

CVD 法淀积 Al_2O_3 膜及其与 InP 、 Si 的界面性质

袁仁宽 徐俊明

(南京大学物理系)

1984年1月27日收到

本文介绍了用 CVD 方法分别在 Si 和 InP 上淀积了 Al_2O_3 膜, 并用椭圆仪、高频 $C-V$, 准静态 $C-V$ 、DLTS 对 Al_2O_3 膜的性质及其与 Si 和 InP 的界面性质进行了测试分析。

一、引 言

近年来 InP 由于它的高电子迁移率和高饱和漂移速度, 被认为是很有希望的高速器件的半导体材料而引起了人们的极大关注^[1]。寻找一合适的绝缘膜乃是 InP 器件得以应用的关键。 Al_2O_3 以它的强抗辐射能力, 对 Na^+ 的强阻挡能力以及它的负电荷效应, 早已引起人们的广泛重视。近年来, 在阳极氧化和低温溅射的 Al_2O_3 膜暴露了其弱点之后, 用低温化学汽相淀积 (CCD) 法制备 Al_2O_3 膜已在国际上得到重视^[2]。但目前在国内还未见到。

CVD 法淀积 Al_2O_3 膜很容易在 Al_2O_3 膜中引入室温下可动的离子, 但只要正确地掌握好工艺条件, 则可以有效地消除 Al_2O_3 膜中的可动离子, 我们成功地在 InP 基片上淀积了表面光亮, 结构紧密, 击穿场强较高的 Al_2O_3 膜, 并制成了 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{InP}$ 结构, 测试结果表明: InP 表面在栅压控制下可以实现积累, 耗尽和反型。但由于界面态的影响, 使得室温下表面反型需加的栅压要比低温下有明显的增加。

二、CVD 法淀积 Al_2O_3 膜

我们采用热分解异丙醇铝 $[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 得到 Al_2O_3 膜。 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 的蒸汽进入反应炉内, 与热基片接触发生如下反应:



我们首先在掺杂浓度为 $8 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 的 n 型 Si 单晶抛光片上进行了淀积, 淀积温度为 332°C 源温 150°C , 携带气体和鼓源气体 (N_2) 的流量分别为 5 l/min 和 0.4 l/min , Si 片经过常规清洗后烘干进入反应炉, 并通大 N_2 吹干基片。炉温恒定后通源淀积 20 分钟。由椭圆仪测得膜厚为 $1700 \text{ \AA}$ 折射率为 1.70。击穿场强达 $1-2 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 。经蒸铝光刻制成 MIS 结构, 在 400°C N_2 气氛中退火 30 分钟, 测得高频和准静态 $C-V$ 特性曲线如图 1(a) 所示。高频 $C-V$ 测试频率为 1 MHz , 扫描速率为 1 V/s , 而准静态 $C-V$ 的扫描

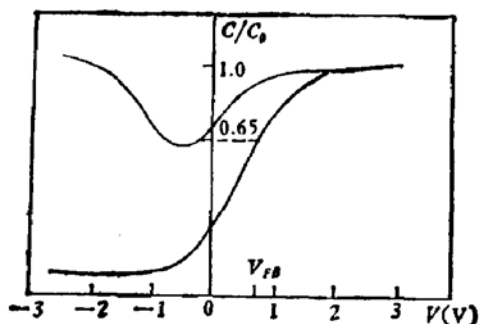


图 1 (a) Al-Al₂O₃-Si 结构的 C-V 特性
 $C_0 = 135\text{PF}$, $d_f = 1700\text{\AA}$, $A = 3.4 \times 10^{-3}\text{cm}^2$

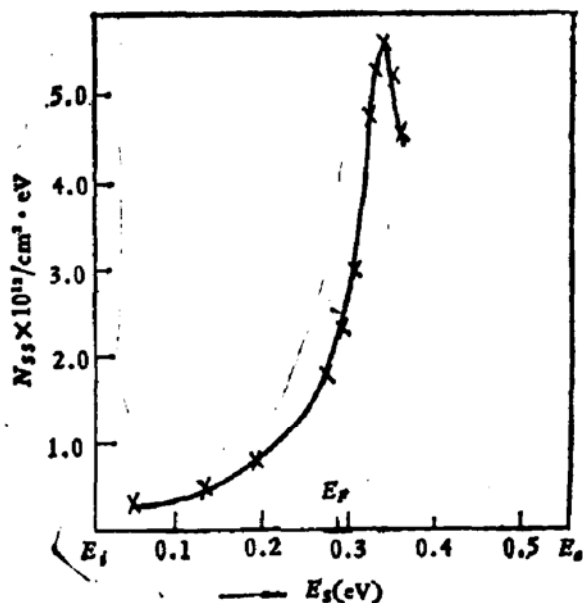


图 1 (b) N_{it} - E_e 曲线

速率为 0.05V/S 。算得平带电压为 $+0.65\text{V}$ ，固定负电荷密度为 $-2.36 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ ，反映了 Al₂O₃ 的负电荷效应。计算得界面态密度随能量变化的关系如图 1(b) 所示。

在 CVD 法淀积 Al₂O₃ 的过程中，如果反应温度偏低而源量偏大，或是排气不畅，或是反应室内引入水汽，其结果会在 Al₂O₃ 膜中引入室温下可动离子，使 C-V 曲线发生严重的滞后现象。如图 2(实线)所示。由曲线的滞后方向可以看出，这种滞后是由于室温下的可动离子引起的，当偏压由正到负时，正离子被拉向金属，负离子被拉向半导体，因此，当偏压由负到正时曲线向右移^[3]。

对这类样品变温的 C-V 测试表明：随着温度的降低，滞后量逐渐减小，如图 2 中的虚线所示。随着温度越来越低，最后甚至使滞后量得以消失，图 3 给出了平带电压的滞后

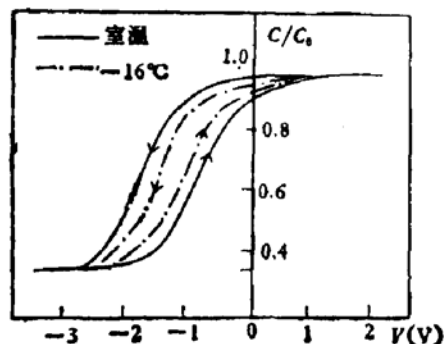


图 2 C-V 特性的滞后随温度变化

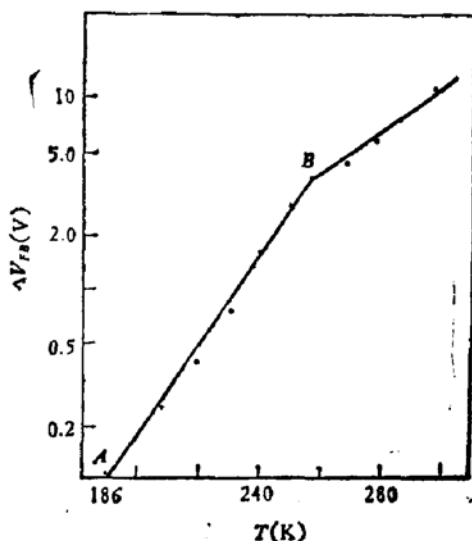


图 3 ΔV_{FB} - T 关系曲线

量 ΔV_{FB} 随温度变化的关系曲线由图可见, 曲线在 -87°C 附近的 A 点, 平带电压的滞后量 ΔV_{FB} 趋于零, 而曲线在 -10°C 附近有一转折点 B 。我们认为这意味着随着温度的升高, Al_2O_3 膜中有两种离子被激活, 对应的激活温度分别为 -87°C 和 -10°C 左右。这两种室温下可动离子可能是由于部分异丙醇铝未完全氧化而产生的 H^+ 和 OH^- 离子^[4]。这样的 Al_2O_3 膜显然是没有达到应有的要求, 其稳定性差, 负电荷效应也未显示出来。由此可见, 在 Al_2O_3 膜的淀积过程中, 掌握好工艺条件, 防止上述情况的发生是十分重要的。

三、 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{InP}$ 界面性质

实验所采用的基片是掺杂浓度为 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ P 型 InP 抛光片*。在源温为 150°C , 反应温度为 320°C , 大 N_2 5 l/min, 小 N_2 0.2 l/min, 淀积 30 分钟得膜厚为 $4500 \text{ \AA}$, 折射率为 1.7 的 Al_2O_3 膜, 经蒸铝反刻制成 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{InP}$ 结构。用微电流计测得漏电流随栅压变化的曲线如图 4 所示。电压高至 25 伏时漏电流明显增加, 以此算得 Al_2O_3 膜的击穿强度约为 $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$, 在测试频率为 1 MHz 而扫描速率为 2 V/S 情况下, 测得的高频 $C-V$ 特性曲线如图 5 所示。室温下 $C-V$ 曲线无明显滞后现象。加正 6 伏偏压 5 分钟, 所描曲线与初始曲线基本相重合。这表明样品的 Al_2O_3 膜中, 室温下可动离子浓度较低, 测得的平带电压为 $+0.88 \text{ V}$, 亦反映了 Al_2O_3 的负电荷效应。

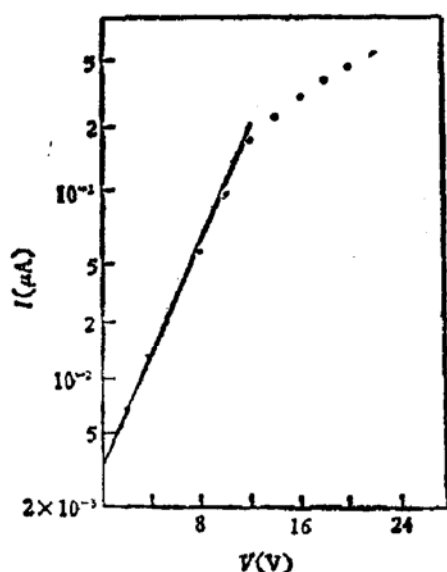


图 4 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{InP}$ 结构的漏电流随栅压的变化

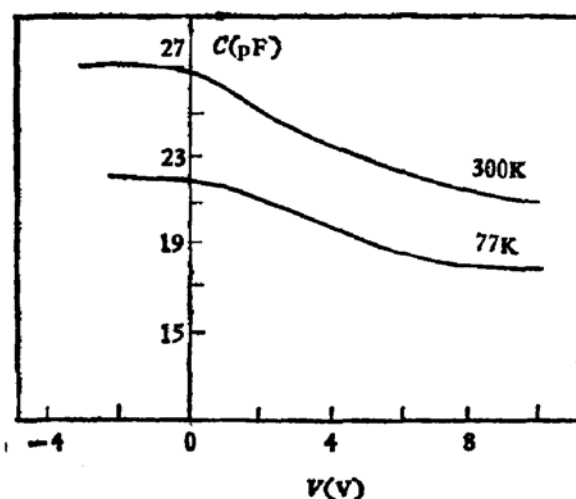


图 5 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{InP}$ 结构的 $C-V$ 特性

对理想的 $C-V$ 曲线的理论计算表明, 当表面势 V_s 等于两倍费米势 V_F 时, 电容约为 21 pF , ($C-V$ 图上 8 伏对应的电容), InP 表面已达到反型, 然而此时实际的曲线在 $V = 8 \text{ V}$ 时还没有变平, 我们认为这可能是由于较高密度的界面态所致。(DLTS 所测得的最高界面态密度达 10^{13} 数量级)。图 5 中的低温曲线也证实了这一分析。随着温度的降低, 界面态逐渐跟不上外加电压的变化, 导致 $C-V$ 曲线在较低的偏压下变平。L. G. Meiners 等人所测得的结果^[7], 与图 5 所示的曲线十分相似。虽然实验中的变化因素不同,

* InP 片由中国科学院半导体研究所提供, 在此表示感谢。

一是频率,一是温度,但都是由于界面态的作用。

我们还用 DLTS 测试仪对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InP}$ 的界面特性进行了测量^[6]。所测得的 DLTS 谱线如图 6 所示。测量的偏置脉冲电压频率为 20Hz, 温度扫描速率约每分钟 4 度。谱线 ① 所取的时基 $t'_1 = 0.068\text{ms}$ 谱线 ② 所取时基 $t'_2 = 0.023\text{ms}$, 峰点温度分别为: $T'_p = 286\text{K}$, $T''_p = 316\text{K}$; 两峰点温度之差 $\Delta T_p = 30\text{K}$, 则空穴的俘获截面可由下式给出:

$$\sigma_p(\bar{T}_p) = \frac{\ln 2}{(v_{th}N_v)_{T_p} - t'_1} \left[\frac{t'_1}{t'_2} \right] \frac{T''_p}{\Delta T_p} \quad (2)$$

其中

$$\bar{T}_p = \frac{T'_p + T''_p}{2} = 301\text{K},$$

v_{th} 为电子热运动速度, N_v 为 InP 价带有效态密度,

$$\text{对于 Si: } (v_{th}N_v)_T = 1.217 \times 10^{26} \times \left(\frac{T}{T_0} \right)^2, \quad (T_0 = 300\text{K}) \quad (3)$$

$$\text{因此 InP: } (v_{th}N_v)_T = 1.217 \times 10^{26} \times \left(\frac{m_{pl}^*}{m_{ps}^*} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \quad (4)$$

其中, m_{pl}^* 为 InP 的空穴有效质量。对于我们所采用的 InP 材料, $m_{pl}^* = 0.4m_0$, 而 m_{ps}^* 为 Si 的空穴有效质量, $m_{ps}^* = 0.59m_0$,

我们可以很方便地算出 $\bar{T}_p = 301\text{K}$ 时的俘获截面为:

$$\sigma_p(\bar{T}_p) = 1.59 \times 10^{-17}(\text{cm}^2) \quad (5)$$

界面态密度 $N_{it}(E_i)$ 与 DLTS 讯号 ΔC_{12} 的关系为^[7]:

$$N_{it}(E_i) = \frac{B}{KT} \Delta C_{12} \quad (6)$$

其中

$$B = \frac{A_m \epsilon_0 \epsilon_{\text{InP}} N_A}{C_r^3} C_{ox} \frac{1}{\ln(t'_2/t'_1)} \quad (7)$$

因此有

$$\Delta C_{12} = \frac{N_{it}(E_i) K T C_r^3}{A_m \epsilon_0 \epsilon_{\text{InP}} N_A C_{ox}} \ln \frac{t'_2}{t'_1} \quad (8)$$

其中, ΔC_{12} 为所测得的 t'_1 与 t'_2 时刻的单位面积电容之差 [$\Delta C_{12} = C(t'_2) - C(t'_1)$] 即为 DLTS 讯号。取 $t'_2/t'_1 = 2$, 玻耳兹曼常数 $K = 8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K}$; 真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.55 \times 10^{-14} \text{F/cm}$, InP 的相对介电常数 $\epsilon_{\text{InP}} = 12.35$, InP 的掺杂浓度 $N_A = 5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, MIS 电容器的面积 $A_m = 1.85 \times 10^{-3} \text{cm}^2$, DLTS 谱仪测得的氧化层电容 $C_{ox} = 20.2 \text{PF}$, 反向偏压 $V_r = 0.6$ 伏下的电容值 $C_r = 20 \text{PF}$, 由(6)式我们便可估算出对应于 DLTS 谱峰 $\Delta C_{12} = 0.94 \text{PF}$ 的界面态密度

$$N_{it} = 1.27 \times 10^{13} / \text{eV} \cdot \text{cm}^2.$$

它在禁带中的位置为:

$$E_i - E_v = KT \ln \left[\frac{(\sigma_p v_{th} N_v)_{T_p}}{\ln 2} \cdot \frac{t'_1 + t'_2}{2} \right] = 0.304 \text{eV}. \quad (9)$$

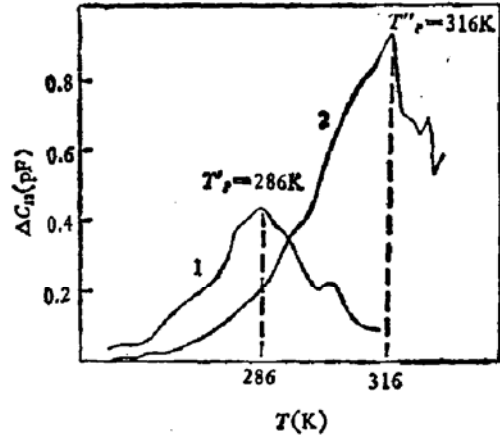


图 6 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-InP}$ 结构的 DLTS 谱线

计算结果表明: 界面态在所测量的能量范围内有一最高峰, 它位于价带之上 0.304eV 处, 对应的界面态密度约为 $1.27 \times 10^{13}/\text{eV} \cdot \text{cm}^2$, 室温附近俘获截面为 $1.59 \times 10^{-17}\text{cm}^2$ 。

参 考 文 献

- [1] L. G. Meiners, D. L. Lile, and D.A. Collins, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1458 (1979).
- [2] M. Okamura and T. Koboyashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 2151 (1980).
- [3] 厦门大学物理系半导体物理教研室, 半导体器件工艺原理, 人民教育出版社, p. 406, (1979).
- [4] 梁鹿亭, 半导体器件表面钝化技术, 科学出版社, p. 498, (1979).
- [5] L. G. Meiners, *J. Vac. Technol.*, **15**, 1402 (1978).
- [6] 孙勤生, 半导体学报, **3**, 45 (1982).
- [7] 生驹俊明, 藤部昭明, 应用物理, **50**, 731, (1981).

Al_2O_3 Film Grown by CVD and the Interface Characteristics of Al_2O_3 -InP and Al_2O_3 -Si

Yuan Renkuan and Xu Junming

(Department of Physics, Nanjing University)

Abstract

Al_2O_3 films have been grown on the substrates of Si and InP by CVD method. The properties of the Al_2O_3 films and the interface characteristics of Al_2O_3 -Si and Al_2O_3 -InP have been measured by ellipsometry, high frequency $C-V$, quasistatic $C-V$ and DLTS. The measured results have been analysed.