



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96193839.0

[43]公开日 1998 年 6 月 17 日

[11] 公开号 CN 1185234A

[22]申请日 96.3.15

[30]优先权

[32]95.3.20 [33]GB[31]9505569.5

[86]国际申请 PCT/GB96/00589 96.3.15

[87]国际公布 WO96/29746 英 96.9.26

[85]进入国家阶段日期 97.11.10

[71]申请人 英国国防部

地址 英国汉普郡

[72]发明人 L·T·康哈姆 T·I·考克斯

A·朗埃 A·J·西蒙斯

R·S·布莱克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

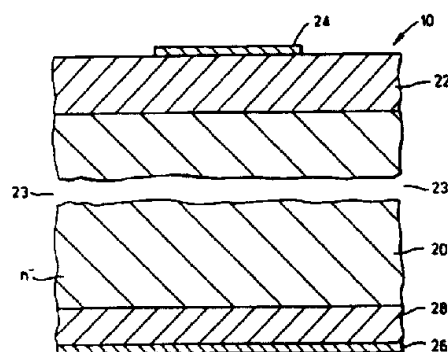
代理人 邹光新 陈景峻

权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图页数 13 页

[54]发明名称 含有多孔硅的电致发光器件

[57]摘要

一种电致发光器件(10)包含靠近体材料硅区(20)的多孔硅区(22),以及铟锡氧化物的顶部电接触(24)和底部的铝电接触(26)。该器件包括用来提供欧姆接触的重掺杂区(28)。多孔硅区(22)由穿过体材料硅的离子注入表面层进行的阳极化来制备。在离子注入和阳极化阶段之间硅保持不被退火。器件(10)在多孔硅区(22)之中有一个整流P-N结。



权 利 要 求 书

1.一种电致发光器件(10),可加偏压而产生电致发光,并包括多孔硅区(22)和到多孔硅区的电学连接(24,26,28,20),其特征
5 在于当器件加偏压至有电流密度小于 1.0Am^{-2} 的电流流过器件(10)时,电致发光可以探测到。

2.根据权利要求1的电致发光器件,其特征在于当器件加偏压至有电流密度小于 0.1Am^{-2} 的电流流过器件时,电致发光可以探测到。

3.根据权利要求2的电致发光器件,其特征在于电致发光对人的肉眼是可见的。

10 4.根据权利要求2的电致发光器件,其特征在于当器件加偏压至有电流密度小于 0.01Am^{-2} 的电流流过器件时,电致发光可以探测到。

5.根据权利要求4的电致发光器件,其特征在于当器件加偏压至有电流密度小于 0.0001Am^{-2} 的电流流过器件时,电致发光可以探测到。

15 6.根据权利要求1至5任何一项的电致发光器件,其特征在于器件可加偏压以大于0.1%的外部量子效率产生电致发光。

7.根据权利要求1的电致发光器件,其特征在于器件可加偏压以至少0.4%的外部量子效率产生电致发光。

20 8.一种固态电致发光器件(10),包括多孔硅区(22)和到多孔硅区的电学连接(24,26,28,20),其特征在于器件可加偏压以大于0.01%的外部量子效率产生电致发光。

9.根据权利要求8的电致发光器件,其特征在于器件可加偏压以大于0.1%的外部量子效率产生电致发光。

10.根据权利要求8的电致发光器件,其特征在于器件可加偏压以在0.01%到0.18%之间的外部量子效率产生电致发光。

25 11.根据权利要求8的电致发光器件,其特征在于器件可加偏压以至少0.4%的外部量子效率产生电致发光。

12.根据权利要求8的电致发光器件,包括发光多孔硅区和到多孔硅区的电学连接,其特征在于多孔硅区含有p型多孔硅区(930,950)和n型多孔硅区(960),在它们之间有一个p-n结(970)。

30 13.根据权利要求12的电致发光器件,其特征在于p型和n型多孔硅区(930,950,960)至少有一个是表面掺杂的。

14.根据权利要求 13 的电致发光器件, 其特征在于 p 型多孔硅区 (930, 950) 是表面掺杂的。

15.根据权利要求 14 的电致发光器件, 其特征在于表面掺杂物是硼。

5 16.根据权利要求 12 至 15 任意一项的电致发光器件, 其特征在于器件可加偏压以大于 0.1 % 的外部量子效率产生电致发光。

17.根据权利要求 12 的电致发光器件, 其特征在于器件可加偏压以至少 0.4 % 的外部量子效率产生电致发光。

10 18.根据权利要求 1 至 8 的电致发光器件, 其特征在于器件含有能够向多孔硅的发光区有效注入空穴的注入层。

19.根据权利要求 18 的电致发光器件, 其特征在于注入层是多孔硅的表面区。

20.根据权利要求 19 的电致发光器件, 其特征在于注入层在小于 5 伏的偏压下具有大于 10^{-3} 的少数载流子注入比。

15 21.根据权利要求 19 的电致发光器件, 其特征在于注入层在小于 5 伏的偏压下具有大于 10^{-2} 的少数载流子注入比。

22.根据权利要求 18 至 21 任意一项的电致发光器件, 其特征在于器件可加偏压以大于 0.1 % 的外部量子效率产生电致发光。

20 23.根据权利要求 18 的电致发光器件, 其特征在于器件可加偏压以至少 0.4 % 的外部量子效率产生电致发光。

24.根据权利要求 1 至 8 的电致发光器件, 其特征在于多孔硅区 (22) 是微孔隙 (microporous) 的。

25.根据权利要求 24 的电致发光器件, 其特征在于器件可加偏压以大于 0.1 % 的外部量子效率产生电致发光。

25 26.根据权利要求 24 的电致发光器件, 其特征在于器件可加偏压以至少 0.4 % 的外部量子效率产生电致发光。

27.根据权利要求 12 的电致发光器件, 其特征在于器件包括:

a)n 型体材料硅区 (910),

b)靠近 n 型体材料硅区的 n 型多孔硅区 (960),

30 c)靠近 n 型多孔硅区的 p 型多孔硅区 (930, 950), 以及

d)到体材料硅区和 p 型多孔硅区的电接触 (920, 26, 28)。

28.根据任一前述权利要求的电致发光器件, 其特征在于器件可用于



产生调制光输出。

29.根据权利要求 28 的电致发光器件，其特征在于光输出可以大于 10KHz 的频率被调制。

5 30.根据权利要求 29 的电致发光器件，其特征在于光输出可以 100KHz 的频率被调制。

31.根据权利要求 29 的电致发光器件，其特征在于光输出可以 1MHz 的频率被调制。

32.根据权利要求 1 至 8 的电致发光器件，其特征在于器件的电致发光在大于 400nm 而小于 900nm 的波长中具有强度最大值（ 522 ）。

10 33.根据权利要求 32 的电致发光器件，其特征在于强度最大值（ 522 ）在 520nm 至 750nm 之间的波长上。

34.根据权利要求 1 至 8 的电致发光器件，其特征在于多孔硅区（ 22 ）的深度小于 0.5 μ m。

15 35.根据权利要求 1 至 8 的电致发光器件，其特征在于器件是密封的。

36.根据权利要求 35 的电致发光器件，其特征在于在器件工作前或工作过程中器件受到保护以防止多孔硅的氧化。

37.根据权利要求 36 的电致发光器件，其特征在于保护由到多孔硅的顶部接触（ 24 ）提供。

20 38.根据权利要求 37 的电致发光器件，其特征在于顶部接触（ 24 ）是铟锡氧化物层。

39.根据权利要求 35 的电致发光器件，其特征在于器件可加偏压以大于 0.1 % 的外部量子效率产生荧光。

25 40.根据权利要求 35 的电致发光器件，其特征在于器件可加偏压以至少 0.4 % 的外部量子效率产生荧光。

41.根据任一前述权利要求的电致发光器件，其特征在于器件和另外的硅器件集成在一起。

42.一种发光显示装置，其特征在于显示装置包括许多根据任一前述权利要求的电致发光器件。

30 43.根据权利要求 42 的发光显示装置，其特征在于显示装置可用来产生具有多种颜色的光输出。

44.一种制备电致发光器件的方法，包括步骤：



1)对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片, 在其表面区用受主杂质注入, 从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度;

2)在光照下对晶片阳极化, 形成延伸穿过表面区的发光多孔硅区;
以及

5 3)在多孔硅区上淀积电极;

其特征在于表面区恰在阳极化步骤之前具有大于 $100\Omega\text{cm}^{-1}$ 的薄片电阻率。

45.根据权利要求 44 的制备电致发光器件的方法, 其特征在于阳极化步骤用氢氟酸溶液进行以产生微孔隙多孔硅。

10 46.一种制备电致发光器件的方法, 包括步骤:

1)对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片, 对其表面区用受主杂质注入, 从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度;

2)在光照下对晶片阳极化, 形成延伸穿过表面区的发光多孔硅区;
以及

15 3)在多孔硅区上淀积电极;

其特征在于在阳极化步骤之前少于 1 % 的受主杂质是电激活性的。

47.根据权利要求 46 的制备电致发光器件的方法, 其特征在于阳极化步骤用氢氟酸溶液进行以产生微孔隙多孔硅。

48.一种制备电致发光器件的方法, 包括步骤:

20 1)对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片, 在其表面区用受主杂质注入, 从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度, 而且至少有一部分表面区的受主杂质体积浓度可和受主杂质在硅中的固溶度极限相比较;

2)在光照下对晶片阳极化, 形成延伸穿过表面区的多孔硅区; 以及

25 3)在多孔硅区上淀积电极。

49.一种制备电致发光器件的方法, 包括步骤:

1)对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片, 在其表面区用受主杂质注入; 从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度;

2)在光照下对晶片阳极化, 形成延伸穿过表面区的多孔硅区; 以及

30 3)在多孔硅区上淀积电极;

其特征在于硅片在步骤 (1) 和 (2) 之间不受退火处理。

50.根据权利要求 49 的制备电致发光器件的方法, 其特征在于阳极



化步骤用氢氟酸溶液进行以产生微孔隙多孔性。

51.一种制备电致发光器件的方法，包括步骤：

1)对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片，在其表面区用受主杂质注入，从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度。

5 2)在光照下对晶片阳极化，形成延伸穿过表面区的多孔硅区；以及
3)在多孔硅上淀积电极；

其特征在于阳极化步骤引起多孔硅区中硅量子线的表面掺杂，使表面掺杂的量子线为 p 型。

10 52.根据权利要求 51 的制备电致发光器件的方法，其特征在于阳极化步骤用氢氟酸溶液进行以产生微孔隙多孔硅。

53.p 型多孔性，其特征在于多孔硅的孔隙率大于 30 %。

54.根据权利要求 53 的 p 型多孔硅，其特征在于多孔硅包括硅量子线。

15 55.根据权利要求 54 的 p 型多孔硅，其特征在于多孔硅的孔隙率大于 60 %。

56.基本上全是微孔隙的可见光发光多孔硅，其特征在于多孔硅由 n 型体材料硅形成。

57.一种电致发光器件，包括多孔硅区和到多孔硅区的电学连接，其特征在于多孔硅区包含一个 p-n 结在里面。

20 58.一种电致发光器件，包括多孔硅区和到多孔硅区的电学连接，其特征在于多孔硅区是由 n 型体材料硅制备的、全是微孔隙的可见光发光区。

说明书

含有多孔硅的电致发光器件

5 本发明涉及一种电致发光器件，更具体地，涉及一种由多孔硅材料制备的电致发光器件。

发光器件可以通过各种过程发光。普通的钨丝灯泡当灯泡中的元件达到一定温度时就发出可见光。在高温下从某一物质发射可见光叫作白炽光。荧光是和白炽光不同的一种现象，当电子从激发能态跃迁到可以是其基态的低能态而辐射地损失能量时，就会产生荧光。光致发光是由通过吸收光子被激发到高能级的电子发出的荧光。光致发光多孔硅描述于美国专利 No.5,438,618。电致发光是由通过电场或电流被激发到高能级的电子发出的荧光。电致发光多孔硅的一个实例描述于英国专利 No.GB2268333B。

15 发光二极管是电致发光器件的一种重要类型。发光二极管通常由 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{ry}\text{Py}$ 以及 $\text{GaAs}_{1-y}\text{Py}$ 系的半导体材料制备而成。发光二极管的效率的一种衡量方法是其外部量子效率，定义为二极管发射的光子数除以进入二极管的电子数。由这些材料制备的器件的外部量子效率可以大于 10 %。由 GaAs 化合物制备的电致发光器件有一个缺点是它们难以和硅基集成电路技术进行单片集成。半导体技术领域的人员多年来的一个重要的目标就是能够生产能和硅基集成电路技术兼容的电致发光器件。

25 Applied Physics Letters, Volume 57, Number 10, 1990, pp 1046-1048 上 L. T. Canham 的一篇文章在世界上激起了多孔硅可能在电致发光器件中用作发光材料的广泛兴趣。这篇文章报道了多孔硅中的量子线在室温下有效的可见光光致发光。硅量子线可以定义为宽度不大于 10nm 的硅的物理连续体，其长度不小于宽度的二倍，其边界由适当的钝化层包围。多孔硅电致发光器件具有的优点是对传统的硅集成电路制备工艺的潜在兼容性，以用于诸如光学显示和光电集成电路等应用中。

30 如上所述，电致发光多孔硅描述于英国专利 No.GB2268333B。对电致发光多孔硅在世界范围的兴趣已由大量已发表的、描述含有多孔硅的电致发光器件的科技文章所证明。不过，对这些器件所报道的发光效率却是令人失望的低。在 Journal of Vacuum Science and Technology A.

Volume 11, Number 4, 1993, pp1736-1738 中, V.P. Kesan 等报道了一种 p-n 结多孔硅电致发光器件, 其效率在 0.04% 到 0.1% 之间。不过 Kesan 等的器件在电致发光可观测到之前阈值电流密度为 30000Am^{-2} 。这样高的阈值似乎和所述效率值不一致。而且, Kesan 等的文章没有指出所用的效率测量是外部量子效率参数还是一些其他效率, 比如内部量子效率。如果所用的效率参数是内部量子效率, 外部量子效率参数会低得多, 大概会低 10 倍。

在 Sensors and Actuators A, Volume A43, No.1-3, 1994, pp153-156 中, F. Kozlowski 等报道了一种量子效率为 0.01% 多孔硅发光器件。不过这篇文章只提供了量子效率在 $10^{-3} \sim 10^{-4}\%$ 之间的发光器件的电学特性细节。

在 Semiconductors, Volume 27, No.11-12, 1993, pp999-1001 中, L. V. Belyakov 等报道了对含有电解液的阴极偏压电致发光多孔硅器件有高达 0.3% 的发光效率。他们报道在 200Am^{-2} 的电流密度下观察到了电致发光。含有电解液的器件很难和传统的硅基微电路集成在一起。

在 Journal of Luminescence, Volume 57, 1993, pp169-173 中, W.Lang 等描述了一种具有薄金顶部电极的电致发光器件。Lang 等在电流密度大于 1.1Am^{-2} 时观察到电致发光, 测量到外部量子效率为 0.01%。他们估计他们的器件具有大于 0.1% 的内部效率。外部效率值是对器件外部产生光子的效率的衡量值, 它和内部效率值不同, 后者是在器件内部产生光子的效率的衡量值。由于内部吸收和散射机制, 内部效率值会高于外部效率值。

实际上所有已发表的有关多孔硅发光二极管的科技文章都涉及在空气环境中工作的器件性能。对此的一个例外是 Badoz 等的一篇文章, 发表在 Proceedings 7th International Symposium on Silicon Materials Science and Technology, Electrochemical Society Inc. Pennington, New Jersey, Proc. Volume 94-10, pages 569-574D, 1994。他们宣称当低效率 (外部量子效率 $10^{-4}\%$) 的多孔硅发光二极管工作在干燥氮气中而不是空气中时, 其稳定性明显提高。他们认为退化是由硅框架 (skeleton) 的电增强氧化引起的。

有科技文章发表认为当 P 型硅被阳极化时会形成 n 型多孔硅。在 Journal of Luminescence, Volume 57, 1993, pp181-184, N. J. Pulsford 等

报道了 $25\Omega\text{cm}$ p 型硅衬底的阳极化可形成发光多孔硅, 从多孔硅电学特性的测量结果, 他们得到的结论是其实验结果和多孔硅是 n 型相符合。在 *Applied Physics Letters*. Volume 61, Number 21, 1992, pp2595-2597, Amisola 等报道了对由 p 型硅形成的多孔硅进行扫描隧道显微镜的测量结果显示至少多孔硅表面的行为似乎是 n 型材料。

通过使用如美国专利 No.5,348,618 所述的方法对由重掺杂 p 型硅形成孔隙率为 30 % 的多孔硅层, 其扩展电阻的测量结果显示多孔硅的扩展电阻随深度增加而增大。这对应于深度增加而电阻率增大。这和由重掺杂 n 型硅形成的多孔硅的行为相反, 表明在多孔硅和硅的界面处形成了 n-p 结。可以得出结论, 以前发表的、描述由 p-n 硅结构的阳极化形成电致发光器件的工作并没有在多孔硅中相应于原来的 p-n 界面处导致形成 p-n 结, 而是在多孔硅和体材料硅之间形成了异质结。

本发明的目的是提供一种可替换的电致发光器件。

本发明提供了一种电致发光器件, 可加偏压而产生电致发光, 并包含多孔硅区和到多孔硅区的电连接, 其特征在于当器件加偏压至有电流密度小于 1.0Am^{-2} 的电流流过器件时, 电致发光可以探测到。

本发明提供的优点是需低阈值电流产生电致发光。低阈值电流在电源保存非常重要的应用中很有利, 比如在电池供电的电子设备中。

可用于制备本发明的器件的方法包括在硅片受到掺杂注入之后但在注入后晶片未被退火的情况下对硅片进行阳极化。一般硅片在受到掺杂注入后要被退火, 以电学激活掺杂物质, 并使由注入过程引起的对晶体结构的任何损伤被退火。在掺杂注入以后对晶片阳极化而没有中间的退火阶段对那些熟悉硅工艺技术的人来说会被认为是奇怪的。

当器件加偏压至有电流密度小于 0.1Am^{-2} 的电流流过器件时, 器件可出现电致发光。当电流密度小于 0.1Am^{-2} 时器件的电致发光对肉眼是可见的。当电流密度小于 0.01Am^{-2} 以及低至 0.0001Am^{-2} 时, 电致发光可以探测到。电致发光的外部量子效率可以大于 0.1 %。器件工作在 200K (- 73°C) 时测得外部量子效率高达 0.4%。高效率和低阈值电流相结合特别有利。面积为 1mm^2 的器件工作在外加偏置电流密度为 0.0001Am^{-2} 时要求偏置电流仅为 10^{-10} 安培或 0.1nA , 就产生可探测的发光。

另一方面, 本发明提供了一种固态电致发光器件, 包括多孔硅区和

到多孔硅区的电连接，其特征在于器件可加偏压以大于 0.01% 的外部量子效率产生电致发光。

外部量子效率高是有利的，因为对于给定的发光强度，器件效率越高，所需的功率就越少。

- 5 本发明的固态器件可以大于 0.1% 的外部量子效率出现电致发光。外部量子效率可在 0.01% 到 0.18% 之间，可至少为 0.4%。

本发明的固态器件可包括 p 型多孔硅区和 n 型多孔硅区，在它们之间有一个 p-n 结。如前所述，已表明普通地形成的多孔硅是 n 型的，即使开始的材料是 p 型硅。因此以前的据说在多孔硅中包含 p-n 结的电致
10 发光多孔硅器件可能在顶部接触和多孔硅之间，或者在多孔硅和未阳极化的体材料硅之间的界面处有其他形式的结。

p 型和 n 型多孔硅区至少有一个可以是表面掺杂的。表面掺杂多孔硅是通过掺杂物质淀积在形成多孔硅的硅结构表面上而进行掺杂的多孔硅。这些掺杂物质可保留在表面，也可扩散到硅中。p 型多孔硅可以
15 表面掺杂，表面掺杂物可以是硼。器件可以大于 0.1% 的外部量子效率进行电致发光。

本发明的器件可含有注入层以把空穴注入到多孔硅的发光区。该注入层可以是多孔硅的表面层。已经发现多孔硅的表面区可能具有氧、碳和氟的提升能级 (raised level)，从而可能比多孔硅的发光区有更宽的带
20 隙，可作为有效的空穴注入区。

优选地本发明的器件在含氢氟酸溶液中由光助阳极化形成。众所周知，在乙酸氢氟酸中光助阳极化一般会产生中孔隙 (mesoporons) 多孔硅。中孔隙多孔硅的孔尺寸宽度大于 $20 \text{ \AA}$ 而小于 $500 \text{ \AA}$ 。已知 n-硅衬底的光助阳极化也可产生一定程度的大孔隙率。大孔隙
25 (macroporous) 多孔硅的孔尺寸宽度大于 $500 \text{ \AA}$ 。本发明的器件的阳极化条件避免了产生大孔隙和中孔隙多孔硅。器件的有源部分是孔尺寸宽度小于 $20 \text{ \AA}$ 的微孔隙 (microporous)。

电致发光器件可以包括 n 型体材料硅区，靠近 n 型体材料硅区的 n 型多孔硅区，靠近 n 型多孔硅区的 p 型多孔硅区，以及到体材料硅区和
30 p 型多孔硅区的电接触。

本发明的器件可用来产生调制光输出。光输出可以大于 10KHz 的频率被调制。器件光输出的调制可在高达 1MHz 的调制频率下被观察

到。本发明的器件可在大于 400nm 而小于 900nm 的波长具有电致发光最大强度。最大强度可在 520nm 到 750nm 的波长之间。

5 本发明的器件可以是密封器件，因此多孔硅不受外部环境的影响，因为未密封器件的工作效率会由于水蒸汽和/或氧气的影响而下降。密封可由真空腔或其它形式的密封结构来提供，比如到多孔硅的不透气顶部接触，这可以是铟锡氧化物（ITO）。

器件可以和其它硅器件集成为光电集成电路的一部分。本发明的电致发光器件可和本发明的其它器件结合，形成可产生有多种颜色光输出的显示器。

10 另一方面，本发明提供了一种制备电致发光器件的方法，包括步骤：

（1）对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片，在其表面区用受主杂质注入，从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度；

15 （2）在光照下对晶片阳极化，形成延伸穿过表面区的发光多孔硅区；以及

（3）在多孔硅区上淀积电极；

其特征在于表面区直接在阳极化步骤之前具有大于 $100\Omega\text{cm}^{-1}$ 的表面电阻率。

20 还有一方面，本发明提供了一种制备电致发光器件的方法，包括步骤：

（1）对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片，在其表面区用受主杂质注入，从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度；

25 （2）在光照下对晶片阳极化，形成延伸穿过表面区的发光多孔硅区；以及

（3）在多孔硅区上淀积电极；

其特征在于在阳极化步骤之前少于 1 % 的受主杂质是电活性的。

30 还有一方面，本发明提供了一种制备电致发光器件的方法，包括步骤：

（1）对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片，在其表面区用受主杂质注入，从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓

度，而且至少有一部分表面区的受主杂质体积浓度可和受主杂质在硅中的固溶度极限相比较；

(2) 在光照下对晶片阳极化，形成延伸穿过表面区的多孔硅区；以及

5 (3) 在多孔硅区上淀积电极。

还有一方面，本发明提供了一种制备电致发光器件的方法，包括步骤：

10 (1) 对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片，在其表面区用受主杂质注入，从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度；

(2) 在光照下对晶片阳极化，形成延伸穿过表面区的发光多孔硅区；以及

(3) 在多孔硅区上淀积电极；

其特征在于硅片在步骤 (1) 和 (2) 之间不受退火处理。

15 还有一方面，本发明提供了一种制备电致发光器件的方法，包括步骤：

(1) 对用施主杂质掺杂使晶片为 n 型的硅片，在其表面区用受主杂质注入，从而使表面区的受主杂质的体积浓度大于施主杂质的体积浓度；

20 (2) 在光照下对晶片阳极化，形成延伸穿过表面区的发光多孔硅区；以及

(3) 在多孔硅区上淀积电极；

其特征在于阳极化步骤引起多孔硅区中硅量子线的表面掺杂，使表面掺杂的量子线为 p 型。

25 另有一方面，本发明提供了 p 型多孔硅，其特征在于多孔硅的孔隙率大于 30 %。孔隙率可大于 60 %，多孔硅可包含量子线。

本发明还提供了基本上全是微孔隙的可见光发光多孔硅，其特征在于多孔硅由 n 型体材料硅形成。

30 还另有一方面，本发明提供了一种包括多孔硅区和到多孔硅区的电连接的电致发光器件，其特征在于多孔硅区包含一个 p-n 结在里面。

本发明还提供了一种包括多孔硅区和到多孔硅区的电连接的电致发光器件，其特征在于多孔硅区是由 n 型体材料硅制备的，全是微孔隙。

的可见光发光区。

为了更全面地理解本发明，下面将参照附图、仅仅作为例子描述其实施方案，在附图中：

图 1 示意地画出本发明的电致发光器件的垂直截面图；

5 图 2 图示出在离子注入后由二次离子质谱测量确定的硅片中硼掺杂浓度的曲线；

图 3 是硼注入后硅片的截面示意图；

图 4 示意地画出对已注入的晶片进行阳极化的阳极化设备；

图 5 显示出在器件上制作电接触之后的图 1 器件；

10 图 6a 示出光输出测量设备；

图 6b 示出用于测量图 1 器件的输出效率的光输出测量设备；

图 6c 示意性地示出校准图 6b 设备的装置；

图 7 图示出图 1 器件的电致发光和光致发光测量结果；

图 8 示出对图 1 器件测得的电学特性；

15 图 9 进一步示出图 1 器件的电学特性；

图 10 示出图 1 器件的光输出测量结果和所加电流密度的函数关系；

图 11 示出本发明的器件的外部量子效率对电流密度的关系曲线；

图 12 画出本发明的器件的输出效率和时间的关系；

20 图 13 画出含有 200nm 厚铟锡氧化物顶部接触的器件的输出效率和时间的关系；

图 14 示出本发明的器件的调制光输出；

图 15 示出电致发光的调制幅度和驱动频率的关系曲线；

图 16 示出阳极化之后图 1 器件的硼掺杂浓度曲线；

25 图 17 示出在硼注入和阳极化之间被退火的器件在阳极化之后的硼掺杂浓度曲线；

图 18 示出本发明的器件一种可能结构的示意图；

图 19 示出图 1 器件一种可能的能带结构的示意图；以及

图 20 示出在器件加偏压后可能的能带结构的示意图。

30 参照图 1，画出了电致发光器件 10。器件 10 包括硅衬底 20，上面盖有发光多孔硅区 22。图 1 没有按比例画，如间断处 23 所示。器件 10 包括透明铟锡氧化物的顶部电极 24 和铝底部电极 26。硅衬底 20 包

括用于和底部电极 26 形成欧姆接触的重掺杂区 28。多孔硅区 22 的平均厚度为 $0.4\mu\text{m}$ ，顶部电极 24 的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ ，底部电极的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 。当直流电流在两个电极 26 和 24 之间流过时，器件 10 的发光峰值波长在 $520 \sim 750\text{nm}$ 之间，其半峰全宽在 $60 \sim 150\text{nm}$ 之间。

- 5 器件 10 如下制备。第一步，形成重掺杂欧姆接触区 28。形成重掺杂区以制作欧姆接触是标准的硅集成电路工艺。用直径为 75mm 、电阻率在 $10 \sim 20\Omega\text{cm}$ 之间的轻掺杂 n 型（记为 n^- ）（100）硅片，在 Varian350RD 离子束注入机中用施主杂质通过能量为 70Kev 的离子注入对硅片背面进行注入。施主杂质为磷，注入剂量为 $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 。在
- 10 离子注入之后，已注入晶片通过在两个化学槽中冲洗而得到清洗。晶片在 88°C 温度下在第一个槽中浸 15 分钟，第一个槽中含有 $300\text{ml}35\%$ 氨水溶液、 $300\text{ml}30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液和 1500ml 去离子水，然后在 88°C 温度下在第二个槽中浸 10 分钟，第二槽中含有 $300\text{ml}35\% \text{HCl}$ 溶液、 $300\text{ml}30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液和 1500ml 去离子水。在两个槽中浸洗以后，晶片
- 15 用去离子水漂洗并干燥。在清洗之后，已注入晶片在氨-2%氧中 1050°C 下退火 30 分钟，使得在晶片两面形成薄的表面氧化层，其厚度约 $60\text{\AA}$ 。

- 第二步，硅片的正面用受主杂质注入。受主杂质为硼。硼在 Varian 350RD 离子束注入机中注入，离子束能量为 35Kev ，束电流 $250\mu\text{A}$ ，
- 20 束面积大小约 $0.2 \times 1.0\text{mm}^2$ 。离子束在硅片的正面按复杂的扫描图案进行扫描，以保证表面的均匀剂量。每次扫描进行大约 1 秒钟。晶片接受注入的总注入时间为 10 分钟，在此过程中晶片接受的总剂量为 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 。在注入过程中晶片固定在热沉上，以防止硅的温度由于注入而升得过高。在第二次离子注入阶段中晶片温度升高不超过 120°C ，估计晶片温度升到 30°C 到 40°C 之间。
- 25 在传统的集成电路工艺中，硅片在离子注入后将被退火以重结晶，从而退火清除在离子注入过程中引入的点缺陷，并电激活掺杂物。当掺杂原子在硅晶格中占据替代位置后，会引起硼掺杂物的电激活。不过，在本制备工艺中，晶片在离子注入后不被退火。在离子注入工艺后缺少退火会被那些硅集成电路工艺领域中的技术人员认为不合乎需要而且很奇怪，因为掺杂物具有低的电活性，而且硅保持在受损伤状态。

- 30 对重掺杂区 28 在退火后的薄片电阻率以及正面在离子注入后的薄

片电阻率进行了测量。区 28 的薄片电阻率为 $16\Omega\Box^{-1}$ ，这比得上对完全激活掺杂注入的估计值 $10\Omega\Box^{-1}$ 。因此在实验误差内，重掺杂区 28 的掺杂物被完全激活。在离子注入后，正面的薄片电阻率为 $1800\Omega\Box^{-1}$ ，和掺杂物如被完全激活的估计值 $10\Omega\Box^{-1}$ 相比较，未退火的硼注入层的电导率
5 小于如果掺杂物被完全电激活所预期的电导率的 1 %。透射电子显微镜检测表明注入硅的晶体结构被硼离子注入严重破坏。

离子注入硅片用二次离子质谱 (SIMS) 进行了测量，以确定硅中硼的分布情况。图 2 显示出掺杂浓度 (单位: 原子 cm^{-3}) 对距正面的深度 (单位: mm) 的曲线 100。SIMS 测量结果表明在正面下 120nm
10 处有 8×10^{20} 原子 cm^{-3} 的掺杂浓度峰值 102。硼在 1200 °C 时在硅中的最大固溶度约 5×10^{20} 原子 cm^{-3} 。这样峰值掺杂浓度可和硼在硅中的固溶度极限相比。注入硅具有和注入硼有关的损伤区。可以预料损伤区具有的损伤峰比掺杂浓度峰 102 稍微深一些。图 3 显示了硅片 110 在第二次离子注入工艺之后的示意图。晶片 110 具有用 n 型掺杂物重掺杂 (标为 n^+) 的第一区 112。第二区 114 掺杂为 p 型区。剩余区 116 具有原来
15 晶片的 n 掺杂。因为 114 区中的掺杂物不是完全电激活的，所以 p 型区 114 和 n 区 116 之间的界面 120 位置就难以确定。界面 120 距正面 122 小于 600nm。

在第二次离子注入阶段以后，多孔硅区 22 通过光助阳极化过程而形成。在关于多孔硅形成的文中，阳极化是对硅的电解选择溶解的通用术语。参照图 4，以示意形式画出了用于形成多孔硅区 22 的阳极化设备 200。在设备 200 中，硅片 110 固定在阳极化槽 212 中。阳极化槽 212 是 PTFE 的。硅片 110 把槽分成两个电解槽 214 和 216。电解槽 214 和 216 每个都装有电解液 218，包含在水中有 40 % 重量比 (40wt%) HF
20 的溶液 (电子级)。每个槽中的电解液 218 沿各自的闭合回路 (未画出) 抽送以形成电解液循环。

阳极化过程是光助的。为了把光照到晶片 110 的第一面 220；阳极化槽 212 具有聚碳酸酯窗口 222，800W 钨卤灯 224 放在距表面 220
24cm、距聚碳酸酯窗口 222 14cm 的地方。一个水冷红外吸收滤波器 226
30 放在灯 224 和窗口 222 之间。第一面 220 相应于用 p 型掺杂物注入的硅片的正面。用包含 Newport 型 840 - C 测量计和 818 - ST 探测器的已校准的硅光电二极管探测器系统在窗口 222 对光强进行测量。当探测器

控制单元设置在 900nm 的波长补偿位置时测量计给出读数为 130mWcm^{-2} 。

槽 214 和 216 每个都含有各自的铂电极 230 和 232。为了使光穿过，电极 232 为网状。在工作中，电极 232 加负偏压成为阴极，而电极 230 加正偏压成为阳极。恒流源连接在阳极和阴极之间。在工作过程中，在硅片表面 220 阳极化电流密度为 3mAcm^{-2} 的阳极化电流在两个电极间流过。电解液维持在 $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，硅片进行阳极化 4 分钟。在阳极化过程中，产生多孔硅区延伸穿过 p 型区 114 到 n 型区 116。

在阳极化完成、阳极化电流切断后但仍有光照的情况下，已阳极化硅片在含有 HF 的电解液 218 中再留一分钟。晶片从电解液中取出，然后湿晶片在空气中以 2500rpm 的转速旋转甩干 30 秒。旋转过程重复六次。在这些制备条件下，用扫描电子显微镜没有观察到有大孔隙（孔直径大于 50nm）硅的证据。

多孔硅区的厚度在甩干后进行了测量，方法是在 SEM 中观察硅片的横截面，还有用 NaOH 溶液从硅片上化学剥离部分多孔硅区，然后用扫描探针测高仪器测量被剥离区和未剥离区之间所形成的台阶高度。多孔硅区 22 的厚度在晶片中测得为 $0.4\mu\text{m} \pm 0.1\mu\text{m}$ 。用重量分析技术测得多孔硅区的平均孔隙率为 $70\% \pm 5\%$ 。

在多孔硅区 22 形状之后，从硅片中心解理出一片大小为 $20\text{mm} \times 15\text{mm}$ 的晶片。然后在这片晶片上淀积上顶部和底部电极 24 和 26。顶部电极 24 用两英寸溅射靶通过射频磁控溅射淀积在多孔硅区 22 上，溅射靶包含 90 % In_2O_3 和 10 % SnO_2 的热压和煅烧混合物，可从 CERAC Limited 买到。溅射在室温下进行，所用条件为射频频率 13.56MHz，溅射功率 50 瓦，在含 0.09 % 氧的氢气的流动溅射气体中压力为 $8 \times 10^{-3}\text{mbar}$ ，硅片距靶 6cm。铟锡氧化物（ITO）薄膜通过掩膜淀积，在 15 分钟的淀积时间中形成直径在 1 至 2mm 之间、厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 的点，在此期间这片晶片加热到约 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为了淀积所需特性的 ITO，所用溅射气体可以含氧在 0.01 % 到 0.3 % 之间，用氢气作为平衡，压力在 2×10^{-3} 到 $1.6 \times 10^{-2}\text{mbar}$ 之间，靶和晶片的间距在 1 到 15cm 之间。

淀积的 ITO 薄膜对波长在 400 ~ 900nm 的光具有典型的透光系数 85 %，并具有和其厚度有关的渗透性。ITO 薄膜用霍尔测量方法进行了测量以确定其特性，发现是 n 型的，电阻率为 $1.6\text{m}\Omega\text{cm}$ 。穿过 ITO

接触的 FTIR 吸收测量结果显示存在于已阳极化材料中的硅氢键在 ITO 淀积后仍然存在。另外没有证据表明在 ITO 淀积过程中该结构有明显氧化。ITO 层根据其厚度可以渗透。对含有 $0.1\mu\text{m}$ 厚 ITO 层的样品的化学摄影测量表明 ITO 是可渗透的，而含有 $0.2\mu\text{m}$ 厚层的样品显示有低得多的渗透性。这一技术由 L. T. Canharn 等描述于 *Advaned Materials*, Volume 6 Number 11, 1994, p865-868。在化学摄影测量中，一片未曝光的照相底片在黑暗中和样品接触一段时间，然后显影。当多孔硅和照相底片相接触时，由多孔硅和空气中水气反应产生的硅烷与照相底片上的感光化学物反应，从而在显影后形成暗“图像”。用有 ITO 覆盖的样品形成了图像表明 ITO 是可渗透的，至少硅烷 穿过了 ITO，可能同时有水汽在相反方向穿过。

底部电极 26 用热蒸发工艺淀积在该晶片的底部。在约 10^{-6}mbar 的真空中铝被蒸发到 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度。在传统的集成电路生产中，蒸发的欧姆接触将在 $425^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 下在氮氢混合气体中退火。这一退火过程在形成器件 10 的欧姆接触中不进行。底部电极的淀积在多孔硅电致发光器件的制作中不是关键性步骤。器件在直接和重掺杂区 28 电接触时也可进行发光。

为了从器件 10 得到发光，电接触要制作到顶部和底部电极 24 和 26 上。参照图 5，显示的器件 10 上面有电接触作到了顶部和底部电极 24 和 26 上。到底部电极 26 的电接触由金属鳄鱼夹 300 形成，夹子上粘有金属线 302。一片云母放在夹子 300 和多孔硅区 22 之间，以保护多孔硅，并在夹子 300 和多孔硅区 22 之间提供电绝缘。到顶部电极 24 的电接触由直径 30mm 、支在弹簧上的金丝探针 312 形成。金属线 302 和探针 312 连接到计算机控制的电源上（未画出）。

参照图 6a，画出了用于测量器件 10 的光输出和通过器件的电流以及所加电压的函数关系的设备 400。光输出的测量一般在室温下进行，也可升温或降温进行测量。器件 10 放在具有玻璃窗口 412 的真空室 410 里面。到探针 312 和金属线 302 的电接触通过引线（feed through）414 接出。真空室 410 通过接到旋转泵（未画出）的开口 416 抽真空直到由校准的电容气压表测量为 0.05mbar 。成像系统 420 含有显微镜 422，显微镜 422 上连接有 CCD 相机 424 和光电倍增管 426，用来观察从器件 10 上发出的光。光电倍增管 426 可用光学多路分析器（未画出）来

替换。显微镜 422 中的分束器 428 把收到的光在相机 424 和光电倍增管 426 之间分束。从激光器 430 发出的波长为 442nm 的蓝色光束可射到器件 10 上以进行光致发光测量。在光致发光的测量中，截止滤波器 432 插在显微镜 422 中以滤除激光器 430 发出的蓝光。

5 为了对器件 10 的输出功率进行测量，成像系统 420 由探测系统 440 代替，如图 6b 所示。探测系统 440 包括光纤 450，光纤接受从器件 10 发出的光并传到光谱仪 452。光纤 450 的输入面 454 放在和器件 10 距离为 X 的地方，并和器件中心成垂直入射角。

10 光纤 450 和光谱仪 452 结合起来用如图 6c 所示的装置对和波长有关的灵敏度进行了校准。输入面 454 和校准钨丝灯源 456 的距离为 d，大约有三米远，并记录下光谱 458。光谱仪 452 包括多通道型二极管阵列探测器，每一个分离的通道对应于从 $\lambda_n - \Delta\lambda/2$ 到 $\lambda_n + \Delta\lambda/2$ 的某一给定的波长。例如，通道 460 对应于 620 到 620.6nm。通道 n 的中心波长 λ_n 通过测量一系列已知的特征谱，比如激光线的峰值的通道号来确定。记录下的光谱 458 反映了强度和波长的关系 $I^N(n, \lambda_n)$ ，这里 $I^N(n, \lambda_n)$ 表示通道 n 中波长在 $\lambda_n - \Delta\lambda/2$ 到 $\lambda_n + \Delta\lambda/2$ 之间的每秒的计数。上标 N 表示所测信号是以每秒个数 (counts per second) 为单位。

15 光源 456 的光输出预先进行了校准，以得到在距光源 0.5m 远的地方输出和波长的关系 $L(\lambda)$ ，单位为 $\text{watts m}^{-2}\text{nm}^{-1}$ 。在距离为 d 的输出 $L^d(\lambda)$ 通过 $L(\lambda)$ 乘以 $(0.5/d)^2$ 而得到，d 单位为米。

所测得的通道 n 中的信号对应于在输入面 454 上的功率密度 $L^d(\lambda) \Delta\lambda$ ，单位为 watts m^{-2} 。通道 n 的功率灵敏度 $S^p(n, \lambda_n)$ 为

$$S^p(n, \lambda_n) = (L^d(\lambda) \cdot \Delta\lambda) / I^N(n, \lambda_n)$$

25 其中 $\Delta\lambda$ 是探测器每个通道的谱线宽度，单位 nm。 $S^p(n, \lambda_n)$ 的单位为 $\text{watts m}^{-2}/(\text{counts per second})$ 。

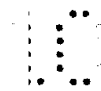
探测系统 440 的通道 n 的灵敏度，以光通量密度 $S^Q(n, \lambda_n)$ 表示为：

$$S^Q(n, \lambda_n) = (L^d(n, \lambda_n) \cdot \Delta\lambda / E_p^{\lambda_n}) / I^N(n, \lambda_n)$$

其中 $E_p^{\lambda_n}$ 是波长为 λ_n 的光子的能量，为

30 $E_p^{\lambda_n} = h \cdot c / \lambda_n$

其中 h 是普朗克常数，c 是光速。 $S^Q(n, \lambda_n)$ 的单位为 photons (光子数) $\text{sec}^{-1}\text{m}^{-2}/(\text{counts per second})$ 。



由器件 10 在距离为 X 的光输出的测量结果可得到强度谱 $I_D^N(n, \lambda_n)$ ，单位为 counts per second。在距离 X 的每 m^2 每秒的输出光子数 Q_x 为：

$$Q_x = \sum^n I_D^N(n, \lambda_n) \cdot S^Q(n, \lambda_n)$$

5 这里对探测器的通道数 n 进行求和。

器件 10 的输出和角度的关系测量到 $\pm 45^\circ$ 。发现在这个角度范围内输出强度是 Lambertian（余弦型），即正比于 $\cos(\theta)$ ， θ 是和器件垂直方向的角度。假定对 $45^\circ < \theta < 90^\circ$ 输出也是 Lambertian。

Lambertian 光源每秒输出的光子总数 Q_{tot} 为

10
$$Q_{tot} = Q_x \cdot \pi \cdot X^2$$

以百分比表示的输出的外部量子效率 EQE 代表每个注入电子引起器件发射光子的百分数，为：

$$EQE = (100 \cdot Q_{tot}) \cdot q/I$$

其中 q 为每个电子的电量， I 为流过器件的电流，单位为安培。

15 参照图 7，给出了电致发光测量和光致发光测量的结果，二者都对仪器响应进行了修正。图 500 以任意单位画出了输出光强和波长的关系。曲线 510 显示了光致发光的测量结果，通过用激光器 430 发出的蓝光照射器件 10 而测得。可以看出输出光强的光致发光峰在大约 610nm 的波长位置。一般的光致发光输出光强峰测得在 600 ~ 750nm 之间。当
20 在紫外光下用眼睛看时，多孔硅区显示橙色的光致发光。

曲线 520 显示了电致发光的测量结果，通过在器件 10 中流过直流电流而测得。可以看出输出光强的电致发光峰 522 在 590nm 的波长位置。这样光致发光峰 512 出现在比电致发光峰 522 更长的波长上。一般的电致发光输出光强峰测得在 520 ~ 750nm 之间，其半峰全宽的谱线宽
25 度在 60nm 至 150nm 之间。

器件 10 的电学测量结果显示器件是整流的，在顶部电极 24 上加正电压可使其正向偏置。这一极性关系和从内部具有 p-n 结的器件测得的结果相同，因而该 p-n 结的 p 区在晶片的多孔硅一边。参照图 8，给出了器件 10 电学测量结果的对数 - 线性曲线 550，表示流过器件的电流
30 和外加电压的关系。在图 8 中，器件 10 的电流电压特性画作电流密度（ Acm^{-2} ）对外加电压（伏）的关系。正外加电压对应于对顶部电极加正偏压。图 9 更详细地画出了当器件加正偏压时器件 10 的电流电压特



性. 图 8 和图 9 共同表明器件 10 是整流的, 并具有和 p-n 结相同的极性关系.

p-n 结二极管的特性可由理想因子 (ideality factor) n 表示, 这里
$$n = (q/kt) \cdot (\partial v / \partial (\ln J))$$

- 5 其中 J 是电流密度, V 是二极管上的电势差. 在理想情况下, p-n 结二极管具有理想因子 1. 对器件 10, 当外加偏压小于 0.5V 时, 器件的二极管理想因子为 2. 对正向偏压大于 2V, 测得和电压有关的理想因子大于 10.

- 10 器件 10 的电致发光用测量设备 400 进行了检测. 外加电流密度为 0.01 A cm^{-2} , 在图 9 中对应于外加电压约 2.6 伏. 器件 10 发光的阈值电流密度可能小于该图, 因为最小的测量电流可能受到测量设备 400 的光学探测极限的限制. 器件 10 的电致发光在外加电流密度大于 0.1 A cm^{-2} 的外加电流密度阈值时对肉眼是可见的. 用更灵敏的探测设备, 外加电流密度为 0.0001 A cm^{-2} 时可检测到发光, 对应的阈值电压为 1.7V.

- 15 参照图 10, 给出了和器件 10 相似、面积为 0.01 cm^2 的器件的光输出功率 (毫瓦) 和外加电流密度 (A cm^{-2}) 的关系曲线 600. 线 610 和 612 是恒定的外部量子效率线. 任何和线 610 和 612 平行的线也都是恒定效率线. 线 610 对应于外部量子效率为 0.01 %, 而线 612 对应于外部量子效率为 0.1 %.

- 20 图 11 给出了和器件 10 相似的器件的外部量子效率对电流密度的曲线 660. 曲线 660 显示当外加电流密度大于 0.01 A cm^{-2} 时器件输出的量子效率大于 0.01 %. 外加电流密度在 0.2 A cm^{-2} 到 7.0 A cm^{-2} 之间时被测器件的外部量子效率大于 0.1 %. 在外加电流密度为 1.0 A cm^{-2} 时器件具有最大的室温外部量子效率 0.18 %.

- 25 以上的效率结果是器件工作在压力为 0.05mbar 的真空中获得的. 现参照图 12, 给出了在两种不同的真空压力下器件的输出效率和时间的关系的测量结果. 线 700 是在 0.05mbar 压力下进行测量的曲线. 在 0.05mbar 下, 输出效率在五个小时期间下降了四倍. 线 710 是在 7.3mbar 压力下进行测量的曲线. 在 7.3mbar 下, 输出效率在几分钟内下降了 100
30 倍. 所观察到的输出效率的退化伴随着维持恒定电流所需电压的上升. 如果器件工作在干燥氮气中, 和工作在湿空气中相比退化会减轻. 因为器件上的 ITO 接触是可渗透的, 所以器件的有源区就可能和周围环境相



互作用。因此可得出结论器件 10 的量子效率是由于受水或氧气的影响而退化的。器件 10 和真空腔 410 相结合可形成密封的电致发光器件。

对于用金顶部电极代替 ITO 的电致发光器件、金必须薄得为半透明。不过化学照相结果显示为阻止水汽侵入而导致器件退化所需的金厚度大于 $1000 \text{ \AA}$ 。这一厚度的金对于要通过顶部接触获得高效的发光是太厚了。

具有厚于 $0.1\mu\text{m}$ 的 ITO 顶部电极的电致发光器件在空气中和在真空中工作所显示的发光特性只有轻微的不同。图 13 示出和器件 10 相似的器件的效率随时间的变化，器件的不同之处是顶部 ITO 电极有 $0.2\mu\text{m}$ 厚，相应地比顶部电极 24 更少些渗透性。线 720 显示出器件工作在真空中时效率随时间的变化，而线 725 显示出器件工作在空气中的变化。和图 12 相比，图 13 表明具有厚 ITO 顶部电极的器件工作在空气中的退化和工作在真空中的类似器件的退化没有什么明显的不同。应当指出，为得到如图 13 所示结果而加在器件上的电流密度比得到图 12 所示结果所加的电流密度大得多，所以其退化也快得多。

对电致发光器件的外部量子效率和温度的关系的测量结果显示在 200K (-73°C) 时有最大的外部量子效率 0.4% 。

参照图 14，给出了在和器件 10 相似的器件上加上由 10KHz 方波调制的直流偏压时输出功率和时间的关系图 750。图 14 显示了根据外加电压调制的器件光输出的调制情况。图 15 是在调制频率高达 1MHz 时调制输出的测量结果图。图 15 显示调制输出可在高达 1Mhz 的频率被探测到。

为了确定硼掺杂物是如何在器件 10 中分布的，用 SIMS 对穿过多孔硅区 22 的硼分布进行了测量。图 16 给出了硅片在第一次和第二次离子注入以后以及在阳极化和干燥阶段以后但在淀积顶部和底部电极之前，硼浓度对深度的曲线 800。曲线 800 显示出在靠近多孔硅表面有浓度峰值 810，并有硼浓度实际上恒定的平台区 812。多孔硅和体材料硅之间界面的大致位置由链线 814 表示。图 16 还给出了氟的浓度曲线 820 和测得的硅二次离子计数曲线 822。

作为和图 16 的比较，图 17 给出了在第二次离子注入和阳极化之间被退火的硅片在五分钟阳极化之后硼浓度和深度的关系曲线 850。这次退火包括的步骤为在 525°C 在氮气中加热晶片 60 分钟，然后在 950°C



在氧气中加热晶片 60 分钟，接着在缓冲 HF 中浸一下以除去所有氧化层。曲线 850 显示出和曲线 800 相似的浓度峰 860，但没有和平台区 812 对应的平台区。曲线 850 显示的硼浓度分布和硅片在退火后但在阳极化之前进行 SIMS 测量所得的结果相似。图 15 还显示出硅二次离子计数曲线 862。尽管在第二次离子注入后经过退火的样品确实有电致发光，但该电致发光的效率比未退火样品低。

从图 16 和图 17 的比较结果，注意到平台区 812 的消失，可以得出结论如果晶片在硼注入后阳极化前不被退化，在阳极化过程中硼掺杂物的输运会更显著。硼可能会经过阳极化电解液或在硅本身的内部被输运。

如果硼的输运发生在阳极化过程中，可假定由以下机制在多孔硅中产生 p-n 结。一旦在 p 型区 114 中产生了孔，孔隙便向区 116 延伸。区 116 中的多孔硅在形成时自然是 n 型的。当阳极化继续进行，多孔硅区的深度增加，n 型多孔硅由从 p 型区 114 输送来的硼掺杂从而变为 p 型多孔硅。因此，可以认为在靠近体材料硅和多孔硅之间的新界面存在新形成的 n 型多孔硅区，再向晶片表面时多孔硅由输送来的硼掺杂为 p 型。这将在多孔硅区中形成 p-n 结。当阳极化过程结束时，n 型多孔硅区将停留在靠近体材料硅和多孔硅的界面处，这样在阳极化过程结束后将留下多孔硅区中的 p-n 结。发光多孔硅只在阳极化面延伸到区 116 中时才形成。于是可以相信在发光多孔硅区中形成了 p-n 结。

为了研究多孔硅区中 p-n 结的形成机制，进行了实验以调查改变阳极化时间的影响。样品进行了不同时间 t 的阳极化，在阳极化后样品留在阳极化电解液中并保持光照 5-t 分钟，以保证多孔硅区在形成后受到和晶片阳极化五分钟相同的浸滤作用。在器件 10 的制作中，优选的阳极化时间是四分钟，接着再浸滤一分钟。在制备之后，对由阳极化硅片制备的器件进行了光致发光和电致发光的测量。这些测量结果总结在表 1 中。

表 1

阳极化时间/分钟	IV 曲线整流否?	可探测电致发光的电学功率/ μW	最大电致发光外部量子效率
1	弱	54	$6 \times 10^{-5} \%$
2	弱	37	$3 \times 10^{-3} \%$
3	强	0.02	0.15 %
4	强	0.02	0.18 %
5	强	0.02	0.13 %

5 由表 1 提供的数据可得出以下结论。表 1 表明由阳极化晶片制备的器件在阳极化超过两分钟以后变为整流性很强。这样就可假定导致产生整流行为即 p-n 结的器件 10 的特点是至少要在与对应于两分钟阳极化所形成的多孔硅深度相等的地方，或约 $0.15\mu\text{m}$ 。对可探测电致发光所需的电学功率值在两分钟和三分钟阳极化之间也有明显的变化。

10 用受到和器件 10 不同的硼离子注入的硅片制备了电致发光器件。器件 10 的晶片受到的硼剂量为 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 。由受到 $3 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 剂量的晶片制成的器件具有大约 0.026 % 的最大外部量子效率。由受到 $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 剂量的晶片制成的器件具有大约 0.062 % 的最大外部量子效率。因此由受到高于或低于制备器件 10 的硼剂量的晶片制成的器件具有低得多的效率。不过因为有许多可以单独改变的工艺条件，所以结合
15 硼剂量的变化而改变其他工艺条件可能形成甚至有更高效率的器件。

当进行硼离子注入的束流为 $25\mu\text{A}$ 而不是标准的 $250\mu\text{A}$ 且保持相同的总剂量时，器件的电致发光和光致发光二者都对眼睛出现深红色而不是通常的橙红色。而且根据优选过程制备的器件最初显示的电致发光对
20 眼睛是橙红色的，但在空气中存放一周后显示的电致发光是黄绿色的。这些观察结果表明了通过调整制备工艺来制作适合彩色显示的电致发光器件的可能性。因为器件 10 是由硅片制备的，所以把器件 10 和其它不发光硅器件，比如晶体管等集成在单片硅上以形成光电集成电路是相当简单的过程。由于硅在受主杂质离子注入后不被退火，所以可以在制备电致发光器件 10 之前制作其它硅器件，使包含不发光的硅片区
25

域被掩住，比如通过由低温等离子体增强化学汽相淀积工艺淀积的氮化硅来掩住。

除 ITO 外的其它材料也曾用于顶部电极。用过金、铜和铝，虽然含有这些材料顶部电极的器件确实显示有电致发光，但效率却下降了。底部电极 26 对器件 10 的工作并不关键。没有底部电极的电致发光器件在工作中的器件直流电学特性和器件 10 几乎没有什么不同，尽管很可能高频行为会有明显的不同。

电致发光器件还通过使 n 硅片阳极化而形成多孔硅区、然后把多孔硅浸入硼酸溶液中而得以制备。SIMS 测量结果确认了硼以高浓度掺进多孔硅中，但由这种方法制成的器件的电致发光效率低，外部量子效率在 0.002% 的量级。

从薄片电阻率的测量结果来看，估计在区 114 中少于 1 % 的注入硼在离子注入后是电活性的。器件 10 的电学测量结果显示有 p-n 结二极管的行为。因此可以得出结论在阳极化过程后硼掺杂物是电活性的。因为在硼离子注入后没有进行退火，所以硼掺杂物在阳极化过程后的电活性可能是由于被输送的硼对多孔硅中量子线的表面掺杂而引起的。术语表面掺杂指的是掺杂物质在量子线的表面淀积。因为量子线的宽度小于 $30 \text{ \AA}$ ，这些掺杂物质可能会留在表面并改变硅的能带结构，或者可能会向量子线中扩散一小段距离。

表面掺杂的情况得到了把 n 多孔硅浸入硼酸中的实验的支持。参照图 18，以示意形式画出了器件 10 的一种可能的显微结构。要强调的是图 18 只是示意性的而不是按比例画的。图 18 显示了四条量子线 900，其一端连到硅衬底 910，而另一端由 ITO 层 920 覆盖。每条量子线 900 具有由图 3 第二区 114 残存的顶部区 930。可以相信，在阳极化过程中硼掺杂物随着多孔硅和体材料硅之间的新界面而输运。这些硼掺杂物的一部分在量子线的表面淀积成层 940。紧靠层 940 每条硅量子线 900 中的区域 950 以及区域 930 由于层 940 的表面掺杂效应而具有 p 型电学特性。每条量子线 900 中没有硼掺杂表面层的区域 960 保持为 n 型。量子线的 n 型区和量子线的 p 型区之间的界面由虚线 970 标出。

多孔硅区 22 在离子碾磨 (ion-milling) 后的透射电子显微结果证明了多孔硅包含宽度小于 3 nm 的量子线和直径大约为 $7 \text{ \AA}$ 的小得惊人的孔。以前曾观察到宽度在 $15 \text{ \AA}$ 到 $30 \text{ \AA}$ 之间的孔。可能是非常好的孔

隙性对器件的性能起了重要作用. 正如 Canhan 和 Groszek 在 Journal of Applied Physics, Volume 72, Number 4, 1992, pp 1558-1565 中所讨论的, 微孔硅 (microporous silicon) 具有尺寸宽度小于 $20 \text{ \AA}$ 的孔. 微孔硅又再分成孔宽度约 $10 \sim 20 \text{ \AA}$ 的超微孔硅 (supermicroporons silicon) 和孔宽度小于约 $10 \text{ \AA}$ 的甚微孔硅 (ultramicroporons silicon). 在新腐蚀的器件结构中的孔可能是超微孔的, 由于框架氧化而变成甚微孔的.

大家都知道使孔尺寸小于 $20 \text{ \AA}$ 的多孔硅结构干燥是很困难的. SIMS 测量结果表明在多孔硅中有大量的氟. 因此俘获在孔中的 HF 可能能够防止多孔硅的内部表面在器件工作前被氧化.

SIMS 数据表明多孔硅区 22 的表面区域除了硼以外还有明显数量的氧、碳和氟. 因此可能表面区域具有和下面的有源发光区可比的或更宽的带隙、尽管它不强烈发光. 所以它可作为器件 10 的有效空穴注入层. 空穴注入效率可由少数载流子注入比 g 来量化, 定义为少数载流子电流和流过相关结的总电流之比, 如 S. M. Sze 在 “ Physics of Semiconductor Devices ”, Wiley and Sons, New York, 1981, P268 中所描述的. 有效空穴注入层在 5 伏以下的偏压下可能具有大于 10^{-3} 的少数载流子注入比 g . 可以认为 0.1 % 的外部量子效率对应于大约 1 % 的内部量子效率, 这意味着 g 值至少为 10^{-2} .

现在参照图 19, 画出了用器件模拟程序得到的器件 10 在未加偏压状态下的假定能带结构 1000. 在器件模拟中, 所用参数如下:

(a) 由电致发光谱的峰推出的多孔硅带隙 2eV ;

(b) 电子亲和能 3.86eV , 取自 T. Van Buuren et al., Applied Physics Letters, Volume 63, p2911, 1993;

(c) 施主和受主结合能分别为 0.35 和 0.65eV , 取自 T. Van. Buuren et. al., 同上, 以及 C. Delerue et, al., This Solid Films, Volume 255, P27, 1995;

(d) 对 75 % 空隙和 25 % 硅的介电常数 3.8 , 取自 D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys., Volume. 24, p636, 1995; 以及

(e) 由 SIMS 测量结果推出并乘以 0.01% 以使大多数硼掺杂物未被电学激活的活性硼浓度分布.

线 1002 代表导带, 线 1004 代表价带, 线 1006 代表费米能级. n



型体材料硅的带隙为 1.15eV ，由能带结构 1000 中的区域 1010 指明。n 型多孔硅的能带结构由区域 1012 指明，而 p 型多孔硅区的能带结构由区域 1014 指明。ITO 是 n 型的，其带隙为 3.7eV ，如区域 1016 所示。模拟结果预计多孔硅中的 p-n 结在距 ITO/多孔硅界面 400nm 的深度。

- 5 图 20 显示了相对于体材料 n 型硅在 ITO 上加上正偏压后假定的能带结构。大部分外加电势落在 p 型多孔硅上。这样 ITO 的导带下降低于 p 型多孔硅的价带。然后 p 型多孔硅的价带中的电子 1020 能够隧穿到 ITO 导带中的空态上，这等效于向 p 型多孔硅的价带中注入空穴 1022。n 型体材料硅的导带中的电子 1026 通过 n 型体材料硅和 n 型多孔硅之间的势垒 1028 输运到 n 型多孔硅的价带中。p 型多孔硅中的空穴和 n 型多孔硅中的电子向 p 型和 n 型多孔硅之间的界面区域输运。在这一区域中电子和空穴可以复合。复合可以是辐射性的或者是非辐射性的。由辐射复合产生的光子估计大约有 90 % 在器件 10 内部被吸收。剩下的发射出来形成可见的电致发光。
- 10

说明书附图

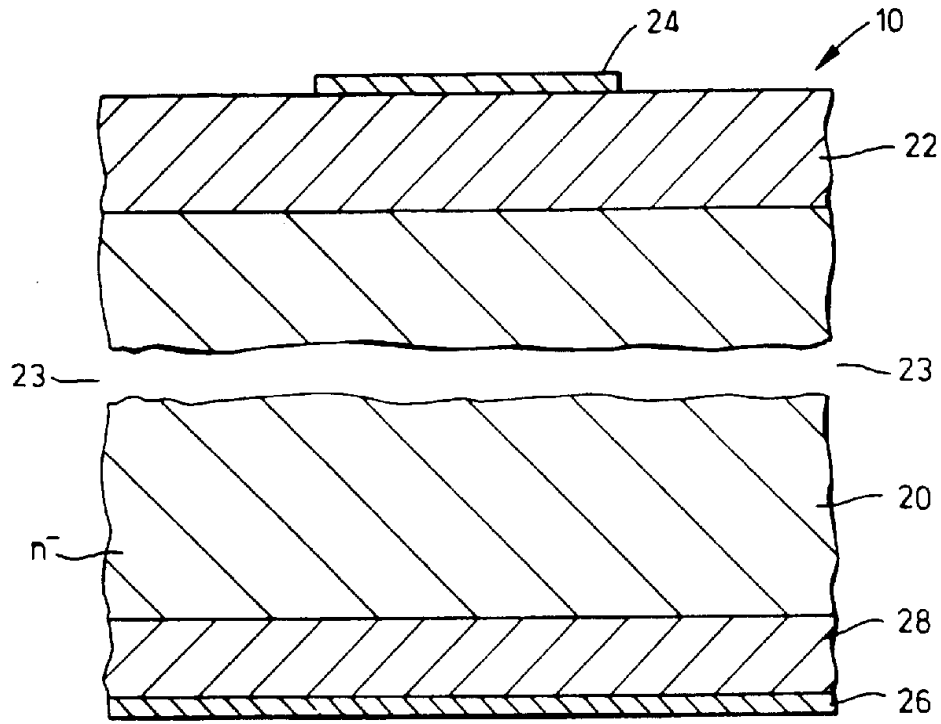


图 1

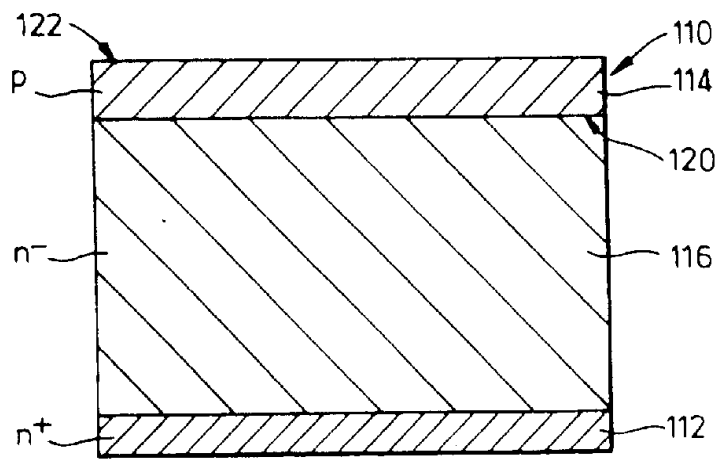
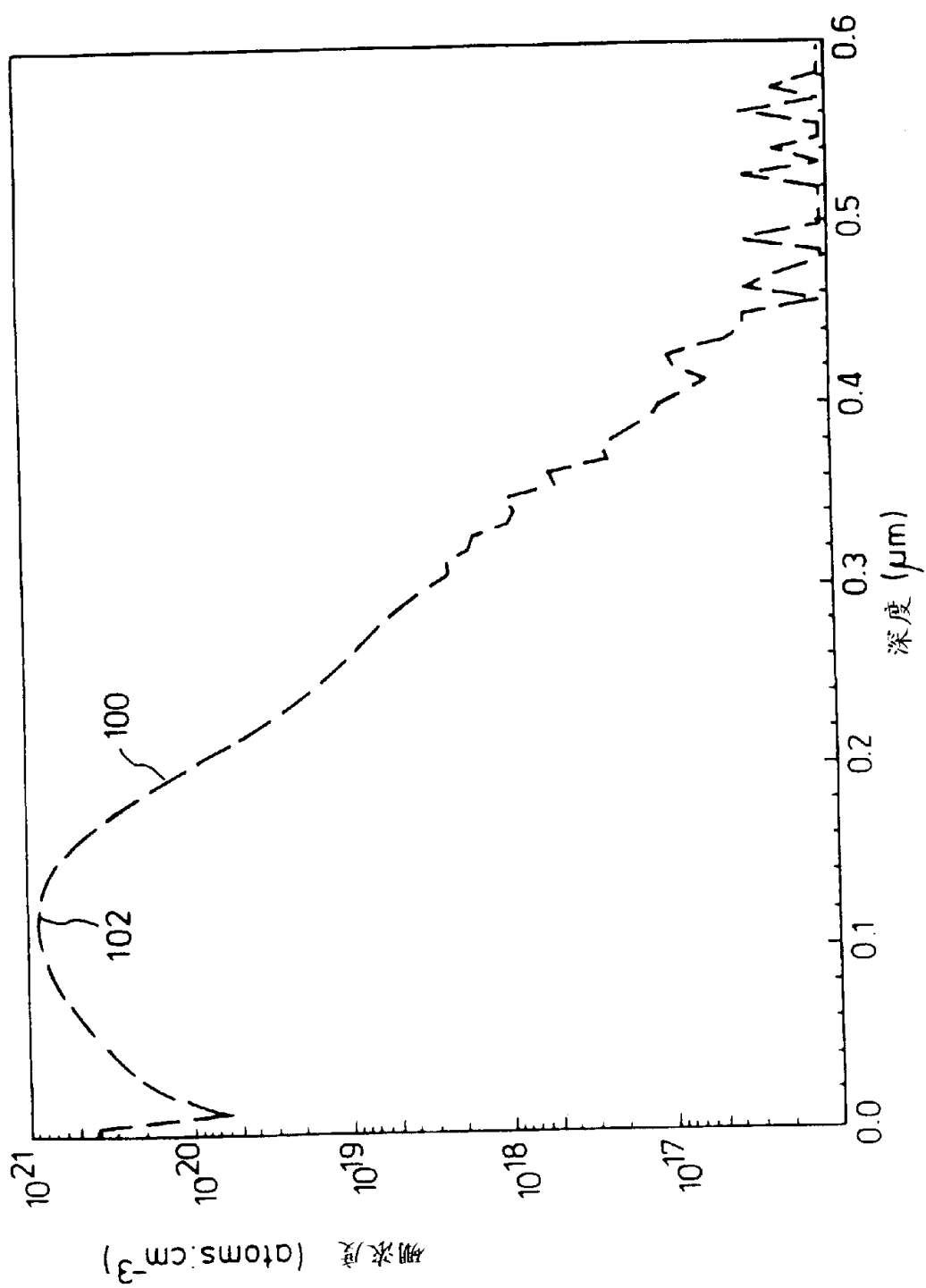


图 3

图 2



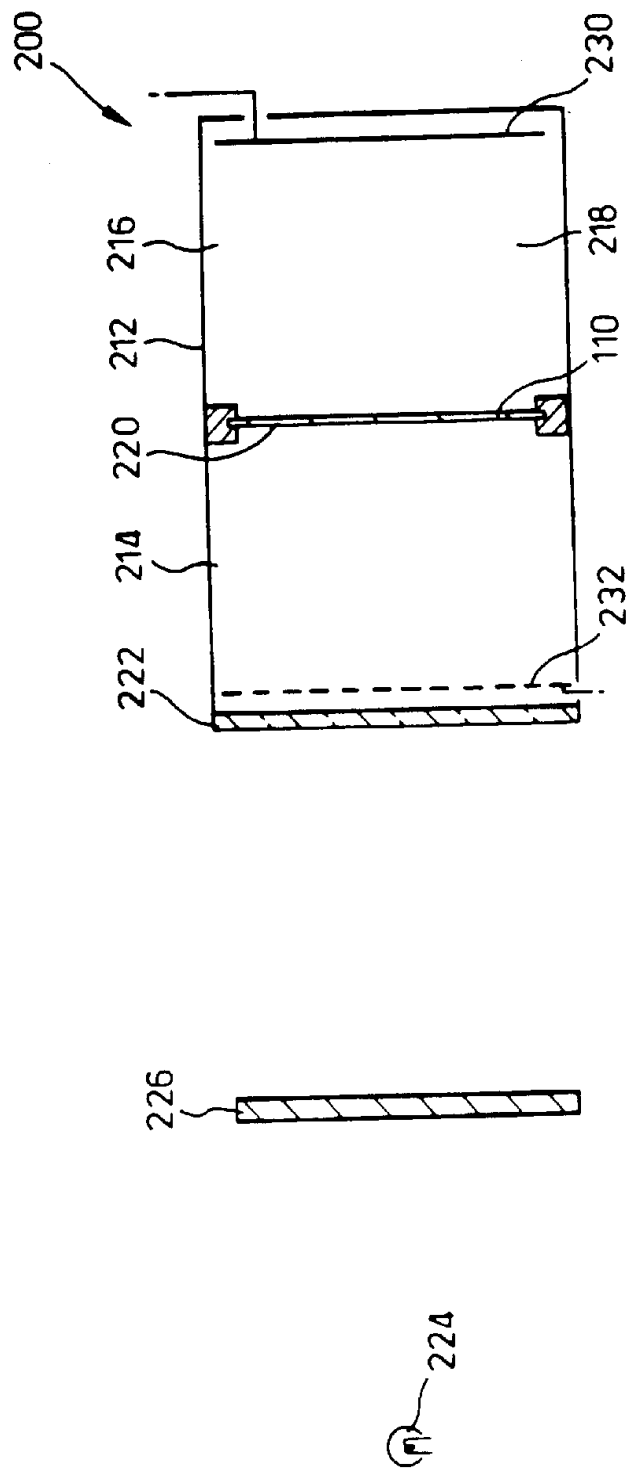


图 4

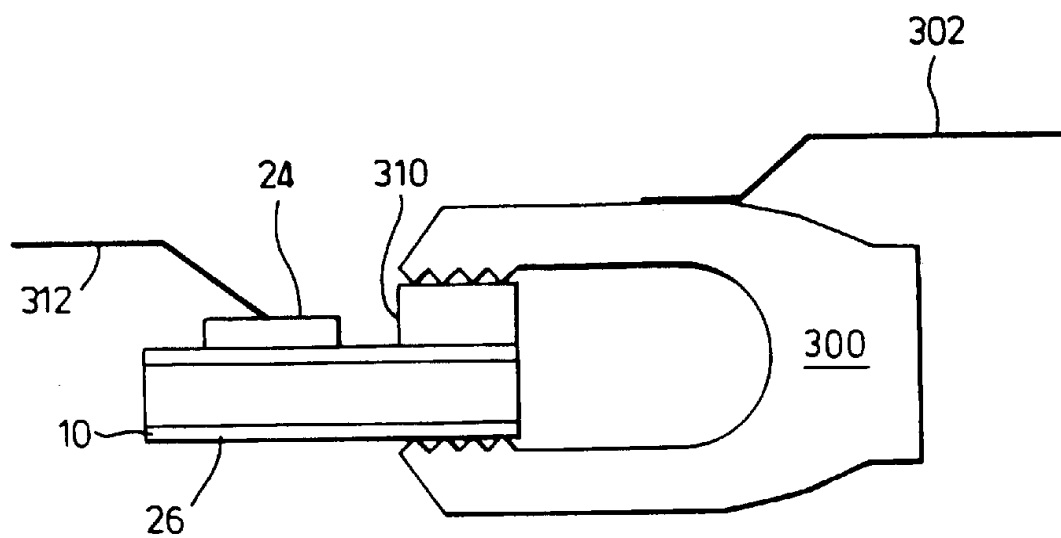


图 5

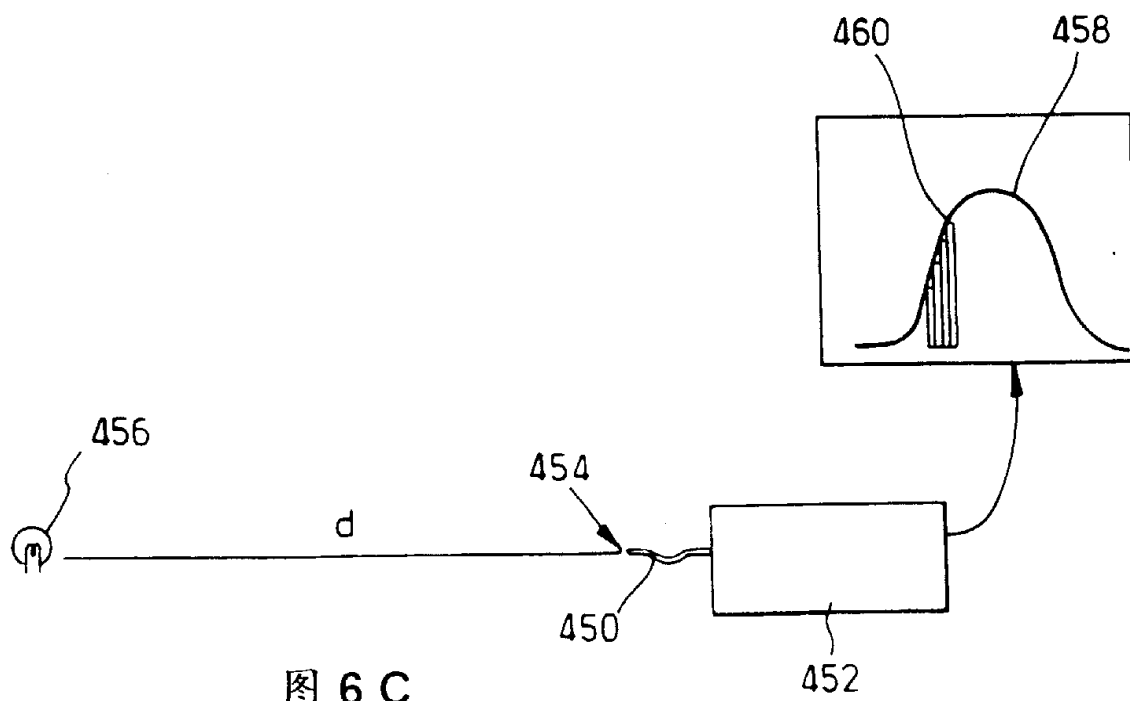


图 6 C

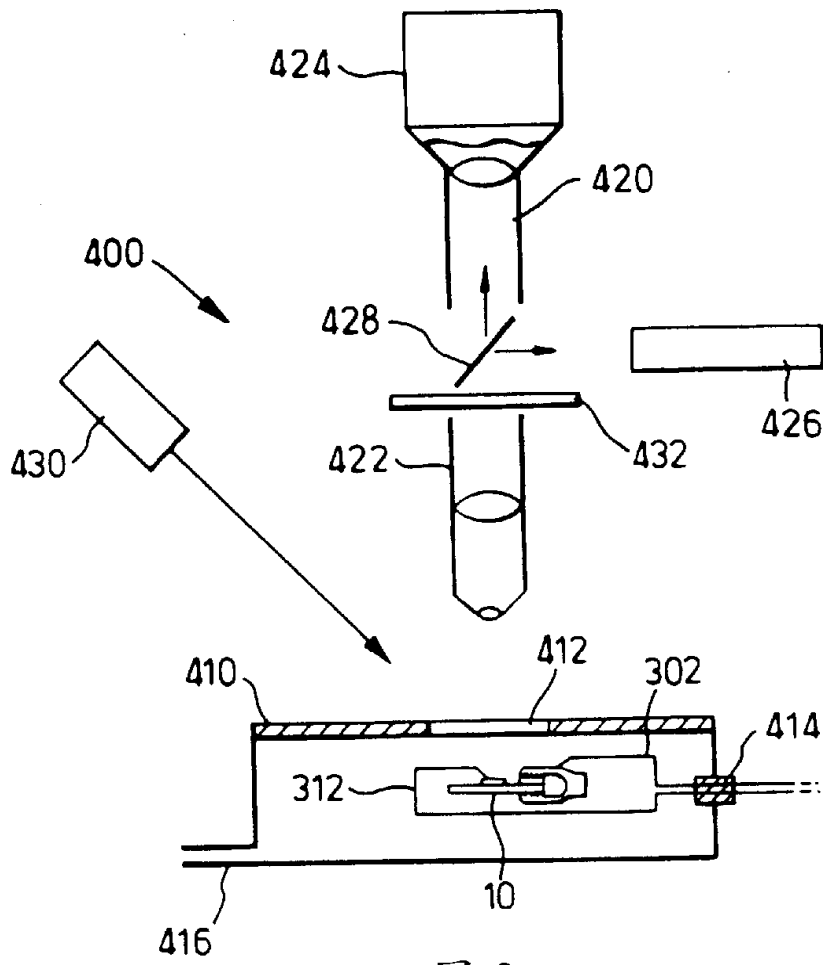


图 6 a

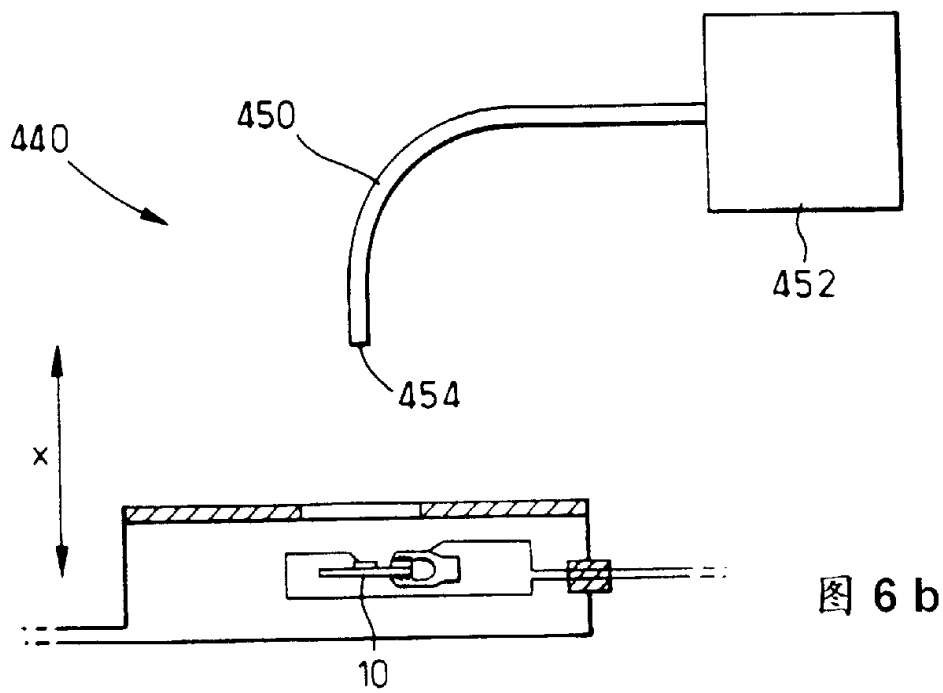


图 6 b

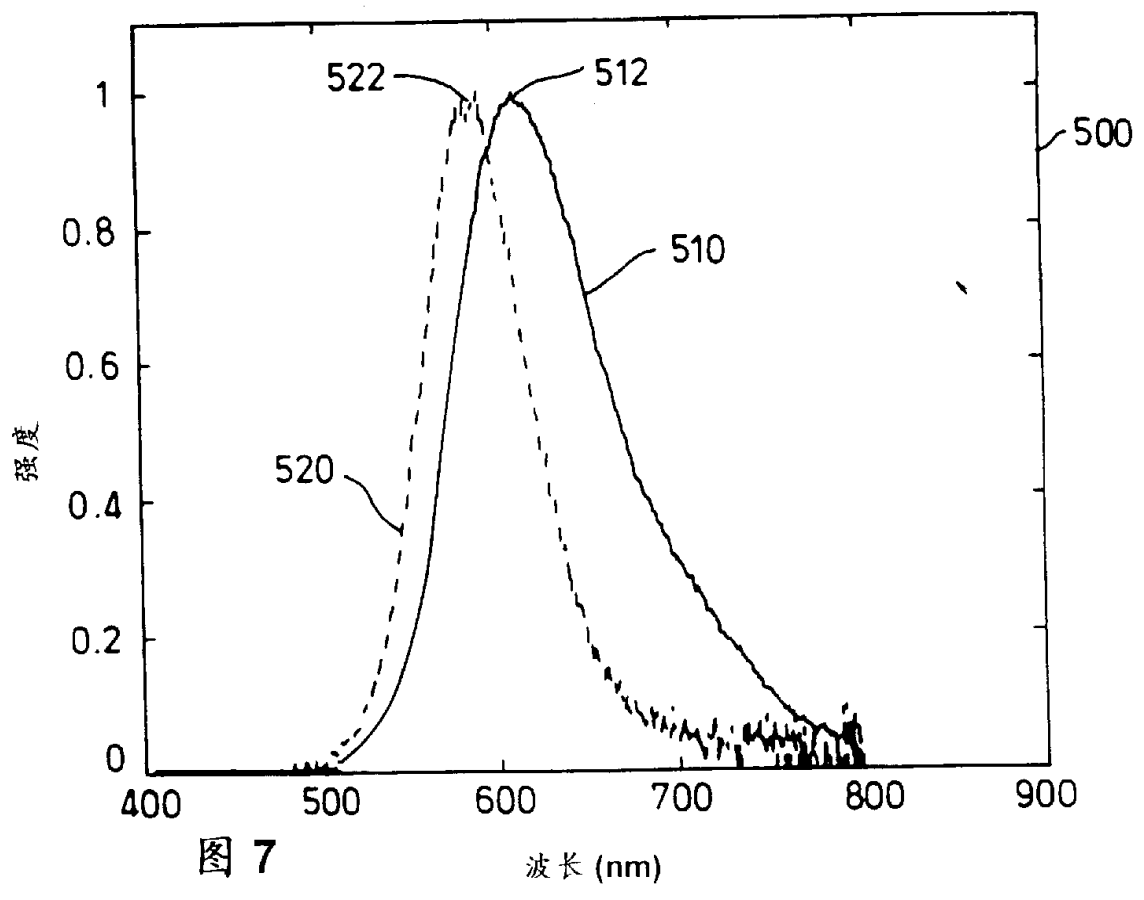


图 7

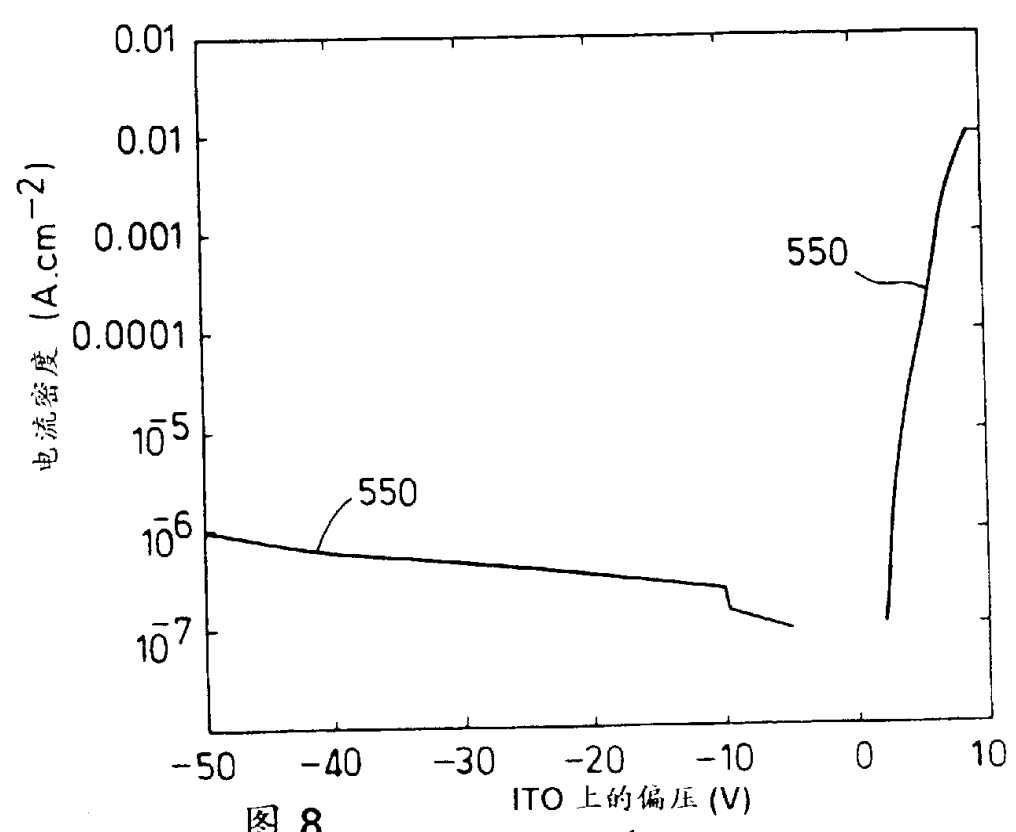


图 8

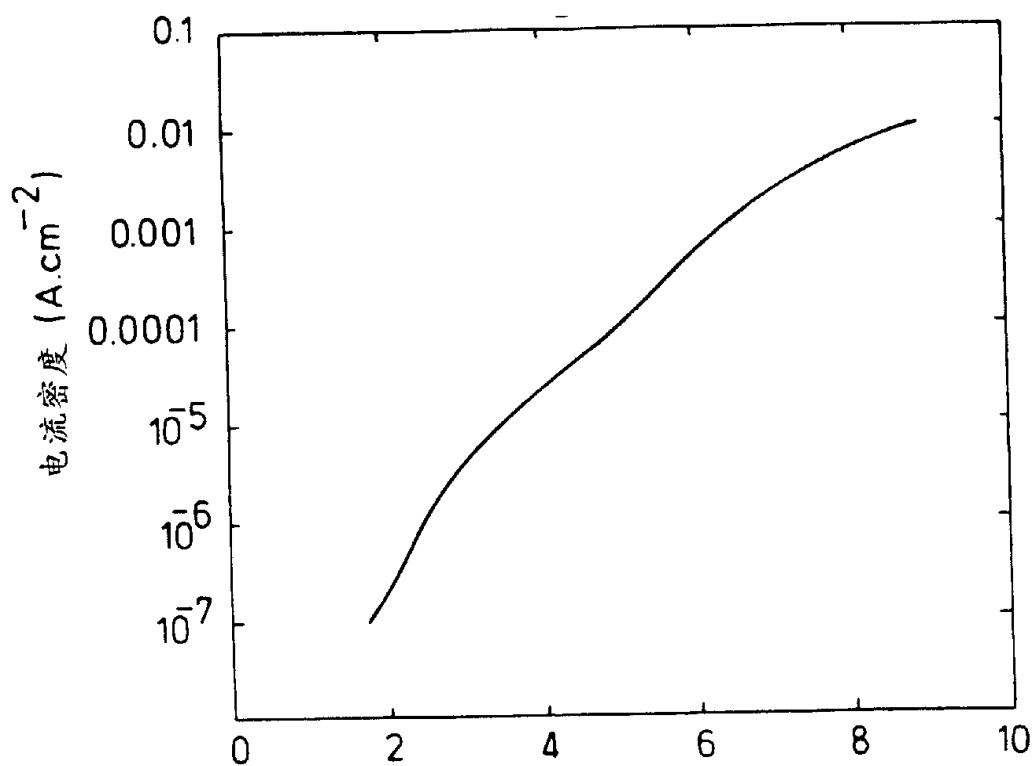


图 9

ITO 上的偏压

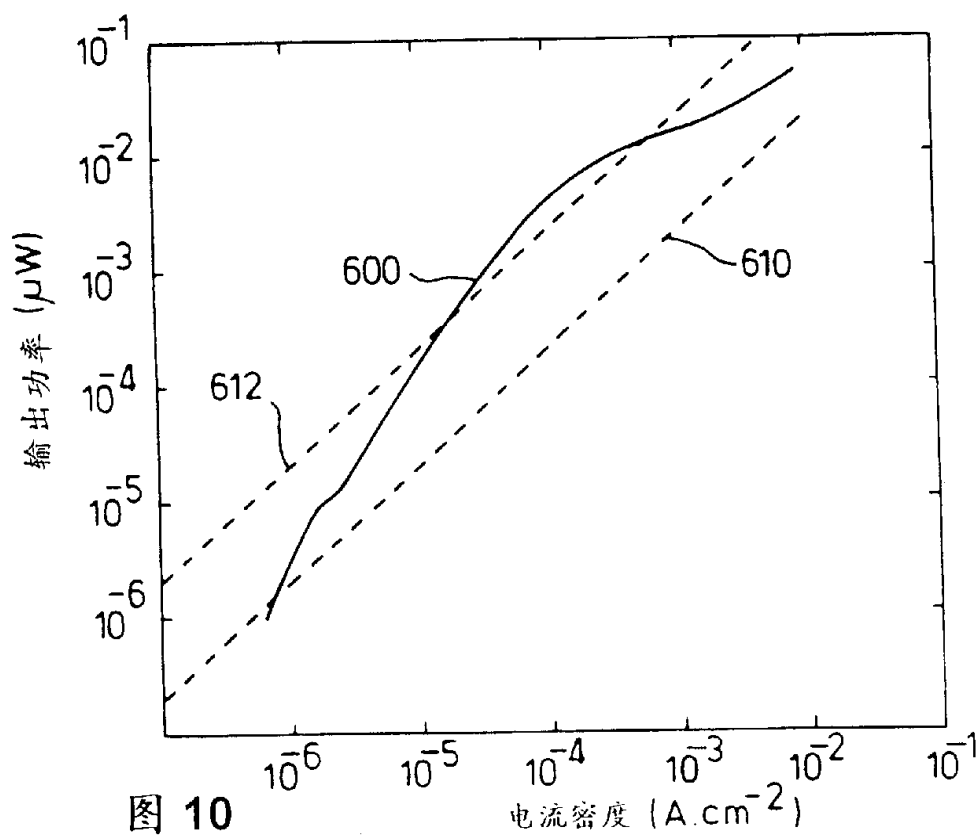


图 10

电流密度 (A.cm⁻²)

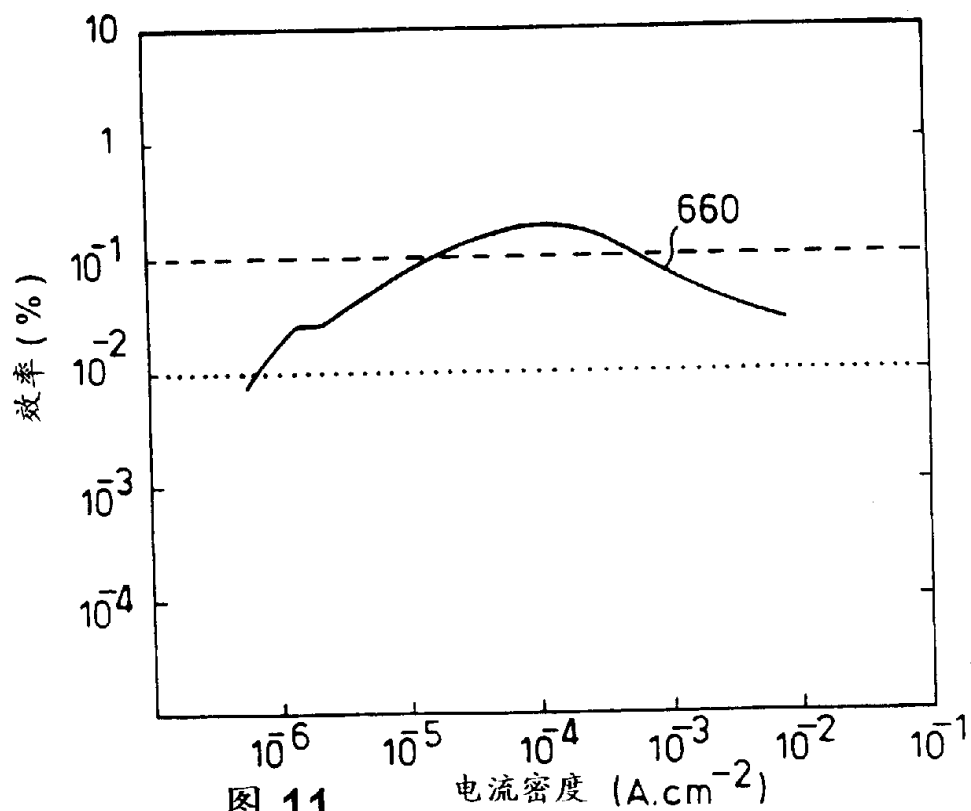


图 11

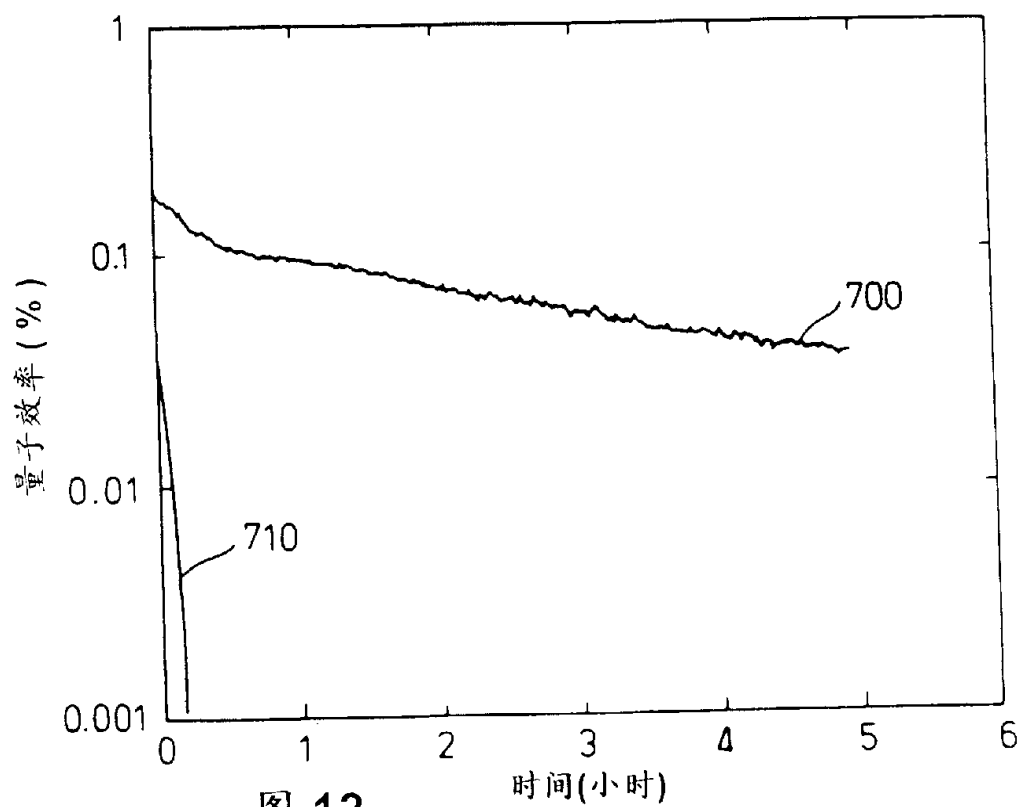


图 12

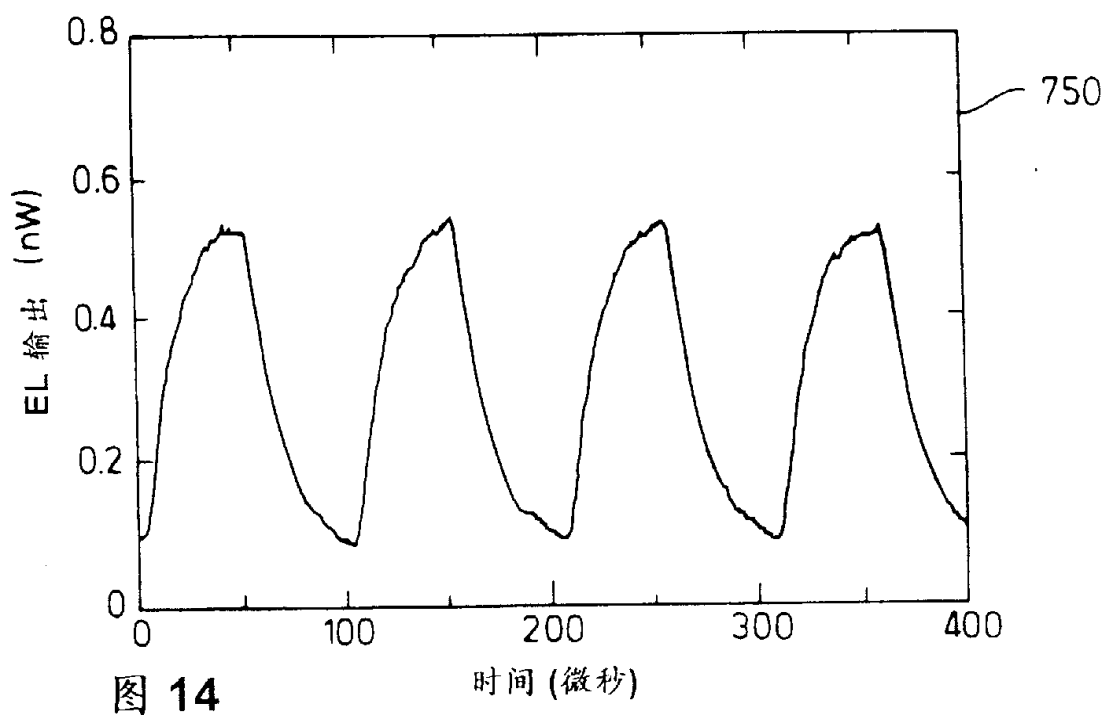
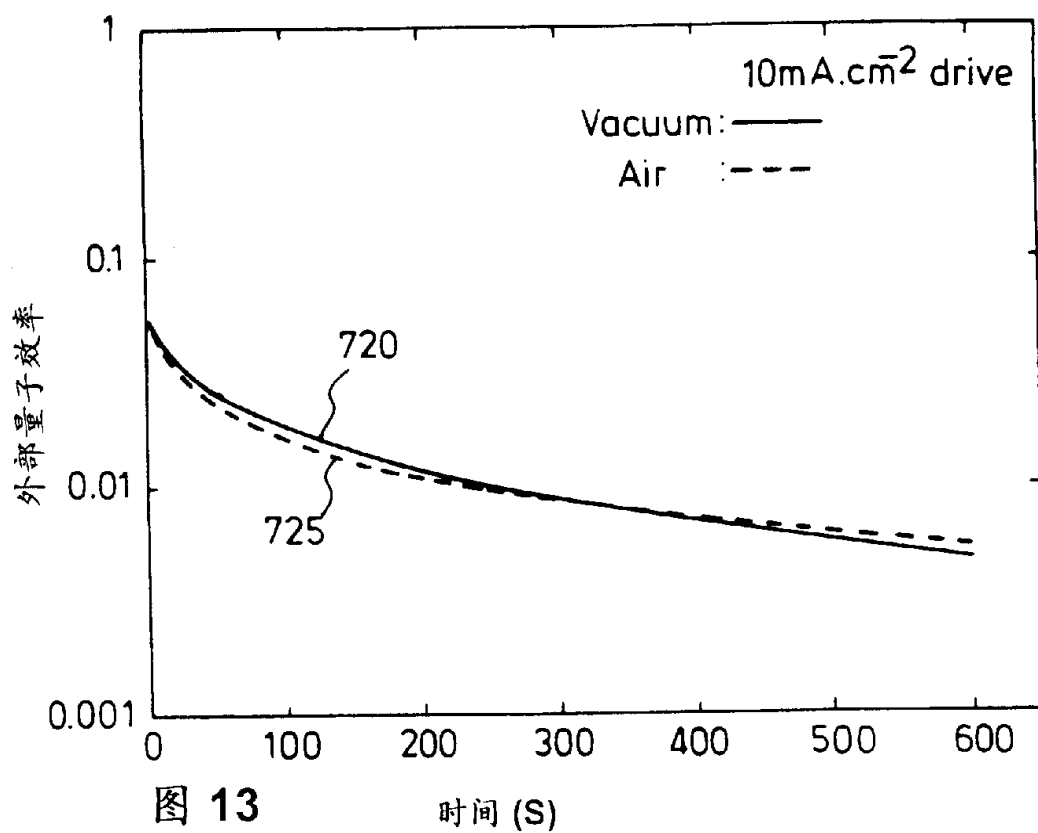
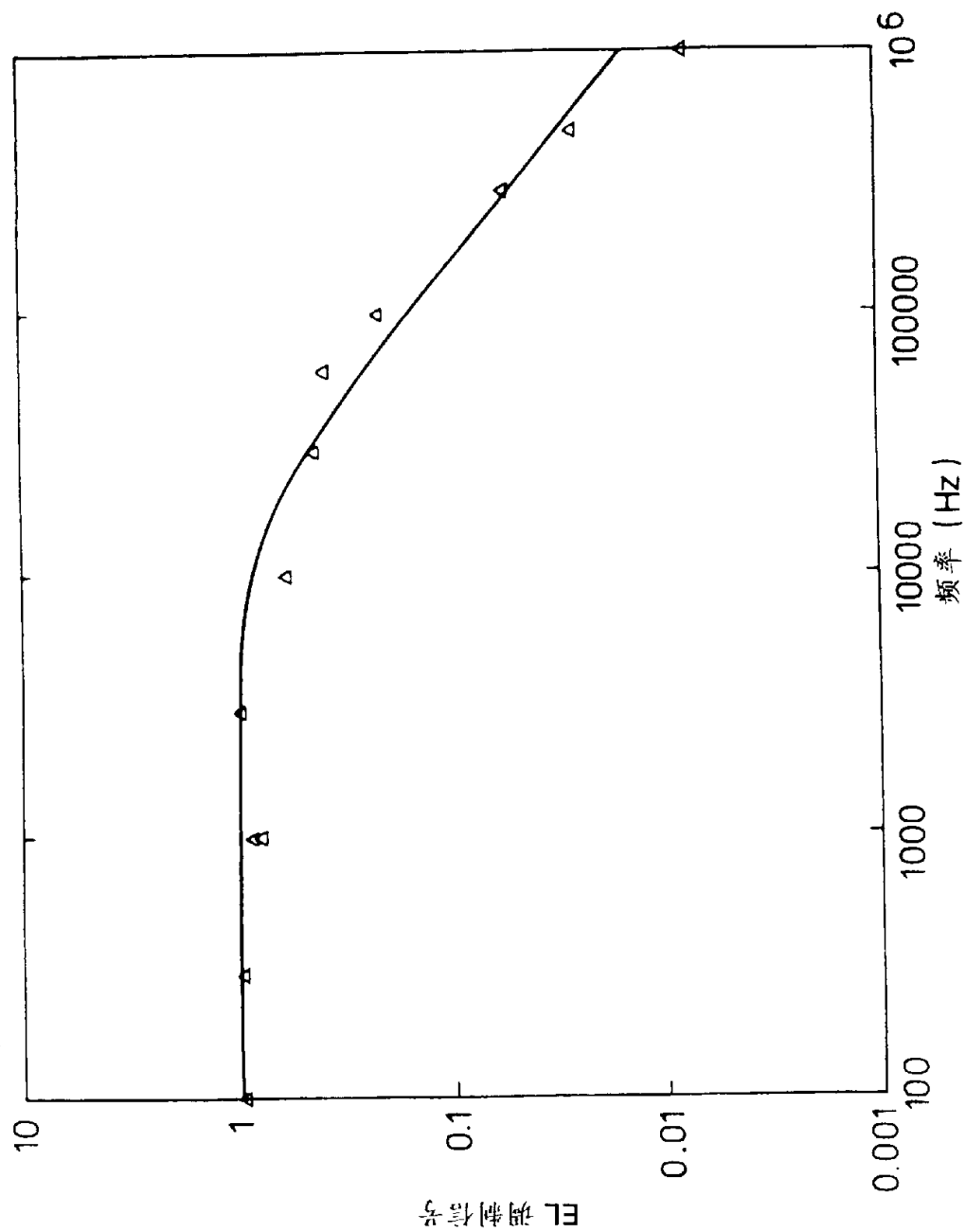


图 15



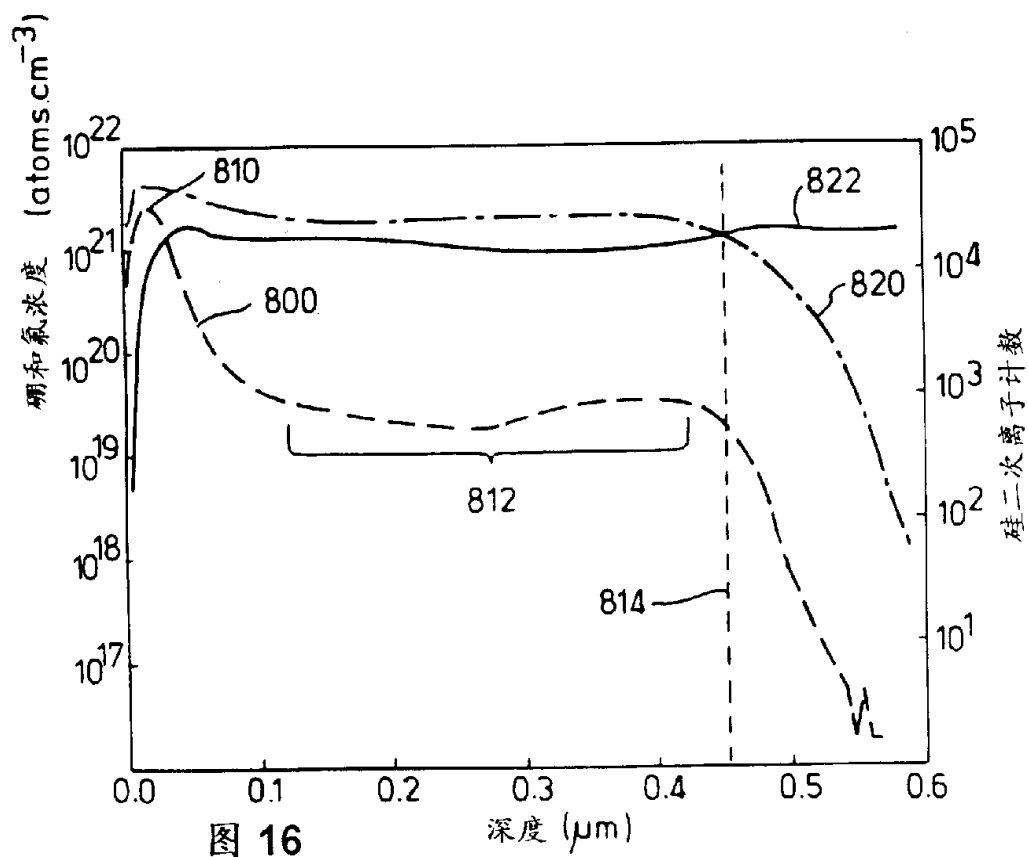


图 16

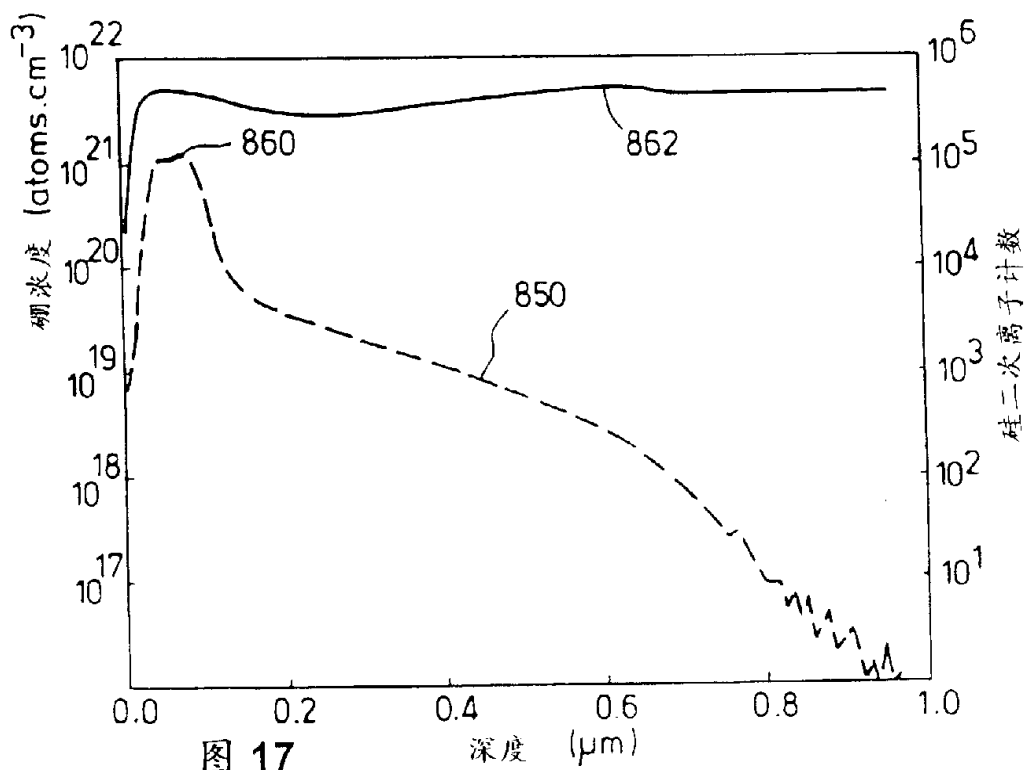


图 17

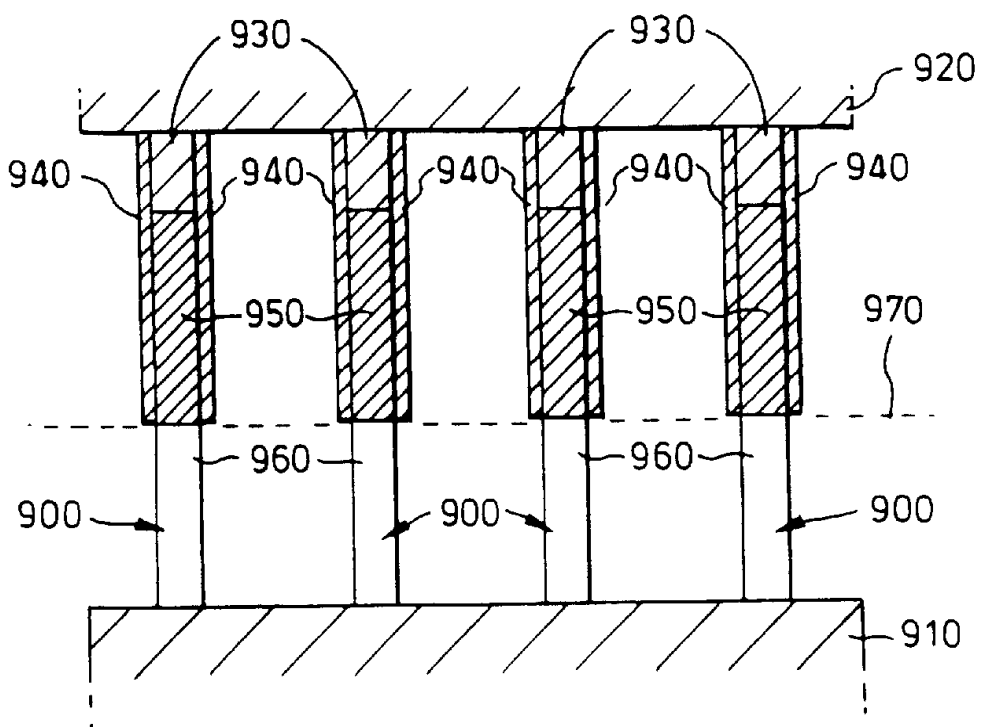


图 18

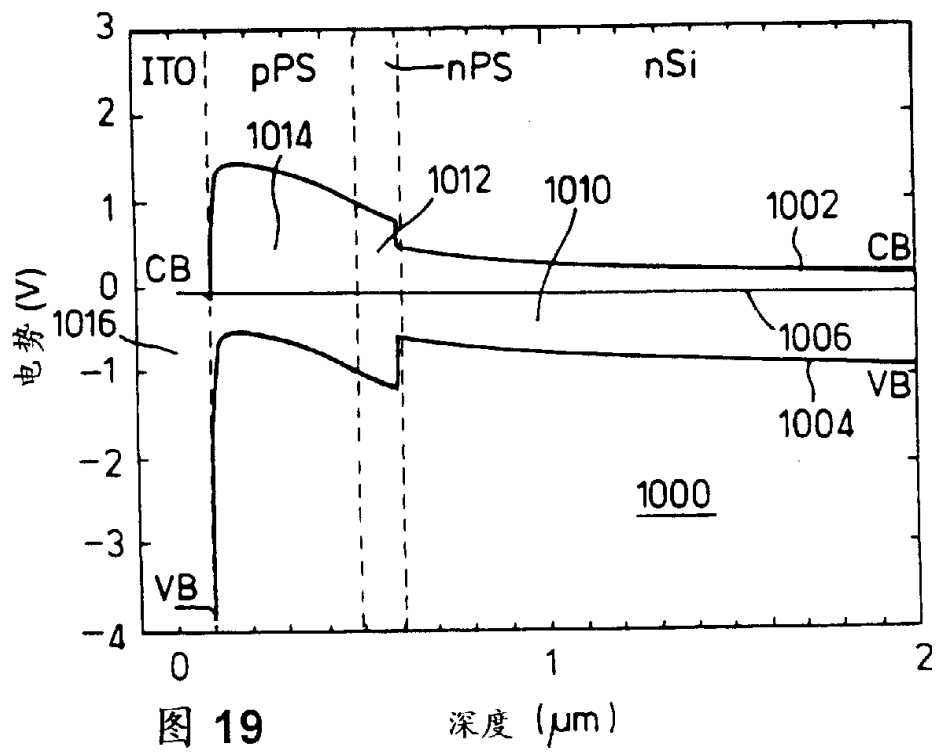


图 19

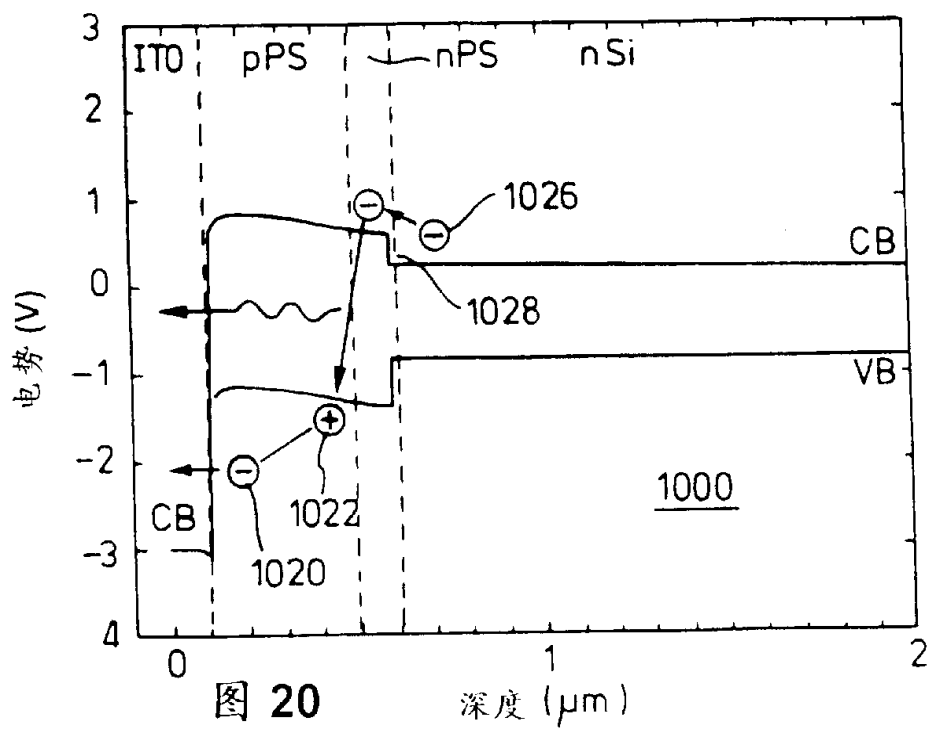


图 20