

非晶硅薄膜的红外热敏特性*

马铁英^{1,2,†} 李 铁² 刘文平² 王跃林²

(1 中国计量学院光学与电子科技分院, 杭州 310018)

(2 中国科学院微系统与信息技术研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 用 PECVD 技术制备了不同掺磷比的非晶硅薄膜, 然后退火改性. 红外透射光谱揭示了薄膜内部的键合模式随生长工艺条件变化的规律; 测量和分析了非晶硅红外热吸收及电阻温度系数与薄膜结构之间的关系. 综合考虑非晶硅电阻率和电阻温度系数两个因素, 采用掺杂比 0.025, 退火温度 600°C 的薄膜样品进一步研究.

关键词: 非晶硅; 退火; 红外透射; 电阻温度系数

PACC: 7770; 7830L; 7850J

中图分类号: O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)11-2265-05

1 引言

作为感知红外辐射与输出信号间的桥梁, 热敏感元件是室温红外探测器的核心部件. 研究温度灵敏度高, 制备方法与 IC 工艺兼容的热敏感材料是实现低成本高性能的室温红外探测器关键. 红外热探测材料非晶硅薄膜, 电阻温度系数较高, 成本低廉, 大面积均匀性好, 可同硅微电子集成兼容, 非晶硅基红外热探测器是目前研究的热点^[1,2].

由于非晶硅也是研究薄膜晶体管、太阳能电池、图像传感器等大面积信息与能源器件的热点材料, 目前大部分基于非晶硅性能的研究集中于此相关应用上^[3,4]; 国内外红外热探测的报道则集中在红外热敏感元件的结构设计和低成本及实现单片集成上. 而对非晶硅作为热敏感材料的生长工艺与热电性能之间的研究鲜有详细研究报告.

为了获得适中的电阻率, 需对非晶硅进行掺杂. 生长过程中同时掺杂的原位掺杂法较离子注入、扩散两种常规掺杂技术而言, 具有杂质分布均匀、工艺步骤简单的优点. 原位掺杂法以 LPCVD 和 PECVD 为主, 与 LPCVD 相比, PECVD 具有较低的生长温度, 较高的生长速率(600°C 时, PECVD 法的生长速率是 LPCVD 的 10 倍左右)^[5].

基于以上原因, 作者采用 PECVD 技术在不同工艺条件下制备非晶硅热敏薄膜, 退火改性, 旨在获得更好的应用于非制冷红外探测非晶硅薄膜的优化生长条件, 为非制冷红外探测器的研究奠定良好基础.

由红外探测器的电压响应度公式^[6]

$$R_v = \frac{I_b \epsilon \text{TCRR}_d}{G \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (1)$$

其中 I_b 为偏置电流; G 为器件的热导. 可以得知要获

得一个高响应度的红外热探测元件必须有: 高的电阻温度系数 (TCR), 同低噪声前置放大器匹配的电阻 R_d , 高吸收率 ϵ 和低热导 G . G 值与器件的隔热设计密切相关, 改变非晶硅生长工艺条件对其影响很小, 实验重点为获得 R_d 匹配的情况下电阻温度系数和吸收系数较高的优化生长条件.

2 实验

实验采用英国 Oxford Instrument 生产的 Plasmalab 80 Plus 型 PECVD 系统制备 a-Si:H 薄膜, 沉积腔为电容耦合的平行板式. 通过专用软件可以控制沉积中的衬底温度、气体压力、反应气体组成及射频功率等参数. 其中, 反应气体为硅烷 (SiH_4), 稀释气体为氮气 (N_2). 具体沉积参数为, 反应气体 SiH_4 流量: 20sccm; 稀释气体 N_2 流量: 710sccm; 10% PH_3/N_2 流量: 0~10sccm; Ar 流量: 475sccm; 反应腔压强: 1.33Pa; 射频功率: 15W; 衬底温度: 250°C.

在此条件下制备了掺杂量不同的 6 组掺磷 a-Si:H 薄膜样品, 掺杂比 ($R = \text{PH}_3/\text{SiH}_4$) 为 0~0.05; 调整生长时间控制膜厚为 700nm; 对薄膜样品退火处理, 改变退火时间和退火温度以激活磷原子获得适中的电阻率. 采用两种衬底材料以适应不同测试手段需要: p 型 [111] 低掺高阻硅片透射率高不致掩盖薄膜信息, 用于 FTIR 测试; [100] 被氧化硅片 (氧化层厚度 6000nm) 绝缘不会影响薄膜电性能, 用来测试薄膜变温电阻率以求得电阻温度系数.

样品的红外透射光谱由 Nicolet Magna-IR 860 红外光谱仪测得. 为了测出薄膜的变温电阻, 将薄膜图形化成 $10 \times 100\text{nm}$ 的电阻条, 两端蒸发固定形状的铝电极, 合金化以获得最佳测试结果. 使用 Agilent 4156C 半导体特性分析仪测试样品的变温电阻, 算出电阻率和电

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2006CB300406) 和上海 AM 基金 (批准号: 0402) 资助项目

† 通信作者. Email: mty@cjl.edu.cn

2008-05-11 收到, 2008-07-21 定稿

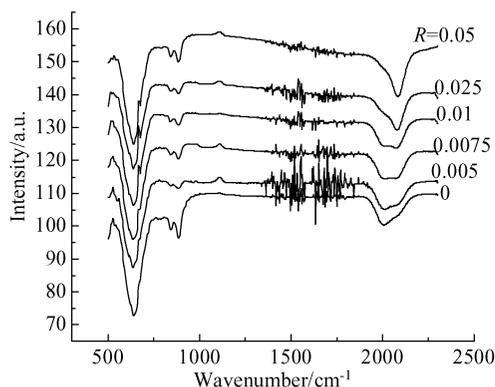
图 1 不同 PH_3/SiH_4 掺杂比条件下 a-Si:H 的红外透射谱

Fig. 1 FTIR spectra of a-Si before annealing at different doping ratios

阻温度系数.

3 结果与讨论

3.1 磷掺杂对非晶硅微结构的影响

由图 1 所示,本征样品在 640cm^{-1} 附近吸收峰对应 SiH_2 , SiH 的摇摆模; $840, 883\text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别由 $(\text{SiH}_2)_n$ 摇摆振动模和 SiH_2 的弯曲振动模所致; $1900\sim 2100\text{cm}^{-1}$ 范围内由 SiH_2 和 SiH 的拉伸振动模对应的两峰相互叠加而成,中心峰位在 2009cm^{-1} 处,位置更偏向于 SiH 组态对应的特征峰^[7].

随着掺杂比的增加, $(\text{SiH}_2)_n$ 和 SiH_2 组态所分别对应的波数为 $840, 883\text{cm}^{-1}$ 处特征峰的峰强逐渐增大; 在 $1900\sim 2100\text{cm}^{-1}$ 范围内叠加峰中, SiH 拉伸组态对应特征峰的峰强明显减弱, 相反 SiH_2 拉伸组态对应特征峰的峰强在急剧增加, 当掺杂比达到 0.0075 时, 呈现明显的双吸收峰, 掺杂比继续增加, SiH_2 组态的特征峰成为优势峰, 掺杂比为 0.05 时, SiH 组态特征峰基本消失, SiH_2 组态独立吸收峰中心峰位在 2082cm^{-1} 处. 表明掺杂比增加, SiH_2 组态逐渐代替 SiH 组态成为主要硅氢键合组态.

据推测在反应气氛中, PH_3 发生如下等离子体反应:



由于 $\text{Si}-\text{P}$ 键强度和 $\text{Si}-\text{H}$ 键差不多, 故(4)式的反应不可能占据主导地位, 即 P 原子直接以 P_3^0 组态进入薄膜中起到施主掺杂作用. 反应以(2)式进行, 一级产物 PH_2 脱氢比较困难, 易以配位键形式形成络合物 PH_2SiH_2 及 PH_2SiH_3 , 难以形成有效掺杂; 反应按(3)式进行, 由于 $\text{P}-\text{H}$ 键能稍大于 $\text{Si}-\text{H}$ 键, $\text{Si}-\text{H}$ 键易受到轰击而断裂, 一级产物 PH 有较大机率与 SiH 反应生成 $\text{Si}-\text{P}-\text{H}$ 键而可能形成有效掺杂. 掺杂比较低时, PH_3 在等离子气氛里反应充分, 分解方式以(3)式为主, PH 为一级分解产物与 SiH 反应形成 $\text{Si}-\text{P}-\text{H}$ 键, 补

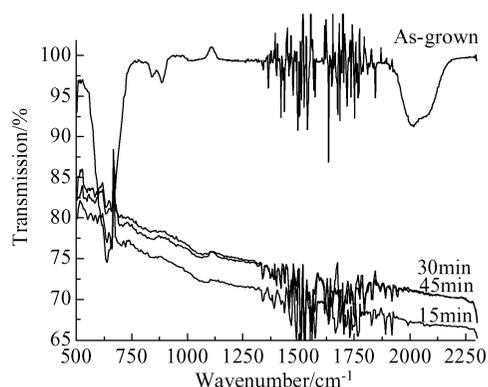


图 2 掺杂比 0.01 样品退火时间不同的红外透射谱

Fig. 2 FTIR spectra of a-Si with 0.01 doping ratio at different annealing times

偿悬挂键缺陷, 造成若干低势垒区诱发成核长大, 核内贫氢区倾向于以 $\text{Si}-\text{H}$ 键为主的键合. 掺杂比增大, PH_3 浓度过大, 一级分解产物可能以 PH_2 为主, 加上 PH_3 的一、二级产物将与 SiH_4 的一、二级产物发生更复杂的三级反应, 将生成 $\text{Si}-\text{P}-\text{H}$ 的化合物, 使整个网络结构更倾向于无序, 宏观及微观缺陷区域以 $\text{Si}-\text{H}_x$ ($x = 2, 3$) 键合为主.

如图 2 所示, 掺杂比为 0.01 的样品在 600°C 退火, 退火仅 15min 后不同波数的特征峰全部消失, 表明热处理后, 各种 $\text{Si}-\text{H}$ 键合形式受热能的作用而断裂, H 原子从无规网络中脱离出来. 较退火前, 透射率显著降低, 退火 30min 后, 非晶硅薄膜到达平衡态, 透射率大小趋于稳定. 故后文如无额外说明, 退火时间固定为 30min.

图 3 中, 在我们感兴趣的 $830\sim 1250\text{cm}^{-1}$ (大气窗口) 波段, 对比掺杂比 0.01, 退火温度不同的样品, 发现热敏薄膜厚度相同的条件下, 退火温度越高 ($500\sim 700^\circ\text{C}$), 薄膜透射率就越低. 反射光和进入膜层的光束将分别在基片和薄膜中来回多次反射, 根据多光束相干叠加原理, 可推算出样品总的光强透过率为^[8]

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{e^{\text{ad}} + R_1 R_2 e^{-\text{ad}} - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos\phi} \quad (5)$$

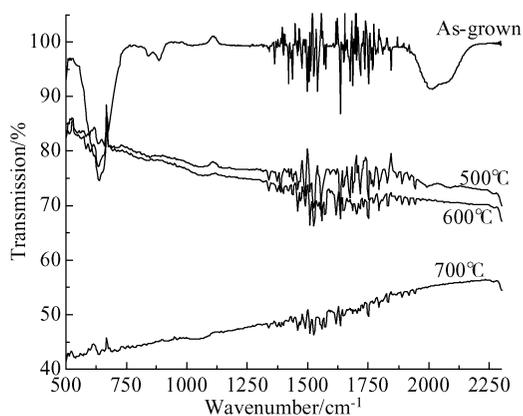


图 3 掺杂比 0.01 样品退火温度不同的红外透射谱

Fig. 3 FTIR spectra of a-Si with 0.01 doping ratio at different annealing temperatures

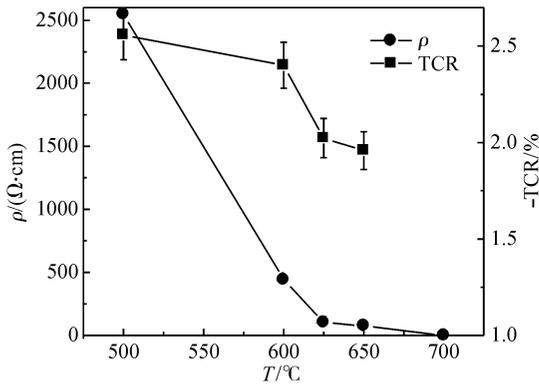


图 4 掺杂比为 0.01 样品不同温度退火后的电阻率和电阻温度系数
Fig. 4 Resistivity and TCR for films with doping ratio of 0.01 at different annealing temperatures

其中 R_1 和 R_2 分别为空气/薄膜和薄膜/衬底界面的反射率; d 为薄膜厚度; α 是非晶硅样品光吸收系数. R_1 和 R_2 的大小取决于样品的组分和密度, 可近似为一常量, 透过率大小主要取决于非晶硅薄膜的光吸收系数. 而光吸收系数与 E_{OPT} 存在如下关系^[9]

$$\frac{\alpha(\lambda)hc}{\lambda} = B\left(\frac{hc}{\lambda} - E_{OPT}\right)^2 \quad (6)$$

其中 B 是与材料性质有关的常数.

经过热处理, 样品退火温度上升, 光吸收系数上升, 表明薄膜样品的光学禁带宽度下降.

据推测, 非晶/微晶相变过渡区附近沉积薄膜样品中的无序成分使薄膜的光学跃迁的动量选择定则放松, 因此原有的禁戒模式获得不同程度的激活, 增大了薄膜的光吸收系数; 同时, 随着退火温度的增加, 非晶硅薄膜无规网络的结构缺陷, 定域态密度将下降, 光学禁带宽度 E_{OPT} 也降低.

3.2 非晶硅电阻率随掺杂和退火条件改变的关系

我们根据电阻温度系数的定义式

$$TCR = \frac{1}{\rho} \times \frac{d\rho}{dT} = \frac{d \ln \rho}{dT} \quad (7)$$

可以计算不同条件下制备样品的 TCR 值, $\ln \rho(T)$ 随温度 T 变化的关系曲线斜率就是我们要求的电阻温度系数. 通过测量发现, $\ln \rho(T)$ 随温度 T 变化规律基本上呈线性, 说明电阻温度系数数值为一常量, 不随温度的变化而变化.

未退火处理及退火温度低于 500°C 的范围内, 不同掺杂比的样品电阻率非常高接近绝缘, 这不利于非晶硅红外探测的作用. 图 4 中, 退火温度从 500°C 开始增加, 每组样品的电阻率和电阻温度系数急剧减小. 当退火温度达到 700°C 时, 电阻率较退火温度为 500°C 时降低了 5~6 个数量级, 此时由于电阻率太小, 随着环境温度的变化测量误差较大, 故不能准确计算出电阻温度系数.

如图 5 所示, 退火温度固定 600°C 时, 随着掺杂比的增加, 薄膜的电阻率和电阻温度系数降低; 样品的退火时间由 15min 增加到 30min (图 6 所示), 电阻率和电阻温度系数值有了明显的提高, 继续增加退火时间, 两值

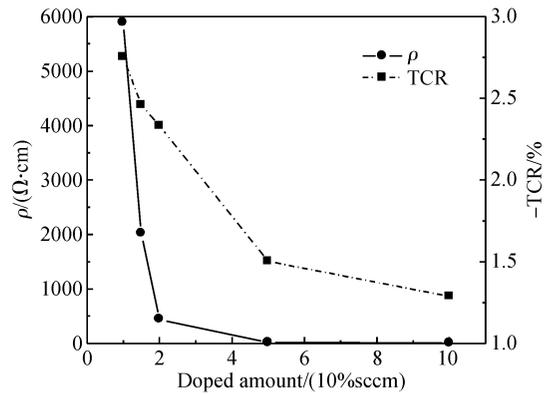


图 5 不同掺杂比样品 600°C 退火后的电阻率和电阻温度系数
Fig. 5 Resistivity and TCR for films at different doping ratios

有轻微的下降, 表明热处理对样品的热电灵敏性能有一优化的退火时间, 当退火时间为 30min 时, 样品的电阻温度系数最大.

Lu^[10] 提出的晶界陷阱模型能解释电阻率的温度特性. 模型认为薄膜电阻是由许多单晶硅小晶粒串联而成, 晶粒间界是厚度为 δ 的无定形硅, 存在高密度的悬挂键和缺陷形成载流子陷阱, 能俘获自由载流子而使晶界带电形成多子势垒, 高度为 qV_B , 晶界两侧形成厚度为 W 的耗尽层. 在温度不太高的情况下, 晶粒尺寸与耗尽层宽度 W 相比不大.

把晶界势垒看成背靠背的双肖特基势垒, 在外加偏压远小于 $2k_0 TN_q/q$ (N_q 为串联晶粒数) 条件下, 晶界电阻率为

$$\rho_b = \frac{\sqrt{2\pi m_h k_0 T}}{2wq^2 P(0)} e^{\frac{qV_B}{k_0 T}} \quad (8)$$

其中 $P(0)$ 为晶粒中性区空穴浓度; m_h 为空穴的有效质量.

测量的温度范围内可忽略载流子的本征激发, 忽略载流子的简并效应, 认为 $P(0) \approx N_A$ (N_A 为掺杂浓度, 基本与温度无关)

$$\rho(T) \approx \frac{\sqrt{2\pi m_h k_0 T}}{q^2 LN_A} e^{\frac{qV_B}{k_0 T}} \quad (9)$$

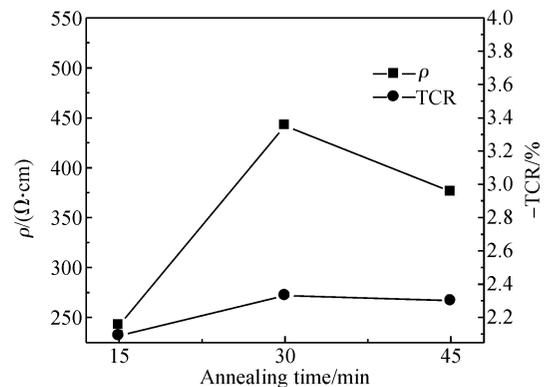


图 6 掺杂比为 0.01 样品不同时间退火后的电阻率和电阻温度系数
Fig. 6 Resistivity and TCR for films with doping ratio of 0.01 at different annealing times

表 1 掺杂比不同样品退火后电阻率和 TCR 值

Table 1 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})/\text{TCR}(-\%)$ for annealed films at different doping ratios

掺杂比	500°C	600°C	625°C	700°C
0.005	*	5895/2.751	1645/2.558	0.0028/*
0.0075	*	2020/2.457	526/2.401	0.0027/*
0.01	2548/2.61	442/2.331	103/2.023	0.0026/*
0.025	545/2.336	15.65/1.502	15.07/1.38	0.0018/*
0.05	167/2.095	5.88/1.287	*	*

* 表示电阻率太大或太小,超出量程.

由(9)式可见,影响多晶硅电阻温度特性的主要参数是晶界势垒高度、掺杂浓度和平均晶粒尺寸.多晶硅电阻率随势垒高度的增加呈指数上升,而与掺杂浓度和平均晶粒尺寸大小的变化为反比关系,势垒高度在所有因素中起主导作用.

对样品进行退火处理,内部结构的络合物、各种 Si—P—H 键合及 Si—P—H 化合物由于热能的作用,H 键断裂而形成 Si—P 键合,真正实现 P 原子作为施主掺杂的作用,载流子增加;而且这种“激活”方式有效地补偿了其中的悬挂键缺陷,使晶界势垒高度降低.故增加掺杂比和提高退火温度,有效“激活”的 Si—P 键合数量增加,势垒高度降低,样品电阻率减小.

由表 1 可知:薄膜的电阻率越高,电阻温度系数就越大.高电阻率的非晶硅薄膜具有较高的激活能 ΔE ,而激活能与电阻温度系数具有如下关系:

$$\text{TCR} = -\frac{\Delta E}{kT^2} \quad (10)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数; T 为测试温度.

作者着重对掺杂比为 0.01 的薄膜进行研究,作为优良的热敏电阻材料,一方面要求其 TCR 值要尽可能的大,以得到最佳的红外探测性能;另一方面,薄膜电阻需要一定的数值,以得到比较理想的响应率;同时由于功耗和电源电压的限制,阻值不能过大,需要保持在一定范围内(10~100 Ω),掺杂比 0.01 的样品 600°C 退火后 TCR 较高(-2.231%),但电阻率稍大(442 $\Omega \cdot \text{cm}$);可采用提高掺杂比或增加退火温度两种方式降低电阻率.由于前者可控性比后者好,我们适当增加掺杂比至 0.025,得到一组薄膜样品,进行进一步地非制冷红外探测器研究,可得样品电阻率和电阻温度系数分别为

15.65 $\Omega \cdot \text{cm}$ 和 -1.502%.

4 结论

采用 PECVD 技术制备掺磷的非晶硅薄膜,再退火改性.用红外透射光谱分析样品键合模式.实验表明:掺杂比变大,SiH 组态减少,SiH₂ 组态增加,薄膜质量变差;对样品退火处理,H 原子从无规网络中脱离出来.退火时间为 30min 薄膜结构达到稳定;随着退火温度的增加,红外光吸收系数增加.

样品电阻率和电阻温度系数测量表明:电阻率和电阻温度系数随掺杂浓度的增加而减小,随退火温度的升高而降低.综合考虑电阻率和电阻温度系数,采用掺杂比 0.025,退火温度 600°C 的薄膜样品做进一步研究,为室温红外探测器的研究奠定了良好的材料基础.

References

- [1] Garcia M, Ambrosio R, Torres A. Bolometers based on amorphous silicon germanium alloys. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 338: 744
- [2] Torres A, Kosarev A, Garcia Cruz M L, et al. Uncooled micro-bolometer based on amorphous germanium film. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 329: 179
- [3] Robertson J. Materials science: Crystallization of silicon ideas. *Nature*, 2002, 418: 30
- [4] Akasaka T, He D, Miyamoto Y, et al. Growth of polycrystalline silicon thin films on glass. *Thin Solid Film*, 1997, 296: 2
- [5] Xu Jingping, Yu Yuehui, Peng Zhaolian. Doping of polysilicon films by PECVD and LPCVD. *Journal of Huazhong University of Science & Technology*, 1995, 23: 199
- [6] Unewisse M H, Craige B I, Watson R J, et al. The growth and properties of semiconductor bolometers for infrared detection. *SPIE*, 1995, 2554: 43
- [7] He Yuliang. *Amorphous semiconductor physics*. Beijing: Higher Education Press, 1989
- [8] Yu Yunpeng, Sun Shunhui, Huang Chong. Effect of optical characteristics of substrate on optical transmission spectra of film. *Physics Experimentation*, 2004, 5: 37
- [9] Qian Xiangzhong. Study of absorption coefficient of hydrogenated amorphous silicon. *Vacuum Electronics*, 2004, 2: 20
- [10] Lu N C C, Gerzberg L, Lu C Y, et al. Modeling and optimization of monolithic polycrystalline silicon resistors. *IEEE Trans Electron Devices*, 1981, ED-28: 818

Thermal Sensitive Characteristics of Phosphor-Doped Hydrogenated Amorphous Silicon by PECVD*

Ma Tieying^{1,2,†}, Li Tie², Liu Wenping², and Wang Yuelin²

(1 College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(2 State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A hydrogenated amorphous silicon of different phosphor doping concentrations is fabricated by PECVD. FTIR spectra and TCR of a-Si:H are obtained after annealing at different temperatures and times. The structure and bonding of the film are decided by different annealing conditions, leading to the change in the thermal and electric characteristics. Lu's model is used to explain the phenomena, and an optimum preparation is attained with a doping ratio of 0.025 and an annealing temperature of 600°C.

Key words: amorphous silicon; annealing; FTIR; temperature coefficient resistance

PACC: 7770; 7830L; 7850J

Article ID: 0253-4177(2008)11-2265-05

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB300406) and the AM Fund of Shanghai City (No. 0402)

† Corresponding author. Email: mty@cjl.u.edu.cn

Received 11 May 2008, revised manuscript received 21 July 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics