

沉积温度对 $a\text{-SiN}_x$ H 薄膜 PL 峰的影响

刘渝珍¹ 陈大鹏² 王小波¹ 董立军²

(1 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2 中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

摘要: 在 3.75eV 的激光激发下,利用 LPCVD 在 800~950 不同温度下沉积富硅的 SiN_x 薄膜中,在室温下观测到 1~5 个高强度可见荧光的发射.通过 TEM,IR,XPS 等的分析研究表明,文中所获样品为纳米硅镶嵌结构的 $a\text{-SiN}_x$ H 薄膜.PL 峰数目及其各峰的强弱与生成薄膜过程中反应气体 SiH_2Cl_2 的分解速率、沉积温度、 SiN_x 生长过程有关,还与薄膜中纳米硅的团簇密度、尺寸大小以及各种不同类型的缺陷态种类和密度有十分重要的关系.

关键词: LPCVD; 纳米硅镶嵌结构; SiN_x 薄膜; 可见荧光

PACC: 8155H; 6855; 6860

中图分类号: TN304.2+4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)08-1553-05

1 引言

自 1990 年多孔硅的荧光现象被发现以来,硅基材料的光电应用引起了人们的广泛关注,其中氮化硅材料由于具有特殊的光学性质和优良的机械性能,是一种极富应用前景的材料.近十年来,国内外一些研究人员用多种不同的制备方法和手段来获取氮化硅材料,有些样品在室温下显示出了荧光现象,并对其发光机制做出了探讨:如王善忠等人用激光法成功制备了纳米非晶氮化硅粉体^[1],牟季美等人从能带分裂讨论了纳米非晶氮化硅粉末的发光机制,认为其纳米尺寸引起的能带分裂形成的缺陷态是发光的主要原因^[2];Molinari 等人用蒸发镀膜的方法制备氮化硅薄膜,并观察到荧光^[3],Gritsenko 等人用 LPCVD 法制备氮化硅薄膜,提出了一个局部化学成分起伏假说,认为膜中化学成分起伏形成的量子阱的量子限制效应是发光的根源^[4].目前许多文献报道了用 PECVD 方法制备的富硅的氮化硅薄膜光致荧光的研究,对其发光机理,普遍地认为其中的纳米硅颗粒带来的纳米效应是发光的主要原因^[5],而 Compagnini 等人讨论了氮化硅薄膜中 H 分布对其发光的影响,认为悬挂键在发光中扮演着

重要角色^[6].通过研究,我们认为不同方法制备的氮化硅,由于其微结构不同,因而其发光的主要因素并不相同,具体的各种工艺生长的氮化硅材料的发光机理需要进一步探讨.

我们在用低能量高剂量 N^+ 注入硅的研究中观测到经快速退火后形成的纳米硅和氮化硅镶嵌结构的氮化硅薄膜在室温下能发射蓝绿光,并认为该氮化硅薄膜中纳米硅、N-Si-O 缺陷、Si/SiO₂ 界面处的与氧有关的氧空位缺陷是获得蓝色光致发光的主要来源^[7].在此基础上,我们开展了用低压化学气相沉积(LPCVD)制备的 SiN_x 薄膜在室温下可见荧光发射的研究.曾利用 SiH_4 和 NH_3 作为气源,在 860 温度下生成了富硅的氮化硅薄膜,用 5.0eV 的激光激发,在室温下曾经观测到了峰位位置在 1.90~2.97eV 共 6 个 PL 峰高强度的可见荧光的发射,并对其发光机制进行了探讨,建立了一个可见荧光发射的能隙态模型^[8,9].最近我们在研究淀积氮化硅薄膜过程中,通过改变和控制生长条件和工艺过程,来改变样品的微结构和缺陷态,以观察富硅的 $a\text{-SiN}_x$ H 薄膜的 PL 峰的数目和峰位的强弱的改变,进一步对氮化硅的发光机理进行研究和探讨.本文采用 SiH_2Cl_2 和 NH_3 作为气源通过改变沉积温度(800~950),而获得了不同结构的 $a\text{-SiN}_x$ H

刘渝珍 女,教授,从事纳米材料的研究.

陈大鹏 男,研究员,博士,研究方向为材料及微细加工技术.

2004-07-16 收到,2005-02-25 定稿

薄膜,并在室温下相应观测到了 1~5 个不等峰位的 PL 峰,本文将报道这一结果,并对其原因进行初步探讨.

2 实验

α - SiN_x H 薄膜是用 LPCVD 工艺在电阻率为 $8 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、双面抛光的 p 型 111 单晶硅片上沉积而成. LPCVD 设备为 G2627M. F. G 型,预抽真空为 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$,沉积压力为 50 Pa,沉积时利用质量流量计控制 SiH_2Cl_2 和 NH_3 的流量比,使其保持相同比例 4:1,改变沉积温度,分别得到在 800, 850, 900, 950 °C 不同沉积温度下的富硅的氮化硅薄膜样品. 我们采用 Hitachi F-4500 PL 荧光光谱仪(激发波长为 330 nm), MK 光电子能谱仪, D/max-RB 型 X 射线衍射仪, Nicolet Magna IR750 红外光谱仪, H800 透射电镜对上述不同沉积温度下生长的氮化硅薄膜样品,分别进行了光致发光(PL)光谱的测定、结构分析、表面成分分析和微结构分析.

3 结果及分析

所有样品的 PL 谱测量都是在室温下进行的,在 $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ 的激光照射下,观测到了 1~5 个峰位不等的可见荧光的发射,如图 1 所示,其结果如下:800 °C 温度下沉积的样品呈现出一个峰位位于 505 nm,半高宽为 138 nm 的宽阔单峰;850 °C 温度下沉积的样品呈现一个峰位位于 505 nm,半高宽为 90 nm 不对称主峰,同时在 405 nm 附近还出现了一个小峰;900 °C 温度下沉积的样品开始出现三个 PL 峰,其峰位分别为 405, 470, 545 nm;950 °C 温度下沉积的样品呈现了明显的 5 个 PL 峰,其峰位分别为 455, 470, 505, 545 和 570 nm.

X 射线分析表明,在 800~950 °C 沉积的氮化硅薄膜都是非晶的薄膜. TEM 的分析(图 2)表明,在 SiN_x 膜中存在着许多慧星状的斑点,形成为镶嵌型复合膜结构. 在高温条件下(> 900 °C)生长形成的 SiN_x 膜中有许多明显的平均尺寸为 100~110 nm 的斑点存在,而相对低温(800, 850 °C)条件下生长的 SiN_x 膜中慧星状斑点含量较少,其平均尺寸为 50~70 nm. 该慧星状斑点结构的尺度大小和沉积温度有密切关系,随温度的升高,尺寸增大. 对形成镶嵌微结构的斑点进行透射电镜分析,电子衍射结果

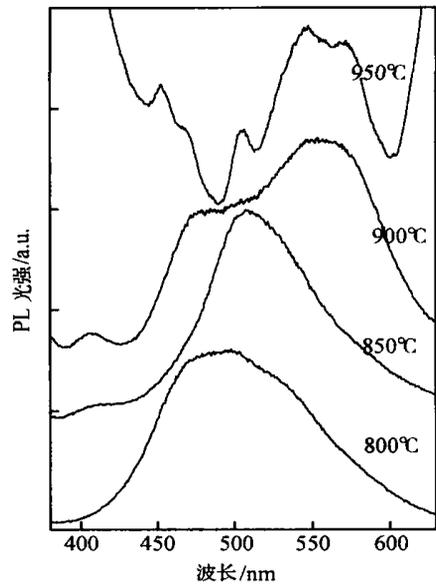


图 1 不同温度下沉积的富硅 SiN_x 膜的荧光光谱

Fig. 1 PL spectra of Si-rich SiN_x films with different temperature deposited

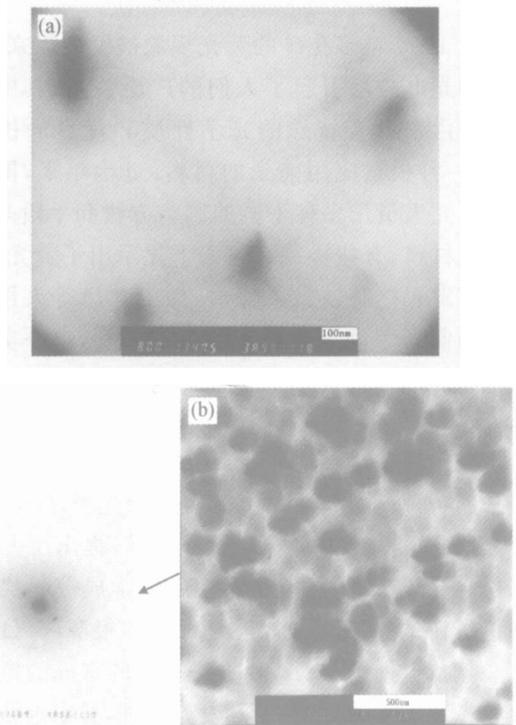


图 2 富硅 SiN_x 膜的 TEM 照片 (a) 800 °C; (b) 950 °C

Fig. 2 TEM photo of Si-rich SiN_x films (a) 800 °C; (b) 950 °C

如图 2(b) 所示,衍射花样表明 SiN_x 膜中的镶嵌微结构是结晶的,而镶嵌微结构以外区域的透射电子衍射结果清楚地显示出了非晶的弥散环,证明这些

区域是非晶的,对图 2 中的 SiN_x 样品进行能谱测定,能谱分析的结果证明该镶嵌微结构中慧星状斑点的主要成份为硅^[10],因此本文所获得的样品是纳米硅镶嵌结构的 α -SiN_x H 薄膜.

所有样品的红外吸收谱(IR)(图 3)在波数 460 ~ 470cm⁻¹,700 ~ 1000cm⁻¹范围内都呈现一个展宽的表征 SiN_x 的 Si-N 的吸收带;同时在 1000 ~ 1100cm⁻¹都有一表征 SiO_x (x < 2) 的 Si-O-Si 非对称伸展振动引起的吸收峰^[11,12]. 其中沉积温度 900 的样品此峰明显,而 950 的样品此峰最明显,这表明我们获得的样品是含有微量氧的 α -SiN_x H 薄膜,并且氧的含量随着温度升高而增加. 在沉积温度为 900 和 950 温度的样品中,在 2300cm⁻¹处,观察到了表征 Si-H 伸缩振动的峰,在 1400 ~ 1600cm⁻¹和 3500 ~ 3300cm⁻¹处,观察到表征 N-H 伸缩振动和弯曲振动的峰,而在小于 900 淀积的样品中均未获得这些峰,这与 Graw 等人的实验结果一致^[13]. 其中 N-H 峰以 900 的样品最强,950 的样品有所下降. 进一步的测量结果证实了样品中 H 原子浓度约为 (1.0 ~ 1.6) × 10²¹ cm⁻³,说明利用 SiH₂Cl₂ 和 NH₃ 作为气源,用 LPCVD 工艺淀积的氮化硅薄膜的含氢量大大低于 PECVD 制备的氮化硅薄膜^[14]. 此外,在所有样品中都观察到 619cm⁻¹ 处有表征 Si-Si 的特征吸收频带,而 950 沉积的样品最为明显. 这应当归结于高温下样品部分晶化而使得 Si-Si 键的含量增加.

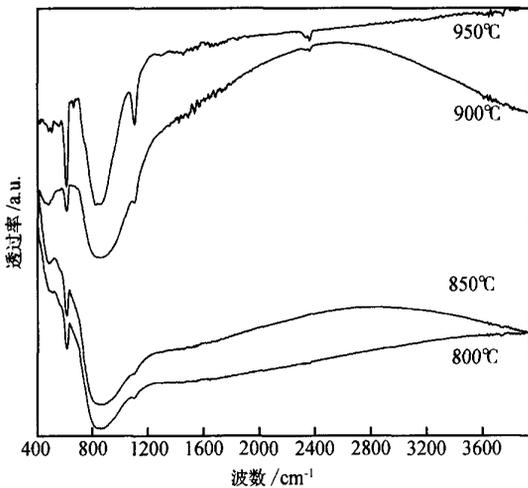


图 3 不同温度下沉积的富硅 SiN_x 膜的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of Si-rich SiN_x films deposited under different temperature

图 4 是上述样品的 Si2p 能级的光电子能谱(XPS),通过高斯拟合可分解为二个峰,峰位分别位于 101.6eV 和 102.5eV,分别对应于 Si-Si₂N₂ 和 Si-SiN₃ 中的 Si2p 的结合能^[5]. 根据 TEM 及 IR 谱的结果和 Phillip 的无规随机结合键模型^[15],谱图中应当还含有 α -Si, Si-Si₃N, Si-N₄ 及 SiO₂ 峰,但由于我们实验中 XPS 谱的分辨率不够高,未能识别出它们的结合能,同时这也表明其相应成分的含量相对较少,这与 IR 谱中 Si-Si 键和 SiO_x 的吸收峰远小于 SiN_x 的吸收峰相一致. 而且说明所得样品中氮化硅主要以 Si-Si₂N₂ 和 Si-SiN₃ 的形式存在,这与 Pei 等人的结果一致^[5]. 从图 4 中可清楚看到从 800 到 900 随着沉积温度的升高,相应高能端的 Si-SiN₃ 含量增加,但从 900 到 950 Si-SiN₃ 的含量又开始下降.

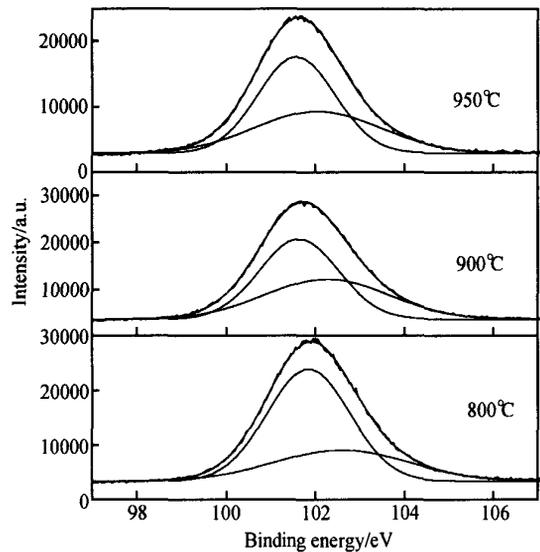


图 4 不同温度下沉积的富硅 SiN_x 膜的光电子能谱

Fig. 4 XPS spectra of Si-rich SiN_x films with different temperature deposited

通过以上 IR, XPS, PL, TEM 微区成分分析,我们认为在保持 SiH₂Cl₂ 和 NH₃ 的流量比相同的条件下,当沉积温度较高时(900),SiH₂Cl₂ 分解出的硅原子速率超过了氮化硅薄膜的沉积生长速度,多余的硅原子沉积在硅衬底上,从而形成了排列有序的纳米硅与 α -SiN_x H 镶嵌结构. 高密度的硅团簇的镶嵌结构必然会引入大量硅和氮的悬挂键 Si⁰, =N⁻,前者能进一步发生如下反应^[16]:



但 Si⁻ 和 Si⁺ 的浓度要小得多. 根据 Roberson

的理论计算^[16], SiN_x 的能带宽度为 5.3eV, 取 E_v = 0eV, 则 Si⁰, N⁻, Si⁻ 的能级分别为 3.1, 0.8 和 3.4eV, 所获得的 405nm (3.06eV), 470nm (2.64eV), 545nm (2.28eV) 和 570nm (2.17eV) 这四个 PL 的发射带可分别由 Si⁰ E_v (3.1eV - 0eV), Si⁻ = N⁻ (3.4eV - 0.8eV), Si⁰ = N⁻ (3.1eV - 0.8eV) 和 E_c - Si⁰ (5.3eV - 3.1eV) 的电子辐射跃迁而产生. 并且从荧光谱中可观察到, 这四个辐射带在 950 °C 沉积温度的样品中最强, 低于 900 °C 的样品中则非常弱, 这与我们 TEM 照片中硅岛数目的多少是一致的.

另一方面由于低压生长条件, 以及生长前后与空气的接触, 不可避免地在样品中引入了氧元素, 从而形成了一定含量的 Si-O-Si, N-Si-O 等结构缺陷. 并在能带中引入 Si-O-Si, N-Si-O 等附加能级, 其能级分别为 0.6eV, 0.35eV^[8], 荧光谱中波长 455nm (2.73eV) 和 505nm (2.46eV) 的发光带可分别归结为 Si⁰ N-Si-O (3.1eV - 0.35eV), Si⁰ Si-O-Si (3.1eV - 0.6eV) 的电子辐射跃迁 (见图 5), 505nm 处的荧光峰, 除 900 °C 样品外, 都很明显, 从各方面因素看, 900 °C 样品中, 505nm 处的荧光峰应该只是被左右两侧的信号覆盖. 考虑这一因素, 该峰的强度与 IR 谱所得的 Si-O 键的吸收峰变化一致. 455nm 处的荧光峰则只在 900 °C 和 950 °C 样品中观察到, 原因可能与高温下 N-Si-O 缺陷态密度较高有关, 但这需要进一步研究.

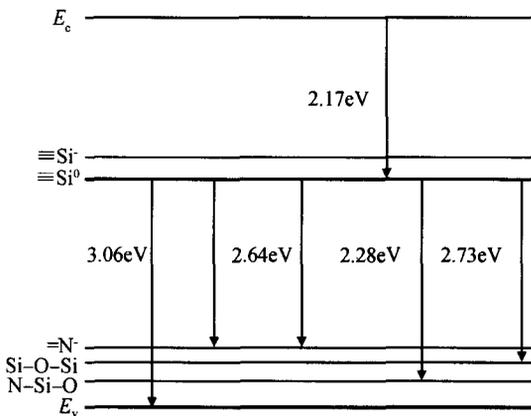


图 5 能隙态模型

Fig. 5 Model of energy gap states

实验结果表明, 因我们的样品中硅岛尺寸大, 且在沉积温度低于 900 °C 的样品中数目少, 本文认为

其纳米硅带来的量子尺寸限制效应并非是引起 LPCVD 方法制备的氮化硅薄膜的发光峰的个数不同的主要原因.

4 结论

用 LPCVD 工艺制备, 使其反应气体 SiH₂Cl₂ 和 NH₃ 的流量比控制为 4 : 1 时, 在 800 ~ 950 °C 沉积的非晶的富硅的氮化硅薄膜在 330nm 激光激发下, 在室温下都观察到了一个或多个荧光发射现象, 由于生长条件和工艺不同, 导致了所形成的 SiN_x 膜中的能隙态和微观结构纳米硅表面的态密度不同, 因此我们实验结果表明, 其 PL 峰的个数和各个峰位的强弱, 与反应气体 SiH₂Cl₂ 的分解速率以及与相关的缺陷态密度和分布有关, 即与 SiN_x 生长过程中的动力学有关. 本文认为 LPCVD 生长的富硅的氮化硅薄膜的荧光发射峰位与薄膜中纳米硅的团簇及其随之带来的各种悬挂键有密切关系. 当沉积温度高于 900 °C 时, 在 SiN_x 膜中有利于出现 Si-O-Si, N-Si-O 等缺陷态, 因而在 Si₃N₄ 能隙中产生了较多的附加能级, 这是导致在室温下, 从富硅的 α-SiN_x H 中获得多个分立发射可见光的根本原因.

参考文献

[1] Wang Shanzhong, Li Daohuo. A study on laser-preparation and energy-level structure of nanometer sized -Si₃N₄ particles. Acta Physica Sinica, 1994, 43 (4) : 627 (in Chinese) [王善忠, 李道火. -Si₃N₄ 纳米粒子的激光法制备及能级结构研究. 物理学报, 1994, 43 (4) : 627]

[2] Mo Chimei, Zhang Lide, Xie Cunyi, et al. Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids. J Appl Phys, 1995, 73 (10) : 5185

[3] Molinari M, Rinnert H, Vergnat M. Correlation between structure and photoluminescence in amorphous hydrogenated silicon nitride alloys. Physica E, 2003, 16 : 445

[4] Gritsenko V A, Zhuravlev K S, Milov A D, et al. Silicon dots/ clusters in silicon nitride : photoluminescence and electron spin resonance. Thin Solid Films, 1999, 353 : 20

[5] Pei Zingway, Hwang H L. Formation of silicon nano-dots in luminescent silicon nitride. J Appl Surf Sci, 2003, 212/ 213 : 760

[6] Compagnini G, Galati C, Miliani C, et al. Dependence of photo-emission of amorphous silicon nitride thin films on their composition. Surface and Coatings Technology, 2002, 151/ 152 : 268

- [7] Liu Yuzhen, Shi Wanquan, Chen Zhijian, et al. Study on photoluminescence from N-implanted Si surface. Chinese Journal of Semiconductors, 1998, 19(9) :667 (in Chinese) [刘渝珍, 石万全, 陈志坚, 等. 注氮硅中光致发光现象及其机制的研究. 半导体学报, 1998, 19(9) :667]
- [8] Liu Yuzhen, Shi Wanquan, Han Yiqin, et al. Luminescence from silicon nitride film by LPCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(5) :517 (in Chinese) [刘渝珍, 石万全, 韩一琴, 等. LPCVD 氮化硅薄膜的室温可见光发射. 半导体学报, 2000, 21(5) :517]
- [9] Liu Yuzhen, Zhou Yuqin, Shi Wanquan, et al. Study of photoluminescence spectra of Si-rich SiN_x films. Mater Lett, 2004, 58 :2397
- [10] Chen Dapeng, Ye Tianchun, Xie Changqing, et al. Study of SiN_x film stress inlaid with silicon nanocrystals preparing by LPCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(12) : 1529 (in Chinese) [陈大鹏, 叶甜春, 谢常青, 等. LPCVD 制备纳米硅镶嵌结构氮化硅膜及其内应力. 半导体学报, 2001, 22(12) :1529]
- [11] Lucovsky G, Richard P D, Tsu D V, et al. Deposition of silicon dioxide and silicon nitride by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. J Vac Sci Technol A, 1986, 4(3) :681
- [12] Tsu D V, Lucovsky G, Mantini M J. Deposition of silicon oxynitride thin films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. J Vac Sci Technol A, 1987, 5(4) :1998
- [13] Grow J M, Levy R A, Fan X, et al. Growth kinetics and characterization of low pressure chemically vapor deposited Si₃N₄ films (C₄H₉)SiH₂ and NH₃. Mater Lett, 1995, 23 :187
- [14] Liu Xuejian, Zhang Junji, Sun Xingwei, et al. Growth and properties of silicon nitride films prepared by low pressure chemical vapor deposition using trichlorosilane and ammonia. Thin Solid Films, 2004, 460 :72
- [15] Philipp H R. Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials. J Non-Cryst Solids, 1972, 8 ~ 10 : 627
- [16] Robertson J. Electronic structure of silicon nitride. Philos Mag B, 1991, 63(1) :47

Photoluminescence of LPCVD Si-Rich SiN_x Films Deposited at Different Temperatures

Liu Yuzhen¹, Chen Dapeng², Wang Xiaobo¹, and Dong Lijun²

(1 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(2 Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract : Silicon-rich silicon nitride thin films prepared by LPCVD technique show visible photoluminescence (PL) emission at room temperature with one to five separate peaks. Based on TEM, IR, and XPS, we find that the films have the mosaic structure of silicon nanoclusters embedded in a silicon nitride solid. By choosing different deposition temperatures during the preparation of the samples, we can change the microstructure of the thin films and the defects in them, which causes the changes of the PL spectrum. This then provides us information about the luminescence mechanics of the silicon nitride thin films.

Key words : low pressure chemical vapor deposition; nano-silicon microstructure; SiN_x film; luminescence

PACC : 8155 H; 6855; 6860

Article ID : 0253-4177(2005)08-1553-05

Liu Yuzhen female professor. She is engaged in research on nano-materials.

Chen Dapeng male professor. He is engaged in research on materials and micro-processing technologies.

Received 16 July 2004, revised manuscript received 25 February 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics