

利用二氧化鈦薄膜提升Pd/n-LTPS/Glass蕭特基二極體之氫氣感測效能

方炎坤*、周澤亨、江彥廷

國立成功大學電機資訊學院微電子工程研究所

ykfang@eembox.ee.ncku.edu.tw

Sensors and Actuators B-Chemical, Vol. 134, pp.539, SEP. 2008

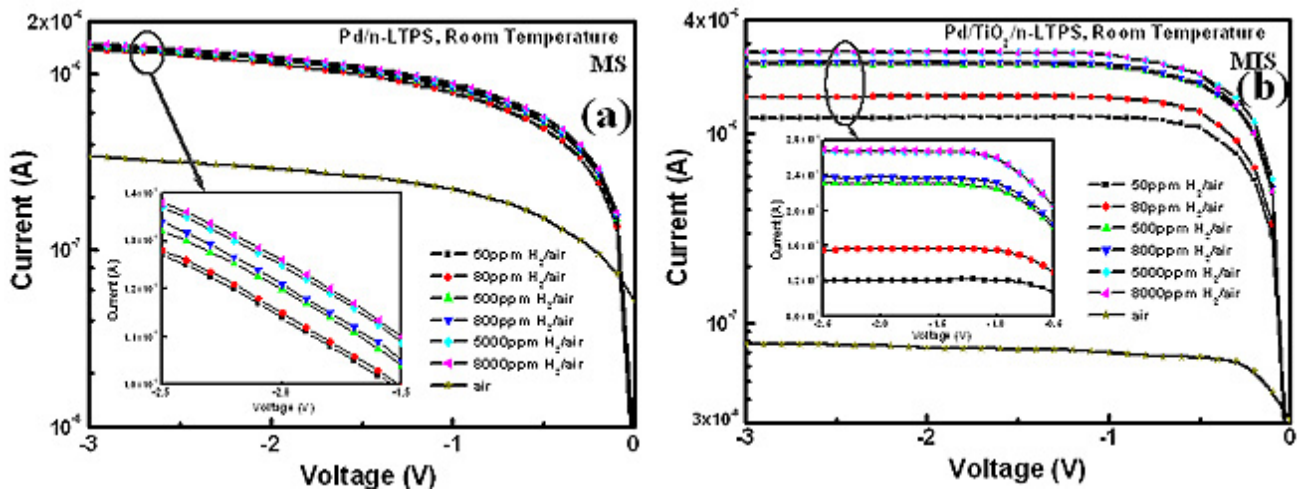
氫氣是新的乾淨能源且已廣泛的應用於日常生活。但氫氣是無色無味，而且當空氣中的濃度達超過4 vol %時，會有自燃與爆炸之危險。所以，基於安全的考量，有必要發展具有快速反應的氫氣感測器用來偵測氫氣的洩漏。在過去，大部份氫氣感測器都利用矽或III-V族材料來當作基板。然而，這些材料太貴了，因此無法降低成本普及化大量應用。本研究利用在玻璃基板上成長低溫多晶矽薄膜(LTPS)成功的發展出一種新型低成本之氫氣感測器。這是世上第一次有人利用LTPS低溫多晶矽薄膜來作氫氣感測器之應用。

在本篇中，我們比較二種不同結構的蕭特基二極體式氫氣感測器之相關特性。一種為金屬/半導體(Pd/n-LTPS, MS)，另一種為金屬鈮/絕緣體/半導體(Pd/TiO₂/n-LTPS, MIS)。低溫多晶矽(LTPS)薄膜的製作需事先經由PH₃氣體電漿處理(RF power:

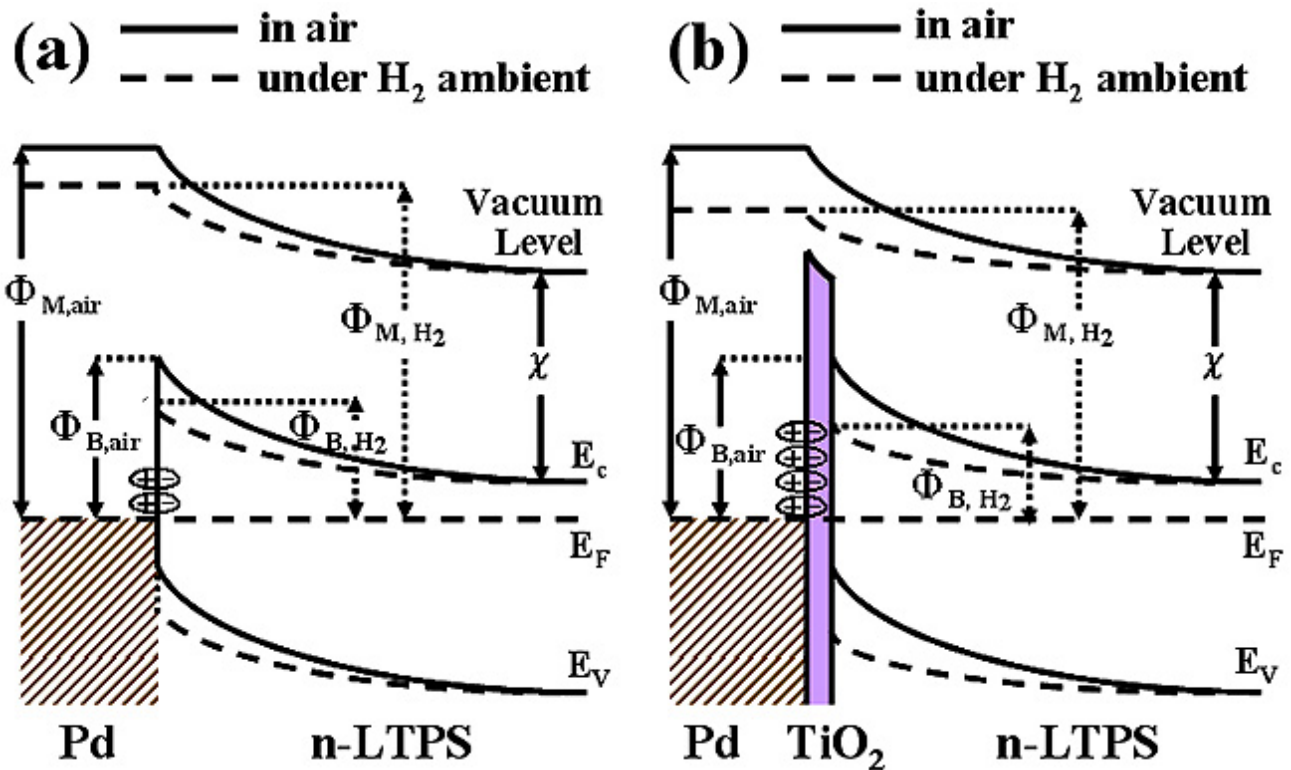
90W, 250 , 60 sec)。處理後低溫多晶矽薄膜將成為磷(P)摻雜的n型多晶矽(n-LTPS)，其濃度為 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$;且表面粗糙度(roughness)從9.415 nm增加至12.772 nm。較大的表面積可以吸收更多氫(H₂)原子故可提升元件對氫氣感測的效能。測試時，感測器是放入一大氣壓環境下的封閉腔室(chamber)用以模擬偵測在空氣中洩漏的氫原子。通入空氣與氫氣混合氣體(100 sccm) 並固定其流量在100 sccm。

圖一(a)和(b)分別為Pd/ n-LTPS (MS)和Pd/TiO₂/n-LTPS (MIS)蕭特基二極體式氫氣感測器在一大氣壓下對不同氫氣濃度混合空氣在室溫(27)所量測到電流-電壓的特性曲線圖。相較於MS結構、MIS元件有較高氫氣感測能力。如在室溫以及-2 V和8000 ppm H₂/air條件下，MIS元件之相對靈敏度比 $S_r = 3504\%$ 大於MS元件的 $S_r = 331.5\%$ 約10倍以上。要瞭解MIS元件之所以有較佳之感測效能需從氫氣吸附感測機制開始。





圖一(a)和(b)分別為蕭特基二極體之MS和MIS元件對不同氫氣濃度混合空氣在室溫(27 °C)所量測到電流-電壓的特性曲線圖。



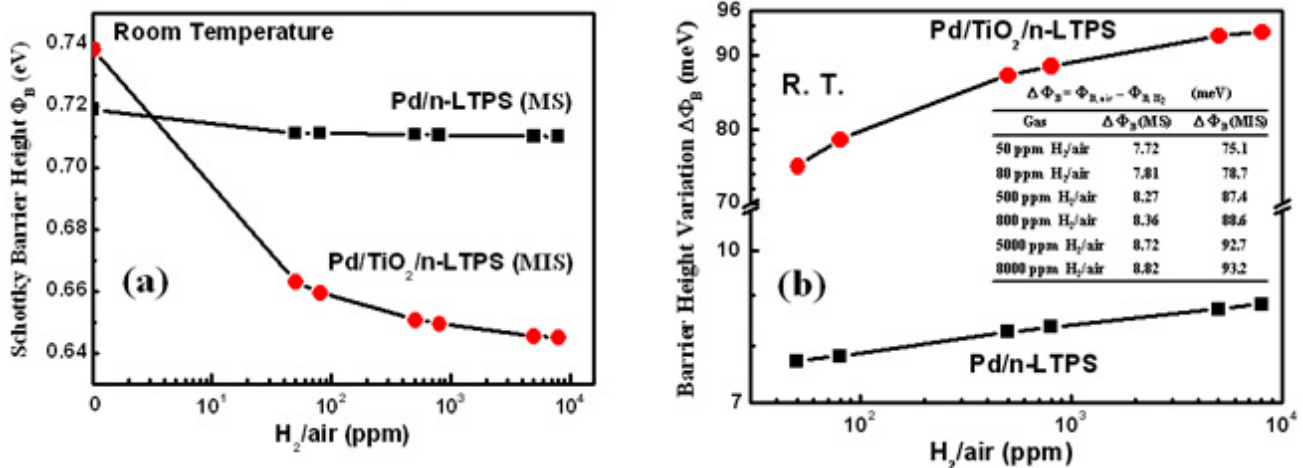
圖二(a)和(b)分別為蕭特基二極體之MS和MIS元件在空氣或氫氣環境下能障高度變化圖形。

圖二(a)和(b)分別為Pd/n-LTPS (MS)和Pd/TiO₂/n-LTPS (MIS)蕭特基二極體式氫氣感測器能帶示意圖。

在MS結構:首先,氫分子被吸附在鈀觸媒(catalytic)金屬表面並在那兒被解離成氫原子,接著氫原子擴散進入到鈀/多晶矽的界面。這氫原子積聚在Pd/n-LTPS界面並形成偶極層(dipolar layer),因而建立內建電場如圖二(a)所示,內建電場會使得蕭特基的能障高度(barrier height)降低,提高量測電流。然而,同時鈀與矽界面會形成鈀矽化物(Pd silicide),產生費米能階釘住效應(Fermi level pinning)因而降低MS結構的氫氣靈敏度。但如加入一層薄的二氧化鈦(TiO₂)而會形成MIS結構時,這二氧化鈦層變成擴散能障阻止鈀矽化物的形成來抑制費米能階釘住效應。又蕭特基能障高度變化 $\Delta\Phi_B$ (Schottky barrier height variation, $\Delta\Phi_B = \Phi_{B, air} - \Phi_{B, H_2}$)與氫氣濃度有關,其中 $\Phi_{B, air}$ 和 Φ_{B, H_2} 分別為在空氣和氫氣蕭特基能障高度(Schottky barrier height)。能障高度(Φ_B)可由下列公式(1)計算出:

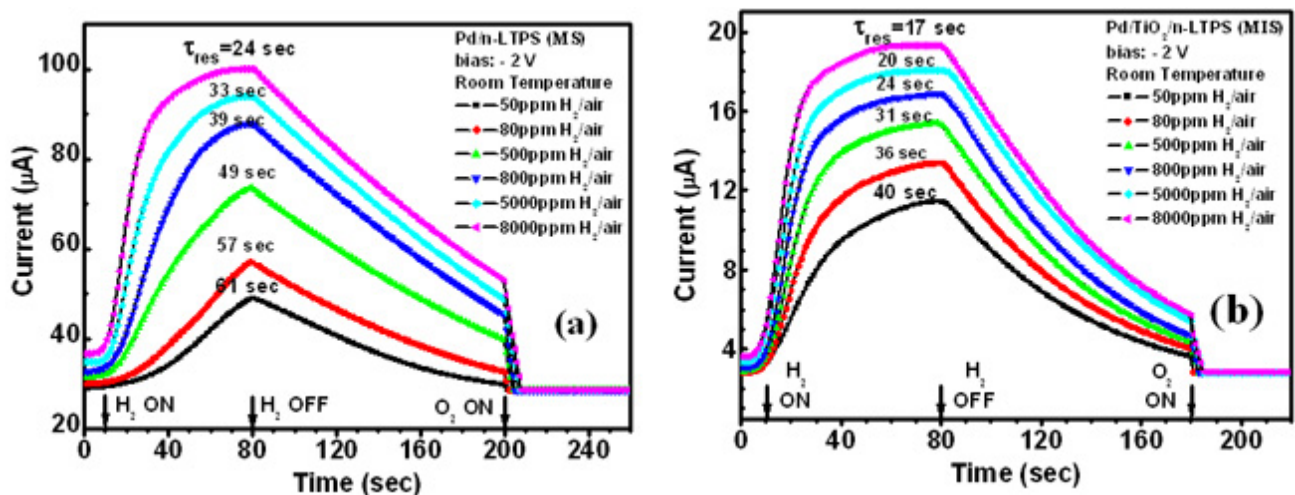
$$\Phi_B = \left(\frac{kT}{q}\right) \ln\left(A A^{**} \frac{T^2}{I_0}\right) \quad (1)$$

其中K是波茲曼常數(Boltzmann constant), T是絕對溫度(absolute temperature), A是蕭特基二極體接觸區域面積(Schottky contact area), A^{**} 有效理查常數(effective Richardson constant, n型矽值為 $120 \text{ AK}^{-2} \text{ cm}^{-2}$), 以及 I_0 為逆向飽和電流(reverse saturation current)。



圖三(a)和(b)分別為蕭特基二極體之能障高度與能障高度變化差對不同氫氣濃度在室溫下圖形。

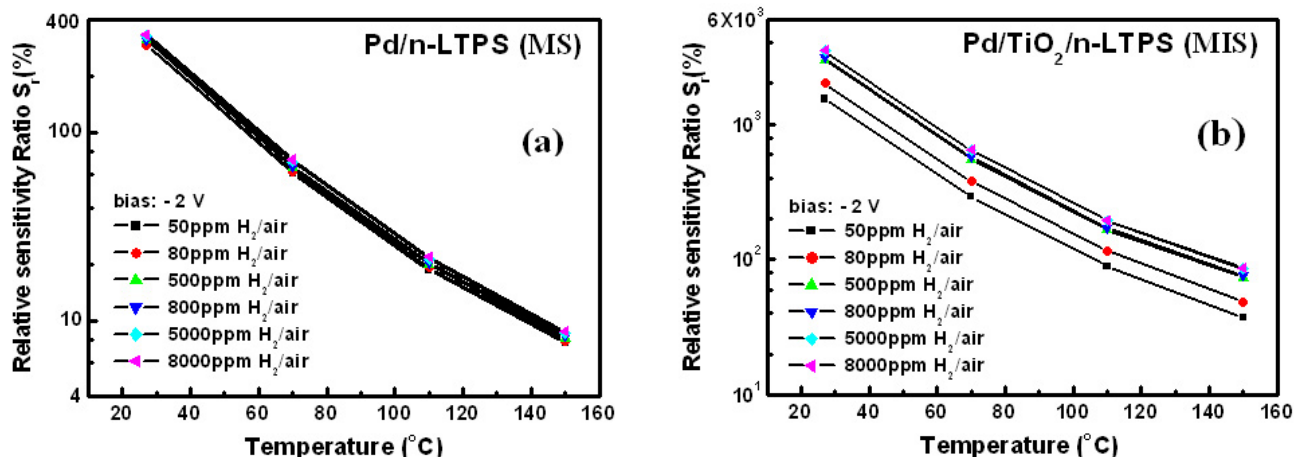
圖三(a)和(b)分別為計算蕭特基能障高度($\Delta\Phi$)和能障高度變化($\Delta\Phi_B$)對不同氫氣濃度在室溫環境下。更詳細 $\Delta\Phi_B$ 數據可參考圖四(b)內的插表。當氫濃度增加時這兩種結構之 $\Delta\Phi_B$ 也都會漸漸增加, 只是MIS結構有較大 $\Delta\Phi_B$ 數值。例如、在8000 ppm H₂/air下, MIS結構之 $\Delta\Phi_B$ (=93.2 meV)約為MS結構(=8.8 meV)的10倍以上。這是因加入二氧化鈦(TiO₂)層改善鈀觸媒對氫分子解離成氫原子能力所致。



圖四(a)和(b)分別為蕭特基二極體之MS和MIS元件對不同氫氣濃度在-2V下暫態反應圖形。

圖四(a)和(b)分別表示蕭特基二極體MS和MIS元件對不同氫氣濃度在-2V偏壓與室溫下暫態反應(transient response)曲線。當氫氣進入(H₂ ON)反應室(chamber)內, 電流暫態曲線上升。上升反應時間(response

time, τ_{res})也隨氫濃度增加而相對減少。例如、在室溫(27)，於MIS結構、在氫濃度為50和8000 ppm下，上升反應時間分別為40和17秒。於MS結構，上升反應時間則分別為61和24秒。我們推論MIS結構之所以有更快速反應時間是因為其有更大的蕭特基能障高度變化($\Delta\Phi_B$)，如圖三(b)所示。



圖五(a)和(b)分別為蕭特基二極體之MS和MIS元件偏壓在-2V下對不同氫氣濃度與不同環境溫度之相對靈敏度比之圖形。

同樣理由也適用於相對靈敏度比。如圖五(a)和(b)所示分別為蕭特基二極體之MS和MIS元件偏壓在-2V下對不同氫氣濃度與不同環境溫度之相對靈敏度比。在室溫(27)下，MIS結構較大的 $\Delta\Phi_B$ 使其有較高相對靈敏度比;如在氫濃度為50和8000 ppm下MIS結構的相對靈高敏度比分別為1539.6%和3504%，而MS結構之相對靈敏度比則分別只有290.4%和331.5%。另外，當溫度增加至150 ，在氫濃度為50 ppm下相對靈敏度比則減少至7.7%(MS)和37.1%(MIS)。顯示相對靈敏度比與溫度關係是成反比。我們推論在高溫下氫原子的覆蓋位階(coverage sites)也相對減少所致。

總之，利用二氧化鈦(TiO₂)薄膜可有效地改善 Pd/n-LTPS/glass 蕭特基二極體對氫氣感測的特性。在室溫(27)與-2 V條件下，增加二氧化鈦薄膜使在濃度50 ppm H₂/air條件下，相對靈敏度由290.4%增加至1539.6%;反應時間由61秒減少至40秒。與已發表文獻用矽(Si)或III-V族化合物材料之氫感測器相比較，Pd/TiO₂/n-LTPS/Glass MIS蕭特基二極體的3504%相對靈敏度比優於以矽為基板之氫氣感測器之10² ~ 10³%或者III-V化合物氫氣感測器之~ 2600%。因此所發展的MIS蕭特基二極體為一具有高度發展潛力的低成本高靈敏之氫氣感測器。