

Pd/TiO₂/n-LTPS/Glas 蕭特基薄膜二極體低成本室

溫氫氣感測器

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

IEEE Electron Device Letters, Volume 29, Issue 11, Pages 1232-1235., NOV 2008.

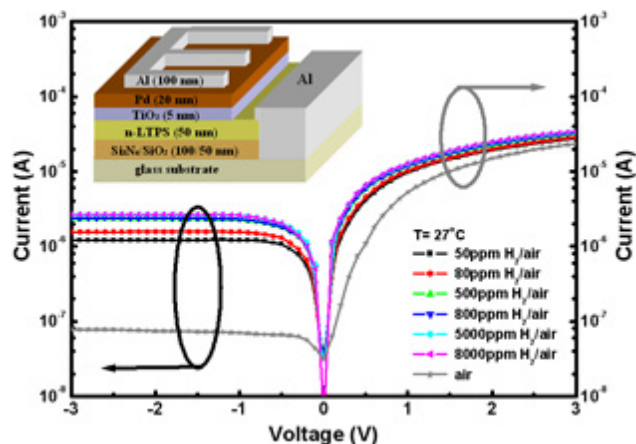
氫

氫能源已廣泛應用於日常生活。但氫氣為無色無味的氣體，且當空氣中的濃度超過4 vol %時，會自燃與爆炸。所以發展快速反應偵測氫氣洩漏的氫氣感測器實為當務之急。以往大部份氫氣感測器皆使用矽或III-V族半導體為材料。然而，這些感測器因材料成本較高，導致無法作普及化應用。本研究利用玻璃基板上成長的n型低溫多晶矽(n-LTPS)薄膜成功發展出一種新型低成本之氫氣感測器。N-LTPS薄膜為將沉積在玻璃基板上的非晶矽(a-Si)薄膜經由準分子雷射退火(ELA)及磷摻雜處理等步驟所形成。以往LTPS薄膜已被用於製造大面積TFT-LCD或有機發光二極體平板顯示中的高速薄膜電晶體。而本研究則為首創應用LTPS薄膜來作氫氣感測器。本篇中，吾人報導具有Pd/TiO₂/n-LTPS/Glass (MOS) 結構之



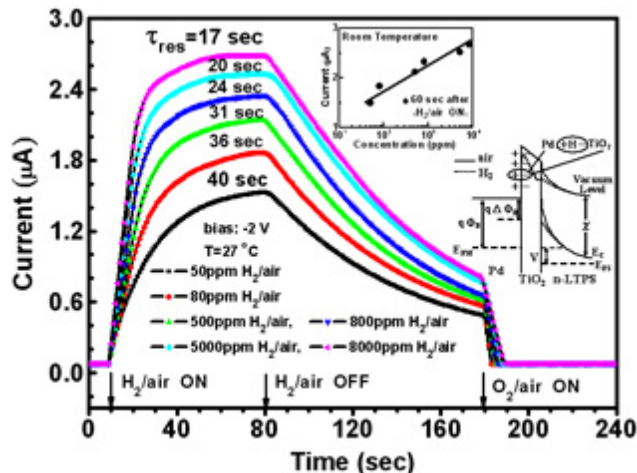
新型感測元件。其元件的材料與製造成本皆低於使用基體矽(bulk Si)或III-V族半導體材料所製造之元件。此外，本研究所發展的MOS 蕭基二極體對於氫氣的選擇較佳於其他含氫氣體(如C₂H₄ 等)，因此具高度發展低成本與高氫氣感測的潛力。

圖一顯示使用HP4145B量測Pd/TiO₂/n-LTPS蕭特基二極體在室溫(27 °C)與順向/逆向偏壓下，對不同氫氣濃度混合空氣的反應電流-電壓特性曲線。n型LTPS薄膜具有較高的摻雜濃度($\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)可產生大量的自由載子。此外，n-LTPS薄膜表面粗糙(如圖四之AFM插圖所示)，有較高的表面積/體積比(surface-to-volume ratio)以吸附大量的氫原子，因此可提升元件感測性能。又如圖所示，在順向或逆向偏壓下，其感測電流皆隨著氫氣濃度增加而增加。但在空氣中，其逆向漏電流比順向低且固定，較利於元件的運用。這是因在空氣中且逆向偏壓下，其能障較高(如圖二)而阻隔載子的傳遞，導致電流較低。當暴露在氫氣中，氫分子會被吸附在鈦觸媒(catalytic)金屬表面，解離成氫原子並隨後擴散進入Pd金屬，累積在Pd/TiO₂界面。累積的氫原子形成偶極層(dipolar layer)建立一內建電場，降低蕭特基的能障高度(barrier height)，促使電子大量從金屬注入n-LTPS層，因而提高量測電流。較高的氫氣濃度會降低較大的能障高度，導致電流隨著氫氣濃度增加而增加。



圖一.為MIS蕭特基二極體對不同氫氣濃度混合空氣在室溫(27 °C)經由順向與逆向偏壓所量測到電流-電壓的特性曲線圖。

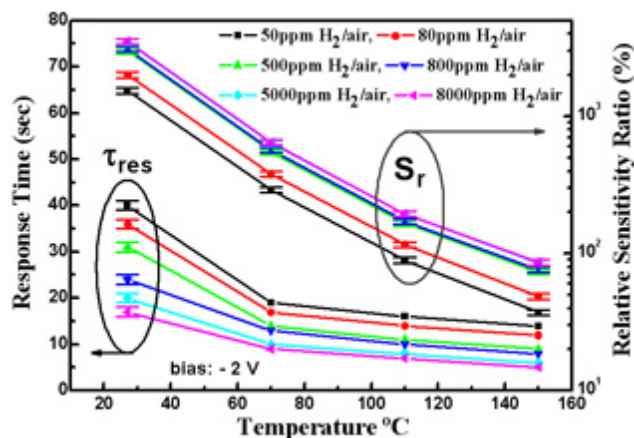
圖二表示元件操作在-2V偏壓與室溫下對不同氫氣濃度之暫態反應(transient response)曲線。所有的反應曲線在通入氫氣/空氣混合氣體(H₂/air ON)後皆迅速上升。其上升反應時間(τ_{res})隨氫氣濃度增加而相對減少。例如MOS結構之蕭基二極體在室溫與氫氣濃度為50和8000 ppm下，其上升反應時間分別為40和17秒。此外，如插圖所示，在氫氣濃度低於800 ppm下，其感測電流與氫氣濃度幾乎為線性關係。但當高於此濃度，由於氫原子大量覆蓋Pd-TiO₂界面，導致電流變小且偏移線性關係。



圖二為元件操作在逆向偏壓與室溫下，對不同氫氣濃度之暫態反應曲線，其反應時間(τ_{res})也列於圖中。

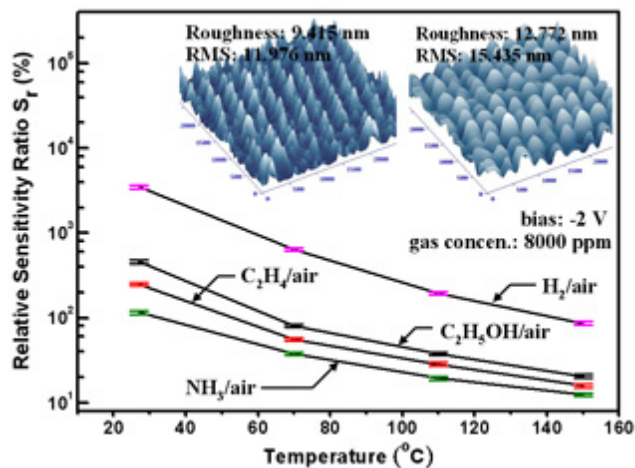
插圖(上)顯示通入氫氣/空氣混合氣體60 sec後之感測電流與氫氣濃度成函數關係。插圖(下)為逆向偏壓下，MIS 蕭基二極體之簡化能帶圖。

氫氣感測器的另一個性能指標為其相對信號比，定義為 $S_r(\%) = ((I_{H_2} - I_{air}) / I_{air}) \times 100\%$ ，其中 I_{H_2} 與 I_{air} 分別為氫氣與空氣中所量測之電流。圖三表示在在-2V偏壓與不同氫氣濃度下，元件對不同溫度之 $S_r(\%)$ (上)與 τ_{res} (下)。圖中顯示對溫度為負相依(negative dependence)；利如，在氫氣濃度為8000 ppm下，當溫度從27 °C升高至150 °C，其 $S_r(\%)$ 與 τ_{res} 分別由3504減少至86，與17減少5秒。考其原因為氫氣吸附的化學反應為一放熱反應，所以氫氣覆蓋範圍隨著溫度增加減少。值得一提的是Pd/TiO₂/n-LTPS/Glass MIS蕭特基二極體的3504%相對靈敏度優於以矽為基板之氫氣感測器之 $10^2 \sim 10^3\%$ 或者III-V化合物氫氣感測器之~2600%。又在溫度較高具有較短的反應時間，其主要原因為在高溫中鈦觸媒金屬有較高的反應率及氫解離速率增加。



圖三為在-2V偏壓與不同氫氣濃度下，Pd/TiO₂/n-LTPS/glass 蕭基二極體對溫度之反應時間 τ_{res} (下)與相對靈敏度 $S_r(\%)$ (上)。其 τ_{res} 隨著溫度或空氣中的氫氣濃度增加而減少。

此外，如圖四中的比較，在-2 V偏壓與室溫下，對於氫氣濃度在8000 ppm時的靈敏度 $S_r(\%)$ 分別為在C₂H₅OH、C₂H₄與NH₃氣體相同濃度下之7.6、14與30倍。證明此元件較於其它含有氫原子的氣體，對於氫氣的感測有較佳的選擇性。



圖四為操作在-2V下的MIS 蕭基二極體，在 H_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 C_2H_4 與 NH_3 氣體中的相對靈敏度 S_r (%)對溫度之比較。其插圖為有(右)無(左) PH_3 電漿處理的 LTPS薄膜之AFM 圖。

總之，操作偏壓在-2 V與室溫下，氫氣濃度為8000 ppm中，MOS 結構的蕭基二極體具有高相對靈敏度 (3504%)與快速的反應時間(17 sec)。其感測能力不遜於矽(Si)或III-V族材料之氫感測器。此外，其也具高度選擇性。故所發展的MOS蕭特基二極體是發展低成本高靈敏之氫氣感測器的最佳選擇之一。