



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102017104 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200880109145. 8

(22) 申请日 2008. 09. 24

(30) 优先权数据

11/861455 2007. 09. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/011062 2008. 09. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/042144 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 P·J·考德里-科尔万 D·H·莱维

T·D·保利克 D·C·弗里曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

H01L 21/365(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5378639 A, 1995. 01. 03,

US 2005164589 A1, 2005. 07. 28,

US 2004065255 A1, 2004. 04. 08,

US 4462332 A, 1984. 07. 31,

K. Ramamoorthy et al.. Review on material properties of IZO thin films useful as epi-n-TCOs in opto-electronic (SIS solar cells, polymeric LEDs) devices. 《Materials Science and Engineering B》. 2006, 第126卷(第1期),

审查员 李介胜

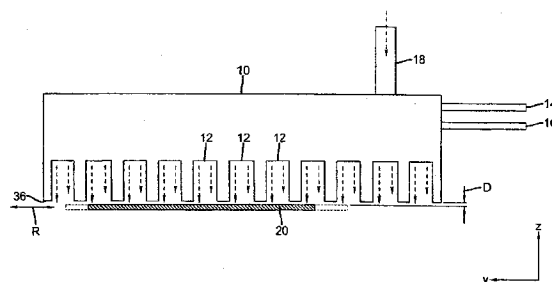
权利要求书2页 说明书33页 附图24页

(54) 发明名称

用于制造掺杂的氧化锌的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造用于晶体管中的锌氧化物基薄膜半导体的方法, 包括在基材上薄膜沉积, 包括提供多种气态材料, 该气态材料包括第一, 第二, 和第三气态材料, 其中第一气态材料是含锌挥发性材料和第二气态材料是对其具有反应性的, 使得当第一或第二气态材料之一在基材的表面上, 第一或第二气态材料的另一种将反应从而在基材上形成材料层, 其中第三气态材料是惰性的和其中挥发性的含镉化合物被引入到第一反应性气态材料或附加的气态材料。



1. 一种制造 n 型锌氧化物基薄膜半导体的方法,该方法将薄膜材料沉积在基材的表面区域,该表面区域是整个表面区域或者所选择的部分,其中沉积是通过在大气压或大气压以上的压力下进行的原子层沉积方法,其中在沉积期间该基材的温度是在 300℃ 以下,和其中原子层沉积方法包括:同时沿着基本上平行的细长通道引导一系列气流通过与基材间隔开的多个输出口,该气流依次包括在沉积期间包括具有摩尔流的含铟化合物的至少第一反应性气态材料、惰性吹扫气体、和第二反应性气态材料,和在相对于多个输出口的方向上输送基材,使得在基材表面区域上的任意点经过顺序的第一反应性气态材料、惰性吹扫气体、和第二反应性气态材料,由此该顺序导致薄膜通过在基材的表面区域上原子层沉积而形成,

其中挥发性的含铟的化合物被引入到第一反应性气态材料或者补充的气态材料,使得含铟的化合物具有大于 20% 的含铟化合物的摩尔流水平的摩尔流。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中该锌氧化物基薄膜半导体被用于薄膜晶体管中。

3. 权利要求 1 所述的方法,其中,通过 X 射线衍射测定,锌氧化物基薄膜半导体的结晶度小于 85%。

4. 权利要求 1 所述的方法,其中挥发性的含铟化合物是三烷基铟化合物或环戊二烯基铟(I),其中该烷基具有 1 到 4 个碳原子。

5. 权利要求 1 所述的方法,其中锌氧化物基薄膜半导体的电阻率相对于不含有铟的类似膜的电阻率减少。

6. 权利要求 5 所述的方法,其中得自含铟化合物的引入的铟掺杂剂作为前体的存在提供了在薄膜材料中电阻率至少降低十分之九。

7. 权利要求 1 所述的方法,其中在锌氧化物基薄膜半导体中铟与铟的重量比是 0.05 到 0.7。

8. 权利要求 1 所述的方法,其中挥发性受主掺杂剂前体被引入第二反应性气态材料、惰性的吹扫气体,或补充的气态材料的附加气流。

9. 权利要求 8 所述的方法,其中挥发性受主掺杂剂前体包含选自 N, P, As, Li, Na, K 的元素或其混合。

10. 权利要求 8 所述的方法,其中挥发性受主掺杂剂前体是 NO、NO₂ 或氨气。

11. 权利要求 1 所述的方法,其中锌氧化物基薄膜半导体用作薄膜晶体管的沟道层。

12. 权利要求 1 所述的方法,其中锌氧化物基薄膜半导体用作薄膜晶体管的一种或一种以上的导电电极。

13. 权利要求 1 所述的方法,其中锌氧化物基薄膜半导体用作电子电路中的电气导管。

14. 权利要求 1 所述的方法,其中系列的气流通过沉积设备提供,该沉积设备包括,在俯视图中面向基材的一系列细长的输出口,该输出口基本上平行地与基材紧密接近地处于基材之上,在沉积设备的输出面中,与进行沉积的基材的表面间隔在 1mm 之内。

15. 权利要求 14 的方法,其中在用于第一反应性气态材料和第二反应性气态材料的系列的细长输出口之间没有排气通道。

16. 权利要求 14 所述的方法,其中该沉积设备进一步包括在用于第一反应性气态材料和第二反应性气态材料的基本上平行的细长输出口之间的排气通道。

17. 权利要求 14 所述的方法,其中用于薄膜沉积的到基材表面的一种或一种以上的气

态材料流提供了将沉积设备的沉积输出面与该基材的表面分离开的至少一部分的力。

18. 权利要求 14 所述的方法,其中用于薄膜半导体的原子层沉积的基材的表面区域超出了该沉积设备的输出面总表面区域。

19. 权利要求 1 所述的方法,其中基材或基材的载体包括移动卷材。

20. 权利要求 1 所述的方法,其中该方法是呈对环境大气非密封的关系。

21. 权利要求 1 所述的方法,其中该原子层沉积过程是在沉积系统中进行的,该沉积系统顺序地包括:

(A) 入口部分;

(B) 涂布部分,该涂布部分包括:

(i) 分别地多种气态材料的多个源,该气态材料分别包括至少第一反应性气态材料、第二反应性气态材料、和惰性吹扫气体;

(ii) 至少一个用于输送多种气态材料到用于接受薄膜沉积的基材的送料头,该送料头包括:

(a) 多个进气口,包括,分别地用于接受第一反应性气态材料、第二反应性气态材料、和惰性吹扫气体的至少第一、第二、和第三进气口;和

(b) 沉积输出面,其与基材间隔有距离并包括用于第一反应性气态材料、第二反应性气态材料、和惰性吹扫气体中的每一种的多个基本上平行的细长的输出口,其中该送料头被设计用于同时输送来自在沉积输出面中的细长输出口的第一反应性气态材料、第二反应性气态材料和惰性吹扫气体;

(C) 出口部分;

(D) 用于以单向路径移动基材通过涂布部分的装置;和

(E) 在薄膜沉积期间维持至该送料头的沉积输出面和基材的表面之间的基本上均匀距离的装置,其中在涂布部分中的该送料头被设计用以提供一种或一种以上的气态材料流到用于薄膜沉积的基材表面,该气态材料流还提供将该送料头的沉积输出面与基材的表面分离开的至少一部分的力,其中任选地该入口部分和/或该出口部分各包括具有多个非沉积输出口的非沉积输出面,该非沉积输出口被设计用于在通过该沉积系统的至少部分的路径期间将非反应性气体的气流提供到基材的表面。

22. 权利要求 21 的方法,其中该基材的表面区域暴露于通道中的气流的时间小于 100 毫秒。

23. 权利要求 21 的方法,其中该基材与送料头的相对移动的速度至少为 0.1cm/sec。

24. 权利要求 21 的方法,其中该方法被用于生产在电子设备内的多种的薄膜晶体管,每个薄膜晶体管包括该 n 型锌氧化物基薄膜半导体,其中第一反应性气态材料包括有机锌前体化合物和第二反应性气态材料包括反应性的含氧气态材料。

25. 权利要求 24 所述的方法,其中该方法对于多种薄膜晶体管中的每一种进一步包括,形成相间隔的源极和漏极,其中该源极和该漏极被 n 型锌氧化物基薄膜半导体间隔开并与 n 型锌氧化物基薄膜半导体电连接;和形成与 n 型锌氧化物基薄膜半导体间隔开的栅电极,其中该电子设备选自集成电路、有源矩阵显示器、太阳能电池、有源矩阵成像器、传感器、和射频价格标签、识别标签、或库存标签。

用于制造掺杂的氧化锌的方法

发明领域

[0001] 本发明广义地涉及沉积薄膜锌氧化物基材料和,更特别地是,涉及使用原子层沉积的方法。特别是,本发明涉及制造用于薄膜晶体管的铟掺杂的锌氧化物基半导体材料的膜的方法,其可被用于电子设备,特别是在显示器中,其在低温和接近大气压下的制造是有利的。

[0002] 发明背景

[0003] 薄膜晶体管 (TFTs) 广泛用作电子设备,例如有源阵列液晶显示器、智能卡和各种其它电子设备及其部件中的开关元件。薄膜晶体管 (TFT) 是场效应晶体管 (FET) 的一个实例。FET 的最著名实例为 MOSFET (金属氧化物半导体 -FET), 当今用于高速应用的常规开关元件。对于其中晶体管需要施加到基材的应用,通常使用薄膜晶体管。制造薄膜晶体管的关键步骤包括半导体在基材上的沉积。目前,大多数薄膜器件使用真空沉积的非晶硅作为半导体来制造。

[0004] 非晶硅作为 TFTs 中使用的半导体仍然具有缺点。非晶硅在制造晶体管期间的沉积需要相对困难或复杂的工艺,例如等离子体增强的化学汽相沉积和高温 (通常为 360°C), 以获得对于显示器应用而言充足的电气特性。这种高工艺温度不允许在由某些塑料制成的基材上沉积,而所述塑料另外可能适用于例如柔性显示器的一些应用。

[0005] 在塑料或柔性基材上沉淀薄膜半导体的兴趣日益增长,特别是因为这些载体 (support) 将是更加机械稳固的,重量更轻的,和潜在地通过允许卷对卷 (roll-to-roll) 加工导致达到更加便宜的制造。柔性基材的有用的实例是聚对苯二甲酸乙二醇酯。然而,这样的塑料限制设备低于 200°C 下加工。

[0006] 对于利用不涉及与真空处理相关花费的沉积方法也同样有兴趣。在典型的真空处理中,为了提供必要的环境需要大的金属室和复杂的抽真空系统。这些项目增加了系统的资本费用和阻碍了基于连续卷材 (web) 的系统的容易使用。

[0007] 过去十年中,各种材料已经受到关注,作为薄膜晶体管的半导体通道中使用的非晶硅的潜在替代物。半导体材料是理想的,它们处理起来更简单,特别是能够通过相对简单的工艺施加到大面积的那些。可以在较低温度沉积的半导体材料将开拓许多用于柔性电子设备的基材材料,包括塑料。

[0008] 因而,由容易沉积的半导体材料制成的薄膜晶体管被认为是用于在各种的电子设备或部件如显示器背板、便携式计算机、传呼机、报单卡片 (transaction card) 中的存储单元以及身份标签中电路的潜在关键技术,其中制造的便利性,机械柔韧性,和 / 或适度的操作温度是重要考虑因素。

[0009] 发现实用的无机半导体作为现有硅基技术的替代也已是相当多研究工作的目标。例如,金属氧化物半导体是已知的,包括氧化锌、氧化铟、氧化镓铟锌、氧化锡或氧化镉,其沉积有包括例如铝的金属的额外掺杂元素或者没有。这种半导体材料是透明的,对于下述某些申请可能具有额外的优点。

[0010] 可用于 TFT 的半导体材料必须显示一些特性。在薄膜晶体管的一般应用中,要求

能够控制电流通过设备的开关。因此,需要在开关接通时,高电流可以通过设备。电流的范围与半导体电荷载流子迁移率有关。当设备被切断时,需要电流很小。这与固有的电荷载流子浓度有关。此外,需要设备微弱地或完全不受可见光的影响,以免除光线保护层。为了使其成为现实,半导体带隙必须足够大 ($> 3\text{eV}$),使得暴露于可见光不产生带间跃迁。氧化锌基材材料能够提供这些特征。此外,在一个真实的高容量卷材基常压制造系统中,高度理想的是工艺中使用的化学品廉价和低毒,这也可以通过使用 ZnO 基材材料及其大部分前体得到满足。

[0011] 高通 / 断比率导致设备在其断开状态下具有极低电流,这经常称为漏电。存在许多应用,其中低漏电是必需的。在显示器应用中,像素选择晶体管需要低漏电。这种选择晶体管是允许电荷进入像素并储存在像素中的开关。在没有漏电的完好晶体管中,一旦电荷储存在像素中,晶体管切换到其断开状态,电荷不能通过经由选择晶体管漏电加以削减。晶体管中过高的断开电流将引起像素中储存的电荷衰减,导致显示器性能差。

[0012] 与有效工作有关的另一个晶体管特性为由亚阈值斜率 (subthreshold slope) 表示的接通的晶体管斜度 (steepness)。随着晶体管的栅极电压变化,晶体管将以低电流为特征的断开状态启动,以及跃迁到以高电流为特征的接通状态。当栅极电压达到晶体管开始接通的点时,随着增长的栅极电压,漏极电流存在显著增长。这种增长被称为亚阈值斜率,以每十倍漏极电流,栅极电压的伏特数计量。因此该词语表示在漏极电流中产生 10 倍增长所需的栅极电压的伏特数。较低的亚阈值斜率值表示设备接通更快并且是理想的。

[0013] 已经公开了各种制造氧化锌薄膜的方法,高温和低温方法都有,包括射频磁控溅射或改进的反应性平面磁控溅射。

[0014] Ohya 等人 (Japanese Journal of Applied Physics, 1 部分, 2001 年 1 月, 40 卷, 1 期, 297-8 页) 公开由化学溶液沉积制造的 ZnO 的薄膜晶体管。

[0015] 2000 年 8 月发行的 Materials Research Bulletin, 25 卷 (8) 2000 中综述了透明导电氧化物,致力于透明导电氧化物的材料和性能。

[0016] 一种沉积这种氧化物半导体的低温方法在 Carcia 等人的 US2004/0127038 中公开。该专利公开一种半导体沉积方法,在具有惰性气体中的受控氧分压的气氛中磁控溅射金属氧化物 (ZnO 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 CdO) 或金属 (Zn 、 In 、 Sn 、 Cd) 目标物。这是一种低温方法,与热敏基材和部件,例如柔性聚合物基材上的显示器的驱动电路匹配。Carcia 等人的场效应晶体管基于必须使用物理汽相沉积或化学汽相沉积,优选 rf (射频) 磁控溅射沉积的标称无掺杂的金属氧化物半导体。

[0017] Steven K. Volkman 等人在“A novel transparent air-stable printable-type semiconductor technology using ZnO nanoparticles”, 2004 IEEE International Electron Device meeting Technical Digest, 2004 年, 769 页中公开一种使用有机稳定的氧化锌纳米颗粒制造薄膜晶体管的方法。该公开的方法涉及暴露于 400°C 的温度。

[0018] 虽然已经成功地利用溅射技术制造氧化锌基设备,但是很明显为制造优质设备需要对反应性气体组成 (例如氧气含量) 加以非常精确的控制。化学汽相沉积 (CVD) 技术,其中两种反应性气体混合形成所需薄膜材料,可能是获得高品质薄膜增长的有效方法。原子层沉积 (“ALD”) 是另一种替代的薄膜沉积技术,与 CVD 前身相比,原子层沉积可以提供改善的厚度分辨率和保形能力。ALD 方法将常规 CVD 的常规薄膜沉积方法分成单原子层

(single atomic-layer) 沉积步骤。

[0019] ALD 可以用作形成多种薄膜电子设备的制造步骤,所述薄膜电子设备包括半导体设备和负载的电子元件,例如电阻和电容、绝缘体、总线 (bus line) 和其它导电结构。ALD 特别适合于形成电子设备各部件中的金属氧化物薄层。可以利用 ALD 沉积的功能材料的一般类别包括导体、介电体或绝缘体,以及半导体。

[0020] 有用的半导体材料的实例为化合物半导体,例如砷化镓、氮化镓、硫化镉、氧化锌和硫化锌。可以用如上所述的功能层制造许多的器件结构。电容器源于在两个导体之间放置电介质。二极管源于在两个导电电极之间放置两个互补的载流子类型 (carrier type) 的半导体。也可以在互补的载流子类型的半导体之间设置固有的半导体区域,表明该区域具有少量的自由电荷载流子。二极管也可以通过在两个导体之间放置单个半导体而构成,其中导体/半导体界面之一产生强烈阻止在一个方向上的电流肖特基势垒。晶体管源于在导体(栅)上放置绝缘层随后放置半导体层。如果两个或两个以上的附加导体电极(源极和漏极)彼此以间隔放置并与上半导体层接触,可以形成晶体管。只要产生临界界面,任何上述器件可以用各种结构制造。

[0021] 有利地,ALD 步骤自我终止并且当实施直至或者超过自我终止暴露时间时可以精确地沉积一个原子层。原子层通常为 0.1 至 0.5 个分子单层,典型尺寸数量级为至多几埃。ALD 中,原子层的沉积为反应性分子前体和基材之间的化学反应的结果。在各个分离的 ALD 反应-沉积步骤中,纯反应沉积所需原子层并基本消除最初包括在分子前体中的“额外”原子。在其最纯态,ALD 在完全没有其它一种或多种前体存在下,涉及各个前体的吸附和反应。实际上在任何方法中难以避免产生少量化学汽相沉积反应的不同前体的某种直接反应。任何声称能进行 ALD 的方法的目标是获得与 ALD 方法相当的设备性能和特征,同时认识到可以允许少量 CVD 反应。

[0022] 在 ALD 应用中,通常在分离的步骤中将两种分子前体引入 ALD 反应器。例如,金属前体分子 ML_x 包括键合到原子或分子配体 L 的金属元素 M。例如 M 可以为但不限于 Al、W、Ta、Si、Zn 等。当基材表面被制造来与分子前体直接反应时,金属前体与基材反应。例如,通常基材表面被制备来包括与金属前体反应性的含氢配体 AH 等。硫 (S)、氧 (O) 和氮 (N) 为一些典型的 A 物质。气态前体分子有效地与基材表面上的所有配体反应,导致金属的单原子层的沉积:

[0023] 基材 $-AH + ML_x \rightarrow$ 基材 $-AML_{x-1} + HL$

[0024] (1)

[0025] 其中 HL 为反应副产物。反应期间,初始表面配体 AH 被消耗,表面变为由 AML_{x-1} 配体覆盖,不能与金属前体 ML_x 进一步反应。因此,当表面上的所有初始 AH 配体由 AML_{x-1} 物质取代时,该反应自我终止。反应步骤之后通常为惰性气体吹扫步骤,惰性气体吹扫步骤在单独引入其它前体之前从室清除过量的金属前体和 HL 副产物。

[0026] 第二分子前体然后用来恢复基材对金属前体的表面反应性。这一点例如通过去除 L 配体并再次沉积 AH 配体来实现。在这种情况下,第二前体通常包括所需(通常非金属的)元素 A(即 O、N、S),和氢(即 H_2O 、 NH_3 、 H_2S)。接下来的反应如下:

[0027] 基材 $-A-ML + AH_y \rightarrow$ 基材 $-A-M-AH + HL$

[0028] (2)

[0029] 这样将表面转化回到其AH覆盖状态。(这里,为了简化起见,化学反应并未平衡。)所需的添加元素A结合进薄膜中,不希望有的配体L以挥发性副产物的形式被清除。反应重新消耗反应性位点(此时L终止的位点),并在基材上的反应性位点完全消耗时自我终止。第二分子前体然后通过第二吹扫步骤中流通惰性吹扫气体,从沉积室中去除。

[0030] 于是概括地说,ALD方法需要对于基材依次交替的化学品种流。上述代表性ALD方法为一个具有四个不同的工作步骤的循环:

[0031] 1. ML_x 反应;

[0032] 2. ML_x 吹扫;

[0033] 3. AH_y 反应;和

[0034] 4. AH_y 吹扫,然后回到步骤1。

[0035] 这种交替的表面反应和前体去除,并且插入吹扫工作的重复顺序是一种典型的ALD沉积循环,其将基材表面恢复至其初始反应状态。ALD工作的关键特征为将基材恢复至其初始表面化学状态。使用这种重复的步骤组合,薄膜可以以化学动力学、每循环沉积、组成和厚度都相同的等计量层(equal metered layers)的形式铺设到基材上。

[0036] 自饱和表面反应使ALD对传送不均匀性较不敏感,这可能另外损害表面均匀性,原因是工程容忍度和流动工艺的限制或者与表面形貌有关(即沉积成三维高长宽比结构)。一般,反应过程中化学品的不均匀流通常导致在不同区域完成次数不同。但是利用ALD允许各反应在整个基材表面上完成。因此,完成动力学的差异对均匀性没有不利影响。这是因为首先完成反应的区域自身终止反应;其它区域能够继续,直到完全处理的表面经历预定反应。

[0037] 通常,ALD工艺在单一ALD循环中沉积0.1-0.2nm薄膜(利用如前所列编号步骤1至4)。必须达到有用且经济可行的循环时间,以便对于许多或大多数半导体应用提供3nm至30nm的均匀薄膜厚度,以及对于其它应用,提供甚至更厚的薄膜。工业生产率标准要求基材在2分钟至3分钟内进行处理,这意味着ALD循环时间必须在0.6秒至6秒内。

[0038] 为了允许划算地涂布许多基材,ALD方法必须能够将这一顺序高效地和可靠地执行多个循环。为了在任何给定反应温度使ALD反应需要达到自身终止的时间减到最少,一种方法使用所谓的“脉冲”方法已使流入ALD反应器的化学品种流达到最大。在脉冲ALD方法中,基材放置在室中并暴露于上述气体顺序,所述气体顺序为使第一气体进入室,随后进行泵送循环去除该气体,随后将第二气体引入室,随后进行泵送循环去除第二气体。这一顺序可以以任何频率和气体类型和/或浓度方面的任何变化下重复。实际效果为整个室经历气体组成随时间的变化,因此这种ALD可以称为时间依赖ALD。大多数现有ALD方法为时间依赖ALD。

[0039] 为了使进入ALD反应器的化学品种流达到最大,有利的是以最小惰性气体稀释并在高压下将分子前体引入ALD反应器中。但是,这些措施对达到短循环时间的需求和从ALD反应器中快速去除这些分子前体产生消极影响。快速去除进而要求将ALD反应器中的气体停留时间减到最少。

[0040] 现有ALD方法已经在缩短反应时间的需求和提高化学品使用效率之间采取折衷选择,另一方面,需要使吹扫气体停留和化学品去除时间减到最少。克服时间依赖ALD系统的固有限制的一种方法为连续提供各反应气体,并移动基材连续通过各气体。这些系统中,

存在相对固定的气体组成,但是其位于处理系统的特定区域或空间。因此,这些系统将称为空间依赖 ALD 系统。

[0041] 例如, Yudovsky 的名为“GAS DISTRIBUTION SYSTEM FOR CYCLICAL LAYER DEPOSITION”的 US 6,821,563 描述一种空间依赖 ALD 处理系统,其在真空下具有用于前体和吹扫气体的单独气体口,各气体口之间交替具有真空泵口。各气体口将其气流垂直向下引向基材。单独的气流由壁或隔断分隔,用于抽空气体的真空泵在各气流的两侧。各隔断的下部延伸接近基材,例如距离基材表面 0.5mm 或更大。以这种方式,隔断的下部与基材表面间隔一定距离,该距离足以允许气流在与基材表面反应之后绕过下部流向真空口。

[0042] 提供可旋转转盘或其它输送设备用于容纳一个或多个基材晶片。以这种布置,基材在不同的气流下方往复运动,由此实现 ALD 沉积。在一个实施方案中,基材以线性路径移动通过室,基材在其中来回通过多次。

[0043] 使用连续气流空间依赖 ALD 的另一种方法在 Suntola 等人的标题为“METHOD FOR PERFORMING GROWTH OF COMPOUND THINFILMS”的 US 4,413,022 中说明。气流阵列具有交替的源气体口、载气口和真空排气口。在该阵列上往复移动基材同样实现 ALD 沉积,而不需要脉冲工作。在图 13 和 14 的实施方案中,具体地,通过在源口的固定阵列上往复移动基材产生基材表面和反应性蒸汽之间的连续相互作用;扩散壁垒由排气口之间的载气口形成。Suntola 等人声称这种实施方案甚至可以在大气压下工作,但是几乎没有或者没有提供该方法或实施例的细节。

[0044] 虽然例如'563Yudovsky 和'022Suntola 等人的专利中描述的那些方法可以避免脉冲气体方法固有的一些难题,但是这些方法具有其它缺点。例如,可能很难在阵列中的不同点处保持均匀真空,以及在互补压力下保持同步气流和真空,因此损害提供到基材表面的气流的均匀性。'563Yudovsky 专利的气流输送装置和'022Suntola 等人的专利的气流阵列均不能以比 0.5mm 更非常接近于基材的形式使用。

[0045] Selitser 的 US 2005/0084610 公开一种大气压原子层化学汽相沉积方法。Selitser 声称通过改变工作压力至大气压额外提高反应速率,这将涉及反应物浓度的数量级增加,以及随之而来的表面反应物速率的增加。Selitser 的实施方案涉及用于方法各步骤的单独的室,但是图 10 说明其中去除室壁的实施方案。一系列单独的注射器围绕旋转的圆形基材支架轨道间隔。各注射器独立结合工作的反应物、吹扫和排气歧管,控制和作为在工艺下通过的各基材的一个完全单层沉积和反应物吹扫循环。Selitser 几乎没有或者没有描述气体注射器或歧管的具体细节,尽管声称选择注射器的间距,以便通过吹扫各注射器中结合的气流和排气歧管,防止相邻注射器受到交叉污染。

[0046] 空间依赖 ALD 方法可以用其它装置或系统实现,所述装置或系统更详细地描述在普通转让美国申请 No. 11/392,007;美国申请 No. 11/392,006;美国申请 No. 11/620,744;和美国申请 No. 11/620,740 中。这些系统试图克服空间 ALD 系统的难题之一,连续流动的互相反应性气体的不希望有的混合。具体地,美国申请 No. 11/392,007 使用新的横向流模式来阻止混合,而美国申请 No. 11/620,744 和美国申请 No. 11/620,740 使用由方法的反应性气体压力部分悬浮的涂布头来实现改进的气体分离。

[0047] 科学家近年来已经建立理论,非晶膜比多晶膜或晶体膜更坚固。与多晶膜相比的优点是降低的表面粗糙度和没有作为电荷捕获位点和扩散通道的晶界。尽管单一的晶体

膜通常具有最高的迁移率 (mobilities), 在大面积上的单晶体的膜的沉积是很难的, 特别是如果要求基材选择中的挠性。非晶的氧化锌基半导体特别地有利, 这是因为从晶态到非晶态的载流子迁移率方面的困难与晶体和非晶硅相比要小得多。这是由于这样的事实, 即 ZnO 的导带由球形对称的 s 型波函数组成, 然而硅的导带由 p 型的波函数组成。

[0048] 铟掺杂的锌氧化物膜和铟锌氧化物 (IZOs) 已经受到关注, 其既可以作为导电的透明氧化物, 也可以作为用于设备如薄膜晶体管 (TFTs) 的透明半导体材料。如上所述, 这些类型的膜一般地由真空方法如 rf 磁控溅射制得。Song 等在 2007 年报告了通过 rf 磁控溅射在室温下形成非晶的铟锌氧化物 TFTs (Song 等, Applied Physics Letters 90, 022106 (2007))。为了控制活性通道的载流子浓度, 必须控制溅射室内的氧气分压。

[0049] 由化学喷雾热解形成的铟掺杂的锌氧化物膜的研究已经由 Joseph 等进行 (Joseph 等, Bull. Mater. Sci. 28, 5, (2005))。Joseph 等称能形成低电阻 IZO 膜, 然而, 本质上是多晶的。另外, 所用的喷雾热解技术要求 723K 或大约 450°C 的基材温度。

[0050] 半导体化学改性的一种普通方法是在半导体基质内包括改变半导体的电气性质的其它的原子或分子。这些附加的原子一般地通过接受或提供移动电荷到系统进行操作。就像锌氧化物的半导体来说, 受主掺杂剂可用于捕获电子, 从而推动半导体具有增加的空穴浓度和趋向 p 型半导体。为要求导电率的应用中所希望的效果, 做为选择, 施主掺杂剂趋向释放电子和在类似锌氧化物的半导体内这可以产生非常多的导带电子 (conduction band electron)。铟是用于锌氧化物基材料的施主掺杂剂。

[0051] 在有些情况下, 将施主掺杂剂和受主掺杂剂加入锌氧化物基材料可以增加对选择载流子类型和浓度的控制。Chen 等发现对于用铟和氮共掺杂的锌氧化物膜, 它们可以通过控制基材温度将膜从 p 型改变为 n 型 (Chen, 等, Applied Physics Letters, 89, 252113 (2006))。在他们的实验中, Chen 等用直流 (DC) 活性磁控溅射在 440°C 至 600°C 之间改变基材的温度。

[0052] 因而已知在锌氧化物基薄膜中引入铟能够提供减少涂层结晶度和增加导电率的好处。存在提供有用的和成本低的用于生产铟掺杂的锌氧化物基膜的方法的需求。

[0053] 发明简述

[0054] 在通过空间 ALD 方法制造的材料中, 材料内的缺陷可以导致两个有害效应。第一, 这样的材料可以趋向具有过高的本地电荷载流子的浓度, 导致高断路电流。第二, 这样的材料可以趋向包含瑕疵位点, 其可能引起容积充电效应 (bulk charging effect), 导致不良的亚阈值斜率。本发明提供掺杂方法, 其可以允许以空间依赖 ALD 系统生产的锌氧化物基半导体材料实际上有效地工作和更坚固地运行。

[0055] 因此, 本发明涉及一种制造铟掺杂的 n 型锌氧化物基薄膜半导体的方法, 该方法将薄膜材料沉积在指定的基材的表面区域 (该表面区域是整个表面区域或者其所选择的部分), 其中该沉积方法是通过基本上在大气压或大气压以上的压力下进行的原子层沉积方法, 其中在沉积期间该基材的温度是在 300°C 以下, 和其中原子层沉积方法包括: 同时沿着基本上并行的细长通道引导一系列气流通过与基材间隔开的多个输出口, 该气流依次包括包括含锌化合物的至少第一反应性气态材料、惰性吹扫气体、和第二反应性气态材料, 和在相对于多个输出口的方向上输送基材, 使得在基材表面区域上的任意点经过顺序的第一、第二和第三气态材料, 由此该顺序导致薄膜通过在基材的表面区域上原子层沉积而形

成,其中挥发性的含镉的化合物被引入到第一反应性气态材料或者补充的气态材料,使得含镉的化合物具有大于 20% 的含锌化合物的摩尔流水平的摩尔流。

[0056] 该方法期间,气态材料的基材或沉积设备或两者能够在沉积设备的输出面和基材之间提供相对运动,同时保持紧密的接近度。

[0057] 在优选的实施方案中,该方法可以利用进行薄膜沉积的基材的连续移动来工作,其中该方法能够优选在对基本大气压下的环境未密封的环境中输送卷材上的载体或作为卷材经过沉积设备。

[0058] 本发明的优点为提供一种在基材上原子层沉积镉掺杂的氧化锌基薄膜的有利方法,非常适合于许多不同类型的基材和沉积环境。

[0059] 本发明的另一个优点为适合在卷材或其它移动基材上沉积,包括在大面积基材上沉积。

[0060] 本发明的另一个优点为在优选实施方案中允许在大气压条件下工作。

[0061] 本发明的另一个优点为可以用于大气压下的低温方法,该方法可以在对环境大气开放的非密封环境中实施。

[0062] 本发明还涉及由本方法制造的晶体管,包括优选在柔性基材上的氧化锌基半导体。

[0063] 由本方法制造的半导体薄膜能够以膜形式显示大于 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的优异场效应电子迁移率和大于 10^4 的通-断比,其中操作性能足以满足用于多种相关技术,包括有源矩阵显示器底板。

[0064] 除了氧化锌基半导体之外,TFT 结构包括通常称为源极和漏极的导电电极,用于将电流注入氧化锌基半导体中。由本发明制造的 n 通道半导体膜可以用于各自包括连接到 n 通道半导体膜的间隔的第一和第二触点装置 (conduct means) 的薄膜晶体管。第三触点装置可以通过绝缘器与所述半导体薄膜间隔,并且适合于通过施加到第三触点装置的电压来控制通过所述膜的第一和第二触点装置之间的电流。第一、第二和第三触点装置可以对应于场效应晶体管中的漏极、源极和栅极。

[0065] 通过阅读以下详细说明并结合显示和描述本发明示例实施方式的附图,本发明的目的、特征和优点将对于本领域技术人员来说变得显而易见。

[0066] 附图简述

[0067] 虽然本说明书以特别指出并清楚地要求本发明主题的权利要求结束,但是据信本发明将根据以下说明并结合附图得到更好地理解,其中:

[0068] 图 1 为描述本方法的步骤的流程图;

[0069] 图 2 为一种可以用于本方法的原子层沉积的沉积设备的实施方案的剖面侧视图;

[0070] 图 3 为分配气态材料到经历薄膜沉积的基材的一种示例性气态材料系统的实施方案的剖面侧视图;

[0071] 图 4A 和 4B 为示意性显示伴随沉积工作的气态材料系统分布的一种实施方案的剖面侧视图;

[0072] 图 5 为可以用于在基材上沉积的沉积设备实施方案的一部分从输出面侧的透视图,显示输出通道相对于基材和往复运动的方向;

[0073] 图 6 为图 5 中的透视图,显示气流在沉积设备中的示例性布局;

[0074] 图 7A、7B、7C 和 7D 为以直角方式取自前述图 2-4B 的剖面图的剖面图,显示各个实施方案中的输出通道的气流方向;

[0075] 图 8A 和 8B 为显示与沉积设备输出面的距离减小对向基材表面提供气态材料的影响的剖面图;

[0076] 图 9 为可以用于本方法的如图 3 中显示的沉积设备输出面的平面图,显示通过根据一个本发明实施方案的输出通道布局的气态材料移动;

[0077] 图 10 为一种可以用于本方法的由层叠板形成的沉积设备的实施方案的透视图;

[0078] 图 11A 和 11B 为使用图 10 中所示层叠板结构的沉积设备的结构立体图,该立体图显示该方法中使用的对于不同气体的两个不同的输出通道;

[0079] 图 12 为显示使用包围管罩沿着沉积设备边缘引导惰性气体的实施方案的透视图;

[0080] 图 13 为显示往复和正交移动的往复运动模式的示意图;

[0081] 图 14 为使用本发明方法的沉积系统的一个实施方案的框图;

[0082] 图 15 为显示根据本方法应用于移动卷材的沉积系统的一个实施方案的框图;

[0083] 图 16 为显示根据本方法应用于移动卷材的沉积系统的另一个实施方案的框图,沉积设备是静止的;

[0084] 图 17 为一种可以用于本方法的输出面具有曲率的沉积设备的实施方案的剖面侧视图;

[0085] 图 18 为根据实施例用于薄膜沉积方法的源材料的框图;

[0086] 图 19 为用于本方法的沉积设备的剖面侧视图,显示提供到经历实施例薄膜沉积方法的基材的气态材料布局;

[0087] 图 20 说明具有底部栅极/底部触点构造的典型薄膜晶体管的剖视图;

[0088] 图 21 说明具有底部栅极/顶部触点构造的典型薄膜晶体管的剖视图;

[0089] 图 22 说明具有顶部栅极/底部触点构造的典型薄膜晶体管的剖视图;

[0090] 图 23 说明具有顶部栅极/顶部触点构造的典型薄膜晶体管的剖视图;

[0091] 图 24 说明一种典型的有源矩阵像素设计,包括一种选择晶体管和显示归因于显示器设计的电容的电容器;

[0092] 图 25 说明一种典型的像素布局,包括数据线、控制线、薄膜晶体管和像素导体垫;

[0093] 图 26 显示一系列铟掺杂的氧化锌膜的叠加 X 射线衍射谱,其在此使用常压 ALD 方法以一定范围内的铟掺杂剂量制得,其中当铟掺杂剂量最高时峰强度减少,同时氧化锌膜的结晶度接近非晶状态如实施例所述;和

[0094] 图 27 显示一系列铟掺杂的氧化锌层的 CESR 谱的对比变化,铟含量从 0 至较高含量变化,如实施例所述。

[0095] 发明详述

[0096] 按照本发明方法制得的半导体膜显示出大于 $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的场效应电子迁移率,优选至少 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$,更优选大于 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。另外,按照本发明制得的 n 通道半导体设备能够提供至少 10^4 的通/断比率,有利地至少 10^5 或 10^6 。

[0097] 此外,设备微弱或根本不受可见光的影响是理想的。为了实现这一点,半导体带隙必须足够大 ($> 3\text{eV}$) 以便暴露于可见光不会引起带间跃迁 (inter-band transition)。

[0098] 锌氧化物基材料能够产生高迁移率,低载流子浓度,和高带隙。此外,在基于真正的高容量卷材(real high volume web based)的常压制造方案中,用于该方法的化学处理(chemistries)既便宜又低毒性是非常理想的,其也可以通过使用氧化锌-基材料和它的大部分的前体而被满足。

[0099] 本发明使用 n 型锌氧化物基薄膜半导体,其通过原子层沉积方法被沉积成为基材的表面区域上的薄膜材料,既可以是其整个表面区域也可以是选定的部分。该原子层沉积方法包括同时沿着基本上并行的细长通道引导一系列气流通过与基材间隔开的多个输出口,该气流依次包括包括含锌化合物的至少第一反应性气态材料、惰性吹扫气体、和第二反应性气态材料,和在相对于多个输出口的方向上输送基材,使得在基材表面区域上的任意点经过顺序的第一、第二和第三气态材料。尤其挥发性的含镉的化合物被引入到第一反应性气态材料或者补充的气态材料,使得含镉的化合物具有大于 20% 的含锌化合物的摩尔流水平的摩尔流。

[0100] 优选,锌氧化物基薄膜半导体内锌与镉的重量比是 0.05 到 0.7,优选 0.2 到 0.5。

[0101] 在一个优选实施方式中,通过 X 射线衍射测定,镉的引入导致锌氧化物基膜的结晶度小于 85%。挥发性的含镉化合物合适地可以是三烷基镉化合物,如三甲基镉,或环戊二烯基镉(I),其中烷基具有 1 到 4 个碳原子,优选 1 到 2 个碳原子。

[0102] 在本发明方法中,由于镉引入锌氧化物基膜,氧化锌基膜的电阻率相对于不含镉的类似膜的电阻率会减少。来源于含镉的化合物或前体的加入的镉掺杂剂的存在可以提供在薄膜材料中在电阻率上的至少 10 倍的下降。因此,锌氧化物基薄膜半导体可以有效地作为薄膜晶体管的通道层或作为薄膜晶体管的一个或一个以上的导电电极例如栅材料。锌氧化物基薄膜半导体在一些应用例如显示器中还可以作为电子电路中的的电气导管(electrical conduit)。锌氧化物基半导体材料可以包含能形成半导体氧化物如锡或镉及其组合的较小数量的其它金属。例如,Chiang, H. Q. 等的 "High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer," Applied Physics Letters 86,013503(2005) 公开了锌锡氧化物材料。

[0103] 因此,术语“锌氧化物基”意指主要包含锌和镉作为金属的组成,但(排除氧)是允许至多 20% 重量的其它元素或掺杂剂,这将会为熟练技术人员理解。在这里,涂布的镉掺杂的锌氧化物层中最高的镉/锌比率是 45 重量%(镉原子与锌原子的质量)。镉掺杂的锌氧化物可以具有不同的优选镉浓度,这取决于该材料是否被用作导电材料或半导体材料,例如导电电极或晶体管的半导体。在一个实施方式中,对于晶体管内的半导体优选的镉/锌重量比是 10 重量%镉,和对于导电材料的优选的镉/锌比,例如栅电极,是 30 重量%。总的说来,镉/锌重量比的优选范围在 5% 和 60% 之间,更优选为 10 到 50% 之间。

[0104] 因为浅施主(shallow donor)的存在,名义上未掺杂的锌氧化物显示 n 型导电性。归因于与化学计量偏差的晶格缺陷被认为在浅施主能态(state)的产生中起作用,尽管非故意地加入氢也被认作浅施主能态的源。参见 D. C. Look, J. R. Sizelove 和 J. W. Hemsky, Phys. Rev. Lett. 82,2552-2555(1999); C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 851012(2000)。这些浅施主通常它们在氧化锌的导带边沿之下引入小于 100meV 的满能级(occupied energy levels)。占据这些浅施主能态的电子可以经由热激发被促进进入导带和产生固有导电性(intrinsic conductivity)。

[0105] 为了改善断路电流,氧化锌基半导体必须具有少量的本地载流子,从而产生高电阻率。按照一个实施方式,因此,氧化锌的电阻率可以通过使用受主掺杂剂的取代掺杂提高,该受主掺杂剂由挥发性的有机化合物制成,例如,包含受主掺杂剂如 N, P, As, Li, Na, K, Cu, Ag, 或其混合的挥发性化合物。优选,受主掺杂剂包含第 V 族元素,更优选氮,例如,使用包含 NO, N₂O, NO₂, 或氨形式的氮的受主掺杂剂前体。

[0106] 一般地,无论是第 (V) 族元素取代氧还是第 (1A) 族或 (1B) 族元素取代锌,受主掺杂剂具有比其替换的原子更少的价电子。

[0107] 在本发明的优选实施方式中,没有受主掺杂剂的半导体的通断时间比小于 1.0×10^6 。此外,受主掺杂剂的存在提供了至少 10^2 的电阻率的增大,其中没有受主掺杂剂的半导体的电阻率小于 500 欧姆*cm。在优选的实施方式中,受主掺杂剂的存在还提供了至少 25%,更优选至少 50% 的迁移率的增大。

[0108] 在本发明中使用的挥发性化合物被定义为在某种程度上能在室温下以汽相存在的化合物,以便它们可以气体的形式被输送到反应室。对于这样的气体为了获得足够的挥发性材料从而有效地作用于沉积方法,挥发性化合物必须具有在室温下大于 0.1mmHg 的蒸气压,优选大于 1mmHg。掺杂剂如氮,例如优选存在于最终的半导体中的量为 0.001% 到 5%,更优选 0.01% 到 1%。

[0109] 受主掺杂剂一般地是杂质,其在氧化锌基材料带隙中引入低于浅施主的能级的能级和能够接受电子。这种受主掺杂剂可以是比其替换的原子具有更少价电子的杂质原子。ZnO 基材料的实例是取代氧的第 (V) 族元素,例如氮,磷或砷,或取代锌的第 (I) 和 (IB) 族元素,例如锂,钠,钾,铜或银。参见 U. özgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S. -J. Cho, and H. Morkoc, J. Appl. Phys. 98041301 (2001)。

[0110] 另外,还有其它的较小量的常规的掺杂剂,优选小于 10 重量%,在沉积期间及之后,可任选地在也被纳入锌氧化物基半导体。通道层的厚度可以改变,和按照具体的实施例它可以在 5nm 至 500nm 之间变化,优选 10nm 至 50nm。

[0111] 通道的长度和宽度由像素大小和构建时系统的设计规则确定。一般地,通道宽度可以在 10 至 1000 μm 之间变化。通道长度可以变化,和按照具体的实施例它可以在 1 到 100 μm 之间变化。

[0112] 本发明的制造薄膜晶体管或电子设备的整个方法,或至少薄膜半导体的制造可以在低于 300°C,更优选低于 250°C 的最大载体温度,或甚至大约室温 (25°C 至 70°C) 的温度下进行。温度选择通常取决于本领域中已知的载体和工艺参数,一旦人们具有在此包含的本发明的知识。这些温度充分低于常规的集成电路和半导体加工温度,这样能够使用各种相对廉价的载体,例如柔性聚合载体的任一种。因此,本发明能够制造包含具有显著改进的性能的薄膜晶体管的相对廉价的电路。

[0113] 对于以下说明,术语“气体”或“气态材料”用来在广义上包括任何范围的蒸发或气态元素、化合物或材料。在此使用的其它术语,例如:反应物、前体、真空和惰性气体,均具有材料沉积技术领域技术人员公知的常规含义。提供的附图未按比例绘制,而是用来显示本发明的一些实施方案的整体功能和结构布置。

[0114] 本发明的方法显著偏离制造锌氧化物基 n 型半导体的常规方法,使用将气态材料输送到基材表面的系统,其可适合于在较大的和基于卷材的基材上沉积,并且能够以提高

的通过速率获得高度一致的薄膜沉积。本发明的方法使用连续空间依赖 ALD (与脉冲或时间依赖 ALD 相反) 气态材料分布。本发明的方法允许在大气压或接近大气压下工作,能够在未密封或开放空气环境中工作。

[0115] 图 1 为制造根据本发明的实施方式的氧化锌基 n- 型半导体的膜的方法的一个实施方案的概括步骤图示,其中使用两种反应性气体,第一分子前体和第二分子前体。气体由气源供给并且可以例如经由沉积设备输送至基材。可以使用用于提供气态材料至沉积设备的计量和阀门设备。

[0116] 如步骤 1 所示,向系统连续供给气态材料用于将材料薄膜沉积到基材上。连续实施顺序 15 的步骤。步骤 2 中,相对于基材的给定区域(称为通道区域),引导第一分子前体或反应性气态材料横跨基材的通道区域在第一个通道中流动和与基材的通道区域反应。步骤 3 中,基材和系统中的多通道流发生相对运动,设定为步骤 4,其中具有惰性气体的第二个通道(吹扫)流在给定通道区域发生。然后,在步骤 5 中,基材和多通道流的相对运动设定步骤 6 的步骤,其中给定通道区域进行原子层沉积,其中第二分子前体在相对基材的给定通道区域横向流动(该特殊实施方案中,横向和基本平行于基材表面)并与基材上的前述层反应产生(理论上)所需材料的单层。第一分子前体为气体形式的含锌化合物,和沉积的材料是含锌化合物,例如有机锌化合物,例如二乙基锌。在这种实施方案中,第二分子前体可以为例如非金属氧化剂。挥发性受体掺杂化合物可以以任何方式供给到系统,其中允许其与生长膜中的位点反应。因此,其可以与第一或第二分子前体,或吹扫气体一起输送。优选挥发性受体与氧化分子前体同样输送。

[0117] 步骤 7 中,基材和多通道流的相对运动然后设定步骤 8 的步骤,其中再次使用惰性气体,此次用来吹扫来自前述步骤 6 的给定通道区域的过量第二分子前体。步骤 9 中,基材和多通道再次发生相对运动,设定返回至步骤 2 的重复顺序的步骤。该循环根据需要重复多次,以产生所需薄膜。在本方法的实施方案中,各步骤可以对于与由流动通道覆盖的区域对应的基材的给定通道区域重复。同时,各个通道以步骤 1 中的必要的气态材料供给。与图 1 中的方框 15 的顺序同时,其它相邻通道区域被处理,产生平行的多通道流,如整体步骤 11 中指明的。平行流可以与沉积设备的输出面基本正交或基本平行。

[0118] 第二分子前体的主要目的是调理基材表面与第一分子前体呈反应性。第二分子前体还提供来自分子气体的材料在表面处与金属结合,与新沉积的含锌前体形成氧化物。

[0119] 将分子前体施加到基材之后,该特殊实施方案不需要使用真空吹扫去除分子前体。大多数研究人员预期吹扫步骤是 ALD 方法中最重要的生产率限制步骤。

[0120] 对于图 1 中的两种反应性气体,假定使用例如 AX 和 BY。当供给反应气体 AX 流并相对给定基材区域流动时,反应气体 AX 的原子化学吸附到基材上,产生 A 的层和配体 X 的表面(缔合化学吸附)(步骤 2)。然后,剩余的反应气体 AX 用惰性气体吹扫(步骤 4)。然后,反应气体 BY 流动,在 AX(表面)和 BY(气体)之间发生化学反应,在基材上产生 AB 分子层(离解化学吸附)(步骤 6)。吹扫剩余的气体 BY 和反应的副产物(步骤 8)。薄膜的厚度可以通过多次重复处理循环(步骤 2-9)来增加。

[0121] 因为薄膜可以一次沉积一层,所以其倾向于是形状一致的并具有均匀厚度。

[0122] 可以使用本发明方法制造的氧化物包括但不限于:ZnO、氧化铟和氧化锡。可以使用本发明方法制造的混合的结构氧化物可以包括例如 InZnO。可以使用本发明方法制造的

掺杂材料可以包括例如以镓掺杂的 ZnO:Al , $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 LiZnO 。

[0123] 对于本领域技术人员将显而易见的是可以沉积两种、三种或更多金属的合金,可以沉积具有两种、三种或更多组分的化合物,以及此类材料也可以以递变 (graded) 薄膜和纳米层压材料的形式产生。

[0124] 这些变化只不过是替代循环中使用本发明的特殊实施方案的变体。在本发明的精神和范围内存在许多其它变化,因此本发明仅由以下权利要求加以限制。

[0125] 对于 ALD 薄膜方法中有用的各种挥发性含锌前体、前体组合和反应物,参考由 Glocker 和 Shah 编著的 Handbook of Thin Film Process Technology, 1 卷, Institute of Physics (IOP) Publishing, Philadelphia 1995, B 1.5:1 至 B 1.5:16 页,在此引用;和由 Nalwa 编著的 Handbook of Thin Film Materials, 1 卷, 103 至 159 页,在此引用,包括前一参考文献的表格 V1.5.1。

[0126] 尽管氧化物基材为 ALD 沉积提供基团,但是塑料基材可以用于合适的表面处理。

[0127] 现在参照图 2, 显示沉积设备 10 的一个实施方案的剖面侧视图, 根据本发明, 该沉积设备 10 可以在本方法中用于在基材 20 上进行锌氧化物基半导体的原子层沉积。沉积设备 10 具有接收第一气态材料的进气口 14, 接收第二气态材料的进气口 16, 和接收第三气态材料的进气口 18。这些气体经由具有下述结构布置的输出通道 12 排射到输出面 36。图 2 和随后的图 3-4B 中的箭头表示由输出通道接收的气态材料, 而非流的扩散输送。在该特殊实施方案中, 流实质上被引出附图页面, 如以下进一步描述的。

[0128] 在一个实施方案中, 进气口 14 和 16 适合于接收第一和第二气体, 该第一和第二气体随后在基材表面上反应实现 ALD 沉积, 进气口 18 接收对第一和第二气体惰性的吹扫气体。沉积设备 10 与在基材载体上提供的基材 20 隔开距离 D, 如随后更详细描述。通过移动基材 20, 移动沉积设备 10, 或移动基材 20 和沉积设备 10 两者, 可以在基材 20 和沉积设备 10 之间提供往复运动。在图 2 中所示的特殊实施方案中, 基材 20 以往复方式横跨输出表面 36 移动, 如图 2 中的箭头 R 和基材 20 的左右两边的虚线轮廓所示。应理解对于使用沉积设备 10 的薄膜沉积来说, 往复运动并不总是必须的。也可以在基材 20 和沉积设备 10 之间提供其它类型相对运动, 例如在一个或多个方向移动基材 20 或沉积设备 10, 如随后更详细描述。

[0129] 图 3 的剖视图显示在沉积设备 10 的一部分输出面 36 排射的气流。在该特殊布局中, 由隔断 22 隔开的各输出通道 12 与图 2 中看到的进气口 14、16 或 18 之一气流连通。各输出通道 12 通常输送第一反应物气态材料 O, 或第二反应物气态材料 M, 或第三惰性气态材料 I。

[0130] 图 3 显示气体的较基础或简单的布置。可能的是在薄膜单一沉积中在不同的孔口可以依次输送多种非金属沉积前体 (例如材料 O) 或多种含金属前体材料, 包括至少一种含锌前体 (例如材料 M)。可选地, 当制造复杂薄膜材料, 例如具有交替的金属层或具有少量混合在金属氧化物材料中的掺杂剂的薄膜材料时, 可以在单一输出通道处施加反应性气体的混合物, 例如金属前体材料的混合物或金属和非金属前体的混合物。标记为 I 的间流分隔其中气体可能互相反应的任何反应物通道。第一和第二反应物气态材料 O 和 M 互相反应实现 ALD 沉积, 但是反应物气态材料 O 和 M 都不与惰性气态材料 I 反应。图 3 和以下使用的命名表示反应性气体的一些典型类型。例如, 第一反应物气态材料 O 可以为氧化气态材料;

第二反应物气态材料 M 可以为含金属锌化合物。惰性气态材料 I 可以为氮气、氩气、氦气，或在 ALD 方法中通常用作吹扫气体的其它气体。惰性气态材料 I 对第一或第二反应物气态材料 O 和 M 为惰性。第一和第二反应物气态材料之间的反应可以形成金属氧化物或其它二元化合物，例如在一个实施方案中为氧化锌 ZnO 。多于两种反应物气态材料之间的反应可以形成其它氧化锌基材料，例如三元化合物，例如 $ZnAlO$ 。

[0131] 图 4A 和 4B 的剖面图以原理图形式显示如下进行的 ALD 涂布操作：当输送反应物气态材料 O 和 M 时，基材 20 沿沉积设备 10 的输出面 36 经过。图 4A 中，基材 20 的表面首先接收来自指定为供给第一反应物气态材料 O 的输出通道 12 的氧化剂。基材的表面现在包含对与材料 M 反应敏感的材料 O 的部分反应形式。然后，随着基材 20 经过第二反应物气态材料 M 的金属化合物的通路，其与 M 发生反应，形成金属氧化物或可以由两种反应物气态材料形成的某些其它薄膜材料。

[0132] 如图 4A 和 4B 所示，在第一和第二反应物气态材料 O 和 M 流之间，每隔一个输出通道 12 提供惰性气态材料 I。连续的输出通道 12 是相邻的，也即共享一个由所示实施方案中的隔断 22 形成的公用边界。这里，输出通道 12 彼此由垂直延伸到基材 20 表面的隔断 22 界定和分隔。

[0133] 如上所述，在该特殊实施方案中，输出通道 12 之间没有引入真空通道，也即输送气态材料的通道两侧上没有真空通道来抽出隔断周围的气态材料。借助于使用本发明的气流，这种有利的紧凑布置是可能的。不同于早期方法的气体输送阵列，早期方法相对基材施加基本垂直的（也即正交的）气流，并且然后以相反的垂直方向抽出废气，沉积设备 10 对于各反应物和惰性气体沿着表面引导气流（在一个实施方案中优选为基本层流），并以不同的方式处理废气和反应副产物，如随后描述的。本发明中使用的气流沿着基材表面的平面并且通常平行于表面基材的平面引入。换言之，气体流基本横贯基材平面，而不是垂直于处理的基材。

[0134] 图 5 和 6 显示可以用于本方法的沉积设备 10 的一个实施方案的从输出面 36（也即从相对于图 2-4B 的下侧）的透视图。该实施方案中界定和分隔相邻输出通道 12 的隔断 22 以部分剖开的形式显示，以允许从出气口 24 流动的气流的更好可视性。图 5 和 6 还显示本公开内容的附图中使用的基准 x, y, z 坐标轴赋值。输出通道 12 在对应于 x 坐标轴的长度方向中基本平行和扩展。基材 20 的往复运动，或相对于基材 20 的运动为使用本坐标赋值的 y 坐标方向。

[0135] 图 6 显示根据本实施方案，从沉积设备 10 输送的各种气态材料的气流 F_I 、 F_O 和 F_M 。气流 F_I 、 F_O 和 F_M 为 x 方向，也即沿着细长输出通道 12 的长度。

[0136] 图 7A、7B、7C 和 7D 的剖面图以直角方式取自图 2-4B 的剖面，并显示来自该视图的一个方向的气流。各输出通道 12 内，相应的气态材料由图 7A、7B、7C 和 7D 中的剖视图显示的出气口 24 流动。在图 7A 的实施方案中，气流 F_1 沿着输出通道 12 的长度引导气态材料并横跨基材 20，如参照图 5 和 6 所述的。流 F_1 继续经过该布局中的沉积设备 10 的边缘，向外流入环境，或如果需要，流入气体收集歧管（未示出）。图 7B 显示气流 F_2 的替代实施方案，其中输出通道 12 还提供用于改变或引出气流的排气口 26。图 7C 显示气流 F_3 的替代实施方案，其中出气口 24 居中设置在输出通道 12 内，并沿着两个方向中的通道引导气流中的气态材料。图 7D 显示气流 F_4 的替代实施方案，其中出气口 24 同样居中设置，靠近输出通

道 12 的末端适当设置多个排气口 26。尽管单向流是优选的,但是可以发生一定程度的混合,并且甚至在某种程度上可能是有利的,取决于流速和特殊应用中涉及的其它情况。

[0137] 特殊的沉积设备 10 可以使用输出通道 12,所述输出通道 12 使用气流构造的任何一个或其组合配置,所述气流为图 7A 的 F1 流、图 7B 的 F2 流、图 7C 的 F3 流、图 7D 的 F4 流,或其中气态材料优选以基本层流或平稳形式伴随受控混合被沿着输出通道 12 引导流过基材 20 的某种其它变化。在一个实施方案中,对于输送反应物气态材料的每个输出通道 12 提供一个或多个排气口 26。例如,参照图 6,标记为 O 和 M 的第一和第二反应物气态材料的输出通道 12 配置有排气口 26,以按照流 F2 的模式(图 7B)排空或抽出反应物。这一点允许回收材料并防止不合要求的混合以及歧管终点附近的反应。标记为 I 的惰性气态材料的输出通道 12 不使用排气口 26 并因此按照 F1 的模式(图 7A)。尽管层流在一些实施方案中是优选的,但是可以发生一定程度的混合,并且甚至在某种程度上可能是有利的,取决于流速和特殊应用中涉及的其它情况。

[0138] 排气口 26 不是常规含义上的真空口,而是仅被提供来抽取其相应输出通道 12 中的气流,由此促进通道内的均一气流模式。仅略微低于出气口 24 的气压负值的负向抽吸可以有助于促进有序气流。负向抽吸可以例如在 0.9 至 1.0 大气压的压力下工作,而典型的真空例如为低于 0.1 大气压。如图 7B 和 7D 中的虚线轮廓所示的任选的挡板 58 可以提供来重新引导流模式进入排气口 26。

[0139] 因为隔断 22 周围不需要气流来真空排气,输出面 36 可以非常接近地定位于基材表面,在 1 密耳(大约 0.025mm)内。比较起来,以前的方法,例如先前引用的 Yudovsky 的 US 6,821,563 中描述的方法需要气流围绕通道侧壁的边缘,并因此限制与基材表面的距离为 0.5mm 或更大。将沉积设备 10 接近于基材表面定位在本发明中是优选的。在优选的实施方案中,沉积设备的输出面或提供流道的导流壁的底部离开基材表面的距离 D 可以为 0.4mm 或更小,优选在 0.3mm 内,更优选在 0.25mm 内。

[0140] 图 8A 和 8B 的剖面图显示按照本发明的操作,希望具有相对小的距离 D 的原因。在这些图中,沉积设备 10 从左至右在基材 20 之上移动,如箭头标明的。随着携带反应性气态材料 M 的输出通道 12 移动到区域正上方,其遇到来自下一个相邻(时间在前(previous-in-time))的主要是惰性气态材料 I 的输出通道。以便在基材 20 的表面上反应,反应性气态材料 M 必须通过厚度与距离 D 成正比的扩散层 72 扩散。比较起来,图 8B 显示当距离 D 缩小时发生的情况:扩散层 72 成比例地缩小。通过扩散层 72 的扩散更快速和更高效地发生,允许废弃物更少并且减少了在基材 20 表面上反应所需的时间总量。较低的隔断壁 22 还防止较少的气体仍然来自时间在前(output-before)的输出通道气体。应注意通道中的气流垂直于图 8A 和 8B 的页面,如由箭头的反向所示,该流保持有助于扩散通过薄的扩散层 72 到达基材 20 表面的浓度梯度。表面暴露于 M 的气流充足的时间,用于扩散和任何混合,以替代时间在前(output-before)的输出通道气体。在该特殊实施方案中,气流跨越表面而不是直接进入表面,使得其限制了可以另外由歧管和/或基材的相对摆动加剧的输出通道之间的反应性气体的不合要求混合。

[0141] 为了沿着输出通道 12 的长度提供平稳流,出气口 24 可以以偏离正交的角度倾斜,如图 7A 和 7B 中所示。任选,也可以使用某种气流重新引导结构来重新引导来自出气口 24 的向下流,使其形成基本与输出面 36 平行移动的气流。

[0142] 图9的平面图显示可以用于一个实施方案的沉积设备10的一部分的输出面36。为了优化该特殊实施方案中的定向的气流,重新引导板38可以设置在每个输出通道12中用于引导反应物气态材料。在所示的实施方案中,仅输送反应物气态材料的输出通道12装有重新引导板38和排气口26。这种特殊布局在一些应用中可以是有利的,其中有利的是用惰性气体包围沉积设备10,以减少不希望有的环境气体的引入。但是,重新引导板38可以在所有输出通道12上使用。此外,排气口26可以在一些或所有输出通道12上使用。在另一个可能的实施方案中,重新引导板可以在所有通道上使用,但是重新引导板的输出边缘可以处于不同的x轴位置,取决于所考虑的通道。具体地,可能理想的是惰性流的挡板58(如图7B和7D所示)的输出边缘位置比反应性气体的那些处于更低的x轴位置,使得惰性吹扫流可以起上述作用来分隔各个通道。

[0143] 图9还显示一个实施方案中的输出通道的模式。这里,现已发现特别有利的是提供惰性气体通道I作为沉积设备10的最外通道。具有第一反应物气态材料O的氧化通道紧挨着最外通道,因为这些调理表面用于与第二反应物气态材料M的金属成份的ALD反应。

[0144] 图10显示可以用于本方法的沉积设备10的一个实施方案,其中宽W、长L和高H的通道由具有形成管道46a、b、c的孔口40的层叠金属板42和44形成。图11A显示用这种方法形成的沉积设备10的单一输出通道12部分的立体图,显示孔口40在交替的隔板42和输送板44中的布局。图11B显示相邻输出通道12的相似立体图。由排成直线的孔口40形成的管道46a、46b和46c贯穿沉积设备10并为气流交换提供输入管道,接收来自外部源的不同反应物和惰性气态材料,并提供沿着前述输出面36提供气流的重新引导结构。挡板和其它重新引导结构在这些图中未示出,但是可以使用适当构造的层叠板来提供,或在设备组装之后应用。

[0145] 图11A和11B的立体图各自显示由层叠板42和44形成的单一输出通道12。在图11A的实施例中,输出通道12提供来自管道46b的气态材料。在图11A中显示的实施方案中,管道46a和46c引导其它气体通过该通道。与限制输出通道12的隔板42尺寸和孔径不同的输送板44包含重新引导室48,该室重新引导管道46b中的一部分气体进入气流F1。在图11B的实施例中,输出通道12提供来自管道46a的气态材料。在图11B中显示的实施方案中,管道46b和46c引导其它气体通过该通道。板42和44应为适合于引导反应性气态材料的金属,例如不锈钢或其它金属。

[0146] 理想的是当在这种实施方案中组装大量板时,输送至基材的气流均匀穿过所有输送颗粒流的通道(I、M或O)。这一点可以通过适当设计板来实现,例如在各板的流动模式的某部分中具有节流器(restriction),该节流器被精加工以便为各通道提供可再现的压降。

[0147] 尽管层叠板的方法是构造本发明中使用的沉积设备的特别有用的方法,仍然存在许多其它方法来构造这种结构,并且可用于可在本方法中使用的沉积设备的替代实施方案。例如,可以通过直接机械加工一个金属块或粘合在一起的若干金属块来制造本方法中使用的沉积设备。此外,如本领域技术人员将了解的,可以使用涉及内模特征的模塑技术。沉积设备也可以使用许多立体光刻技术的任一种来构造。

[0148] 如可以从图10、11A和11B的示例实施方案中看到的,沉积设备10可以构造为具有非常小的尺寸,各输出通道12具有一片金属镀层的宽度。例如,在一个使用图10、11A和11B的布局的实施方案中,输出通道12的宽度W为0.034英寸(0.86mm)。不同材料的输

出通道 12 可以以不同厚度制造,以获得紧凑布局的优选 0.01 英寸 (0.25mm) 至 0.1 英寸 (2.5mm) 的宽度 W 范围。输出通道 12 的长度 L 可以变化,取决于所需的均匀性和气压。在一个实施方案中,输出通道长度 L 为 3 英寸 (75mm)。在一个实施方案中,由层叠板 42 的延伸部分形成的输出通道 12 的高度 H 为 0.1 英寸。

[0149] 因为气流可能由于产生低压区而无意中吸入环境气体,所以可能有利的是提供来自惰性层的额外的保护隔层。参照图 12,显示了包封气流 F_E ,在沉积设备 10 的一侧或多侧使用额外的惰性气体流来防止环境气体污染工艺气体。

[0150] 如根据图 4A 和 4B 特别描述的,沉积设备 10 需要相对于基材 20 的表面移动,以执行其沉积功能。这种相对运动可以用许多方法获得,包括移动沉积设备 10 和基材 20 之一或两者,例如按照提供基材载体的方法的移动。移动可以为摇摆或摆动或者可以为连续移动,取决于需要多少沉积循环。也可以使用基材的旋转,特别是在间歇方法中,尽管连续方法是优选的。

[0151] 通常,ALD 需要多个沉积循环,每个循环形成受控的薄膜厚度。使用先前给定的气态材料类型的命名,例如在简单设计中,单一循环可以提供第一反应物气态材料 O 的一个施加和第二反应物气态材料 M 的一个施加。

[0152] O 和 M 反应物气态材料的输出通道之间的距离决定完成每个循环的往复运动的所需距离。对于图 9 的实例沉积设备 10,每个输出通道 12 的额定通道宽度 W 为 0.034 英寸,将需要至少 0.20 英寸的往复运动(沿着如在此使用的 y 轴)。对于该实例,随着在该距离上移动,基材 20 的区域将暴露于第一反应物气态材料 O 和第二反应物气态材料 M 两者。有时,均匀性的考虑可能要求随机测量每个循环中往复运动数量,以减少边缘效应或沿往复运动行程的末端的堆积。

[0153] 沉积设备 10 可以仅具有足够的输出通道 12 来提供单一循环。可选地,沉积设备 10 可以具有多循环布局,使其能够覆盖较大的沉积区域或能够在在一个往复运动距离行程中允许两个或多个沉积循环的距离上往复运动。

[0154] 在一个实施方案中,基材的给定区域暴露于通道中的气流少于 500 毫秒,优选少于 100 毫秒。摆动过程中基材对于通道的相对运动的速率为至少 0.1cm/sec,和通道中的气流为至少 1cm/sec。优选,沉积期间基材的温度低于 300℃,更优选低于 250℃。

[0155] 例如,在一个特殊应用中,人们发现每个 O-M 循环在 1/4 处理表面上形成一个原子直径的层。因此,在这种情况下,在处理表面上形成 1 原子直径的均匀层需要四个循环。类似地,在这种情况下形成 10 个原子直径的均匀层于是将需要 40 个循环。

[0156] 用于本方法的一个实施方案中使用的沉积设备 10 的往复运动的优点为其允许在面积超过输出面 36 的面积 of 的基材 20 上沉积。图 13 示意性地显示使用沿着由箭头 R 所示的 y 轴的往复运动以及相对于 x 轴对于往复运动正交或横向的移动,可以怎样影响这一较宽的区域范围。此外,人们强调说如图 13 所示,x 或 y 方向中的运动可以受沉积设备 10 的移动,或基材 20 的移动,或沉积设备 10 和基材 20 的移动影响,所述基材 20 利用提供移动的基材载体 74 提供。

[0157] 图 13 中,沉积头和基材的相对运动为彼此垂直。以平行的方式相对运动也是可能的。在这种情况下,相对运动需要具有描述摆动的非零频率分量和描述基材偏移的零频率分量。这种组合可以由以下获得:与沉积设备在固定基材上位移结合的摆动;与基材相对

于固定基材沉积设备位移结合的摆动;或其中摆动和固定运动由基材的移动提供的任何组合。

[0158] 如上所述,本 ALD 方法可以在大气压或接近大气压下,和在宽的环境和基材温度范围内,优选在低于 300℃ 的温度下进行。优选,为将污染可能性减到最小,需要相对清洁的环境;但是当使用本发明方法的优选实施方案时,获得良好性能将不需要完全“清洁室”条件或充有惰性气体的外罩。

[0159] 图 14 显示用于制造氧化锌基半导体的原子层沉积 (ALD) 60 方法,具有室 50 用于提供相对良好的受控和无污染物环境。气体源 28a、28b 和 28c 通过供给管线 32 向沉积设备 10 提供第一、第二和第三气态材料。任选使用柔性供给管线 32 使沉积设备 10 容易移动。为简单起见,任选的真空蒸汽回收方法和其它载体部件在图 15 中未示出,但是也可以使用。移动子系统 54 提供基材载体,基材载体沿着沉积设备 10 的输出面 36 输送基材 20,在 x 方向中提供移动,使用本公开内容中使用的坐标轴系统。运动控制以及阀门和其它承载部件的总体控制可以由控制逻辑处理器 56 提供,例如计算机或专用微型处理机组件。在图 14 的布局中,控制逻辑处理器 56 控制调节器 30 为沉积设备 10 提供往复运动以及控制移动子系统 54 的移动发动机 52。

[0160] 图 15 显示用于在卷材基材 66 上薄膜沉积氧化锌基半导体的原子层沉积 (ALD) 方法 70 的替代实施方案,所述卷材基材 66 沿着卷材传送带 62 被输送通过沉积设备 10,起基材载体的作用。沉积设备移动 64 输送沉积设备 10 在与卷材移动方向横向的方向中横跨卷材基材 66 的表面。在一个实施方案中,沉积设备移动 64 使用横跨卷材基材 66 宽度的导杆。在另一个实施方案中,在沿着卷材 62 的合适位置使用多个沉积设备 10。

[0161] 图 16 显示用于在卷材配制 (arrangement) 中沉积氧化锌基半导体的另一种原子层沉积 (ALD) 系统 70,使用静止的沉积设备 10,其中流模式与图 14 的构造成直角取向。在这一布局中,卷材传送带 62 的运动本身提供 ALD 沉积所需的移动。往复运动也可以用于这种情况,例如通过反复反转卷材辊的转动方向以相对于沉积设备 10 向前和向后移动基材 66。往复运动也可以通过使沉积设备横跨一个拱形往复运动来获得,该拱形的轴与滚动轴一致,同时卷材以恒定运动形式移动。参照图 17,显示沉积设备 10 的一部分的实施方案,其中输出面 36 具有一定曲率,这可能对于一些卷材涂布应用是有利的。可以提供凸曲率或凹曲率。

[0162] 任选,本方法可以用普通转让的美国申请序列号 11/392,007;美国申请序列号 11/392,006;美国申请序列号 11/620,744;和美国申请序列号 11/620,740 中更详细描述的有关其它装置或系统实现。

[0163] 在后三个申请中的实施方案中,输送装置具有提供气态材料用于在基材上薄膜材料沉积的输出面,输送装置包括三类细长喷射通道的至少一类细长喷射通道的细长喷射通道,(即至少一类:(i) 一个或多个第一细长喷射通道,(ii) 一个或多个第二细长通道,和 (iii) 多个第三细长通道),所述细长通道能够以相对于输送装置输出面基本成直角的方式分别引导第一气态材料、第二气态材料和第三气态材料的至少一个的流,气态材料的流能够由至少一类中的每个细长喷射通道直接或间接地以基本成直角的方式向基材表面提供。

[0164] 在一个实施方案中,有孔板基本平行于输出面布置,至少一个有孔板上的孔口形

成第一、第二和第三细长喷射通道。在替代实施方案中,有孔板相对于输出面基本垂直布置。

[0165] 在一个这样的实施方案中,沉积设备包括排气通道,例如用于在基材上薄膜材料沉积氧化锌基半导体的输送装置,该输送装置包括:(a) 多个入口,该入口包括能够分别接收第一反应性气态材料、第二反应性气态材料和第三(惰性吹扫)气态材料的常用源的至少一个第一入口、第二入口和第三入口;(b) 能够接收来自薄膜材料沉积的排气的至少一个排气口,和至少两个细长排气通道,每个细长排气通道能够与至少一个排气口交换气态流体;和(c) 至少三组(pluralities)细长输出通道,(i) 第一组第一细长输出通道,(ii) 第二组第二细长输出通道,和(iii) 第三组第三细长输出通道,第一、第二和第三细长输出通道的每一个能够分别与相应的第一入口、第二入口和第三入口之一交换气态流体;其中第一、第二和第三细长输出通道的每一个和细长排气通道的每一个在基本平行的长度方向上延伸;其中每个第一细长输出通道在其至少一个细长侧由相对较近的细长排气通道和相对较远的第三细长输出通道将其与最近的第二细长输出通道隔开;和其中每个第一细长喷射通道和每个第二细长喷射通道位于相对较近的细长排气通道之间和相对较远的细长喷射通道之间。

[0166] 送料头具有细长的输出口,输出口位于用于提供气体材料到基材的送料头的输出面中。在某些情况下,每个细长的输出口可以与相应的细长的输出/排出通道相连接和任选地,在一些实施方式中,可以在输出面形成其口。

[0167] 其它实施方案可以包括与三种细长喷射通道的至少一种结合的气体扩散器,使得第一、第二和第三气态材料的至少一个分别能够在基材上薄膜材料沉积期间在由输送装置输送到基材之前经过气体扩散器,和其中气体扩散器保持来自至少一种细长喷射通道中的每个细长喷射通道的第一、第二和第三气态材料顺流的至少一个流分离。

[0168] 在一个实施方案中,这样的气体扩散器能够为经过的气态材料提供大于 1×10^2 的摩擦系数,由此提供反压和在至少一个第一、第二和第三气态材料的流离开输送装置时促进压力均衡。在本发明的一个实施方案中,气体扩散器包括多孔材料,第一、第二和第三气态材料通过该多孔材料。在本发明的第二个实施方案中,气体扩散器包括机械形成的包括至少两个部件的组合件,该部件包括互连通道,例如其中喷口连接到由两个部件中的平行表面积之间的细小空间提供的流路。

[0169] 在一个实施方案中,来自沉积设备的一个或一个以上个气流提供至少有助于将基材表面与输送头表面隔开的压力,由此提供“浮动头”或“空气轴承”型沉积头,其可以有助于稳定气流和限制气流的混合。

[0170] 本发明的方法优点在于其能够在宽的温度范围内,包括在一些实施方案中室温或接近室温,在基材上进行沉积。本发明的方法可以在真空环境中工作,但是特别适合于在大气压或接近大气压下工作。

[0171] 由 ALD 沉积的半导体材料生产薄膜晶体管和电子设备可以由本领域技术人员已知的传统方法实现。在一个实施方案中,提供基材,如上所述的半导体材料的膜或层可以施加到基材上,并且与该层构成电接触。精确的工艺程序由所需半导体部件的结构决定。因此,例如在场效应晶体管的生产中,栅极可以首先沉积在基材上,例如真空或溶液沉积的金属或有机导体。栅极然后可以与介电替绝缘,然后可以在其上施加源极和漏极以及一个

n-通道半导体材料层。这种晶体管的结构和由此其生产顺序可以以本领域技术人员已知的通常方式变化。因此,可选地,可以首先沉积栅极,随后沉积栅极介电体,然后可以施加半导体,以及最后连接沉积在半导体层上的源极和漏极。第三种结构可以具有首先沉积的源极和漏极,然后为半导体,以及在顶部沉积的介电体和栅极。

[0172] 本领域技术人员将公认可以构造其它结构和 / 或可以在上述薄膜晶体管部件之间插入中间表面改性层。在大多数实施方案中,场效应晶体管包括绝缘层、栅极、包括在此描述的 ZnO 材料的半导体层、源极和漏极,其中绝缘层、栅极、半导体层、源极和漏极为任何顺序,只要栅极和半导体层连接绝缘层的相对侧,源极和漏极连接半导体层。

[0173] 本发明方法在大的温度范围内执行沉积到基材上的性能是有优势的,在一些实施方式中包括室温或接近室温。本发明的方法能够在真空环境下操作,但是特别好地适合于在常压或接近常压下操作。

[0174] 正如前面提到的那样,Song 等报告了关于非晶的镉氧化锌 TFTs 在室温下形成,尽管该 TFTs 通过 rf 磁控溅射制备 (Song 等,应用物理学通讯 90,022106(2007))。Song 等报告了关于使用该溅射的镉氧化锌制备导电栅和源极 / 漏极。为了获得电极所必需的更高导电性,必须控制溅射室内的氧分压在很窄的浓度范围内。用于制造这些结构的方法包括选择性沉积,连续的光刻掩模,光刻法,激光,和 / 或熟练技术人员知晓的其它的方法。

[0175] 薄膜晶体管 (TFT) 为有源器件,其为转换和放大电子信号的电子电路的构件。有吸引力的 TFT 设备特性包括高电流通断比,和陡升亚阈值斜率 (steep subthreshold slope)。在这种 TFT 设备的操作中,只有当控制栅极被激发时,源极和漏极之间施加的电压产生显著的电流。也即源极和漏极之间的电流由施加于栅极的偏压调制或控制。氧化锌基半导体 TFT 的材料和设备参数之间的关系可以由以下近似方程表达 (参见 Sze in Semiconductor Devices-Physics and Technology, John Wiley&Sons(1981)):

$$[0176] \quad I_d = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2$$

[0177] 其中 I_d 为饱和源极 - 漏极电流, C 为与绝缘层有关的几何栅极电容, W 和 L 为实际设备尺寸, μ 为氧化锌基半导体中的载体 (空穴或电子) 迁移率, 和 V_g 为施加的栅电压, 和 V_{th} 为阈值电压。理想地, 只有当施加适当极性的栅电压时, TFT 允许电流通路。但是, 对于零值栅电压, 源极和漏极之间的“断”电流将取决于氧化锌基半导体的本征电导率 σ ,

$$[0178] \quad \sigma = nq\mu$$

[0179] 其中 n 为电荷载流子密度和 q 为电荷, 使得

$$[0180] \quad (I_{sd}) = \sigma (Wt/L) V_{sd} @ V_g = 0$$

[0181] 其中 t 为氧化锌基半导体层厚度, V_{sd} 为源极和漏极之间施加的电压。因此, 为了 TFT 例如在显示器中作为具有高通 / 断电流比的优良电子开关, 半导体需要具有高载流子迁移率但是非常小的本征电导率, 或相当于低的电荷载流子密度。对于实际设备, 通 / 断比 $> 10^4$ 是理想的。

[0182] 在此描述的 TFT 结构包括透明的锌氧化物基半导体, 具有用于将电流注入锌氧化物基半导体中的通常称为源极和漏极的导电电极, 和用于控制和 / 或调制源极 - 漏极电流的电容电荷注入系统。锌氧化物基半导体 TFT 的一种特别有吸引力的应用为柔性聚合物基材上的显示器的驱动电路。锌氧化物半导体晶体管和 / 或晶体管阵列可用于以下应用, 包

包括但不限于平板显示器,例如有源矩阵成像器、传感器、rf 价格标签、电子纸系统、rf 识别标签和 rf 库存标签。对于改善半导体层的坚固性(当被用作通道材料时)和电极的导电率(当被用作导电电极时),在这些晶体管中包含铟掺杂可能是有效的。

[0183] 本发明优选用于制造“放大-模式晶体管”,其表示其中在零值栅电压下在源极和漏极之间存在相对于接通电流可忽略的中断电流的晶体管。换言之,晶体管设备为“常断状态”。(相反,耗尽-模式晶体管为“常通状态”,表示在零值栅电压下在源极和漏极之间超过基本可忽略的电流。放大-模式设备通常是优选的。)

[0184] 现在转到图 20 至 25,根据这些特殊附图,相对于薄膜晶体管中的各层,术语“之上”、“高于”、“低于”等表示各层的顺序,其中薄膜半导体层在栅极之上,但是并不必然指明各层紧密相邻或没有中间层。描述词“顶部”和“底部”也表示触点相对于半导体的布置,底部表示较接近基材,顶部表示较远离基材。“垂直”表示基本垂直于基材表面。

[0185] 图 20 至 25 的实施方案中描述的是增强模式的(enancement-mode)场效应晶体管,其中晶体管结构的至少一部分可以是基本透明的。相应地,使用本发明制造的晶体管结构的任选特性为构造的选定实施方案或其子集,包括半导体通道层和栅极绝缘器层,可以显示横跨电磁波谱的可见光部分(和/或某些变化中的红外部分)的至少 90%,更具体地至少 95%的光传输。结构的每个辅助部件(即基材、栅极、源极/漏极端子)可以是任选不透明的或基本透明的,取决于晶体管的所需最终用途。在某些实施方案中,晶体管结构总体上(和/或晶体管的独立部件)可以显示横跨电磁波谱的可见光部分(和/或某些变化中的红外部分)的至少 50%,更具体地至少 70%,和最特别地至少 90%的光传输。因为任选的透明性,根据本发明制造的晶体管可以有利地包括在光电子显示设备中作为联接于至少一个显示元件的转换开关,如以下非常详细描述。

[0186] 典型的沉积薄膜晶体管的横剖面图在图 20-25 中显示。例如,图 20 说明典型的底部触点构造,和图 21 说明典型的顶部触点构造。

[0187] 图 20 和 21 的实施方案中的每个薄膜晶体管(TFT)包含将源极连接至漏极 130 的薄膜形式的本发明的源极 120、漏极 130、栅极 144、栅极介电体 156、基材 128 和半导体 170。当 TFT 以放大-模式工作时,从源极注入半导体的电荷是可移动的,电流从源极流至漏极,主要在半导体-介电体界面的 100 埃内的细小通道区中。参见 A. Dodabalapur, L. Torsi H. E. Katz, Science 1995, 268, 270。在图 20 的构造中,电荷仅需要从源极 120 横向注入以形成通道。在没有栅极区域的情况下,通道理想地几乎没有电荷载流子;结果当设备处于中断模式时理想地不存在源极-漏极导电。

[0188] 中断电流定义为没有通过使用栅电压将电荷有意注入到通道中时,源极 120 和漏极 130 之间的电流。对于栅极-源极电压,这发生的比被称为阈值电压的某一电压更负向,呈现 n- 通道。参见 Sze in Semiconductor Devices-Physics and Technology, John Wiley&Sons(1981), 438-443 页。接通电流定义为当通过向栅极 144 施加适当电压,通道中已经有意聚集电荷载流子,并且通道导电时,源极 120 和漏极 130 之间的电流。对于 n- 通道聚集-模式 TFT,这在栅极-源极电压下发生的比阈值电压更正向。理想的是对于 n- 通道操作,阈值电压为零或略微正值。通断之间的转换通过从栅极 144 穿过栅极介电体 156 向半导体-介电界面施加和去除电场,有效地使电容器带电来实现。

[0189] 在此描述的晶体管构造的特殊实例是为了说明性目的,不应被认为是限制所附权

利要求的范围。例如,另一(第三)特殊晶体管结构在图 22 中显示,其中 TFT 结构的第三种变化包括绝缘基材 128,其上配置源极 120 和漏极 130。提供半导体薄膜 170,以制造源极和漏极之间的触点。栅极 144 配置在栅极介电体 156 的顶部表面上(根据垂直透视图)。换言之,栅极 144 和半导体薄膜 170 提供在栅极介电体 156 的相对表面。图 22 的 TFT 结构可以这样制造,例如,通过沉积和图案化膜,该膜限定源极 120 和漏极 130。例如,500 埃的 ITO 源 / 漏极膜可以被溅射在玻璃基材 128 上。源极和漏极的图案化可以通过阴影掩膜 (shadow masking) 或光刻法实现。源 / 漏极可以任选地被退火。半导体膜 170 然后可以在源极 120,漏极 130,和基材 128 之上被沉积和成图案。例如,氧化锌基膜可以被沉积,然后经由光刻法或在沉积期间图案化而成图案。

[0190] 随后,栅电介体 156 可以在半导体膜 170 之上被沉积和成图案。例如,2000 埃的 Al_2O_3 膜可以被溅射沉积,然后经由阴影掩膜或光刻法而成图案。通路 (via) (没有显示) 可以通过将栅电介体 156 与源极 120 和漏极 130 的电连接而形成。 Al_2O_3 膜可以被任选地退火。栅电极 144 可以在电介体 156 之上被沉积和成图案。例如 2000 埃的 ITO 膜可以被溅射沉积,然后经由阴影掩膜和光刻法而被成图案。ITO 膜可以任选地被退火。

[0191] TFT 结构的第四种变化在图 23 中显示。TFT 结构包括基材 128,其上配置半导体通道层 170。源极 120 和漏极 130 在与玻璃基材 128 邻接的表面相对的半导体通道层 170 的表面上提供。栅极介电体 156 配置在半导体通道层 170、源极 120 和漏极 130 之上。栅极 144 配置在栅极介电体 156 的顶部表面上(根据垂直透视图)。换言之,栅极 144 和半导体通道层 170 提供在栅极介电体 156 的相对表面。

[0192] 图 23 的 TFT 结构可以例如通过使划定半导体通道层 170 的薄膜沉积和形成图案来制造。例如,经由光刻法可以将 500 埃 ZnO 基薄膜沉积和形成图案。源极 120 和漏极 130 然后可以沉积和形成图案。例如,可以以所需图案沉积 500 埃铝或银或其它金属源极 / 漏极薄膜。随后,栅极介电体 156 然后可以在半导体通道层 170、源极 120 和漏极 130 之上沉积和形成图案。例如,2000 埃介电体可以沉积和形成图案或有选择地沉积。可以通过栅极介电体 156 形成通路(未示出)以与源极 120 和漏极 130 电连接。然后栅电极 144 可以在栅电介体 156 之上被沉积和成图案。例如 2000 埃的 ITO 或金属膜可以被沉积和 / 或成图案。

[0193] 可选地,上述图 23 的构造中的触点可以通过将半导体通道层末端与 In、Al、或任何其它合适的 n- 型掺杂剂选择性掺杂来制造。

[0194] 制造、测试和 / 或使用期间支持 TFT 的基材可以包括有机或无机材料。例如,载体可以包括无机玻璃、陶瓷箔、聚合物材料、填充聚合物材料、涂布金属箔、丙烯酸树酯、环氧树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚(氧-1,4-亚苯基氧基-1,4-亚苯基羰基-1,4-亚苯基)(有时称为聚(醚醚酮)或 PEEK)、聚降冰片烯、聚氧化亚苯基、聚(萘二甲酸乙二醇酯)(PEN)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚(醚砜)(PES)、聚(苯硫醚)(PPS) 和纤维增强塑料(FRP)。柔性基材也可以为薄的金属箔,例如不锈钢,条件是它们涂有绝缘层以与薄膜晶体管电学绝缘。在本发明的一些实施方案中,柔性载体允许辊轧法,该辊轧法可以是连续的,提供规模经济性和在平坦和 / 或刚性载体之上制造经济性。选择的柔性载体优选能够使用少量力,例如用未受协助的手,包裹少于 50cm 直径,更优选 25cm 直径,最优选 10cm 直径的筒的圆周,没有扭曲或断裂。优选的柔性载体可以在其自身上辊压。但是,如果

柔韧性不是关注点,则基材可以为由包括玻璃和硅的材料制造的晶片或片材。基材的厚度可以变化,并且根据特殊实施例,其可以为 100 μm 至 1cm。

[0195] 在本发明的一些实施方案中,载体可以是任选的。例如,在图 21 中的顶部构造中,当栅极和 / 或栅极介电体为所得 TFT 的预定用途提供充分的支持时,载体是不需要的。此外,载体可以与临时载体结合。在这种实施方案中,载体可以为可分离地粘合或机械地固定到载体,例如当希望该载体用于临时目的,例如制造、移动、测试和 / 或存储时。例如,柔性聚合物载体可以粘合到刚性玻璃载体,该载体可以从玻璃载体去除。

[0196] 栅极可以为任何有用的导电材料。本领域中已知的各种栅极材料也是合适的,包括金属,退化掺杂 (degenerately doped) 半导体、导电聚合物和可印刷材料,例如碳墨、银-环氧,或可烧结金属纳米颗粒悬浮体。例如,栅极可以包括掺杂硅,或金属,例如铝、铬、金、银、镍、铜、钨、钼、铂、钽和钛。栅极材料也可以包括透明导体,例如氧化铟锡 (ITO)、 ZnO 、 SnO_2 或 In_2O_3 。也可以使用导电聚合物,例如聚苯胺、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS)。此外,可以使用这些材料的合金、组合和多层物。

[0197] 栅极的厚度可以变化,并且根据特殊实施例,其厚度可以为 50 至 1000nm。栅极可以由化学汽相沉积、溅射、蒸发和 / 或掺杂或溶液方法引入到该结构中。

[0198] 相同的材料可以提供栅极功能以及提供载体的支撑功能。例如,掺杂硅可以起栅极和支撑 TFT 的作用。

[0199] 提供栅极介电体与栅极接触。栅极介电体将栅极与 TFT 设备的其余部分电学隔离。因此,栅极介电体包括电学绝缘材料。栅极介电体应具有合适的介电常数,该介电常数可以广泛地变化,取决于特定设备和使用情况。例如,对于栅极介电体已知的是介电常数为 2 至 100 或甚至更高。有用的栅极介电体材料可以包括例如无机电学绝缘材料。栅极介电体可以包括聚合材料,如聚偏二氟乙烯 (PVDF),氰基纤维素类,聚酰亚胺类,等。栅极介电体可以包括具有不同介电常数的不同材料的多个层。

[0200] 可用于该栅极介电体的材料的具体实例包括锶酸盐 (strontiate)、钽酸盐、钛酸盐、锆酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化钽、氧化钛、氮化硅、钛酸钡、钛酸锶钡、钛酸锆酸钡、硒化锌和硫化锌。此外,这些实例的合金、组合和多层物可以用于栅极介电体。这些材料中,氧化铝、氧化硅和硒化锌是优选的。此外,聚合物材料如聚酰亚胺类,聚乙烯醇,聚(4-乙烯基酚),聚酰亚胺,和聚(偏氟乙烯),聚苯乙烯和其取代的衍生物,聚(乙烯基萘)和其取代的衍生物,和聚(甲基丙烯酸甲酯)和其它具备合适的介电常数的绝缘体。

[0201] 栅极介电体可以在 TFT 中以单独的层的形式提供,或例如通过氧化栅极材料形成栅极介电体,在栅极上形成。介电体层可以包括两个或多个具有不同介电常数的层。这种绝缘体在引用的 US 专利 5,981,970 和共同未决 US 专利公开 2006/0214154 中讨论。栅极绝缘体材料通常显示大于 5eV 的带隙。

[0202] 栅极绝缘体层的厚度可以变化,根据特殊实例,其厚度可以为 10 至 300nm。栅极介电体层可以由例如化学汽相沉积、溅射、原子层沉积或蒸发、溶液的技术引入到该结构中。

[0203] 源极 / 漏极端子表示 TFT 的末端,其间在电场的影响下存在传导性。设计师经常根据 TFT 在电路中工作时施加于端子的电压,将特定的源极 / 漏极端子称为“源极”或“漏极”。

[0204] 源极和漏极通过至少栅极介电体与栅极隔开,同时氧化锌基半导体层可以在源

极和漏极之上或之下。源极和漏极可以为任何有用的导电材料。有用的材料包括上述用于栅极的那些材料的大多数,例如铝、钽、钙、铬、金、银、镍、钯、铂、钛、铜、钨、聚苯胺、PEDOT:PSS、其它导电聚合物、其合金、其组合及其多层物。其它说明性材料包括透明的 n 型导体,例如铟锡氧化物 (ITO)、 ZnO 、 SnO_2 或 In_2O_3 。优选的电极为银、金、PEDOT:PSS 或铝。

[0205] 源极和漏极可以由任何有用的手段提供,例如化学或物理汽相沉积(例如热蒸发、溅射)、蒸发、墨喷印刷或半导体通道层材料经由扩散或离子注入的掺杂,以及溶液沉积。可以由已知的方法实现使这些电极形成图案,所述方法例如阴影掩模、助剂光刻法、负光刻法、印刷、微接触印刷和图案涂布。可以制造源极和漏极端子,使得它们几何对称或非对称。

[0206] 可以以任何方式提供与栅极、源极、漏极和基材的电触点。例如,金属线、迹线(trace)、线路、互联、导体、信号通路和信号介质可以用于提供所需电连接。上述术语通常可互换,并且以从特殊到一般的顺序出现。金属线,通常铝(Al)、铜(Cu),或 Al 和 Cu 的合金,是提供用于偶联或互联电路的信号通路的典型导体。也可以使用不同于金属的导体。

[0207] 在其中另一个层覆盖所考虑的电触点的情况下,通过产生一个穿透到触点的“通路”,可以完成与电触点的连接。这种通路可以由适当的形成图案操作,例如平版印刷、蚀刻,或激光器基方法来制造。

[0208] 晶体管的说明性 n- 通道操作涉及向栅极施加正电压,将源极接地,和向漏极施加正电压。例如,可以在操作期间向栅极和漏极施加 5 至 40V 的电压。阈值电压可以为负 10 至 20V,尽管设备可以以更大的范围工作。电子从源极,沿着半导体薄膜流动,经过漏极流出晶体管。电子的有效迁移率可以变化,取决于特定的结构,但是对于有用的实际应用,通常应大于 $0.01\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。当晶体管为放大-模式晶体管时,仅去除施加到栅极的正电压使晶体管中断。

[0209] 其中可使用 TFTs 和其它设备的电子设备包括例如更复杂的电路,例如移位存储器、集成电路、逻辑电路、智能卡、存储装置、射频识别标签、有源阵列显示器的底板、有源阵列显示器(例如液晶或 OLED)、太阳能电池、环形振荡器和互补电路,例如反相电路,与使用可用的 p- 型有机半导体材料,例如并五苯制造的其它晶体管结合。在有源阵列显示器中,本发明的晶体管可以用作显示器的像素的电压维持电路的一部分。在包含 TFTs 的设备中,这种 TFTs 由本领域中已知的手段有效连接。

[0210] 微电子设备的实例为有源阵列液晶显示器(AMLCD)。一种此类设备为光电子显示器,包括具有电极和布置在电极之间的电光材料的部件。透明晶体管的连接电极可以连接到显示元件的电极,同时开关元件和显示元件彼此至少部分重叠。光电子显示元件这里理解为一种显示元件,其光学性质在电量,例如电流或电压的影响下发生变化,例如通常称为液晶显示器(LCD)的元件。所述晶体管具有充足的载流量用于在高频下转换显示元件,可以将晶体管用作液晶显示器中的开关元件。显示元件在电气术语中起由附带的晶体管充电或放电的电容器的作用。光电子显示器件可以包括许多显示元件,其自身具有晶体管,例如布置在阵列中。某些有源阵列像素设计,特别是提供电流驱动的显示器效果的那些,在像素电路中可能需要一些晶体管和其它电气部件。

[0211] 基础 AMLCD 电池电路的特殊实例在图 24 中描绘。AMLCD 电池电路包括上述晶体管 100,和与其电学偶联的 LCD 像素 102。晶体管 100 和 LCD 像素 102 一起形成晶体管/像素

电池 104。在所示布局中,晶体管 100 通过漏极 130 与 LCD 像素 102 电学偶联。晶体管 100 的栅极 144 与接收晶体管 100 的通 / 断输入的行线 (row line) 或控制线 108 (也称为选择线或栅线) 电学偶联。晶体管 100 的源极 120 与接收用于控制 LCD 像素 102 的信号的数据线 (column line) 或数据线 106 电学偶联。每个 LCD 像素 102 也可以被视为根据显示器设计显示电容的电容器。

[0212] 图 25 显示一种典型的像素布局,其中数据线 106 引向独立的源极 120,控制线 108 引向独立的各自形成像素导体衬垫的栅极 144、半导体 170 和漏极 130。

实施例

[0213] 涂布装置的说明

[0214] 所有以下薄膜实施例使用如图 18 中标明的流设置。流设置以氮气流 81 供给,所述氮气流已经净化去除氧气和水污染物至低于 1ppm。气体由歧管引入到若干流量计,其控制吹扫气体流以及经过鼓泡器引导以选择反应性前体的气流。除了氮气供应之外,也将空气流 90 通过流量计输送至该装置。空气被使用分子筛预先处理以去除水汽。

[0215] 将以下流输送至 ALD 涂布装置:包含在氮气中稀释的金属前体的金属(锌)前体流 92;包含在氮气中稀释的非金属前体或氧化剂的含氧化剂流 93;和仅由惰性气体组成的氮气清洗流 95。这些流的组成和流动如下所述控制。

[0216] 气体鼓泡器 82 包含液态二乙基锌。气体鼓泡器 83 包含液态三甲基铝。两个鼓泡器都保持在室温下。气体鼓泡器 99 包含固体三甲基铟。这个鼓泡器被通过水浴加热到 60°C,以便增加三甲基铟的蒸气压。流量计 85,86,和 100 分别地输送纯氮气流到二乙基锌鼓泡器 82,三甲基铝鼓泡器 83,和三甲基铟鼓泡器 99。鼓泡器的输出现在包含用相应的前体溶液饱和的氮气。这些输出流与从流量计 87 输送的氮气稀释流混合,产生金属前体流 92 的整体流。在以下实施例中,各流将如下:

[0217] 流量计 85:二乙基锌鼓泡器流

[0218] 流量计 100:三甲基铟鼓泡器流

[0219] 流量计 86:三甲基铝鼓泡器流

[0220] 流量计 87:金属前体稀释流

[0221] 气体鼓泡器 84 包含室温下的用于控制的纯水(或氨水)。流量计 88 输送纯氮气流至气体鼓泡器 84,其输出表示饱和水蒸汽流股。水鼓泡器输出和氮气流与来自流量计 89 的稀释流混合,产生含氧化剂流 93 的整体流,其具有可调的水蒸汽组成、氨水组成、氮气组成和总流量。在以下实施例中,各流将如下:

[0222] 流量计 88:水鼓泡器

[0223] 流量计 89:氧化剂稀释流

[0224] 流量计 94 控制输送至涂布装置的纯氮气流。股流或流 92、93 和 95 然后输送至大气压涂布头,在其中它们被引出通道或微室狭槽,如图 19 中所示。细长通道和基材 97 之间存在大约 30 微米的间隙 96。微室为大约 2.5mm 高,0.86mm 宽,和运行涂布头的长度,为 76mm。这一构造中的反应物材料被输送至狭槽的中部并向前和向后流出。

[0225] 为了进行沉积,涂布头位于一部分基材之上,然后以往复形式在基材之上移动,如箭头 98 所示。往复运动循环的长度为 32mm。往复运动循环的运动速率为 30mm/sec。

[0226] 使用以下特性：

[0227] 晶体管测量和分析的说明

[0228] 使用本发明制造的设备制备的晶体管特性用 Hewlett Packard HP4156 参数分析仪执行。在黑暗外罩中的空气中完成设备测试。

[0229] 结果通常根据若干设备取平均值。对于各设备，漏极电流 (I_d) 作为源极 - 漏极电压 (V_d) 对于栅极电压的各个值 (V_g) 的函数测量。此外，对于各设备，漏极电流作为栅极电压对于各个源极 - 漏极电压值的函数测量。对于大多数设备，对于每个测量的漏电压， V_g 的范围从 -10V 到 30V 变化，一般地 10V, 20V, 和 30V。迁移率测量从 30V 的范围 (sweep) 进行。

[0230] 从数据提取的参数包括场效应迁移率 (μ)，阈值电压 (V_{th})，和测量的漏极电流的 $I_{通}/I_{断}$ 比率。这些测量可以在半导体薄膜上没有任何保护薄膜的基础上进行，有或没有保护薄膜产生基本相同的结果。场效应迁移率在饱和区中提取，其中 $V_d > V_g - V_{th}$ 。在该区域中，漏极电流由以下公式给出 (参见 Sze in Semiconductor Devices-Physics and Technology, John Wiley & Sons (1981))：

$$[0231] \quad I_d = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2$$

[0232] 其中， W 和 L 分别为通道宽度和长度， C_{ox} 为介电体层的电容，其为介电体厚度和材料的介电常数的函数。给出的该公式，饱和场效应迁移率从对 $\sqrt{I_d}$ 对比 V_g 曲线的线性部分的直接拟合中提取。阈值电压 V_{th} 为该直接拟合的 X 截距。

[0233] 绘制漏极电流的对数作为栅极电压的函数的曲线。从 $\log I_d$ 曲线提取的参数包括 $I_{通}/I_{断}$ 比率。该 $I_{通}/I_{断}$ 比率简单地为最大漏极电流对最小漏极电流的比率。为了请求保护的发明的目的，通 / 断比率由接通电流对中断电流的比率计量，所述接通电流定义为在超过阈值电压 10V 的栅极电压下的漏极电流，中断电流定义为晶体管处于中断状态的栅极电压下的漏极电流。超过 10V 进行本实施例中的测量将导致测量的微小变化。

[0234] 使用的材料：

[0235] (1) 导电 ITO 基材 (100nm 厚 ITO 在钠钙玻璃上，可购自 MBC, 产品 #225)

[0236] (2) Me_3Al (可购自 Aldrich Chemical Co.)

[0237] (3) Et_2Zn (可购自 Aldrich Chemical Co.)

[0238] (4) Me_3In (可购自 Strem Chemical Co.)

[0239] (5) 氢氧化铵 [氨水]，(试剂级，~ 29wt% 氨水，购自 J. T. Baker Chemical Co.)。

[0240] 实施例 1：

[0241] 这个实施例显示铟氧化物 (In_2O_3 当单独时) 已经被结合进锌氧化物 (ZnO 当单独时) 半导体层成为铟 - 锌 - 氧化物材料。使用上述装置制备的样品使用 X 射线荧光光谱学在被净化的熔融石英基材上被分析 (GM electronics 63x63-040p)。下面的表 1 显示锌和铟前体的流速以及被检出的锌和铟的含量。

[0242] 表 1

[0243]

样品	二乙基 锌气体 流速 Sccm	三甲基 镓气体 流速 Sccm	摩尔流比 率, In/Zn, 百分比基 础	检测到的 Zn 示踪 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) *	检测到的 In ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)**	重量比 In/Zn
对比例 1A	13	0	0	83.7	0	
1B	13	20	23%	85.3	没有检测出小 于 1.4	
1C	13	40	46%	66.4	6.6	0.10
1D	13	80	92%	46.2	12.9	0.28
1E	13	160	185%	32.7	14.8	0.45

[0244] * 锌的 XRF 测量误差 (1σ) 值是 0.3%

[0245] **In 的 XRF 测量误差 (1σ) 是 1-2%

[0246] 表 1 中的数据显示使用此实验方法, 相当大量的 In_2O_3 已经被掺杂进 ZnO 主体 (host), 而且通过控制各个的金属前体的流速有可能获得在 0 和 0.50 之间的 In/Zn 比率。

[0247] 实施例 2:

[0248] 这个实施例显示 ZnO 基半导体层随着加入的 In_2O_3 的增加在结晶度方面的变化。X 射线衍射被用于测定在前述实施例 1 中使用的相同涂层的相关结晶度。X 射线衍射分析能够测定材料是否是非晶的 (无定形的), 这是因为完美地非结晶材料将产生没有晶格的峰。为了量化这些 InZnO 样品的结晶度, 峰形拟合 (profile fitting) 总和了 (sum) 在每个迹线 (trace) 中晶格峰的相对面积 (relative area)。该结果列入下面的表 2 中。图 26 是表 2 中系列的 X 射线衍射谱的叠加曲线图。可以容易地看出具有零掺杂 In (样品 1A) 的 ZnO 示踪的峰的强度在相对强度上显著地减小和当 In 在最高含量被引入 ZnO 晶格中 (样品 1E) 时变宽, 其中的后者被注意到接近于完全地非晶的结构。

[0249] 表 2

[0250]

样品	二乙基锌流速 (Sccm)	三甲基镓流速 (Sccm)	相对结晶度 *
对比 1A	13	0	100
1B	13	20	84%
1C	13	40	62%
1D	13	80	39%
1E	13	160	18%

[0251] * 所用的铜 -ka 辐射

[0252] 表 2 显示随着膜中的 In_2O_3 含量增加, 结晶度显著地下降。因为半导体膜内的晶体区域可能是膜不均匀性的来源, 较低的结晶度与更加均匀、坚固的薄膜有关。

[0253] 比较例 3

[0254] 制备未掺杂的 ZnO 膜晶体管

[0255] 这个实施例说明了薄膜晶体管设备 (TFT) 的制备, 其由玻璃基材, ITO (铟锡氧化物) 栅电极, 1100 埃厚的 Al_2O_3 介电层, 和 200 埃厚、具备蒸发的铝金属源 / 漏接触点 (contact) 的未掺杂的氧化锌层。该设备用于制备 Al_2O_3 和 ZnO 层已经详细描绘在这里的图 5 到 12 中。2.5X2.5 平方英寸 (62.5 平方毫米) 片的 ITO 涂布的玻璃被布置在该设备的压板 (platen) 上, 通过真空辅助固定就位, 和被加热到 200°C。具有玻璃基材的压板被布置在涂布头的下面, 涂布头引导活性前体气流。ITO 基材和涂布头的间距使用测微计调整到 30 微米。

[0256] 涂布头具有绝缘的 (isolated) 通道, 如下气体流过该通道: (1) 惰性氮气; (2) 氮和水蒸汽的混合物; 和 (3) 5 活性金属烷基蒸汽 (Me_3Al 或 Et_2Zn) 在氮中的混合物。利用单独的质量流量控制计, 通过鼓泡氮气通过包括在气密的鼓泡器中的纯液体 (Me_3Al 或 Et_2Zn) 来控制活性金属烷基蒸汽的流速。通过调整氮气穿过鼓泡器中的纯水的鼓泡率来控制水蒸汽流。涂布头的温度维持在 40°C。调整各气体流速达到下表 3 所示的设置, 涂布方法是通过摆动涂布头跨越基材以指定的循环数来起动。对于样品比较例 3A, 发明例 4A, 比较例 3B, 和发明例 4B, 共有层 (common layer) 的 Al_2O_3 电介体被沉积在 ITO 基材上, 其使用下表 3 中层 A 的工艺参数。

[0257] 实施例 4 制备铟 - 掺杂的 ZnO 薄膜晶体管

[0258] 除了三甲基铟蒸汽流被添加到二乙基锌流之外, 样品 4 中铟 - 掺杂 ZnO 层的制备与样品 3 中相同, 浓度在下面表 3 指定下。

[0259] 表 3

[0260]

样品	层	Me_3Al^*	Et_2Zn^*	Me_3In^*	水	水 / 氮 **	具有金属 烷基的 N_2 载体	水的 N_2 载体	N_2 惰性 吹扫 气体	循环 数	基材 温度 °C
A	Al_2O_3	4	0	0	15	0	45	90	644	330	200
对比 3A	ZnO 200 埃	0	13	0	15	0	45	90	644	62	240
4A	In 掺杂 ZnO 200 埃	0	13	40	15	0	45	90	644	62	240

对比 3B	N 掺杂 ZnO 200 埃	0	13	0	0	15	45	90	644	62	240
4B	In 和 N- 掺杂 ZnO 200 埃	0	13	40	0	15	45	90	644	62	240

[0261] * 流速值 in sccm(标准立方厘米/分),

[0262] **29 重量% NH₃ 在水中

[0263] 通过阴影掩模,铝源接触点和漏接触点被蒸发在比较例的 3A,比较例的 3B,本发明例的 4A,和本发明例的 4B 的样品上,产生薄膜晶体管,其具有 50,100 或 150 μm 的通道长度和 500 μm 的通道宽度。光刻工艺被用于使设备在基材上绝缘,产生 ZnO 的绝缘区(isoland)。对于上述设备的电气试验的结果显示在下面的表 4 中:

[0264] 表 4

[0265]

样品	平均迁移率 (cm ² /V _s)	平均 I _通 /I _断
3A(对比)	6.67	3x10 ⁵
4A	6.22	4x10 ⁵
3B(对比)	12.74	2x10 ⁹
4B	14.88	1x10 ⁹

[0266] 表 4 显示,相对于不包含铟的样品,In-掺杂的 ZnO 半导体层提供了类似的或增加的迁移率,同时,如实施例 2 中显示,由于层的更低的结晶度提供了增加的坚固性。

[0267] 实施例 5

[0268] 这个实施例描述了使用 ZnO 半导体层中一定范围内的 In₂O₃ 含量来制备设备。这个实验类似于实施例 4 中所述,除了鼓泡器 99 中的三甲基铟的流速在 0 到 160sccm 之间变化。所用的三甲基铟的流速如在表 5 中变化。

[0269] 表 5

[0270]

样品	三甲基铟流速, sccm	平均迁移率, cm ² /V _s [*]	平均阈值电压, V	平均 I _通 /I _断
5A	0	12.74	7.73	2x10 ⁹
5B	20	13.37	7.17	1x10 ⁹
5C	40	14.88	7.40	1x10 ⁹

5D	80	10.71	7.59	1×10^9
5E	160	8.52	8.96	5×10^7

[0271] 上面表 5 中的数据显示当三甲基铟的流速在 ZnO 沉积期间增加,存在着迁移率到某个点的增加(样品 5C),然后存在在最高三甲基铟流量水平下的迁移率的下降。在该系列中通/断电流比和平均阈电压没有显著地位移,除了在最高三甲基铟流速。

[0272] 实施例 6

[0273] 在 Lucas SIGNATONE QuadPro 4-点探测器上进行电阻测量。全部具有 200 埃厚的 ZnO 层的无掺杂的和氮-和/或铟-掺杂样品 5A-5D 的测定电阻率值,覆盖 6 个数量级(orders of magnitude)。从表 6 中的电阻率数据很清楚, N-掺杂 ZnO 大大地增加了样品电阻率和 In-掺杂 ZnO 大大地降低了样品电阻率。仅具有铟掺杂 ZnO 的样品 5B,对于优良的半导体层的使用是过于导电了。然而,样品 5D,其包含 In-掺杂和 N ZnO 对于成为优良的半导体层是足够电阻性的,加上因为 In-掺杂,具有显著减小的结晶度。

[0274] 表 6

[0275]

样品	N-掺杂	In-掺杂	电阻率 欧姆 *cm
5A	无	0	1.1
5B	无	80	1.0×10^{-2}
5C	有	0	6.0×10^4
5D	有	80	4.8×10^1

[0276] 电子顺磁共振(EPR)已经用作研究 ZnO 基半导体中施主能态的方法。据我们所知,对于 ZnO 或者 $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 的混合相的薄膜都还没有文献中的 EPR 数据。因此,我们的 EPR 数据的解释基于关于在 ZnO 单一结晶和纳米粒子中的浅施主能态的较早的出版物。在 ZnO 系统中,EPR 可能检出导电电子自旋共振(CESR)信号,其来源于各种内在的和外在的掺杂剂的浅施主能态。高度地 n-掺杂的 ZnO 基质一般地在黑暗中显示出 CESR 信号。使用 Bruker ESP 300E X-Band EPR 波谱仪,我们已经对样品组 4A-E 进行 EPR 实验。测量在 15K 下进行。CESR 信号强度使用校准的 EPR 自旋标准($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ NIST Standard SRM-2601P)量化。由于低的测量温度,微波能不得不降低,以避免 EPR 自旋标准的饱和。表 7 显示在黑暗中测量的 CESR 信号的 EPR 参数。

[0277] 表 7

[0278]

样品	集成的 CESR 信号, 种 (species)/cm ³	g 值	EPR 线宽 (mT)	光学带隙 (eV)	电阻率 (ohm*cm)
2A	1.03x10 ¹⁸	1.967	1.27	3.28	7.9x10 ^{-0.1}
2B	1.99x10 ¹⁸	1.967	2.88	3.28	7.7x10 ^{-0.1}
2C	3.18x10 ¹⁸	1.975	7.56	3.35	1.5x10 ^{-0.2}
2D	4.09x10 ¹⁸	1.973	5.71	3.31	1.1x10 ^{-0.2}
2E	6.81x10 ¹⁸	1.970	6.35	3.25	2.3x10 ^{-0.2}
6A	没有示出	N/A	N/A	3.34	5.4x10 ^{-0.1}

[0279] 我们注意到如图 27 所示 CESR 信号强度随着三甲基铟流速单调增加。这种增加伴随有用 4- 点探测技术测量的样品电阻率方面的下降。随着铟含量的增加, EPR 波谱在光谱特性方面的改变是: EPR 线 - 宽度大幅度增加和对于自由电子的值的 g- 值轻微增加。前者可能由于这样的事实, 即铟, 在浅施主能态的中心, 将显示出在施主电子和铟核之间超精细相互作用。g 值的增加符合铟掺杂的 ZnO 层的光学带隙的增加。两种效应都能是自由载流子浓度的增加的表示, 其按照 Burstein-Moss 位移导致半导体带隙的增加。更大的带隙又减少来自自由电子的的有效质量施主 (effective mass donor) 的 EPR 信号位置的偏差。样品 6A 类似地如样品 4D 制备, 然而用铟共同掺杂被增加到 160sccm 的流速, 同时维持氮流速 (用于 N- 掺杂) 相同。在这个样品中, 与相应的仅有铟的样品 4D 相比, 电阻率增加和 CESR 信号不存在。这就显示氮共同掺杂钝化或者补偿通过铟掺杂引入的浅施主。结果是具有足够高的以形成薄膜晶体管的电阻率的半导体层, 但是与不含铟的 ZnO 相比具有理想的更低的结晶度。

[0280] 实施例 7

[0281] 这个实施例的目的是制备 TFT 设备, 其具有透明的、导电的栅电极, 该栅电极由铟掺杂 ZnO 的涂层制备。在该样品上的该设备具有下列横剖面的组成: 玻璃基材 / 铟 - 掺杂 ZnO 栅电极 / Al₂O₃ 电介质 / ZnO 半导体 / Al 源极和漏极。铟掺杂的 ZnO 栅电极, 层 7A, 被以与样品 4A 相似的形式制备。铟掺杂的 ZnO 栅电极层的电阻率的测量结果为 3.3x10^{-0.2} ohm*cm。Al₂O₃ 电介质层 (7B) 和 ZnO 半导体层 (7C) 因而被涂布在层 7A 的顶部, 使用表 8 中指定的设置。铝源接触点和漏接触点通过阴影掩模被蒸发在层 7C 的顶部, 产生具有通道长度 50, 100 或 150 μm 和通道宽度 500 μm 的薄膜晶体管。光刻工艺被用于使在基材上的设备绝缘, 产生 ZnO 的绝缘区。具有铟掺杂 ZnO 栅电极的上述设备 (样品 7) 的电气试验的结果显示在下面的表 9 中, 和与对比样品 (3B) 比较, 除了具有 ITO 栅电极外该对比样品与其相同。

[0282] 表 8

[0283]

样 品 层	层	Me ₃ Al	Et ₂ Zn	Me ₃ In	水	水 / 氨**	具有金 属烷基 的 N ₂ 载 体	水的 N ₂ 载体	N ₂ 惰性 吹扫 气体	循环数	基材 温度℃
7A	铟掺杂 ZnO 栅极	0	13	80	15	0	45	90	644	300	240
7B	Al ₂ O ₃	4	0	0	15	0	45	90	644	330	200
7C	ZnO 200 埃	0	13	0	0	15	45	90	644	62	200

[0284] 全部流量值 (sccm) (标准立方厘米 / 分)

[0285] **29 重量% NH₃ 在水中

[0286] 表 9

[0287]

样品	平均迁移率 (cm ² /V _s)	平均 I _通 /I _断
7(具有铟掺杂 ZnO 的栅电极的设备)	5.19	5x10 ⁸
3B(具有 ITO 栅电极的设备)	12.74	2x10 ⁹

[0288] 表 9 中的数据显示产生在常压原子层沉积设备上的铟掺杂的 ZnO 层在本研究中是足够地导电的,使得它作为 TFT 设备中的栅电极很好地运行。

[0289] 部件清单

[0290] 1 系统的气态材料的连续供应

[0291] 2 基材通道区域之上的第一分子前体的第一通道流

[0292] 3 基材和多通道流的相对运动

[0293] 4 通道区域之上的具有惰性气体的第二通道流

[0294] 5 基材和多通道流的相对运动

[0295] 6 通道区域之上的第二分子前体的第三通道流

[0296] 7 基材和多通道流的相对运动

[0297] 8 通道区域之上的具有惰性气体的第四通道流

[0298] 9 基材和多通道流的相对运动

[0299] 10 沉积设备

[0300] 11 平行的多通道流

[0301] 12 输出通道

[0302] 14、16、18 进气口

[0303] 15 顺序

- [0304] 20 基材
- [0305] 22 隔断
- [0306] 24 出气口
- [0307] 26 排气口
- [0308] 28a、28b、28c 气体源
- [0309] 30 调节器
- [0310] 32 供给管线
- [0311] 36 输出面
- [0312] 38 重引导板
- [0313] 40 孔口
- [0314] 42 隔板
- [0315] 44 输送板
- [0316] 46a、46b、46c 管道
- [0317] 48 重引导室
- [0318] 50 室
- [0319] 52 输送发动机
- [0320] 54 输送子系统
- [0321] 部件清单 – 续
- [0322] 56 控制逻辑处理器
- [0323] 58 挡板
- [0324] 60 原子层沉积 (ALD) 方法
- [0325] 62 卷材传送带
- [0326] 64 沉积设备移动
- [0327] 66 卷材基材
- [0328] 70 原子层沉积 (ALD) 方法
- [0329] 72 扩散层
- [0330] 74 基材载体
- [0331] 81 氮气流
- [0332] 82、83、84 气体鼓泡器
- [0333] 85、86、87 流量计
- [0334] 88、89、91、94 流量计
- [0335] 90 空气流
- [0336] 92 金属前体流
- [0337] 93 含氧化剂流
- [0338] 95 氮气吹扫流
- [0339] 96 间隙
- [0340] 97 示例基材
- [0341] 98 箭头
- [0342] 99 气体鼓泡机

- [0343] 100 流量计
- [0344] 102LCD 像素
- [0345] 103 晶体管
- [0346] 104 晶体管 / 像素电池
- [0347] 106 列或数据线
- [0348] 108 行或控制线
- [0349] 120 源电极
- [0350] 128 基材
- [0351] 130 漏电极
- [0352] 144 栅电极
- [0353] 156 栅电介体
- [0354] 部件清单 – 续
- [0355] 170 半导体
- [0356] 175 保护层
- [0357] D 距离
- [0358] F1、F2、F3、F4 气流
- [0359] F_I 、 F_O 、 F_M 、 F_E 气流
- [0360] H 通道高度
- [0361] I 惰性气态材料
- [0362] L 通道长度
- [0363] M 第二反应物气态材料
- [0364] O 第一反应物气态材料
- [0365] R 箭头
- [0366] W 通道宽度

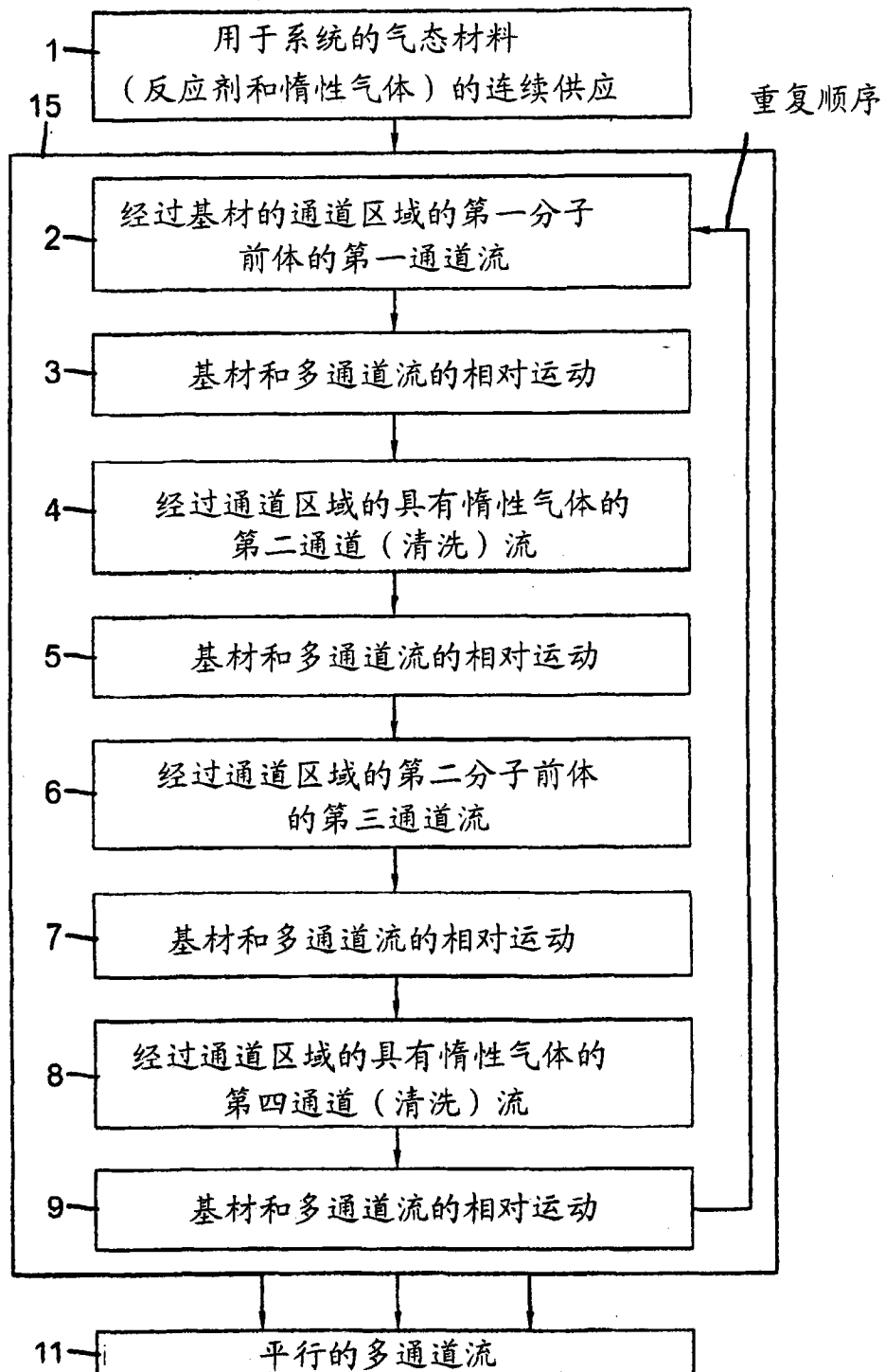


图 1

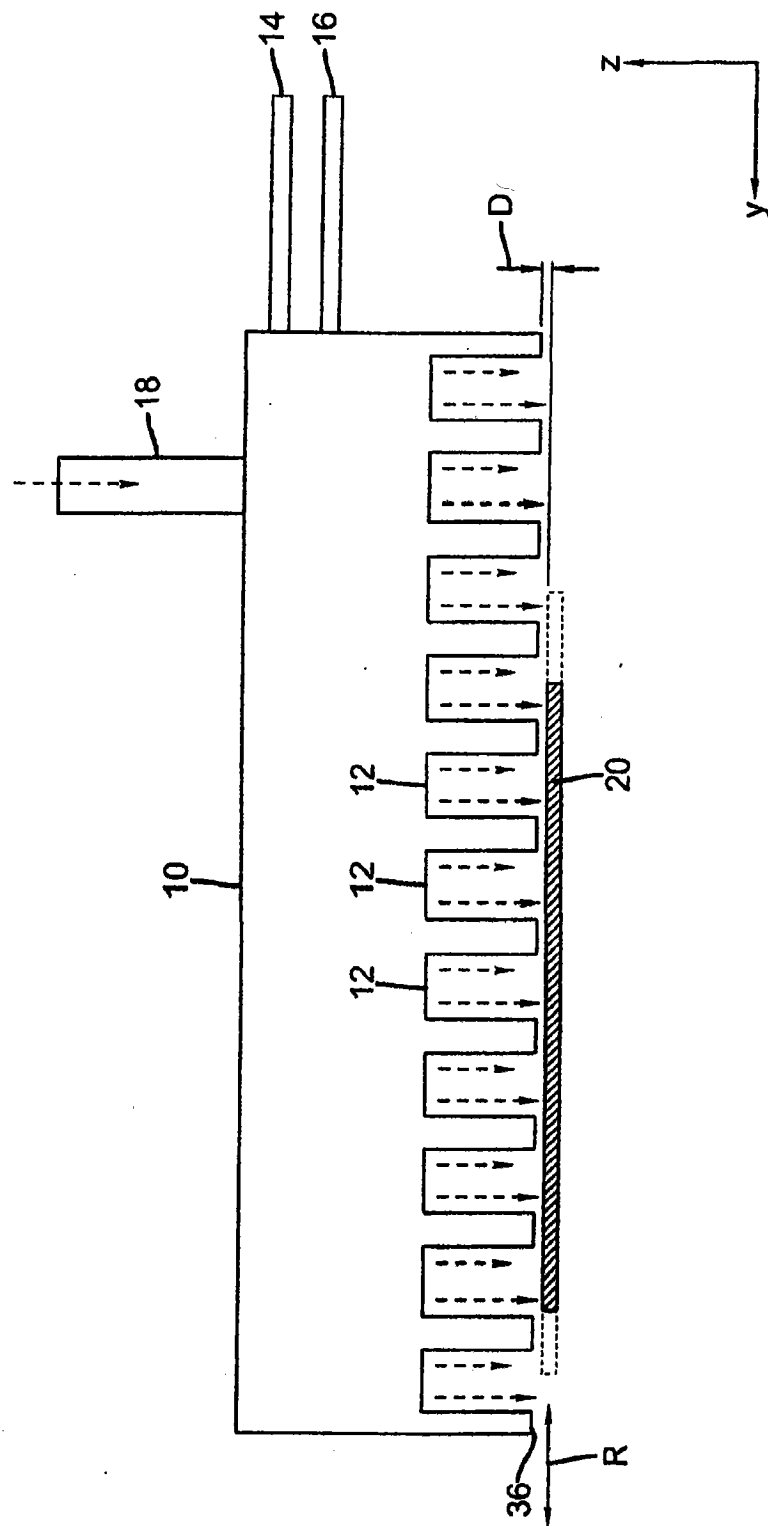


图 2

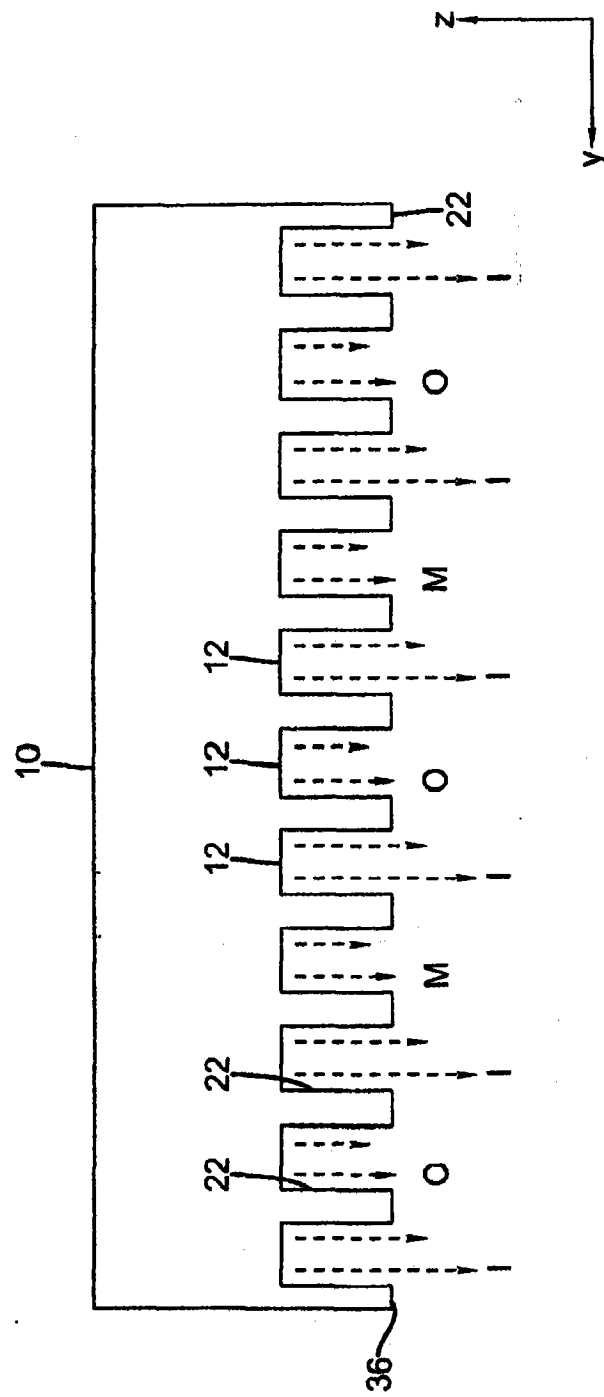


图 3

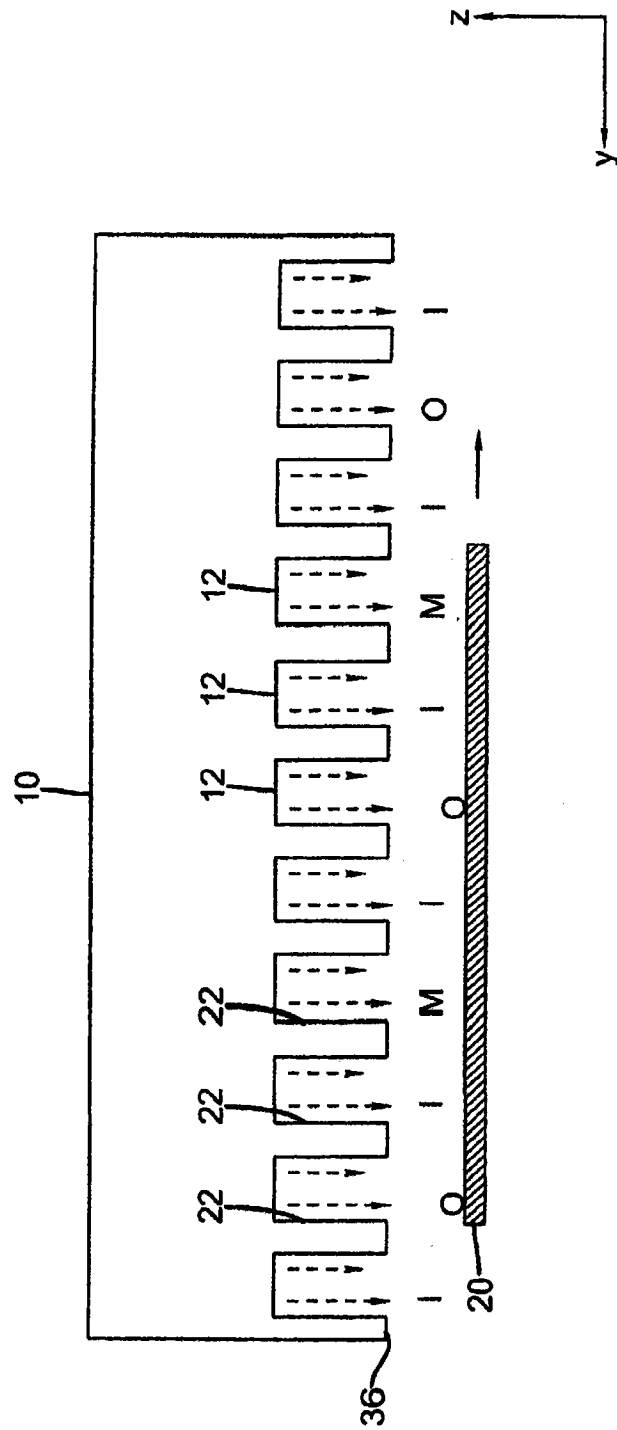


图 4A

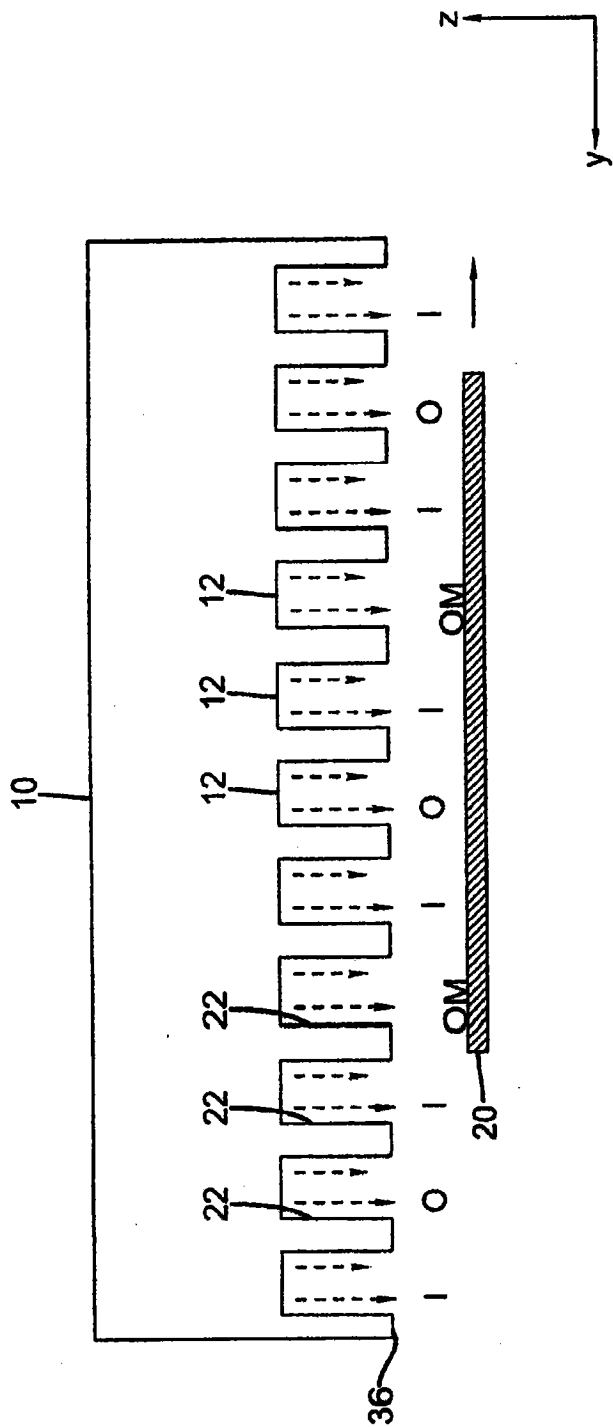


图 4B

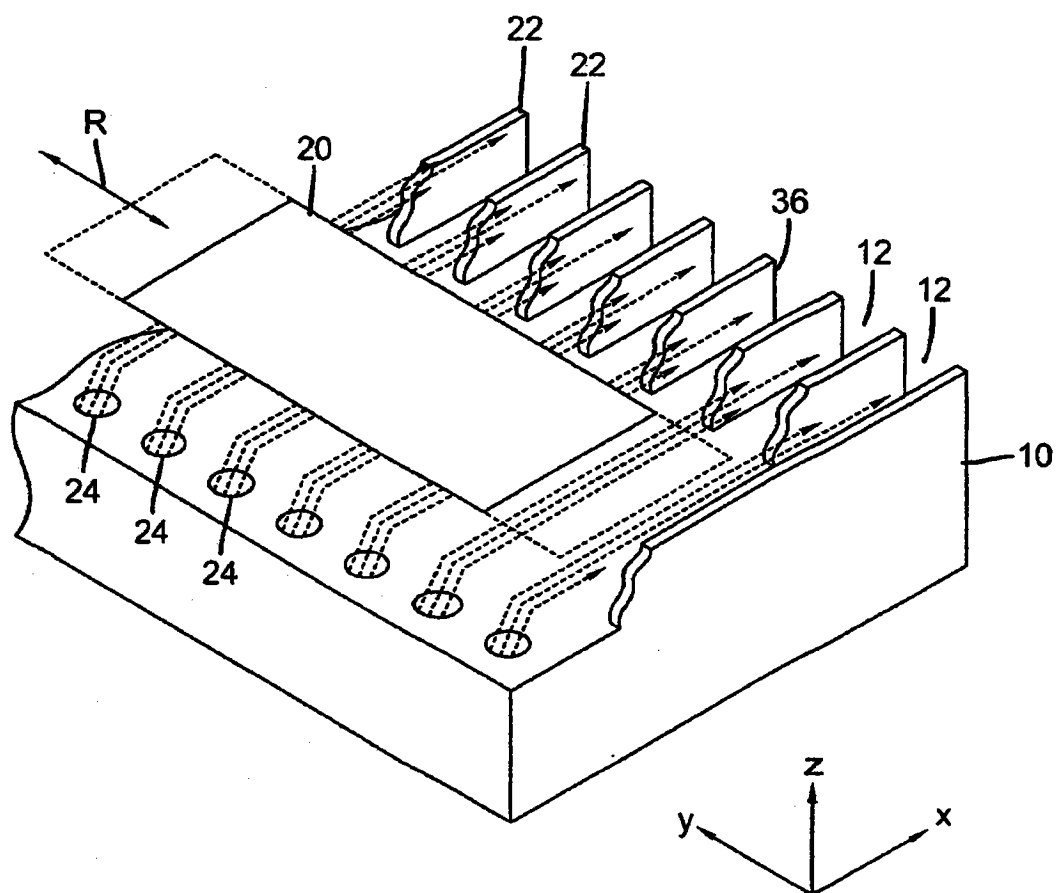


图 5

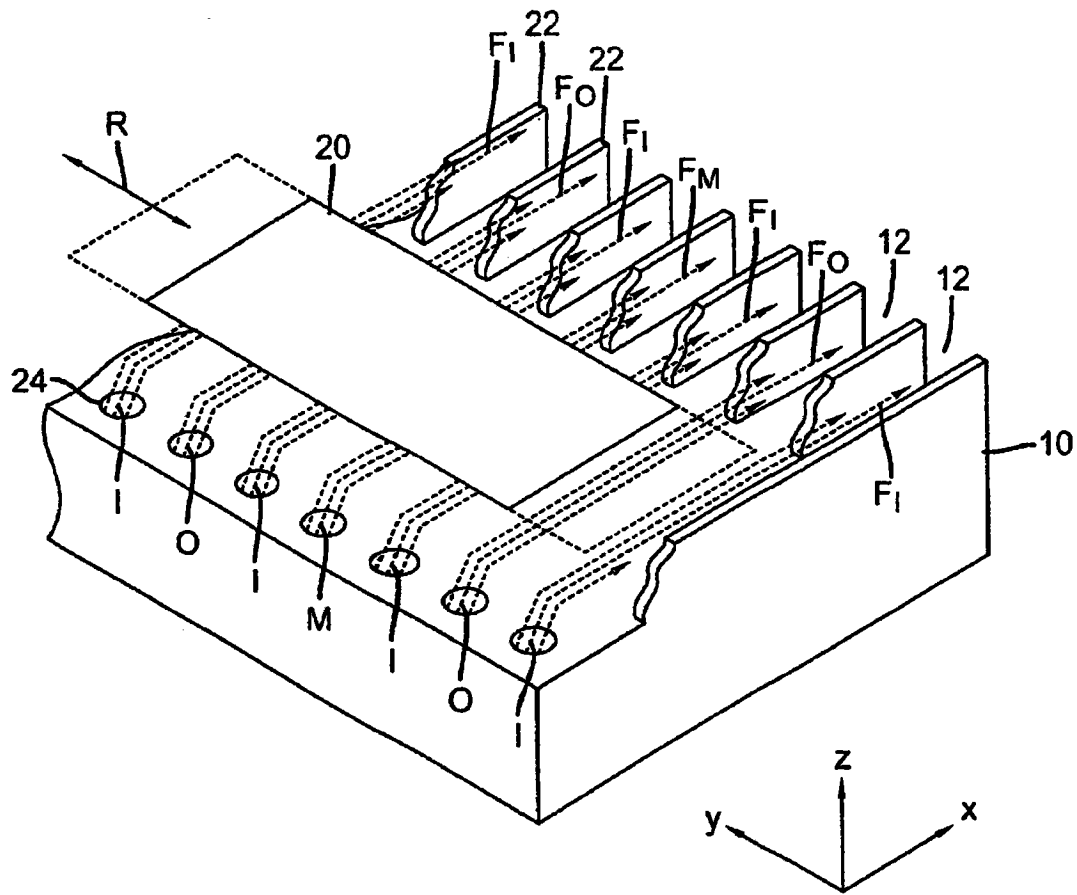


图 6

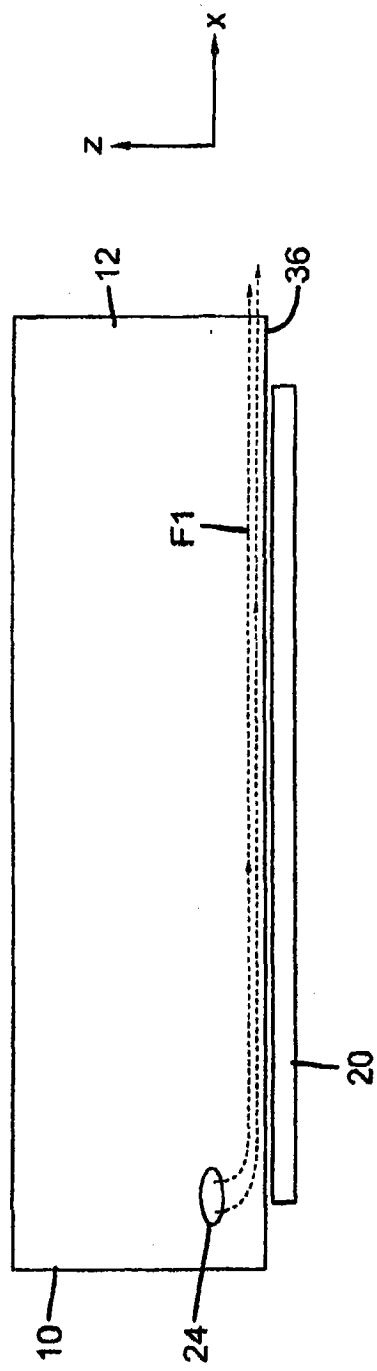


图 7A

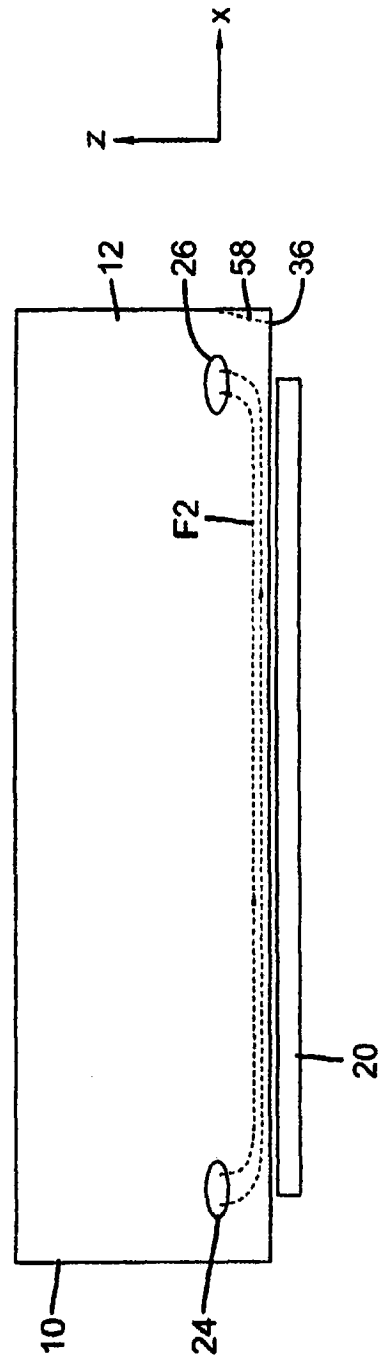


图 7B

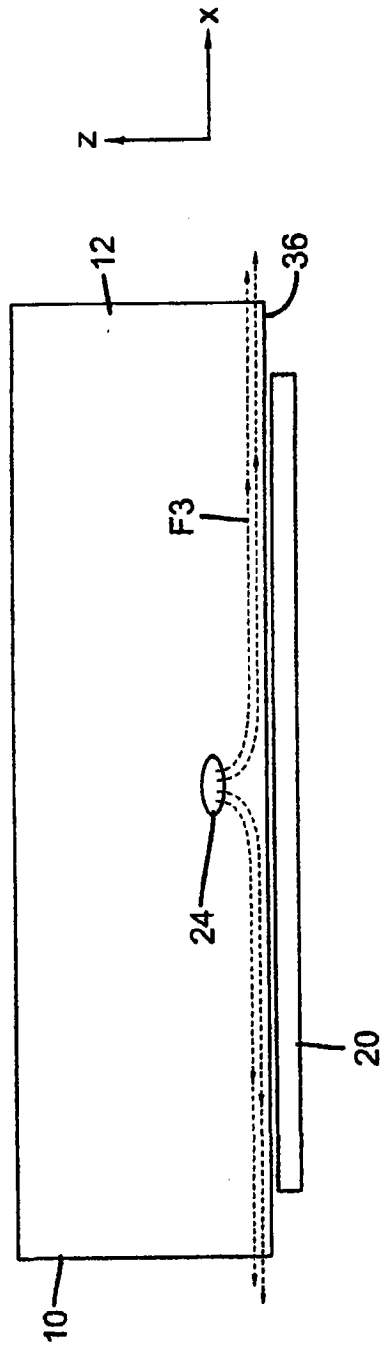


图 7C

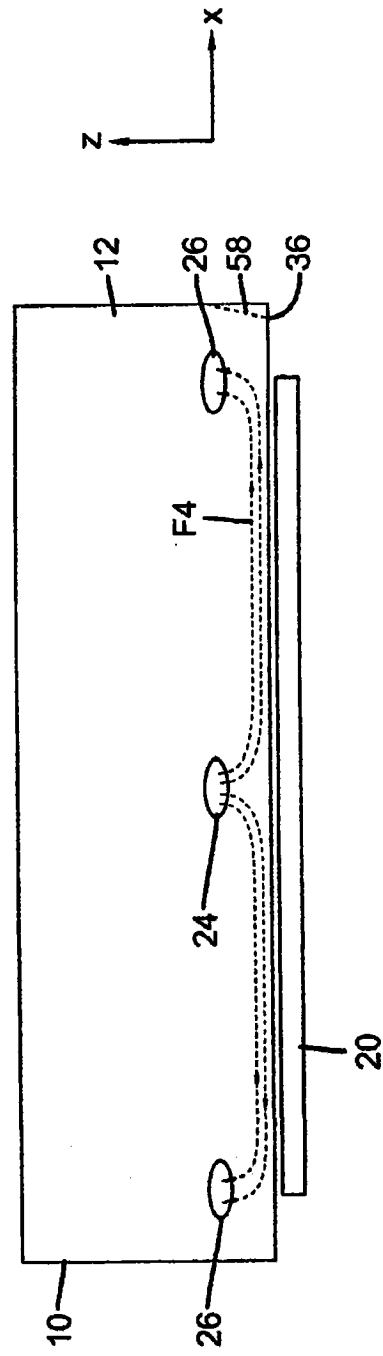


图 7D

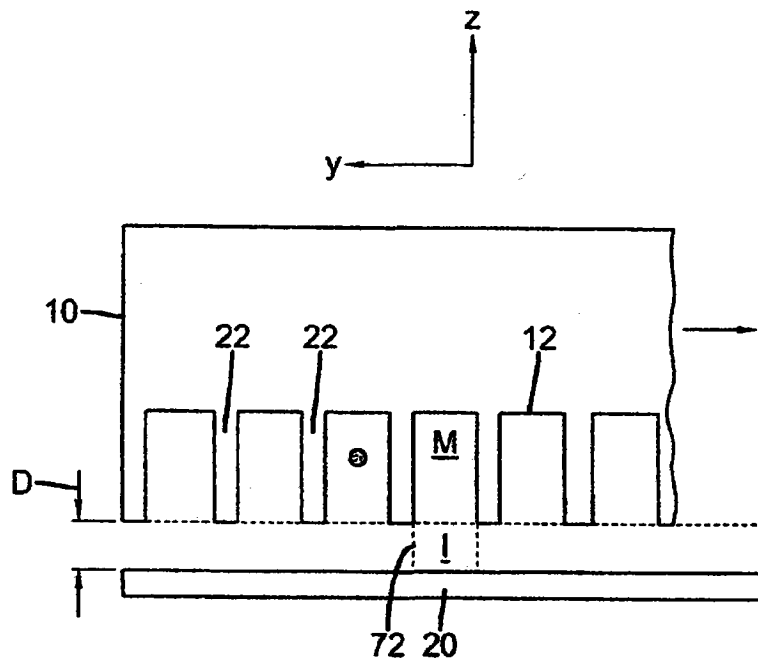


图 8A

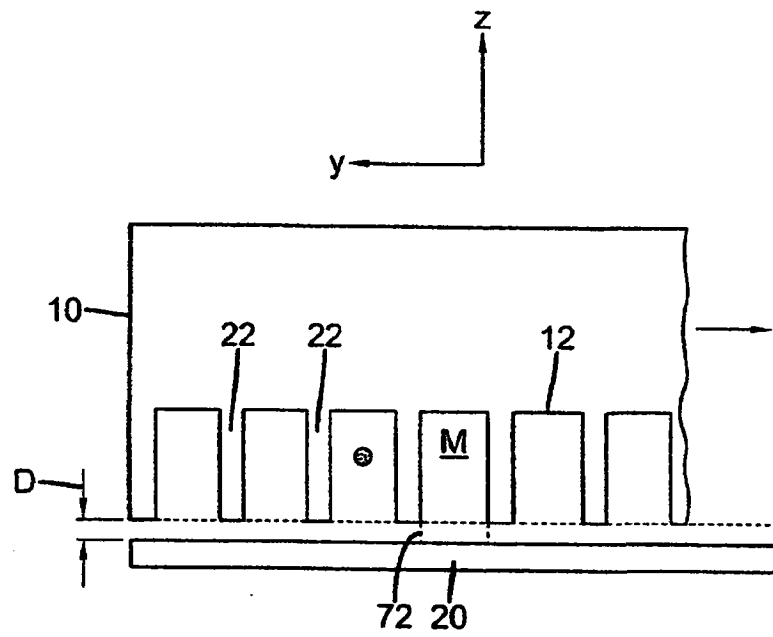


图 8B

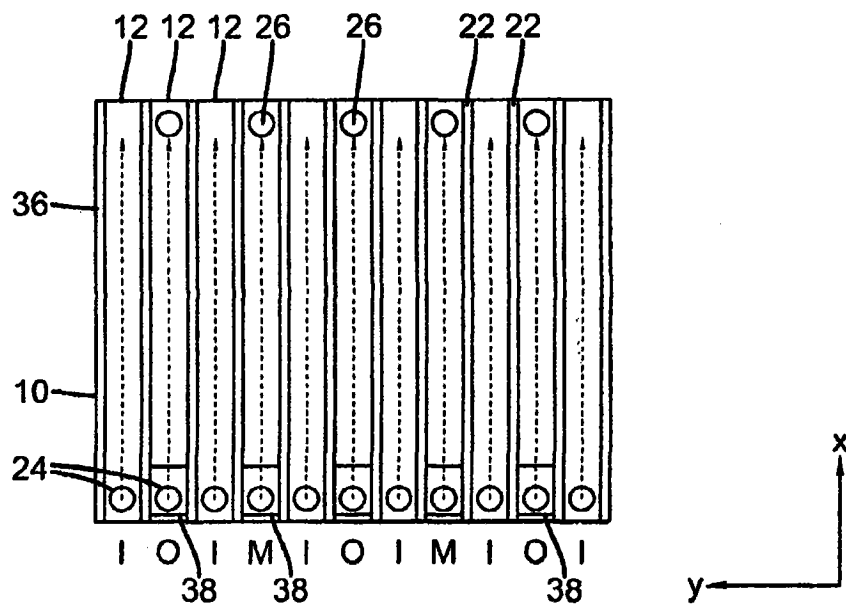


图 9

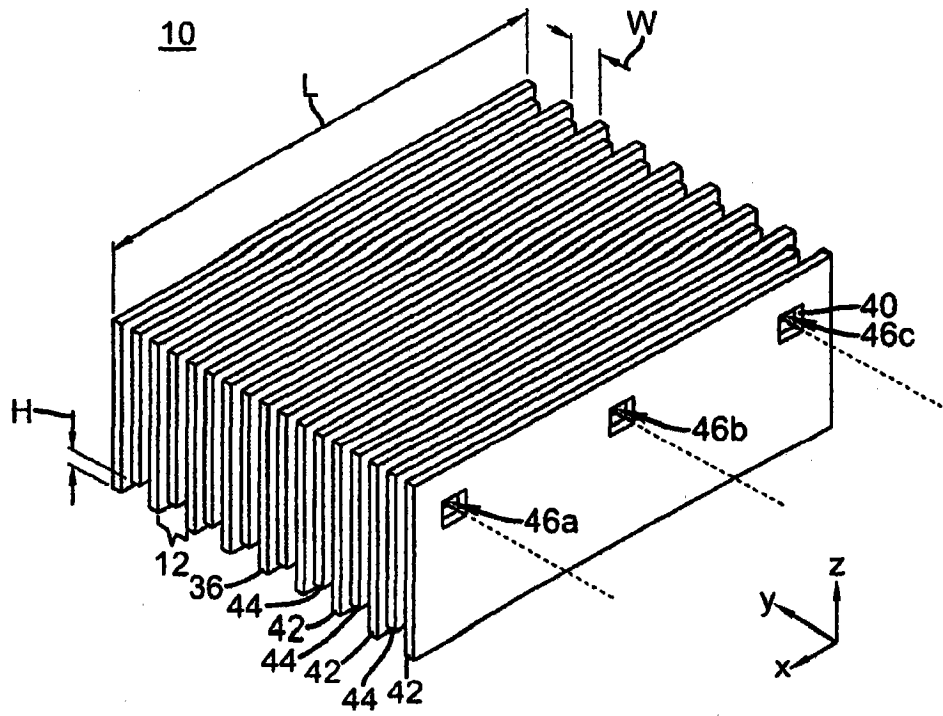


图 10

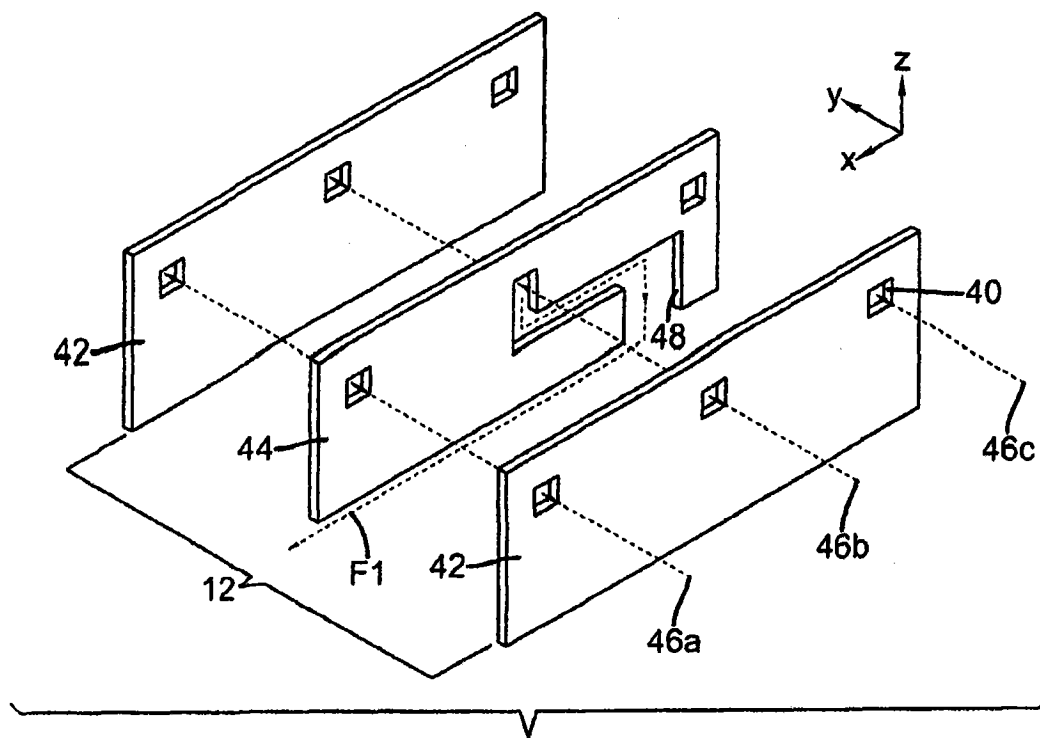


图 11A

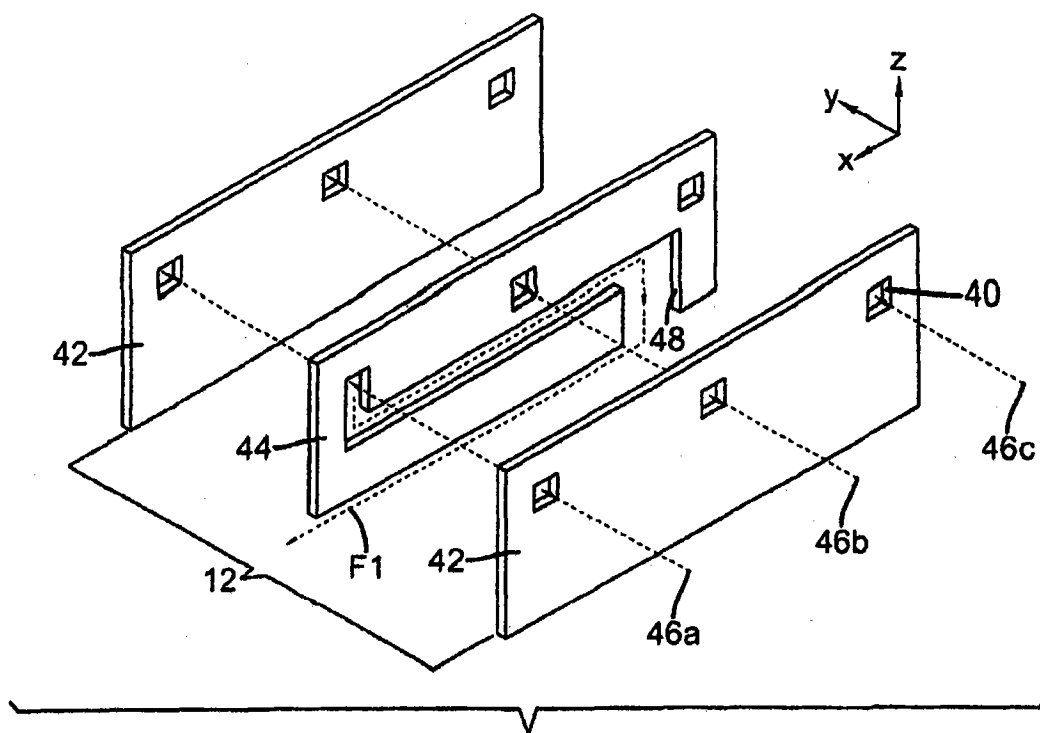


图 11B

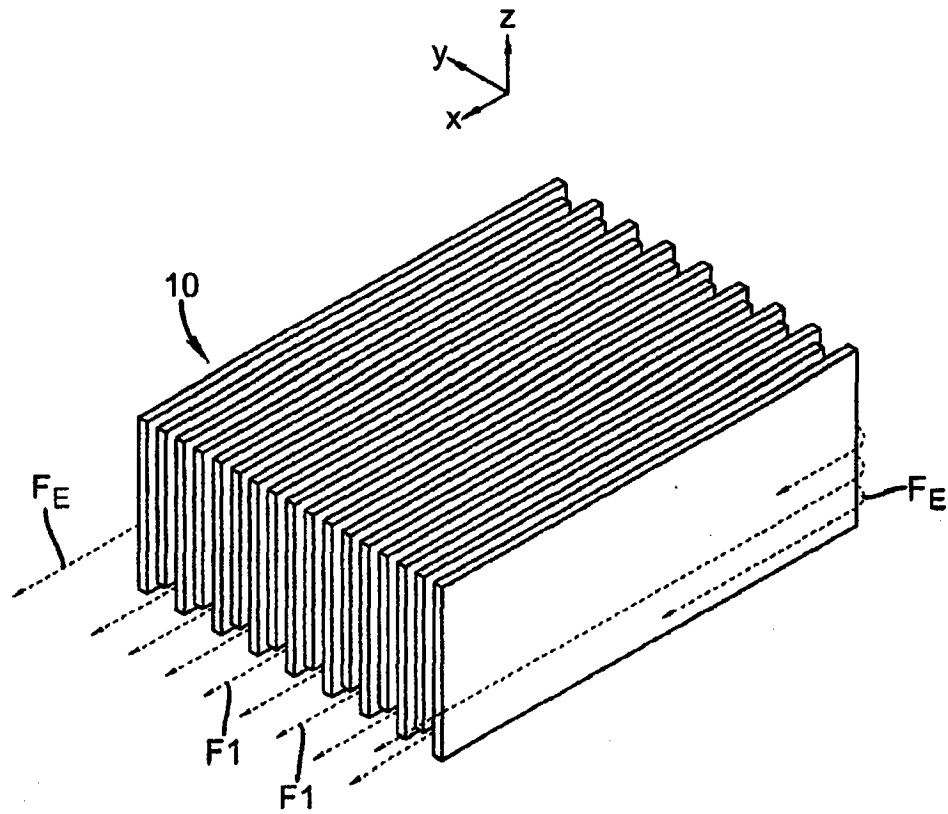


图 12

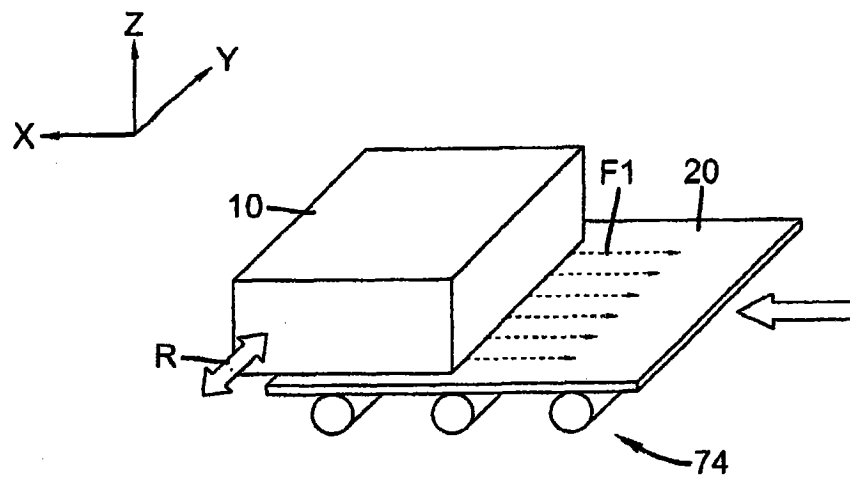


图 13

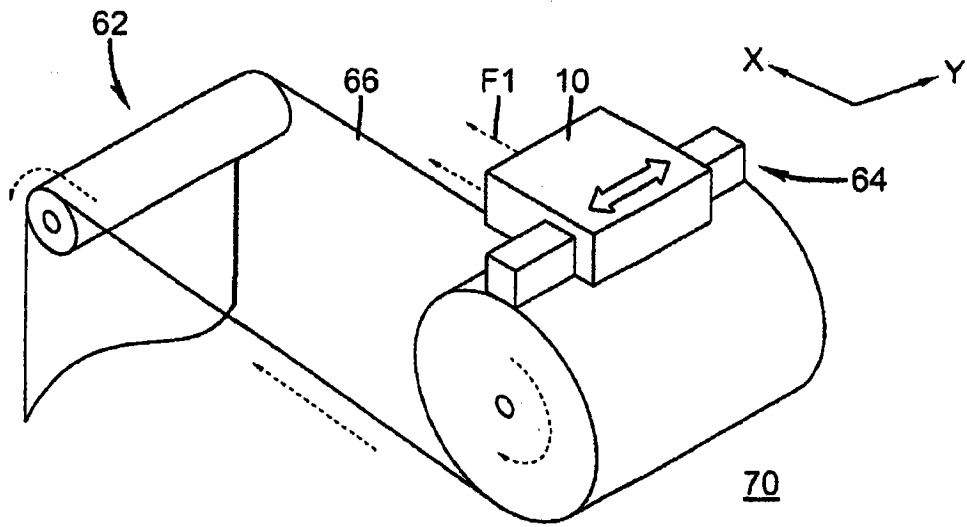


图 15

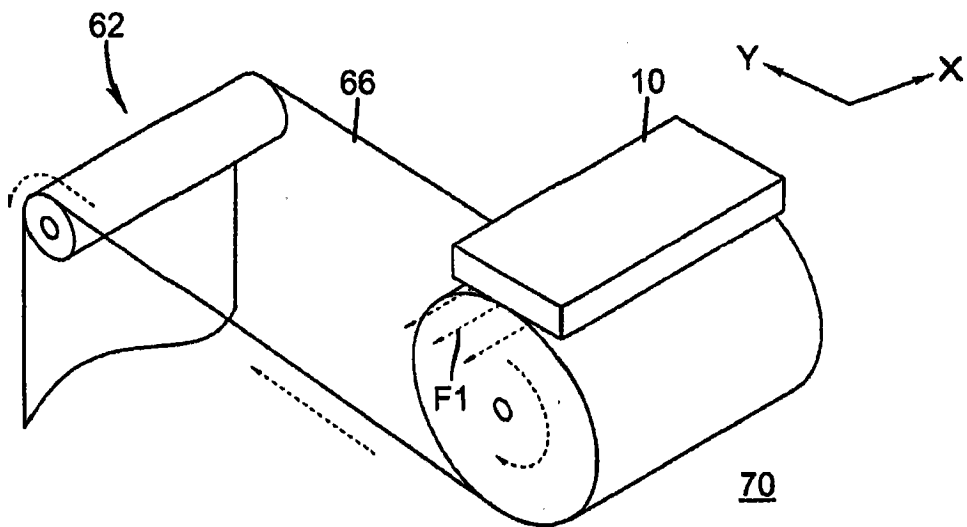


图 16

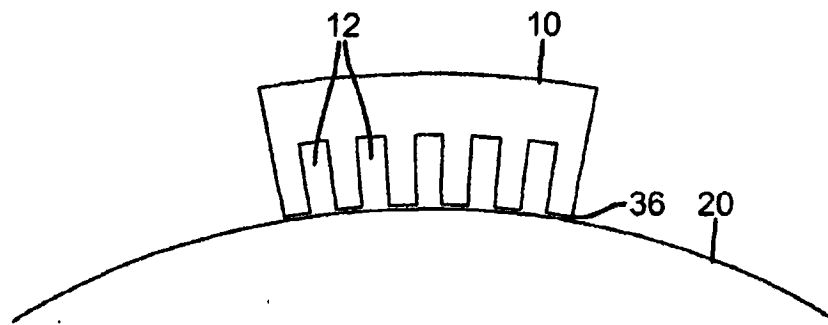


图 17

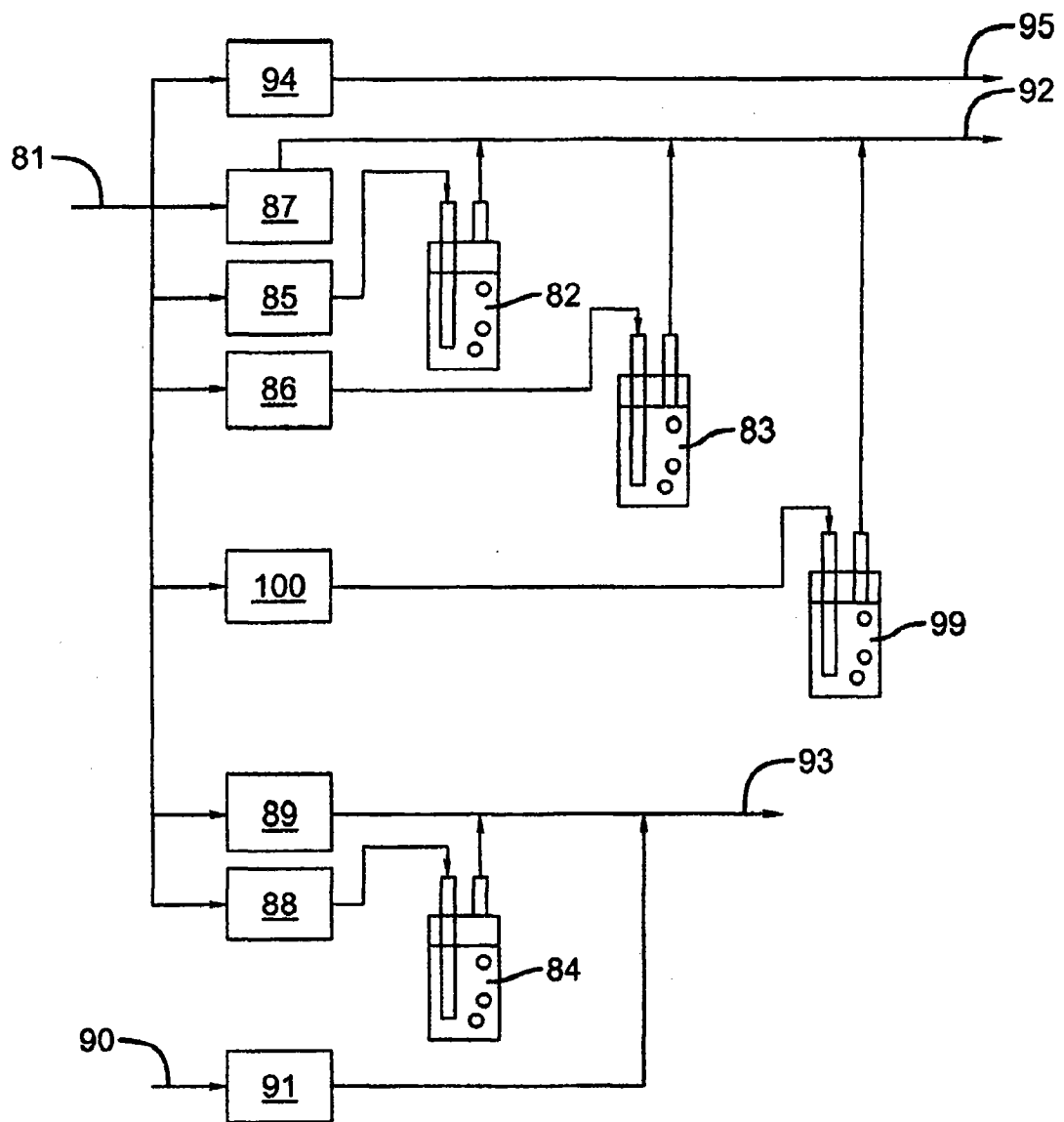


图 18

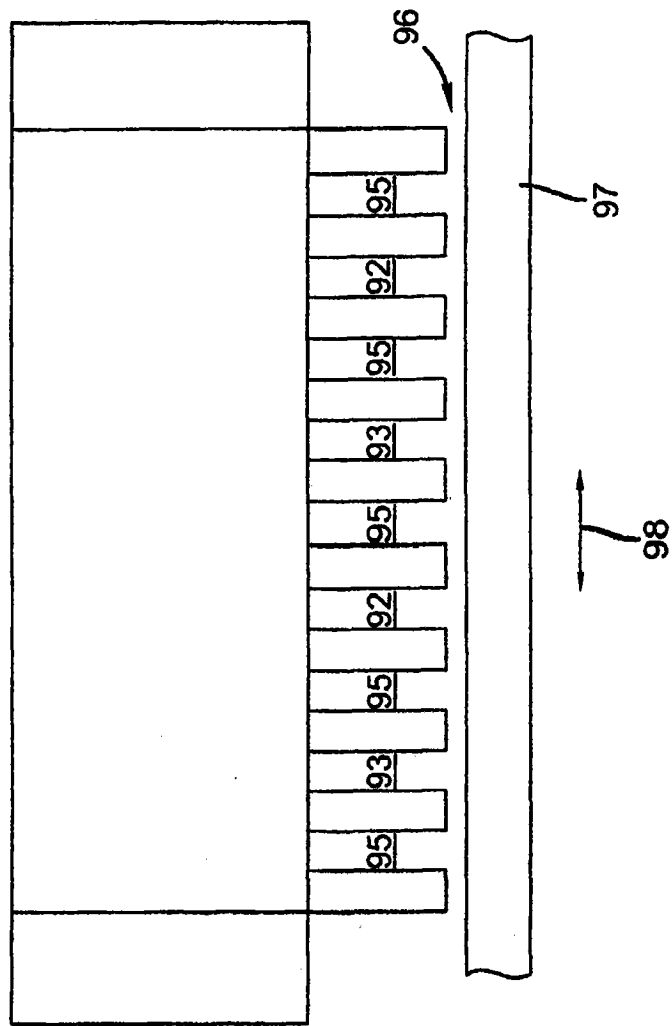


图 19

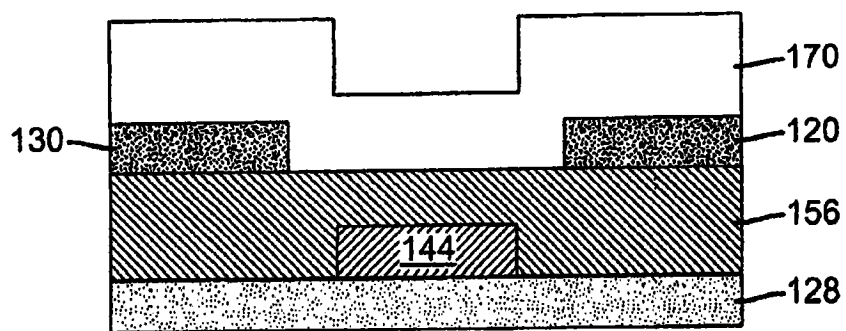


图 20

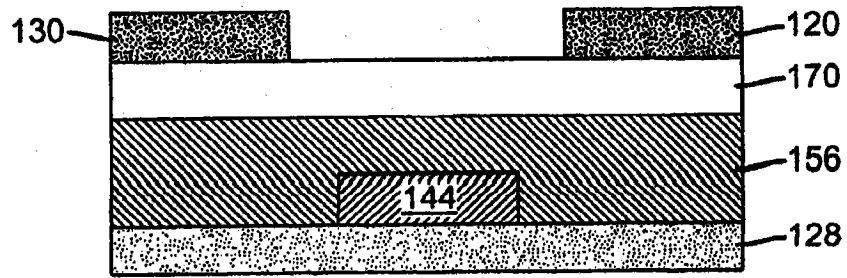


图 21

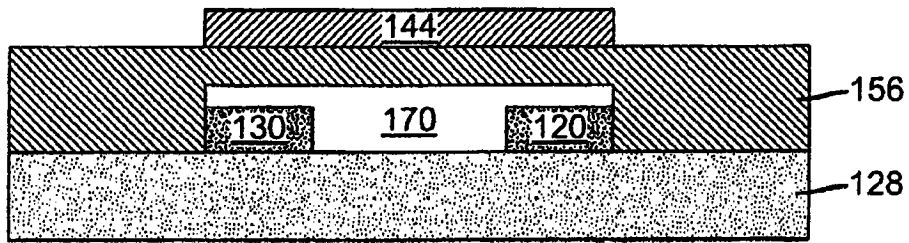


图 22

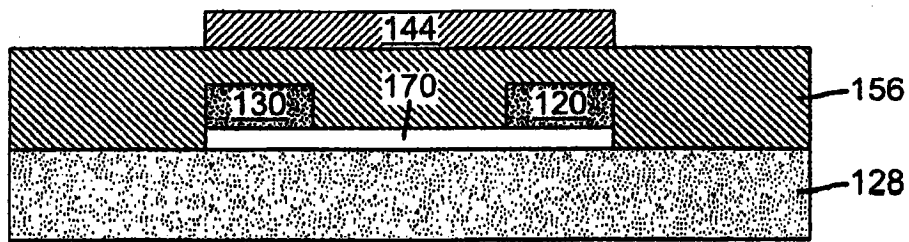


图 23

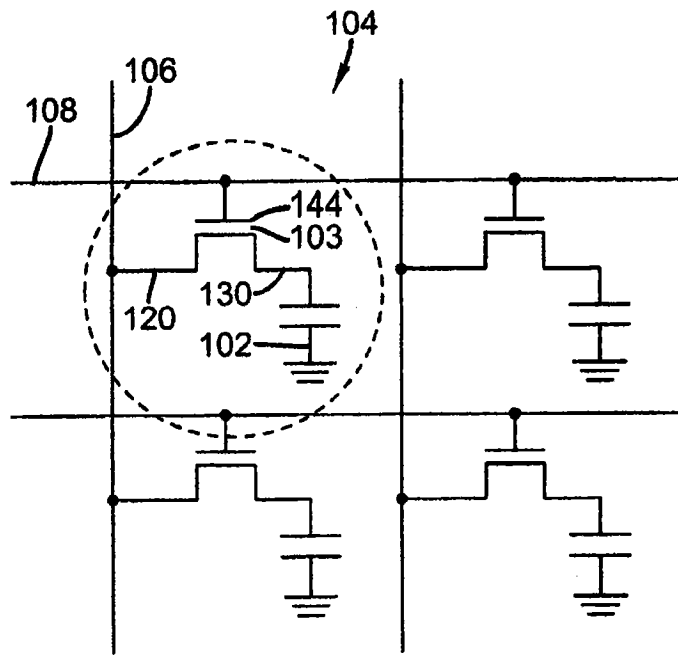


图 24

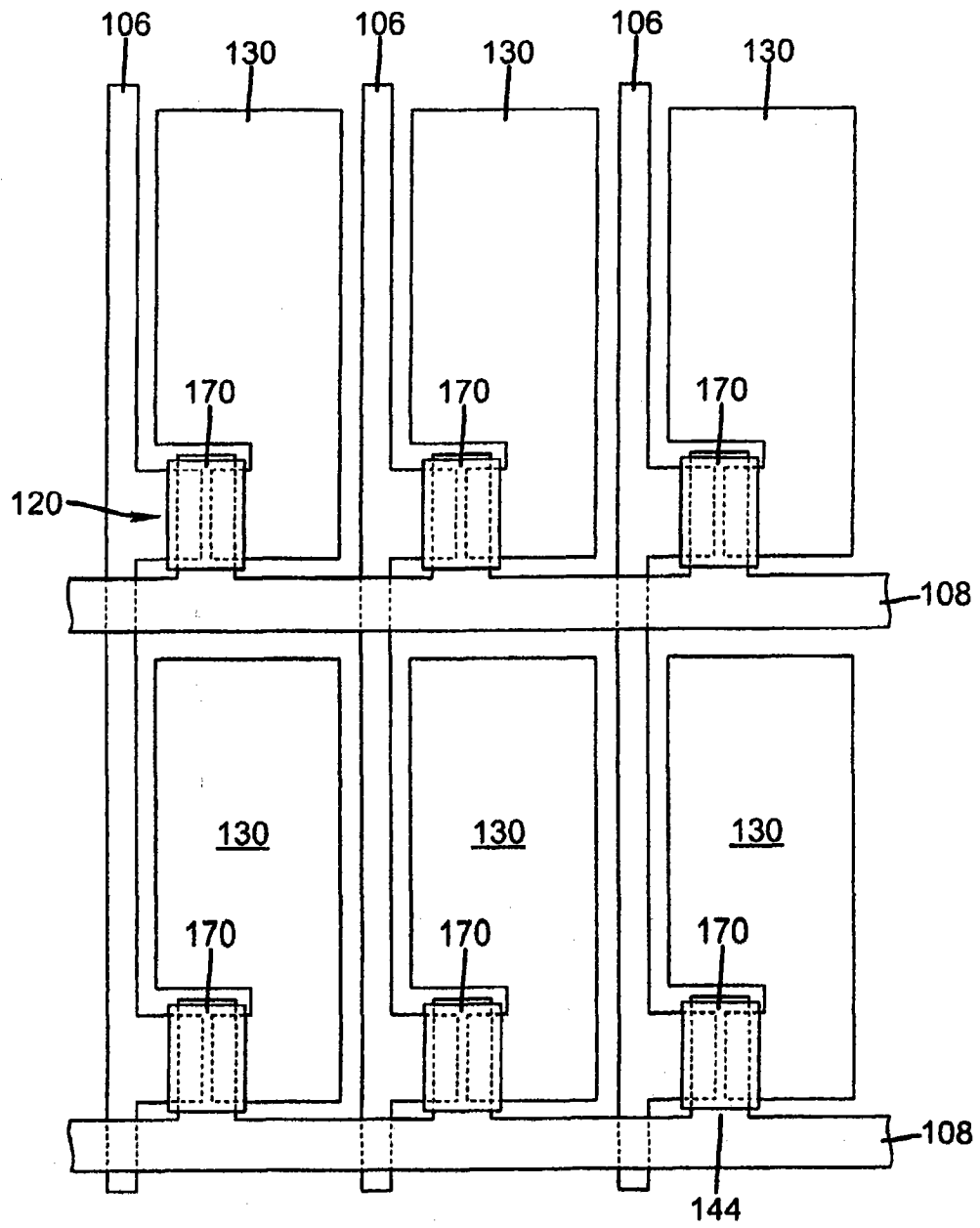


图 25

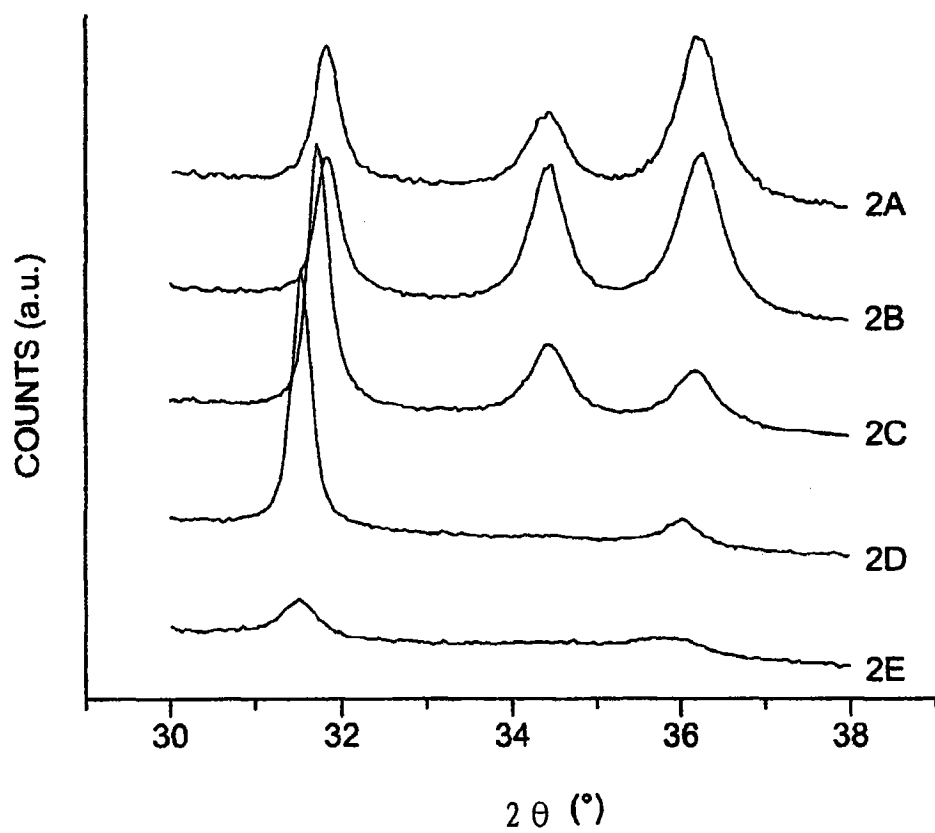


图 26

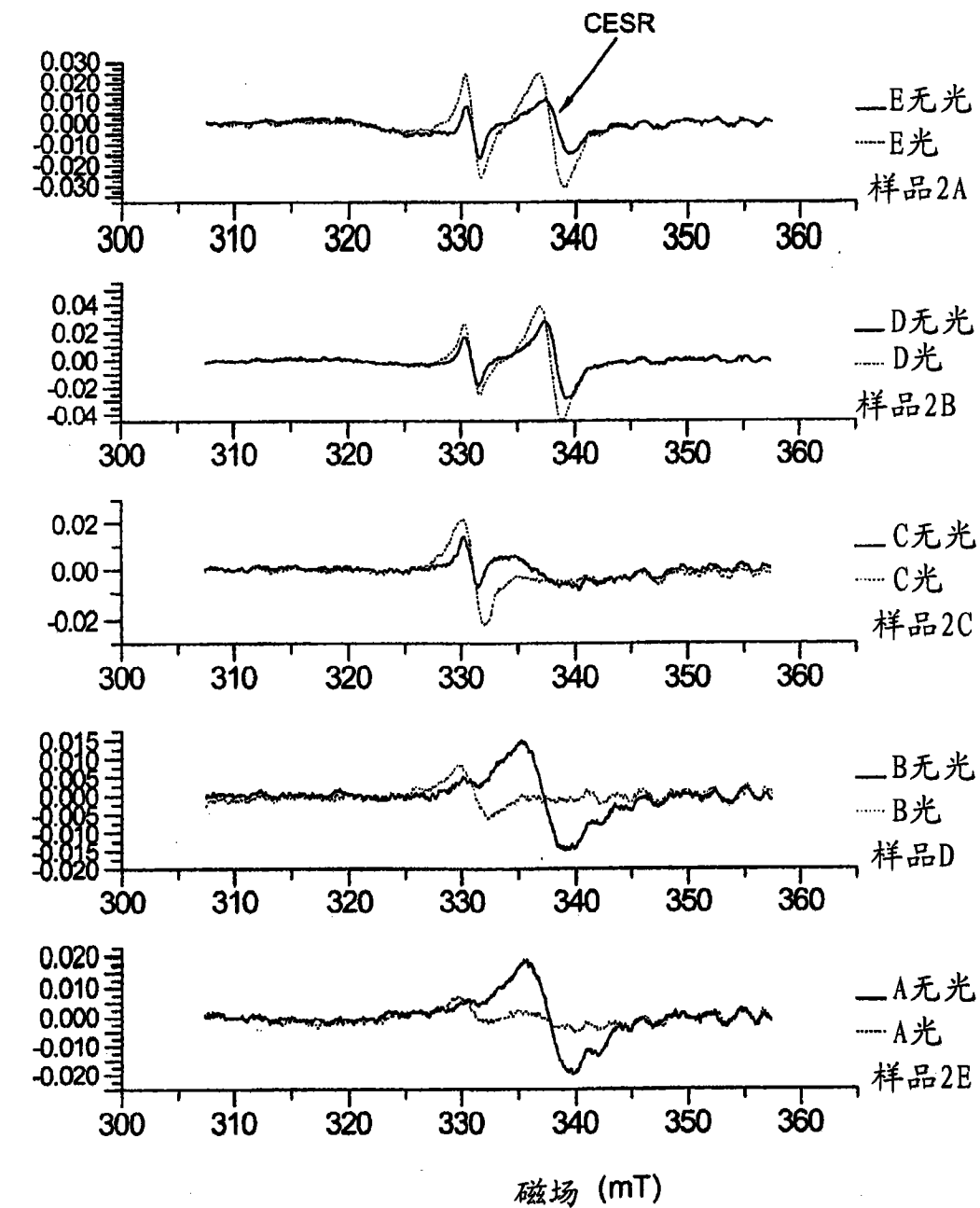


图 27