

УДК 621.315.592.3: 621.383.522

PACS: 85.30.-z

Диэлектрические покрытия на основе Al_2O_3 и SiO_x для фотодиодных матриц из антимонида индия

А. Е. Мирофьянченко, Е. В. Мирофьянченко, Н. А. Лаврентьев, В. А. Малыгин,
В. О. Ванюшин, В. С. Попов

Исследованы МДП-структуры $In/Al_2O_3/InSb$ и $In/SiO_x/AO/InSb$ методами низкочастотных и высокочастотных $C-V$ характеристик. Диэлектрические слои на поверхности пластин антимонида индия диаметром 2" формировались методами атомно-слоевого осаждения и гибридным способом, включающим анодное окисление и термическое напыление. Были построены карты распределения фиксированного заряда и величины плотности состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик, оценена морфология поверхности. Распределение значений D_{it} по площади для МДП-структуры $In/Al_2O_3/InSb$ не превышало 9%. Средние значения фиксированного заряда, N_F , для МДП-структур $In/Al_2O_3/InSb$ и $In/SiO_x/AO/InSb$ составили $1,4 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и $2,9 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, соответственно. Использование Al_2O_3 , нанесённого методом атомно-слоевого осаждения, может быть использовано для пассивации фотодиодных матриц на основе антимонида индия.

Ключевые слова: антимонид индия, атомно-слоевое осаждение, пассивация, диэлектрические покрытия, high-k диэлектрики, термическое напыление, A^3B^5 , МДП-структура, фиксированный заряд, плотность состояний, анодный оксидный слой (АО), АСМ, МФПУ, ФЧЭ.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-183-188

Введение

Антимонид индия ($InSb$) – узкозонный полупроводник на основе элементов группы A^3B^5 , по многим параметрам идеально подходящий для оптико-электронных систем средневолнового (3–5 мкм) ИК-диапазона спектра, которые находят широкое применение в военной и гражданских сферах [1–3]. Несмотря на высокий уровень развития, в настоящее время

в технологии производства матричных фотоприемных устройств (МФПУ) на основе антимонида индия проблема пассивации поверхности фоточувствительных элементов (ФЧЭ) ощущается достаточно остро, что связано в т. ч. с постоянно повышающимися требованиями к параметрам ИК МФПУ. Проблема включает в себя как нехватку новых качественных диэлектрических покрытий, так и способов их нанесения [4].

Мирофьянченко Андрей Евгеньевич¹, нач. научно-исследовательской лаборатории, к.т.н.

E-mail: mirofyanchenko@gmail.com

Мирофьянченко Екатерина Васильевна¹, вед. инженер-конструктор, к.т.н.

Лаврентьев Николай Александрович^{1,2}, инженер.

Малыгин Владислав Анатольевич¹, инженер.

Ванюшин Владислав Олегович³, инженер.

Попов Виктор Сергеевич^{1,2}, нач. специального конструкторско-технологического центра, к.х.н.

¹ АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет). Россия, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

³ НИТУ «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1.

Статья поступила в редакцию 11 апреля 2022 г.

© Мирофьянченко А. Е., Мирофьянченко Е. В., Лаврентьев Н. А., Малыгин В. А., Ванюшин В. О., Попов В. С., 2022

Диэлектрические пленки SiO_x и SiN_x наиболее часто используются для пассивации поверхности InSb с получаемой плотностью поверхностных состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик, D_{it} , в диапазоне 10^{11} – 10^{12} ($\text{см}^{-2} \text{эВ}^{-1}$) [5–9]. Однако, в литературе достаточно часто встречаются данные о высоких величинах встроенного заряда (N_F) и высоких токах утечки [8] при применении данных материалов, что вместе с невысокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 3,9$ для SiO_2) требует апробирования новых видов покрытий с высоким ϵ (high-k диэлектрики) для пассивации InSb и разработки способов их нанесения. Одним из возможных кандидатов является Al_2O_3 ($\epsilon = 9,0$), который наряду с SiO_2 является одним из наиболее изученных диэлектрических материалов и широко применяется для пассивации соединений на основе элементов группы A^3B^5 в т. ч. GaAs , InGaAs и др. [10–12].

Для нанесения тонких диэлектрических пленок Al_2O_3 на поверхность полупроводниковых материалов широкое распространение получил метод атомно-слоевого осаждения (АСО) или молекулярного наслаивания [13, 14], который обладает высокой контролируемостью процесса вплоть до одного монослоя, а также высокой конформностью формируемых пленок [15]. Дополнительным преимуществом является практически полное удаление собственного оксидного слоя [10] на начальных этапах АСО Al_2O_3 на InSb , наличие которого негативно влияет на параметры границы раздела [14]. Механизм данного эффекта пока до конца не изучен, но вероятно он связан с специфическими химическими реакциями, приводящими к лигандному обмену между триметилалюминием (ТМА) и оксидами индия и сурьмы.

В данной работе произведена характеристика диэлектрических покрытий на InSb , сформированных методом термического напыления (SiO_x) и АСО (Al_2O_3), с точки зрения распределения значений D_{it} и N_F на больших площадях при измерении высокочастотных C - V характеристик. Также были исследованы низкочастотные вольт-фарадные характеристики. Данные виды исследований практически не описаны в литературе для полупроводниковых структур на основе антимонида

индия. Дополнительно образцы характеризовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Эксперимент

Для проведения исследований нелегированный монокристаллический антимонид индия выращивался методом Чохральского, после чего проводилась резка на пластины диаметром 2" в кристаллографической ориентации (100). Концентрация основных носителей заряда при измерении методом Ван-дер Пау составила 2 – $3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 80 К. Последующая подготовка включала химико-механическую и химико-динамическую полировку [16] до получения зеркально гладкой поверхности со значением среднеарифметической шероховатости (R_a) менее 0,5 нм. Непосредственно перед нанесением диэлектрических покрытий собственный оксидный слой удалялся в разбавленном растворе 1:10 концентрированной фтороводородной кислоты (HF , 45 масс. %, о.с.ч.) в деионизованной воде в течении 30 секунд.

Диэлектрические слои Al_2O_3 выращивались методом атомно-слоевого осаждения на установке TFS 200-187 (образец А). Для формирования слоя толщиной в приблизительно 10 нм использовалось 100 циклов попеременной подачи ТМА и паров воды. Процесс проводился при температуре 200 °С, т. к. более высокие температуры могут негативно сказаться на параметрах границы раздела полупроводник-диэлектрик [7].

Для образца Б использовалось комбинированное диэлектрическое покрытие: 50 нм слой, полученный с помощью анодного оксидирования в электролите персульфате аммония в режиме «петля» [18] на который термически напылялся слой SiO_x (установка Kurt J Lesker PVD 75 Proline) толщиной 200 нм. Температура поверхности подложкодержателя в процессе роста не превышала 80 °С. Важно отметить, что оксидный слой, полученный в результате контролируемого окисления поверхности может быть использован для пассивации структур из InSb [18, 19] в отличие от тонкого (10–20 Å) самопроизвольно образующегося собственного оксидного слоя постоянно присутствующего на поверхности материалов на

основе элементов A^3B^5 , который ухудшает параметры границы раздела [17].

После формирования диэлектрических покрытий образцы промывались в изопропиловом спирте и высушивались в потоке сухого газообразного азота.

Величины фиксированного в диэлектрике заряда и плотности состояний на границе раздела оценивались методом C-V характеристик с помощью Keithley 4200A-SCS Parameter Analyzer, соединенной с зондовой установкой при температуре жидкого азота. Для измерений изготавливались МДП-структуры, в которых контакт к диэлектрику формировался с применением «взрывной» фотолитографии и последующего термического напыления индиевых металлических контактов площадью $1 \times 10^{-4} \text{ см}^2$. Контакт к полупроводнику (общий контакт) создавался с помощью вольфрамового зонда контактной системы. Измерения проводились при отсутствии внешней засветки на частотах от 1 кГц до 1 МГц со скоростью развертки 0,1 В/с.

АСМ-исследования шероховатости диэлектрических покрытий проводились в полуконтактном режиме сканирования на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Maximus.

Результаты и обсуждение

Обработка результатов измерений проводилась с применением метода, использованного в нашей предыдущей работе [4], в котором измерения высокочастотных C-V характери-

стик сравнивались с теоретической кривой для идеальной МДП-структуры.

Результаты измерения C-V характеристик, изготовленных МДП-структур для образцов А и Б на частотах от 1 кГц до 1 МГц показаны на рис. 1. Характерный для низкочастотных вид C-V кривой начинает проявляться для образца А с 20 кГц и с 100 кГц для образца Б, что говорит о меньшем количестве ловушек в диэлектрическом слое для образца А [17]. Данные результаты подтверждают эффект частичного или полного удаления оксидированного слоя, описанного в [14] при нанесении Al_2O_3 методом АСО при использовании полного цикла ТМА/Ar/ H_2O /Ar и его ключевое влияние на характеристики МДП-структур. При этом, согласно [10], предварительная очистка поверхности антимолида индия с использованием неполного цикла ТМА/Ar не позволяет в значительной степени удалять оксидированный слой из-за образования менее летучих углеродсодержащих компонентов, которые могут создавать некоторый барьер, препятствующий удалению продуктов реакции.

Одной и наиболее значимых характеристик для фотодиодных матриц ФЧЭ на основе InSb является однородность распределения свойств по площади [21]. Значительное отклонение величины фиксированного заряда может приводить к возникновению дефектных элементов и снизить процент выхода годных матричных модулей с одной пластины. Распределение величин D_{it} и N_F по площади пластины показано на рис. 2.

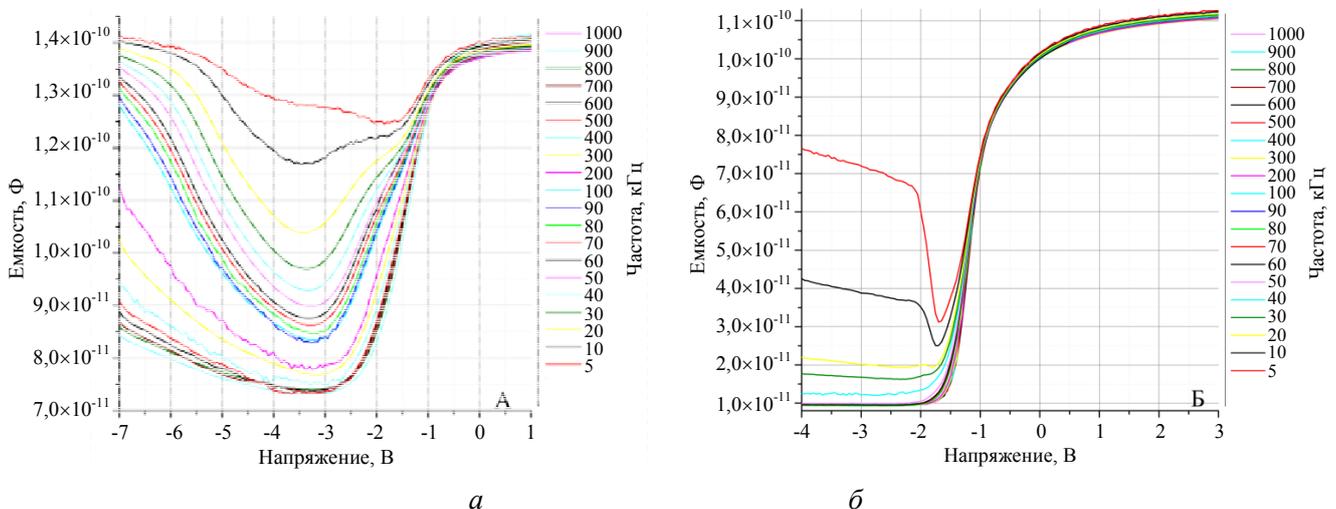


Рис. 1. Результаты измерения C-V характеристик на изготовленных МДП-структурах для образцов А и Б на частотах от 1 кГц до 1 МГц

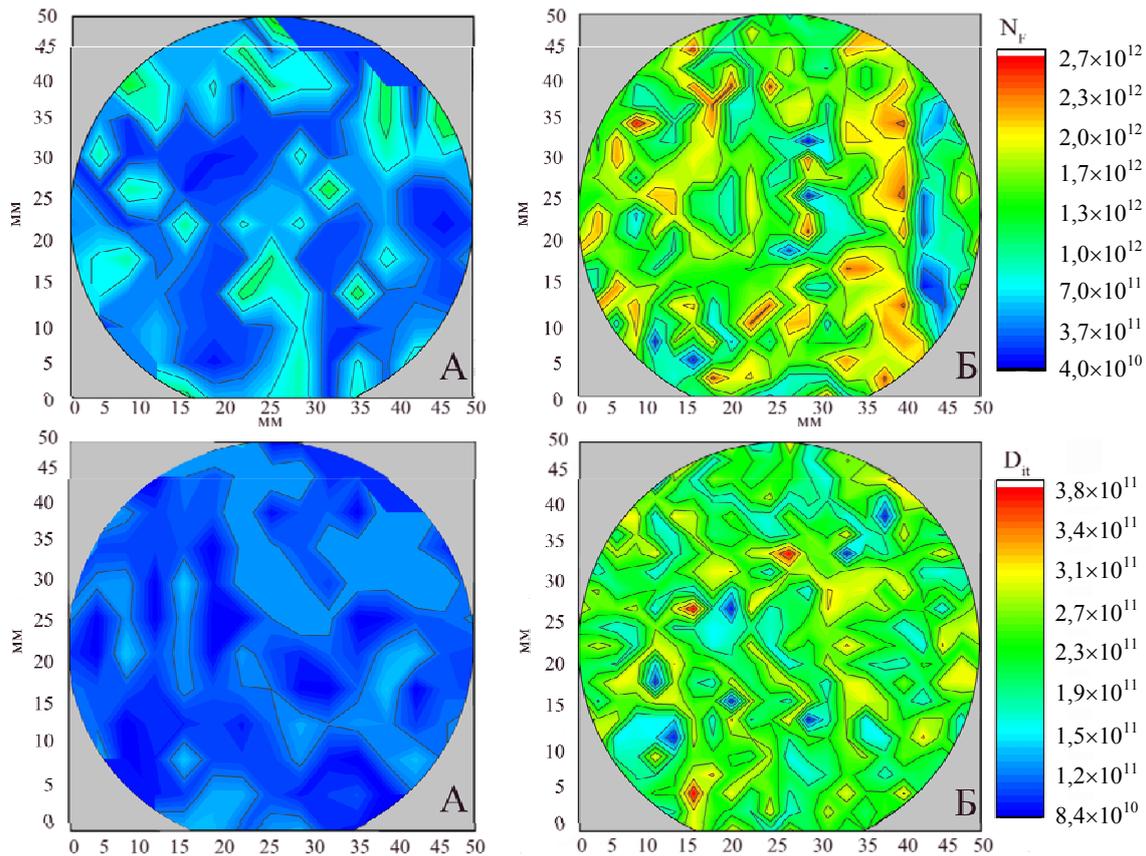


Рис. 2. Распределение величин плотности поверхностных состояний, D_{it} и фиксированного заряда, N_F по площади пластины антимионида индия

При сравнении среднего значения D_{it} на образцах А и Б можно заметить, что на образце А среднее значение D_{it} вблизи середины запрещенной зоны составило $8,2 \times 10^{10}$ ($\text{см}^{-2} \text{эВ}^{-1}$), что значительно меньше, чем для образца, Б $2,7 \times 10^{11}$ ($\text{см}^{-2} \text{эВ}^{-1}$). Данный результат предположительно связан с меньшей толщиной собственного оксидного слоя на границе полупроводник-диэлектрик, что подтверждается его частичным удалением в процессе АСО и было описано ранее. При этом разброс значений D_{it} для образца А не превышает 9 % против 20 % для образца Б, что наиболее вероятно связано с высокой однородностью толщины нанесенного слоя Al_2O_3 методом АСО. Средние значения N_F для образцов А и Б составили, $1,4 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и $2,9 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, соответственно, что объясняется меньшим содержанием кристаллической сурьмы в диэлектрическом слое [4].

Шероховатость поверхности влияет на степень адгезии наносимых последующих покрытий и параметры границы раздела полупроводник-диэлектрик [22]. Значения среднеарифметической шероховатости поверхности для образцов А и Б составили 0,8 и 2,1 нм, со-

ответственно, что также можно отнести к плюсам метода АСО.

Выводы

В работе были измерены низкочастотные и высокочастотные С-V характеристики МДП-структур на основе антимионида индия с диэлектрическими слоями Al_2O_3 и гибридного покрытия – анодный оксидированный слой (АО)/ SiO_x , сформированные методами атомно-слоевого осаждения и термического напыления, соответственно.

Распределение значений D_{it} по площади пластины диаметром 2" для МДП-структуры $\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InSb}$ (образец А) не превышало 9 % при среднем значении $8,9 \times 10^{10}$ ($\text{см}^{-2} \text{эВ}^{-1}$), что значительно лучше, чем для $\text{In}/\text{SiO}_x/\text{АО}/\text{InSb}$ (образец Б), $2,7 \times 10^{11}$ ($\text{см}^{-2} \text{эВ}^{-1}$) и 20 %, соответственно. Среднее значение фиксированного заряда N_F для МДП-структур $\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InSb}$ и $\text{In}/\text{SiO}_x/\text{АО}/\text{InSb}$ составили $1,4 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и $2,9 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, соответственно. Характерный для низкочастотных С-V вид кривой начинает проявляться для образца А с 20 кГц и с

100 кГц для образца Б, что говорит о меньшем количестве ловушек в диэлектрическом слое для образца Б. Полученные результаты подтверждают негативное влияние собственного оксидного слоя на параметры МДП-структур и объясняют лучшие результаты для образца А, т. к. наблюдается положительный эффект от удаления собственного оксидного слоя в процессе атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 .

Согласно полученным результатам, метод атомно-слоевого осаждения диэлектрических слоев Al_2O_3 может быть эффективно применен для пассивации структур на основе InSb большой площади. Использование данного способа позволяет улучшить электрофизических характеристик МДП-структур на его основе, а также формировать границу раздела с атомарной точностью. При этом пленки оксида алюминия, сформированные данным способом менее шероховатые, в сравнении с пленками SiO_x , что может положительно влиять на величину адгезии наносимых слоев.

Пассивация InSb методом атомно-слоевого осаждения диэлектрическим слоем Al_2O_3 имеет хорошие перспективы для применения в производственном цикле серийного изготовления матричных фотоприемных устройств на основе антимонида индия за счет малой величины фиксированного заряда, плотности поверхностных состояний и высокой однородности данных свойств по площади пластины.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Razeghi M.* Technology of quantum devices 2010th edition. – New York: Springer, 2009.
2. *Rogalski A., Kopytko M., Martyniuk P.* Antimonide-based infrared detectors: A new perspective. – Washington: SPIE, 2018.
3. *Бурлаков И. Д., Болтарь К. О., Мирофянченко А. Е., Власов П. В., Лопухин А. А., Пряникова Е. В., Соловьев В. А., Семенов А. Н., Мельцер Б. Я., Комисса-*

рова Т. А., Львов Т. В., Иванов С. В. // Успехи прикладной физики. 2015. Т. 3. № 6. С. 559.

4. *Mirofianchenko A. E., Mirofianchenko E. V., Lavrentyev N. A., Popov V. S.* // Journal of Communications Technology & Electronics. 2021. Vol. 66. Issue 3. P. 354.

5. *Vasquez R. P.* // Journal of Applied Physics. 1981. № 5. P. 3509.

6. *Mackens U.* // Thin Solid Films. 1982. № 1. P. 53.

7. *Sun T. P., Lee S. C., Liu K. C., Pang Y. M., Yang S. J.* // Journal of Applied Physics. 1990. № 7. P. 3701.

8. *Olcaytug F., Riedling K., Fallmann W.* // Electronics Letters. 1980. Vol. 16. P. 677.

9. *Weiguo S.* // Appl. Phys. A. 1991. № 52. P. 75.

10. *Hou C. H., Chen M. C., Chang C. H., Wu T. B., Chiang C. D., Luo J. J.* // Journal of The Electrochemical Society. 2008. Vol. 155. P. 180.

11. *Marron T., Takashima S., Z. Li, T. Paul Chow* // Phys. Status Solidi. 2012. Vol. 9. № 3–4. P. 907.

12. *Trinh H. D., Chang E. Y., Wu P. W., Wong Y. Y., Chang C. T., Hsieh Y. F., Yu C. C., Nguyen H. Q., Lin Y. C., Lin K. L., Hudait M. K.* // App. Phys. Lett. 2010. Vol. 93. P. 042903.

13. *Chang Y. C., Huang M. L., Lee K. Y., Lee Y. J., Lin T. D., Hong M., Kwo J., Lay T. S., Liao C. C., Cheng K. Y.* // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 072901.

14. *Hinkle C. L., Sonnet A. M., Vogel E. M., McDonnell S., Hughes G. J., Milojevic M., Lee B., Aguirre-Tostado F. S., Choi K. J., Kim H. C.* // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 071901.

15. *Васильев В. Ю.* // Наноиндустрия. 2019. Т. 12. № 3–4. С. 194.

16. *Mirofyanchenko E. V., Mirofyanchenko A. E., Popov V. S.* // Journal of Communications Technology and Electronics. 2022. Vol. 67. Issue 3. P. 313.

17. *Adar R.* // Solid-State Electronics. 1989. № 2. P. 111.

18. *Кожаринова Е. А., Батырев Н. И., Костышина Л. А., Умникова Е. В.* // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 2. С. 174.

19. *Dewald J. F.* // J. Electron. Sot. 1957. Vol. 104. P. 244.

20. *Etchells A., Fischer C. W.* // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 47. P. 4605.

21. *Бакаров А. К., Гутаковский А. К., Журавлев К. С., Ковчавцев А. П., Торопов А. И., Бурлаков И. Д., Болтарь К. О., Власов П. В., Лопухин А. А.* // Журнал технической физики. 2017. Т. 87. Вып. 6. С. 900.

22. *Mori K., Samata S., Mitsugi N., Teramoto A., Kuroda R., Suwa T., Hashimoto K., Sugawa S.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2020. Vol. 59. P. SMMB06-1.

PACS: 85.30.-z

Alumina and silicone oxide dielectric films for focal plane arrays based on InSb

A. E. Mirofyanchenko¹, E. V. Mirofianchenko¹, N. A. Lavrentiev^{1,2}, V. A. Malygin¹, V. O. Vanyushin³, and V. S. Popov^{1,2}

¹ Orion R&P Association, JSC

9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

E-mail: mirofyanchenko@gmail.com

²Moscow Institute of Physics and Technology
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

³National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia
4 Leninskiy prospect, Moscow, 119049, Russia

Received April 11, 2022

In this work the characterization of MIS structures In/Al₂O₃/InSb and In/SiO_x/anodic oxide/InSb were carried out. The Al₂O₃ dielectric layer were deposited by atomic layer deposition (ALD) method. For second sample we applied combination of dielectrics which include anodic oxide film and SiO_x layer deposited by resistive evaporation method. For both structures we mapped fixed charge and interface trap level over 2 inch InSb wafers. The average value of fixed charge level, N_F , for MIS-structures In/Al₂O₃/InSb and In/SiO_x/anodic oxide/InSb were $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ and $2.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectively. The dispersion of Dit values over the wafer in In/Al₂O₃/InSb MIS structure did not exceed 9 % that confirms feasibility Al₂O₃ insulators films deposited by ALD as a passivation coating for InSb based photodiode arrays.

Keywords: indium antimonide, atomic-layer deposition, passivation, dielectric films, high-k insulators, resistive evaporation, A₃B₅, MOS-structure, fixed charge, density of states, anodic oxide (AO), AFM, FPA, photosensitive elements.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-183-188

REFERENCES

1. M. Razeghi *Technology of quantum devices 2010th edition*. (New York, Springer, 2009)
2. A. Rogalski, M. Kopytko, and P. Martyniuk *Antimonide-based infrared detectors: A new perspective*. (Washington, SPIE, 2018).
3. I. D. Burlakov, K. O. Boltar, A. E. Mirofyanchenko, P. V. Vlasov, A. A. Lopukhin, E. V. Pryanikova, V. A. Soloviev, A. N. Semenov, B. Ya. Meltzer, T. A. Komissarova, T. V. Lvov, and S. V. Ivanov, *Usp. Prikl. Fiz.* **3** (6), 559 (2015).
4. A. E. Mirofyanchenko, E. V. Mirofyanchenko, N. A. Lavrentyev, and V. S. Popov, *Journal of Communications Technology & Electronics* **66**, 354 (2021).
5. R. P. Vasquez, *Journal of Applied Physics*, No. 5, 3509 (1981).
6. U. Mackens, *Thin Solid Films*, **1**, 53 (1982).
7. T. P. Sun, S. C. Lee, K. C. Liu, Y. M. Pang, and S. J. Yang, *Journal of Applied Physics* **7**, 3701 (1990).
8. F. Olcaytug, K. Riedling, and W. Fallmann, *Electronics Letters* **16**, 677 (1980).
9. S. Weigu, *Appl. Phys. A* **52**, 75 (1991).
10. C. H. Hou, M. C. Chen, C. H. Chang, T. B. Wu, C. D. Chiang, and J. J. Luo, *Journal of the Electrochemical Society* **155**, 80 (2008).
11. T. Marron, S. Takashima, Z. Li, and T. Paul Chow, *Phys. Status Solidi* **9**, 907 (2012).
12. H. D. Trinh, E. Y. Chang, P. W. Wu, Y. Y. Wong, C. T. Chang, Y. F. Hsieh, C. C. Yu, H. Q. Nguyen, Y. C. Lin, K. L. Lin, and M. K. Hudait, *App. Phys. Lett.* **93**, 042903 (2010).
13. Y. C. Chang, M. L. Huang, K. Y. Lee, Y. J. Lee, T. D. Lin, M. Hong, J. Kwo, T. S. Lay, C. C. Liao, and K. Y. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 072901 (2008).
14. C. L. Hinkle, A. M. Sonnet, E. M. Vogel, S. McDonnell, G. J. Hughes, M. Milojevic, B. Lee, F. S. Aguirre-Tostado, K. J. Choi, and H. C. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 071901 (2008).
15. V. U. Vasilev, *Nanoindustry* **12**, 194 (2019).
16. E. V. Mirofyanchenko, A. E. Mirofyanchenko, and V. S. Popov, *Journal of Communications Technology and Electronics* **67**, 313 (2022).
17. R. Adar, *Solid-State Electronics* **2**, 111 (1989).
18. E. A. Kozharinova, N. I. Batyrev, L. A. Kostyshina, and E. V. Umnikova, *Usp. Prikl. Fiz.* **5** (2), 174 (2017).
19. J. F. Dewald, *J. Electron. Sot.* **104**, 244 (1957).
20. A. Etchells and C. W. Fischer, *J. Appl. Phys.* **47**, 4605 (1967).
21. A. K. Bakarov, A. K. Gutakovskii, K. S. Zhuravlev, A. P. Kovchavtsev, A. I. Toropov, I. D. Burlakov, K. O. Boltar, P. V. Vlasov, and A. A. Lopukhin, *Tech. Phys.* **87**, 900 (2017).
22. K. Mori, S. Samata, N. Mitsugi, A. Teramoto, R. Kuroda, T. Suwa, K. Hashimoto, and S. Sugawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SMMB06-1 (2020).