



[12] 发明专利说明书

H01L 31/0288 H01L 31/18
H01L 33/00

[21] ZL 专利号 99123482.0

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1114225C

[22] 申请日 1993.8.30 [21] 申请号 99123482.0

[28] 分案原申请号 93117079.6

[30] 优先权

[32] 1992.8.31 [33] US [31] 07/940, 416

[71] 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 大卫·B·彼迟

审查员 朱永全

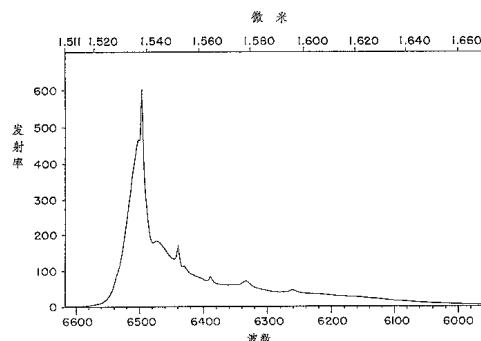
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 稀土掺杂的半导体薄膜

[57] 摘要

本发明公开了一种光学有源外延薄膜及具有该外延薄膜的光电子器件。本发明的光学有源外延薄膜包括由硅、锗或硅-锗构成的半导体，所述薄膜含有从约 8×10^{18} 至约 8×10^{19} 原子/厘米³的稀土元素，且基本上无稀土元素的硅化物和锗化物析出。



1. 一种光学有源外延薄膜，包括由硅、锗或硅-锗构成的半导体，所述薄膜含有浓度从约 8×10^{18} 至约小于 8×10^{19} 原子/厘米³ 的稀土元素，且基本上无稀土硅化物和锗化物析出。

3. 如权利要求 1 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述半导体为硅。

3. 如权利要求 2 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述薄膜含有浓度从约 8×10^{18} 至小于约 8×10^{19} 原子/厘米³ 的铒，且基本上无铒的硅化物析出。

4. 如权利要求 3 所述的光学有源薄膜，其特征在于：还包括约 4×10^{19} 原子/厘米³ 的氧。

5. 如权利要求 1 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述半导体为锗。

6. 如权利要求 5 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述稀土元素为铒，所述薄膜基本上无锗化铒析出物。

7. 如权利要求 1 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述半导体是硅-锗。

8. 如权利要求 7 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述稀土元素为铒，所述薄膜基本上无锗化铒和硅化铒析出物。

9. 如权利要求 1 所述的光学有源薄膜，其特征在于：还包括氧原子。

10. 如权利要求 1 所述的光学有源薄膜，其特征在于：还包括氟原子。

11. 如权利要求 1 所述的光学有源薄膜，其特征在于：还包括碳原子。

12. 如权利要求 9 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述氧原子的浓度为约 4×10^{19} 原子/厘米³。

13. 如权利要求 10 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述氟原子的浓度为约 4×10^{19} 原子/厘米³。

14. 如权利要求 11 所述的光学有源薄膜，其特征在于：所述碳原子的浓度为 4×10^{19} 原子/厘米³。

15. 一种光电子器件，包括一衬底和附着其上的外延半导体薄膜，所述外延半导体薄膜包括由硅、锗或硅-锗构成的半导体，所述薄膜含有浓度从约 8×10^{18} 至小于约 8×10^{19} 原子/厘米³ 的稀土元素，且基本上无稀土硅化物和锗化物析出。

16. 如权利要求 15 所述的光电子器件，其特征在于：所述稀土元素为单相的铒元素。

17. 如权利要求 15 所述的光电子器件，其特征在于：所述衬底包括一单晶硅片。

18. 如权利要求 15 所述的光电子器件，其特征在于：所述薄膜还包括从约 10^{17} 至约 10^{19} 原子/厘米³ 的氧。

19. 如权利要求 15 所述的光电子器件，其特征在于：所述薄膜还包括从约 10^{17} 至约 10^{19} 原子/厘米³ 的氟。

20. 如权利要求 15 所述的光电子器件，其特征在于：所述薄膜还包括从约 10^{17} 至约 10^{19} 原子/厘米³ 的碳。

稀土掺杂的半导体薄膜

本申请是申请号为 93117079.6、发明名称为“化学汽相沉积过饱和稀土掺杂的半导体层”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及利用气相的硅烷或锗烷和稀土元素化合物在衬底上生成的稀土元素掺杂的外延半导体薄膜及光电子器件。

背景技术

近几年来，研究工作集中在实现硅光电子集成电路（OE - ICs）。可应用的领域将是芯片之间的互连、并行处理以及硅芯片上的集成光电子器件。而前面二项应用基本上需要在 77K 之上工作的光源和硅片上的探测器，但后一项应用要求光源在一定波长下工作，即约 $1.5\mu\text{m}$ ，该波长处于光纤的吸收最小值处。

1983 年 Ennen 等人 [Appl. phys. lett. , 943 (1993)] 曾指出半导体材料中稀土元素离子的位能适于发展光发射二极管和激光器。制作这些器件的最佳选择物之一是掺铒的硅。铒的 $1.54\mu\text{m}$ 的发光在硅的带隙之下，因此在硅中可以构成光波导。这个性质令人振奋地提供了用硅制备光学器件和在用硅制备的电路中集成电学与光学器件的可能性。通过克服硅间接跃迁的局限性，可将硅的成熟制造技术扩展到光通信领域。光通信中这个波长也变得极为重要，因为该波长相当于在光纤中传输最大，它也是 IR - 泵浦掺铒硅光放大器的输出波长。

铒的 $1.54\mu\text{m}$ 发光是内部 4f 跃迁的结果。而 5s 和 5p 壳层屏蔽了来自第 1 级主晶核作用的 Er^{3+} 的 4f 轨道，因此，发光与主材料完全独立无关。该光跃迁出现在 Er^{3+} (4f") 的自旋轨道能级 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 之间。因主晶核晶场的影响弱，在硅中作为一种杂质的铒可望在室温下出现荧光。

过去十年，已研究过了掺 Er 的硅的光致和电致发光、电特性和结构性质。然而，在本发明之前，所有的掺 Er 硅都必须用硅块离子注入或 MBE 生长硅的低能离子注入来制作。注入后，样品要退火，既除去离子损伤又“激活”注入的铒。（对于可能形成 Er 杂质复合物来说，激活起

到这些材料中的光学中心的作用)。在 900℃ 退火温度下，得到的结果最好。可惜的是，900℃时，铒在硅中极限溶解度约为 1.3×10^{18} 原子/cm³，而且退火结果形成 ErSi₂ 片晶，ErSi₂ 在浓度超过 1.3×10^{18} 时从硅相中析出。

因硅外延层内稀土元素的浓度愈高便可提供效率和功率愈大的器件，所以，需要有一种方法，能在 900℃ 下生产高于目前极限溶解度的掺入水平。

我们发现，通过避免高温退火而利用化学汽相沉积的非平衡性，可以制出超过掺杂剂平衡浓度的亚稳态的高掺杂材料。因而，采用超高真空化学汽相沉积 (UHVCVD) 法来沉积铒掺杂硅，掺铒浓度约为 2×10^{19} 原子/cm³，比硅中铒的平衡固溶度高一个数量级。

发明内容

本发明的目的是提供一种掺稀土元素的光学有源外延薄膜及具有该薄膜的光电子器件，该薄膜包括一种半导体材料和一种稀土元素，其浓度高于它在所述半导体层中为单相时的平衡固溶度。

本发明的技术方案具体如下：

一种光学有源外延薄膜，包括由硅、锗或硅-锗构成的半导体，所述薄膜含有从约 8×10^{18} 至约 8×10^{19} 原子/厘米³ 的稀土元素，且基本上无稀土硅化物和锗化物析出。

一种光电子器件，包括一衬底和附着其上的外延半导体薄膜，所述半导体膜包括由硅、锗或硅-锗构成的半导体，所述薄膜含有从约 8×10^{18} 至约 8×10^{19} 原子/厘米³ 的稀土元素，且基本上无稀土硅化物和锗化物析出。

附图说明

下面结合附图详细说明本发明。

图 1 是用于实施本发明的超高真空 CVD 装置的示意图。

图 2 是本发明器件的光致发光输出的 IR 光谱。

具体实施方式

图 1 描绘了用于制造本发明薄膜的 7.6cm 直径的超高真空化学汽相沉积 (UHVCVD) 反应器。该反应器在设计上不同于 Meyerson 等人叙述过的最早的 UHVCVD 反应器。其不同点在于：泵和装

载晶片都使用反应器的同一端。这种修改就允许将加热了的先质的储存器 1 安装在反应器的相对一端。该储存器用一不长的直径 12.7mm 的不锈钢管 12 与反应器端部凸缘相连接。反应器由石英玻璃和不锈钢构成,利用凸缘、阀门与密封件一起组成高真空设备。反应器用外电阻加热元件(管式炉 4)加热。淀积前和淀积期间,反应器用带有二级油泵 9 的 150L/sec 涡轮分子泵 8 抽真空。装料锁气室也用一涡轮分子泵 10 抽空,以便防止泵油的沾污。该反应器的基本气压低于 10^{-9} 托,而该装料锁气室在 10 分钟内可自大气压获得低于 10^{-6} 托的气压。

根据本发明的方法,先质储存器 1 装着适量的稀土元素化合物并被抽空。在一个优选的实施例中,该稀土元素是铒,不过也可以用其它稀土元素,尤其是铽和铕。该稀土族元素包括元素 57 至 71。这些稀土元素 化合物要限制在必须能够在 CVD 能工作的温度和压力下供给 CVD 工艺所需的蒸汽。在实践意义上,这意味着稀土元素化合物在 500°C 下应表现出至少约 10^{-6} 托的蒸汽压。举例的化合物归入两个主要的类型: (a)配位化合物,其稀土元素与氧、氮、硫或磷键合; 以及(b)有机金属化合物,其稀土元素与碳键合。对配位化合物适合的配位基包括: 乙酰丙酮化物(2,4—戊二酮化物)和包括六氟乙酰丙酮化物的(HFAC,1,1,1,5,5,5—六氟—2,4—戊二酮化物)和三氟乙酰丙酮化物(TFAC,1,1,1—三氟—2,4—戊二酮化物)乙酰丙酮化物的衍生物; 2,4—己二酮化物与 2,4—己二酮化物的衍生物; 2,4—与 3,5—戊二酮化物及包括 2,2,6,6—四甲基 3,5—戊二酮化物(THD)、2,2,6—三甲基 3,5—戊二酮化物以及 1,1,1,5,5,6,6,7,7—十氟 2,4—戊二酮化物的衍生物; 2,2—二甲基—6,6,

7, 7,8,8,8—七氟—3,5—辛二酮化物(FOD)；以及诸如苯胺和羟基苯甲醛的席夫碱(Schiff-base)型复合物，这些物质给出一种通过氮和氧键合的二齿配位体。有机金属化合物的例子包括：三环戊二烯基铒(Ⅲ)和环戊二烯基环的有机衍生物，其包括：三一四甲基环戊二烯基配位体、甲基环戊二烯基配位体，以及异丙基环戊二烯基配位体、双(环戊二烯基)铒的卤化物，以及双(环戊二烯基)铒的烷基化物，而其中烷基被定义为一至六个碳原子的直链或分枝的烃基。优选的配位体包括：乙酰丙酮化物、HFAC、THD 或 FOD。

从文献发表的内容看来，除了铒之外还夹杂有氧(或许还有碳、氮和氟)导致光致发光的增强。由于这个原因，这就需要给 CVD 薄膜提供一种氧源。这点通过引入气体氧源，如氧化氮，或采用含氧的先质化合物，如前所述的配位体来实现。在两种情况下，当在衬底上热分解先质时，就可沉积出含有稀土原子和氧(或其他“杂质”原子)的薄膜。

将衬底装在石英片舟 3 上，放入装料锁气室 2 中再抽空到合适的气压，最好低于 10^{-5} 托。该衬底可以是能与 CVD 条件相容的任何材料；优先选用单晶硅片。一般来说，当衬底晶片按常规作过预先清洗时，就可生产出较好的薄膜。

向反应器通入制造半导体薄膜用的先质气体，该先质可以是任何硅烷或锗烷，或两者的混合物。这些先质在 CVD 条件下是挥发性的；使用硅烷(SiH_4)、乙硅烷(Si_2H_6)、锗烷(GeH_4) 和乙锗烷(Ge_2H_6) 较好。可以通入Ⅲ族掺杂剂先质，如乙硼烷，或Ⅴ族掺杂剂先质，如磷烷，以改变薄膜的电学特性。该半导体先质气体是经气体进气口 11 进入反应器的。

该反应器的温度保持在 450°C 至 800°C。低于 450°C 时，没有明显的 Si、Ge 或 Si/Ge 的外延生长；如果温度接近 900°C，则铒开始分凝。在将衬底推入反应器之前，装料锁气室 2 的气压最好低于 10^{-5} 毫。

在用电磁耦合操纵器 6 移动衬底、经门阀 5 进入反应器室 13 之后，经加热使稀土先质汽化，从储存器 1 进入反应室。在图 1 所示的实施例中，通过围绕着储存器的外部恒温器 7 供热。使用 Er(HFAC)₃ 时，恒温器保持在 58°C 可获得最佳的汽化速率。调节先质储存器的温度，也就是调节在反应器中先质的分压，对工艺过程的成功是很重要的。用 Er(HFAC)₃ 时，温度低于 55°C，没有铒混入。温度高于 65°C 时，薄膜由铒浓度为 10 至 20%、厚为 300 到 400A 的多晶层构成。该层的厚度不会随沉积时间延长而增加，这表明该生长表面已受先质“抑制”。对这个观察结果的合理解释是，存在一个最低的生长速率，高于这个速率，来自先质的铒和其它元素可以掺入，而低这个速率，生长表面就被抑制。（在 1 毫气压下由硅烷生长纯硅的速率在 550°C 下为 4 埃/分，而在 650°C 下时为 40 埃/分）。作为工作状态调整实验条件的一部分，容易由经验确定所给定稀土化合物应选用的合适恒温器温度。通过将所关注的先质的蒸汽压在储存器中的气压与 Er(HFAC)₃ 在 58°/1 毫时的蒸汽压相比较，可以计算出适当的温度。

给该先质储存器装上 1.0 克无水的三(六氟乙酰丙酮-O, O') 铒(III)并抽空。把 4 片直径 2.25 英寸的硅片预先清洗并浸在 10% 的氢氟酸中直至表面变为疏水，而后立即放入反应器的装料锁气室中。开始通入硅烷(4SCCM)和氢(50SCCM)，并且打开通向室温铒

源的阀门。把装料锁气室抽气十分钟之后，将晶片送入反应器。3分钟后，停止通入氢气，而且在一小时的间隔内将反应器温度升到500°C至650°C。在反应器处于650°C时，将包围先质的恒温器温度升到58°C，直接使 $Er(HFAC)_3$ 蒸升进入反应器。给定的计算系统抽空速度为42升/秒，淀积时气压是1.5毫。在这些条件下，淀积速率约30埃/分，而淀积时间从3变至12小时。中断硅烷气流，再将晶片拉入装料锁气室冷却。

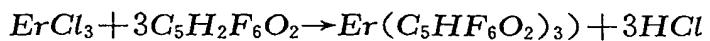
利用下述方法确定薄膜的组分：由卢瑟夫背散射谱(RBS)确定铒的浓度，而用二次离子质谱(SIMS)确定出现在薄膜中的碳、氟和氧的含量。在上述(蒸发器温度(T_e)=58°C，衬底温度(T_s)=650°C)条件下产生的薄膜具有均匀的铒浓度(2×10^{19} 原子/cm³)，碳、氟与氧的含量约为 4×10^{19} 原子/cm³。在测过的三个样品中，碳、氧和氟的含量都相等(在测量的误差范围内)。这些“杂质”都是先质分解造成的。

使用透射电子显微镜(TEM)对两个样品进行分析。样品1是在Si(100)上淀积的厚 $2.7\mu m$ 的膜层($T_e=60°C, T_s=650°C$, 铒浓度= 8×10^{19} 原子/cm³)。电子衍射表明，该薄膜是外延的，但也显出了存在着很容易指出的第2相，如 $ErSi_2$ 。相应的电子图像还表明，该层的结晶质量很差。样品2是 T_e 降低2°C所生长的厚 $2\mu m$ 的薄膜，生长时间较长(11小时，而不是3小时)。该薄膜的剖面TEM测量没有出现任何凝析出的 $ErSi_2$ 。样品2的铒浓度为 2×10^{19} 原子/cm³。这个浓度至少高出所报告的采用注入技术得到的最高浓度一

个数量级。该剖面 TEM 测量还显示出一处高密度的线状缺陷。这些线状缺陷可能是由于铒(或铒复合物)引入薄膜所产生的应力造成的,不过,这些缺陷更象是由于先质的沾污造成的。在 UHVCVD 中所用的温度下,结晶的质量对碳和氧的存在很敏感,而 SIMS 的结果表明这些元素都以相当高的浓度存在着。另一个可能的污染源则是由淀积区上游的配位体分解所产生的多余的碳和氧。该 $\text{Er}(\text{HFAC})_3$ 复合物在反应器低达 300°C 的部位分解,并且能不断放出少量有机物,这种有机物会污染原始的生长表面。TEM 的结果对这个假设给予了支持,它显示出在开始生长界面处缺陷发生得很急剧,而且浓度最高。在这一点上,当与浓度受控的氧化剂气体一起使用时,对其它先质,特别是有机金属型,也许是优点。

本领域众所周知的方法可用来制造稀土元素化合物。前述实验中所用的 $\text{Er}(\text{HFAC})_3$, 可由 Morris 等人在“无机合成”, Vol. 9, S. Y. Tyree, editor; McGraw Hill, New York, (1967) p. 39 叙述过的对已知的合成 $\text{Al}(\text{HFAC})_3$ 的过程加以改变而制成。这种合成法是一个改进, 优于 Berg 和 Acosta [Anal. Chim. Acta, 40, 101, (1968)] 所描述的在无水溶液条件下合成 $\text{Er}(\text{HFAC})_3$ 的方法;从而避免中间合成 $\text{Er}(\text{HFAC})_3$ 一水化物, 该一水化物在能被用于 CVD 工艺之前, 必须在真空下放在五氧化磷之上升高温度脱水。而新的合成法也明显地比文献所述的制造方法快和容易。文献的方法难以处理结晶体和油的混合物, 需要多次再结晶, 使每一步骤都有很大的产

品损失。所有的操作都采用标准的 Schlenk 管和干燥箱技术在氮气下进行。



将 4.11 克 (.015 克分子) 的脱水 $ErCl_3$ 放在 100 毫升的 CCl_4 中, 装入一 200 毫升的带有回流冷凝器、压力平衡滴液漏斗以及进气管的 3 颈烧瓶中。搅动悬浮液, 加入 9.57 克的 1,1,1,5,5,5 六氟-2,4—戊二酮化物。几分钟后, 该溶液从无色转变成淡红色并且放出 HCl 气体。接着添加配位体, 分馏该溶液 1 小时。再将该热溶液抽吸过滤, 并且经 6 小时冷却至 -10°C。可以看到在烧瓶中形成淡红色的结晶。滤出该晶体, 用冷 CCl_4 洗涤, 再在 100°C, 10^{-2} 毫升升华二次。就可获得 7.9 克 (67%) 纯净的 $Er(HFAC)_3$ 产品。

可以预料, 上述合成法也可以用来以相同的方式制造其它稀土元素的其它复合物, 只需要用相当的稀土三氯化物去替换 $ErCl_3$ 和用适当的配位体去替换 HFAC。

对许多样品进行了光致发光测量。测量时, 用工作在 514nm 的 Ar 离子激光器作激发光源, 并和一 Cygnus FTIR 来检测所发射的辐射。含 Er 浓度为 2×10^{19} 原子/厘米³ 的 2 微米薄膜的典型光谱示于图 2。这幅光谱在 10K 下获得, 且随着温度的升高, 发光很陡地衰落。在 200K, 该信号强度降低到原强度的 50 分之一, 而在室温则不能测到。

虽然参照最佳实施例已经披露和具体地描述了本发明, 但本领域的技术人员都知道, 在不离开本发明的精神范围的条件下, 可以进行形式上和细节方面的其它改变。

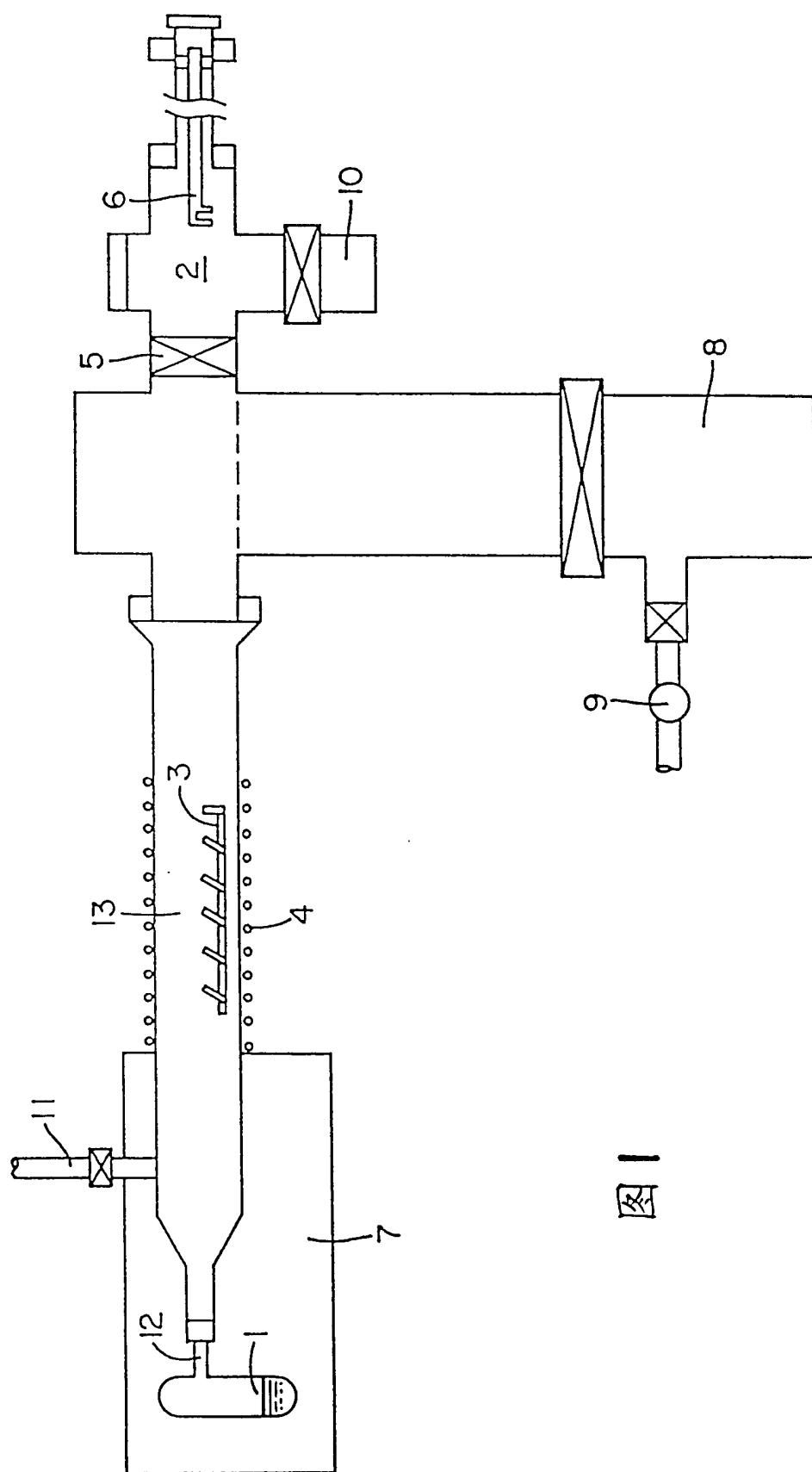


图 1

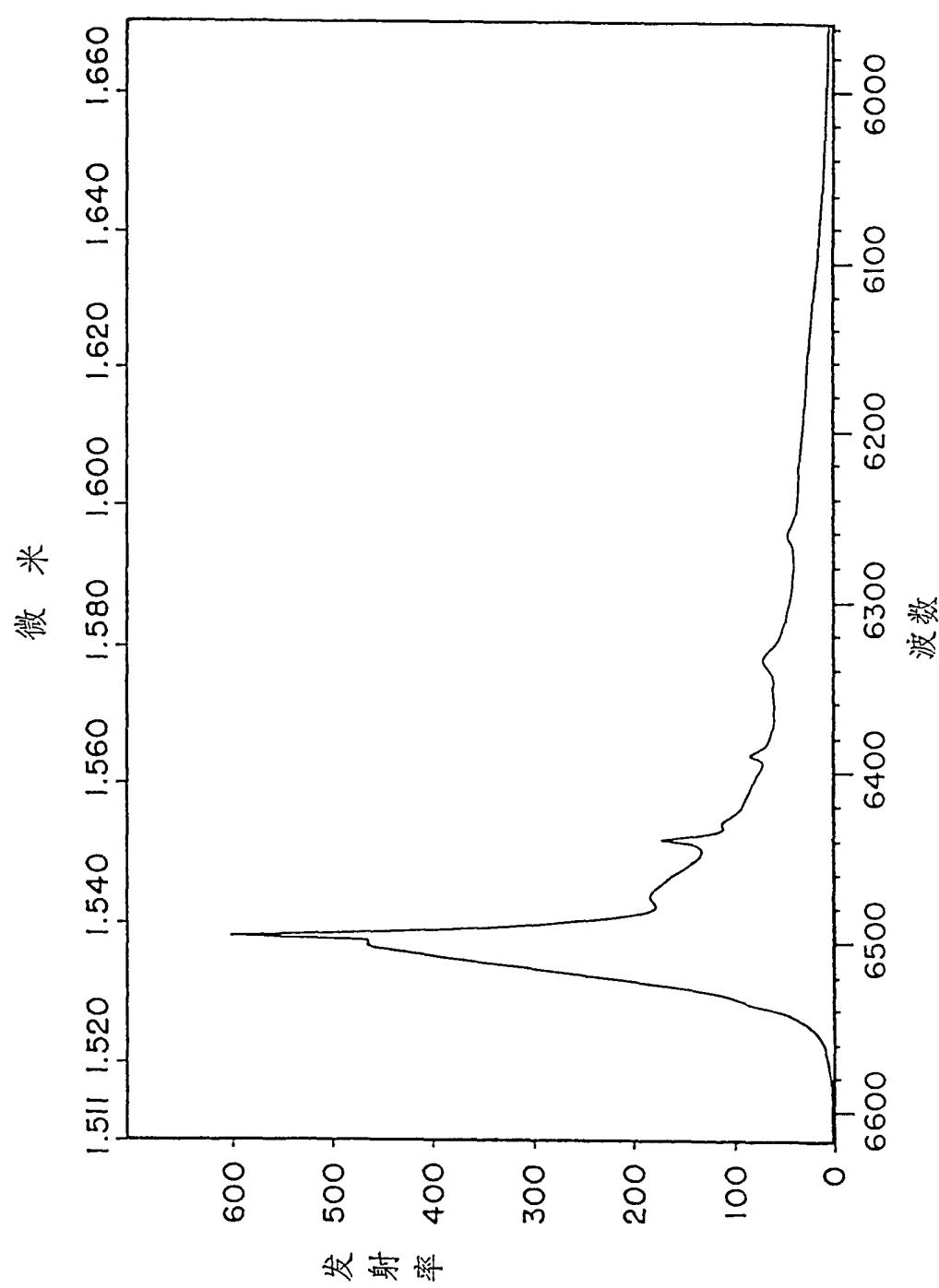


图 2