Etude des structures MIS sur InP réalisées avec une double couche anodique

E. Jalaguier, J. Joseph, Y. Robach, E. Bergignat, G. Hollinger

► To cite this version:

E. Jalaguier, J. Joseph, Y. Robach, E. Bergignat, G. Hollinger. Etude des structures MIS sur InP réalisées avec une double couche anodique. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (8), pp.885-890. 10.1051/rphysap:01987002208088500 . jpa-00245628

HAL Id: jpa-00245628

<https://hal.science/jpa-00245628>

Submitted on 1 Jan 1987

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

19.60E — 68.55N — 73.40Q

Etude des structures MIS sur InP réalisées avec une double couche anodique

E. Jalaguier, J. Joseph, Y. Robach, E. Bergignat (*) et G. Hollinger (*)

(*) Laboratoire de Physicochimie des Interfaces, UA CNRS 404, Ecole Centrale de Lyon, 69131 Ecully Cedex, France

(*) Laboratoire d'Electronique UA CNRS 848, Ecole Centrale de Lyon, 69131 Ecully Cedex, France

(Reçu le 16 janvier 1987, révisé le 12 mars 1987, accepté le 13 mars 1987)

Résumé. — Des composants MISFET de bonne qualité sont obtenus avec une double couche alumine-oxyde natif comme isolant de grille. Dans cet article, la loi de croissance de ces deux couches et la composition chimique de l'oxyde interfacial sont étudiées par ellipsométrie et XPS. L'oxyde natif est très proche de $\text{In}(\text{PO}_3)_3$. La comparaison des courbes capacité-tension montre que l'oxyde interfacial doit être plus épais que 5 nm pour obtenir de bonnes propriétés électriques.

Abstract. — High quality InP MISFET's with Al_2O_3 /native oxide double layer as gate insulator have been reported. In this paper, the oxide growth law of the double layer and the chemical composition of the interfacial oxide are studied using ellipsometry and XPS. The native oxide is found to be very similar to $\text{In}(\text{PO}_3)_3$. Capacitance-voltage measurements revealed that the thickness of this interfacial oxide must be thicker than 5 nm to obtain the best electrical properties for the interface.

1. Introduction.

Depuis que la faisabilité des transistors à effet de champ à grille isolée (MISFET) a été démontrée, plusieurs méthodes d'élaboration ont été explorées. Parmi celles-ci, des travaux récents [1-2] ont montré que l'on pouvait, avec des oxydes rapportés riches en phosphore, obtenir des interfaces semi-conducteur-isolant ayant de bonnes propriétés électriques. De la même façon, si on parvient à contrôler leur composition, l'utilisation des oxydes natifs (obtenus par oxydation du substrat) paraît intéressante, car l'interface semi-conducteur oxyde est obtenu dans le substrat, donc loin des défauts et de la contamination de la surface de départ. Mais ces oxydes ont généralement des propriétés électriques médiocres (faible résistivité et champ de claquage), il est donc nécessaire d'ajouter une deuxième couche de diélectrique. Ce dépôt effectué sur une couche d'oxyde plus stable que le semi-conducteur est plus facile à réaliser.

Il est possible, par une méthode originale d'oxydation anodique, d'obtenir directement cette double couche. Dans cette méthode [3-6], on commence par oxyder une couche d'aluminium déposée sur le semi-conducteur, puis on poursuit par l'oxydation du substrat sous la couche d'alumine. Les résultats déjà publiés [3-6] montrent que l'on peut ainsi obtenir des

composants ayant de bonnes propriétés électriques : grande mobilité d'électrons [$1\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^2\text{ V.s}$] et faible dérive du courant de drain.

Il nous a paru intéressant d'analyser cette méthode car la détermination de la nature de l'oxyde et de son épaisseur doit permettre de mieux comprendre l'influence des oxydes sur les propriétés électriques de l'interface InP. Nous allons nous intéresser dans cet article à trois aspects encore peu connus : quel est le mécanisme de l'oxydation et quelles sont les vitesses de croissance des oxydes, quelle est la nature de l'oxyde d'interface, quelle est l'influence de l'épaisseur de l'oxyde d'interface sur les propriétés électriques.

2. Elaboration.

Les substrats d'InP type n non intentionnellement dopés ($4 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$) d'orientation (100) sont d'abord polis (brome méthanol dilué) et dégraissés. Avant l'introduction dans le bâti de dépôt, l'oxyde résiduel est enlevé avec une solution d'acide fluorhydrique diluée à 5 %. Pour obtenir une bonne adhésion du film d'aluminium il faut surtout éviter la présence d'eau mais la faible réoxydation du substrat n'est pas gênante. L'aluminium est alors déposé par évaporation thermique sous un vide de 6×10^{-6} torr, avec une vitesse de dépôt d'environ

1,5 nm/s. Ensuite, on effectue un recuit à 250 °C pendant 30 min sous « forming gaz » pour obtenir une bonne adhésion du film pendant l'oxydation.

Pour l'oxydation, il est nécessaire de réaliser un contact électrique sur la face arrière de l'échantillon. Ce contact dont la qualité n'est pas critique est réalisé avec un mélange Indium-Gallium.

L'électrolyte d'oxydation est une solution AGW (Acide, Glycol, Water) [7] qui permet d'obtenir des oxydes homogènes, celle-ci est constituée d'une solution aqueuse d'acide tartrique à 3 % tamponnée par de l'ammoniaque à pH neutre, à laquelle on ajoute du propylène glycol dans la proportion 1/9 en volume [6-7]. L'oxydation s'effectue en maintenant un courant constant (0,2 mA/cm²) dans la cellule électrochimique constituée par la structure (Al/InP) comme anode et une cathode en platine. La croissance de l'oxyde peut être contrôlée par l'enregistrement de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps. La figure 1 représente une courbe de croissance typique. La partie AB de la courbe correspond à l'oxydation de l'aluminium, celle-ci s'effectue dans l'obscurité, et se traduit par une croissance linéaire de la tension en fonction du temps [5]. La fin de l'oxydation de l'aluminium se manifeste par un saut de potentiel (courbe BB'). Sur les semi-conducteurs faiblement dopés ($N <$

Fig. 1. — Courbe typique de la tension au borne de la cellule en fonction du temps pendant une oxydation.

[Typical cell voltage vs. time during anodization.]

10^{17} cm^{-3}) une forte illumination (qui génère les trous à la surface du semi-conducteur) est nécessaire pour poursuivre l'oxydation. Lors de l'illumination la tension aux bornes de la cellule diminue (courbe B' B'') pour recommencer à croître (courbe B'' C). Cette variation linéaire de la tension correspond à la croissance de l'oxyde interfacial.

Afin de déterminer le mécanisme d'oxydation et les lois de croissance (épaisseur en fonction de la tension aux bornes de la cellule) pour l'alumine et l'oxyde d'interface, nous avons effectué un suivi ellipsométrique de l'oxydation. La mesure est effectuée *in situ* dans une cellule électrochimique munie de fenêtre de quartz [8] avec un laser He-Ne (longueur d'onde 632,8 nm) pour un angle d'incidence de 70°.

La figure 2 représente la trajectoire du point (Ψ , Δ) pendant l'oxydation d'une double couche. En utilisant un modèle à deux couches planes et homogènes, il est possible d'interpréter cette trajectoire.

Fig. 2. — Trajectoire ellipsométrique correspondant à l'oxydation de la double couche. Les croix représentent les points expérimentaux.

[Ellipsometric trajectory corresponding to the double layer oxidation. The experimental results are represented by crosses.]

Examinons d'abord le segment AB correspondant à l'oxydation de l'aluminium. Le point de départ A correspond à une couche d'aluminium de 40 nm, le point B, fin de l'oxydation de la première couche, correspond à une couche d'alumine d'indice 1,64 et de 80 nm d'épaisseur. Sur la trajectoire ellipsométrique les trois points B, B' et B'' de la courbe de croissance (Fig. 1) sont pratiquement confondus. La trajectoire entre les points A et B traduit la croissance d'une couche d'alumine d'épaisseur d_2 située au-dessus d'une couche d'aluminium pas encore oxydée d'épaisseur d_1 . Les indices optiques de l'aluminium (1,63, -7,54) et de l'alumine (1,64)

étant connus on peut, par le calcul, associer un couple (d_1, d_2) à chaque point du plan (Ψ, Δ) , ce qui permet d'obtenir l'épaisseur d'aluminium et l'épaisseur d'alumine pour chaque point de mesure. L'analyse de la trajectoire AB permet de constater que l'oxydation se fait à partir de la surface de l'aluminium, avec une vitesse de 1,5 nm par volt, soit, puisque la courbe $V(t)$ est linéaire, 8 nm par minute. Le rapport de l'épaisseur de l'alumine et l'aluminium consommé a une valeur constante proche de 2.

La partie BC de la trajectoire correspondant à la croissance de l'oxyde natif d'épaisseur d_3 sous la couche d'alumine. L'oxyde étant transparent pour la longueur d'onde de mesure l'indice optique est réel ; pour chaque valeur de cet indice, il est possible de tracer une courbe théorique correspondant à l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde natif d_3 . La comparaison de ces courbes théoriques et des résultats expérimentaux montre que si le début de la croissance correspond assez bien à une couche d'indice compris entre 1,55 et 1,65 il est impossible d'ajuster un modèle à deux couches homogènes pour des épaisseurs supérieures à 10 nm. Ceci indique que les oxydes plus épais ne sont pas homogènes et/ou que les interfaces ne sont plus plans. En prenant un indice moyen de 1,6, représenté par une trajectoire continue sur la figure, on déduit que la vitesse de croissance de cet oxyde est de 1 nm/V, soit 7 nm par minute.

En utilisant ces résultats, il est donc possible de contrôler l'épaisseur respective des deux couches par le simple examen de la courbe $V(t)$ de la croissance.

3. Caractérisation de l'oxyde d'interface.

Dans un précédent article [9], nous avons fait une étude systématique des oxydes existant sur la surface de l'InP en utilisant la spectroscopie de photoélectrons XPS. Nous avons montré que l'identification de ces oxydes pouvait être ambiguë sinon impossible sur la seule base de la mesure des énergies des niveaux de cœur car des composés différents peuvent avoir des énergies de niveaux In 3d et P 2p très voisines. Par contre la mesure des spectres de la bande de valence permet une bonne identification lorsqu'elle s'accompagne de comparaisons avec les résultats de composés cristallins définis.

L'identification chimique, par une technique de surface comme l'XPS, d'un oxyde interfacial enterré sous une couche d'alumine de ~ 100 nm a posé un réel problème expérimental. L'élimination de l'alumine par pulvérisation d'ions Ar^+ ne peut être utilisée puisqu'il est connu [9] que le bombardement d'ions peut modifier la composition chimique des oxydes d'InP. Nous avons utilisé une procédure consistant à dissoudre pas à pas l'alumine dans une solution de HF très diluée (0,01 %) jusqu'à ce que les signaux XPS de l'oxyde natif apparaissent et que

ceux de l'alumine disparaissent. Une difficulté additionnelle provenait des différences dans les vitesses de dissolution, faibles pour l'alumine et grandes pour l'oxyde interfacial. La figure 3 représente les spectres des niveaux $\text{O}1s$ et des bandes de valence pour l'oxyde interfacial et l'étalon vitreux $\text{In}(\text{PO}_3)_3$. Les intensités relatives des pics de cœur ont permis d'établir que les rapports atomiques P/In et O/P étaient voisins de 3. L'allure asymétrique du pic $\text{O}1s$ et la double structure dans la bande de valence sont autant de signatures de la présence d'un phosphate condensé $\text{In}(\text{PO}_x)_y$ — avec x et y voisins de 3 — (caractérisé par des oxygènes portant des tétraèdres PO_4) très similaire au composé défini $\text{In}(\text{PO}_3)_3$. Ce même type d'oxyde se retrouve aussi vers l'interface oxyde-InP dans le cas où InP est oxydé anodiquement.

Fig. 3. — Spectre XPS des niveaux $\text{O}1s$ et des bandes de valence de l'oxyde natif interfacial et de $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ vitreux.

[XPS $\text{O}1s$ core level and valence band spectra for the interfacial oxide and vitreous $\text{In}(\text{PO}_3)_3$.]

Notons que nos conclusions sont apparemment en désaccord avec celles formulées par T. Hwang *et al.* [10] puisque les auteurs proposent la présence d'un mélange $\text{InPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ dans un rapport voisin de 1. Cependant Hwang *et al.* ont utilisé uniquement la spectroscopie des niveaux de cœur pour analyser l'oxyde interfacial et cela après élimination de l'alumine par pulvérisation ionique. Il est clair qu'avec de telles conditions expérimentales, une information chimique fiable sur la nature de l'oxyde ne peut être obtenue. Par contre, une information sur la composition atomique reste possible et la composition trouvée $\text{InPO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{InP}_3\text{O}_9$ est tout à fait cohérente avec nos résultats.

4. Propriétés électriques.

D'après les études déjà publiées [3-6], on sait que le composant obtenu avec une épaisseur d'oxyde interfacial de 10 nm présente une faible densité d'états d'interface dans la partie supérieure de la bande interdite. Mais l'influence de l'épaisseur de l'oxyde

interfacial sur les propriétés électriques n'a jamais été étudiée. Pour étudier cet effet nous avons utilisé deux méthodes : d'une part l'étude par $C(V)$ d'une série d'échantillons de différentes épaisseurs, d'autre part la mesure de la photoluminescence intégrée *in situ* pendant l'oxydation.

Nous avons donc réalisé une série de quatre échantillons ayant tous 70 nm d'alumine mais avec une épaisseur d'oxyde natif variable (0, 2, 4, 6 nm). Les épaisseurs sont estimées à partir de la variation de tension après le saut en utilisant la loi de croissance déterminée par ellipsométrie. Tous les échantillons ont été recuits à 350 °C pendant 30 min sous azote. Pour caractériser ces échantillons, nous avons effectué une mesure de la capacité différentielle en fonction de la tension $C(V)$ pour trois fréquences : 1, 10 et 100 kHz. Les résultats sont représentés sur la figure 4. L'examen de ces courbes permet de faire plusieurs remarques.

1) La dispersion en fréquence est faible. Sur la figure 4, elle n'est représentée que sur le retour du balayage en tension.

2) Toutes les courbes présentent une hystérésis de sens horaire due probablement à l'injection de charges. La largeur de l'hystérésis diminue fortement lorsque l'épaisseur d'oxyde interfacial augmente. Par exemple, dans la région de désertion, on passe de 3 V pour une épaisseur nulle à 0,5 V pour l'épaisseur la plus grande.

3) En comparant les courbes correspondant au balayage aller vers les potentiels négatifs pour les quatre épaisseurs, on constate que lorsque l'épaisseur augmente la caractéristique se décale vers les potentiels négatifs avec une décroissance plus brutale. Ceci montre que la densité d'états d'interface diminue avec l'épaisseur de l'oxyde dans la partie supérieure de la bande interdite.

On constate donc que la croissance de l'oxyde interfacial, diminue simultanément la densité d'états rapides (la modulation du potentiel de surface est plus grande) et la densité d'états lents (l'hystérésis diminue).

Des études récentes ayant montré [11] qu'il y avait une corrélation entre l'intensité de la photoluminescence intégrée et la densité d'états d'interface nous avons mesuré cette intensité pendant la croissance de l'oxyde interfacial. La mesure est faite par réflexion directement dans la cellule d'oxydation. L'excitation est réalisée avec un laser argon à 514 nm, la détection est faite à travers un filtre par une photodiode silicium. La mesure est faite pour un ensemble discret d'épaisseurs, la tension d'oxydation étant alors interrompue.

Les résultats sont représentés sur la figure 5. Le point de départ correspond au point B des courbes de croissance (Fig. 1 et 2) pour lequel l'épaisseur d'oxyde interfacial est pratiquement nulle. On

Fig. 4. — Courbes capacité-tension pour différentes épaisseurs d'oxyde interfacial. Respectivement 0, 2, 4 et 6 nm pour A, B, C et D. La vitesse de balayage est de 100 mV/s.

[Capacitance-voltage curves for different thicknesses of interfacial oxide. Respectively 0, 2, 4 and 6 nm for A, B, C and D. The sweep rate is 100 mV/s.]

constate bien au début une augmentation de l'intensité du signal de photoluminescence avec l'épaisseur, ce qui traduit une diminution des états participant aux recombinaisons non radiatives. Mais après une épaisseur de 2,5 nm, l'intensité décroît pour atteindre rapidement un plateau dont la valeur est inférieure à la valeur de départ.

Bien que ce résultat, qui est très reproductible, confirme le rôle bénéfique de l'oxyde interfacial sur la densité d'état, il doit être utilisé avec prudence pour la réalisation des composants. D'abord les états d'interface sondés par la photoluminescence ne sont pas nécessairement confondus avec ceux qui nuisent au fonctionnement du MIS. Ensuite ce résultat est obtenu sur une structure fraîche avant les recuits, or

Fig. 5. — Evolution de la photoluminescence intégrée pendant la croissance de l'oxyde interfacial.

[Evolution of the integrated photoluminescence during anodic growth of the interfacial oxide.]

l'analyse de l'évolution des $C(V)$ au cours des recuits montre que ceux-ci jouent un grand rôle sur les propriétés électriques du composant fini.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes montrent que la densité d'états d'interface diminue quand l'épaisseur de l'oxyde augmente jusqu'à une valeur voisine de 5 nm, au-delà de cette valeur, l'amélioration est moins évidente. En effet, l'intensité de photoluminescence diminue, l'analyse de l'ellipsométrie *in situ* montre que l'interface est moins bien définie, et, selon des résultats préliminaires, il semble que les caractéristiques $C(V)$ se dégradent.

5. Conclusion.

Par l'étude *in situ* de l'oxydation par ellipsométrie, nous avons montré que l'oxydation s'effectue bien en deux phases séparées : d'abord l'oxydation de

l'aluminium à partir de la surface en contact avec l'électrolyte dont la fin correspond à un saut dans la courbe $V(t)$, puis l'oxydation du substrat sous l'alumine.

L'analyse de l'oxyde d'interface par spectroscopie de photoélectrons (XPS) montre qu'il s'agit d'un phosphate condensé proche de $\text{In}(\text{PO}_3)_3$. Ce résultat confirme le rôle bénéfique de ces phosphates condensés sur l'interface du semi-conducteur. En effet, dans une autre étude [12], nous avons montré que l'on pouvait obtenir directement des phosphates par oxydation d'une surface d'InP. En déposant dessus un isolant (dans notre cas de l'alumine par évaporation), on obtient une capacité MIS ayant de bonnes propriétés électriques. Notons que dans les deux cas : double couche anodique ou oxydation, puis dépôt d'isolant, la structure finale est la même. Ceci montre que les propriétés électriques de l'interface sont directement corrélées à la nature physico-chimique de l'interface. Ces résultats sont en accord avec ceux récemment publiés [2] où l'on montre que le dépôt d'une couche InP_xO_y permet d'obtenir une interface ayant très peu d'états.

L'étude de l'influence de l'oxyde interfacial sur les propriétés électriques montre qu'il est nécessaire d'avoir une épaisseur de phosphate condensé supérieure à 5 nm pour diminuer la densité d'état dans le haut de la bande interdite. D'autre part, il semble qu'il faille limiter cette épaisseur d'oxyde natif, car pour des valeurs plus élevées son homogénéité et la qualité des interfaces se dégradent. Une étude complémentaire pour des épaisseurs supérieures est en cours.

Remerciements.

Nous remercions J. Durand et G. P. Schwartz de nous avoir fourni des échantillons de $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ cristallins et vitreux et J. R. Martin pour l'aide qu'il nous a apportée pour les mesures de photoluminescence *in situ*.

Ce travail a été en partie réalisé avec l'aide du CNET.

Bibliographie

- [1] PANDE, GUTIEREZ, D., K. P., *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 417.
- [2] CHANG, H. L., MEINERS, L. G. et SA, C. J., *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 375.
- [3] SAWADA, T., ISHII, K. et HASEGAWA, H., *J. Appl. Phys. Suppl.* **21** (1981) 397.
- [4] SAWADA, T. et HASEGAWA, H., *Electron. Lett.* **18** (1982) 742.
- [5] SAWADA, T., HASEGAWA, H. et OHNO, H., *Thin Solid Films* **103** (1983) 107.
- [6] SAWADA, T., ITAGAKI, S., HASEGAWA, H. et OHNO, H., *IEEE Electron Device ED* **3** (1984) 1038.
- [7] HASEGAWA, H. et HARTNAGEL, H. L., *J. Electrochem. Soc.* **130** (1976) 713.
- [8] GAGNAIRE, A., JOSEPH, J., ETCHEBERRY, A., *J. Electrochem. Soc.* (à paraître) ;

- GAGNAIRE, A., Thèse d'Etat. Université de Lyon I (juillet 1986).
- [9] HOLLINGER, G., BERGIGNAT, E., JOSEPH, J. et ROBACH, Y., *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1985) 2082.
- [10] HWANG, T., CHANG, R. R., GEIB, K. M. et WILMSEN, C. W., *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 1018.
- [11] KRAWZYK, S., BAILLY, B., SAUTREUIL, B., BLANCHET, R. et VIKTOROVITCH, P., *Electron. Lett.* **20** (1984) 255.
- [12] ROBACH, Y., JOSEPH, J., BERGIGNAT, E., COMMERE, B., HOLLINGER, G. et VIKTOROVITCH, P., *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1281.
-