

用准静态技术测量Si—SiO₂界面态

李 元

(重庆光电技术研究所)

摘要: 准静态技术是测量 Si—SiO₂界面态按能量分布的一个简单迅速的方法。可测禁带中央约0.4eV范围的界面态分布和表面势。在禁带中央, $\times 10^{10}$ 数量级的界面态测量误差小于26%, $\times 10^9$ 数量级绝对误差在本数量级, $\times 10^{11}$ 数量级误差小于10%。目前用来测 $N_A = 4 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 的P—Si氧化界面态。

一、引言

界面态是指Si—SiO₂界面处存在的电子能级, 它们可与硅体内交换电子, 使硅表面带电。

界面态有两种, 一种是在界面处, 可以很快与体内交换电子, 称为快态。一种是在外表面, 与体内交换电子的时间长, 称为慢态。一般指表面态即指快态。

界面态的产生, 一般认为与硅表面的悬挂键, 界面处的杂质和缺陷等有关。

禁带中的界面态是俘获电子或空穴的陷阱, 也可以是产生复合中心, 从而直接影响CCD性能。

二、测量原理和MOS电容等效电路

图中1是线性斜坡电压发生器, 用XFD8讯号发生器。2是待测MOS电容。3是高输入阻抗放大器, 用ZC-36微电流测试仪, 通过一个可调电阻接往LZ3-204函数记录仪。

1给出一个随时间线性变化, 扫描速度很慢的电压

$$V(t) = V_1 + at$$

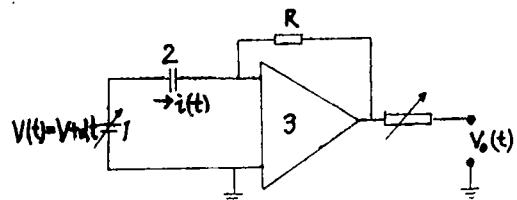


图1 准静态测量框图

其中 a 是常数, 表示电压随时间的变化率, 将这个电压加到待测MOS电容上, 则形成一个与电容值成正比的位移电流。

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = C(V) \cdot \frac{dV}{dt} = a \cdot C(V) \quad (1)$$

微电流仪放大后的输出信号正比于 $C(V)$ 。

$$V_0(t) = i(t) \cdot R = a \cdot R \cdot C(V)$$

将 $V(t)$ 和 $V_0(t)$ 分别接往记录仪的X和Y轴, 即可显示准静态曲线。图2是高频C-V和准静态测量的组合框图。

界面态是否俘获或发射电子, 与它在禁带中相对于费米能级的位置有关, E_F 以上的界面态能级丢失电子, E_F 以下的界面态填满电子。当一个变化的电压讯号 $V_1 + at$ 加到MOS电容上, 表面能带发生弯曲, 界面态能级随之上下移动, 于是相对费米能级发生移动, 即向体内发射或俘获电子, 如图3(a)。但是这个过程不能立即响应外加的变化电压,

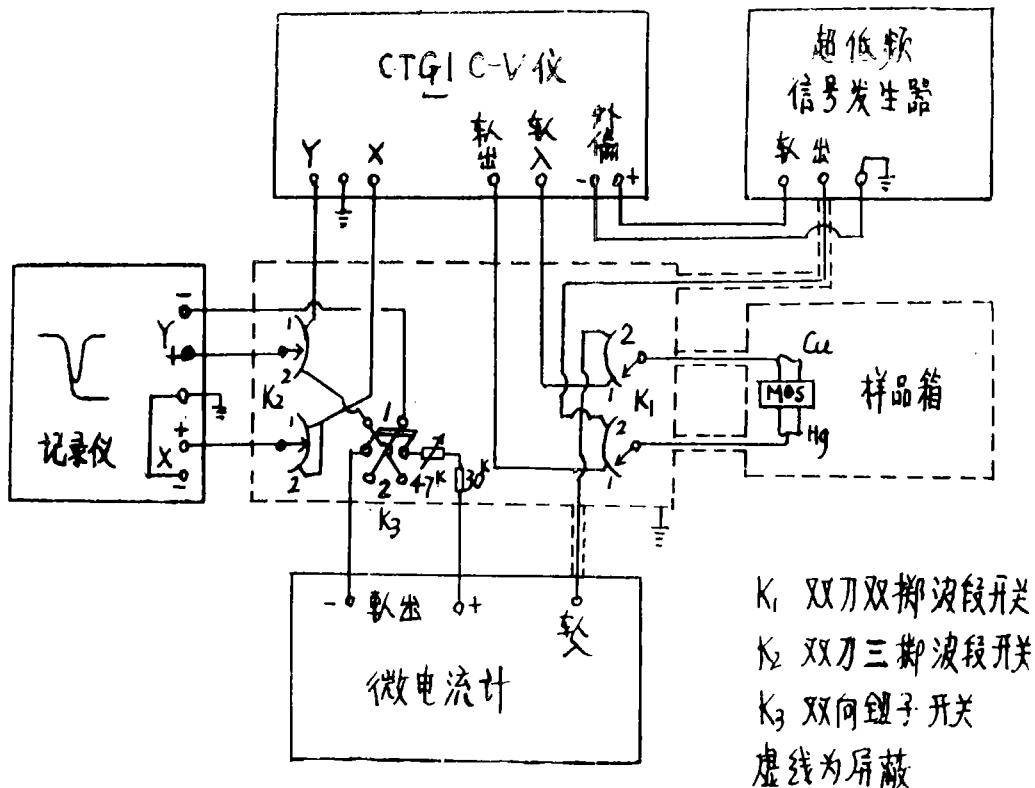


图2 高频和准静态测量框图

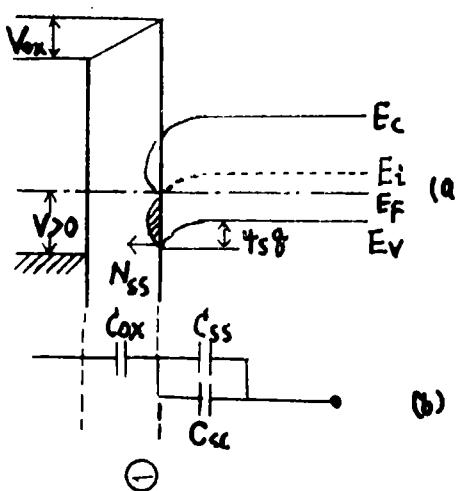


图3 有界面态的MOS能带和等效电路

而是通过一个时间常数 τ_{ss} 与体内达到平衡。远离 E_F (带中), τ_{ss} 指数下降, 只要讯号频率足够低, 不但所有的界面态能响应这变化的电压, 而且反型区少子也能响应, 如图5-1的曲线Ⅱ。在这个过程中由于界面态能存

贮电荷, 因此有一个对应界面态的电容 C_{ss} , 其等效电路为图3(b)。可以通过测定MOS电容或电导来推算界面态密度, 另外, 界面态俘获和发射电子的几率与温度有关, 也可通过变温法测, 几种方法比较, 准静态技术是比较迅速的, 与精确的电导法符合得较好。

从图3(b)可看出:

$$\frac{1}{C_L} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{ss}} \quad (2)$$

其中 C_L : 单位面积准静态电容

C_{ox} : 单位面积氧化层电容

C_{sc} : 单位面积空间电荷区电容

C_{ss} : 单位面积单位能量界面态电容

对应单位能量 $d\psi_s$, 数量为 N_{ss} 的界面态充放电荷总量为 $dQ_{ss} = q \cdot N_{ss}$, $\therefore C_{ss} = q \cdot N_{ss}$, 因而 $N_{ss} = C_{ss}/q$, 结合(2)式有:

$$N_{ss} = \frac{C_{ox}}{q} \left[\frac{C_L/C_{ox}}{1 - C_L/C_{ox}} - \frac{C_{sc}}{C_{ox}} \right] \quad (3)$$

另外由准静态与高频C-V测量也可确定界面态密度：我们已知在1MHz高频测量时有 $1/C_H = 1/C_{ox} + 1/C'_{sc}$ $C'_{sc} = C_{sc} + C_{ss}$ （原因下述），所以

$$\frac{C'_{sc}}{C_{ox}} = \frac{C_H/C_{ox}}{1 - C_H/C_{ox}} \quad \text{以 } C'_{sc} \text{ 代 } C_{sc} \text{, 代入}$$

(3) 式可得

$$N_{ss} = \frac{C_{ox}}{q} \left[\frac{C_L/C_{ox}}{1 - C_L/C_{ox}} - \frac{C_H/C_{ox}}{1 - C_H/C_{ox}} \right] \quad (4)$$

以 C'_{sc} 代替 C_{sc} 的原因是：在高频测量时，由于有界面态影响，高频曲线会产生畸变，如图5-1的I。可以认为有一部分界面态响应了1MHz高频讯号，即表现的空间电荷区电容 $C'_{sc} = C_{sc} + C_{ss}$ 。由于在CCD中转移时钟频率一般为700KHz，则这部分界面态可以跟上时钟电压频率，因而对转移效率影响可忽略。所以使用(4)式计算 N_{ss} ，更符合对CCD器件有影响的界面态测试要求。

三、测量步骤与数据处理

1. 在椭圆测厚仪上测出氧化层厚度 d_i 。
2. 样品背面涂上软合金，形成所谓大电容耦合。
3. $K_1 K_2$ 置于“1”，在记录纸上描出高频归一化C-V曲线，如图5-1的I。

4. 由 d_i 和高频归一化最小电容 C_{min}/C_{ox} 得到 V_{FB}, N_A 。

5. 测量积累区漏电流。对P-Si，外加电压 $-7.5V$ ，漏电小于位移电流的百分之一时，即不影响位移电流的测量，同时也检查了氧化层质量。

6. $K_1 K_2 K_3$ 置于“2”，用 $20-400\text{mV/sec}$ 扫描速率测出了强积累区的位移电流，保持高频C-V曲线的原点位置不变，利用电位器在记录纸上描出归一化准静态 $i/i_0 - V$ 曲线， $(i/i_0 = C_L/C_{ox})$ 。见图5-1的II。 K_3 置于1，可描斜坡电压回扫的曲线。一测毕。

为计算界面态分布，需做以下四种表。

(1) 求 N_{ss} 的能级水平与 N_A, ψ_s 的关系。

因为只有费米能级附近的界面态能充放电荷，从而对MOS准静态电容有贡献，所以在热平衡情况下，表面能带发生弯曲时， E_F 的能量水平发生改变，为 $E_S = E_F + q\psi_s = E_{i0} - KT \ln (N_A/n_i) + q\psi_s = E_a/2 - KT \ln (N_A/n_i) + q\psi_s$ (5)

如图4 (以价带顶为能量零点)。其中， ψ_s —半导体掺杂浓度， q —电子电荷， ψ_s —表面势。

计算机打出 N_A, ψ_s 变化 E_S 表。

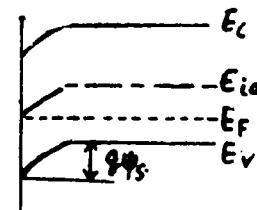


图4 N_{ss} 的能级水平示意图

$s(0^\circ \rightarrow 0.7^\circ)$, $N_A(1 \times 10^{14} \rightarrow 5 \times 10^{16})$ 。

(2) 根据 $C_{sc} = \partial Q_{sc} / \partial \psi_s$ ，得出

$$C_{sc} = \sqrt{\frac{q^2 \epsilon_s \epsilon_0}{2KT}} \cdot [P_0(1 - e^{-u_s}) + n_0(e^{u_s} - 1)] \cdot [P_0(e^{-u_s} + u_s - 1) + n_0(e^{u_s} - u_s - 1)]^{-1} \quad (6)$$

用计算机做出

N_A, ψ_s 变化 C_{sc} 表。 N_A, ψ_s 范围同上。

其中 $u_s = q\psi_s/KT$, ψ_s —表面势, K —波尔兹曼常数, T —绝对温度, ϵ_0 —真空电容率, ϵ_s —硅的介电常数, P_0 —P-Si的掺杂浓度, $n_0 = n_i^2/p_0$, n_i —本征浓度。

(3) 求 ψ_s 与施加于MOS电容上的电压 V_G 的关系。

在准静态测量中，设 Q_M 是金属电极上所带电荷，则准静态电容 $C_L = dQ_M/dV_G = C_{ox} \cdot dV_{ox}/dV_G$, $\because V_{ox} = V_G - \psi_s$, 代之整理得 $d\psi_s/dV_G = 1 - C_L/C_{ox}$, 由强积累至 V_{oi} 积

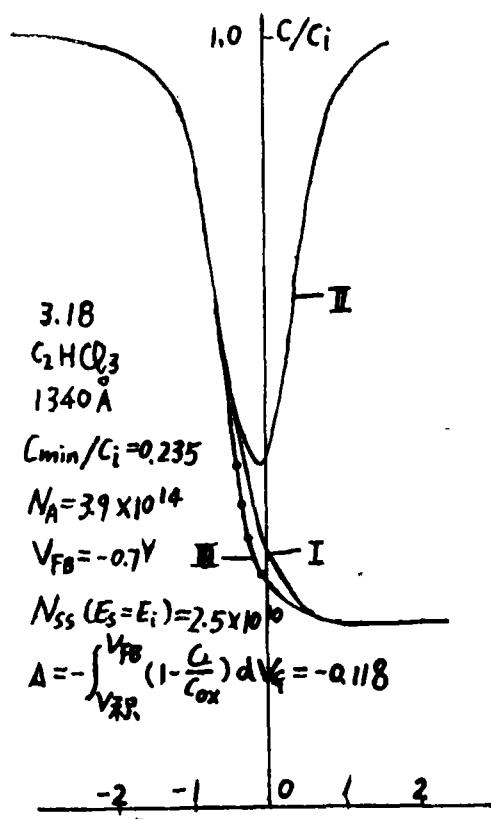


图5-1 I—有界面态的高频C-V曲线。II—准静态曲线。III—无界面态的高频C-V理论曲线

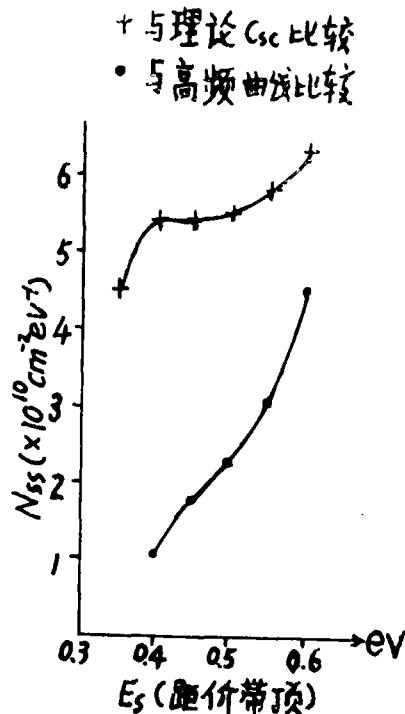


图5-3 图5-1样品的Nss分布图

分, 得:

$$\int_{V_{\text{积}}}^{V_{G1}} \frac{d\psi_s}{dV_G} = \int_{V_{\text{积}}}^{V_{G1}} \left(1 - \frac{C_L}{C_{\text{ox}}}\right) dV_G = \psi_s(V_{G1}) - \psi_s(V_{\text{积}})$$

$$\therefore \psi_s(V_{G1}) = \int_{V_{\text{积}}}^{V_{G1}} \left(1 - \frac{C_L}{C_{\text{ox}}}\right) dV_G + \Delta$$

$\psi_s(V_{G1})$ 即为对应于 V_{G1} 的表面势。式中定积分就是在记录纸上由 $V = V_{G1}$, $C_L/C_{\text{ox}} = 1$, 和准静态曲线之间围成的面积。 $\Delta = \psi_s(V_{\text{积}})$ 为常数。在我们使用的仪器中 1mm^2 代表 $0.001V$ 。

用两种方法求 Δ 。

(1) 令 $\Delta\psi_s(V_{G1}) = \psi_s(V_{G1}) - \psi_s(V_{\text{积}})$

$$\text{则 } \Delta\psi_s(V_{G1}) = \int_{V_{\text{积}}}^{V_{G1}} \left(1 - \frac{C_L}{C_{\text{ox}}}\right) dV_G$$

由描出的准静态曲线记录纸上, 任取一个 C_L/C_{ox} , 根据等式右边的定积分, 可计算出对应的 $\Delta\psi_s(V_{G1})$, 将这两组数 C_L/C_{ox} , $\Delta\psi_s(V_{G1})$ 画成曲线, 再参考(6)式, 与 $C_{\text{sc}}/(C_{\text{sc}} + C_{\text{ox}}) - \psi_s$ 曲线相比较, 即可得出

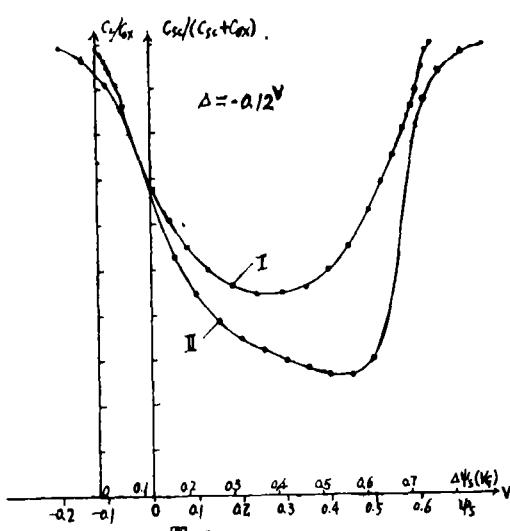


图5-2 比较法求Δ

常数 Δ 值。见图5-3, $\Delta = -0.12^{\circ}$ 。

<2>利用平带特点求 Δ 。当 $V_G = V_{FB}$ 时, $\psi_s(V_{FB}) = 0$, 对 $d\psi_s/dV_G = 1 - C_L/C_{OX}$, 由强积累区至 V_{FB} 积分得到:

$$\psi_s(V_{FB}) - \psi_s(V_{\text{积}}) = \int_{V_{\text{积}}}^{V_{FB}} \left(1 - \frac{C_L}{C_{OX}}\right) dV_G$$

$$\text{即 } \psi_s(V_{\text{积}}) = - \int_{V_{\text{积}}}^{V_{FB}} \left(1 - \frac{C_L}{C_{OX}}\right) dV_G$$

$$\therefore \psi_s(V_G) = \int_{V_{\text{积}}}^{V_G} \left(1 - \frac{C_L}{C_{OX}}\right) dV_G -$$

$$- \int_{V_{\text{积}}}^{V_{FB}} \left(1 - \frac{C_L}{C_{OX}}\right) dV_G$$

$$\text{即 } \psi_s(V_G) = \int_{V_{FB}}^{V_G} \left(1 - \frac{C_L}{C_{OX}}\right) dV_G \quad (7)$$

上式即为 ψ_s 与 V_G 之间的对应关系。从图5-1, 图5-3中可见 Δ 值很接近。

(4) 做出氧化层厚度与单位面积氧化层电容的表。

$$C_{OX} = \epsilon_0 \epsilon_s / d, \quad (8)$$

做出 d — C_{OX} 表。

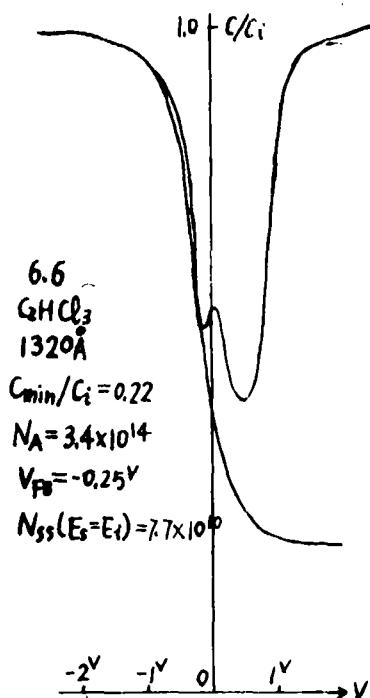


图6-1 某样品的测量曲线

利用上述数据和测量结果, 如何求禁带某一位置处的 N_{SS} 呢? 利用(5)式的表, 对应已知的 N_A , 可任确定一个 E_{S1} , 随之确定 ψ_{S1} 。下面即求处于 E_{S1} 水平上的 N_{SS} : 根据 ψ_{S1} , 参考(7)式, 可知定积分值已定, 又知其积分下限和准静态曲线 C_L/C_{OX} , \therefore 从记录纸上数小格可判定 V_{G1} 值。分别在高频和准静态C-V曲线上对应 V_{G1} 查出 C_L/C_{OX} , C_H/C_{OX} 值, 利用(4)式可计算 $N_{SS}(E_{S1})$ 。另外, 由 ψ_{S1} 值在(6)式表中查出 C_{SC} , 利用(3)式, 也可求 $N_{SS}(E_{S1})$ 。

图5图6是两个样品, 从图5-2图6-2可看出: <1>在耗尽区, 用 C_{SC} 比较算得 N_{SS} 偏高, 与我们前面的分析一致。<2>当 N_{SS} 较高时, 两种方法计算的 N_{SS} 值靠近。<3>图6-1准静态曲线有畸变, 经计算表明, 畸变峰值能级距价带0.4—0.45eV处, 属深能级。

因为界面态对CCD的影响, 多在禁带中央几个KT处, 一般为了监测迅速, 只给出禁带中央的能级密度, 方法是令 $E_S = E_g/2$, 在(5)式表中确定 ψ_s , 做出 $N_A - \psi_s(E_g/2)$

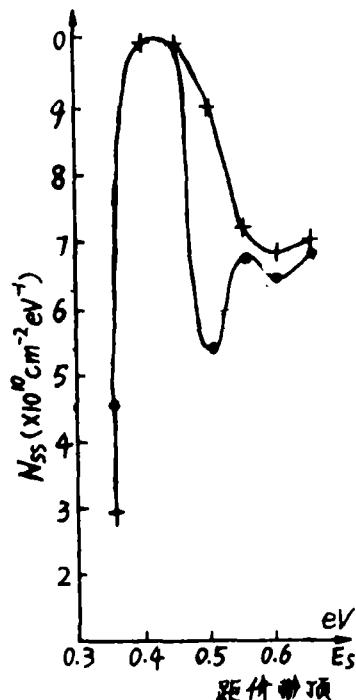


图6-2 由图6-1计算的 N_{SS} 分布图

表。以下步骤与前面的相同，每次测量，可方便地算出 $N_{ss}(E_s = E_s/2)$ 值。

四、讨 论

扫描速率：为了使反型区少子能响应施加的变化电压，从而保证禁带中央的 N_{ss} 也能响应这个电压，如图5-1的Ⅱ。要考虑反型区少子的产生复合率与扫描速率的关系。在实际测量中，根据经验，当MOS电容存贮时间 $T_{st} > 5$ 秒时， $dV/dt = 30\text{mV/sec}$ ，即 V 由 -7.5^V — $+7.5^V$ ， $T_{st} = 500$ 秒较好。而 $T_{st} < 5$ 秒时， $dV/dt = 300\text{mV/sec}$ ，较合适。用这样的速率描出的准静态曲线不依赖扫描方向。

被测 N_{ss} 的能量范围

根据(4)式和图5-1，我们知道(4)式的适用范围是在耗尽区。因为在积累区，无论高频C-V还是准静态测量，两条曲线基本重合，这时 N_{ss} 计算不出。在反型区，准静态曲线包括了反型区少子的贡献，因此也不能准确地算出 N_{ss} ，而在耗尽区，从表面物理可知该区从 $\psi_s = 0$ 起，到表面反型止。表面反型的判据是费米能级高于表面处 E_i ，即 $|E_i - E_F| = |q\psi_s| > E_i - E_F$ ，对 $N_A = 4 \times 10^{14}$ ，室温下， $E_i - E_F = KT \ln(N_A/n_i) = 0.27\text{eV}$ ， $\therefore \psi_s = 0.3^V$ 。 ψ_s 从 0^V — 0.3^V ，对应的能量水平根据(5)式计算距价带 $0.3\text{eV} \rightarrow 0.6\text{eV}$ 之间，这就是被测 N_{ss} 的能量范围。

误差分析

在(4)式中， C_{ox} 的误差很小。而 C_L/C_{ox} ， C_H/C_{ox} 均为某一 V_G 所对应的曲线上某点的纵坐标，因而 N_{ss} 误差来源于 V_G 的误差，而 V_G 由积分值和积分下限 V_{FB} 确定。 V_{FB} 的误差为记录仪精度 0.05^V ， $\therefore V_G$ 精度也是 0.05^V 。由于 N_{ss} 是在测量曲线上取点计算，而各点上准静态和高频曲线斜率不同，所以只能根据各测量点确定其误差。表 I 是我们的九个样品 N_{ss} 及误差分布情况，可以看出各样品误差的分散性较大。与刚才的分析一致。而且看出， N_{ss} 在 $\times 10^{10}$ 数量级时，绝对误差也在

表 I 九个样品的 N_{ss} 测量误差分布表
 $V_G(V)$ 档第一行为 $V_G - 0.05^V$ ，第三行为 $V_G + 0.05^V$

日期	厚度 (\AA)	V_{FB} (V)	V_G (V)	$N_{ss}(E_s = E_i)$	$\Delta N_{ss} 100\%$
10.28	2320	-0.10	0.45	0.72×10^{10}	12
			0.5	0.86×10^{10}	
			0.55	1.5×10^{10}	42
1.7	1330	-0.30	0.2	2.0×10^{10}	13
			0.25	2.3×10^{10}	
			0.3	2.9×10^{10}	26
11.20	1320	-0.50	0.05	3.0×10^{10}	14
			0.1	3.5×10^{10}	
			0.15	3.9×10^{10}	11
12.14	2350	0.00	0.6	4.1×10^{10}	5
			0.65	4.3×10^{10}	
			0.7	4.6×10^{10}	7
12.15	1340	-0.25	0.3	5.0×10^{10}	2
			0.35	5.1×10^{10}	
			0.4	5.2×10^{10}	2
12.17	2230	-0.50	0.15	5.8×10^{10}	3
			0.2	6.0×10^{10}	
			0.25	5.9×10^{10}	2
3.3	1240	-0.30	0.25	6.8×10^{10}	0
			0.3	6.8×10^{10}	
			0.35	6.6×10^{10}	3
3.13	1500	-0.60	0.05	9.0×10^{10}	7
			0.1	9.7×10^{10}	
			0.15	1.0×10^{11}	3
12.13	1340	-1.30	0.35	1.5×10^{11}	6
			0.4	1.6×10^{11}	
			0.45	1.6×10^{11}	0

本数量级， N_{ss} 在 $\times 10^{10}$ 数量级，相对误差小于 25%， N_{ss} 接近 $\times 10^{11}$ 数量级时，误差更小。

我们得出结论，使用高精度 C-V 仪和记录仪，将会提高 N_{ss} 测量精度。另外背面接触要做得好，减少 N_A 的不准确性，因为 N_A 的不准确性不仅带来 V_{FB} 不准确，这个本文不予讨论，而且引起 $\psi_s(E_s = E_i)$ 的误差，将

GaAs衬底在H₂SO₄—H₂O₂—H₂O系中的择优腐蚀

尹华琼 李全臻

(重庆光电技术研究所)

摘要—为研制具有沟道衬底的单模激光器,讨论了H₂SO₄—H₂O₂—H₂O系对GaAs衬底的择优腐蚀。分别对不同组分的腐蚀剂和温度进行了比较,实验得到在低浓度H₂SO₄溶液中腐蚀GaAs衬底获得了平底槽,在高浓度H₂SO₄溶液中获得了非平底槽。在GaAs(100)面上沿[011]和[011]方向开槽分别获得了倒台型和V形槽衬底。满足了器件设计的要求。

一、引言

为研制具有横向波导的激光器,人们研究了许多具有沟道衬底的GaAlAs激光器。需要在GaAs衬底上进行刻槽,刻槽的好坏对器件的性能影响很大。因此,我们对GaAs衬底在H₂SO₄—H₂O₂—H₂O系中的择优腐蚀进行了实验研究。

我们知道,影响化学反应速度的主要因素是:腐蚀液的浓度和温度。如果反应物或生成物中有气体时,其压力也是主要因素,在我们的实验中可以忽略压力的影响。但由于GaAs晶体存在着各向异性,腐蚀速度和

图形与晶体的晶向有着密切的关系,在此我们主要研究两种不同晶向,在不同腐蚀溶液组份中浓度和温度对腐蚀速度的影响及择优腐蚀情况。并从晶向角度给予简略地说明。

二、实验方法与结果

我们选用掺Si的n-GaAs单晶,晶面取向为(100)面,角差小于5'。衬底切片后用白刚玉粉研磨抛光获得光亮如镜的晶片。用常规的接触法光刻技术,掩膜版条宽为5μm。然后用H₂SO₄(纯度为98%):H₂O₂(纯度为30%):H₂O(去离子水)系腐蚀剂进行择优腐蚀。

影响V_C的积分值,但这个影响对N_A=4×10¹⁴并不大,假设N_A误差为25%,对应Δψ_s=10mV,当C_L/C_{ox}=0.5时,由此引起的V_C误差在记录纸上仅0.2mm,仍小于V_{FB}误差。而N_A的误差完全可以做得更小,我们是这样来检查的:例如当d_t=1220Å时,根据(8)式表可查C_{ox}=283×10⁻¹⁰F/cm²,泵电极直径可测为0.64mm,换算积累区C_H=91PF,与加负偏压时C-V仪表头指示值相接近,即可

认为背面接触造成的N_A误差可忽略。

参 考 文 献

- 1 半导体器件物理 史西华
- 2 半导体表面 谢希德
- 3 SSE 1970 Vol3 p873—885
- 4 SSE 1970 Vol3 p1407
- 5 IEEE trans, electron devies ED-13 701
- 6 IBM J: RES: DEVELOP, Vol21 No3 1980 p343