Influence de la technique de dépôt d'isolant et des modes de décapage du semiconducteur sur les propriétés électriques de structures métal-Al 2O₃-InP

B. Sautreuil, B. Bailly, R. Blanchet, M. Garrigues, P. Viktorovitch

► To cite this version:

B. Sautreuil, B. Bailly, R. Blanchet, M. Garrigues, P. Viktorovitch. Influence de la technique de dépôt d'isolant et des modes de décapage du semiconducteur sur les propriétés électriques de structures métal-Al 2O₃-InP. *Revue de Physique Appliquée*, 1983, 18 (12), pp.769-773. 10.1051/rphysap:019830018012076900 . jpa-00245145

HAL Id: jpa-00245145

<https://hal.science/jpa-00245145>

Submitted on 1 Jan 1983

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
73.40Q

Influence de la technique de dépôt d'isolant et des modes de décapage du semiconducteur sur les propriétés électriques de structures métal- Al_2O_3 -InP

B. Sautreuil, B. Bailly, R. Blanchet, M. Garrigues et P. Viktorovitch

Laboratoire d'Electronique, Automatique et Mesures Electriques de l'Ecole Centrale de Lyon (*),
36, av. de Collongue, B.P. 163, 69131 Ecully Cedex, France

(Reçu le 27 juillet 1983, accepté le 5 septembre 1983)

Résumé. — Le but de cette étude est d'identifier l'influence de l'oxyde natif de InP sur les propriétés électriques de l'interface InP- Al_2O_3 en vue de la réalisation de transistors à effet de champ à grille isolée. Des structures métal- Al_2O_3 -InP ont été réalisées par trois techniques différentes de dépôt de la couche d'alumine sur des substrats InP (1, 0, 0) de type n : pulvérisation ionique réactive, évaporation par canon à électrons, évaporation thermique réactive. Deux traitements chimiques préalables de la surface ont été testés : le premier à base de HF tendant à éliminer l'oxyde natif, le deuxième à base de NH_4OH favorisant la formation d'un oxyde natif continu et stable. Les deux techniques de dépôt par évaporation n'entraînant pas la dégradation de l'interface n'ont pas d'influence propre sur les caractéristiques électriques de l'interface Al_2O_3 -InP contrairement à la technique par pulvérisation ionique réactive. Par contre la formation d'un oxyde natif stable entraîne une réduction notable de la densité d'états d'interface ($N_{ss} = 4 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ au voisinage de la bande de conduction). Par rapport au traitement HF, le traitement NH_4OH devrait donc conduire à une augmentation de la mobilité effective des électrons dans le canal d'un transistor InP MISFET.

Abstract. — The purpose of this study is to establish the effect of the indium phosphide surface native oxide on the electrical properties of the InP- Al_2O_3 interface for insulated gate field effect transistor. Metal- Al_2O_3 -InP structures were fabricated using three different techniques for alumina deposition on n type (1, 0, 0) InP substrates : reactive ion sputtering, electron gun evaporation and reactive thermal evaporation. Two preliminary etching procedures were tested : one based on a HF solution which is known to remove InP native oxide and the other based on a NH_4OH solution which favours the formation of a stable native oxide layer. No intrinsic effects were detected with the two evaporation techniques which do not degrade the InP- Al_2O_3 interface. This was not the case using reactive ion sputtering. In return the formation of stable native oxide layer leads to a notable decrease of the interface state density ($N_{ss} = 4 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ near the conduction band edge). By comparison to HF, the NH_4OH etching procedure should result in an increase of the effective mobility of InP MISFET channel electrons.

1. Introduction.

De nombreux travaux ont prouvé récemment la faisabilité d'interfaces isolant-InP pour lesquels la densité d'états d'interface dans la moitié supérieure de la bande interdite est suffisamment faible pour permettre la formation d'une couche d'inversion d'électrons de mobilité effective intéressante pour la réalisation de transistors MISFET de hautes performances dynamiques [1, 2].

Ces résultats à l'opposé de ceux obtenus pour GaAs laissent penser que les états de surface d'un cristal d'InP

qui n'a pas été soumis à un traitement particulier, donc qui est très probablement recouvert d'une couche d'oxyde natif, sont déjà « guéris » par cette couche d'oxyde de la même manière que les défauts du silicium sont guéris par la croissance de silice.

Malheureusement, pour l'instant, les transistors MISFET réalisés sur InP, en dépit de leurs caractéristiques dynamiques intéressantes, sont affectés d'une dérive de leurs caractéristiques électriques en fonctionnement qui, jusqu'à présent, a freiné leur développement industriel. Parmi les interprétations avancées pour expliquer cette dérive, on retient la polémique sur le rôle néfaste ou non du double diélectrique constitué par l'oxyde natif et l'isolant de grille épais

(*) E.R.A. du CNRS n° 661 « Génie Electronique ».

proprement dit qui doit être déposé [3-5]. La question est donc de savoir :

1. Si l'oxyde natif est vraiment indispensable pour guérir les états de surface sur InP.

2. Si cet oxyde natif joue un rôle important dans les dérives observées.

L'objet de cet article est d'apporter des éléments de réponse expérimentaux au premier point, le deuxième point étant traité dans ce même numéro dans un article compagnon [14].

On a cherché à corréler les densités d'états d'interface caractérisés par mesures $C(V)$ et $G(V)$ avec deux traitements particuliers de la surface de InP, l'un tendant à éliminer l'oxyde natif, l'autre à favoriser la croissance d'une couche d'oxyde stable. Pour dégager l'influence possible de la technique de dépôt de l'isolant « épais », celui-ci a été réalisé par trois techniques différentes. Cet isolant est de l'alumine, choisie en raison de ses caractéristiques diélectriques intrinsèques intéressantes et parce qu'elle est relativement facile à déposer en couches minces par des méthodes variées, parmi lesquelles la pulvérisation ionique réactive et l'évaporation thermique simple ou réactive utilisées dans ce travail.

Les détails de fabrication des échantillons testés sont donnés dans le paragraphe 2 et les résultats électriques obtenus par mesures $C(V)$ et $G(V)$ sont discutés dans le paragraphe 3.

2. Elaboration des structures MIS.

Les structures MIS sont réalisées sur des substrats d'InP (1, 0, 0) massifs de type n ($N_D \approx 1,5 \times 10^{16}$ at./cm³) élaborés et fournis par le Centre National d'Etudes des Télécommunications à Lannion. Des plots d'indium alliés à 200 °C pendant 20 min. sous flux d'azote réalisent le contact ohmique arrière. Les substrats subissent ensuite un polissage mécanique (alumine 1 µm) suivi d'un polissage mécano-chimique à l'aide d'une solution brome-méthanol (2 % Br₂ en volume). On peut alors utiliser deux traitements chimiques de la surface différents pour favoriser ou non la présence d'un oxyde natif :

— l'oxyde natif résiduel est partiellement éliminé par immersion dans HF (49 %), 3 min. à température ambiante [6-8]. Ce traitement est référencé par la suite comme « traitement HF » ;

— un oxyde natif continu et stable est obtenu par l'immersion dans le mélange NH₄OH (28 %), H₂O₂ (30 %), H₂O (5, 1, 100) en volume pendant 5 min. à 80 °C [8]. Ce traitement sera référencé « traitement NH₄OH » dans la suite de l'article.

Chaque échantillon subit l'un des deux traitements immédiatement avant son introduction dans l'enceinte de dépôt d'isolant.

L'isolant Al₂O₃ est déposé par trois techniques différentes afin de mettre en évidence les effets éventuels du mode de dépôt sur les propriétés électroniques de l'interface Al₂O₃-InP.

Ces trois techniques sont les suivantes :

— pulvérisation ionique réactive : l'isolant est obtenu en pulvérisant une cible d'aluminium à l'aide d'un canon à ions utilisant un mélange O₂ + N₂. Cette technique a été décrite et utilisée avec succès pour l'élaboration de structures MIS sur Si à basse température [9] ;

— évaporation d'alumine au canon à électrons : on utilise un canon d'une puissance nominale de 4 kW évaporant une charge de cristaux CERAC (Al₂O₃ : 99,8 %). Cette technique a déjà été utilisée par ailleurs pour la fabrication de structures MIS sur InP [10] et de transistors MISFET sur InP semi-isolant [11] ;

— évaporation thermique réactive d'aluminium sous pression partielle d'oxygène : un flux d'aluminium issu d'une cellule d'évaporation réagit avec l'oxygène introduit au voisinage du substrat et forme l'alumine sur celui-ci.

Les conditions expérimentales relatives à ces trois techniques et les caractéristiques typiques des isolants déposés sont rassemblées dans le tableau I. Après dépôt de l'isolant, les structures sont recuites 30 min. à 300 °C sous flux d'azote. Pour les caractérisations électriques, une diode Métal-Isolant-Semiconducteur temporaire est réalisée à l'aide d'une sonde à capillaire de mercure établissant un contact métallique de diamètre 0,75 mm à la surface de l'isolant.

3. Caractéristiques $C(V)$ et $G(V)$.

3.1 ISOLANT DÉPOSÉ PAR PULVÉRISATION IONIQUE. — Les structures MIS réalisées par pulvérisation ionique réactive présentent une capacité indépendante de la tension et de la fréquence. Cette caractéristique indique une fixation du niveau de Fermi en surface du semi-conducteur, vraisemblablement entre la bande de conduction et le milieu de la bande interdite. Comme ce résultat n'a pas été observé avec les autres techniques de dépôt, pour des substrats préparés de manière identique (voir plus loin, § 3.2), on en déduit qu'il est imputable à la technique de dépôt utilisée. Nous attribuons cet effet à une dégradation de la surface du semi-conducteur par les ions du faisceau rétrodiffusés par la cible. Farrow [12] a mis en évidence la dégradation de la surface d'InP soumise à une dose de 10^{16} at./cm² d'ions argon de 500 eV. Cet auteur observe la formation d'îlots d'indium d'environ 150 Å de diamètre uniformément répartis sur la surface de l'échantillon. Bien que nous n'ayons pas vérifié expérimentalement la présence d'agrégats d'indium, nous supposons qu'un état comparable de la surface de nos échantillons est à l'origine des mauvaises caractéristiques $C(V)$ observées.

3.2 ISOLANT DÉPOSÉ PAR LA TECHNIQUE D'ÉVAPORATION AU CANON À ÉLECTRONS. — La figure 1 montre les caractéristiques $C(V)$ obtenues pour le traitement HF. On observe une forte dispersion en fréquence des caractéristiques attribuée à une forte densité d'états d'interface. La figure 2 montre les caractéristiques

Fig. 1. — Caractéristiques capacité-tension (en haut) et conductance-tension (en bas) des échantillons préparés en utilisant la procédure de nettoyage HF et pour les fréquences de mesure : 100 kHz (traits pleins), 10 kHz (traits interrompus), 1 kHz (traits mixtes). La boucle d'hystérésis est seulement figurée sur la caractéristique 100 kHz.

[Capacitance-voltage (top) and conductance-voltage (bottom) characteristics for the samples prepared using the cleaning procedure HF and for the following frequencies : 100 kHz (full line), 10 kHz (dashed line), 1 kHz (dotted and dashed line). The hysteresis loop is only shown for the 100 kHz characteristic.]

Fig. 2. — Caractéristiques capacité-tension (en haut) et conductance-tension (en bas) des échantillons préparés en utilisant la procédure de nettoyage NH_4OH et pour les fréquences de mesure : 100 kHz (traits pleins), 10 kHz (traits interrompus), 1 kHz (traits mixtes). La boucle d'hystérésis est seulement figurée sur la caractéristique 100 kHz.

[Capacitance-voltage (top) and conductance-voltage (bottom) for the samples prepared using the cleaning procedure NH_4OH and for the following frequencies : 100 kHz (full line), 10 kHz (dashed line), 1 kHz (dotted and dashed line). The hysteresis loop is only shown for the 100 kHz characteristic.]

obtenues pour le traitement NH_4OH . La capacité mesurée à saturation pour $V_G > 0$, ne présente pas de dispersion significative. En outre, elle est égale à la capacité obtenue dans les mêmes conditions sur une structure MIS sur silicium de type n réalisée en même temps. On peut donc en conclure que le régime d'accumulation est atteint pour le traitement NH_4OH . D'autre part, le traitement HF conduit à une dispersion en fréquence élevée dans les zones d'accumulation et de déplétion. Ceci est confirmé par une conductance élevée des échantillons traités HF par rapport aux échantillons traités NH_4OH (cf. Figs. 1 et 2). Dans les deux cas, nous avons estimé la densité moyenne d'états d'interface, N_{ss} , à partir du décalage en tension ΔV_{12} nécessaire pour obtenir une même valeur de la capacité de la structure MIS lorsqu'on passe de la fréquence f_1 à la fréquence f_2 :

$$N_{ss} = \frac{(\Delta V_{12} - \Delta\psi_s)}{q \cdot \Delta\psi_s} \cdot \frac{C_{ox}}{S}$$

où C_{ox} est la capacité de la couche isolante de la structure testée (≈ 200 pF),

S la surface de la structure ($4,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$),

T la température absolue (300 K),

k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

où la variation du potentiel de surface $\Delta\psi_s$ s'exprime par :

$$\Delta\psi_s = (k_B T/q) \ln (f_1/f_2).$$

Pour l'échantillon de la figure 2 (traitement NH_4OH) :

$$\Delta V_{12} = 0,3 \text{ V entre } f_1 = 100 \text{ kHz et } f_2 = 1 \text{ kHz}$$

soit

$$N_{ss} = 4 \times 10^{11} \text{ états/eV/cm}^2.$$

Dans le cas de la figure 1 : (traitement HF) :

$$\Delta V_{12} \approx 4 \text{ V entre } f_1 = 100 \text{ kHz et } f_2 = 1 \text{ kHz}$$

soit

$$N_{ss} \approx 1 \times 10^{13} \text{ états/eV/cm}^2.$$

3.3 ISOLANT DÉPOSÉ PAR ÉVAPORATION THERMIQUE RÉACTIVE. — Les résultats obtenus en déposant l'alumine par évaporation thermique d'aluminium en présence d'une pression partielle d'oxygène sont essentiellement semblables à ceux décrits dans le paragraphe précédent pour l'évaporation directe d'alumine, avec les mêmes différences entre les traitements HF et NH_4OH . La figure 3 montre, par exemple, les résultats obtenus après traitement HF.

3.4 ANALYSE. — Les résultats obtenus montrent que, indépendamment du mode de dépôt utilisé, à condition que celui-ci soit suffisamment « doux » pour ne pas introduire de dégradation irrémédiable de l'interface, la présence d'un oxyde natif stable constitue un moyen efficace pour réduire la densité d'états d'interface rapides. Pour confirmer cette hypothèse, nous

Fig. 3. — Paramètres identiques à ceux de la figure 1 pour des échantillons obtenus par évaporation thermique réactive.

[Same parameters as in figure 1 for samples obtained by reactive thermal evaporation.]

avons réalisé une expérience complémentaire dans laquelle nous avons cherché à provoquer d'une autre façon la formation d'un oxyde natif. Pour cela, un échantillon traité HF a été soumis à un flux d'oxygène pendant 2 h à 100 °C. Les figures 4a et 4b montrent les résultats comparés pour cet échantillon et pour un autre échantillon ayant subi le traitement NH_4OH (pour le même dépôt d'isolant réalisé par évaporation au canon à électrons). On constate que l'échantillon ayant subi une exposition à l'oxygène présente moins de dispersion en fréquence qu'un échantillon traité HF uniquement (Fig. 1) et que ses caractéristiques se rapprochent de celles obtenues avec le traitement NH_4OH . Il semble donc que la formation d'une mince couche d'oxyde thermique, probablement InPO_4 , [13] conduise comme l'oxyde natif chimique à une réduction de la densité d'états d'interface rapides.

4. Conclusion.

On a montré que pour réaliser des structures MIS sur InP, il est nécessaire d'utiliser une technique de dépôt d'isolant suffisamment douce pour éviter de « dégrader mécaniquement » la surface pendant le processus de dépôt par rupture de nombreuses liaisons In-P. D'autre part, la présence d'oxyde natif chimique ou thermique paraît favorable pour réduire la densité d'états d'interface rapides. En supposant que ces résultats observés sur InP de type n soient identiques sur InP de type p et sachant que la mobilité effective μ_{eff} des électrons dans le canal d'un transistor MISFET est inversement proportionnelle à la densité d'états d'interfaces au voisinage de la bande de conduction [6], on doit s'attendre à une augmentation de μ_{eff} en passant du traitement de substrat HF au traitement

Fig. 4. — Caractéristiques capacité-tension des structures MIS obtenues pour deux préparations différentes de la surface d'InP et la même couche isolante d'alumine évaporée sous pression partielle d'oxygène de 10^{-5} torr : a) procédure chimique HF suivie d'une oxydation thermique; b) procédure chimique NH_4OH . Fréquences de mesure : 100 kHz (traits pleins), 10 kHz (traits interrompus), 1 kHz (traits mixtes).

[Capacitance-voltage characteristics for MIS structures obtained using two different procedures for the preparation of InP surface and with the same alumina insulating layer deposited under an oxygen partial pressure of 10^{-5} torr : a) HF chemical procedure followed by a thermal oxidation; b) NH_4OH chemical procedure. Measurement frequencies : 100 kHz (full line), 10 kHz (dashed line), 1 kHz (dotted and dashed line).]

NH_4OH . Cependant s'il s'avère que la présence d'oxyde natif est sans conteste à l'origine de la dérive du courant de drain des transistors MISFET sur InP, on se trouvera alors confronté à deux difficultés technologiques majeures :

— l'élimination de l'oxyde natif de la surface de l'InP : cette opération n'a pu être menée à bien jusqu'à ce jour dans les conditions requises pour la fabrication de structures MIS sur substrat d'InP ;

— mise en œuvre de nouvelles méthodes de neutralisation des états rapides de surface.

Remerciements.

Les auteurs remercient vivement Mrs J. L. Perrossier et C. Santinelli pour leur participation à la fabrication des échantillons. Le Centre National d'Etude des Télécommunications de Lannion est également remercié pour la fourniture des substrats d'InP utilisés dans cette étude. Cette recherche était conduite dans le cadre du GRECO « Physique et Technologie des Dispositifs à Semiconducteurs Composés III-V » et d'un contrat DAI n° 82.35.178.00.790.75.00.19.

Tableau I. — T_s : température du substrat pendant le dépôt d'isolant, V : vitesse de dépôt de l'isolant.

Techniques de dépôt	Conditions de dépôt	Résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$	Champ de claquage $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$
Pulvérisation ionique réactive	gaz pulvérisant : ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) courant d'ions : 500 μA ; énergie : 5 keV ; cible Al $P = 5 \times 10^{-6}$ à 10^{-5} torr pendant dépôt $T_s = 200^\circ\text{C}$ $V = 1\,000 \text{ \AA/h}$	$> 10^{14}$	10^6
Evaporation au canon à e^-	$P = 10^{-6}$ à 10^{-5} torr pendant dépôt $T_s = 150^\circ\text{C}$ - 200°C $V = 3\,600 \text{ \AA/h}$	10^{14}	10^6
Evaporation thermique d'Al sous P_{O_2}	$T_{\text{Al}} = 1\,100^\circ\text{C}$ $P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ torr $T_s = 270^\circ\text{C}$ $V = 1\,000 \text{ \AA/h}$	10^{14}	10^6

Bibliographie

- [1] MESSICK, L., *Solid State Electron.* **23** (1980) 551.
- [2] LILE, D. L. et COLINS, D. A., *IEEE Trans. E.D.* **29** (1982) 842.
- [3] OKAMURA, M. et KOBAYASHI, T., *Japan. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 2151.
- [4] OKAMURA, M. et KOBAYASHI, T., *Electron. Lett.* **17** (1981) 941.
- [5] LILE, D. L. et TAYLOR, M. J., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 260.
- [6] HIROTA, Y., OKAMURA, M., KOBAYASHI, T., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 536.
- [7] PANDE, K. P., SHEN, C. C., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 749.
- [8] GUIVARC'H, A., L'HARIDON, H., PELOUS, G., HOLINGER, G. et PERTOSA, P., à paraître dans *J. Appl. Phys.*
- [9] BLANCHET, R., GARRIGUES, M., VIKTOROVITCH, P., (1983), 11/13 avril, Eindhoven (NL), INFOS 83.
- [10] FAVENNEC, P. N., LE CONTELLEC, M., L'HARIDON, H., PELOUS, G., RICHARD, J., *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 807.
- [11] HENRY, L., LECROSNIER, D., L'HARIDON, H., PAUGHAM, J., PELOUS, G., RICHOU, F., SALVI, M., *Electron. Lett.* **18** (1982) 102.
- [12] FARROW, R. F. C., *Thin Solid Films* **80** (1981) 197.
- [13] WAGER, J. F. et WILMSEN, C. W., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5789.
- [14] KRAWCZYK, S., SAUTREUIL, B., VIKTOROVITCH, P., ce même numéro.