

Stanisław ŁOŚ

TECHNOLOGIA I WŁASNOŚCI ELEKTROFIZYCZNE STRUKTUR MOS

Streszczenie. W artykule przeglądowym pokazano w sposób syntetyczny wpływ parametrów technologicznych na proces anodyzacji GaAs i Si. Przedstawiono zaprojektowane i wykonane stanowisko do anodyzacji elektrolitycznej. Zaprezentowano procedury mycia powierzchni półprzewodników przed i po procesie anodyzacji. Zaproponowano także kilka procedur wygrzewania tlenków i struktur MOS. Oszacowano podstawowe własności elektrofizyczne tlenków i struktur MOS.

TECHNOLOGY AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES MOS STRUCTURES

Summary. The influence of basic technological parameters on GaAs and Si anodic oxidation process has been presented in a synthetic way. A description of the designed and constructed stand for anodic during electrolysis has been presented in the paper. Some procedures of washing GaAs and Si surface before and after anodic oxidation have been developed. Several types of thermal treatment of the oxides and MOS structures have been suggested. The following electrophysical parameters of oxides and MOS structures.

ТЕХНОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОП СТРУКТУР

Резюме. Представлено синтетическое влияние главных технологических параметров на течение процесса анодирования GaAs и Si. Представлено описание zaprojektowanego сделаного стенда для электрохимического окисления. Разработано процедуры мытья поверхностей GaAs и Si перед и после анодирования. Предложено несколько видов термической обработки окисел и МОП структур. Вызначено электрофизические параметры окисел и МОП структур.

1. Wstęp

Struktury MOS (metal-tlenek-półprzewodnik) stanowią przedmiot licznych badań ze względu na ich zastosowanie w mikroelektronice, jak i możliwość uzyskania informacji o zjawiskach fizycznych zachodzących w dielektrykach oraz w międzyfazie tlenek-półprzewodnik. Podstawowymi parametrami, których znajomość jest istotna dla wyjaśnienia zjawisk zachodzących w tego rodzaju strukturach, są: potencjał powierzchniowy w półprzewodniku, rozkład energetyczny stanów powierzchniowych oraz parametry elektrofizyczne tlenku. Aby można było te struktury otrzymać, zaprojektowano stanowiska technologiczne do wytwarzania struktur MOS.

Do wyznaczania wspomnianych parametrów struktur MOS zaprojektowano i wykonano unikalne przyrządy umożliwiające zdejmowanie charakterystyk: quasi-statycznych C-U, prądowych I-U, charakterystyk C-U i G-U w funkcji częstotliwości i temperatury.

Opracowano technologię otrzymywania struktur MOS z: Si, GaAs i $Cd_xHg_{1-x}Te$ [12].

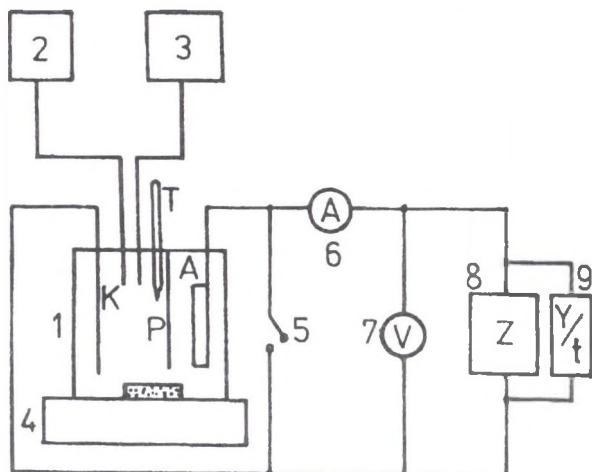
Ponieważ arsenek galu ma ogromne zastosowanie, prace skoncentrowano na strukturach z tego półprzewodnika.

Biorąc pod uwagę własności półprzewodników złożonych, do utleniania ich powierzchni należy stosować procesy niskotemperaturowe, spośród których wybrano metodę anodyzacji elektrolitycznej [9].

2. Technologia otrzymywania tlenków anodowych i struktur MOS

Do utleniania powierzchni półprzewodników metodą anodyzacji elektrolitycznej zaprojektowano i zbudowano uniwersalne stanowisko technologiczne. Na rys. 1 przedstawiono schemat blokowy tego stanowiska. W eksploatowanym stanowisku możliwy jest ciągły pomiar: temperatury, konduktancji i kwasowości roztworu oraz wykreślenie zależności napięcia anodyzacji od czasu trwania procesu. Podczas optymalizacji procesów anodyzacyjnych opracowano procedury mycia podłoży półprzewodnikowych przed i po anodyzacji [10]. Zbadano wpływ zdefektowania powierzchni utlenianej i mieszania roztworu na przebieg procesu anodyzacji [11].

Zoptymalizowano także gęstość prądów i kwasowość roztworów anodyzacyjnych. Zwrócono uwagę na konieczność dodatkowego oświetlenia powierzchni anodyzowanej półprzewodników typu n. Brak dostatecznego oświetlenia powoduje dużą niejednorodność otrzymywanych tlenków [6].



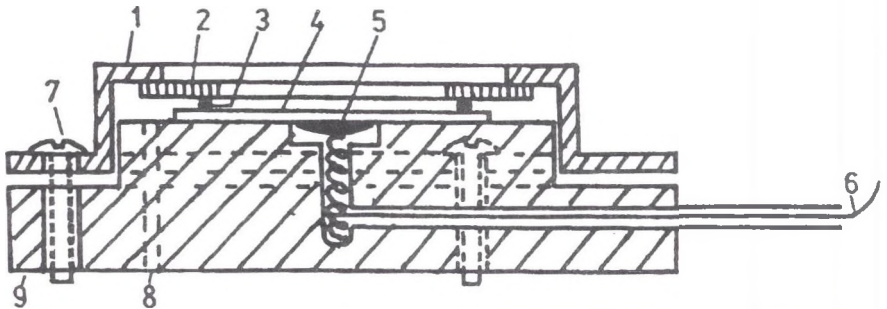
Rys. 1. Układ blokowy stanowiska do anodyzacji elektrolitycznej: 1 – komora do anodyzacji, 2 – pH-metr, 3 – konduktometr, 4 – mieszadło magnetyczne, 5 – zwora, 6,7 – pomiar prądu i napięcia, 8 – zasilacz programowany, 9 – rejestrator

Fig. 1. Unit system of the stand for anodic oxidation during electrolysis: 1 – anodic oxidation chamber, 2 – pH-meter, 3 – conductometer, 4 – magnetic stirrer, 5 – keeper, 6,7 – current and voltage measurement, 8 – power supply, 9 – recorder

Ze względu na dużą kruchość półprzewodników złożonych napotkano wiele problemów przy mocowaniu i maskowaniu elementów przeznaczonych do anodyzacji. Na rys. 2 przedstawiono ostateczny model uchwytu.

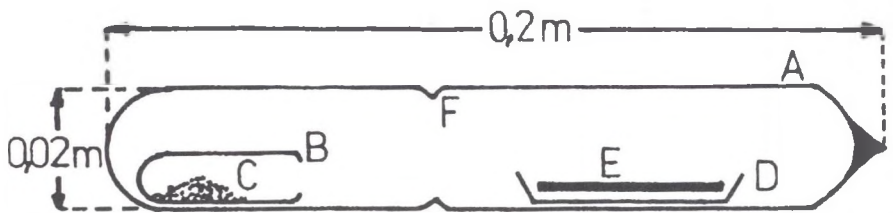
W celu ostatecznego otrzymania struktur MOS opracowano procedury wygrzewania struktur tlenek-półprzewodnik, aby zminimalizować gęstość stanów powierzchniowych. Najwięcej problemów przysparzały półprzewodniki złożone ze względu na dużą prężność par poszczególnych składników [3, 12]. Dlatego zastosowano wygrzewanie w atmosferze przesyconej pierwiastkiem najbardziej lotnym. Najlepsze rezultaty dało wygrzewanie GaAs w ampułach (rys. 3). Zoptymalizowane procesy wygrzewania tlenków i struktur MOS przedstawiono w [1, 6, 10].

Do wyznaczania współczynnika załamania światła w otrzymywanych tlenkach w zależności od stosowanej procedury wygrzewania stosowano znaną metodę elipsometryczną, jak i nową wykorzystującą zjawisko fotomagnetoelektryczne FME [2, 8].



Rys. 2. Przekrój przez uchwyt do anodyzacji: 1 - pokrywa teflonowa, 2 - pierścień maskujący, 3 - uszczelka, 4 - płytka GaAs, 5 - kontakt elektryczny z GaAs, 6 - wyprowadzenie kontaktu elektrycznego, 7 - śruby mocujące z pleksi, 8 - otwór zapobiegający pękaniu płytek przy skręcaniu uchwytu, 9 - podstawa teflonowa

Fig. 2. Cross — section trough the holder for anodic oxidation: 1 - polytetrafluoroethylene cover, 2 - masking ring, 3 - seal 4 - GaAs plate, 5 - electric contact with GaAs, 6 - electric contact lead, 7 - perspex clamping screws, 8 - opening which prevents cracking of plates when turing the holder, 9 - polytetrafluoroethylene base of the holder



Rys. 3. Układ do wygrzewania tlenków w obecności As: A - ampula kwarcowa, B - probówka kwarcowa, C - metaliczny As, D - łódka kwarcowa, E - płytka GaAs z wytworzonym tlenkiem, F - przewężenie w ampule zapobiegające przemieszczeniu się łódki z próbką

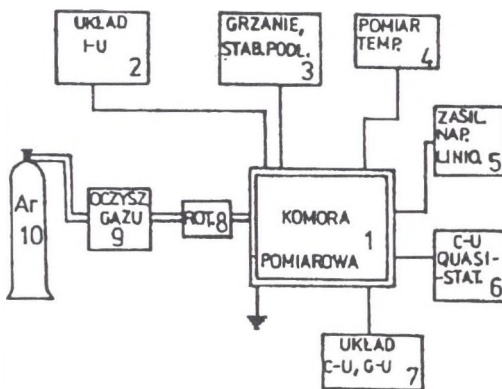
Fig. 3. System for annealing the oxides in the presence of As: A - quartz ampoule, B - quartz test-tube, C - metallic As, D - quartz boat, E - GaAs plate with the oxide formed, F - ampoule throat preventing displacement of the boat with the test-tube

3. Stanowisko pomiarowe do wyznaczania parametrów elektrofizycznych otrzymanych tlenków i struktur MOS

Aby wyznaczyć podstawowe parametry struktur MOS, należało zestawić specjalistyczne stanowisko pomiarowe. Ze względu na brak (lub bardzo duże koszty) odpowiednich przyrządów zaprojektowano i wykonano główne elementy i przyrządy wchodzące w skład stanowiska pomiarowego (rys. 4) [3, 4, 14].

Opracowano też oryginalną metodę szybkiej analizy otrzymywanych charakterystyk metodą quasi-statyczną.

Na szczególną uwagę zasługuje przyrząd do pomiaru charakterystyk C-U metodą quasi-statyczną. Ze względu na wielkość mierzonych nim prądów (10^{-11} – 10^{-14} A) należało zbudować odpowiedni pikoamperomierz, którego parametry odpowiadają przyrządom znanych firm światowych [3, 4].



Rys. 4. Schemat blokowy stanowiska pomiarowego: 1 – ekranowana komora pomiarowa, 2 – układ do pomiaru charakterystyk I-U, 3, 4 – urządzenia do pomiaru temperatury, 5 – zasilacz napięcia liniowego, 6 – układ do pomiaru charakterystyk C-U metodą quasi-statyczną, 7 – układ do pomiaru charakterystyk C-U i G-U (w.cz.), 8, 9, 10 – urządzenia umożliwiające pomiary w atmosferze gazu obojętnego

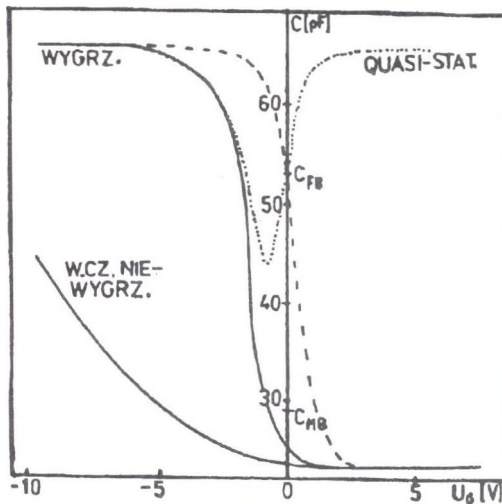
Fig. 4. A block scheme of the measuring position: 1 – ascreened measuring chamber, 2 – a system for the measurements of the I-U characteristics, 3, 4 – devices for temperature measurements, 5 – a feeder of linear voltage, 6 – a system for the measurements of the C-V characteristics, 7 – a system for the measurements characteristics of the C-V, and G-V (high frequency), 8, 9, 10 – devices for the measurements in an inert atmosphere

4. Wyznaczanie parametrów elektrofizycznych struktur MOS

Zbudowane stanowiska technologiczne i pomiarowe umożliwiły przystąpienie do wyznaczania parametrów otrzymywanych tlenków i międzyfazy tlenek-półprzewodnik. Pierwsze badania wykonano na strukturach: metal — SiO_2 termiczny — krzem, później metal — tlenek anodowy — krzem [3]. Na rysunku 5 przedstawiono rodzinę charakterystyk C-U w.cz. takiej struktury.

Jednak ze względu na coraz większe zastosowanie półprzewodników złożonych przystąpiono do prac technologicznych mających na celu otrzymanie struktur MOS z tych półprzewodników. Rysunek 6 przedstawia przykładową rodzinę charakterystyk C-U i G-U dla struktur (metal — tlenek anodowy — arsenek galu). Widać, jak w miarę postępu w technologii wygrzewania struktur następuje przebudowa międzyfazy tlenek-półprzewodnik i zmniejsza się gęstość stanów powierzchniowych.

Inną ciekawą własnością międzyfazy tlenek anodowy — arsenek galu jest histereza charakterystyk C-U w.cz. w zakresie akumulacji (rys. 7) [5].



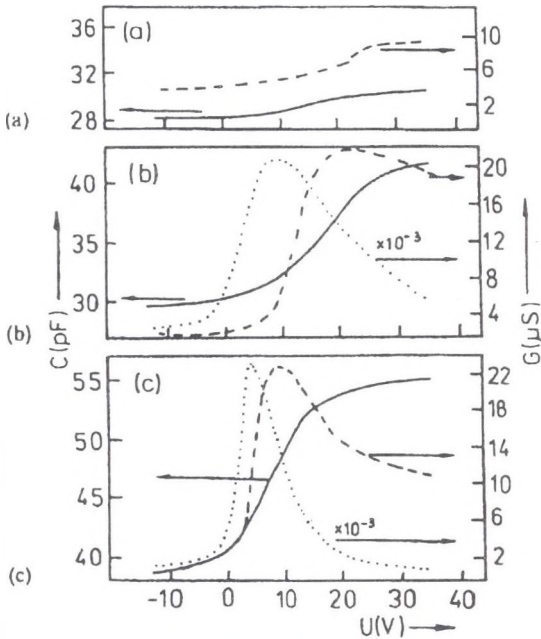
Rys. 5. Charakterystyki C-U struktur MOS (Si typu p), — krzywa w.cz. (100 kHz), krzywa quasi-statyczna, - - - krzywa teoretyczna

Fig. 5. C-V characteristics of the MOS structures (Si p-type), — h.f. curve (100 kHz), quasi-static curve, - - - theoretical curve

Takie krzywe C-U uniemożliwiają wyznaczenie podstawowych parametrów tlenku, jak i międzyfazy tlenek-półprzewodnik. Dopiero opracowana technologia wygrzewania struktur [3, 5, 7] doprowadziła do zaniku histerezy pojemności w zakresie akumulacji (rys. 8).

Pozostaje jednak histereza charakterystyk C-U i G-U związana z kierunkiem przebiegu napięcia na bramce struktury MOS. Obecnie prowadzone są przygotowawcze prace technologiczne nad zmniejszeniem tej histerezy lub nawet całkowitym jej usunięciem przez zastosowanie podwójnych warstw tlenkowych. W tym celu przeprowadzono szereg badań nad zastosowaniem szkliw bezdomieszkowych jako drugiej warstwy tlenkowej w strukturze MOS.

Na rys. 9 przedstawiono przykładowe krzywe C-U i G-U dla struktur (szkliwo bezdomieszkowe — krzem) [13, 15].



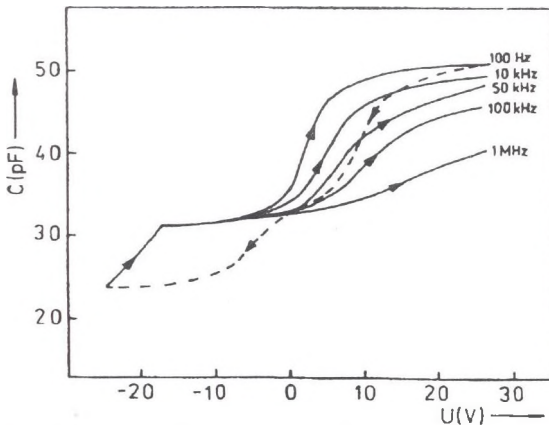
Rys. 6. Charakterystyki C-U i G-U struktur MOS typu n (— krzywa C-U 1 MHz, - - - krzywa G-U 1 MHz, krzywa G-U 1 kHz), (a) niewygrzewane tlenki, (b) tlenki wygrzewane w argonie w temperaturze $T = 573\text{ K}$ przez jedną godzinę, (c) tlenki wygrzewane w arsenie w temperaturze $T = 673\text{ K}$ przez jedną godzinę

Fig. 6. The capacitance-voltage C-V and conductance-voltage G-V curve for an n-type MOS structure (— C-V curve a 1 MHz, - - - G-V curve a 1 MHz, G-V curve a 1 kHz), (a) unannealed oxide, (b) oxide annealed in argon at $T = 573\text{ K}$ for 1 h, (c) oxide annealed in arsenic at $T = 673\text{ K}$ for 1 h

W tabeli 1 zestawiono ważniejsze parametry elektrofizyczne różnych typów struktur MOS otrzymanych w wyniku dotychczas wykonanych prac technologicznych i pomiarowych.

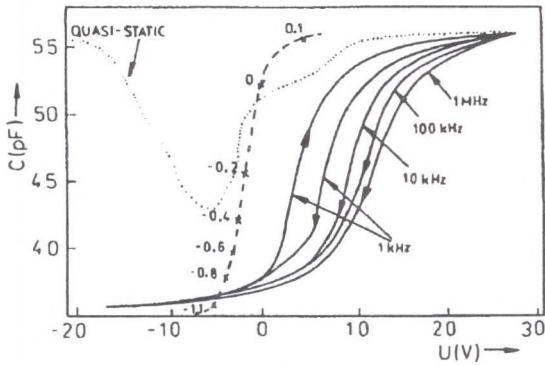
Tabela 1

Struktura	Parametr	Typowe wartości
Si — SiO ₂	n — współcz. załam. światła	$1,47 \pm 0,02$
	rezystywność	$(1 \div 3) \cdot 10^{13} \Omega m$
	wytrzymał. dielektryczna	$(2,8 \div 4,7) \cdot 10^8 V/m$
	gęstość stanów powierzch.	$2,7 \cdot 10^{13} eV^{-1} m^{-2}$
tlenek anodowy — arsenek galu	n — współcz. załam. światła	$1,82 \pm 0,02$
	rezystywność	$(10^{12} \div 10^{14}) \Omega m$
	wytrzymał. dielektryczna	$(1 \div 4) \cdot 10^8 V/m$
	gęstość stanów powierzch.	$3,6 \cdot 10^{16} eV^{-1} m^{-2}$
	ϵ — przenikalność elektryczna	$8,4 \pm 0,3$
szkliwo bezd mieszkowe	wytrzymał. dielektryczna	$(0,1 \div 1,1) \cdot 10^8 V/m$
	ϵ — przenikalność elektryczna	$4,5 \div 9,9$
	rezystywność	$(0,6 \div 5) \cdot 10^9 \Omega m$



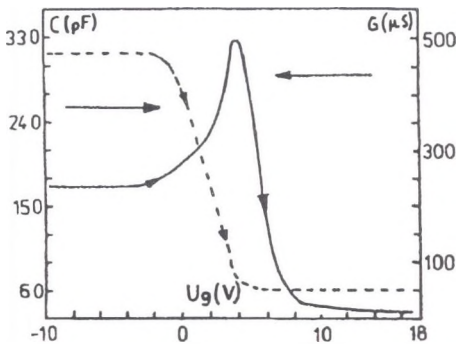
Rys. 7. Wykresy zmian pojemności C w funkcji napięcia U dla różnych częstotliwości pomiarowych (GaAs typu n) MOS kondensatora z tlenkiem wygrzany w argonie (grubość tlenku 239 nm)

Fig. 7. Plot of the capacitance C vs. voltage V at various measuring frequencies for an (GaAs n -type) MOS capacitor with the oxide annealed in argon (oxide thickness 239 nm)



Rys. 8. Wykresy pojemności C w funkcji napięcia U dla różnych częstotliwości pomiarowych, $\cdots\cdots$ krzywa quasi-statyczna dla GaAs typu n kondensatora MOS z tlenkiem wygrzany w arsenie. Linia przerywana $---$ to idealna krzywa $C-U$; potencjał powierzchniowy wyrażony w eV

Fig. 8. Plot of the capacitance C vs. voltage V at various measuring frequencies and the quasi-static, $\cdots\cdots$ curve for n-type GaAs MOS capacitor with the oxide annealed in arsenic. The broken, ($---$) line is the ideal $C-V$ curve; the surface potential is given in eV



Rys. 9. Przykładowe charakterystyki C-U i G-U struktur MOS

Fig. 9. Some examples of the $C-V$ and $G-V$ characteristics of the MOS structures

Literatura

- [1] St. Łoś, S. Kończak, II Konf. Nauk. Technol. Elektron., Warszawa-Rynia 1984, 63.
- [2] M. Nowak, St. Łoś, S. Kończak, *Surface Science* **140** (1984), 446–454.
- [3] St. Łoś, *Praca doktorska*, Polit. Wrocławska 1985 (nie publikowana).
- [4] St. Kochowski, St. Łoś, Z. Łodzik, *Zeszyty Nauk. Politech. Śląsk. Mat.-Fiz.* **43** (1985), 127–137.
- [5] St. Łoś, III Konf. Nauk. Technol. Elektron., Poznań 1987, 461–462.
- [6] St. Łoś, Conference on Surface Physics, Łódź 1987, 230–232.
- [7] St. Łoś, St. Kochowski, *Thin Solid Films* **165** (1988), 21–28.
- [8] St. Łoś, M. Nowak, VII Kraj. Konf. Mier. Elem. Półprzew. i Układ. Scalonych, Gdańsk-Sobieszewo 1988, 13–14.
- [9] St. Łoś, *Zeszyty Nauk. Politech. Śląsk. Mat.-Fiz.* **60** (1989), 117–130.
- [10] St. Łoś, *Zeszyty Nauk. Politech. Śląsk. Mat.-Fiz.* **60** (1989), 131–135.
- [11] St. Łoś, *Zeszyty Nauk. Politech. Śląsk. Mat.-Fiz.* **60** (1989), 137–151.
- [12] St. Łoś, IV Konf. Nauk. Technol. Elektron., Książ 1990, 49–50.
- [13] St. Łoś, K. Waczyński, IV Konf. Nauk. Technol. Elektron., Książ 1990, 351–353.
- [14] K. Waczyński, St. Krompiec, St. Łoś, *Zeszyty Nauk. Politech. Śląsk. Chemia* **129** (1993), 127–140.
- [15] K. Waczyński, St. Łoś, St. Krompiec, V Konf. Nauk. Technol. Elektron., Szczyrk 1994, 386–389.

Recenzent: Prof. dr hab. Anna Szaynok

Wpłynęło do redakcji 28.12.1994 r.

Abstract

Apparatus for electrolytic anodization and formation of metal-oxide-semiconductor MOS structures was designed and constructed. Special interest was given to the construction of sample holder in anodic apparatus. The scheme of specially designed and used stabilized power supplier is reported. Procedures of gallium arsenide and silicon surface treatment before the anodization was worked out. The thermal and thermochemical treatment of oxides and MOS structures was proposed. The influence of certain, production parameters on the anodization process was investigated. For electric investigation on the produced oxide films and MOS structures the measuring apparatus was designed and constructed. The more important part of this apparatus is the special electrometer and the instrument for simultaneous recording C-V and G-V characteristics for different frequencies. The influence of gaseous atmospheres and temperature of annealing on the anodic oxide MOS structures properties was investigated. The following parameters of oxides and MOS structures were estimated: surface trap density, effective electric charge, dielectric constant of the oxide, electric resistivity and breakdown field strength.