

B^{3+} , Zn^{2+} 掺杂与 SiO_2 薄膜 驻极体的改性

黄志强 徐政 方明豹 俞建群

(同济大学)

摘 要 用粉体制备和高温熔凝工艺在 $n<111>$ 型单晶硅基片上制备了非晶态 $SiO_2-ZnO-B_2O_3$ 复合膜驻极体, 实现对 SiO_2 薄膜驻极体的改性. 恒栅压电晕充电、等温表面电位衰减及热刺激放电 (thermally stimulated discharged, TSD) 实验表明, B^{3+} 、 Zn^{2+} 的掺杂对 SiO_2 薄膜驻极体的电荷动态特性有较大影响: TSD 放电电流峰稳定于 $t=238\text{ }^\circ\text{C}$ 处, 峰位不随充电温度和充电电压变化; 正、负 TSD 电流谱关于温度轴对称. 用离子掺杂可以有效地改变 SiO_2 薄膜驻极体内的微观网络结构, 影响其电荷贮存性能.

关键词 离子掺杂 二氧化硅 复合膜 驻极体

分类号 O484

文章编号 1005-3093(2000)04-0445-04

B^{3+} , Zn^{2+} ION DOPING AND PROPERTIES IMPROVEMENT OF SiO_2 FILM ELECTRET

HUANG Zhiqiang* XU Zheng FANG Mingbao YU Jianqun

(College of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

ABSTRACT Amorphous $SiO_2-ZnO-B_2O_3$ compound film electrets were successfully prepared on the single crystalline silicon substrates of $n<111>$ type via powder fabrication and high temperature fusing. Experiments, including constant-voltage corona charging, isothermal surface potential decay and thermally stimulated discharge (TSD), showed that the doping of B^{3+} and Zn^{2+} ions changed the dynamic characteristics of trapped charges in SiO_2 film electrets significantly: the TSD current peak located at $t=238\text{ }^\circ\text{C}$ fixedly, unchanged by neither charging temperature nor grid voltage, and the TSD spectra of positive charges and negative ones were symmetric about temperature axis. It was demonstrated that the properties of SiO_2 film electrets can be modified by changing its inner micro-net structure through ions doping.

KEY WORDS B^{3+} , Zn^{2+} ion doping, SiO_2 , compound film, electret

1999年4月22日收到初稿; 1999年11月5日收到修改稿.

本文联系人: 黄志强, 博士生, 上海市 200092, 同济大学材料学院微电子材料研究所

* To whom correspondence should be addressed

Si 基非晶态 SiO_2 薄膜具有比传统有机聚合物驻极体优良得多的电荷存储能力, 是一种备受关注的无机贮电材料^[1~4]. 除了电荷储存寿命长、抗高温恶劣环境能力强以及具有其它诸如光学等方面的功能^[5,6]外, 还可以与现代半导体工艺相结合, 实现微型化甚至集成电路化, 从而在驻极体电声器件与传感器件、太阳能电池板、驻极体马达与发电机等方面获得广泛的应用. 目前阻碍其进一步发展之处在于: 其电荷贮存机制尚不清楚; 薄膜器件本身仍存在某些难以克服的缺陷, 如正电荷存储不稳定及表面亲水性等.

以热氧化或 CVD 工艺制备出的 SiO_2 薄膜驻极体为非晶态结构, 其特点是“短程有序, 长程无序”, 在大于 10nm 的范围因非桥联氧的存在使原子无规排列, 在网络中出现大量断点和各种大小不一的孔隙, 使结构变得疏松和不均匀. 这种结构上的缺陷严重影响了被陷电荷存储的稳定性. 本文采用离子掺杂工艺完成对 SiO_2 驻极体的材料改性.

实验 选择 n 型优质单晶硅片为基片, 直径 50mm, 厚度 $d=(0.38\pm 0.01)\text{mm}$, 电阻率 $\rho=8\sim 12\Omega\cdot\text{cm}$, 单面抛光, 晶向 $\langle 111 \rangle$. 选取高纯 B_2O_3 、 ZnO 及 SiO_2 , 通过粉体工艺制备成粒度不大于 $8\mu\text{m}$ 的白色复合粉末; 以高纯去离子水或无水酒精均匀调和并旋涂于基片上, 干燥后送入程序升温炉中, 以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率分段线性升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 20min 后再以大约 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢降温, 得到无色透明的 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 复合膜样品. 样品膜厚可按需自由调节, 以不超过 $50\mu\text{m}$ 为宜, 否则出现开裂; 本文样品膜厚约 $10\mu\text{m}$. 在基片背面真空蒸镀一层 500nm 厚的金属铝膜作为背电极, 使之成为标准实验样品, 所有样品不做任何化学表面修正.

电荷注入采用恒栅压电晕充电方式 (Coronatral 152A, Monroe USA), 针电压 $V_p=10\text{kV}$, 充电时间为 10min; 根据补偿法^[7] 充电后样品的表面电位 V_s (初始表面电位为 V_{s0}) 由一静电电位计 (Monroe Isoprobe, Model 244, USA, 水平分辨率为 1mm^2 , 精度为 0.1%) 测出; 在等温表面电位衰减 (isothermal surface voltage decay) 测量时样品均保存于未置有任何干燥剂的封闭玻璃皿内; 开路热刺激放电 (TSD) 实验^[8] 在程序控制升温炉 (Schroeder NabertermTM Mode S17, Germany) 中完成, 上电极与样品自由面的气隙约为 1mm, 升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 起始区间为室温 $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$; 热刺激放电 TSD 电流 (TSC) 由精度为 10^{-14}A 级的对数电流表 (Kesthley614 USA) 检出.

结果与讨论

恒栅压电晕充电及等温表面电位衰减实验 图 1 显示了 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 复合膜的电荷注入与捕获性能. 在温度不超过 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 500V 栅电压 (V_G) 负电晕充电后的初始表面电位值 V_{s0} 基本上可以达到与栅电压值相等的水平; 栅压提高到 900V 时, V_{s0} 稍有下降, 但也能达到 V_G 值的 95% 左右; 样品正电晕充电后的初始表面电位值虽然略低一些, 但仍与同等条件负电晕充电后的数值非常接近. $+500\text{V}$ 栅压驻极后的 V_{s0}/V_G 值约为 95%, $+900\text{V}$ 电晕充电后的 V_{s0}/V_G 值约为 90%~92%. 值得注意的是, 当充电温度超过 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 无论充电极性的正负, 样品的初始表面电位值都大幅度下降; 而当充电温度超过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的初始表面电位几乎为零, 表明此时已没有任何电荷被捕获在 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 薄膜体内.

图 2 和图 3 表明, 室温 (R.T.) 或高栅压 ($>500\text{V}$) 充电后的样品内电荷衰减较为迅速; 500V 栅压 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温充电后电荷的衰减则相对较缓, 样品 10d 后的表面电位通常还能保持初始值 V_{s0} 的 10% 左右; 正负电荷的衰减速率基本相同.

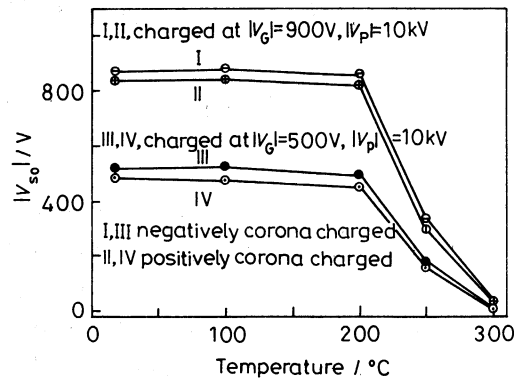


图 1 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 复合膜在不同温度电晕充电后的表面电位值

Fig.1 Surface potential V_{s0} of $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ compound film after corona charge at different temperature