

公告本

385366

申請日期	87.6.-8
案 號	87108913
類 別	401N 11/12

A4
C4

385366

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	鈹薄膜／半導體肖特基二極體式氫氣感測器
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	劉 文 超 陳 慧 英 鄭 岫 盈
	國 籍	中華民國 中華民國 中華民國
	住、居所	台南市大學路一號 台南市大學路一號 台南市大學路一號
三、申請人	姓 名 (名稱)	行政院國家科學委員會
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	台北市和平東路二段106號18樓
	代 表 人 姓 名	黃 鎮 台

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明之領域

- 5 本發明為一種新型、簡易、體積小的鈀薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器之結構與組成。

發明背景

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

- 10 近年來氣體感測器已廣泛地應用於工業製程的控制，環境污染的防治以及醫療診斷上。氫氣因其具有爆炸之危險性，所以氫氣含量的檢測很早就引起人們的重視與研究。在各種氫氣感測器中，鈀薄膜系列之相關感測器甚受矚目。其主要原因為鈀金屬具有良好之觸媒活性，它
- 15 可以將靠近其表面的氫分子分解成氫原子，部份氫原子擴散至鈀金屬內而被吸附在鈀金屬與下層半導體或絕緣層之界面附近，這些氫原子經電解極化後會降低鈀金屬之功函數，進而影響其輸出之電氣特性。I. Lundstrom
- 20 等人早於 1975 年 J. Appl. Phys., 第 46 卷第 3876 頁即提出具有鈀閘極 (Pd gate) 之矽基板金-氧-半場效電晶體 (MOS field-effect transistor)，這種電晶體結構對氫氣具有相當敏感的檢測特性。但因電晶體結構較為複雜，加上需要一層品質良好的二氧化矽 (SiO_2) 絕緣層被覆於矽基板上，使其製程困難度與成本均相對提高。另一種較簡易的結構是直接將鈀金屬直
- 25

五、發明說明(2)

接鍍於半導體基板上形成肖特基障壁 (Schottky barrier)，然後於氫化過程中，利用降低鉀金屬功函數，減少肖特基障壁高度，來達到調整輸出電流特性的目的。早期的肖特基二極體式氫氣感測器是將鉀金屬鍍在 II-VI 族半導體 (A) 之基板上，如 M.C.Steele 等人於 1976 年 Appl.Phys.Lett., 第 28 卷第 687 頁提出鉀-硫化鎘 (Pd-CdS) 結構，以及 k.Ito 於 1978 年 Surf.Sci. 第 86 卷第 345 頁提出鉀-氧化鋅 (Pd-ZnO) 結構。這些肖特基二極體式元件皆可用作氫氣檢測之用。其採用 II-VI 族半導體基板之理由，是因為第 IV 族及 III-V 族半導體基板之表面狀態 (surface states) 密度較高，因而其障壁高度與金屬功函數之關係較不密切。

15

在本發明中，我們將提出一種新型之肖特基二極體式氫氣感測器。在此感測器中，肖特基障壁的建立是藉由鉀金屬薄膜蒸鍍於 III-V 族半導體砷化鎵 (GaAs) 之表面上。為了減少半導體之表面狀態密度，我們以分子束磊晶成長技術於半絕緣型砷化鎵基板上，成長一層品質良好的未摻雜型砷化鎵緩衝層及一層 n 型砷化鎵磊晶膜，然後利用真空蒸鍍技術透過圓型金屬罩 (metal

20

五、發明說明 (3)

mask) 將鈦金屬薄膜鍍在 n 型砷化鎵磊晶膜上面。由於砷化鎵磊晶膜之表面狀態密度較其基板顯著減少，因此，於氫化過程中，鈦金屬功函數的減少將會直接造成其肖特基障壁高度的降低，進而改變輸出之電流—電壓特性，達到對氫氣敏感度檢測的目的。本發明之優點為元件結構簡單，製程簡易，體積小，在實際應用上將頗具潛力。另外，III-V 族半導體技術遠較 II-VI 族半導體成熟、穩定。因此，本發明之感測器亦可與其他 III-V 族元件(如高速電晶體，雷射...) 組成性能優越而廣泛之光電積體智慧型感測電路。

參考文獻

1. I. Lundstrom, M. S. Shivaraman and C. Svensson, J. Appl. Phys., **46**, 3876 (1975).
2. M. C. Steele and B. A. MacIver, Appl. Phys. Lett., **28**, 687 (1976).
3. K. Ito, Surface Science, **86**, 345 (1978)
4. M. Armgarth and C. Nylander, Appl. Phys. Lett., **39**, 91 (1981).
5. S. R. Morrison, Sensors and Actuators, **2**, 329 (1982).

五、發明說明(4)

6. A.Sibbald, IEE Proc., 130, 233 (1983).
7. C.C.Wen, T.C.Chen, and J.N. Zemel, IEEE Trans. Electron Devices, 26, 1945 (1979).
- 5 8. H.Wohltjen, Anal. Chem., 56, 87A (1984).

發明概述

10 本發明主要目的，是在研製一種新型、簡易、體積小的鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其包括：一基板，一緩衝層，係由 GaAs 材料形成；一主動層，係由 GaAs 材料形成；一歐姆性接觸金屬層；一肖特基接觸金屬層。

15 本發明另一目的，揭示利用分子束磊晶成長法於半絕緣型砷化鎵基板上成長一層品質良好的未摻雜型砷化鎵緩衝層及一層 n 型砷化鎵磊晶膜，其濃度約為 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，然後再利用真空蒸鍍的技術，於 n 型砷化鎵磊晶膜上面蒸鍍一層鈹薄膜。

20

本發明案為開發新型鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器。為使更進一步了解本發明之特點及技術內容，請參閱有關本發明之附圖及詳細說明。然而所附

五、發明說明 (5)

圖示僅提供參考說明用，並非用來對本發明加以限制者。

5

圖 示 說 明

圖 1 係本發明之鈀薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器結構圖

圖 2 本元件在氫化測試過程中，於順向偏壓下之電流-
10 電壓特性曲線。a... 空氣 b... $H_2=1\%$ c... $H_2=2\%$
d... $H_2=3\%$ e... $H_2=4\%$ f... $H_2=5\%$

圖 3 肖特基障壁高度偏移量對測試環境中氫氣濃度之關係圖。

條件-為順向偏壓下，電流固定於 $10 \mu A$ 時，障壁
15 高度偏移量即未加入氫氣時之電壓值減掉加入氫氣時之電壓值

圖 4 為本元件在氫化測試過程中，於反向偏壓下之電流-
電壓特性曲線。a... 空氣 b... $H_2=1\%$ c... $H_2=2\%$
d... $H_2=3\%$ e... $H_2=4\%$ f... $H_2=5\%$

20 圖 5 為本元件在氫化測試過程中電流對時間之響應圖。

圖 號 說 明

五、發明說明(6)

10...鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器

12...砷化鎵材料形成之基板

14...砷化鎵材料形成之緩衝層

5 16...砷化鎵材料形成之主動層

18...金-鍍合金歐姆性接觸金屬層

20...鈹薄膜肖特基接觸金屬層

發 明 說 明

10

本發明是在研製一種新型、簡易、體積小的鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其包括：一基板，一緩衝層，係由 GaAs 材料形成；一主動層，係由 GaAs 材料形成；一歐姆性接觸金屬層；一肖特基接觸金屬層。該基板係由半絕緣型 GaAs 形成，該緩衝層係由 i-GaAs 材料形成厚度 $1\mu\text{m}$ 且為未摻雜型。主動層係由 n-GaAs 材料形成厚度 $2\mu\text{m}$ 濃度 $n=2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ，該歐姆性接觸金屬層係由 Au/Ge (88%/12%) 合金材料形成厚度 $5,000\text{\AA}$ 。該肖特基接觸金屬層係由 Pd 材料形成，

15 厚度 $2000\text{\AA}$ 。

20

首先利用分子束磊晶成長法於半絕緣型砷化鎵基

五、發明說明 (7)

板上成長一層品質良好的未摻雜型砷化鎵緩衝層及一層 n 型砷化鎵磊晶膜，其濃度約為 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，然後再利用真空蒸鍍的技術，於 n 型砷化鎵磊晶膜上面蒸鍍一層鈰薄膜。由於鈰金屬係具有極高之選擇性與敏感性，當氫氣分子經過鈰薄膜表面時會解離成氫原子，部份氫原子擴散深入鈰薄膜內部，並於金屬-半導體界面附近形成氫-鈰之化合物，這種化合物會有效降低鈰金屬之功函數，此將導致鈰金屬/砷化鎵半導體介面之肖特基障壁高度隨之降低，因而改變元件之電流-電壓特性。實驗結果顯示，於氫化過程中，肖特基二極體之順向及反向偏壓電流均隨氫氣含量增加而增加，此即說明了肖特基障壁高度確實會隨氫濃度之增加而降低。因此，本元件結構可用以製作性能良好之氫氣感測器。

15

圖 1 為本發明之鈰薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器之一實施例。其結構由下而上依次為半絕緣型砷化鎵基板 12；厚 $1 \mu\text{m}$ 未摻雜型砷化鎵緩衝層 14；厚 $2 \mu\text{m}$ 濃度 $n=2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 砷化鎵主動層 16；厚 $5000 \text{\AA}$ 金-鍍合金歐姆性接觸金屬層 18；厚 $2000 \text{\AA}$ 鈰薄膜肖特基接觸金屬層 20。

20

五、發明說明 (8)

圖 2 為本元件在氫化測試過程中，於順向偏壓下之電流-電壓特性曲線。由圖可知導通電壓隨著測試環境中氫氣濃度之增加而減少，亦即曲線隨著氫氣濃度之增加而向原點偏移。

圖 3 為順向偏壓下，電流固定於 $10 \mu A$ 時，肖特基障壁高度偏移量（即未加入氫氣時之電壓值減掉加入氫氣時之電壓值）對測試環境中氫氣濃度之關係圖。由圖可知，障壁高度降低之幅度隨氫氣濃度之增加而增加。因此，隨著氫氣之引入，確實會降低金屬-半導體界面之肖特基障壁高度。

圖 4 為本元件在氫化測試過程中，於反向偏壓下之電流-電壓特性曲線。很明顯地，電流隨著氫氣濃度之增加而增加，尤其是在外加較大之反向偏壓時。這亦說明了氫氣含量的增加確實有助於本元件肖特基障壁高度的降低。

圖 5 為本元件在氫化測試過程中電流對時間之響應圖。此項測試係將反向偏壓維持在 -4 伏特，而引入氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

氣含量則為 5%。測試溫度為室溫 300K。由圖可知氫氣引入時造成電流增加，其電流波型之上升時間小於 8s。當關掉氫氣時，電流亦隨之減少，其電流波型之下降時間小於 15s。

由以上結果可知，本元件確實對周圍氫氣含量具有敏感之檢測特性，而且在室溫之測試環境下，本元件亦具有相當快速之時間反應，此特性遠優於其他需在高溫環境下始能快速反應之感測器。另外，因為氫氣之最低爆炸極限通常為數個百分比，因此，本元件之氫氣檢測靈敏度確實已達到實用之範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 鈰薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器)

本發明是在研製一種新型、簡易、體積小的鈰薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器。首先利用分子束磊晶成長法於半絕緣型砷化鎵基板上成長一層品質良好的未摻雜型砷化鎵緩衝層及一層 n 型砷化鎵磊晶膜，其濃度約為 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，然後再利用真空蒸鍍的技術，於 n 型砷化鎵磊晶膜上面蒸鍍一層鈰薄膜。由於鈰金屬對氫氣具有極高之選擇性與敏感性，當氫氣分子經過鈰薄膜表面時會解離成氫原子，部份氫原子擴散深入鈰薄膜內部，並於金屬-半導體界面附近形成氫-鈰之化合物，這種化合物會有效降低鈰金屬之功函數，此將導致鈰金屬/砷化鎵半導體介面之肖特基障壁高度隨之降低，因而改變元件之電流-電壓特性。實驗結果顯示，於氫化過程中，肖特基二極體之順向及反向偏壓電流均隨氫氣含量增加而增加，此即說明了肖特基障壁高度確實會隨氫濃度之增加而降低。因此，本元件結構可用以製作性能良好之氫氣感測器。

英文發明摘要 (發明之名稱: hydrogen-sensitive palladium (Pd) membrane / semiconductor Schottky diode sensor.)

In this invention, we will develop and fabricate a new, simple and small-size hydrogen-sensitive palladium (Pd) membrane / semiconductor Schottky diode sensor. First, a high-quality undoped GaAs buffer layer and an n-type GaAs epitaxial layer with the carrier concentration of $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ is grown by molecular beam epitaxy (MBE) on a semi-insulated GaAs substrate. Then a thin Pd membrane is evaporated on the surface of the n-type GaAs epitaxial layer by the vacuum evaporation technique. It is well known that palladium metal has excellent selectivity and sensitivity on hydrogen gas. When hydrogen gas diffuses to the Pd membrane surface, the hydrogen molecules will dissociate into hydrogen atoms. Some of the hydrogen atoms diffuse through the thin metal layer and form the palladium hydride near the metal-semiconductor interface. The hydride may effectively lower the work function of Pd metal. The lowering of work function results in the reduction of Schottky barrier height at Pd metal-GaAs semiconductor interface and the modification in the measured current-voltage characteristics of the studied device. Experimental results reveal that, during the hydride formation process, the forward- and reverse- biased currents are increased by the increase of hydrogen concentration. It also demonstrates that the Schottky barrier height is indeed decreased with increasing the hydrogen concentration. Therefore, the studied device can be used in fabricating a high- performance hydrogen-sensitive sensor.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種新型鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其包括：一基板，一緩衝層，係由 GaAs 材料形成；一主動層，係由 GaAs 材料形成；一歐姆性接觸金屬層；一肖特基接觸金屬層。
2. 如申請發明範圍第 1 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中基板係由半絕緣型 GaAs 形成。
3. 如申請發明範圍第 1 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中緩衝層係由 i-GaAs 材料形成。
4. 如申請發明範圍第 1 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中主動層係由 n-GaAs 材料形成。
5. 如申請發明範圍第 1 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中歐姆性接觸金屬層係由 Au/Ge (88%/12%) 合金材料形成。
6. 如申請發明範圍第 1 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中肖特基接觸金屬層係由 Pd 材料形成。

六、申請專利範圍

7. 如申請發明範圍第 3 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中緩衝層厚 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 且為未摻雜型。
8. 如申請發明範圍第 4 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中主動層厚 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 濃度 $n=1\times 10^{17}\sim 3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。
9. 如申請發明範圍第 5 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中歐姆性接觸金屬層厚 $3,000\sim 5,000\text{\AA}$ 。
10. 如申請發明範圍第 6 項之鈹薄膜/半導體肖特基二極體式氫氣感測器，其中肖特基接觸金屬層厚 $2,000\sim 5,000\text{\AA}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

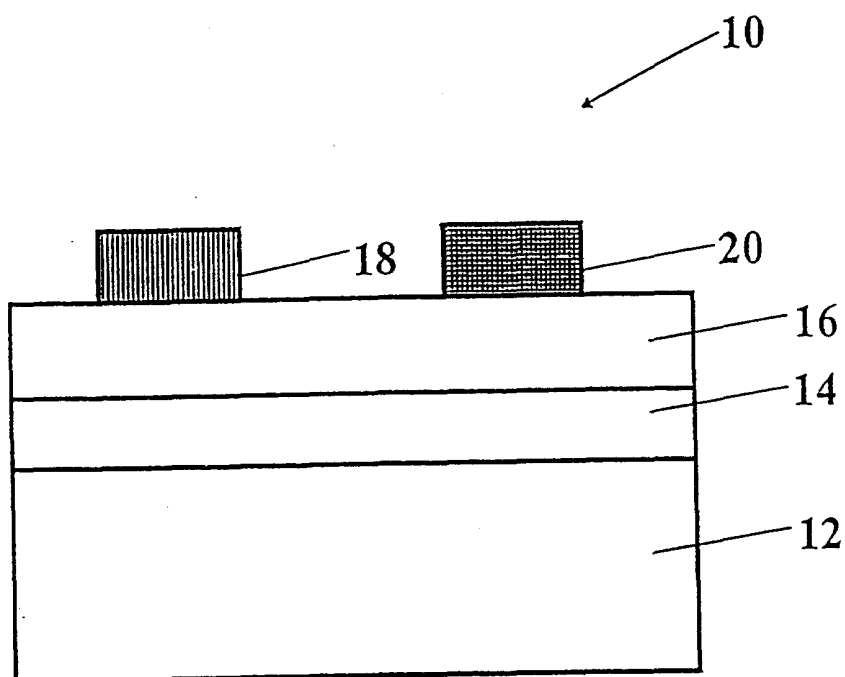
335366

87108913

A9
B9
C9
D9

圖式

圖 1

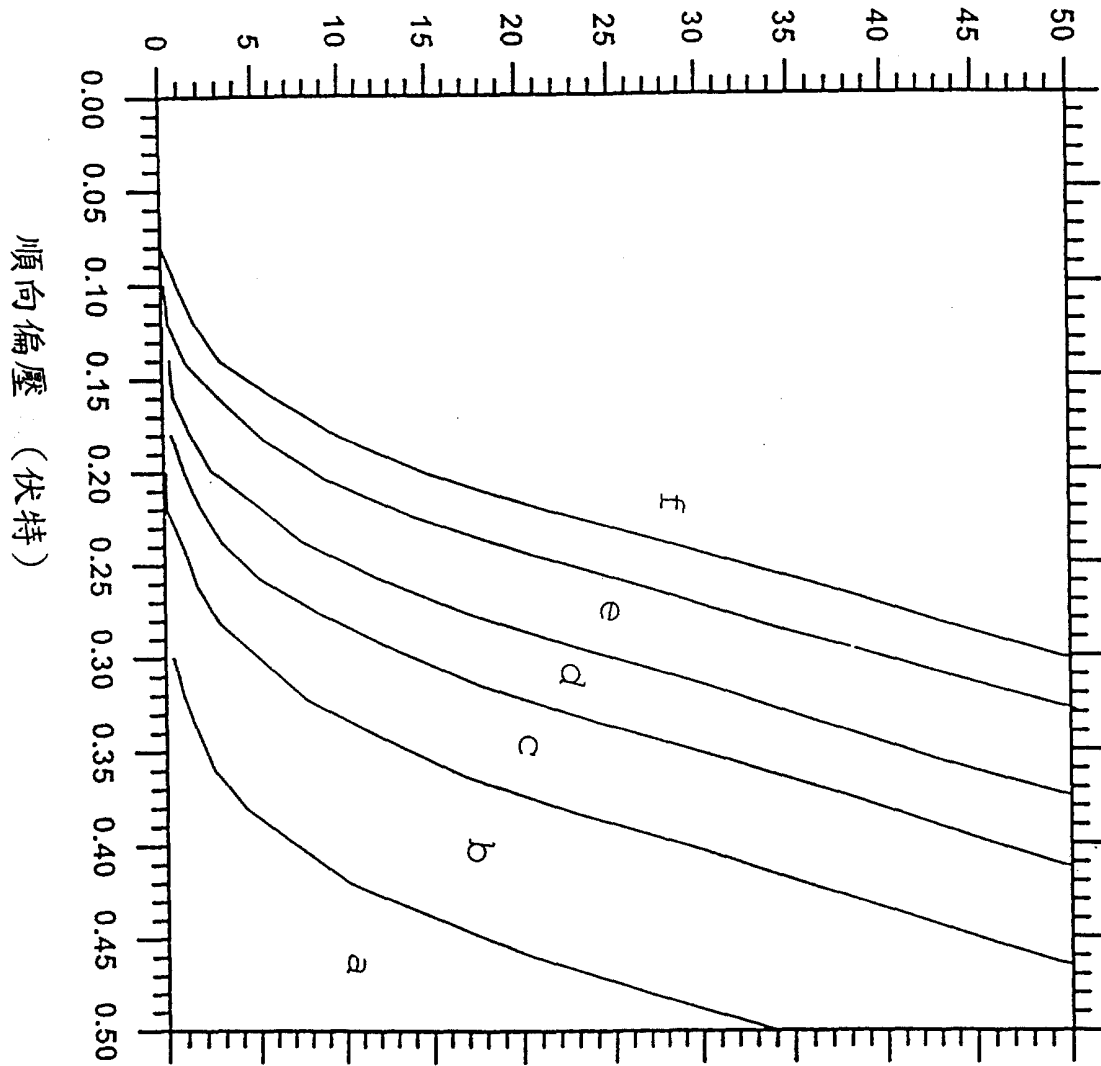


(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

圖式

順向導通電流(微安培)



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

圖 2

385366

A9
B9
C9
D9

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

圖式

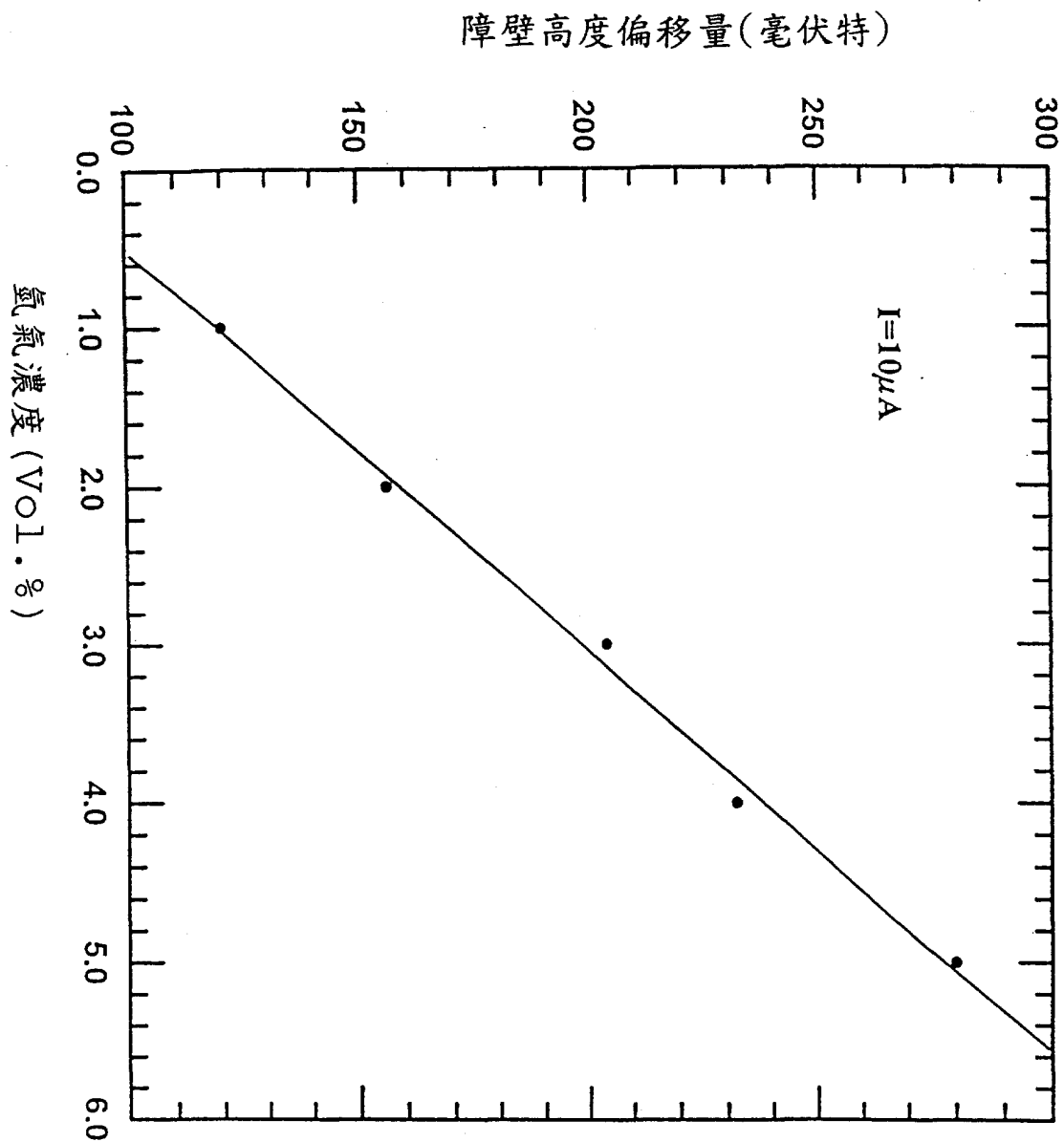


圖 3

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

圖式

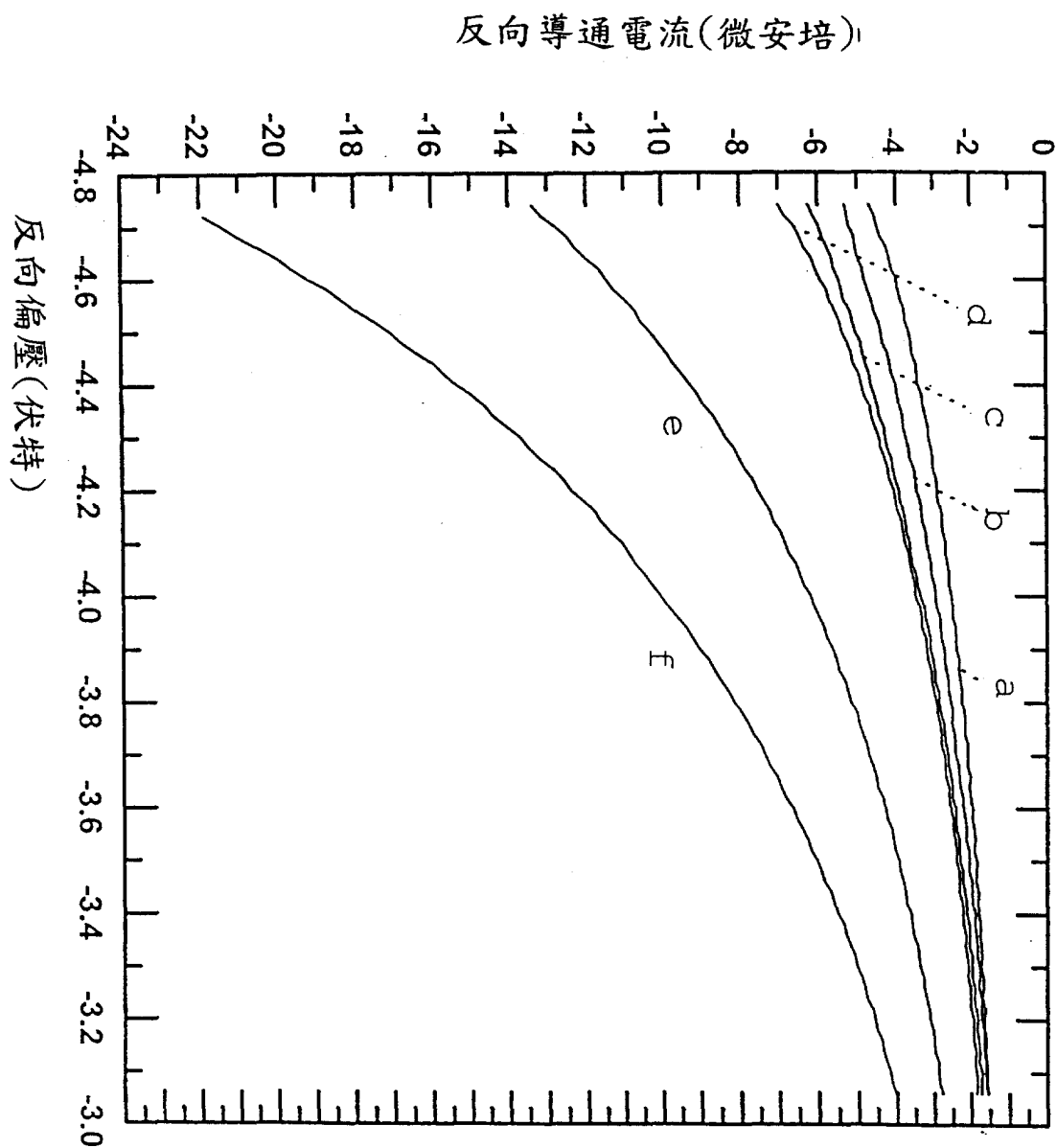


圖 4

385366

A9
B9
C9
D9

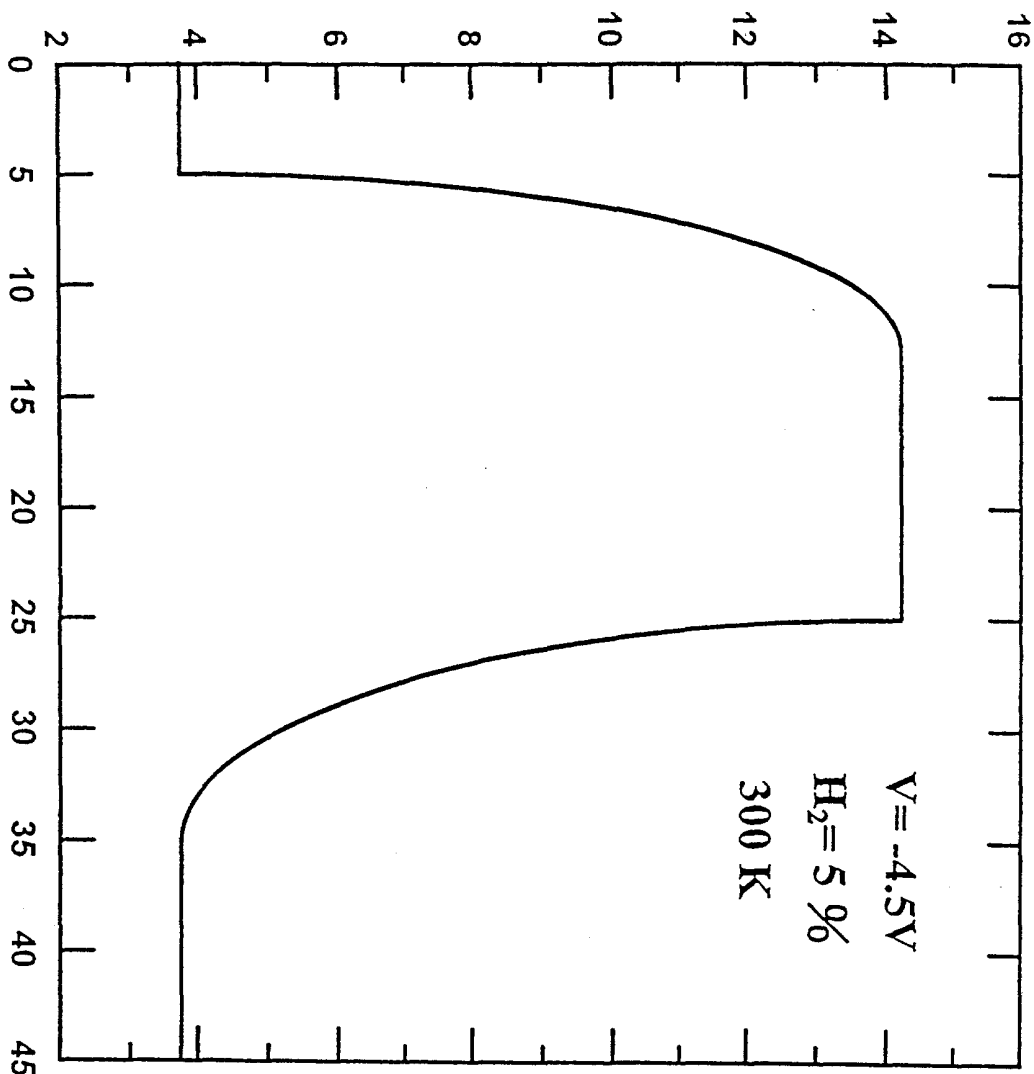
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

表

訂

I $\leftarrow H_2-in \rightarrow H_2-away \rightarrow$

響應電流(微安培)



圖式

響應時間(秒)

圖 5