

氢敏钯栅 MOSFET —设计理论与制造技术

亢宝位 邹德恕 孙昌诚

(无线电电子学系)

摘 要

本文第一次提出了氢敏钯栅 *MOSFET* 的初步设计理论, 并报告了自行设计、制造的钯栅 *MOSFET* 的结构、工艺和性能。在含氢 1% 的空气中开启电压与无氢时相比, 下降量可达 $600mV$, 典型响应时间约半分钟左右。

A Design Theory and Manufacture of Hydrogen Sensitive Pd-gate-MOSFET

Kang Bao-Wei Zou De-Shu Sun Chang-Cheng

Abstract

A Preliminary design theory of hydrogen sensitive Pd-gate-MOSFET is developed. By this theory the operation temperature, gate dimension, and the bulk resistivity of the Pd-MOSFET can be determined from the monodromy of the threshold voltage, response time, actual measurement sensitivity, threshold voltage and the reliability of the devices. In addition, the structure, technology and characteristic of the Pd-MOSFET designed and made by ourselves are reported. The threshold voltage in the air containing 1% H_2 is $600mV$ lower than in pure air, Typical response time is approximately 0.5 minutes at $150^\circ C$.

本文于 1980 年 9 月 15 日收到

半导体器件对周围环境具有高度敏感性。过去大多数工作致力于降低这种敏感性以提高半导体器件的可靠性。近些年来,也开始研究利用这种敏感性。其中一个重要成果是用钯作栅金属的 N 沟金属—氧化物—半导体场效应晶体管(以下简称 $Pd-MOSFET$)。这种晶体管的开启电压随器件周围气氛中氢气的浓度而变化,可以用来检测气体中的氢气含量。这种检测方法具有灵敏度高(可与氦质谱探漏仪相比)、快速、定量、选择性好及测量范围宽等特点,是迄今为止最理想的氢敏元件。

1975年Lunström等^{[1][2]}提出了 $Pd-MOSFET$,并报告了他们制得的器件的性能,Stibler等^[3]报告了用这种器件制造的氢气探漏仪的性能。以后继续有工作机理研究的结果发表,但至今未有稍微全面一点的设计理论发表。本文提出了 $Pd-MOSFET$ 的初步设计理论。该理论根据器件开启电压的单值性、响应时间、测量的实际灵敏度、开启电压高低以及稳定性、可靠性等方面的要求决定 $Pd-MOSFET$ 的结构尺寸、杂质浓度和工作温度。另外,本文报告了自行设计和制造的 $Pd-MOSFET$ 的结构、制造工艺及性能。这里采用的结构和工艺与Lunström等所用的不完全相同。这里采用的是圆形结构、溅射钯膜工艺和自己的钯金属剥离技术。测量结果证明,典型响应时间为几十秒钟,在1%氢含量的空气中开启电压下降量为 $50mV$ 至 $600mV$ 不等。以上性能与Lunström等所报告的性能相近。

一、设计理论

$Pd-MOSFET$ 检测氢含量的基本原理是利用其开启电压 V_T 随气体中氢含量改变而改变的特性。 V_T 随氢含量变化的原因,当前认为是钯的内表面(与二氧化硅交界的表面)吸附氢原子后钯的功函数减小^[2],以及氢渗透到硅—二氧化硅界面处引起附加的表面态^[4]所致。用 $Pd-MOSFET$ 制造的氢气探漏仪的典型电路如图1^[8]。电路中 HT 是氢敏晶体管,其栅漏短接以工作在饱和区,这时

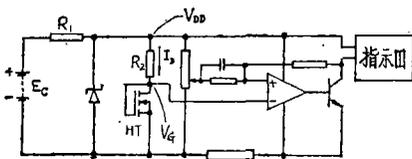


图1 氢气含量检测仪电路原理图

$$I_D = \beta (V_G - V_T)^2$$

若保持 I_D 很小或恒定,则当氢气引起 V_T 变化时, V_G 随 V_T 作等量变化。将 V_G 的变化送入运算放大器,与一个可调整的基准电压比较后,经放大输入到单级晶体管放大器,驱动指示器动作。

1. 氢浓度与开启电压变化量间对应关系的单值性

作为定量测量元件, $Pd-MOSFET$ 正常工作的最低限度条件是氢气含量与开启电压变化量 ΔV_T 间有单值的对应关系,并且最好是连续变化而无跳跃点。只有合理选择工作温度,才能满足这种单值性与连续性的要求。

$Pd-MOSFET$ 周围的氢浓度(以氢的分压强 P_{H_2} 表示)与钯中吸附氢气量(以氢

与钯的原子数比 H/Pd 表示)之间有图2和图3的典型关系^{[5][6]}。当氢气浓度由小变大(吸附过程)和由大变小(解吸过程)时, $P_{H_2} \sim H/Pd$ 曲线不重合。压力处于 $P_{\alpha\beta}$ 和 $P_{\beta\alpha}$ 之间时, $P_{H_2} \sim H/Pd$ 关系出现非单值性与不连续性。同一个氢分压对应两个甚至多个吸附氢量。而

$$\Delta V_T = \Delta \phi_M - \frac{\Delta Q_{SS}}{C_0} \quad [7]$$

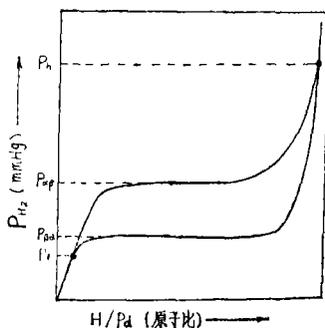


图2 吸附与解吸过程中氢气分压与钯中氢含量的关系^[5] (平衡态)

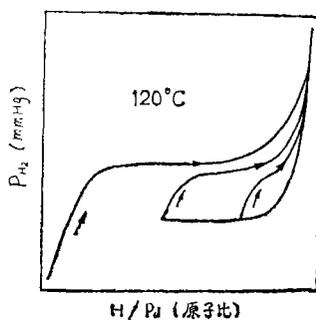


图3 吸附与解吸循环中的 $P_{H_2} \sim H/Pd$ 关系^[6] (平衡态)

$$\Delta \phi_M = -4 \pi \mu N \theta \quad [8]$$

式中 $\Delta \phi_M$ 和 ΔQ_{SS} 分别反映吸附氢气后钯功函数的变化量和硅—二氧化硅界面等效界面态的变化量, C_0 为栅氧化层的单位面积电容, μ 为表面吸附氢原子的偶极矩, 乘积 $N\theta$ 表示单位面积钯表面吸附氢原子的个数。 $N\theta$ 与 H/Pd 间有简单正比关系。 ΔQ_{SS} 也应正比于 H/Pd 。从公式看出, ΔV_T 正比于 H/Pd 。在氢分压处于 P_i 与 P_s 之间时, 由于 P_{H_2} 与 H/Pd 间的关系的非单值性与不连续性, 从 ΔV_T 的变化量不能唯一地准确确定氢浓度。所以 $Pd-MOSFET$ 的工作范围应限制在氢气分压低于 P_i 的浓度范围。由于 P_i 是随温度变化的, 可以通过选择合适的工作温度而把 $Pd-MOSFET$ 能测量的氢分压范围扩大到使用者感兴趣的范围。表一列出了 P_i 随温度变化的情况。由于 P_i 数据不全, 同时也列出 $P_{\beta\alpha}$ 作为参考。因为 $P_{\beta\alpha}$ 与 P_i 相接近。根据表一, 为了使可测量氢气的最大分压达到 1 大气压 (即纯氢), 工作温度必须在 160°C 以上。一般用于防爆或用于多数测量中, 温度在 150°C 以上就足够了。

表一 P_i 和 $P_{\beta\alpha}$ 随温度的变化

温度(°C)	0	30	50	75	80	100	120	140	160	180	200
P_i (mmHg)	/	/	/	/	/	/	/	/	783	1469	2514
$P_{\beta\alpha}$ (mmHg)	1.52	8.4	23.0	55.0	75.0	190	375	980	1034	1802	2960

2. 响应时间

从接触氢气起至开启电压下降至新的稳定值的时间称响应时间。在许多应用中 (如防爆、化学或物理过程中氢浓度的随时测量等) 需要响应时间短。因为 ΔV_T 取决于 $\Delta \phi_M$ 和

ΔQ_{ss} , 而 $\Delta\phi_m$ 和 ΔQ_{ss} 分别取决于 Pd — SiO_2 界面和 SiO_2 — Si 界面处吸附氢气的浓度, 因此 ΔV_T 的响应时间取决于上述两个界面处氢浓度的建立时间。这个时间的长短由两个因素决定: 各界面处氢气参与的化学反应的速率和氢原子在 Pd 、 SiO_2 和硅中的扩散速率。Lunstrom 等^[2] 已从 Pd 与氢气的界面上化学反应的速率方面讨论了这个问题, 发现实际的响应时间远大于已知的氢在两相间达到平衡所需的时间, 并把这个差别归因于表面氧化层的存在。本文从氢原子的扩散速率方面考虑这个问题。

氢在钯、二氧化硅和硅中扩散系数计算公式为

$$D_p = 6.1 \times 10^{-8} e^{-5990 \text{卡}/RT} \text{ cm}^2/\text{S} \quad [10]$$

$$D_0 = 5.6 \times 10^{-7} e^{-0.450 \text{eV}/RT} \text{ cm}^2/\text{S} \quad [11]$$

$$D_s = 9.4 \times 10^{-8} e^{-0.480 \text{eV}/RT} \text{ cm}^2/\text{S} \quad [12]$$

根据公式算出的不同温度下的扩散系数如表二所列。由于氢在 SiO_2 中的扩散系数远小于钯中, 在考虑氢在钯中扩散时, 可忽略氢从钯向二氧化硅中的扩散。这时, 与二氧化硅交界处钯中的氢浓度 N_1 随时间 t 变化的计算公式为

$$N_1 = N_0 \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{\pi \left(n + \frac{1}{2} \right)} e^{-D_p \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 t / d_p^2} \right)$$

表二 氢在钯、二氧化硅和硅中的扩散系数

温度 (°C)	扩散系数 (厘米 ² /秒)		
	钯中 D_p	二氧化硅中 D_0	硅中 D_s
25	2.4×10^{-7}	4.0×10^{-11}	7.2×10^{-11}
100	2.0×10^{-6}	4.7×10^{-10}	3.1×10^{-9}
150	4.9×10^{-6}	2.4×10^{-9}	2.1×10^{-8}

公式的导出这里从略。同样由于 $D_p \gg D_0$, 与硅相接处二氧化硅中的氢浓度 N_2 与时间关系为

$$N_2 \cong m_1 N_0 \left[\frac{2m_2 r}{m_2 + r} \operatorname{erfc} \left(\frac{d_0}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \right] \quad [13]$$

公式中所用符号的含义见图4。 m_1 , m_2 为氢在界面上的分凝系数。若钯的厚度 d_p 取几百埃, 按公式估算出氢扩散过钯层使界面处浓度 N_1 达到其稳定值所需的时间可以略而不计。

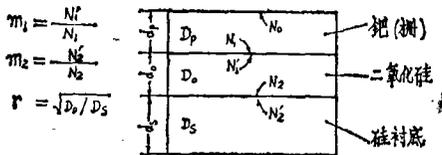


图4 本文所用部分符号的含义

而 N_2 达到其稳定值所需时间相当长。若取 N_2 达到其最后稳定值的 95% 所需的时间为响应时间, 不同温度下响应时间分别为: 25°C 时 160 秒, 100°C 时 6.3 秒, 150°C 时 1.3 秒。可

见, 室温下响应时间太长而不切实用。若要求响应时间在几秒钟左右, 必须把工作温度提高到 $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。这个结论只考虑了扩散速率对响应时间的限制, 而未考虑界面反应的速率限制, 因而由此得出的对工作温度的要求是最低限度的要求。

3. 测量灵敏度

测量氢含量的灵敏度取决于氢敏元件和测量电路两个方面。 $Pd-MOSFET$ 自身固有的灵敏度是由这种器件的物理原理所决定, 与器件的结构设计基本没有关系。然而, 在具体测量电路中能实现的实际灵敏度却不仅取决于电路结构, 而且取决于器件结构。一般实际灵敏度都低于固有灵敏度。若以图 1 的典型电路为例, 实际灵敏度与固有灵敏度之比为

$$\frac{dV_G}{dV_T} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 4\beta R_2(V_{DD} - V_T)}}$$

若 $V_{DD} = 4.5$ 伏, V_T 约 1 伏, 当要求 dV_G/dV_T 不小于 0.95 时, 则需 $\beta R_2 \gg 30$ 伏⁻¹。 R_2 不能取得过大, 若取值 $100\text{K}\Omega$, 必须 $\beta \geq 3 \times 10^{-4}$ 伏⁻¹。而

$$\beta = \frac{\mu_n * C_0}{2} \cdot \frac{Z}{L} \quad [14]$$

若取二氧化硅厚 500Å , 这时单位面积氧化层电容 $C_0 = 7 \times 10^{-8}$ 法/厘米², 取表面电子迁移率 $\mu_n = 400$ 厘米²/伏·秒, 则 $\beta \geq 3 \times 10^{-4}$ 伏⁻¹, 要求 $Pd-MOSFET$ 的栅宽 Z 与栅长 L 之比 $Z/L \geq 21$ 。

4. 工作的可靠性与稳定性

可靠性与稳定性的问题涉及 $Pd-MOSFET$ 的制造工艺、结构设计与应用时的电路结构等多方面的问题。与器件结构设计有关系的有开启电压漂移与抗电源电压变化的能力。

为了减小开启电压的漂移, 在设计上要尽可能采用薄的栅氧化层厚度, 以使内含的可动电荷尽可能减少。但氧化层过薄时漏电流太大, 击穿电压太低。根据我们的实际水平, 选取 500Å 左右。工艺水平高时还可取得更薄些。

抗电源电压变化的能力十分重要。测氢设备一般在易爆环境中工作, 采用干电池供电并在低压下工作是比较安全和方便的。图 1 的电路就是这样。这种情况下, 不可避免的是电池电压在工作时逐渐降低。即使没有氢气存在, V_G 也会随电池电压下降而下降, 以致使氢气的定量测定成为不可靠的。按照图 1,

$$\frac{dV_G}{dV_{DD}} = \frac{1}{\sqrt{1 + 4\beta R_2(V_{DD} - V_T)}}$$

在测量中常需准确测量相差仅 5mV 的信号电平, 这就要求由电源电压降低引起的 $\Delta V_G \leq 0.5\text{mV}$ 。低压稳压管的动态电阻约 10 欧左右。电源电压取 9 伏, V_{DD} 取 4.5 伏, R_2 取 100 千欧。允许电源电压降低 1.5 伏而不影响仪器的测量准确性是合理的要求。电源电压变化 1.5 伏, $\Delta V_{DD} = 16.5\text{mV}$ 。当要求 $\Delta V_G \leq 0.5\text{mV}$ 时, $\Delta V_G/\Delta V_{DD} \leq 1/33$ 。根据公式可算出 $Pd-MOSFET$ 的栅宽栅长比必需满足条件 $Z/L \geq 56$ 。

还需指出, 汞蒸汽、含硫或砷之类元素的化合物、溴、碘、锌等都会使钯中毒而降低氢的渗透率^[15], 从而降低灵敏度和加长响应时间。为了保证 $Pd-MOSFET$ 长期可靠工作, 应在设计和制造中尽量避免采用或者采用后去除含有上述一类物质的材料。

5. 开启电压 V_T

N -沟 $MOSFET$ 应有将近 1 伏或者更大的开启电压, 以便留出测氢时 V_T 下降几百毫伏的余地。由于钼的功函数为 4.95 电子伏, 较铝的功函数高 0.85 电子伏, 因而制造 N -沟增强型 $Pd-MOSFET$ 要比铝栅容易些。但由于氧化层厚度减薄, 也有困难的一面。因为

$$V_T = \phi_M - X_{Si} - \frac{E_g}{2q} + \phi_F + \frac{(4q\epsilon_{Si}\epsilon_0 N_A \phi_F)^{1/2}}{C_0} - \frac{Q_{SS}}{C_0} \quad [18]$$

V_T 的数值可由衬底杂质浓度 N_A 的合理选择来控制。上式中钼的功函数 $q\phi_M = 4.95$ 电子伏, 硅的电子亲和势 $X_{Si} = 4.10$ 伏, 硅禁带宽度 $E_g = 1.12$ 电子伏, P 型硅衬底的费米能级 $\phi_F = (KT/q) \ln(N_A/n_i)$, 单位面积氧化层电容 $C_0 = \epsilon_{Si}\epsilon_0/d_0$ 。等效界面态密度 1×10^{11} 厘米⁻² 是可以达到的。若选定 $d_0 = 500 \text{ \AA}$, 将以上数据代入计算 V_T 结果如下:

$$N_A = 1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} (\rho = 1 \Omega \cdot \text{cm}), V_T = 1.24 \text{ 伏 (300K)}$$

$$V_T = 0.88 \text{ 伏 (425K)}$$

$$N_A = 4.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} (\rho = 3 \Omega \cdot \text{cm}), V_T = 0.76 \text{ 伏 (300K)}$$

$$V_T = 0.52 \text{ 伏 (425K)}$$

从结果看出, 衬底电阻率需取 $2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。因为氢敏晶体管的漏源间耐压要求较低, 衬底电阻率取得低些是完全允许的。

二、 $Pd-MOSFET$ 的结构与制造

氢敏 $Pd-MOSFET$ 的芯片结构可以设计成各种型式, 以便利于实际应用。例如:

- (1) 单独一个 $Pd-MOSFET$ 。这是最简单情形。
- (2) 除了 $Pd-MOSFET$ 外, 另加一个半导体扩散电阻作内加热用。还可再加一个 $P-N$ 结, 利用其正向特性测温度。这样可省去外部加热和测温元件, 结构大大简化。
- (3) 除 $Pd-MOSFET$ 外, 另作一支铝栅 $MOSFET$ 作放大用, 使输出讯号加大, 提高抗干扰能力。

(4) 作成结构尺寸完全对称的钼栅和铝栅 $MOSFET$ 对管, 以其 V_T 之差的改变量来测量氢浓度。这样可以克服 V_T 漂移和电源电压变化等因素对测量准确度的不利影响。

以上各种结构的试验研究都在进行。这里报告的是最简单的第一种方案的试验结果。根据设计理论部分所作的分析和计算, 确定 $Pd-MOSFET$ 的基本结构尺寸与参数如下:

光刻版栅长	$L = 10 \mu\text{m}$	衬底电阻率	$\rho = 0.5 - 2 \Omega \cdot \text{cm}$
光刻版栅宽	$Z \cong 5338 \mu\text{m}$	工作温度	$t = 150^\circ\text{C}$
光刻版栅宽长比	$Z/L \cong 53$	开启电压	$V_T = 1 \text{ 伏左右 (300K)}$
栅氧厚度	$d_0 \cong 500 \text{ \AA}$		

几何图形用园形, 见图 5。

主要制造程序如下:

- (1) 备片。 P -型硅片、晶向 $[100]$, 常规清洗。

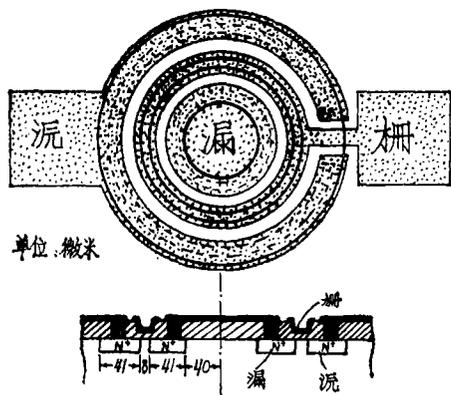


图5 氢敏Pd—MOSFET结构

- (13) 真空合金。
- (14) 中测。观察输出特性与氢敏性能。

以下按照通用的制管后步工序进行。封装于开孔管壳中，以便氢气进出。制管整个流程要在尽可能短的时间内完成，以避免意外情况的出现。

三、Pd—MOSFET 性能测试结果

除测量一般直流参数外，特别着重测量了开启电压随氢浓度变化的灵敏度和响应时间。测量所用的电路基本上按照图1所示的Stibler等所用的电路。用数字电压表直接读开启电压，或用X—Y记录仪记录电压随时间的变化。通过控温系统把温度控制在 $150 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。氢气与空气通过两台串接的配气泵进行混合，混合气体的氢浓度可以方便的调整。可调范围为氢浓度（体积比）从万分之一至百分之百。图6和图7分别给出了Pd—MOSFET开启电压变化量与氢浓度关系和在固定氢浓度下开启电压随时间的变化情况。实验发现， ΔV_T 随氢浓度变化的灵敏度相差很大。若置于含氢1%的空气中，较好的晶体管， ΔV_T 值可达600mV以上。而较差的晶体管只有几十毫伏，一般都在几百毫伏。这种差别完全是制造过

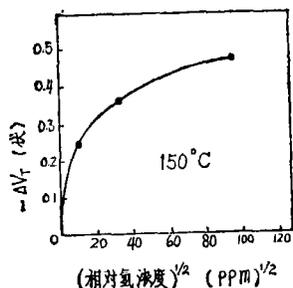


图6 开启电压变化量与氢浓度的关系

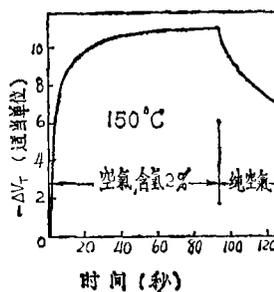


图7 通氢与去氢后开启电压的变化与时间的关系

程中的问题。另外，响应时间随氢浓度不同而不同。若把从氢气通入开始至开启电压下降量

ΔV_T 达到其最大值的 95% 所需的时间定义为响应时间, 不同氢浓度时响应时间的典型值如表三所列。另外当停止通氢而代之以无氢纯空气时, 开启电压恢复其原始值的速率远较刚开始通含氢空气时开启电压下降速率为慢。以上这些特点均与以前的研究者所测量的结果一致。响应时间略长于理论计算结果。这是由于二氧化硅中氢原子扩散系数取值不够准确和表面化学反应的速率所影响。

表三 150℃时 Pd—MOSFET 响应时间与空气中氢浓度关系

空气中氢浓度 (体积比)	5×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-1}
响 应 时 间	~1分	~40秒	~35秒	~32秒	~25秒

从灵敏度看, 这里得到的 ΔV_T 最大值 (在纯氢中) 达 $600mV$, 完全达到了国际上报告的 $500mV$ 的水平。从响应时间看, 这里得到的半分钟左右的响应时间^[注], 虽比国际上报导的略长一些, 但也是很相近的。作为防爆或测量氢浓度设备的氢气敏感元件, 这些性能完全可以满足要求。

在该项研究工作中, 北京市劳动保护科学研究所担负了晶体管性能的测量工作, 中国科学院半导体研究所一室承担了溅射靶的工作。以上都对研究工作的进展作出了重要贡献, 在这里特别说明并深表感谢。

[注] 这里对响应时间的定义与文献[3]中不同, 比较时請加注意。

参 考 文 献

- [1] Lunström, I., et al., Applied Physics Letters, 26 (1975), 55—57.
- [2] Lunström, K. I., et al., J. of Applied Physics, 46 (1975), 3876—3881.
- [3] Stibler, L. & Svensson, C., Rev. Sci. Instrum., 46 (1975), 1206—1208.
- [4] Zemel, J. N., 惠赠未发表的研究成果.
- [5] Brüning, H., & Sieverts, A., Z. Phys. Chem. 163 A (1933), 409.
- [6] Everett, D. H. & Nordon, P., Proc. R. Soc., 259A (1960), 341.
- [7] Grove, A. S., Physics and Technology of Semiconductor Devices, 中译本, 半导体器件物理与工艺, 齐建译, 第 326 页.
- [8] Green, M., Solid State Surface Science, Vol. 1 (1969), 33.
- [9] Lewis, F. A., The Palladium Hydrogen System, Academic Press 1967, 26.
- [10] 同[9], 108.
- [11] Lee, R. W., et al., J. Chem. Phys. 36 (1962), 1062—1071.
- [12] Wieningen, A. V., & Warmoltz, N., Physica, 22 (1956), 849—865.
- [13] 同[7], 中译本第 73 页.
- [14] Cobbold, R. S. C., Theory and Application of Field—Effect Transistors, Wiley—Interscience 1970, 245.
- [15] 同[9], 97—98.
- [16] Sze, S. M., Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1969.