

# 微测热辐射计氧化钒薄膜工艺研究

许 旻<sup>1)</sup> 崔敬忠<sup>2)</sup> 贺德行<sup>1)</sup>

(<sup>1)</sup>兰州大学物理科学技术学院,甘肃,兰州,730000;

<sup>2)</sup>兰州物理所,甘肃,兰州,730000)

**摘要** 用射频磁控反应溅射在石英玻璃和硅片上沉积氧化钒薄膜.利用 X 射线衍射,X 射线光电子谱,原子力显微镜,分光光度计和电阻测量手段对沉积薄膜结构、形貌和性能进行了测试.结果表明,沉积薄膜的电阻温度系数大于 1.8%/℃,方块电阻为  $22 \pm 5\text{k}\Omega/\square$ .

**关键词** 氧化钒,薄膜,微测热辐射计,电阻温度系数.

## DEPOSITION PROCESS STUDY OF VANADIUM OXIDE THIN FILMS FOR MICROBOLOMETER

XU Min<sup>1)</sup> CUI Jing-Zhong<sup>2)</sup> HE De-Yan<sup>1)</sup>

(<sup>1)</sup>Department of Physics Science and Technology, Lanzhou university, Lanzhou, Gansu 730000, China;

<sup>2)</sup>Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou, Gansu 730000, China)

**Abstract** Vanadium oxide thin films were deposited onto quartz glass and silicon substrates by radio frequency reactive sputtering methods. The surface morphology, structural features and properties of films were studied by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force spectroscopy (AFM), spectrophotometer and resistance measurement methods to ensure the growth of the deposited films. These investigation shown that the deposited thin film has TCR value over 1.8% per degree centigrade and square resistance of  $22 \pm 5\text{k}\Omega/\square$ .

**Key words** vanadium oxide, thin films, microbolometer, TCR.

### 引言

20 世纪 90 年代初美国 Honeywell 公司在氧化钒薄膜用于非制冷红外微测热辐射计研究取得了突破性进展,非制冷红外微测热辐射计研究和应用引起人们的极大关注.该器件的原理是红外辐射引起氧化钒红外敏感薄膜温度升高,利用其电阻随温度变化,通过微桥支撑结构将信号传输到读出电路,形成单元红外信息.通过二维阵列信息的组合形成红外图像.涉及的核心技术有位于硅基底的读出集成电路技术,悬浮于基底之上的氮化硅微桥技术和沉积在微桥上的氧化钒红外敏感薄膜技术三个方面.其中基于氧化钒红外敏感薄膜沉积技术是研制这种类型探测器的关键工艺之一.

用于微测热辐射计氧化钒敏感薄膜的沉积方法

较多,有溶胶—凝胶方法、化学气相沉积、蒸发沉积、电弧离子镀、脉冲激光沉积和磁控溅射沉积<sup>[1-7]</sup>等.相比较而言磁控溅射沉积是最好的一种方法.首先,磁控溅射沉积氧化钒敏感薄膜需要的基底温度与其它物理气相方法相比较低,可以与器件工艺相兼容.其次磁控溅射方法的薄膜厚度以及组分相对较容易控制.

本文中,用射频磁控反应溅射方法沉积了一系列焦平面阵列氧化钒红外敏感薄膜.研究了沉积工艺条件与薄膜结构和光电性能的关系.

### 1 实验条件

VO<sub>x</sub> 薄膜是在 FJL500—1/D 型多功能溅射设备中进行的.溅射射频电源输出频率为 13.56MHz,输出功率 0~1000W 可调.磁控溅射靶材选用水冷却

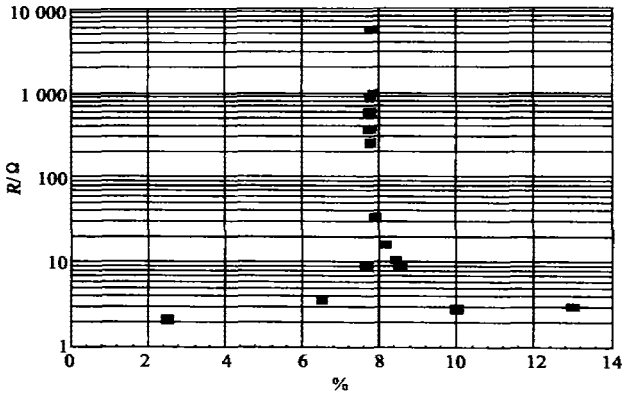


图1 氧化钒薄膜电阻变化与 O<sub>2</sub> 流量比的关系  
Fig.1 Resistance as a function of oxygen flow ratio

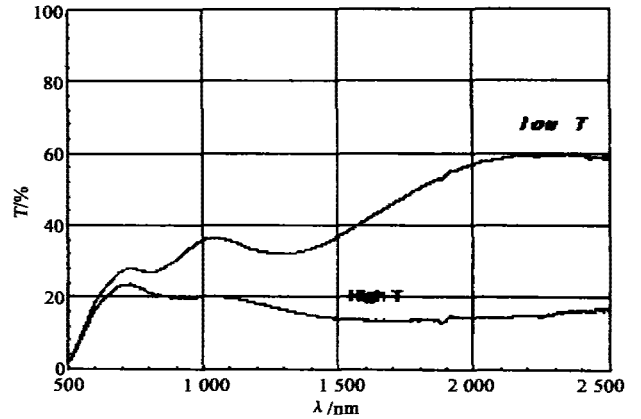


图2 VO<sub>2</sub> 样品的热致变色薄膜低/高温透射光谱  
Fig.2 Transmission change from low temperature to high temperature

的金属靶(直径为 100mm,纯度为 99.96%)。溅射气体为高纯(99.9%) Ar 和 O<sub>2</sub>。气体流量通过质量流量计进行动态控制和监测。Ar + O<sub>2</sub> 的总流量控制在 25sccm。O<sub>2</sub> 与总的气体流量的比根据需要可进行调整。射频功率调节在 80W。溅射时真空室气体压力保持在 2Pa 左右。衬底选用 0.8 × 25 × 75mm 规格的载玻片和 Si(100) 单晶片。它们被旋转在下方有电阻丝加热的衬底盘上。衬底与地绝缘,以便施加偏压。衬底温度可加热到 600℃ 以上,衬底温度由与它相接触的铜/康铜热电偶来测量。

薄膜厚度用光学干涉显微镜来测试,薄膜的沉积速率可通过薄膜厚度与沉积时间的比来得到。薄膜透过率是用 Lambda9 紫外—可见—近红外光谱仪测试的,透过率的测试波段范围可从 200nm ~ 2500nm。在光谱仪中通过对样品原位加热可测量相变前后薄膜透过率的变化。样品的电阻测量用四探针法,加热温度用热电偶测量,数字式温度控制仪根据设定控制。X 射线衍射(XRD)测量是在 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行的,入射 X 射线为 CuKα 线,阳极电压和电流分别为 40kV 和 40mA。X 射线光电子谱仪的型号为 EscaLab 220-IXL,X 射线靶材料为 Al。原子力显微镜型号为 UHV-SPM Compact Lab。

## 2 实验结果

### 2.1 氧化钒薄膜的电学特性与氧流量的关系

由于 V 的价态结构非常复杂,因此随着 O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> 的变化,会生成不同的 V-O 化合物以及它们的混合相。要得到性能较好的红外敏感薄膜,根据报道应使所沉积的薄膜中 VO<sub>2</sub> 含量较高。因此可以用二氧化钒作为参考来确定沉积条件。由于薄膜的热致

变色效应可以用低温(20℃)电阻率 ρ<sub>s</sub> 与高温(100℃)电阻率 ρ<sub>m</sub> 的比来衡量,研究 ρ<sub>s</sub>/ρ<sub>m</sub> 随 O<sub>2</sub> 流量比的变化规律,可找到 O<sub>2</sub> 流量比最佳值。图 1 给出了溅射功率一定的情况下电阻率变化与氧流量间的变化关系。从图中可以发现,在 O<sub>2</sub> 流量比为 7.8% 时,ρ<sub>s</sub>/ρ<sub>m</sub> 为极大值 5.5 × 10<sup>3</sup>。证明在此流量比下,最有利于生成 VO<sub>2</sub> 相,偏离这一最佳值,ρ<sub>s</sub>/ρ<sub>m</sub> 都会降低,相应膜中 VO<sub>2</sub> 相含量也降低。

### 2.2 氧化钒薄膜的光学和电学特性与温度变化关系

图 2 所示为磁控溅射沉积的 VO<sub>2</sub> 热致变色薄膜低温(20℃)和高温(80℃)下的透射光谱。测试波段范围为 500 ~ 2500nm。由图可知,高、低温下,光透过率发生了明显的变化。特别是在红外波段,在波长大于 2000nm 处,光透过率从低温态的 60% 降低到

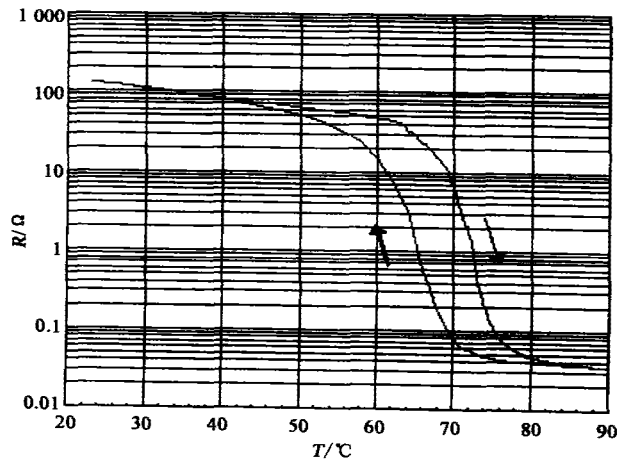


图3 VO<sub>2</sub> 薄膜样品电阻随温度的变化关系  
Fig.3 Resistance variation with temperature

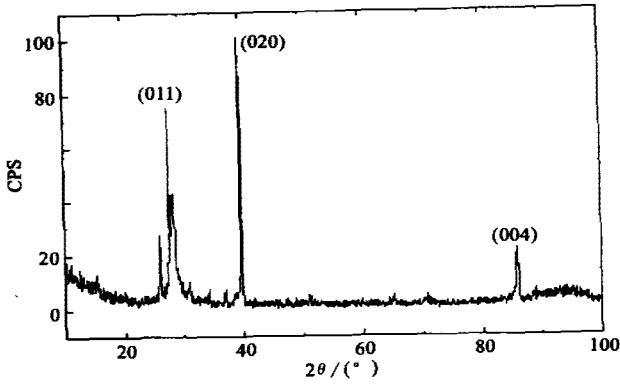


图4 VO<sub>2</sub> 薄膜的 X 射线衍射谱  
Fig.4 XRD of vanadium oxide film



图6 VO<sub>x</sub> 薄膜样品的 AFM 像  
Fig.6 The surface image of VO<sub>x</sub> film

高温态的 18% .变化了 42 个百分点. 图中波浪形透过谱线是由光的干涉效应引起的. VO<sub>2</sub> 在由低温半导体态变到高温金属态的过程中, 由于自由电子导电作用的急剧增强, 光学特性会发生明显的变化. 自由电子对光的吸收会引起光透过率, 特别是红外波段的光透过率降低.

图 3 所示为所沉积的样品的电阻随温度的变化过程. 可以发现, VO<sub>2</sub> 薄膜的热致变色是可逆相变过程, 变色后随着温度的降低, 电阻可恢复到相变前的状态. 相变过程中升温 and 降温曲线不重合, 有一个驰豫过程. 该种现象可称为热滞现象, 图中曲线称为热滞回线. 升温和降温所对应的相变温度不同, 相差有  $\Delta T_c = 7^\circ\text{C}$ , 它们的中心所对应的温度为  $T_c = 68^\circ\text{C}$ , 与 VO<sub>2</sub> 体材料的相变温度相符合. 研究发现, 所沉积薄膜由于沉积条件不同, 相变温度也有所变化. 变化范围可从  $58^\circ\text{C} \sim 68^\circ\text{C}$  之间, 比较分散. 所沉积薄膜的最大热滞宽度为  $\Delta T_c = 14^\circ\text{C}$ . 从应用角度来考虑, 降低  $\Delta T_c$  更有利于电阻温度系数的提高.

### 2.3 氧化钒薄膜的相结构分析

图 4 给出了一个 VO<sub>2</sub> 薄膜的 X 射线衍射谱. 从图中可以看出存在 VO<sub>2</sub> 的 (011) (020) 和 (004) 晶面衍射峰, 峰宽约为  $0.14^\circ$ . 半峰宽较窄说明 VO<sub>2</sub> 薄膜的结晶很好, 结晶质量的好坏直接影响热致变色的效果, 组分一定时, 结晶越好, 热致变色效应越明显. 从最高的几个衍射峰晶面指数可知薄膜没有明显的取向生长. 对不同 O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> 流量比下沉积的薄膜的 X 射线衍射谱进行比较分析发现, 当 O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> 流量比不同时, 会有不同的相存在. 这些相包括 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等.

为了得到薄膜的相结构, 对所沉积的薄膜进行了 XPS 研究. 首先对样品进行了 0 ~ 650eV 能量范围的宽程扫描. 结果显示, 除了 V 和 O 的特征峰外, 还有 Cls 峰存在. 用 Ar<sup>+</sup> 对样品进行 30s 的轰击后, Cls 峰消失, 说明 C 仅存在于样品的表面, 是由于暴露于大气环境下表面污染造成. 上述表面污染情况在别的样品测试过程中普遍存在. 为了得到样品的

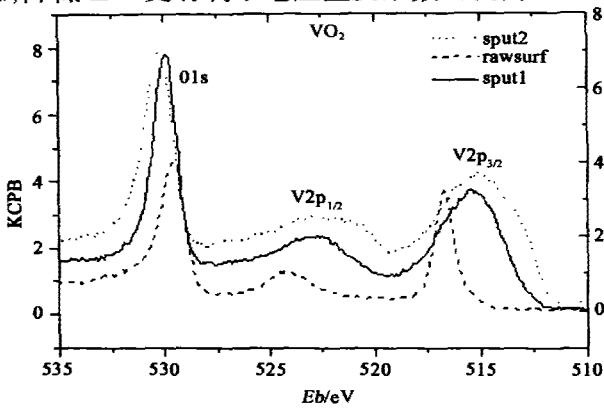


图5 VO<sub>2</sub> 薄膜 X 射线光电子谱  
Fig.5 XPS of vanadium oxide films

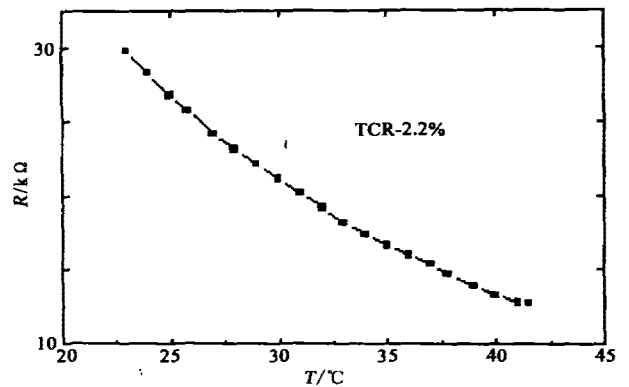


图7 氧化钒薄膜电阻随温度变化曲线  
Fig.7 Resistance variation with temperature

XPS 定量结果,在 510 ~ 535eV 能量范围进行了窄程扫描.图 5 给出 VO<sub>2</sub> 薄膜样品的实验结果.图中 3 条线分别对应于原始表面,Ar<sup>+</sup> 溅射 30s 和溅射 5min.从原始表面谱可以看出 O1s, V2p<sub>1/2</sub> 和 V2p<sub>3/2</sub> 分别位于 529.6eV, 524.3eV 和 516.8eV 处.随着溅射时间的增加, V2p<sub>3/2</sub> 和 V2p<sub>1/2</sub> 峰位向低能方向移动,半峰宽增加; O1s 峰向高能方向移动,半峰宽略有增加.对照标准 XPS 谱可知,原始表面的相结构为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,这是表面自然氧化造成的,因为在大气环境下, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 是所有氧化钒中最稳定的相. Ar<sup>+</sup> 轰击 30s 后对应为 VO<sub>2</sub> 的 XPS 谱,根据谱线面积灵敏度因子以及 O1s 和 V<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> 谱峰所对应的面积可以得到 O 和 V 的原子百分比分别为 73.441at% 和 26.559at%,与 VO<sub>2</sub> 比较接近.样品溅射 5min 后的 XPS 谱的 V<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> 峰在低能部分出现叠加峰,这是由于溅射效应引起的分解造成的.

此外对薄膜的表面形貌和光学性能进行了详细的分析研究,建立了薄膜光学性能、表面微观结构以及工艺参数间的关系.图 6 为沉积的氧化钒薄膜的原子力表面微观形貌.图中面积为 1000 × 1000nm,薄膜沉积温度为 400℃.薄膜是大小为 200nm 左右的多晶组成.大的晶粒表面台阶清晰可见.表面晶粒具有良好的结晶特性.结果与 X 射线衍射结果相符合.当衬底温度降低时,薄膜晶粒尺寸迅速减小,并转为柱状结构,且晶粒间有空洞存在.

图 7 为典型氧化钒红外敏感薄膜的电阻随温度变化关系.从图中可以看出电阻随温度增加而下降,说明电阻温度系数为负值.属于典型的半导体行为.室温 25℃ 的方块电阻为 26.8kΩ/□.通过室温处线形拟合可以计算出电阻温度系数为 2.2%/℃.电阻温度系数是衡量红外敏感薄膜的重要指标,但电阻必须在一定的范围才能有利于信号读出和噪声的降

低.电阻越大,电阻温度系数会越高,同时又会带来噪声.因此电阻温度系数和电阻大小是矛盾的两个方面.需要平衡解决.

### 3 结语

本文中,用射频磁控反应溅射方法沉积了一系列焦平面阵列氧化钒红外敏感薄膜.研究了沉积工艺条件与薄膜结构和光电性能的关系.结果表明薄膜特性和结构以及相组成与沉积条件密切相关,要想得到稳定性能的相结构以及相应的物理特性,严格控制实验条件是必须的重要环节.在实验过程中具体研究了电阻率变化、光学透过率变化和相结构变化规律.获得满足非致冷红外焦平面阵列使用要求的氧化钒敏感薄膜.

### REFERENCES

- [1] MORIN F J. Oxide which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Phys. Review Letter*, 1959, 3: 34—36
- [2] FAN J C C. Thin film VO<sub>2</sub> submillimeter. wave modulators and polarizers. *Appl. Phys. Lett*, 1977, 31: 11—14
- [3] CHUDNOVSK II F A. Metal-semiconductor phase transition in vanadium oxide and technical Application. *Sov. Phys. Tech. Phys*, 1976, 20: 999—1001
- [4] EDEN D D. Some Application involving the semiconductor to metal phase transition in VO<sub>2</sub>. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng*, 1979, 185: 97—101
- [5] SPECK K R. Vanadium dioxide films grown from vanadium tetra-isopropoxide by the sol-gel process. *Thin Solid Films*, 1988, 165: 317—320
- [6] JIN P. Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposition VO<sub>2</sub> epitaxial film. *J. vac. sci. Technol*, 1997, A15(3): 1113—1119
- [7] Nagashima M, Wada H. Near infrared optical properties of laser ablated VO<sub>x</sub> thin films by ellipsometry. *Thin Solid Films*, 1998, 312: 61—67