

原位氧化硅钝化层对氧化钒薄膜光电特性的影响

孔令德¹, 方辉², 魏虹¹, 刘礼¹, 周润生¹, 铁筱滢¹, 杨文运², 姬荣斌¹

(1. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 2. 北方广微科技有限公司, 北京 100089)

摘要: 氧化硅(SiO_x)原位钝化层对氧化钒(VO_x)薄膜电学特性的影响分析旨在改善像元微桥结构的光学吸收特性, 提高热敏 VO_x 薄膜层的方阻和电阻温度系数(TCR)稳定性。采用离子束溅射沉积50 nm VO_x 薄膜后, 紧接着沉积30 nm SiO_x 钝化层。通过原位残余气体分析仪(RGA)和衬底温度控制, 调节氧化钒薄膜中的氧含量, 分析了 VO_x 单层膜、 SiO_x/VO_x 双层膜的电学特性随工艺温度的变化规律, 原位残余气体分析仪(RGA)和150℃加温工艺提高了 VO_x 热敏层薄膜的方阻和电阻温度系数稳定性。

关键词: 离子束溅射沉积; SiO_x/VO_x 双层膜; 残余气体分析仪(RGA); 电阻温度系数(TCR)

中图分类号: TN215 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2015)04-0319-04

The Photoelectrical Properties of VO_x Film by As-deposited SiO_x Dielectric Layer

KONG Ling-de¹, FANG Hui², WEI Hong¹, LIU Li¹, ZHOU Ruan-sheng¹, TIE Xiao-ying¹

YANG Wen-yun², JI Rong-bin¹

(1. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China; 2. North Guangwei Integrated Circuits Inc., Beijing 100089, China)

Abstract: The photoelectrical properties of VO_x film by as-deposited SiO_x dielectric layer is proposed to enhance infrared ray absorption coefficient of pixel microbridge, and improves square resistance and TCR stability of VO_x active film. In this paper, we prepare a series of 50nm VO_x films by ion beam sputter deposition and then 30 nm SiO_x film are deposited. We bring in RGA and temperature condition as technical parameters to adjust Oxygenic content of VO_x films, and test electrical properties of VO_x film and SiO_x/VO_x film stack, which improves square resistance and TCR stability of VO_x active film.

Key words: ion beam sputter deposition, SiO_x/VO_x film stack, residual gas analyser, temperature coefficient of resistance

0 引言

VO_x 薄膜对红外线的强烈吸收主要发生在14 μm 以上, 属于载流子吸收。对12 μm 以下的吸收可以忽略, 在12~14 μm 的吸收则是随波长增强。氮化硅(SiN_x)由于其杨氏模量大且电绝缘性能优异, 早已成为众多MEMS器件的悬臂梁材料。作为红外吸收材料, SiN_x 薄膜在波长11 μm 附近有一个吸收峰, 整体吸收能力则在10~13 μm 的范围, 在8~10 μm 的范围吸收比较弱, 对于300 K的红外辐射来说, 这个波段的红外辐射能量占了8~14 μm 波长范围总能量的35%, 因此有必要提高探测器在8~10 μm 的红外吸收能力。 SiO_x 薄膜因其与 VO_x 薄膜直接接触时, 可以在室温附近稳定 VO_x 中的O元素含量, 同时在8~10 μm

波段又具有较高的红外吸收特性, 因此常作为8~14 μm 波段有效吸收膜层材料。

本文采用离子束溅射工艺和残余气体分析仪(RGA)监测 VO_x 薄膜沉积过程中的氧气氛围含量辅助手段制备了 VO_x 薄膜^[1-5], 并采用原位切换至 SiO_2 靶材的方式, 后续离子束溅射沉积了 SiO_x 钝化层薄膜^[6-8]; 采用傅里叶红外光谱仪分析了 VO_x 、 SiO_x 、 SiN_x 薄膜的光吸收特性^[9]; 采用原子力显微镜(AFM)、X射线光电子能谱表征了 VO_x 薄膜的显微结构; 采用真空探针台测试了 VO_x 单层膜、 SiO_x/VO_x 双层膜方阻样品的方阻值和电阻温度系数值。

1 氧化钒薄膜、 SiO_x 和 SiN_x 钝化层薄膜光学吸收特性分析

收稿日期: 2014-12-29; 修订日期: 2015-04-01.

作者简介: 孔令德(1981-), 男, 云南人, 在读博士研究生。主要从事非制冷红外焦平面器件结构设计、可靠性研究工作。

为了获得 VO_x 薄膜的光学吸收特性色散关系曲线, 实验在 $\text{n-Si}(100)$ 衬底上, 离子束溅射制备了 VO_x 薄膜样品, 采用傅里叶红外光谱仪测试了 VO_x 薄膜样品的吸收谱, 以下是得到的 VO_x 薄膜消光系数色散关系曲线图 1。在图中的 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 波段, VO_x 薄膜消光系数峰值位置为 $11.7\ \mu\text{m}$, 峰值消光系数为 0.3。

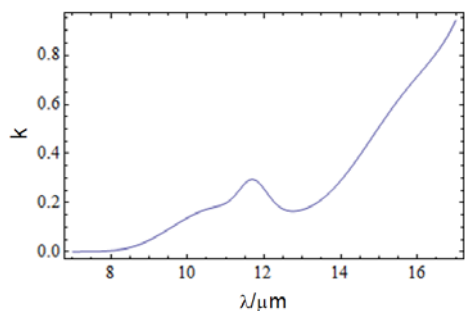


图1 VO_x 薄膜消光系数的色散曲线图

Fig. 1 Dispersive curve of extinction coefficient of VO_x film

同理, 通过离子束溅射工艺制备了 SiO_x 薄膜, 等离子体增强化学气相沉积工艺制备了 SiN_x 薄膜, 采用傅里叶红外光谱仪测量 SiO_x 薄膜和 SiN_x 薄膜样品的吸收谱, 以下是 SiO_x 薄膜和 SiN_x 薄膜消光系数色散关系对比曲线图 2。可以发现: SiO_x 薄膜在 $8.0\sim 9.5\ \mu\text{m}$ 波段的消光系数优于 SiN_x 薄膜, 消光系数峰值位置为 $9.2\ \mu\text{m}$, 峰值消光系数为 2.7; SiN_x 薄膜在 $9.5\sim 15.0\ \mu\text{m}$ 波段的消光系数优于 SiO_x 薄膜, 消光系数峰值位置为 $11.5\ \mu\text{m}$, 峰值消光系数为 2.1。

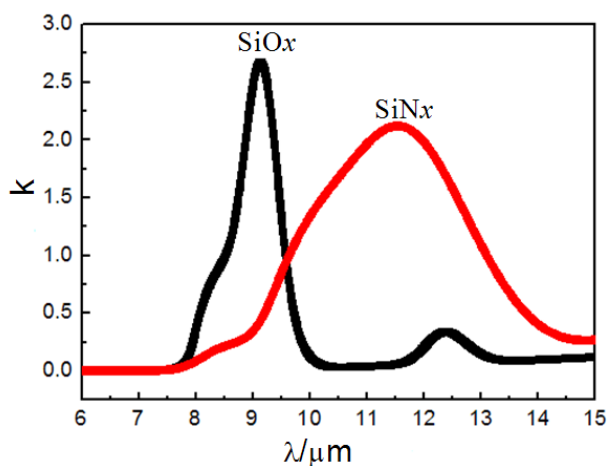


图2 SiO_x 薄膜和 SiN_x 薄膜消光系数的色散曲线图

Fig.2 Dispersive curves of extinction coefficient of SiO_x film and SiN_x film

2 VO_x 单膜层电阻温度系数试验分析

在离子束溅射沉积 VO_x 薄膜过程中, 采用残余气体分析仪 (RGA) 监测生长腔室内氧含量。如图 3 所示, 室温条件下, 沉积时间 (或厚度) 系列 VO_x 薄膜方

阻样品的电阻温度系数分别为 $-2.23\%/K$ 、 $-2.12\%/K$ 、 $-2.28\%/K$ 和 $-2.37\%/K$, 较为一致, 厚度对电阻温度系数无明显影响; 另一方面, 当沉积时间超过第二点的 877 s 后, 随沉积时间增加, VO_x 薄膜厚度增加, VO_x 薄膜方阻值落在一个缓变区间内, 因此本文后续 VO_x 薄膜离子束溅射工艺中, 均固定沉积时间为 877 s, 制备的 VO_x 薄膜厚度均为 50 nm 左右。

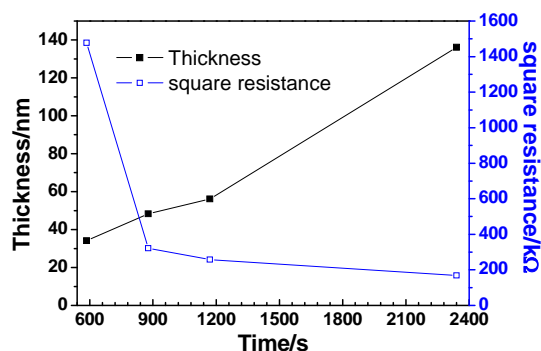


图3 氧化钒薄膜沉积时间与厚度、方阻关系图

Fig.3 The relationship of deposition time of VO_x film with thickness and square resistance

图 4 给出了沉积时间 877 s 时 VO_x 薄膜样品表面形貌的 AFM 图, 其扫描范围分别为 $20\ \mu\text{m}\times 20\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 。 VO_x 薄膜表面平整致密、晶粒大小约为 200 nm, 表面均方根粗糙度约为 1.65 nm。

同时, 为确定 VO_x 薄膜中 V 的化学状态, 对氧化钒薄膜进行了窄扫描 XPS 谱分析, 并以 284.6 eV 的 $\text{C}1s$ 峰为标准进行峰位校正, $\text{V}2p_{3/2}$ 峰的分峰拟合结果如下图 5 所示。513.4 eV 处曲线 3 的 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰对应于 V^{3+} 的 V-O 键; 515.5 eV 处曲线 2 的 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰最强, 对应于 V^{4+} 的 V-O 键; 517.54 eV 处曲线 1 的 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰对应于 V^{5+} 的 V-O 键。表明薄膜中 V 的价态主要为 +4 价, 同时还有 +3 和 +5 价的 V 存在。

3 SiO_x/VO_x 双膜层电阻温度系数试验分析

前期制备的无钝化层保护的 VO_x 薄膜, 在洁净工房放置一段时间后, 方阻值会发生变化, 经过 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析后, 发现 VO_x 薄膜表层氧含量较内部高, 方阻值较刚从生长腔室取样测试时会偏差约 $\pm 5\%$ 。由此, 需考虑后续钝化层工艺, 以稳定 VO_x 薄膜方阻值。本文后续实验时, 在离子束溅射沉积 VO_x 热敏层薄膜后, 采用与 VO_x 敏感膜层相同的制备条件, 通过切换至 SiO_2 靶材的方式, 紧接着原位离子束溅射沉积了厚度 300 Å 的 SiO_x 钝化层, 形成 SiO_x/VO_x 双膜层样品。

图 6 是衬底室温 ($25^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$) 条件下, SiO_x/VO_x

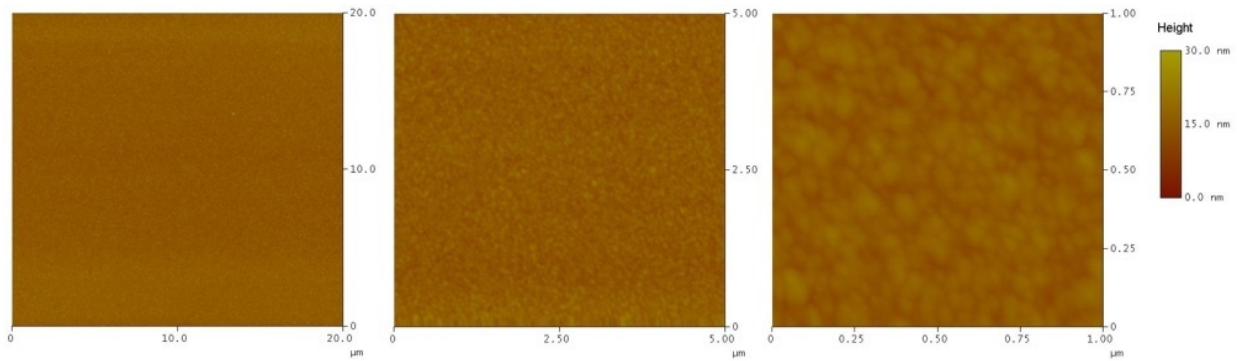


图 4 VO_x 薄膜表面形貌 AFM 图

Fig.4 VO_x film surface AFM images

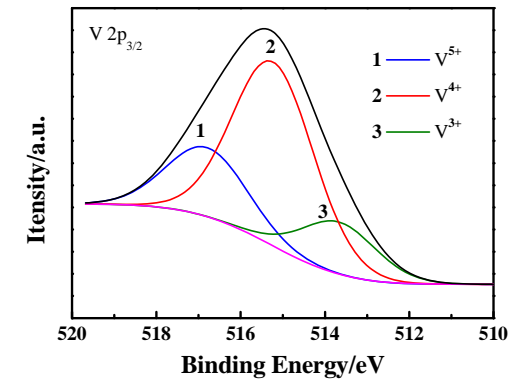


图 5 VO_x 薄膜中 V 的窄扫描 XPS 谱

Fig.5 V spectra of Narrow-scan XPS in VO_x thin film

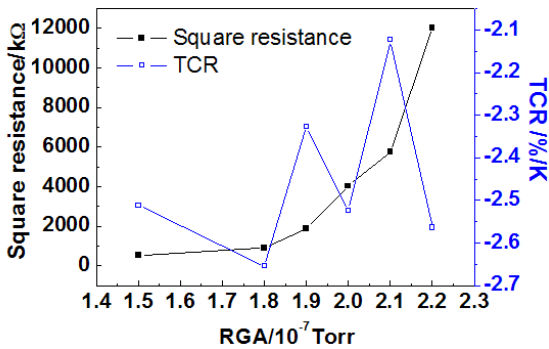


图 6 衬底室温条件，SiO_x/VO_x 双膜层方阻、电阻温度系数与 RGA 氧含量的关系曲线

Fig.6 The square resistance and TCR stability of SiO_x/VO_x film stack by RGA and room temperature condition

双膜层样品的方阻值、电阻温度系数（TCR）值与残余气体分析仪（RGA）监测氧气氛围含量的对应关系图。可以发现：SiO_x/VO_x 薄膜的方阻值随 RGA 测试氧含量值近似呈指数增加；VO_x 薄膜方阻样品的电阻温度系数值虽然均在 -2.0%/K 以下，但变化规律不确定，表明室温工艺的 SiO_x/VO_x 双膜层电学参数稳定性有待提高。

图 7 是 150℃ 衬底加热条件下，SiO_x/VO_x 双膜层样品的方阻值、TCR 值与 RGA 测试氧氛围含量的对应关系图。同理，在 150℃ 衬底加热条件下，得到

的 SiO_x/VO_x 薄膜方阻值随 RGA 监测氧气氛围含量值近似呈指数增加。此外，较室温工艺，获得相同方阻值时，加温工艺对氧含量的需求增加，分析认为，加温工艺使得 VO_x 薄膜层结晶质量提高，方阻值降低，需增加 VO_x 膜层的氧含量，提高方阻值，以抵消结晶引起的方阻值降低量；另一方面，VO_x 薄膜方阻样品的电阻温度系数值均在 -2.0%/K 以下，且随方阻值增加，电阻温度系数绝对值也增加，变化规律明显，表明加温工艺有助于提高 SiO_x/VO_x 双膜层电学参数的稳定性，也有助于采用 RGA 监测氧气氛围含量，准确控制 VO_x 薄膜方阻值。

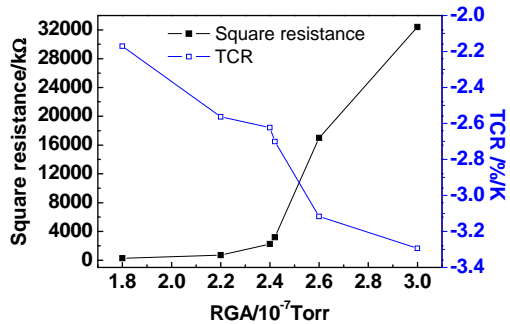


图 7 衬底 150℃ 加热条件 SiO_x/VO_x 双膜层方阻、电阻温度系数与 RGA 氧含量的关系曲线

Fig.7 The square resistance and TCR stability of SiO_x/VO_x film stack by RGA and 150℃ temperature condition

4 结论

通过分析 VO_x 薄膜在 8~14 μm 波段的光吸收特性后，采用了氧化硅（SiO_x）原位钝化氧化钒（VO_x）薄膜的工艺实验。一方面，改善了 VO_x 薄膜热敏层在长波 8~14 μm 波段的光学吸收特性；另一方面，结合衬底加温和原位残余气体分析氧气氛围含量，有效提高了 VO_x 热敏层薄膜材料的方阻和电阻温度系数稳定性。

参考文献：

[1] Rogalski A. Infrared detectors for the future[J]. ACTA PHYSICA POLONICA A, 2009, 116: 389-406.

- [2] Jun Dai. Low temperature fabrication of VO_x thin films for uncooled IR detectors by direct current reactive magnetron sputtering method[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2008, **51**: 287-291.
- [3] Black S H. Advances in high rate uncooled detector fabrication at Raytheon[J]. *Proc. of SPIE*, 2010, **7660**: 76600X-1-76600X-12.
- [4] Chien J H. Progress in DRS production line for uncooled focal plane arrays[J]. *Proc. of SPIE*, 2004, **5406**: 483-490.
- [5] 雷述宇, 方辉, 刘俊, 等. 国产640×512非制冷氧化钒红外焦平面探测器的研制[J]. *红外技术*, 2013, **35**(12): 759-763.
- [6] Cole B. High performance infrared detector arrays using thin film microstructures[J]. *IEEE*, 1995, **3416**: 653-656.
- [7] Kevin Robert Coffey. anocomposite semiconducting material with reduced resistivity: US 8228159 B1[P]. 2012-07-24.
- [8] Tanrikulu M Y. An uncooled infrared microbolometer array using surface micromachined MEMS technology[D]. Ankara: Middle East Technical University, 2007.
- [9] 唐晓红, 黄美东, 杜姗, 等. 氧分压对溅射氧化钒薄膜结构和透光性能的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2014(6): 198-203.

(上接第318页)

计波长与实际波长存在差异。不论是对 p 型碲镉汞还是 n 型碲镉汞, 这些影响都将为器件的制作带来很大的麻烦。

②在刻蚀剂中引入一定量的 N_2 能缓解由于刻蚀剂中 H_2 含量的增多而引起的刻蚀诱导损伤, 从而缓解甚至消除由刻蚀过程引起的对材料电学性质的不良影响。

参考文献:

- [1] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 龚晓丹, 韩福忠. 碲镉汞干法刻蚀速率的微负载效应研究[J]. *红外技术*, 2014, **36**(10): 832-835.
- [3] E. Laffosse, J. Baylet, J. P. Chamonal, et al. Inductively Coupled Plasma Etching of HgCdTe Using a CH_4 -Based Mixture[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 740-744.
- [4] 王忆锋, 唐利斌. 碲镉汞 pn 结制备技术的研究进展[J]. *红外技术*, 2009, **31**(9): 497-503.
- [5] K. H. Sonag, T. H. Yoon, S. R. Hahn, et al. Change in Surface Characteristics of HgCdTe by Dry Etching[C]//*Proc. of SPIE*, 1998, **3436**: 77-83.
- [6] A. J. Stolz, J. D. Benson, P. J. Smith, et al. Morphology of Inductively Coupled Plasma Processed HgCdTe Surfaces[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, **37**(9): 1225-1230.
- [7] 何力, 杨定江, 倪国强. 先进焦平面技术导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [8] 叶振华, 郭靖, 胡晓宁, 等. HgCdTe 焦平面探测阵列干法技术的刻蚀速率研究[J]. *激光与红外*, 2005, **35**(11): 829-831.
- [9] 叶振华. 集成 HgCdTe 双色探测芯片技术研究[D]. 上海: 中国科学院上海技术物理所, 2005.
- [10] 周文洪. 碲镉汞微台面干法隔离的 ICP 技术研究[D]. 上海: 中国科学院上海技术物理所, 2009.
- [11] 戴忠玲, 毛明, 王友年. 等离子体刻蚀工艺的物理基础[J]. *物理学与高新技术*, 2006, **35**(8): 393-398.
- [12] 张琨, 岳远斌, 李彤, 等. 感应耦合等离子体刻蚀在聚合物光波导制作中的应用 [J]. *中国光学*, 2012, **5**(1): 64-70.
- [13] 王俊. 碲镉汞红外探测器光电响应特性的机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.