

文章编号:1672-3961(2008)05-0099-03

粉末溅射金属氧化物气敏薄膜和元件 I. 粉末溅射金属氧化物气敏薄膜

田芳¹, 郭晓丽², 张颖欣², 王倩², 裘南皖³

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 济南半导体实验所, 山东 济南 250100;
3. 山东大学物理学院, 山东 济南 250100)

摘要:利用反溅,发展了粉末溅射工艺;指出了粉末溅射对研制稳定的薄膜气敏元件的重要性;给出了粉末掺杂比与薄膜掺杂比关系的实验结果;给出了 $\text{SnO}_2(100-x)/\text{CeO}_2(x)$ 最佳灵敏度的掺杂 $x\%$ 的范围;给出了灵敏度随膜厚变化的特征,以及一些薄膜的最佳膜厚 l^* 的数值;给出了响应时间随膜厚变化的规律.

关键词:粉末溅射;最佳膜厚;响应时间

中图分类号:TF123 **文献标志码:**A

Powder sputter metal oxide gas thin film and sensors I. Powder sputter metal oxide gas thin film

TIAN Fang¹, GUO Xiao-li², ZHANG Ying-xin², WANG Qian², QIU Nan-wan³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;
2. Jinan Semi-Conduction Institute, Jinan 250100, China;
3. School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The technique of powder sputter was developed, and the importance of this technique for fabricating a stable film gas sensor was put forth. The relation between the ratio of impurity in powder and in film, the range of deposition impurity $x\%$ for optimum sensitivity with film thickness, the optimum film thickness l^* for some thin film, and the rule for response time varies with film thickness were given.

Key words: powder sputter; optimum film thickness; response time

0 引言

1962年日本的T. Seiyama提出用ZnO薄膜研制气体传感器^[1],金属氧化物薄膜气敏元件的探索已近半个世纪了.上世纪80年代末在西欧实现了将微电子平面工艺在薄膜气敏元件研制中的移植,由于这类元件的灵敏、快速和低功耗直到目前仍然是气敏元件研究的热点^[2-6],但目前无流行商品.几十年

来,流行的是瓷管烧结型(taguch gas sensor, TGS)元件.薄膜气敏元件目前日本不生产,西欧、美国、韩国等均有元件和检测器的广告,但不见其流行商品.我们是于上世纪80年代末开始研究金属氧化物气敏薄膜和元件的,直至今日已研制出稳定性较好的四种($\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$, ZnO/CeO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$)薄膜元件,由测试结果可以向国内外同行做出初步的判断:第一,金属氧化物薄膜气敏元件可以开发;第二,其中的主要问题之一是掺杂.

收稿日期:2008-04-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60372030),山东省火炬计划资助项目(111600/04040214)

作者简介:田芳(1968-),女,湖北省巴东县人,实验师,硕士,主要从事材料的物理与化学性质的表征.

E-mail: usertf@sdu.edu.cn

我们曾经用块靶溅射 SnO_2 薄膜,然后将杂质(Ce)的溶液滴在 SnO_2 薄膜上进行烧渗,结果很不稳定,在几个月内会失去了灵敏度.于是我们利用反溅成功地试验了用掺杂的粉末靶进行溅射——“粉末溅射”,并用它作出(SnO_2 为基材料)薄膜气敏元件.这种工艺由于杂质离子与金属离子一起溅射沉积到衬底,所以杂质离子已是晶粒的组成者,这可以长时间地稳定地留在晶粒上.事实上用粉末溅射做成的薄膜气敏元件的稳定性良好,可以在很长时间内一些基本参数不变.所以,粉末溅射解决了研制薄膜气敏元件掺杂不稳的致命困难.粉末溅射工艺不仅具有掺杂稳定的优点,同时还有制靶简单掺杂容易的特点,这就可以广泛地对金属氧化物气敏薄膜的性能进行研究找出规律,以便对其在实用化中提供最佳工艺参数.

1 粉末溅射、粉末掺杂比与薄膜掺杂比的关系

金属氧化物气敏材料是掺有贵金属或稀土元素的多孔多晶 n 型半导体.其中的掺杂是研制薄膜气敏元件的重要关键.

溅射研制金属氧化物薄膜一般有两种工艺:第一,块靶溅射;第二,反应溅射;然而掺杂是它们的难点.于是我们利用反溅试验了粉末溅射.粉末溅射采用粉末作为溅射源,于是具有制靶简单,掺杂容易的优点,同时杂质离子将进入晶粒中形成键结合,保证了气敏元件的稳定性.

我们用透射电镜 TEM 以掺 Ce 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 薄膜为例,研究了中粉末掺杂比 M_p 与薄膜掺杂比 M_f 之间的关系.样品是在有复合绝缘层的 Si 片($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$)上用粉末 $\text{Fe}_2\text{O}_3(100-x)/\text{CeO}_2(x)$ 溅射;溅射条件是:Ar(纯度 99.999%)压为 $5 \times 10^{-3} \tau$,高压 1800 V,加工电流 12 A,时间 10 min.在不同 CeO_2

质量比 x 下测得得 M_p 及 M_f 见表 1; M_f 随 x 的变化见图 1.

表 1 粉末掺杂比与薄膜掺杂比关系
Table 1 Relationship between ratio of impurity in powder M_p and infilm M_f

x	* M_p (Ce/Fe)	M_f (Ce/Fe)
0.5	2.34×10^{-3}	3.84×10^{-3}
2	9.49×10^{-3}	12.0×10^{-3}
4	19.36×10^{-3}	26.6×10^{-3}
8	40.43×10^{-3}	52.3×10^{-3}
16	88.59×10^{-3}	98.6×10^{-3}

* M_p (Ce/Fe) = $\{(x/172) \times 1\} / \{(100-x)/160 \times 2\}$ 其中 172, 160 各为 CeO_2 和 Fe_2O_3 的分子量.

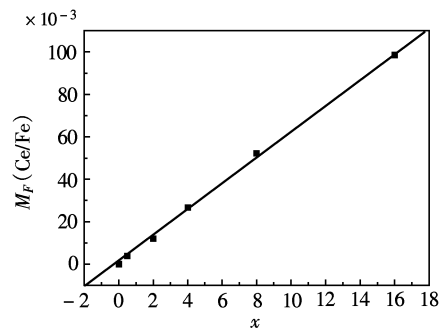


图 1 薄膜掺杂比 M_f 与质量比 x 的关系图

Fig. 1 Relationship between ratio of film impurity M_f and ratio of mass x

由表 1 和图 1 可见,掺杂原子比基本上与质量比成正比.

2 金属氧化物气敏薄膜的性能

为了保证气敏元件的质量,对气敏薄膜性能进行多方面的研究以便对气敏元件的研制提供最佳工艺参数.

2.1 最佳掺杂范围

表 2 为 $\text{SnO}_2(100-x)/\text{CeO}_2(x)$ 酒敏薄膜灵敏度 $S_n = (G/G_0)$ 随掺杂量 x 的变化关系.图 2 为 S_n 随 x 变化曲线.

表 2 CeO_2 掺杂量 x 时最佳工作温度和灵敏度 S_n

Table 2 Deposition impurity x of CeO_2 for optimum work temperature and sensitivity S_n

CeO_2 掺杂量 $x/\%$	0	2	4	8	16	24	32
最佳工作温度/ $^{\circ}\text{C}$	260	280	290	320	350	360	370
$G_0/(\Omega^{-1})$	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-5}	3.5×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}
$G/(\Omega^{-1})$	4.5×10^{-3}	8.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
灵敏度 S_n	4.5	20	30	80	90	50	40

由表 2 和图 2 可见,掺杂薄膜有一个最佳掺杂范围.例如,对于 $\text{SnO}_2(100-x)/\text{CeO}_2(x)$,最佳掺杂范围为 $x = 5 \sim 20$.这对 $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ 酒敏元件的研制

提供了依据.即对研制 SnO_2 薄膜气敏元件提供了最佳掺杂数据.

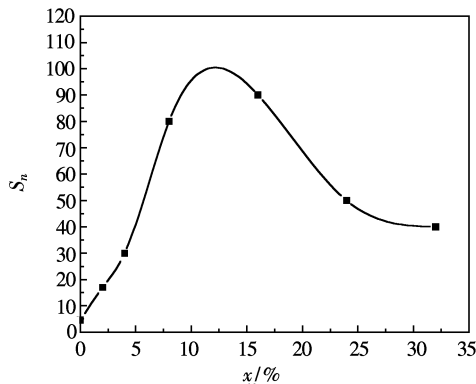


图2 灵敏度 S_n 与掺杂量 x 的关系图

Fig.2 Relation between sensitivity S_n and impurity x

2.2 灵敏度 S_n 的最佳膜厚

图3所示为不同材料、不同工艺气敏薄膜的灵敏度 S_n 随膜厚 l 变化的典型曲线^[7-15].由图3可见,其特点为:存在最佳膜厚 l^* ,但其值随材料、工艺而不同,下面是实验结果:

- l^* { 反应溅射 ZnO 酒敏薄膜: 140 nm
- 粉末溅射 ZnO 酒敏薄膜: 150 nm
- 粉末溅射 SnO₂/CeO₂ 酒敏薄膜: 150 nm
- 粉末溅射 SnO₂/Pt CO 敏薄膜: 80 nm
- 粉末溅射 Fe₂O₃ 酒敏薄膜: 100 nm

由此可见,金属氧化物的气敏特性的最佳膜厚 l^* 的值为: 10^2 nm 量级.

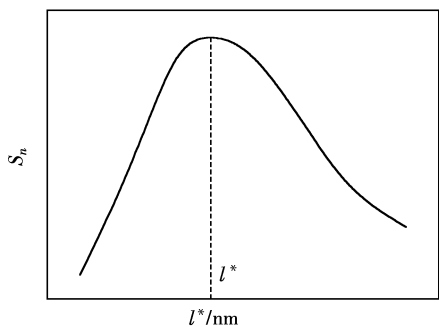


图3 灵敏度 S_n 与膜厚 l^* 的关系图

Fig.3 Relationship between sensitivity S_n and film thickness l^*

2.3 响应时间 τ_s 随膜厚 l 变化的规律

图4给出了 τ_s 与 l 的对数关系.由于当 l 小的时候 τ_s 为常数,而当 l 大时 $\lg \tau_s \sim \lg l$ 为直线,所以 τ_s 随 l 的变化有如下规律:

$$\tau_s = \tau_0(1 + \alpha l^m).$$

通过对图4中 $\langle A \rangle$ 、 $\langle B \rangle$ 两曲线的斜线段斜率的计算,得到 $m \approx 2$,于是

$$\tau_s = \tau_0(1 + \alpha l^2), \alpha > 0. \quad (1)$$

而当 l 较大时,有

$$\tau_s \propto l^2. \quad (2)$$

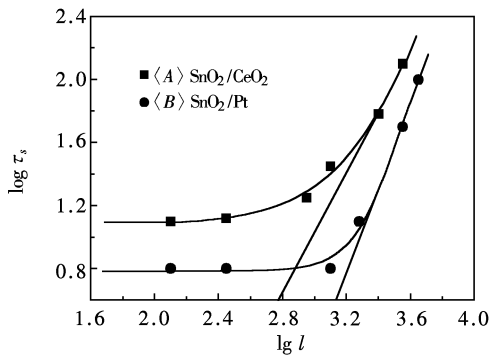


图4 响应时间 τ_s 与膜厚 l 的对数关系

Fig.4 Relation between response time τ_s and film thickness l

式(2)说明膜厚 l 越小则响应越好,它为研制快速响应的薄膜元件提供信息;在最佳膜厚的范围内取小的膜厚.

3 结论

- 1 粉末溅射可保证薄膜气敏元件的掺杂稳定;
- 2 气敏薄膜有一个最佳掺杂范围;
- 3 气敏薄膜有一个最佳厚度范围;
- 4 气敏薄膜响应随膜厚的减小而变快.

参考文献:

- [1] SEIYAMA T, KATA A, FUJUSHI K et al. A new detector for gaseous component using semiconductor thin film [J]. Anal Chem, 1962, 34:1052-1053.
- [2] MATSUURA S. New developments and applications of gas sensors in Japan [J]. Sensors and Actuators, 1993, B13-14:7-11.
- [3] GRISEL D. An integrated low-power thin film CO gas sensor on silicon [J]. Sens Actuators, 1988, 13:301-313.
- [4] WANG X. An integrated array of multiple thin-film metal oxide sensors for quantification of individual components in organic vapor mixtures [J]. Sens Actuators, 1993, B13 ~ 14:488.
- [5] LI Jian-ming, LIU Wen-li, LV Hong-lang et al. Powder sputtering plane thin-film SnO₂/CeO₂ alcohol sensor [J]. Acta Electronica Sinica. 1996, 24(5):114-116.
- [6] SIMON I, BANSON N, BAUEL M, et al. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance [J]. Sens Actuators, 2001, B73:1-26.
- [7] OGAWA H. Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films [J]. J Appl Physics, 1982, 53:4448-4455.
- [8] BELANGER D, DODELET J P, LAMBOS B A, et al. Thickness dependence of transport properties of doped polycrystalline tin oxide films [J]. J Electrochem Soc, 1985, 132(6):1398-1405.

(上接第 101 页)

- [9] MAJOR S, BANA A. Thickness dependent properties of Indium-doped ZnO film[J]. Thin Solid Films, 1984, 143:19-26.
- [10] ANDRIEVSKI R A. Grain size and recrystallization of TiN, ZrN and CrN alloy and multilayer films [J]. Thin Solid Films, 1995, 261:83-86.
- [11] KOHL D. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices [J]. Sensors and Actuators, 1989, 18:71-113.
- [12] SEN S, HEARY D J, BANER C L. Characterization of R F sputtered ZnO thin-film by X-ray diffraction and scanning microscopy[J]. Thin Solid Films, 1982, 94:7-14.
- [13] MOCHIDA T. Highly sensitive and selective H₂S sensor from R F sputtered SnO₂ thin-film[J]. Sens Actuators, 1995, B24 ~ 25:433-437.
- [14] XU Chao-nan, YAMAZOE N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements[J]. Sensors and Actuators, 1991, B3:147-153.
- [15] YAMAZOE N. New approaches for improving semiconductor gas sensors[J]. Sensors and Actuators, 1991, B5:7-19.

(编辑:陈燕)