

發明專利說明書 200615133

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：**93134587**

※申請日期：**93-11-12** ※IPC 分類：**B32B 15/04**

一、發明名稱：(中文/英文)

p 型氧化鋅薄膜之製作方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學 / National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文) **張俊彥 / Chun-Yen Chang**

住居所或營業所地址：(中文/英文)

**新竹市大學路 1001 號 / 1001 Ta Hsueh Rd., Hsinchu,
Taiwan**

國籍：(中文/英文) **中華民國**

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. **陳三元**

2. **林晉慶**

國籍：(中文/英文)

1. **中華民國**

2. **中華民國**

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係為一 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其為在鍍有氮化矽薄膜的矽基板上，經由磁控射頻濺鍍法，在低溫(50°C)成長氧化鋅薄膜，再經過氮離子佈值處理及熱退火處理，改善其結晶性，並提升本質性紫外光區訊號，降低可見光放射強度，使其具有高電洞濃度、高電洞載子遷移率、高穩定性及光電特性佳等特性，可應用於 p-n 接面和半導體異質結構的光電元件上。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

基板 1

氮化矽薄膜 2

氧化鋅薄膜 3

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係提供一 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，特別是本發明係先將一基板之表面經過氮氧化處理並利用化學電漿沉積法沉積一氮化矽薄膜，再利用物理及化學法於該氮化矽薄膜上形成一氧化鋅薄膜，並將該氧化鋅薄膜經氮離子佈值處理及熱退火處理，可應用於相關光電與光通訊元件之產業。

【先前技術】

由於光電科技的迅速發展，使得次世代光電元件的研發日趨快速，因此，光電的材料開發技術勢必有突破的需要，而如何製作出低能耗且高效率的次世代光電元件，可提高其光電特性以達到其取代現有材料的特性，並具有高穩定度及製程簡單，更可以配合目前現有的半導體製程等特點，則為次世代光電元件技術的發展目標。

由於氧化鋅為一種直接能隙半導體，具有較寬的能隙（ 3.37eV ）及較高的激子結合能（ 60meV ），可作為短波長發光材料及紫外光雷射，但由於氧化鋅之本質上偏向 N-型半導體性，因此，為改善上述的問題，如美國專利號 US 2,004,094,085、US 6,733,895、US 2,003,064,541、US 6,638,846 及 US 2,003,183,818 與中華民國專利號 TW 554094 及 PCG 專利號 WO

2,004,020,685 與中華人民共和國專利號 CN 146288、CN 1440053、CN 1462822 及 CN 1453840 之習用之 P 型氧化鋅薄膜，係可為 P-N 異質氧化鋅結構，可應用於高功率、高可靠度的短波長紫外光雷射或發光二極體之材料及元件中，但由於上述之習用 P 型氧化鋅薄膜係利用摻雜或共摻雜添加的概念，並配合較高的能量（溫度，500°C 以上）及特殊製程環境（如：有機金屬化學氣相磊晶法(MOCVD)）於氧化物之基板（如：藍寶石）上反應生成 P 型氧化鋅薄膜，使其製程過於複雜，無法製成高穩定度及再現性佳之 P 型氧化鋅薄膜。故，一般習用者係無法符合使用者於實際使用時之所需。

【發明內容】

因此，本發明之主要目的係在於提供一高穩定性及光電特性佳之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法。

為達上述之目的，本發明係提供一 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，係於一已經氮化處理之基板上形成一氮化矽薄膜，再於低溫下經由物理及化學法於該氮化矽薄膜上成長一氧化鋅薄膜，並將該氧化鋅薄膜經氮離子佈值處理及熱退火處理，改善其結晶性，並提升本質性紫外光區訊號，降低可見光放射強度，使具有高穩定性及光電特性佳，且在該氮離子佈值處理的劑量為 $5 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 時，該氧化鋅薄膜的電洞載子濃度為 $5 \times 10^{16} \sim 7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，電洞載子遷移率為 $2.51 \sim 6.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，及電阻值為 $10.11 \sim 15.3 \Omega \text{cm}$ ，即具有高的電洞濃度 ($7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 以及高的電洞載子遷移率 ($6.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$)，可應用於 p-n 接面和半導體異質結構的光電元件上。

【實施方式】

請參閱『第 1 圖』所示，係本發明之 p 型氧化鋅薄膜結構示意圖。如圖所示：係將一基板 1 利用氮化處理形成為非氧化物之基板 1，亦可為表面鈍化處理，使該基板 1 之表面形成鈍化層（如：氮化矽層、氮化鋅層），以減少氧化物之形成，該基板 1 可為矽基板、塑膠、金屬、玻璃、氧化物、III-V 或 II-VI 族化合物。利用化學電

漿沉積法於該基板 1 上沉積形成一膜厚為 20-50 奈米 (nm) 之氮化矽薄膜 2 層，再將一純度 99.99 % 的氧化鋅之靶材利用物理及化學法形成一厚度為 10~5000 奈米之氧化鋅薄膜 3 於該氮化矽薄膜 2 上，該物理及化學法可為磁控濺鍍法、化學旋鍍法、有機金屬化學沉積法或電漿化學沉積法，其最佳之濺鍍條件為基板溫度為 50 度 (°C)，交流功率為 50 瓦 (W)，濺鍍壓力為 10 毫陶爾 (mTorr)，濺鍍時間為 40 分鐘。將該氧化鋅薄膜經過能量為 80keV，佈值溫度為 20~500 度，佈值劑量為 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-2}$ 之離子佈值處理，該離子佈值之方式可為含有將元素值入受體型之方法 (如：電漿處理、雷射輔助離子值入)，而該離子佈值之離子或元素可為氮、磷、砷、銻、鉍、鋰、鈉、鉀、銣或銿，最後再將該氧化鋅薄膜以溫度為 600~850 度，時間為 3 分鐘~24 小時之熱退火處理，該熱退火處理之處理氣氛為氮氣、亞氣或含有氮離子之氣氛。

本發明之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法係利用化學電漿沉積法成長一氮化矽薄膜於一已經氮化處理之矽基板上，於低溫 (50°C) 下使用射頻磁控電鍍機將一靶材純度 99.99 % 的氧化鋅沉積形成一氧化鋅薄膜於該氮化矽薄膜上，將該氧化鋅薄膜經過氮離子佈值，及以 850°C 氮氣氣氛作 20 分鐘之熱退火處理，請參閱『第 2 圖』所示，係本發明之氧化鋅薄膜成長於矽基板及具有氮化矽

薄膜之矽基板上，並經過氮離子佈值處理之 X 光繞射 (XRD) 分析結果示意圖。如圖所示：於矽基板上成長的氧化鋅薄膜經過 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-2}$ 劑量的氮離子佈值後，該氧化鋅薄膜之結晶性會隨著佈值的劑量增加而下降。另，先將氮化矽薄膜成長於矽基板上，再將氧化鋅薄膜沉積於該氮化矽薄膜上，經過 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-2}$ 劑量的氮離子佈值後，該氧化鋅薄膜之結晶性會隨著佈值的劑量增加而增強，直到 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 後才會開始下降，亦即在該氮化矽薄膜上成長的氧化鋅薄膜經過氮離子佈值後，其結晶性沒有被破壞並改善了結晶特性，且該氮離子佈值之最佳劑量為 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 。

請參閱『第 3 ~ 4 圖』所示，係本發明之氧化鋅薄膜成長於矽基板及具有氮化矽薄膜之矽基板上，並經過氮離子佈值處理之電子電洞載子濃度分佈圖及在不同劑量之氮離子佈值下之 p 型氧化鋅薄膜之電阻值及電子電洞遷移率示意圖。如圖所示：於矽基板上成長的氧化鋅薄膜經過不同劑量之氮離子佈值後，該氧化鋅薄膜的載子型態為電子，而該載子之載子濃度的分佈接近本質載子濃度 ($5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$)，由於該氧化鋅薄膜的載子濃度過低，所以不適用於發光光電元件。另，本發明之氧化鋅薄膜沉積於具有氮化矽薄膜之矽基板上，並經過不同劑量的氮離子佈值後，該氧化鋅薄膜之載子型態上會由原本的電子載子轉變成電洞載子，並在該氮離子佈值之劑

量的提高下，該電洞載子濃度提升到 $5 \times 10^{16} \sim 7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，且在更高的氮離子佈值劑量下，該載子型態之特性由電洞載子轉換回電子載子（如第 3 圖所示）。在電阻值方面，該氧化鋅薄膜之電阻值會隨著氮離子佈值劑量的增加而下降（ $10.11 \sim 15.3 \Omega \text{cm}$ ），且在該氮離子佈值之劑量為 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 時，該電阻值為最佳，但由於載子型態轉換的特性，該氮離子佈值之劑量到達 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 時，該電阻值則會突然的提升。而在該氧化鋅薄膜之載子遷移率（ $2.51 \sim 6.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ）上，如上述得知，當該氮離子佈值之劑量為 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 時，該氧化鋅薄膜之載子遷移率為最佳，該載子遷移率之數值為 $6.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$ （如第 4 圖所示）。

請參閱『第 5 圖』所示，係本發明之氧化鋅薄膜成長於具有氮化矽薄膜之矽基板上，並經過氮離子佈值處理後於室溫下之光激發光（PL）特性示意圖。如圖所示：未經氮離子佈值處理的氧化鋅薄膜的光激發光譜，呈標準之紫外光放射光波，該光波之波峰在 3.28eV 且在 2.0eV 伴隨著一個微弱的可見光光波。另，經氮離子佈值處理的氧化鋅薄膜之紫外光放射強度會隨著氮離子佈值的劑量增加而增加至 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ，相較於上述之未經氮離子佈值處理的氧化鋅薄膜有較好的光激發性質。此外，由於背景訊號幾乎覆蓋經氮離子佈值處理之氧化鋅薄膜的長波長放射，即代表氮離子佈值處理可以降低因

缺陷或雜質而產生的缺陷躍遷，使氮離子佈值之劑量在 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以下時，可改善本發明之氧化鋅薄膜之結晶特性，且由於氮離子佈值而減少本質缺陷的產生，使電洞載子可在該氧化鋅薄膜內生成。

本發明之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法係於非氧化物之基板上形成一氮化矽薄膜，再經由磁控射頻濺鍍法及低溫下於該氮化矽薄膜上成長一氧化鋅薄膜，再經過氮離子佈值處理及熱退火處理，即透過簡單製程製作出具有高穩定性及光電特性佳的氧化鋅薄膜，且由於該氧化鋅薄膜經過氮離子佈值處理後，可以提升本質性紫外光區訊號，改善結晶性，並降低可見光放射強度，使光學性質變好。在電性量測方面，在氮離子佈值處理的劑量為 $5 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ ，所產生的電洞載子濃度為 $5 \times 10^{16} \sim 7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，電洞載子遷移率為 $2.51 \sim 6.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，及電阻值為 $10.11 \sim 15.3 \Omega \text{cm}$ ，即為該氧化鋅薄膜具有高的電洞濃度 ($7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 以及高的電洞載子遷移率 ($6.02 \text{cm}^2/\text{Vs}$)，可應用於 p-n 接面和半導體異質結構的光電元件上。

綜上所述，本發明之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，以「氮化矽薄膜及離子佈值」作為主要策略，可有效改善習用之種種缺點，使其具有高穩定性、光電特性佳、製程簡單、高電洞濃度及載子遷移率，可應用於相關光電與光通訊元件之產業中，進而使本發明之產生能更進

步、更實用、更符合使用者之所需，確已符合發明專利申請之要件，爰依法提出專利申請，尚請 貴審查委員撥冗細審，並盼早日准予專利以勵創作，實感德便。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍；故，凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖，係本發明之 p 型氧化鋅薄膜結構示意圖。

第 2 圖，係本發明之 p 型氧化鋅薄膜之 X 光繞射分析結果示意圖。

第 3 圖，係本發明之 p 型氧化鋅薄膜之電子電洞載子濃度分佈示意圖。

第 4 圖，係本發明之 p 型氧化鋅薄膜之電阻值及電子電洞遷移率示意圖。

第 5 圖，係本發明之 p 型氧化鋅薄膜之光激發光特性示意圖。

【主要元件符號說明】

基板 1

氮化矽薄膜 2

氧化鋅薄膜 3

十、申請專利範圍：

1. 一種 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，係至少包含：
 - 一基板，係經由氮化處理；
 - 一氮化矽薄膜，係利用化學電將沉積法形成於該基板上；
 - 一氧化鋅薄膜，係利用一物理及化學方法形成於該氮化矽薄膜上，並將該氧化鋅薄膜以離子佈值及熱退火處理。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該氮化處理為表面鈍化處理。
3. 依據申請專利範圍第 2 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該表面鈍化處理之鈍化層為氮化矽層及氮化鋅層中擇其一。
4. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該基板為非氧化物之基板。
5. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該基板為矽基板、塑膠、金屬、玻璃、氧化物、III-V 及 II-VI 族化合物中擇其一。
6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該氮化矽薄膜之厚度為 20~50 奈米 (nm)。
7. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該物理及化學方法為磁控濺鍍法、化學旋鍍法、有機金屬化學沉積法及電漿化學沉積法中

擇其一。

8. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該熱退火處理之時間為 3 分鐘～24 小時。
9. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該熱退火處理之處理氣氛為氮氣、亞氣及含有氮離子之氣氛中擇其一。
10. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該氧化鋅薄膜之厚度為 10～5000 奈米。
11. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該離子佈值之離子為氮、磷、砷、銻、鉍、鋰、鈉、鉀、銻及銻中擇其一。
12. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該離子佈值之方式為含有將元素值入受體型之方法。
13. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該含有將元素值入受體型之方法為電漿處理及雷射輔助離子值入中擇其一。
14. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該離子佈值之溫度為 20～500 度 (°C)。
15. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製

作方法，其中，該離子佈值之劑量為 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-2}$ 。

16. 一種 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，係至少包含：

(a) 利用氮化處理將一基板形成為非氧化物之基板；

(b) 利用化學電漿沉積法將一氮化矽薄膜沉積形成於該基板上；

(c) 將一為氧化鋅之靶材利用物理及化學法形成於該氮化矽薄膜上，並將該化鋅薄膜層先經過離子佈值處理，再以 600~850 度之熱退火處理。

17. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該氮化處理為表面鈍化處理。

18. 依據申請專利範圍第 17 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該表面鈍化處理之鈍化層為氮化矽層及氮化鋅層中擇其一。

19. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該基板為矽基板、塑膠、金屬、玻璃、氧化物、III-V 及 II-VI 族化合物中擇其一。

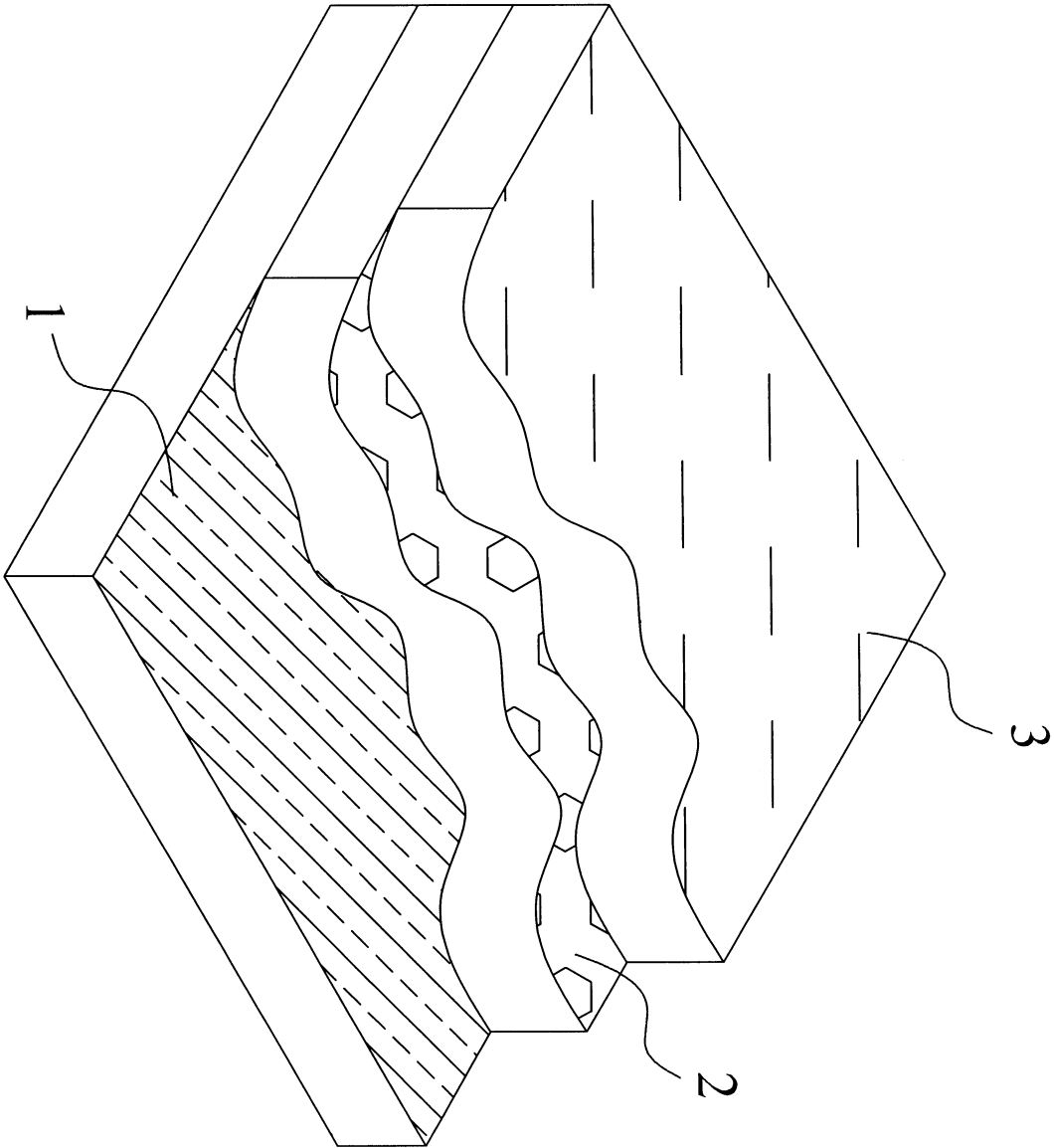
20. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該氮化矽薄膜之厚度為 20~50 奈米。

21. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該物理及化學方法為磁控濺鍍法、

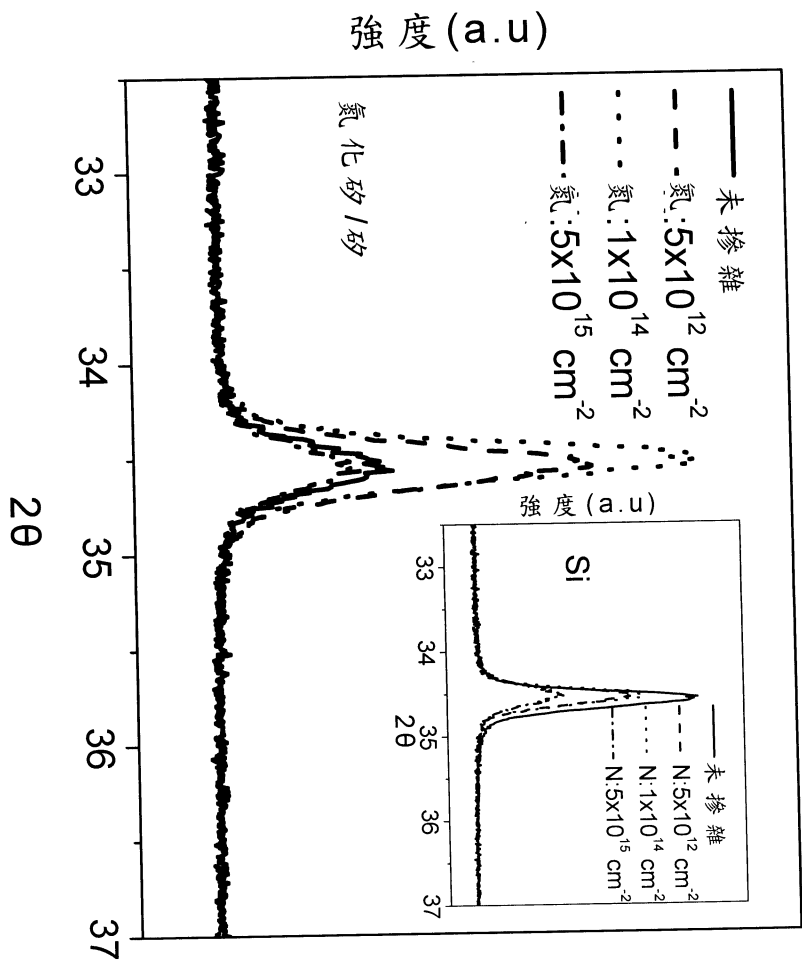
化學旋鍍法、有機金屬化學沉積法及電漿化學沉積法中擇其一。

22. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該熱退火處理之時間為 3 分鐘～24 小時。
23. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該熱退火處理之處理氣氛為氮氣、亞氣及含有氮離子之氣氛中擇其一。
24. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該氧化鋅薄膜之厚度為 10～5000 奈米。
25. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該離子佈值之離子為氮、磷、砷、銻、鉍、鋰、鈉、鉀、銻及鉍中擇其一。
26. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該離子佈值之方式為含有將元素值入受體型之方法。
27. 依據申請專利範圍第 26 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該含有將元素值入受體型之方法為電漿處理及雷射輔助離子值入中擇其一。
28. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之製作方法，其中，該離子佈值之溫度為 20～500 度。
29. 依據申請專利範圍第 16 項所述之 p 型氧化鋅薄膜之

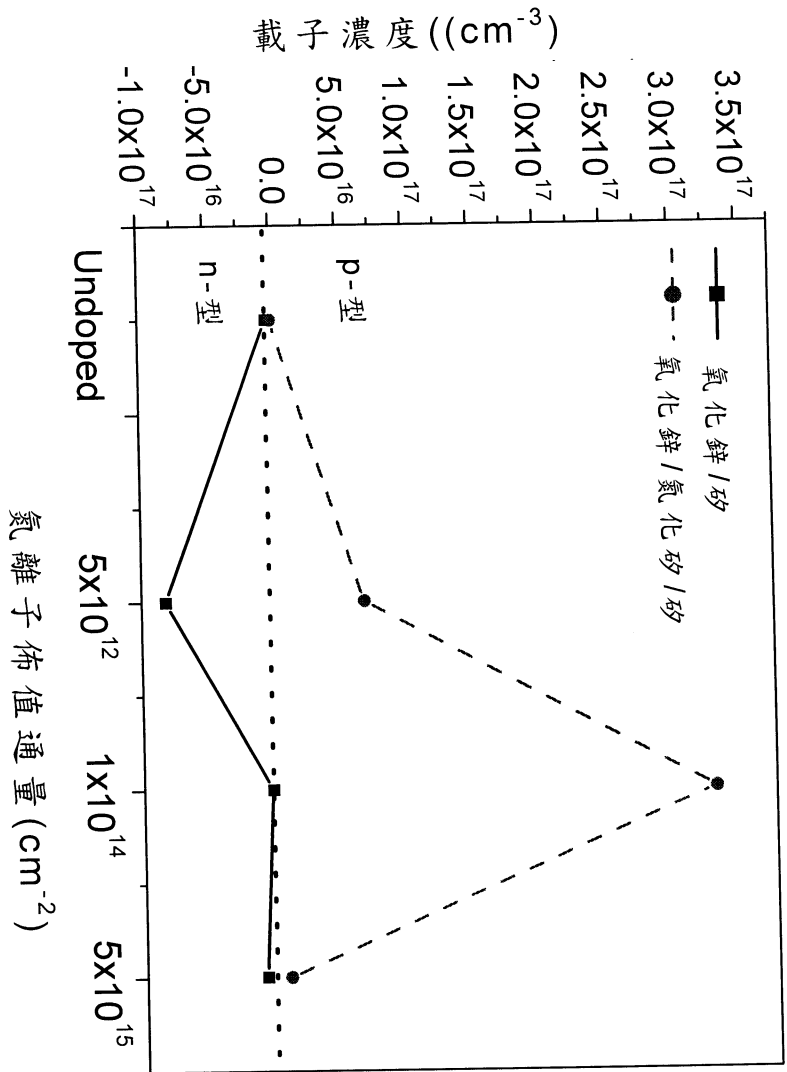
製作方法，其中，該離子佈值之劑量為 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-2}$ 。



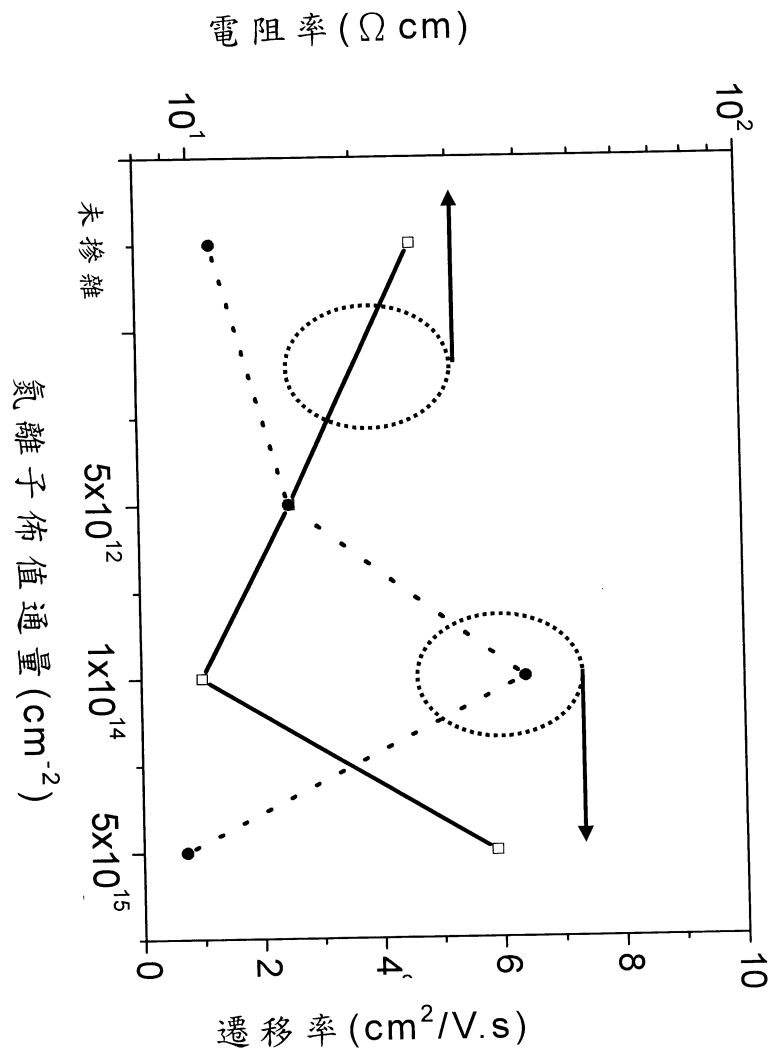
第1圖



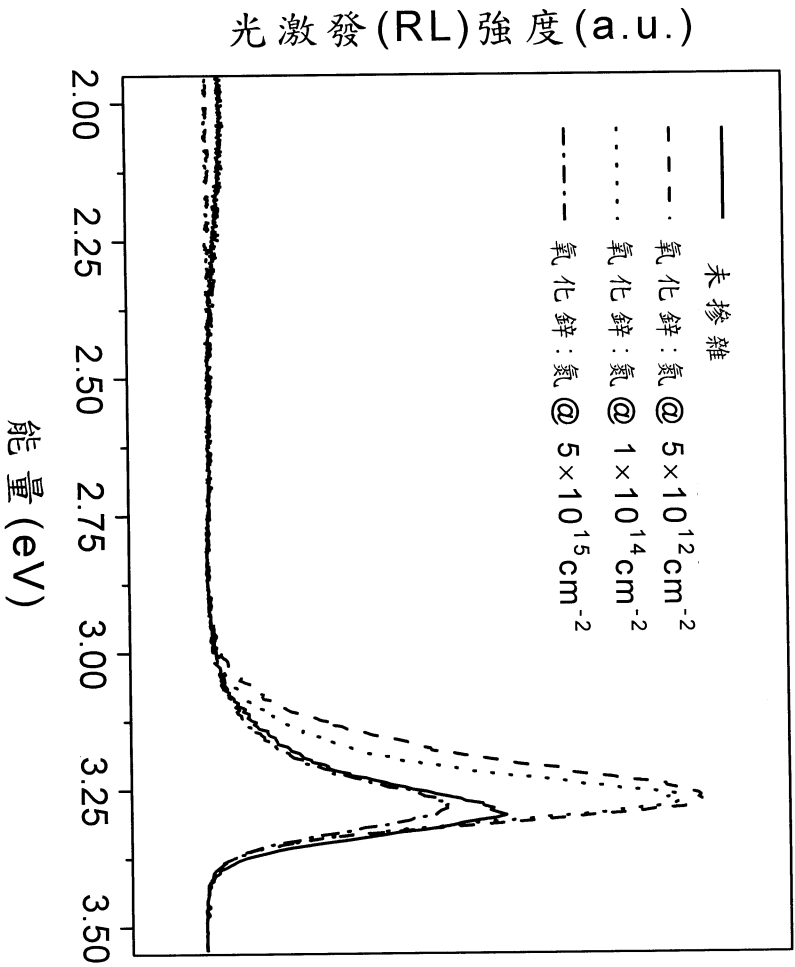
第2圖



第3圖



第4圖



第 5 圖