

# InP 上 Al 膜的阳极氧化及其特性研究

郭康瑾 杜根梯 吴征

(中国科学院上海冶金研究所, 上海)

**摘要** 本文报道了半导体 InP 上 Al 膜阳极氧化的研究,并用 AES, C-V, DLTS 和椭圆仪等测试方法研究了氧化膜的稳定性、电学特性、组分的纵向分布以及  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  的界面特性。研究表明,阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的介电常数为 11~12,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  界面存在一个能量上连续分布的电子陷阱, DLTS 峰值对应的能级位置约在  $E_c - E_t = 0.5 \text{ eV}$ , 其俘获截面约为  $10^{-11} \text{ cm}^2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  的界面态密度为  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 。阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的稳定性要比 InP 自身氧化物好得多,更适于用作器件的钝化保护和扩散掩蔽膜。

**关键词** 半导体界面;阳极氧化;介质薄膜

## 一、引言

InP 是一种直接带隙的 III-V 族化合物半导体材料,在发光管、激光器和探测器等多种光电器件中有广泛的应用。同时,虽然由于 InP 肖特基势垒结构的费米能级钉扎在导带附近,势垒高度过低,难于制成性能良好的肖特基势垒栅场效应晶体管,但是 InP MIS 结构的界面态密度要比 GaAs 的相应结构低一个数量级,且 InP 有较高的低场电子迁移率,因而可制成绝缘栅场效应晶体管,用于高速集成电路。对这些器件应用来说,无论用作扩散掩蔽、选择外延、钝化、防反射涂层或 MIS 结构的绝缘体,都要求能在 InP 上用与器件制作工艺相容的技术制作绝缘性能良好、界面态密度低且稳定性好的介质膜。但与 Si 上的  $\text{SiO}_2$  不同, InP 上至今尚未找到性能优良的自身化合物作为绝缘介质。因此,国内外许多研究者探索了各种各样的方法<sup>[1-9]</sup>,以便在 InP 上淀积可供实用的介质薄膜。进行过研究的材料包括:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ,  $\text{P}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , InP 自身阳极氧化物、InP 热氧化物和热氮化物,甚至还有高分子薄膜等。

本文报道了 InP 衬底上 Al 膜的阳极氧化以及用 AES, C-V, DLTS 和椭圆仪等测试方法,对氧化膜的稳定性、电学特性、组分的纵向分布以及  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  的界面特性的研究。结果表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  的界面态密度为  $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ; 界面处存在一个能量上连续分布的电子陷阱。阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  要比 InP 自身氧化物稳定得多,更适于用作器件的钝化保护和扩散掩蔽膜。

## 二、样品的制备

用于本研究的材料是(100)取向的  $n$ -InP, 其载流子浓度为  $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  和  $1.3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ . 经三氯乙烯、丙酮、乙醇超声清洗后, 将 InP 抛光片在 1:1:8 的  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  溶液中腐蚀 1min, 再用去离子水冲洗, 烘干后, 用真空镀膜仪蒸镀铝膜.

Al/InP 样品阳极氧化装置示于图 1. 阴极为铂电极. 电解液是 3% 酒石酸:丙二醇 = 1:9(体积比)的混合液. 配制前, 先用  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液调节使酒石酸的  $\text{pH} = 6$ . 阳极氧化是在电流密度为  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的恒流条件下进行的. 当达到预定的终点后, 立即转为恒压氧化, 直到电流逐步降至  $0.025 \text{ mA}$  为止. 在阳极氧化期间, 槽电压随时间的变化 ( $V-t$ ) 用  $X-Y$  记录仪监控. 电解液用磁力搅拌器搅拌.

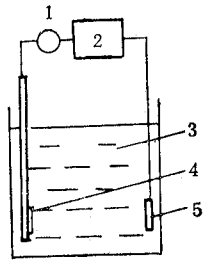


图 1 实验装置示意图

1-电流表 2-恒压恒流源 3-电解液  
4-样品 5-铂电极

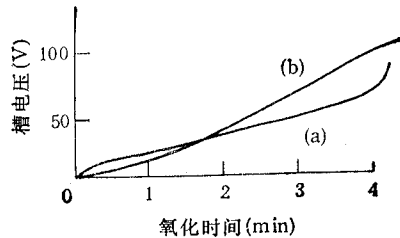


图 2 槽电压与氧化时间的关系  
(a) 纯度 InP, (b) 低阻 InP

实验发现, InP 衬底的清洁处理, 蒸铝时的真空度以及阳极氧化的终点控制都会影响氧化膜的质量. 其中, 终点控制与采用的 InP 衬底的载流子浓度有关, 其  $V-t$  关系如图 2 所示. 当使用纯度 InP (载流子浓度  $\sim 10^{16}/\text{cm}^3$ ) 时, 淀积铝膜被氧化后, 电压突然上升; 而使用低阻 InP ( $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ ) 时, 铝膜被氧化后,  $V-t$  的斜率反而变小. 实验中, 根据  $V-t$  曲线斜率的转折作为恒流氧化终点的判别标志.

## 三、实验结果和讨论

### 1. 氧化膜组分的俄歇电子能谱研究

图 3 是  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  样品用俄歇电子能谱仪测得的纵向组分分布的实验结果. 由图可见, 氧化层中 Al/O 的原子比约为 1:1.5, 即组分接近  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 淀积的 Al 膜已被氧化到 Al/InP 的界面. 但俄歇能谱的研究表明, 氧化层中 Al 和氧的化合态从表面到界面是逐渐变化的. 实验测得, 在氧化层表面, 铝 LMM 峰的位置是  $52 \text{ eV}$ , 向内逐渐增大, 到界面处达到  $56 \text{ eV}$ , 如图 4 所示. 由标准 AES 谱可知,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中铝峰的位置是  $51 \text{ eV}$ , 可见在氧化物表面, 铝的化合价态接近  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 向内部逐渐降低. 同时, 氧化层中有微量 In 和 P 存在. 它们的俄歇峰位置除表面层稍有变化外, 在氧化层的其它不同深度几乎不变.

此外, 当 InP 用 KOH 溶液阳极氧化生长 InP 自身氧化物时, 氧化层是含少量  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,

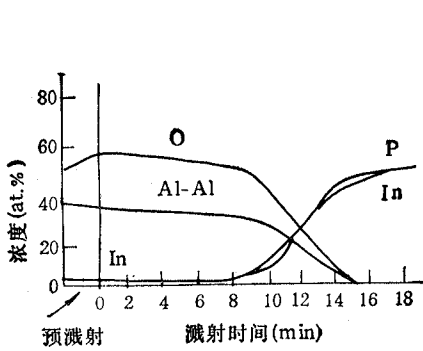


图3 俄歇纵向组分分布

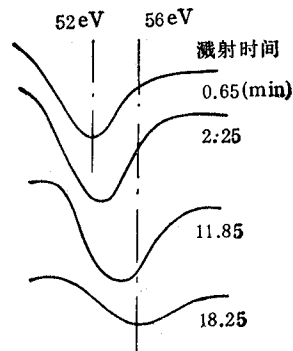


图4 氧化膜中不同深度处 Al 的 LMM 俄歇电子能谱

的  $In_2O_3$ ，其界面处 In 与 P 之比不是 1<sup>[7]</sup>；而热氧化 InP 氧化物中，P 的含量很少，而界面处有大量的 P 堆积<sup>[8]</sup>。作为明显的对照，在用酒石酸溶液阳极氧化制得的  $Al_2O_3/InP$  体系中，界面处 Al 和 O 向 InP 衬底中渗透进一定的深度，但 In 和 P 的原子比基本是 1:1，没有明显的异常现象。因此， $Al_2O_3/InP$  体系具有较小的界面态密度。

### 2. 氧化物的稳定性

无论是用作钝化、扩散掩蔽还是防反射涂层，器件上的绝缘膜都应具有高的稳定性。幸运的是，阳极氧化法制得的  $Al_2O_3/InP$  相当稳定。阳极氧化  $Al_2O_3$  的厚度在生长后退火时减小 ~2.5%，而在以后的贮存过程中，几乎没有可以观测的变化，如图 5 所示。与此成为鲜明对照的是 InP 自身阳极氧化物的厚度在贮存过程中有显著变化，如图 6 所示。其中，图 6(a) 是氧化后立即在 250°C， $N_2$  气氛下退火处理 15min，膜厚减小 ~10%。

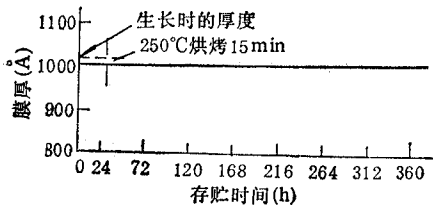


图5 阳极氧化  $Al_2O_3$  膜厚的变化

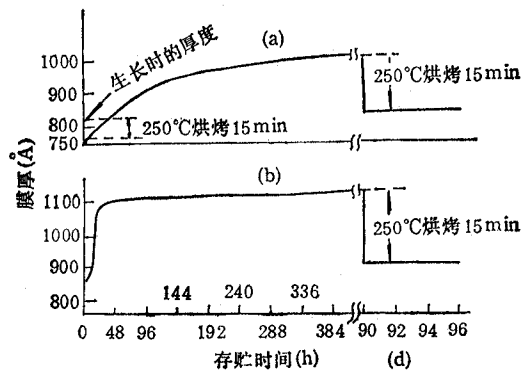


图6 InP 自身氧化物膜厚的变化

随后，在实验室条件下贮存，膜厚会逐渐增加。经过约一周存放，膜厚增长的速度逐渐减慢。总的膜厚增长可达 ~30%；图 6(b) 是氧化物制备后不进行退火处理。在 ~24h 内，氧化物厚度迅速增加，其增长率也达 ~30%，以后膜厚变化很小。当这两种氧化物经三个月贮存后再进行退火处理，膜厚都迅速减小，但回不到贮存试验开始时的数值。随着继续存放，膜厚又逐渐增加。这种现象可能与氧化物吸湿性有关。显然，对器件应用来说，InP 上阳极氧化生长的  $Al_2O_3$  质量要比 InP 自身阳极氧化物好得多。用等离子阳极氧

化<sup>[6]</sup>、电子束蒸发<sup>[9]</sup>以及 CVD<sup>[10]</sup> 都能制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$ ，但均未研究过膜厚的稳定性。并且，用这些方法制备样品，其  $C-V$  曲线都有明显的滞后现象。研究发现，在等离子阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中有大量的 In，这是器件应用时不希望的。

### 3. $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{InP}$ MIS 结构的电流-电压特性

半导体衬底上阳极氧化膜的电流-电压特性是影响它在器件上作为绝缘栅或钝化膜等应用的一个重要参数。在理想的绝缘体情况下，MIS 结构的电导应为零。然而，实际的绝缘体往往显示出有相当高的电导，尤其在较高的电场或绝缘体较薄时。在一般情况下，绝缘膜中占优势的导电机构是肖特基发射和 Poole-Frenkel 发射。这两种机构的电流密度和电场强度的关系可表示为

$$J_s = A^* T^2 \exp[-q(\phi_b - \sqrt{qE/(4\pi\epsilon_0\epsilon_i)})/(kT)]$$

$$J_{pfs} = C E \exp[-q(\phi_b - \sqrt{qE/(\pi\epsilon_0\epsilon_i)})/(kT)]$$

式中  $A^*$  为有效里查逊常数； $\phi_b$  为势垒高度； $E$  为电场； $\epsilon_i$  为绝缘体的相对介电常数； $C$  为与电场、温度无关的常数。研究表明，InP 上用  $p\text{-CVD}$  法生长的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  介质中，电流密度和电场强度平方根的关系是直线，且它的折射率与肖特基发射导电模式求得的数据相似，因此认为它的导电机构是肖特基发射<sup>[4]</sup>。而在我们的研究中，阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 MIS 结构的  $J \propto \sqrt{E}$  和  $J \propto E$  的关系示于图 7，图 8。由图可见，它们的关系均不是

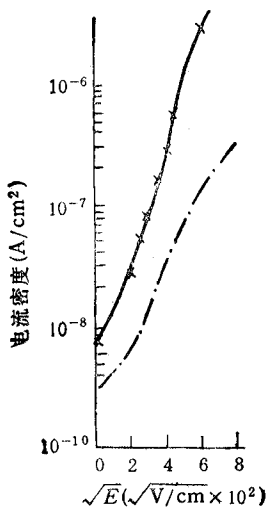


图 7  $J-\sqrt{E}$  关系曲线

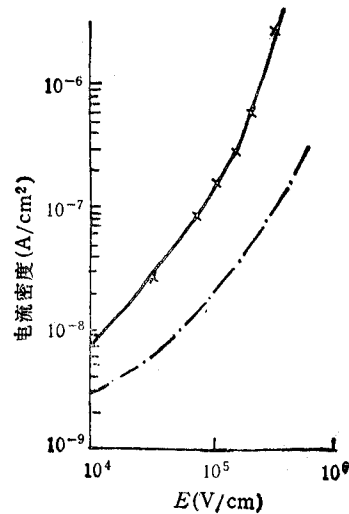


图 8  $J-E$  关系曲线

直线，且泄漏电流的大小与所加偏压的极性有关。因此，阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的导电机构不能用上述两种机理来解释。由  $J \propto E$  估算的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  击穿场强为  $9 \times 10^5 \text{V/cm}$ ；电阻率为  $1.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ，有较好的绝缘性能。

### 4. 界面特性

阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的  $C-V$  曲线与频率的关系示于图 9。在正偏压时， $C-V$  曲线的频散现象较小；而负偏压时，频散现象十分明显，这可能是由于禁带下半部的高密度界

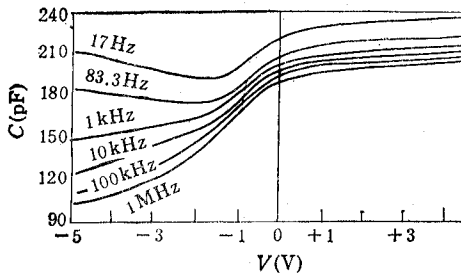


图9 C-V 特性曲线

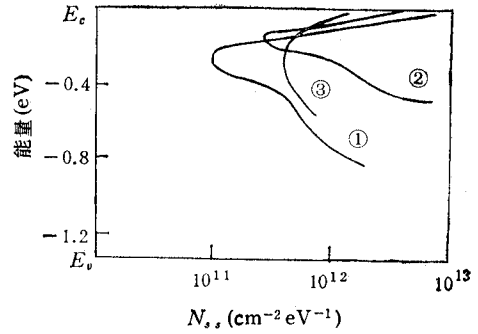


图10 界面态密度随能量的分布

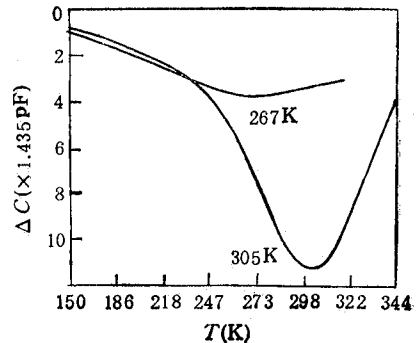
面态或反型层中少数载流子的产生,复合速度的限制。 $C-V$  曲线的滞后很小,属于注入型滞后。由 1MHz  $C-V$  曲线的积累区电容定出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的介电常数为 11~12。选择 1MHz  $C-V$  曲线,用 Terman 法可得到阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  的界面态密度在禁带中的分布,如图 10 所示。由图可见:(1)界面态密度极小值在导带下 0.25eV 附近,其值为  $3.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ ; (2)阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  样品的界面态分布在近导带的 0.55eV 范围内,并且在 0.55eV 处受“钉扎”。这个位置与 Spicer<sup>[11]</sup> 报道的价带上 0.9eV 处磷空位界面缺陷的能级相近。俄歇测量的结果表明,在阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  界面处,磷的含量比钢稍低,因此使费米能级在  $\sim 0.55\text{eV}$  处被“钉扎”。与此成为对照的是,在  $\text{pH} = 2.5$  条件下生长的 InP 自身氧化物,由于含磷量较高,因而降低了磷空位界面缺陷的密度,使费米能级不

表 1

介质材料	制备方法	界面态密度 ( $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ )	文献
$\text{Al}_2\text{O}_3$	等离子阳极氧化	$4 \times 10^{11}$	[6]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	电子束蒸发	$8 \times 10^{11}$	[9]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	CVD	$10^{11}$	[10]
$\text{SiO}_2$	CVD	$3 \times 10^{12}$	[12]
$\text{SiO}_2$	硅烷氧化	$5 \times 10^{11}$	[13]
InP 自身氧化物	等离子阳极氧化	$3 \times 10^{11}$	[14]

被“钉扎”在  $\sim 0.5\text{eV}$  处,而移动到  $\sim 0.9\text{eV}$  附近。作为对比,用不同方法在 InP 上制备的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其界面态密度如表 1 所示。

阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品中电子陷阱的深能级瞬态谱 (DLTS) 的研究表明,在 77~350K 温度范围内,只测到一个宽度较大的电子陷阱峰,如图 11 所示。为了确定它是体陷阱还是界面陷阱,在其它条件相同的情况下,改变反向偏压  $V_R$  的大小,使其分别为 -2V 和 -3V,这时测得 DLTS 的峰值分别出现在 267K 和 305K,随反向偏压  $V_R$  的增高,DLTS 峰值位置明显移向高温端。这表明禁带中较深处的界面态参加了发射,这是连续

图11  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品电子陷阱的 DLTS 谱

分布界面态的一个特征。因此,上述 DLTS 测得的电子陷阱为界面陷阱。计算不同偏压下 DLTS 峰值位置所对应的界面态密度、能级位置和俘获截面,其结果示于表 2。

表 2 由 DLTS 测得的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  界面电子陷阱的结果

编号	$E_c - E_t$ (eV)	$N_{it}$ ( $\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\text{cm}^2$ )	$V_R$ (V)	$V_P$ (V)	$t_P$ ( $\mu\text{s}$ )
AI-54	0.50	$7.8 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{-15}$	-3	+6	100
	0.38	$2.8 \times 10^{11}$	$2.6 \times 10^{-16}$	-2	+4	100

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  界面有一个能量上连续分布的电子陷阱, DLTS 峰值时对应的能级位置约在  $E_c - E_t = 0.5\text{eV}$ , 恰好与 Terman 法得到的“钉扎”位置相对应;  $\sigma = 10^{-15}\text{cm}^2$ 。当偏压  $V_R$  较低时,  $E_c - E_t = 0.38\text{eV}$ ,  $\sigma = 10^{-16}\text{cm}^2$ 。这说明该电子陷阱的俘获截面随能量的变化而变化,不是常数。

#### 四、结 论

我们对 InP 上 Al 膜的阳极氧化进行了研究。在酒石酸钾电解液中进行阳极氧化时,根据槽电压的变化可以判定氧化的终点。氧化膜的 AES, DLTS,  $C-V$ ,  $I-V$  以及椭圆仪的测试分析表明: (1) 阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的介电常数为 11~12; 膜中 Al 和 O 的比接近 1:1.5。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的稳定性比 InP 自身氧化物好得多,它在退火、贮存时,其厚度几乎不变。

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  MIS 结构的  $I-V$  特性不是直线,并且偏压的极性不同,  $I-V$  特性也不同。

(4)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  的界面态密度  $\sim 10^{11}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ 。

综上所述,阳极氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有性能稳定,界面态密度较小等优点,可望用作器件的钝化保护膜,栅极绝缘膜以及扩散掩蔽膜等。

本研究中 AES 测试由测试技术研究所俞志中同志完成;氧化膜厚度的椭圆仪测试由徐乃欣、陆菊芳同志完成,在此一并致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] N. Susa et al., *J. Electrochem. Soc.*, **130**(1983)11, 2220.
- [2] A. Yamamoto et al., *J. Electrochem Soc.*, **129**(1982)12, 2795.
- [3] H. H. Wiedet, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978)4, 1498.
- [4] A. A. Studna et al., *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981)12, 965.
- [5] D. H. Laughlin et al., *Appl. Phys. Lett.*, **37**(1980)10, 915.
- [6] Y. Hirayama et al., *J. of Electronic Materials*, **11**(1982)6, 1011.
- [7] C. W. Wilmsen, *Thin Solid Films*, **39**(1976)3, 105.
- [8] C. W. Wilmsen et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978)4, 1513.
- [9] P. N. Favernec et al., *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1978)9, 807.
- [10] K. Kamimura et al., *Thin Solid Films*, **56**(1979)5, 215.
- [11] W. E. Spicer et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(1980)5, 1019.
- [12] Y. Ohmachi et al., *Japan J. Appl. Phys.*, **19**(1980)7, 1425.

- [13] D. Fritzsche, *Electron, Lett.*, 14(1978)3, 51.  
[14] K. Kanazawa et al., *Japan J. Appl. Phys.*, 20(1981)3, L211.

## STUDY OF THE ANODIZATION OF Al FILM ON InP SUBSTRATE AND ITS PROPERTIES

Guo Kangjin Du Gendi Wu Zheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai)

**Abstract** The anodization of Al film on InP substrate and the properties of anodic  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  have been investigated by AES, DLTS,  $I$ - $V$ ,  $C$ - $V$  and ellipsometer. The results show that the anodic oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has the permittivity of 11~12 and the resistivity of  $1.3 \times 10^{18}$  ohm-cm. Interface state density at  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  is about  $10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ . DLTS reveals that there is continuously-distributed interface electron traps at  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InP}$  interface. Anodic oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exhibits good stability and electrical properties and could be used for passivation, diffusion mask and gate insulator etc.

**Key words** Semiconductor interface; Anodization; Dielectric thin film