

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР МЕТАЛЛ — ТУННЕЛЬНЫЙ ОКИСЕЛ — КРЕМНИЙ

Исследовано влияние паров воды на емкость структур металл — туннельный окисел — кремний в широком диапазоне частот и напряжений. На основании экспериментальных результатов и анализа эквивалентных схем структур показано, что в общем случае увеличение измеряемой емкости структур при увеличении влажности воздуха связано с адсорбцией молекул воды тонким пористым окисным слоем, что, с одной стороны, приводит к увеличению диэлектрической проницаемости этого слоя, а с другой — к увеличению плотности поверхностных состояний границы раздела окисел-кремний. Превалирование в измеряемой емкости одного механизма влагочувствительности над другим зависит от режима электрического смещения на структуре.

Введение

Кремниевые МОП-структуры с достаточно тонким (< 10 нм) окисным слоем, который электроны и дырки преодолевают путем туннелирования (МТОП-структуры), достаточно широко используются в изделиях микроэлектроники [1]. В работе [2] было впервые показано, что такие структуры могут успешно использоваться и в качестве емкостных датчиков влажности. Такие датчики обладают высокой чувствительностью, быстродействием, линейностью рабочей характеристики в широком диапазоне влажностей и незначительным гистерезисом. Однако, механизмы влагочувствительности структур, определяющие указанные параметры, установлены не были. Не была установлена связь измеряемых параметров с электрофизическими параметрами структур и режимами измерений. Не исследовалось влияние конструкторско-технологических факторов. Для устранения этого пробела авторы провели экспериментальные и теоретические исследования, результаты которых представлены в настоящей статье.

Изготовление образцов и методы измерений

Образцы для исследований представляли собой структуры $\text{Me-SiO}_2\text{-NN}^+\text{Si}$ с концентрацией доноров в N-слое кремния $N_d = 2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Верхний металлический электрод структур создавался вакуумным нанесением пленок Mo, Pd, Ni, Ag либо в виде сетки толщиной $\approx 0,3$ мкм, либо в виде тонких (< 15 нм) пористых слоев. Контролируемая лазерным эллипсометром толщина окисла структур менялась в диапазоне от 5 до 30 нм, а сам окисел создавался в результате окисления исходных кремниевых эпитаксиальных пластин в диапазоне температур от 900 до 1100 К. Полученные с по-

мощью фотолитографии структуры после скрайбирования пластин монтировались в транзисторные корпуса с перфорированной крышкой. Предварительные эксперименты показали, что наиболее существенные изменения в выходных электрических параметрах структур при изменении влажности воздуха происходят в емкости структур. Поэтому, с учетом перспективы создания высокочувствительных датчиков влажности основное внимание в проводимых исследованиях уделялось этому параметру. Измерение емкости образцов выполнялось в частотном диапазоне от 1 кГц до 1 МГц с помощью низкочастотного и высокочастотного промышленных мостов переменного тока. Для проведения исследований структуры размещались в лабораторной термовлагокамере, в которой можно было менять влажность от 10 до 100% отн. вл. и температуру от 260 до 370 К. Калибровка влажности в камере выполнялась по методике, использующей известные значения давления насыщенного пара над насыщенными растворами некоторых солей.

Экспериментальные результаты

Вначале необходимо было установить, связан ли механизм влагочувствительности структур с процессом диссоциации адсорбированных молекул воды на поверхности верхнего металлического электрода, как например, это имеет место в случае МОП-структур при адсорбции некоторых газов [3]. Однако, проведенные исследования влагочувствительности структур с разными по каталитической способности верхними металлическими электродами (Mo, Pd, Ni, Ag) позволили установить, что на чувствительность емкости структур к влаге не влияет род (каталитичность) металла верхнего электрода, а наиболее существенное зна-

чение имеет его пористость (если он сплошной) и пористость окисла. Поэтому, дальнейшие исследования проводились на структурах с широко используемым в изделиях микроэлектроники молибденовым электродом. Так как максимальные величины чувствительности и быстродействия наблюдались в структурах с сетчатым электродом, то эта форма верхнего электрода была взята за основу. Эксперименты с вариацией толщины окисного слоя показали, что изготовление структур с окисным слоем менее 4 нм не целесообразно из-за их значительной проводимости на постоянном токе, что весьма затрудняет измерение емкости. А при толщинах окисла более 30 нм влагочувствительность структур практически отсутствовала, что объясняется резким уменьшением пористости термического окисла вследствие его уплотнения в процессе роста [4]. Поэтому, для исследований использовались структуры с толщиной окисла ≈ 6 нм.

На рис. 1 представлены зависимости измеренной емкости одной из характерных исследованных структур от частоты измерительного сигнала при трех значениях влажности воздуха. Наблюдаемая сильная дисперсия емкости характерна для МТОП-структур [1] и связывается с существованием вблизи границы раздела кремний-окисел кремния поверхностных состояний с различными временами релаксации. Только лишь на высоких частотах ($> 0,5$ МГц) дисперсия емкости практически отсутствует. Из рис. 1 также видно, что изменение емкости при изменении влажности, т. е. абсолютная влагочувствительность, подобно самой емкости обладает дисперсией.

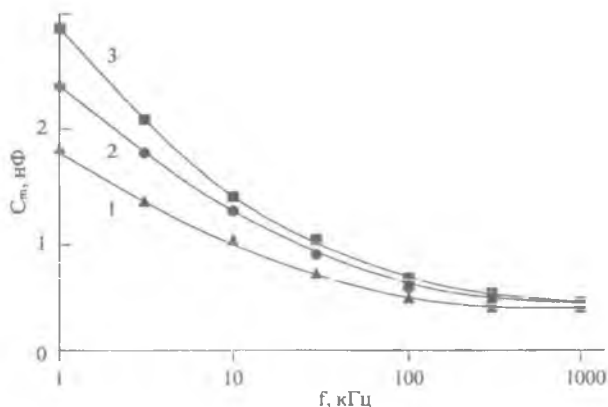


Рис. 1. Частотные зависимости измеренной емкости структуры $\text{Mo-SiO}_2\text{-NN}^+\text{Si}$ при трех значениях влажности воздуха: 1 — $\phi = 35\%$ отн. вл.; 2 — $\phi = 75\%$ отн. вл.; 3 — $\phi = 98\%$ отн. вл.; $U = -0,5$ В; $T = 300$ К

Наибольшее изменение емкости структур достигается на низких частотах измерения и в зависимости от частоты на порядок и более превышает величину изменения высокочастотной емкости (рис. 1, 2). В обоих случаях изменение емкости при обратных смещениях линейно (рис. 2). В то же время при высокочастотных измерениях инерцион-

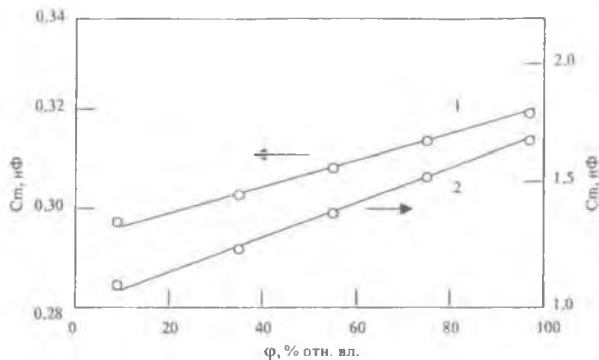


Рис. 2. Зависимость измеренной емкости структуры $\text{Mo-SiO}_2\text{-NN}^+\text{Si}$ от относительной влажности воздуха: 1 — $f = 1$ МГц; 2 — $f = 5$ кГц; $U = -0,5$ В; $T = 300$ К

ность емкости структур, определяемая при резком изменении относительной влажности воздуха от 50 до 100 % отн. вл., меньше: ≈ 120 с на 5 кГц и < 60 с на 1 МГц. Температурная погрешность на 1 МГц значительно меньше, чем на 5 кГц [5]. Величина гистерезиса емкости структур для двух режимов измерения составляет 2—3% отн. вл.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости абсолютной влагочувствительности емкости ΔC_m^p от напряжения смещения, полученные из трех высокочастотных (1 МГц) вольт-фарадных характеристик (ВФХ) при $\phi_1 = 35\%$ отн. вл., $\phi_2 = 75\%$ отн. вл., $\phi_3 = 98\%$ отн. вл. Из рисунка видно, что при напряжениях $U < -0,3$ В абсолютная влагочувствительность весьма слабо зависит от напряжения, в то время как при больших величинах смещения наблюдается рост влагочувствительности.

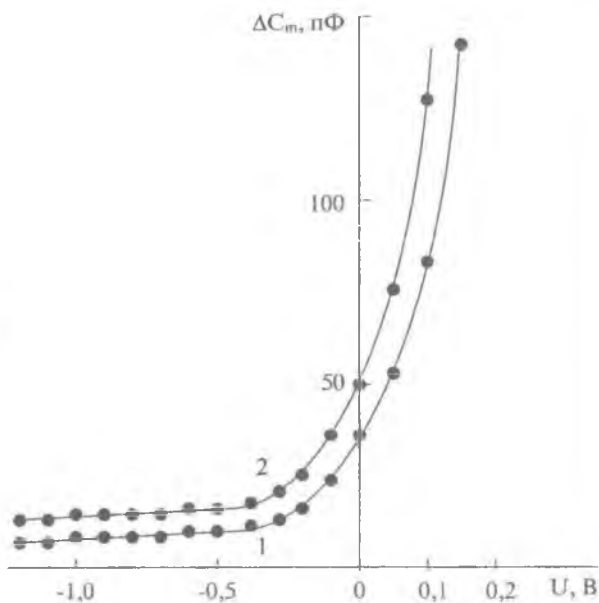


Рис. 3. Полевая зависимость изменения высокочастотной (1 МГц) емкости структуры $\text{Mo-SiO}_2\text{-NN}^+\text{Si}$ от различных величин изменения влажности воздуха: 1 — $\Delta\phi = 40\%$ отн. вл.; 2 — $\Delta\phi = 63\%$ отн. вл.; $T = 300$ К

Обсуждение результатов

Объяснить представленные выше экспериментальные результаты можно, если установить связь между измеряемой емкостью C_m и электрофизическими параметрами структуры. А для этого необходимо рассмотреть эквивалентные схемы структуры.

На рис. 4 представлены эквивалентные схемы МТОП-структуры на низкой и высокой частоте измерительного сигнала, а также схема замещения при измерении мостовым способом [6]. Эти схемы получены на основании анализа распределения зарядов в МТОП-структуре и исследования механизмов токопереноса в исследованных структурах и находятся в соответствии с полученными для аналогичных структур ранее. Из схемы на рис. 4, а видно, что емкость поверхностных состояний $C_{ss}(\omega)$ входит в общую емкость структуры и, обладая дисперсией, приводит к дисперсии измеряемую емкость C_m . Чем выше плотность состояний у границы раздела кремний—окисел, тем больше емкость поверхностных состояний и общая измеряемая емкость структуры. Но на высоких частотах даже самые “быстрые” ловушки не успевают обмениваться зарядом с кремнием в течение периода измерительного сигнала и не дают вклад в емкость поверхностных состояний, что отражено в эквивалентной схеме на рис. 4, б. Однако, находя-

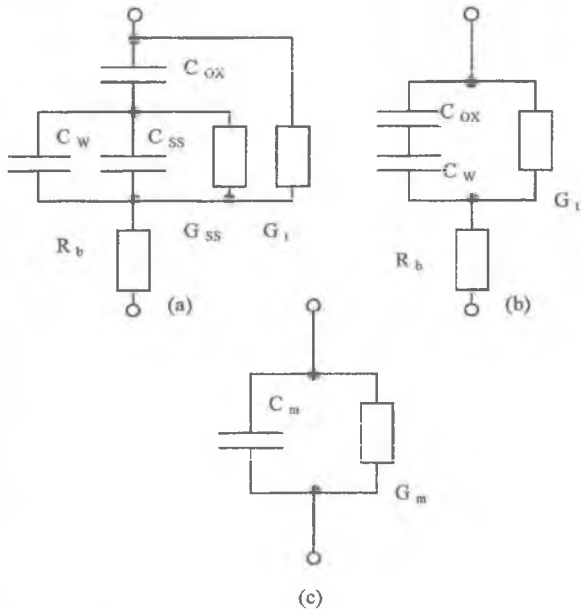


Рис. 4. Низкочастотная (а) и высокочастотная (б) эквивалентные схемы МТОП-структуры и схема замещения при измерении емкости мостовым методом (с): C_{ox} — емкость окисного слоя; C_w — емкость обедненного свободными носителями поверхностного слоя полупроводника; C_{ss} , G_{ss} — емкость и проводимость поверхностных состояний; G_l — сквозная проводимость структуры, учитывающая процессы туннелирования электронами окисного слоя и термоэлектронной эмиссии в кремний; R_b — сопротивление объема кремния и токоподводящих контактов; C_m , G_m — измеряемые емкость и проводимость МТОП-структуры

щийся на этих состояниях заряд оказывает влияние на поверхностный потенциал, а следовательно, и на высокочастотную емкость МТОП-структуры, сдвигая и растягивая ВФХ вдоль оси напряжений.

Проведенный расчет этих эквивалентных схем показал, что при выполнении условий $G_T R_b \ll 1$ и $\omega^2 R_b^2 C^2 \ll 1$ измеряемая высокочастотная удельная емкость $[\Phi/m^2]$ структуры

$$C_m^{hf} = C_{ox} C_w / (C_{ox} + C_w), \quad (1)$$

где C_{ox} — удельная емкость окисного слоя, C_w — удельная емкость обедненного слоя полупроводника. При $U < 0$, когда $C_{ox} \gg C_w$:

$$C_m^{hf} = C_w. \quad (2)$$

Низкочастотная удельная емкость МТОП-структуры при условии $C_{ox} > C_w + C_{ss}(\omega)$ ($C_{ss}(\omega)$ — удельная емкость поверхностных состояний, ω — круговая частота), что для тонких окислов при $U < 0$ выполняется в широком диапазоне частот, запишется в виде:

$$C_m^{lf}(\omega) = \frac{C_{ox}(C_w + C_{ss}(\omega))}{C_{ox} + C_w + C_{ss}(\omega)}. \quad (3)$$

Если $C_{ox} \gg C_w + C_{ss}(\omega)$, что с учетом дисперсии C_m выполняется при $f \geq f_b$ (для исследованных структур $f_b \approx 5$ кГц, рис. 1), то

$$C_m^{lf}(\omega) = C_w + C_{ss}(\omega). \quad (4)$$

Так как

$$C_{ss}(\omega) = qD_{ss}(V_d) \arctg(\omega\tau) / (\omega\tau), \quad (5)$$

где $D_{ss}(V_d)$ [$m^2 V^{-1}$] — плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника на единицу поверхностного потенциала V_d , τ — время релаксации поверхностного уровня, соответствующего поверхностному потенциалу V_d , то выражение (4) можно записать в виде:

$$C_m^{lf}(\omega) = C_w + qD_{ss}(V_d) \arctg(\omega\tau) / (\omega\tau). \quad (6)$$

Теперь, когда установлена связь между измеряемой емкостью и параметрами структуры, можно определить механизмы влажочувствительности структур.

Как отмечалось в предыдущем разделе, влажочувствительность структур сильно связана с пористостью окисного слоя. Тогда при наличии микропор в окисле должна увеличиваться емкость пористого окисного слоя вследствие адсорбции и конденсации в микропорах молекул воды, так как диэлектрическая проницаемость воды значительно превышает диэлектрическую проницаемость окисла кремния. Однако, этот механизм может проявлять себя в МТОП-структурах лишь при положительных смещениях, близких к напряжению плоских зон структуры, когда соответственно выражениям (1) и (3) все больший вклад в измеряемую емкость структур дает емкость окисла.

При обратных смещениях доминирующей механизм влагочувствительности структур согласно выражению (6) — прямо, а (2) — косвенно может быть связан с изменением плотности поверхностных состояний на границе раздела окисел—кремний. Действительно, известно, что молекулы воды в окислах кремния являются донорами электронов. Проникая к границе раздела сквозь поры в окисле эти молекулы действуют как ловушки, что выражается появлением в запрещенной зоне полупроводника вблизи поверхности дополнительных к основным поверхностных состояний. Такая корреляция между плотностью поверхностных состояний полупроводника и концентрацией адсорбированных молекул воды была доказана экспериментально ранее на германии. Поэтому, на низких частотах емкость структуры C_m согласно выражению (6) прямо пропорциональна плотности не только собственных поверхностных состояний, но и поверхностных состояний, добавленных из-за адсорбции молекул воды. Так как на низких частотах почти весь заряд поверхностных состояний находится в динамике, то поверхностный потенциал структур при некотором постоянном смещении U при изменении влажности (т. е. $D_{ss}(V_d)$) практически не меняется. Не меняются тогда и определяемые поверхностным потенциалом время релаксации τ и C_w . Тогда из выражения (6) можно получить:

$$dC_m^{\omega}(\omega)/d\phi = [dD_{ss}(V_d)/d\phi] q \arctg(\omega\tau) / (\omega\tau). \quad (7)$$

Если допустить, что $dD_{ss}(V_d)/d\phi = \text{const}$, то из выражения (7) следует не только линейная зависимость измеряемой емкости от влажности, но и увеличение абсолютной влагочувствительности с уменьшением частоты измерения. Экспериментальные результаты (рис. 1, 2) подтверждают этот вывод и, следовательно, предложенный механизм влагочувствительности емкости структур, доминирующий при обратных смещениях.

С увеличением частоты измерительного сигнала уменьшается вклад в измеряемую емкость более “медленных” поверхностных состояний, как собственных, так и дополнительных, связанных с адсорбцией молекул воды. На высоких частотах и при обратных смещениях увеличение емкости структуры при увеличении влажности связано с увеличением неподвижного положительного заряда дополнительных из-за адсорбции молекул воды поверхностных состояний, что приводит к уменьшению поверхностного потенциала. Так как в этом случае согласно (2) измеряется емкость обедненного слоя полупроводника

$$C_w = [\varepsilon_s q N_d / 2 (V_d - kT/q)]^{0.5},$$

где ε_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника, то изменение емкости от влажности $dC_w^h/d\phi = dC_w/d\phi$.

При измерении при некотором постоянном сме-

щении U изменение заряда поверхностных состояний ΔQ_{ss} при изменении влажности ϕ приводит к тому, что меняется и поверхностный потенциал V_d и потенциал окисного слоя на границе с полупроводником V_i . Так как электронное средство полупроводника при этом не меняется, то выполняется условие: $\Delta V_d = \Delta V_i$. Если заряд поверхностных состояний значительно превышает заряд ионизованных доноров обедненного слоя полупроводника, что в МТОП-структурах при высокой плотности поверхностных состояний и обратных смещениях вполне выполнимо, и $D_{ss}(V_d) = \text{const}$, то, используя теорему Гаусса для поверхности, ограничивающей объем окисного слоя, можно получить:

$$\Delta V_d = \Delta V_i = q \Delta N_{ss} / C_{ox} = q \Delta D_{ss} \Psi_s / C_{ox}, \quad (8)$$

где N_{ss} — интегральная плотность поверхностных состояний [м⁻²], Ψ_s [В] = $V_d + F$ (F — уровень Ферми в объеме полупроводника) — диапазон распределения заряженных поверхностных состояний донорного типа в запрещенной зоне полупроводника. Учитывая зависимость емкости C_w от V_d и V_d от ϕ можем записать:

$$dC_w/d\phi = (q\varepsilon_s N_d / 2)^{0.5} [2(V_d - kT/q)^{1.5}]^{-1} dV_d/d\phi. \quad (9)$$

С учетом выражений (8) и (9):

$$dC_w^h/d\phi = [dD_{ss}/d\phi] \times [2(V_d - kT/q)^{1.5}]^{-1} (q\varepsilon_s N_d / 2)^{0.5} q (V_d + F) / C_{ox}. \quad (10)$$

Таким образом, как на низкой частоте, так и на высокой изменение емкости МТОП-структуры при изменении влажности на обратных смещениях определяется изменением плотности поверхностных состояний, связанных с адсорбированными в порах окисла вблизи границы раздела кремний-окисел молекулами воды. Анализ выражения (10) показывает, что с изменением постоянного смещения U величина ΔC_w^h не остается постоянной, т. к. $dC_w^h/d\phi \propto V_d^{-0.5}$. Однако в реальных МТОП-структурах, содержащих поверхностные состояния, зависимость поверхностного потенциала от напряжения значительно ослабевает по сравнению с идеальной (без поверхностных состояний) структурой, где $\Delta V_d \approx \Delta U$. Поэтому, при высокой плотности поверхностных состояний зависимость ΔC_w^h от U в определенном диапазоне напряжений может быть довольно слабой.

Из высокочастотных ВФХ исследованных структур было определено, что в запрещенной зоне кремния в интервале от $\Psi_s \approx 0,66$ В до потолка валентной зоны расположена зона собственных поверхностных состояний с постоянной плотностью $D_{ss} \approx 10^{17}$ м⁻² В⁻¹. Состояния же, связанные с адсорбцией молекул воды, располагаются по всей запрещенной зоне. Именно эта зона собственных поверхностных состояний определяет замедленный рост поверхностного потенциала в исследованных структурах при $U < -0,3$ В, и, соответственно, слабую зависимость ΔC_w^h от U (рис. 3) и линей-

ность емкости от влажности при этих напряжениях (рис. 2). При $\Psi_s < 0,66$ В ($U > -0,3$ В) плотность собственных поверхностных состояний плавно уменьшается до 10^{15} м⁻² В⁻¹. Соответственно, усиливается зависимость V_d и $dC_m^{eff}/d\phi$ от U (рис. 3). Кроме того, так как уменьшается заряд поверхностных состояний и увеличивается заряд ионизованных доноров обедненного слоя полупроводника, то изменение емкости от влажности будет определяться уже более общим выражением (9) и становится все более нелинейным даже при одном напряжении. Для структур с более протяженной зоной собственных поверхностных состояний область линейности расширяется [2, 6].

Расчитанные из экспериментальных высокочастотных ВФХ при $V_d = 0,45$ В величины плотности поверхностных состояний в зависимости от влажности приведены на рис. 5. График на рисунке подтверждает допускаемую ранее линейность зависимости D_{ss} от ϕ и, таким образом, расчетную линейность зависимостей низкочастотной и высокочастотной емкости от влажности в определенном диапазоне напряжений.

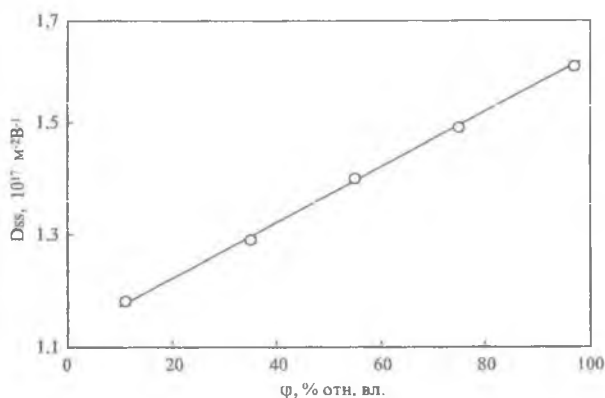


Рис. 5. Зависимость плотности поверхностных состояний границы раздела окисел—кремний исследованных структур от влажности воздуха; $T = 300$ К; $\Psi_s = 0,45$ В

При $U > 0,15$ В все больший вклад в емкость структур дает емкость окисного слоя и, соответственно, начинает доминировать механизм влагочувствительности структур, связанный с конденсацией влаги в порах окисла.

Выводы

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования позволили установить механизмы влагочувствительности емкости кремниевых

МТОП-структур и области их превалирования в зависимости от режима электрического смещения на структуре.

В общем случае из-за адсорбции молекул воды тонким пористым окисным слоем меняется диэлектрическая проницаемость окисла и плотность поверхностных состояний на границе раздела окисел-кремний. Влияние первого механизма влагочувствительности превалирует при напряжениях, близких к напряжению плоских зон структуры, когда емкость окисла все в большей мере определяет общую измеряемую емкость структур. При обратных смещениях изменение емкости структур связано с изменением плотности поверхностных состояний границы раздела кремний—окисел. Это изменение обусловлено появлением дополнительных к собственным поверхностных состояний, которые генерируются адсорбированными молекулами воды вблизи границы раздела кремний-окисел. Изменение плотности поверхностных состояний при изменении влажности линейно, что в значительной мере определяет линейность зависимости емкость—влажность. Полевой диапазон этой линейности зависит от величины и характера распределения плотности собственных поверхностных состояний структуры по ширине запрещенной зоны кремния.

Полученные в результате исследований результаты позволяют рассматривать кремниевые МТОП-структуры как перспективные базовые элементы емкостных датчиков влажности.

Литература

1. Бузанева Е. В. Микроструктуры интегральной электроники. — М.: Радио и связь, 1990. — 304 с.
2. Fastkovsky P. P., Mogilnitsky A. A. Humidity sensors with silicon MOS tunnel structures // Proc. Conf. Euro-sensors X. — Leuven, Belgium. — 1996. — P. 142—145.
3. Yadava L., Dwivedi R., Srivastava S. A titanium dioxide-based MOS hydrogen sensor // Solid St. Electron. — 1990. — V. 33, № 10. — P. 1229—1234.
4. Fastkovsky P. P., Maiko N. N., Glauber M. A. Investigation of moisture sensitivity properties of MOS tunnel structures // Techn. Dig. 1-st Workshop Sensors Springtime in Odessa. — Odessa, Ukraine. — 1999. — P. 31—32.
5. Fastkovsky P. P., Mogilnitsky A. A., Glauber M. A. Development of air humidity sensors based on silicon MOS tunnelling structures // Techn. Dig. 2-nd Workshop Sensors Springtime in Odessa. — 1999. — P. 69—70.
6. Fastkovsky P. P., Mogilnitsky A. A., Glauber M. A. Realization conditions of the moisture-sensitivity mechanisms of MOS tunnel structures // Proc. Conf. Euro-sensors XII. — Southampton, UK. — 1998. — V. 1. — P. 163—166.