



HAL
open science

Étude expérimentale des effets de l'eau sur les propriétés électriques de l'oxyde anodique de silicium et de l'interface oxyde/semiconducteur

René Nannoni

► **To cite this version:**

René Nannoni. Étude expérimentale des effets de l'eau sur les propriétés électriques de l'oxyde anodique de silicium et de l'interface oxyde/semiconducteur. *Revue de Physique Appliquée*, 1968, 3 (3), pp.265-274. 10.1051/rphysap:0196800303026500 . jpa-00242859

HAL Id: jpa-00242859

<https://hal.science/jpa-00242859>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES EFFETS DE L'EAU SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'OXYDE ANODIQUE DE SILICIUM ET DE L'INTERFACE OXYDE/SEMICONDUCTEUR

Par RENÉ NANNONI,

Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, Division des Composants Électroniques, 91-Marcoussis.

(Reçu le 14 mai 1968.)

Résumé. — L'action de l'eau sur l'oxyde anodique de silicium se traduit par une évolution lente de toutes ses propriétés électriques. Les phénomènes de conduction, de redressement et d'accumulation de charges sont modifiés, la permittivité passe de 3,9 à 6,2, la barrière de potentiel à la surface du silicium diminue. L'application d'un très fort champ continu permet de revenir sur cette évolution. Des expériences de marquage par le tritium suggèrent que l'action de l'eau se traduirait essentiellement par une incorporation de protons.

Abstract. — The action of water on silicon anodic oxide induces a slow change of all its electrical properties. Conduction, rectification and charge storage phenomena are modified, the permittivity changes from 3.9 to 6.2, the potential barrier at the silicon surface is lowered. Application of a strong DC electric field induces a reversal of this evolution. Tritium labelling experiments suggest that the action of water is essentially due to an incorporation of protons.

Au cours de nos études ⁽¹⁾ portant sur l'oxydation anodique du silicium, nous avons observé un défaut de reproductibilité des propriétés électriques de l'oxyde obtenu [1]. Afin d'expliquer l'origine de cette dispersion, nous avons cherché à déterminer les paramètres qui pouvaient modifier les propriétés de l'oxyde anodique avant, pendant et après sa formation. Pour cela, nous avons préparé plusieurs séries de structures or/oxyde anodique/silicium en imposant des modifications légères aux paramètres relatifs à l'état de la surface du silicium avant son oxydation ainsi qu'aux conditions de l'oxydation anodique et du dépôt des électrodes d'or. Après avoir suivi les propriétés électriques de ces structures métal/oxyde/semiconducteur (M.O.S.) par des mesures échelonnées dans le temps pendant plusieurs mois, nous avons pu établir que la dispersion des comportements provenait non pas des fluctuations des conditions de préparation mais des conditions « atmosphériques » qui suivaient la fin de la formation de l'oxyde, précédaient et suivaient le dépôt de l'électrode d'or.

Ce « vieillissement » à l'atmosphère ambiante de l'oxyde anodique a été signalé pour la première fois

par Dreiner [2]. Dans un article précédent [3], nous avons décrit brièvement les principales caractéristiques de ce « vieillissement ». Dans la présente publication, nous exposons d'abord les résultats de l'étude de l'ensemble des propriétés électriques de l'oxyde anodique suivant les trois régimes : sinusoïdal (étude de la permittivité de l'oxyde et de la capacité complexe de la structure M.O.S.), transitoire (étude de l'accumulation des charges), permanent (étude de la conduction). Puis nous décrivons quelques expériences complémentaires mises en œuvre afin de préciser les phénomènes observés, et en particulier nous avons marqué des couches d'oxyde par le tritium.

I. Préparation de l'oxyde anodique. — Le silicium monocristallin (orientation 111) sous forme de rondelles (diamètre de 2 à 3 cm) est poli optiquement sur une face; il est soumis ensuite aux opérations courantes de dégraissage, de polissage chimique et de séchage. Les rondelles sont montées dans une cellule en téflon [4] où l'oxydation de la face polie s'effectue sur une surface circulaire de 2 cm² environ. L'électrolyte est une solution de 8 g/l de KNO₃ dans le diéthylène glycol; ce produit contient après distillation 200 ± 20 ppm d'eau. La cathode est une grille en fil de platine. Le programme électrique [4] comprend une phase à courant nul, puis une phase à courant croissant linéairement (la densité de courant augmente de 0,5 mA/cm² par mn) jusqu'à une densité de 10 mA/cm², enfin une phase à tension constante V_{ox}

⁽¹⁾ Ces études sont effectuées dans le cadre des contrats de recherches n^{os} 64-FR-007 et 68-01-190 de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique. La majeure partie des résultats exposés dans cet article ont été présentés le 5 avril 1967 à Nottingham (« 1967 Thin Films Conference » organisée par « The Institute of Physics and the Physical Society »).

où la densité de courant I_{ox} décroît librement pendant un temps t_{ox} , atteignant par exemple $10 \mu A/cm^2$ pour $t_{ox} = 24$ h, $V_{ox} = 200$ V (la température T_{ox} d'oxydation étant maintenue à $30^\circ C$).

Les phénomènes que nous allons décrire sont caractéristiques de l'oxyde anodique de silicium quelles que soient ses conditions de préparation. En effet, nous les avons observés en effectuant des oxydations à partir de substrats de type *N* ou *P* quelles que soient leurs résistivités (dégénéré et polycristallin compris) à des températures diverses comprises entre 0 et $100^\circ C$, à courant constant (de $100 \mu A$ à $20 mA/cm^2$), à tension constante, en changeant la concentration d'eau contenue dans l'électrolyte de formation. Enfin, dans d'autres laboratoires ces phénomènes ont été observés avec des électrolytes différents : solutions de KNO_3 dans l'éthylène glycol [2], [5], de KNO_2 dans l'alcool tétrahydrofurique [6], de KNO_3 dans la N-méthylacétamide [5].

L'échantillon une fois oxydé est rincé à l'alcool méthylique et à l'éther éthylique bidistillés, puis immédiatement conservé sous un vide de 5×10^{-6} torr. Après la préparation, nous évitons la présence d'humidité contrairement à certains auteurs qui rincent leurs échantillons dans l'eau [6], [7].

II. Dispositif expérimental utilisé. — En vue de la mesure de ses propriétés électriques, l'oxyde reçoit un dépôt sous vide de 7 électrodes d'or de $3,14 mm^2$ de surface et de 1000 \AA environ d'épaisseur. Afin d'éliminer les problèmes de contact, le substrat de silicium reçoit aussi une projection d'or sous vide ou un dépôt chimique de nickel [8]. On obtient ainsi sur une même plaquette 7 structures métal/oxyde/semi-conducteur (M.O.S.). Pour ne pas risquer de modifier les propriétés de l'oxyde par des éléments étrangers, nous effectuons la prise de contact par pression d'un fil de platine. La cellule ainsi réalisée [9] est réglée en température à $\pm 0,2^\circ C$, elle permet la mesure des capacités, des facteurs de pertes et des courants dans l'obscurité et en atmosphère d'azote sec en fonction de la tension appliquée $V = V_{Si} - V_{Au}$, de la fréquence $\omega/2\pi$, du signal alternatif (de 30 Hz à 100 kHz) et de la température (de $-100^\circ C$ à $+100^\circ C$).

Quand les structures M.O.S. ainsi préparées sont exposées à l'atmosphère ambiante, on observe une évolution de toutes leurs propriétés électriques. Cette évolution ne se produit pas quand les structures sont conservées sous un vide de 5×10^{-6} torr ou dans des gaz secs : O_2 , N_2 , H_2 que les structures M.O.S. soient en circuit ouvert ou en court-circuit sur elles-mêmes. C'est donc l'humidité de l'atmosphère ambiante qui est responsable de ce « vieillissement » qui peut être repéré par deux comportements limites *A* et *B* :

— Le type *A* correspond à une structure qui n'a pas subi l'action de l'humidité et sera dénommée « sèche ».

— Le type *B* a subi l'action de l'humidité pendant plusieurs mois et sera dénommé « humide ». Il est

bien évident que tous les comportements intermédiaires sont possibles. Cette évolution n'est pas réversible : une structure de type *B* placée pendant plusieurs jours à la température ambiante sous un vide de 5×10^{-6} torr ne retrouve pas les propriétés du comportement *A*, pour qu'elle les retrouve il faut chauffer l'échantillon à $180^\circ C$.

Nous avons étudié les comportements *A* et *B* suivant les trois régimes électriques : sinusoïdal, transitoire, permanent. Pour le type *B*, nous avons toujours effectué ces mesures en atmosphère d'azote sec après que les échantillons ont subi l'action de l'humidité pendant plusieurs mois, c'est donc une étude différente de celle effectuée sur les couches minces d'oxyde anodique de tantale [10], [11], de silice thermique [12] ou naturelle [13], [14] où les mesures se font en présence d'humidité.

III. Résultats expérimentaux. — A. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES EN RÉGIME SINUSOIDAL : PERMITTIVITÉ COMPLEXE DE L'OXYDE. — A l'aide d'un comparateur (GR-1605 A) ou d'un pont (GR-1615 A) d'impédances, nous mesurons la capacité et le facteur de pertes aux 4 fréquences de 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 Hz (la tension efficace du signal alternatif étant inférieure à 50 mV) des 7 condensateurs M.O.S. d'une plaquette de silicium. La dispersion des mesures étant inférieure à 2% , les résultats donnés par la suite sont la moyenne arithmétique de ces 7 valeurs. Pour éliminer les pertes « diélectriques » provenant de l'interface oxyde/semi-conducteur ([3] ou voir § III.C), nous effectuons ces mesures sur un substrat de silicium de faible résistivité ($0,001$ ohm.cm). La capacité complexe C_{ox}^* de l'oxyde est donnée par :

$$C_{ox}^* = K_{ox}^* C_0 = (K' - jK'') C_0$$

$K_{ox}^* = K' - jK''$ est la permittivité complexe relative de l'oxyde; $C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d_{ox}}$ est la capacité géométrique de l'oxyde; ϵ_0 est la permittivité du vide; S la surface de l'électrode d'or ($3,14 mm^2$); d_{ox} est l'épaisseur géométrique de l'oxyde (de 200 \AA à 2000 \AA) mesurée par une méthode interférentielle [15] et qui, en première approximation, peut être considérée comme proportionnelle à la tension de formation V_{ox} .

En fonction du temps d'exposition t_{ex} à l'humidité de l'atmosphère ambiante, nous notons une augmentation régulière de la partie réelle $C_0 K'$ et de la partie imaginaire $C_0 K''$ de la capacité complexe C_{ox}^* de l'oxyde. Sur la figure 1, nous avons représenté les variations de $C_0 K'$ et $C_0 K''$ aux 4 fréquences en fonction de t_{ex} , pour une épaisseur d_{ox} de 1390 \AA correspondant à une tension de formation V_{ox} de 244 volts. On peut remarquer que la tangente de l'angle de pertes $(\tan \delta)_{ox} = C_0 K''/C_0 K'$ de l'oxyde « sec » est très faible : elle est inférieure à 10^{-3} dans la gamme de fréquences considérées. Ayant vérifié [15] qu'au

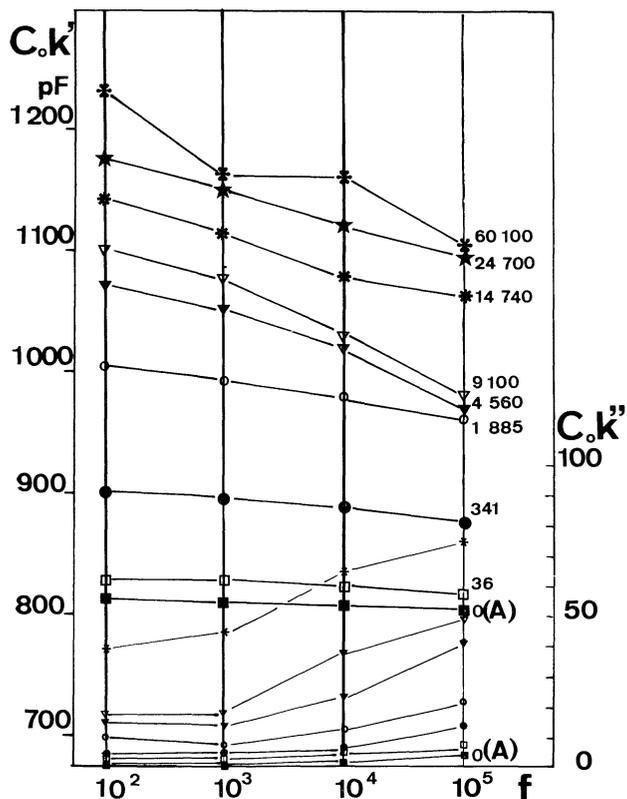


FIG. 1. — Variation de la partie réelle ($C_0 K'$) et de la partie imaginaire ($C_0 K''$) en fonction du temps d'exposition à l'atmosphère du laboratoire, t_{ex} (mm), $d_{ox} = 1\ 390 \text{ \AA}$, $V_{ox} = 244 \text{ V}$, surface d'électrode = $3,14 \text{ mm}^2$, substrat de silicium dégénéré.

cours de l'action de l'humidité l'épaisseur géométrique d_{ox} n'a pas varié, l'augmentation de $C_0 K'$ peut avoir trois origines différentes :

- a) Une augmentation de la surface effective de l'électrode;
- b) Une réduction de l'épaisseur diélectrique par l'apparition d'une zone conductrice;
- c) Une augmentation de la permittivité de l'ensemble de la couche à épaisseur diélectrique constante.

En prenant des électrodes de différentes surfaces S (1,12; 3,14 et 112 mm^2), nous observons que si $C_0 K'(t_{ex})$ et $C_0 K'(0)$ sont respectivement la capacité au temps d'exposition t_{ex} et celle du comportement A ($t_{ex} = 0$), le rapport $r(t_{ex}) = C_0 K'(t_{ex})/C_0 K'(0)$ tend vers une même limite indépendante de S , ce qui élimine l'éventualité a).

En suivant les évolutions précédentes pour différentes épaisseurs d'oxyde de 170 \AA à $2\ 000 \text{ \AA}$ correspondant à des tensions de formation de 29 à 350 volts, on constate (fig. 2) que, quelle que soit d_{ox} , les variations de $r(t_{ex})$ présentent toujours la même allure et en particulier r tend vers la même limite de 1,5 environ et d'autant plus rapidement que d_{ox} est plus faible.

L'augmentation de la capacité de l'oxyde en fonction de l'humidité n'est donc pas due à une réduction de l'épaisseur diélectrique comme cela a été suggéré par

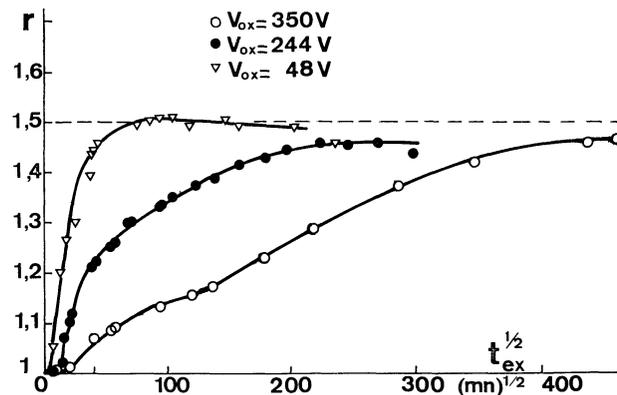


FIG. 2. — Variations du rapport $r = C_0 K'(t_{ex})/C_0 K'(0)$ à 10^3 Hz en fonction du temps t_{ex} d'exposition à l'atmosphère ambiante pour trois épaisseurs différentes d'oxyde.

Dreiner [2], [6], mais à une augmentation de la permittivité qui passe de 4,1 à 6,2 pour une fréquence de 10^3 Hz .

B. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES EN RÉGIME TRANSITOIRE ET EN RÉGIME PERMANENT : COURANTS D'ABSORPTION, DE RÉSORPTION, DE CONDUCTION. — A l'aide d'un

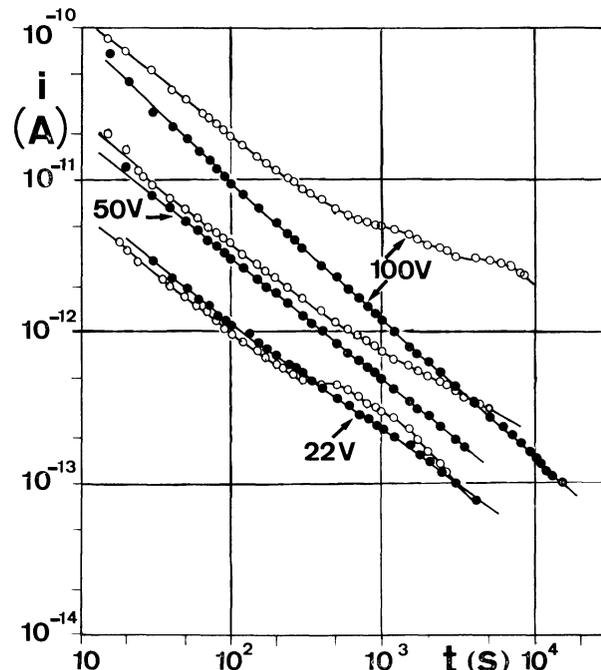


FIG. 3. — Variations des courants de charge (o) et de décharge (•) pour une structure « sèche » pour différentes valeurs de la tension appliquée ($V > 0$) ($V_{ox} = 200 \text{ volts}$, surface d'électrode : $3,14 \text{ mm}^2$, température de mesure : $27 \text{ }^\circ\text{C}$).

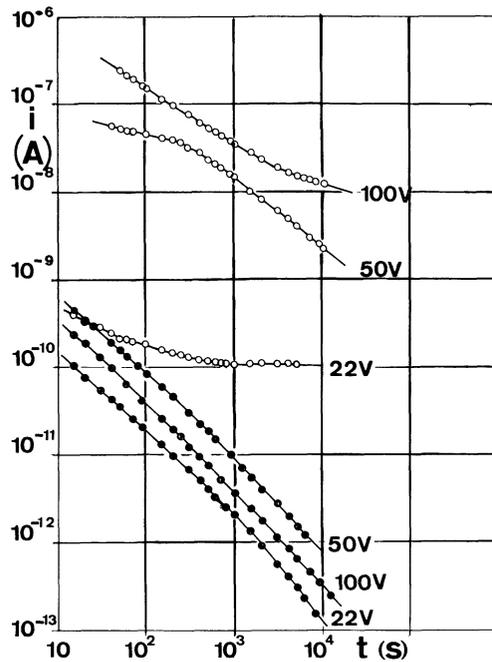


FIG. 4. — Variations des courants de charge (o) et de décharge (●) pour une structure « humide » pour différentes valeurs de la tension appliquée ($V > 0$) ($V_{ox} = 200$ volts, surface d'électrode : $3,14 \text{ mm}^2$, température de mesure : $27 \text{ }^\circ\text{C}$).

électromètre (Keithley 601) associé à un enregistreur, nous avons étudié les réponses en courant à un échelon de tension pour les oxydes de type « sec » et de type « humide ». Nous avons donc suivi les variations du courant de charge (absorption) i_{ch} et de décharge (résorption) i_{dech} en fonction du temps t pour différentes valeurs de la tension V et de la température T . L'ensemble de nos résultats met en évidence une différence très grande des deux comportements A et B , aussi bien à tension « faible » (jusqu'à 10 % de la tension V_{ox} de l'oxydation anodique) qu'à tension « élevée » (de l'ordre de 50 % de V_{ox}) pour les lois de variation $i_{ch}(t)$ et $i_{dech}(t)$ et pour les valeurs atteintes par le courant i_{ch} aux temps longs ($t > 5 \times 10^4 \text{ s}$, soit 14 h environ). Sur les figures 3 et 4, nous avons représenté les courants transitoires de charge $i_{ch}(t)$ et de décharge $i_{dech}(t)$ de deux structures (oxydées à la même tension $V_{ox} = 200$ volts), l'une de type A (fig. 3) et l'autre de type B (fig. 4), pour des tensions V appliquées avec la même polarité que pendant l'oxydation anodique ($V > 0$).

Propriétés à champ « faible ». — A une tension V de 22 V correspond un champ équivalent dans le vide \mathcal{E}_0 de 2 MV/cm environ. Pour le type « sec », les lois $i(t)$ peuvent être interprétées en termes d'accumulation de charges électriques dans la couche d'oxyde : les courants d'absorption et de résorption sont superposables en valeur absolue. Le courant de décharge suit approximativement la loi empirique

de Curie-Von Schweidler de la forme $i_{dech} = At^{-n}$ avec n très voisin de 1. Nous retrouvons ici les mêmes résultats que ceux trouvés sur les couches minces d'oxyde anodique de tantale [11], [16]. Pour le type « humide » B , les courants i_{ch} et i_{dech} ne sont plus superposables en valeur absolue. Le courant de charge tend rapidement vers le courant de conduction à travers la couche d'oxyde et qui, pour un même champ appliqué, est environ 1 000 fois plus grand que pour le type A . Le courant de décharge est également supérieur à celui du type « sec ».

Ces différences entre les deux comportements A et B s'accroissent si nous appliquons une tension V de polarité opposée à celle de la tension d'oxydation anodique (fig. 5). Ainsi les propriétés de redressement

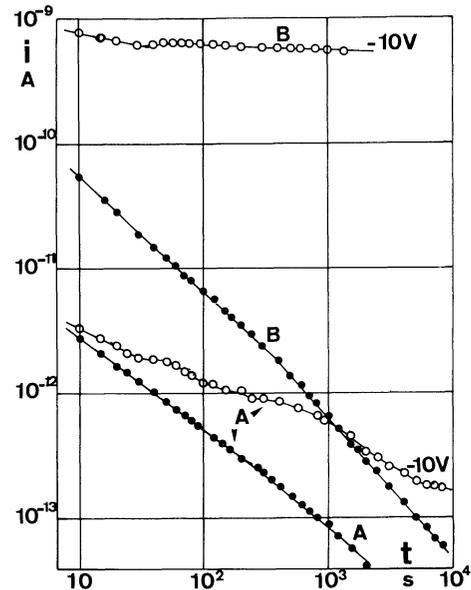


FIG. 5. — Variations des courants de charge (o) et de décharge (●) pour un champ « faible » ($\approx 1 \text{ MV/cm}$) et de sens opposé à celui de l'oxydation anodique ($V_{Si} - V_{Au} < 0$) pour une structure « sèche » (A) et une structure « humide » (B) (structures identiques à celles des figures 3 et 4).

de la structure M.O.S. sont elles aussi à mettre en relation avec l'influence de l'humidité de l'atmosphère ambiante.

Propriétés à champ « fort ». — Pour une structure de type A (fig. 3), on n'observe une différence notable entre les courants de charge et de décharge qu'à partir d'un champ \mathcal{E}_0 de 5 MV/cm. Les courants de décharge présentent toujours la même allure, la quantité de charges accumulées pendant un temps donné est une fonction croissante du champ. Pour une structure du type B (fig. 4), les différences entre i_{ch} et i_{dech} sont de plus en plus grandes à mesure que le champ appliqué augmente. En particulier, le courant de charge ne tend pas vers un régime de conduction stable. Il

décroit toujours d'une façon régulière et la quantité de charges accumulées n'est plus toujours une fonction croissante du champ. A un champ « fort » de 9 MV/cm appliqué à une structure *A* et à une structure *B*, les courants de décharge correspondants sont à peu près les mêmes, mais les courants de charge sont très différents, en particulier au bout de 10⁴ s le courant est 1 000 fois plus important pour le type « humide » que pour le type « sec ».

Action prolongée d'un fort champ continu. — Si après avoir appliqué un champ fort \mathcal{E}_0 de 9 MV/cm pendant plusieurs heures à une structure « sèche », nous réappliquons un « faible » champ de 2 MV/cm, nous retrouvons les mêmes caractéristiques qu'avant l'application du champ « fort »; ce champ n'a pas modifié les propriétés électriques de l'oxyde. Il n'en est pas de même pour une structure « humide » où l'action d'un champ « fort » modifie la réponse au champ « faible » : le courant de conduction est divisé par 10, les courants de décharge sont pratiquement restés les mêmes (fig. 6). D'autre part, l'action du fort champ continu fait passer la permittivité de l'oxyde de

Courants de conduction. — Nous venons de voir qu'au bout d'un temps supérieur à 10⁴ s et pour un même champ appliqué le courant est approximativement 1 000 fois plus grand pour le type « humide » que pour le type « sec ». Les « résistivités » équivalentes du type « sec » sont extrêmement grandes : 10¹⁸ ohms.cm sous 1 MV/cm et 10¹⁷ ohms.cm sous 9 MV/cm, et le champ de claquage peut être supérieur à 15 MV/cm. Nous n'avons rencontré dans la littérature aucun matériau aussi isolant. D'autre part, l'action d'un champ continu modifie les propriétés de conduction d'un oxyde « humide ». Les résultats que nous allons donner maintenant ne concernent pas les courants de conduction stable mais seulement les courants de conduction aux temps supérieurs à 10⁴ s. Nous avons étudié ces courants i_{cond} en fonction de la tension V et de la température T de + 40 à - 70 °C pour les différents stades de modification de l'oxyde du type « humide » *B*. Pour cette série de mesures, nous avons pris les mêmes précautions que celles définies par Harnik [17] ou Cherki [11], c'est-à-dire que nous avons fait décroître la température et la tension par paliers successifs de 1 h en vérifiant que pendant chacun de ces paliers le courant restait constant. Quels que soient la tension appliquée et le stade de modification B_1, B_2, B_3 après l'action prolongée d'un fort champ continu, nous trouvons toujours la même pente qui correspond à une énergie d'activation de 0,72 eV pour les droites représentant les variations de $\log(i_{\text{cond}})$ en fonction de $1/T$ (fig. 7), cette énergie

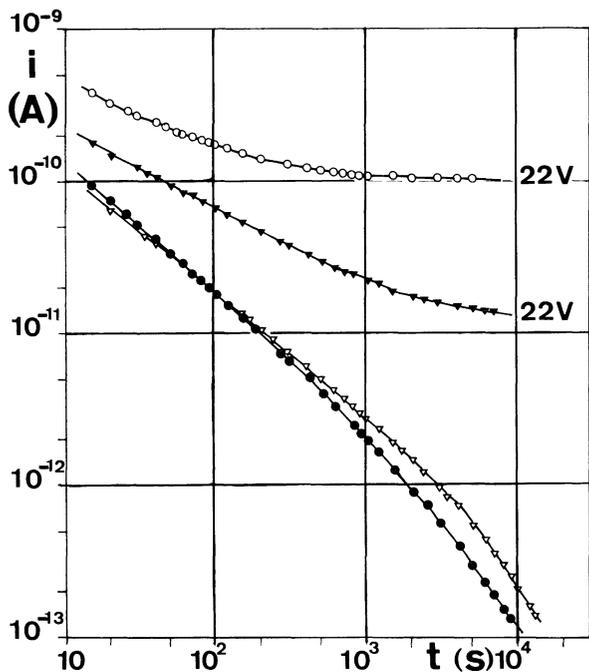


FIG. 6. — Variations des courants de charge (∇) et de décharge (\odot) d'une structure « humide » avant (\odot) et après (∇) l'action d'un fort champ continu (structure identique à celle de la figure 4).

$K' = 6,2$ à $K' = 5$. Cette transformation de l'oxyde « humide » est d'autant plus rapide que le champ et la température sont plus élevés. Il semble donc qu'un oxyde « humide » tende vers un oxyde « sec » sous l'action d'un fort champ continu. Cette hypothèse se trouvera en partie confirmée par les études en régime permanent.

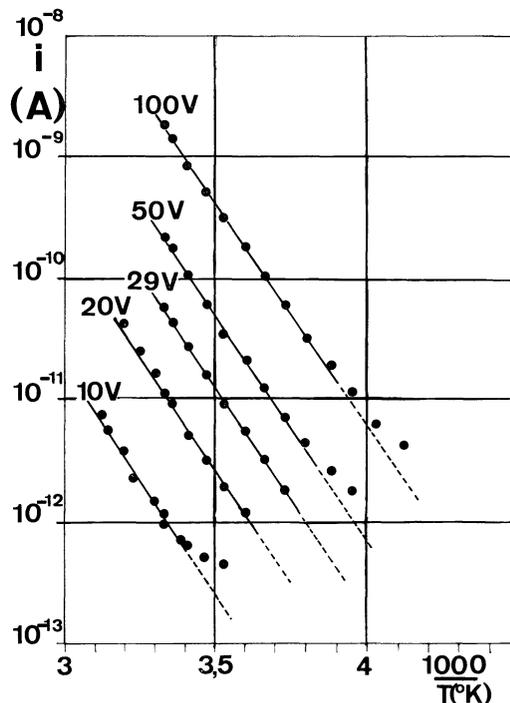


FIG. 7. — Variations du courant de conduction pour différentes valeurs de la tension appliquée en fonction de la température d'une structure de type « humide » ($V_{\text{ox}} = 200$ volts, surface d'électrode 3,14 mm²).

de 0,72 eV a aussi été trouvée sur les oxydes anodiques de tantale [11] et de titane [4]. En portant sur un graphique les valeurs de $\log(i_{\text{cond}})$ en fonction de la tension V ou de $V^{1/2}$ (fig. 8), on constate que la modification du comportement de l'oxyde de type B par

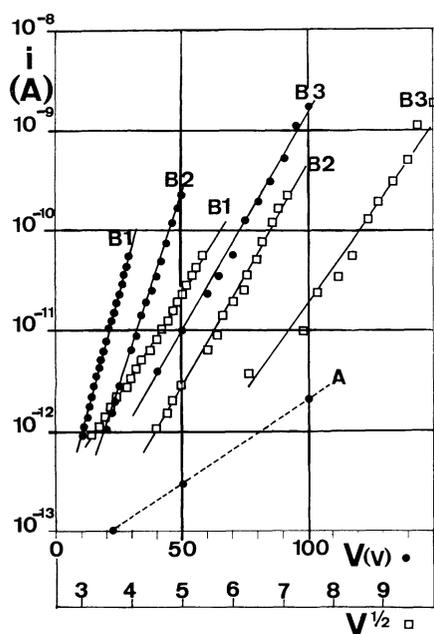


FIG. 8. — Variations du courant de conduction en fonction de la tension appliquée pour différents stades de modification d'une structure « humide » : B_1 , B_2 , B_3 (structure identique à celle de la figure 7).

le champ électrique appliqué tend à rapprocher cet oxyde de l'oxyde de type A . Dans la limite de précision de nos mesures, il n'est pas possible de déterminer si $\log(i_{\text{cond}})$ est linéaire en V (droite de Tafel correspondant à une conduction ionique [18]) ou en $V^{1/2}$ (correspondant à une conduction électronique par émissions assistées : effets Schottky cathodiques interne ou externe [19]). L'objet de cet article n'est pas d'établir le processus de conduction à travers la couche d'oxyde; cependant, en évaluant la quantité d'électricité

$Q = \int_{t_1}^t i_{\text{cond}} dt$ qui passe à partir de l'instant t_1 où la conduction à travers une structure « humide » peut être considérée comme stable, nous pouvons toutefois en déduire que cette conduction est essentiellement d'origine électronique étant donné que la conduction observée est stable et réversible et que Q peut être rendue supérieure à la quantité maximum de charges ioniques que pourrait contenir la couche d'oxyde. Cependant, cette conduction électronique doit être fonction de la présence et du déplacement des charges ioniques à l'intérieur de l'oxyde sous l'action du champ appliqué [20]. D'autre part, il est possible que l'augmentation de la conductivité lors de l'évolution du type « sec » vers le type « humide »

soit également influencée par l'augmentation de la permittivité K' par un processus analogue à celui décrit par B. Rosenberg [21] dans les protéines et les corps organiques.

C. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'INTERFACE OXYDE/SEMICONDUCTEUR : CAPACITÉ COMPLEXE DU CONDENSATEUR M.O.S. — Dans les publications précédentes, nous avons décrit la méthode que nous avons mise au point pour caractériser les propriétés électriques de l'interface oxyde/semiconducteur [1], [22]. Dans cette méthode, nous considérons la structure M.O.S. comme un condensateur avec pertes dont nous mesurons la capacité série équivalente et la tangente de l'angle de pertes $(\text{tg } \delta)_{\text{mos}}$ en fonction de la fréquence $\omega/2\pi$ du signal alternatif (de valeur efficace inférieure à 20 mV), de la température T , de la tension continue :

$$V = V_{\text{sc}} - V_{\text{métal}}$$

du temps d'application t_v de cette tension; ces mesures sont traduites en termes de capacité complexe :

$$C_{\text{mos}}^* = \frac{Y_{\text{mos}}^*}{j\omega} = C'_{\text{mos}} - jC''_{\text{mos}}$$

(Y_{mos}^* étant l'admittance). Quand nous considérons la capacité complexe C_{mos}^* , nous pouvons négliger en première approximation les pertes diélectriques provenant de l'oxyde ($(\text{tg } \delta)_{\text{ox}} \approx 10^{-3}$) devant celles de l'ensemble du condensateur M.O.S. ($(\text{tg } \delta)_{\text{mos}}$ peut varier de 10^{-2} à 1). Ainsi, dans le domaine des variations des paramètres ω , T , V , la capacité de l'oxyde C_{ox}^* peut être considérée comme réelle, nous la désignerons par C_{max} . Nous avons déterminé le circuit électrique équivalent à la structure M.O.S. [22]; ce circuit comprend la capacité de l'oxyde en série avec la capacité de la zone de charge d'espace C_{sc} à la surface du semiconducteur, et en parallèle sur celle-ci une impédance Z_{ss}^* non représentable par des éléments passifs localisés (résistance, capacité...). Puis nous avons montré que cette impédance Z_{ss}^* responsable des pertes « diélectriques » du condensateur M.O.S. a comme origine des phénomènes qui se produisent au voisinage immédiat de l'interface oxyde/semiconducteur [3]. Enfin, en identifiant l'impédance Z_{ss}^* à l'impédance due à la capture et à l'émission des porteurs majoritaires sur les états de surface du semiconducteur ⁽²⁾ [23], [24], [25], nous avons montré que dans nos conditions expérimentales les différentes variations de C_{mos}^* en fonction de ω , T , V , pouvaient s'interpréter en considérant une distribution gaussienne de la densité d'états de surface en fonction de leur énergie, la densité au centre de la distribution étant de l'ordre de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ [27].

L'ensemble des résultats que nous venons de rappeler ci-dessus sont valables pour des structures M.O.S.

⁽²⁾ L'expression « états de surface » désigne ici les états localisés d'énergie situés dans la bande interdite du semiconducteur, leur origine pouvant être du type Tamm ou du type Schockley [26].

à oxyde anodique de type « sec » ou de type « humide ». Les paramètres des états de surface, et en particulier leur position en énergie et leur densité élevée [26], [27], sont tels que, quels que soient le signe et la valeur de la tension appliquée V à une structure M.O.S. de type « sec » ou de type « humide », les valeurs prises par la barrière de potentiel V_s ($V_s < 0$) à la surface du semiconducteur correspondent à des zones de fort appauvrissement ou de faible inversion pour du silicium de type N et d'enrichissement ou d'appauvrissement pour du silicium de type P . La barrière de potentiel V_s est déterminée à partir de la valeur de la capacité C_{sc} de la zone de charge d'espace [28].

L'évolution du comportement « sec » au comportement « humide » se traduit, avec un substrat de

silicium N d'une résistivité de quelques ohms.cm, par une augmentation de C_{max} , comme nous l'avons signalé précédemment, et par une diminution de l'ordre de grandeur (de plusieurs dizaines de volts à quelques volts) de la tension continue V nécessaire pour faire varier à fréquence et température fixes la capacité $C_{T,\omega}^*(V)$ (fig. 9 a). D'autre part, nous constatons que pour le type « humide » l'influence du temps d'application t_v de la tension fait évoluer $C_{T,\omega}^*(V)$ dans le même sens et sur le même lieu que l'effet d'une augmentation rapide de V . Cette dérive signale la présence de charges mobiles, situées à l'intérieur de l'oxyde et non à sa surface, car elle persiste même quand l'électrode est entourée d'une électrode de garde.

A partir de la connaissance expérimentale de $C_{mos}^* = C'_{mos} - jC''_{mos}$ et de C_{max} , on peut calculer la capacité complexe de la surface du semiconducteur $C_s^* = C'_s - jC''_s$ qui correspond à la mise en parallèle de la capacité C_{sc} de la zone de charge d'espace et de l'impédance Z_{ss}^* due aux états de surface; pour T et ω fixes, C_{sc} et Z_{ss}^* ne sont fonction que de la barrière de potentiel V_s . On peut constater sur la figure 9 b que le passage du comportement A au comportement B se traduit : pour $V = 0$ par une diminution de $|V_s|$; et pour une même tension appliquée V ($V > 0$) et un même temps d'application t_v par une augmentation de $|V_s|$ sans modification des paramètres des états de surface, en effet les lieux de C_s^* dans le plan complexe sont deux courbes confondues pour les deux comportements, seul le paramétrage en tension appliquée V est changé. D'autre part, pour une structure « humide », la dérive de C_{mos}^* ou C_s^* dans le temps ($V > 0$) correspond à une augmentation de $|V_s|$. Avec cette représentation directe dans le plan complexe, il n'est pas nécessaire de connaître la relation qui lie la tension appliquée V à la barrière de potentiel V_s pour accéder aux variations de V_s .

Après l'action prolongée d'un fort champ continu sur une structure « humide », la capacité de l'oxyde C_{max} diminue, l'ordre de grandeur de la tension appliquée V nécessaire pour faire varier $C_{T,\omega}^*(V)$ est d'autant plus grand et l'effet du champ d'application t_v est d'autant plus faible que la structure a été soumise pendant un temps plus long à l'action du fort champ continu. Mais nous constatons qu'après cette action le lieu de $C_s^*(V)$ est modifié irréversiblement, ce qui correspond à une modification des paramètres des états de surface; nous observons le même phénomène sur une structure de type A . Nous mettons ainsi en évidence une relation entre les charges contenues dans l'oxyde et les paramètres des états de surface du semiconducteur.

D. EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES. — Nous présenterons dans ce chapitre des résultats d'expériences exploratoires qui nous ont permis de confirmer ou d'infirmer certaines hypothèses de travail et de définir de nouvelles techniques expérimentales.

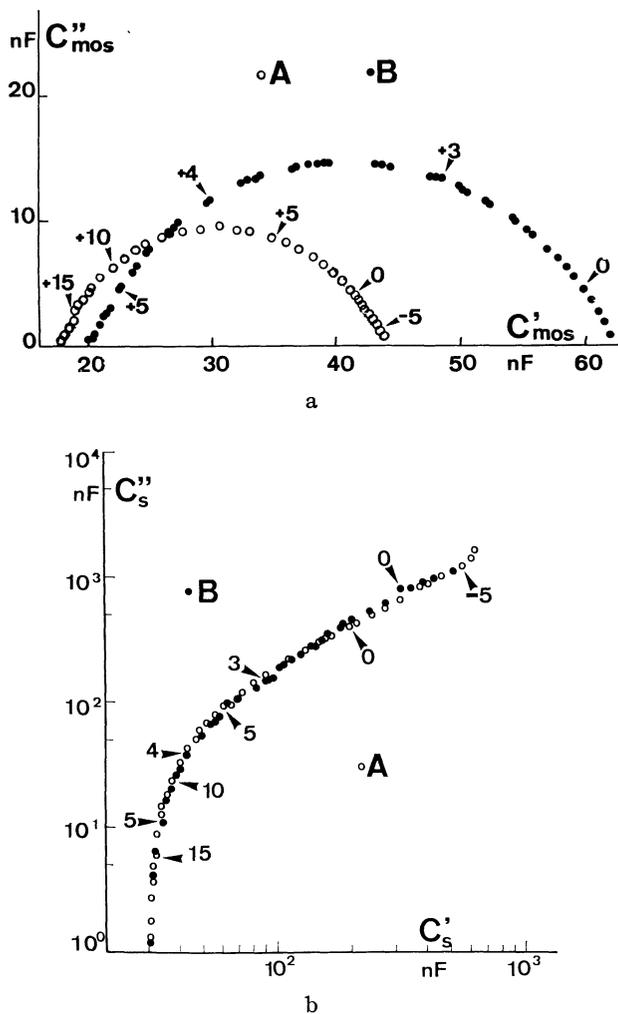


FIG. 9. — Variations de C_{mos}^* (fig. 9 a) et C_s^* (fig. 9 b) à température ($T = 27^\circ C$) et fréquence ($\omega/2\pi = 100$ kHz) fixes en fonction de la tension V pour une structure « sèche » (A) et pour la même « humide » (B) après un mois d'exposition à l'atmosphère ambiante (silicium N de $1 \Omega.cm$, $V_{ox} = 150$ V, surface d'électrode ramenée à $1 cm^2$).

Marquage des couches d'oxyde par le tritium ⁽³⁾. — L'étude de l'action de l'eau sur les propriétés électriques de l'oxyde vient de montrer que cette action n'est pas associée à un changement des propriétés d'une partie de la couche d'oxyde mais perturbe l'ensemble. Nous avons tenté de vérifier ce résultat à l'aide d'expériences de marquage des couches d'oxyde par du tritium. En effet, quel que soit le mécanisme de la diffusion de l'eau (sous la forme moléculaire H_2O ou sous la forme de l'un de ses constituants : ions OH^- ou H^+), on observera toujours la présence d'atomes d'hydrogène. Après une difficile mise au point, nous avons pu évaluer l'ordre de grandeur de la quantité d'atomes d'hydrogène contenus dans la couche d'oxyde.

Pour cela, nous comparons directement la radioactivité (rayonnement β du tritium mesuré par une méthode de scintillation) de deux plaquettes de silicium :

- l'une est simplement recouverte de l'oxyde formé obligatoirement au cours du décapage dans l'acide nitrique (quelques dizaines d'Å) et a séjourné pendant trois jours dans une eau tritiée à 1 curie/cm³ à la température ambiante,
- l'autre est oxydée anodiquement dans un électrolyte non tritié ($V_{ox} = 250$ V, $T_{ox} = 30$ °C, $t_{ox} = 24$ h, $d_{ox} = 1\,420$ Å) et a séjourné dans les mêmes conditions dans l'eau tritiée.

Nos premiers résultats montrent qu'à la plaquette oxydée anodiquement correspond un taux de comptage égal à plusieurs dizaines de fois celui de la plaquette non oxydée anodiquement (ce dernier taux correspond à plusieurs dizaines de fois le bruit de fond de l'appareil). En supposant :

- qu'il n'y a pas d'effet isotopique lors de la diffusion du tritium dans l'oxyde,
- que la totalité du rayonnement β émis traverse la couche,
- que l'oxyde anodique est de la silice SiO_2 de densité 2,3,

nous trouvons une concentration de 1 atome d'hydrogène pour plusieurs centaines d'atomes d'oxygène de l'oxyde (la permittivité K' est de 5,2 pour cet oxyde).

Action d'un fort champ continu sous électrolyte. — Nous avons montré au chapitre III.B que l'action d'un fort champ continu de 10 MV/cm appliqué entre l'électrode d'or et le silicium ne modifie pas les propriétés d'un oxyde « sec », mais que par contre, sur un oxyde « humide », elle se traduit par un phénomène irréversible : le type « humide » est progressivement transformé pour se rapprocher du type « sec ». Nous avons poussé à la limite cette action d'un fort

⁽³⁾ Ces expériences n'ont pu être effectuées que grâce à la collaboration de MM. Cardinaud et Morgat du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay à qui nous tenons à exprimer nos remerciements.

champ continu en appliquant sous l'électrolyte de formation à un oxyde « humide » la tension V_{ox} sous laquelle il avait été formé; après avoir appliqué V_{ox} pendant plusieurs heures, l'oxyde ainsi obtenu présente les propriétés du type « sec ».

Mesures de la capacité de l'oxyde sous électrolyte. — Dans le cas de l'oxydation anodique du silicium, les mesures directes de la capacité sous électrolyte sont rendues difficiles par la résistance série importante de cet électrolyte. Pour permettre ces mesures, nous avons diminué cette résistance en augmentant la concentration en eau C_{H_2O} de l'électrolyte (de 200 à 10 000 ppm) et en approchant la cathode de platine le plus près possible (1 à 2 mm) de l'anode de silicium [6].

De nombreux auteurs [5], [29], [30] et [31] ont montré l'influence de l'eau contenue dans l'électrolyte de formation sur les propriétés de l'oxyde obtenu. Dans nos conditions expérimentales, l'eau ne semble intervenir que dans la première phase de l'oxydation (quand la tension tend vers la valeur désirée à courant constant ou croissant) et à la fin de la deuxième phase au cours de laquelle le courant décroît à tension constante) où l'on note une remontée de ce courant à partir d'un temps t_{ox} d'autant plus petit que C_{H_2O} est plus grand. Le rôle de l'eau est donc négligeable à condition de contrôler la durée de l'oxydation. Dans ces conditions, nous trouvons que la capacité mesurée sous électrode d'or est indépendante de C_{H_2O} et est identique au facteur de pertes près (résistance série de l'électrolyte) à celle mesurée directement sous électrolyte immédiatement après l'arrêt de l'oxydation (fig. 10). D'autre part, en suivant les variations de la capacité et de l'épaisseur géométrique d_{ox} [15] pendant la formation de l'oxyde, nous avons montré que la croissance de l'oxyde se fait à permittivité constante.

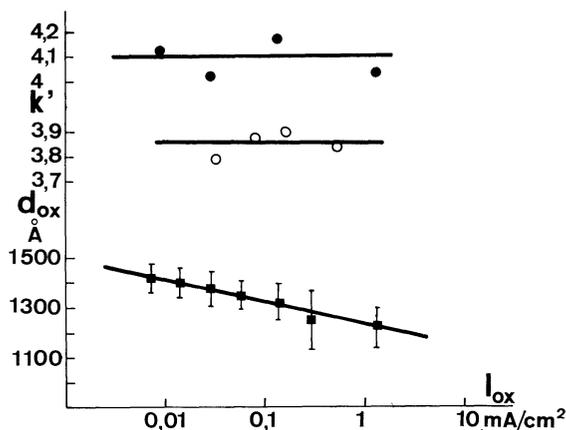


FIG. 10. — Variations de l'épaisseur géométrique d_{ox} (mesurée optiquement, moyenne statistique sur une cinquantaine de mesures) de la permittivité K' mesurée sous électrolyte, la tension V_{ox} étant appliquée (○) et sous électrode d'or (●), en fonction de la densité de courant I_{ox} au moment de l'arrêt de l'oxydation ($V_{ox} = 250$ volts, $T_{ox} = 30$ °C).

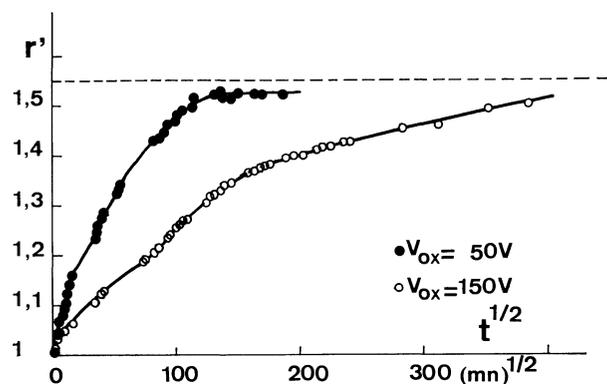


FIG. 11. — Variations du rapport $r' = C_{\text{ox}}(t)/C_{\text{ox}}(0)$ en fonction du temps t après l'interruption de la tension V_{ox} pour deux valeurs de V_{ox} .

Sur la figure 11, nous avons représenté les variations du rapport $r' = C_{\text{ox}}(t)/C_{\text{ox}}(0)$ en fonction du temps t après l'interruption de la tension V_{ox} pour deux valeurs de V_{ox} :

- $C_{\text{ox}}(0)$ est la capacité mesurée juste avant l'interruption de V_{ox} après un temps d'oxydation long (une vingtaine d'heures), la permittivité correspondante est $K' = 3,85$;
- $C_{\text{ox}}(t)$ est la capacité au temps t après l'interruption de V_{ox} .

On peut constater que nous retrouvons ici les mêmes résultats que ceux obtenus pour l'effet de l'humidité de l'atmosphère ambiante (fig. 2); r' tend vers la même valeur quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde (la permittivité correspondante est de 6,2) et cette évolution est réversible après l'application de V_{ox} .

Conclusion. — La diffusion de l'eau ou de l'un de ses constituants (ions OH^- ou H^+) à la température ambiante dans les corps amorphes en général et dans la silice vitreuse en couches minces en particulier a fait l'objet de nombreuses publications. Dans un article récent, Schmidt [32] en a donné les principaux résultats sans en donner un modèle définitif : en effet, la plupart de ces travaux sont relatifs à un aspect particulier des propriétés électriques de matériaux différents et il est difficile de proposer un modèle à partir des résultats de telles expériences.

Notre principale contribution au problème posé par l'action de l'eau sur les propriétés électriques des matériaux est d'avoir montré que dans le cas de l'oxyde anodique de silicium cette action :

a) Se traduit par une évolution de toutes les propriétés diélectriques et isolantes de l'oxyde : phénomènes de redressement, de conduction, d'accumulation de charges... et par une diminution de la barrière de potentiel à la surface du semiconducteur sans modification apparente des paramètres des états de surface du semiconducteur;

b) N'est pas associée à un changement des propriétés d'une partie de la couche, mais en modifie la totalité, en effet la permittivité de l'oxyde passe de 3,9 à 6,2 quelle que soit son épaisseur;

c) Est rendue réversible par l'application d'un très fort champ continu de même sens et de même intensité que celui nécessaire à la formation de l'oxyde.

Le sens de ce champ continu est tel qu'il ne peut déplacer et/ou extraire de la couche d'oxyde que des ions positifs; or l'expérience de marquage par le tritium montre qu'un oxyde de type « humide » contient des atomes d'hydrogène. Nous suggérons donc que l'action de l'eau se traduirait essentiellement par une incorporation de protons dont la concentration serait une fonction de la tension continue appliquée, comme le laissent supposer les variations de la capacité de l'oxyde sous électrolyte.

La confirmation de cette hypothèse et éventuellement l'élaboration d'un modèle plus précis nécessitent de poursuivre l'interprétation des différents résultats des expériences précédentes et de faire appel à de nouvelles méthodes expérimentales et en particulier d'examiner l'évolution des spectres d'absorption infrarouge de l'oxyde anodique et de sa composition (déterminée par des techniques nucléaires de marquage à l'oxygène 18 [33]) en fonction de l'action de l'eau.

Remerciements. — Nous tenons à exprimer nos remerciements au Professeur Dufour et à M. Gallet pour l'aide et les conseils dont nous avons bénéficié tout au long de ce travail, à M. Kover pour de nombreuses et fructueuses discussions, à Mme Benoist et à Mlle Musselin pour l'aide apportée au cours de notre expérimentation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KOVER (F.) et NANNONI (R.), *Rev. gén. élect.*, 1966, **75**, 777.
- [2] DREINER (R.), Extended Abstract 15, Communication présentée à la Cleveland Meeting of the Electrochemical Society (mai 1966).
- [3] NANNONI (R.), *Rev. gén. élect.*, 1967, **76**, 819.
- [4] KOVER (F.), Thèse de Doctorat d'État ès Sciences, Faculté des Sciences de Paris, 1967.
- [5] CROSET (M.), Communication personnelle.
- [6] DREINER (R.), *J. Electrochem. Soc.*, 1966, **113**, 1210.
- [7] REVESZ (A. G.), *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**, 629.
- [8] SULLIVAN (M. V.) et EIGLER (J. H.), *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**, 226.
- [9] GARRIC (J. C.), Diplôme d'Études Supérieures, Faculté des Sciences d'Orsay, 1966.
- [10] SCHATZ (N.) et GRESH (M.), *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, 295.

- [11] CHERKI (C.), COELHO (R.) et MARIANI (J. L.), Rapport final d'activité du Marché, 64-FR-240/D.G.R.S.T., 1966.
- [12] HO (P.), LEHOVEC (K.) et FEDOTOWSKY (L.), *Surface Science*, 1967, **6**, 440.
- [13] JÄNTSCH (O.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**, 1233.
- [14] JÄNTSCH (O.), *Surface Science*, 1965, **3**, 155.
- [15] TOLANSKY (S.), *Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films* (Clarendon Press, Oxford, England), 1948.
- [16] CHERKI (C.) et MARIANI (J. L.), *Rev. gén. élect.*, 1966, **75**, 769.
- [17] HARNIK, *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, 3850.
- [18] Cf. par exemple YOUNG, *Anodic oxide films*, Academic Press, Inc., New York, 1961.
- [19] Cf. par exemple COELHO (R.), *Diélectriques et isolants*, S.F.E., Paris, 1965.
- [20] GOFFAUX (R.), *Rev. gén. élect.*, 1965, **74**, 125.
- [21] ROSENBERG (B.), « Physical Processes in Radiation Biology », Academic Press, 1964.
- [22] NANNONI (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1966, **262**, 729.
- [23] LEHOVEC (K.) et SLOBODSKOY (A.), *Solid State Electronics*, 1964, **7**, 59.
- [24] FORLANI (F.), MINNAJA (N.) et PAGIOLA (E.), *Phys. Stat. Sol.*, 1966, **17**, 657.
- [25] NICOLLIAN (E. H.) et GOETZBERGER (A.), *Bell Syst. Tech. J.*, 1967, **46**, 1055.
- [26] Cf. par exemple MANY (A.), GOLDSTEIN (Y.) et GROVER (N. B.), *Semiconductors Surfaces*, North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [27] NANNONI (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1967, **265**, 1259.
- [28] GARRET (C. G. B.) et BRATTAIN (W. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 376.
- [29] SCHMIDT (P. F.) et MICHEL (W.), *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**, 230.
- [30] DUFFEK (E. F.), BENJAMINI (E. A.) et MYLROIE (C.), *Electrochemical Technology*, 1965, **3**, 75.
- [31] VILLEMANT (C.) et KOVER (F.), *Rev. Phys. Appl.*, 1966, **1**, 90.
- [32] SCHMIDT (P. F.), *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**, 157.
- [33] AMSEI (G.) et SAMUEL (D.), *Analytical Chemistry*, 1967, **39**, 1689.
-