

Si 基 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 双层膜驻极体的电荷储存与输运*

张晓青¹⁾ G. M. Sessler²⁾ 夏钟福¹⁾ 张治文¹⁾

1) 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

2) 达姆施塔特技术大学电声研究所, 德国 Darmstadt)

(2000 年 4 月 2 日收到, 2000 年 8 月 27 日收到修改稿)

利用等温表面电位衰减及热刺激放电(thermally stimulated discharge, TSD)方法探讨了恒栅压电晕充电经常压化学气相沉积(APCVD)的 Si 基 Si_3N_4 和热生长 SiO_2 双层薄膜驻极体电荷的存储特性. 结果表明: 在常温环境中, 300°C 高温下, 以及 95% 相对湿度时的 60°C 条件下, 所有试样表现出极好的电荷储存稳定性. 对于负电晕充电试样, 其电荷输运受慢再捕获效应(slow retrapping effect)控制; 用热离子发射模型来描述了正电晕充电 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 驻极体的正电荷输运特性.

关键词: 驻极体, 薄膜, 电荷储存, 热离子发射

PACC: 7220, 7360

1 引 言

驻极体微型传感器发展的动力源于与平面工艺及微机械加工相兼容的新型无机驻体材料的发现与研究. 而电荷存储的稳定性是驻极体材料最重要的性能指标之一. 正确理解驻极体中电荷存储的机制对于功能电介质材料的发展与应用具有重要意义.

在 Si 基经热生长的 SiO_2 薄膜上面利用常压化学气相沉积(APCVD)方法沉积一层高纯致密的完全非晶态 Si_3N_4 薄膜后所形成的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 双层驻极体薄膜是一种新型复合驻极体材料, 它不仅与微机械加工工艺兼容, 而且与传统的单层 SiO_2 驻极体薄膜相比较, 具有以下两个突出优点: 一是它克服了单层 SiO_2 驻极体薄膜高内应力的缺点, 利用较高张应力 Si_3N_4 和较高压应力 SiO_2 相结合的应力补偿, 减少了内应力对其物化性能, 尤其是对材料的电荷存储机构的影响^[1]; 二是 Si_3N_4 层同时又起到隔离保护层的作用, 阻止钠离子及其他离子的侵入, 提高驻极体器件抗恶劣环境的能力.

本文利用补偿法的等温表面电位衰减测量研究了栅控恒压电晕充电的 Si 基 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 双层柱极体薄膜的电荷稳定性. 通过热刺激放电方法(TSD), 并结合 C-V(Capacitor-Voltage Analysis, C-V Analyzer, Model 590, Keithley, USA)测试, 探讨了正、负

电晕充电试样的电荷输运特性.

2 样品制备

本实验中所用基片系 100 晶向, 单面抛光、电阻率在 $20-30 \Omega \text{cm}$, 厚度 $280 \mu\text{m}$ 左右, 直径约为 5 cm 的市售 n 型单晶硅片. 基片经过标准清洗过程以后^[2], 在 1100°C 干燥空气中热生长成 300 nm 厚的完全非晶态 SiO_2 . 然后用 APCVD 方法, 在 SiO_2 上面沉积一层 150 nm 厚的非晶态 Si_3N_4 薄膜. 薄膜厚度由实验参数控制并用椭圆偏振仪测量. 用 HF 腐蚀掉背面氧化层. 充电前所有试样表面都以 HMDS(Hexamethyldisilazane)或 DCDMS(dichlorodimethylsilane)化学表面修正^[3,4], 以实现由亲水性至疏水性的转换, 从而提高电荷的稳定性. 最后将每一片试样相互垂直以径向切割成四份备用.

用针-栅电晕充电装置对试样进行不同参数的电晕充电. 其中电晕电压为 $\pm 12 \text{kV}$, 栅压为 $\pm 150 \text{V}$. 充电时间 15 min.

3 结果和讨论

众所周知, 微型传感器的灵敏度强烈依赖于电介质提供的静电场, 驻极体电荷的稳定性是决定这种传感器是否可以商品化的最重要的指标. 本实验

* 国家自然科学基金(批准号: 59682003)和中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室资助的课题.

采用补偿法(isoprobe electrostatic voltmeter, Model 244 USA)来考察驻极体电荷的稳定性. 不同条件下 Si 基 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 双层膜驻极体的表面电位衰减情况示于图 1. 由图 1(a)看出, 在实验周期内正负电晕充电样品的表面电位几乎没有衰减, 均表现出极好的电荷储存稳定性. 充电样品在 300°C 高温环境中经过 15 h, 正负电晕充电样品的表面电位降至初始值的 76% 左右(图 1(b)). 但是此后均表现出良好的稳定性. 我们将在后面部分详细讨论电荷的衰减机制. 图 1(c)示出样品在相对湿度 95%, 60°C 环境中的实验结果. 由图中可以看出, 化学表面修正能够显著提高 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 双层薄膜驻极体在高湿环境

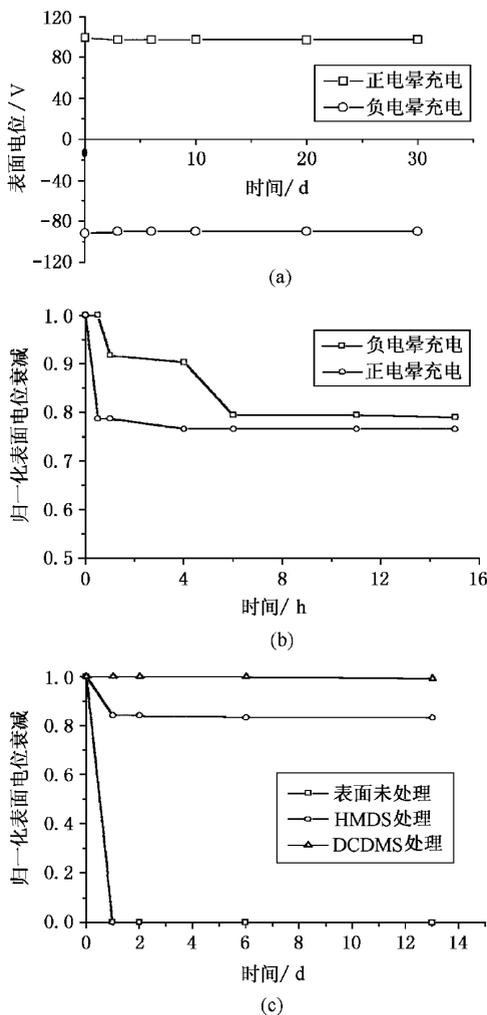


图 1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 薄膜驻极体等温表面电位衰减

(a) HMDS 处理, 常温正、负电晕充电, 常温环境下表面电位衰减;

(b) HMDS 处理, 常温正、负电晕充电, 300°C 下归一化表面电位衰减;

(c) 常温负电晕充电, 相对湿度 95% 和 60°C 下归一化表面电位衰减

中的电荷储存稳定性. 这不仅说明驻极体的表面在电荷的储存和输运方面起着重要的作用, 而且为正确理解 APCVD Si_3N_4 的作用提供实验依据. DCDMS 处理样品的抗高湿环境能力最强. 这是因为 DCDMS 与薄膜表面 $-\text{OH}$ 的反应活性较 HMDS 的强, 且形成的疏水层耐热性较高^[5].

在开路 TSD 实验中, 上下电极间隙 D 约为 2 mm, 升温速率为 $200^\circ\text{C}/\text{h}$, 起始温度为 20°C . 图 2 描述了常温恒压负电晕充电以后, 样品分别再经过室温, 150°C 和 300°C 老化的开路 TSD 电流谱. 从谱线的结果可以看出, 随着老化温度的升高 TSD 谱线的峰温位置没有明显的漂移. 图 3 描述了常温恒压正电晕充电样品的开路 TSD 电流谱. 与负电晕充电样品相比较可以看出, 正电晕充电样品的 TSD 电流谱表现出强烈的正电流峰(图 3(a)), 并且温度峰位于 540°C 左右的高温区.

驻极体内真实电荷的衰减是由内部效应, 如欧姆电导或过剩电荷的漂移和扩散, 或外部异性离子在表面的沉积过程引起的. 欧姆电导与由热激发产生的材料本征载流子的浓度及迁移率有关. 而由体外注入的陷阱过剩电荷在热激发和自身电场的作用下, 向背电极迁移. 过剩电荷迁移产生电流的大小主要由载流子的迁移率来决定. 在浓度梯度作用下, 过剩电荷的无规运动引起的扩散对驻极体电荷衰减的贡献非常微弱, 通常予以忽略^[6]. 由驻极体外电场吸引周围环境中异性离子引起驻极体表面电荷复合作用是电荷衰减的另外一个原因. 在我们的实验中, 充电样品被放置于容器中, 因此, 与外界离子的复合作用可以忽略. 据此, 驻极体的传导电流为

$$i(x, t) = [g + \mu_+ \rho_{r+}(x, t) + \mu_- \rho_{r-}(x, t)] E(x, t), \quad (1)$$

i 电导电流, t 时间, x 空间位置坐标, $g = e(n_+ \mu_{0+} + n_- \mu_{0-})$ 本征介质电导, μ_{0+} 和 μ_{0-} 分别为正负本征载流子的迁移率, n_+ 和 n_- 为正负本征载流子密度. μ_+ 和 μ_- 分别为正负过剩电荷载流子的陷阱调制迁移率(trap-modulated mobility). 正负电荷的密度分别为 $en_+ + \rho_{r+}$ 和 $en_- + \rho_{r-}$, 它们是与空间位置无关的本征载流子的密度(en_+ 和 en_-)与空间位置有关的过剩电荷(ρ_{r+} 和 ρ_{r-})的和.

我们以负电荷为例讨论过剩电荷引起的电流. 电晕充电过程中, 气隙电离产生的离子流向驻极体薄膜表面, 由于这些离子的能量较低, 它们不能进入薄膜体内^[7], 而是吸附在薄膜的表面或近表面; 与

薄膜交换电荷,并被所在位置的陷阱捕获而形成近表面的过剩电荷层.它们的迁移通常要在外激发下跳跃陷阱之间的势垒.单位时间尝试逃逸频率为

$$v_d = v_0 \exp(-E_d/kT), \quad (2)$$

其中 E_d 为活化能, v_0 是 v_d 的前置因子,可理解为过剩电荷在平衡位置的振动频率.由于过剩电荷以一定的分布储存在薄膜体内,所以作用在每一过剩电荷上的电场是空间位置的函数.这一电场使陷阱(A和B)间的势能变化了 $\pm qE(x,t)\delta/2$, δ 为陷阱间的距离, q 电荷带电量.

沿 $E(x,t)$ 方向的迁移速度为

$$v_d = 2v_0\delta \exp(-E_d/kT) \sin[E(x,t)q\delta/2kT]. \quad (3)$$

在弱电场下,若 $E(x,t)qv \ll 2kT$ (3)式近似为

$$v_d = \mu_- E(x,t), \quad (4)$$

其中 $\mu_- = \frac{q}{kT}v_0\delta^2 \exp(-E_d/kT)$,与 $E(x,T)$ 无关,但随 T 近似指数增大.在常温条件下,由于电荷难以激发脱阱且 μ_+ 和 μ_- 非常小,过剩电荷在驻极体薄膜体内的迁移非常困难,故电荷几乎没有衰减,表面电位保持不变,驻极体具有很高的电荷稳定性.但是随着温度的升高,位于浅阱中的电荷获得足够的能量而脱阱的同时电荷载流子迁移率增大,脱阱电荷在自身电场的作用下向体内迁移,引起表面电位的衰减(图1).另外,水分的侵入不仅能够增加驻极体薄膜体内载流子的浓度,而且可以在样品近表面形成一导电层⁸¹.表面电导的增强是引起电荷衰减的另一个原因.

外部热刺激作用可以引起驻极体材料中空间电荷的部分脱阱,尤其是那些被束缚在较浅能阱中的电荷.脱阱电荷在体内空间电荷层自身电场的作用下向背电极迁移.对于负电晕充电样品(图2),随着老化温度的升高,表面电位逐渐降低,我们的 C-V 测试结果显示,其平均电荷重心几乎没有移动.而 TSD 电流谱的温度峰也没有向高温方向迁移.这说明负电荷在向背电极迁移途中的再捕获效应可以忽略,电荷输运受慢再捕获效应控制.

从开路 TSD 装置可以分析放电电流的方向. Si₃N₄/SiO₂ 驻极体近自由面储存的负电荷在上电极上感应出正电荷.由于电极间距 $2 \text{ mm} \leq D \leq 3 \text{ mm}$,在实验温度范围内,电极间的电压远不能达到击穿电压,因此电极间由于空气击穿产生的电流可以被

忽略⁵¹.由此我们认为驻极体电荷的复合或活化是由内部过程(internal processes)引起的.驻极体内脱阱电荷向背电极的迁移导致上电极感应电荷的减少,即电流计中有电流流过.对于正的感应电荷,电流是正方向.这意味着负电晕充电驻极体的 TSD 电流的方向为正,即正电流峰,反之为负电流峰,然而在同种经正电晕充电的双层膜驻极体却产生了异常的 TSD 正电流峰⁹¹.

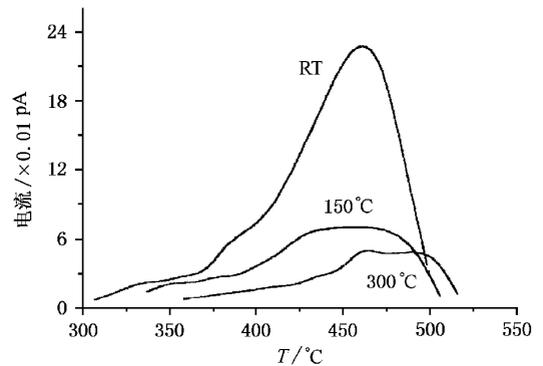


图2 负电晕充电样品的开路 TSD 电流谱

为了解释正电晕充电驻极体的 TSD 电流的正电流峰,我们考虑到以下几点:

1) 在升温过程中上电极没有明显的移动.因此,金属热膨胀不是引起正电流峰的原因.

2) 如果在 TSD 电流出现正电流时中断实验,则仍旧能够测量到正的表面电位(小于初始表面电位).这意味着正电流峰不是由于沉积在驻极体内的其他负电荷的释放引起的.

3) 如果对未充电样品进行 TSD 实验(空白实验)则在从 RT 到 570 °C 的温度范围内在外电路上没有检测到电流.因此,未充电材料本身不是引起正电流峰的原因.

4) 若将空白实验后的样品正电晕充电,则同样观察到强的正电流峰.

5) 若将 TSD 实验后的样品第二次充电后再进行 TSD 电流谱测量(样品正电晕充电→TSD→正电晕充电→TSD),则只得到微弱的负电流峰(图3(b)).说明样品表面陷阱在第一次正电晕充电后被破坏.

因此,我们用一个简单的模型(图4)来解释这一现象:电晕产生的驻极体电荷是离子.因为正离子的移动性差,所以注入的部分正电荷以一定的分布沉积在驻极体的近自由面处.驻极体近表面处的电场分布如图4所示.故在薄膜体内存在一零电场平

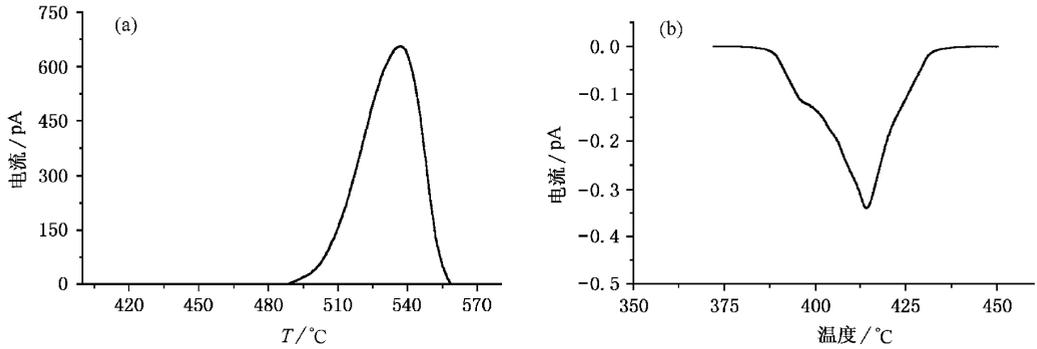


图 3 正电晕充电 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 薄膜驻极体开路 TSD 电流谱(常温充电 15 min, 300°C 老化 20 min, 升温速率 200°C/s) (a) 表面电位 81 V (b) 第二次充电后的 TSD 电流谱, 表面电位 33 V

面(即 $E_{(0)}^* = 0$)。零电场平面以上的正电荷在 TSD 升温过程中获得足够的能量而克服驻极体表面势垒, 沿电场方向向气隙中发射。当上层电荷逃逸以后, 零电场面向薄膜体内迁移, 第二层电荷在热和电场的作用下向气隙发射, 这一过程产生正电流; 与此同时部分电荷向背电极迁移, 引起负电流。但是, 由于驻极体内的正电荷量远远大于上电极感应的负电荷量值(因为 $D \gg d$), 故总体上表现出强的正电流峰。正离子发射意味着表面结构的破坏, 因此, 第二次正电晕充电后的样品没有出现强的正电流峰。

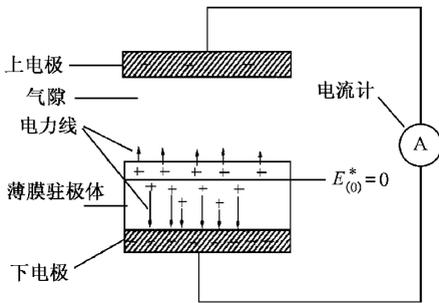


图 4 正热离子发射模型

下面用数学方法来分析上述的机理并且与实验结果进行比较。为了简单起见, 假设所有过剩电荷均匀分布在距背电极 \bar{r} 深度的平面内, 其密度为 σ 。薄膜和气隙的相对介电常数分别为 ϵ 和 ϵ_1 。电场符号和电路如图 5 所示。

根据 Gauss 方程和 Kirchhoff 第二定律有

$$SE_1 = (\bar{r}/\epsilon_0\epsilon\epsilon_1)\sigma, \quad (5)$$

其中 $S = \frac{d}{\epsilon} + \frac{D}{\epsilon_1}$ 。

当 $\bar{r} = d$ 时, 驻极体薄膜自由面上的表面电位 V_s 为

$$V_s = DE_1 = \frac{\sigma}{\epsilon_0(\epsilon/d + \epsilon/D)}, \quad (6)$$

如果 $D \gg d$ 则

$$V_s \approx d\sigma/\epsilon_0\epsilon. \quad (7)$$

上电极感应电荷密度为

$$\sigma_i = -\epsilon_0\epsilon_1 E_1 = -\frac{d}{D}\sigma. \quad (8)$$

如果所有过剩电荷在 TSD 过程中在自身电场的作用下向背电极迁移, 那么流过电流计的电流是由上电极的感应电荷引起的。电荷总量 Q 与 TSD 电流及时间的关系为

$$Q = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty i(T) dT, \quad (9)$$

其中 i 为电流, T 为温度, 升温速率 $\beta = dT/dt$ 。

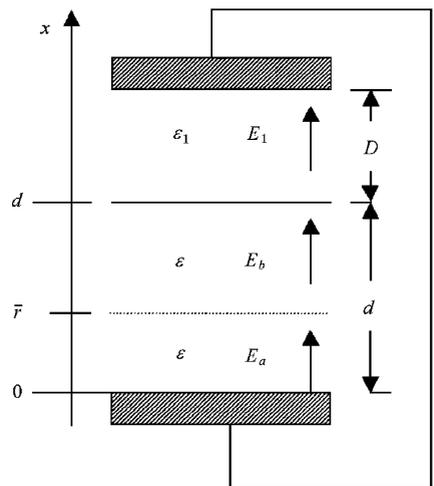


图 5 充电驻极体电路示意图

实验样品为 1/4 圆形试样(直径 5 cm), 样品厚

度 450 nm, 取相对介电常数 5, 气隙 2 mm, 其相对介电常数 1. 假设电荷全部储存在样品的自由面上, 对于负电晕充电表面电位 -90V 的样品(图 3 中 RT 老化样品)根据 (7) 和 (8) 式计算上电极感应电荷总量大约为 $9.8 \times 10^{-10} \text{C}$. 估算对应 TSD 谱线包围的面积大约为 $3.6 \times 10^{-10} \text{C}$. 实验结果与理论计算的上电极感应的电荷量基本一致, 这说明电荷在脱阱以后向背电极迁移.

如果过剩电荷全部向气隙中发射并且均到达上电极, 则流经电流计的电荷总量为 $s_{\sigma} - s_{\sigma_j}$. 由于 $D \gg d$, 所以电荷总量约为 s_{σ} . 对于图 3 中的正电晕充电样品, 表面电位为 33V, 则理论计算流过电流计的电荷总量约为 $6.4 \times 10^{-6} \text{C}$, 该值比上电极感应电量约大 3 个数量级, 而对实验结果 TSD 谱线积分后得到电荷总量约为 $5.8 \times 10^{-7} \text{C}$. 说明在正离子发射的过程中, 约有 1% 的热发射离子到达上电极, 而部分电荷迁移至背电极, 部分离子在迁移的过程中被气隙中的异性电荷复合或漂移到系统以外, 不能到达

上电极. 用正热离子发射模型解释正电晕充电样品强的正电峰是合理的.

4 结论

APCVD Si₃N₄/热生长 SiO₂ 双层薄膜驻极体具有优异电荷的储存稳定性. 在常温环境中, 300°C 高温以及 95% 相对湿度, 60°C 环境中, 所有样品表现出非常好的电荷储存稳定性. 经 DCDMS 处理的试样, 其抗潮环境能力较 HDMS 处理的要强. 负电晕 Si₃N₄/SiO₂ 驻极体的电荷输运受慢再捕获效应控制, 而正电晕充电驻极体电荷的输运可以用正离子发射模型来描述.

本实验工作在德国达姆斯达特技术大学电声研究所完成. 作者感谢德国塔姆斯达特技术大学电声研究所 G. Hess 为本实验制备的试样及与 H. Amjadi 博士的有益讨论.

- [1] H. Amjadi, G. M. Sessler, CEIDP Annual Report, 1995, 668-671.
- [2] W. L. Warren, P. M. Lenahan, *J. Electronic Materials*, **19** (1990), 425.
- [3] W. Olthuis, P. Bergveld, *IEEE Report*, **ISE7**(1991), 16.
- [4] Huan-mao Lin, Zhong-fu Xia, Hai Ding, Shao-qun Shen, *Journal of Applied Sciences*, **12**(1994), 101 [in Chinese] 林华茂、夏钟福、丁亥、沈绍群, *应用科学学报*, **12**(1994), 101.
- [5] Xiao-qing Zhang, Zhong-fu Xia, Yong-gang Pan, Ye-wen Zhang, *Journal of Tongji University*, **28**(2000), 564 [in Chinese] 张晓青、夏钟福、潘永刚、张治文, *同济大学学报(自然科学版)*, **28**(2000), 564.
- [6] G. M. Sessler, *Electrets*, Vol. 33 of *Topic in Applied Physics* (Springer Verlag, 1987).
- [7] D. W. Vance, in 1970 Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. Di-electr. Phenom. (NAS, D. C. Washington, 1971), 1-7.
- [8] Hua-mao Lin, Zhong-fu Xia, Shao-qun Shen, *Journal of Applied Sciences*, **15**(1997), 143 [in Chinese] 林华茂、夏钟福、沈绍群, *应用科学学报*, **15**(1997), 143.
- [9] P. Guenther, Zhong-fu Xia, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 7269.

CHARGE STORAGE AND TRANSPORTATION IN DOUBLE LAYERS OF $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ELECTRET FILM BASED ON Si SUBSTRATE *

ZHANG XIAO-QING¹⁾ G. M. SESSLER²⁾ XIA ZHONG-FU¹⁾ ZHANG YE-WEN¹⁾

1 *X Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)*

2 *X Institute of Telecommunications and Electroacoustics , Darmstadt University of Technology , Darmstadt 64283 , Germany)*

(Received 2 April 2000 ; revised manuscript received 27 August 2000)

ABSTRACT

The characteristics of charge storage in APCVD Si_3N_4 /thermal-grown SiO_2 double layers electret films , charged by corona were investigated by measurements of isothermal surface potential decay and thermally stimulated discharge (TSD). The results show that all of the samples have high charge stability at room temperature , at 300 and 60°C under 95% of the relative humidity. The transport of the trapped charges due to external excitation for the negatively charged samples is basically controlled by the slow retrapping effect. However , the transport of detrapped positive charges due to external excitation can be described by a model of thermal ion emission.

Keywords : electret , film , charge storage , thermal ion emission

PACC : 7220 , 7360

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59682003) and Ion Beam Laboratory , Shanghai Institute of Metallurgy , Chinese Academy of Sciences.