

# 硅基双色发光图形的研制\*

李宁生 鲍希茂 廖良生 王振飞

(南京大学物理系和固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

**摘要** 本文提出一种制作硅基发光图形的方法,利用  $\text{SiO}_2$  作掩膜,通过  $\text{C}^+$  离子选区注入,退火处理及电化学腐蚀,使样品的单晶区形成多孔硅红-绿色发光区,注  $\text{C}^+$  区域形成多孔  $\text{SiC}$  的蓝光发射区域,构成双色发光图形.

**PACC:** 7855, 6170T

## 1 引言

硅单晶是微电子技术领域中不可缺少的材料,但是硅单晶的禁带宽度为 1.12eV,而且是非直接带隙结构,这使得它在发光器件方面的运用受到了限制.多孔硅在可见光波段范围有强的光致发光现象<sup>[1]</sup>,这一现象的发现,为硅基光电子材料的发展,硅基光电子集成和显示奠定了基础.人们很快地在多孔硅上得到了红、黄、绿光的发射<sup>[2]</sup>.为了在硅基材料上实现全色显示,有必要研究硅基材料上红、绿、蓝三基色的光发射,而不同颜色的图形显示是光显示方面的一个研究重点.我们已报道,在单晶 Si 片上注入高剂量的  $\text{C}^+$  离子经高温退火及电化学腐蚀,能够制成发射蓝光的硅基多孔  $\text{SiC}$ <sup>[3]</sup>,同时用离子注入法可以控制多孔硅发光图形的形成<sup>[4]</sup>.在此基础上,本文提出一种用硅基材料做成红、蓝或黄、蓝相间显示图形的方法,为硅基光显示研究做一些初步的探索.

## 2 实验

实验采用电阻率为  $5\Omega \cdot \text{cm}$ ,P 型硅抛光片,常规清洗后,样品直接进行  $\text{C}^+$  离子注入,或先经热氧化,光刻形成  $\text{SiO}_2$  掩膜图形,再作选区  $\text{C}^+$  离子注入,注入能量和剂量分别为 50keV,  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ .注入过的样品用  $\text{N}_2$  气保护,在  $1100^\circ\text{C}$  下退火 100min,使注  $\text{C}^+$  区与 Si 反应形成  $\beta\text{-SiC}$  沉淀镶嵌于 Si 中.将样品作为阳极,进行常规电化学腐蚀,溶液为 48%HF :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 2 : 1$ ,阳极电流密度为  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ .经过电化学腐蚀,注  $\text{C}^+$  区的 Si 将形成多孔硅,而  $\beta\text{-SiC}$  形成多孔  $\text{SiC}$ , $\text{SiO}_2$  掩蔽的单晶区将形成多孔硅.然后对样品进行光致发光谱(PL)测量.

\* 国家自然科学基金资助项目

李宁生 女,1961 年生,讲师,从事专业:半导体

鲍希茂 男,1934 年生,教授,从事专业:半导体

1996 年 4 月 21 日收到初稿,1996 年 6 月 6 日收到修改稿

### 3 结果与讨论

#### 3.1 多孔硅与多孔 SiC 的 PL 谱

在硅单晶片上,形成的多孔硅发光波长与量子尺寸有关<sup>[1,5]</sup>,改变腐蚀条件,可以改变多孔硅的孔度,使发光波长发生变化,孔度增大,发光峰位蓝移.在相同腐蚀液和腐蚀电流条件下,腐蚀时间分别为 5min, 10min, 15min, 多孔硅 PL 谱对应图 1 中的曲线 *a*、*b*、*c*. 随着腐蚀时间的增加,多孔硅的孔度增大,PL 谱峰位向短波长方向移动. 这样通过改变电化学腐蚀条件,可以控制多孔硅的发光波长,使之在红光与绿光范围内变化,波长最短可到黄绿光范围. 虽然已有报道,多孔硅经过一定的后处理可以得到蓝光发射<sup>[6, 7]</sup>,但是蓝光较弱,且不稳定. 我们利用离子注入可以得到稳定的多孔 SiC 蓝光发射<sup>[3]</sup>.

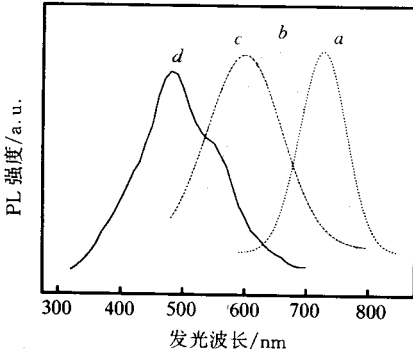


图 1 样品的 PL 谱

(*a*, *b*, *c* 为多孔硅样品的 PL 谱)

*a* 腐蚀时间 5min; *b* 腐蚀时间 10min;

*c* 腐蚀时间 15min; *d* 多孔 SiC 样品.

注  $C^+$  样品,经高温退火,形成约 150nm 厚的  $\beta$ -SiC 沉淀层. 用电化学腐蚀生成多孔硅和多孔 SiC 混合结构,测其 PL 谱. 图 1 曲线 *d* 是样品在激发波长为 260nm 条件下的 PL 谱. 样品的 PL 谱有二个可分辨的谱峰,波长位置大约在 480nm 和 560nm 附近, 560nm 峰位与相同条件制备的多孔硅对比样品的峰位完全一致,可以认为它来自样品注  $C^+$  区中多孔硅部分,而 480nm 峰来自多孔 SiC,随着  $C^+$  注入剂量增大,PL 谱中短波成分增大,由此可见,注入区存在两种发光成分,一种是多孔硅,一种是多孔 SiC. 在注入剂量为  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  情况下,PL 谱最高峰位在 480nm 左右,属于蓝光范围. 实验中发现,多孔 SiC 蓝光峰的位置主要与注入条件和退火条件有关,除腐蚀最初阶段外,基本不随腐蚀条件而变. 图 1 曲线 *d* 腐蚀时间 20min,蓝光峰的峰位为 480nm.

#### 3.2 不同温度退火对多孔硅与多孔 SiC 的影响

对多孔硅样品进行温度处理可使 PL 的强度和峰位发生变化. 图 2 中曲线 *a* 给出了多孔硅样品在 300~800°C 温度范围内  $N_2$  保护下退火 30min 后, PL 谱强度的变化. 当退火温度达到 600°C 时,PS 的 PL 强度已降为原来的百分之几,这主要是因为多孔硅的发光与其结构与表面状态有关<sup>[8, 9]</sup>,高温处理,改变了多孔硅的表面性质,表面 Si-H 键受到破坏,失去表面钝化层,使非辐射复合中心数目大大增加,因而导致发光淬灭. 而这种发光淬灭又可通过样品在 HF 中浸泡部分恢复. 而 SiC 中的 Si-C 键有较高的键能( $\sim 5.0 \text{eV}$ ),使 SiC 能够耐高温,有较好

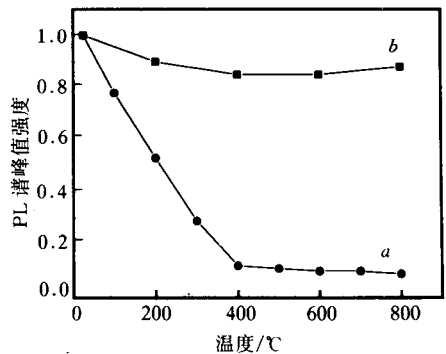


图 2 发光强度随退火温度的变化  
*a* 多孔硅; *b* 多孔 SiC.

的稳定性,图 2 曲线 *b* 为上述退火条件下,多孔 SiC 的 PL 谱强度的变化. 多孔 SiC 可以提供稳定的蓝光发射,并可用选区离子注入形成发光图形,而多孔硅则可提供红、黄、绿光发射,其发光波长与亮度可用腐蚀和退火条件控制,这样就可以在一块 Si 片上获得不同颜色的发光图形.

### 3.3 发光图形的制作

样品常规清洗后,采用热氧化工艺生长厚度为 500nm 的  $\text{SiO}_2$  层作为注入掩蔽层,并且光刻形成图形,图 3 给出其示意图,图中  $a=0.3\text{mm}$ ,  $b=0.1\text{mm}$  然后进行  $\text{C}^+$  注入,能量和剂量为  $50\text{keV}$ ,  $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ ,使没有  $\text{SiO}_2$  掩蔽的区域注入  $\text{C}^+$ ,而有  $\text{SiO}_2$  掩蔽的区域保留原来的单晶 Si 结构,图中阴影区为注  $\text{C}^+$  区域. 除去  $\text{SiO}_2$  膜后,样品经高温退火,使注  $\text{C}^+$  区域形成  $\beta\text{-SiC}$  沉淀层,然后进行电化学腐蚀. 测量它的光致发光谱. 图 4 中曲线 *a* 是样品的 PL 谱,测量时用 150W 的 Xe 灯作为光源,当激发光波长 260nm 时,样品有很强的光致发光,肉眼可见. 谱线 *a* 有明显的三个可分辨的谱峰,波长位置大约在 390nm、480nm 和 560nm 附近,样品中 560nm 峰位与相同腐蚀条件下得到的多孔硅对比样品的峰位(图 4 曲线 *b*)完全一致,可以认为它主要来源于没有注  $\text{C}^+$  区域的多孔硅光发射,样品中 480nm 的峰位,与注  $\text{C}^+$  对比样品的峰位相同(图 4 曲线 *c*),可以认为它来源于注  $\text{C}^+$  区域多孔 SiC 的光发射,而 390nm 峰位产生原因目前我们还不清楚. 在测量过程中,可以看到样品表面较明显的红、蓝光发射图形. 这样我们利用选区离子注入,在硅材料上形成了一定的红、蓝光发射图形. 由于多孔 SiC 的蓝光发射主要由注入条件决定,而多孔硅的发光波长与电化学腐蚀条件和退火条件有关,我们可以通过改变电化学腐蚀条件和退火条件,来改变样品中多孔硅部分的发光波长,控制发光图形中多孔硅部分的发光颜色,而多孔 SiC 的蓝光发射基本保持不变,这样就可以制作成不同本底颜色的蓝光发射图形.

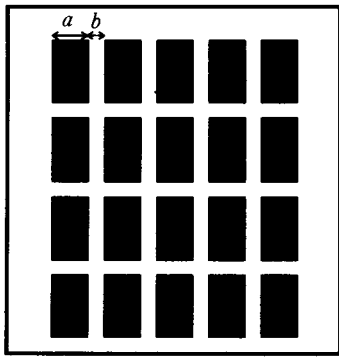


图 3 光刻图形示意图

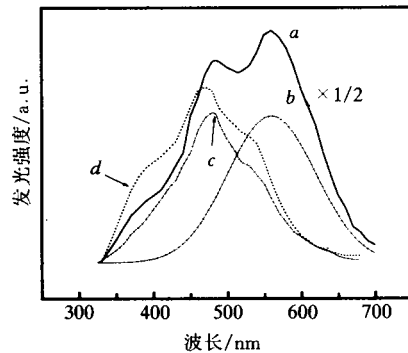


图 4 发光图形样品的 PL 谱

*a* 样品电化学腐蚀后的 PL 谱; *b* 多孔硅对比样品的 PL 谱;  
*c* 多孔 SiC 对比样品的 PL 谱; *d* 退火后样品的 PL 谱.

对发光图形样品进行  $\text{N}_2$  中  $600^\circ\text{C}$  退火,退火后样品的 PL 谱如图 4 曲线 *d* 所示. 与谱线 *a* 比较,480nm 的蓝光峰强度和峰位变化很小,而 560nm 的红光峰强度降低. 在 260nm 的激发光下,肉眼基本只看到样品中的蓝光发射图形,而原来的红光部分变得较弱,这样形成蓝光发射图形.

## 4 结 论

通过选区离子注入,以及不同条件的电化学腐蚀,可以得到以多孔硅红,黄,绿等不同颜色为背景的多孔 SiC 蓝光固定显示图形,同时可以用不同的退火条件,改变多孔硅部分的发光强度,控制图形显示中的本底强度,从而得到不同发光强度比的显示图形.

**致谢** 实验中得到了李联珠老师的帮助,感谢曾庆城教授在光谱测试方面给予的热情帮助,该工作得到了上海冶金所离子束实验室的支持.

## 参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046.
- [2] Fereydoon Namavar, H. Paul Maruska and Nader M. Kalkhoran, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 2514.
- [3] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 2382.
- [4] X. M. Bao and H. Q. Yang, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2246.
- [5] S. Shih, C. Tsai, K. H. Li, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 633.
- [6] X. Wang, G. Shi, F. L. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2363.
- [7] M. K. Lee and K. R. Peng, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 3159.
- [8] M. A. Tischier, R. T. Collins, J. H. Stathis *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 639.
- [9] Norio Ookubo, Haruhiko Ono, Yukinori Ochiai *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 940.

## Formation of Light-Emitting Si-Based Patterns

Li Ningsheng, Bao Ximao, Liao Liangsheng and Wang Zhenfei

*(Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructures,  
Nanjing University, Nanjing 210093)*

Received 21 April 1996, revised manuscript received 6 June 1996

**Abstract** A new method of fabrication of the Si-based light-emitting pattern is reported. Si samples were area-selectively implanted by carbon ion implantation through a SiO<sub>2</sub> mask. After thermal annealing and anodization, the light-emitting pattern has been obtained. The crystal area emits red light, while C<sup>+</sup> implanted region emits blue light.

**PACC:** 7855, 6170T