

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 25339

⑤4 Procédé de formation d'une pellicule isolante sur un dispositif semi-conducteur, et dispositif ainsi obtenu, notamment transistor à effet de champ.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 L 21/316, 29/78.

②2 Date de dépôt 28 novembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 28 novembre 1979, n° 154038/79.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 12-6-1981.

⑦1 Déposant : Société dite : SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD., résidant au Japon.

⑦2 Invention de : Kenichi Kikuchi et Hideki Hayashi.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de formation de pellicule isolante sur un substrat semi-conducteur de GaAs. Elle concerne également le dispositif semi-conducteur obtenu à l'aide du procédé.

5 La passivation de la surface d'un substrat de GaAs, réalisée par formation d'une pellicule isolante sur cette surface, est d'une grande importance en ce qui concerne la formation d'un isolant de grille d'un transistor à effet de champ du type MOS (semi-conducteur-oxyde métallique) et la protection des surfaces de
10 différents types de dispositifs électroniques et de dispositifs d'émission et de réception de lumière. Différents procédés ont récemment été proposés pour la formation de ces pellicules isolantes. Ces procédés peuvent être classés grossièrement en deux types : les procédés d'oxydation directe de la surface du substrat de GaAs,
15 et les procédés de formation d'une pellicule isolante distincte sur le substrat.

Le premier procédé comporte, par exemple, l'oxydation thermique, l'oxydation anodique dans un électrolyte, et l'oxydation par plasma, comme cela est décrit par D.N. Butcher et
20 B.J. Sealy, *Electron Lett.*, 13, P. 558 (1977); H Hasegawa et al., *Appl. Phys. Lett.*, 26, p. 567 (1975); R.A. Logan et al., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 120, p. 1385 (1973); A.G. Revesz et K.H. Zaininger, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, p. 606 (1963); O.A. Weinreich, *J. Appl. Phys.*, 37, p. 2924 (1966); T. Sugano et Y. Mori, *J. Electrochem. Soc.*,
25 121, p. 113 (1974); K. Yamasaki et T. Sugano, *Japan J. Appl. Phys.*, 17, p. 321 (1978); F. Koshiga et Y. Sugano, *Thin Solid Films*, 56, p. 39 (1979); N. Yokoyama et al., *Appl. Phys. Lett.*, 32, p. 58 (1978); L.A. Chesler et G.Y. Robinson, "dc plasma anodization of GaAs", *Appl. Phys. Lett.*, 32, p. 60 (1978); R.P.H. Chang et A.K. Sinha, *Appl. Phys. Lett.*, 29, p. 56 (1976); etc. Le deuxième procédé comporte, par exemple, le dépôt chimique sous forme de vapeur, la pulvérisation, le dépôt sous vide, le dépôt par faisceau moléculaire, et la décharge lumineuse, comme cela est décrit par H.W. Becke et J.P. White,
30 *Electronics*, p. 82 (1967); H.W. Becke et al., *Solid State Electron*, 8, p. 813 (1965); L. Messick, *Solid State Electron*, 22, p. 71 (1979);

K. Kamimura et Y. Sakai, *Thin Solid Films*, 56, p. 215 (1979);
 B. Bayraktaroglu, 37th Device Research Conf. Abstract PWP-A3 (1979);
 H.C. Casey et al., *Appl. Phys. Lett.*, 32, p. 678 (1978); W.T. Tsang,
Appl. Phys. Lett., 33, p. 429; etc. Les exemples du matériau iso-
 5 lant comprennent SiO , SiO_2 , Si_3N_4 , $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, SiN , SiON , Al_2O_3 ,
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, PSG, GaN et Ta_2O_5 .

Une des plus importantes propriétés exigées de
 ces sortes de pellicules isolantes est une densité d'états d'inter-
 face suffisamment faible au niveau de la surface entre la pellicule
 10 isolante et le semi-conducteur. Ceci est particulièrement important
 pour un isolant de grille d'un transistor à effet de champ de type MOS,
 parce que la conductance mutuelle est défavorablement réduite si
 la densité d'états d'interface est trop élevée. Si la densité d'états
 d'interface est extrêmement élevée, un transistor à effet de champ MOS
 15 du type inversion ne peut exercer sa fonction, puisque aucune inver-
 sion de surface n'a lieu.

Les procédés mentionnés ci-dessus de formation de
 pellicules isolantes selon la technique antérieure conduisent à
 l'existence d'une densité d'états d'interface élevée entre la pellicule
 20 isolante et le semi-conducteur. Une diode réalisée au moyen de l'un
 quelconque des procédés de la technique antérieure, par exemple les
 diodes réalisées par les procédés décrits dans les publications men-
 tionnées ci-dessus, possède une caractéristique capacité-tension
 telle qu'elle présente une forte hystérésis et a un faible gradient
 25 maximal de variation de capacité, laquelle est elle-même petite, ce
 qui montre clairement que la densité d'états d'interface de la diode
 est élevée. On sait que, si la densité d'états d'interface est suffi-
 samment faible, l'inversion a lieu et, ainsi, la capacité de la diode
 MOS approche le niveau de la capacité de l'isolant aux fréquences qui
 30 sont suffisamment faibles pour permettre une réponse des porteurs mino-
 ritaires. Toutefois, aucune des diodes MOS réalisées au moyen des
 procédés connus dans la technique ne présente une telle augmentation
 de capacité, c'est-à-dire qu'aucune inversion n'a lieu dans ces diodes.

Ainsi, tous les procédés connus de formation
 35 d'une pellicule isolante se sont révélés inaptes à produire une den-
 sité d'états d'interface suffisamment faible entre la couche isolante

et le semi-conducteur, et tous ces procédés sont difficiles à appliquer à la fabrication pratique de dispositifs électroniques.

L'invention a donc pour but de résoudre le problème posé par les inconvénients mentionnés ci-dessus de la
5 technique antérieure, et elle propose à cet effet un procédé permettant de former sur un substrat de GaAs une pellicule isolante possédant une densité d'états d'interface extrêmement basse.

La description suivante, conçue à titre d'illustration de l'invention, vise à donner une meilleure compréhension de
10 ses caractéristiques et avantages; elle s'appuie sur la figure unique suivante, qui consiste en un graphe montrant la caractéristique capacité-tension d'une diode MOS préparée selon le procédé de l'invention.

L'invention améliore le procédé classique dans
15 lequel un substrat de GaAs est revêtu d'une solution alcoolique de SiO_2 et est traité thermiquement. Ce procédé connu amène une densité d'états d'interface élevée entre la pellicule isolante et le substrat, et il a été montré que cette densité d'états d'interface élevée est due à la diffusion du gallium Ga dans la pellicule d'oxyde de silicium SiO_2 pendant le traitement thermique. Ainsi, selon l'invention,
20 on utilise une solution de SiO_2 contenant du gallium Ga pour revêtir le substrat afin d'empêcher la diffusion du gallium Ga dans la pellicule de SiO_2 pendant le traitement thermique, ceci permettant d'obtenir une réduction brutale de la densité d'états d'interface entre
25 la couche isolante et le substrat.

Selon le procédé de l'invention, on revêt un substrat de GaAs, dont la surface a été traitée de la manière habituelle, au moyen d'une solution alcoolique de SiO_2 contenant du gallium Ga, puis on le traite thermiquement, de manière à former sur
30 le substrat une pellicule de SiO_2 possédant une épaisseur prédéterminée.

De préférence, la concentration de GaCl_3 dans la solution de SiO_2 est de 0,5 à 5 g par 100 ml de solution. Lorsque la teneur en gallium Ga est plus petite que 0,5 de GaCl_3 par 100 ml
35 de solution, l'effet du dopage en gallium n'est pas satisfaisant, tandis que le gallium ne se dissout pas lorsque la teneur en gallium

est supérieure à 5 g de GaCl_3 par 100 ml de solution. Le traitement thermique est effectué à une température initialement faible, puis à une température élevée, par exemple de 550 à 750°C, puisqu'une exposition brutale à des températures élevées amène la production de craquelures.

On va maintenant décrire l'invention de façon plus particulière au moyen de l'exemple suivant.

On traite par dégraissage et décapage, de la manière ordinaire, la surface d'un substrat de GaAs de type p comportant une concentration de porteurs de 10^{18} cm^{-3} , puis, à température ambiante, on revêt par rotation cette surface d'une solution alcoolique de SiO_2 contenant du GaCl_3 . Ensuite, immédiatement après le revêtement (ordinairement moins d'une minute après), on place le substrat dans un four et on effectue le traitement thermique à 150°C pendant 30 min, 450°C pendant 30 min, 600°C pendant 1 h sous atmosphère d'azote, de sorte que l'on forme à la surface du substrat une pellicule isolante d'une épaisseur d'environ 800 Å. La solution de revêtement peut, par exemple, contenir 5 g de SiO_2 et 2,5 g de GaCl_3 par 100 ml. Avec cette solution de revêtement, on obtient une pellicule de SiO_2 contenant un pourcentage atomique de gallium de 5,3%.

On dépose ensuite de l'aluminium à travers un masque métallique sur la pellicule de SiO_2 pour former une électrode, tandis qu'on forme sur la surface postérieure du substrat une électrode en alliage AuGeNi, de façon à réaliser une diode de type MOS. La caractéristique capacité-tension de cette diode MOS a été mesurée, et les résultats sont présentés sur la figure unique.

Comme le montre le graphe de la figure unique, la caractéristique capacité-tension de la diode MOS réalisée selon l'invention présente une faible hystérésis pour chacune des fréquences d'essai (c'est-à-dire 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 1 MHz) ainsi que d'importantes variations de la capacité en fonction de la tension appliquée, ce qui suggère l'existence d'une densité d'états d'interface extrêmement faible. De plus, la capacité de la diode MOS approche le niveau de la capacité de l'isolant aux faibles fréquences pour l'application d'une tension dans le sens passant. Ceci indique clairement l'existence de l'inversion.

Les résultats satisfaisants ainsi obtenus sont dus au fait que l'utilisation d'une solution alcoolique de SiO_2 contenant du gallium empêche la diffusion du gallium du substrat de GaAs dans la pellicule de SiO_2 pendant le traitement thermique. La quantité de gallium dans la solution alcoolique de SiO_2 n'est pas limitée à la valeur mentionnée ci-dessus, mais peut varier de façon appropriée dans la mesure où elle rend possible d'empêcher la diffusion du gallium dans la pellicule de SiO_2 pendant le traitement thermique. Il est également possible d'effectuer le traitement thermique du substrat par tout procédé approprié, autre que celui présenté dans l'exemple ci-dessus.

Comme ceci résulte de manière évidente de la description précédente, l'invention permet de former facilement une pellicule isolante à faible densité d'états d'interface par simple revêtement d'un substrat de GaAs au moyen d'une solution alcoolique de SiO_2 contenant du gallium, puis par traitement thermique. Ainsi, l'invention présente une très grande valeur industrielle, car elle peut être pratiquement appliquée à la formation d'un isolant de grille pour transistor à effet de champ MOS ou à la formation d'une pellicule protectrice de la surface de différents autres dispositifs électroniques et dispositifs d'émission et de réception de lumière.

Bien entendu, l'homme de l'art sera en mesure d'imaginer, à partir du procédé et du dispositif dont la description vient d'être donnée à titre simplement illustratif et nullement limitatif, diverses variantes et modifications ne sortant pas du cadre de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé de formation d'une pellicule isolante sur un dispositif semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il consiste à revêtir un substrat de GaAs au moyen d'une solution alcoolique de SiO_2 contenant du gallium Ga, et à traiter thermiquement ce substrat.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution alcoolique contient de 0,5 à 5 g de GaCl_3 par 100 ml.
- 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution alcoolique contient 5 g de SiO_2 et 2,5 g de GaCl_3 par 100 ml.
- 4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement thermique à 150°C pendant 30 min, 450°C pendant 30 min et 600°C pendant 1 h sous atmosphère d'azote.
- 5 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la pellicule isolante a une épaisseur d'environ 800 \AA .
- 6 - Dispositif semi-conducteur formé par le procédé de la revendication 1.
- 7 - Transistor à effet de champ de type MOS, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat de GaAs revêtu au moyen d'une solution alcoolique de SiO_2 contenant du gallium Ga et traité thermiquement, et une électrode d'aluminium.

