

研究简报

聚乙炔的离子注入法掺杂*

林森浩 盛康龙 鲍锦荣 荣廷文 邹志宜

(中国科学院上海原子核研究所, 上海)

沈之荃 杨慕杰

(浙江大学化学系, 杭州)

关键词 聚乙炔、掺杂、离子注入

离子注入是一种物理掺杂方法, 在半导体器件的制备中已得到广泛的应用。它与常规的化学、电化学或热扩散掺杂相比具有一些特点: 可以通过质量分析器选取单一的注入离子, 故掺杂杂质的纯度高; 根据注入离子的剂量和能量, 精确控制到掺入杂质的数量和深度等等。近年来, 采用离子注入技术进行掺杂, 改变聚合物或其它绝缘材料表面性质的研究已逐步引起重视^[1-3]。

本文报道了离子注入法对聚乙炔(即 $(CH)_x$) 薄膜进行掺杂的初步探索。用 15KeV 能量的钾离子注入聚乙炔薄膜表面, 没有发现明显的辐射损伤, 而电阻降低了五个数量级, 并观察到 $p-n$ 结的检波特性。

1. 聚乙炔薄膜及离子注入

本实验所用的高顺式聚乙炔薄膜是用稀土化合物作催化剂在室温下定向聚合而

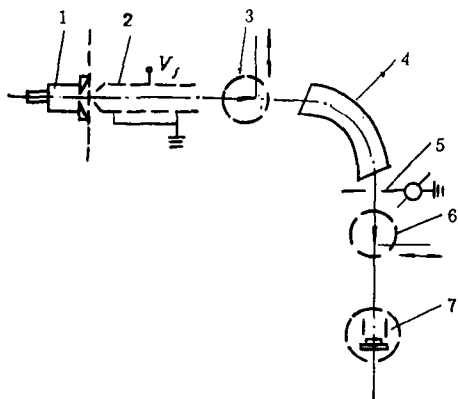


图1 SINR-01 离子注入机示意图
1, 离子源; 2 束成形系统 3, 6, 前、后测束法拉第筒; 4, R35cm 磁分析器; 5, 可变狭缝 7, 注入靶室

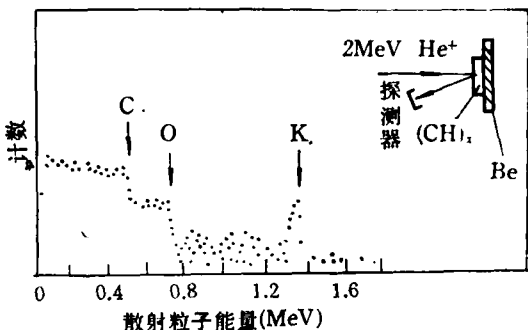


图2 表面注入 K^+ 离子的聚乙炔的背散射能谱图
能量为 15KeV, 剂量为 $2 \times 10^{16}/cm^2$

* 1986年8月20日收到; 国家自然科学基金资助项目。张兰平同志参加部分工作。

成^[4]。薄膜厚度为 $100\mu\text{m}$ ，呈银灰色金属光泽。密度约为 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ ，结晶度为 70%。新合成的聚乙炔薄膜中顺式异构体占 85%，经 200°C 热处理后，红外吸收光谱测定反式异构体占 93%。薄膜在氮气氛下保存于冰箱中备用。

图 1 是上海原子核研究所 SINR-01 注入机的示意图。它主要由离子源、束成形和加速系统 (30KV)，磁分析器 (R35 磁铁)，测束系统和靶室等组成。离子源中的离子通过引出，加速、然后经过偏转磁铁沿着不同的轨道偏转，这样可选择单一质量数的离子轰击样品表面进行掺杂。本实验所用的 K^+ 离子束的能量为 $15\text{--}30\text{KeV}$ ，流强为 $0.5\text{--}2\mu\text{A}$ ，注入面积为 50mm^2 注入剂量为 $1 \times 10^{15}\text{--}1 \times 10^{17}\text{K}^+/\text{cm}^2$ 。注入时靶室的真空度为 $6 \times 10^{-6}\text{mmHg}$ ，注入时薄膜背面用液氮间接冷却。钾离子注入后， $(\text{CH})_x$ 薄膜注入区的表面呈红棕色。表面没有发现明显的辐射损伤，注入前后聚乙炔薄膜的厚度基本相同。空气中暴露二周后，未注入区薄膜开始发黑变脆，而注入区内仍然红棕色，质地柔软，有金属光泽。

2. 钾离子在聚乙炔中的深度分布

用静电加速器 (美国 NEC 公司, 4UH 型) 产生的 2MeV 的 He^+ 粒子束进行卢瑟福背散射分析 (RBS)。待测定的 $(\text{CH})_x$ 薄膜以高纯 Be 片为衬底，置于真空靶室的靶架上。掺杂聚乙炔的背散射能谱如图 2 所示，右上角是测定时的几何位置。由图可见， $(\text{CH})_x$ 薄膜中的氧均匀扩散到整个厚度层，注入的钾离子在薄膜的表面。图 3 是由图 2 换算成的 K^+ 离子在 $(\text{CH})_x$ 中的深度分布曲线。由图可见，注入的 K^+ 离子呈 Gaussian 曲线状分布。离子能量为 15KeV ，剂量为 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ ，钾离子在薄膜表面下深度为 3000Å 处形成一个半宽度 (FWHM) 为 2000Å 的注入层。注入层的深度随着离子能量的差异而不相同。薄膜较深处有一个偏离 Gaussian 分布的钾离子的“尾巴”，这是由于 $(\text{CH})_x$ 的密度较疏松， K^+ 离子的射程有涨落现象。

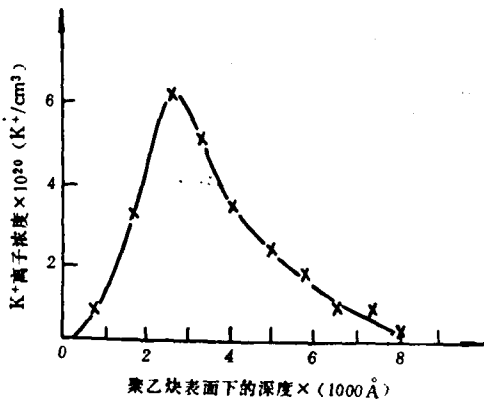


图 3 K^+ 离子在聚乙炔中的深度分布
注入能量为 15KeV ；剂量为 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$

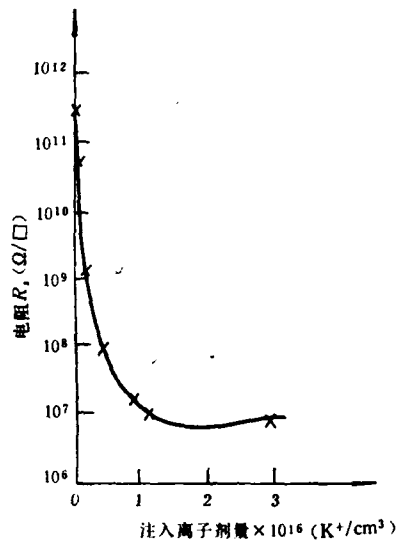


图 4 聚乙炔电阻与 K^+ 离子注入剂量的关系
能量 15KeV

3. 钾离子注入掺杂对聚乙炔电性能的影响

顺式聚乙炔薄膜的面电阻与钾离子注入剂量的关系如图 4。K⁺ 离子的能量为 15KeV。当剂量小于 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，面电阻随剂量增加而迅速减小；当剂量为 $1.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ ，面电阻达到最小值，比原始的面电阻降低了五个数量级。当注入离子能量在 15—30KeV 范围内，聚乙炔薄膜面电阻的变化与能量的关系不明显。

聚乙炔有共轭的双键，它既可作为供电子体，也可作为受电子体。反式稀土聚乙炔薄膜，由于有残留的催化剂及空气中吸附的氧而呈微弱的 P 型半导体性质。表面注入 K⁺ 离子后，首先在注入层内对 P 型进行补偿，当剂量超过一定值时，注入层便显示出 n 型半导体性质，于是在注入层与聚乙炔基体之间的界面上形成 P-n 结。图 5 表示所测得的电流与电压关系曲线（钾离子注入能量为 15KeV，剂量为 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ ）。图中清楚地显示了经过 K⁺ 离子

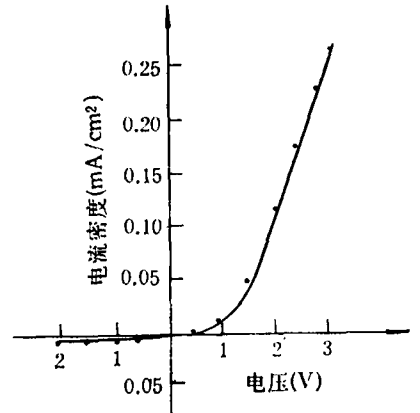


图 5 注入 K⁺ 离子后的聚乙炔薄膜的
电流~电压曲线
注入能量为 15KeV，剂量为 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$

注入后的反式 (CH)_x 薄膜具有检波特性。在正向区域内，当电压为 1V 时，电流才导通，然后便迅速增加；当加上反向电压时，仅有很小的反向电流。偏压为 3V 时，正向电流与反向电流之比为 15。注入离子的能量越低，在聚乙炔内的射程越短，则 P-n 结就越浅，稳定性较差；能量越高，则 P-n 结就越深，比较稳定，但辐射损伤可能会引起不良的效果。形成 p-n 结所必需的注入剂量取决于 (CH)_x 薄膜中催化剂的残留量，由于离子注入的补偿效应不如化学掺杂时显著，故实际需要的注入离子的剂量往往高于估计值。

由于碱金属在空气中比较活泼，所以聚乙炔薄膜的 n 型化学或电化学掺杂比较困难，掺杂后薄膜的稳定性也较差。再则，化学或电化学方法掺杂很难形成明确的 p 型与 n 型的界面。这些方面，离子注入提供了一种聚乙炔掺杂的途径，并展示了具有实际应用的前景。

参 考 文 献

- [1] Venkatesan, T., *Nucl. Inst. Method*, 1985, B7/8, 461.
- [2] Koshida, N. and Wachi Y., *Appl. Phys. Lett.*, 1984, 45, 436.
- [3] Wada, T., Takeno, A., Iwaki, M., Sasabe, H. and Kobayashi, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1194.
- [4] 沈之荃、俞陆平、蔡一平、石明孝，中国科学，B 辑，1983，(2)，120.

DOPING EFFECTS OF ION IMPLANTATION IN POLYACETYLENE FILM

LIN Senhao, SHENG Kanglong, BAO Jinrong, RONG Tingwen, ZHOU Zhiyi,

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai)

SHEN Zhiquan and YAN Mujie

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

Ion implantation for doping of polyacetylene film is described. An ion implanter is used for implantation and the conditions for potassium implantation are: ion beam energy 10—30 KeV, fluence 1×10^{16} — 1×10^{17} ions/cm², and beam current about 2 μ A. The pristine (CH)_x film emerged a little of p-type semiconductor characteristics because of residual catalyst or oxygen. Apparent doping effects were observed in those films implanted with K ions as a n-type electron-donating dopants. Current-voltage characteristic of a p-n junction produced and the resulting diode characteristics are stable for more than a week in the open air. The depth profile of implanted K ions in a polyacetylene film obtained by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) shows a Gaussian distribution centred around a few thousand Å.

Key words Polyacetylene, Doping, Ion Implantation