

# 磷化铟与氧化膜界面物理性质的研究

陈克铭 仇兰华 崔玉德 陈维德 简萍清

(中国科学院半导体研究所)

1981年7月16日收到

## 一、引言

利用  $\phi 550$  型 AES 和 ESCA 与离子溅射相结合方法,研究了 n 型 InP (100) 晶面, 浓度  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 迁移率约  $2500 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  的单晶片上低温淀积  $\text{SiO}_2$  热氧化膜和阳极氧化膜与本体 InP 界面区的光电子能谱随深度的变化, 及其各种氧化物和俄歇信号的深度分布. 在深度分析中 Ar 作溅射气体, 离子枪工作电压为  $2 \text{keV}$ , 离子流密度为  $8 \mu\text{A}$ , 电子束电压为  $3 \text{keV}$ , 其束流为  $5 \mu\text{A}$ . 同时用椭圆偏振光测厚仪, 测定了两种氧化膜的厚度和折射率及介电常数, 并且还测定了它们的击穿电压, 其结果列于表 1.

表 1

氧化膜类型	膜的厚度( $\text{\AA}$ )	膜的折射率	膜的介电常数( $\epsilon$ )	膜的击穿电场强度( $\text{V/cm}$ )
阳极氧化膜	1375	2.04	4.16	$3-4 \times 10^6$
热氧化膜	1406	1.53	2.34	$8-9 \times 10^6$
热氧化膜	694	1.57	2.46	$8-9 \times 10^6$

## 二、实验结果及其分析讨论

### 1. 阳极氧化膜的 AES 和 ESCA 能谱分析

阳极氧化膜的 AES 和 ESCA 能谱分析所得的结果示于图 1—4 之中. 从图 1 可看出, 氧化膜的表面有较大的 In 原子浓度, 造成氧化膜的表面缺 P 富 In 状况. 快到界面时氧原子浓度略有增加, 然后下降直至消失. 图 2 是阳极氧化膜/InP 界面区的 ESCA 能谱强度和形状随深度的关系图. 从图 2(a)可知, 在氧化膜表面观察到较弱的  $128.6 \text{eV}$  和  $135.4 \text{eV}$  能谱, 经 1 分钟溅射后观察到上述两个能峰都增强,  $128.6 \text{eV}$  能峰的强度随深度加深而增大, 而  $135.4 \text{eV}$  能峰随深度加深而减少直到消失. 按 ESCA 标准能谱手册,  $135.4 \text{eV}$  应是  $\text{P}_2\text{O}_5$  中 P 的能峰, 而  $128.6 \text{eV}$  是 InP 中 P 的  $2p$  峰, 从图 2(b)中亦可看出, 阳极氧化膜表面观察到  $20.4 \text{eV}$  的能峰, 并且低能端有一个小肩膀. 随深度加深  $20.4 \text{eV}$  峰的强度减小, 并出现  $17.5 \text{eV}$  能峰, 其强度随深度增加不断增强, 直到 InP 本体  $\text{In}4d$  能峰强度值. 现在我们再考虑一下  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的能峰位移情况. 图 3(a)表明从阳极氧化膜的表面到第 9 分钟 (约  $1300 \text{\AA}$ ) 前都观察到  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的 ESCA 能谱值分别为  $452.5 \text{eV}$  和  $444.2 \text{eV}$ . 从第 9 分钟开始  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的能谱位移到  $451.5 \text{eV}$  和  $443.5 \text{eV}$ , 即 In 本

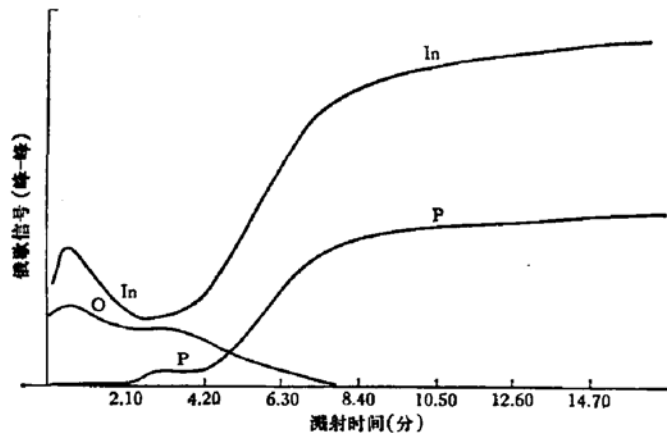


图 1 阳极氧化膜/InP 各组分与溅射时间关系的剖面图

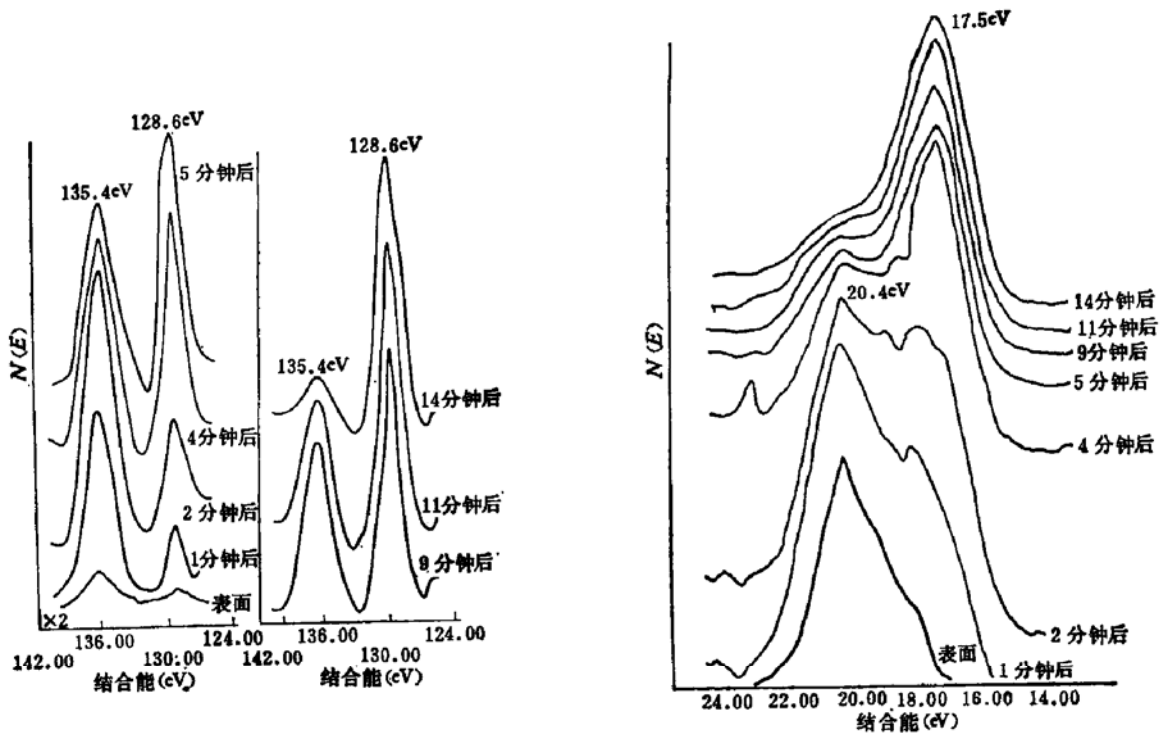
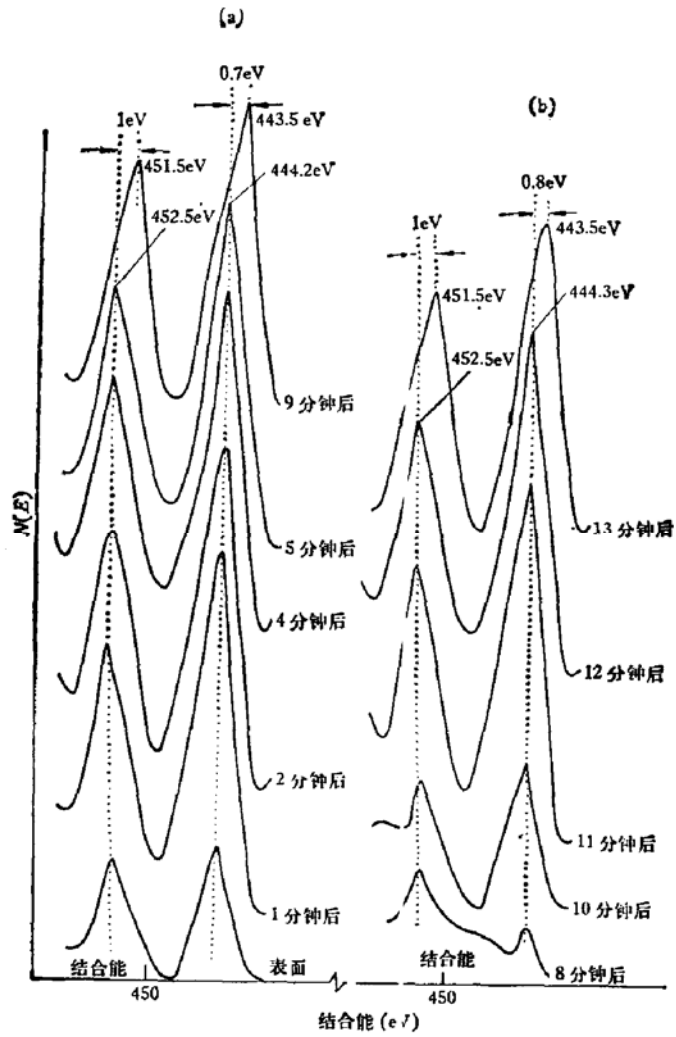


图 2(a) 不同深度下阳极氧化膜/InP 界面区中 P 的 2p 的 ESCA 能谱及其变化

图 2(b) 不同深度下阳极氧化膜/InP 界面区中 In4d 的 ESCA 能谱及其变化

体的  $In3d_{3/2}$  和  $In3d_{5/2}$  的能峰值。按文献 [1] 上述  $In3d_{3/2}$  和  $In3d_{5/2}$  的能峰位移标志着  $In_2O_3$  的形成。根据文献 [2] 的方法在同样实验条件下, 测量同一样品的过渡区内两个代表元素和它的氧化物的能谱峰 A 和 B 可获得单位体积内 A 和 B 的原子数的比值, 这样我们就可画出  $P_2O_5$  和  $InP$  中 2p 及  $In_2O_3$  和  $InP$  中 4d 的归一化能峰相对强度随深度的分布图 4。从图 4 看出, 在膜表面区首先存在  $In_2O_3$  层紧接着就出现  $P_2O_5$  层, 然后这两种氧化物到界面处又会合一起。这一结果与文献 [3—6] 所得的结果一致。  $In_2O_3$  和  $P_2O_5$  随深度的进一步加深, 出现拖尾巴现象, 它是由于光子辐照面积大于  $5 \times 5mm$  离子束扫描面积之故。



(a) 阳极氧化膜 (1375 Å) (b) 热氧化膜 (694 Å)

图 3 溅射后不同深度下  $In 3d_{3/2}$  和  $In 3d_{5/2}$  ESCA 谱峰的变化

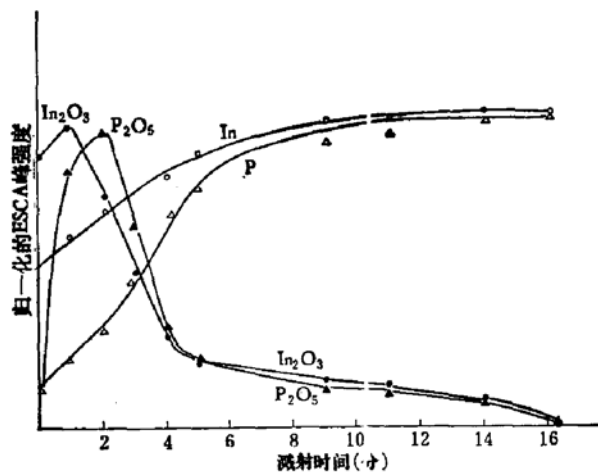


图 4 在阳极氧化中  $In_2O_3$  和  $P_2O_5$  的深度分析

我们的实验结果表明(见图 2(a)), 以  $InP$  为母体的  $P_2O_5$  中  $P$  的  $2p$  的结合能是 135.4 eV, 这个值略大于元素  $P$  在  $P_2O_5$  中的值 (133.8 eV)。由于母体效应有所差别, 也是合理

的。关于 20.4eV 能谱位置为  $\text{In}_2\text{O}_3$  中  $\text{In}4d$  的结合能的主要依据是：图 2(b) 所提供  $\text{In}4d$  的 ESCA 能谱随深度的变化规律表明，20.4eV 的能谱峰与  $\text{In}4d$  紧密相关，又从图 2(b) 和图 3(a) 的各个相同深度下 20.4eV 能谱变化状况与  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的位移状况完全吻合，即第 9 分钟 20.4eV 能峰消失和  $\text{InP}$  中  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的位移亦消失，仅有它们的  $\text{InP}$  本体的能峰。这表明 20.4 eV 亦与  $\text{In}_2\text{O}_3$  紧密相关。这样就得出 20.4eV 能峰是  $\text{In}_2\text{O}_3$  的  $4d$  谱峰值。

在我们所采用的阳极氧化条件下  $\text{InP}$  的氧化机理不同于  $\text{GaAs}$  的阳极氧化机理。  $\text{InP}$  的阳极氧化的模型如下： $\text{InP}$  的 P 分压比较高，易挥发，就造成  $\text{InP}$  表面缺 P 富 In 状况。因此在氧化过程中首先形成  $\text{In}_2\text{O}_3$  于表面处，接着开始形成  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，再由于  $\text{P}_2\text{O}_5$  的形成热大于  $\text{In}_2\text{O}_3$ ，所以它是更稳定的氧化物。这样就出现阻止大量的 P 进入  $\text{In}_2\text{O}_3$  及至表面的势垒。而进一步的阳极氧化过程就要求氧往  $\text{InP}$  体内运动，并与 In 和 P 相互作用，形成  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。这样自然地使  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  两种氧化物在界面处会合一起，即 P/In 在界面处的比值接近 1，界面缺陷少，界面态少。在我们的氧化条件下对于  $\text{InP}$  我们观察到，厚度分别为 1375 Å 和 350 Å 的阳极氧化膜表面区的  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  之间间距保持一定，并与膜厚度无关，均为 140 Å 左右。图 1 和图 4 都证实了我们所提出的  $\text{InP}$  阳极氧化模型。当改变阳极氧化条件，可能使 P 进入  $\text{In}_2\text{O}_3$  至表面而挥发，改变上述阳极氧化机理。

## 2. 热氧化膜的 AES 和 ESCA 能谱分析

AES 和 ESCA 能谱分析所获得结果示于图 5 和 3(b) 之中。从图 5 看出，对 1406 Å 厚度的热氧化膜在 3/4 区域中未观察到 In 和 P 元素及其氧化物的存在，同时  $\text{SiO}_2$  中的 Si 几乎等于 Si 元素的能峰高度。这些都表明，这个区是纯  $\text{SiO}_2$  区。而对于 694 Å 厚的热

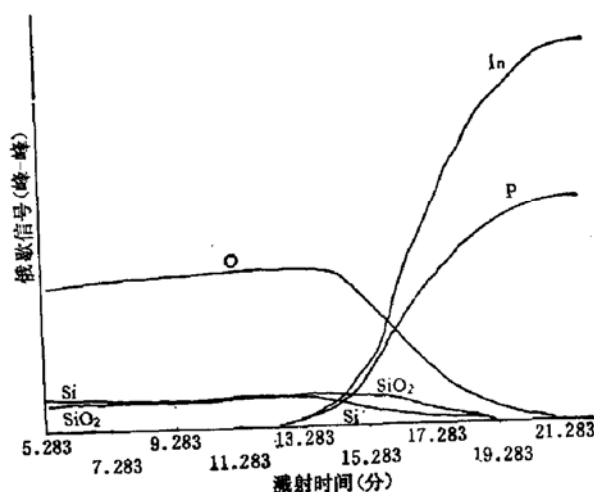


图 5 热氧化膜/ $\text{InP}$  各组分与溅射时间关系的剖面图

氧化膜，亦有 2/3 区是这样的纯  $\text{SiO}_2$  区。按文献 [7] 计算过渡区宽度分别为 350 Å 和 250 Å。所谓  $\text{In}_2\text{O}_3$  分布整个热氧化膜层，只是对膜厚小于 400 Å 情况才是正确的。同时从图 3(b) 可知，在  $\text{InP}(100)$  面上淀积 1406 Å 和 690 Å 厚度的  $\text{SiO}_2$  氧化膜，当对这两种样品以每分钟分别为 70—80 Å 和 50—60 Å 的速率进行剥离时，我们分别在第 13 分钟和

第 8 分钟的深度处开始观察到  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的光电子能谱, 其峰值分别为 452.5eV 和 444.3eV. 当深度分别加深到第 18 分钟和第 13 分钟时, 观察到  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的能峰值分别为 451.5eV 和 443.5eV, 即 InP 本体的  $\text{In}3d_{3/2}$  和  $\text{In}3d_{5/2}$  的光电子能峰值. 也就是说在  $\text{SiO}_2$  和 InP 界面的过渡区存在  $\text{In}_2\text{O}_3$  的氧化物. 同时, 在去除自然氧化物与否和 340°C 或 380°C 下淀积氧化膜与 InP 界面的过渡区中都观察到  $\text{In}_2\text{O}_3$  的存在, 而未观察到 P 的堆积. 而且在这些样品中也观察到  $\text{SiO}_2$  中 Si 的 76eV 和 1606eV 和元素 Si 的俄歇能峰高度有差别, 即  $\text{SiO}_2$  中 Si 的能峰高度比元素 Si 的高, 其原因可能是这个能峰高度系由  $\text{SiO}_2(\text{Si})$  和  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{In})$  两部分的贡献所形成. 这些实验事实都表明, 在过渡区中一部分  $\text{SiO}_2$  离解并形成  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 Si. 这样结论与文献 [1] 在低于 370°C 下淀积  $\text{SiO}_2$  的实验结果基本一致.

### 三、结 束 语

1. 合适的阳极氧化和热氧化条件可获得绝缘性较好和有利于降低界面态的组分及其氧化物分布的氧化膜. 它的性能好坏与本体半导体和生长机理密切相关.

2. 在我们的实验中给出以 InP 为母体的阳极氧化膜中  $\text{In}_2\text{O}_3$  的  $\text{In}4d$  结合能为 20.4eV 和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的  $\text{P}2p$  结合能为 135.4eV.

3. 在  $\text{SiO}_2$ -InP 界面的过渡区中一部分  $\text{SiO}_2$  离解并形成  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 Si, 提供了一些实验依据.

4. InP 和 GaAs 的阳极氧化机理不同, 即氧进入 InP 中与 In 和 P 相互作用, 并形成  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 其不同的根源是由于 InP 中 P 的氧化物具有较高的形成热, 从而导致有较高的稳定性之故. 因此只能用不同的阳极氧化机理才能解释 InP 和 GaAs 之间不同的实验事实.

本工作得到吴赛娟, 虞嘉峰, 王津海, 王维明等同志的帮助, 特此致谢.

### 参 考 文 献

- [1] C. W. Wilmsen, *Inst. Phys. Conf.*, ser. 50 (1979) p. 251.
- [2] P. A. Breeze, H. L. Hartnagel and P. M. A. Sherwood *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 454 (1980).
- [3] K. M. Geib and C. W. Wilmsen, *J. Vac. Sci. and Technol.*, **17**, 952 (1980).
- [4] P. Pianetta et al., *Phys. Rev.*, **B18**, 2792 (1978).
- [5] L. L. Kazmerski et al., *J. Vac. Sci. and Technol.*, **17**, 1061 (1980).
- [6] C. W. Wilmsen and R. W. Kee, *J. Vac. Sci. and Technol.*, **15**, 1513 (1978).
- [7] C. R. Helms et al., *Device Research: Conf. Paper IV-a-b*, (1977).

## Study of the Physical Properties of Oxidized Film/InP Interfaces

Chen Keming, Qiu Lanhua, Cui Yude,  
Chen Weide and Jian Pingqing  
(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)