



Suivi technologique par photoluminescence appliqué à une structure MIS-InP.

A. Mahdjoub⁽¹⁾ et H. Bouredoucen⁽²⁾

⁽¹⁾Département de physique, Centre universitaire Larbi Benmehdi, BP358, O.E.Bouaghi, Algérie.

⁽²⁾Information engineering department, Sultan Qaboos university, PO box 33, Muscat Sultanat of Oman.

e-mail : abdelmah@yahoo.com

Résumé

Des polyphosphates condensés proches de $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ peuvent être obtenus par voie électrochimique. Ces oxydes présentent de bonnes propriétés diélectriques et une structure flexible permettant la passivation de la surface fragile du phosphore d'indium. Ces qualités ajoutées à la faible rugosité d'interface (2 à 3nm) relevée sur ce type de traitement préconisent des applications en microélectronique. Des couches minces (10 à 15nm) de polyphosphates ont été utilisées pour passiver l'interface InP/Isolant. Des spectres de photoluminescence ont été relevés à basse température aux différentes étapes de réalisation de la structure MIS-InP. Des cartographies de photoluminescence à température ambiante permettent de caractériser l'état de surface après chaque étape technologique.

Les résultats obtenus, en accord avec des mesures électriques réalisées dans des travaux antérieurs montrent le rôle bénéfique des phosphates condensés sur les propriétés de la structure MIS-InP. La surface fragile de l'InP résiste mieux au dépôt d'alumine par évaporation thermique. La dégradation de l'interface sous l'effet de recuit répétés est minime jusqu'à des températures de 350°C. La structure est stable dans le temps. La densité d'états d'interface est relativement faible, son minimum est estimé à $10^{11}/\text{eV.cm}^2$ par la méthode de Terman. Le signal de photoluminescence intégrée (à température ambiante) mesuré à la fin du processus technologique, normalisé par rapport à la PL relevée sur InP nu, est de l'ordre de 30% contre 5% pour une surface non passivée. Des défauts profonds radiatifs détectés par photoluminescence spectrale entre 0.95eV et 1.15eV attribués aux complexes impuretés-lacunes de phosphore sont considérablement diminués par la présence de l'oxyde anodique.

Mots clés: Photoluminescence, MIS-InP, oxyde anodique.

Abstract

Condensed phosphates like $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ can be obtained by electrochemical way. These oxides have good dielectric properties and flexibility which permit the passivation of fragile surface of indium phosphide. These properties added to a small roughness (2nm to 3nm) observed in this treatment, preconize applications in microelectronics. Thin films (10nm to 15nm) of same polyphosphates have been used to passivate InP/insulator interface. Photoluminescence spectra have been measured at low temperature in different stages of realization of MIS-InP structure. Photoluminescence cartography at Ambient temperature allows to characterize surface state after every technological stage. The results obtained, in agreement with electrical measurements realized in previous works, show the benefic part of condensed phosphates on MIS-InP properties. The fragile surface of InP resist more during deposition of alumina by thermal evaporation. Interface damages caused by repeated annealing are minim down to 350°C. The structure is stable in time. The interface states density is relatively weak; its minimum is estimate to $10^{11}/\text{eV.cm}^2$ by Terman method. Integrate normalized photoluminescence (at Ambient temperature), measured at the end of technological process, is about 30% versus 5% for non passivated surface. Radiative deep levels detected by spectral PL between 0.95eV and 1.15eV, corresponding to complex defaults (impurities combined to phosphorus vacancies), are substantially neutralized dy anodic oxidation.

Key words : photoluminescence, MIS-InP, anodic oxide.

Introduction

Malgré les propriétés prometteuses du phosphore d'indium, les problèmes qui freinent l'expansion du MISFET-InP sont loin d'être résolus. La passivation de la surface du composé III-V est nécessaire. Différents traitements chimiques ont été étudiés[1-4]. La voie électrochimique utilisées dans plusieurs travaux [5-7] permet un meilleur contrôle du traitement et un large éventail de paramètres d'oxydation qui influent sur les propriétés de l'oxyde obtenu. Des travaux récents ont montré le potentiel passivant de l'oxyde anodique (électrochimique) pour l'interface des structures MIS-InP[8,9].

La caractérisation de l'interface des Structures MIS est généralement basée sur des mesures de capacité à haute fréquence (méthode de Terman) ou en mode quasi-statique (méthode de Berglund). Ces méthodes nécessitent l'utilisation de diélectriques de bonne qualité déposés par des méthodes relativement douces pour préserver la surface fragile de l'InP[10]. Il est donc intéressant de développer de nouvelles méthodes de caractérisation d'interface pour surmonter ces contraintes. La photoluminescence PL est un moyen simple, rapide, ne nécessitant pas de contact, non destructif et sensible à la présence de défauts d'interface[1,10,11]. L'InP étant un semiconducteur à gap direct, le signal de photoluminescence mesuré est très intense même à température ambiante. Un large éventail d'utilisations est possible pour ce moyen de caractérisation : PL spectrale à basse température, cartographie de PL, PL intégrée à température ambiante, PL sous polarisation électrique [10-13]. Si la mise en œuvre de cette méthode de caractérisation est simple et d'utilisation très souple, l'interprétation des mesures relevées reste très délicate. Les différences d'intensité de PL observées sont généralement attribuées aux défauts d'interfaces(ou surfaces) et/ou au potentiel de surface.

L'objectif de ce travail est de suivre les modifications de la photoluminescence (spectrale et cartographie) à travers les différentes étapes technologiques de réalisation d'une structure MIS sur InP traité par voie électrochimique.

Détails expérimentaux

Deux échantillons d'InP type n dopés à $10^{16}/\text{cm}^3$ orientés (100), après nettoyage au trichloréthylène chaud et rinçage au méthanol, ont été décapés au HF à 40% pendant une minute.

Juste après décapage de l'oxyde natif on relève le spectre de PL référence et une cartographie sur l'un des deux échantillons.

Le deuxième a été traité par voie électrochimique, dans une solution AGW formée d'acide orthophosphorique dilué à 3% mélangé à du propylène glycol dans les proportions 1 :2.

L'oxydation anodique du phosphore d'indium est effectuée en mode mixte :

La première phase d'oxydation est galvanostatique ($0.2\text{mA}/\text{cm}^2$) jusqu'à obtenir 20V de tension aux bornes de la cellule d'oxydation, on bascule en régime potentiostatique pour une fin plus douce du traitement. La nature et les propriétés physico-chimique de l'oxyde obtenu ont été étudiés en détail dans des travaux antérieurs[14] : La structure stratifiée est caractéristique de ce type d'oxyde. Une couche superficielle peu épaisse, riche en indium, fortement hydratée présente des propriétés diélectriques médiocres. A l'interface on trouve une couche plus épaisse de phosphates condensés proches de $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ de meilleure qualité.

La couche superficielle dissoute dans du HF dilué à 0.01% pendant 2 min pour laisser une épaisseur finale de 15nm. L'échantillon subit ensuite un recuit à 250°C sous azote pendant 20min pour éliminer les traces d'eau résiduelle.

L'étape technologique suivante consiste à déposer l'isolant (100nm d'alumine) sur les deux échantillons. Le dépôt est réalisé par évaporation thermique au canon à électrons sous vide secondaire et pression partielle d'oxygène. Un recuit à 300°C sous oxygène pendant 30minutes permet de compenser le déficit en oxygène généralement observé pour ce type de dépôt. Un dernier recuit sous 'forming gas' ($\text{H}_2 - \text{N}_2$) à 350°C pendant deux heures a pour but de guérir certains défauts d'interface et améliorer la qualité de la structure.

Pour finir de réaliser la structure MIS-InP des plot l'aluminium semi-transparents permettent éventuellement des mesures de PL sous polarisation.

Les mesures de photoluminescence (spectrale et cartographie) ont été effectuées

après chaque étape technologique et chaque recuit. Une étude comparative entre les différentes mesures permettra de tirer des conclusions concernant l'influence du traitement utilisé sur la qualité de la structure.

2. Résultats et interprétation

• Photoluminescence spectrale

1°) Le spectre référence relevé sur substrat nu est typique d'un échantillon d'InP dopé N [15-17].

Il présente trois pics caractéristiques essentiels figure 1 :

* Le plus intense (P1) situé à 1.41eV est la luminescence proche du gap due aux excitons liés aux impuretés superficielles.

* Le pic (P2) plus large situé à 1.37eV est attribué aux transitions bande-accepteurs ou donneurs-accepteurs.

* La bande (P3) située entre 0.95eV et 1.15eV, aussi connue sous le nom de 'Bande C' est généralement attribuée aux impuretés (Fe, Cu, Mn, Co, Zn...) formant des complexes avec les lacunes de phosphore.

Figure 1

2°) Le spectre relevé après oxydation anodique et recuit dessiccateur présente une allure comparable au précédant avec une diminution considérable des intensités de tous les pics. On note cependant une augmentation du rapport P1/P2. Ce comportement peut être attribué à une forte courbure de bande près de la surface [18] due à des charges négatives contenues dans les phosphates condensés $\text{In}(\text{POx})_y$ anodiques. Effectivement 'y' est généralement supérieur à 3 correspondant à la stœchiométrie [14]. Par ailleurs des mesures de caractéristiques capacitivité-tension C(V) sur des oxydes anodiques plus épais (80nm à 100nm) ont montré un décalage franc vers les tensions positives, ce qui indique une situation de déplétion au repos. Cependant cette constatation n'exclut guère la présence de défauts d'interface (InP-Oxyde) entraînant des recombinaisons non radiatives.

3°) Après dépôt d'isolant sur les deux échantillons, on réalise toute la différence entre une surface protégée par l'oxyde et la surface d'InP nu. La photoluminescence croît considérablement pour l'échantillon traité électrochimiquement alors qu'elle chute

brutalement pour l'échantillon non traité. Il est clair que le dépôt d'alumine par évaporation au canon à électron dégrade considérablement la surface fragile de l'InP. L'augmentation de la luminescence pour l'échantillon traité ne peut être expliquée que par un changement du potentiel de surface dû à une charge globale positive dans l'alumine déposée. Cette charge positive est attribuée au déficit en oxygène généralement relevé pour ce type de dépôt. Un recuit sous oxygène est généralement nécessaire pour améliorer la qualité de l'alumine déposée [9].

4°) Après recuit oxygène à 300°C pendant 30min, l'alumine perd sa charge positive en se rapprochant de la stœchiométrie ce qui modifie encore une fois la courbure de bande à l'interface. L'intensité du pic P1 diminue mais reste appréciable (66% de P1 référence) comparée à celle de l'échantillon témoin (20%). Pour l'échantillon traité, le rapport P1/P3 est comparable à celui du spectre référence, la surface a donc été bien préservée pendant de dépôt.

5°) Des recuits sont généralement utilisés dans le processus technologique pour guérir les défauts d'interface causés par le dépôt d'isolant. Un recuit à 350°C sous 'Forming gas' ($\text{H}_2\text{-N}_2$) pendant deux heures est recommandé [9]. Les spectres de PL relevés sur les deux échantillons ayant subi le même recuit sont représentés dans la figure 2.

Figure 2

On remarque clairement l'effet bénéfique du traitement électrochimique sur la surface du phosphore d'indium. Le rapport P1/P3 est de l'ordre de 6 pour la surface protégée (sa valeur référence est comprise entre 7 et 8) contre seulement 0.1 pour la surface non protégée. L'augmentation du pic P3 après recuits à haute température est généralement attribuée aux lacunes de phosphore et/ou aux défauts complexes combinant impuretés et lacunes [15-17].

Pour expliquer le rôle bénéfique de l'oxyde anodique on peut évoquer deux arguments :

* Les polyphosphates condensés riches en phosphore constituent une barrière de diffusion et limitent la décomposition de l'InP sous l'effet de la température.

* La surface protégée lors du dépôt est moins endommagée, et de ce fait elle est moins vulnérable à l'effet des recuits répétés.

Tableau 1

On a procédé par ailleurs à la fin de notre étude au décapage de l'alumine déposée sur les deux échantillons. La surface traitée est relativement préservée alors que la surface d'InP non traitée présente une couleur blanc-argenté qui témoigne de la présence d'indium métallique en surface et donc d'une dégradation irréversible du phosphore d'indium recuit à haute température.

• Cartographie de photoluminescence

La figure 3 montre quelques cartographies de PL relevées sur des surfaces de 1mm x 1mm repérées sur la surface des deux échantillons.

Figure 3

Le tableau 2 regroupe les valeurs moyennes de PL intégrée mesurée à 300K sur les deux échantillons après chaque étape technologique. La PL est normalisée par rapport au signal référence relevé sur InP nu.

Tableau 2

Il est généralement admis qu'un signal de PL élevé témoigne d'une bonne qualité d'interface [15]. De ce fait on confirme encore une fois le rôle bénéfique du traitement électrochimique sur l'interface InP/alumine. Pour l'échantillon protégé, on conserve près de 30% du signal de PL, alors que pour la surface non protégée le signal de PL chute à moins de 10% après dépôt d'alumine et à moins de 5% après les deux recuits. La surface de l'échantillon traité est plus homogène car l'oxydation anodique déplace l'interface vers le volume du substrat et élimine ainsi beaucoup de défauts de surface (surface enterrée).

Conclusion

Les résultats obtenus par mesure de photoluminescence spectroscopique et cartographie de PL confirment le rôle bénéfique des polyphosphates condensés $\text{In}(\text{PO}_x)_y$ sur la qualité de l'interface d'une structure MIS-InP.

L'oxydation électrochimique permet de déplacer l'interface vers le volume et élimine ainsi beaucoup de défauts de surface pour améliorer de ce fait l'homogénéité et la qualité de celle-ci. L'oxyde anodique protège le substrat fragile d'InP pendant le dépôt d'alumine. Les phosphates condensés riches en phosphore, obtenus par voie électrochimique, font barrière de diffusion et limitent la création de lacunes de phosphore (et défauts complexes liés à celles-ci) pendant les différents recuits.

En perspective, la mesure de photoluminescence sous polarisation permettra d'évaluer la densité d'états d'interface. D'autre part l'étude de différents traitements chimiques par la même méthode sont à envisager.

Remerciements

Tous nos remerciements vont à l'équipe du professeur J. Joseph du LEOM-ECLyon pour l'aboutissement de ce travail.

Bibliographie

- [1] M. Schwartzman, V. Sidorov, D. Ritter and Y. Paz, *Semicond. Sci. Technol.* N°16, (2001), p L68.
- [2] D. Kikuchi and S. Adachi, *Mater. Sci. Eng. B, Solid. Stat. Mater. Adv. Technol.*, N°2, (2000), p133.
- [3] N. Shibata and H. Ikoma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, N°31, (1992), p3976.
- [4] M. P. Besland, S. Jourba, M. Lambrinos, P. Louis, P. Viktorovitch and G. Hollinger, *J. Appl. Phys.*, N°80, (1996), p3100.
- [5] T. Djenizian, G. I. Sproule, S. Moisa, D. Landheer, X. Wu, L. Santinacci, P. Schmuki and M. J. Graham, *Electrochimica Acta*, N°47, (2002), p2733.
- [6] M. P. Besland, Y. Robach and J. Joseph, *J. Electrochem. Soc.*, N°140, (1993), p104.
- [7] P. Schmuki, G. I. Sproule, J. A. Bardwell, Z. H. Lu and M. J. Graham, *J. Appl. Phys.* N°79, (1996), p7303.
- [8] R. R. Sumathi, N. Dharmarasu, S. Arulkumaran, P. Jayavel and J. Kumar, *J. Electron. Mater.* Vol.27(12), (1998), p 1358.
- [9] J. Joseph, A. Mahdjoub and Y. Robach, *Revue Phys. Appl.* N°24, (1989), p189.
- [10] A. Ahaytounf, A. Bath, P. Thevenin and E. Abarkan, *Materials science and engineering B77*, (2000), p67.

- [11] W.D.Chen, X.U.Li, L.H.Duan, X.L.Xie and Y.D.Cui, Appl. Surf. Sci, N°100-101, (1996), p592.
- [12] Y.Zhao, N.Sun, H.Dong, J.Jiao, J.Zhao, T.Sun and L.Lin, Mater. Sci. Engineering, B91-92, (2002), p521.
- [13] H.W.Dong, Y.W.Zhao, H.P.Lu, J.H.Jiao, J.Q.Zhao and L.Y.Lin, Semicon. Sci. Technol. N°17, (2002), p570.
- [14] A. Mahdjoub and M. T. Oucif-khaled, 5th EBIC 11-15 august 2003, Hammamet Tunisia.
- [15] S.K.Krawczyk, M.Garrigues and H.Bouredoucen, J. Appl. Phys. N°60, (1986), p392.
- [16] E.V.K. Rao, N. Duhamel and M. Gauneau, J. Appl. Phys. N°56, (1984), p3413.
- [17] M. Gauneau, R. Chaplain, A. Rupert, E.V.K.Rao and N. Duhamel, J. Appl. Phys. N°57, (1985), p1029.
- [18] R. R. Chang, R. Iyer and D. L. Lille, J. Appl. Phys. N°61, (1987), p1995.

Commentaires des tableaux et figures

Tableau 1 : Résultats de PL spectrale.

Tableau 2 : PL intégrée relevée à 300K à différentes étapes technologiques.

Figure 1 : Photoluminescence spectrale relevée à 77K.

Figure 2 : Photoluminescence spectrale (77K) relevée après recuit à 350°C.

Figure 3 : Cartographies de PL intégrée relevées à 300K.

Tableau 1

	1 ^{er} traitement		Dépôt d'alumine		1 ^{er} Recuit O ₂ - 30min		2 ^o Recuit (H ₂ -N ₂)- 2 h	
	Témoin HF	Oxydé anod ^t	Témoin HF	Oxydé anod ^t	Témoin HF	Oxydé anod ^t	Témoin HF	Oxydé anod ^t
P1 (%)	100	31	22.4	168	20.5	65.9	25.8	57.4
P2 (%)	28	4.6	3.5	23.5	3.4	5.7	4.4	4.2
P3 (%)	13	4.8	3.8	4.5	34.2	7.5	274.7	9.1
P1/P2	3.6	6.7	6.4	7.1	6.0	11.6	5.9	13.7
P1/P3	7.7	6.5	5.9	37.3	0.6	8.8	0.1	6.3

Tableau 2

Echantillons	Traitement initial	Dépôt Al ₂ O ₃ – recuit O ₂	2 ^{er} Recuit H ₂ -N ₂
Témoin HF	100%	5 à 10%	<5%
InP/Oxyde anodique	10 à 20%	30 à 40%	25 à 30%

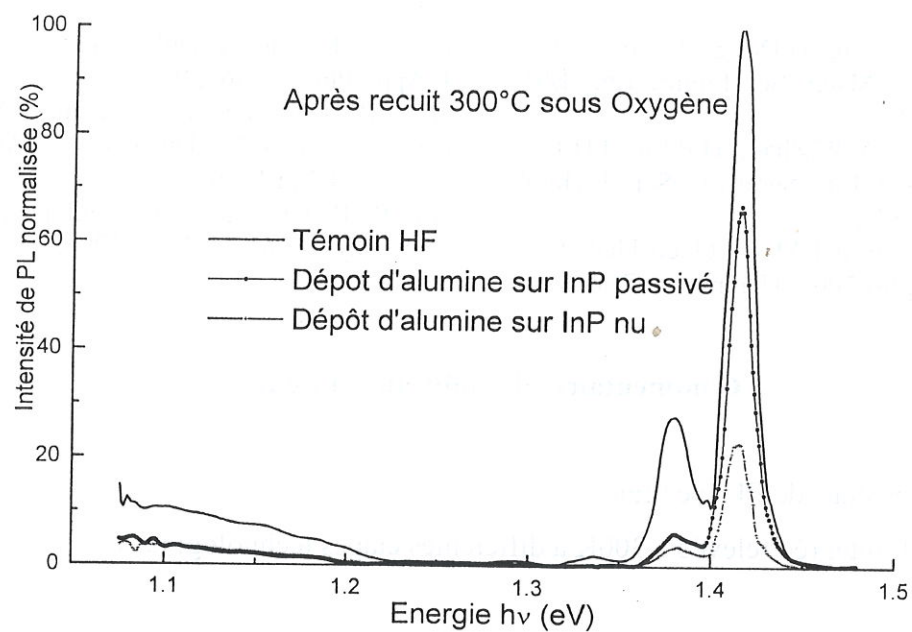


Figure 1

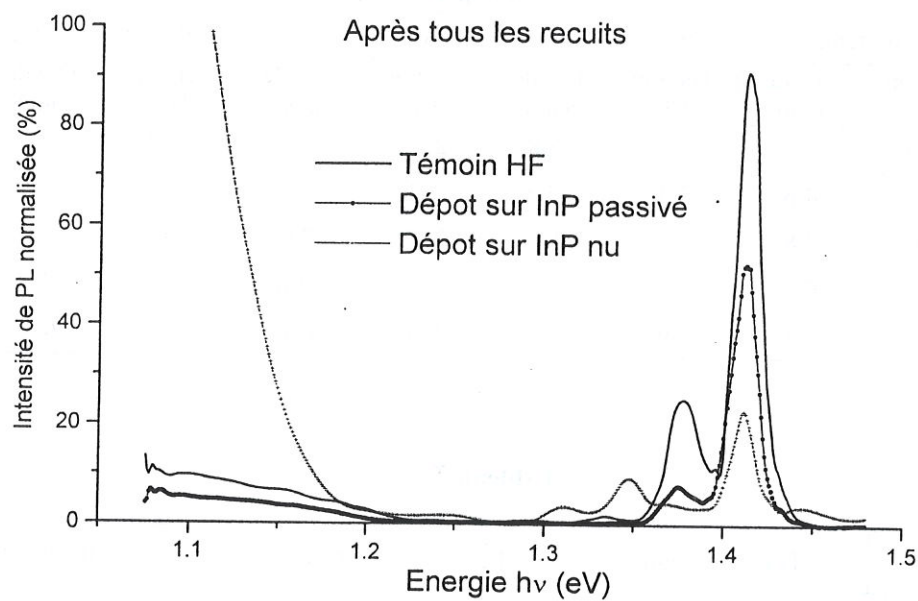
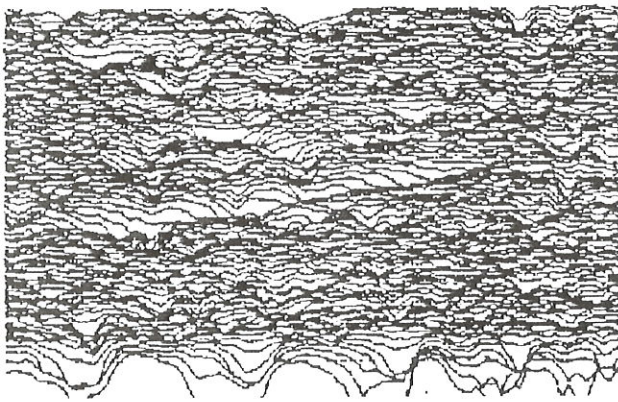
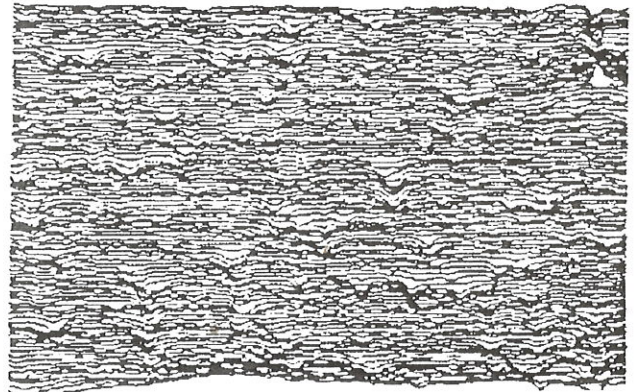


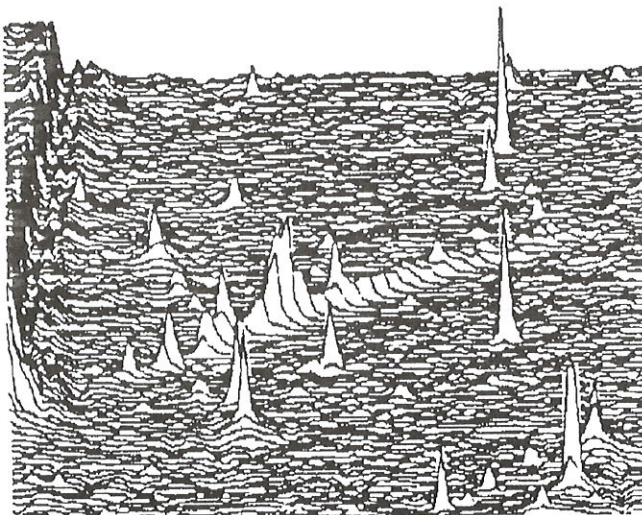
Figure 2



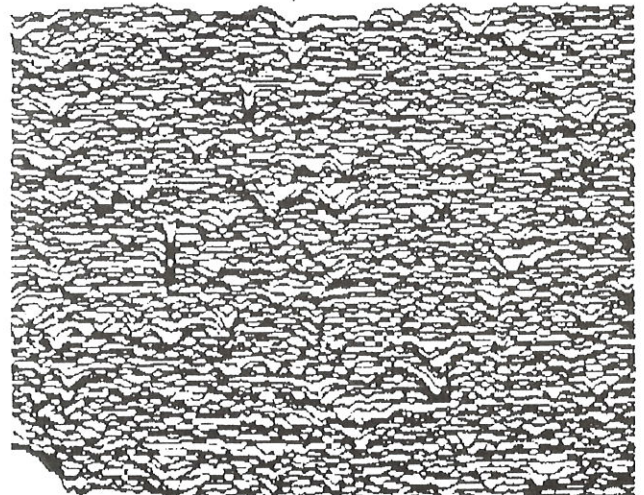
Témoin : InP décapé HF 40%
Pendant 1mn. **PL=100%**



InP oxydé anodiquement. Recuit sous azote
Pendant 30mn à 200°C.
PL = 10 à 20%



Témoin : Dépôt Alumine – Recuit sous oxygène
300°C pendant 30mn.
PL = 5 à 10%



InP passivé par oxydation anodique
Après dépôt d'alumine et recuit oxygène
300°C pendant 30mn.
PL = 30 à 40%

Figure 3