

通信技术

一种高温下测量薄膜电阻温度特性的方法

张志浩 施永明 王 俊 马 斌

(中科院上海技术物理研究所,中国科学院红外成像材料与器件重点实验室,上海 200083)

摘 要 介绍了 Rymaszewski 四探针法测薄膜方块电阻原理,设计并搭建了可测室温到 550 ℃ 的四探针测试仪。该系统可在保护气体下变温测量薄层电阻,弥补了四探针法在较高温度测量薄膜电阻率的不足。制备并测试了多晶硅及铂薄膜的电阻温度特性,用多项式拟合了在该温度范围内电阻温度系数,并分析了方法可靠性。

关键词 四探针 Rymaszewski 法 高温 薄膜 多晶硅 Pt 电阻温度系数

中图法分类号 TN307; 文献标志码 A

随着科学技术的不断发展,半导体工业越来越受到人们的重视。业界领先的超大规模集成电路特征尺寸已经达到 22 nm,对于薄膜材料的制备与特性研究提出更高的要求,以便能够对器件的性能作出更加准确的估计,缩短研究时间,降低成本投入。薄膜电阻是材料特性研究中非常重要的内容,Valdes 首先提出了四探针法^[1]测量半导体电阻率,后来 Rymaszewski 法^[2]及范德堡法^[3]对普通四探针法作了改进,因而被广泛使用。甚至结合原子力显微镜技术研发了微观四探针系统^[4],利用碳纳米管探针间距可以做到 30 nm。近来微机电系统(micro-electro-mechanical system, MEMS)技术发展迅速,在航天、消费电子产品等领域应用广泛。有些 MEMS 器件需要在极端的环境下工作,如用于红外景像模拟的电阻阵器件^[5]需要在上千度的高温下工作,传统的四探针技术已对这些环境下的薄膜测试束手无策。一般的薄膜电阻率测试并不关心温度的变化,甚至把温度作为误差进行分析。范德堡法^[3]可以测量薄层电阻率,但是它对样品及四个电极的位置有很高的要求,一般要用圆形薄层样品,电极要在样品边缘。Rymaszewski 法^[2]对样品的形状不敏感,对探针位置的误差有修正作用,对各类样品的测试有通用性。所以应用 Rymaszewski 法原理,改进了高温与气氛条件,搭建了可控变温四探针测试平台,并测得了多晶硅及铂金薄膜室温到高温的电阻变化。

1 实验原理

1.1 Rymaszewski 法原理

Rymaszewski 提出用双电法测量薄层电阻,前提条件是无穷大薄层样品。Rymaszewski 法的优点在于不再受限于探针之间距离的严格相等,它允许探针横向平移,但需要在一个平面内。Rymaszewski 法使用双电四探针,如图 1 所示:

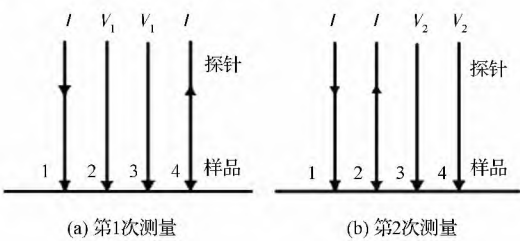


图 1 四探针示意图

Fig. 1 Schematic diagram of four-point probe method

Rymaszewski 法给出以下公式:

exp(-2π V1 / IR) + exp(-2π V2 / IR) = 1 (1)

R = π / ln2 * (V1 + V2 / I) * f(V2 / V1) (2)

式中,R 为样品的方块电阻, V1、V2 分别是两次测量中 2、3 和 4、3 探针的电压测量值,两次测量的电流值均为 I, f(V1 / V2) 是范德堡函数^[3]。

范德堡函数有如下形式:

(x - 1) / (x + 1) = [arcosh(1/2 * exp(ln2 / f))] / ln2 (3)

根据王静等人^[6]研究发现 f 可以用多项式函数

2014 年 3 月 16 日收到
第一作者简介:张志浩,男。硕士研究生。研究方向:微电子与固体电子学。E-mail: zzh19891103@126.com。

进行拟合,方便具体运用。

$$f = 1 + 0.032\,377\,15x - 0.040\,376\,79x^2 + 0.008\,578\,82x^3 - 0.000\,776\,93x^4 + 0.000\,026\,04x^5 + 0.000\,171\,71$$

(4)

式(4)中, $x = V_2/V_1$ 。

1.2 误差修正

厚度修正:根据孙以材等人的研究发现^[7]当探针间距比样品的厚度大 2~3 倍时,已基本不需要修正。本实验所用探针间距为 2.8 mm,样品薄膜厚度在 1 μm 以内,样品满足此条件。边缘修正: Rymaszewski法可以抵消边缘效应的带来的影响^[8]。所以只需要分两次测得 V_1 、 V_2 ,根据以上公式就能求出 R 。

2 实验仪器

2.1 实验仪器构成

实验主要用到了加热炉,石英腔,真空泵,氮气流,自制四探针,Keithley 2400 源表,继电器,智能温度控制器,热电偶,计算机以及必备的夹具。系统与武汉普斯特合作搭建。仪器可以测试 20 mm×20 mm 以内薄片型材料的方块电阻,温度区间在室温到 550 ℃,结构示意图如图 2、图 3。

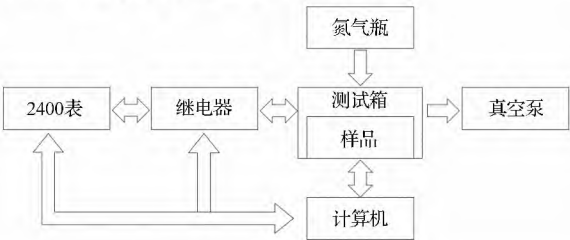


图 2 测试仪器结构示意图
Fig. 2 Schematic diagram of testing system

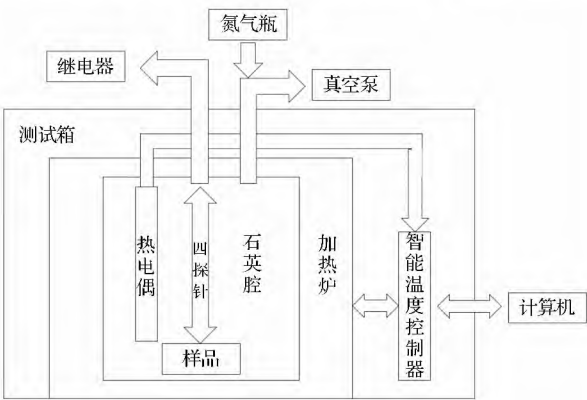


图 3 测试箱结构示意图
Fig. 3 Schematic diagram of the text box

2.2 设计思路

由于电阻阵类特殊 MEMS 器件需要在高温下工作^[5],因此期望测试温度越高越好,受限于材料

性能,最终选定最高温度在 550 ℃。为了让样品受热更加均匀,选择通过加热气氛使样品受热均匀,所以用非接触式加热炉,最高可加热到 1 000 ℃左右。由于一些样品在空气中加热到比较高的温度时容易氧化变性,所以实验需要抽真空进行,为利用气氛传热,所以通入氮作为保护气体及加热气体。Keithley 2400 通用型源表可以输出设定的电流电压与功率,动态范围很高,达到 10 pA~10 A,1 μV~1 100 V,20~1 000 W,满足实验需求。由于需要对一个温度点进行两次测量,在 2400 表与四探针之间加入了继电器,由计算机控制各电路之间的转换,从而不需要对 2400 表的连线作改动。计算机从 2400 表获得的 V_1 、 V_2 与恒定的电流 I ,又从石英腔内的热电偶获得温度值,通过上面的公式就能得到此时温度样品的方块电阻。受限于接触问题,热电偶被安装在离样品 1 cm 左右的距离处,它测量的是周围气体的温度,把它作为样品的实际温度会带来一定的误差,这将在后面数据分析处讨论。为了能够承受高温,探针的材料是碳化钨,所用的弹簧也是耐高温的 Tnconel-750 材质,夹具使用了定制的 99 氧化铝陶瓷。把软件设定了每 10 ℃采集一个次,通过智能温度控制器来比较热电偶温度与设定温度的差别,进而控制加热炉的加热功率,使升温曲线受控。加热炉会有一个过冲的问题,所以在实测温度与设定温度接近的时候,调节将更加频繁。

3 样品制备与测试

3.1 样品制备流程

多晶硅薄膜是半导体工艺中常用的材料,多用作 MOS 管的栅电极,也用来作为高值电阻。所以采用多晶硅薄膜作为测试样品之一。样品是采用先进半导体公司的工艺,使用 LPCVD 生长并自掺杂的 N 型多晶硅。多晶硅是在低压反应炉中以 600 ℃~650 ℃之间用硅烷热分解沉积的,反应化学方程式如下



具体工艺流程及样品薄膜横截面如图 4 所示。

Pt (铂)阻值稳定,电阻温度系数 (temperature coefficient of resistance, TCR) 变化平稳,通常作为标准电阻使用。通过试探实验发现,磁控溅射生长的 Pt 薄膜与 Si 或 SiO₂ 的黏附性都不好,最终选择在 SiN 薄膜上溅射 Pt。

具体工艺流程及样品薄膜横截面如图 5 所示。

以上两种样品均被划为 20 mm×20 mm 的正方形薄片。

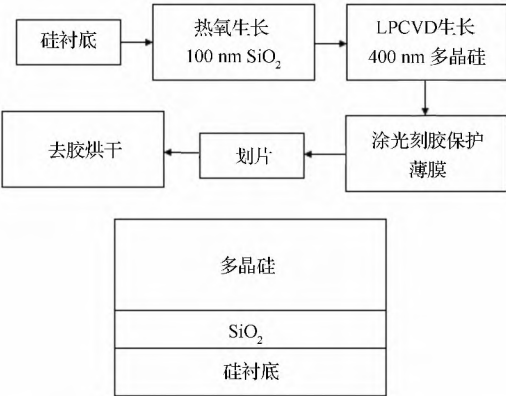


图4 多晶硅薄膜样品的制备与横截面示意图
Fig. 4 The process of making poly-silicon film and it's cross-section

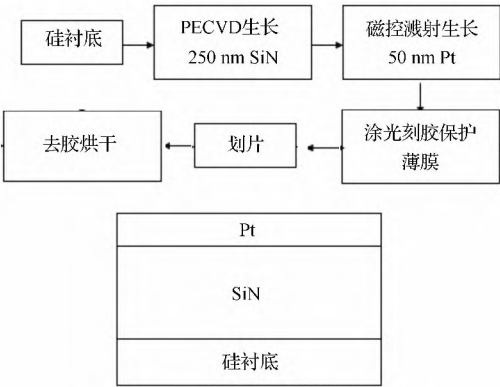


图5 Pt薄膜样品的制备与横截面示意图
Fig. 5 The process of making platinum film and it's cross-section

3.2 测试过程

将样品放到陶瓷基台上,把四探针轻压上去,检测示数是否正常,若正常则封闭石英腔,抽真空,然后通入N₂。设定终止温度,升温速率为5℃/min,系统每10℃进行一次测量,并记录数据。

4 数据分析

4.1 测试结果

实验测量了多晶硅薄膜样品从50~500℃的方块电阻,如图6所示,表明该样品在此温度区间有正的TCR,不过随着温度上升,TCR在变小。

实验测量了Pt薄膜从45~400℃的方块电阻,如图7所示,在前半段温区样品有正的TCR,在比较高温度,数据不太稳定,但总体还是上升趋势。

TCR表示电阻当温度改变1℃时,电阻值的相对变化,定义如下:

$$TCR = \frac{dR}{RdT} \tag{6}$$

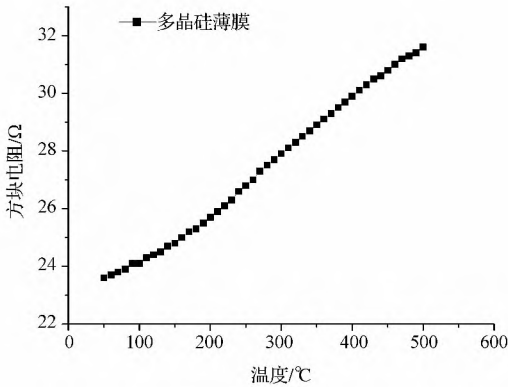


图6 400 nm 多晶硅薄膜电阻温度关系
Fig. 6 Resistance-temperature characteristics of 400 nm poly-silicon film

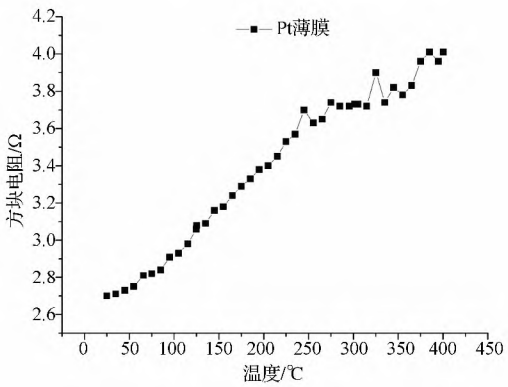


图7 50 nm Pt薄膜电阻温度关系
Fig. 7 Resistance-temperature characteristics of 50 nm platinum film

实际上为了方便应用,通常使用平均电阻温度系数的概念,有如下定义:

$$TCR(\text{平均}) = \frac{R_2 - R_1}{R_1(T_2 - T_1)} \tag{7}$$

式中, R₁ 是温度为 T₁ 时所测电阻值, R₂ 是温度为 T₂ 时所测电阻值。通过多项式函数拟合,可以得到方块电阻 R 与温度 T 的函数,代入定义公式。最后得到多晶硅及 Pt 在各自温区的 TCR,如图8、图9所示。

多晶硅的 TCR 与掺杂浓度有关^[9],随着掺杂浓度增大,多晶硅的 TCR 从负值变到正值,本文所用材料为正的 TCR。在低温段,随着温度升高,晶格散射变得更剧烈,而载流子浓度几乎不变,所以电阻升高,随着温度继续升高,本征载流子部分激发,载流子浓度升高,抵消部分晶格散射加剧的因素,导致电阻上升趋缓。

这里发现 Pt 薄膜的 TCR 有 0.13% (25℃) 比 Pt 电阻的标准值(0.35%, 25℃)小。这个实验结果

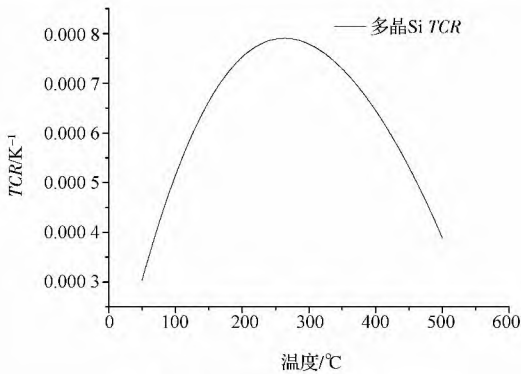


图8 多晶硅 TCR 随温度变化图
Fig. 8 TCR-temperature characteristics
of poly-silicon film

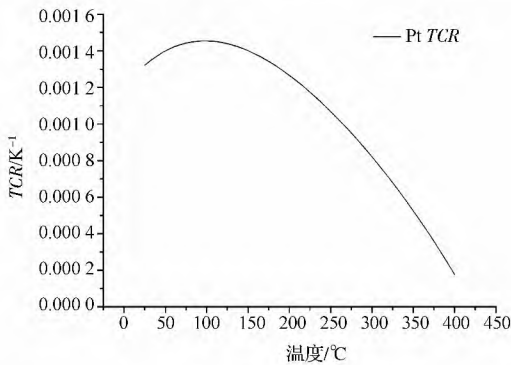


图9 Pt TCR 随温度变化图
Fig. 9 TCR-temperature characteristics
of platinum film

的低温段(25 ~ 200 ℃)数值(0.12% ~ 0.145%)与文献值0.135%^[10]及0.178%^[11]接近。厚度50 nm与Pt薄膜的平均自由程相近,不能忽略薄膜表面对电子散射的影响^[12],薄膜中的杂质与缺陷也会影响电阻率,最终使薄膜的TCR偏小。

4.2 误差分析

使用的仪器采用气氛加热样品,虽然可以使加热更加均匀,由于测温的热电偶与样品分离,所以测得温度与样品实际温度有些差别。样品的实际温度要比显示温度低,所以所得曲线比实际曲线偏右。刚开始升温时,整个测试台热容较大,升温缓慢,所以前段的TCR应该要比实际的偏小。Pt薄膜电阻较小,使得仪器电路产生的相对误差变大,升到250 ℃左右,温阻曲线已有明显跳动。

5 小结

介绍了 Rymaszewski 四探针法的基本原理,并利用此原理,结合目标要求设计了高温薄膜电阻温度测试系统,制备了多晶硅及Pt的薄膜样品,最终

得到多晶硅薄膜室温到500 ℃、Pt薄膜室温到400 ℃的电阻温度曲线,通过拟合分析了各自温区的TCR。实验结果与文献报道有较好的匹配,说明该设计的仪器是可靠的。实验所得数据对于器件高温工作环境的性能模拟有一定的参考价值。本文提供了一种快捷简便的测试高温下薄膜方块电阻的方法,不过该实验还有一些系统误差,需要改进测温方式等,以得到更加精确可靠的结果。

参 考 文 献

- 1 Valdes B. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Instr Radio Engrs*, 1954; 42: 420—427
- 2 Rymaszewski R. Empirical method of calibrating a 4-point microarray for measuring thin-film-sheet resistance. *Electronics Letters*, 1967; 3 (2): 57—58
- 3 Van der Pauw L J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 1958; 13 (1): 1—9
- 4 Petersen C L, Hansen T M, Boggild P, *et al*. Scanning microscopic four-point conductivity probes. *Sens Actuators A*, 2002; 96: 53—58
- 5 马 斌,程正喜,翟厚明. 国产电阻阵列技术的发展趋势. *红外激光与工程*, 2011; 40(12): 2314—2322
Ma Bin, Cheng Zhengxi, Zhai Houming. Development of domestic resistive arrays technology. *Infrared and Laser Engineering*, 2011; 40 (12): 2314—2322
- 6 王 静,孙以材,刘新福. 利用多项式拟合规范化方法实现范德堡函数的高精度反演. *半导体学报*, 2003; 24(8): 817—821
Wang Jing, Sun Yicai, Liu Xinfu. Realization of Van der Pauw function's reversal development with high accuracy using a normalized method of polynomial match. *Journal of Semiconductors*, 2003; 24 (8): 817—821
- 7 孙以材,王 伟,屈怀泊. 四探针电阻率微区测量改进的 Rymaszewski 法厚度修正. *纳米技术与精密工程*, 2008; 6(6): 454—457
Sun Yicai, Wang Wei, Qu Huaibo. Thickness correction for the measurement of the resistivity for micro areas by using the improved rymaszewski method with the square four-point probe. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2008; 6(6): 454—457
- 8 Sune T, Fei W, Dirch H P. Accurate microfour-point probe sheet resistance measurements on small samples. *Review of Scientific Instruments*, 2009; 80: 053902—053910
- 9 石 争,毛赣如. 掺杂浓度对多晶硅电阻温度系数的影响. *传感器技术*, 1990; 6: 10—12
Shi Zheng, Mao Ganru. Influence of doping concentration on temperature coefficient of polysilicon resistance. *Journal of Transducer Technology*, 1990; 6: 10—12
- 10 宋青林. 薄膜热学特性研究. 北京: 中科院电子学研究所, 2004
Song Qinglin. Research on thermal properties of thin films. Beijing: Institute of Electronics, Chinese Academy of Science, 2004
- 11 杨辉辉. PECVD 氮化硅薄膜热导特性的测试与研究. 成都: 电子科技大学, 2013
Yang Huihui. Test and analysis for the thermal conductivity of silicon nitride thin film prepared by pecvd. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2013

tronic Science and Technology of China, 2013

Phys, 1984; 24(1): 57—64

12 Liddizard K C. Thin-film resistance bolometer ir detectors. Infrared

A Method for Measuring Thin Film Resistance-temperature Characteristics at a High-temperature

ZHANG Zhi-hao, SHI Yong-ming, WANG Jun, MA Bin

(The Shanghai Institute of Technical Physics of the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, P. R. China)

[**Abstract**] The principle of Rymaszewski's formulas for four-point probe method to measure thin-film resistance was described. A four-point probe method system was designed and built that can measure thin-film resistance at the temperature from normal atmospheric temperature to 550 °C. This system can measure thin-film resistance at a changing temperature within protective gas, and makes up the weak point of four-point probe method at a high temperature. This paper prepares poly-silicon film and platinum film, and tests their resistance-temperature characteristics. It matches the temperature coefficient of resistance by polynomial. At last it analysis the reliability of the new method.

[**Key words**] four-point probe method Rymaszewski high temperature poly-silicon Pt TCR

(上接第 233 页)

Experimental Study of Methane Hydrate Inhibition by Imidazole Ionic Liquid

LI Jian-min¹, WANG Shu-li¹, RAO Yong-chao¹, ZHOU Shi-dong¹,
MA Wei-jun², WANG Miao¹(Jiangsu Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University¹, Changzhou 213016, P. R. China;
Changzhou City Zhongyou Huadong Petroleum Co., LTD², Changzhou 213001, P. R. China)

[**Abstract**] It is necessary to inhibit the formation of natural gas hydrate for the safe of oil-gas transportation pipelines. Nowadays, The low dosage hydrate inhibitors (LDHIs) which are low price and non-toxic has been focused. In order to test the impaction of prevent formation of methane hydrates by EMIM-Cl, BMIM-Cl and HMIM-Cl, the impaction of prevent formation of methane hydrates by 0. 1% EMIM-Cl, BMIM-Cl and HMIM-Cl were researched in stationary systems through experiments at 4 °C and 8.5 MPa. The results of experiments show that the generated time are increased and methane gas consumption, hydrate generated volume are decreased by EMIM-Cl, BMIM-Cl and HMIM-Cl. What's more, the order of these kinds of inhibition effect is EMIM-Cl > HMIM-Cl > BMIM-Cl.

[**Key words**] natural gas hydrate inhibition ionic liquid generated time gas consumption generated volume

作者: 张志浩, 施永明, 王俊, 马斌, ZHANG Zhi-hao, SHI Yong-ming, WANG Jun, MA Bin
作者单位: 中科院上海技术物理研究所, 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海200083
刊名: 科学技术与工程 
英文刊名: Science Technology and Engineering
年, 卷(期): 2014, 14 (21)
被引用次数: 1次

参考文献(12条)

1. [Valdes B. Resistivity measurements on germanium for transistors. Instr Radio Engrs, 1954;42:420-427](#) 1954
2. [Rymaszewski R. Empirical method of calibrating a 4-point microarray for measuring thin-film-sheet resistance. Electronics Letters, 1967; 3\(2\):57-58](#) 1967
3. [Van der Pauw L J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports, 1958; 13\(1\):1-9](#) 1958
4. [Petersen C L, Hansen T M, Boggild P, et al. Scanning microscopic four-point conductivity probes. Sens Actuators A, 2002;96:53-58](#) 2002
5. 马斌, 程正喜, 翟厚明, 郭中原, 刘强, 张学敏, 丁毅, 陈瑶 国产电阻阵列技术的发展趋势[期刊论文]-红外与激光工程 2011(12)
6. 王静, 孙以材, 刘新福 利用多项式拟合规范化方法实现范德堡函数的高精度反演[期刊论文]-半导体学报 2003(08)
7. 孙以材, 王伟, 屈怀泊 四探针电阻率微区测量改进的Rymaszewski法厚度修正[期刊论文]-纳米技术与精密工程 2008(06)
8. [Sune T, Fei W, Dirch H P. Accurate microfour-point probe sheet resistance measurements on small samples. Review of Scientific Instruments, 2009;80:053902-053910](#) 2009
9. 石争, 毛赣如. 参杂浓度对多晶硅电阻温度系数的影响. 传感器技术, 1990;6:10-12 Shi Zheng, Mao Ganru. Influence of doping concentration on temperature coefficient of polysilicon resistance. Journal of Transducer Technology, 1990;6:10-12 1990
10. 宋青林. 薄膜热学特性研究. 北京: 中科院电子学研究所, 2004 Song Qinglin. Research on thermal properties of thin films. Beijing: Institute of Electronics, Chinese Academy of Science, 2004 2004
11. 杨辉辉. PECVD氮化硅薄膜热导特性的测试与研究. 成都: 电子科技大学, 2013 Yang Huihui. Test and analysis for the thermal conductivity of silicon nitride thin film prepared by pecvd. Chendu: University of Electronic Science and Technology of China, 2013 2013
12. [Liddizard K C. Thin-film resistance bolometer ir detectors. Infrared Phys, 1984;24 \(1\):57-64](#) 1984

引用本文格式: 张志浩, 施永明, 王俊, 马斌, ZHANG Zhi-hao, SHI Yong-ming, WANG Jun, MA Bin 一种高温下测量薄膜电阻温度特性的方法[期刊论文]-科学技术与工程 2014(21)