



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103173732 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310075171. 6

(22) 申请日 2013. 03. 08

(73) 专利权人 北京航空航天大学
地址 100191 北京市海淀区学院路 37 号

(72) 发明人 毕晓昉 黄钦 王柳

(74) 专利代理机构 北京永创新实专利事务所
11121

代理人 姜荣丽

(51) Int. Cl.

C23C 14/35(2006. 01)

C23C 14/08(2006. 01)

(56) 对比文件

- JP 特开 2012-215780 A, 2012. 11. 08,
- CN 102226265 A, 2011. 10. 26,
- CN 101101931 A, 2008. 01. 09,
- CN 101262016 A, 2008. 09. 10,
- JP 特开 2007-31178 A, 2007. 02. 08,
- US 2005/0056312 A1, 2005. 03. 17,
- JP 特开平 7-235219 A, 1995. 09. 05,
- 徐滨士等. 溅射电源. 《表面工程技术手

册》. 化学工业出版社, 2009, 第 89-93 页.

王伶俐. 非晶化合物半导体薄膜及其性质. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技 I 辑》. 2012,

林龙等. 射频反应磁控溅射法制备 N 掺杂 p 型氧化亚铜薄膜. 《真空科学与技术学报》. 2011, 第 31 卷 (第 05 期),

审查员 修雪英

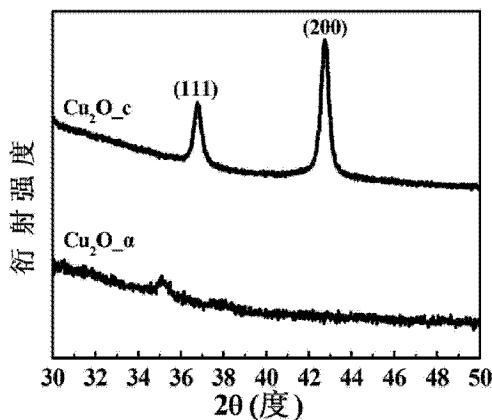
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种 p 型透明导电氧化物及其掺杂非晶薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 p 型透明导电氧化物及其掺杂非晶薄膜的制备方法, 涉及半导体薄膜技术领域. 本发明采用反应磁控溅射方法, 控制工艺参数, 制备出空穴载流子浓度和迁移率相对于结晶氧化物薄膜同时提高的非晶薄膜. 制备方法原理简单, 沉积温度低, 工艺参数可控性强, 制备成本低廉, 规模生产潜力巨大.



1. 一种 p 型透明导电掺杂氧化物非晶薄膜的制备方法,其特征在于:包括以下几个步骤:

步骤一:准备基片,将基片先使用丙酮超声清洗 10min 以上,吹干,再用乙醇溶液超声清洗 10min 以上,吹干;所述的丙酮超声清洗和乙醇溶液超声清洗各洗一遍以上;

步骤二:将基片固定在磁控溅射仪的样品台上,然后将样品台放入磁控溅射仪的真空室;

步骤三:将金属靶放入真空室,固定在靶位上;在金属靶表面贴上所需掺杂金属片;或者采用合金靶;掺杂金属与金属靶金属的原子比小于等于 30:70;

步骤四:将磁控溅射仪的真空室抽真空,如果采用贴片掺杂金属方式,当真空室的真空度达到预定值 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ Pa 后,向真空室中充入高纯 O_2 气,待真空室内气体压力稳定在 $0.1 \sim 1.5$ Pa;继续向真空室中充入高纯 Ar 气,使真空室内气体压力稳定在 $2.0 \sim 5.0$ Pa;如果采用合金靶方式,当真空室的真空度达到预定值 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ Pa 后,向真空室内充入高纯 O_2 气和高纯 Ar 气,使真空室内气体压力稳定在 $1.0 \sim 2.0$ Pa,其中氧气与氩气的气压比保持与贴片方式一样的比例;

步骤五:根据溅射金属靶的材料不同,其溅射表面比功率不能超过 $50\text{W}/\text{cm}^2$;

具体电源溅射参数为:如果采用双极脉冲电源,负极电压不低于 450V,电流 I 不超过 0.1A;如果采用射频电源,打开射频电源加电压 $200 \sim 500$ V,输出功率为 $50 \sim 200$ W;控制沉积时间达到 $30 \sim 120$ s 后,停止沉积,制备出 p 型透明导电掺杂氧化物非晶薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 p 型透明导电掺杂氧化物非晶薄膜的制备方法,其特征在于:所述的基片为 7095 玻璃基片、石英基片、NaCl 单晶基片或 Si 单晶基片,基片的厚度为 $0.5 \sim 2$ mm。

3. 根据权利要求 1 所述的一种 p 型透明导电掺杂氧化物非晶薄膜的制备方法,其特征在于:所述的金属靶选择的金属是 Cu、Ag 或 Pt,所述的掺杂金属是 Ag、Al 或 In。

4. 根据权利要求 1 所述的一种 p 型透明导电掺杂氧化物非晶薄膜的制备方法,其特征在于:步骤五中溅射表面比功率 $35 \sim 50\text{W}/\text{cm}^2$;溅射电流 I 为 $0.05\text{A} \leq I < 0.1\text{A}$ 。

5. 一种 p 型透明导电掺杂氧化物非晶薄膜,其特征在于:采用权利要求 1 ~ 4 中任意一种方法制备得到;所述非晶薄膜为 Ag 掺杂的氧化亚铜非晶薄膜;

所述的 Ag 掺杂 Cu_2O 非晶薄膜,Ag 与 Cu 的原子比为 3:7,非晶薄膜的电阻率为 $0.04 \Omega \cdot \text{cm}$,其空穴载流子浓度高达 $1.85 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$,迁移率达 $0.767 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

一种 p 型透明导电氧化物及其掺杂非晶薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体薄膜技术领域,尤其涉及一种具有 p 型导电特性、高电导率、高载流子浓度、高迁移率的非晶透明氧化物及其掺杂非晶薄膜的制备技术。

背景技术

[0002] 非晶氧化物半导体(Amorphous Oxide Semiconductor, AOS)薄膜是一类应用比较独特的半导体材料,主要应用于柔性微电子器件制备和生产。这类器件要求薄膜材料易弯折、重量轻、抗震性好以及价格便宜。柔性微电子器件是未来信息产业发展重要领域,是诸如超大高分辨电子显示器、个人可穿戴电脑系统和纸质显示器等最顶尖信息系统的关键部件。非晶氧化物半导体材料中最典型的是非晶 In-Ga-Zn-O 体系(α -InGaZnO),其具有良好的室温 n 型导电性能,被认为是可以广泛应用在透明器件、柔性器件、特殊平板显示及太阳能电等诸多领域。

[0003] 在柔性透明器件的制备中,薄膜晶体管(TFTs)是基础和关键器件,要求半导体薄膜材料具有高的迁移率,易于低温制备,成本低廉。另外在透明“智能”器件中制备透明薄膜 PN 结是关键技术,需要导电性能可良好匹配的 n 型和 p 型透明薄膜材料。现在研究发现室温 p 型透明导电的非晶氧化物薄膜难以制备,室温导电性能难以与 n 型半导体材料相当。研发 p 型透明导电的非晶氧化物薄膜材料在研究和应用透明微电子器件中有非常重要的意义和价值。氧化亚铜(Cu_2O)及其掺杂体系被认为是应用潜力巨大的 p 型透明导电半导体材料。氧化亚铜具有特殊的反萤石晶体结构,其晶体结构中存在 Cu-O-Cu 的高度对称空间网状化学键结构,在室温下稳定存在一定量的 Cu 空位(Cu vacancies)在其结构中,导致室温即表现出 p 型导电特性。制备出氧化亚铜及其掺杂体系的 p 型非晶透明导电薄膜研究在非晶氧化物半导体薄膜研究中有重要意义和价值。

[0004] 磁控溅射技术是一种典型的物理气相沉积方法,已经广泛的应用于科研和工业生产之中,用于制备包括金属、合金、半导体、氟化物、氧化物、硫化物、硒化物和 III-V 主族、II-VI 主族元素的化合物薄膜等。其中反应磁控溅射,由于其制备过程简单,工艺参数可控性强,特别适合各种结构的氮化物、氧化物及硫化物等化合物薄膜的制备。在反应磁控溅射中,可以通过控制工艺来调整薄膜的晶体结构,控制缺陷、晶体取向及应力分布等。反应磁控溅射技术制备成本低廉,适合大规模工业化生产。

发明内容

[0005] 本发明为了解决现有 p 型透明导电氧化物及其掺杂氧化物非晶薄膜制备困难,并且室温导电性差,空穴载流子浓度低问题,提供了一种制备高导电性 p 型透明导电氧化物非晶薄膜的方法。采用反应磁控溅射方法,控制工艺参数,可制备出空穴载流子浓度和迁移率相对于结晶氧化物薄膜同时提高的非晶薄膜。Ag 掺杂氧化亚铜(Cu_2O)非晶透明薄膜其室温 p 型导电性能最佳,电阻率为 $0.04 \Omega \cdot \text{cm}$,空穴载流子浓度为 $1.85 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$,迁移率为 $0.767 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,透光率在 40 ~ 60%。

[0006] 本发明提供的反应磁控溅射制备 p 型透明导电氧化物及其掺杂氧化物非晶薄膜方法,具体包括以下几个步骤:

[0007] 步骤一:准备基片,将基片先使用丙酮超声清洗 10min 以上,吹干,再用乙醇溶液(分析醇)超声清洗 10min 以上,吹干。所述的丙酮超声清洗和乙醇溶液超声清洗各洗一遍以上。

[0008] 所述的基片为 7095 玻璃基片、石英基片、NaCl 单晶基片或 Si 基片,基片的厚度为 0.5 ~ 2mm。

[0009] 步骤二:将基片固定在磁控溅射仪的样品台上,然后将样品台放入磁控溅射仪的真空室。

[0010] 步骤三:将金属靶(纯度大于等于 99.99%)放入真空室,固定在靶位上;如果需要掺杂金属,或者在金属靶表面贴上所需掺杂金属片,如 Cu 靶上粘贴 Ag 片(纯度大于等于 99.99%);或者采用合金靶。所述的金属靶选择的金属可以是 Cu、Ag、Pt 等,所述的掺杂金属可以是 Ag、Al、In 等。

[0011] 步骤四:将磁控溅射仪的真空室抽真空,如果采用纯金属靶或者贴片掺杂金属方式,当真空室的真空度达到预定值 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ Pa 后,向真空室中充入高纯 O_2 气,待真空室内气体压力稳定在 0.1 ~ 1.5 Pa;继续向真空室中充入高纯 Ar 气,使真空室内气体压力稳定在 2.0 ~ 5.0 Pa。如果采用合金靶方式,当真空室的真空度达到预定值 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ Pa 后,向真空室内充入高纯 O_2 气和高纯 Ar 气,使真空室内气体压力稳定在 1.0 ~ 2.0 Pa,其中氧气与氩气的气压比保持与贴片方式一样的比例。

[0012] 步骤五:根据溅射金属靶的材料不同,其关键控制指标为溅射表面比功率最大不能超过 $50\text{w}/\text{cm}^2$ 。

[0013] 具体电源溅射参数为:如果采用双极脉冲电源,负极电压不低于 450V,电流 I 小于 0.1A,一般选取为 $0.05\text{A} \leq I < 0.1\text{A}$;如果采用射频电源,打开射频电源加电压 200 ~ 500V,输出功率为 50 ~ 200W。控制沉积时间达到 30 ~ 120s 后,停止沉积,制备出透明导电氧化物非晶薄膜或者掺杂氧化物非晶薄膜,其中掺杂氧化物非晶薄膜中掺杂金属与氧化物金属的原子比小于等于 30%。

[0014] 本发明的优点在于:

[0015] (1) 本发明提供一种制备 p 型透明导电非晶氧化物薄膜的新方法。其制备采用反应磁控溅射方法,原理简单,沉积温度低,工艺参数可控性强,制备成本低廉,规模生产潜力巨大。

[0016] (2) 本发明利用反应溅射原理,制备出 Ag 掺杂及未掺杂的氧化亚铜(Cu_2O)非晶薄膜,相比于结晶薄膜,载流子浓度和迁移率同时提高,改善其室温 p 型导电性能。其中 Ag 掺杂 Cu_2O 非晶薄膜的室温 p 型导电性能十分优异,电阻率仅为 $0.04 \Omega \cdot \text{cm}$,其空穴载流子浓度高达 $1.85 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$,迁移率也可达 $0.767 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

附图说明

[0017] 图 1 非晶 Cu_2O 薄膜与结晶 Cu_2O 的 X 射线衍射图谱;

[0018] 图 2 非晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$ 薄膜与结晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$ 的 X 射线衍射图谱。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和实施例对本发明进行详细说明。

[0020] 实施例 1

[0021] 采用本发明提供的反应溅射制备方法制备 p 型透明导电非晶氧化亚铜 (Cu_2O) 薄膜, 具体包括以下步骤:

[0022] 步骤一: 准备基片, 将基片先使用丙酮超声清洗 10min 以上, 吹干, 再用乙醇溶液 (分析醇) 超声清洗 10min 以上, 吹干。所述的丙酮超声清洗和乙醇溶液超声清洗各洗一遍以上。

[0023] 所述的基片为石英基片, 基片的厚度为 0.5 ~ 2mm。

[0024] 步骤二: 将基片固定在磁控溅射仪的样品台上, 然后将样品台放入磁控溅射仪的真空室。

[0025] 步骤三: 将 Cu 靶 (纯度大于等于 99.99%) 放入真空室, 固定在靶位上。

[0026] 步骤四: 将磁控溅射仪的真空室抽真空, 当真空室的真空度达到预定值 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 后, 向真空室中充入高纯 O_2 气, 待真空室内气体压力稳定在 1.5Pa, 继续向真空室中充入高纯 Ar 气, 待真空室内气体压力稳定在 5.0Pa。

[0027] 步骤五: 打开双极脉冲电源, 加负极电压 450V, 电流 0.08A 开始沉积; 或者打开射频电源加电压 500V, 输出功率 150w 开始沉积。其靶面比功率不超过 $35 \text{w}/\text{cm}^2$, 控制沉积时间达到 120s 后, 停止沉积, 制备出非晶 Cu_2O 透明导薄膜。

[0028] 所制备出的非晶 Cu_2O 薄膜 ($\text{Cu}_2\text{O}_\alpha$) 的结构如图 1 中下面曲线所示, 无明显的结晶衍射峰, 可以认为是非晶薄膜结构。如图 1 中上面曲线所示, 结晶 Cu_2O 薄膜具有两个明显的衍射峰 (111) 和 (200)。同时测试非晶薄膜和结晶薄膜的室温 p 型导电特性, 结果如表 1 所示, 发现非晶 Cu_2O 薄膜相比于结晶薄膜, 其载流子浓度和迁移率都提高一个数量级以上, 室温 p 型导电性能有很大改善。从微观结构变化中分析室温 p 型导电性能改善的本质原因, 即非晶薄膜具有类似于非晶掺氢硅基薄膜材料 ($\alpha\text{-Si:H}$) 的拓扑无序结构, 原子长程周期规整排列被完全破化, 导致晶体结构中高度对称的 Cu-O-Cu 化学键合状态被破坏, 非对称的 Cu 空位 (Cu vacancies) 更容易形成, 有利于空穴载流子的产生。非对称的 Cu-O-Cu 化学键合产生, 使得 O 原子周围的化学状态发生改变, 减弱了 O 原子的 2p 轨道对空穴载流子的局域化作用, 有利于迁移率的增加。非晶结构的出现有利于非晶 Cu_2O 薄膜 ($\text{Cu}_2\text{O}_\alpha$) 改善其室温 p 型导电性能。

[0029] 表 1 非晶 Cu_2O 薄膜与结晶 Cu_2O 的室温导电性能

[0030]

| | 电阻率 R ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 霍尔系数 R_H (m^2/C) | 空穴载流子浓度 N (cm^{-3}) | 迁移率 μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) |
|---------------------------------|---|---|-------------------------------------|--|
| 结晶 Cu_2O_c | 672.8 | +65.8 | 1.57×10^{17} | 0.062 |
| 非晶 $\text{Cu}_2\text{O}_\alpha$ | 10.9 | +21.6 | 2.95×10^{18} | 0.192 |

[0031] 实施例 2

[0032] 采用本发明提供的反应溅射制备方法制备 p 型透明导电 Ag 掺杂氧化亚铜 (Cu_2O)

非晶薄膜,具体包括以下步骤:

[0033] 步骤一:准备基片,将基片先使用丙酮超声清洗 10min 以上,吹干,再用乙醇溶液(分析醇)超声清洗 10min 以上,吹干。所述的丙酮超声清洗和乙醇溶液超声清洗各洗一遍以上。

[0034] 所述的基片为 7095 玻璃基片、石英基片或 NaCl 单晶基片,基片的厚度为 0.5 ~ 2mm。

[0035] 步骤二:将基片固定在磁控溅射仪的样品台上,然后将样品台放入磁控溅射仪的真空室。

[0036] 步骤三:将 Cu 靶(纯度大于等于 99.99%)放入真空室,固定在靶位上,表面贴上 6 片金属 Ag(纯度大于等于 99.99%)。

[0037] 步骤四:将磁控溅射仪的真空室抽真空,当真空室的真空度达到预定值 4.0×10^{-4} Pa 后,向真空室中充入高纯 O_2 气,待真空室内气体压力稳定在 0.1Pa,继续向真空室中充入高纯 Ar 气,待真空室内气体压力稳定在 2.0Pa。

[0038] 步骤五:打开双极脉冲电源加负极电压 500V,电流 0.05A 开始沉积;或者打开射频电源加电压 500V,输出功率 200w,其靶面比功率不超过 $50\text{w}/\text{cm}^2$ 。控制沉积时间达到 30s 后,停止沉积,制备出非晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$ 透明导薄膜, $x=0.3$ 。

[0039] 所制备出的非晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$ 薄膜($(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}_\alpha$)的结构如图 2 中下面曲线所示,无明显的结晶衍射峰,可以认为是非晶薄膜结构,而图 2 中下面曲线为结晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$ 薄膜($(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}_c$)的衍射结果,具有明显的两个衍射峰(111)和(200)。在掺杂相同含量的 Ag 原子情况下,非晶薄膜的室温 p 型导电性能也明显要高于结晶薄膜。两种薄膜的室温导电性能如表 2 所示,非晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$ 薄膜电阻率为 $0.04 \Omega \cdot \text{cm}$,空穴载流子浓度为 $1.85 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$,迁移率为 $0.767 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。与结晶薄膜相比,在保持很高的载流子浓度(10^{21}cm^{-3} 数量级)同时使迁移率提高 50 倍以上,极大改善了室温 p 型导电性能。本质原因就是非晶结构的出现,非对称的 M-O-M (M=Ag、Cu)化学键合产生,使得 O 原子周围的化学状态发生改变,减弱了 O 原子的 2p 轨道对空穴载流子的局域化作用,极大改善了迁移率。

[0040] 表 2 非晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$ 薄膜与结晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$ 的室温导电性能

[0041]

| | $R (\Omega \cdot \text{cm})$ | $R_H (\text{m}^2/\text{C})$ | $N (\text{cm}^{-3})$ | $\mu (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$ |
|---|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|---|
| $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}_c$ | 0.42 | +0.011 | 1.18×10^{21} | 0.013 |
| $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}_\alpha$ | 0.04 | +0.121 | 1.85×10^{21} | 0.767 |

[0042] 实施例 3

[0043] 采用本发明提供的方法制备 Ag 掺杂氧化亚铜基非晶透明导电薄膜,包括如下步骤:

[0044] 第一步,准备 NaCl 单晶基片,用丙酮和乙醇交替超声波清洗。

[0045] 第二步,将基片固定在磁控溅射仪的样品台上,然后将样品台放入磁控溅射仪的真空室。

[0046] 第三步,将 Cu-Ag 合金靶放入真空室,固定在靶位上,Ag 的原子百分含量小于等于

30%。

[0047] 第四步,当真空室的真空度达到预定值 $4.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ Pa 后,向真空室内充入高纯 O_2 气和高纯 Ar 气,使真空室内气体压力稳定在 $1.0 \sim 2.0$ Pa,其中氧气与氩气的气压比同实施例 1 或实施例 2。

[0048] 第五步,设定溅射表面比功率 $50\text{w}/\text{cm}^2$,打开射频电源加电压 200V,输出功率为 50W。控制沉积时间达到 $80 \sim 100$ s 后,停止沉积,制备出 Ag 掺杂氧化亚铜非晶 $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{O}$, $0 < x \leq 0.3$ 。

[0049] 对采用上述方法制备得到的非晶薄膜进行室温导电性能和空穴载流子测定,其室温 p 型导电性能相对于结晶薄膜有很大改善,其载流子浓度和迁移率提高 2 个数量级。

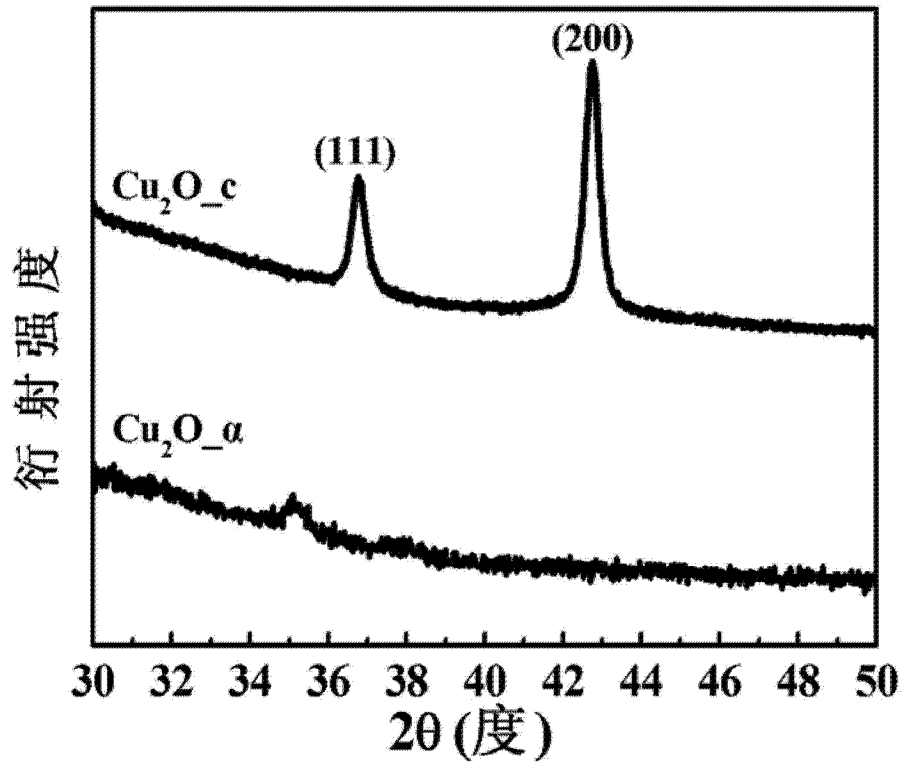


图 1

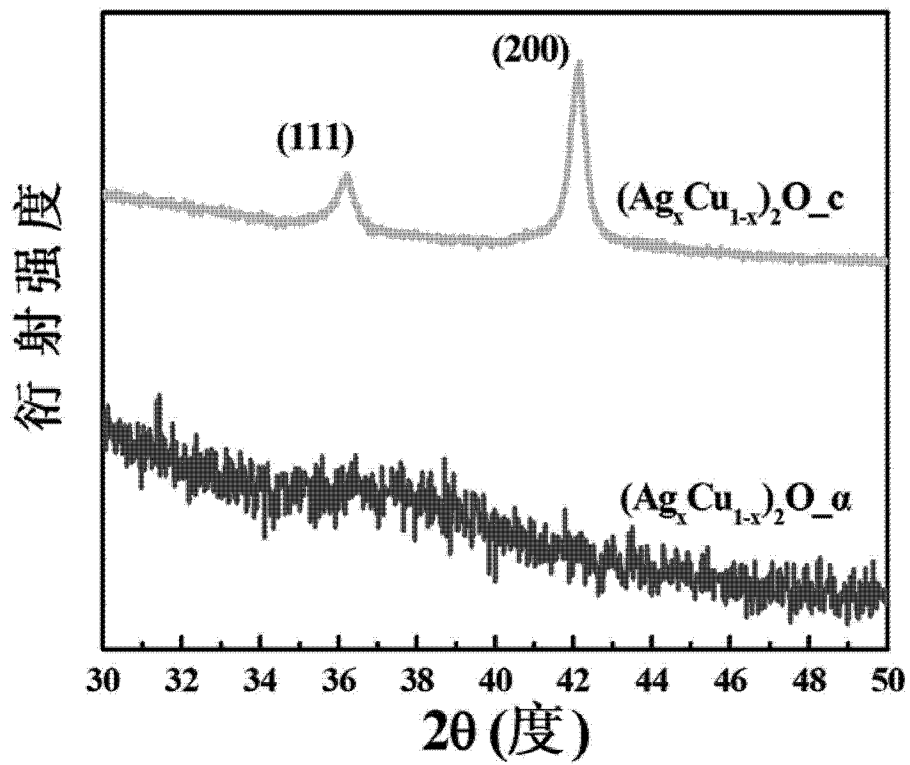


图 2