

一种稳定的 Pd 栅 MOS 场效应晶体管

刘家泰 张秋江 黄启成 陆文兰

(中国科学院半导体研究所)

1983年9月8日收到

Pd-MOS FET 是一种氢气检测器件。它具有高灵敏度、高选择性、快响应速度和较好的稳定性。1975年瑞典 I. Lundström 等人研制出第一只 Pd-MOS FET^[1]。此种器件的工作机理为：当氢分子吸附在催化金属 Pd 上时，氢分子分解，氢原子通过 Pd 栅并吸附在金属-氧化物界面上形成偶极层。这偶极层使 Pd 栅 MOS FET 的阈值电压 V_T 发生漂移。由于反应的可逆性以及氢通过 Pd 栅的扩散迅速，使得这一电压漂移可作为氢气浓度的测量。

Pd-MOS FET 的阈值电压在 150°C 对 H_2 有一个大而快的响应。但是，在 Pd-MOS FET 对 H_2 的大而快的响应之后，一般还紧跟着小而慢的响应。这被称为对 H_2 敏感的阈值电压快漂移后的慢漂移现象，它妨碍 Pd-MOS FET 作为 H_2 浓度的定量检测使用。自 1975 年以来的工作均采用在干氧气氛中制备栅氧化层，不能消除慢漂移现象。直至 1981 年 M. Armgarth 和 C. Nylander 在制备 Pd-MOS 电容时，在干氧氧化的 SiO_2 上增加一层 Al_2O_3 介质，则消除了慢漂移现象^[2]。

我们在 Pd-MOS FET 制作工艺中，于氧化气氛中加入 HCl 气体进行栅氧化层的制备，代替迄今使用的干氧氧化方法，消除了慢漂移现象。器件阈值电压在氢气被引入时快速下降，而后即达到一稳定的恒定数值，不再随时间而变化。这种在各种氢气浓度中阈值电压可稳定在一不变值的情况，使 Pd-MOS FET 能用来定量检测氢气的浓度。

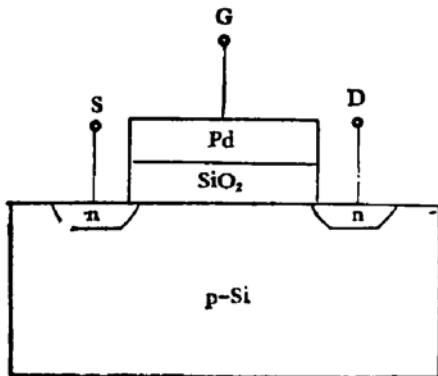


图 1 Pd-MOS FET 结构示意图

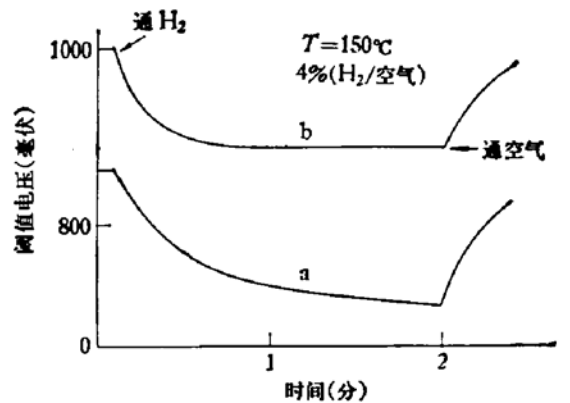


图 2 暴露于 H_2 中的 Pd-MOS FET 阈值电压变化
(a) 干氧氧化 (b) HCl 氧化

样品的制备基本上是采用常规的 MOS FET 制备工艺。使用 P 型 $0.8-1.2 \Omega \cdot cm$ $\langle 100 \rangle$ 硅片。栅氧化层制备采用两种方法进行对比：一为干氧气氛中的热生成方法；再

一为氧气氛中加入一定量 HCl (以后简称 HCl 氧化) 的热氧化方法。在 HCl 氧化方法中, HCl 浓度为 6%, 温度是 1050°C。栅氧化层厚度均为 500 Å。Pd 栅极用射频溅射法沉积, Pd 层厚度为 250 Å。Pd-MOS FET 示意图见图 1。

Pd-MOS FET 阈值电压测量方法如下: 将栅极 G 与漏极 D 相连, 在 $I_{DS} = 50$ 微安, $T = 150^\circ\text{C}$ 下进行测量。不同浓度氢气是采用西德 1M300/a-F 型和 1G27/3-F 型气体混合泵配制, 气体浓度经色谱分析法校准。将混合气流过恒温的 Pd-MOS FET, 在 X-Y 记录仪上观察 Pd-MOS FET 阈值电压 V_T 的变化。对采用干氧化及 HCl 氧化的测试曲线如图 2 所示。

由图 2 可见, 采用 HCl 氧化制备的 Pd-MOS FET, V_T 在氢气中快速下降后即达一稳定的不变数值; 而干氧化制备的器件, 阈值电压 V_T 快漂移后有一个严重的慢漂移过程, 很难稳定在一个恒定值。

对用 HCl 氧化法制备栅介质层的 Pd-MOS FET, 在 4%、1% 的氢气中 ($\text{H}_2/\text{空气}$) 连续记录 20 分钟, V_T 值变化量 ≤ 2 毫伏。对 0.1% (H_2/N_2) 连续记录 24 小时, V_T 基本稳定不变。

为进一步考查 HCl 氧化的 Pd-MOS FET 的稳定性和对不同浓度 H_2 的响应灵敏度及重复性, 作了对不同浓度 H_2 连续测量、多次重复实验。实验结果如图 3、图 4 所示。

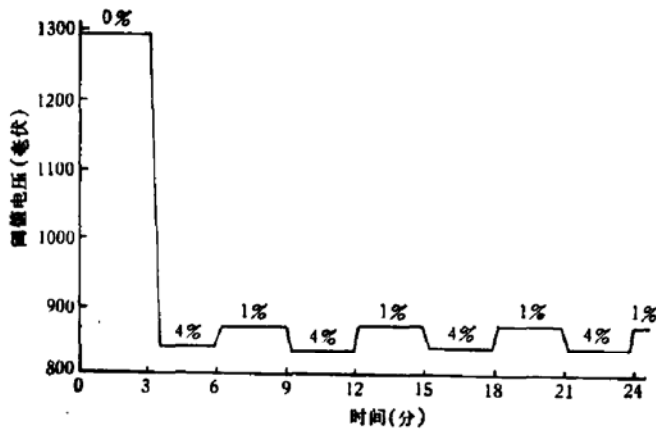


图 3 在氢气浓度 4% 和 1% (H_2 在空气中的浓度) 中连续测量 Pd-MOS FET 阈值电压变化情况, 测量温度 150°C

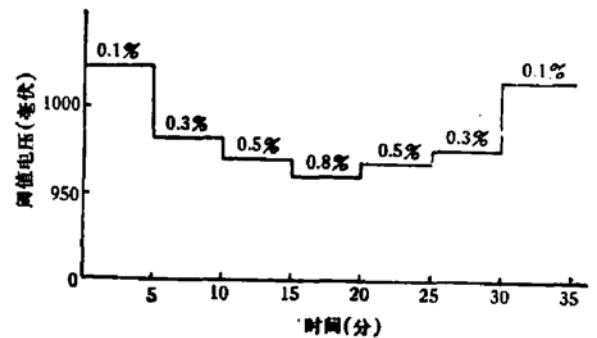


图 4 氢气浓度在 0.1% 至 0.8% (H_2 在空气中的浓度) 之间连续测量 Pd-MOS FET 阈值电压变化情况, 测量温度 150°C

由图 3、图 4 可以看到: 每一种 H_2 浓度对应的阈值电压数值基本稳定不变; 在每种浓度测量时阈值电压数值稳定, 无慢漂移现象; 对一定 H_2 浓度的测量重复性较好。

我们在制备 Pd-MOS FET 栅氧化层时, 采用 HCl 氧化方法制出的 Pd-MOS FET 对 H_2 的响应消除了慢漂移现象 (图 2)。我们认为在氧化气氛中引入 HCl, 由于 Cl 元素的存在阻止碱金属离子进入生长着的栅氧化层, 同时氧化层中含有 Cl 元素还有一个阻止碱金属离子漂移的钝化效应。一些研究表明: 同催化金属 Pd、Pt 结合的氢可释放 SiO_2 中的可动离子, 并增加其漂移量。而在 HCl 方法制备的氧化层中, 可动离子较少, 并受阻挡难于漂移, 所以不会出现干氧化那样的慢漂移现象, 而使阈值电压在快漂移后立即稳定在一个固定数值上。

1981 年 M. Armgarth 和 C. Nylander 在制备 Pd-MOS 电容时, 于干氧化的 SiO_2

上增加一层 Al_2O_3 , 消除了慢漂移^[2]. 他们认为慢漂移是由于 Pd-MOS 结构暴露于 H_2 中时, SiO_2 中一些可动离子漂移的结果. 并用 Na^+ 沾污引起漂移量的显著增加来证实此种看法. 增加的 Al_2O_3 有阻挡 Na^+ 漂移的作用.

我们认为引起慢漂移的原因是由于可动离子的漂移. 这一看法与 M. Armgarth 等人的看法相一致. 另外, 我们认为采用 HCl 氧化方法制备 Pd-MOS FET, 在工艺上较为简单; 并由于在 Pd- SiO_2 界面上比 Pd- Al_2O_3 界面上有较多的 H 吸附位置, 因此器件的灵敏度更高. 我们已经使用这种稳定性较好的 Pd-MOS FET 与北京市劳动保护科学研究所合作制出了能准确、定量、连续测量的测氢仪. 关于 Pd-MOS 结构不稳定因素的研究已经取得较大的进展. 但更彻底、全面地解决这一问题, 还有待今后更深入的研究工作.

本工作得到江丕桓同志指导. 由本所四室工艺小组帮助制备样品. 北京市劳动保护科学研究所杨迁真、董子修同志协助测试. 谨对他们表示感谢.

参 考 文 献

- [1] I. Ländström, M. S. Shivaraman, C. Svensson and L. Lundquist, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 55 (1975).
 [2] M. Armgarth and C. Nylander, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 91 (1981).

A Stable Hydrogen-Sensitive Pd Gate MOS Transistor

Liu Jiatai, Zhang Qiujiang, Huang Qicheng and Lu Wenlan
 (Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The Pd-MOS FET is an excellent leak detector, but has not been very useful as a monitor for hydrogen concentration because of serious drift problems. It has been shown that this drift can be eliminated by thermally oxidation of gate oxide in the presence of HCl gas. The experimental results give us strong reasons to believe that the drift phenomena in hydrogen sensitive Pd-MOS transistors is due to some process in the silicon dioxide. The effect is due to the interactions between sodium contaminations in the silicon dioxide and hydrogen. Chlorine in HCl can reduce the concentration of Na ions in gate oxide and suppress the drift of Na^+ ions towards the Pd- SiO_2 interface when hydrogen is introduced. Therefore the slow phenomena does not happen. This will enable the authors to fabricate stable devices and accurate continuous monitors for hydrogen.