

二氧化钒薄膜的低温制备及其性能研究

王利霞[†] 李建平 何秀丽 高晓光

(中国科学院电子学研究所传感技术国家重点实验室 北京 100080)

(2005 年 7 月 29 日收到 2005 年 12 月 9 日收到修改稿)

针对 VO_2 薄膜在微测辐射热计上的应用,采用射频反应溅射法,在室温下制备氧化钒薄膜,研究了氧分压对薄膜沉积速率、电学性质及成分的影响.通过调节氧分压,先获得成分接近 VO_2 的非晶化薄膜,再在 400°C 空气中氧化退火,便可制得高电阻温度系数、低电阻率的 VO_2 薄膜,电阻温度系数约为 $-4\%/^\circ\text{C}$,薄膜方块电阻为 R_{\square} 为 $100\text{--}300\text{k}\Omega$.薄膜在室温下沉积, 400°C 下退火的制备方法与微机电加工(micro electromechanical systems, 简称为 MEMS)工艺有很好的兼容性.

关键词:二氧化钒,电阻温度系数,氧分压,射频反应溅射法

PACC:6180J, 8115, 0720

1. 引言

用于微测辐射热计的氧化钒薄膜应有较高的电阻温度系数(Temperature coefficient of resistivity, 简称为 TCR)和较小的电阻率.氧化钒种类很多,主要有 V_2O_5 , VO_2 , N_2O_3 , VO 等,且常常共存^[1],不同组分的氧化钒薄膜其电学性质有明显的不同:单晶和多晶态的五氧化二钒具有较高的 TCR,但其电阻率大,与微测辐射热计的外围电路不易匹配,且微溶于水,与 MEMS 微加工工艺不兼容;而 V_2O_5 和 VO 薄膜在室温下是导体,电阻率和 TCR 都非常小.相比之下, VO_2 薄膜在室温附近具有 TCR 高,电阻率小等特性,是制备测辐射热计的最佳热敏材料^[2].目前关于氧化钒薄膜在微测辐射热计上的应用研究主要集中在如何获得较高组分的 VO_2 薄膜上,并已取得了一些成果^[3-9],薄膜的 TCR 值普遍为 $-2\%/^\circ\text{C}$ — $-3\%/^\circ\text{C}$.

VO_2 薄膜的制备方法主要有:溅射法^[10],蒸发法^[11],脉冲激光沉积法^[12]和溶胶-凝胶法^[13]等,其中采用射频反应溅射法制得的薄膜与衬底的附着性好,且沉积温度低,与 MEMS 工艺兼容,是制备 VO_2 薄膜的常用方法.

由于不同价态钒的氧化物常常共存,且 VO_2 是非稳定相,所以采用射频反应溅射法制备 VO_2 薄膜

时,须严格控制工艺参数,其中,氧分压的控制尤其重要,它直接决定薄膜的组分,最终影响薄膜的性能.不同的文献在制备 VO_2 薄膜时,溅射条件也明显不同^[14,15],尤其氧分压值差别很大.如在其他因素不变的情况下,能得到氧分压对薄膜性能影响的规律,再配以适当的退火处理,就不难制得性能良好的 VO_2 薄膜.

在制备 VO_2 薄膜时,除了追求高 TCR,低电阻率外,其制备工艺与 MEMS 工艺的兼容性问题也是至关重要的.但目前很多学者将注意力主要集中在提高薄膜 TCR 上(如采用高温沉积或高温退火^[16]),而忽视了薄膜制备条件与 MEMS 工艺的兼容性.

本文采用射频反应溅射法制备了 VO_2 薄膜,重点研究了氧分压对薄膜沉积速率、电学性能及其成分的影响,对不同氧分压下制得的薄膜分别进行氮气还原退火和空气中氧化退火,以得到高性能的 VO_2 薄膜.同时考虑了制备工艺与 MEMS 工艺的兼容性问题,采用室温溅射和低温(400°C)退火,制得了具有较高 TCR 值和较小电阻率的 VO_2 薄膜,并采用 X 射线衍射(XRD)仪和 X 光电子能谱分析仪(XPS)对薄膜进行结构及成分分析.

2. 实 验

采用射频反应溅射法制备氧化钒薄膜,气氛为

[†] E-mail: wlx761025@sohu.com

Ar 和 O₂ , 分别通过两个质量流量控制器来调节 ; 氧分压为氧气与混合气体的体积百分比 ; 本底真空度为 5×10^{-4} Pa , 工作气压为 1 Pa ; 采用纯度为 99.9% 的金属钒靶 ; 溅射功率密度为 5 W/cm^2 , 衬底温度为室温 .

薄膜溅射在带有 Pt 叉指电极的微结构衬底上 , 衬底表面由 Si₃N₄ 膜和 Pt 电极组成 , 衬底尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 工作区为 $0.8 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$; 采用光刻胶掩模 , 使薄膜溅射在有电极的工作区内 ; 用台阶仪对不同氧分压下薄膜的沉积速率进行标定 , 调节溅射时间可得到所需的薄膜厚度 ; 本文中 , 薄膜厚度均控制在 200 nm 左右 .

采用三段式控温退火炉对薄膜进行退火 , 温度为 400 °C , 退火时间和气氛依氧分压而定 .

通过测试薄膜电阻随温度的变化关系 , 由公式 :

$$C_{rt} = \frac{d \ln(R)}{dT}$$

来计算得出氧化钒薄膜的电阻温度系数 , 式中 , C_{rt} 表示电阻温度系数 , R 为薄膜电阻 , T 为温度 ; 采用四点探针台对薄膜方块电阻进行测量 ; 用 PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分别对薄膜成分和结构进行分析 .

3. 结果与讨论

3.1. 氧分压对薄膜沉积速率的影响

图 1 是薄膜沉积速率随氧分压的变化曲线 , 由图可知 : 当氧分压在 1%—2% 之间时 , 薄膜沉积速率急剧下降 , 而当氧分压高于 2% 时 , 沉积速率的变化趋于稳定 . 在薄膜沉积过程中 , 钒靶表面要经历 Ar 等离子体的溅射和 O 离子氧化的双重作用 , 一方面 , 氧分压的增加降低了气氛中 Ar 离子浓度 , 使 Ar 离子对靶材的总轰击力减弱 , 导致沉积速率下降 ; 另一方面 , 氧气的存在致使钒靶表面氧化 , 氧分压越大 , 钒靶表面氧化程度越高 , 薄膜的沉积速率也就越小 . 当氧分压在 1%—2% 之间时 , 钒靶表面形成的氧化膜成分及结构发生了较大转变 , 即由低氧分压情况下靶表面的氧吸附逐渐向稳定的钒氧化物转变 , 使得薄膜溅射产额急剧下降 ; 而当氧分压大于 2% 时 , 钒靶表面形成了成分较稳定的氧化膜 , 溅射产额/速度趋于稳定 , 从而导致薄膜的沉积速率的变化也趋于缓和 .

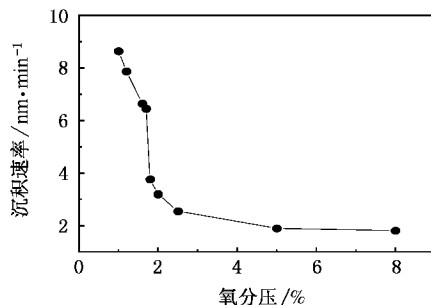


图 1 薄膜沉积速率随氧分压的变化曲线

同时 , 靶材表面的氧化也直接影响着所溅射薄膜的组分 , 在后续的实验结果中发现 , 正是在这一氧分压范围内 , 制得的薄膜成分及电阻率发生了急剧的变化 .

3.2. 氧分压对薄膜电阻的影响

图 2 是未经退火处理的薄膜电阻随氧分压的变化曲线 , 插图为氧分压在 0.8%—1.4% 之间的曲线放大 . 从图可以看出 , 氧分压在 1.2%—1.6% 之间 , 薄膜电阻急剧上升 , 在 1.6% 左右电阻增到 MΩ 量级 , 但随着氧分压进一步加大 , 电阻值增长趋于平缓 . 这主要是由于 : 氧分压在 1.2%—1.6% 之间 , 薄膜的成分和结构随氧分压的增大发生了急剧变化 , 从而导致薄膜的电阻陡增 , 而在实验中所观察到的现象也证实这点 : 薄膜颜色也随氧分压的增长发生了明显的变化 , 即浅灰色—灰黑色—蓝黑色—橙黄色 , 这与“VO (浅灰色)—V₂O₃ (灰黑色)—V₂O₄ (蓝黑色)—V₂O₅ (橙黄色)”成分变化相一致 , 从而表明 : 随着氧分压的增加 , 薄膜中钒的价态发生了由低到高的变化 , 薄膜的电阻也发生了明显的变化 , 而当氧分压进一步增加时 , 薄膜中钒的价态逐渐稳定 (V₂O₅) , 而薄膜电阻的变化也趋于缓慢 .

3.3. 氧分压对薄膜成分的影响

图 3 为不同氧分压下 , 未退火的氧化钒薄膜的 XPS 谱 , 以钒的 V2p_{3/2} 作为特征峰 , 采用常规 C 元素 (结合能为 485 eV) 进行标定 . 由图可知 : 随着氧分压的增大 , V2p_{3/2} 峰值中心结合能向高能方向移动 , 且半峰宽也越来越窄 , 表明峰值中心的结合能所对应价态的氧化钒所占的比例增大 , 而其他价态的氧化钒所占的比重减小 .

当氧分压为 0.8% 时 , 薄膜 V2p_{3/2} 峰值中心处的

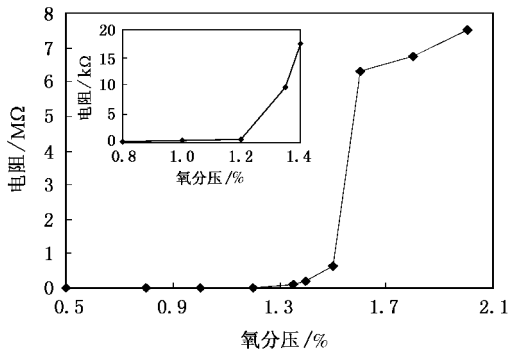


图2 薄膜电阻与氧分压变化曲线

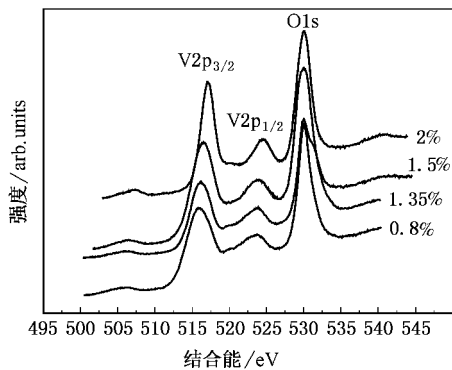


图3 不同氧分压下薄膜的 XPS 谱

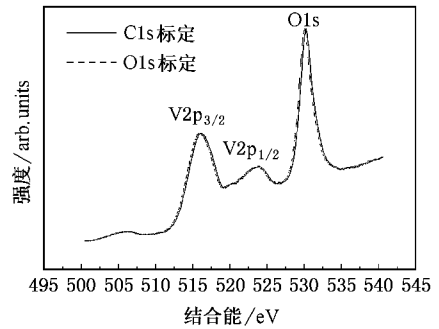
结合能为 515.7eV, 正对应 V_2O_3 薄膜的 $V2p_{3/2}$ 峰值, 表明此时薄膜成分以 V_2O_3 为主; 其峰值较宽, 半峰宽度约为 2.8eV, 而且采用面积灵敏度因子法计算得到的薄膜中氧钒之比 (O/V) 为 1.63, 即氧含量大于 V_2O_3 , 表明薄膜是以 V_2O_3 为主的多种价态共存的混合氧化钒。

在氧分压为 1.35% 和 1.5% 时, 薄膜的 $V2p_{3/2}$ 峰值中心处的结合能分别为 516.2eV 和 516.4eV, 薄膜成分主要以 VO_2 为主, 但 $V2p_{3/2}$ 峰的半峰宽度较大, 分别为 2.5eV 和 2.4eV, 而 O/V 值则分别为 1.84 和 2.13, 所以薄膜中也含有少量其他价态钒氧化物。

随着氧分压的进一步增加, $V2p_{3/2}$ 峰值中心处的结合能也相应增加, 在氧分压达到 2% 时, 其 $V2p_{3/2}$ 峰值中心处的结合能为 517.2eV, 薄膜 O/V 为 2.43, 非常接近 V_2O_5 的化学计量比, 所以此时薄膜成分主要是 V_2O_5 ; 薄膜的 $V2p_{3/2}$ 峰的半峰宽较窄, 约为 1.9eV, 说明其他价态的钒的氧化物所占比重非常小, 薄膜成分较纯。

由于氧化钒中各种价态的氧化物中, 氧元素

$O1s$ 的结合能几乎相同 (530eV 左右), 所以也可采用 $O1s$ 峰位 (530eV) 来做标定. 图 4 是氧分压为 0.8%, 未经退火的薄膜采用 $C1s$ 和 $O1s$ 标定的 XPS 谱. 由图可知, 两条曲线几乎完全重合, 结合能差别小于 0.2eV (XPS 仪器分辨率为 0.1eV), 所以此误差不影响分析结果. 这与文献 [17] 所述相一致, 即氧化钒薄膜成分均可用 $O1s$ 和 $C1s$ 峰位来标定。

图4 采用 $C1s$ 和 $O1s$ 标定后薄膜的 XPS 谱

3.4. 氧化钒薄膜的电阻温度特性

为了获得具有较高 TCR 的 VO_2 薄膜, 除调节氧分压外, 对薄膜进行退火也是必不可少的环节. 退火主要有两方面的作用: 一方面可以使薄膜结晶化, 降低晶界势垒, 减少缺陷, 提高薄膜 TCR, 降低电阻率; 另一方面, 退火也可以改变薄膜的成分, 从而改变薄膜电阻温度特性, 所以, 要制得高 TCR、低电阻率的 VO_2 薄膜, 必须选择最佳的退火工艺。

鉴于上述氧分压对薄膜特性的影响, 本文采用 N_2 保护对制得的 V_2O_5 薄膜进行还原退火, 而采用空气中直接退火的方法对低价态氧化钒薄膜进行氧化退火, 由于还原退火是失氧过程, V_2O_5 薄膜在氮气中退火时可降低薄膜中钒的价态, 成分逐渐向 VO_2 转变, 同时电阻率也下降, 而低价态氧化钒在空气中退火, 可以从空气中得到氧的补给, 提高钒的价态, 减少氧空位, 从而提高薄膜 TCR 值, 使薄膜成分接近 VO_2 , 同时薄膜电阻率也可以保持在一个较合适的范围内, 满足制作微测辐射热计的需要。

实验中, 退火温度均为 400℃, 薄膜厚度为 200nm 左右, 其他的实验参数及相应的 TCR 值如表 1 所示, 其中, 1#、2#、3# 试样在空气中直接退火, 4# 试样采用 N_2 保护退火. 为了得到较高的 TCR 值和合适的电阻率, 对不同的试样采用不同的退火时间, 对低氧分压 (如 0.8%) 制得的薄膜进行氧化退

火时,电阻值的生长较缓慢,需较长的时间使其电阻达到预定值,而对较高氧分压(如2.0%)制得的薄膜,由于退火前电阻较大,通常为几十兆欧,对其进行氮气还原退火时,电阻变化同样缓慢,也需较长时间。

图5是四个试样的TCR测试曲线,由图可知:氧分压为0.8%时,TCR值最低,为-2.0%/°C。氧分压为2%时,薄膜TCR值较高,达-4.24%/°C,但电阻较大,达1MΩ左右,不适合做微测辐射热计的热敏材料。

表1 各样品的实验参数及TCR值

样品	氧分压/%	退火气氛	退火时间/min	TCR/%·°C ⁻¹
1#	0.80	空气	240	-2.00
2#	1.35	空气	60	-3.90
3#	1.50	空气	60	-4.27
4#	2.00	N ₂	240	-4.24

当氧分压为1.35%和1.5%时,TCR较高,分别为-3.90%/°C和-4.27%/°C,在室温附近薄膜方块电阻R_□为100—300kΩ左右,能满足微测辐射热计

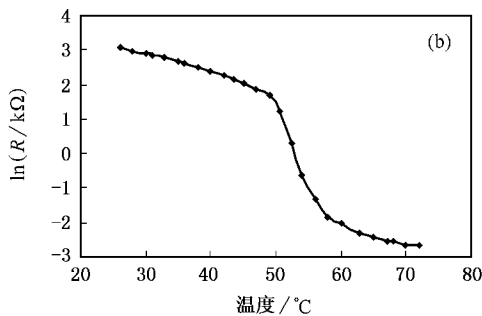
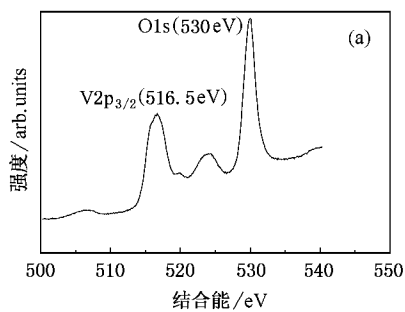


图6 氧分压为1.35%时退火处理后薄膜的XPS谱(a)及电阻随温度的变化曲线(b)

3.5. 氧化钒薄膜的XRD分析

为了更全面地对制得的薄膜进行表征,采用X射线衍射(XRD)分别对未退火薄膜和退火后的薄膜进行了结构分析,如图7所示。由于未退火薄膜的XRD谱均无明显的氧化钒衍射峰,故只给出了氧分压为1.35%时薄膜的XRD谱,如图7(a)所示。图7(b)是氧分压为1.35%时,经400°C退火1h后制得的高TCR,低电阻率的VO₂薄膜的XRD谱。

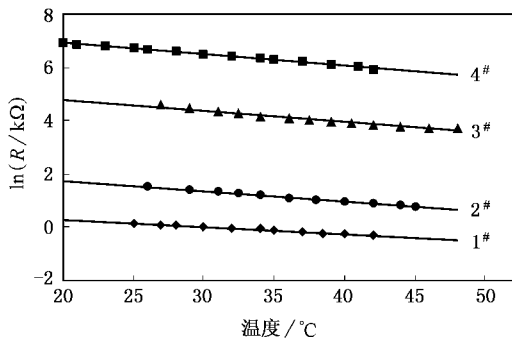


图5 不同氧分压及退火条件下薄膜TCR测试曲线

对电阻率的要求,且退火时间较短,有利于制备氧化钒薄膜和MEMS工艺制备微测辐射热计;图6(a)为氧分压在1.35%时经过退火后薄膜的XPS谱,图6(b)测给出了薄膜电阻随温度的变化曲线。由图可知,薄膜成分主要以VO₂为主,在温度为52°C左右,电阻率急剧下降,变化幅度为3×10²,表现出VO₂(A相)特有的半导体-导体相变特性。

实验中还发现:氧分压在1.2%—1.5%的范围内制备的薄膜,经过较短时间的退火,均可得到高TCR和低电阻率的VO₂薄膜。

由图可知:图7(a)的衍射谱中,只出现了基底(Si₃N₄)的衍射峰,没有出现氧化钒的衍射峰,说明未经退火的薄膜均未形成晶态结构;在400°C退火后薄膜的衍射谱中,除基底(Si₃N₄)的衍射峰外,还出现了VO₂(011)和V₂O₅(001)衍射峰;其中,VO₂的衍射峰的强度远远大于V₂O₅衍射峰的强度,说明薄膜在退火后具有良好的结晶态;薄膜以VO₂为主,并有少量的V₂O₅存在。



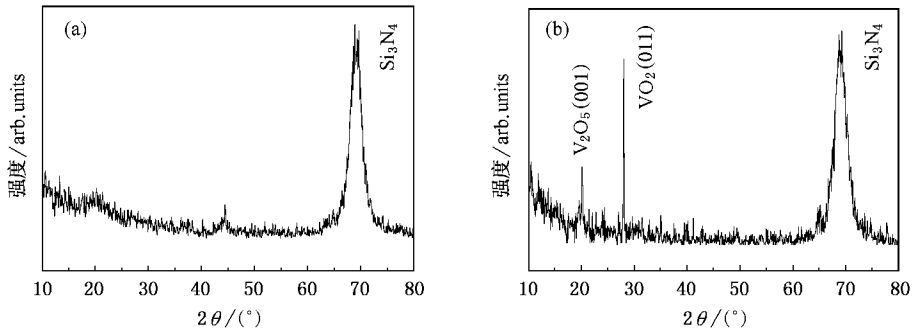


图7 氧分压为 1.35% 时薄膜的 XRD 谱 (a) 未退火的氧化钒薄膜 XRD 谱 (b) 400°C 退火 1h 后的氧化钒薄膜 XRD 谱

4. 结 论

采用射频反应溅射法制备了 VO_2 薄膜,并重点研究了氧分压对薄膜沉积速率、电学性能及成分的影响.研究表明:氧分压对氧化钒薄膜的成分及电学性质起着决定作用;调节氧分压在 1.2%—1.5% 之

间,可制得以 VO_2 为主要成分的非晶态薄膜,再经短时间氧化退火,便可得到高 TCR、低电阻率的 VO_2 薄膜.薄膜方块电阻 R_{\square} 为 100—300k Ω 左右,TCR 可达 $-4\%/^{\circ}\text{C}$ 以上,优于同类文献报道的结果^[3-9].室温沉积 400°C 退火的薄膜制备工艺与 MEMS 工艺具有很好的兼容性,满足 MEMS 工艺制备微测辐射热计的要求.

- [1] Pan M X, Chao X Zh, Li Y X *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1956 (in Chinese) [潘梦霄、曹兴忠、李养贤等 2004 物理学报 **53** 1956]
- [2] Ru G P, Chao Y F, Li B Z 2001 *Microfabrication Technology* **4** 45 (in Chinese) [茹国平、曹永峰、李炳宗 2001 微细加工技术 **4** 45]
- [3] Yi X J, Chen Ch H, Liu L Q 2003 *Infrared Phys. Technol* **44** 137
- [4] Zintu D, Tosone G, Mercuri A 2002 *Infrared Phys. Technol* **43** 245
- [5] Pan M, Zhong H M, Wang Sh W 2004 *J. Crystal Growth* **265** 121
- [6] Han Y H, Choi I H, Kang H K *et al* 2003 *Thin Solid Films* **425** 260
- [7] Chen C H, Yi X J, Xiong B F 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 450 (in Chinese) [陈长虹、易新建、熊笔锋 2001 物理学报 **50** 450]
- [8] Li J H, Yuan N Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2683 (in Chinese) [李金华、袁宁一 2004 物理学报 **53** 2683]
- [9] Cui J Z, Da D A, Jiang W S 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 454 (in Chinese) [崔敬忠、达道安、姜万顺 1998 物理学报 **47** 454]

- [10] Miyazaki H, Sakamura H, Kamei M *et al* 1999 *Solid State Ionics* **122** 223
- [11] Lin L B, Lu T Ch, Liu Q *et al* 2002 *Surf. Coat. Technol* **158** 530
- [12] Kumara R T, Karunakaran B, Mangalaraj D *et al* 2003 *Sens. Actuators A* **107** 62
- [13] Yuan N Y, Lin C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 852 (in Chinese) [袁宁一、林成鲁 2002 物理学报 **51** 852]
- [14] Guinmeton F, Sauques L, Valmalette J C *et al* 2004 *Thin Solid Films* **446** 287
- [15] Christmann T, Felde B, Niessner W *et al* 1996 *Thin Solid Films* **287** 134
- [16] Li J H, Yuan N Y, Chen W L H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1788 (in Chinese) [李金华、袁宁一、陈王丽华等 2002 物理学报 **51** 1788]
- [17] Mendialdua J, Casanova R, Barbaux Y 1995 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* **71** 249

Fabrication of vanadium dioxide films at low temperature and researches on properties of the films

Wang Li-Xia[†] Li Jian-Ping He Xiu-Li Gao Xiao-Guang

(State Key Laboratory of Transducer technology , Institute of Electronics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 ,China)

(Received 29 July 2005 ; revised manuscript received 9 December 2005)

Abstract

The vanadium oxide thin films are fabricated for microbolometer by radio frequency reactive sputtering at room temperature. The effects of the oxygen partial pressure on deposition rate , electrical properties and compositions of the films are discussed. Films consisting mainly of VO₂ can be prepared by adjusting oxygen partial pressure. After oxidation annealing in air , the VO₂ films with high temperature coefficients of resistivity (about - 4%/°C) and low resistivity can be obtained. The square resistances of the films are in the range between 100 kΩ/squ to 300kΩ/squ. All films are deposited at room temperature and annealed at 400°C , which is compatible with MEMS(micro electromechanical systems) process.

Keywords : vanadium dioxide , temperature coefficients of resistivity , oxygen partial pressure , radio frequency reactive sputtering

PACC : 6180J , 8115 , 0720

[†] E-mail :wlx761025@sohu.com