



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00677**

(22) Data de depozit: **27/09/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/08/2020** BOPI nr. **8/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. **3/2018**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,
STR.ATOMIȘTIILOR NR.405 A, MĂGURELE,
IF, RO**

(72) Inventatori:
• **GHIȚĂ RODICA, STR.VIORELE NR.34,
BL.15, SC.2, ET.7, AP.66, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LOGOFĂTU CONSTANTIN,
STR.MARIA TĂNASE NR.3, BL.13, SC.3,
AP.70, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NEGRILĂ CONSTANTIN-CĂTĂLIN,
ALEEA GĂRII, BL. 1, ET.1, AP. 6,
BUMBEȘTI-JIU, GJ, RO;**
• **FRUMOSU FLORICA, STR. CETĂȚUIA
NR. 2, BL. M17, SC. 1, AP. 45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PREDOI DANIELA, CALEA PLEVNEI
NR.94, BL.10D2, SC.1, ET.4, AP.12,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 4227975 (A); J. MAKELA,
M. TUOMINEN, M. YASIR, M. KUZMIN,
J. DAHL, M. P. J. PUNKKINEN,
P. LAUKKANEN, K. KOKKO,
AND R. M. WALLACE, "OXIDATION OF
GaSb(100) AND ITS CONTROL STUDIES
BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY
AND SPECTROSCOPY", APPL. PHYS.
LETT., VOL. 107, 2015; W. E. SPICER,
I. LINDAU, P. PIANETTA, P. W. CHYE,
C. M. GARNER, "FUNDAMENTAL
STUDIES OF III-V SURFACES AND THE
(III-V)-OXIDE INTERFACE", THIN SOLID
FILMS, VOL. 56, PP. 1-18, 1979**

(54) **PROCEDEU DE PASIVARE A SUPRAFEȚEI DE n-GaSb (100)**



1 Invenția se referă la o serie de procedee de obținere de compuși oxidici tip GaO_3 și SbO_3
pe suprafața de n-GaSb (100) cu aplicație în realizarea structurilor de tip metal/compus
3 oxidic/GaSb/metal.

5 Este cunoscut, din cererea din cererea de brevet **US 4227975 (A)**, faptul că oxizii nativi
sunt stabili față de atacul chimic, dar această stabilizare necesită temperaturi
7 înalte, respectiv peste 600°C , adică mult peste temperaturile la care se lucrează în procedurile
de realizare a dispozitivelor.

9 De asemenea, este cunoscut, din articolul "**Oxidation of GaSb (100) and its control
studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy**", **J. Mäkelä, M. Tuominen,
M. Yasir, M. Kuzmin, J. Dahl, M. P. J. Punkkinen, P. Laukkanen, K. Kokko, and R. M.
11 Wallace, Appl. Phys. Lett. 107, 061601 (2015)**, faptul că la controlul oxidării GaSb (100), care
este o interfață potențială pentru tranzistori, sugerând faptul că oxidarea începe cu substituirea
13 locurilor cu Sb din al doilea strat cu oxigen, adăugând o cantitate mică de indiu pe GaSb (100),
înainte de oxidare, produce un strat oxidat anterior nereportat, cristalin, fără stări libere.

15 Este cunoscut, din articolul "**Fundamental studies of III-V surfaces and the
(III-V)-oxide interface**" - **Thin Solid Films, Vol. 56, 1979, Pages 1-18, W. E. Spicer, I.
17 Lindau, P. Pianetta, P. W. Chye, C. M. Garner**, faptul că, la legarea oxigenului și formarea oxidi-
dului la scară atomică, oxigenul se poate lega de elementele din grupa V de pe suprafață fără
19 a fi nevoie de ruperea legăturilor III-V.

21 Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în obținerea unei
interfețe stabile oxid/compuși semiconductori III-V față de atacul chimic prin reducerea densității
23 de defecte electronice la interfață pe suprafața de n-GaSb, în vederea utilizării ca substrat
pentru fabricarea semiconductoarelor.

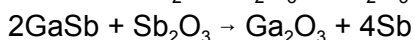
25 Compusul semiconductor GaSb face parte din categoria compușilor binari III-V cu
structura cristalină tip blanda de zinc cu constanta de rețea $a = 6,0959 \text{ \AA}$ și structura de benzi
27 directă cu energia interzisă $E_g = 0,725 \text{ eV}$ la temperatura camerei. Studiile de cercetare asupra
acestor compuși sunt asociate, din punct de vedere istoric, cu dezvoltarea tehnologiilor pentru
transmisia informației pe fibre optice cu pierderi minime. Printre acești compuși semiconductori,
29 GaSb prezintă un interes special drept plachetă substrat pentru structuri în aplicații precum:
diode laser cu tensiune de prag mică, fotodetectori cu eficiență cuantică ridicată, dispozitive de
31 înaltă frecvență, element de îmbunătățire a eficienței fotovoltaice în celule solare tip tandem
(exemplu: GaAs-GaSb) sau celule de tip termo-fotovoltaic de eficiență ridicată. Performanța și
33 fiabilitatea dispozitivelor în baza GaSb depinde puternic de tehnicile de preparare a suprafeței,
spre exemplu suprafața de GaSb este mai reactivă decât cea a compușilor tip GaAs și InP,
35 necesitând un control al condițiilor de oxidare pentru a evita instabilitățile suprafeței și a reduce
semnificativ nivelul ridicat al curentului invers.

37 Pentru dispozitive de tip MIS (metal-izolator-semiconductor), prezența unei interfețe
stabile cu densitate mică de defecte electronice în jurul benzii interzise determină în mod
39 semnificativ caracteristicile de funcționare. Se știe că, pentru GaSb, oxizii nativi pot fi stabili
față de atacul chimic, dar această stabilizare necesită temperaturi înalte de tratament termic,
41 respectiv peste 600°C , adică mult peste temperaturile la care se lucrează în procedurile de
realizare a dispozitivelor. Efortul experimental prezent [4] este legat de reducerea densității de
43 defecte la interfață la un nivel comparabil cu cel din tehnologia siliciului. Pentru interfața
oxid/compuși semiconductori III-V, nivelul cel mai scăzut al densității de defecte de interfață
45 raportat este în domeniul $D_{it} (10^{11}-10^{12}) \text{ cm}^2/\text{eV}$. Pentru suprafețele semiconductoare, existența
compușilor oxidici de calitate bună este importantă pentru fabricarea dispozitivelor de tip MOS
47 (metal-oxid-semiconductor), iar în aceste condiții, obținerea unor compuși oxidici stabili pe
semiconductorii III-V și, în particular, pe GaSb reprezintă o provocare tehnologică actuală.

RO 132453 B1

Obținerea compușilor oxidici pe suprafețe de n-GaSb(100) conform invenției este cuprinsă în date experimentale, având concentrația de purtători $N > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ în condiții de oxidare termică, folosind drept surse: 1 - cuptor în flux de vapori de apă, 2 - plita termostată și 3 - lampa cu incandescență. Se prezintă, de asemenea, alternativa de oxidare anodică în soluție de acid-glicol-apă (AGW) la temperatura camerei. Caracteristica comună a acestor tipuri de oxidare este aceea că au loc pe o suprafață (GaSb) care se oxidează rapid în condiții atmosferice normale, formând un strat oxidic care nu se auto-limitează și nu este nici stabil ori abrupt.

Caracterul ireversibil al reacțiilor care au loc la suprafață arată că atomii de oxigen sunt implicați în legăturile chimice ultime mai degrabă decât moleculele de oxigen. Astfel, un raport de 3...4 atomi de oxigen per atom de suprafață este prea mare pentru a fi explicat în mod rezonabil prin chemisorbția oxigenului pe atomul inițial de suprafață, astfel încât atomii adiționali formează structuri intermediare. În aceste condiții, se poate vorbi despre abandonarea conceptului de chemisorbție în care structura stratului adsorbit este determinat preponderent de structura suprafeței pe care se formează, în favoarea unui concept de formare complexă, în care filmul oxidic are o identitate chimică și structurală de sine stătătoare. Față de elementele grupei V (As sau P) care sunt coordonate tetraedric în compușii cu oxigen, Sb este coordonat octaedric față de atomii de oxigen. Este de remarcat că o astfel de distincție nu poate fi făcută în raport cu elementele grupei III care au o coordonare octaedrică în raport cu atomii de oxigen. Observațiile experimentale arată că, în grupul compușilor III-V, compușii cu Sb (GaSb, InSb, AlSb) se oxidează mai repede. Compoziția straturilor oxidice este determinată de factori cinetici precum: viteza de reacție, viteza de difuzie, dizolvare și evaporare, precum și de termodinamica legată de echilibrul produșilor de oxidare. Investigarea cineticii de reacție între suprafața de GaSb și oxigen arată că această reacție se desfășoară în două etape [1]:



Prezența unui strat abrupt de Sb elemental la interfața oxid/GaSb poate da naștere unor canale de conducție paralele cu interfața cu efect de curenți de scurgere superficiali mari, cuplați cu o densitate mare de stări de suprafață. Diferitele structuri ale suprafeței semiconductoare, altele decât ale cristalului semiconductor, au o influență puternică asupra proprietăților electrice ale suprafeței semiconductorului. Aceste structuri conduc la generare de stări electronice, așa-numite stări de suprafață și rezonanță care conduc la fixarea nivelului Fermi pe suprafața semiconductorului. Fixarea nivelului Fermi poate fi determinată de densități de stări de suprafață mici de ordinul $10^{12} \dots 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Atât chemisorbția, cât și reacțiile chimice conduc la o modificare a stărilor de suprafață și, implicit, la generarea de stări donoare și acceptoare în banda interzisă. Aceste stări pot duce, în schimb, la curbarea benzii și la prezența unui strat superficial de sarcină spațială. Existența unei densități de stări de suprafață în jur de 10^{12} cm^{-2} poate fi suficientă pentru efecte notabile, și astfel o suprafață de absorbție cu acoperire 0,1...1% dintr-un monostrat poate avea efecte semnificative asupra proprietăților electronice. Drept urmare, proprietăți de suprafață, precum conductivitatea superficială, viteza de recombinare, mobilitatea purtătorilor și rata de corodare, depind semnificativ de starea suprafeței. Metodele de preparare a suprafețelor semiconductoare astfel încât acestea să nu conțină defecte, contaminanți sau oxizi nativi conduc, în general, la controlul proprietăților de suprafață. În tehnologiile curente de dispozitiv, contactul cu atmosfera este practic de neevitat, astfel încât prepararea suprafeței implică obligatoriu procese de corodare. Pregătirea suprafeței de n-GaSb (100), în vederea expunerii la procesele de oxidare controlată menționate mai sus, depinde pentru corodarea chimică de alegerea soluției de corodare, a timpului de corodare și temperaturii în vederea obținerii unei suprafețe cu calitățile dorite. Procesul de corodare trebuie

RO 132453 B1

1 să îndeplinească cerințe precum îndepărtarea stratului de GaSb afectat de prelucrările meca-
nice ale plachetei și obținerea unei suprafețe curate fără oxizi nativi și contaminanți, pregătită
3 pentru procese tehnologice ulterioare.

Procedeu de pasivare a suprafeței de n-GaSb(100) conform invenției cuprinde:

5 - *obținere a unei suprafețe curate*

6 Prepararea chimică a suprafeței de n-GaSb se face în două etape, respectiv o curățare
7 prealabilă în solvent, urmată de corodarea chimică propriu-zisă. Astfel, curățarea pentru
îndepărtarea contaminanților are loc conform prezentei rețete: placheta substrat n-GaSb se
9 introduce în tricloretilenă (p.a) și se lasă să fiarbă timp de 1 min, apoi se clătește în acetonă
(p.a) la temperatura camerei. timp de 15...20 s, și apoi se usucă pe o hârtie de filtru. Atât pro-
11 cesul de curățare, cât și cel de corodare se desfășoară sub nișă, folosindu-se, pe lângă sticlăria
standard de laborator, și o plită termostată. Procesul de corodare chimică folosit în acest caz
13 are caracter izotrop, conducând la îndepărtarea omogenă a stratului de oxid nativ fără afectarea
calității suprafeței semiconductorului (suprafața de n-GaSb (100) păstrează aspectul de polisare
15 optică). Corodarea chimică are loc în soluții acide astfel: a) - corodare în HF:H₂O (deionizată)
cu concentrația volumică (1:1) timp de 10...15 s, la temperatura camerei; b) - corodare în
17 HCl:H₂O (deionizată) cu concentrația volumică (1:1) timp 10...15 s, la temperatura camerei;
c) - clătire în H₂O (deionizată) la temperatura camerei. Obținerea unei suprafețe libere complet
19 de oxizi nativi implică introducerea plachetei corodate chimic într-o incintă vidată
p = 10⁻⁹...10⁻⁸ torr cu realizarea de cicluri de încălzire (5 cicluri) la temperatura maximă de
21 T = 250°C. Rezultatul, respectiv existența unei suprafețe libere de oxizi nativi unde este prezent
doar GaSb, se observă în fig. 1, ca imagine a spectrului XPS (Spectroscopia de fotoelectroni
23 cu raze X). Astfel, liniile XPS Ga 3d (3d^{5/2}-19,0 eV și 3d^{3/2}-19,51 eV) aparțin exclusiv semnalului
de Ga din GaSb și liniile XPS Sb 4d (4d^{5/2}-31,99 eV și 4d^{3/2}-33,23 eV) aparțin exclusiv
25 semnalului de Sb din GaSb. Se remarcă absența semnalelor XPS Ga 3d din Ga₂O₃ și,
respectiv, Sb 4d din Sb₂O₃.

27 - *oxidarea termică în vapori de apă*

Oxidarea termică în vapori de apă se realizează, conform prezentei invenții prin plasarea
29 plachetei de n-GaSb (100), pregătită după cum s-a prezentat anterior, într-o incintă prin care
se realizează un flux continuu de vapori de apă folosind un sistem de tuburi de cuarț. Tempe-
31 ratura menținută în incinta în care se găsește placheta este de aproximativ T = 100°C, intervalul
de timp pentru acțiunea vaporilor fiind de aproximativ t ~ 4 h. În timpul procesului are loc o
33 oxidare accentuată a atomilor de Ga, în timp ce atomii de Sb se oxidează puțin și o parte din
ei părăsesc suprafața de GaSb. Efectul oxidării de suprafață în condiții de vapori de apă se
35 observă în fig. 2, prin analiza XPS pe liniile Ga 3d (pe liniile Ga 3d sunt prezente, în plus,
semnalele 3d^{5/2} din Ga₂O₃ la 20,29 eV și 3d^{3/2} din Ga₂O₃ la 20,96 eV) și Sb 4d (pe liniile Sb 4d
37 sunt prezente, în plus semnalele 4d^{5/2} din Sb₂O₃ la 34,27 eV și 4d^{3/2} din Sb₂O₃ la 35,80 eV).

- *oxidarea termică pe plită*

39 Oxidarea termică pe plită se realizează conform prezentei invenții prin plasarea plachetei
de n-GaSb (100) pregătită prin procedeul descris anterior, pe o plită termostată la temperatura
41 T = 60°C menținută în condiții de laborator timp de aproximativ t ~ 3 h. În timpul procesului are
loc oxidarea puternică a atomilor de Ga la suprafața GaSb, proces care este cam de două ori
43 mai intens decât oxidarea atomilor de Sb. În aceste condiții, la suprafața n-GaSb (100) se
dezvoltă cu preponderență oxidul de galiu. Efectul oxidării în acest procedeu se observă în
45 fig. 3, din analiza XPS pe liniile Ga 3d și Sb 4d. Grosimea stratului de oxid termic format
(complex de Ga₂O₃ și Sb₂O₃) este estimată din măsurători spectro-elipsometrice (SE) la
47 valoarea de aproximativ 16,4 ± 0,3 nm.

RO 132453 B1

- oxidare termică folosind lampa cu incandescență

Oxidarea termică folosind lampa cu incandescență se realizează conform prezentei invenții prin plasarea plachetei de n-GaSb (100) pregătită prin procedeul descris anterior, pe un suport în fața unei lămpi cu incandescență la o distanță medie de 15...20 cm în condiții de laborator. Temperatura medie la care are loc procesul este de $T \sim 50^{\circ}\text{C}$, intervalul de timp necesar fiind de $t \sim 400...450$ h, în condițiile de transfer termic de la lampa cu incandescență de putere $P \sim 100...150$ W. În aceste condiții, la suprafața n-GaSb (100), prezența Ga în oxid este mai intensă decât prezența Ga în GaSb, iar Sb este oxidat mai puternic decât Ga. Acest efect de oxidare cu preponderență a oxidului de stibiu (Sb_2O_3) se observă în fig. 4, din analiza XPS pe liniile Ga 3d și Sb 4d. Grosimea stratului de complex de oxid termic (cu accent de Sb_2O_3) este estimată din analiza măsurătorilor spectro-elipsometrice (SE) la valoarea de aproximativ $8,6 \pm 0,1$ nm.

- oxidare anodică

Oxidarea anodică pe suprafața de n-GaSb (100) se realizează într-o soluție de tip acid-glicol-apă (AGW). Prepararea soluției AGW se face folosind apa deionizată la un pH ~ 9 . Componentele soluției de oxidare anodică sunt: acid citric 750 mg, etilen glicol 5 ml, apă deionizată 12,5 ml, care asigură un pH 2,35. Tensiunea anodică aplicată $U = (1...30)$ V la un curent $I < 1$ mA, timp de $t \sim 40$ s conduce la dezvoltarea unui oxid anodic de culoare albastru-indigo. În aceste condiții, la suprafața n-GaSb(100) se dezvoltă, în mare parte, un oxid de Ga. Efectul oxidării se observă în fig. 5 din analiza XPS pe liniile Ga 3d și Sb 4d. Variația condițiilor de oxidare determină o structură diferită a complexului oxidic dezvoltat pe suprafața de n-GaSb, variațiile de compoziție putând fi urmărite din punct de vedere calitativ în spectrele XPS pe liniile Ga 3d și Sb 4d prezentate în fig. 6. Din analiza comparativă se poate trage concluzia asupra eficienței procedeeleor de oxidare față de caracteristicile suprafeței de GaSb oxidată nativ.

RO 132453 B1

Revendicări

1. Procedeu de pasivare a suprafeței de n-GaSb(100) prin obținerea de compuși oxidici, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

- obținerea unei suprafețe curate prin curățare cu solvent, urmată de corodarea chimică;
- formarea compușilor oxidici pe suprafața substratului, care se poate realiza atât în condiții de oxidare termică, cât și în condiții de oxidare anodică;

2. Procedeu de pasivare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** etapa de obținere a suprafeței curate se realizează prin curățare prealabilă a plachetei substrat de GaSb în solvent sub formă de tricloretilenă, apoi se clătește cu acetonă la temperatura camerei, iar corodarea chimică are loc în soluții acide astfel:

a. corodare în HF:H₂O cu concentrația volumică 1:1, timp de 10...15 s la temperatura camerei;

b. corodare în HCl:H₂O cu concentrația volumică 1:1, timp de 10...15 s la temperatura camerei;

c. clătirea în H₂O deionizată la temperatura camerei, iar obținerea unei suprafețe libere complet de oxizi nativi implică introducerea plachetei corodate chimic într-o incintă vidată cu realizarea de cicluri de încălzire la temperatura maximă de 250°C.

3. Procedeu de pasivare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** oxidarea termică se realizează prin supunerea plachetei substrat acțiunii sursei termice prin oxidare în vapori de apă, oxidare termică pe plită și oxidare termică folosind lampa cu incandescență.

4. Procedeu de pasivare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** oxidarea termică în vapori de apă se realizează prin tratarea chimică a plachetei substrat prin curățare în tricloretilenă cu soluții de HF și HCl, apoi oxidarea în flux de vapori de apă are loc la o temperatură de 100°C, timp de 4 h, pe plită termostată, la o temperatură de 60°C, timp de 3 h, când rezultă un strat de complex oxidic de Ga₂O₃ și Sb₂O₃ de 16,3 ± 0,3 nm, iar în cazul utilizării unei lămpi cu incandescență de putere 100...150 W, timp de 400...450 h, când rezultă un strat de complex oxidic de 8,6 ± 0,1 nm.

5. Procedeu de pasivare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** oxidarea anodică are loc într-o soluție de acid citric, etilen glicol și apă deionizată, la un pH de 2,35, o tensiune anodică 1...30 V, un curent mai mic de 1 mA, un timp de 40 s, rezultând pe suprafața de n-GaSb(100) un strat preponderent de oxid de stibiu.

(51) Int.Cl.

H01L 21/02 (2006.01),

H01L 23/29 (2006.01)

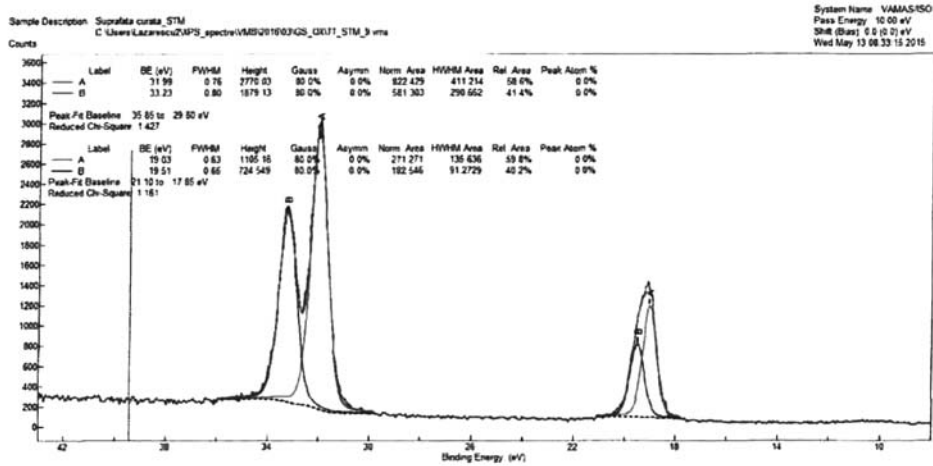


Fig. 1

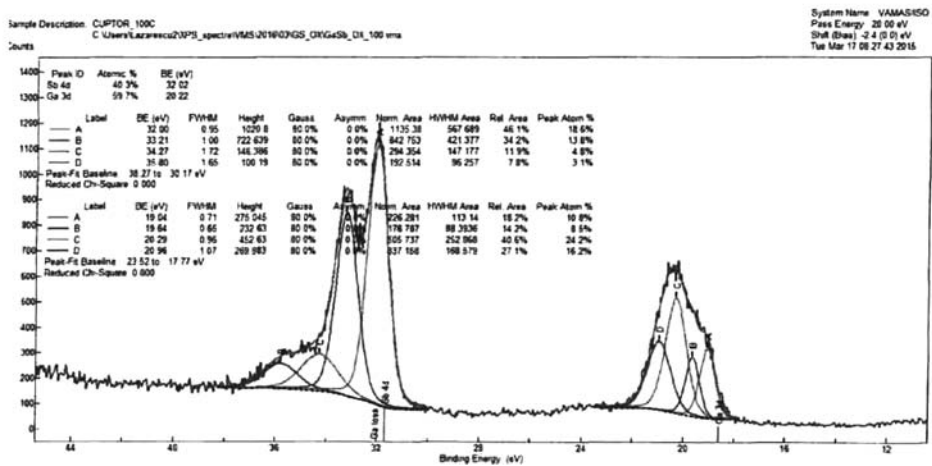


Fig. 2

RO 132453 B1

(51) Int.Cl.

H01L 21/02 (2006.01),

H01L 23/29 (2006.01)

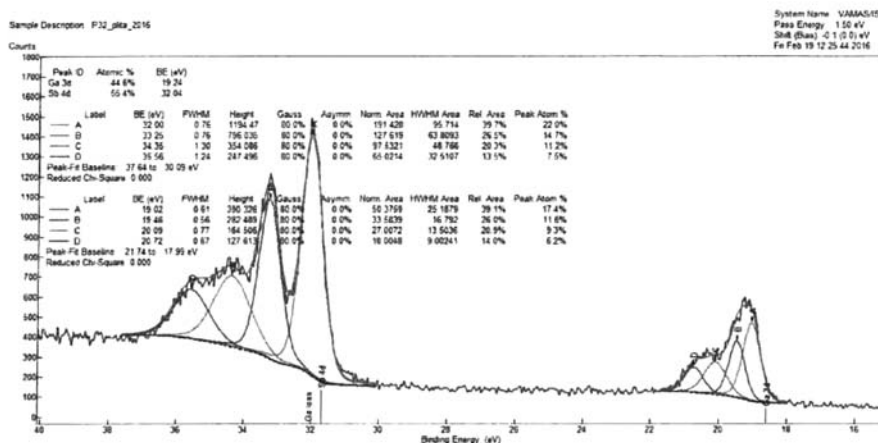


Fig. 3

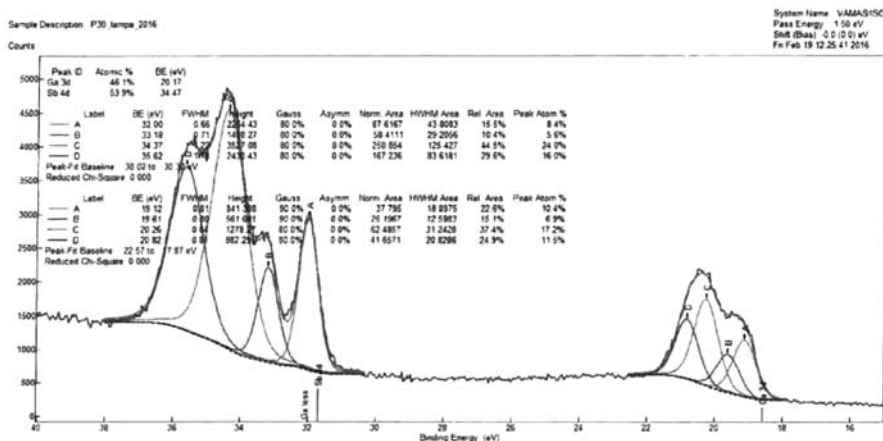


Fig. 4

(51) Int.Cl.

H01L 21/02 (2006.01),

H01L 23/29 (2006.01)

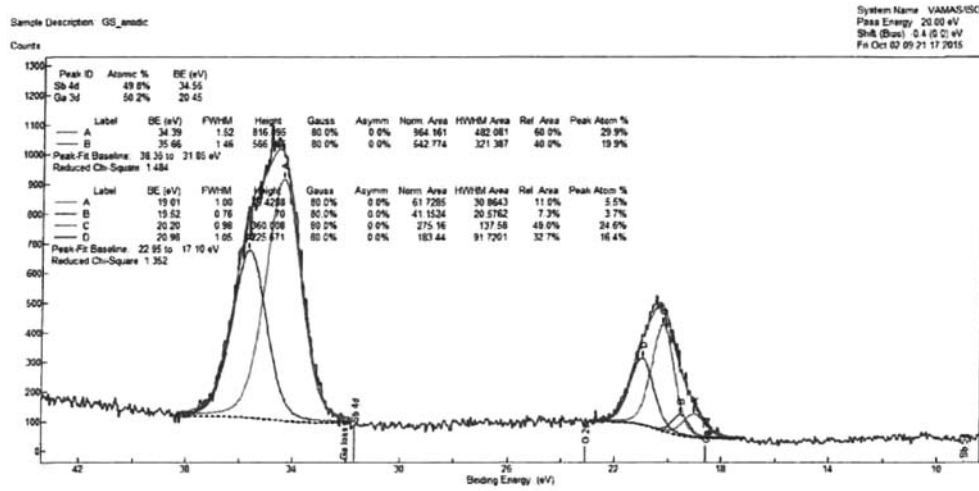


Fig. 5

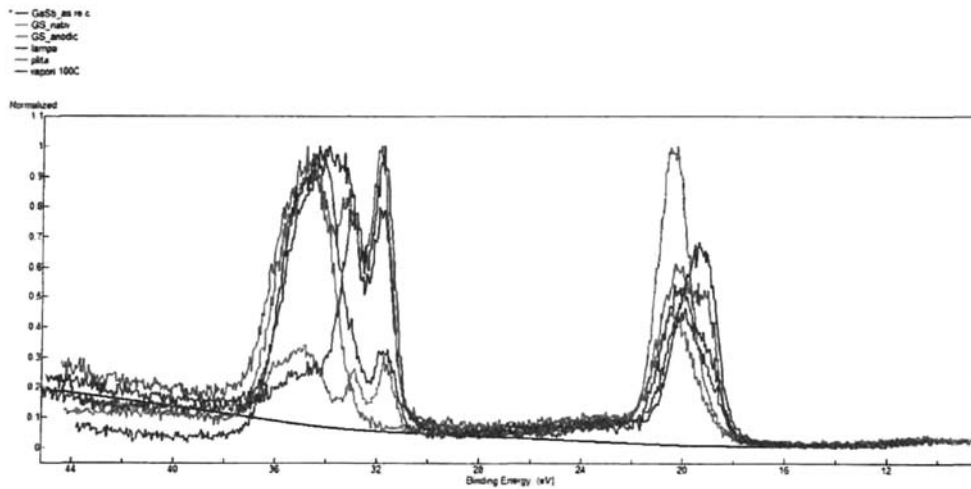


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 361/2020