

# 硅衬底阳极氧化铝膜的荧光发射研究

吴俊辉, 邹建平, 朱 青, 鲍希茂

(南京大学 物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 报道了用电子束蒸发技术在硅衬底上沉积, 并于 15wt%  $H_2SO_4$ , 温度 25 和 40V 直流电压条件下阳极氧化铝膜的制备(膜厚约 400nm)。研究了该阳极氧化铝膜的红外吸收光谱(FTIR)、光致荧光光谱(PL)和荧光激发光谱(PLE)。发现其荧光光谱在 280 ~ 500nm 范围内由三个主发射带组成, 其峰值分别位于 312nm, 367nm 和 449nm。所有这三个 PL 带, 经分析都与阳极氧化铝膜中的氧空位缺陷有关。312nm 和 367nm 的发射带分别来源于与氧空位相关的  $F^+(1B^1A)$  和  $F(^3P^1S)$  中心, 而 449nm 带的来源仍须进一步的工作来证明。

**关键词:** 阳极氧化铝; 光致发光

中图分类号: O484.41 文献标识码: A 文章编号: 1000-7032(2000)01-0053-04

## 1 引 言

在当今半导体工艺中,  $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$  和  $Al_2O_3$  是三种主要的无机化合物钝化膜。其中  $Al_2O_3$  与另外两种材料相比, 具有显著的特点, 如: 对  $Na^+$  阻挡能力强, 抗辐射能力强、高介电常数(是  $SiO_2$  的 2 倍)等。制备  $Al_2O_3$  钝化膜的方法一般分为两类, 即化学气相沉积法和物理气相沉积法。溶液阳极氧化法(区别于等离子体阳极氧化)属于物理气相沉积法。由体材料 Al 的阳极氧化生成的致密阻挡型或阻挡层与多孔层的复合型钝化膜, 在现代工业中具有广泛的用途, 如: 防腐、耐磨、超过滤、装饰等。而对蒸发或溅射在 Si 和  $SiO_2$  衬底上的 Al 膜阳极氧化得到的  $Al_2O_3$  钝化膜, 主要被应用在半导体器件和大规模集成电路的设计和制造中。C. J. Dell Oca<sup>[1]</sup>曾采用椭圆技术, 研究认为对于阻挡型阳极氧化体材料 Al 与 Al 膜不存在显著的区别。X 射线衍射、选区电子衍射结构分析表明, 阳极  $Al_2O_3$  膜主要是非晶相, 随着电解电压、电解液温度等电化学参数的变化, 在非晶相中可以存在一部分  $\gamma-Al_2O_3$  或  $\gamma-Al_2O_3$  晶体<sup>[2]</sup>, 也可能含有  $\gamma-Al_2O_3$  晶体<sup>[3]</sup>。

文中主要讨论了 Si 衬底上生长的阳极  $Al_2O_3$  膜在低于蓝光波段的荧光发射(PL), 并结合荧光激发(PLE)光谱、傅里叶红外(FTIR)光谱结果

分析了荧光发射的来源。

## 2 实 验

在 P 型 100 晶向, 电阻率  $0.5\Omega \cdot cm$  的清洁硅片上, 首先采用电子束蒸发一层  $0.4\mu m$  厚的高纯(99.999%)Al 膜。蒸发条件如下: 电子枪电流为 0.5A, 电子枪电压为 10kV, 真空度  $2.5 \times 10^{-6} Pa$ , 生长速率 1.5nm/s。然后将镀有 Al 膜的硅片作为阳极, Pt 片作阴极, 浸入 15wt% 稀  $H_2SO_4$  溶液中, 通阳极氧化。阳极氧化方式选择直流恒压方式, 电压值设定为 40V。阳极氧化过程中通过水浴和磁力搅拌保持电解液的温度恒定在 25。实验中还通过串入电路的标准电阻和数据采集卡记录了  $I \sim t$  时间曲线, 当  $I \sim t$  时间曲线趋近于 0 时, 这时 Al 膜已全部被氧化, 切断电源。氧化结束后, 样品用去离子水反复淋洗, 以便清除掉吸附在膜表面和孔内部的电解液, 然后在  $N_2$  气中吹干。采用 FluoroMax-2 型荧光光谱仪测量了样品的 PL 和 PLE 光谱, 采用 Nicolet 170SX 型红外光谱仪室温下对样品进行了 FTIR 谱测试。

图 1 是硅衬底上  $Al_2O_3$  膜的 FTIR 谱。其中,  $3660 \sim 2941 cm^{-1}$  的吸收峰被指认为 Al-O-H 的伸展振动模, 而  $1158.7 cm^{-1}$  对应于 Al-OH 的弯曲振动模, 另外三个低于  $900 cm^{-1}$  的吸收峰  $773.5 cm^{-1}$ 、 $703.5 cm^{-1}$ 、 $594.5 cm^{-1}$  与 Al-O-Al 或

收稿日期: 1999-05-10; 修订日期: 1999-09-15

基金项目: 国家自然科学基金和国家攀登计划资助项目(批准号: 59832100)

作者简介: 吴俊辉(1972-)男, 江苏如皋人, 博士学位, 现主要从事硅基纳米半导体发光材料研究。

Si-O-Al 的伸展振动有关,  $1080\text{cm}^{-1}$  归因于 Al-OH 的弯曲振动吸收, 也可能来自  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面由于电场支持下的 O 迁移扩散进一步氧化到衬底 Si 产生的 Si-O-Si 的振动吸收, 图 1 中没有观察到明显的位于  $1696 \sim 1345\text{cm}^{-1}$  的 Al=O 振动吸收峰。

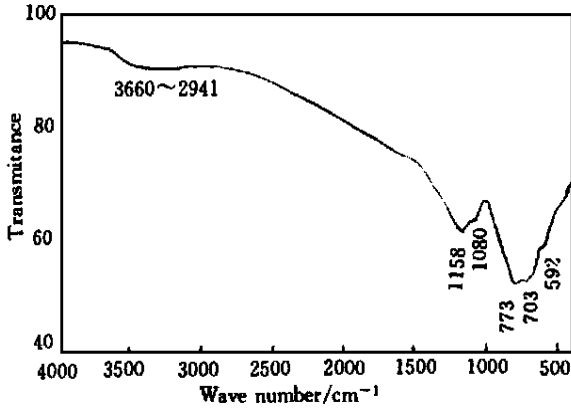


图 1 Si 衬底阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜 FTIR 谱

Fig. 1 FTIR spectrum of anodic alumina films on silicon substrate.

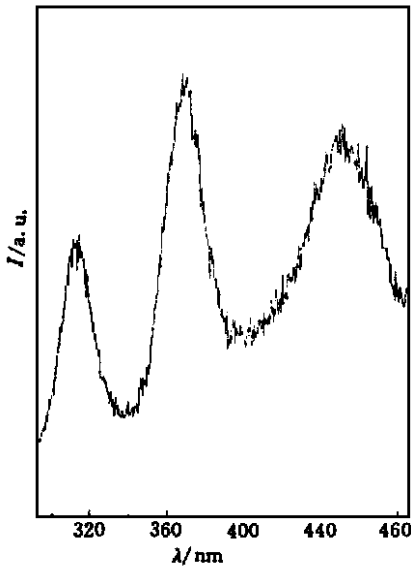


图 2 室温下 Si 衬底阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜荧光谱  
 $\lambda_{\text{ex}} = 260\text{nm}$

Fig. 2 PL spectrum of anodic alumina films on silicon substrate, RT,  $\lambda_{\text{ex}} = 260\text{nm}$

图 2 是样品低于蓝光波段的室温 PL 谱, 采用的激发波长等于  $260\text{nm}$ 。从图中可以清晰地分辨出三个荧光发射峰, 即位于  $312\text{nm}$ 、 $367\text{nm}$  两个锐荧光峰, 半高宽(FWHM)分别约  $0.016$  和  $0.019\text{eV}$ , 以及中心峰位在  $449\text{nm}$  的宽峰, 半高宽约为  $0.03\text{eV}$ 。实验中排除 PL 来自  $\text{SO}_4^{2-}$ , 以往的研究认为酸根离子或者酸根离子化合物, 可以充当着色中心, 引发光致荧光发射<sup>[4]</sup>。因为当

选择草酸溶液充当电解液时, 得到的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜同样包含有图 2 所示类似的三个荧光峰, 只是三个峰的峰位稍稍有些偏离。另外, 图 2 所示的 PL 谱也不可能是由过渡金属离子如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等沾污引起, 因为实验中所用到的电解液是 MOS 纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。所以, 图 1 中三个波长的荧光发射唯一可能来源就是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  本身或 Si 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的界面, 但是,  $260\text{nm}$  的紫外光在穿透  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜时, 传播过程中存在损耗, 即使考虑到孔对激发光的漫反射, 当激发光到达孔底部  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面处已是相当的弱, 因此激发与 Si 有关的发光中心效率将很低。另外, 即使与硅有关的发光中心能够被激发, 当 PL 在向膜表面传输时也会存在大部分损失, 因此可以将三个荧光峰均归结于来自  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

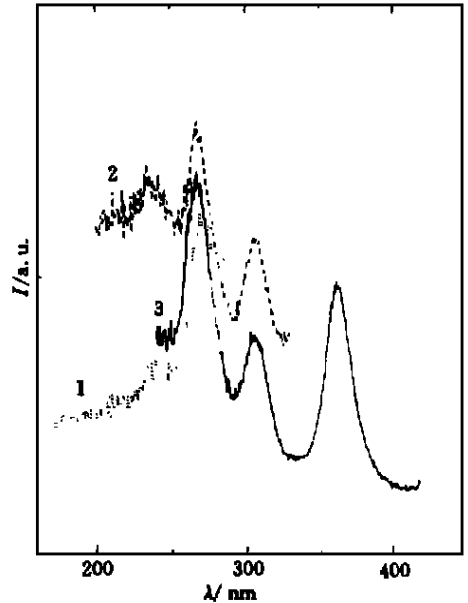


图 3 Si 衬底阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of anodic alumina films on silicon substrate, RT,  $\lambda_m(1-3) = 312\text{nm}$ ,  $367\text{nm}$ ,  $449\text{nm}$ .

为了进一步研究 Si 衬底上阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的 PL 谱, 分别以图 2 中  $312\text{nm}$ 、 $367\text{nm}$ 、 $449\text{nm}$  作为监测波长, 测量了 PLE 谱, 如图 3 所示, 扫描起始波长为  $200\text{nm}$ 。从图中可以看出,  $312\text{nm}$ 、 $367\text{nm}$ 、 $449\text{nm}$  三个荧光峰 PLE 具有类似的特征, 即它们都存在  $265\text{nm}$  的激发峰。同时, 长波长荧光峰又都可以被短波长的荧光峰激发, 因此可以初步得出结论, 图 2 中  $312\text{nm}$ 、 $367\text{nm}$  和  $449\text{nm}$  这三个荧光峰存在关联。

采用阳极氧化的方法, 一般得到的是包含  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的结构, 而  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  是介于非

晶相与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶相之间的一种过渡结构, 它与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的主要区别在于尖晶石结构的 O 排列中  $\text{Al}^{3+}$  的定向程度不同。由于 Al 过量, 这一点由阳极氧化生长过程决定, 因为当反应进入多孔层稳态生长阶段后, 通过阻挡层的漏电流有 30% 来自  $\text{Al}^{3+}$  [5], 因此反应结束后, 得到的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中必然含有过剩的铝, 则  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中 Al 和 O 的化学配比将偏离严格的 1.5 而大于 1.5。这一点从 FTIR 谱中与 H 有关的振动吸收峰明显, 而  $\text{Al}=\text{O}$  振动吸收峰不明显也可间接看出。O 不足, 必然会在阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  非晶网络或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶粒, 甚至  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶粒中导致大量的与 O 空位有关的缺陷, 则 312nm、367nm 两个比较锐的峰很接近于单晶  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中由  $\text{F}^+$  心和 F 心引起的 3.8eV (1B

1A) 和 3.0eV ( $^3\text{P}^1\text{S}$ ) 的荧光发射 [6-7], 即在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的非晶网络或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中可能含有和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中 F 心、 $\text{F}^+$  心类似的 O 缺陷, 但是由于它们中 O 空位周围的配位场与单晶  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  存在差异, 则对应的发光峰发生偏移自然得到理解。经假设, 图 4 给出了相应的发光跃迁能级图。如图所示, 价带电子 265nm 吸收后, 被激发到导带, 然后经 a、b、c 三个无辐射弛豫可分别到达三个发光中心 ( $\text{F}^+$  心、F 心和未知的 X) 的激发态, 最后在返回基态时给出三个发射峰。同理,  $\text{F}^+$  激发态的电子也可通过 d、e、F 中心激发态的电子也可通过 f 的弛豫传递能量。如此一来, 图 3 PLE 谱所示的 312nm 发射存在一个激发峰 265nm,

367nm 的发射有两个激发峰 265nm、312nm, 449nm 有三个激发峰 265nm、312nm、367nm 将可得到很好的解释。但是, 449nm 发射对应的 X 发光中心, 它的物理起源还有待于进一步研究。

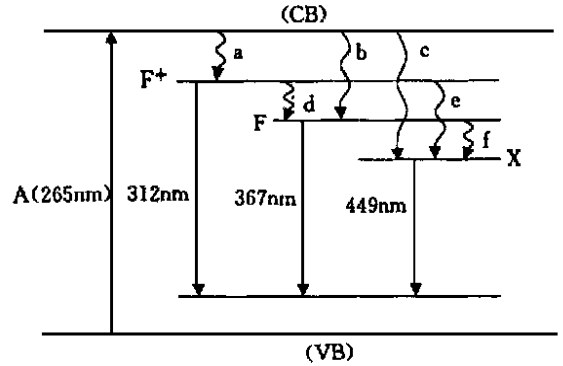


图 4 发光跃迁能级示意图

Fig. 4 Schematic representation of the energy levels for luminescent transitions.

总之, Si 衬底上阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的 PL 谱和相关测试表明, 通过阳极氧化得到的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜主要存在三个峰位在 312nm、367nm、449nm 左右的荧光发射, 荧光发射与 O 不足引入的缺陷有关, 其中, 312 nm、367 nm 初步分析认为是来自 F 心、 $\text{F}^+$  心过程, 而 449 nm 对应的 X 中心过程还有待于进一步研究。

致谢: 衷心感谢中科院长春物理所刘洪楷教授在能级图的构造等方面给予的悉心指教!

## 参 考 文 献

- [1] Conrad J Dell'oca. Properties and anodization of evaporated aluminum films studied by ellipsometry [J]. *Thin Solid Films*, 1975, **26**: 371.
- [2] Diggle J W, Dowine T C, Goulding C W. Anodic oxide films on aluminum [J], *Chem. Rev.*, 1969, **69**: 365.
- [3] Stirland D T, Bickneu R W, Kim K Y, Smith D, Devereux O F. Charge transfer processes during anodic polarization of aluminum [J]. *J. Electrochem Soc.*, 1976, **17**: 1789.
- [4] Zeng H L, Yang J C. *Electrolysis and Chemically Converted Films*[M], Beijing, Light Industry Press, 1987: 429 (in Chinese)
- [5] Siejka J, Ortega C. An  $\text{O}^{18}$  study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminum [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**: 883.
- [6] Evas B D, Stapelbroek M. Optical properties of the  $\text{F}^+$  center in crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1978, **18**: 7089.
- [7] Lee K H, Crawford J H Jr. Luminescence of the F center in sapphire [J], *Phys. Rev. B*, 1979, **19**: 3217.

# Study on Photoluminescence from Anodic Alumina Films Formed on Silicon Substrate

WU Jun-hui, ZOU Jian-ping, ZHU Qing, BAO Xi-mao

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

## Abstract

Anodic alumina films were prepared by anodization of  $\sim 400\text{nm}$  thick aluminum films evaporated on silicon substrate using electron beam in 15wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 25  $^\circ\text{C}$  under a constant DC voltage of 40V. FTIR, PL and PLE measurements were performed on those resulting Si-based anodic alumina films based upon which possible origin of the PL was discussed. All three PL peaks were analyzed to be related to oxygen-deficient defects emission similar to that in sapphire. Among them two sharp peaks centered at 312 nm, 367 nm were basically attributed to  $\text{F}^+$  and F center emission respectively while the origin for third broad 449 nm peak is still unknown and further detailed work is required.

**Key words:** anodic alumina; photoluminescence