

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01L 21/28 (2006.01)  
H01L 21/44 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016510.9

[43] 公开日 2006 年 7 月 12 日

[11] 公开号 CN 1801460A

[22] 申请日 2005.1.5

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 李恩庆

[21] 申请号 200510016510.9

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 王 新 吕有明 张吉英 申德振

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

### [54] 发明名称

一种制备 P 型 ZnO 欧姆电极的方法

### [57] 摘要

本发明属于半导体材料技术领域，是一种制备 P 型 ZnO 欧姆电极的方法。利用真空蒸发设备先在 p 型 ZnO 上蒸镀金属 Ni，形成第一层 Ni 电极材料，然后蒸镀金属 Au，形成第二层 Au 电极材料作为电极，接下来将制备的电极在氮气中低温下进行快速热退火。由于 Ni 和 Au 的功函数都较大，Ni 又可以与 Au 等金属形成合金，在快速热退火中，金属 Ni 和 Au 之间以及金属与 p 型 ZnO 半导体材料表面薄层中的原子相互扩散，减小了金属与半导体界面的势垒高度，达到欧姆接触的目的。由于 Ni 与半导体的附着能力要比 Au 好，同时 Ni 可以减少金属与半导体接触时的“缩球”效应，尤其是经过退火后可以大大改善电极的欧姆特性；另外 Au 的化学稳定性较好，在 Ni 的上面蒸镀 Au 膜可以有效避免电极材料与外界环境直接接触而造成的电极特性退化，提高电极的稳定性和寿命。

1、一种制备P型ZnO欧姆电极的方法，其特征是利用真空蒸发设备先在p型ZnO上蒸镀金属Ni，形成第一层Ni电极材料，然后蒸镀金属Au形成第二层Au电极材料，形成Ni和Au双层膜；接下来将制备的电极在氮气中低温下进行快速热退火。

2、根据权利要求1所述的制备P型ZnO欧姆电极的方法，其特征是：

- (a) 分别用丙酮、无水乙醇对p型ZnO片子进行超声清洗，清洗时间为5~10分钟，用去离子水冲洗后用干燥的N<sub>2</sub>吹干；
- (b) 制作电极掩膜板，将p型ZnO片子固定在掩膜板上；
- (c) 利用真空蒸发设备在低于 $6.6 \times 10^{-3}$ Pa的条件下蒸镀Ni，Ni的纯度至少为99.99%；
- (d) 在Ni上蒸镀Au，Au的纯度至少为99.99%；
- (e) 在氮气气氛中，温度低于500℃进行快速的热退火，热退火时间为150秒。

3、根据权利要求2所述的制备P型ZnO欧姆电极的方法，其特征是将所需形状和间距的电极图形通过机械加工工艺或其它物理化学方法制作在金属或其它材料上作为掩膜板，掩膜板面积要比ZnO片子面积至少大几倍，掩膜板有一个前表面，有一个后表面；将p型ZnO片子正面对着掩膜板的后表面的图形放置，将ZnO片子的背面用胶带粘附在掩膜板背面的非图形区域，然后一同放入真空蒸发镀膜机的真空蒸发室的样品架上，使掩膜板的前表面向下朝向蒸发源放置，掩膜板与蒸发源之间的距离在10~15cm之间；将Ni和Au作为蒸发料分别放置在各自的蒸发源钨舟中；通过机械泵和扩散泵将真空室的真空抽到 $6.6 \times 10^{-3}$ Pa以下，首先蒸发Ni，待Ni蒸发后再蒸发Au，Ni和Au膜厚度一般在几个微米量级；真空蒸发结束后将蒸镀好的电极片子从掩膜板上取下，去掉ZnO片子背面的胶带，放入退火炉中进行快速的热退火。

4、根据权利要求3所述的制备P型ZnO欧姆电极的方法，其特征是p型ZnO片子为低阻或高阻材料。

5、根据权利要求4所述的制备P型ZnO欧姆电极的方法，其特征是p型ZnO

片子是采用分子束外延（MBE）方法生长在蓝宝石（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）上氮掺杂的高阻p型ZnO，面积为1cm<sup>2</sup>，其电阻率为60 Ω · cm；分别用丙酮和无水乙醇对p型ZnO片子超声清洗5分钟；采用厚度为0.2mm，面积为6×6cm<sup>2</sup>钽片作为金属掩模板，通过机械加工在钽片上形成两个面积为1mm<sup>2</sup>圆形小孔作为电极的形状，两个电极间距为2mm，掩模板与蒸发源之间的距离为12cm；通过机械泵和扩散泵将真空室的真空抽到5.85×10<sup>-3</sup>Pa；蒸发Ni的厚度为1 μ m，再蒸发Au的厚度也为1 μ m；蒸发结束后取出片子放入退火炉中分别在200℃，300℃进行快速热退火。

6、根据权利要求4所述的制备P型ZnO欧姆电极的方法，其特征是p型ZnO片子是采用分子束外延（MBE）方法生长在蓝宝石（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）上氮掺杂的低阻p型ZnO，面积约为1cm<sup>2</sup>，其电阻率约为4 Ω · cm；分别用丙酮和无水乙醇对p型ZnO片子进行超声清洗5分钟；采用厚度为0.2mm，面积为6×6cm<sup>2</sup>钽片作为金属掩模板，通过机械加工在钽片上形成两个面积为1mm<sup>2</sup>的圆形小孔作为电极的形状，两个电极间距为2mm，掩模板与蒸发源之间的距离为12cm；真空蒸发时真空中度为5.85×10<sup>-3</sup>Pa，蒸发Ni的厚度为1 μ m，再蒸发Au的厚度也为1 μ m；蒸发结束后取出片子，放入退火炉中分别在300℃，400℃进行快速热退火。

## 一种制备 P 型 ZnO 欧姆电极的方法

### 技术领域

本发明属于半导体材料技术领域，涉及利用 Ni, Au 材料和真空蒸发及热退火技术制备 P 型 ZnO 欧姆电极的方法。

### 背景技术

自1997年ZnO室温紫外受激发射的首次发现，ZnO基半导体材料和器件成为当前国际前沿课题中的热点。制作紫外半导体激光器和发光二极管等光电子器件是ZnO的最重要的实际应用之一。但由于ZnO在未掺杂的情况下通常呈n型，很难制备出P型样品，成为ZnO光电子器件制备的一大障碍。同时这些半导体光电子器件都需要经过电极传输电流，好的电极接触能降低工作电压和功率的耗散，不好的电极接触却能导致器件性能变坏，最终导致器件失效。因此电极制备的好坏直接关系到器件的电学和光学等特性。相对来说，n型ZnO欧姆接触电极的制备较容易，但由于p型ZnO的功函数很大，很难找到合适的单一的电极材料。因此制备良好的p型欧姆接触电极成为器件制备的又一难点。目前，国际上报道的p型ZnO欧姆电极制备的研究成果不多，而且大多数采用的是Au等贵金属作为p型ZnO欧姆接触电极的材料，但是对于Au等贵金属材料作为半导体材料的欧姆电极存在着与材料的附着能力差等缺点，严重影响器件的性能和稳定性。其次，报道中给出的电流-电压关系曲线表明，施加在欧姆接触上的电压较低，如果金属和半导体的势垒很高，从电流-电压曲线上很难说明电极的欧姆特性。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种制备重复性好，性能优越的p型ZnO欧姆电极的方法。利用真空蒸发Ni和Au，并采用低温快速热退火技术，有效利用金属之间以及金属与半导体之间的相互作用制备性能稳定，接触特性好的欧姆电极。

为实现上述目标，本发明使用真空蒸发技术和快速热退火技术。利用真空蒸发设备先在p型ZnO上蒸镀金属Ni，形成第一层Ni电极材料。然后蒸镀金

属Au形成第二层Au电极材料作为电极。接下来将制备的电极在氮气中低温，如500℃以下进行快速热退火。由于Ni和Au的功函数都较大，Ni又可以与Au等金属形成合金。在快速热退火中，金属Ni和Au之间以及金属与p型ZnO半导体材料表面薄层中的原子相互扩散，减小了金属与半导体界面的势垒高度，达到欧姆接触的目的。

为了清楚理解本发明，详述p型ZnO欧姆电极的制备过程。

首先要对p型ZnO片子进行清洁处理。分别用丙酮、无水乙醇进行超声清洗，清洗时间为5~10分钟，并用去离子水冲洗后，用干燥的N<sub>2</sub>吹干，以清除表面杂质，达到提高电极附着能力的目的。

将所需形状和间距的电极图形通过机械加工工艺或其它物理化学方法制作在金属或其它材料掩膜板上，掩膜板面积要比ZnO片子面积至少大几倍。掩膜板有一个前表面，有一个后表面。将p型ZnO片子正面对着掩膜板的后表面的图形放置，将ZnO片子的背面用胶带粘附在掩膜板背面的非图形区域，然后一同放入真空蒸发镀膜机的真空蒸发室的样品架上，使掩膜板的前表面向下朝向蒸发源放置，掩膜板与蒸发源之间的距离在10~15cm之间。将纯度为99.99%的Ni和Au作为蒸发料分别放置在各自的蒸发源钨舟中。通过机械泵和扩散泵将真空室的真空抽到 $6.6 \times 10^{-3}$ Pa以下，首先蒸发Ni，待Ni蒸发后再蒸发Au，Ni和Au膜厚度一般在几个微米量级。

真空蒸发结束后将蒸镀好的电极片子从掩膜板上取下，去掉ZnO片子背面的胶带，放入退火炉中在氮气(N<sub>2</sub>)气氛中低于500℃进行快速的热退火。快速热退火时间一般为150秒。

本发明利用Ni和Au双层膜，可以大大减小采用单层Au膜时附着能力差的缺点，避免“缩球”现象，同时由于Ni易与其它金属形成合金，可以促进金属与半导体之间的互扩散，对降低金属与半导体界面的势垒有很大的作用。上面的Au膜又可以起到保护电极的目的，避免了外界环境对电极特性的影响。采用的快速热退火温度较低，避免了高温下半导体材料结构及物理化学特性的改变，电流-电压特性明显改善，电阻明显降低。这些对于制备良好的p型ZnO欧姆电极具有重要意义。从而为制备和应用ZnO基紫外半导体激光器和发光二极管等光电子器件奠定了基础，也为其它宽禁带半导体材料和器

件欧姆电极的制备提供了借鉴。

采用真空蒸发技术及快速热退火相结合的工艺制备欧姆电极具有设备简单，操作简单易行，运行成本低廉等优点。采用真空蒸发电极后进行低温快速热退火，可以促进金属和半导体材料之间的相互扩散，提高电极材料与半导体附着能力，从而有效降低它们之间的电阻，达到进一步改善欧姆接触特性的目的。

采用Ni和Au双层金属膜作为电极材料，一方面由于Ni在与半导体接触时有许多优点，它与半导体的附着能力要比Au好，同时Ni可以减少金属与半导体接触时的“缩球”效应，还能促进界面反应，尤其是经过退火后可以大大改善电极的欧姆特性；另一方面由于Au的化学稳定性较好，在Ni的上面蒸镀Au膜可以有效避免电极材料与外界环境直接接触而造成的电极特性退化，达到提高电极的稳定性和寿命的目的。

#### 附图说明

图1是按照本发明实例1的实验条件制备的欧姆电极的电流—电压(I-V)关系曲线，其中“■”代表实例1中在N<sub>2</sub>中200℃下快速热退火150秒的样品的实验值，“▼”代表实例1中在N<sub>2</sub>中300℃下快速热退火150秒的样品的实验值。

图2是按照本发明实例2的实验条件制备的欧姆电极的电流—电压(I-V)关系曲线，其中“▲”代表实例2中在N<sub>2</sub>中300℃下快速热退火150秒的样品的实验值，“●”代表实例2中在N<sub>2</sub>中400℃下快速热退火150秒的样品的实验值。

#### 具体实施方式

实施例1，在高阻的p型ZnO上，蒸发Ni和Au后，在200℃，300℃，氮气中快速热退火150秒。

#### 实验条件的选择：

p型ZnO片子是采用分子束外延(MBE)方法生长在蓝宝石(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上氮掺杂的高阻p型ZnO，面积约为1cm<sup>2</sup>，其电阻率为60Ω·cm左右。

首先对p型ZnO片子进行清洁处理：分别采用丙酮和无水乙醇超声清洗5分钟；用去离子水冲洗后用干燥的N<sub>2</sub>吹干。采用厚度为0.2mm，面积为6×6cm<sup>2</sup>

钽片作为金属掩膜板，通过机械加工在钽片上形成两个面积为 $1\text{mm}^2$ 圆形小孔作为电极的形状，两个电极间距为2mm，掩膜板与蒸发源之间的距离为12cm，Ni和Au纯度为99.99%。通过机械泵和扩散泵将真空室的真空抽到 $5.85 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。首先蒸发Ni，厚度约为 $1\mu\text{m}$ ，再蒸发Au，厚度也约为 $1\mu\text{m}$ 。蒸发结束后取出片子放入退火炉中分别在 $200^\circ\text{C}$ ， $300^\circ\text{C}$ ， $\text{N}_2$ 中进行快速热退火，时间为150秒，电流一电压(I-V)关系的测量在暗室中进行。

利用本发明，在高阻的p型ZnO上，通过蒸发Ni和Au，经过在 $200^\circ\text{C}$ ， $300^\circ\text{C}$ ，热退火，从电流-电压(I-V)特性曲线发现，在较大的测试电压范围(大于 $\pm 10\text{V}$ )，曲线的线性度都很好，同未经退火的样品比较，欧姆接触特性得到很大的改善。

实施例2，在低阻的p型ZnO上，蒸发Ni和Au后，在 $300^\circ\text{C}$ ， $400^\circ\text{C}$ 氮气中快速热退火150秒。

p型ZnO片子是采用分子束外延(MBE)方法生长在蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )上氮掺杂的低阻p型ZnO，面积约为 $1\text{cm}^2$ ，其电阻率为 $4\Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

首先对p型ZnO片子进行清洁处理：分别采用丙酮和无水乙醇超声清洗5分钟；用去离子水冲洗后用干燥的 $\text{N}_2$ 吹干。采用厚度为0.2mm，面积为 $6 \times 6\text{cm}^2$ 钽片作为金属掩膜板，通过机械加工在钽片上形成两个面积为 $1\text{mm}^2$ 的圆形小孔作为电极的形状，两个电极间距为2mm，掩膜板与蒸发源之间的距离为12cm。Ni和Au纯度为99.99%。真空蒸发时真程度为 $5.85 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，首先蒸发Ni，厚度为 $1\mu\text{m}$ ，再蒸发Au，厚度也为 $1\mu\text{m}$ 。蒸发结束后取出片子，放入退火炉中分别在 $300^\circ\text{C}$ ， $400^\circ\text{C}$ ， $\text{N}_2$ 中进行快速热退火，时间为150秒。电流一电压(I-V)关系的测量在暗室中进行。

利用本发明，在低阻的p型ZnO上，通过蒸发Ni和Au，经过在 $300^\circ\text{C}$ ， $400^\circ\text{C}$ 热退火，电流一电压特性曲线也证明得到了很好的欧姆接触电极。

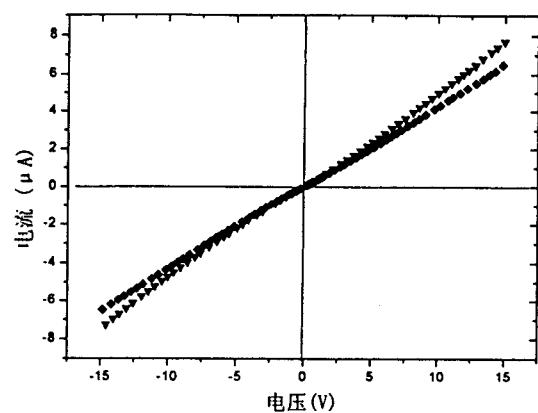


图 1

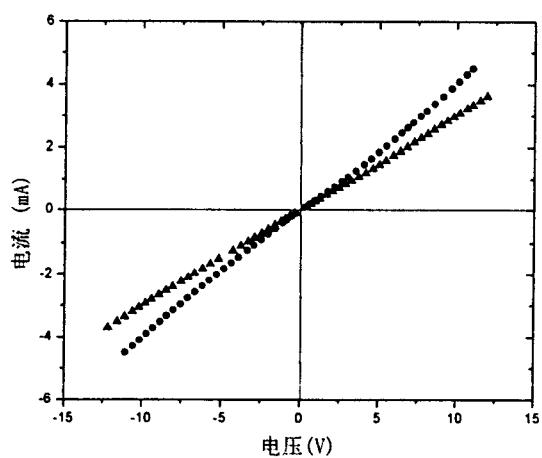


图 2