



RESEARCH OF
MESOSCOPIC MECHANICAL BEHAVIOR OF
HYDROGENATED SILICON THIN FILM AND
FBRICATION OF
HIGH TEMPERATURE PRESSURE SENSOR

氢化硅薄膜

介观力学行为研究 和耐高温压力传感器研制

王 权 著



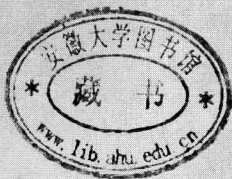
本书由江苏大学专著出版基金资助

氢化硅薄膜

介观力学行为研究 和耐高温压力传感器研制

王 权 著

RESEARCH OF
MESOSCOPIC MECHANICAL BEHAVIOR OF
HYDROGENATED SILICON THIN FILM AND
FBRICATION OF
HIGH TEMPERATURE PRESSURE SENSOR



图书在版编目(CIP)数据

氢化硅薄膜介观力学行为研究和耐高温压力传感器研制 / 王权著. —镇江: 江苏大学出版社, 2012. 12
ISBN 978-7-81130-436-7

I. ①氢… II. ①王… III. ①硅—氢化物—薄膜—研究②硅压力传感器—研究 IV. ①O484②TP212

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 311451 号

氢化硅薄膜介观力学行为研究和耐高温压力传感器研制

QINGHUAGUI BAOMO JIEGUAN LIXUE XINGWEI YANJIU HE
NAIGAOWEN YALI CHUANGANQI YANZHI

著 者/王 权

责任编辑/汪再非 郑晨晖

出版发行/江苏大学出版社

地 址/江苏省镇江市梦溪园巷 30 号(邮编: 212003)

电 话/0511-84446464(传真)

网 址/http://press. ujs. edu. cn

排 版/镇江文苑制版印刷有限责任公司

印 刷/丹阳市兴华印刷厂

开 本/890 mm×1 240 mm 1/32

印 张/4. 5

字 数/117 千字

版 次/2012 年 12 月第 1 版 2012 年 12 月第 1 次印刷

书 号/ISBN 978-7-81130-436-7

定 价/26. 00 元

如有印装质量问题请与本社营销部联系(电话:0511-84440882)

前 言

本书主要针对氢化硅薄膜介观力学行为和耐高温压力传感器这两个问题展开了理论与实验研究。氢化硅薄膜广泛应用于光电子器件,如二极管、薄膜晶体管、太阳能电池、液晶显示器等,人们对其光电特性作了深入的研究,但关于其力学特性涉及很少。已有的研究表明氢化硅薄膜,尤其是纳米硅薄膜具有很强的应力敏感特性,在高灵敏度压力传感器、位移传感器和量子隧道传感器等相关器件应用上有极大的应用前景,因此通过对氢化硅薄膜显微结构与介观力学性能的研究,探明二者之间关系(内禀关联特性)可为器件开发提供基本数据。

本书对射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)系统进行了改造,制备了氢化硅薄膜,成功地进行了磷或硼的掺杂。用拉曼光谱揭示了氢化硅薄膜的晶粒平均大小和晶态比;用椭圆偏仪测试了所制备薄膜的厚度;用X射线衍射谱对薄膜微结构和材料性能进行了比较。以相同的工艺在玻璃和单晶硅衬底上制备了本征或掺磷(硼)的纳米硅薄膜,对不同衬底上的纳米硅薄膜进行了对比研究,发现衬底对薄膜生长速率影响不大,但所制备薄膜的微观结构有很大的差异。相同工艺条件下,在玻璃衬底上生长的薄膜表面粗糙度小于在单晶硅衬底上生长的薄膜,而晶化程度低于单晶硅衬底薄膜。掺杂使微结构有了变化,掺磷促进晶化,掺硼促进非晶化。

用不同波长的激光线对单晶硅、纳米硅薄膜和非晶硅薄膜进

行拉曼散射实验,发现拉曼线形随激光线波长的不同而不同。当用紫外光短波长 325 nm 激光线激发时,由于穿透深度浅,在 318.2 cm^{-1} 处出现了小峰。无论是单晶硅衬底还是玻璃衬底的硅薄膜,当用 785 nm 激光线激发时,由于穿透深度深,对单晶硅衬底的薄膜,拉曼散射光谱反映了衬底的信息,在 520.0 cm^{-1} 附近有尖锐的谱峰;而对玻璃衬底的薄膜而言,则是弥散的拉曼光谱,反映了玻璃衬底非晶无序的微结构特征。对氢化硅薄膜介观力学行为及其与微结构内禀关联特性进行了研究,发现相同的晶态比,制备于玻璃衬底上的氢化硅薄膜由于存在非晶态的过渡缓冲层,弹性模量小于相应的制备于单晶硅衬底上的氢化硅薄膜。由于磷的掺入使薄膜中晶粒细化,有序度提高,薄膜的晶态比一般在 40% 以上。硼的掺入,使晶态比减小,一般低于 40%。同时发现,掺磷、本征和掺硼的氢化硅薄膜,分别在晶态比为 45%, 30% 和 15% 左右时弹性模量最小。这些研究结果对器件级硅薄膜的制备以及器件化有重要的指导意义。

基于高灵敏度纳米硅薄膜压力传感器的研究,笔者进行了耐高温压力传感器的研究。传统的硅扩散压阻式压力传感器用重掺杂 4 个 P 型硅应变电阻构成惠斯登电桥的力敏检测模式,采用 PN 结隔离,当温度在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,PN 结漏电流很大,使器件无法工作。制作耐高温压阻式压力传感器,必须取消 PN 结隔离,而采用绝缘体介质隔离结构是较易的方法之一。笔者研究了单晶硅的晶面和晶向的特性,结合硅微加工工艺,针对高温高压的要求,采用圆平膜芯片,以单晶硅(100)晶面为工作面,两对桥臂力敏电阻分别布置在互相垂直的 $[110]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 晶向上,位于圆膜边缘处,从而获得了 4 个臂的差动等臂等应变的惠斯登检测电桥。研究中采用 SIMOX 技术,先在 N 型硅片上高能注入氧离子,获得优质商用 SOI 晶片,然后在微加工平台上,制作出耐高温

压力传感器芯片,尺寸为 $5.0\text{ mm}\times 5.0\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$;制作了硅芯片/玻璃环静电键合装置,完成了硅芯片/玻璃环静电键合;制作了热压焊工作台,选用退火后的金丝,通过金金连接完成内引线键合;掌握了耐高温胶粘剂的实用配比及固化工艺;自制了耐高温覆铜传引板,采用含银的高温焊锡丝,并选用耐高温导线作为外导线,完成了耐高温传感器封装的关键部分。

研究中选用恒流源激励,设计了温度补偿电路,用对温度求导数的数学方法,推导了热灵敏度漂移(temperature coefficient of sensitivity, TCS)、热零点漂移(temperature coefficient of offset, TCO)和零位输出(offset shift of voltage, V_{OS})漂移补偿计算公式,实现了宽温区温度系数补偿,在 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 补偿温区内,通过温度循环标定,经补偿后 TCS 和 TCO 的值均小于 $1.0\times 10^{-4}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{FS})$,非线性误差小于 $0.1\%\text{ FS}$,不重复性和迟滞误差均小于 $0.05\%\text{ FS}$,总精度小于 $0.2\%\text{ FS}$,高、低温时漂均小于 $0.1\text{ mV}/8\text{ h}$,获得了量程为 $0\sim 40\text{ MPa}$ 、耐温 $-40\sim 220^{\circ}\text{C}$ 、具有一定抗瞬时高温冲击能力、高精度稳定性良好的压阻式压力传感器,静态技术指标优于同类型 Kulite 公司产品。后又针对适用于塑料、橡胶、化纤、蒸气、热油等高温介质压力的测量工况,采用分体结构,研制了通用型分体式耐高温压力传感器,将汞作为传压介质,使被测高温高压液体或气体与敏感元件隔离开来,大大地拓宽了工作温区,使传感器工作温度提高到 350°C 。

本书可以作为半导体传感器件、微机电系统和纳米技术等领域科研工作者的参考书。对本书的研究做出重要贡献的个人和集体,均已在文中以明确方式标明。但也有一小部分因融合各家成果,难以一一注明,特在此声明。

本书是笔者过去十年科研工作的总结,在此工作中江苏大学领导和老师们给予了大力的帮助和付出了大量的心血,在此表示

衷心感谢。

另外还要特别感谢江苏大学专著出版基金资助,诚挚感谢江苏大学出版社对本书顺利出版的支持和帮助。

由于笔者学识疏陋,书中肯定存在许多不妥和错误之处,恳请广大读者予以批评指正。

王 权

目 录

1 绪 论 001

1.1 氢化硅薄膜力学行为的研究背景和意义 001

1.2 耐高温压力传感器的研究背景和意义 005

1.3 本书的主要内容 008

参考文献 009

2 氢化硅薄膜的制备和微观表征 013

2.1 引言 013

2.2 射频等离子体增强化学气相沉积法 014

2.3 拉曼测试晶态比和平均晶粒大小 015

2.4 薄膜厚度研究 025

2.5 XRD 衍射谱 029

小结 035

参考文献 035

3 衬底对纳米硅薄膜生长的影响 037

3.1 引言 037

3.2 纳米硅薄膜的微观表征 037

3.3 薄膜的 AFM 和 HRTEM 研究 040

3.4 结果和讨论 042

小结 046

参考文献 047

4 不同单光子激光线的氢化硅薄膜拉曼光谱 050

4.1 引言 050

4.2 薄膜制备 051

4.3 结果和讨论 051

4.4 薄膜内应力 056

小结 061

参考文献 061

5 氢化硅薄膜介观力学行为及其与微结构内禀关联特性 065

5.1 引言 065

5.2 纳米压痕 065

5.3 结果和讨论 070

小结 073

参考文献 074

6 耐高温压阻式压力传感器 077

6.1 耐高温压阻式压力传感器简介 077

6.1.1 引言 077

6.1.2 压阻式压力传感器基本原理 078

6.1.3 硅扩散压阻式压力传感器 080

6.1.4 耐高温压阻式压力传感器 081

6.2 基于 SIMOX 的耐高温压力传感器芯片制作 084

6.2.1 压力传感器芯片设计 084

6.2.2 SIMOX 的耐高温压力传感器芯片制作 086

6.3 耐高温压阻式压力传感器封装 090

6.3.1 引言 090

6.3.2 硅/玻璃环静电键合 091

6.3.3 内引线键合 097

6.3.4	外引线转接	101
6.4	耐高温压力传感器静态标定及温度漂移补偿	103
6.4.1	耐高温压力传感器的静态标定指标	103
6.4.2	热灵敏度漂移系数及补偿	106
6.4.3	零位输出及其补偿	109
6.4.4	热零点漂移系数及补偿	111
6.4.5	耐高温压力传感器标定结果	113
6.4.6	与国外同类产品的比较	115
6.5	通用型分体式耐高温压力传感器研制	117
6.5.1	引言	117
6.5.2	耐高温分体式压力传感器结构设计	118
6.5.3	传感器前置电路	119
6.5.4	耐高温分体式压力传感器高温标定	120
	小结	122
	参考文献	123

7	结 论	129
---	-----	-----

1 绪 论

1.1 氢化硅薄膜力学行为的研究背景和意义

硅薄膜材料广泛应用于微机电系统(micro-electro-mechanical system, MEMS),其分类方法有多种^[1],按照薄膜中晶态成分所占的体积分数(简称晶态比, crystalline volume fraction, 用 X_c 表示)^[2]可以依次分为非晶硅(amorphous silicon, a-Si:H)、微晶硅(microcrystalline silicon, μc -Si:H)、纳米硅(nanocrystalline silicon, nc-Si:H)、多晶硅(polycrystalline silicon, pc-Si:H)和单晶硅薄膜(crystalline silicon, c-Si)。表 1.1 是按此方法分类的不同结构的硅薄膜特征比较^[3],硅基薄膜微结构参见图 1.1。根据薄膜中的氢的质量分数,习惯将非晶硅薄膜、微晶硅薄膜和纳米硅薄膜统称为氢化硅薄膜^[4]。

表 1.1 硅薄膜材料主要特征对比

特 征	非晶硅 (a-Si:H)	微晶硅 (μc -Si:H)	纳米硅 (nc-Si:H)	多晶硅 (pc-Si:H)	单晶硅 (c-Si)
$X_c/\%$	0	<45	53 ± 5	>70	100
平均晶粒大小/nm	0	3~10	3~8	>20	∞
氢的质量分数/%	5~10	10~15	15~25	0	0

1

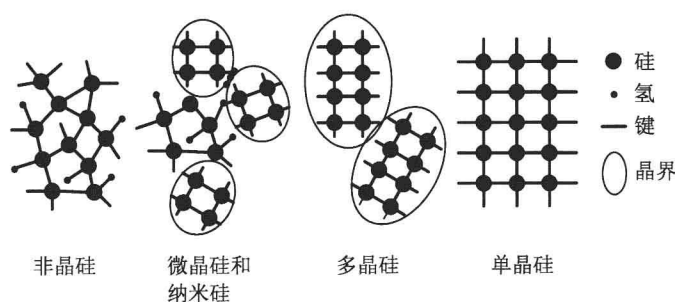


图 1.1 硅基薄膜微结构示意图

单晶硅具有极好的机械电子特性^[5]。硅的晶体结构属于类金刚石晶格结构,每个硅原子(如图 1.2 中粗黑键所连接的圆球体)可以和周围成键的 4 个硅原子形成正四面体结构。硅晶体可看成重复立方体的叠层,每个立方体在每个角和每个面中心都有一个原子,由于原子间非对称和非均匀的晶格距离,单晶硅的物理特性是各向异性的。

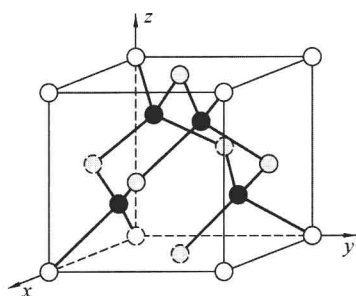


图 1.2 单晶硅的晶体结构

多晶硅是由硅原子以金刚石晶格结构排列成许多晶核,晶核长成晶面取向不同的晶粒,晶粒之间为无序界面区,这些晶粒结合起来,就结晶成多晶硅。多晶硅与单晶硅的显著区别是:前者的晶格原子是杂乱无章地排列的;后者的晶格原子是有规则的,按一定的周期性排列。微结构的不同使得二者在物理性质上有显著的差异,如多晶硅在力学性质、光学性质和热学性质的各向异性方面,远不如单晶硅明显,可视为各向同性;在电学性质方面,多晶硅晶体的导电性也远不如单晶硅显著,甚至可以说几乎没有导电性;而在化学活性方面,两者的差异极小。多晶硅薄膜已经成为表面微加工的主要材料,常用低压气相淀积法(low

pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 制作成薄膜电阻、薄膜晶体管的门以及牺牲层等^[6,7]。

非晶硅薄膜的结构不具有长程有序性,原子排列也不是完全杂乱无规的,而是在几个原子间距范围内保持短程有序。在非晶硅中每个硅原子周围仍是 4 个最近的硅原子,它们的排列大体上保持单晶硅中四面体的结构配位形式,只是键角和键长发生了一些畸变。任意两个键之间的夹角不像单晶硅中那样都是 $109^{\circ}28'$,而是随机分布在 $109^{\circ}28' \pm 10^{\circ}$ 的范围内,破坏了整体的长程有序。由于其结构不同于单晶硅、多晶硅薄膜,非晶硅薄膜表现出的材料性能也截然不同。在热力学上,非晶硅薄膜处于亚稳态,电学、光学以及其他参数灵敏地依赖于制备条件。非晶硅的无规则网络结构,使得其物理性质表现为各向同性。从应用上说,非晶硅制备手段简单,可以大面积生长于玻璃、石英和塑料等衬底上,以此制作的器件成本低廉,在太阳能电池(solar cell)^[8]、液晶显示器(liquid crystal display, LCD)^[9]和接触影像传感器(contact imaging sensor, CIS)^[10]等光电子器件中得到了极为广泛的应用。

从本质上看,微晶硅和纳米硅薄膜都是由晶态组分和非晶界面组分两部分组成,晶态组分由晶粒中的原子组成,非晶界面组分是由处于各晶粒之间的非晶界面中所有的原子组成。由于晶态的硅晶粒尺寸都属于纳米量级,体现出明显的量子尺寸效应^[11],使得它们的能带结构、电子态、声子谱等与单晶硅、多晶硅和非晶硅有本质的差别。虽然有的学者并不将二者严格区分开来,但是大部分学者认为微晶硅的晶态比低于 45%,晶粒间距较大,晶粒之间彼此孤立,不形成关联。而纳米硅薄膜的晶态比为 $(53 \pm 5)\%$,晶粒间距仅为 2~4 个原子层,薄膜中的微晶粒的排列更紧密,结构上的特殊性使得其物理性质与微晶硅相比有了明显的区别,如具有更高的电导率和更好的温度稳定性等,更突出的是具有低维物理特性,薄膜中大量微晶粒具有整体的量子效

应,使用薄层纳米硅膜制成的隧道二极管在液氮($<100\text{K}$)的 $\sigma-V$, $I-V$, $C-V$ 特性曲线上呈现出共振隧穿及量子振荡现象^[12,13]。

自1986年Veprek^[14]首次报道纳米硅薄膜以来,从薄膜的制备方法到物理性能的研究,人们已经做了很多工作^[15-17]。根据其独特的物理性能,人们成功地开发了一系列的光电子器件,如发光二极管^[18]、隧穿二极管^[19]、太阳能电池^[20]、薄膜晶体管^[21]和单电子晶体管^[22]等,但是这些研究都是侧重于薄膜的光学和电学特性,很少有文献涉及薄膜的介观力学行为研究,而这一研究对薄膜器件化具有重要意义。

利用单晶硅和多晶硅薄膜的压阻效应,已经成功制作了压阻式压力传感器等相关MEMS器件。研究表明^[23]:纳米硅薄膜中的界面由细微晶粒的无规排列以及其晶轴倾角的混乱分布而构成的硅原子的松散组织,应力和退火处理能引起界面结构的弛豫,使得薄膜电导率在压力诱导下发生显著的变化。实验测量发现,当纳米硅 $X_c=52\%$ 时,其压力灵敏度系数可达到130,是单晶硅和多晶硅薄膜压力灵敏度系数的6~8倍,这为研发高灵敏度微型超微压压力传感器以及位移传感器等MEMS器件提供了条件^[24]。

由于纳米硅薄膜表现出整体性量子点特征,在压力诱导下不同类型导带谷能量交叠附近处电学性质随着压力变化会发生显著的变化^[25],即施加外力能造成隧穿电流极灵敏变化,这是研制量子隧道传感器的理论依据^[26]。因此纳米硅薄膜是优于单晶硅的力敏材料,研究氢化硅薄膜的介观力学行为对薄膜器件实用化很有意义^[27]。

介观尺度(mesoscopic)是指介于原子结构对应的微观尺度和连续介质理论适用的宏观尺度之间的尺度范畴^[28],如图1.3所示。介观尺度不是一个确定的几何区间,它随所研究材料的种类和所需表征材料的性质而变化。此尺度的基本特征是量子状态和经典

状态的交叉和混合,因而赋予材料或器件许多特异的性质和功能。

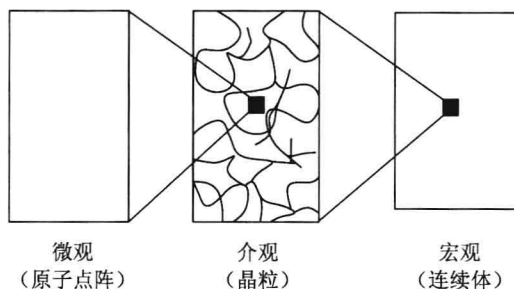


图 1.3 介观尺度示意

材料性能的尺度效应与材料中原子或分子键合状态有关。材料设计中一方面要掌握材料的内禀特性,同时还要了解组织敏感的物性参量与组织结构的关系,为合理制定生产工艺提供规律性的指导,在研究和实践的基础上建立材料性能数据库。因此本研究的目的是通过对氢化硅薄膜显微结构与介观性能的研究,探明二者之间关系(内禀关联特性),从而通过工艺的调整进一步对材料的显微结构进行设计(裁剪)^[29,30],满足 MEMS 器件开发的迫切需要。

1.2 耐高温压力传感器的研究背景和意义

耐高温压力传感器广泛应用于航空航天、石油化工、汽车等领域高温环境下的压力测量^[31],如测量航空航天发动机燃烧室在启动、停车、不稳定燃烧期间的各种瞬变压强,从而掌握燃烧室压强变化规律,为设计和评价发动机性能提供依据;测量石油、化工领域各种反应釜、冶炼塔、采油井下的压力,为安全生产、提高石油产量提供判据;测量能源动力、军用火工品、汽车工业等在特种环境下的压力等。这些领域对耐高温压力传感器的年需求总量约为 4 万台,随着国民经济和国防现代化的发展,耐高温压力

传感器的市场需求将以每年 10%~32% 的速率递增。长期以来,国外公司生产的耐高温压力传感器垄断了整个国际市场,我国的耐高温压力传感器产品主要依赖进口。通过对耐高温压力传感器的深入研究,打破国外同类产品对我国传感器市场的垄断,提升我国这一行业的整体水平和国际竞争能力,对增强我国国防实力、促进国民经济发展,节省大量外汇,甚至对某些品种争取出口,打入国际市场等,都具有重大的经济和社会效益。

几种典型的耐高温压力传感器为耐高温压阻式压力传感器、石英压力传感器、溅射合金薄膜耐高温压力传感器、陶瓷厚膜耐高温压力传感器、光纤耐高温压力传感器和金刚石压力传感器等,它们各具特点,因而适合在不同的环境中使用。耐高温压阻式压力传感器制作工艺先进,并与半导体集成电路平面工艺兼容,易于实现系统化、智能化,符合传感器的发展方向。目前常用的利用压阻效应的耐高温压力传感器芯片敏感材料有单晶硅薄膜、多晶硅薄膜和碳化硅(SiC)薄膜^[32]。

多晶硅薄膜用来制作高温压力传感器已有多年的历史,用 LPCVD 在二氧化硅(SiO_2)或氮化硅(Si_3N_4)上制备多晶硅薄膜,形成力敏材料,然后用离子注入掺杂构成惠斯登应变检测电桥。多晶硅压力传感器定位于低成本、中等工作温度和中等灵敏度^[33](与相同设计参数的单晶压力传感器相比,灵敏度只有其 1/5~1/4),横向压阻系数远小于纵向压阻系数,因此设计中只能充分利用正负纵向应力。多晶硅薄膜晶粒间界中有较强的悬挂键在薄膜形成中俘获了氢离子,而氢离子在较高温度下的非富氢环境中较强解缚逃逸的能力,因此很难解决高温性能稳定性问题。

SiC 耐高温压力传感器是随着对 SiC 材料研究的不断深入而发展起来的,目前主要有以下两种:一是 $\alpha(6\text{H})$ -SiC 高温压力传感器,用 N 型 6H-SiC 单晶硅作为衬底,在上面外延 P 型和 N 型 6H-SiC,中间的 P 型 6H-SiC 作为刻蚀停止层,刻蚀 N 型 6H-SiC

制作压敏电阻,然后在表面淀积 SiO_2 ,最后刻出接触孔,淀积金属,进行金属化以形成欧姆接触。 $\alpha(6\text{H})\text{-SiC}$ 高温压力传感器用 6H-SiC 材料的宽禁带和低空穴迁移率的 SiC PN 结取代了传统的硅 PN 结隔离,提高了传感器的工作温度。文献[34]提到 Kulite 公司利用 SiC PN 结,使得此传感器工作温度提高到 500°C ,在 500°C 时,灵敏度为 0.58 mV/V/MPa ,在室温时灵敏度是 1.17 mV/V/MPa ,满量程非线性误差和迟滞分别为 -0.17% 和 0.17% 。 3C-SiC 高温压力传感器是另一种 SiC 高温压力传感器,以单晶硅在绝缘体上(silicon on insulator, SOI)的晶片为衬底,在掩膜层的 SiO_2 表面选择性的生长 3C-SiC , 3C-SiC 仅淀积在与单晶硅相接触的部位,形成 3C-SiC 压敏电阻条。文献[35]提到德国戴姆勒-奔驰技术研究中心与柏林工业大学合作研制的这种 3C-SiC 传感器耐温 200°C ,因为采用了圆膜结构而获得了较高的灵敏度。在 200°C 时,灵敏度为 21 mV/V/MPa ,室温时灵敏度是 35 mV/V/MPa ,且认为由于 SiC 优良的压阻效应可将工作温度提到 450°C 以上。“九五”期间,国内科研人员展开了 Si 上 SiC 薄膜材料生长、分析及压阻式压力传感器制作研究,用过渡缓冲层生长技术获得了 Si 上的优质 3C-SiC 薄膜并制作了 SiC 压阻高温高压传感器,包括 SiO_2/Si 上的择优 3C-SiC 多晶薄膜制作的中压传感器和 Si 上 3C-SiC 单晶薄膜制作的高压传感器。但因未能解决封装问题做到 200°C 样品时中止^[36]。

本研究中采用高能注氧隔离(separation by implantation of oxygen, SIMOX)技术,在 N 型硅片上高能注入氧离子,获得了优质商用 SiO_2 介质隔离的 SOI 晶片,并在微加工平台上,制作了耐高温压力传感器芯片。研究过程中采用硅芯片/玻璃环静电键合技术、热压焊接技术完成内引线键合,然后用高温胶粘结,完成了耐高温压力传感器的封装工艺^[37],拓宽了传感器的工作温区,进行了传感器温度漂移的补偿研究,设计出易操作的补偿电路,从而获得低成本、具有一定抗瞬时高温冲击能力和抗过载能力、高