長溫度而得的p型單晶ZnO薄膜，以空洞測定及四探針法測定空洞濃度、電阻係數、空洞移動度，未能同時進行n型摻雜劑F之摻雜，與僅單獨摻雜p型摻雜劑Li的情形間之比較結果，示於表1。

於表1亦顯示出同時摻雜Mg、Li之情形(2)及同時摻雜Li、F、Mg之情形(4)。此時Mg係採用於分子氣體內照射微波領域之電磁波，又在高溫使單體室呈原子狀者。摻雜Li、F、Mg三者之情形，裝置係僅增加一個單體室即可。

表 1

基板 溫度 (°C)	空 洞 濃 度 (個 / cm ³)				空 洞 移 動 度 (cm ² /V·s)				電 阻 係 數 (Ω · cm)			
	(1) 10 ¹⁵	(2) 10 ¹⁸	(3) 10 ¹⁸	(4) 10 ¹⁸	(1)	(2)	(3)	(4)	(1) 10 ⁸	(2)	(3)	(4)
350	1	2	10	8		80	75	75	90	20	8	10
400	3	3	15	10		85	80	78	60	9	2	3
450	6	8	50	20		90	95	88	10	0.9	0.3	0.4
600	8	10	90	60		93	150	105	2	0.25	0.01	0.08

(1)為Li單獨摻雜、(2)為(Li，Mg)同時摻雜、
(3)為(Li，F)同時摻雜、(4)為(Li，Mg，F)同時摻雜



五、發明說明 (9)

由表1所示的空洞濃度(個/cm³)可知，結晶成長溫度愈高則空洞濃度愈高，若與(1)Li之單獨摻雜的結果比較時，則於各結晶成長溫度，空洞濃度較(2)Li及Mg之同時摻雜、(3)Li及F之同時摻雜、(4)Li及F及Mg之同時摻雜者高三位數以上。

再者，空洞移動度(cm²/V·s)與(1)Li單獨摻雜之結果相比，可知增加二位數以上。與空洞濃度及空洞移動度之積成反比的電阻係數(Ω·cm)，與同時摻雜時，單獨摻雜時比較，減少5位數以上，基板溫度在400℃以上時，則變成較10 Ω·cm小。

又，在(4)Li、F、Mg之三元素同時經予摻雜的試樣，即使在350℃之較低的結晶成長溫度亦可得 8×10^{18} (個/cm³)之高空洞濃度之p型單結晶ZnO薄膜。亦即可得10 Ω·cm之低電阻之p型單結晶ZnO薄膜。

於第2圖顯示出採用第一原理帶域(band)構造計算法而決定的ZnO結晶中之二個接受體及一個施體之構造配置。由第2圖可知於ZnO結晶中，藉由同時移入接受體之Li及施體之F，使Li之結晶學的構造配置呈安定化，至較高濃度為止呈安定且可摻雜Li一事係可予確認的。且II族元素之Mg，係與Li，F約略獨立的位於結晶內，使氧呈安定化。

發明之功效

如上述，本發明之ZnO係向來尚未實現的新穎低電阻p



五、發明說明 (10)

型單結晶 ZnO ，對該單結晶 ZnO 可獲致嶄新的利用，又依本發明之方法，可容易製得該低電阻p型單結晶 ZnO 者。

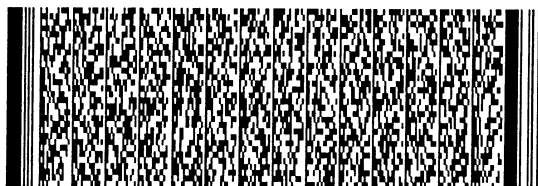
圖式之簡單說明

第1圖為表示利用MBE法，於基板上使形成低電阻p型單晶 ZnO 薄膜時真空室內的概略構成之概念圖。

第2圖為表示採用第一原理帶域構造計算法而決定的 ZnO 結晶中之p型摻雜劑及n型摻雜劑之構造配置的模式圖。

圖號之說明

- 1 真空室
- 2 基板
- 3 RF線圈
- 4 加熱器
- 5 單體室
- 6 p型單結晶 ZnO 薄膜



2.-6 修正
年 月 日
補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱：低電阻p型單結晶氧化鋅及其製造方法)

提供低電阻p型單結晶氧化鋅。以薄膜形成法形成氧化鋅之單結晶之際，將n型摻雜劑及p型摻雜劑摻雜至p型摻雜劑濃度成為較n型摻雜劑濃度大。再者，藉由同時摻雜II族元素，可使氧呈安定化。

英文發明摘要 (發明之名稱：LOW RESISTANCE p-TYPE SINGLE CRYSTALLINE ZINC OXIDE AND ITS MANUFACTURING METHOD)

A p-type single crystal zinc oxide having a low resistivity can be prepared by a method wherein, when single crystal of zinc oxide is formed by the thin film forming method, a n-type dopant and p-type dopant are doped in a manner such that the concentration of the p-type dopant is higher than that of the n-type dopant. Further, doping an element belonging to Group II in addition to enhance the stabilization of oxygen.

91.2.8

1. 一種低電阻p型單結晶氧化鋅，係含有p型摻雜劑及n型摻雜劑而成，前述p型摻雜劑係Li，Na，N或C之群體而成的一種或二種以上，而前述n型摻雜劑係由B、Al、Ga、In、Zn、F、Cl或H之群體而成的一種或二種以上，前述p型摻雜劑對前述n型摻雜劑之濃度比範圍係在1.3：1至3：1。

2. 一種低電阻p型單結晶氧化鋅，係含有p型摻雜劑及n型摻雜劑與II族元素而成，前述II族元素係Mg或/及Be。

3. 一種低電阻p型單結晶氧化鋅之製造方法，其特徵在於利用薄膜形成法形成氧化鋅之單結晶之際，將n型摻雜劑及p型摻雜劑摻雜至p型摻雜劑濃度較n型摻雜劑濃度大而成。

4. 一種低電阻p型單結晶氧化鋅之製造方法，其特徵在於利用薄膜形成法形成氧化鋅之單結晶之際，將n型摻雜劑及p型摻雜劑及Mg或/及Be摻雜至p型摻雜劑濃度較n型摻雜劑濃度、及Mg或/及Be濃度大而成。



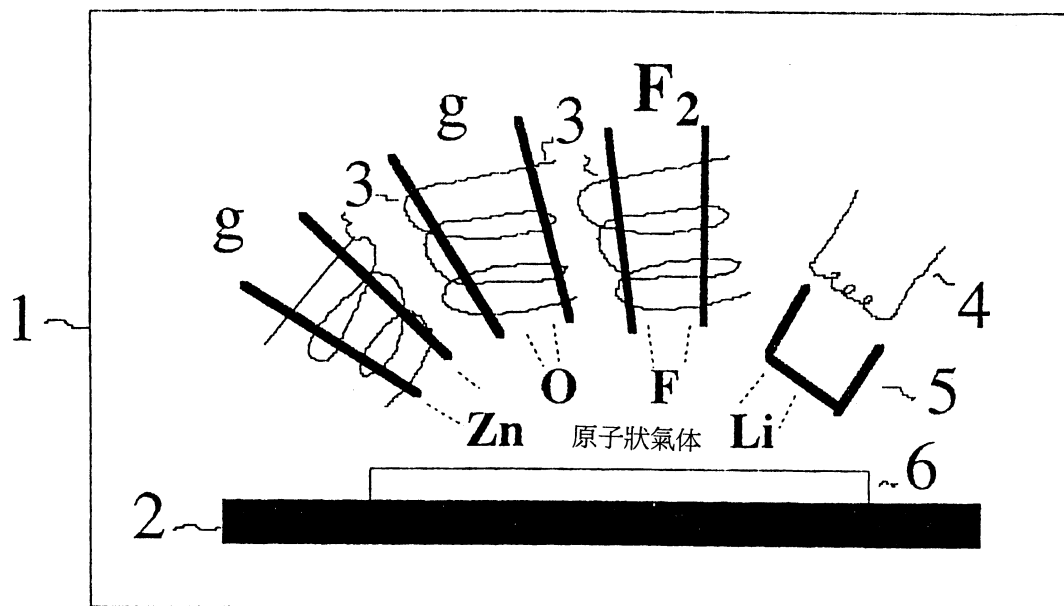
六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第3項或第4項之低電阻p型單結晶氧化鋅之製造方法，係將來自Zn固體源之原子狀氣體、已活性化的氧供給至半導體基板上，使單結晶氧化鋅薄膜成長於基板上、前述基板溫度範圍係在300℃至650℃。

6. 如申請專利範圍第5項之低電阻p型單結晶氧化鋅之製造方法，係已形成低電阻p型單結晶氧化鋅於基板上之後，冷卻，再在高溫下施加電場，同時進行熱處理。



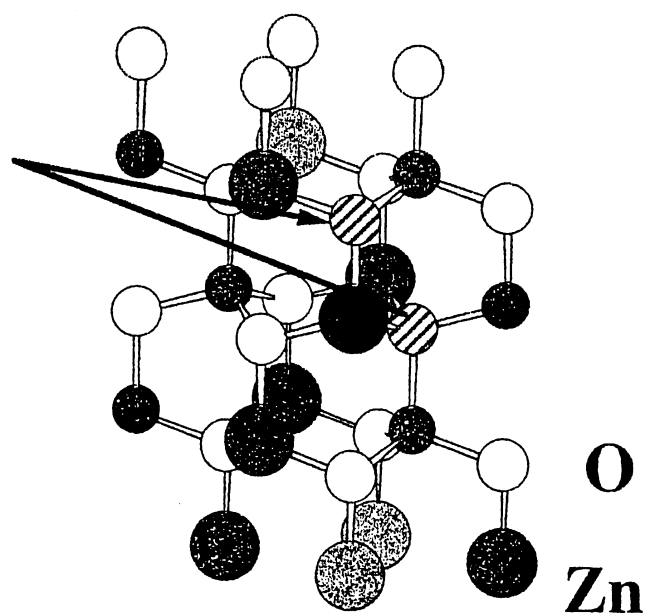
圖式



第 1 圖

來自 Li(接受体)

F 之第一鄰近位置



第 2 圖