

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/365 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/52 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580045357.0

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100573836C

[22] 申请日 2005.11.18

[21] 申请号 200580045357.0

[30] 优先权

[32] 2004.11.19 [33] US [31] 60/629,596

[86] 国际申请 PCT/SG2005/000393 2005.11.18

[87] 国际公布 WO2006/054953 英 2006.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.28

[73] 专利权人 科学技术研究院

地址 新加坡新加坡城

共同专利权人 新加坡国立大学

[72] 发明人 P·吴 H·龚 Z·G·于

[56] 参考文献

CN1453840A 2003.11.5

JP2004-143525A 2004.5.20

CN1529365A 2004.9.15

JP2003-89875A 2003.3.28

Control of p - and n - type conductivity in sputterdeposition of undoped ZnO. Gang Xiong, etc. Applied Physics Letters, Vol. Vol. 80 No. no. 7. 2001

p - Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping. Mathew JOSEPH, etc. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. Vol. 38 No. no. 11A. 1999

审查员 萨日娜

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 沙捷

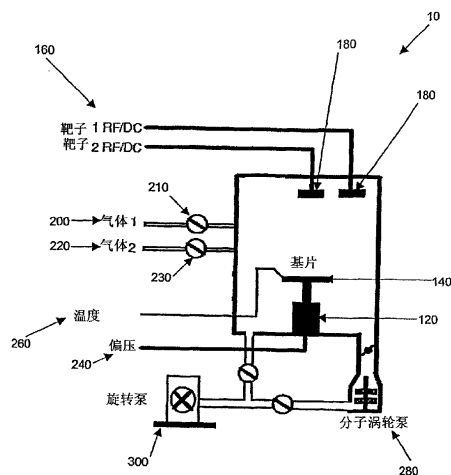
权利要求书 8 页 说明书 12 页 附图 4 页

[54] 发明名称

掺杂的金属氧化物膜和制造该掺杂的金属氧化物膜的系统

[57] 摘要

一种制造掺杂的金属氧化物膜的方法，包括如下步骤：(a)在真空腔室中设置半导体基片；(b)在具有惰性载气的所述腔室中产生至少包括金属(M)、氧(O)和掺杂剂离子的等离子体；(c)由所述等离子体在所述基片上形成掺杂的金属氧化物(MO)膜；以及(d)在步骤(c)中，控制所述等离子体中O离子相对于所述掺杂剂离子的量，以在所述基片上形成n-型MO膜和P-型MO膜中的至少一种。还公开了一种用于制造该掺杂的金属氧化物的系统。



- 1、一种掺杂的金属氧化物膜的制造方法，包括如下步骤：
 - (a) 在真空腔室中设置半导体基片；
 - (b) 在具有惰性载气的所述腔室中产生至少包括金属 (M)、氧 (O) 和掺杂剂离子的等离子体；
 - (c) 由所述等离子体在所述基片上形成掺杂的金属氧化物 (MO) 膜；
 - (d) 在步骤 (c) 中，通过在从 0% 到小于 7% 的范围内改变腔室中以体积计算的氧气量，控制所述等离子体中 O 离子相对于所述金属离子的量，在所述基片上形成 n-型 MO 膜和 p-型 MO 膜；以及
 - (e) 选择包括磷 (p) 的所述掺杂剂。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，所述选择步骤 (e) 包括：
 - (e1) 选择由磷组成的所述掺杂剂。
- 3、根据权利要求 1 所述的方法，还包括如下步骤：
 - (f) 从元素周期表中的 IIB 族或者 III 族中选择所述金属离子。
- 4、根据权利要求 3 所述的方法，其中所述选择步骤 (f) 包括：
 - (f1) 选择锌 (Zn) 离子作为所述金属离子。
- 5、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述控制步骤 (d) 包括如下步骤：
 - (d1) 调节进入所述腔室中的氧气的流量。
- 6、根据权利要求 1 所述的方法，还包括如下步骤：
 - (g) 在所述腔室中设置靶材，从而在所述等离子体中至少产生 M、O 和掺杂剂离子。
- 7、根据权利要求 6 所述的方法，其中所述设置步骤 (g) 包括如下步骤：

(g1) 从 M、MO 和掺杂剂材料的至少一个中选择靶子。

8、根据权利要求 6 所述的方法，其中所述设置步骤 (g) 包括如下步骤：

(g2) 在所述腔室中设置一个或多个靶材，该靶材具有 M 原子对 O 原子的高摩尔比。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其中所述设置步骤 (g2) 包括从下列选择所述靶材中 M 原子对 O 原子的比率：1.01: 1、1.05: 1、1.1: 1、1.2: 1、1.5: 1、2: 1、3: 1、2.01: 3、2.05: 3、2.1: 3、2.2: 3、2.5: 3、3: 3 和 4: 3。

10、根据权利要求 5 所述的方法，其中所述调节步骤 (d1) 包括：

(d2) 以体积计，在选自下列的范围内选择所述腔室中氧气量：0%到小于 7%、0%到 3%、0%到 2%、0%到 1%、3%到 6%、3%到 5% 以及 3%到 4%。

11、根据权利要求 5 所述的方法，其中所述调节步骤 (d1) 包括：

(d3) 以体积计，将所述腔室中氧的量保持在 0%到 3%的范围内，从而形成 n-型 MO 膜。

12、根据权利要求 5 所述的方法，其中所述调节步骤 (d1) 包括：

(d4) 以体积计，将所述腔室中氧的量保持在 3%到小于 7%之间的范围内，从而形成 p-型 MO 膜。

13、根据权利要求 1 所述的方法，包括如下步骤：在步骤 (c) 中，将所述真空腔室中的压力保持在选自下列的压力值：100 mPa 到 7000 mPa、100 mPa 到 5000 mPa、100 mPa 到 4000 mPa、100 mPa 到 3000 mPa、100 mPa 到 2000 mPa、500 mPa 到 7000 mPa、1000m Pa 到 7000 mPa、2000 mPa 到 7000 mPa 和 3000 mPa 到 7000 mPa。

14、根据权利要求 1 所述的方法，包括在步骤 (c) 中将基片保持

在选自下列的温度范围内：200 °C到 500 °C、300 °C到 500 °C、400 °C到 500 °C、200 °C到 400 °C和 200 °C到 300 °C。

15、根据权利要求 5 所述的方法，其中在所述腔室中，氧气对惰性载气的体积比在选自下列的范围内：5：95 到 20：80、5：95 到 15：85、5：95 到 10：90、10：90 到 20：80 和 15：85 到 20：80。

16、一种用于制造掺杂的金属氧化物 (MO) 膜的系统，包括：

真空腔室，其具有用于在其中安放半导体基片的支架；

等离子体发生器，其能从一个或多个靶子产生等离子体，所述等离子体至少包括金属 (M)、氧 (O) 和掺杂剂离子，其中所述掺杂剂包括磷；

至少一根气体导管，其用于将气体供应到所述腔室中；

控制器，其用于控制所述气体到所述腔室中的供应，并且用于控制所述等离子体发生器；

其中在使用中，将半导体基片安放在所述支架上，并且通过所述气体导管将惰性载气供应到所述腔室中，并且其中所述控制器操纵所述等离子体发生器，以形成至少包括金属 (M)、氧 (O) 和掺杂剂离子的等离子体，从而在安放的基片上形成掺杂 MO 膜层，并且通过在从 0%到小于 7%的范围内改变腔室中以体积计算的氧气量，其中控制所述等离子体中 O 离子相对于 M 离子的量，以在所述基片上形成 n-型 MO 膜和 p-型 MO 膜。

17、根据权利要求 16 所述的系统，其中所述金属离子是选自元素周期表中的 II B 族和 III 族的金属离子。

18、根据权利要求 17 所述的系统，其中所述金属为锌 (Zn)。

19、根据权利要求 16 所述的系统，其中所述掺杂剂由磷 (P) 组成。

20、根据权利要求 16 所述的系统，其中在使用中，所述控制器调

节进入所述腔室中的氧气的流量。

21、根据权利要求 20 所述的系统，其中所述控制器包括质量流量控制器，用于控制进入所述腔室中的气体的供应。

22、根据权利要求 16 所述的系统，其中所述一个或多个靶子包括 M、掺杂剂和 MO 中的至少一种。

23、根据权利要求 16 所述的系统，其中所述一个或多个靶子具有 M 原子对 O 原子的高摩尔比。

24、据权利要求 16 所述的系统，其中所述一个或多个靶子中的 M 原子对 O 原子的比率选自：1.01: 1、1.05: 1、1.1: 1、1.2: 1、1.5: 1、2: 1、3: 1、2.01: 3、2.05: 3、2.1: 3、2.2: 3、2.5: 3、3: 3 和 4: 3。

25、根据权利要求 17 所述的系统，其中以体积计，所述腔室中氧气量在选自下列的范围内：0%到小于 7%、0%到 3%、0%到 2%、0%到 1%、3%到 6%、3%到 5%以及 3%到 4%。

26、根据权利要求 17 所述的系统，其中以体积计，所述腔室中氧气的量被保持在 0%到 3%的范围内，以形成 n-型 MO 膜。

27、根据权利要求 17 所述的系统，其中以体积计，所述腔室中氧气的量被保持在 3%到小于 7%的范围内，以形成 p-型 MO 膜。

28、根据权利要求 16 的系统，其中所述真空腔室中的压力在选自下列的范围内：100 mPa 到 7000 mPa、100 mPa 到 5000 mPa、100 mPa 到 4000 mPa、100 mPa 到 3000 mPa、100 mPa 到 2000 mPa、500 mPa 到 7000 mPa、1000 mPa 到 7000 mPa、2000 mPa 到 7000 mPa 和 3000 mPa 到 7000 mPa。

29、根据权利要求 16 所述的系统，其中所述真空腔室中的温度在选自下列的范围内：200 °C 到 500 °C、300 °C 到 500 °C、400 °C 到 500 °C、200 °C 到 400 °C 和 200 °C 到 300 °C。

30、根据权利要求 16 所述的系统，其中所述腔室中氧气与惰性载气的体积比在选自下列的范围内：5：95 到 20：80、5：95 到 15：85、5：95 到 10：90、10：90 到 20：80 和 15：85 到 20：80。

31、一种制造掺杂磷的氧化锌（ZnO）膜的方法，包括如下步骤：

- (a) 在真空腔室中设置半导体基片；
- (b) 在具有惰性载气的所述腔室中产生至少包括锌（Zn）、氧（O）和磷（P）离子的等离子体；
- (c) 由所述等离子体在所述基片上形成掺杂磷的 ZnO 膜；以及
- (d) 在步骤（c）中，通过在从 0% 到小于 7% 的范围内改变腔室中以体积计算的氧气量，控制所述等离子体中 O 离子相对于所述 Zn 离子的量，以在所述基片上形成 n-型 ZnO 膜和 p-型 ZnO 膜。

32、根据权利要求 31 所述的方法，其中所述控制步骤（d）包括如下步骤：

- (d1) 调节进入所述腔室中的氧气的流量。

33、根据权利要求 31 所述的方法，包括如下步骤：

- (e) 在所述腔室中设置靶材，以在所述等离子体中至少产生 Zn、O 和 P 离子。

34、根据权利要求 33 所述的方法，其中所述设置步骤（e）包括如下步骤：

- (e1) 从 Zn、P、ZnO、P₂O₅ 和 Zn₃P₂ 中的至少一种选择靶子。

35、根据权利要求 33 所述的方法，其中所述设置步骤（e）包括如下步骤：

(e2) 在所述腔室中设置一个或多个靶材, 该靶材具有 M 原子对 O 原子的高摩尔比。

36、根据权利要求 35 所述的方法, 其中所述设置步骤 (e2) 包括从下列选择所述靶材中 Zn 原子对 O 原子的比率: 1.01: 1、1.05: 1、1.1: 1、1.2: 1、1.5: 1、2: 1、3: 1。

37、根据权利要求 32 所述的方法, 其中所述调节步骤 (d1) 包括:

(d2) 以体积计, 所述腔室中氧气的量在选自下列的范围内: 0% 到小于 7%、0%到 3%、0%到 2%、0%到 1%、3%到 6%、3%到 5%以及 3%到 4%。

38、根据权利要求 32 所述的方法, 其中所述调节步骤 (d1) 包括:

(d3) 以体积计, 将所述腔室中氧的量保持在 0%到 3%的范围内, 以形成 n-型 ZnO 膜。

39、根据权利要求 32 所述的方法, 其中所述调节步骤 (d1) 包括:

(d4) 以体积计, 将所述腔室中氧的量保持在 3%到小于 7%之间的范围内, 以形成 p-型 ZnO 膜。

40、根据权利要求 31 的方法, 包括如下步骤: 在步骤 (c) 中将所述真空腔室中的压力保持在选自下列的压力值: 100 mPa 到 7000 mPa、100 mPa 到 5000 mPa、100 mPa 到 4000 mPa、100 mPa 到 3000 mPa、100 mPa 到 2000 mPa、500 mPa 到 7000 mPa、1000 mPa 到 7000 mPa、2000 mPa 到 7000 mPa 和 3000 mPa 到 7000 mPa。

41、根据权利要求 31 所述的方法, 包括如下步骤: 在步骤 (c) 中, 将基片保持在选自下列的温度范围内: 200 °C 到 500 °C、300 °C 到 500 °C、400 °C到 500 °C、200 °C到 400 °C和 200 °C到 300 °C。

42、根据权利要求 32 所述的方法, 其中在所述腔室中, 氧气对惰性载气的体积比在选自下列的范围内: 5: 95 到 20: 80、5: 95 到 15:

85、5：95 到 10：90、10：90 到 20：80 和 15：85 到 20：80。

43、一种用于制造掺杂磷的氧化锌（ZnO）膜的系统，包括：
真空腔室，其具有用于在其中安放半导体基片的支架；
等离子体发生器，其能够从一个或多个靶子产生等离子体，所述等离子体至少包括锌（Zn）、氧（O）和磷（P）离子；
至少一根气体导管，其用以将气体供应到所述腔室中；
控制器，其用于控制所述气体进入所述腔室中的供应，并且用于控制所述等离子体发生器；

其中在使用中，将半导体基片安放在所述支架上，并且通过所述气体导管将惰性载气供应到所述腔室中，并且其中所述控制器操纵所述等离子体发生器，以形成至少包括锌（Zn）、氧（O）和磷（P）离子的等离子体，从而在安放的基片上形成掺杂磷的 ZnO 膜层，并且其中通过在从 0% 到小于 7% 的范围内改变腔室中以体积计算的氧气量，控制所述等离子体中 O 离子相对于 Zn 离子的量，以在所述基片上形成 n-型 ZnO 膜和 p-型 ZnO 膜。

44、根据权利要求 43 所述的系统，其中在使用中，所述控制器调节进入所述腔室中的氧气的流量。

45、根据权利要求 44 所述的系统，其中控制器包括质量流量控制器，以控制进入所述腔室中的气体的供应。

46、根据权利要求 43 所述的系统，其中所述一个或多个靶子包括 Zn、P、ZnO、P₂O₅ 和 Zn₃P₂ 中的至少一种。

47、根据权利要求 43 所述的系统，其中所述一个或多个靶子具有 Zn 原子对 O 原子的高摩尔比。

48、根据权利要求 43 所述的系统，其中所述一个或多个靶子的 Zn 原子对 O 原子的比选自：1.01：1、1.05：1、1.1：1、1.2：1、1.5：1、2：1、3：1。

49、根据权利要求 44 所述的系统，其中以体积计，所述腔室中氧气的量在选自下列的范围内：0%到小于 7%、0%到 3%、0%到 2%、0%到 1%、3%到 6%、3%到 5%、以及 3%到 4%。

50、根据权利要求 44 所述的系统，其中以体积计，所述腔室中氧气的量被保持在 0%到 3%的范围内，以形成 n-型 ZnO 膜。

51、根据权利要求 44 所述的系统，其中以体积计，所述腔室中氧气的量被保持在 3%到小于 7%的范围内，以形成 p-型 ZnO 膜。

52、根据权利要求 43 的系统，其中所述真空腔室中的压力在选自下列的范围内：100 mPa 到 7000 mPa、100 mPa 到 5000 mPa、100 mPa 到 4000 mPa、100 mPa 到 3000 mPa、100 mPa 到 2000 mPa、500 mPa 到 7000 mPa、1000 mPa 到 7000 mPa、2000 mPa 到 7000 mPa 和 3000 mPa 到 7000 mPa。

53、根据权利要求 43 所述的系统，其中所述真空腔室中的温度在选自下列的范围内：200 °C到 500 °C、300 °C到 500 °C、400 °C到 500 °C、200 °C到 400 °C和 200 °C到 300 °C。

54、根据权利要求 43 所述的系统，其中所述腔室中氧气与惰性载气的体积比在选自下列的范围内：5：95 到 20：80、5：95 到 15：85、5：95 到 10：90、10：90 到 20：80 和 15：85 到 20：80。

掺杂的金属氧化物膜和制造该掺杂的金属氧化物膜的系统

技术领域

本发明涉及一种制造掺杂的金属氧化物膜的方法以及用于制造该掺杂的金属氧化物膜的系统。

背景技术

透明导电氧化物 (TCO)，诸如氧化锌、氧化铟、氧化锡、氧化铟锡、氧化镉以及氧化铟镉，通常是用在光电装置，诸如在色谱的蓝色区域中工作的发光二极管 (LED) 和激光器的宽能隙 (wide gap) 半导体。然而，使用宽能隙半导体制造 p-n 同质结 (homojunction) 时，因为它们形成了 n-型或 p-型，但不能形成两个类型，所以面临一些问题。

已经发现通过采用不同类型掺杂源对宽能隙半导体进行掺杂，会导致 p-型和 n-型半导体的形成，其中每个掺杂源包含相同的掺杂元素。例如，对于氮 (掺杂元素) 掺杂的氧化锌 (ZnO) 膜，使用 N_2 作为掺杂源则产生 n-型导电性，而使用 NO_2 或 NO 作为掺杂源则产生 p-型导电性，并且使用 P_2O_5 作为掺杂源则产生 n-型导电性，而使用 Zn_3P_2 作为掺杂源则产生 p-型导电性。

已经使用诸如磁控溅射的物理气相沉积法来制造掺杂的金属氧化物膜。这样的方法涉及对一个或多个目标 (包括真空腔室中的金属氧化物和掺杂源) 的射频 (RF) 溅射，以在基片上沉积掺杂的金属氧化物膜。从而，为了生产具有 p-n 同质结，即一层 n-型金属氧化物膜和一层 p-型金属氧化物膜的半导体，需要两个分开的腔室来形成 n-型和 p-型金属氧化物膜，每个腔室均配备有包括相应掺杂材料的靶材。因此，在沉积之后必须将基片从一个腔室传送到另一个腔室，这样进展缓慢并且耗时。

光电装置的发展需要高质量的 p-型和 n-型金属氧化物膜。提供至少是同样品质的或者比现有膜品质更好的 p-型和 n-型掺杂的金属氧化物膜是有用的。

因此存在提供一种制造能克服或者至少改善上述缺点中的一种或者多种的掺杂的金属氧化物膜的方法和系统的需求。

发明内容

根据本发明的第一方面，提供一种制造掺杂的金属氧化物膜的方法，包括如下步骤：

- (a) 将半导体基片设置在真空腔室中；
- (b) 在存在惰性载气的所述腔室中产生至少包括金属 (M)、氧 (O) 和掺杂剂离子的等离子体；
- (c) 由等离子体在基片上形成掺杂的金属氧化物 (MO) 膜；
- (d) 在步骤 (c) 中，控制所述等离子体中 O 离子相对于所述掺杂剂离子的量，在所述基片上形成 n-型 MO 膜和 p-型 MO 膜中的至少一种；以及
- (e) 选择包括磷 (P) 的掺杂剂。

根据本发明的第二方面，提供一种用于制造掺杂的金属氧化物 (MO) 膜的系统，包括：

真空腔室，其具有用于在其中安放半导体基片的支架；
能够从一个或多个靶子上产生等离子体的等离子体发生器，所述等离子体至少包括金属 (M)、氧 (O) 和掺杂剂离子，其中所述掺杂剂包括磷；

用于将气体供应到所述腔室中的至少一个气体导管；

用于控制所述气体到所述腔室中的供应，并且用于控制所述等离子体发生器的控制器；

其中在使用中，将半导体基片安放在所述支架上，并且通过所述气体导管将惰性载气供应到所述腔室中，并且其中所述控制器操纵所述等离子体发生器，以形成至少包括金属 (M)、氧 (O) 和 25 掺杂剂离子的等离子体，从而在所述安放的基片上形成掺杂 MO 膜层，并且其中控制所述等离子体中 O 离子相对于 M 离子的量，使得在所述基片上形成 n-型 MO 膜和 p-型 MO 膜中的至少一种。

根据本发明的第三方面，提供一种制造掺杂磷的氧化锌 (ZnO) 膜的方法，包括如下步骤：

- (a) 将半导体基片设置在真空腔室中；

(b) 在存在惰性载气的所述腔室中产生至少包括锌 (Zn)、氧 (O) 和磷 (P) 离子的等离子体;

(c) 由所述等离子体在所述基片上形成掺杂磷的 ZnO 膜; 以及

(d) 在步骤 (c) 中, 控制所述等离子体中 O 离子相对于所述 Zn 离子的量, 从而在所述基片上形成 n-型 ZnO 膜和 P-型 ZnO 膜中的至少一种。

根据本发明第四方面, 提供一种制造掺杂磷的氧化锌 (ZnO) 膜的系统, 包括:

真空腔室, 其具有用于在其中安放半导体基片的支架;

能够从一个或多个靶子上产生等离子体的等离子体发生器, 所述等离子体至少包括锌 (Zn)、氧 (O) 和磷 (P) 离子;

用于将气体供应到所述腔室中的至少一个气体导管;

用于控制所述气体到所述腔室中的供应, 并且用于控制所述等离子体发生器的控制器;

其中在使用中, 将半导体基片安放在所述支架上, 并且经由所述气体导管将惰性载气供应到所述腔室中, 然后其中所述控制器操纵所述等离子体发生器, 以形成至少包括锌 (Zn)、氧 (O) 和磷 (P) 离子的等离子体, 从而在所述安放的基片上形成掺杂磷的 ZnO 膜层, 并且其中控制所述等离子体中 O 离子相对于 Zn 离子的量, 使得在所述基片上形成 n-型 ZnO 膜和 p-型 ZnO 膜中的至少一种。

定义

除非另外说明, 否则术语“包括”及其语法的变形都是表示“开放式”或者“包含”的语言, 从而它们包括叙述的元件, 但也允许包括另外的、未叙述的元件。

当在此处使用时, 术语“大约”典型地是指所述值的 $\pm 5\%$, 更典型地是所述值的 $\pm 4\%$, 更典型地是所述值的 $\pm 3\%$, 更典型地是所述值的 $\pm 2\%$, 甚至更典型地是所述值的 $\pm 1\%$, 并且甚至更典型地是所述值的 $\pm 0.5\%$ 。

在整个公开内容中, 以范围的形式公开了某些实施方案。应当理解以范围形式的说明仅仅是为了方便和简洁, 并且不应当构成为对公

开的范围的保护范围的不可改变的限定。因此，范围的说明应当被认为已经明确公开了所有可能的子范围以及在该范围内的单个数值。例如，诸如从 1 到 6 的范围的说明应当被认为已经明确公开了子范围，诸如 1 到 3、1 到 4、1 到 5、2 到 4、2 到 6、3 到 6 等，以及在该范围中的单个数值，例如 1、2、3、4、5 和 6。这种应用不考虑范围的宽度。

实施方式的详细说明

示例性地，下文中将对制造掺杂的金属氧化物膜的方法以及制造该掺杂的金属氧化物膜的系统的非限制性实施方案进行公开。

制造掺杂的金属氧化物 (MO) 膜的方法包括如下步骤：

- (a) 将半导体基片设置在真空腔室中；
- (b) 在存在惰性载气的所述腔室中产生至少包括金属 (M)、氧 (O) 和掺杂剂离子的等离子体；
- (c) 由所述等离子体在所述基片上形成掺杂的金属氧化物 (MO) 膜；以及
- (d) 在步骤 (c) 中，控制所述等离子体中 O 离子相对于所述掺杂剂离子的量，以在所述基片上形成 n-型 MO 膜和 p-型 MO 膜中的至少一种。

制造掺杂的金属氧化物 (MO) 膜的系统，包括：

真空腔室，其具有用于在其中安放半导体基片的支架；

能够从一个或多个靶子上产生等离子体的等离子体发生器，所述等离子体至少包括金属 (M)、氧 (O) 和掺杂剂离子；

用于将气体供应到所述腔室中的至少一个气体导管；

(e) 选择包括的掺杂剂

用于控制所述气体到所述腔室中的供应，并且用于控制所述等离子体发生器的控制器；

其中在使用中，将半导体基片安放在所述支架上，并且经由所述气体导管将惰性载气供应到所述腔室中，并且其中所述控制器操纵所述等离子体发生器，以形成至少包括金属 (M)、氧 (O) 和掺杂剂离子的等离子体，从而在所述安放的基片上形成掺杂 MO 膜层，并且其中控制所述等离子体中 O 离子相对于 M 离子的量，从而在所述基片上形成 n-型 MO 膜和 p-型 MO 膜中的至少一种。

真空腔室可以保持在选自下列的压强范围内：100 mPa 到 7000 mPa、100 mPa 到 5000 mPa、100 mPa 到 4000 mPa、100 mPa 到 3000 mPa、100 mPa 到 2000mPa、500 mPa 到 7000 mPa、1000 mPa 到 7000 mPa、2000 mPa 到 7000 mPa 和 3000 mPa 到 7000 mPa。

半导体基片

半导体基片可以由诸如氧化锌、氧化铝、硅或玻璃的任何半导体材料制造。

在一个实施方案中，基片为硅。有利地，与其他半导体材料相比，硅具有良好的加工性能并且相对廉价。

在另一个实施方案中，基片为氧化锌。有利地，在热膨胀和晶体结构方面，ZnO 因其与掺杂的金属氧化物膜的优异匹配而适于掺杂的金属氧化物的薄膜生长。

在形成步骤(c)中，半导体基片可以保持在选自下述的温度范围内：200 °C到 500 °C、300 °C到 500 °C、400 °C到 500 °C、200 °C到 400 °C和 200 °C到 300 °C。

金属氧化物

金属氧化物可以是透明导电氧化物(TCO)，诸如氧化锌、氧化铟、氧化锡、氧化铟锡、氧化镉和氧化铟镉。

在一个实施方案中，金属氧化物的金属组分可以选自元素周期表中的II B族(例如锌和镉)或者III族(例如镓和铟)。在另一个实施方案中，金属氧化物的金属组分为锌。有利地，ZnO 的激子能高(60meV)，这使其适用于光电装置。

掺杂剂

掺杂剂可以选自元素周期表中的I族(例如锂、钠和钾)或者V族(例如氮、砷和磷)。在优选实施方案中，掺杂剂可以是磷(P)。

掺杂剂可以以包含掺杂元素的化合物形式释放到金属氧化物中。例如，P 的掺杂源包括 Zn_3P_2 和 P_2O_5 ，N 的掺杂源包括 N_2 、 NO_2 和 NO 。

靶材

可以在腔室中设置一种或者多种靶材，从而在等离子体中至少产生 M、O 和掺杂剂离子。靶材可以选自 M、MO 和掺杂剂中的至少一种。

也可以在腔室中设置靶材，从而在等离子体中至少产生 Zn、O 和 P 离子。在这种情况下，靶材可以选自 Zn、P、ZnO、P₂O₅ 和 Zn₃P₂。

在腔室中可以有单个靶子或者多个靶子。单个靶子可以包括烧结在一起的多种靶材，例如，可以将材料 ZnO 和 P₂O₅ 烧结成单个靶材，用于对其磁控溅射来产生 Zn、O 和 P 离子。

靶子还可以是分开的靶子的形式，每种靶材选自上述材料，例如包括纯 ZnO 的第一靶子和包括烧结在一起的 ZnO 和 P₂O₅ 混合物的第二靶子。

在所述腔室中的靶材可以具有 M 原子或者 Zn 原子对 O 原子的高摩尔比。所述靶材中 M 原子或者 Zn 原子对 O 原子的摩尔比可以选自：大约 1.01: 1、大约 1.05: 1、大约 1.1: 1、大约 1.2: 1、大约 1.5: 1、大约 2: 1、大约 3: 1、大约 2.01: 3、大约 2.05: 3、大约 2.1: 3、大约 2.2: 3、大约 2.5: 3、大约 3: 3 和大约 4: 3。

控制器

控制器控制所述气体到所述腔室中的供应以及控制所述等离子体发生器。

在一个实施方案中，在控制步骤 (d) 中控制器调节氧气到所述腔室中的流量。此外，控制器还调节惰性载气到所述腔室中的流量。

可以通过质量流量控制器或者压力流量控制器来调节气体到所述腔室中的流量。合适的质量流量控制器的例子为 MKS Instruments 生产的 MKS 型 247D 型号。

控制器还可以包括 RF 功率控制器，用于控制溅射到靶子上的 RF 功率，以控制等离子体的产生。溅射的 RF 功率可以在 0-600 瓦的范围内。合适的 RF 功率控制器的例子为 Coaxial Power System Ltd 制造的 RFG 600 SE 型号。

在调节步骤 (d1) 中，腔室中以体积计算的氧气量可以是选自下

列的范围：0%到小于 7%、0%到 2%、0%到 1%、3%到 6%、3%到 5%以及 3%到 4%。

为了形成 n-型 MO 膜或者 ZnO 膜，在调节步骤 (d1) 中在所述腔室中氧的量可以保持在 0%到 3%之间的范围（以体积计）。

为了形成 p-型 MO 膜或者 ZnO 膜，在调节步骤 (d1) 中在所述腔室中氧的量可以保持在 3%到小于 7%之间的范围（以体积计）。

腔室中氧气对惰性载气的体积比可以是选自下列的范围内：5：95 到 20：80、5：95 到 15：85、5：95 到 10：90、10：90 到 20：80 和 15：85 到 20：80。

有利地是，在同一个腔室中使用同一个掺杂源，简单地通过改变腔室中氧的量就可以制造 n-型 MO 膜和 p-型 MO 膜，以形成 p-n 结。

附图说明

附图说明了公开的实施方案并且用于解释公开的实施方案的原理。然而，应当理解设计附图仅仅是为了说明，而不是作为对本发明的限制。

图 1 示出了使用根据公开的实施方案的方法，制造掺杂磷的氧化锌 (ZnO) 膜的装置 (MSS3A 溅射系统)。

图 2 示出了 Zn-O-P 三元系统的相图。

图 3 示出了 ZnO: P₂O₅ 和 ZnO: Zn₃P₂ 系统中掺杂 P 的 ZnO 的能级。

图 4 示出了 (a) p-型 ZnO 和 (b) 由 p-型和 n-型 ZnO 形成的 p-n 同质结的电流 (I) -电压 (V) 特性曲线。

图 5 示出了基于掺杂 P 的 ZnO p-n 同质结的 LED 的示意图。

图 6 示出了腔室温下，正向偏压 (20V) 负荷下的 ZnO p-n 同质结的发光度光谱。

具体实施方式

将参考具体实施例对实施例和比较例进一步作更加详细地说明，本发明的非限制性实施例包括最佳实施方式。

实施例 1—使用 P₂O₅ 作为掺杂源，制备 p-型和 n-型掺杂磷 (P)

的氧化锌 (ZnO) 膜。

图 1 中示出了通过物理气相沉积 (PVD) 制造掺杂 P 的 ZnO 膜的系统 10。系统为射频 (RF) 磁控溅射系统 (coaxial MSS3A/LL)。

该系统包括具有支架 120 的真空腔室 100, 支架 120 用于在其中安放硅基片 140; 用于从靶子 180 上产生等离子体的 RF 磁控溅射器 160; 用于分别将 Ar 和 O₂ 供应到腔室 100 中的气体导管 200、220; 以及用于分别控制 Ar 和 O₂ 气体到腔室 100 中的流量的质量流量控制器 210、230。同时提供了用于控制 RF 磁控溅射的 RF 功率的 RF 功率控制器 (型号: Coaxial Power System Ltd 生产的 RFG 600 SE) (图中未示出)。

硅基片 140 为 n-型半导体基片并且预溅射有 100 nm 的纯 ZnO 层。在沉积过程中支架 120 使基片 10 旋转, 以获得均匀的涂层。对基片 140 施加 RF 功率提供的偏压 240。基片 140 与加热器 260 连接, 以控制沉积过程中基片 140 的温度。基片放置在靶子 180 的下方距离 100 mm 处。靶子 180 包括烧结在一起的 ZnO 粉末 (95%) (重量百分比) 和 P₂O₅ 粉末 (5%) (重量百分比) 的混合物。旋转泵 300 与腔室连接, 并与分子涡轮泵 280 连接。旋转泵 300 提供腔室中的初始真空, 而分子涡轮泵 280 提供腔室中进一步的真空, 以获得希望的工作压力。腔室 100 中的总工作压力保持在 15 mTorr (2000 mPa)。对靶子 180 的 RF 磁控溅射的功率保持在 40 W, 并且频率为 13.6MHz。

在沉积之前, 使基片 140 旋转并且在 RF 功率为 40W 下对靶子 180 溅射 20 分钟以清洁其表面。

此后, 当上述条件下对靶子进行溅射时, 开始掺杂 p 的 ZnO 膜的沉积。存在氩气的情况下, 溅射导致形成包括 Zn、O 和 P 离子的等离子体。在沉积过程中, 氩气将 Zn、P 和 O 离子搬运到基片的表面上, 以形成掺杂 P 的 ZnO 膜。基片的温度保持在 300°C。

O₂ 气体被供应到腔室中, 并且被调节为维持腔室中体积百分比 5% 达 10 分钟, 以在基片上生长 400 nm 的 p-型 ZnO 膜。

此后, 切断 O₂ 供应并且在相同条件下对靶子溅射 100-120 分钟, 以在 P-型 ZnO 膜上沉积 400 nm 的 n-型掺杂 P 的 ZnO 基片。

当用质量流量控制器调节进入腔室中的气体流量时, 在将质量流量控制器设置为提供预定体积百分比的气体进入到腔室中时, 需要将

体积百分比的 O_2 气体转换成质量单位。下面示出了计算的示例。

在标准状态（1 大气压以及 25°C ）下 1m^3 的腔室中 3% 体积的 O_2 停留 1 小时：

O_2 的摩尔体积： $17.36 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

O_2 的摩尔质量： 32.00 g/mol

腔室中 3% 的 O_2 的体积流速： $0.03 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

因此，供应到腔室中的 O_2 的摩尔流动速率＝

$0.03 \text{ m}^3/\text{h} / 17.36 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} = 1728.1 \text{ mol/h}$ ，

供应到腔室中的 O_2 的质量流动速率＝

$1728.1 \text{ mol/h} \times 32.00 \text{ g/mol} = \underline{55299.2 \text{ g/h}} \text{ (} \underline{55.3 \text{ kg/h}} \text{)}。$

应当注意，与所有的气体一样， O_2 气体的摩尔体积随温度和压力而变化。当进行上述计算时，在预定温度和压力下氧气的摩尔体积值可以从提供了这种信息的教科书/手册中获得。（这种教科书/手册包括“Vacuum physics and techniques” / T.A.Delchar. London; New York: Chapman & Hall, 1993. 1st edition）。

实施例 2—使用 Zn_3O_2 作为掺杂源，制备 p-型和 n-型掺杂磷（P）的氧化锌（ZnO）膜。

使用实施例 1 中描述的同一种方法和条件沉积掺杂 P 的 ZnO 膜。然而，在该实施例中，使用两个靶子—纯 ZnO 靶子和纯 Zn_3P_2 靶子 180，分别在 40 W 和 15 W 的 RF 功率下溅射。

实施例 3—Zn-O-P 三元体系

可用于 ZnO 的掺杂源包括 Zn_3P_2 、 P_2O_5 和 P。在图 2 中示出的 Zn-O-P 三元体系 20 中，在 ZnO 中掺杂 P 可以沿着二元 ZnO- Zn_3P_2 400 或者二元 ZnO- P_2O_5 420 进行。二元 P-ZnO 是不稳定的，因为取决于磷的浓度，其属于三元 ZnO- P_2O_5 - Zn_3P_2 460 或者 P- P_2O_5 - Zn_3P_2 480。从而，仅研究 ZnO- P_2O_5 体系和 ZnO- Zn_3P_2 体系以及 P_2O_5 （在富氧和贫氧下）的掺杂行为和 Zn_3P_2 （在富氧和贫氧下）的掺杂行为。

优化掺杂源，并在理论上预测合理的受主能级和施主能级。

为了优化用于掺杂 p 的 ZnO 的掺杂源，采用密度泛函理论（DFT）

计算, 该密度泛函理论使用 CASTEP 代码。对 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ 体系以及 $\text{ZnO-Zn}_3\text{P}_2$ 体系使用富氧(贫锌)和贫氧(富锌)条件, 通过所有可能的带电的间隙和替位组态来分析 P 的形成能量。图 3 中示出了 ZnO 禁隙(forbidden gap)中 P 的能级。

对于 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ 体系来说, P 是位于在富氧生长条件下的导带(conduction band)底部下面 0.3eV 处的施主。

在富氧生长条件下, 如果在锌位置的取代被抑制, 则也形成了位于价带(valence band)顶部之上 0.49 eV 处的可能受主能级。

另外, 位于价带顶部之上 1.37eV 处的深施主将更加稳定, 这使得 p-型导电性不稳定。

对于将 Zn_3P_2 作为掺杂源的 $\text{ZnO-Zn}_3\text{P}_2$ 体系来说, 在富锌条件下获得了位于价带顶部之上 0.47eV 处的浅部受主, 但是在贫锌条件下形成了位于价带顶部之上 1.37eV 处的深施主。

对于所有掺杂体系, 通过使用商用的热化学软件, FACTSage 来考虑热(或者温度)效应。根据计算结果, 发现只有在高温(400℃)的富氧生长条件下, 在 $\text{ZnO: Zn}_3\text{P}_2$ 掺杂体系中, 对于浅部受主来说热效应成为支配因素。

总之, 理论计算预测, 当将 P_2O_5 作为掺杂源时, 通常得到 n-型 ZnO , 在贫锌条件下会获得 n 型 ZnO , 并且当将 Zn_3P_2 作为掺杂源时, 在富锌条件下可以获得 p-型 ZnO 。

为了研究上述理论预测, 在 ZnO 膜的沉积过程中, 使用 Zn-O-P 体系中的 P_2O_5 和 Zn_3P_2 作为掺杂源。使用实施例 1 和 2 的方法沉积 ZnO 膜。

在研究了各种膜生长条件之后, 发现在贫氧条件下在 $\text{ZnO: P}_2\text{O}_5$ 体系和 $\text{ZnO: Zn}_3\text{P}_2$ 掺杂体系中, 掺杂 P 的 ZnO 薄膜呈现出了 n-型导电性。然而, 通过控制生长条件, 实现了在富锌条件下 $\text{ZnO: Zn}_3\text{P}_2$ 体系的 p-型导电性。实验结果与理论预测相符合。

图 3 中示出了 p-型 ZnO 对 n-型硅基片、p-型 ZnO 对 n-型 ZnO 的 I-V 特性。在 $\text{ZnO: P}_2\text{Zn}_3$ 体系下的掺杂 P 的 ZnO 样本显示出了良好的整流特性。通过范德堡电极结构测量的 $+0.406 \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$ 的霍耳系数, 显示导电性为 p-型。结合霍耳系数和导电性测量, 得到 $3.84 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的载

流子密度, $6.69 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的空穴的霍耳迁移率和 0.024 Ohm.cm 的电阻。发现塞贝克系数是正的, 进一步证实了 p-型导电性。两个掺杂系统沉积得到的 ZnO: P 薄膜的 X 射线粉末衍射图形在 34.4325° (2θ) 处显示出了大的峰值, 与 c 轴定向的纤锌矿 ZnO 一致。

非常有趣的是, 使用包含同一掺杂元素的不同掺杂源, 同一元素 (P) 可以产生 ZnO 的 p-型或者 n-型导电性。此外, 在 ZnO: Zn_3P_2 体系中的溅射过程中, 通过调节氧气浓度可以获得 p-和 n-型的掺杂 P 的 ZnO 薄膜。这可以非常方便且廉价地制造 ZnO p-n 结器件, 因为使用同一个沉积腔室和同一个掺杂源用于两种目的。

基于通过使用 Zn_3P_2 作为掺杂源产生 p-型和 n-型 ZnO 的成功, 制造了 ZnO p-n 同质结或者二极管的样品, 并且图 5 中示出了其示意构造。在腔室温下使用纯 Ar 等离子体在 p-型 ZnO 上生长 n-型掺杂 P 的 ZnO 薄膜。图 4 中示出了 ZnO 的 p-n 同质结的 I-V 曲线。在 I-V 测量中, 因为这个起始 p-n 同质结界面上的低电流水平和高缺陷密度, 所以在正向偏压下没有观察到发光。然而, 如图 6 中所示, 在 525nm 波长处在正向偏压 (20V) 负载下观察到了微弱的 UV 发光。最强的峰出现在与大约 3.349eV 对应的 370nm 处。

使用实施例 1 和 2 的方法还制造了 ZnO p-n 同质结或者二极管样品。在 CASTEP 代码中执行的使用平面-波总能量法的广义梯度近似 (GGA) 中, 使用 kohn-sham 密度泛函理论 (DFT) 来进行理论计算。在该代码中, 在总能量最小化的条件下从所有的原子构造中确定晶体结构。通过密度混合方法有效地获得基态中自给的总能量。通过 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno hessian 更新方法 (BFGS) 使用拟牛顿法, 优化原子位置, 使总能量最小。通过将多组占有态包括在每个角动量通道中, 使用超软赝势 (ultrasoft psedopotential) 将“浅层”核心电子作为价态。这导致电势的高精确性和可转移性。O (2S , 2P)、P (3S 、 3P) 和 Zn (3d , 4s) 的下一个最高态分别显式地作为价态的一部分。在计算中使用掺杂有一个磷原子的 72 原子纤锌矿超晶胞, 并且还使用 108 原子的超晶胞确认收敛性。选择 400 eV 的平面波截止, 使所有原子弛豫, 并且使晶格常数冻结, 直到每个原子的 SCF 收敛度低于 $2 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 。当研究充电状态时, 施加均匀的电荷中和背景。这种

方法因为电荷及其图象之间的静电相互作用而产生错误，这通过使用马德隆（Madelung）能量来纠正。

使用铜（Cu）和钾（K）辐射的 Brucker X 射线衍射来研究膜结晶度。使用光学薄膜测量系统（Filmetrics, F20）来测量沉积膜的厚度。在腔室温下在 HL5500 霍尔系统上进行霍尔效应。使用 KEITHLEY 万用表来制作 I-V 特性曲线。使用 FL WINLAB LS 55 来观察 UV 发光。

应用

应当理解，本方法不限于掺杂 P 的金属氧化物，而是可以用于形成其他类型的掺杂的金属氧化物。

应当理解，由本方法得到的掺杂的金属氧化物膜，特别是掺杂 P 的 ZnO 膜稳定并且再现性良好。

应当理解，本方法涉及仅通过改变腔室中氧气的量，在同一个腔室中使用同一掺杂源来制造 n-型 MO 膜和 p-型 MO 膜形成 p-n 结。

应当理解，在阅读上述公开内容之后，在不脱离本发明的精神和范围下本发明的各种其他变形和改动对于本领域技术人员来说都是显而易见的，并且所有这样的变形和变动都落在附属权利要求的保护范围之内。

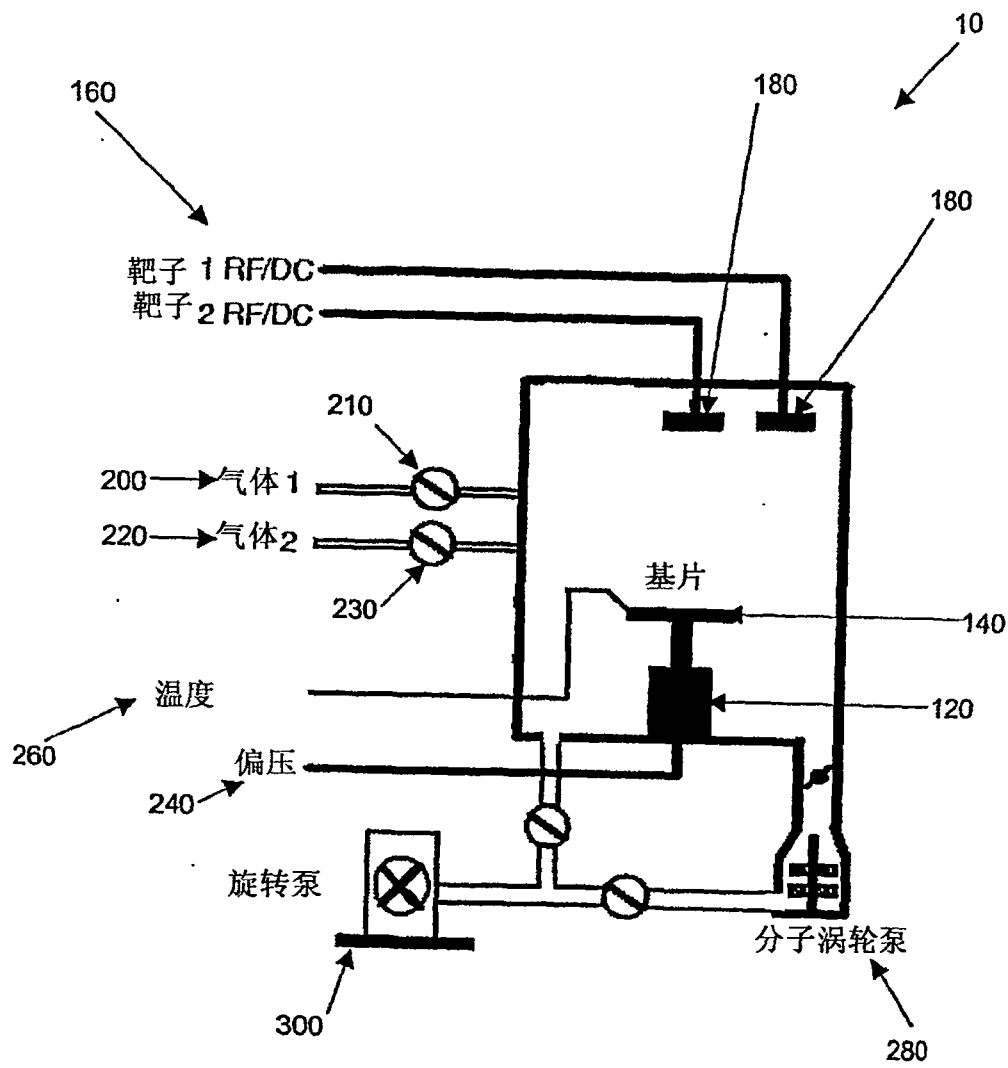


图1

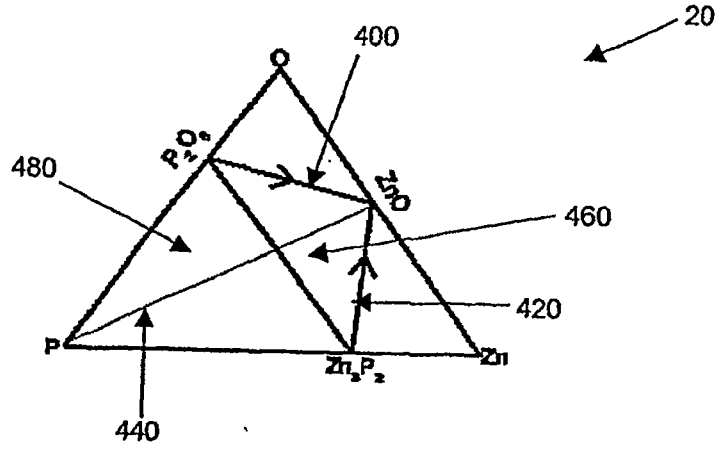


图2

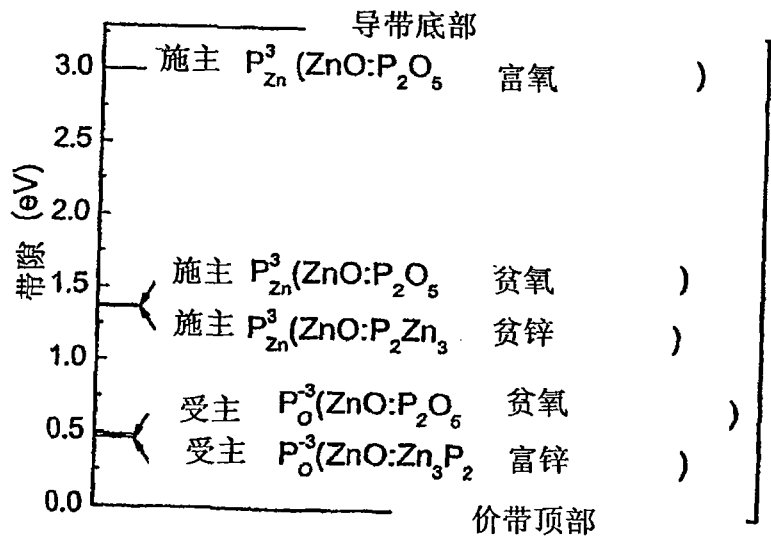


图3

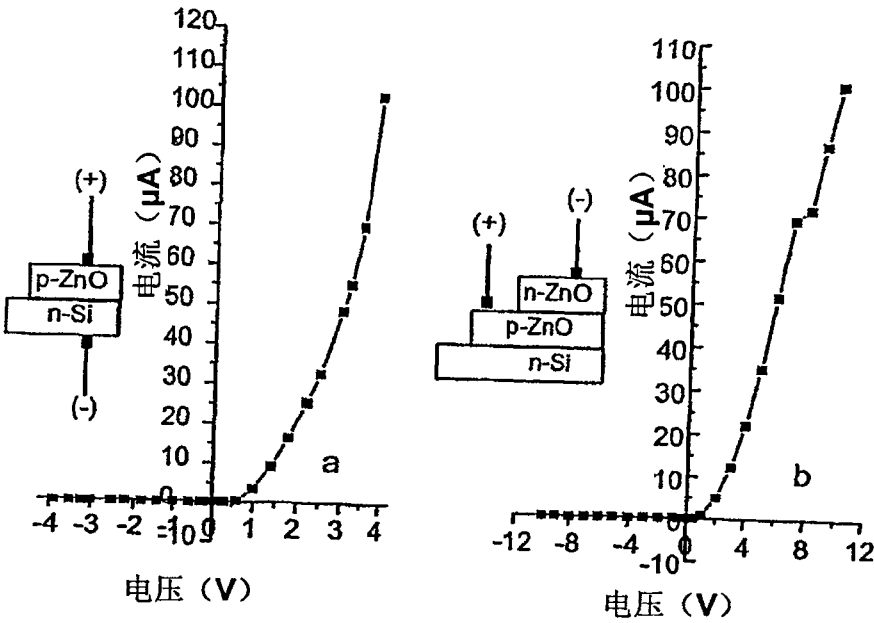


图4

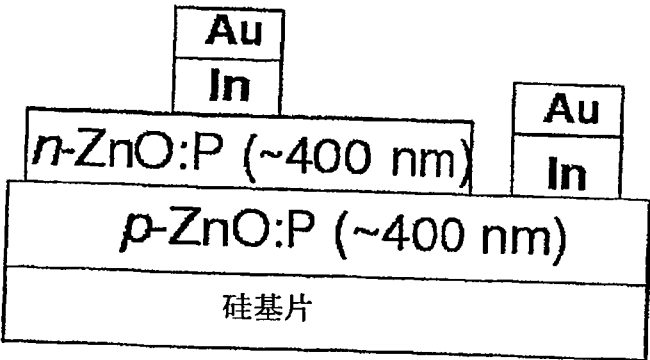


图5

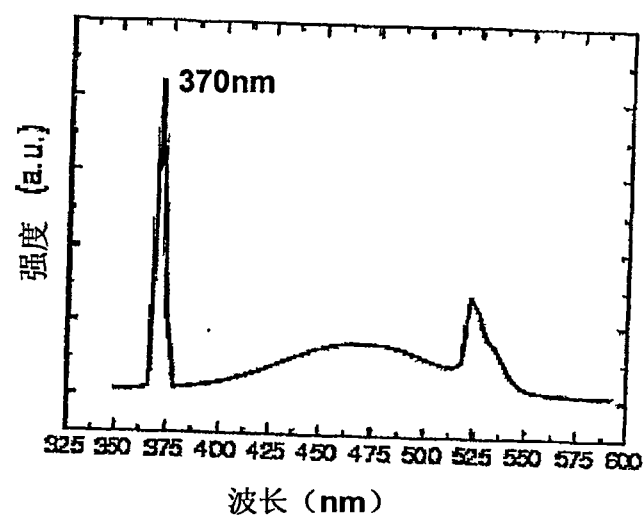


图6