



HAL
open science

OXYDATION DU SILICIUM PAR PLASMA D'OXYGENE : CINETIQUES DE CROISSANCE ET ANALYSES PHYSIQUES DES COUCHES

Christine Martinet

► **To cite this version:**

Christine Martinet. OXYDATION DU SILICIUM PAR PLASMA D'OXYGENE : CINETIQUES DE CROISSANCE ET ANALYSES PHYSIQUES DES COUCHES . Physique [physics]. Université Joseph Fourier - Grenoble, 1995. Français. NNT : . tel-01643269

HAL Id: tel-01643269

<https://hal.science/tel-01643269>

Submitted on 21 Nov 2017

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.

**THESE
PRESENTEE PAR**

Christine MARTINET

**POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1**

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

(SPECIALITE : PHYSIQUE)

**OXYDATION DU SILICIUM
PAR PLASMA D'OXYGENE :
CINETIQUES DE CROISSANCE ET
ANALYSES PHYSIQUES DES COUCHES**

Soutenue le 16 octobre 1995 devant la commission d'examen :

- Président : A. Deneuille**
- Rapporteur : J. Joseph**
- Rapporteur : G. Turban**
M. Brunel
R.A.B. Devine

**Centre National d'Etude des Télécommunications de Meylan - France Télécom
Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Dielectriques - CNRS - associé à
l'Université Joseph Fourier**

**A mes Parents,
A ma soeur,
A mes amis**

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre Norbert Segard du CNET, je remercie Messieurs J.P. Noblanc et D. Bois de m'y avoir accueillie.

Je remercie Messieurs G. Bomchil, responsable de la division TPM et D. Bensahel, responsable du département TPM/MAD pour avoir su créer d'excellentes conditions matérielles.

Monsieur Alain Deneuille, professeur et vice-président de l'Université Joseph Fourier, m'a fait l'honneur de présider ce jury, je le remercie beaucoup. Messieurs Jacques Joseph et Guy Turban ont eu la lourde tâche d'être les rapporteurs de ce travail, je leur exprime toute ma reconnaissance.

Exprimer en quelques mots toutes les qualités humaines et scientifiques de Monsieur Roderick Devine n'est pas facile. Je dirais simplement qu'il a su me faire partager sa passion pour la recherche et sa compétence en physique. Il m'a aidée et soutenue dans mon travail de façon quotidienne et ceci toujours dans la bonne humeur et avec une grande disponibilité. Grâce à Roderick, j'ai vraiment appris ce que signifie le mot "recherche" et que dans ce domaine, des résultats négatifs peuvent aussi nous apporter des informations précieuses....il faut donc rester toujours optimiste! Je le remercie de tout coeur.

C'est avec un immense plaisir que j'ai pu travailler avec Monsieur Michel Brunel, chercheur au laboratoire de cristallographie. J'ai pu découvrir une expérience de caractérisation très intéressante et ceci dans une ambiance de laboratoire chaleureuse. Je le remercie très sincèrement.

Je ne saurais oublier les "plasmiciens", Messieurs Jacques Pelletier, Yves Arnal, Michel Pons, Rudolf Burke, Olivier Joubert, Thierry Lagarde, qui m'ont aidée dans la compréhension des plasmas. Je remercie également Monsieur Laurent Vallier qui a été d'une aide précieuse dans la réalisation du montage du réacteur plasma.

Je voudrais aussi remercier Messieurs Jean-Claude Hauvy et Yves Vuillod qui ont réalisé la modification du porte-substrat et ceci avec une très grande efficacité.

J'ai également une pensée amicale pour Bénédicte LeTron et Cécile Bernardi avec qui j'ai passé trois années très agréables.

J'ai eu le plaisir de connaître François Braud et d'apprécier sa grande gentillesse. Je remercie aussi François, ainsi qu'Olivier Brière, pour leur aide sur les expériences électriques.

.....Sans oublier tous les autres thésards de "l'équipe", pour leur sympathie et leur bonne humeur...Merci à Thierry Gravier, Olivier Brière, Elisabeth DeBerranger, Ferdinand Bell, Sophie Nedelec, Christophe Verove, Pascal Fornara, Malo Rostoll...

Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont aidée et encouragée, contribuant ainsi à leur manière à ce travail.

CHAPITRE I : INTRODUCTION	1
I INTRODUCTION GENERALE.....	2
II REVUE DES OXYDATIONS PLASMAS	3
II.1 Introduction.....	3
II.2 Bilan des résultats déjà obtenus en anodisation plasma par différents auteurs	4
II.3 Bilan des résultats obtenus par différentes caractérisations sur les oxydes anodiques.....	5
II.4 Conclusion	7
III DESCRIPTION DE NOTRE REACTEUR :	7
III.1 Introduction :	7
III.2 Les plasmas multipolaires micro-ondes :	8
III.3 Les PMM excités à la RCE.....	9
III.4 Le réacteur RCER.....	9
IV DIFFERENTES TECHNIQUES TRADITIONNELLES DE CARACTERISATION DU MATERIAU	10
IV.1 Introduction	10
IV.2 Bilan des différentes possibilités pour caractériser physiquement les oxydes minces de silicium	11
IV.3 Conclusion	12
V PLAN DE L'ETUDE :	12
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I :.....	13

CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL 15

I INTRODUCTION.....	16
II DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	16
II.1 Description.....	16
II.2 Le réacteur R.C.E.R.	16
III CARACTERISATION DU PLASMA : MESURES PAR SONDE ELECTROSTATIQUE (OU SONDE DE LANGMUIR)	20
III.1 Description de la méthode	20
III.2 Caractérisation de notre plasma.....	21
III.3 Conclusion	23
IV ELLIPSOMETRIE IN-SITU	24
IV.1 Description de l'ellipsométrie	24
1) Introduction	24

2) Réflexion sur un milieu unique, définition des paramètres Ψ et Δ	24
3) Modélisation d'une structure multicouche :	27
IV.2 Dispositif expérimental	27
IV.3 Ellipsométrie : Méthode de suivi de croissance	28
1) Choix de l'angle d'incidence.....	28
2) Choix de la longueur d'onde.....	32
IV.4 Mise au point d'une mesure de température pendant le plasma	32
1) Description des différentes mesures classiques de température sous vide:.....	32
V CONCLUSION.....	35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II.....	36

CHAPITRE III : CINÉTIQUES DE CROISSANCE 37

I INTRODUCTION.....	38
II OXYDATION PLASMA	38
II.1 Introduction	38
II.2 Description des différentes oxydations plasma : résultats	39
II.3 Anodisation plasma : cinétiques	41
1) Introduction	41
2) Résultats	42
a) Plaque 2 pouces	42
b) Plaque 4 pouces	45
III DISCUSSION.....	47
III.1 Résumé du processus de croissance de SiO_2 par plasma O_2 en polarisation positive.....	47
III.2 Processus de croissance : confirmation à l'aide d'expériences en plasma pulsé.....	47
III.3 Description d'un modèle de cinétiques de croissance à courant constant : applications à nos propres résultats	48
1) Champ E dans l'oxyde.....	48
2) Modèle pour les cinétiques de croissance à courant constant	49
3) Applications du modèle à nos résultats, comparaison avec d'autres auteurs.....	51
IV CONCLUSION	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III :	57

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION PHYSIQUE DE L'OXYDE DE SILICIUM PAR ABSORPTION INFRAROUGE 58

I INTRODUCTION.....	59
I.1 Introduction	59

I.2 Description de l'expérience	61
II CARACTERISATION DES OXYDES THERMIQUES	62
II.1 Méthode de réalisation des oxydes	62
II.2 Résultats	63
II.3 Discussion	68
II.4 Conclusion	73
III OXYDES PLASMAS	74
III.1 Introduction.....	74
III.2 Résultats	75
III.3 Discussion	80
III.4 Conclusion	80
IV OXYDES PLASMAS + RECUITS.....	81
IV.1 Introduction	81
IV.2 Résultats et discussion	81
IV.1 Conclusion	84
V OXYDES THERMIQUES + INSOLATION PLASMA	85
V.1 Introduction.....	85
V.2 Résultats	85
V.3 Discussion	87
V.4 Conclusion	89
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV	90

**CHAPITRE V : AUTRES CARACTERISATIONS PHYSIQUES DE
L'OXYDE DE SILICIUM**

I INTRODUCTION.....	92
II MESURES PAR REFLECTIVITE SOUS FAISCEAU DE RAYONS X RASANTS	92
II.1 Introduction.....	92
II.2 Indice de réfraction de la matière pour la longueur d'onde des R.X.	92
II.3 Principe de la réflectométrie des R.X. [2].....	93
II.4 Dispositif expérimental [2]	95
II.5 Résultats	97
1) Introduction	97
2) Simulation d'une couche de silice sur un substrat de silicium:	98
3) Résultats et discussion.....	101
a) Oxydes minces.....	101
b) Oxydes anodiques.....	103
4) Conclusion:	107

III MESURES ELLIPSOMETRIQUES = DETERMINATION DE L'INDICE.....	108
III.1 Introduction.....	108
III.2 Résultats.....	108
1) Introduction.....	108
2) Mesures d'indice des oxydes thermiques.....	109
3) Mesures d'indice des oxydes plasmas.....	109
a) Cas des oxydes minces.....	109
b) Cas des oxydes anodiques (plus épais).....	110
IV Mesures de vitesse d'attaque chimique.....	111
IV.1 Introduction.....	111
IV.2 Résultats.....	111
1) Mesures pour les oxydes thermiques.....	111
2) Mesures pour les oxydes plasmas.....	112
a) Cas des oxydes minces.....	112
b) Cas des oxydes anodiques (plus épais).....	113
IV.3 Discussion et conclusion.....	113
IV MESURES ELECTRIQUES.....	114
IV.1 Introduction.....	114
IV.2 Mesures électriques.....	115
1) Introduction.....	115
2) Méthodes de mesure.....	115
a) Caractérisations C(V) haute et basse fréquences.....	115
b) Caractérisations $I = f(V_g)$:.....	117
3) résultats.....	118
a) Mesures C(V).....	118
b) Mesures I(V).....	122
4) Discussion et conclusion.....	122
IV.3 Analyse des couches d'oxydes par mesures de fluorescence X.....	122
IV.4 Conclusion.....	123
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V.....	124

**CHAPITRE VI : BILAN DES RESULTATS OBTENUS ET ANALYSE
DES PROPRIETES PHYSIQUES DE NOS COUCHES D'OXYDE DE
SILICIUM 125**

I INTRODUCTION.....	126
II L'OXYDATION ANODIQUE.....	126
III PRESENTATION DE LA STRUCTURE DE LA SILICE AMORPHE.....	127
III.1 Introduction.....	127
III.2 : La silice cristalline.....	128
III.3 : La silice amorphe.....	130
III.4 Mode de vibration de la silice.....	135

IV BILAN DES RESULTATS OBTENUS PAR DIFFERENTES CARACTERISATIONS PHYSIQUES SUR LES OXYDES THERMIQUES ET PLASMAS	138
IV.1 Caractérisations réalisées.....	138
IV.2 Bilan des résultats.....	138
V DISCUSSION	140
V.1 Introduction :	140
V.2 Cas des oxydes thermiques :	141
V.3 Cas des oxydes plasmas	144
1) Oxydes minces réalisés en tension négative:	144
2) Oxydes anodiques :	146
V.4 Conclusion :	151
V CONCLUSION DU CHAPITRE	154
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI :	155
 CHAPITRE VII : CONCLUSION GENERALE.....	157
 ANNEXES	162

CHAPITRE I :
INTRODUCTION

I INTRODUCTION GENERALE

Le silicium est actuellement le semi-conducteur le plus utilisé en micro-électronique. Personne ne doute que la raison principale pour laquelle le silicium occupe cette place est l'excellente qualité électrique de son oxyde naturel. L'oxyde de silicium forme un film amorphe sur le cristal de silicium avec une interface Si/SiO₂ atomiquement abrupte. Cet oxyde est mécaniquement stable, électriquement isolant et chimiquement protecteur aux températures habituelles de fonctionnement des dispositifs.

Le germanium, arsénure de gallium (GaAs) et phosphore d'indium sont des semi-conducteurs qui ont des propriétés électriques supérieures au silicium (mobilité des porteurs plus grande notamment). Malheureusement, ils n'ont pas d'isolant correspondant d'aussi bonne qualité que le silicium et l'interface oxyde/semiconducteur est très mal défini.

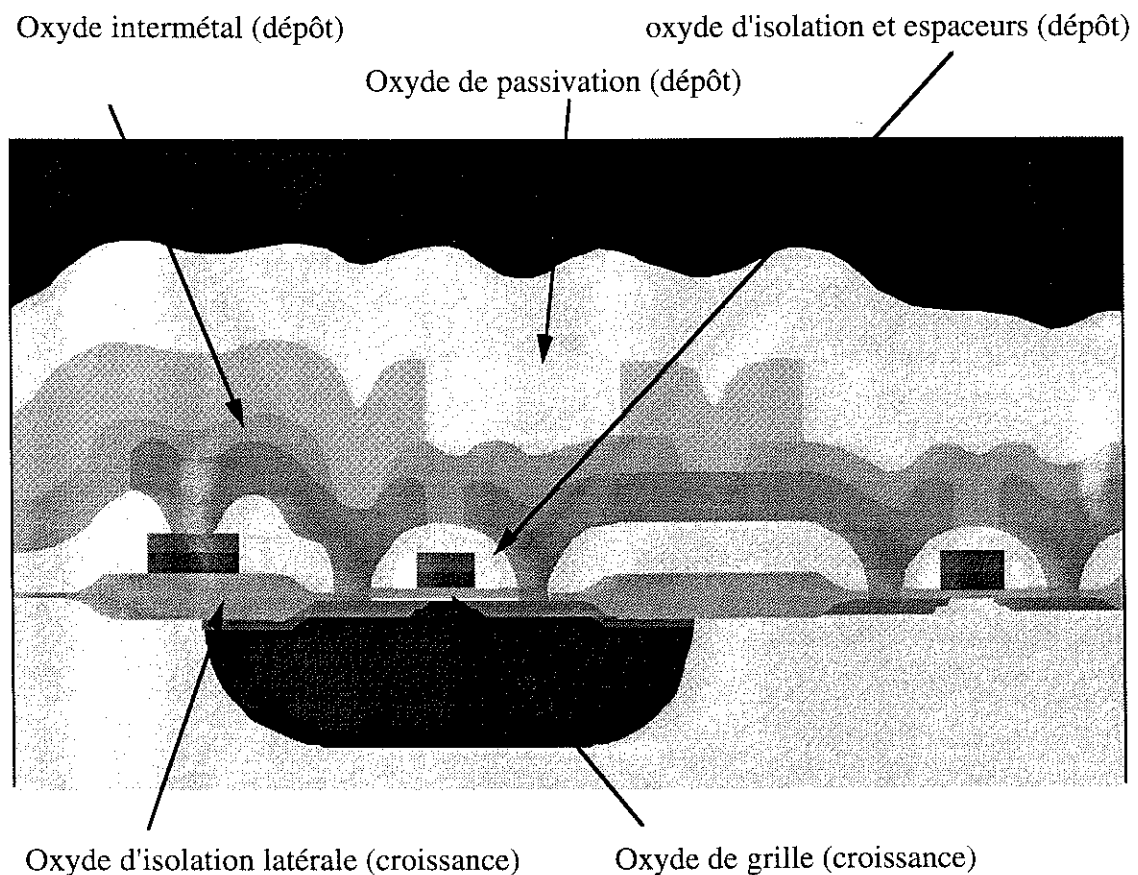


Figure I.1 :Section d'un transistor MOS avec deux niveaux de métallisation

L'oxyde de silicium est donc un matériau privilégié. L'oxydation ou le dépôt de couches d'oxyde de silicium (SiO_2) est une opération qui intervient à plusieurs stades de fabrication des circuits. La figure I.1 représente la section d'un transistor MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) avec deux niveaux de métallisation. Les films d'oxyde servent aussi de masque lors des opérations de gravure ou d'implantation ionique des dopants. L'application la plus importante des couches de silice est, peut être, leur utilisation comme diélectrique de grille dans les transistors (MOSFET, FET=Field effect transistor).

La réalisation classique, technologique, d'un oxyde de silicium est une oxydation thermique vers 800°C - 1050°C . Actuellement, les dimensions latérales des composants des circuits diminuent et de ce fait, à des températures aussi élevées, des problèmes de redistribution des dopants deviennent gênants. Par exemple, la séparation entre la source et le drain d'un transistor MOSFET est actuellement de $0.35\text{-}0.5\ \mu\text{m}$. A titre d'exemple, une oxydation à 1000°C pendant une heure entraînerait une longueur de diffusion des dopants de Bore et de Phosphore de l'ordre de $0.08\ \mu\text{m}$ et $0.06\ \mu\text{m}$. Les longueurs de diffusion ne sont pas négligables devant la distance source-drain et risquent d'entraîner des problèmes de conduction entre les deux.

Comme deuxième application des oxydations à basse température, nous pouvons citer les écrans plats. Dans ce cas, l'utilisation du silicium amorphe, comme "substrat", nécessite impérativement de ne pas dépasser une température de 550°C , la température de recristallisation du silicium amorphe.

L'avantage de l'oxydation plasma est la consommation du silicium durant le processus tout comme pour l'oxydation thermique, l'oxyde formé présente une interface Si/ SiO_2 mieux définie que dans le cas d'un dépôt SiO_2 . La température, pendant une croissance plasma, ne dépassera pas typiquement quelques 100°C .

II REVUE DES OXYDATIONS PLASMAS

II.1 Introduction

Ces dernières années, l'intérêt des procédés d'oxydation sèche et à basse température a augmenté considérablement. De ce fait, l'oxydation du silicium dans un plasma d'oxygène semble toute indiquée. Elle a aussi l'avantage de permettre un meilleur contrôle de la croissance des films de silice minces, par rapport aux dépôts par exemple. Un autre avantage est une meilleure qualité des films de silice obtenus par rapport à ceux déposés par plasma qui souvent comportent des éléments, dans la couche, tel que l'hydrogène à des concentrations non négligeables, pouvant détériorer soit la qualité de la silice soit diffuser et modifier la qualité du substrat.

Nous allons résumer succinctement, dans ce paragraphe, les différentes conditions expérimentales (différents réacteurs utilisés) d'oxydation plasma et les différents résultats déjà obtenus. La croissance d'un oxyde de silicium est donc réalisée à basse température (inférieure à 500-600°C) et les épaisseurs obtenues sont faibles (10-20 nm maximum suivant la température). Pour augmenter de façon significative les épaisseurs d'oxyde obtenues en restant à basse température, il faut polariser positivement le porte-substrat par rapport au potentiel plasma. Dans ce cas, du fait de la tension positive appliquée, les ions O^- , issus directement du plasma ou formés à la surface de la silice (les électrons lieraient aux atomes d'oxygène pour donner des ions O^-), seraient accélérés dans l'oxyde et réagiraient à l'interface Si/SiO₂. Ils seraient ainsi responsables de la croissance de la silice, cette technique s'appelle l'anodisation plasma [1].

II.2 Bilan des résultats déjà obtenus en anodisation plasma par différents auteurs

Plusieurs types de décharges sont utilisés, les décharges à tension continue et les décharges alternatives (capacitif ou inductif). Il existe aussi des décharges micro-ondes à résonance cyclotronique électronique (ECR), décrites dans le paragraphe III.

Nous allons résumer les résultats, obtenus par différents auteurs ayant étudié l'anodisation plasma. L'épaisseur typiquement obtenue, dans chaque cas, au bout d'une heure environ de plasma est reportée dans le tableau I.1, ainsi que le type de réacteur et la pression de travail. Certaines personnes ont travaillé à courant constant (la densité de courant est alors précisée dans le tableau I.1), d'autres à tension constante (la tension est alors précisée dans le même tableau).

La température de l'échantillon pendant la croissance semble être un facteur affectant la vitesse d'oxydation. Dans le cas des taux de croissance les plus élevés [5], [7], les échantillons de silicium oxydés étaient de surface très faible permettant d'obtenir des densités de courant élevées.

Quelques études sur les cinétiques de croissance ont été réalisées, différentes lois ont été trouvées pour décrire ces cinétiques. Ainsi, certains auteurs (dans la plupart des cas) ont conclu à une loi linéaire suivi d'une croissance de type parabolique alors que d'autres ont reporté une loi de croissance seulement linéaire [13] ou une loi uniquement parabolique [4], [5] ou encore une loi logarithmique [9], [14]. La possibilité de graver l'oxyde par pulvérisation en même temps que le processus de croissance a été aussi suggéré [5].

Auteurs	Types de réacteur	Température de croissance (°C)	Pression (Torr)	Densité de courant (mA/cm ²) ou tension appliquée (V)	Épaisseur au bout d'une heure de croissance (nm)
Ligenza [4]	capacitif	370	0.4-1.5	70-80V	700
Kraitchman [5]	capacitif	500	0.15	100 mA	300
Roppel [6]	microonde	300	0.03-0.15	+30V	100
Ho [7]	inductif	600	0.2	100mA/cm ²	1000
Vuillermoz [8]	capacitif	500	0.03	30 mA/cm ²	200
Ho [9]	inductif	600	0.2	30 mA/cm ²	1000
Joseph [10]	ECR	300	0.5 10 ⁻³	+30V	20
Barlow [11]	inductif	600	0.1	13mA/cm ²	400
Carl [12]	ECR	300-400	10 ⁻³	20 mA/cm ²	110
Ray [3]	inductif	500	0.03	?	120

Tableau I.1 : Bilan des différents résultats obtenus en anodisation plasma

Les pressions de travail sont élevées (tableau I.1) dans la majeure partie des cas. D'autre part, il a été reporté par plusieurs auteurs que les couches de silice étaient inhomogènes latéralement même sur des échantillons aussi petits que des plaques de 1 pouce (25 mm de diamètre) [5]. De plus, quelques personnes ont soupçonné une pulvérisation de la cloche en quartz ou de la silice constituant une partie du réacteur et donc la réalisation d'un dépôt plutôt qu'une croissance [3].

II.3 Bilan des résultats obtenus par différentes caractérisations sur les oxydes anodiques

Les caractérisations réalisées sur les oxydes anodiques plasmas sont principalement des mesures électriques capacité-tension (C(V)) (afin de tester technologiquement la fiabilité de ces oxydes, elles sont réalisées sur des capacités MOS), les mesures ellipsométriques afin de déterminer l'indice de la silice obtenue et la vitesse d'attaque chimique afin de la comparer à la silice thermique (la vitesse traduit une densité plus ou moins importante). Les principaux résultats obtenus, par différents auteurs, sont résumés dans le tableau I.2.

Auteurs [référence]	C(V) : Charges fixes dans l'oxyde (cm ⁻²)	C(V) : Etats d'interface dans l'oxyde (eV ⁻¹ cm ⁻²)	Rapport de vitesses d'attaque chimique entre un oxyde thermique et plasma	indice optique	Température de croissance (°C)
Ray [3]	6 10 ¹⁰	6 10 ¹⁰	1	1.461-1.465	500
Vuillermoz [8]	10 ¹¹		1	1.465	500
Kraitchman [5]			1	1.460	500
Carl [12]	4 10 ¹⁰	10 ¹¹			+recuit à 850°C !
Choksi [15]	4-6 10 ¹⁰	10 ¹¹			+ recuit à 800°C

Tableau I.2 : Bilan des résultats des différentes caractérisations des oxydes plasmas

Ces oxydes semblent se comporter macroscopiquement comme des oxydes thermiques puisqu'ils ont une vitesse d'attaque chimique similaire et le même indice de réfraction. Les caractéristiques électriques sont relativement bonnes mais souvent des recuits hautes températures ont été effectués. Beaucoup d'études restent à réaliser dans ce domaine. Personne ne s'est intéressé aux caractéristiques microscopiques de la silice obtenue. Les mesures en absorption infrarouge ont été notamment très peu développées mais apportent pourtant des renseignements sur la structure comme nous le verrons dans le chapitre IV. Kraitchman [5] et Carl [12] ont étudié leurs oxydes plasmas en absorption infrarouge à incidence normale, ils trouvent que la position du pic du mode principal optique transverse (le plus couramment étudié) serait identique pour un oxyde de croissance plasma ou thermique. Mais nous ne savons pas si Kraitchman a comparé deux oxydes de même épaisseur alors que Carl a apparemment fait une correction de l'épaisseur. Comme nous le verrons par la suite (chapitre IV), ce dernier point est capital pour comparer physiquement deux couches de silice. Cette méthode d'absorption infrarouge demande donc à être approfondie, ce que nous avons choisi de faire dans une partie de ce travail (chapitre IV et V). Peut-on utiliser d'autres méthodes de caractérisations ? C'est ce que nous verrons dans le paragraphe IV où nous ferons un bilan de toutes les méthodes de caractérisation possibles.

II.4 Conclusion

Plusieurs types de décharges ont été utilisés pour l'anodisation plasma :

Décharges continues ou alternatives :

- La pression de travail est importante (0.03 à 1 Torr)
- Pas de maîtrise du potentiel du substrat par rapport au potentiel plasma
- Plasma non confiné d'où risque de pollution par pulvérisation des parois

Décharges micro-ondes ECR :

- Basse pression (mTorr)
- Excitation du plasma indépendante du substrat
- Facilement excitées en très grand volume avec une symétrie adapté à la forme de l'échantillon (par exemple, les réacteurs de type "RCER" (voir paragraphe III))

Peu d'expériences de croissance de silice par plasma ont été réalisées à basse pression. Des expériences ont été effectuées dans un réacteur ECR (qui sera décrit dans le paragraphe suivant) excitée à la fréquence micro-onde de 2.45 GHz [10]. Ces auteurs ont travaillé à une pression de 0.5 mTorr.

De nombreuses études restent à faire sur ce type de réacteur. De plus, comme nous venons de le signaler plus haut, des études par caractérisations physiques des oxydes anodiques sont à prévoir afin de mieux connaître les propriétés microscopiques et macroscopiques des couches de silice amorphes.

III DESCRIPTION DE NOTRE REACTEUR :

III.1 Introduction :

Nous avons choisi d'étudier l'oxydation basse pression dans un réacteur plasma développé au CNET. Ce réacteur a l'avantage d'être facilement adapté à la réalisation de grandes surfaces (exemple d'applications : les écrans plats) et de n'être pas constitué de verre de silice (nous sommes donc certains de ne pas réaliser un dépôt d'oxyde à cause de la pulvérisation des parois). Ce chapitre sera consacré à la description et au fonctionnement des réacteurs plasmas RCER (Résonance Cyclotronique Electronique Répartie).

III.2 Les plasmas multipolaires micro-ondes :

Les plasmas multipolaires micro-ondes (ou PMM) associent les concepts de confinement du plasma dans une structure magnétique multipolaire et d'excitation par micro-ondes. Les décharges à confinement magnétique multipolaire ont été proposées pour la première fois par Sadowski [16]. Le plasma est contenu dans une enceinte tapissée de barreaux aimantés dont les orientations sont alternativement sud et nord. Le champ magnétique est localisé près des parois et exerce un confinement des électrons primaires qui a pour effet d'augmenter, à basse pression, la densité électronique du plasma de plusieurs ordres de grandeur et de favoriser son homogénéité [17]. Dans ces décharges [16], [17], les électrons primaires sont créés par un filament thermoémissif polarisé négativement par rapport à la structure de confinement.

Ce type de décharges présente des caractéristiques intéressantes. En effet, le substrat peut être placé sur une électrode ne participant pas à l'excitation du plasma, il en résulte alors un bon découplage entre les paramètres électriques de création du plasma et ceux qui régissent son interaction avec le substrat. Par simple polarisation, continue ou alternative, il est donc possible de régler l'énergie des ions bombardant l'échantillon [18].

Cependant, le mode d'excitation traditionnel par filament n'est pas satisfaisant pour diverses raisons : durée de vie limitée en milieu corrosif et donc contamination due à l'érosion des filaments, effets thermiques dus au rayonnement du filament et présence d'une population d'électrons primaires énergétiques. Une solution simple et satisfaisante consiste à réaliser l'excitation du plasma par une décharge micro-onde localisée, puis à faire diffuser le plasma dans la structure de confinement. Si le libre parcours moyen des ions est suffisamment grand, le plasma diffuse alors dans tout le volume du réacteur.

Les plasmas entretenus par des décharges micro-ondes existent déjà depuis plusieurs années. Ils ont tout d'abord été développés dans des cavités résonantes ou des guides d'ondes [19]. D'autres types de décharges utilisent une excitation par ondes de surface le long d'un diélectrique [20]. Enfin la résonance cyclotronique électronique permet l'excitation à basse pression de grands volumes de plasma dense. Le principe consiste à superposer à l'onde électromagnétique de fréquence ν , un champ magnétique statique B perpendiculaire au champ électrique de l'onde de telle sorte que la fréquence de giration des électrons dans le champ magnétique soit égale à la fréquence de l'onde excitatrice :

$$\nu = \frac{eB}{2\pi m_e} \quad (\text{I.1})$$

où e est la charge de l'électron et m_e sa masse. Les PMM associent donc une structure multipolaire de confinement et une excitation micro-onde qui remplace les filaments des décharges multipolaires classiques (figure I.2) [21].

L'étude de l'anodisation plasma a été réalisée dans un réacteur RCER qui utilise la structure de confinement magnétique multipolaire pour fournir l'intensité du champ magnétique requis par la RCE à la fréquence de 2.45 GHz (soit 875 Gauss). La pression de travail est l'ordre du mtorr.

III.3 Les PMM excités à la RCE

Le réacteur, décrit pour la première fois par B. Petit et J. Pelletier, est schématisé sur la figure I.2 [22].

III.4 Le réacteur RCER

Les plasmas multipolaires micro-onde à excitation RCER ont été développés et mis au point pour la première fois au laboratoire [23]. L'étude de ce type de réacteur a fait l'objet de précédentes thèses et a servi d'outil de travail à de nombreuses études concernant la gravure et le dépôt des matériaux en micro-électronique [24], [25], [26].

Les deux considérations suivantes sont à l'origine des réacteurs RCER :

1) les barreaux du confinement magnétique multipolaire fournissent le champ magnétique requis pour la RCE dans le voisinage immédiat de chaque aimant.

2) L'énergie hyperfréquence (à 2,45 GHz) est introduite près des aimant au moyen d'un applicateur filaire (plus simplement dénommé antenne) placé parallèlement au barreau aimanté à quelques millimètres de celui-ci, la surface à 875 Gauss étant située entre l'aimant et l'antenne. En introduisant l'énergie hyperfréquence dans cette région, il est alors possible de produire des électrons énergétiques dans la zone même où ils sont piégés par le confinement multipolaire [27], [28]. La zone source n'est plus localisée comme dans la RCE conventionnelle, mais répartie à la périphérie du réacteur, d'où l'origine du nom Résonance Cyclotronique Electronique Répartie.

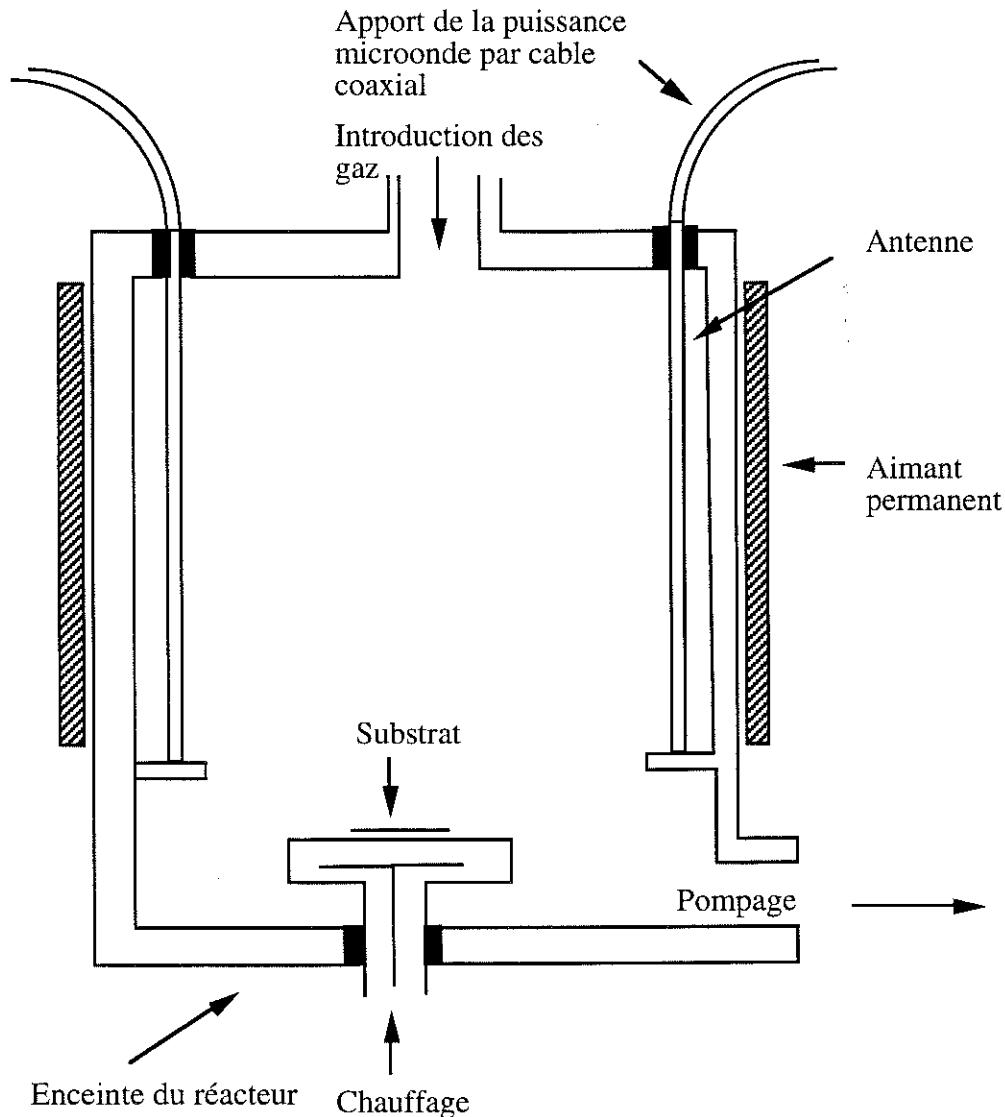


Figure I.2 : Représentation schématique d'un réacteur de type plasma multipolaire micro-onde

IV DIFFERENTES TECHNIQUES TRADITIONNELLES DE CARACTERISATION DU MATERIAU

IV.1 Introduction

Réaliser un oxyde de silicium par plasma est une première étape, connaître ses propriétés physiques en est une seconde. Dans ce paragraphe, nous ferons l'inventaire des différentes techniques possibles de caractérisation des matériaux, avec les avantages et inconvénients dans le cas d'un matériau tel que l'oxyde de silicium d'épaisseur faible (qq nm à qq 10 nm). Quelles méthodes sont adaptées pour qualifier ce type d'oxyde?

IV.2 Bilan des différentes possibilités pour caractériser physiquement les oxydes minces de silicium

Méthodes de caractérisation	Informations extraites	Inconvénients	Bilan
Diffraction R.X.	————	silice --> structure amorphe	inadaptée
XPS, AUGER	positions du niveau de coeur --> bande de valence	peu de changements dans la position des pics une fois la liaison principale Si-O fondée --> aucun renseignement à moyenne distance	inadaptée (limitée)
Absorption infrarouge	positions des pics --> informations sur la structure microscopique de la silice (angles de liaison, structure)	pas de renseignements macroscopiques	adaptée méthode à approfondir
Ellipsométrie	indice --> densité de la couche --> informations macroscopiques	pas de renseignements microscopiques, mesures d'indice non valables pour des couches très minces	adaptée pour des épaisseurs suffisamment grandes (restant à définir)
Vitesse d'attaque chimique	densité de la couche --> informations macroscopiques	pas de renseignements microscopiques	adaptée pour les informations macroscopiques
Réflectométrie X sous incidence rasante	accès à un certain nombre de paramètres : densité, rugosités	pas de renseignements microscopiques	adaptée (?) à définir, à voir les possibilités et les limitations de cette méthode
Mesures électriques C(V) I(V)	Défauts, charges dans l'oxyde et états à l'interface	pas de renseignements sur la structure	adaptée à la mesure de fiabilité électrique des oxydes

Tableau I.3 : Bilan des différentes techniques traditionnelles de caractérisation du matériau

IV.3 Conclusion :

Un certain nombre de techniques de caractérisation sont à notre disposition. Certaines sont tout à fait inadaptées à notre étude. Par contre, d'autres semblent plus adaptées et demandent à être approfondies. Nous appliquerons ces dernières techniques à l'étude physique de nos couches de silice obtenus en anodisation plasma.

V PLAN DE L'ETUDE :

Dans un premier temps, nous décrirons notre système expérimental. Nous mettrons, par ailleurs, en évidence une nouvelle méthode de détermination de la température avec l'ellipsométrie. L'ellipsomètre nous servira aussi à suivre in-situ la croissance de nos couches en utilisant une longueur d'onde judicieusement choisie.

Dans le chapitre III, nous décrirons les différentes possibilités d'obtenir un oxyde de croissance plasma d'épaisseur variable en jouant sur le paramètre "polarisation" du substrat. Nous parlerons des cinétiques obtenues et d'un modèle permettant de rendre compte des croissances.

Le chapitre IV nous mènera à une caractérisation physique de nos oxydes plasmas par la méthode d'absorption infrarouge. Après une étude approfondie de cette méthode à partir d'échantillons d'oxydes thermiques et comparaison des résultats expérimentaux à un modèle théorique simple, nous nous intéresserons à la caractérisation des oxydes plasmas (qui seront comparés aux oxydes thermiques).

Dans le chapitre V, nous parlerons des résultats de caractérisations obtenus avec plusieurs méthodes : réflectométrie X sous incidence rasante, ellipsométrie, vitesse d'attaque chimique et mesures électriques.

Enfin le chapitre VI sera consacré à un bilan de tous les résultats de caractérisations (décrits dans les chapitre précédents) obtenus avec nos couches d'oxyde et une approche sur la structure des oxydes plasmas sera réalisée.

Nous conclurons cette étude et parlerons des perspectives dans le chapitre VII.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I :

- [1] C. Vinckier et S. De Jaegere, J. Electrochem. Soc. **137**, 628 (1990)
- [2] R. Papoular, "Phénomènes électriques dans les gaz", (Dunod, Paris, 1963)
- [3] A.K. Ray et A. Reisman, J. Electrochem. Soc. **128**, 2466 (1981)
- [4] J.R. Ligenza, J. Appl. Phys. **36**, 2703 (1965)
- [5] J. Kraitichman, J. Appl. Phys. **38**, 4323 (1967)
- [6] T. Roppel, D.K. Reinhard et J. Amussen, J. Vac. Sci. Technol. **B2**, 295 (1986)
- [7] V.Q. Ho et T.Sugano, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 103 (1980)
- [8] B. Vuillermoz, A.Straboni et A. Vareille, Proc. Int. Conf. Insulating Films on Semiconductors, édité par J.F. Verweij et D.R. Wolters, (Elsevier, Amsterdam, 1983) p.234
- [9] V.Q. Ho et T.Sugano, IEEE Trans. Electron. Devices **27**, 1436 (1980)
- [10] J. Joseph, Y.Z. Hu et E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. **B 10**, 611 (1992)
- [11] K.J. Barlow, S. Taylor, W. Eccleston et A. Kiermaz, IEEE Trans. Electron. Devices **36**, 1279 (1989)
- [12] D.A. Carl et D.W.Hess, J. Appl. Phys., **70**, 3301 (1991)
- [13] D.L. Pulfrey et J.J.H. Reche, Solid State Electron. **17**, 627 (1974)
- [14] K.Miyake, S.Kimura, T. Warabisako, H. Sunami et T. Tokuyama, J. Vac. Sci. Technol. **A 2**, 496 (1984)
- [15] A.J.Choksi, R.Lal et A.N.Chandorkar, Thin Solid Films, **220**, 50 (1992)
- [16] M.Sadowski, Phys.Lett., **A 25**, 695, (1967) et , Rev.Sci.Inst. **40**, 1545 (1969)

- [17] R. Limpaecher et K.R. Mac Kenzie, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 726 (1973)
- [18] J. Pelletier, Y. Arnal, B. Petit, C. Pomot et M. Pichot, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **19**, 795 (1986)
- [19] A.T. Zander et G.M. Hiefje, *Appl. Spect.* **35**, 357, (1981)
- [20] M. Chaker, M. Moisan, Z. Zakrzewzki, *Plasma Chem. and Plasma Process.* **6**, 79 (1986)
- [21] R.R. Burke, C. Pomot, *Solid State Technol.* **31**, 67 (1988)
- [22] B. Petit, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Grenoble (1985)
- [23] M. Pichot, A. Durandet, J. Pelletier, Y. Arnal, L. Vallier, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1072, (1988)
- [24] A. Durandet, Thèse de Physique, Université de Grenoble (1987)
- [25] E. Voisin, Thèse de Physique, INPG (1990)
- [26] M. Pons, Thèse de Physique, Université de Grenoble (1993)
- [27] C.Koch et G.Matthieussent, *J.Physique* **43**, 67, (1982)
- [28] C.Gauthereau et G.Matthieussent, *J.Physique* **45**, 1113, (1984)

CHAPITRE II :
DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré, dans une première partie, à la description du système expérimental comprenant le sas d'introduction des échantillons, le réacteur plasma proprement dit équipé d'un ellipsomètre spectroscopique in-situ et la chambre d'analyse. Notamment, nous décrirons les problèmes rencontrés avec le porte-substrat et les améliorations qu'il a fallu apporter à ce dernier. Puis, dans un deuxième paragraphe, nous donnerons, après avoir décrit la méthode, les résultats des caractéristiques plasma (densité et température électroniques, densité ionique, potentiels plasma et flottant) obtenus dans notre réacteur par des mesures de sondes électrostatiques. Finalement, nous nous intéresserons à l'ellipsométrie. Dans un premier temps, nous rappellerons les principes généraux de l'ellipsométrie puis nous ferons une description de notre système ellipsométrique. Enfin, nous décrirons l'ellipsométrie à la fois comme méthode de suivi in-situ dans le cas d'une croissance de l'oxyde et les choix à adopter pour optimiser les mesures, mais aussi comme un moyen de calculer à la température d'un échantillon pendant l'oxydation plasma.

II DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.1 Description

Le dispositif expérimental se compose de trois chambres, pompées indépendamment sous vide, reliées par l'intermédiaire de vannes tiroirs : le sas d'introduction, la chambre plasma et la chambre d'analyse. Elles sont équipées chacune d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire et le vide dans chaque chambre atteint environ quelques 10^{-7} torr (Figure II.1). La chambre d'analyse est équipée d'un spectromètre d'électrons Augers et d'un diffractomètre d'électrons lents, elle avait été conçue pour l'étude des nettoyages de surface du silicium [1]. Dans notre étude, nous ne l'avons pas utilisé sauf quand nous avons constaté une pollution métallique (molybdène) de nos couches.

II.2 Le réacteur R.C.E.R.

La chambre plasma, en acier inoxydable, est une enceinte cylindrique à double paroi entre laquelle circule l'eau de refroidissement. Cette chambre est composée de deux parties distinctes : le système de création du plasma PMM-RCER (défini dans le

chapitre I) et le porte-échantillon chauffant. Le réacteur est équipé d'ouvertures afin de permettre des mesures in-situ (ellipsométrie et sonde de Langmuir).

La cage multipolaire de forme cylindrique est constituée de 8 barreaux aimantés de polarité alternée nord-sud. Les aimants permanents en ferrite de baryum sont placés à l'intérieur de barreaux scellés et étanches en inox. Le champ magnétique est de 0.12 Tesla à la surface des aimants. Huit applicateurs micro-ondes ou "antennes" sont connectés à des passages coaxiaux micro-ondes qui traversent le fond de la chambre et longent les barreaux aimantés sur toute leur longueur. Chaque passage est relié à un générateur fournissant l'énergie micro-onde par l'intermédiaire d'un câble coaxial et de pistons d'accord d'impédance. La puissance de chaque générateur peut varier de 0 à 200W à la fréquence de 2.45GHz. L'avantage d'avoir un générateur pour chaque antenne est une plus grande homogénéité du plasma. Par contre, quand on travaille en polarisation positive, nous avons constaté que la fluctuation de la puissance de sortie d'un générateur se répercute et notamment elle entraîne une fluctuation du courant non négligeable (par exemple: $\Delta P=10W \Rightarrow \Delta I_{total}=0.03A$).

Le système de chauffage du porte-échantillon adopté est un système à filament plat en molybdène de 20 cm de diamètre de manière à avoir un chauffage uniforme sur des échantillons de 10 cm de diamètre. Avec ce système, l'échantillon est chauffé radiativement. Un thermocouple est positionné au voisinage du système chauffant pour connaître la température. Comme nous le verrons plus loin, ceci ne sert qu'à donner une indication symbolique de la température. Tout le système de chauffage est contenu dans une cloche en quartz isolé du réacteur pour éviter les problèmes de contaminations liées au dégazage du filament et à la détérioration de ce dernier par réactivité chimique des plasmas. Le vide de la cloche est assuré par une pompe primaire et par une pompe turbomoléculaire couplée, il atteint quelques 10^{-7} torr. Une déviation munie d'une vanne permet de pomper la cloche sur le vide primaire du réacteur plasma.

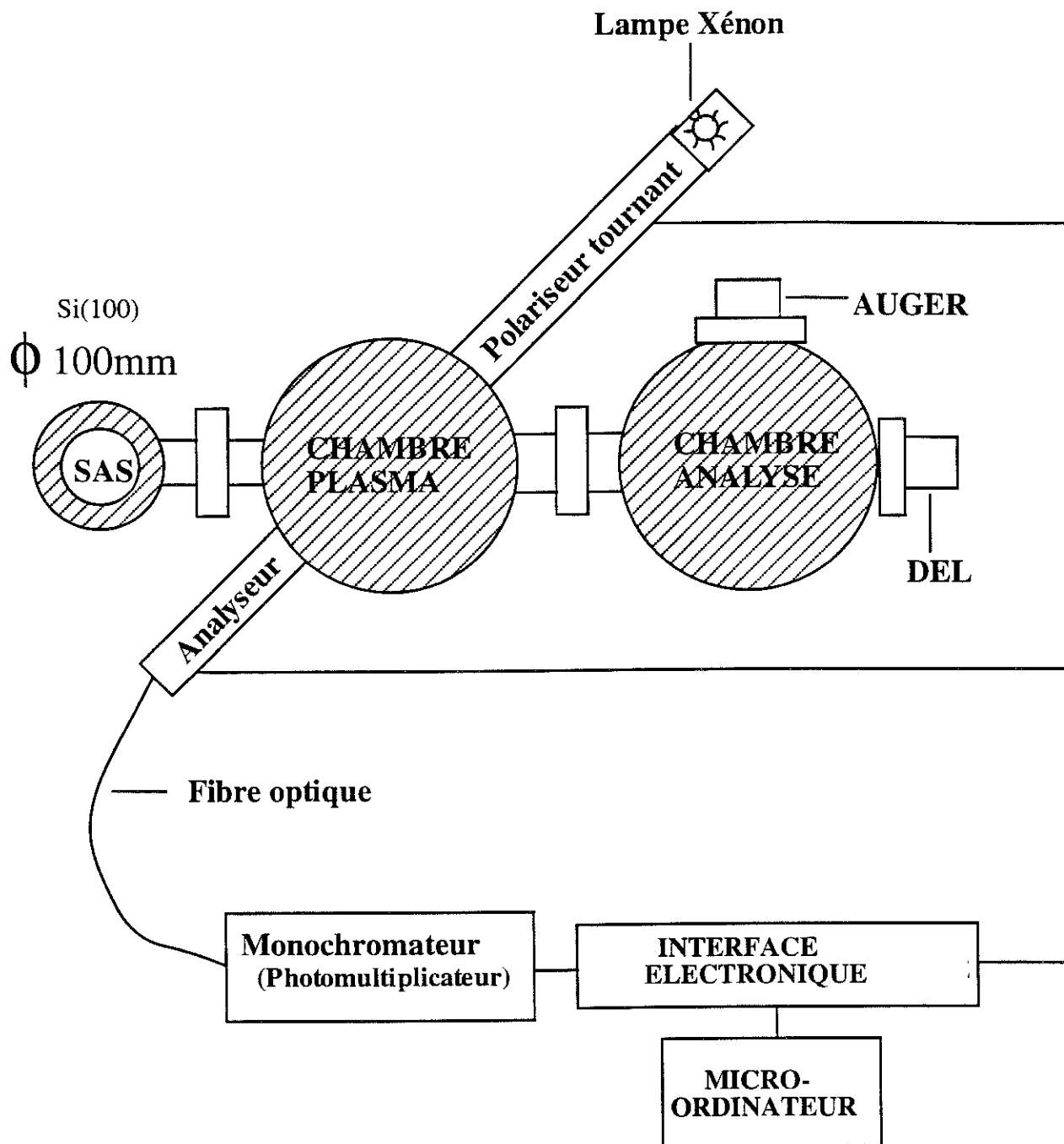


Figure II.1 : Schéma du banc expérimental

Modifications apportées au porte substrat

- Problèmes rencontrés

Le réacteur a été conçu pour des expériences d'épithaxie de silicium assisté plasma. Le porte-substrat est constitué d'une plaque de 20 cm de diamètre fixée sur un cylindre de hauteur 7 cm, le tout étant posé sur la cloche en quartz. Il peut être polarisé en continu ou en alternatif (radiofréquence). Conçu en molybdène, nous avons

rapidement rencontré des problèmes de contaminations, dans notre application. En plasma d'oxygène, nous formions de l'oxyde de molybdène en surface du porte-échantillon. Or des différents composés d'oxyde de molybdène, certains sont volatiles comme le composé MoO_3 dès 400°C - 450°C . Ainsi, nous soupçonnions que ces oxydes se redéposent dans les couches d'oxyde de silicium de façon catastrophique (plusieurs %) et cette contamination a été détectée en analysant les surfaces des échantillons par spectroscopie d'électrons Auger dans la chambre d'analyse reliée au réacteur. Nous avons, donc, été obligés de changer le porte-substrat et le matériau choisi a été de l'inox. Après de nombreux nettoyages du réacteur (plasma hydrogène et plasma argon pendant plusieurs heures), nous avons retrouvé des couches d'oxyde non polluées par le molybdène. Nous verrons plus loin que la pollution métallique reste un problème préoccupant dans ce type de réacteur.

Avec le système conçu initialement, nous nous sommes heurtés à un deuxième problème. En effet, dès que nous voulions polariser en positif ($[\text{O}^- + e^-] \gg [\text{O}^+]$) par rapport au potentiel plasma, le courant tiré était énorme du fait de la trop grande surface du porte-échantillon (la surface totale polarisée étant de 754 cm^2). A titre d'exemple, à $+20\text{V}$, le courant électronique était de 5-6 A. Dans ces conditions, un tel courant perturbe complètement le plasma, on appauvrit en effet le plasma en électrons, les paramètres plasma sont donc modifiés et le potentiel plasma se déplace de façon significative en positif.

- Modifications apportées

Il est évident que le seul moyen d'étudier la croissance par plasma d'oxygène en polarisation positive consiste à diminuer la surface polarisée de manière suffisamment importante pour ne pas perturber le plasma quand on applique la tension. Malheureusement, nous sommes contraints à garder le porte-substrat tel qu'il est conçu de façon, à la fois, à ce qu'il reste fixé mécaniquement et que les manipulations de transfert de l'échantillon du sas à la chambre plasma restent possibles.

Nous avons ainsi isolé une partie du porte-substrat (une plaque de 12 cm de diamètre) à l'aide de quatre petits cylindres en céramique (oxyde d'aluminium), le reste du porte-substrat étant relié à la masse. On diminue la surface polarisée de presque un facteur 7 (surface totale polarisée = 113 cm^2). Ainsi, la polarisation positive est possible sans trop perturber le plasma (voir résultats $I(V)$ par sonde de Langmuir). Il existe, néanmoins, un courant seuil non-négligeable (que nous avons pu constater en positionnant, sur le porte-substrat, une plaque de silice (donc isolante) de 4 pouces à la place du substrat de silicium) par rapport au courant d'oxydation du substrat.

III CARACTERISATION DU PLASMA : MESURES PAR SONDE ELECTROSTATIQUE (OU SONDE DE LANGMUIR)

III.1 Description de la méthode

La sonde électrostatique est un corps conducteur, plongé dans un plasma, dont on étudie le courant collecté I_S en fonction de la tension appliquée V_S (figure II.2). Elle permet de connaître les principales grandeurs qui caractérisent un plasma : la densité et la température électroniques, la densité ionique, le potentiel flottant et le potentiel plasma.

La théorie classique de la sonde électrostatique ou sonde de Langmuir [2] repose sur les hypothèses suivantes :

- pas de collision dans la gaine
- le plasma est infini, isotrope et stationnaire (les fonctions de distribution sont supposées Maxwelliennes)
- les dimensions de la sonde sont petites devant les libres parcours moyens (ces derniers sont de l'ordre de 20-30 cm à la pression de travail ~ 1 mtorr)
- toutes les particules chargées qui arrivent sur la surface de la sonde sont captées ou neutralisées.

Le courant collecté I_S est la somme des courants électronique I_e et ionique I_i . La température électronique est calculée directement à partir de la caractéristique courant-tension. Si on trace la courbe $\log I_e(V)$, on obtient une droite, sa pente donne accès à la température électronique.

Les mesures du potentiel flottant V_f et du potentiel plasma V_p sont accessibles directement à partir de la courbe caractéristique courant-tension (figure II.2). V_f est le lieu où la somme des courants s'annule et V_p correspond au point d'inflexion de la courbe. La détermination de la densité d'ions positifs (elle est calculée à partir du courant ionique I_i) est plus délicate car la masse de l'ion intervient. Or les ions peuvent être de différentes masses (ion atomique ou moléculaire), il est donc nécessaire d'évaluer une masse moyenne en fonction des différentes concentrations des espèces ioniques existantes. Pour des plasmas comprenant des ions de différentes natures (ce qui n'est pas notre cas puisque nous travaillons avec des plasmas d'oxygène), déterminer une masse moyenne est encore moins évidente. Il faut alors avoir recours à d'autres méthodes de caractérisation, la spectrométrie de masse par exemple.

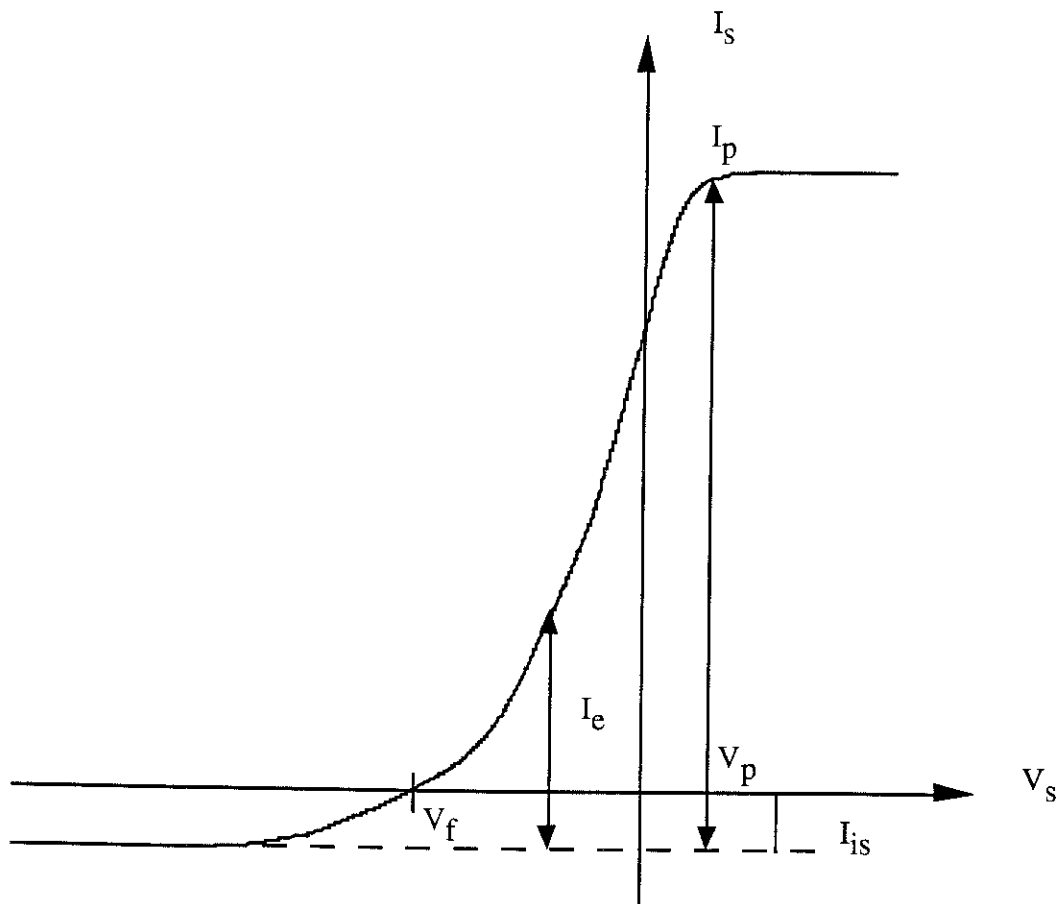


Figure II.2 : Caractéristique de sonde électrostatique

III.2 Caractérisation de notre plasma

Le but des mesures $I(V)$ est de déterminer, comme nous venons de le voir, les caractéristiques plasmas. De plus, dans notre cas, nous cherchons particulièrement à connaître l'évolution éventuelle du potentiel plasma avec la polarisation appliquée au porte-substrat. Nous allons, donc, nous intéresser à la différence de potentiel entre la polarisation du substrat (V_b) et le potentiel plasma (V_p). Par conséquent, il est nécessaire de déterminer une variation éventuelle de V_p en fonction de V_b .

Nous avons utilisé une sonde en platine pour éviter des effets dus à l'oxydation du métal de la sonde. En effet, travaillant en plasma d'oxygène, le tungstène (habituellement utilisé pour les sondes de Langmuir) est à éviter, l'oxygène érode et oxyde le tungstène et peut fausser les résultats.

Résultats :

$$P_{O_2} = 1 \text{mTorr}$$

$$P_w = 320W \quad \begin{aligned} n_{O_2^+} &= 1 \times 10^{10} / \text{cm}^3 \\ n_{e^-} &= 2 \times 10^9 / \text{cm}^3 \\ T_e &= 2.30 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$P_w = 375W \quad \begin{aligned} n_{O_2^+} &= 2.3 \times 10^{10} / \text{cm}^3 \\ n_{e^-} &= 6.0 \times 10^9 / \text{cm}^3 \\ T_e &= 2.20 \text{ eV} \end{aligned}$$

Si on travaille avec le porte-substrat au flottant, le potentiel V_p est de l'ordre de 13.3V et le potentiel flottant V_f de l'ordre de 4.3V ($V_p - V_f < 0$), on attire donc les ions O_2^+ . Quand on polarise en positif, nous déplaçons V_p . En effet, avec une polarisation de +30V, V_p est de l'ordre de 20V et V_f est, dans ce cas, de l'ordre de 10V, V_p et V_f varient relativement peu par rapport à la variation de V_b (figure II.3). Nous voyons que nous perturbons un peu le plasma, le potentiel plasma augmentant dès que nous appliquons une polarisation positive.

Quand la surface polarisée (S_2) est faible devant la surface totale du réacteur (S_1), alors cette surface peut être considérée comme une sonde de Langmuir qui ne perturbe pas le plasma [3]. Ceci signifie, entre autres, que l'application d'une tension positive ne perturbe pas le plasma : ce qui se traduit par un potentiel plasma non déplacé quelle que soit la polarisation appliquée. Cette condition est réalisée si :

$$\frac{S_2}{S_1} \ll \left(\frac{2\pi m_e}{m_i} \right)^{1/2} \ll 1 \quad (\text{II.1})$$

avec m_e et m_i les masses de l'électron et de l'ion respectivement.

$$\text{Pour notre cas, } \frac{S_2}{S_1} = 0.0096 \quad \text{et} \quad \left(\frac{2\pi m_e}{m_i} \right)^{1/2} = 0.015$$

Le rapport des deux surfaces est légèrement inférieur à la condition (II.1). On se trouve bien dans un cas limite où le plasma commence à être perturbé par une application de tension sur le porte-substrat.

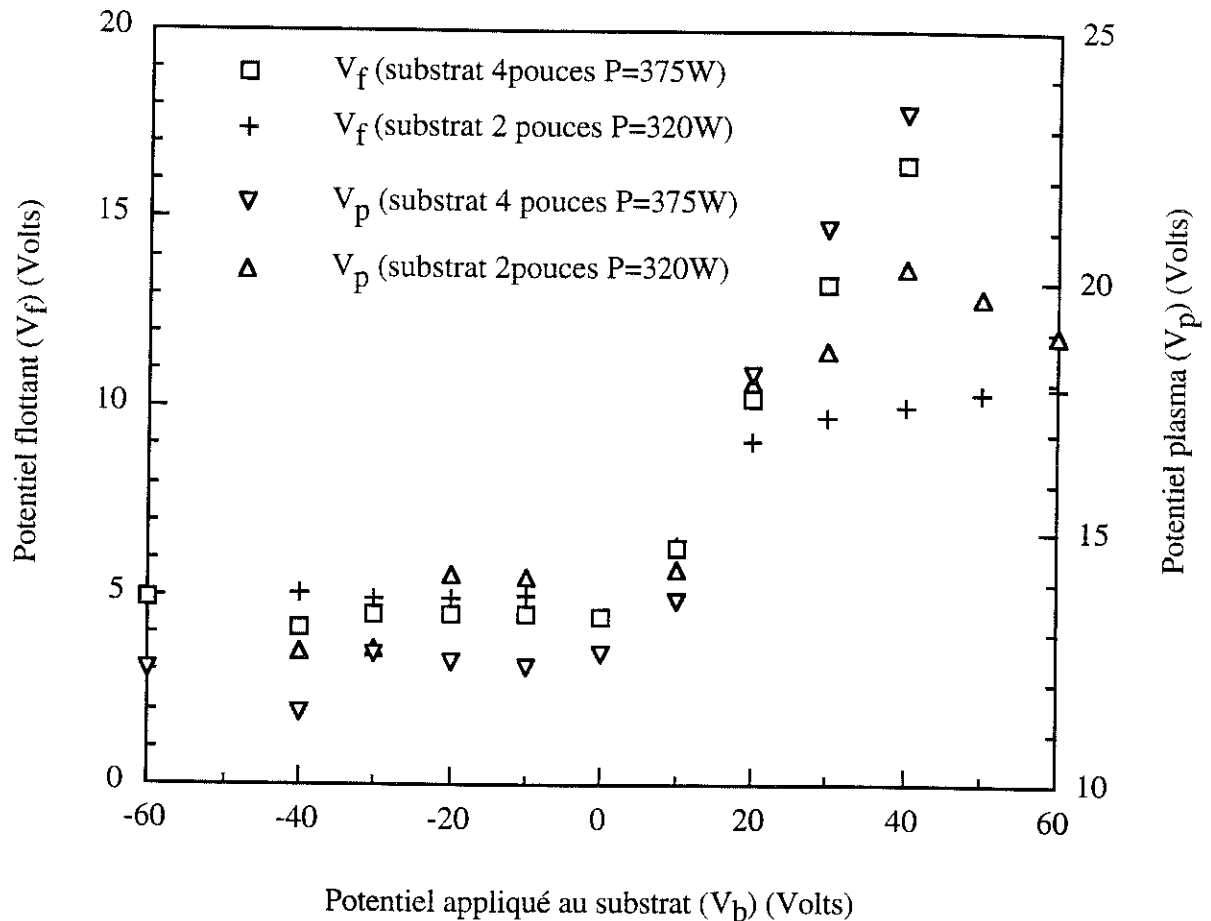


Figure II.3 : Variations des potentiels plasma et flottant en fonction du potentiel appliqué au substrat, mesurés pour le cas de substrats 4 pouces et 2 pouces.

III.3 Conclusion

Nous avons donc caractérisé le plasma d'oxygène par mesures de sonde de Langmuir. Nous obtenons typiquement des densités électroniques, pour la pression et la puissance micro-onde à laquelle nous travaillons, de l'ordre de quelques 10^9 cm^{-3} et des densités ioniques de l'ordre de 1 à quelques 10^{10} cm^{-3} . La température électronique est de l'ordre de 2.2-2.3 eV. Les potentiels plasma et flottant se déplacent légèrement avec la tension appliquée (V_b). V_p varie de 13 V à 23 V et V_f varie de 4.3 V à 14 V pour des tensions appliquées (V_b) de -60 V à +50 V (figure II.3).

Il est à noter que les densités ioniques et électroniques sont faibles par rapport aux densités que nous sommes capables d'atteindre dans un réacteur RCER (quelques 10^{11} cm^{-3}). En effet, la puissance micro-onde injectée est volontairement faible (par rapport au volume du réacteur : $6 \times 10^4 \text{ cm}^3$) dans le but de diminuer la

densité électronique et donc la densité de courant (courant du substrat quand nous polarisons positivement ce dernier par rapport au potentiel plasma (chapitre III)).

IV ELLIPSOMETRIE IN-SITU

IV.1 Description de l'ellipsométrie

1) Introduction

L'ellipsométrie est une méthode optique basée sur la mesure de l'état de polarisation de la lumière après interaction avec la matière par rapport à sa polarisation incidente. En effet, la réflexion d'un faisceau lumineux polarisé modifie son état de polarisation, sous incidence différente de la normale. Ainsi, cette méthode nous renseigne sur les propriétés optiques de notre échantillon. Cette modification de la polarisation lumineuse suite à la réflexion peut être caractérisée par une amplitude et une phase : chaque mesure fournit donc deux informations au lieu d'une seule déduite par réflectométrie. D'autre part, utilisant une source lumineuse de faible puissance, l'ellipsométrie ne perturbe pas l'échantillon analysé et, par conséquent, est une méthode non-destructive et permet de travailler in-situ.

2) Réflexion sur un milieu unique, définition des paramètres Ψ et Δ

Considérons une interface plane séparant deux milieux d'indices optiques $N_1 (n_1+ik_1)$ et $N_2 (n_2+ik_2)$. Soit Φ_1 l'angle d'incidence de l'onde électromagnétique et Φ_2 l'angle de réfraction sous lequel se propage l'onde transmise. Il s'agit de traiter le cas d'une interface plane entre deux milieux isotropes et homogènes semi-infinis. Le plan d'incidence est défini par la normale à l'interface et le vecteur de l'onde incidente (figure II.4).

Les angles Φ_1 et Φ_2 vérifient la loi de Snell-Descartes :

$$N_1 \sin(\Phi_1) = N_2 \sin(\Phi_2) \quad (\text{II.2})$$

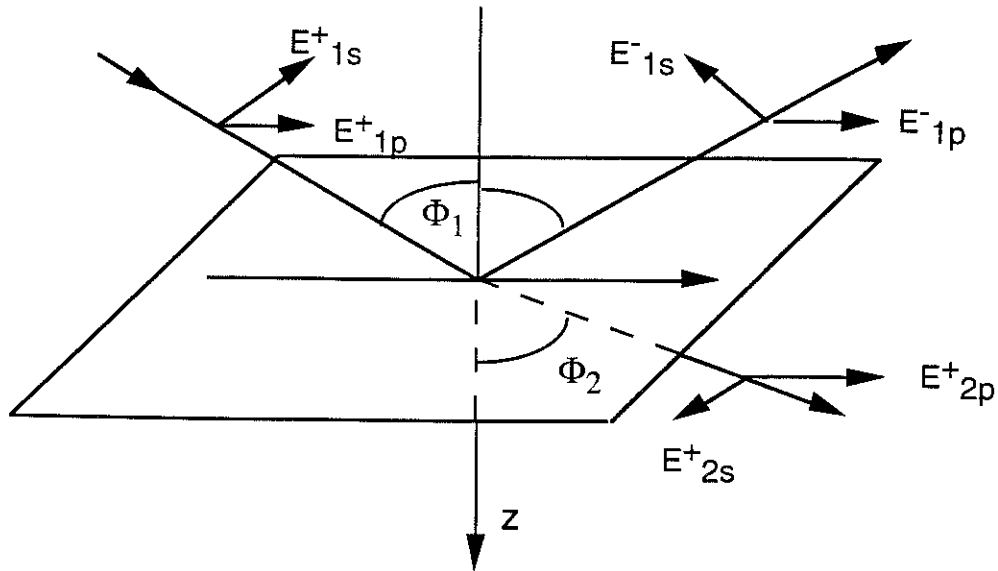


Figure II.4: Réflexion et transmission d'une onde électromagnétique arrivant sur une interface plane séparant deux milieux différents.

Les conditions de raccordement entre les deux milieux sont différentes suivant que la vibration est parallèle (polarisation p) ou perpendiculaire (polarisation s) au plan d'incidence. Nous utiliserons les notations de la référence [4]. Ainsi, E^+ correspond au champ se propageant dans la direction des z croissants et E^- l'inverse. On définit deux coefficients de réflexion :

$$r_{12p} = \frac{E_{1p}^-}{E_{1p}^+} \quad \text{pour la composante parallèle au plan d'incidence} \quad (\text{II.3})$$

$$r_{12s} = \frac{E_{1s}^-}{E_{1s}^+} \quad \text{pour la composante perpendiculaire au plan d'incidence} \quad (\text{II.4})$$

et deux coefficients de transmission :

$$t_{12p} = \frac{E_{2p}^+}{E_{1p}^+} \quad \text{pour la composante parallèle au plan d'incidence} \quad (\text{II.5})$$

$$t_{12s} = \frac{E_{2s}^+}{E_{1s}^+} \quad \text{pour la composante perpendiculaire au plan d'incidence} \quad (\text{II.6})$$

Les coefficients de réflexion s'expriment en fonction des indices optiques et des angles Φ_1 et Φ_2 :

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos(\Phi_1) - N_1 \cos(\Phi_2)}{N_2 \cos(\Phi_1) + N_1 \cos(\Phi_2)} \quad (\text{II.7})$$

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos(\Phi_1) - N_2 \cos(\Phi_2)}{N_1 \cos(\Phi_1) + N_2 \cos(\Phi_2)} \quad (\text{II.8})$$

$$r_{12p} = |r_{12p}| \exp(i\delta_p) \quad (\text{II.9})$$

$$r_{12s} = |r_{12s}| \exp(i\delta_s) \quad (\text{II.10})$$

Les deux composantes de l'onde réfléchie sont des nombres complexes dont le module traduit la modification introduite dans l'amplitude du champ après réflexion sur l'échantillon et les phases $i\delta_p$ et $i\delta_s$ représentent les retards introduits par cette réflexion.

On définit le rapport :

$$\rho = \frac{r_{12p}}{r_{12s}} = \text{tg}(\Psi) e^{i\Delta} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{avec } \text{tg}(\Psi) = \frac{|r_{12p}|}{|r_{12s}|} \quad \text{et} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (\text{II.12})$$

Ψ et Δ sont les deux paramètres ellipsométriques. Ainsi, une mesure d'ellipsométrie étant une mesure de polarisation et non d'intensité lumineuse, le signal obtenu dépend peu des paramètres expérimentaux difficiles à contrôler tels que le calibrage absolu de la source ou l'état de surface de l'échantillon.

En considérant les expressions (II.2), (II.7), (II.8) et en inversant l'équation (II.11), on obtient l'expression :

$$\frac{N_2}{N_1} = \sin(\Phi_1) \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \text{tg}^2(\Phi_1)} \quad (\text{II.13})$$

Dans ce cas, en connaissant N_1 et l'angle d'incidence Φ_1 , on peut en déduire l'indice N_2 .

3) Modélisation d'une structure multicouche :

Si nous avons un système à plusieurs couches, nous ne pouvons remonter directement aux propriétés d'une couche (indices optiques, rugosités de surface ou d'interface). Ainsi, contrairement à la plupart des techniques de caractérisation, l'ellipsométrie ne donne que des informations indirectes : on fait l'hypothèse d'une structure dont on calcule la réponse afin de la comparer aux mesures.

Un modèle multicouche est utilisé en prenant en compte l'épaisseur des différentes couches, leur structure et leur composition. Malheureusement, les relations qui relient les données ellipsométriques aux grandeurs physiques du modèle ne sont donc pas réversibles. Par conséquent, une analyse quantitative n'est possible qu'indirectement à l'aide d'un modèle dépendant de paramètres (l'épaisseur, l'indice, la concentration). Certains paramètres choisis sont ajustés itérativement de manière à obtenir un écart quadratique entre les courbes mesurée et calculée le plus faible possible [5]. Cette méthode implique de définir un modèle donné, c'est son principal et plus grand inconvénient. Il faudrait, donc, en règle générale, faire très attention aux approximations et hypothèses introduites afin de pouvoir déduire des paramètres physiques à partir des mesures.

IV.2 Dispositif expérimental

L'ellipsomètre SOPRA est adapté sur le réacteur (figure II.1). On peut ainsi faire des mesures in-situ c'est à dire sous vide et pendant le plasma (pendant une croissance d'oxyde de silicium dans notre cas). Les deux bras sont fixés au réacteur, on peut toutefois varier l'angle d'incidence de quelques degrés. Le premier bras est constitué de la source lumineuse (une lampe xénon haute pression de 75W émettant une intensité environ constante dans toute la gamme spectrale de 0,2 μm à 0,9 μm) et d'un polariseur tournant (2400 trs/min) modulant la polarisation incidente. Le deuxième bras, placé de manière à récupérer le faisceau réfléchi par l'échantillon, est constitué d'un analyseur fixe et d'un système de miroirs permettant d'envoyer le faisceau dans une fibre optique. Cette dernière est connectée sur le monochromateur.

Le montage à polariseur tournant (notre cas) mesure l'intensité derrière l'analyseur en fonction de l'orientation de ce dernier. Il s'agit en quelque sorte de "dérouler" l'ellipse de polarisation réfléchie par l'échantillon ce qui fournit une sinusoïde de la forme :

$$I = I_0(1 + \alpha' \cos(2P) + \beta' \sin(2P)) \quad \text{avec } \alpha'^2 + \beta'^2 \leq 1 \quad (\text{II.14})$$

où I est l'intensité mesurée, I_0 un terme de normalisation, P l'angle du polariseur. ($P=\omega t$, ω pulsation de rotation), α' et β' donnent les caractéristiques de l'ellipse qui se mettent généralement sous la forme :

$$\operatorname{tg}\Psi = \operatorname{tg}A \sqrt{\frac{1+\alpha'}{1-\alpha'}} \quad (\text{II.15})$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta'}{\sqrt{1-\alpha'^2}} \quad (\text{II.16})$$

(Pour plus de détails se référer en annexe).

Nous avons une précision de 5.10^{-3} degrés sur la détermination de l'angle de l'analyseur et du polariseur.

IV.3 Ellipsométrie : Méthode de suivi de croissance

Nous nous sommes intéressés aux cinétiques de croissance de SiO_2 par plasma d'oxygène.

1) Choix de l'angle d'incidence

Comme nous venons de le voir, l'ellipsométrie permet de remonter aux propriétés physiques d'un échantillon, encore faut-il se placer dans des conditions de mesures optimales. L'angle d'incidence est un paramètre très sensible qui peut être optimisé. Partant d'un substrat de silicium, nous désirons être sensibles à la croissance d'un oxyde de silicium. Pour cela, si nous nous plaçons à un angle d'incidence pour lequel la réponse du silicium présente une discontinuité (la phase Δ passant de 180° à 0°), nous aurons une sensibilité maximale à toute couche apparaissant sur le substrat de silicium. Dans ce cas, le coefficient de réflexion R_p s'annule et la réflexion joue donc le rôle de polariseur. Cet angle d'incidence est appelé angle de Brewster, θ_B , défini par la relation :

$$\operatorname{tg}(\theta_B) = n \quad (\text{II.17})$$

n est la partie réelle de l'indice du matériau (dans le cas d'une interface vide-matériau (silicium dans notre cas))

Comme l'indice, n, est fonction de la longueur d'onde et de la température, l'angle de Brewster est aussi fonction de ces paramètres (figure II.5).

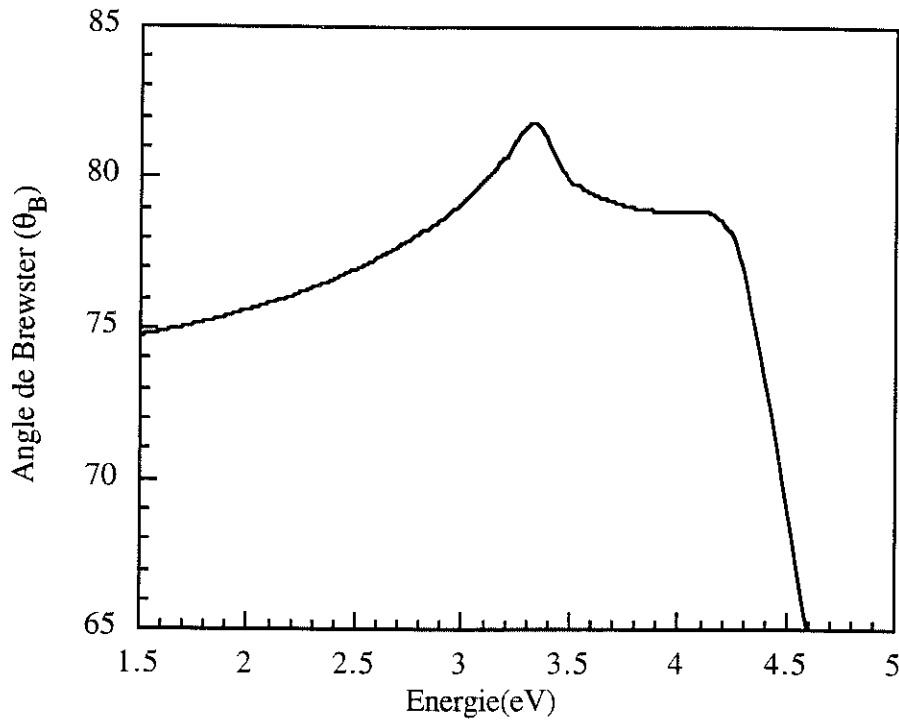


Figure II.5 : Angle de Brewster du silicium cristallin en fonction de l'énergie du photon incident.

Maintenant, nous nous préoccupons de la réponse ellipsométrique en présence des couches superficielles de silice sur un substrat de silicium. Si nous nous plaçons à un angle de 76° (au vu de la figure II.5), la variation des paramètres ellipsométriques en fonction de l'énergie des photons est sensible à un changement d'épaisseur de SiO_2 sur un substrat de silicium (figure II.6). Par contre, si nous travaillons à un angle d'incidence légèrement différent, 70° par exemple, nous voyons sur la figure II.7, que nous sommes beaucoup moins sensibles à la variation d'épaisseur de SiO_2 sur un substrat de silicium. Nous travaillerons, donc, à un angle voisin de 76° .

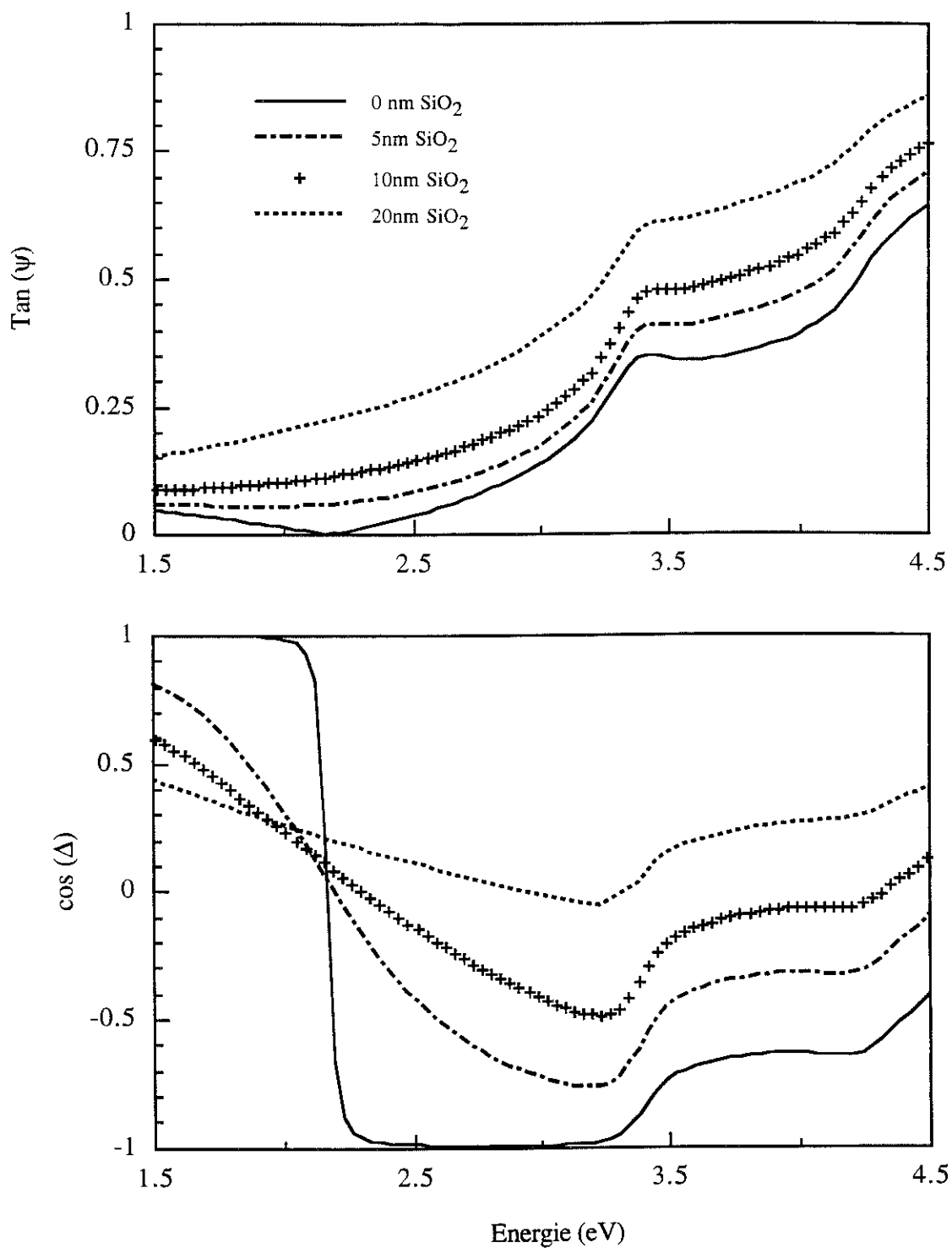


Figure II.6 : Variations de $\text{tan}(\psi)$ et $\text{cos}(\Delta)$ à différentes épaisseurs de SiO_2 sur un substrat de silicium en fonction de l'énergie des photons avec un angle d'incidence de 76°

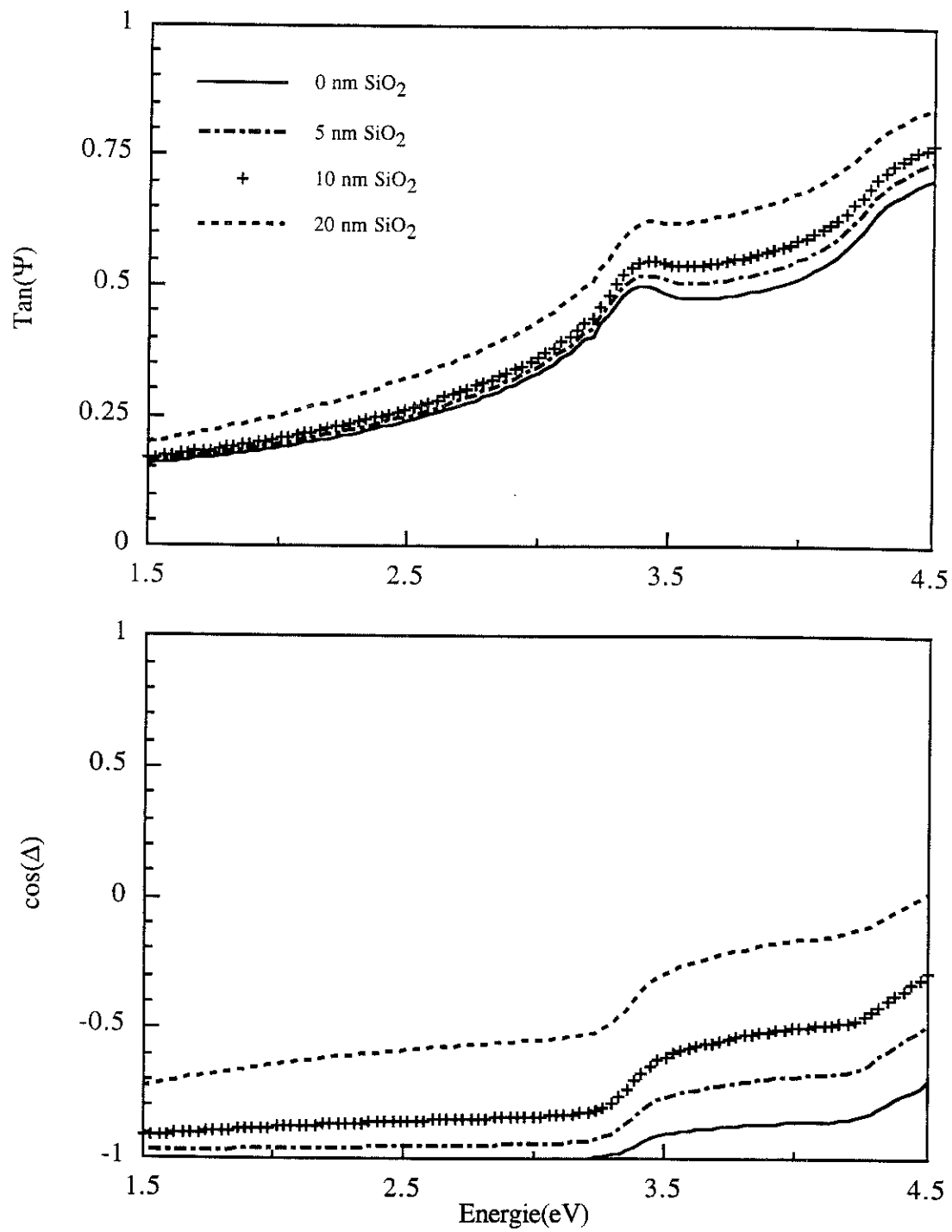


Figure II.7 : Variations de $\tan(\psi)$ et $\cos(\Delta)$ avec différentes épaisseurs de SiO₂ sur un substrat de silicium en fonction de l'énergie des photons à un angle d'incidence de 70°

2) Choix de la longueur d'onde

Pour déterminer avec précision l'épaisseur d'oxyde pendant la croissance, il faut choisir une zone spectrale dont les paramètres ellipsométriques soient sensibles à la variation de l'épaisseur d'oxyde (figure II.6).

Pendant le plasma, la température de l'échantillon ne reste pas à l'ambiante, elle atteint plusieurs centaines de degrés suivant les conditions du plasma (voir paragraphe suivant) et de chauffage indirect. Or si l'indice optique de la **silice** varie de façon négligeable avec la température, ce n'est pas le cas de celui du **silicium**. Par contre, nous pouvons constater que l'indice du silicium ne varie pas de la même manière suivant l'énergie du photon incident à laquelle nous nous plaçons (figure II.8). Il existe en effet des zones où la température influe peu sur l'indice optique. Par conséquent, choisir une longueur d'onde où la variation d'indice du silicium est faible avec la température permettra une mesure plus précise de l'épaisseur d'oxyde pendant la croissance. A partir de résultats déjà publiés [6], l'énergie choisie se situe vers 3.65eV (voir figure II.8). Nous effectuons donc des mesures à cette énergie, un petit balayage de 3.6 à 3.7 eV (3 points de mesures) est réalisé pour suivre in-situ la croissance (le temps d'acquisition est d'environ 10 secondes).

Pour remonter à l'épaisseur d'oxyde, nous utilisons un modèle comportant une couche de silice sur un substrat de silicium. Les indices optiques du silicium et de la silice (considérée comme de la silice thermique) sont pris constants, ils sont tabulés [7]. L'hypothèse d'utiliser la valeur de l'indice de la silice thermique ne peut être évitée car aucune méthode n'est capable de le mesurer précisément pour des couches minces. De toute façon, cette hypothèse n'est pas pire que celle, utilisée habituellement, évitant de tenir compte des rugosités de surface et d'interface. Ainsi, dans notre cas, seule l'épaisseur est un paramètre variable à ajuster. L'incertitude estimée sur l'épaisseur est de l'ordre ± 0.2 nm. Le temps de croissance est chronométré à chaque mesure.

IV.4 Mise au point d'une mesure de température pendant le plasma

La température du substrat est un paramètre important à connaître influençant les vitesses de croissance.

1) Description des différentes mesures classiques de température sous vide :

Thermocouple : Le thermocouple est une mesure fiable pour une grande gamme de température suivant le matériau utilisé (dans notre cas, le thermocouple est en chromel-alumel (type K), les mesures sont ainsi fiables de la température ambiante à 800°C). Par

contre, il doit être en bon contact avec l'échantillon pour que la mesure soit valable et ceci n'est pas toujours le cas. Une mesure permanente, face avant, n'est pas réalisable de par la conception de notre système expérimental. En effet, muni d'un sas de transfert des échantillons, nous ne pouvons fixer un thermocouple sur l'échantillon et faire des mesures in-situ lors d'une expérience plasma. D'autre part, le plasma d'oxygène peut détériorer le thermocouple.

Le pyromètre infrarouge : Le pyromètre infrarouge pose le problème du réglage de l'émissivité du silicium ainsi que la prise en compte de la transparence importante du substrat dans l'infrarouge. De plus, le système chauffant est placé directement en dessous de la plaquette, il serait, donc, détecté directement par un pyromètre placé au dessus. Par ailleurs, cette mesure ne peut être appliquée d'une façon convenable que pour des températures supérieures à 600°C-700°C. Or nous travaillons à des températures beaucoup plus faibles, dans tous les cas inférieures à 400-450°C.

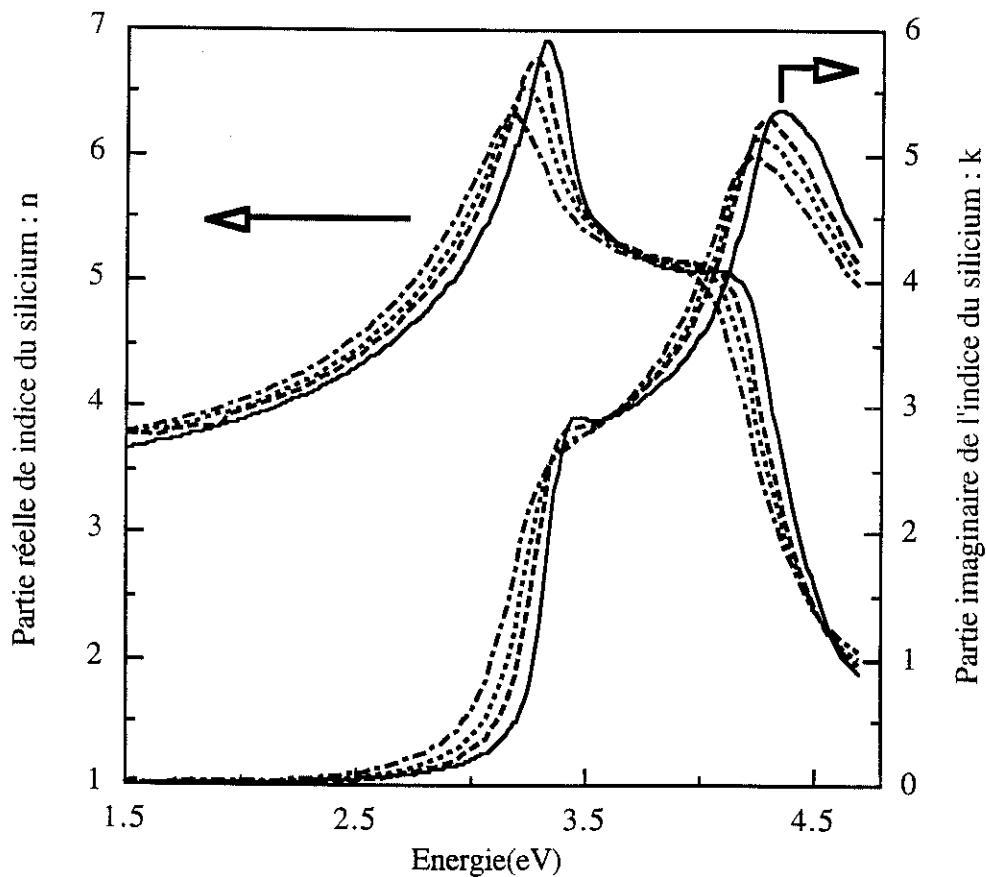


Figure II.8 : Variation des indices n et k du silicium avec la température [8]

Par ellipsométrie : Il a donc fallu trouver une solution plus adaptée pour connaître précisément la température, c'est ainsi que nous nous sommes intéressés à une mesure éventuelle par ellipsométrie. Profitant de la variation des indices optiques n (partie réelle) et k (partie imaginaire) du silicium avec la température (figure II.8), nous avons cherché une zone où n et k varient beaucoup avec la température. Ainsi, nous avons étudié la variation en énergie du pic de l'indice réel en fonction de la température, il se situe vers 3.325eV à température ambiante. En utilisant les valeurs de n et k publiées [9], [10], en fonction de l'énergie des photons, déterminées à différentes températures, nous avons calculé la position en énergie du maximum du pic n aux différentes températures. Nous avons pu constater que la position en énergie du pic de l'indice réel du silicium varie linéairement avec la température (figure II.9). Ce pic à 3.325eV correspond au gap direct entre la bande de conduction et la bande de valence à température ambiante.

La validité de ces résultats a été vérifiée en réalisant nos propres mesures. Pour cela, après avoir remis le réacteur à la pression atmosphérique (pour pouvoir l'ouvrir..), nous avons fixé un thermocouple sur la surface d'un substrat de silicium. Puis, nous avons chauffé le substrat (via le système de chauffage) jusqu'à 400°C. Successivement, à différentes températures, l'indice du silicium a été mesuré en ellipsométrie afin de déduire la position du pic n . Nous voyons effectivement une variation linéaire de la position du pic n avec la température (figure II.9). Nos résultats montrent une variation identique aux limites d'erreurs expérimentales près ($\pm 0.005\text{eV} \Rightarrow \pm 10^\circ\text{C}$) par rapport aux données publiées [9], [10]. Cette mesure est donc fiable et nous a permis de suivre in-situ la température du substrat avec et sans plasma.

Il est à noter que si le pic de l'indice, n , évolue avec la température, il varie aussi en fonction de l'épaisseur d'oxyde. En effet, plus l'épaisseur de la silice sur le substrat de silicium est importante, plus la position du pic diminue vers les plus faibles énergies. Nous nous affranchissons de ce problème en déduisant l'épaisseur (déterminée à $E = 3.65\text{ eV}$) puis nous remontons ainsi à l'indice du silicium. Nous estimons qu'une incertitude de $\pm 1\text{nm}$ sur l'épaisseur d'oxyde provoque une incertitude de $\pm 10^\circ\text{C}$ ($\pm 0.005\text{eV}$) en température. Les résultats nous montrent qu'au bout de quelques minutes de plasma ($< 5\text{min}$), la température se stabilise. Elle atteint environ 100°C en plasma O_2 sans application de polarisation au porte-substrat (au potentiel flottant). Par contre, quand nous polarisons en positif, le courant électronique chauffe le substrat et dans ce cas, les températures atteintes pendant le plasma varie de 200°C à 300°C maximum suivant la tension et le courant collecté sur l'échantillon.

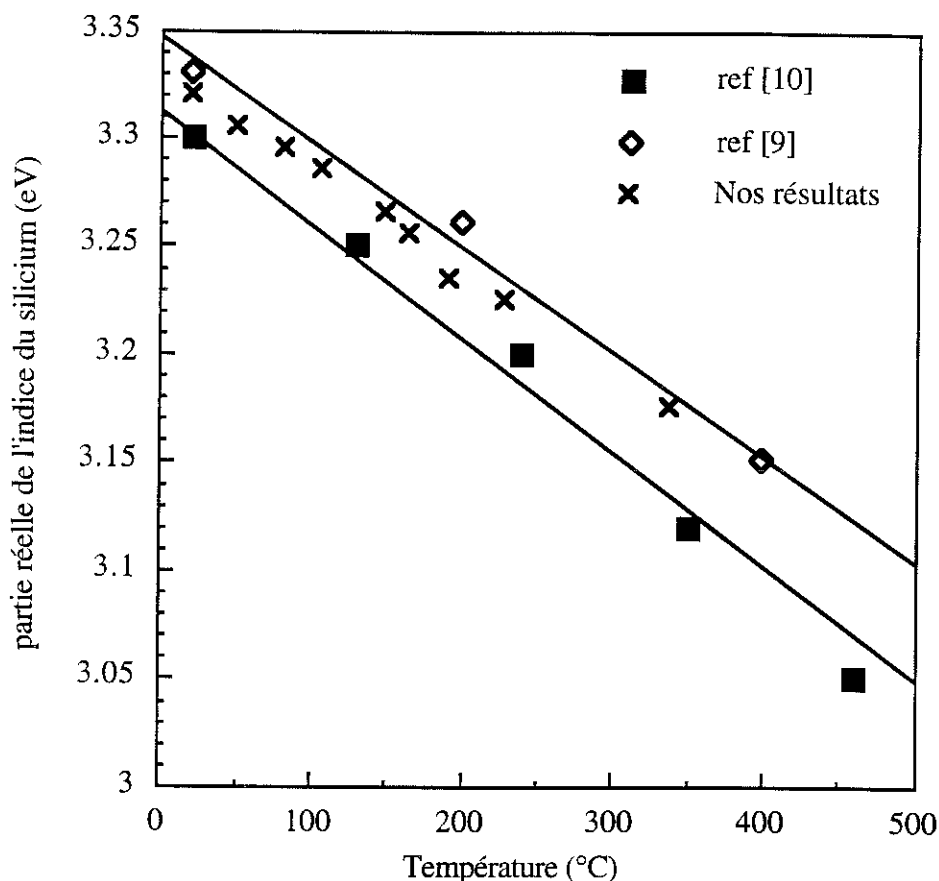


Figure II.9 : Variation de la position du pic de la partie réelle de l'indice du silicium n en fonction de la température

V CONCLUSION

Après une description du banc expérimental, nous avons expliqué les problèmes rencontrés avec le porte-échantillon. Conçu initialement en molybdène, ce dernier contaminait nos couches, nous l'avons donc changé. Puis nous avons été contraint de le modifier de manière à diminuer la surface polarisée afin de pouvoir polariser positivement par rapport au potentiel plasma. Nous avons, dans un paragraphe suivant, décrit la méthode de caractérisation plasma avec une sonde électrostatique afin de caractériser notre plasma. Puis nous avons décrit l'ellipsométrie, son principe, ses applications possibles. C'est une mesure qui permet de suivre in-situ l'épaisseur de l'oxyde, à condition de bien choisir la longueur d'onde afin d'avoir une précision maximale. Nous avons mis en évidence une autre application (essentielle pour nous) : la possibilité de connaître in-situ la température de l'échantillon.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- [1] Thèse P.Raynaud Université Joseph Fourier (1991)
- [2] I.Langmuir, **Collected Works** édité par G.Smite, (Pergamon, New York, 1961)
4, 63
- [3] R.Burke et J.Pelletier, dans **Microwave Excited Plasmas** édité par M.Moisan et J.Pelletier (Elsevier, New York, 1992) Chap.10
- [4] D.Apnes, **Optical Properties of Solids** édité par B.O. Seraphin (North Holland, Amsterdam, 1976), Chap.15
- [5] R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, **Ellipsometry and Polarised Light** (North Holland, Amsterdam, 1977)
- [6] J.Joseph, Y.Z.Hu et E.A.Irene, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 10**, 611 (1992)
- [7] Indices n et k du silicium : D.F. Edwards p.547 et indices n et k de la silice : H.P.Philipp, p.749, dans **Handbook of Optical Constants of Solids**, (Academic press, Orlando, 1985)
- [8] G. Vuye, S. Fisson, V. Nguyen Van, Y. Wang, J.Rivory et F. Abelès, dans **Spectroscopic Ellipsometry** édités par A.C. Boccara, C. Pickering et J. Rivory, (Elsevier, Amsterdam, 1993)
- [9] G.E. Jellison et Jr et F.A. Modine, *Phys.Rev.* **B27**, 7466 (1983)
- [10] R.K.Sampson, K.A.Conrad, H.Z.Massoud et E.A.Irene, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 539 (1994)

CHAPITRE III :
CINETIQUES DE CROISSANCE

I INTRODUCTION

Dans un dispositif métal-oxyde-silicium (MOS), les oxydations "classiques" dans un four thermique exigent des températures élevées qui malheureusement peuvent provoquer une redistribution des dopants et des défauts structuraux. Les plus basses températures possibles pour la croissance d'un oxyde de silicium dans un four thermique sont de l'ordre de 700°C. Au dessous de 600°C, une croissance n'est pratiquement pas réalisable, la diffusion des molécules O₂ dans l'oxyde est quasiment nulle. A titre d'exemple, sous atmosphère d'oxygène sec à pression atmosphérique et à 700°C, il faut 40 heures environ pour réaliser un oxyde de silicium de 20 nm d'épaisseur alors qu'à 800°C, il faut 6 heures pour faire croître la même épaisseur [1].

Sachant que nous travaillons à basse température (< 400°C dans tous les cas), que peut-on espérer obtenir comme épaisseur d'oxyde en croissance par plasma O₂ ? Alors que dans un four thermique l'agent diffusant est O₂, dans un plasma d'oxygène c'est principalement l'oxygène atomique qui est responsable de la croissance. Ainsi, une diffusion plus facile peut être attendue. Quelles sont les conditions optimales pour espérer obtenir un oxyde d'épaisseur supérieure à 10 nm ?

Dans une première partie, nous parlerons des différents résultats obtenus en croissance plasma. Puis, nous nous intéresserons, plus particulièrement, aux cinétiques de croissance en anodisation plasma. Enfin, à partir d'un modèle établi, nous tenterons de rendre compte de nos résultats de cinétiques plasmas.

II OXYDATION PLASMA

II.1 Introduction

Les substrats de silicium utilisés pour l'oxydation plasma sont décapés dans de l'acide fluorhydrique (F.H.) pour enlever l'oxyde natif et sont rincés à l'eau déionisée. Ils sont ensuite rapidement (2 minutes environ) introduits dans le sas et quand le vide est suffisant (10⁻⁶ torr), l'échantillon est ensuite transféré dans le réacteur plasma.

L'ellipsométrie (comme nous l'avons décrit au chapitre II) nous permet de suivre in-situ à la fois la croissance de l'oxyde et la température. Pour cela, deux zones différentes ont été choisies (pour les raisons de ce choix : se référer au chapitre II) :

- 3.65 eV pour la détermination de l'épaisseur de SiO₂
- balayage de 3.00 eV à 3.40 eV pour la détermination de la température du substrat.

II.2 Description des différentes oxydations plasma : résultats

Dans un premier temps, nous ne nous préoccupons pas de la polarisation du porte-substrat, c'est à dire ce dernier se met au flottant par rapport au plasma ($V = V_f - V_p = -10V$ environ) (voir caractérisations du plasma par sonde de Langmuir, chapitre II). Nous obtenons, alors, sans chauffage du porte-substrat (la température atteinte durant le plasma est de l'ordre de 100°C environ) une croissance rapide au début (au bout d'une minute, l'épaisseur est de l'ordre de 3-4 nm) puis la vitesse diminue pour montrer des effets de saturation au bout d'environ 15 minutes. L'épaisseur alors obtenue n'excède pas 5-6 nm (figure III.1) et après 30 minutes de plasma, l'épaisseur n'a pas bougé. Si le porte-substrat est chauffé vers 300°C , après 1 heure de plasma nous obtenons une épaisseur de 9 nm environ. La température de croissance accélère donc un peu les cinétiques mais pour obtenir des épaisseurs plus importantes, il faudrait augmenter la température sensiblement ($> 500^\circ\text{C}$ voire plus). Non seulement nous ne sommes pas capables d'atteindre des températures élevées avec notre système de chauffage mais, pour les raisons technologiques que nous venons de décrire dans l'introduction du chapitre, il serait préférable de réaliser des oxydes à basse température.

Si nous polarisons le porte-substrat en négatif par rapport au potentiel flottant ($V = V_b - V_p$), comme attendu, les épaisseurs obtenues sont sensiblement identiques à celles obtenues en laissant le porte-substrat au flottant (qui est négatif, lui aussi, par rapport au potentiel plasma) (figure III.1). Si nous diluons l'oxygène avec de l'argon, la croissance est légèrement ralentie (figure III.1). Quand le substrat est au potentiel flottant ou polarisé négativement, l'oxydation serait dû aux ions O^+ (qui sont attirés du fait de la tension négative par rapport au potentiel plasma) et aux atomes d'oxygène. Si la vitesse d'oxydation est faible, elle est peut être la conséquence d'une mobilité des ions O^+ faible, d'une densité d'ions O^+ trop faible pour donner lieu à une "bonne" oxydation ou encore d'une oxydation principalement due à la diffusion des atomes d'oxygène.

L'activation thermique à ces températures est très faible ainsi que les phénomènes de diffusion thermique. Si nous obtenons des oxydes d'épaisseur 5-6 nm à la température ambiante, nous pouvons nous demander ce qui provoque une telle croissance (qui est nettement supérieure à une croissance d'un oxyde natif). Nous soupçonnons les photons ultraviolets du plasma d'être responsables de la cinétique. Ils pénétreraient sur quelques nanomètres dans l'oxyde et activeraient la surface du silicium, la réaction de l'oxygène à la surface du silicium serait ainsi facilitée. Ceci pourrait expliquer la croissance rapide au début de l'oxydation puis la saturation quand les photons U.V. n'arrivent plus jusqu'au silicium. Nous pourrions dire que l'oxyde obtenu de 5-6 nm d'épaisseur représenterait une espèce d'oxyde natif créée par l'oxygène atomique et assistée par les photons U.V. du plasma.

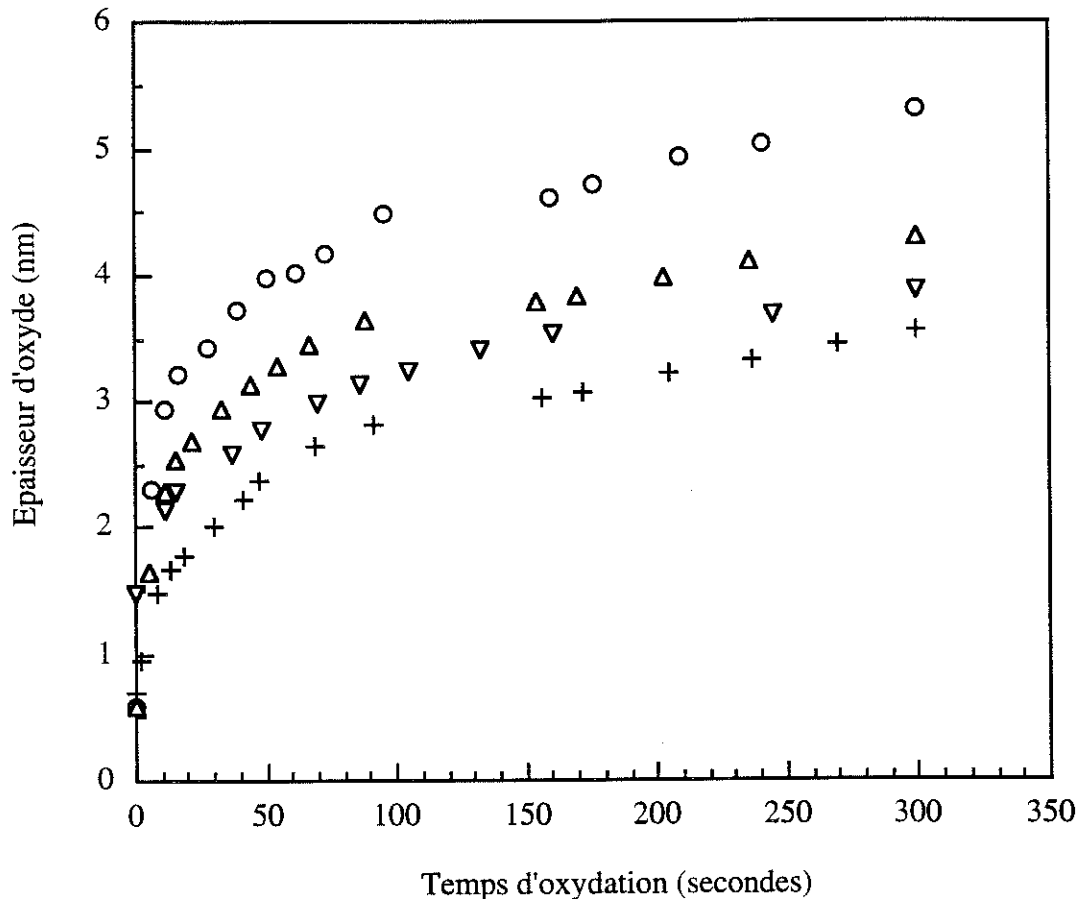


Figure III.1 : cinétiques de croissance pour différentes conditions plasma:

(Δ) : 1mtorr O₂, V_f, 800W, sans chauffage

(o) : 1mtorr O₂, V_f, 800W, 230-250°C

(+) : (0.78mtorr Ar et 0.13mtorr O₂) , V_f, 800W, sans chauffage

(▽) : 1mtorr O₂, V=-30V(tension continue), 800W, sans chauffage

Par contre, en polarisant le porte-substrat positivement (l'oxydation anodique) par rapport au potentiel plasma, les épaisseurs obtenues sont beaucoup plus importantes. Plusieurs personnes ont étudié l'anodisation plasma dans un réacteur radiofréquence (R.F.) [3], [4] ou dans un plasma micro-onde [5] et ECR[6]. En effet, dans ce cas, nous avons une croissance assistée par un champ électrique. Il est supposé que les ions O⁻ diffusent à travers le SiO₂ et réagissent à l'interface SiO₂/Si. Nous avons étudié les cinétiques en polarisant positivement le porte-substrat par rapport au potentiel plasma, c'est ce que nous développerons dans le paragraphe suivant.

Dans notre réacteur, un courant important résulte d'une polarisation positive : 1 à plusieurs ampères. Ce courant est issu de trois sources différentes : le courant électronique (certainement le plus important), le courant électronique photo-induit

(c'est-à-dire les électrons générés dans l'oxyde par les photons du plasma) et le courant ionique (O^-).

II.3 Anodisation plasma : cinétiques

1) Introduction

Nous avons travaillé sur deux types de substrat de silicium :

- 2 pouces (5 cm de diamètre): Si(100) $\rho = 0.85-1.25 \Omega\text{-cm}$
- 4 pouces (10 cm de diamètre): Si(100) $\rho = 8-15 \Omega\text{-cm}$

Les cinétiques ont toutes été réalisées en gardant le courant constant pendant toute la durée de la croissance de manière à garder le champ électrique constant à travers l'oxyde [5]. Ainsi, nous avons observé qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter le potentiel appliqué pour maintenir le courant total constant pendant les premiers nanomètres (jusqu'à 10 à 15 nm). Par contre, quand l'épaisseur d'oxyde est supérieure, la polarisation appliquée doit être augmentée continûment de manière à garder le courant constant dans l'oxyde.

D'autre part, pendant toutes les croissances, nous nous assurons que le potentiel plasma n'évolue pas, nous permettant de connaître le "vrai" potentiel appliqué pendant la cinétique et de pouvoir le déduire pour chaque épaisseur d'oxyde. Ces mesures ont été effectuées par sonde de Langmuir (voir le chapitre II).

Pour calculer le courant passant exactement dans l'échantillon, nous avons mesuré le courant avec un substrat de silicium et le courant avec un substrat isolant (en silice) de même surface en s'assurant d'avoir le même potentiel ($V_b - V_p$) et les mêmes conditions plasma (mêmes puissance et pression). Nous pouvons ainsi, en soustrayant les deux courants, en déduire la densité de courant dans l'oxyde pour chaque expérience.

Il est à noter que plusieurs séries d'oxydations ont été nécessaires avant d'obtenir non seulement des résultats reproductibles mais aussi des couches de SiO_2 homogènes latéralement sur toute la surface de l'échantillon.

Pour les substrats 2 pouces, nous avons, tout d'abord, rencontré des problèmes de contact. La résistivité des échantillons, utilisée initialement était alors de $1000 \Omega\text{.cm}$. Nous avons adapté des pinces sur notre porte-substrat permettant ainsi de bien plaquer les échantillons. Nous nous sommes rapidement heurtés à un deuxième problème, en effet, les pinces étant surélevées de 1 cm environ au-dessus de l'échantillon, le plasma était localement perturbé. Les pinces tirent tout le courant et chauffent localement l'échantillon. Elles sont donc à éviter et le meilleur moyen consiste à poser directement

l'échantillon sans le pincer. Après ces diverses tentatives infructueuses, nous avons pu récupérer des échantillons de faibles résistivités (0.85-1.25 Ω .cm) qui nous ont donné des oxydes homogènes sur tout l'échantillon (± 1.5 à 3% en épaisseur d'oxyde).

Pour les substrats 4 pouces, nous utilisons du silicium "standard" de résistivité $\rho = 8-15 \Omega$ -cm. Nous n'arrivions pas à avoir un bon contact électrique sur toute la surface de l'échantillon, nous obtenions ainsi différentes épaisseurs sur toute la surface : zones très peu oxydées à zones fortement oxydées. Le seul moyen consiste à chauffer le porte-substrat pour améliorer le contact et diminuer la résistivité des substrats. D'autre part, la surface des échantillons étant plus importante, nous avons eu des problèmes d'homogénéité dus à l'homogénéité du plasma. L'énergie micro-onde arrivant au niveau de chaque antenne est un peu différente (10-20W maximum) car la longueur des câbles coaxiaux amenant l'énergie micro-onde à partir du générateur est distincte pour chaque antenne. Il faut donc adapter l'énergie de chaque générateur de manière à avoir la même énergie à l'extrémité de chaque antenne. Ainsi, en optimisant tous les paramètres, nous obtenons des oxydes homogènes sur tout l'échantillon ($\pm 2\%$ en épaisseur d'oxyde).

Les cinétiques ont été réalisées plusieurs fois avec les mêmes conditions plasma de manière à rendre compte de la reproductibilité de l'expérience. Cette dernière traduit les incertitudes du plasma : la puissance micro-onde et la pression entraînent une modification de la densité de courant. Par exemple, une erreur de 10 Watts sur la puissance micro-onde entraîne une erreur de 0.03 A sur le courant total (soit une erreur sur la densité de courant de 3% pour une plaque de 2 pouces et une erreur de 1.5% pour une plaque de 4 pouces).

2) Résultats

a) Plaque 2 pouces

Nous utilisons un support en inox de diamètre 4 pouces (de manière à être capable de transférer nos échantillons : le bras de transfert est adapté à une taille standard de cette dimension). Sur la zone où le rayon est supérieur à 2.5 cm, nous avons fait déposer une couche de SiO₂ de 2 μ m d'épaisseur de façon à l'isoler et ainsi diminuer la surface polarisée. Nous verrons que même avec cette couche épaisse, un courant passait encore dans cette partie du porte-échantillon.

Dans les expériences détaillées ici, deux tensions de départ ont été étudiées : +30V et +40V.

Les conditions plasma sont :

Puissance injectée = 320W

Pression d'oxygène = 1mtorr

L'échantillon n'est pas chauffé intentionnellement et les températures atteintes pendant plasma dépendent du courant électronique arrivant sur l'échantillon, elles varient de 200°C à 300°C.

($V_b - V_p$)	I(A) substrat Silicium	I(A) substrat silice	j (mA/cm ²)	Température atteinte pendant plasma (°C)	Champ dans l'oxyde (MV/cm)
40-20=20V (Δ)	1.05	0.84	11.7	220	6.6
40-20=20V (O)	1.13	0.84	15.8	260	7.2
40-20=20V (+)	1.26	0.84	22.4	240	6.5
30-20=10V (\diamond)	0.97	0.82	7.6	190	7.44
30-20=10V (*)	1.00	0.82	9.2	210	9.18
30-20=10V (∇)	1.02	0.82	10.2	230	9.18

Tableau III.1

Les cinétiques de croissance ont la même allure avec les deux tensions différentes appliquées (figure III.2). La croissance est rapide, nous atteignons jusqu'à 50 nm en 90 minutes de croissance à des températures de 200-300°C. A titre d'exemple, pour obtenir la même épaisseur, en oxydation thermique dans un four sous O₂ sec, le temps d'oxydation est de 1 heure à 1050°C et de 25 heures à 800°C.

Comme nous l'avons déjà indiqué, quelle que soit l'expérience, avec un courant constant la tension n'évolue pas jusqu'à 10-15 nm environ et au-delà de cette épaisseur, la tension doit être augmentée de manière à garder le courant constant (figure III.3). Cette tension varie alors linéairement avec l'épaisseur d'oxyde ce qui signifie que le champ est constant dans l'oxyde. La valeur du champ dans l'oxyde est typiquement de l'ordre de 8 à 9 MV/cm pour les densités de courant utilisées (tableau III.1).

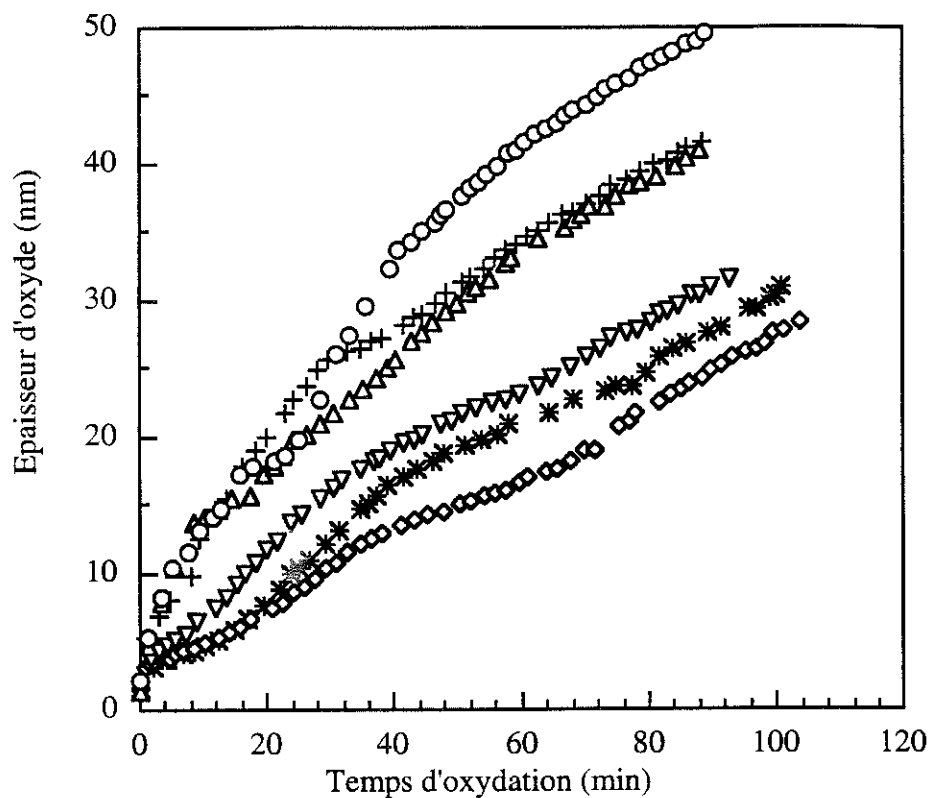


Figure III.2: Cinétiques de croissance pour différentes densités de courant (voir tableau III.1)

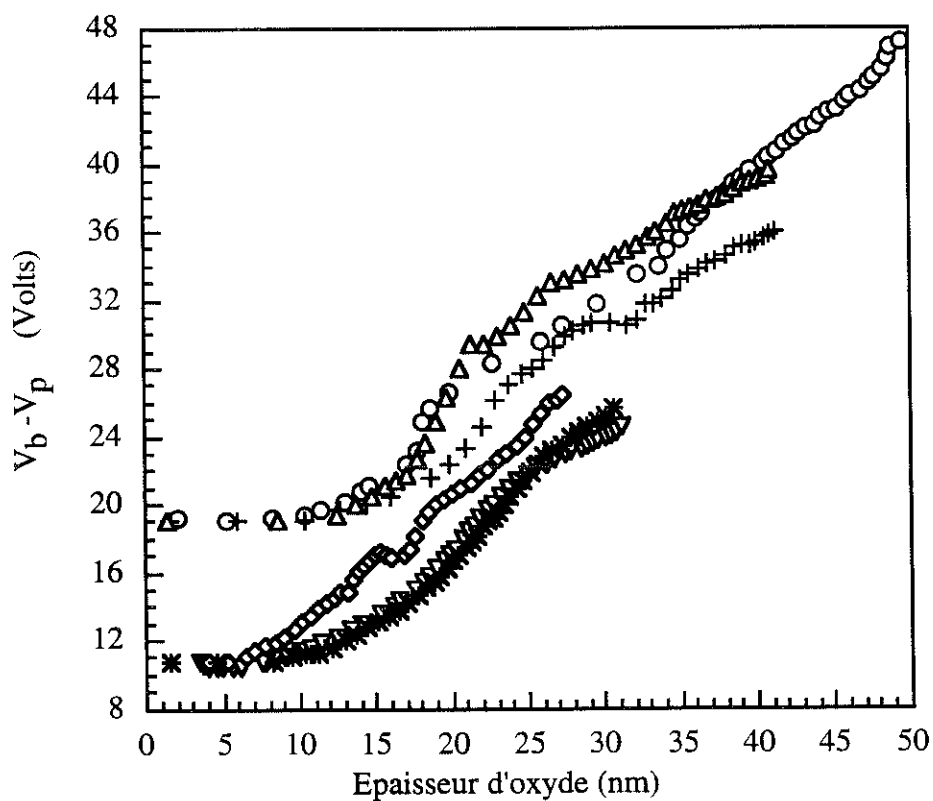


Figure III.3 : Le potentiel à travers l'oxyde ($V_b - V_p$) en fonction de l'épaisseur d'oxyde à courant constant (voir tableau III.1)

b) Plaque 4 pouces

Dans les expériences détaillées ici, la tension de départ appliquée est de +30V.

Les conditions plasma sont :

Puissance injectée = 375W

Pression d'oxygène = 1mTorr

L'échantillon est chauffé intentionnellement pour assurer, comme nous l'avons signalé plus haut, une meilleure conductivité. Nous attendons la stabilisation de la température avant de faire une expérience. Les températures atteintes pendant plasma s'élèvent d'environ 50°C par rapport à la température atteinte juste avant plasma.

$(V_b - V_p)$	I(A) substrat Silicium	I(A) substrat silice	j (mA/cm ²)	Température atteinte pendant plasma (après chauffage de l'échantillon)(°C)	Champ dans l'oxyde (MV/cm)
30-20=10V (+)	1.33	1.16	2.17	260	5.2
30-20=10V (O)	1.46	1.16	3.8	315	4.8
30-20=10V (Δ)	1.46	1.16	3.8	375	6.7
30-20=10V (∇)	1.60	1.16	5.60	390	5.57

Tableau III.2

Nous observons des cinétiques similaires dans les trois cas (figure III.4). Seule la température varie légèrement, nous avons plus ou moins chauffé l'échantillon pour rendre compte de la sensibilité en température. Nous voyons, en effet, que les cinétiques sont accélérés un peu quand la température augmente ainsi que la densité de courant. Nous sommes capables en une heure environ de plasma d'atteindre une épaisseur d'oxyde de 60-70 nm.

Encore une fois, avec un courant constant, quelle que soit l'expérience la tension n'évolue pas jusqu'à 10-15nm environ. Au delà de cette épaisseur, il faut augmenter la tension pour garder le courant constant. Elle varie linéairement avec l'épaisseur d'oxyde ce qui signifie que le champ est constant dans l'oxyde (figure III.5). La valeur du champ dans l'oxyde est typiquement de l'ordre de 4.8 à 6.7 MV/cm pour les valeurs de densité de courant utilisée (tableau III.2).

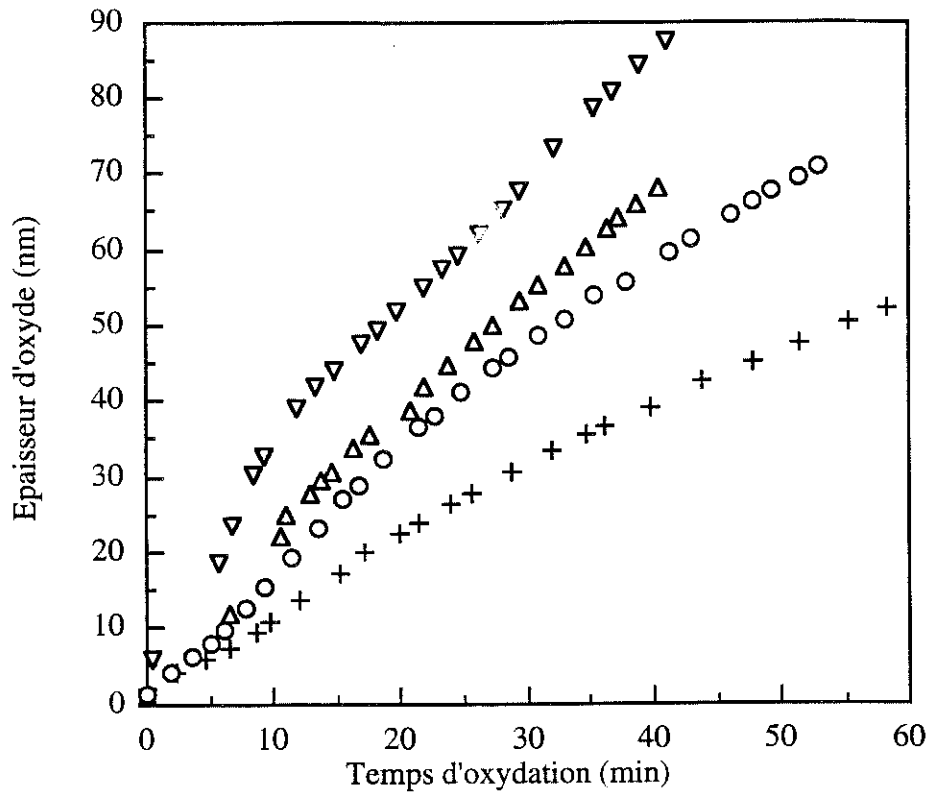


Figure III.4 : Cinétiques de croissance pour différentes densités de courant (substrats de silicium de 4 pouces) (voir tableau III.2)

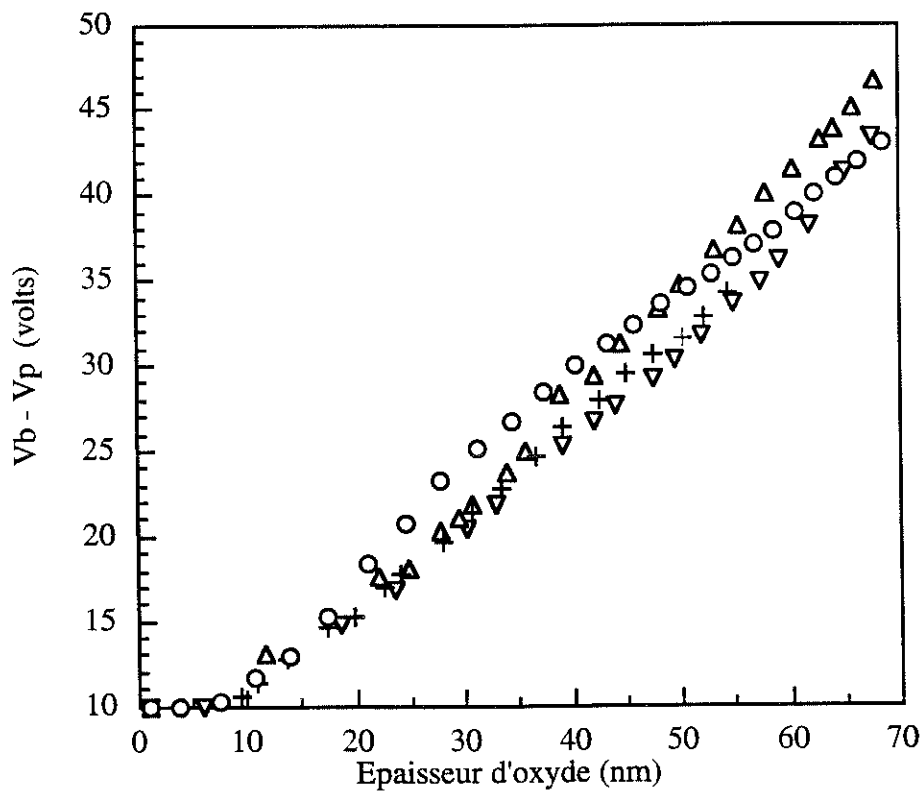


Figure III.5 : ($V_b - V_p$) en fonction de l'épaisseur d'oxyde (substrat de silicium de 4 pouces) à courant constant (voir tableau III.2)

III DISCUSSION

III.1 Résumé du processus de croissance de SiO₂ par plasma O₂ en polarisation positive

Plusieurs personnes [3], [7] attribuent comme agent oxydant responsable de la croissance non pas les ions O⁻ issus directement du plasma mais les ions O⁻ qui se formeraient à la surface de la couche de silice (interface silice/plasma) comme suit,



Ainsi, les électrons se lieraient avec les atomes d'oxygène adsorbés pour former des ions O⁻ au niveau de l'interface plasma / SiO₂ et diffuseraient à travers l'oxyde assistés par le champ électrique appliqué pour finalement réagir à l'interface SiO₂/Si avec les atomes de silicium [3],[7]. Selon Friedel et Gourrier, [7], la vitesse de croissance ne peut s'expliquer que de cette façon, les ions O⁻ du plasma étant en quantité trop faible. Mais nous pouvons aussi imaginer que les ions O⁻ directement issus du plasma peuvent être responsables de la croissance. Pourquoi le premier phénomène serait prédominant par rapport au second? C'est que nous avons voulu tenter de savoir. Pour cela, dans le paragraphe suivant, nous expliquerons l'expérience mise en place, un plasma pulsé.

III.2 Processus de croissance : confirmation à l'aide d'expériences en plasma pulsé

Dès que le plasma est arrêté, il faut un certain temps à une espèce chargée pour qu'elle disparaisse soit par recombinaison soit par perte sur les parois. Ce temps est appelé temps de décroissance et il est différent suivant les espèces considérées, les ions ont un temps de décroissance 100 fois plus grand que les électrons. Au bout d'une centaine de microsecondes, les électrons n'existent plus, seuls subsistent les ions, donc entre autres, les ions O⁻. Ainsi, une expérience avec un plasma pulsé pourrait peut-être nous apporter la preuve que l'un des deux phénomènes est responsable de l'anodisation plasma. Pour cela, nous envoyons un plasma pulsé sans polariser l'échantillon puis pendant la période sans plasma, avec un retard suffisant pour être certain que seuls les ions sont encore présents, une tension positive est appliquée à l'échantillon. D'autre part, en plasma continu et en polarisation positive, nous chauffons l'échantillon à cause d'un courant électronique élevé. Dans le cas de l'expérience en plasma pulsé, nous ne tirons

que des ions, en densité beaucoup plus faible ainsi l'échantillon reste à faible température. Nous avons donc chauffé intentionnellement le substrat afin de se trouver dans les mêmes conditions de température que pendant un plasma "continu".

Conditions de l'expérience :

- Chauffage : température de l'échantillon vers 300°C

Plasma "allumé" : 1mtorr O ₂	Plasma "éteint" :
Puissance micro-onde : 600W	Polarisation du porte-échantillon avec un retard de 1ms
V _{flottant}	Polarisation appliquée: +20V
Durée de la période : 92 msecondes	Durée de la période : 54 ms

Tableau III.3

Après une durée totale de 1 heure d'expérience, l'épaisseur d'oxyde obtenue est de l'ordre de 6 nm. Si nous renouvelons l'expérience, pendant une durée de 2 heures environ (correspondant à une durée de 45 minutes de polarisation positive en plasma continu), avec les mêmes conditions, l'épaisseur d'oxyde obtenue est de l'ordre de 6.8 nm. Nous obtenons des épaisseurs d'oxyde classiques obtenus en plasma O₂ sans polarisation. Nous pouvons, ainsi, en conclure que les ions O⁻ existants dans le plasma n'ont pas d'influence mesurable sur la cinétique de croissance. Ils ne semblent pas responsables de l'anodisation plasma. Ce résultat nous pousserait à conclure que seuls les ions O⁻, formés avec des électrons issus du plasma réagissant avec les oxygènes atomiques adsorbés à la surface de la couche de SiO₂, sont responsables de la croissance assistée champ.

III.3 Description d'un modèle de cinétiques de croissance à courant constant : applications à nos propres résultats

1) Champ E dans l'oxyde

Quand une cinétique est réalisée à courant constant, nous avons vu que le champ dans l'oxyde était constant. Le potentiel appliqué V_b augmente linéairement avec l'épaisseur d'oxyde (voir figures III.3 et III.5). Carl et Hess [5] ont étudié l'anodisation

plasma dans un E.C.R. et le champ dans l'oxyde. A courant constant, le potentiel à la surface de l'oxyde est fixé et le potentiel appliqué (V_b) doit être augmenté avec l'épaisseur d'oxyde pour maintenir le courant, I , à la valeur initiale (figure III.6). Ainsi, le potentiel V_s à la surface de l'oxyde est, dans ce cas, invariant. Il est donc logique que le potentiel plasma reste constant quand V_b augmente (ce que nous avons également démontré avec nos mesures avec la sonde de Langmuir) puisque le plasma "voit" V_s qui est inchangé à courant constant. Pour le cas le plus simple (comportement ohmique), le champ total dans l'oxyde à une certaine épaisseur serait :

$$E_{ox} = \frac{V_b - V_s}{x_{ox}} = \frac{j}{\sigma} \quad (\text{III.2})$$

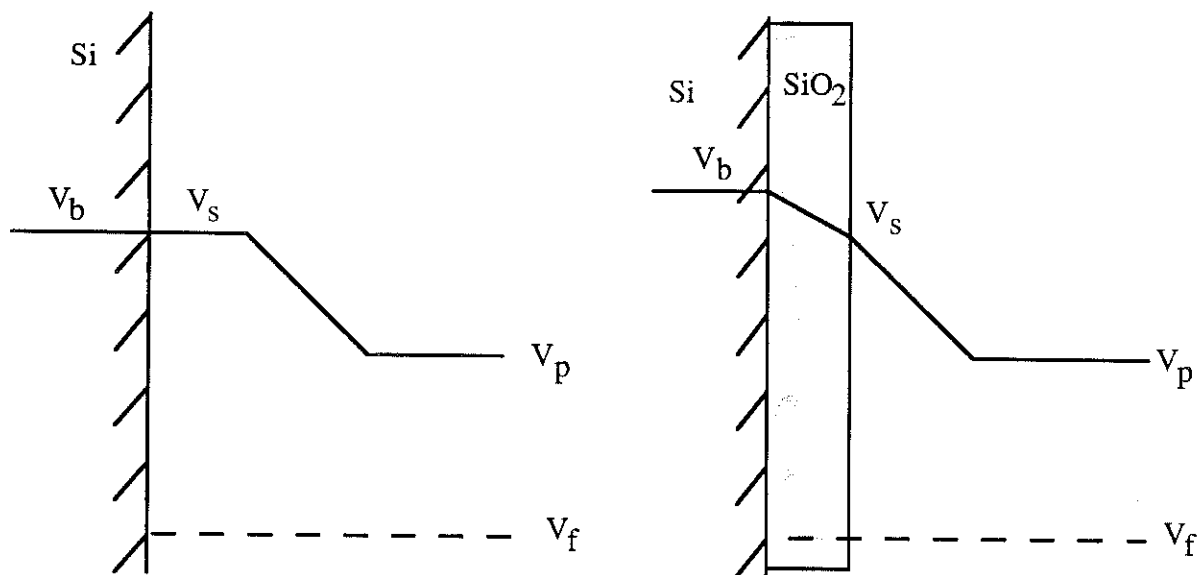


Figure III.6 : Schéma de l'évolution du champ dans l'oxyde à une condition de courant constant [5]

2) Modèle pour les cinétiques de croissance à courant constant

Un modèle a été développé par J.Peeters and Li Li [9] pour l'anodisation plasma du silicium en travaillant à courant constant. Le taux d'oxydation est contrôlé par le flux des espèces oxydantes c'est à dire les ions O^- arrivant à l'interface SiO_2/Si . Dans leur modèle, un phénomène de détachement des électrons des ions O^- (que nous appellerons "relaxation") peut se produire quand l'épaisseur de l'oxyde augmente :



A l'état stationnaire, l'équation de continuité s'écrit :

$$D \frac{d^2N(x)}{dx^2} - \mu E \frac{dN(x)}{dx} - kN(x) = 0 \quad (\text{III.4})$$

Avec $N(x)$ = concentration d'ions O^- dans la silice à la distance x ($x=0$ à l'interface plasma/SiO₂ et $x=e_{ox}$ à l'interface SiO₂/Si)

D = coefficient de diffusion des ions O^- dans SiO₂

μ = mobilité ionique (O^-) dans la silice

E = champ dans la silice

k = taux de perte des ions O^- dans l'oxyde.

α = fraction des ions O^- à l'interface SiO₂/Si conduisant à l'oxydation du silicium ($\alpha = 1$)

N_0 = densité de O^- à l'interface plasma/SiO₂

n_b = densité de liaisons atomiques (O-Si) dans la silice (constante
= $4.42 \times 10^{22} / \text{cm}^3$)

Ils supposent [9] que le transport d'ions O^- par diffusion non assistée champ est entièrement négligeable (température de croissance faible) comparé au transport assisté par champ électrique.

L'équation (III.4) devient :

$$\mu E \frac{dN(x)}{dx} + kN(x) = 0 \quad (\text{III.5})$$

conduisant à :

$$N(x) = N_0 e^{-\frac{xk}{\mu E}} \quad (\text{III.6})$$

La loi finale exprimant l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation s'écrit comme suit:

$$e_{ox} = A \ln(1 + Bt) \quad (\text{III.7})$$

$$A = \frac{\mu E}{k} \quad (\text{III.8})$$

avec :

$$B = \frac{\alpha N_0 k}{n_b} \quad (\text{III.9})$$

$$\implies AB = \frac{\alpha}{qn_b} j_{o-}(x=0) = \frac{j_{o-}(x=0)}{7072} \text{ avec } j_{o-} \text{ en } A/cm^2 \quad (\text{III.10})$$

$$\text{avec : } j_{o-} = j(x=0) = N_0 q \mu E \quad (\text{III.11})$$

Les auteurs ont appliqué cette loi à des cinétiques de croissance à courant constant [10], [11], elle est vérifiée et par la détermination de A et B, permet de connaître le courant ionique, $j_{o-}(x=0)$. Les valeurs typiques obtenues de courant ionique sont de l'ordre de 0.2 à 0.8 % du courant total [10], [11].

3) Application du modèle à nos résultats, comparaison avec d'autres auteurs

Nous avons appliqué le modèle de J.Peeters et Li Li [9] à nos résultats. Dans un premier temps, cette loi peut-elle s'appliquer pendant toute la durée de la croissance ? En effet, si nous observons les figures II.3 et II.5, la polarisation reste invariante (à courant constant) jusqu'à une épaisseur typique e_i de l'ordre de 10-15 nm. Il y a donc une épaisseur minimum au-dessous de laquelle le courant reste constant sans chute de potentiel dans l'oxyde. Pendant cette première partie de l'oxydation, nous supposons que la couche de silice ne se comporte donc pas véritablement comme un isolant. Est-il de mauvaise qualité ou est-ce que les U.V. du plasma en sont responsables ? Nous soupçonnons les U.V. du plasma qui pénétreraient typiquement sur l'épaisseur e_i de 10-15 nm et rendraient l'oxyde conducteur, par la création de paires électrons-trous dus aux photons d'énergie 9.5 eV (130 nm) (relaxation d'oxygène excité) pendant le plasma. La loi de J.Peeters and Li Li [9] ne s'applique donc qu'à partir d'une épaisseur e_i . Ainsi, nous appliquerons cette loi après avoir bien pris soin de calculer e_i pour chaque cinétique et déduit e_i à chaque épaisseur d'oxyde de croissance, de même que le temps correspondant t_i , comme suit,

$$e_i = 0 \quad \implies e'_{ox} = e_{ox} - e_i$$

$$t_i = 0 \quad \implies t' = t - t_i$$

Nous pouvons considérer que N_0 correspond à $x = e_i$. A partir des cinétiques $e'_{ox}(t')$, nous avons pu appliquer le modèle. Ainsi, si nous traçons l'épaisseur d'oxyde en fonction du logarithme du temps, nous nous apercevons qu'à partir d'une certaine épaisseur d'oxyde (20-25 nm), la fonction est une droite. On peut donc appliquer le modèle (décrit ci-dessus) (équation III.7) et en déduire les constantes A et B (équations III.8 et III.9). En faisant le produit AB, nous remontons à la densité de courant des ions O^- à l'interface plasma/SiO₂ ($t'=0$) Cette méthode manque de précisions car, pour calculer A et B, nous sommes obligés d'approximer la fonction (III.7) en supposant que

$Bt \gg 1$ (équation III.7, en réalité $Bt=5-10$), entraînant donc quelques incertitudes sur la détermination de ces valeurs. Pour plus de précisions, nous avons eu la possibilité de pouvoir faire des affinements (en utilisant la fonction exacte $A \ln(Bt+1)$) directement à partir de la cinétique expérimentale $e_{ox}(t')$ en prenant comme valeurs de départ de A et B, les valeurs obtenues en $\ln(t')$. La méthode de régression utilisée est une méthode quasi-Newton [13]. Cette méthode est plus précise et plus simple que la méthode de Newton car elle ne nécessite pas un nombre de points sur la courbe trop important. En effet, elle utilise, comme la méthode de Newton, la série de Taylor mais jusqu'au premier ordre uniquement.

La courbe obtenue par le modèle "colle" bien avec l'expérience (figure III.7) et des valeurs de A et B et donc aussi de $j_{O_2}(x=0)$ en sont déduites (tableau III.4).

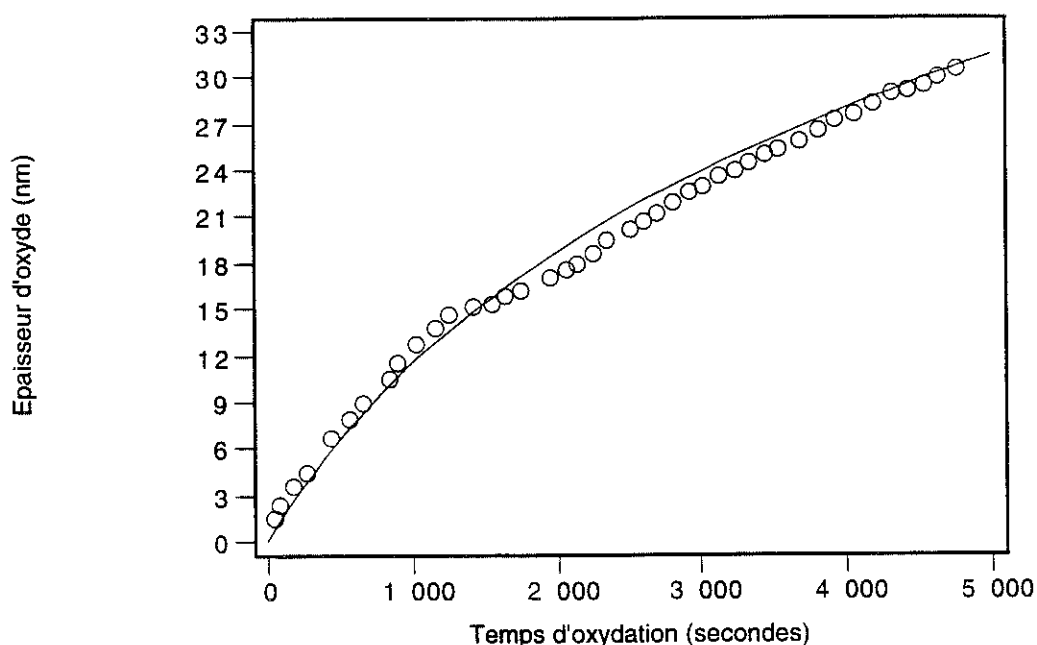


Figure III.7 : Exemple de courbe obtenue par affinement : comparaison des cinétiques de croissance expérimentales (O) avec le modèle (trait continu) (III.7)

Nous avons également repris des cinétiques de croissance (à courant constant) publiées [5], [10], [11], [12] afin de les comparer aux nôtres et de calculer les paramètres A et B, à partir des affinements obtenus des résultats expérimentaux (tableau III.4). Ces auteurs n'ont pas fait part de l'effet de "latence" pendant lequel le potentiel n'augmente pas en fonction de l'épaisseur de l'oxyde, ils se sont intéressés à des épaisseurs beaucoup plus importantes et c'est peut être pour cela qu'ils n'ont pas remarqué ce phénomène.

(V _b -V _p)	j (mA/cm ²)	Température atteinte pendant plasma (°C)	Champ dans l'oxyde (MV/cm)	A (cm)	B (s ⁻¹)	j ₀ -(x=0) =AB(qn _b) (mA/cm ²)
40-20=20V (Δ)	11.7	220	6.6	2.32E-6	4.703E-4	0.0077
40-20=20V (O)	15.8	260	7.2	2.24E-6	8.5E-4	0.013
40-20=20V (+)	22.4	240	6.5	1.87E-6	3.348E-4	0.0043
30-20=10V (*)	9.2	210	9.18	1.61E-6	5.89E-4	0.0067
30-20=10V (∇)	10.2	230	9.18	1.84E-6	5E-4	0.0065
30-20=10V (+)	2.17	260	5.2	3.226E-6	7.97E-4	0.0182
30-20=10V (O)	3.8	315	4.8	3.645E-6	1.25E-3	0.0322
30-20=10V (Δ)	3.8	375	6.7	5.344E-6	8.77E-4	0.032
30-20=10V (∇)	5.60	390	5.57	6.009E-6	1.029E-3	0.043
Kraitchman [10]	280	450	8	1.3400E-05	6.2800E-03	0.60
Ho et Sugano[11]	100	600	1	5.01E-05	2.2700E-03	0.804
Vuillermoz [12]	30	500	2.5	2.58E-05	3.0000E-04	0.055
Vuillermoz [12]	30	800	1.3	4.51E-05	1.8900E-04	0.060
Carl [5]	20	350	3.0	1.15E-05	5.00E-04	0.040
Carl [5]	20	350	2.3	2.00E-05	3.00E-04	0.042

Tableau III.4 : Déterminations de A et B, de j₀- et E dans le cas de nos expériences sur substrats de silicium 2 pouces (tableau III.1) et 4 pouces (tableau III.2) et dans le cas de cinétiques publiées [10], [11], [12], [5].

La vitesse de croissance de l'épaisseur d'oxyde avec le temps est :

$$\partial e_{\text{ox}}/\partial t = AB/(1 + Bt) \quad (\text{III.12})$$

==> à des temps très courts $\partial e_{\text{ox}}/\partial t \Big|_{t \rightarrow 0} = AB$

Des mesures directes (en mesurant la pente au tout début de la croissance) à partir des figures III.2 et III.4 nous donnent respectivement des valeurs moyennes de $1.23 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ et $7.29 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ tandis qu'en utilisant A et B nous obtenons des valeurs moyennes de $\partial d_{\text{OX}}/\partial t \sim 1.17 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ pour les échantillons 2 pouces et de $\partial d_{\text{OX}}/\partial t \sim 5.7 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ pour les échantillons de 4 pouces (tableau III.4). La densité de courant des ions O^- est alors égale à :

$$i_{\text{O}^-} = \partial d_{\text{OX}}/\partial t n_b q = AB n_b q \quad \text{avec } q \text{ la charge électronique} \quad \text{(III.13)}$$

A partir des valeurs de A et B déduites de l'expérience, nous obtenons des densités moyennes de courant ionique respectivement de l'ordre de $0.0083 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour les échantillons 2 pouces et de 0.040 mA.cm^{-2} pour les échantillons 4 pouces. A partir des valeurs mesurées sur les cinétiques de croissance de $\partial d_{\text{OX}}/\partial t$, les valeurs obtenues des densités moyennes de courant ionique initial sont, dans ce cas, respectivement de l'ordre $0.0087 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour les échantillons 2 pouces et de 0.052 mA.cm^{-2} pour les échantillons 4 pouces. Nous obtenons par les deux méthodes des densités ioniques du même ordre de grandeur. Ainsi, les courants ioniques initiaux (maxima) sont respectivement de l'ordre de 0.6-0.7% et de 1.2-1.3% du courant total. Le courant, passant à travers l'oxyde durant l'oxydation, est presque entièrement apporté par les électrons tandis que la contributions des ions O^- est faible. Les électrons, issus du plasma, proviennent soit de l'injection Fowler-Nordheim (à noter que le champ électrique à travers l'oxyde est de plusieurs MV/cm) ou par photostimulation de l'oxyde de croissance, par excitation de paires électrons-trous provoquée par des photons énergétiques du plasma. Il est à noter que des photons de 130 nm émis par la désexcitation des atomes d'oxygène dans le plasma ont une énergie plus grande que le gap du SiO_2 (environ 9 eV) et peuvent alors créer des paires électrons-trous.

j_{O^-} dépend de la densité électronique (courant électronique + courant électronique photoinduit) et de la densité d'oxygène atomique pour qu'il y ait formation d'ions O^- ($e^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^-$) à l'interface plasma/ SiO_2 . Mais, comme nous venons de le voir, le courant électronique est beaucoup plus fort que le courant ionique. Une plus grande formation d'ions O^- exige une densité d'oxygène atomique plus élevée et cette dernière augmente quand la pression ou (et) l'énergie micro-onde injectée augmente(nt) [14] ce qui est lié à la densité du plasma. En effet, quand les densités des différentes espèces ioniques et électroniques du plasma augmentent (mesurées par sonde de Langmuir), la dissociation des molécules est plus importante entraînant une augmentation des atomes neutres du plasma ($[\text{O}]$ dans notre cas), la densité des photons augmente aussi.

Suivant les densités de plasma, les cinétiques de croissance seront différentes car un courant ionique fort semble entraîner des vitesses d'oxydation élevées. Ainsi, les

vitesse de croissance sont plus rapides dans le cas des substrats 4 pouces, le courant d'anodisation étant plus important. Deux paramètres varient dans les deux séries de croissance : la température et la puissance micro-onde sont plus importantes dans le cas des échantillons 4 pouces et ces résultats confirment que la densité d'oxygène atomique et la température sont importantes dans la vitesse de croissance.

D'autre part, si nous nous intéressons à la variation de $A/E (= \mu/k)$ avec la température dans le cas de nos résultats et ceux trouvés à partir des cinétiques de croissance d'autres auteurs, nous voyons une augmentation exponentielle de A/E avec $1/T$ (figure III.8). Ainsi, la variation de la mobilité ionique (μ) est plus rapide que la variation du coefficient de perte dans l'oxyde k , la mobilité est donc activée thermiquement. Par contre, le coefficient B ne montre pas de variation systématique avec la température et reste dans une gamme de 2×10^{-4} à $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

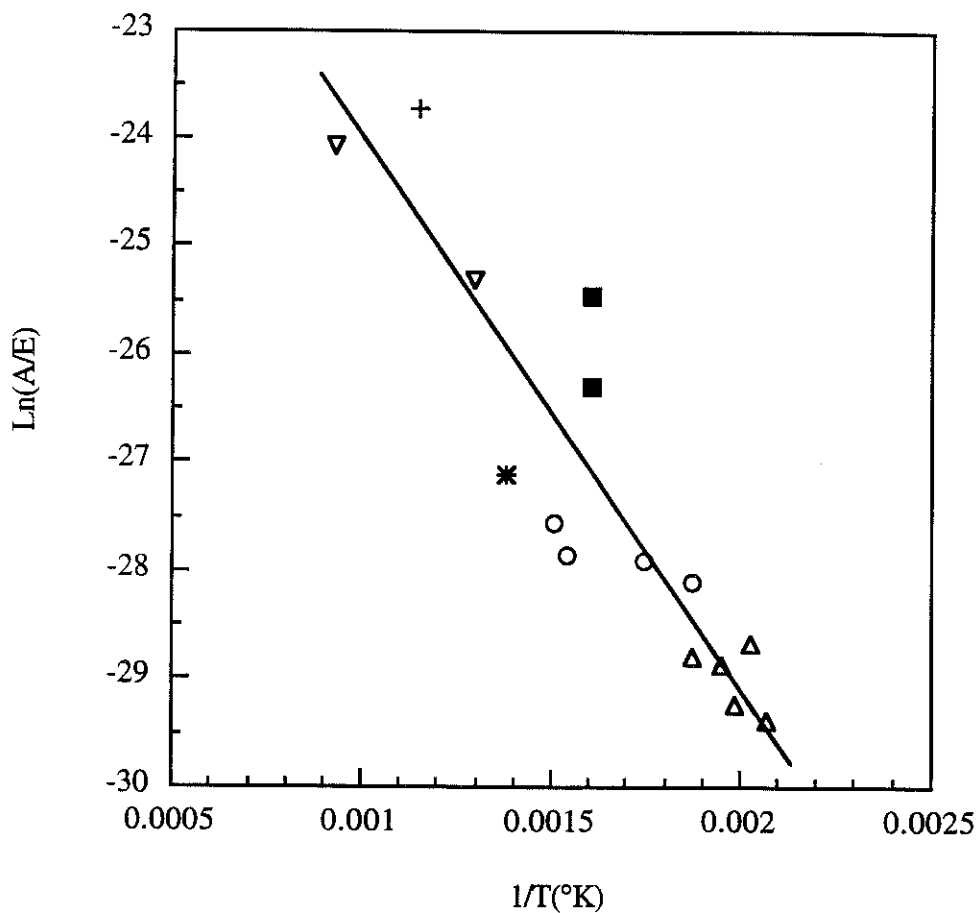


Figure III.8 : $\text{Ln}(A/E = \mu/k)$ en fonction de $(1/T)$

(o) : échantillons 4pouces ; (Δ) : échantillons 2pouces ; (+) : Sugano[11] ; (*) : Kraitchman[10] ; (∇) : Vuillermoz[12] ; (■) Carl [5]

IV CONCLUSION

Nous avons exploré les différentes façons d'oxyder le silicium en polarisant le porte-échantillon. Les épaisseurs d'oxyde maximales obtenues sont de l'ordre de 5-6 nm à température ambiante avec une polarisation négative ou au flottant. Le moyen d'obtenir des plus grandes épaisseurs consiste à polariser en positif le substrat ($V_{\text{appliquée}} > V_{\text{plasma}}$).

A l'aide de l'ellipsomètre in-situ, nous sommes capables de déterminer l'épaisseur d'oxyde sous certaines hypothèses (indice de la silice fixé à celui de la silice thermique) et la température pendant la croissance. En travaillant à courant constant, nous voyons que la tension appliquée reste constante (pas de chute de potentiel) quand l'épaisseur d'oxyde est inférieure à 10-15 nm, les U.V. du plasma rendraient cette première couche conductrice. Puis quand cette dernière est supérieure ($\epsilon_{\text{ox}} > \epsilon_{\text{conductrice}}$), un champ constant à travers l'oxyde est nécessaire pour maintenir un courant constant. De plus, nous sommes capables avec un modèle de rendre compte des cinétiques de croissance à partir de ces mêmes épaisseurs et nous avons pu comparer les résultats de ce modèle avec d'autres auteurs. Ce modèle nous permet de déterminer des paramètres, ainsi la mobilité des ions O^- est accrue avec la température de croissance. D'autre part, le courant ionique (responsable de la croissance) est faible par rapport au courant électronique (1%).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III :

- [1] B.E.Deal et A.S.Grove, J.Appl.Phys. **36**, 3770, (1965)
- [2] D.R Wolters et A.T.A. Zegers-van Duynhoven, J.Appl.Phys. **65**, 5126 (1989)
- [3] A.Straboni, B.Vuillermoz et M.Bérenger, L'écho des recherches **140**, 33 (1990)
- [4] A.J. Choksi, R.Lal et A.N. Chandorkar, Solid-State Electronics **34**, 765 (1991)
- [5] D.A. Carl, D.W.Hess, M.A.Liberman, T.D.Nguyen, R.Gronsky, J.Appl.Phys. **70**, 3301 (1991)
- [6] J.Joseph, Y.Z.Hu et E.A.Irene, J. Vac. Sci. Techol. B **10**, 611 (1992)
- [7] P.Friedel et S.Gourrier, J.Phys.Chem.Solids , **44**, 353 (1983)
- [8] K.J. Barlow, S. Taylor, W. Eccleston et A. Kiermaz, IEEE Transactions on Electron Devices **36**, 1280 (1989)
- [9] J.Peeters et Li Li, J.Appl.Phys. **72**, 719 (1992)
- [10] J.Kraitchman, J.Appl.Phys., **38**, 4323 (1967)
- [11] V.Q.Ho et T. Sugano, Jpn.J.Appl.Phys., **19**, 103 (1979)
- [12] B.Vuillermoz, A.Straboni et A.Vareille, Insulating Films on Semiconductors, éditeurs:J.F.Verweij et D.R.Wolters (Elsevier, Amsterdam, 1983) p.234
- [13] R. Fletcher, **Practical Methods of Optimization**, (Wiley, New York, 1987)
- [14] J.P.Booth, O.Joubert et J.Pelletier, N.Sadeghi, J.Appl.Phys. **69** , 618, (1991)

CHAPITRE IV :

**CARACTERISATION PHYSIQUE DE
L'OXYDE DE SILICIUM PAR
ABSORPTION INFRAROUGE**

I INTRODUCTION

I.1 Introduction

L'absorption infrarouge spectroscopique est largement utilisée pour caractériser les couches de silice amorphe, elle met en évidence des pics d'absorption caractéristiques des modes de vibration dans la silice. Le mode principal du spectre infrarouge obtenu est le mode optique transverse (vers 1100 cm^{-1}) avec un épaulement autour de 1200 cm^{-1} . Ce mode de vibration est associé au mouvement d'étirement asymétrique d'atomes d'oxygène pontant qui oscillent dans le plan (Si-O-Si) qu'ils font avec les atomes de silicium adjacents. Les pics vers $800\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ (torsion ou "bending") et vers 460 cm^{-1} (balancement ou "rocking") correspondent aux modes optiques transverses de vibration associés respectivement aux mouvements de l'atome d'oxygène suivant la bissectrice de l'angle pontant Si-O-Si et au balancement de l'atome d'oxygène de part et d'autre du plan Si-O-Si (figure IV.1). Un spectre typique pour une couche de silice d'épaisseur de 400 nm est illustré sur la figure IV.1.

La variation en fréquence du mode principal de vibration est utilisée pour caractériser à la fois la densification du réseau et les différences importantes entre des oxydes obtenus par oxydation thermique ou par dépôt. Dans le cas de la silice amorphe massive (a-SiO_2), la fréquence de vibration du mode TO (optique transverse) principal est de 1090 cm^{-1} tandis que pour un oxyde thermique plus mince (120 nm), elle est typiquement de l'ordre de 1076 cm^{-1} . L'origine de cette importante différence n'a, jusqu'à présent, pas été discutée en détail. L'épaulement au niveau du pic TO principal apparaissant vers 1200 cm^{-1} a été attribué à un mode de vibration en opposition de phase (AS_2) associé à l'étirement asymétrique de l'oxygène [2]. Cependant, l'intensité de ce mode serait inhabituellement importante.

Nous étudierons en détail les spectres d'absorption infrarouge de films de SiO_2 obtenus par croissance thermique et croissance plasma sur du silicium monocristallin. Nous nous intéresserons plus particulièrement au mode principal de vibration (mode d'étirement ou "stretching mode"). Nous nous intéresserons non seulement au mode optique transverse (TO) mais aussi au mode optique longitudinal (LO) situé à une fréquence d'environ 1257 cm^{-1} . En général, le mode LO à 1257 cm^{-1} n'est pas étudié car, avec un faisceau à incidence normale à la surface du film, ce mode n'est pas excité.

Puisque les ondes électromagnétiques sont transverses, elles ne peuvent pas interagir avec les phonons longitudinaux dans un réseau infini [3]. Cependant, pour des films minces, les conditions limites infinies ne sont plus valables, le mode LO peut alors être détecté si les deux conditions suivantes sont vérifiées :

- l'épaisseur du film (e_{ox}) doit être telle que : $2\pi e_{ox}/\lambda_0 \ll 1$ avec λ_0 la longueur d'onde dans le vide du faisceau incident

- le faisceau incident doit être oblique et polarisé en p (le champ électrique est dans le plan d'incidence) [3].

Principaux modes de vibration de l'oxygène dans la liaison Si-O-Si :

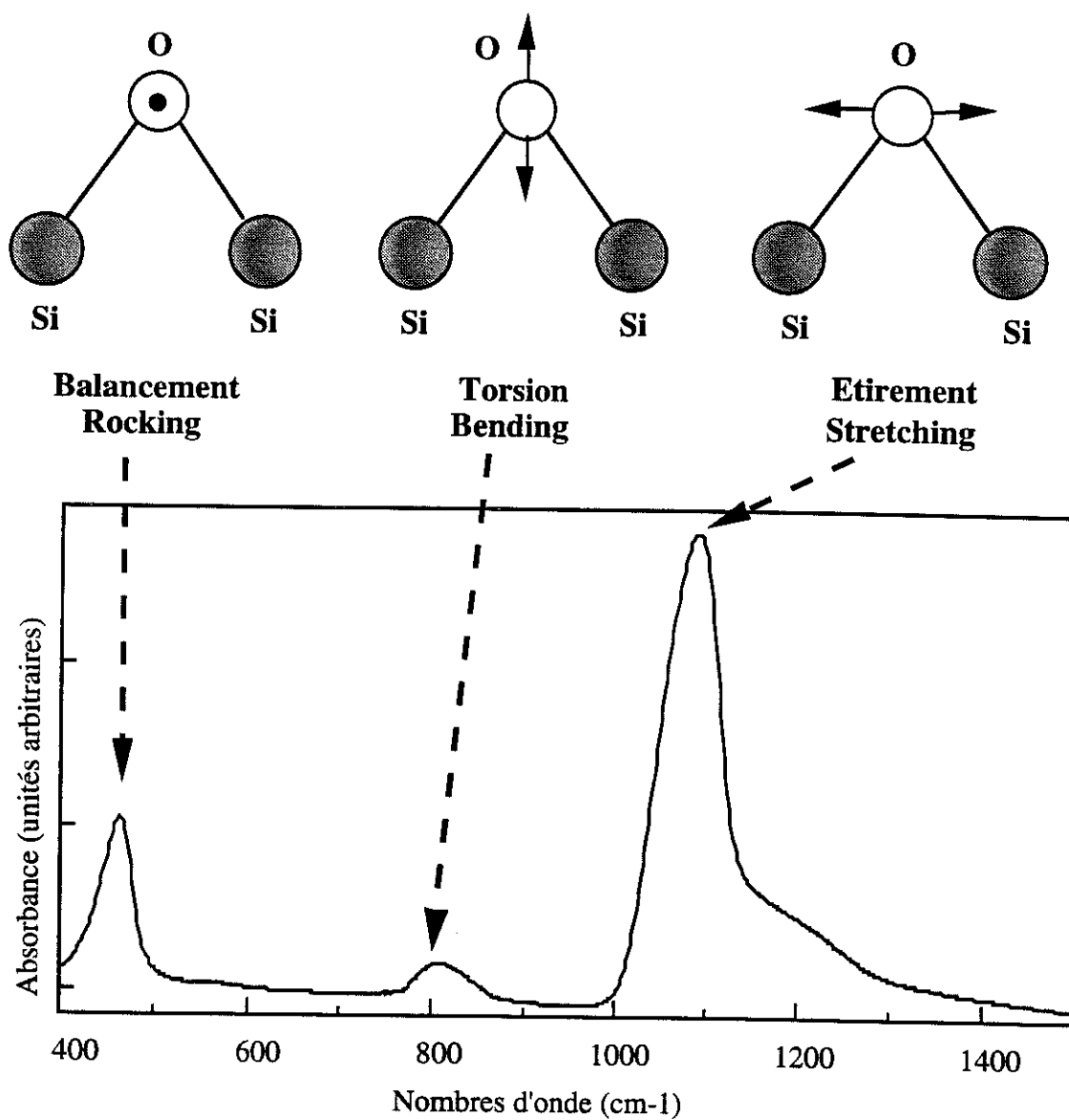


Figure IV.1 : Spectre typique d'absorption infrarouge en fonction du nombre d'onde pour une couche de SiO₂ de 400 nm d'épaisseur

Nous étudierons, dans un premier temps, les variations des positions des pics des modes TO et LO pour des oxydes thermiques en fonction de la température de croissance de l'oxyde et de l'épaisseur de l'oxyde. Ces variations avec l'épaisseur seront comparées à un modèle. Dans un deuxième temps, nous étudierons les positions des pics des modes TO et LO pour nos oxydes plasmas. Puis après avoir subi différents recuits, nous les caractériserons de nouveau en absorption infrarouge et comparerons les positions des pics à celles des oxydes thermiques. Enfin, nous nous intéresserons à l'effet du plasma (de différentes natures) sur des oxydes thermiques.

I.2 Description de l'expérience

L'appareil utilisé est un spectromètre Bruker IFS66 utilisant la transformation de Fourier ; la température, pour toutes nos expériences, est à l'ambiante. Le spectromètre est continuellement purgé à l'azote sec pour éviter la présence, dans les spectres, de bandes d'absorption parasites dues à la vapeur d'eau et au CO₂ de l'atmosphère ambiante. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de nombre d'onde allant de 400 cm⁻¹ à 7000 cm⁻¹. La résolution en longueur d'onde de l'appareil est maintenue à 4 cm⁻¹ (une résolution supérieure provoque des oscillations dans le spectre qui le déforment) et elle peut être améliorée par des balayages multiples. La répétition de l'expérience plusieurs fois nous permet de vérifier la reproductibilité de la mesure et d'améliorer la précision sur la détermination des positions des pics. Nous avons effectué des mesures en transmission (T). Sur les spectres, l'unité est l'absorbance défini comme:

$$A = \log (1/T)$$

Le mode TO est étudié en utilisant un faisceau incident normal à la surface de l'échantillon alors que le mode LO exige un faisceau oblique et une polarisation p (au moins partielle). L'angle nous donnant le pic LO le plus intense est estimé entre 65° et 70° par rapport à la normale. A la fois pour l'étude du mode TO et LO, le spectre d'absorbance obtenu comporte deux mesures. La première étape consiste à mesurer l'échantillon de référence, ce dernier est un morceau de l'échantillon qui est désoxydé dans une solution de FH (acide fluorhydrique) 50%. Cette mesure permet de déduire la différence de transmission entre les deux faisceaux, donc de s'affranchir du spectre inhérent au substrat de silicium. Puis nous mesurons l'échantillon proprement dit. Il est à noter que, pendant la croissance des oxydes thermiques, les deux faces de l'échantillon sont oxydées, nous décapons donc chimiquement la face arrière afin de ne mesurer que la couche de SiO₂ face avant.

Les substrats utilisés sont typiquement des plaques de 4 pouces de silicium (100) de type p polis face avant uniquement. Les plaques de 2 pouces sont plus minces en épaisseur et, à cause des effets de réflexions multiples dans le substrat, des oscillations apparaissent et déforment le spectre infrarouge de la silice. Nous n'avons donc pas effectué de mesures sur les plaquettes de 2 pouces. Les épaisseurs d'oxyde et l'indice de réfraction sont mesurés en ellipsométrie à une seule longueur d'onde ($\lambda=638.2$ nm) ou avec un ellipsomètre spectroscopique quand l'épaisseur le permet.

II CARACTERISATION DES OXYDES THERMIQUES

II.1 Méthode de réalisation des oxydes

Les substrats de silicium sont nettoyés en utilisant une procédure chimique standard pour enlever les pollutions (carbone, hydrogène, métaux...) formées à l'air ambiant et constituer un oxyde natif de meilleure qualité. Ce nettoyage est composé de 4 étapes distinctes. A chaque étape, le substrat est trempé dans une solution chimique, comme suit,

- 1) $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ -----> enlever les résidus organiques
- 2) FH 1% -----> désoxydation du substrat de silicium
- 3) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ -----> nettoyage "propre" (réactions avec les résidus éventuels de SO_4H_2 du premier cycle et adoucissement de l'état de surface).
- 4) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ -----> élimination des contaminants métalliques.

La croissance est réalisée dans un four de diffusion à pression atmosphérique sous atmosphère de O_2 sec. L'échantillon est introduit dans le four quand ce dernier est à une température de 650°C , puis le four est chauffé. Pendant le temps de montée en température qui prend environ 30 minutes, un flux d'azote continu (contenant 10% d'oxygène) circule dans le four et dès que la température désirée est atteinte et stabilisée le flux de l'oxygène est augmenté (100% d'oxygène dans le cas d'un oxyde assez épais de l'ordre de 40 nm par exemple et dilution avec de l'azote pour des couches désirées plus minces de l'ordre de 5-10 nm). Puis un recuit sous azote pendant 30 minutes à la température de croissance est effectuée. Enfin le four est refroidi vers 650°C avant d'enlever l'échantillon.

L'oxyde le plus épais est réalisé à une température de croissance de 1050°C et les oxydes de 40-45 nm sont réalisés à une température de 800°C et 1050°C . Le temps de croissance de l'oxyde de 45nm à 800°C est important, il est de l'ordre de 15 heures

tandis qu'à 1050°C, la même épaisseur est réalisée en 20 minutes environ. Pour obtenir les données de l'absorption infrarouge en fonction de l'épaisseur d'oxyde, les échantillons sont affinés dans une solution de FH diluée à 7% (une solution commerciale " ENERLEC BE 7:1 " : $\text{FNH}_4/\text{FH}/\text{H}_2\text{O}$), communément appelé B.E. ("buffered etch"). Cependant, une série d'oxydes de différentes épaisseurs 5-25 nm, réalisée à une température de 900°C, a été obtenue en variant le temps de croissance et, pour les oxydes les plus minces (5 et 10 nm), en diluant l'oxygène sec dans de l'azote.

II.2 Résultats

Les spectres typiques d'un oxyde thermique (1050°C) de différentes épaisseurs sont montrés sur la figure IV.2. L'épaisseur de départ est un oxyde sec de 400 nm.

Quand l'épaisseur de l'oxyde diminue (par affinage chimique), nous pouvons constater deux changements dans le spectre :

- le pic du mode TO principal se déplace vers les plus faibles énergies (1088 cm^{-1} pour un oxyde de 400 nm d'épaisseur et 1074 cm^{-1} pour un oxyde de 7 nm d'épaisseur).

- l'épaulement vers 1200 cm^{-1} pour un film épais diminue en amplitude par rapport au pic principal du mode TO.

La figure IV.3 montre un spectre typique d'un oxyde de croissance à 1050°C de 400 nm d'épaisseur, obtenu en travaillant en incidence oblique (65°) par rapport à la normale à la surface de l'échantillon et en polarisant le faisceau en p (champ électrique parallèle au plan d'incidence). Nous observons à la fois le mode TO (vers 1089 cm^{-1} pour l'échantillon de 400 nm de SiO_2) et le mode LO (1257 cm^{-1}). Nous pouvons aussi observer le mode LO de "balancement" (rocking mode) à une fréquence de 505 cm^{-1} . La forme des pics des deux modes LO est beaucoup plus étroite que la forme des pics de leur mode TO correspondant.

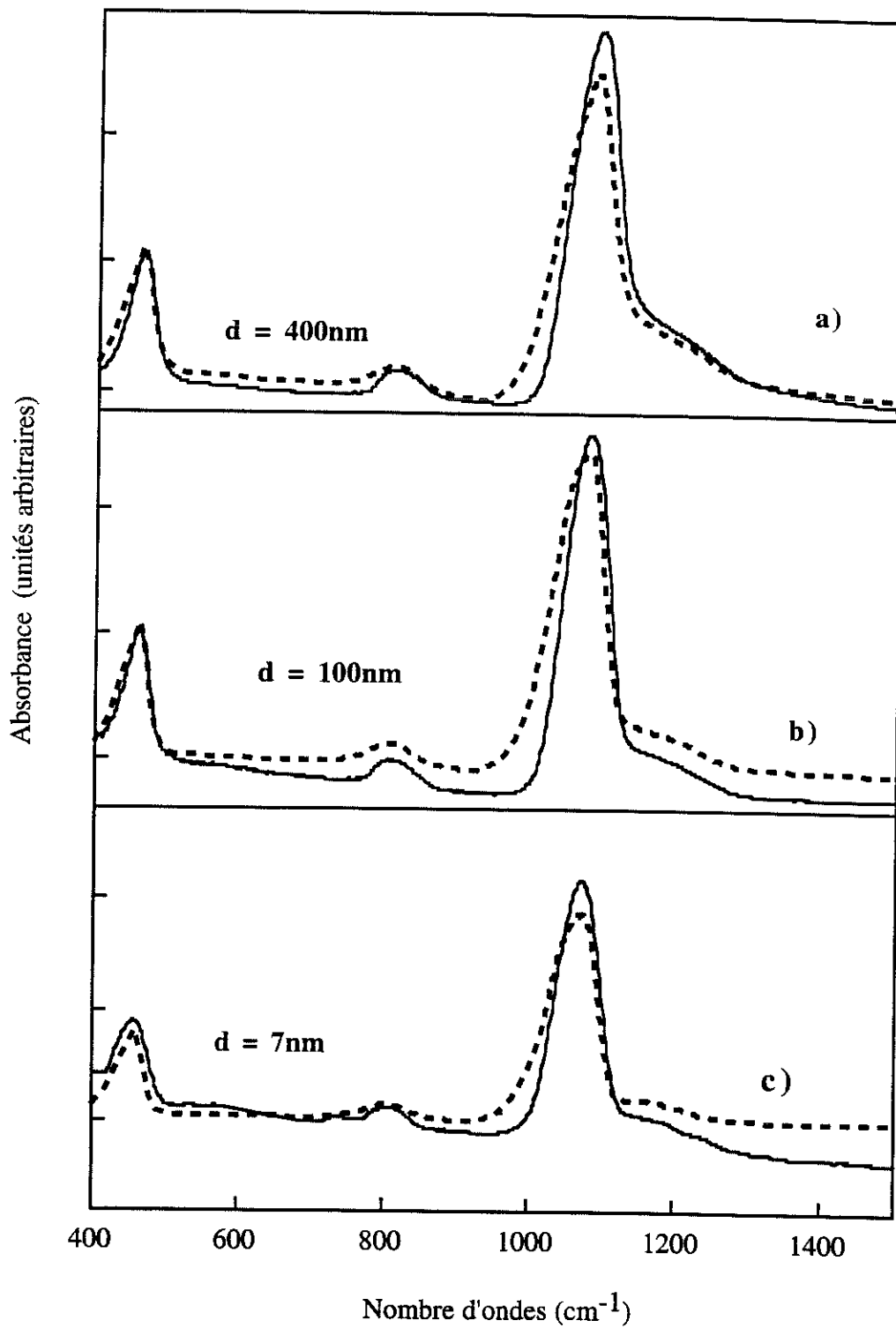


Figure IV.2 : Spectres typiques d'absorption infrarouge en fonction du nombre d'onde obtenus en incidence normale pour un oxyde thermique affiné chimiquement. Les pointillés représentent les spectres obtenus en simulation (voir paragraphe suivant).

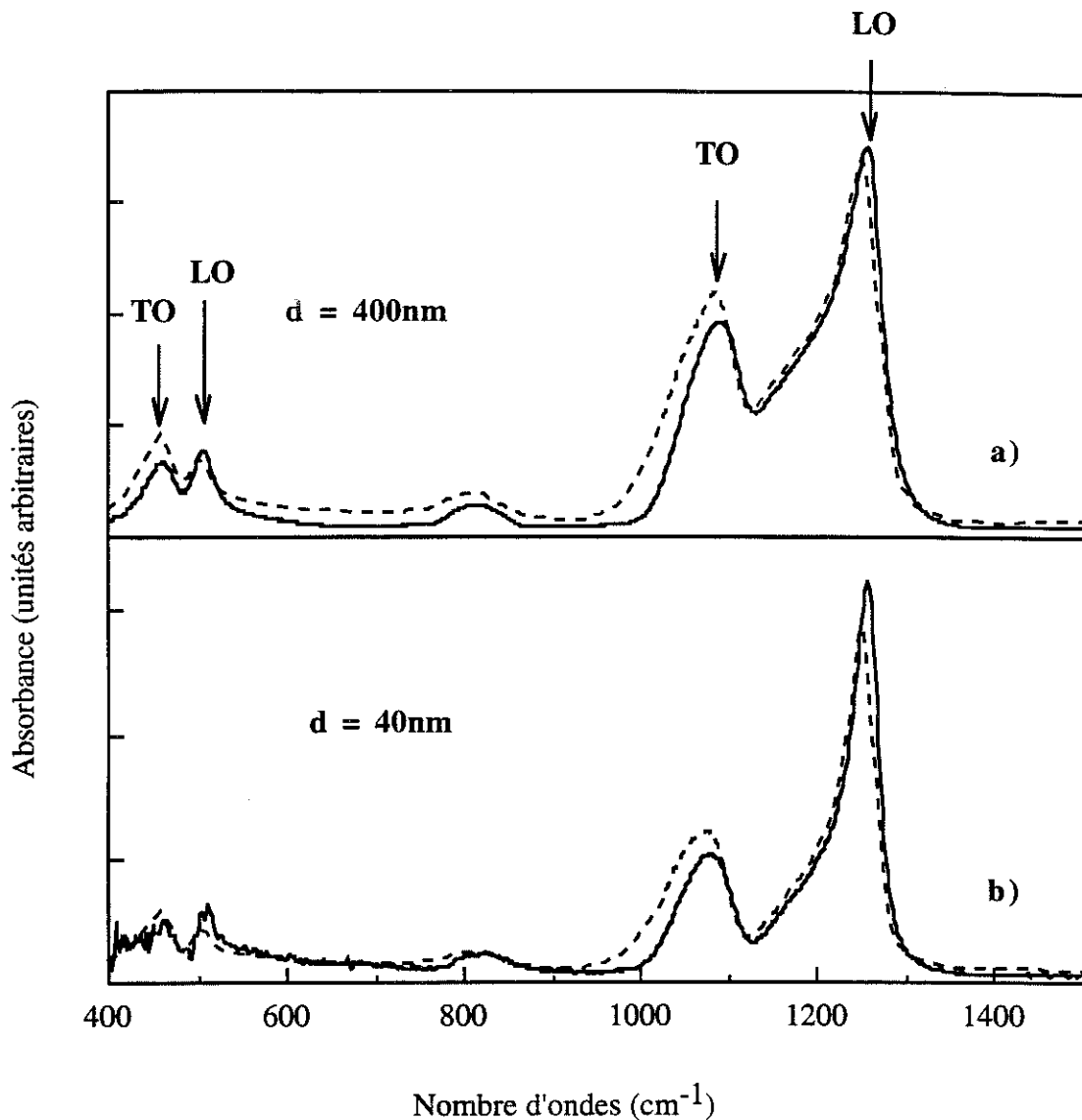


Figure IV.3: Spectres typiques d'absorption infrarouge en fonction du nombre d'onde obtenus en incidence oblique (65°) et en polarisation p pour un oxyde thermique affiné chimiquement. Les pointillés représentent les spectres obtenus en simulation (voir paragraphe suivant).

A partir des spectres infrarouges, la position des pics des différents modes est estimée. Ainsi, dans le cas de l'affinement de l'oxyde thermique (1050°C) de 400 nm d'épaisseur de départ, les résultats obtenus nous montrent une variation de la position du pic du mode TO en fonction de l'épaisseur. En effet, quand l'épaisseur diminue, la position du pic du mode TO se déplace aussi vers les plus basses énergies (figure IV.4). La figure IV.5 montre des résultats similaires pour une série d'échantillons obtenus à différentes températures de croissance. Ainsi, pour des oxydes de croissance réalisés à 800°C et à 1050°C , l'épaisseur de départ est de 45 nm, les épaisseurs plus minces ont

été réalisées par affinement chimique. Toutes ces séries de résultats montrent une diminution monotone de la position du pic du mode TO avec l'épaisseur d'oxyde.

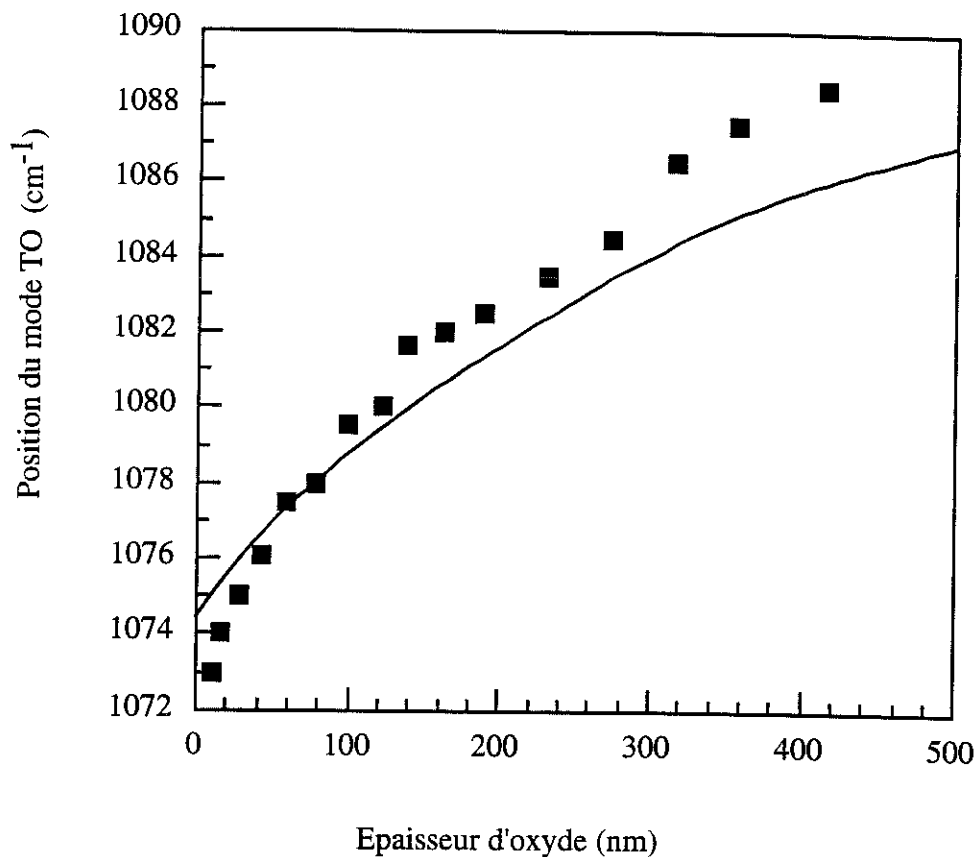


Figure IV.4 : Variation de la position du pic du mode TO en fonction de l'épaisseur de l'oxyde dans le cas d'un oxyde thermique pour les résultats expérimentaux (■) et les simulations (trait continu)

Si nous comparons les données obtenues avec l'oxyde à 1050°C et l'oxyde à 800°C, nous observons, dans la zone $5 \text{ nm} < d < 45 \text{ nm}$, un déplacement systématique de la position du pic du mode TO d'en moyenne -4 cm^{-1} quand l'épaisseur diminue. L'oxyde à 900°C montre un déplacement similaire quoique moins évident puisqu'il est d'environ $+1 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à l'oxyde à 800°C. Mais il est à souligner, comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, que les oxydes à 900°C sont différents puisque les épaisseurs sont obtenues directement par la croissance en variant le temps d'oxydation ou en diluant l'oxygène dans de l'azote. Ainsi, il est possible que cette méthode de croissance provoque des densités différentes suivant le film et donc des spectres infrarouges différents, nous ne le savons pas.

D'autre part, deux mesures distinctes ont été effectuées, l'une en positionnant l'échantillon à incidence normale pour déterminer le mode TO et l'autre à incidence oblique (65°) et en polarisation p pour détecter le mode LO. La référence doit être réalisée dans les deux cas. Nous ne voyons pas de déplacement du mode LO en fonction de l'épaisseur d'oxyde quelques soient les échantillons mesurés jusqu'à des épaisseurs supérieures à 10 nm (figure IV.5.b). De plus, le déplacement du mode LO en fonction de la température de croissance est minimale et il est inférieur à 2 cm^{-1} pour des températures de 800°C à 1050°C .

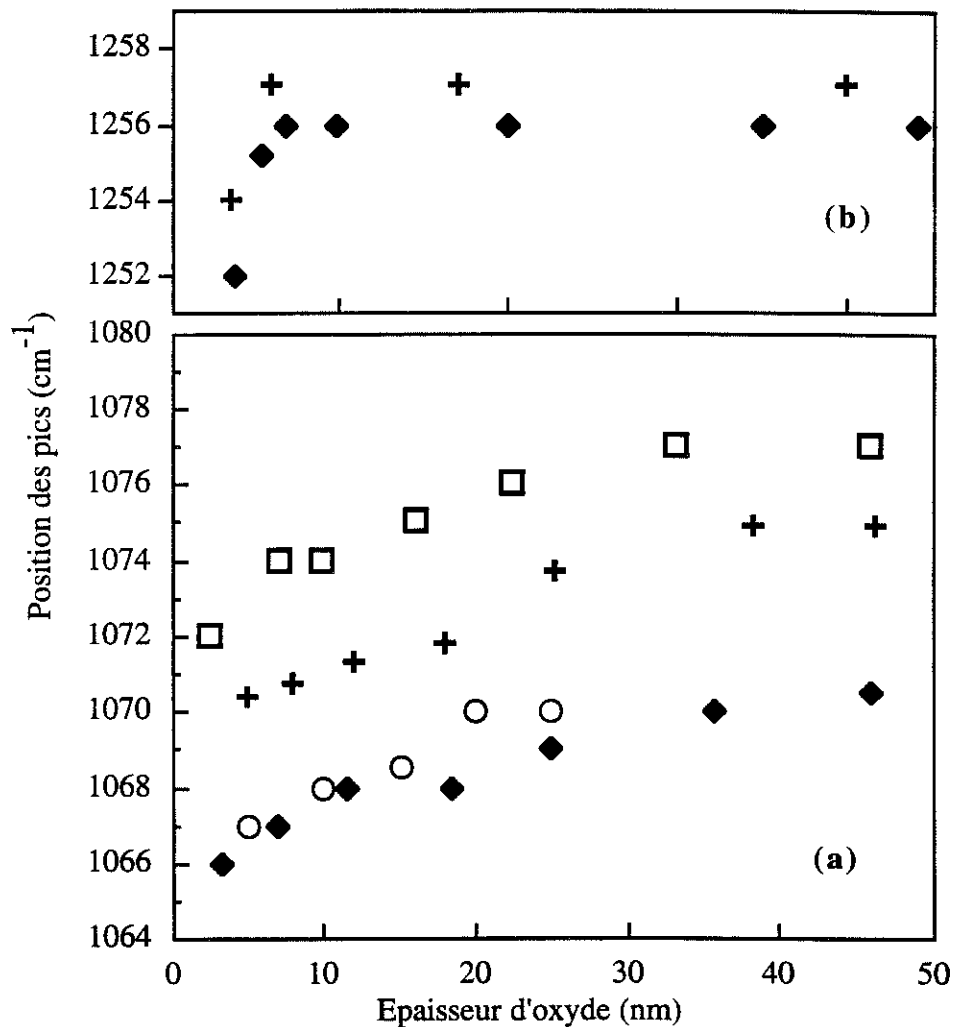


Figure IV.5 : Positions des pics d'absorption infrarouge pour les modes TO et LO pour la silice thermique en fonction de l'épaisseur d'oxyde et de la température de croissance : (◆) 800°C ; (+) 1050°C ; (□) 800°C +recuit à 1000°C ; (○) 900°C . (a) données du mode TO ; (b) données du mode LO.

En incidence normale, nous avons mesuré, en fonction de la température de croissance et de l'épaisseur de l'oxyde, le coefficient d'absorption, k , associé au mode principal TO en supposant que la transmittance mesurée est donnée par (avec l'hypothèse d'une couche uniforme) :

$$T = I/I_0 = \exp(-k e_{ox})$$

Les résultats pour les oxydes à 800°C et 1050°C (mode TO obtenu en figure IV.5) sont montrés sur la figure IV.6. A partir de la pente de la droite obtenue, nous pouvons en déduire le coefficient d'absorption pour l'oxyde thermique réalisé à 800°C, $k(800) = 3.4 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ et pour l'oxyde thermique réalisé à 1050°C, $k(1050) = 3.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, ils sont sensiblement égaux, dans la limite des incertitudes expérimentales.

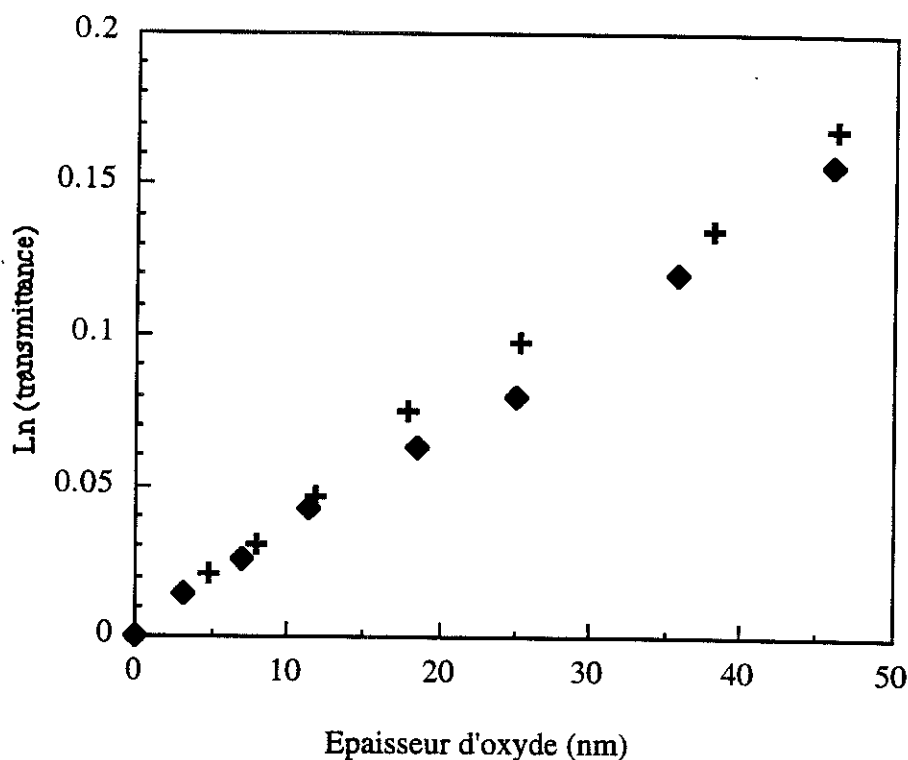


Figure IV.6 : Ln(transmittance du pic TO) avec l'épaisseur d'oxyde pour deux températures de croissance : (◆) 800°C et (+) 1050°C

II.3 Discussion

La réponse vibrationnelle à l'excitation optique est traitée en terme de modes collectifs de phonons. Dans l'approximation des forces centrales et non-centrales, les

modes TO et LO du mouvement de l'oxygène pontant sont donnés par les équations (IV.1) et (IV.2) respectivement [4] :

$$\omega_{\text{TO}} = \left[\frac{2}{m} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.1})$$

$$\omega_{\text{LO}} = \left[\frac{2}{m} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} + \gamma^{\text{SS}} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

où m représente la masse de l'atome d'oxygène et θ correspond à l'angle pontant de la liaison Si-O-Si entre les tétraèdres SiO_4 adjacents, α et β sont les constantes des forces centrale (force parallèle à la liaison Si-O) et non-centrale (forces perpendiculaires à la liaison Si-O). Il est généralement supposé que $\alpha \approx 6\beta$. γ^{SS} est la force de Coulomb, nous en discuterons plus longuement dans le chapitre VI. Les équations (IV.1) et (IV.2) sont très similaires. Nous nous attendons à ce que si il existe une dépendance en épaisseur d'un ou plusieurs paramètres physiques des deux équations, elle se manifesterait à la fois dans le cas des positions des pics des modes TO et LO. Or, sur les figures IV.5(a) et IV.5(b), nous voyons que la dépendance en épaisseur de la position du pic TO n'est pas observé dans le cas du mode LO. La seule différence du mode LO (équ.(IV.2)) par rapport au mode TO (équ.(IV.1)) est le paramètre γ^{SS} qui n'a aucune raison de dépendre de l'épaisseur (voir chapitre VI).

Puisqu'il ne semble pas y avoir une raison physique entre la différence de déplacement des deux pics avec l'épaisseur, il faut, ainsi, explorer en détails les raisons possibles d'effets d'optique géométrique entraînant le déplacement effectif des pics. Pour cela, nous avons modélisé les spectres d'absorption infrarouge à incidence normale et oblique, en utilisant une approche classique de réflexions multiples dans un film mince de SiO_2 d'épaisseur, e_{ox} , sur un substrat de silicium [5]. A partir des spectres, nous déterminons la position des pics en fonction de l'épaisseur d'oxyde dans le cas des modes TO (incidence normale) et LO (incidence oblique et polarisation p).

Nous traitons, dans un premier temps, le cas du mode TO puis celui du mode LO. L'indice de la silice est complexe dans la zone spectrale infrarouge ($n_{\text{SiO}_2} = n - ik$) tandis que nous prenons l'indice du silicium comme réel (n_{Si}) dans la gamme des longueurs d'onde utilisée ici. Nous calculons le coefficient de transmission, T , en prenant les coefficients de Fresnel aux interfaces air/ SiO_2 et SiO_2 / Si et en additionnant les intensités ($I = I_1 + I_2 + I_3 + \dots$) (figure IV.7). T dépend de la longueur d'onde, λ .

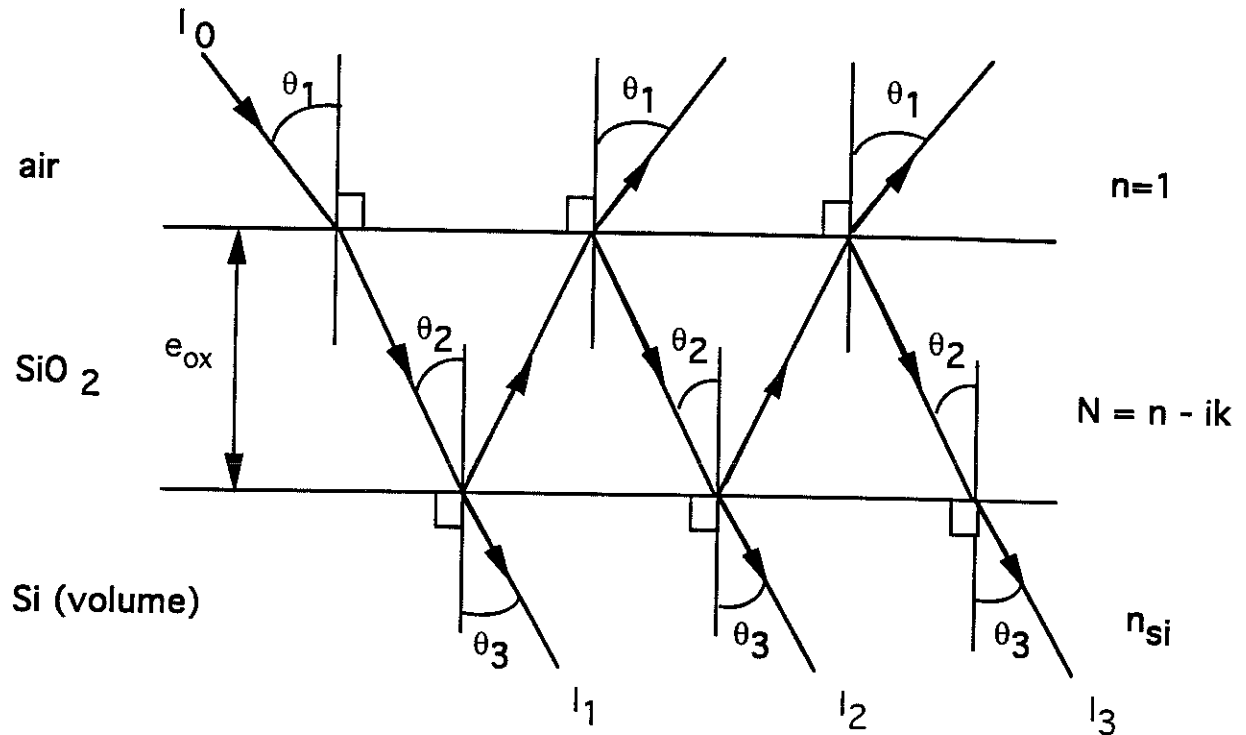


Figure IV.7 : Schéma du modèle utilisé pour calculer les coefficients de transmission pour un film mince de silice sur un substrat de silicium.

Cas du mode TO

Le faisceau incident est normal à l'échantillon ($\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 0$) et non polarisé. La transmission est donnée par :

$$T = \frac{\tau_1^2 \tau_2^2 n_{Si}}{\exp\left(\frac{4\pi}{\lambda} e_{ox} k\right) + \rho_1^2 \rho_2^2 \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} e_{ox} k\right) + 2\rho_1 \rho_2 \cos\left(\phi_1 + \phi_2 - \frac{4\pi}{\lambda} e_{ox} n\right)} \quad (IV.3)$$

$$\text{avec } \rho_1 e^{i\phi_1} = \frac{(1 - n) - ik}{(1 + n) - ik} ; \rho_2 e^{i\phi_2} = \frac{(n - n_{Si}) - ik}{(n + n_{Si}) - ik}$$

$$\tau_1 e^{iK_1} = \frac{2}{(n - ik) + 1} ; \tau_2 e^{iK_2} = \frac{2(n - ik)}{(n - ik) + n_{Si}}$$

où ρ_1 et ρ_2 sont les parties réelles du coefficient de réflexion respectivement aux interfaces air/SiO₂ et SiO₂/Si, τ_1 et τ_2 les parties réelles des coefficients de transmission aux mêmes interfaces.

Cas du mode LO

Nous utilisons une approche similaire au mode TO sauf que nous devons considérer un angle d'incidence θ_1 (différent de zéro) et utiliser les coefficients de réflexion et transmission pour une onde polarisée de type p (champ électrique dans le plan d'incidence). Nous obtenons alors,

$$T_p = \frac{\tau_{p1}^2 \tau_{p2}^2 n_{si} \cos \theta_3}{\cos \theta_1 (\exp(v) + \rho_{p1}^2 \rho_{p2}^2 \exp(-v) + 2\rho_{p1} \rho_{p2} \cos(u))} \quad (IV.4)$$

$$v = \frac{4\pi}{\lambda} e_{ox} (ka + bn)$$

$$u = \phi_1 + \phi_2 - \frac{4\pi}{\lambda} e_{ox} (na - kb)$$

$$\text{avec } \tau_{p1} e^{iK_1} = \frac{2 \cos \theta_1}{n \cos \theta_1 + \cos \theta_2} ; \tau_{p2} e^{iK_2} = \frac{2 n \cos \theta_2}{n_{Si} \cos \theta_2 + n \cos \theta_3}$$

$$\text{et } \rho_{p1} e^{i\phi_1} = \frac{-n \cos \theta_1 + \cos \theta_2}{n \cos \theta_1 + \cos \theta_2} ; \rho_{p2} e^{i\phi_2} = \frac{-n_{Si} \cos \theta_2 + n \cos \theta_3}{n_{Si} \cos \theta_2 + n \cos \theta_3} .$$

ρ_{p1} et ρ_{p2} sont les parties réelles du coefficient de réflexion respectivement aux interfaces air/SiO₂ et SiO₂/Si, τ_{p1} et τ_{p2} les parties réelles des coefficients de transmission aux mêmes interfaces. Nous supposons $\sin \theta_1 = (n - ik) \sin \theta_2 = n_{Si} \sin \theta_3$ et $\cos \theta_2 = a - ib$ (avec a et b réels).

Il est à noter que comme les équations (IV.3) et (IV.4) contiennent l'épaisseur d'oxyde, e_{ox} , une variation de la transmission avec l'épaisseur est attendue. En utilisant les valeurs tabulées [6] de la dépendance des indices n et k de la silice et de l'indice n_{Si} du silicium avec la longueur d'onde, nous avons calculé l'absorbance ($A = \log(1/T)$) en fonction du nombre d'onde ($1/\lambda$). Les spectres d'absorbances typiques obtenus sont montrés sur les figures IV.2 et IV.3 (courbes en pointillés) où ils peuvent être directement comparés aux spectres expérimentaux (traits continus) de même épaisseur d'oxyde de silicium. La ressemblance est claire et toutes les caractéristiques des spectres en incidences normale et oblique sont bien reproduites. Pour l'oxyde le plus épais, les positions des pics des modes TO et LO sont prédits à 1086 cm⁻¹ et à 1250 cm⁻¹ respectivement et les modes TO et LO de balancement (rocking mode) sont prédits à 460 cm⁻¹ et à 504 cm⁻¹ respectivement. Nous notons, aussi, que l'épaule du mode TO observé vers 1200 cm⁻¹ est fidèlement reproduit dans le spectre théorique

et son importance relative avec le mode TO croit quand l'épaisseur d'oxyde augmente. Précédemment, il a été suggéré [2] que l'épaulement autour de 1200 cm^{-1} du mode principal TO était la conséquence du mode de vibration du réseau associé avec la vibration en opposition de phase des atomes d'oxygène pontants (AS_2). Or, l'intensité de ce mode variant avec l'épaisseur d'oxyde est incompatible avec cette hypothèse puisque en particulier les spectres calculés reproduisent bien les formes des spectres observés expérimentalement (figure IV.2). Nous pouvons nous demander si le mode vers 1200 cm^{-1} est, en réalité, réellement un mode ou plutôt un artefact dû à des effets géométriques. Nous n'avons pas de réponse à cette question.

Les figures IV.4 et IV.8 montrent la variation de la position des pics des modes TO et LO, calculée en utilisant les équations (IV.3) et (IV.4) respectivement avec les valeurs d'indice n et k publiées [6], en fonction de l'épaisseur du film de SiO_2 . Comme observé expérimentalement, le pic du mode TO se déplace vers les plus basses fréquences quand l'épaisseur du film diminue et le pic du mode LO reste invariant avec l'épaisseur. La position calculée du pic du mode LO est de 1250 cm^{-1} quelque soit l'épaisseur de l'oxyde. La différence entre la position du mode LO théorique et expérimentale pourrait s'expliquer par le fait, que dans la région du mode LO (longueur d'onde autour de $8\text{ }\mu\text{m}$), l'absorption infrarouge est faible, conduisant à des imprécisions dans la détermination des valeurs de l'indice de réfraction à partir d'un spectre mesuré par réflexion [6]. Ce désaccord pourrait être aussi la conséquence de la détermination, à partir d'un matériau de silice massif, des valeurs n et k différentes de celles de films de couche de silice mince.

Si nous comparons, pour le mode TO, les résultats des calculs présentés sur la figure IV. 8 avec les mesures expérimentales, nous constatons, pour des épaisseurs inférieures à 20 nm , un déplacement plus rapide de la position du pic en fonction de l'épaisseur que dans le cas expérimental. Cette plus grande variation apparaît pour tous les oxydes étudiés indépendamment de leur température de croissance. A partir de la figure IV.4, le déplacement par rapport à la valeur théorique calculée est estimée d'environ -4 cm^{-1} pour une épaisseur d'oxyde de 5 nm .

Les données du mode LO obtenues à partir des calculs montrent une position à 1250 cm^{-1} du pic indépendante de l'épaisseur de l'oxyde. Les données expérimentales du mode LO (figure IV.5) montrent que la position du pic est à $1256\text{-}1257\text{ cm}^{-1}$ et commence à se déplacer vers les plus faibles nombres d'onde (3 cm^{-1}) pour les échantillons d'oxyde étudiés les plus minces ($e_{\text{ox}} < 8\text{-}10\text{ nm}$). La raison de ce désaccord pourrait être encore la conséquence de l'imprécision des valeurs n et k avec la longueur d'onde utilisées dans les calculs ou un vrai phénomène "physique".

Le mouvement simultané de la position des pics des modes TO et LO vers les plus faibles nombres d'onde, observé expérimentalement pour les films d'oxyde les plus minces nous semblent être la conséquence de phénomènes physiques plutôt que d'effets

géométriques. Si nous répétons les mesures plusieurs fois, ce mouvement est reproductible. Cependant, il faut souligner qu'il est du même ordre de grandeur que la résolution du spectromètre infrarouge utilisé expérimentalement (4 cm^{-1}).

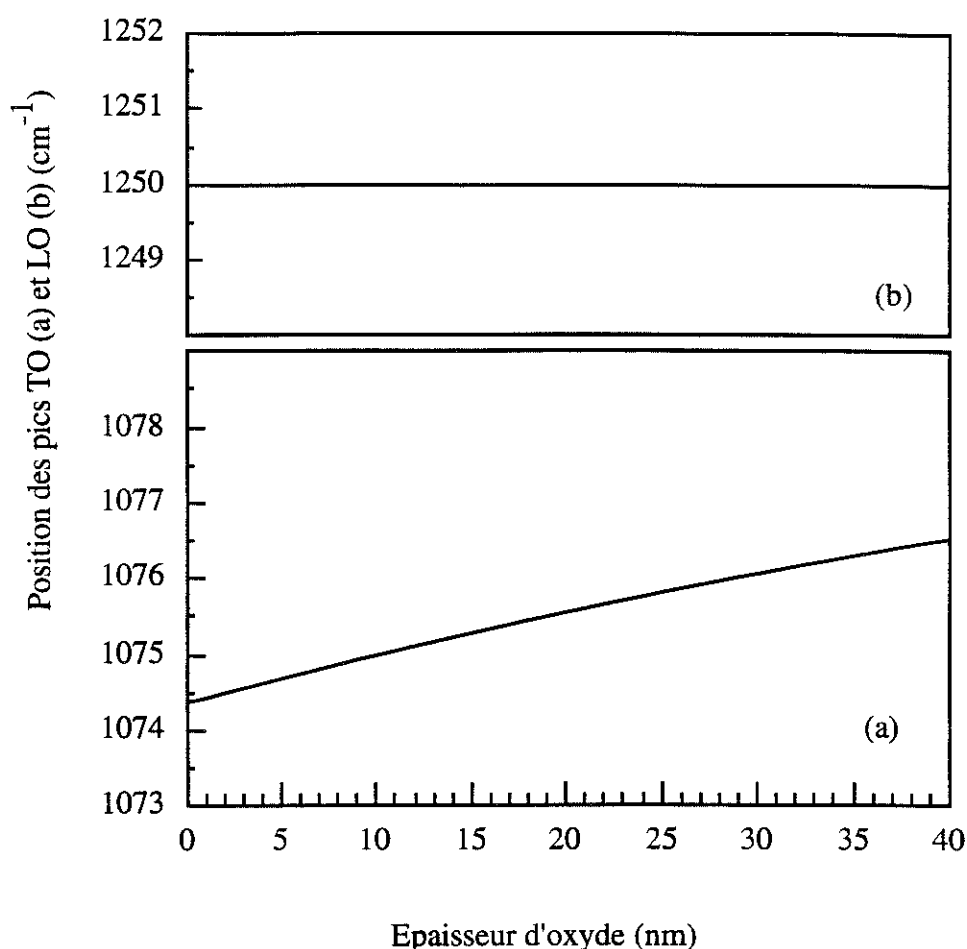


Figure IV.8 : Variations des positions des pics des modes TO et LO trouvées en simulation en fonction de l'épaisseur d'oxyde. Les variations observées pour le mode TO sont dues entièrement à des effets géométriques.

II.4 Conclusion

Plus tard, pour nous aider à utiliser l'infrarouge comme moyen puissant d'analyse de nos couches d'oxyde obtenus par croissance assistée plasma, nous avons réalisé une étude détaillée des spectres d'absorption infrarouge. En particulier, nous avons étudié les modes de vibrations TO et LO, résultants du mouvement d'étirement asymétrique du pont de l'atome d'oxygène, pour des films minces ($< 500 \text{ nm}$) de silice thermique amorphe. Nous avons comparé, expérimentalement et théoriquement, les formes de ces modes et les variations de la position de leur pic en fonction de l'épaisseur des films d'oxyde. Nous trouvons que, pour les spectres infrarouges réalisés

à incidence normale, des effets purement géométriques provoquent un déplacement effectif de la position du pic du mode principal TO. A notre connaissance, ces effets ont toujours été négligés dans l'analyse des données infrarouges de la silice amorphe. Par contre, nous ne trouvons pas de variation du pic du mode LO avec l'épaisseur. Ainsi, l'étude de ce mode est plus fiable que le mode TO pour l'étude des variations des paramètres du réseau de la silice. La nécessité d'inclure, pour le cas du mode LO, un terme supplémentaire, qu'est la charge (effets coulombiens) peut compliquer légèrement le problème.

Un deuxième effet géométrique induit des anomalies traduites par l'épaulement autour de 1200 cm^{-1} observé dans le spectre du mode TO. D'après certains auteurs [2], cet épaulement viendrait d'un mode de vibration du réseau (AS_2). Mais nos spectres simulés montrent que ce même épaulement, qui change d'amplitude en fonction de l'épaisseur de l'oxyde serait dû aux effets géométriques résultants des réflexions multiples dans les films minces ou ces effets conduiraient à une suppression effective du mode AS_2 . Nous n'avons pas de réponse.

De plus, nous sommes capables d'explorer la région proche de l'interface Si/SiO₂ par affinage chimique d'un oxyde plus épais. Quoique des imprécisions existent dans les données du mode TO à cause des effets géométriques, les fréquences de vibration du mode paraissent décroître près de l'interface et ce phénomène serait compatible avec la densification du réseau SiO₂. Cet effet est plus marqué pour les données du mode LO bien que le déplacement soit plus faible. Il est simplement du au fait que la position du mode LO est indépendante de l'épaisseur de l'oxyde et que ce mode est beaucoup mieux défini en fréquence (pic plus étroit). Nous détaillerons, dans le chapitre VI, les densifications et modifications de la structure interne du réseau traduisant des déplacements de la position des pics des modes TO et LO .

III OXYDES PLASMAS

III.1 Introduction

Nous avons caractérisé nos oxydes de croissance par plasma en absorption infrarouge. Comme pour les oxydes thermiques, nous nous sommes intéressés au mode principal (étirement asymétrique d'atomes d'oxygène) longitudinal (LO) et transverse (TO). Ces oxydes sont réalisés en plasma d'oxygène pour différentes conditions plasma, notamment la température et la polarisation du substrat (telle que nous l'avons précisé dans le chapitre III). Nous avons pu comparer l'effet de ces deux paramètres sur la position des pics des modes TO et LO. Une série d'oxydes a été réalisée en polarisation négative (V_f ou $V < V_f$) et une deuxième en polarisation positive. Nous rappelons que

dans ce dernier cas, les épaisseurs obtenues sont plus importantes. Nous avons, donc, pu mesurer l'évolution des positions des pics des modes LO et TO avec l'épaisseur d'oxyde. De même que pour les oxydes thermiques, cette étude a été effectuée en prenant l'épaisseur de départ (obtenue par anodisation plasma) et en amincissant l'oxyde dans une solution chimique (B.E. décrit dans le paragraphe précédent). Son épaisseur est mesurée, pour chaque spectre infrarouge, en ellipsométrie à longueur d'onde fixe ($\lambda = 632.8$ nm) avec l'hypothèse que l'indice de l'oxyde est 1.462 (faute de pouvoir déterminer simultanément l'épaisseur et l'indice).

III.2 Résultats

Comme nous l'avons montré au paragraphe précédent (II), la position du pic du mode TO varie géométriquement avec l'épaisseur d'oxyde, il faut donc impérativement comparer des oxydes de silicium obtenus de même épaisseur. D'autre part, à titre de comparaison, les tableaux de valeurs obtenues pour les positions des pics des modes TO et LO comprendront les résultats d'un oxyde thermique (température de croissance de 1050°C) de même épaisseur. Pour une meilleure précision, les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées plusieurs fois et nous avons moyenné les positions des pics.

Nous constatons un déplacement des positions des pics des modes TO et LO vers les plus faibles nombres d'onde quand la température de croissance augmente (tableau IV.1). Si nous considérons des oxydes plasmas, réalisés sans polarisation du substrat, la position du pic du mode TO varie peu avec la température de croissance, nous sommes plutôt dans la limite d'erreur du spectromètre (4 cm^{-1}). Par contre, le mode LO est beaucoup plus sensible à la température. Les croissances réalisées sans chauffage du substrat atteignent une température estimée de 100°C correspondant à l'échauffement de l'échantillon pendant le plasma. Les températures plus élevées ont été obtenues en chauffant le substrat. La température est, dans tous les cas, estimée par ellipsométrie (voir chapitre II). Nous pouvons remarquer que la polarisation du substrat, pendant la croissance plasma, provoque, quelque soit sa nature (positive, négative, continu ou non), un déplacement en nombre d'onde des valeurs de la position du pic du mode TO par rapport à une croissance sans polarisation. Les positions des pics des modes TO et LO se situent à plus faible nombre d'onde pour les croissances à polarisation positive. Il est à noter que l'incertitude du mode TO est plus grande quand les épaisseurs sont plus faibles, pour une épaisseur de 5 nm, le pic est plus perturbé et moins bien défini que pour une épaisseur plus importante. Le mode LO est plus étroit et donc de meilleure précision. Globalement, les résultats obtenus pour les oxydes plasmas sont résumés sur le tableau (IV.1) et montrent des positions largement inférieures à celles d'un oxyde thermique.

Température de l'échantillon(°C)	Polarisation du substrat (Volts)	Mode TO (cm ⁻¹)	Mode LO (cm ⁻¹)
100°C	sans (Vf)	1060	1242
220°C	sans (Vf)	1061	1249
350°C	sans (Vf)	1063	1250
100°C (?)	-30V(continue)	1054	1244
100°C (?)	-30V (radiofréquence)	1053	1245
300°C	+30V(début plasma)	1051	1245
350°C	+30V(début plasma)	1057	1246.5
1050°C	oxyde thermique	1070	1257

Tableau IV.1 : Positions des pics infrarouges TO et LO pour différentes conditions plasmas et comparaisons avec un oxyde thermique. L'épaisseur de silice est de 5 nm pour tous les échantillons mesurés.

Si nous calculons la différence des positions des pics des modes TO et LO entre les oxydes plasmas et thermiques, nous obtenons :

$$\Delta (\text{TO}) = -7 \text{ cm}^{-1} \text{ à } -19 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta (\text{LO}) = -7 \text{ cm}^{-1} \text{ à } -12 \text{ cm}^{-1}$$

Le tableau IV.2 montre les résultats des modes TO et LO en absorption infrarouge sur des oxydes de 70 nm d'épaisseur. Evidemment, nous pouvons uniquement comparer les oxydes plasmas, réalisés en anodisation plasma, avec les oxydes thermiques de même épaisseur . En polarisation négative, nous sommes incapables d'obtenir une telle épaisseur d'oxyde (voir chapitre III, l'épaisseur maximale varie de 6 à 9 nm suivant la température de croissance). Si nous calculons la différence de positions des pics des modes TO et LO entre ces oxydes plasmas et thermiques, nous avons :

$$\Delta (\text{TO}) = -16 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta (\text{LO}) = -6 \text{ cm}^{-1}$$

La différence entre la position du pic du mode TO est environ trois fois plus importante que celle du mode LO. Il est clair, suivant les oxydes réalisés, que cette différence est variable et traduit des structures de silice certainement différentes.

Température de l'échantillon(°C)	Polarisation du substrat (Volts)	Mode TO (cm ⁻¹)	Mode LO (cm ⁻¹)
300°C	+30V(début plasma)	1062	1251
350°C	+30V(début plasma)	1063	1251
1050°C	oxyde thermique	1078	1257

Tableau IV.2 : Positions des pics infrarouges TO et LO pour différentes conditions plasmas et comparaisons avec un oxyde thermique. L'épaisseur de silice est de 70 nm pour tous les échantillons mesurés.

D'autre part, en observant la position du mode LO pour les oxydes anodiques sur les tableaux IV.1 et IV.2, nous constatons que le pic LO est plus bas en fréquence pour une couche de 5 nm d'épaisseur que de 70 nm. L'oxyde de 5 nm a été réalisé en amincissant l'oxyde de départ de 70 nm. Or, la position de ce mode est invariante avec l'épaisseur (pas d'effets géométriques). Nous avons, donc, étudié la position des pics des modes TO et LO à différentes épaisseurs d'oxyde. Les oxydes de départ sont un oxyde de 65-70 nm d'épaisseur (deux oxydes différents de même épaisseur ont été étudiés), un oxyde de 43 nm d'épaisseur et un oxyde de 16 nm d'épaisseur. Les couches plus minces sont obtenues en affinant cet oxyde dans une solution chimique (B.E.), l'épaisseur est toujours mesurée en ellipsométrie. Nous observons un déplacement du pic du mode LO vers les plus faibles nombres d'onde lorsque l'épaisseur d'oxyde décroît mais ceci à partir de l'épaisseur de départ moins les premiers 10-15 nm environ (figure IV.9). Ainsi, l'oxyde réalisé en anodisation plasma serait inhomogène en épaisseur. De plus, la position du pic du mode TO se déplace plus rapidement quand l'épaisseur décroît pour les oxydes plasmas que pour les oxydes thermiques et les simulations théoriques (figure IV.10, voir pour rappel la figure IV.4). La variation de ces deux modes confirme l'inhomogénéité en épaisseur d'un oxyde réalisé par croissance plasma en polarisation positive. Cette constatation est valable à partir de l'épaisseur initiale sans les 10-15 premiers nanomètres. En effet, jusqu'à un affinement de 15 nm environ par rapport à l'épaisseur de départ, la position du mode LO reste constante et le mode TO semble peu varier. Nous avons donc réalisé un oxyde plasma de 16 nm d'épaisseur dans le but de vérifier ce phénomène. Les résultats obtenus pour le mode LO (figure IV.9) montrent une diminution de la position du pic avec l'épaisseur d'oxyde (aminci chimiquement). Le mode TO semble beaucoup varier (figure IV.10), mais pour une telle épaisseur de départ (16 nm), déduire une tendance de la variation du pic du mode TO avec l'épaisseur, c'est à dire décorréler les phénomènes physiques des effets géométriques, n'est pas aisé.

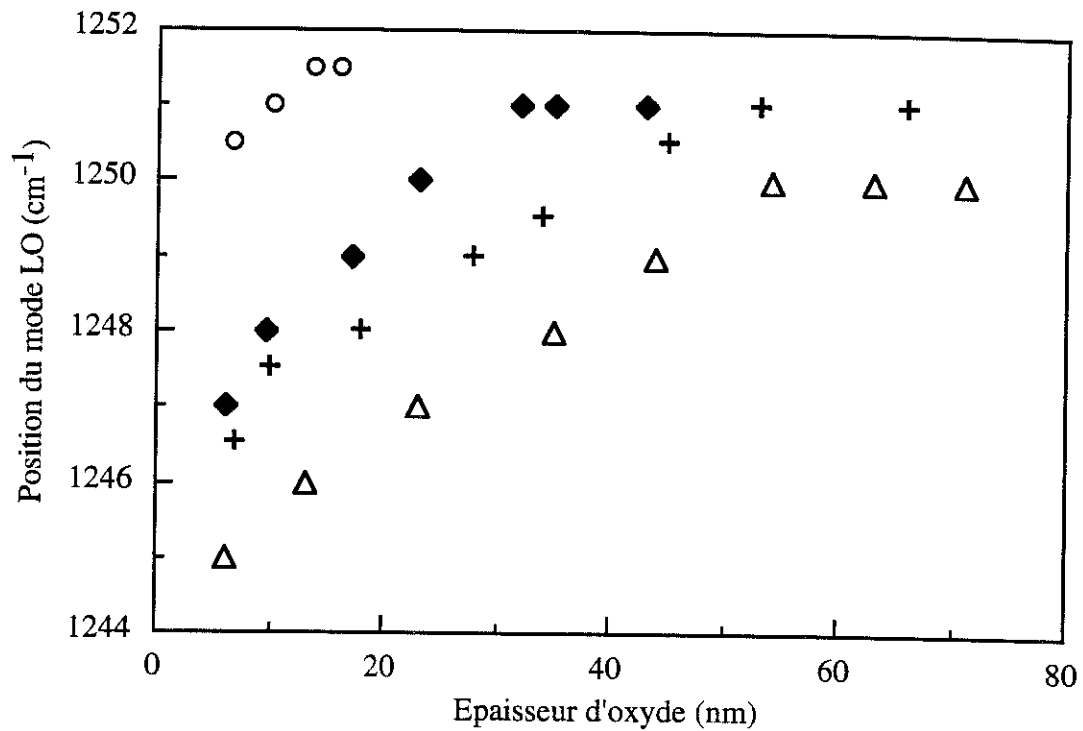


Figure IV.9: Variation de la position du pic du mode LO avec l'épaisseur d'oxyde pour un oxyde plasma ($V=+30V$ (au début du plasma), 1mTorr, 375W, 350°C (+) et 300°C (Δ) (◆) et (○)). La première valeur de l'épaisseur correspond pour chaque oxyde à la valeur d'épaisseur de départ obtenue en croissance.

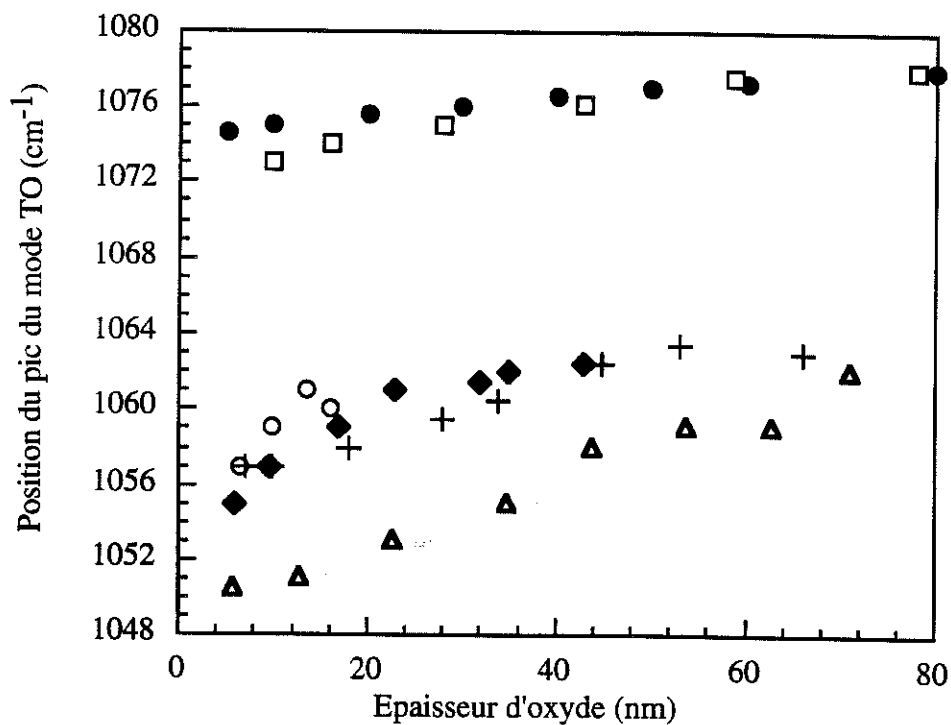


Figure IV.10: Variation de la position du pic du mode TO avec l'épaisseur d'oxyde pour un oxyde plasma ($V=+30V$ (au début du plasma), 1mTorr, 375W, 350°C (+) et 300°C (Δ) (◆) et (○)) et comparaison avec un oxyde thermique (□) et les résultats des simulations (●) (voir paragraphe II). La première valeur de l'épaisseur correspond pour chaque oxyde à la valeur d'épaisseur de départ obtenue en croissance.

D'autre part, nous avons aussi étudié des oxydes de silicium très minces (de 5-6 nm à 2-3 nm). Pour cela, la solution chimique (B.E.) utilisée pour l'amincissement de la couche de silice est diluée dans l'alcool afin de ralentir les vitesses d'attaque chimique et ainsi, de pouvoir explorer les derniers nanomètres d'oxyde avant l'interface SiO_2/Si . Nous nous sommes intéressés uniquement à la position du pic du mode LO en fonction de l'épaisseur. En effet, non seulement le mode TO varie géométriquement avec l'épaisseur de l'oxyde mais surtout le pic du mode TO à ces épaisseurs est très mal défini : pic large et "bruité". Le pic LO est beaucoup plus étroit et moins perturbé.

Nous avons réalisé une caractérisation en absorption infrarouge en fonction de l'épaisseur de l'oxyde pour des oxydes de croissance plasma et thermique. Nous observons un déplacement du pic du mode LO vers les plus faibles nombres d'onde avec la décroissance de l'épaisseur de la silice et ce pour tous les oxydes plasmas et thermiques caractérisés (figure IV.11).

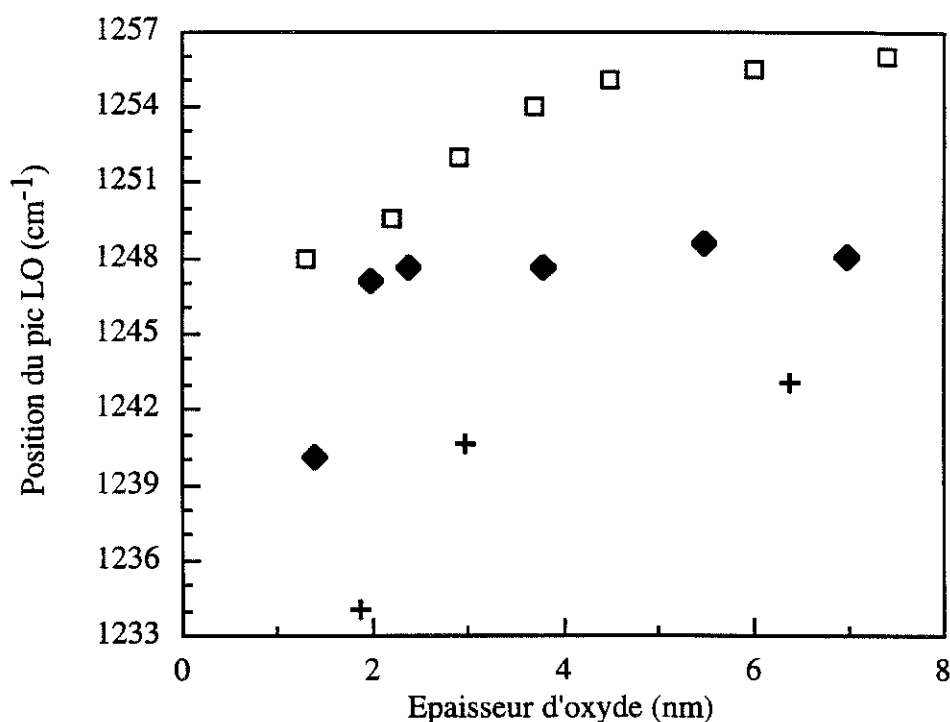


Figure IV.11 : Variation de la position du pic du mode LO avec l'épaisseur d'oxyde pour différents oxydes plasma ((◆) $T^\circ=220^\circ\text{C}$ sans polarisation; (+) $T^\circ=100^\circ\text{C}$ sans polarisation et épaisseur de départ de 7.0 nm)) et pour un oxyde thermique (température de croissance de 1050°C , épaisseur de départ de 40 nm)(□) .

III.3 Discussion

Les modes TO et LO des oxydes plasmas sont très déplacés par rapport à un oxyde thermique de même épaisseur laissant présager une structure très différente. Ce détail sera approfondi au chapitre VI car nous posséderons d'autres informations sur ces oxydes plasmas à l'issue des nouvelles caractérisations physiques, notamment la densité de la silice obtenue.

Les oxydes obtenus par anodisation plasma donnent des positions de pics encore plus bas en fréquence. De plus, à partir de l'épaisseur de départ (moins les premiers 10-15 nm environ), un déplacement de la position du pic du mode LO et un déplacement plus rapide du mode TO, par rapport à un oxyde thermique et aux simulations théoriques, en fonction de l'épaisseur traduisent une inhomogénéité des oxydes anodiques. Les oxydes réalisés en anodisation plasma sont, donc, inhomogènes en épaisseur. Une étude de la position des pics pour chaque tranche d'épaisseur d'oxyde n'est pas aisée. En effet, l'absorption infrarouge effectuée une moyenne sur toute l'épaisseur de l'oxyde, nous ne connaissons donc pas la position des pics avec l'épaisseur (ce problème serait abordé de façon plus détaillée dans le chapitre VI).

De plus, pour tous les oxydes plasmas et thermiques affinés chimiquement jusqu'à 2-3 nm d'épaisseur, un déplacement vers les plus faibles fréquences de la position du pic du mode LO avec l'épaisseur est constatée. Ces oxydes très minces seraient plus denses quand on se rapproche de l'interface Si/SiO₂. Des mesures d'indice permettraient de confirmer si cette couche est réellement plus dense mais nous en sommes incapables à cause de l'épaisseur de la couche trop mince. Ce point avait été déjà abordé au paragraphe I, pour les oxydes thermiques.

III.4 Conclusion

Pour tous les oxydes plasmas mesurés, nous avons observé des positions de pics des modes LO et TO très déplacées par rapport aux positions trouvées pour les oxydes thermiques laissant supposer une structure microscopique certainement très différente. D'autre part, les oxydes réalisés en anodisation plasma semblent inhomogènes en épaisseur. En effet, les pics des modes LO et TO varient avec l'épaisseur d'oxyde (réalisée en affinant chimiquement l'oxyde de départ).

Nous avons aussi étudié pour des oxydes très minces (par affinement chimique) la position du mode LO avec l'épaisseur pour les oxydes plasmas et thermiques. Un déplacement du pic du mode LO est observée vers les plus faibles nombres d'onde quand l'épaisseur de l'oxyde diminue. La couche de silice serait, quelque soit le type d'oxyde, plus dense à proximité de l'interface SiO₂/Si.

IV OXYDES PLASMAS + RECUITS

IV.1 Introduction

Les oxydes plasmas ont, comme nous venons de le voir, des positions des pics TO et LO très déplacées vers les plus faibles nombres d'onde par rapport aux positions déterminées pour les oxydes thermiques. Le but de cette expérience est de caractériser, en absorption infrarouge, ces oxydes plasmas à différentes températures de recuit et ainsi de suivre l'évolution des pics avec la température de recuit.

Les recuits sont réalisés dans un four, un tube en quartz sous flux d'azote continu (gaz inerte, empêchant la réoxydation de la silice avec les molécules d'eau et d'oxygène présents dans l'atmosphère) à la pression atmosphérique. Les temps de recuits sont de 12 minutes pour certains échantillons (oxyde anodique de l'ordre de 70 nm d'épaisseur) à 1 heure pour d'autres (oxydes plasmas réalisés en polarisation négative de l'ordre de 5-9 nm d'épaisseur). Les températures varient de 400°C à 1000°C.

IV.2 Résultats et discussion

Nous avons suivi l'évolution des pics des modes TO et LO en fonction de la température de recuit pour les différents oxydes de croissance plasma. La figure IV.12 montre l'évolution, pour des oxydes plasmas de 5-6 nm d'épaisseur (sans polarisation du substrat) et de 70 nm d'épaisseur (polarisation de +30V au début de la croissance plasma), du mode TO avec la température. Le graphe suivant montre l'évolution, pour ces mêmes oxydes plasmas, du mode LO avec la température (figure IV.13).

Les positions des pics des modes TO et LO se déplacent vers les plus grands nombres d'onde quand la température de recuit augmente. Les valeurs de ces positions pour tous les oxydes plasmas recuits à 1000°C pendant 12 minutes ou 1 heure correspondent à un oxyde thermique de croissance réalisé à une température de 1050°C. Ainsi, on suppose qu'un recuit permet de retrouver une structure identique à la structure d'un oxyde thermique.

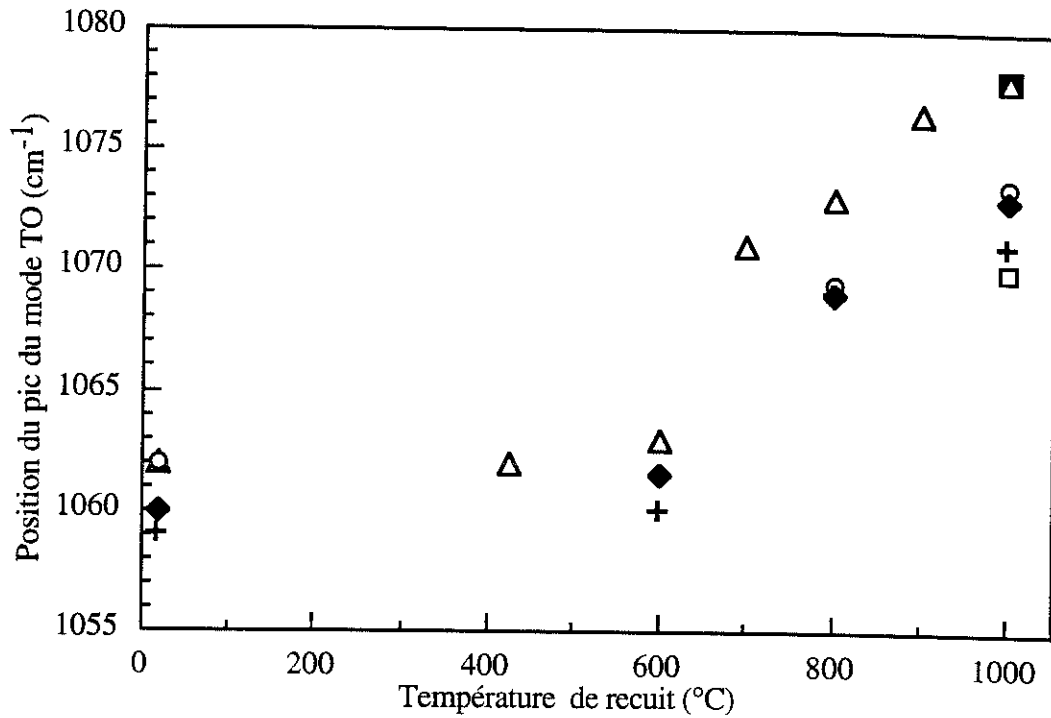


Figure IV.12: Variation de la position du pic du mode TO avec la température de recuit pour différents oxydes de croissance plasma : sans polarisation du porte-substrat (+) 100°C (eox=5nm); (♦) 220°C (eox=6nm); (○) 340°C (eox=9nm) et en polarisation positive (V=+30V au début du plasma) (Δ) (eox=70nm), comparaison avec un oxyde thermique (□) : 5 nm et (■) : 70 nm.

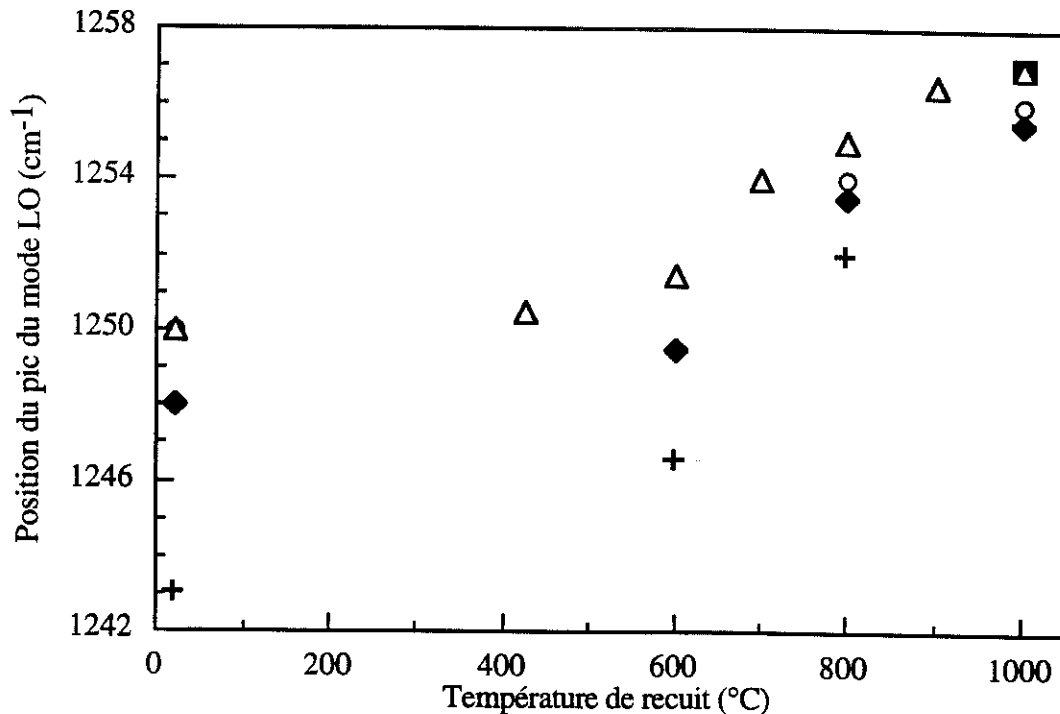


Figure IV.13: Variation de la position du pic du mode LO avec la température de recuit pour différents oxydes de croissance plasma : sans polarisation du porte-substrat (+) 100°C (eox=5nm); (♦) 220°C (eox=6nm); (○) 340°C (eox=9nm) et en polarisation positive (V=+30V au début du plasma) (Δ) (eox=70nm), comparaison avec un oxyde thermique (■)

D'autre part, les graphes IV.14 et IV.15 montrent des spectres typiques respectivement en incidence normale (pour caractériser les modes transverses) et en incidence oblique (pour caractériser les modes longitudinaux) que nous obtenons en infrarouge. Deux types d'oxyde sont représentés, les oxydes plasmas (le premier à une épaisseur de 70 nm (réalisé en polarisation positive et en chauffant vers 300°C) et le second à une épaisseur de 9 nm (réalisé sans polarisation et en chauffant vers 300°C)) et ces mêmes oxydes ayant subi un recuit à 1000°C. Nous observons, sur tous ces spectres, non seulement un déplacement des pics infrarouges vers les plus grandes fréquences avec la température de recuit mais aussi des formes de pics des modes TO et LO beaucoup plus étroites avec la température de recuit.

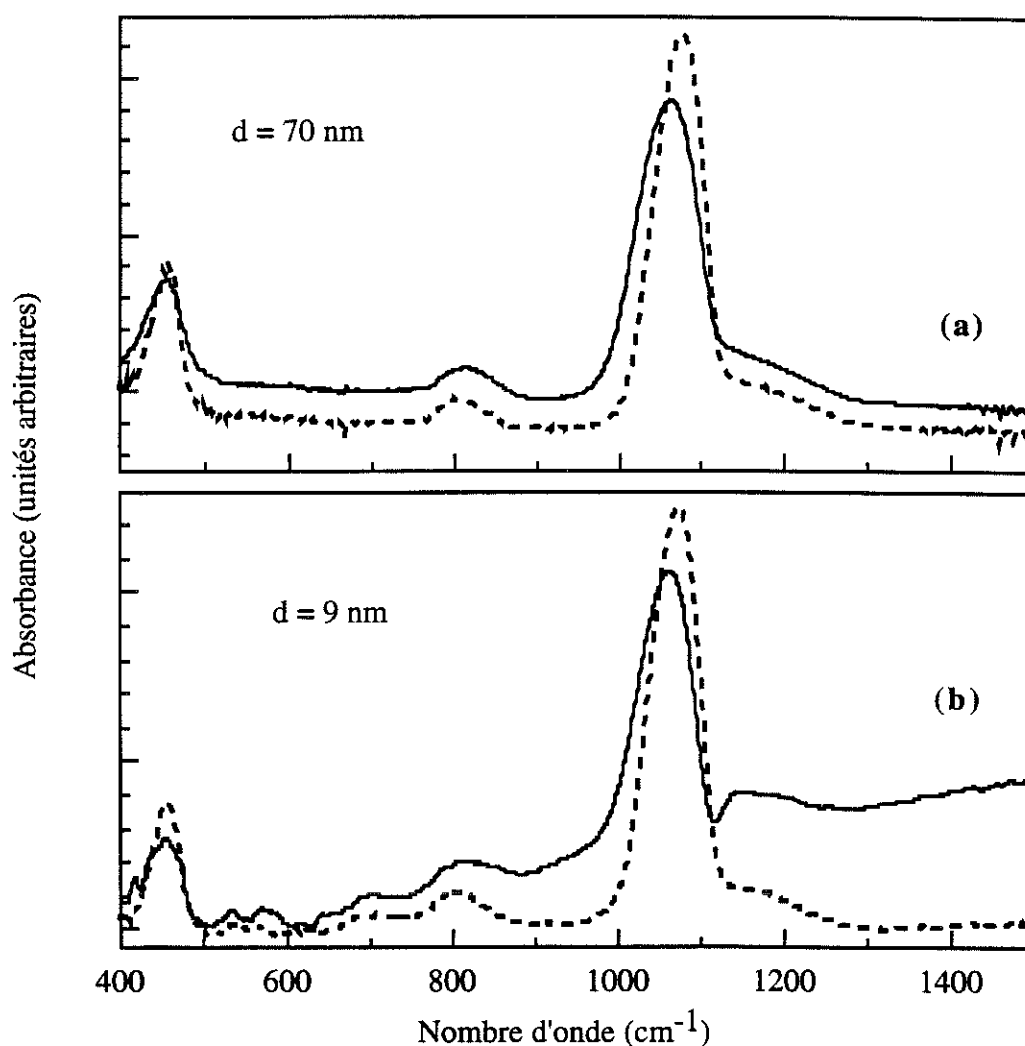


Figure IV.14 : Spectres d'absorption infrarouge typique en fonction du nombre d'ondes obtenus en incidence normale pour un oxyde plasma V_f , $T=350^\circ\text{C}$ (b) et $V=+30\text{V}$, 300°C (a) (traits continus). Les pointillés représentent les spectres obtenus avec les mêmes échantillons qui ont été recuits sous azote à 1000°C (pendant 12 minutes pour (a) et 1 heure pour (b))

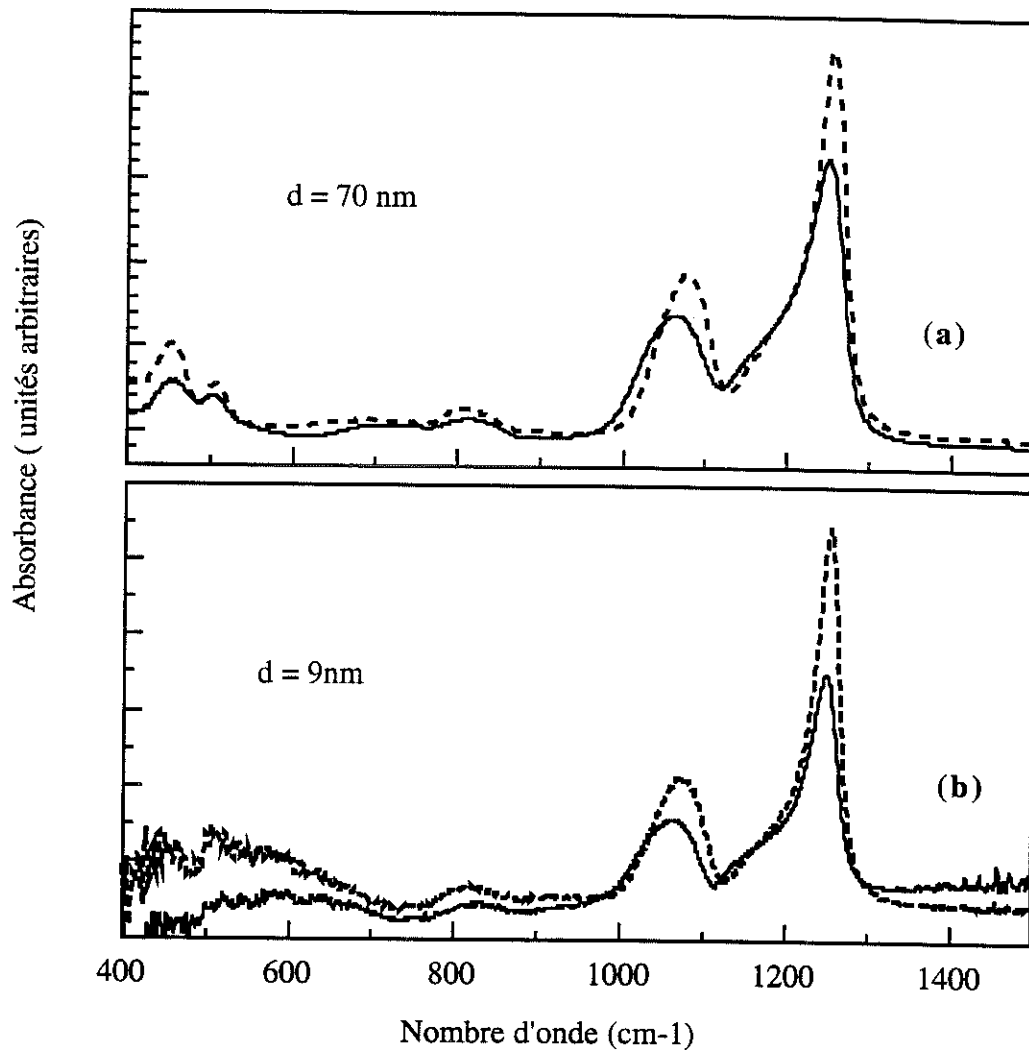


Figure IV.15: Spectres d'absorption infrarouge typique en fonction du nombre d'ondes obtenus en incidence oblique (65°) et en polarisation p pour un oxyde plasma Vf, $T=350^\circ\text{C}$ (b) et $V=+30\text{V}$, 300°C (a) (traits continus). Les pointillés représentent les spectres obtenus avec les mêmes échantillons qui ont été recuits sous azote à 1000°C (pendant 12 minutes pour (a) et 1 heure pour (b)).

IV.1 Conclusion

Le recuit d'un oxyde plasma permet de retrouver des caractéristiques infrarouges d'un oxyde thermique. Le recuit "guérit" l'oxyde plasma.

V OXYDES THERMIQUES + INSOLATION PLASMA

V.1 Introduction

Nous désirerions savoir si les photons U.V. ou visibles présents dans un plasma lors de la croissance pourraient, eux mêmes, modifier l'oxyde. Pour faciliter cette étude, nous avons insolé des oxydes thermiques. Après insolation plasma d'un oxyde thermique, quelles sont les caractéristiques infrarouges de ces oxydes ? Nous avons étudié l'effet de ces différents plasmas : plasma hélium, plasma néon et plasma oxygène pendant des durées d'insolations croissantes dans le but de suivre l'évolution des pics infrarouges TO et LO.

V.2 Résultats

Nous avons comparé les positions des modes TO et LO en absorption infrarouge d'un oxyde plasma et d'un oxyde thermique insolé plasma. Le réacteur utilisé est de dimension inférieure à notre réacteur et surtout plus maniable (pas de sas d'introduction des échantillons (taille et forme des substrats indifférentes)) pour cette étude qui a nécessité beaucoup d'expériences avec des petits échantillons. Plusieurs insolations avec les mêmes conditions plasma ont été réalisées de manière à s'assurer de la reproductibilité des résultats des positions des modes TO et LO. Aucune polarisation n'est appliquée pour ces expériences.

La première étude a concerné une insolation en plasma **d'oxygène**.

Conditions plasma : $P_{O_2} = 1$ mtorr
Pw = 200W
sans polarisation
sans chauffage

Pour un oxyde thermique de 5 nm, les pics se déplacent en nombre d'onde quand la durée d'exposition plasma augmente. Pour un plasma d'une durée de 5 minutes et au-delà, les pics ne varient plus, nous retrouvons les positions des modes TO et LO d'un oxyde plasma réalisé au potentiel flottant (figures IV.16 et IV.17). D'autre part, si nous insolons un oxyde thermique de 15 nm d'épaisseur d'oxyde, les pics des modes TO et LO sont moins déplacés (1066 cm^{-1} et 1255 cm^{-1} respectivement) et pour des oxydes plus épais (nous avons étudié un oxyde de 40 nm d'épaisseur), ils restent inchangés.

Comme l'absorption infrarouge sonde toute l'épaisseur, si une fine épaisseur de l'oxyde est perturbé en surface (largement inférieure à l'épaisseur totale de la couche de silice), nous ne verrons pas de modification des positions des pics des modes TO et LO. Le plasma d'oxygène perturbe apparemment une épaisseur faible (5-10 nm maximum), le reste de la couche reste inchangé (en effet, dans ce cas, les positions des pics TO et LO sont invariants).

Nous avons, ensuite, effectué des insolutions en plasma d'hélium et en plasma de néon. Les positions des pics des modes TO et LO sont beaucoup moins déplacées et finalement il reste proche d'un oxyde thermique (figures IV.16 et IV.17).

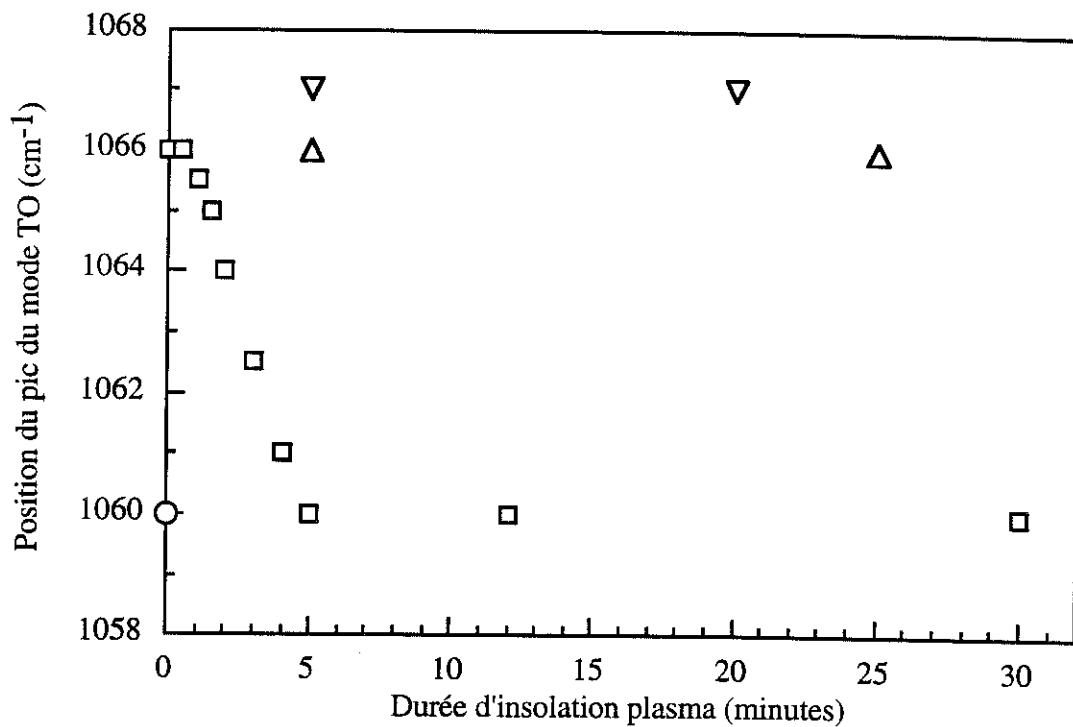


Figure IV.16 : Variation de la position du pic du mode TO avec le temps d'insolation plasma (l'épaisseur de l'oxyde est dans tous les cas de 5 nm): (O) oxyde plasma ; (□) oxyde thermique (900°C)+plasma d'oxygène ; (Δ) oxyde thermique (900°C)+plasma Hélium ; (∇) oxyde thermique (900°C)+plasma Néon

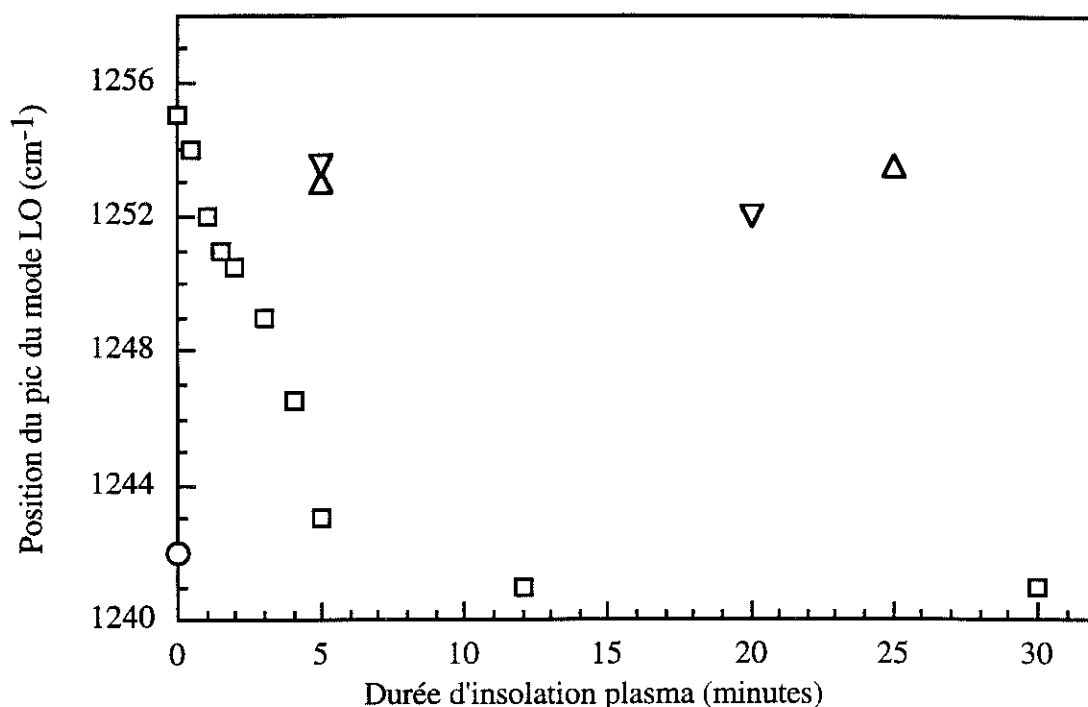


Figure IV.17 : Variation de la position du pic du mode LO avec le temps d'insolation plasma (l'épaisseur de l'oxyde est dans tous les cas de 5 nm): (O) oxyde plasma ; (□) oxyde thermique (900°C)+plasma d'oxygène ; (Δ) oxyde thermique (900°C)+plasma Hélium ; (∇) oxyde thermique (900°C)+plasma Néon

V.3 Discussion

Nous voyons que suivant la nature du plasma (oxygène, néon, hélium) utilisé pour l'insolation, les résultats obtenus sur la position des pics sont variables. En effet, le plasma d'oxygène provoque un déplacement conséquent des pics et à partir de 5 minutes d'insolation, l'oxyde insolé ressemble étrangement à un oxyde de croissance plasma avec les mêmes positions des pics des modes TO et LO. Les ultraviolets seraient-ils responsables de ce déplacement des pics?

Les principales émissions dans l'U.V. pour l'oxygène sont :

Photons issus d'un plasma d'oxygène (nm)	Intensité des pics (unité arbitraire)	e_{ox} (nm) (équ.(IV.8))
71.8	900	7.5
83.4	600	9.0
130.2	900	170
130.4	600	170

Tableau IV.3 : Emission des photons associés à l'oxygène avec leur intensité respective dans l'U.V.

D'après Tatsumi et al.[11], l'épaisseur, e_{ox} , de pénétration d'un photon dans la silice est donné comme suit,

$$e_{ox} = \lambda / (4\pi k) \quad (IV.5)$$

avec k l'indice imaginaire de la silice à la longueur d'onde du photon. Les valeurs de e_{ox} , dans le cas du plasma d'oxygène, sont montrées dans le tableau IV.3.

Or comme nous venons de le voir, si nous travaillons avec des oxydes thermiques plus épais que 15 nm, les pics sont moins déplacés jusqu'à une disparition des mouvements détectables des pics des modes TO et LO après insolation plasma. Ce constat reviendrait à dire que les photons U.V. ne pénétreraient pas sur une épaisseur importante mais plutôt sur une épaisseur de l'ordre de 5 à 10 nm environ. Le tableau IV.3 nous pousserait à dire que les U.V. du plasma d'oxygène responsables de la perturbation de l'oxyde seraient à 71.8 nm principalement (intensité plus forte) mais aussi à 83.4 nm. Les épaisseurs de pénétration, dans l'oxyde, sont typiquement, à ces longueurs d'onde, de l'ordre de 7-9 nm. C'est aussi les épaisseurs typiques que nous obtenons en réalisant une croissance du silicium à basse température en plasma d'oxygène sans polarisation. Les photons U.V. à ces longueurs d'onde seraient responsables en partie de l'oxydation plasma (voir chapitre III).

Revenons au cas de l'insolation par plasma de néon et plasma d'hélium.

Les principales émissions dans l'U.V. pour le néon sont :

Photons issus d'un plasma de néon (nm)	Intensité des pics (unité arbitraire)	e_{ox} (nm) équ.(8))
44.6	300	16.9
46.0	1000	15.7
73.5	1000	7.6

Tableau IV.4 : Emission des photons associés au néon avec leur intensité respective dans l'U.V.

Les principales émissions dans l'U.V. pour l'hélium sont :

Photons issus d'un plasma d'hélium (nm)	Intensité des pics (unité arbitraire)	e_{ox} (nm) équ.(8))
30.3	1000	241.1
30.37	500	241
58.4	1000	9.8

Tableau IV.5 : Emission des photons associés à l'hélium avec leur intensité respective dans l'U.V..

Dans le cas des insulations par plasma hélium et néon, les pics des modes TO et LO se déplacent peu, nous ne changeons donc pas fondamentalement la nature de l'oxyde thermique. Les U.V. issus de ce plasma sont différents (voir tableaux IV.4 et IV.5), ils n'ont pas une influence très importante sur la modification de la silice bien qu'ils semblent pénétrer dans la silice, en tous cas pour les oxydes étudiés qui ont une épaisseur de 5 nm.

Les photons ultraviolets émis par le plasma ont-ils un rôle réel selon l'énergie concernée, l'oxyde est plus ou moins modifié ? Comme l'hélium et le néon sont des gaz inertes, on peut penser que les espèces atomiques ou ioniques du plasma n'interagissent pas avec le matériau (la silice) tandis que ces espèces, dans le cas, de l'oxygène, interagissent avec la silice. Des photons U.V. ou des espèces atomiques et ioniques du plasma, qui sont responsables de la modification de la silice thermique ?

V.4 Conclusion

Nous avons observé qu'après une insolation plasma d'un oxyde thermique, les positions des pics des modes TO et LO se déplaçaient vers les plus basses fréquences ce qui sousentendrait une structure microscopique de SiO_2 différente. Mais pour les plasmas étudiés, seul le plasma d'oxygène semble modifier complètement la structure et nous retrouvons après un temps d'exposition plasma suffisamment long ($t > 5$ min), des positions des pics des modes TO et LO identiques à un oxyde réalisé par croissance plasma (sans polarisation). Les photons U.V. seraient-ils les principaux responsables de la structure et créeraient-ils des défauts dans l'oxyde changeant l'aspect microscopique du SiO_2 ou seraient ce plutôt les espèces atomiques et ioniques du plasma qui seraient impliquées dans cette modification de la silice ? Pour connaître la densité de ces oxydes (paramètre précieux), il faudrait, par exemple, faire des mesures d'indices en ellipsométrie. Malheureusement les épaisseurs étudiées ne sont pas suffisantes pour permettre de déduire une valeur fiable de l'indice.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [1] T. Yamazaki, S. Miyazaki, C.H. Bjorkman, M. Fukuda and M. Hirose, *Mat. Res.Soc. Symp. Proc.* **318**, 419 (1994).
- [2] C.T. Kirk, *Phys. Rev. B.* **38**, 1255 (1988) .
- [3] D.W. Berreman, *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963) .
- [4] A. Lehmann, L. Schumann and K. Hübner, *Phys. Stat. Sol. B* **117**, 689 (1983) .
- [5] O.S. Heavens, "Optical properties of thin solid films" (Butterworth Scientific. Publ., Londres, 1955) p. 46.
- [6] H.R. Philipp in "Handbook of Optical Constants of Solids" ed. by E.D. Palik (Academic Press, New York, 1985) p. 760.
- [7] R.A.B. Devine, *Trans. Mat. Res. Soc. Jap.* **8**, 165 (1992) .
- [8] R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 123 (1970)
- [9] I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **50** , 320 (1987)
- [10] I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *J. Appl. Phys.* **62** 3195 (1987)
- [11] T. Tatsumi, S. Fukuda et S. Kadomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2175 (1994).

CHAPITRE V :
AUTRES CARACTERISATIONS
PHYSIQUES DE L'OXYDE DE
SILICIUM

I INTRODUCTION

Bien que notre principale méthode d'analyse des couches de silice a été l'absorption infrarouge, nous avons caractérisé nos oxydes, réalisés par croissance plasma, par d'autres méthodes. En effet, notre but est de connaître au mieux les propriétés microscopiques et macroscopiques de ces oxydes plasmas. Dans une première partie, après la description de la méthode de réflectométrie X sous incidence rasante que nous avons utilisée, nous parlerons des résultats obtenus et en déduirons les possibilités et les limites de cette méthode d'analyse. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus par mesures ellipsométriques et vitesses d'attaque chimique afin de connaître les propriétés physiques macroscopiques de nos couches. Enfin, nous avons réalisé des mesures électriques afin de déterminer la qualité électrique de nos couches.

II MESURES PAR RÉFLECTIVITÉ SOUS FAISCEAU DE RAYONS X RASANTS

II.1 Introduction

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Mr Michel BRUNEL au laboratoire de cristallographie (CNRS-Grenoble).

Au départ, ces expériences ont été réalisées afin d'essayer de déduire les propriétés interfaciales Si/SiO₂ de nos couches réalisées par plasma d'oxygène. En effet, des mesures avec un microscope par force atomique ne sont pas envisageables car il est nécessaire d'ôter la couche de silice pour observer la rugosité d'interface. Or, le décapage de la couche de silice peut induire des rugosités supplémentaires. Les expériences R.X. offrent l'avantage de pouvoir effectuer une mesure directe sans préparation de l'échantillon. Dans ce chapitre, nous essayerons de préciser les possibilités et les limitations de cette expérience.

II.2 Indice de réfraction de la matière pour la longueur d'onde des R.X.

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'angström. L'indice de réfraction d'un matériau pour les rayons X s'exprime en fonction du facteur de diffusion atomique f [1] :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2 r_e N f}{2\pi} \quad (\text{V.1})$$

avec
$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

r_e le rayon classique et m_e masse de l'électron

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et N le nombre d'atomes par unité de volume.

L'expression du facteur de diffusion est :

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (\text{V.2})$$

où f_0 est le nombre d'électrons par atome, $\Delta f'$ et $\Delta f''$ traduisent les parties réelles et imaginaires de la dispersion dans le milieu (qui dépend de la longueur d'onde). En remplaçant l'expression f donnée par l'équation V.2 dans V.1, l'indice de réfraction s'écrit alors,

$$n = 1 + n' + in'' \quad (\text{V.3})$$

$$n' = -\frac{\lambda^2 r_e (\rho + N\Delta f')}{2\pi} \quad (\text{V.4})$$

avec

$$n'' = -\frac{\lambda^2 r_e N\Delta f''}{2\pi} = -\frac{\lambda\mu}{4\pi} \quad (\text{V.5})$$

où ρ est la densité électronique et μ le coefficient d'absorption linéaire.

Les paramètres n' et n'' sont faibles. A titre d'exemple, pour le silicium cristallin

$$\lambda = 0,154 \text{ nm} : n' = -7,46 \times 10^{-6} \text{ et } n'' = -17,34 \times 10^{-8}$$

II.3 Principe de la réflectométrie des R.X. [2]

Le principe de l'expérience consiste à envoyer sur un échantillon, un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique sous une incidence rasante, et à enregistrer les variations d'intensité du faisceau réfléchi lorsque l'angle d'incidence, θ , varie. Une courbe typique est représentée sur la figure V.1. Elle présente, tout d'abord, un palier de réflexion totale pour des angles inférieurs à quelques dixièmes de degrés suivie d'une variation très brutale puis de nouveau une plus faible variation (décroissance en $(\theta/\theta_c)^4$) pouvant présenter, dans le cas des couches minces, une série de maxima et minima (franges d'interférences de Kiessig).

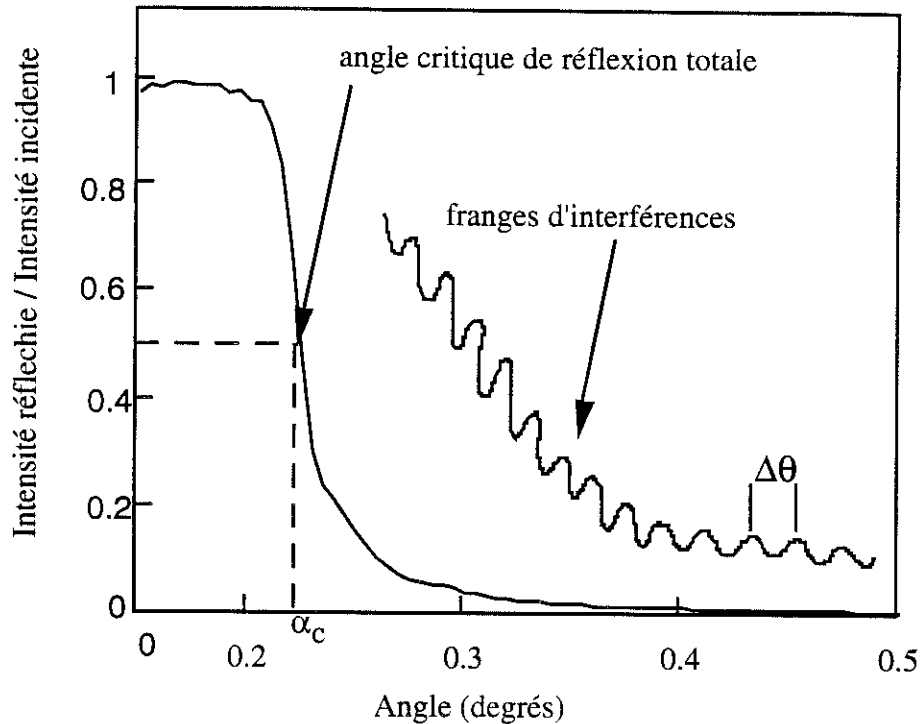


Figure V.1 : Exemple typique de courbe de réflexion

A partir d'une mesure de réflectivité par faisceau de rayons X rasants, trois paramètres essentielles peuvent être déduits :

- **la densité électronique** en surface du matériau qui est donnée par l'angle limite de réflexion totale θ_c . La réflexion totale a lieu si l'angle du faisceau transmis est égal à 90° . Cet angle critique correspond à la moitié de l'intensité de réflexion totale (point d'inflexion), il est défini comme,

$$\theta_c = \pi / 2 - i_2 = \sqrt{-2n'} = \sqrt{2 \frac{e^2 \lambda^2 N (Z + \Delta f')}{mc^2 2\pi}} \quad (\text{V.6})$$

avec, en utilisant la loi de Snell-Descartes ($n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2)$), $n_2 = \sin(i_1) = \cos(\theta_c) = 1 - \theta_c^2 / 2$ puisque $n_2 = 1$ et θ_c est faible (quelques mrad)).

- **l'épaisseur**, e_{ox} , de la couche est donnée par une expression simple :

$$e_{ox} = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad (\text{V.7})$$

avec, $\Delta\theta$, la période de l'interférence. Cette expression est convenable si elle est appliquée à des valeurs d'angles élevées ($> 4 \theta_c$). Plus l'amplitude des oscillations sera forte, plus elle traduira d'une différence de densité grande entre la couche et le substrat.

- les rugosités de surface et d'interface. Dans le cas d'une interface uniquement rugueuse (les milieux situés de part et d'autre de cette interface étant homogènes), une façon simple d'introduire un paramètre de rugosité dans les calculs est d'atténuer par un facteur exponentiel, similaire au facteur d'agitation thermique de Debye-Waller : $\exp\left[-\left(\frac{16\pi^2}{\lambda^2}\right)\langle z^2 \rangle \sin^2(\theta)\right]$ le coefficient de réflexion que l'on aurait pour un dioptre parfaitement plan. La figure V.2 montre le schéma d'une interface rugueuse. La dérivée de l'indice (densité) par rapport à la profondeur, $dn(z)/dz$, est supposée présenter un profil gaussien. Ceci revient à un indice variant avec la profondeur suivant une fonction-erreur [3]. La rugosité quadratique moyenne (r.m.s.), σ , est alors définie par :

$$\sigma = \sqrt{\langle z^2 \rangle}$$

La rugosité entraîne une décroissance de l'intensité aux angles $\theta > \theta_c$.

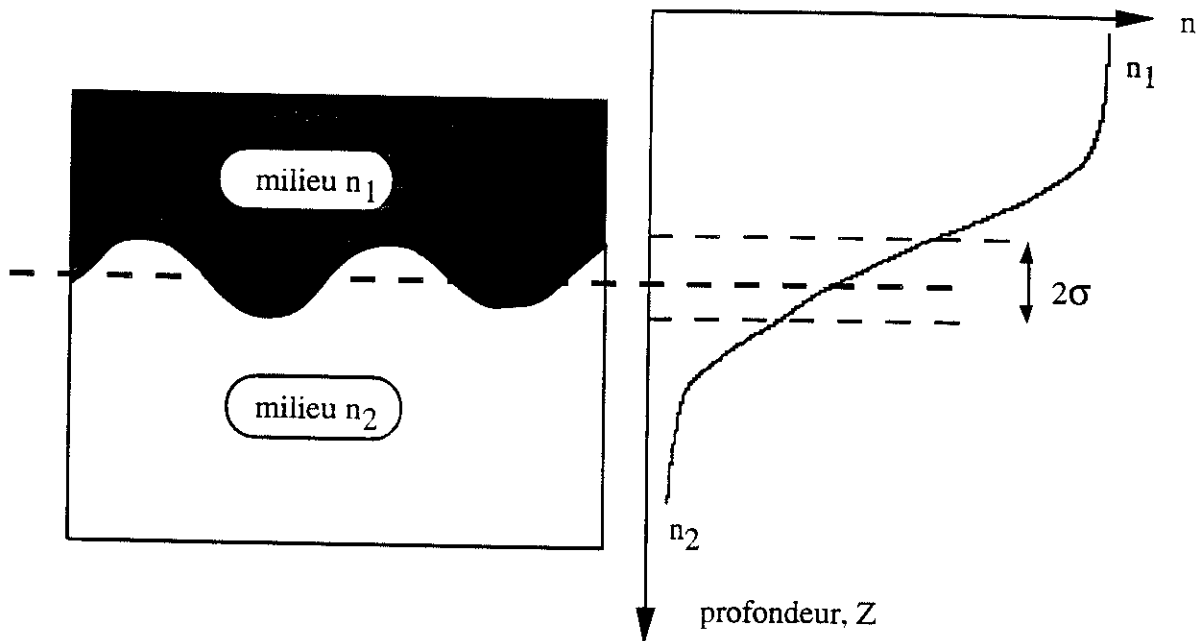


Figure V.2 : Interface rugueuse et profil, $n(z)$

II.4 Dispositif expérimental [2]

Le faisceau est obtenu en utilisant un générateur de rayons X à anode tournante de cuivre avec un foyer linéaire de $0.1 \times 10 \text{ mm}^2$. Un monochromateur graphite permet de sélectionner la raie d'émission, $\text{CuK}\alpha$, ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) du rayonnement. Le faisceau est collimaté par un système de fentes fines ($20\text{-}40 \mu\text{m}$) en tantale qui limite la divergence angulaire à des valeurs de (0.005° à 0.02°). Un goniomètre théta-2théta

découplé permet d'assurer les mouvements de l'échantillon et du compteur. Le pilotage du goniomètre et l'acquisition des données sont gérés par ordinateur. La détection est réalisée par un compteur à scintillation NaI, un filtre électronique permet de supprimer en particulier les harmoniques de la longueur d'onde λ . Devant le compteur, une fente de $40\mu\text{m}$ est utilisée pour ne laisser passer que le faisceau réfléchi. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure V.3. L'angle d'incidence est défini par rapport à la surface de l'échantillon (il est nul quand le faisceau est parallèle à la surface de l'échantillon).

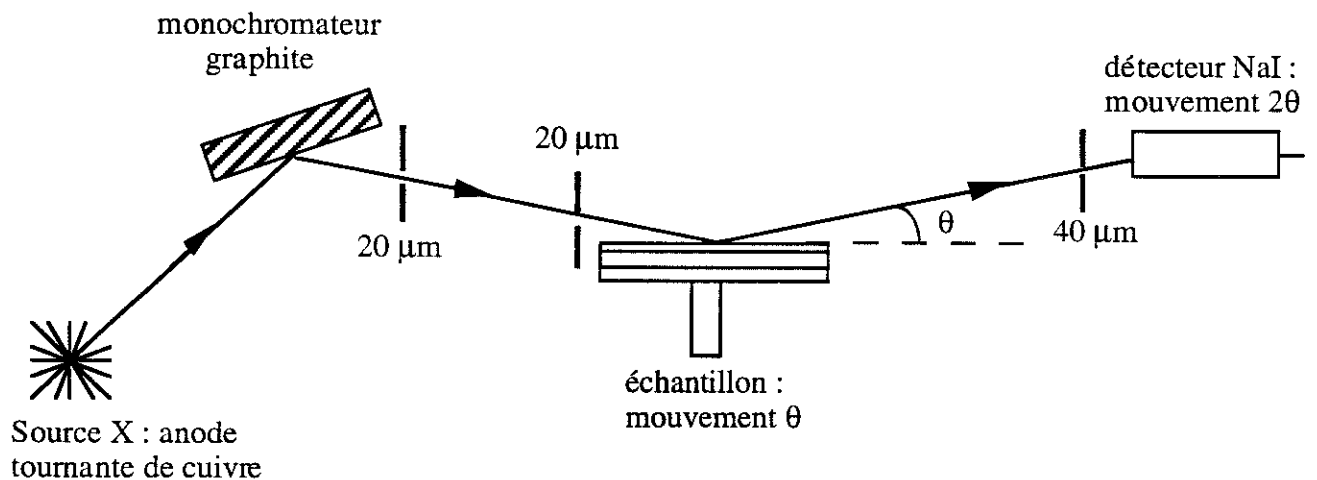


Figure V.3 : Dispositif expérimental de la réflectivité par un faisceau de rayons X.

Le déroulement de l'expérience s'effectue comme suit,

- **Réglages** : le maximum de l'intensité du faisceau direct détermine la position zéro du détecteur ($2\theta = 0$). L'échantillon est ensuite translaté et intercepte le faisceau de rayons X. Un premier réglage consiste alors à effectuer un balayage en θ de l'échantillon, l'intensité mesurée par le détecteur en position 0 doit passer par un maximum égal à la moitié de l'intensité incidente. La valeur $\theta=0$ est alors affectée à l'angle correspondant. Un réglage plus fin est effectué en mesurant le faisceau réfléchi par l'échantillon pour plusieurs angles d'incidence.

- **L'expérience** consiste à mesurer l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon pour des angles allant typiquement de 0.1° à 2° ou plus. Le pas est choisi suffisamment petit pour rendre compte de la chute brutale de l'intensité au niveau de l'angle critique et des périodes des oscillations de Kiessig. Des valeurs de pas de 0.0025° à 0.01° ont été utilisées. Les temps d'acquisition de chaque point sont de l'ordre

de 1 à 3 secondes au niveau du palier de réflexion totale et de 5 à 20 secondes au dessus de l'angle critique de réflexion totale. Deux séries de mesures sont effectuées, la première avec un faisceau d'intensité atténuée pour ne pas saturer le détecteur, la seconde avec un faisceau intense pour les angles d'incidence supérieurs à θ_c .

II.5 Résultats

1) Introduction

Nous estimons à partir d'un modèle, les différents paramètres en simulant la courbe de réflexion de manière à se rapprocher de la courbe obtenue expérimentalement. Une procédure de minimisation permet d'ajuster les paramètres d'indices (densité électronique), de rugosités d'interfaces et de surfaces et d'épaisseurs. Nous pouvons constater qu'il y a peu de corrélation entre l'indice de la couche et son épaisseur puisqu'ils n'interviennent pas sur la même partie de la courbe, au voisinage de l'angle critique pour la densité électronique, à des valeurs d'angles plus élevées pour l'épaisseur [2].

La simulation des courbes de réflectivité par rayons X rasants a été développée au laboratoire de cristallographie par l'équipe de M. Brunel [4], [5]. Ce programme permet, en autres, un ajustement automatique des paramètres tels que la densité, l'épaisseur et les rugosités des couches (avec possibilité d'introduire plusieurs couches). Le critère de minimisation est une fonction appelée fonction de mérite. Elle est définie comme suit,

$$F.M. = \sum_{\text{nbredepoints}} \frac{\left(R_{\text{exp}} - R_{\text{cal}} \right)^2}{R_{\text{exp}}^2}$$

La fonction de mérite donne une meilleure précision que l'écart quadratique car le poids de chaque point est plus équilibré. En effet, vers la réflexion totale l'intensité est largement plus importante qu'aux grands angles, or si nous utilisons l'écart quadratique, le poids de ces valeurs serait encore plus importante car dans ce cas c'est la différence des carrés qui est utilisée. Un "bon" ajustement de paramètres correspond à une fonction de mérite inférieure à 10.

Nous avons analysé différents types d'oxydes plasmas :

- (1) Oxydes minces d'une épaisseur de l'ordre de 5 nm (tension appliquée pendant le plasma négative)

(2) Oxydes anodiques plus épais .

Nous essayerons à partir de ces mesures de déduire la densité de la couche de silice et les rugosités.

2) Simulation d'une couche de silice sur un substrat de silicium

Nous avons effectué des simulations afin de se rendre compte de la sensibilité de chacun des paramètres décrivant le système SiO_2/Si , nous avons donc varié un paramètre à la fois : l'épaisseur de l'oxyde, la rugosité d'interface, la rugosité de surface ou la densité de la silice. Nous prenons comme valeurs de départ (identiques à toutes les simulations) :

- une épaisseur d'oxyde de 20 nm
- une densité de 2.206 g/cm^3 (correspondant à celle de la silice thermique)
- une rugosité de surface de 0.5 nm
- une rugosité d'interface de 0.5 nm

La variation de l'épaisseur entraîne un changement de la période des oscillations comme nous pouvons le constater sur la figure V.4 où nous montrons deux courbes correspondant à une épaisseur d'oxyde de 20.0 nm pour l'une et de 22.0 nm pour l'autre. La rugosité de surface entraîne une modification de la décroissance de la courbe, plus cette rugosité est importante plus la courbe chute rapidement (figure V.5). Comme nous pouvons le constater sur la figure V.6, la rugosité d'interface influe de manière inhomogène sur les oscillations observées. Ainsi, une grande rugosité entraîne une diminution de l'amplitude de ces oscillations qui est de plus en plus importante quand l'angle augmente et elle tend à "gommer" les oscillations vers les grands angles (figure V.6). La densité de la couche de silice influe globalement sur l'amplitude des oscillations comme nous le démontrons sur la figure V.7.

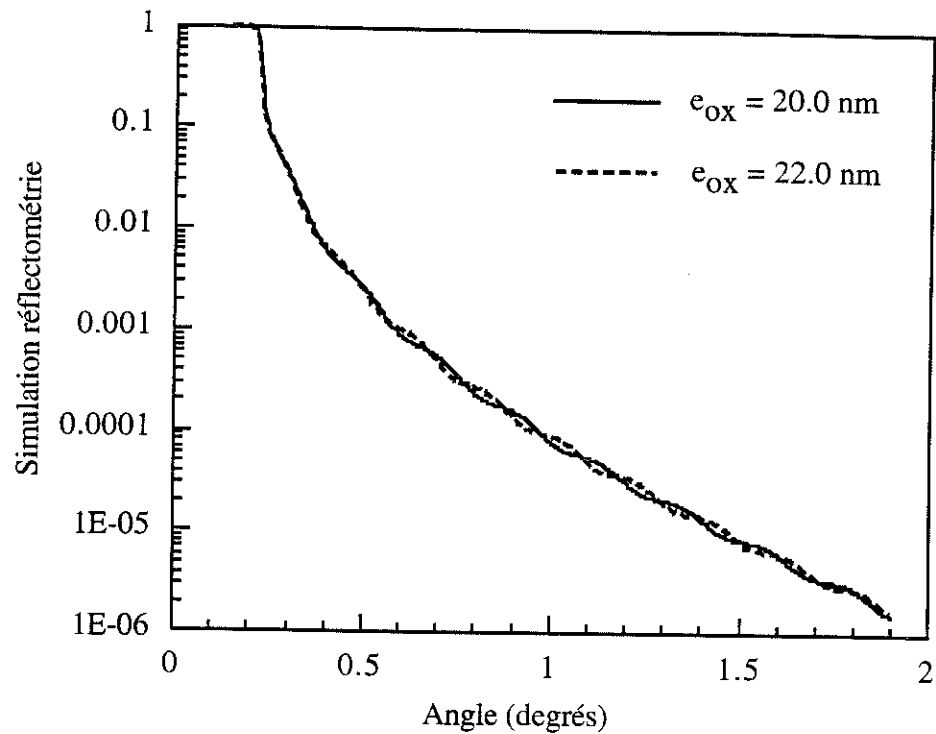


Figure V.4 : Courbe simulée avec une couche de silice de densité 2.206 g/cm^3 , une rugosité de surface et d'interface de 0.5 nm , trait continu : épaisseur d'oxyde de 20 nm et trait pointillé : épaisseur d'oxyde de 22 nm .

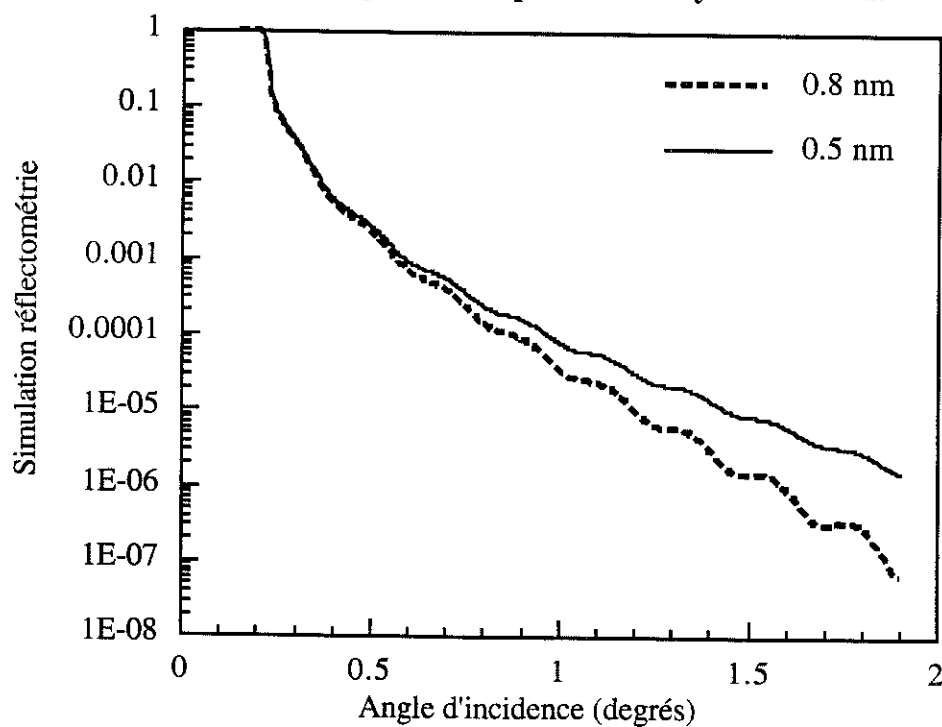


Figure V.5 : Courbe simulée avec une couche de silice de densité 2.206 g/cm^3 , une rugosité d'interface de 0.5 nm et une épaisseur d'oxyde de 20.0 nm , trait continu : une rugosité de surface de 0.5 nm et trait pointillé : une rugosité de surface de 0.8 nm .

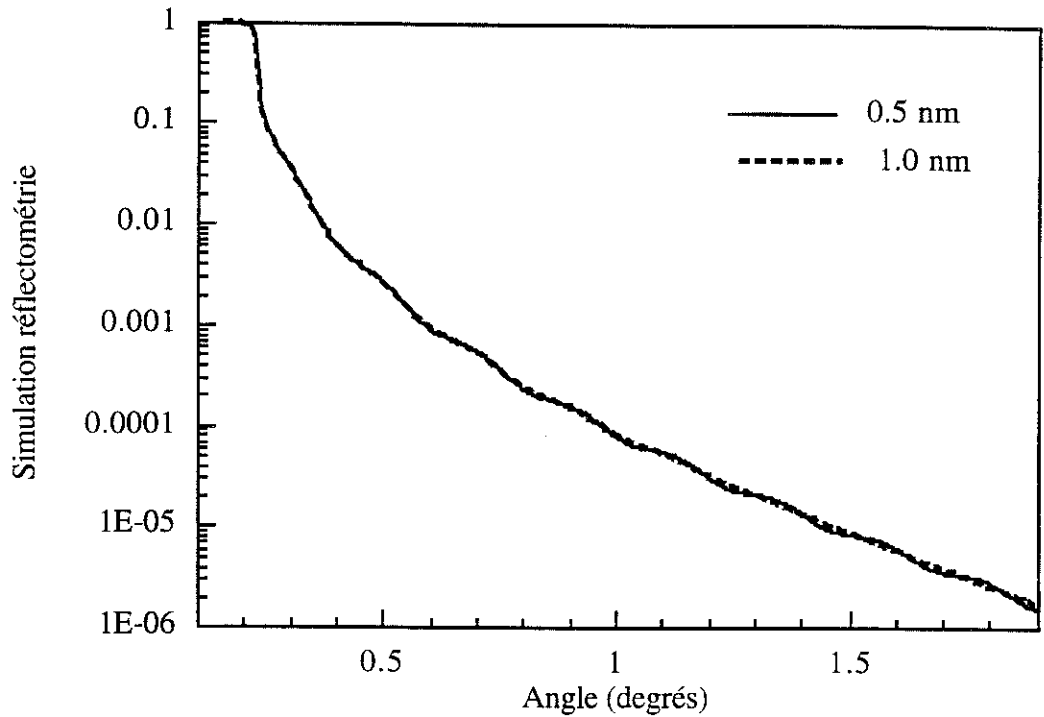


Figure V.6 : Courbe simulée avec une couche de silice de densité 2.206 g/cm^3 , une rugosité de surface de 0.5 nm et une épaisseur d'oxyde de 20.0 nm , trait continu : une rugosité d'interface de 0.5 nm et trait pointillé : une rugosité d'interface de 1.0 nm .

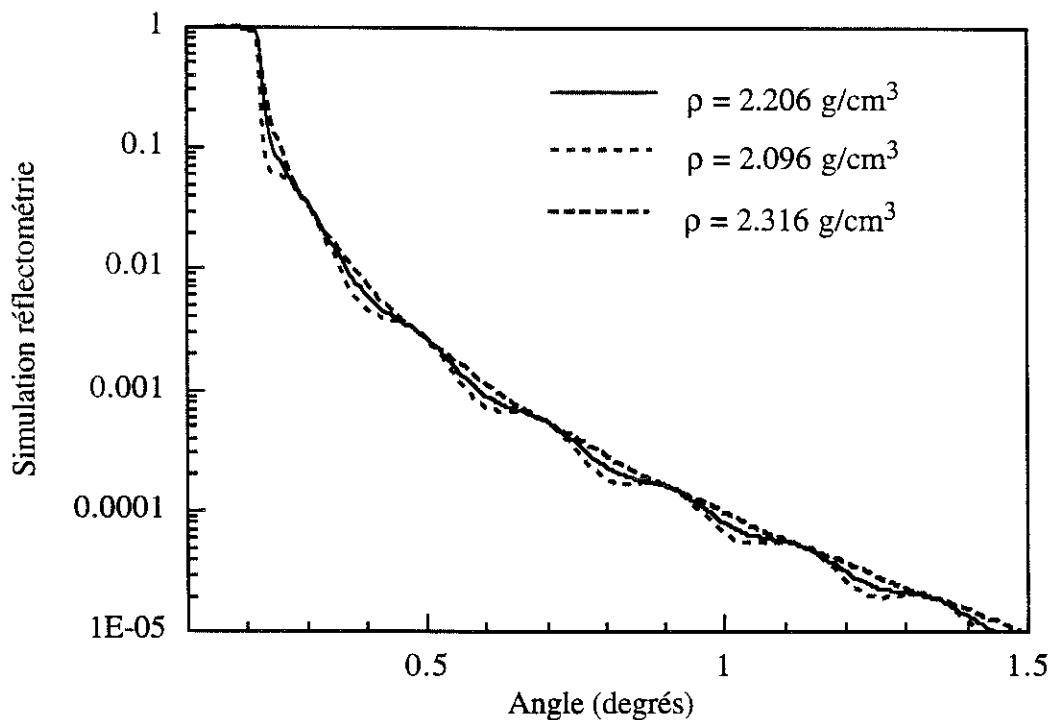


Figure V.7 : Courbe simulée avec une couche de silice avec une rugosité de surface et d'interface de 0.5 nm et une épaisseur d'oxyde de 20.0 nm , trait continu : une densité de 2.206 g/cm^3 , et traits pointillés : des densités de 2.316 et de 2.096 g/cm^3 .

3) Résultats et discussion

a) Oxydes minces

Les mesures montrent un palier de réflexion totale suivi d'une décroissance. Les oscillations sont peu visibles sur les courbes expérimentales. (figure V.8).

Avant d'effectuer un ajustement des paramètres, nous estimons ces derniers par simulation en faisant varier la densité, l'épaisseur et les rugosités, ces simulations permettent aussi d'estimer la sensibilité de chacun d'eux. L'épaisseur de l'oxyde, introduite au départ de l'affinement, est prise à la valeur obtenue par ellipsométrie. Les résultats des régressions obtenus sont résumés dans le tableau V.1 et un exemple de courbe obtenue est donné sur les figures V.8 et V.9.

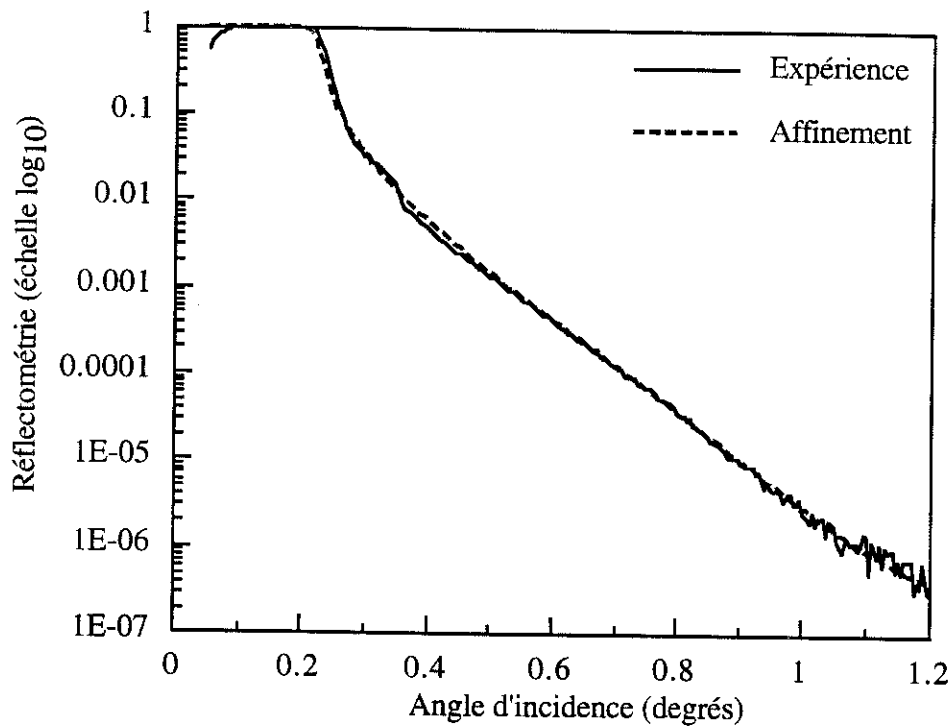


Figure V.8: Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée pour un oxyde plasma de 4.5 nm d'épaisseur d'oxyde (conditions plasma et résultats de l'affinement notés dans le tableau V.1 : oxyde (3))

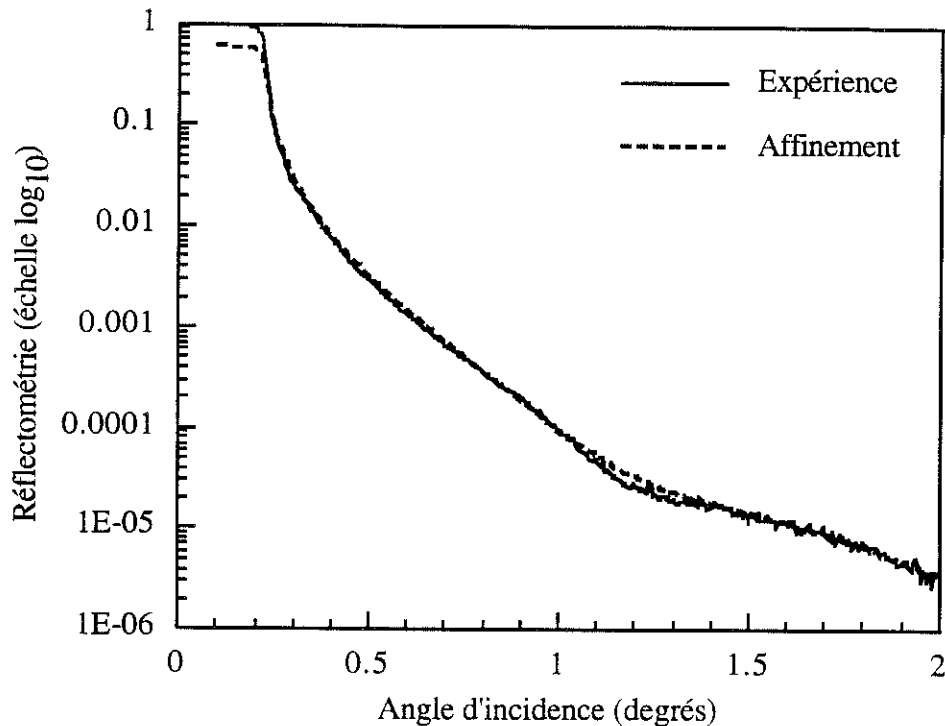


Figure V.9: Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée pour un oxyde plasma de 3.7 nm d'épaisseur d'oxyde (conditions plasmas et résultats de l'affinement notés dans le tableau V.1 : oxyde (2))

Les oscillations sur la courbe de réflectivité sont peu marquées (figure V.8) traduisant une "faible" différence entre la densité de la silice obtenue par croissance plasma et celle du silicium. Nous trouvons, en effet, une densité qui semble plus forte que celle de la silice thermique (cette dernière est égale à 2.20 g/cm^3) : $(+(7 \text{ à } 20) \pm 5) \%$, et ainsi, la différence de densité avec le silicium est encore plus faible.

Plus la différence de densité entre deux couches sera importante, plus l'amplitude des oscillations sera grande (figure V.7) et, de ce fait, plus il sera facile de déterminer avec précision la densité car les paramètres caractérisant chacune des deux couches seront bien décorrélés. Ce n'est évidemment pas notre cas et il est donc difficile d'estimer avec une très grande précision les différents paramètres de la couche de silice, notamment l'épaisseur et la densité.

La rugosité d'interface est aussi un paramètre qui intervient sur l'amplitude des oscillations (figure V.6) et quand ces dernières sont très faibles, l'estimation de cette rugosité est quasiment impossible. De ce fait, l'expérience est peu sensible à la rugosité d'interface SiO_2/Si et la courbe ne change pas de façon significative entre une rugosité de 0.5 nm ou de 0.0 nm.

Par contre, la rugosité de surface est un paramètre très influant puisque une faible variation de l'ordre de 0.1 à 0.2 nm, par exemple, se répercute de façon marquée

dans l'allure de la courbe (voir figure V.5 par exemple). La rugosité est comprise entre 0.4 nm et 1.2 nm suivant les conditions plasma. Nous n'avons pas suffisamment de mesures pour déduire une tendance générale de la variation de la rugosité de surface avec les conditions plasma.

OXYDE	Plasma	Polarisation	e_{ox} (ellipsométrie)	e_{ox} (RX)	rugosité de surface	rugosité d'interface	Densité (g/cm ³) (+0.1)	Fonction de mérite
(1)	O ₂	V _f	5.0 nm	5.8 nm	1.2 nm	0.5 nm	2.38	96
(2)	O ₂ /Ar	V _f	4.5 nm	3.7 nm	0.4 nm	0.0 nm	2.64	6.8
(3)	O ₂	V _f	5.0 nm	4.5 nm	1.4 nm	0.0 nm	2.40	7
(4)	O ₂	-30V	5.0 nm	6.8 nm	0.5 nm	0.0 nm	2.42	73

Tableau V.1 : Résultats des affinements pour les oxydes minces

b) Oxydes anodiques

Ces oxydes sont réalisées par croissance plasma assistée champ (application d'une polarisation positive à courant constant) (pour plus de détails se reporter au chapitre III).

Dans ce cas, les courbes expérimentales montrent des oscillations traduisant une densité de la couche assez différente de celle du substrat (figures V.10, V.11, V.12). A partir de la période des oscillations, comme nous l'avons décrit au paragraphe précédent, nous pouvons calculer l'épaisseur de l'oxyde. Cette épaisseur est déterminée à environ ± 1 nm près et elle est similaire à celle obtenue par ellipsométrie. La pente de la courbe nous renseigne sur la rugosité de surface. Nous partons de ces valeurs pour effectuer un ajustement de paramètres. Les résultats des régressions sont montrés sur le tableau V.2 et un exemple de courbe obtenue est donnée sur les figures V.11 et V.12. Le modèle utilisé est toujours un modèle à une seule couche de silice sur un substrat de silicium. Nous observons que la courbe ajustée à partir de ce modèle, pour ces échantillons, ne reproduit pas très bien l'expérience surtout aux petits angles (figures V.10, V.11 et V.12). Le modèle sur une seule couche ne suffit pas pour rendre compte de ces oxydes plasmas. Pour décrire ces échantillons, nous pouvons par exemple ajouter une deuxième couche de silice au modèle avec une densité différente de la première. Les résultats sont meilleurs (tableau V.2 et figures V.13 et V.14) mais malheureusement, réaliser un ajustement avec autant de paramètres variables n'est pas facile d'autant que les paramètres entre ces deux couches sont très corrélés, il est donc impossible de déduire les solutions physiques réelles.

Les résultats des régressions pourraient encore être nettement améliorés en ajoutant une couche supplémentaire voire en introduisant un gradient d'indice (couche inhomogène). Mais ce type de modèle est très compliqué et irréalisable car il existe une très forte corrélation des différents paramètres physiques entre chacune des couches. Ces dernières ne sont pas suffisamment différentes en densité et ainsi, l'amplitude des oscillations change peu entre les différentes couches.

Déterminer la rugosité d'interface SiO₂/Si semble illusoire à cause d'une complexité des couches de silice. Par contre, nous sommes sensibles à la rugosité de surface qui peut être déterminée à $\pm 0.1-0.2$ nm. Elle est comprise, dans tous les cas, entre 0.4 et 0.6 nm, les oxydes sont donc peu rugueux.

Oxyde	e_{ox} (ellipso métrie) (nm)	e_{ox1} (RX) (nm)	rugosité de surface 1 (nm)	Densité 1 (g/cm ³)	e_{ox2} (RX) (nm)	rugosité de surface 2 (nm)	Densité 2 (g/cm ³)	Densité d'interface (nm)	Fonction de mérite
(1)	70.0	70.7	0.5	2.22	0	0	0	0	7.7
(2)	70.0	44.7	0.5	2.25	26.0	0.5	2.21	0.2	6.0
(3)	40	40.1	0.6	2.15	0	0	0	0	25
(4)	40	4.0	0.6	2.33	36.1	0.5	2.11	0.2	12
(5)	16	15.5	0.5	2.20	0	0	0	0.2	16

Tableau V.2 : Résultats des affinements pour les oxydes anodiques

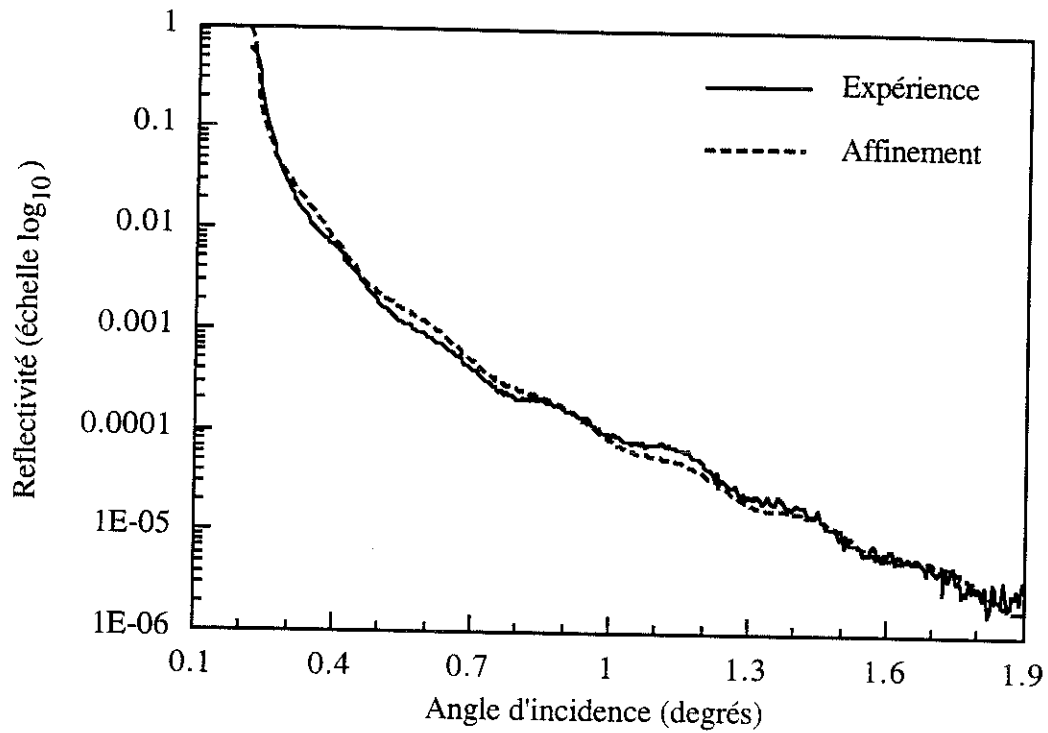


Figure V.10 : Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée pour l'oxyde de 16 nm d'épaisseur avec une seule couche de silice dans le modèle.

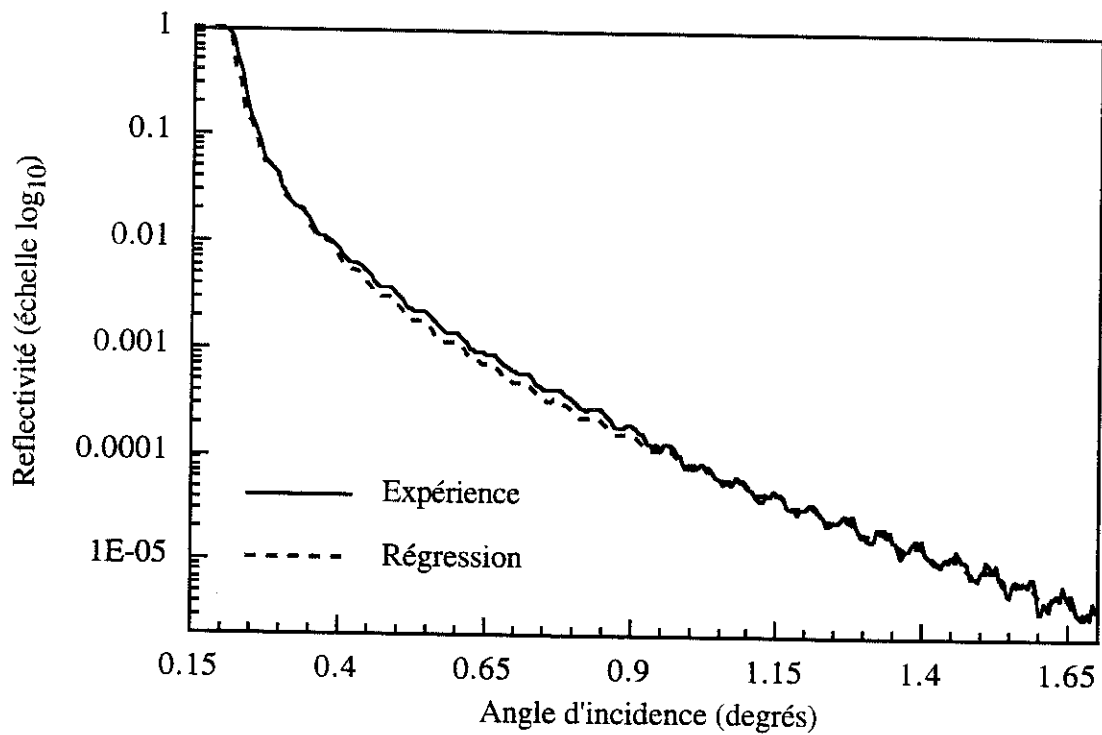


Figure V.11 : Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée pour l'oxyde de 70 nm d'épaisseur avec une seule couche de silice dans le modèle.

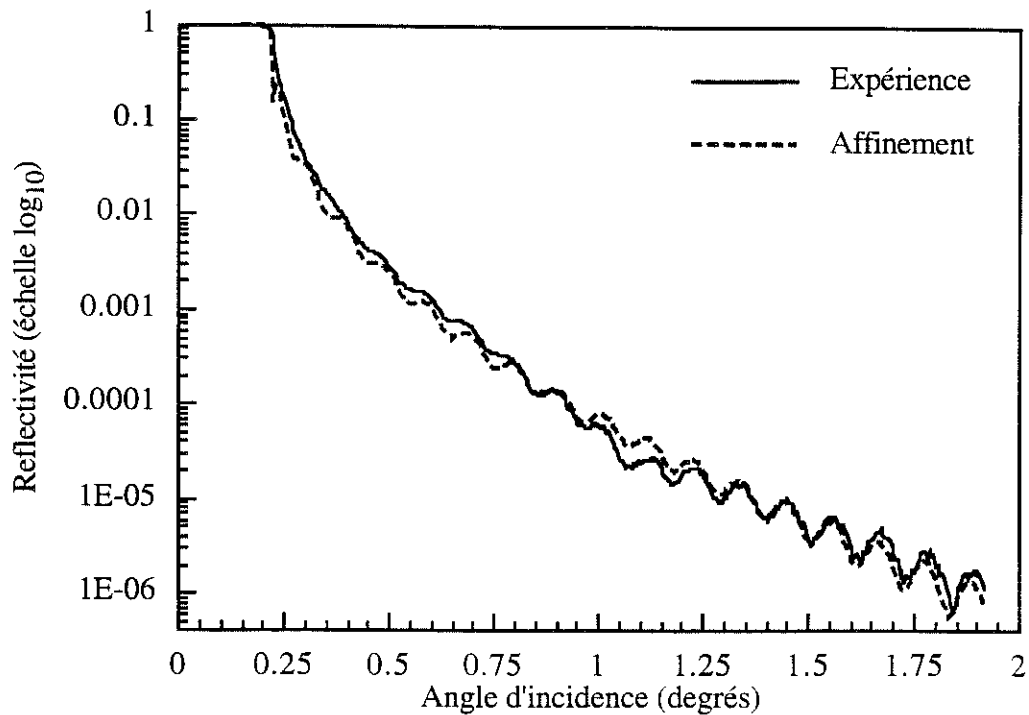


Figure V.12 : Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée pour l'oxyde de 40 nm d'épaisseur avec une seule couche de silice dans le modèle.

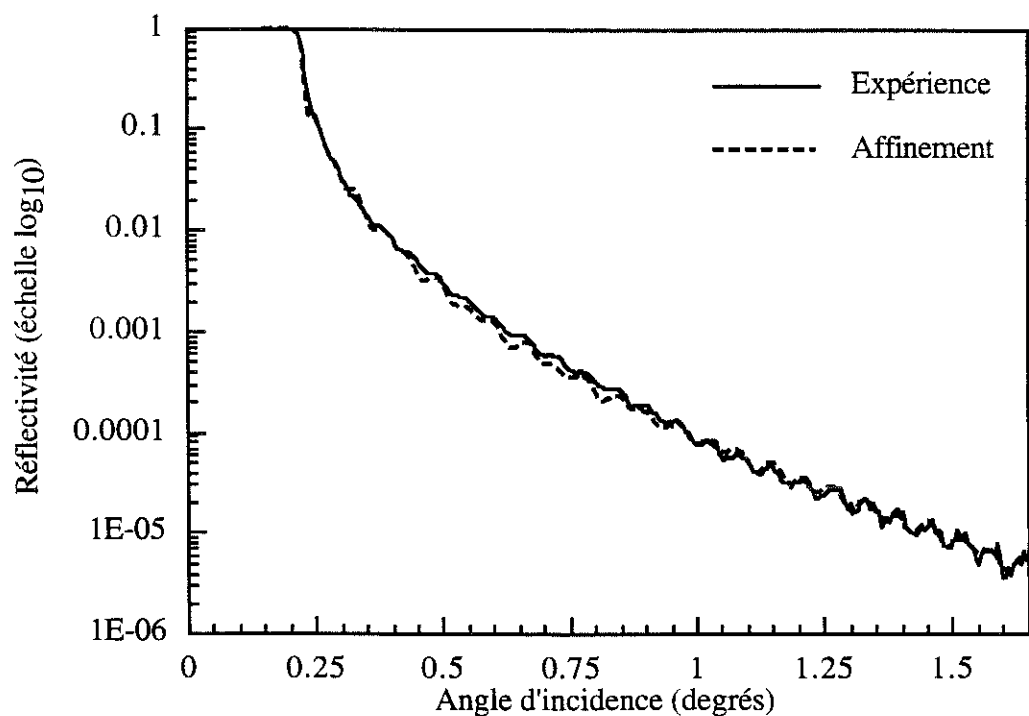


Figure V.13 : Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée pour l'oxyde de 70 nm d'épaisseur avec deux couches de silice de densité différente dans le modèle.

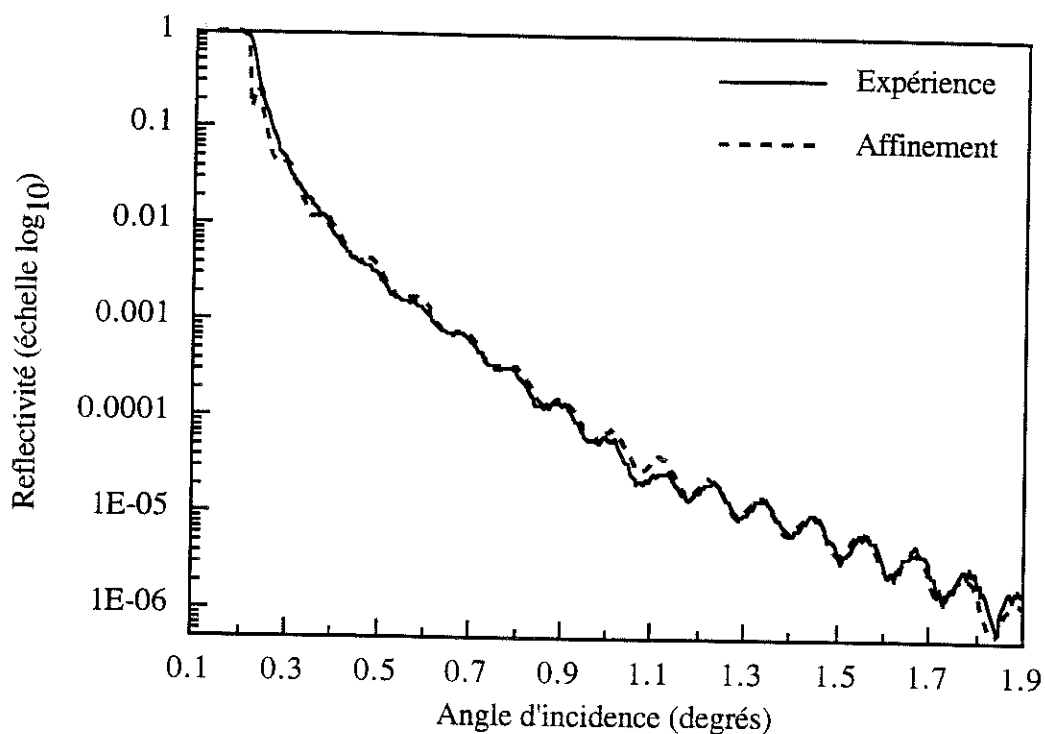


Figure V.14 : Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe ajustée pour l'oxyde de 40 nm d'épaisseur avec deux couches de silice de densité différente dans le modèle.

4) Conclusion

Cette étude nous a permis d'évaluer les possibilités et les limitations de cette expérience en étudiant les couches de silice, réalisées par plasma, sur un substrat de silicium. Ainsi, nous sommes incapables de déterminer avec précision la rugosité d'interface (paramètre que nous voulions déterminer au départ). La rugosité de surface, par contre, peut être estimée avec une grande précision ($\pm 0.1-0.2$ nm), paramètre auquel nous n'avons pas accès par d'autres méthodes d'analyse mais qui peut avoir une importance primordiale. L'épaisseur de l'oxyde peut être calculée avec précision dans la mesure où des oscillations apparaissent clairement sur la courbe expérimentale de réflectivité (densité de la couche différente du substrat), elle sera estimée sinon avec une grande incertitude. La densité commence à être précise pour des épaisseurs assez conséquentes et les oxydes minces analysés donnent une précision faible (5-10 %), toute fois, ces oxydes semblent très denses par rapport à la silice thermique. Les oxydes anodiques pourraient nous donner une plus grande précision mais le problème est l'inhomogénéité probable de ces oxydes car une seule couche de silice ne suffit pas à modéliser correctement la courbe expérimentale. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par mesures d'absorption infrarouge, nous en reparlerons plus longuement dans le chapitre suivant. Malheureusement, introduire une deuxième couche ou un gradient

de concentration n'est pas immédiat et une forte corrélation entre les différents paramètres rend le résultat impossible.

III MESURES ELLIPSOMETRIQUES = DETERMINATION DE L'INDICE

III.1 Introduction

L'indice de réfraction nous renseigne sur les propriétés macroscopiques des couches de silice. Un indice élevé correspondrait à une silice dense par rapport à un indice plus faible [6].

Déduire, avec précision, l'indice d'une couche sur un substrat d'indice connu exige certaines conditions et par exemple, une bonne connaissance de l'angle d'incidence est indispensable.

Nous déterminerons, à partir des mesures en ellipsométrie spectroscopique, l'indice et l'épaisseur de nos couches de silice obtenues en croissance thermique et plasma. Pour comparer l'indice de la silice pour différents types d'oxydes (thermique et plasma), nous choisirons toujours la même longueur d'onde correspondant à celle du laser HeNe ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

Mais quelles sont les limitations pour une bonne détermination de l'indice de réfraction dans le cas des couches de silice et quelle erreur peut-on se permettre sur l'angle d'incidence pour estimer l'indice de façon convenable ?

III.2 Résultats

1) Introduction

Nous avons calculé la précision que nous obtenons sur la détermination de l'indice par rapport à la précision que nous aurions sur l'angle d'incidence dans le cas de différentes épaisseurs d'oxyde :

$$\Delta\theta = +0.01^\circ \text{ ----> } \Delta n = -0.051 \text{ pour une épaisseur de } 10 \text{ nm}$$

$$\Delta\theta = +0.01^\circ \text{ ----> } \Delta n = -0.006 \text{ pour une épaisseur de } 30 \text{ nm}$$

$$\Delta\theta = +0.01^\circ \text{ ----> } \Delta n = -0.003 \text{ pour une épaisseur de } 40 \text{ nm}$$

$$\Delta\theta = +0.01^\circ \text{ ----> } \Delta n = -0.002 \text{ pour une épaisseur de } 60 \text{ nm}$$

Une erreur faible sur l'angle d'incidence entraîne une erreur d'autant plus grande sur l'indice que l'épaisseur de l'oxyde est petite.

2) Mesures d'indice des oxydes thermiques

Nous avons mesuré, en ellipsométrie, les oxydes thermiques de croissance sous oxygène sec réalisés à différentes températures (conditions de réalisation : se reporter au chapitre IV, première partie). Nous voyons qu'un oxyde réalisé à 800°C a un indice plus élevé qu'un oxyde de croissance à 1050°C qui est lui même plus élevé que dans le cas d'un oxyde recuit à 1000°C (tableau V.3).

Température de croissance	Epaisseur d'oxyde (nm)	indice de réfraction ($\lambda = 632.8$ nm)
800	45.7	1.470± 0.003
1050	127.6	1.463±0.001
800+ recuit à 1000°C pendant 1 heure sous azote	46.4	1.457±0.003

Tableau V.3 : Evolution de l'indice de réfraction pour des oxydes thermiques réalisés à différentes températures

3) Mesures d'indice des oxydes plasmas

a) Cas des oxydes minces

Nous nous sommes intéressés aux oxydes minces plasmas (réalisés en oxydation avec une polarisation négative du substrat). Nous nous sommes heurtés, comme nous pouvons l'imaginer, à un problème sur l'estimation de l'indice. En effet, il est impossible de déduire l'indice de la silice pour des oxydes minces de l'ordre de 5 nm , et ceci pour les raisons suivantes :

- 1) pour des couches aussi minces (5 nm c'est à dire quelques couches atomiques), la contribution de l'interface Si/SiO₂ est importante.
- 2) une forte corrélation semble exister entre l'épaisseur et l'indice de la couche.
- 3) une précision importante est exigée sur l'angle d'incidence

Par contre, nous avons constaté qu'après un recuit, les oxydes minces plasmas avaient une épaisseur plus importante quand nous la déterminions à partir du même indice que celui utilisé avant recuit (fixé à celui de la silice thermique) (tableau V.4).

température de recuit (1heure sous azote)	Oxyde plasma sans chauffage (T=100°C) (épaisseur d'oxyde)	Chauffage vers 230°C (épaisseur d'oxyde)
0	5.0 nm	6.64 nm
600	5.0 nm	
800	5.24 nm	6.75 nm
1000	5.60 nm	7.70 nm

Tableau V.4 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde (nm) avec différentes températures de recuit pour des oxydes de croissance plasma (plasma O₂ = 1mT, 800W, V_f 15 min) . L'un est réalisé sans chauffage et l'autre en chauffant vers 230°C. L'indice de la silice est fixé à celui de la silice thermique.

Ainsi, l'oxyde plasma se "détendrait" après recuit et un recuit à 1000°C revient à retrouver les propriétés d'un oxyde thermique (en infrarouge, les positions des pics des modes TO et LO sont identiques entre un oxyde plasma recuit à 1000°C et un oxyde de croissance thermique à 1000°C). L'augmentation de l'épaisseur entre un oxyde plasma avant et après un recuit à 1000°C pendant 1 heure est de + 12% à +15%. Cette croissance en épaisseur montre que l'oxyde plasma mince (sans recuit) (réalisé au flottant) aurait un indice élevé.

b) Cas des oxydes anodiques (plus épais)

Ces oxydes sont réalisés en plasma d'oxygène avec les conditions : [1mT, 375W (ou 320W), chauffage vers 300-350°C, V=+30V (au début de la croissance), j constant].

L'indice des oxydes anodiques est proche de la silice thermique (tableau V.5). La mesure de l'indice est, dans ce cas, plus fiable car les épaisseurs sont beaucoup plus importantes, de l'ordre de 66-70 nm.

Puissance microonde (Watts)	Température du substrat (°C)	Tension appliquée au début de la croissance (Volts)	Densité de courant (mA/cm ²)	Epaisseur d'oxyde (nm)	Indice de réfraction (à $\lambda = 632.8$ nm)
320	220°C	40V	12	66.0	1.452±0.002
375	315°C	30V (Δ)	3.8	70.0	1.465±0.002
375	350°C	30V (o)	5	66.0	1.464±0.002

Tableau V.5 : Mesures d'indice pour différents oxydes anodiques

IV MESURES DE VITESSE D'ATTAQUE CHIMIQUE

IV.1 Introduction

Nous avons mesuré le temps nécessaire pour enlever totalement une couche de silice dans une solution chimique contenant 7% d'acide fluorhydrique. D'autre part, nous avons mesuré l'épaisseur de l'oxyde restante (en supposant l'indice de la silice constante et égale à celle de la silice thermique) en ellipsométrie, à différents temps de trempage dans la solution chimique afin de déterminer la vitesse de gravure chimique et ainsi vérifier si nous obtenons bien une vitesse constante, qui signifie que l'oxyde est homogène macroscopiquement.

IV.2 Résultats

1) Mesures pour les oxydes thermiques

Nous avons mesuré les vitesses d'attaque chimique pour des oxydes thermiques de croissance réalisés à 1050°C (figure V.15) et 800°C (figure V.16). Nous observons dans tous les cas des vitesses constantes (une variation linéaire de l'épaisseur d'oxyde gravée avec le temps de "trempage" dans la solution chimique).

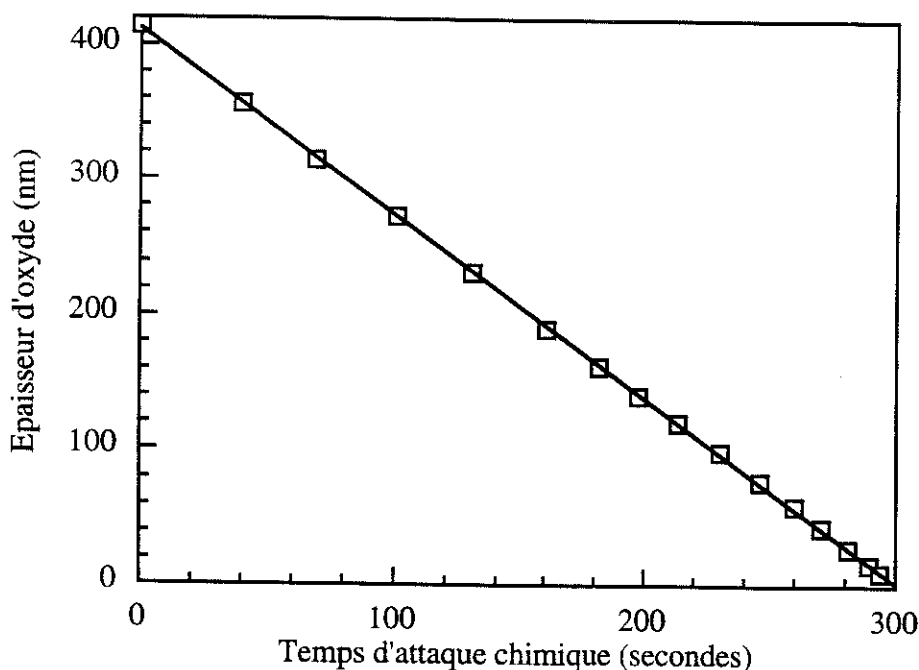


Figure V.15 : Epaisseur d'oxyde en fonction du temps d'attaque chimique pour un oxyde thermique de croissance 1050°C. L'épaisseur est mesurée en ellipsométrie monochromatique.

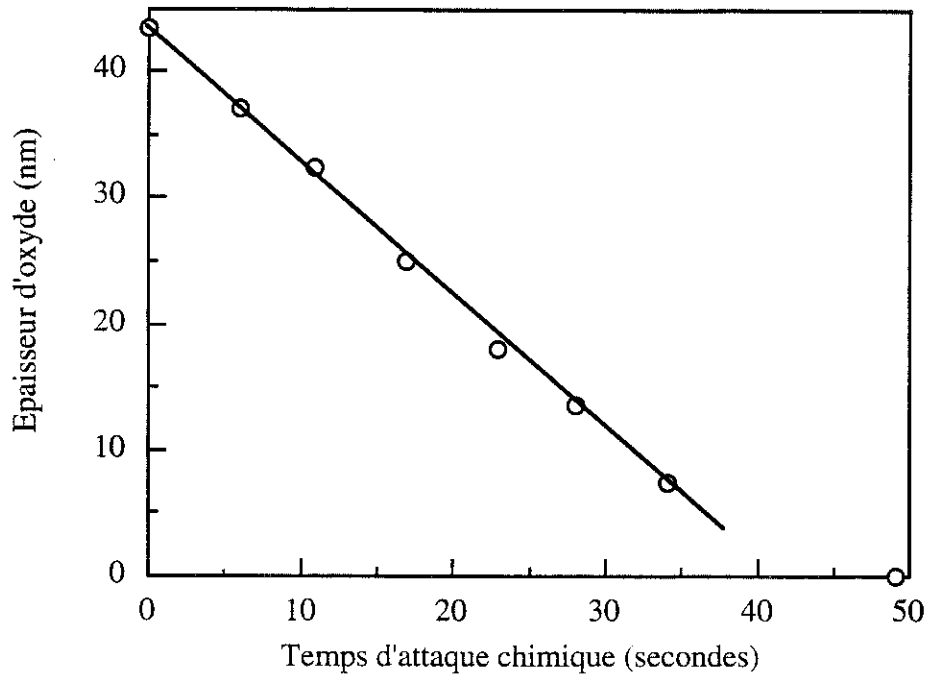


Figure V.16 : Epaisseur d'oxyde en fonction du temps d'attaque chimique pour un oxyde thermique de croissance 800°C. L'épaisseur est mesurée en ellipsométrie monochromatique.

Les vitesses sont de :

1.1 ± 0.1 nm/s pour un oxyde de 800°C

1.35 ± 0.1 nm/s pour un oxyde de 1050°C.

La vitesse est plus faible pour un oxyde de croissance de 800°C que pour un oxyde de croissance de 1050°C. Ce résultat est compatible avec le constat que la vitesse d'attaque chimique des phases denses de SiO₂ est inférieure aux phases moins denses.

2) Mesures pour les oxydes plasmas

a) Cas des oxydes minces

Les oxydes minces de 5 nm d'épaisseur environ décrit dans le paragraphe III ont été décapés complètement en une seule fois, le temps correspondant est utilisé pour calculer une vitesse d'attaque chimique. En effet, nous sommes incapables de mesurer l'épaisseur après des temps croissants de trempage chimique pour en déduire une vitesse d'attaque chimique valable, cette mesure comporte trop d'incertitudes car non seulement le temps de chronométrage est court mais aussi les épaisseurs sont faibles. Plusieurs oxydes ont été mesurés, la vitesse moyenne d'attaque chimique est de l'ordre de $(0.8 - 0.9) \pm 0.1$ nm/s, ce qui est plus faible que dans le cas des oxydes thermiques.

b) Cas des oxydes anodiques (plus épais)

Nous avons mesuré la vitesse d'attaque chimique (figure V.17) des mêmes oxydes qui avaient été étudiés par des mesures en ellipsométrie (pour déterminer l'indice). Les vitesses moyennes sont de :

$$1.3 \pm 0.1 \text{ nm/s} \quad (\Delta)$$

$$1.2 \pm 0.1 \text{ nm/s} \quad (\text{O}) \text{ (voir tableau V.5 pour les conditions plasmas)}$$

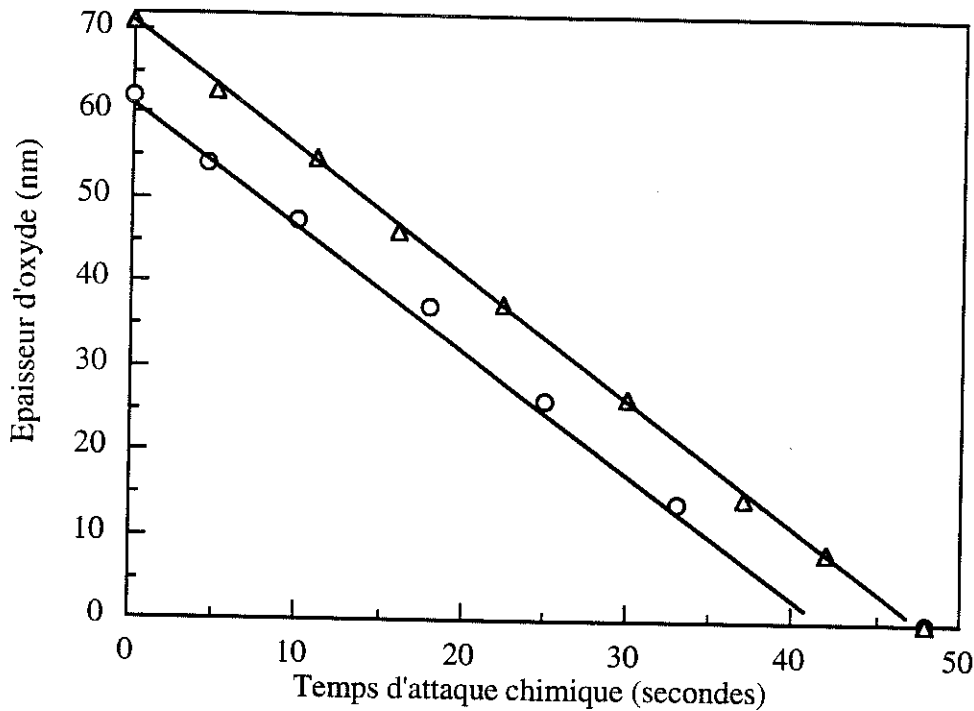


Figure V.17 : Epaisseur d'oxyde en fonction du temps d'attaque chimique pour deux oxydes plasmas anodiques (Δ) et (O) (décrit dans le tableau V.5). L'épaisseur est mesurée en ellipsométrie monochromatique.

IV.3 Discussion et conclusion

Nous avons mesuré les vitesses d'attaque chimique, elles sont constantes pour le même oxyde dans tous les cas étudiés (plasma ou thermique). L'expérience n'est pas suffisamment sensible pour nous permettre d'approfondir le phénomène d'inhomogénéité soupçonné dans nos couches de silice obtenus en anodisation plasma, à partir des expériences d'absorption infrarouge et X-rasants. Nous pouvons dire que ces oxydes sont homogènes à l'échelle macroscopique. Les oxydes thermiques et anodiques ont des vitesses similaires qui tendent à confirmer l'hypothèse qu'à cette échelle, ils semblent identiques c'est à dire ont la même densité. Nous avons, en effet, trouvé le même indice pour ces deux types d'oxydes. De plus, les oxydes minces plasmas réalisés sans polarisation du substrat (pendant la croissance) semblent être plus

denses. Tous ces oxydes ont une vitesse d'attaque chimique plus faible que dans le cas des oxydes thermiques.

IV MESURES ELECTRIQUES

IV.1 Introduction

Pour que la qualité électrique d'un oxyde soit bonne (c'est à dire utilisable en microélectronique), l'oxyde doit présenter peu de charges fixes dans l'oxyde et d'états à l'interface SiO₂/Si.

Les oxydes de silicium réalisés en oxydation thermique par exemple, [7], [8] ou par dépôt plasma, [7], [9] ont fait l'objet de nombreuses études électriques. Par contre, relativement peu d'auteurs se sont intéressés aux propriétés électriques de la silice réalisée en anodisation plasma et la plupart de ces auteurs ont effectué un recuit haute température avant de tester électriquement les oxydes [10], [11]. Ainsi, Choksi a recuit ses oxydes à 800°C et Carl a fait un dépôt de polysilicium (pour former la capacité MOS) à 850°C (revenant à recuire l'oxyde à cette température). Ils obtiennent des densités de charges fixes de l'ordre de 10¹¹ à 5.10¹¹ cm⁻² et des densités d'états d'interface de l'ordre de 5.10¹⁰ à 10¹¹ eV⁻¹cm⁻². Mais, un recuit à ces températures n'a plus une signification d'oxydes basse température. D'autres auteurs ont réalisé des anodisations à 600°C [12] et ils sont obtenus des densités de charges fixes de l'ordre de 10¹¹ cm⁻². Peu de chercheurs ont réalisé des oxydes très basses températures et Kennedy [13] est un des rares à avoir testé électriquement ces oxydes sans recuit, effectués vers 120°C. Il obtient des densités d'états d'interface de l'ordre de 8.10¹¹ eV⁻¹cm⁻² et si il recuit son échantillon, vers 400°C sous forming gaz pendant 30 minutes, la valeur devient faible et est de l'ordre de 10¹⁰ eV⁻¹cm⁻² mais il n'a pas fait de mesures sur les charges fixes.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques de nos oxydes réalisés en anodisation plasma. Ainsi, dans un premier temps, nous caractériserons nos oxydes électriquement par des mesures classiques C(V) et I(V). Notre but sera de qualifier nos oxydes électriquement de façon à rendre compte de la qualité c'est à dire du nombre de charges fixes et d'états d'interface. Enfin, des mesures de fluorescence X seront réalisées afin de connaître le degré, si il existe, de contaminations de nos oxydes.

IV.2 Mesures électriques

1) Introduction

Les mesures électriques permettent d'accéder aux défauts microscopiques se trouvant dans les oxydes (pièges, charges fixes) ou à l'interface Si/SiO₂ (états d'interface). Nous avons caractérisé nos oxydes plasmas par des mesures de capacité-tension (C(V)) et de courant-tension (I(V)).

2) Méthodes de mesure

Nous avons utilisé des méthodes de mesures classiques, abondamment décrites dans la littérature [14], [15].

a) Caractérisations C(V) haute et basse fréquences

Les mesures C(V) sont réalisées en superposant à une polarisation continue (V_g) sur la grille, un signal alternatif de faible amplitude. Les mesures s'effectuent depuis l'inversion vers l'accumulation. Lorsque les mesures sont réalisées à haute fréquence, nous pouvons considérer que les porteurs majoritaires répondent instantanément à toute variation de la polarisation. Dans un premier temps nous présentons les paramètres extraits de cette mesure C(V) à haute fréquence (C(V)_{hf}).

Les porteurs minoritaires ont un temps de réponse plus long. L'acheminement des porteurs minoritaires à la surface du semi-conducteur et la formation de la couche d'inversion qui en découle dépendent de la fréquence du signal alternatif. La couche d'inversion se forme uniquement à basse fréquence.

A partir de la mesure de l'admittance de la capacité MOS ($Y = G_m + j\omega C_m$ où G_m et C_m représentent respectivement la conductance et la capacité mesurées) en fonction de la tension de grille, en haute fréquence, on extrait les informations suivantes :

- l'épaisseur de l'oxyde (e_{ox}) est calculée à partir de la valeur moyenne de la capacité mesurée dans la zone d'accumulation :

$$e_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \text{Surf}}{C_{ox}}$$

- le dopage du substrat (N_{sub}) supposé uniforme est calculé à partir de C_{ox} et

C_{min} :

$$C_{\text{min}} = \frac{\epsilon_{\text{ox}} \text{Surf}}{e_{\text{ox}} + \frac{\epsilon_{\text{ox}}}{\epsilon_{\text{si}}} W_{\text{max}}} \quad \text{où} \quad W_{\text{max}} = \left[\frac{4\epsilon_{\text{si}} kT}{q^2 \cdot N_{\text{sub}}} \ln \left(\frac{N_{\text{sub}}}{n_i} \right) \right]^{1/2}$$

W_{max} est l'épaisseur maximale de la zone déplétée dans le semi-conducteur. Les paramètres k , n_i et q représentent respectivement la constante de Boltzman, la concentration de porteurs intrinsèques et la charge élémentaire de l'électron. L'équation déterminant C_{min} se résout alors par une méthode itérative dans le domaine de l'inversion.

- la capacité (C_{fb}) et la tension de bande plate (V_{fb}) sont déterminées à un potentiel de surface $\Psi_s = 0$.

- la capacité (C_{mg}) et la tension à mi-gap (V_{mg}) sont déterminées à un potentiel de surface $\Psi_s = \phi_f$.

- la tension de forte inversion V_{th} est déterminée pour $\Psi_s = 2\phi_f$.

- la différence de travail d'extraction métal semi-conducteur ϕ_{ms} .

- la densité de charge de l'isolant (Q_f) est calculée selon :

$$Q_f = -C_{\text{ox}} (V_{\text{fb}} - \phi_{\text{ms}}) / \text{Surf.}$$

(avec ϕ_f correspondant au potentiel du niveau de Fermi défini tel que :

$$E_f - E_{\text{intrinsèque}} = q\phi_f).$$

La caractéristique $C(V)$ basse fréquence ou quasistatique s'obtient en appliquant pour chaque valeur de la polarisation de la grille V_g une rampe en tension de vitesse dV/dt faible. Le condensateur MOS est alors placé dans des conditions d'équilibre thermique c'est à dire telle que la relation suivante soit vérifiée : $\tau \frac{d\Psi_s}{dt} \ll 1$

où τ est la constante de l'échange de charge le plus lent dans la structure. Ces conditions sont réunies quand :

$$1\text{mV/s} < \frac{dV_g}{dt} < 100\text{mV/s}$$

Nous mesurons alors un courant de déplacement "I" directement proportionnel à la capacité à l'équilibre ou basse fréquence C_{bf} de la structure MOS. A chaque V_g , on a :

$$I(V_g) = C_{\text{bf}}(V_g) \frac{dV}{dt}$$

En comparant les courbes haute et basse fréquences [16], on extrait la capacité due aux états d'interface selon :

$$C_{it} = qD_{it} = C_{ox} \left(\frac{C_{bf}}{C_{ox} - C_{bf}} - \frac{C_{hf}}{C_{ox} - C_{hf}} \right)$$

b) Caractérisations $I = f(V_g)$:

Nous utilisons une méthode classique d'injection de porteurs depuis la grille. Le courant tunnel traversant est mesuré pour des polarisations de grille croissante (rampe de tension en escalier). Pour un oxyde de bonne qualité (bon isolant), on obtient une caractéristique courant tension qui vérifie la relation de Fowler-Nordheim [17] :

$$J_{FN} = CE_{ox}^2 \exp\left(-\frac{B}{E_{ox}}\right)$$

où E_{ox} est la valeur du champ électrique dans l'oxyde. Pour une injection depuis la grille, B et C sont définis comme suit :

$$B = \frac{4}{3} \frac{(2m_{ox}^*)^{1/2}}{qh} \phi_b^{3/2} = 68.3 \left(\frac{m_{ox}^*}{m_0} \right)^{1/2} \phi_b^{3/2} \quad (\text{MV/cm})$$

$$C = \frac{q^3 m_0}{16\pi^2 h m_{ox}^* \phi_b} = 1.54 * 10^{-6} \left(\frac{m_0}{m_{ox}^*} \right) \frac{1}{\phi_b} \quad (\text{A/V}^2)$$

Avec ϕ_b la hauteur de barrière entre l'électrode injectante et la silice
 m_0 la masse de l'électron au repos et m_{ox}^* la masse effective des électrons dans l'oxyde.

Weinberg [18] a montré que la meilleure répartition de l'effet tunnel dans une couche d'oxyde correspondait à une relation de dispersion du vecteur d'onde de type parabolique, donc une masse effective égale à la moitié de la masse de l'électron ($m_{ox}^* = 1/2 m_0$).

3) résultats

Nos oxydes ont été caractérisés par mesures C(V) (haute et basse fréquences) et I(V) sur des capacités MOS. Les oxydes sont recouverts d'une couche d'aluminium (réalisée dans un évaporateur à travers un masque) d'une épaisseur d'environ 300 nm. La surface des plots utilisés est soit de 0.166 mm² (oxyde mince) soit de 0.785 mm² (oxyde anodique). La face arrière est désoxydée (pour enlever l'oxyde natif) puis une

couche uniforme d'aluminium est déposée afin d'assurer un bon contact électrique (résistance série faible).

a) Mesures $C(V)$

Nous avons mesuré à la fois des oxydes plasmas minces (5-8 nm) et des oxydes plasmas plus épais (anodiques : qq 10 nm). Les figures V.18 et V.19 montrent des courbes typiques de $C(V)$ haute fréquence obtenues dans le cas d'un oxyde mince plasma (flottant) de 8 nm d'épaisseur et dans le cas d'un oxyde anodique de 70 nm d'épaisseur. Les courbes expérimentales présentent une pente moins abrupte que la courbe idéale et montre un décalage de plusieurs volts correspondant respectivement à un nombre important de densité d'états d'interface et de charges fixes. Ici, ce que nous traitons comme densité de charges fixes est en réalité la globalité des charges électriquement actives dans l'oxyde, exceptés les états d'interface.

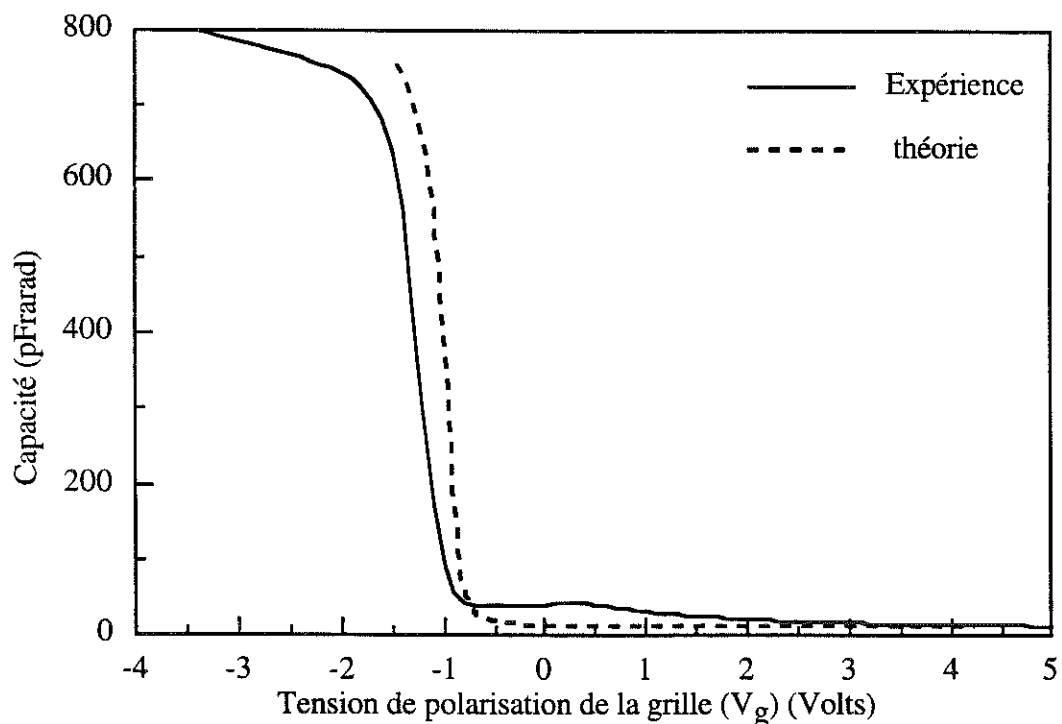


Figure V.18: $C(V)$ haute fréquence typique obtenue pour un oxyde plasma (conditions plasmas : 800W 320°C V_f 1mT) de 8 nm d'épaisseur.

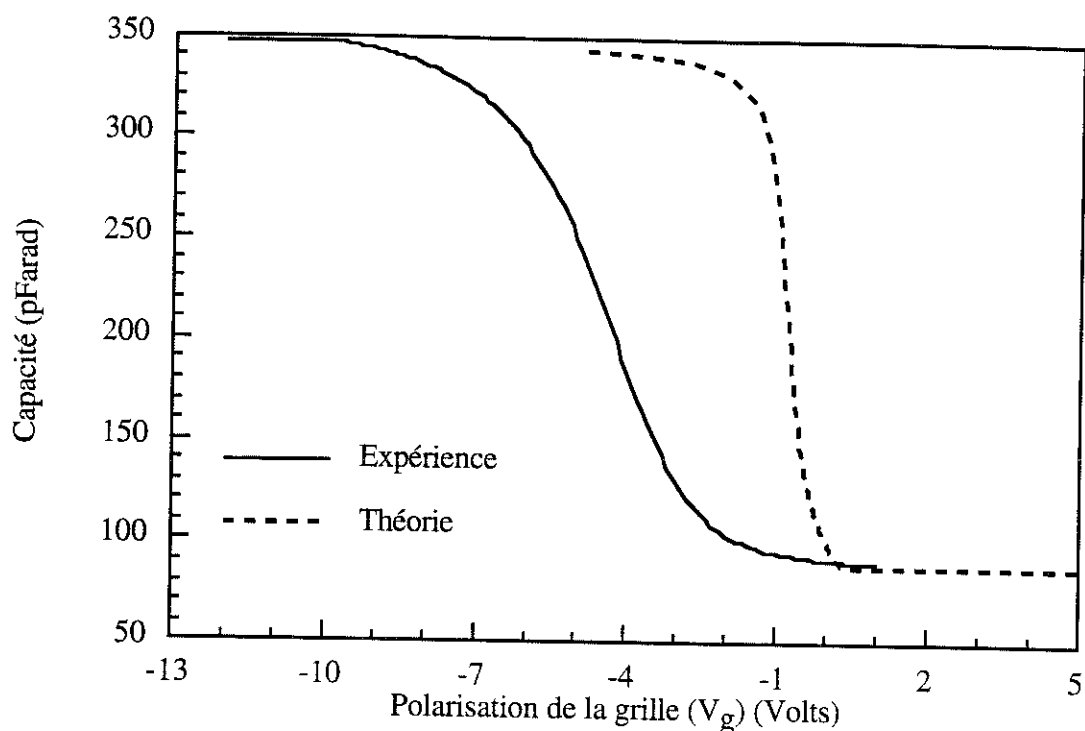


Figure V.19 : C(V) haute fréquence typique obtenue pour un oxyde anodique (conditions plasmas : 375W 315°C (V=+30V au départ du plasma) $j=3.8 \text{ mA/cm}^2$ 1mT) de 70 nm d'épaisseur .

A partir de plusieurs mesures sur différents échantillons et différentes capacités, nous réalisons une moyenne des résultats obtenus, ils sont résumés dans le tableau suivant :

	Oxydes minces (5-8 nm)	Oxydes anodiques (60-70 nm)
$Q_f (\text{cm}^{-2})$	$(1-3) \times 10^{12}$	$(1-2) \times 10^{12}$
$N_{it} (\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2})$	10^{12}	$(2-3) \times 10^{12}$

Par contre, après un recuit forming gaz (90% N_2 et 10% H_2) à 450°C pendant 30 minutes après évaporation de la couche de l'aluminium, l'oxyde présente des qualités électriques nettement meilleures. En effet, les courbes C(V) montrent un décalage de la tension de bande plate plus faible et une pente plus raide que dans le cas des mêmes oxydes n'ayant pas subi de recuit, les charges fixes (Q_f) et les états d'interface (N_{it}) sont donc, après recuit, plus faibles. N_{it} a été calculé plus précisément en réalisant une mesure C(V) à haute et à basse fréquence, sa valeur est remarquablement faible (figure V.20). D'autre part, les oxydes minces ont été recuits pendant 15 secondes à

1000°C avant l'évaporation d'aluminium, l'oxyde obtenu est de meilleure qualité qu'avant recuit (figure V.21). Nous avons constaté que si nous réalisons un recuit forming gaz à 450°C sur des oxydes aussi minces (5-8 nm), après avoir déposé l'aluminium, nous n'arrivons pas à obtenir une mesure C(V) correcte, l'oxyde ne semble pas se comporter du tout comme un isolant (fuites importantes). En fait, le recuit doit provoquer une légère diffusion de l'aluminium dans l'oxyde et le rendre faiblement conducteur. Nous semblons être sensibles à ce phénomène quand les couches de silices sont très faibles (quelques nanomètres d'épaisseur).

Les résultats moyennés sur différents échantillons et capacités, après recuit, sont les suivantes :

	Oxydes minces (5-8 nm) + recuit flash 1000°C	Oxydes anodiques (60-70 nm) + recuit forming gaz à 450°C après évaporation de l'aluminium
Q_f (cm ⁻²)	(1-2) x 10 ¹¹	(5-6) x 10 ¹¹
N_{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)	(1-2) x 10 ¹¹	(1-2) x 10 ¹¹

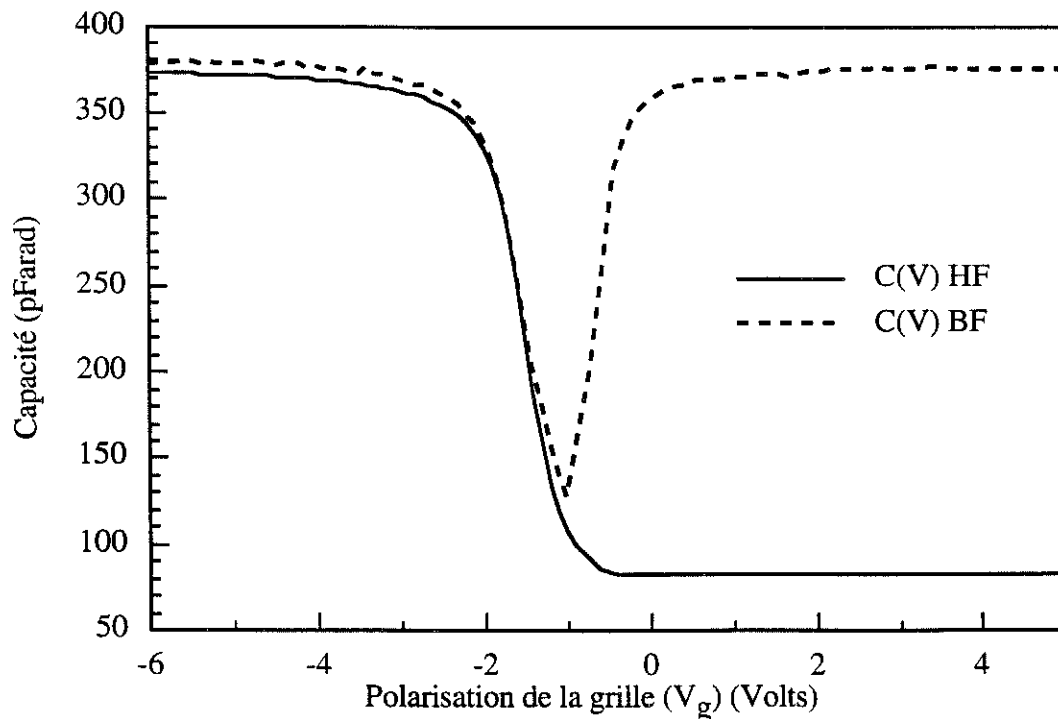


Figure V.20 : C(V) haute et basse fréquences typique obtenue pour un oxyde anodique (conditions plasmas : 375W 315°C (V=+30V au départ du plasma) j=3.8 mA/cm² 1mT) de 70 nm d'épaisseur ayant subi un recuit de 450°C sous forming gaz à 450°C pendant 30 minutes .

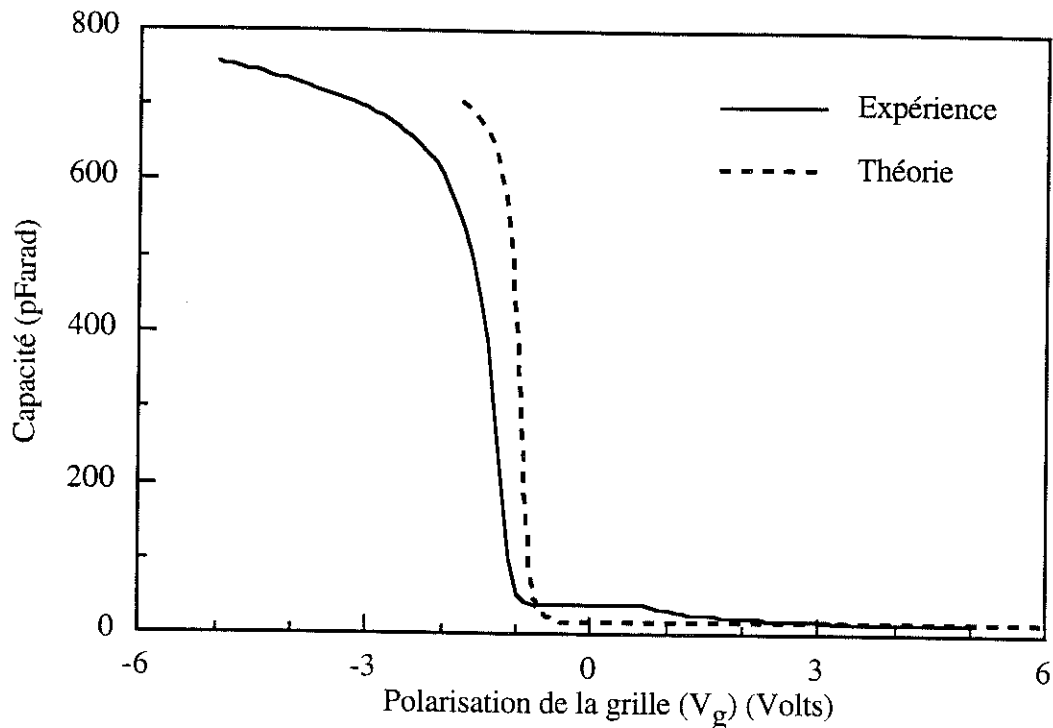


Figure V.21: C(V) haute fréquence typique obtenue pour un oxyde plasma (conditions plasmas : 800W 320°C V_f 1mT) de 8 nm d'épaisseur ayant subi un recuit flash pendant 10secondes à 1000°C.

b) Mesures I(V)

Les mesures I(V) ne reproduisent pas la loi de Fowler-Nordheim. Le courant atteint 0.5 A/cm² pour des champs appliqués de l'ordre de seulement 3.5 MV/cm ce qui est extrêmement élevé pour des oxydes. Le courant est typiquement de 9×10^{-25} A/cm² dans le cas d'un oxyde thermique pour le même champ appliqué (correspondant à une hauteur de barrière entre l'électrode injectante et la silice de l'ordre de 3.0 eV) et de 10^{-15} A/cm² pour un champ de 5MV/cm. Les oxydes de silicium obtenus par croissance plasma semblent "fuir", et ce même dans le cas d'un oxyde épais de 70 nm.

4) Discussion et conclusion

Les oxydes plasmas ont des charges fixes et états d'interface importants, ils peuvent être cependant nettement améliorés en réalisant un recuit sous forming gaz à 450°C. Malheureusement, des mesures I(V) nous montrent que ces oxydes ne semblent pas se comporter véritablement comme de très bons isolants malgré une apparence correcte avec les courbes C(V). Nous soupçonnons que nos oxydes plasmas sont contaminés par diverses pollutions pouvant venir du réacteur lui-même. En effet, ce dernier ne provoquerait-il pas des contaminations métalliques pendant les croissances

de l'oxyde de silicium? Effectivement, nous avons constaté que l'intérieur du réacteur avait tendance à se détériorer (effritage de la couche de nickel à l'intérieur du réacteur).

IV.3 Analyse des couches d'oxydes par mesures de fluorescence X

Les résultats I(V) nous ont fait douter des qualités parfaitement isolantes de nos couches d'oxyde. Seraient-elles contaminées par les divers matériaux constituant le réacteur pendant la croissance plasma? Ainsi, nous avons entrepris de faire analyser la constitution de nos couches par mesures de fluorescence X . Cette étude a été réalisée par C. D'Assenza et F. Tardif au Leti (CENG/Grenoble).

Les résultats obtenus prouvent que nos oxydes plasmas sont pollués (tableau V.6). Les pollutions sont, de type principalement métallique : Cr, Fe, Ni, ... qui sont les constituants du réacteur (porte-substrat, aimants, paroi du réacteur, antennes...). Nous nous attendions à ce résultat dans la mesure où les parois du réacteur se sont détériorées.

Atomes	Proportion à la surface de la silice
chlore	0.30 %
Potassium	0.22 %
Titane	0.37 %
Chrome	0.49 %
Fer	0.5 %
Nickel	0.14 %
Cuivre	0.06 %
Zinc	0.10 %
Tungstène	0.09 %

Tableau V.6 : résultats (valeurs moyennes) des divers constituants de nos oxydes.

IV.4 Conclusion

Nous avons obtenu de bonnes caractéristiques C(V) pour nos oxydes plasmas après avoir effectué un recuit sous forming gaz pendant 30 minutes à 450°C . En effet, les charges fixes et les états d'interface sont faibles (de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} et $10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectivement). Ces résultats sont tout à fait acceptables technologiquement. A ce jour, il reste un problème de contaminations métalliques

important qui est dû au réacteur lui-même (pendant la croissance de la couche de silice). En effet, des mesures $I(V)$ nous montrent des capacités "fuiteuses". Ce résultat est confirmé par des analyses de fluorescence X qui ont permis de mettre en évidence le taux de pollution et les différentes espèces présentes dans nos couches de silice. Pour diminuer ces problèmes de contaminations, il faudrait nettoyer, voire décaper le réacteur ce que nous n'avons pas eu le temps de faire dans ce travail. Mais, il faudrait certainement prévoir une autre solution afin de résoudre ces problèmes de contaminations métalliques et déposer un revêtement en silice, par exemple, sur les parois serait peut-être une solution car dans ce cas, les parois métalliques du réacteur ne seraient pas pulvérisées puisque la silice servirait d'écran. Il y aurait néanmoins une pulvérisation de la silice, un phénomène moins gênant mais qui peut induire un dépôt de silice pendant un procédé de croissance plasma. Une étude plus complète serait donc à envisager en vue de diminuer le problème des contaminations métalliques et de voir si un écran en silice permettrait de résoudre les problèmes tout en conservant uniquement un phénomène de croissance pendant le plasma d'oxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V

- [1] R.W. James, **The Optical Principles of the Diffraction of X-rays** (Bell and sons, London, 1958)
- [2] Luc Ortega, Thèse, Université J. Fourier, Grenoble I (1993)
- [3] L. Névoit et P.Croce, Rev. Phys. Appl. **15**, 761 (1980)
- [4] M. Brunel et B. Gilles, Colloque de physique colloque **C7, suppl. au n°10**, 50 (1989)
- [5] B. Gilles, Thèse, Université J. Fourier, Grenoble I (1989)
- [6] R.A.B. Devine, Trans. Mat. Res. Soc. Jap. **8** , 165 (1992) .
- [7] H. Lorenz, I. Eisele, J. Ramm, J. Edlinger et M. Bühler, J. Vac. Sci. Technol. **B9** 208 (1991)
- [8] D.A. Buchanan et D.J. DiMaria, J. Appl. Phys. **67**, 7439 (1990)
- [9] S. W. Hsieh, G.Y. Chang et S.C.Hsu, J. Appl. Phys. **74**, 2638 (1993)
- [10] D.A. Carl, D.W. Hess, M.A. Lieberman, T.D. Nguyen et R.Gronsky, J. Appl. Phys., **70**, 3301 (1991)
- [11] A.J. Choksi, R.Lal et A.N. Chandorkar, Solid-State Electronics **34**, 765 (1991)
- [12] B. Vuillermoz, A. Straboni et A. Vareille, **Insulating Films on Semiconductors**, (Elsevier, Amsterdam, 1983) p.234
- [13] G.P. Kennedy, S. Taylor, W. Eccleston et M.J. Uren, Microelectronics Journal, **25**, 485 (1994)
- [14] E.H. Nicollian et J.R. Brews, **MOS Physics and Technology**, (Wiley, New york, 1982)
- [15] S.M.Sze, **Physics of Semiconductor Devices**, (Wiley, New York, 1981)
- [16] M. Kuhn, Solid State Electronics, **13**, 873 (1970)
- [17] M. Lenzlinger et E.H. Snow, J. Appl.Phys. **40**, 278 (1969)
- [18] Z.A. Weinberg, J. Appl. Phys., **53**, 5052 (1982)

CHAPITRE VI :

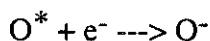
**BILAN DES RESULTATS OBTENUS
ET ANALYSE DES PROPRIETES
PHYSIQUES DE NOS COUCHES
D'OXYDE DE SILICIUM**

I INTRODUCTION

Après un rappel sur les connaissances de la structure de la silice cristalline et amorphe abordées jusqu'à présent, nous ferons une synthèse des résultats, obtenus dans ce travail, de la silice anodique et thermique à partir des différentes méthodes physiques de caractérisations que nous avons utilisées (infrarouge, ellipsométrie, vitesse d'attaque chimique et réflectométrie X sous incidence rasante). Cette synthèse permettra de nous intéresser particulièrement à la structure de la silice et ainsi nous tenterons d'en déduire physiquement certaines propriétés de nos oxydes et de comparer la silice obtenue par croissance plasma à celle obtenue par oxydation thermique. Mais en toute première partie, nous résumerons l'essentiel de nos expériences obtenus sur les cinétiques d'oxydation anodique.

II L'OXYDATION ANODIQUE

L'ensemble des résultats que nous avons obtenu confirme l'hypothèse que l'oxydation anodique consiste en une diffusion des ions O^- à travers l'oxyde croissant vers l'interface SiO_2/Si . Il est donc supposé que les atomes d'oxygène neutres, présents dans le plasma, piègent des électrons liés à la surface de l'oxyde pour devenir l'espèce diffusante oxydante :



La polarisation positive du substrat sert donc à attirer les électrons à la surface de l'oxyde croissant et donne lieu à une diffusion des ions O^- assistée champ à travers l'oxyde amorphe.

Nous avons démontré que la cinétique d'oxydation suit bien le modèle de Peeters et Li [1] qui considère l'existence d'une diffusion des ions O^- assistée champ et d'un terme de "perte" ou de relaxation. Ce terme de relaxation tient compte de la perte d'une fraction des O^- (les ions O^- perdent leur électron) lors de leur diffusion à travers l'oxyde croissant. Nous avons trouvé que le courant des espèces négatives qui passe dans l'oxyde lors de la croissance assistée par champ électrique (le champ appliqué étant de l'ordre de 5 - 9 $MV.cm^{-1}$) est principalement un courant d'électrons, le courant des ions O^- étant environ 100 fois plus faible.

Nos résultats de cinétique d'oxydation sont en assez bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs (voir par exemple, tableau III.4 du chapitre III). Cependant nous avons démontré que, tout en travaillant dans des conditions d'oxydation à courant constant, il existe un régime au début de l'oxydation pendant laquelle l'épaisseur de

l'oxyde croit à courant constant sans que nous soyons obligés de varier la polarisation du substrat et ce jusqu'à des épaisseurs d'oxyde de 10-15 nm environ. Aucun autre auteur ne semble avoir abordé ce sujet. Nous n'avons pas d'explication claire de l'origine du phénomène, nous rappelons simplement que les photons ultraviolets énergétiques (énergie par photon supérieure à l'énergie de la bande interdite de la silice (9 eV)) sont absorbés dans l'oxyde de cette épaisseur avec une création simultanée des porteurs (paires électrons / trous) dans les bandes de conduction et de valence. Il nous semble raisonnable de conclure que la couche de 15 nm est fortement conductrice, elle ne se comporterait pas comme un diélectrique isolant mais plutôt comme un conducteur. Le courant électronique dominant passerait donc sans augmentation évidente de la polarisation et dans ce régime, garder le courant ionique constant nécessiterait une augmentation de la tension appliquée (polarisation). Par contre, le courant étant dominé par les électrons, il est impossible de suivre l'évolution du courant ionique.

III PRESENTATION DE LA STRUCTURE DE LA SILICE AMORPHE

III.1 Introduction

La structure atomique d'un composé cristallin est très bien définie notamment en ce qui concerne les longueurs et les angles de liaisons et l'arrangement du réseau à longue distance ($r > 10 \text{ \AA}$). Par exemple, dans la structure cristalline SiO_2 (le quartz), les longueurs des liaisons Si-O et les angles de liaison Si-O-Si et O-Si-O ont été déterminées avec une grande précision, respectivement de l'ordre de 0.003 \AA , 0.2° et 0.2° . Au contraire dans le cas de la silice amorphe, en règle générale, nous n'avons pas d'ordre (par terme d'ordre, nous sous-entendons que la position de chaque atome du réseau (Si ou O) est bien défini par un simple vecteur de translation) à courte ou à moyenne distances ($5\text{\AA} < r < 10\text{\AA}$). Nous ne pouvons connaître les dimensions (longueurs de liaison, angles de liaison) que par des valeurs moyennes les plus "probables". La probabilité de trouver un atome d'oxygène en fonction de la distance Si-O mesurée dans le cas d'un réseau cristallin et d'un réseau amorphe de SiO_2 est décrite sur la figure VI.1. Cette figure montre bien la difficulté à laquelle nous sommes confrontés si nous essayons d'appliquer les concepts des réseaux cristallins au cas de l'amorphe [2].

Que peut-on faire pour avoir une idée de la structure interne d'un réseau amorphe ? Sur le plan théorique, nous pouvons raisonnablement extrapoler nos connaissances de la structure cristalline à l'état amorphe. Expérimentalement, nous

devons réaliser le plus grand nombre de caractérisations possibles (absorption infrarouge, spectroscopie Raman, diffraction des rayons ou neutrons, ...) et essayer d'en extraire des valeurs nous permettant d'avancer quelques hypothèses sur la structure et des changements dans la structure.

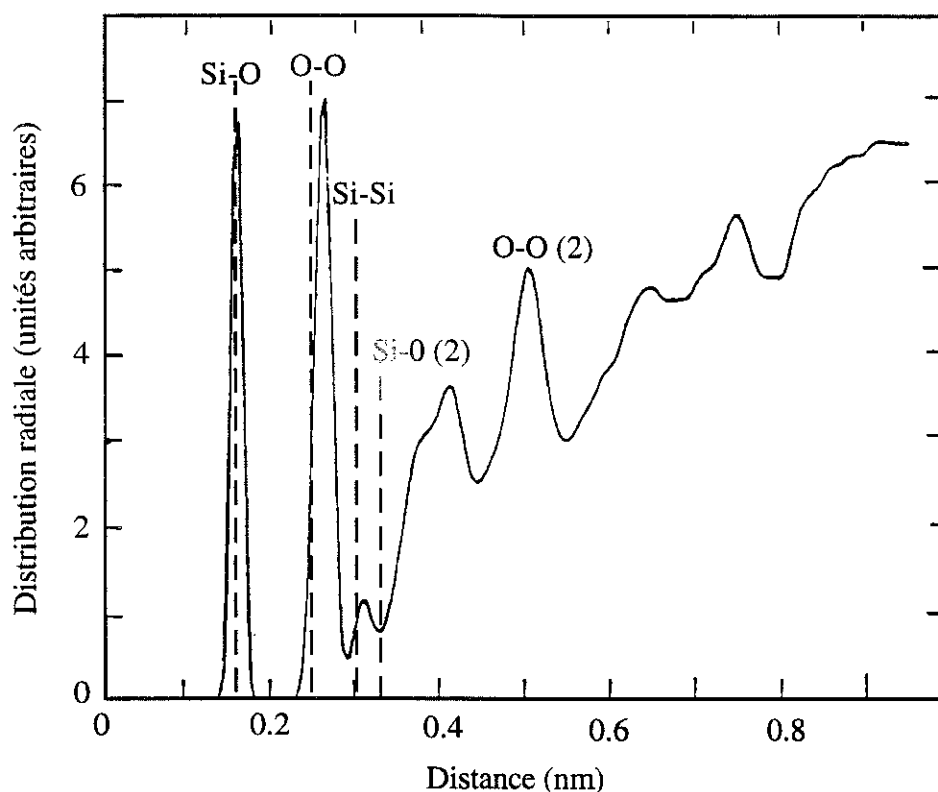


Figure VI.1 : Positions des différentes distances entre les atomes dans le SiO_2 cristallin (le quartz) (fonctions deltas, pics en pointillés) et SiO_2 amorphe (la courbe en trait continu).

III.2 : Le SiO_2 cristallin

Le SiO_2 cristallin existe sous différentes variétés allotropiques dites "polymorphes" (même composition chimique mais avec des arrangements atomiques différents) : le quartz α et β , la coésite, la trydimite.... La structure de base du SiO_2 cristallin est un tétraèdre SiO_4 . Chaque atome de silicium se situe au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres sont reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets d'oxygènes. La distance Si-O ($d_{\text{Si-O}}$) est typiquement de l'ordre de 0.152-0.169 nm et l'angle O-Si-O est l'angle tétraédrique de 109.18° [3]. L'angle θ (Si-O-Si) varie d'une structure à une autre (figure VI.2) et il a été constaté qu'il existait un rapport entre θ et $d_{\text{Si-O}}$: quand θ augmente alors $d_{\text{Si-O}}$ diminue. La

condition qui minimise l'énergie par liaison Si-O implique que l'angle Si-O-Si soit de 144° [4].

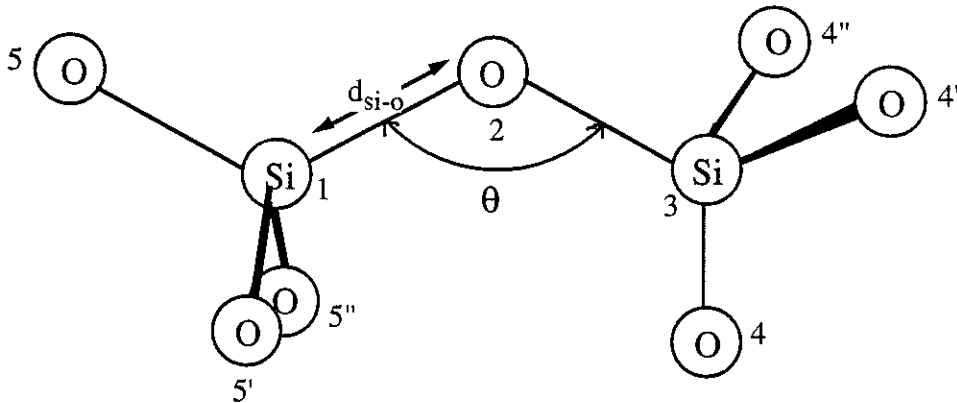


Figure VI.2 : Unité structurale Si_2O_7 de SiO_2 avec l'angle entre les deux tétraèdres variables

La continuité du réseau nécessite que les tétraèdres soient reliés entre eux par les atomes d'oxygène et forment des structures fermées. Une formation de liaison en anneaux est souvent constatée pour les systèmes à liaisons covalentes ou partiellement covalentes (exemple : SiO_2). Un exemple d'anneaux à 4 membres est montré sur la figure VI.3. Il est à noter que l'angle de liaison pour un anneau plan à 4 membres est d'environ 160° . Puisque cet angle est plus grand que l'angle qui permet de minimiser l'énergie par liaison, l'anneau aura tendance à subir une déformation "torsionnelle" qui permettra de réduire l'angle vers 144° et ainsi diminuer l'énergie. Les polymorphes de SiO_2 se distinguent par des anneaux de taille différente (résumé dans le tableau VI.1) [5].

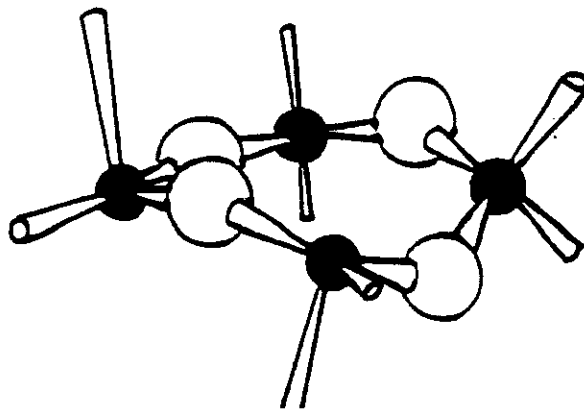


Figure VI.3 : Exemple d'un anneau à 4 membres. Les cercles pleins correspondent aux atomes de silicium et les cercles vides aux atomes d'oxygène. L'anneau s'est déformé pour réduire l'angle de liaison Si-O-Si.

Phase	Symétrie	paramètres d'une cellule unitaire	distance Si-O (nm)	distance O-O (nm)	Angle de liaison Si-O-Si	Taille des anneaux (nombre de silicium)	Densité (g/cm ³)
Quartz α basse température	hexagonal [6]	a=0.491 c=0.540	0.161	0.260- 0.267	144°	6, 8	2.65
Quartz β haute température	hexagonal [7]	a=0.501 c=0.547	0.162	0.260	144° (147)	6, 8	2.35
tridymite β haute température	hexagonal [8]	a=0.932 b=1.72 c=8.19	0.158- 0.162	0.263	140-173° (144)	6	2.22-2.27
crystalobalite haute température	cubique [9]	α =0.716	0.158- 0.169	0.253	142-180 (147)	6	2.33
coesite	monoclinique [10]	a=b=0.717 c=1.238 γ =120°	0.160- 0.163	0.260- 0.267	139 (144,153)	4, 6, 8	2.87

Tableau VI.1 : Propriétés structurales de diverses formes de la silice cristalline

Dans ce tableau, nous constatons qu'un changement de phase (ou polymorphe) engendre un changement dans la densité du réseau. Etant donné que l'angle de liaison Si-O-Si moyen ne s'éloigne pas trop de la valeur idéale de 144°, il faut croire que la densification, corrélée à un changement dans la distribution des anneaux, se réalise par une meilleure occupation de l'espace.

Il est raisonnable de croire, à partir des observations sur la structure du SiO₂ cristallin, que la structure en anneaux existera également dans le SiO₂ amorphe.

III.3 : La silice amorphe

On envisage une structure de base qui est la même que dans le cas du SiO₂ cristallin, elle est formée d'un ensemble de tétraèdres SiO₄ reliés entre eux par les atomes d'oxygène. Les tétraèdres seront couplés entre eux sous forme d'anneaux tel que

nous le voyons pour les phases cristallines. L'angle Si-O-Si (θ) peut éventuellement varier dans une large gamme, la structure favorablement la plus stable, c'est à dire l'énergie de liaison la plus faible, correspond à des angles θ compris entre 120 et 180° avec un minimum autour de 144° (figure VI.4) [11], [12]. Une estimation de la distribution d'angles de liaison a été obtenue à partir des mesures de rayons X [12], elle est présentée sur la figure VI.4.

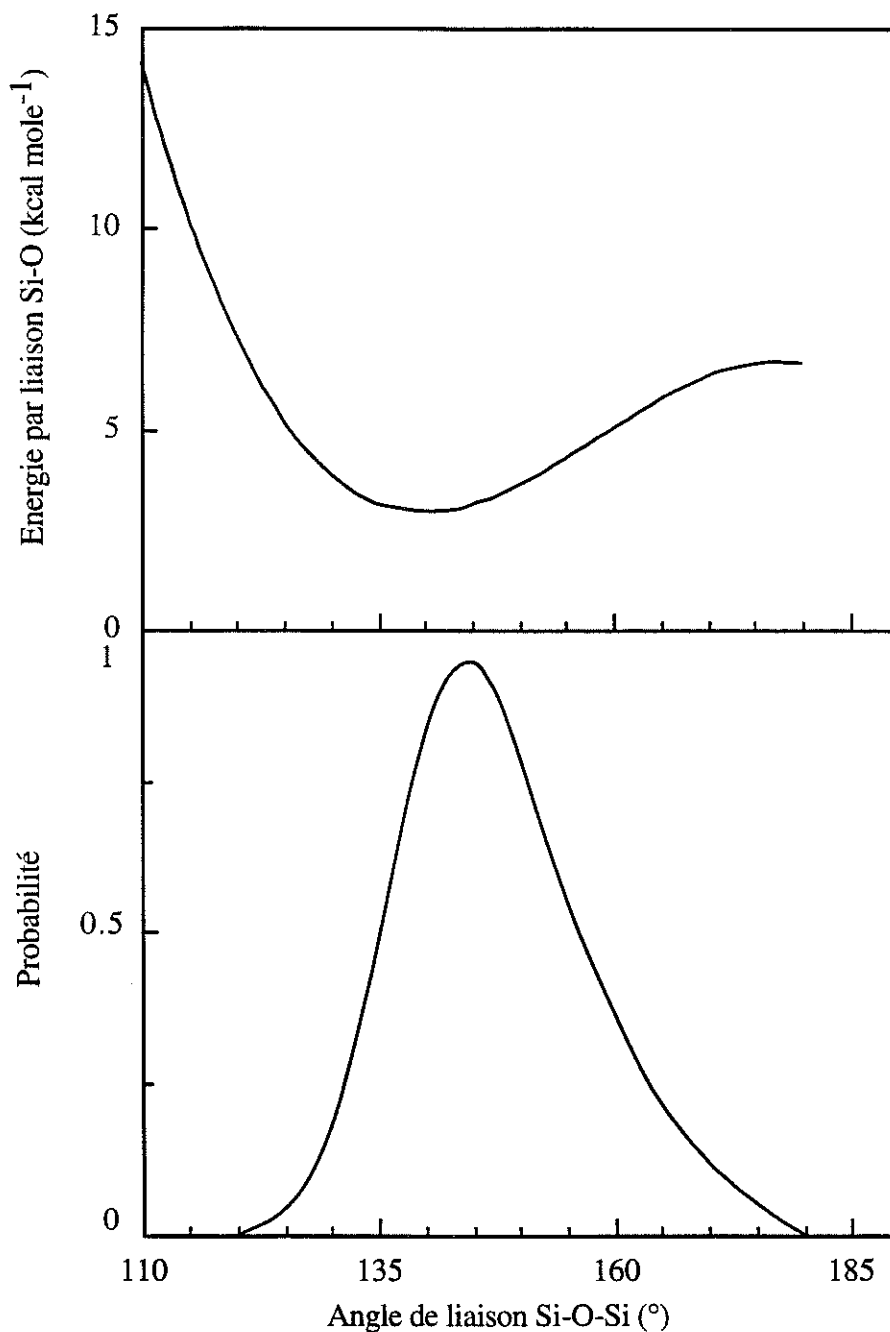


Figure VI.4 : Energie de liaison (calculée) et probabilité (mesurée) [12] en fonction de l'angle de liaison Si-O-Si.

Comment se structure cet ensemble de tétraèdres SiO₄ reliés entre eux ?

Afin d'estimer la distribution des anneaux dans le SiO₂ amorphe, Thathachari et Tiller [13], [14] ont proposé un modèle en utilisant l'approche suivante :

- Ils commencent à bâtir une structure à partir de liaisons aléatoires (random bonding model). Il se trouve qu'il n'est pas possible d'interconnecter toutes les liaisons, ils sont obligés d'évoquer des liaisons insatisfaites (liaisons pendantes), un phénomène qui n'est pas constaté expérimentalement.

- La nécessité d'éviter des défauts et de fermer le réseau induit naturellement la formation d'anneaux (boucles internes fermées). La structure est moins dense que la structure "aléatoire" mais toutes les liaisons sont satisfaites.

- Il existe une interaction (Van der Waals ou Coulombienne) qui limite la distance minimale d'approche de deux oxygènes voisins. Cette distance est prise typiquement à environ 0.29 nm, valeur qui est observée pour une très large gamme de composés cristallins à base de SiO₂. Avoir une distance minimale provoque une restriction des angles de liaison, ainsi, ces angles seraient compris entre 120° et 180°.

- Cette limitation de distance d'approche d'oxygène donne lieu à une courbe de probabilité en fonction de θ qui varie selon la taille des anneaux (figure VI.5).

La structure est donc constituée d'anneaux mais ces derniers sont de taille variable et il n'existe aucune raison, à priori, d'imaginer que des anneaux de toutes les tailles n'existeraient pas simultanément [15]. La seule chose, dont nous sommes certains, est que les anneaux de structure plane ne sont pas favorisés énergétiquement parce qu'en général les angles de liaison θ sont soit supérieurs soit inférieurs à θ_{\min} ($\theta_{\min} = 144^\circ$) (figure VI.4), les anneaux sont donc la plupart du temps déformés (tordus) (figure VI.3) pour que l'angle θ se rapproche de 144° (structure favorisée énergétiquement).

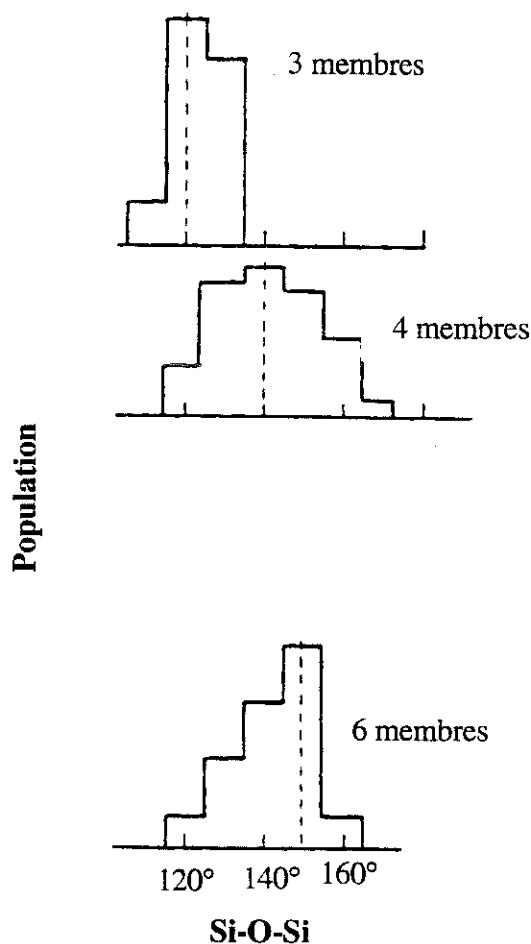


Figure VI.5 : probabilité d'avoir un angle Si-O-Si suivant les tailles d'anneaux (nombre de membres par anneau). Thathachari et Tiller ne tiennent pas compte de la minimisation de l'énergie vers 144°.

Les positions relatives de deux unités adjacentes (tétraèdres) peuvent varier considérablement parce qu'il existe deux possibilités d'orientation. Premièrement, l'angle Si-O-Si peut prendre une valeur entre 120 et 180° et deuxièmement, chaque unité tétraédrique peut prendre toutes les positions possibles formées par la rotation autour de la ligne appropriée Si-O [15] (figure VI.6 [11]). Ceci explique le processus de déformation par "torsion". Quand θ est suffisamment faible, les atomes d'oxygènes 4, 4' et 4'' doivent avoir des positions restrictives dans le but d'éviter les atomes du tétraèdre de gauche (5, 5' et 5'') (voir figure VI.2) et les angles diédraux permis deviendront corrélés avec θ et non issus du hasard. De plus, puisque la silice réelle doit contenir des anneaux complets de liaisons qui connectent les atomes de la droite avec les autres sur la gauche [16], [17], il y aurait alors des restrictions supplémentaires et des corrélations d'angles supplémentaires imposées par les détails de la structure en anneaux. Ces

corrélations augmenteraient avec l'augmentation du nombre d'anneaux réguliers dans le réseau. Jusqu'à présent, les restrictions possibles associées avec les statistiques du réseau ne sont pas connues et une simple condition a été introduite par Thathachari et Tiller [14], comme nous l'avons décrit plus haut, il existe une distance minimale d'approche entre deux oxygènes voisins (steric hindrance).

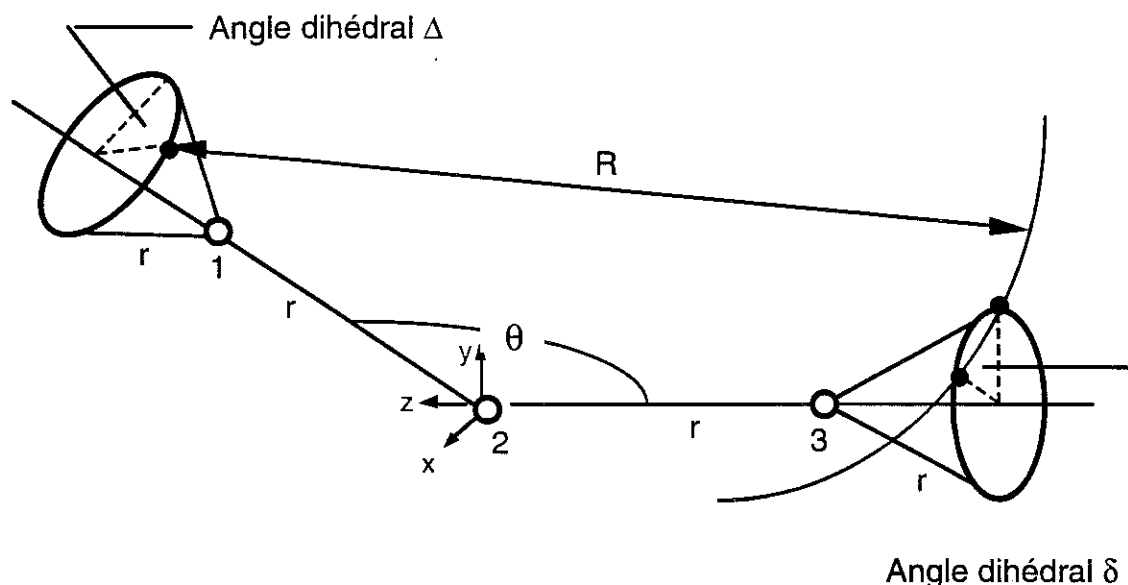


Figure VI.6 : Une construction pour le calcul des effets provoqués par la distance R minimale O-O.

En résumé, nous envisageons la structure interne de la silice amorphe comme composée de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par les sommets d'oxygène et sous forme d'anneaux de tailles différentes. Les polymorphes cristallins (tableau VI.1) se distinguent par des combinaisons d'anneaux différentes (tout en gardant $\theta = \theta_{\min} = 144^\circ$). Pour le SiO_2 amorphe, on peut imaginer une situation similaire où on a également des combinaisons différentes d'anneaux. Ici, par contre, une infinité de polymorphes existe plutôt qu'un nombre limité comme c'est le cas du SiO_2 cristallin. Thathachari et Tiller nous confirme l'hypothèse possible d'une structure en anneaux. Ils ne nous donnent par contre aucune information ou guide sur la distribution des différents types d'anneaux. Leurs résultats confirment que la structure en anneaux est compatible avec un réseau "fermé" (dans le sens des liaisons) et aussi compatible avec une distribution d'angles Si-O-Si centrée à 144°

III.4 Mode de vibration de la silice

Nous insisterons, en premier lieu, sur les modes de vibrations du réseau SiO_2 car l'absorption infrarouge est une méthode que nous avons largement utilisée et donc une grande partie de nos mesures effectuées pour caractériser nos échantillons a été réalisée par cette méthode. Ces mesures nous donneront l'information la plus importante sur la physique de nos couches de silice.

Les vibrations optiques à grande longueur d'onde sont importantes dans l'interaction du cristal avec la lumière. En effet, par exemple, dans le cas d'une chaîne linéaire constituée de deux types de particules ayant une charge égale mais opposée, les atomes d'une catégorie bougent en bloc mais dans le sens opposé aux atomes de l'autre catégorie, donnant lieu à un moment dipolaire oscillant (ce phénomène est totalement absent dans la branche acoustique où les charges opposées bougent en bloc) [18].

Les vibrations optiques sont actives en infrarouge. Les vibrations transverses (TO) sont perpendiculaires à l'onde électromagnétique tandis que les vibrations longitudinales (LO) sont parallèles à l'onde. Ces dernières interagissent donc avec les moments dipolaires. Le mode LO a donc des fréquences de vibration plus élevées que celles du mode TO. Bensch [19] a noté que dans la silice amorphe, il n'existe aucun ordre à longue distance. La similarité du spectre infrarouge de la silice amorphe et cristalline suggère donc que les modes de vibrations sont dominés par des ordres à courtes portées.

Un modèle a été développé pour obtenir les différents modes de vibration de la silice [20], [21]. En effet, Sen et Thorpe [20] ont montré qu'un modèle simple tenant compte des forces centrales entre les plus proches premiers voisins (entre un atome de silicium et un atome d'oxygène) suffisait à reproduire de façon correcte les modes optiques de vibration à haute fréquence. Pour simplifier, dans leur modèle, l'angle de liaison Si-O-Si (θ) est pris constant pour un réseau donné. Les forces non-centrales (force perpendiculaire à la liaison Si-O) ont été négligées, elles sont, en effet, généralement beaucoup plus faibles que les forces centrales (force parallèle à la liaison Si-O) surtout dans le cas des modes à haute fréquence. Ce modèle donne une bonne indication de la position des modes de vibrations. Plus tard, Lehmann, Schuman et Hubner [21] ont repris le calcul en introduisant les forces non-centrales et un terme supplémentaire tenant compte des effets de modifications de charges (terme coulombien). Ils ont pu, ainsi, qualifier non seulement les modes transverses optiques mais aussi les modes longitudinaux. La figure VI.7 montre les paramètres de déplacement utilisés dans le modèle.

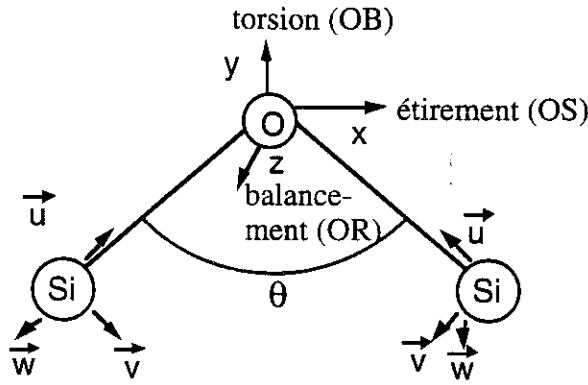


Figure VI.7 : Liaison Si-O-Si avec un angle θ et les déplacements utilisés dans le calcul

Le potentiel à courte portée de type Born est défini comme suit,

$$V_{ij} = \frac{\alpha - \beta}{2} \left[\frac{(u_i - u_j)(R_i - R_j)^2}{\sqrt{(R_i - R_j)^2}} \right] + \frac{\beta}{2} (u_i - u_j)^2 \quad (\text{VI.1})$$

Avec les forces centrale α et non-centrale β .

u_i est le vecteur déplacement et R_i la position de l'atome à l'équilibre.

Si on traite les équations de mouvement, les résultats des différents modes transverses et longitudinaux de vibrations de l'oxygène sont donnés par les équations (VI.2) à (VI.7) respectivement [21] :

$$\omega_{\text{TO}}^{\text{OS}} = \left[\frac{2}{m} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.2})$$

$$\omega_{\text{LO}}^{\text{OS}} = \left[\frac{2}{m} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} + \gamma^{\text{SS}} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.3})$$

$$\omega_{\text{TO}}^{\text{OB}} = \left[\frac{2}{m} \left(\alpha \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.4})$$

$$\omega_{\text{LO}}^{\text{OB}} = \left[\frac{2}{m} \left(\alpha \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta \sin^2 \frac{\theta}{2} + \gamma^{\text{BB}} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.5})$$

$$\omega_{\text{TO}}^{\text{OR}} = \left(\frac{2}{m} \beta \right)^{1/2} \quad (\text{VI.6})$$

$$\omega_{\text{LO}}^{\text{OR}} = \left[\frac{2}{m} (\beta + \gamma^{\text{RR}}) \right]^{1/2} \quad (\text{VI.7})$$

Où m représente la masse de l'atome d'oxygène et θ correspond à l'angle pontant de la liaison Si-O-Si entre les tétraèdres SiO_4 adjacents. Il est généralement supposé que $\alpha \approx 6\beta$. γ^{SS} , γ^{BB} , γ^{RR} sont les forces de Coulomb définies comme :

$$\gamma^{\text{SS}} = \frac{(Z_{\text{OS}}^{\text{T}})^2}{\epsilon_{\infty} \epsilon_0 (2m + M) \rho} \quad (\text{VI.8})$$

$$\gamma^{\text{BB}} = \frac{(Z_{\text{OB}}^{\text{T}})^2}{\epsilon_{\infty} \epsilon_0 (2m + M) \rho} \quad (\text{VI.9})$$

$$\gamma^{\text{RR}} = \frac{(Z_{\text{OR}}^{\text{T}})^2}{\epsilon_{\infty} \epsilon_0 (2m + M) \rho} \quad (\text{VI.10})$$

Où M est la masse atomique du silicium et ρ est la densité de SiO_2 . Z_{OS}^{T} , Z_{OB}^{T} , Z_{OR}^{T} sont les charges électriques reliées aux différents mouvements de l'oxygène. ϵ_{∞} est la constante statique diélectrique électronique relative ($\epsilon_{\infty} = 2.14$) et ϵ_0 est la perméabilité du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$). En règle générale, les termes coulombiens sont traités comme une constante de régression et aucun calcul fondamental de sa valeur n'a été effectué. Le terme Z_{OS}^{T} a été déduit par Schumann à partir de la position des modes TO et LO correspondant et en fixant la densité de la silice. L'échantillon utilisé est un oxyde (déposé par pulvérisation réactive, et non de la silice thermique) d'épaisseur $0.5 \mu\text{m}$ et la valeur de la charge est de -2.40 eV .

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux modes LO et TO associés aux mouvements d'étirement asymétrique de l'oxygène dans le plan de la liaison Si-O-Si et perpendiculairement à la bissectrice de Si-O-Si car ces modes sont beaucoup plus intenses que les autres modes, ils sont donc mieux définis. Par la suite, nous utiliserons ces modes de vibrations, qui sont définis rappelons le par les équations VI.2 et VI.3.

IV BILAN DES RÉSULTATS OBTENUS PAR DIFFÉRENTES CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES SUR LES OXYDES THERMIQUES ET PLASMAS

IV.1 Caractérisations réalisées

Nous avons, au cours de cette étude, utilisé différentes méthodes pour caractériser physiquement nos oxydes (voir chapitres IV et V). Tout d'abord, l'absorption infrarouge que nous avons évoqué ci-dessus, qui a été notre principale méthode de caractérisation, permet d'obtenir des informations microscopiques sur les couches de silice (par exemple, connaître les angles de liaison Si-O-Si reliant les tétraèdres entre eux). Des mesures en ellipsométrie ont été réalisées afin de déterminer l'indice de la silice et nous nous sommes rendus compte de l'incertitude de cette mesure dans le cas de couches de silice très minces. Nous estimons que la détermination de l'indice est fiable à partir d'une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 30 nm, ceci est dommage car pour un échantillon homogène, nous savons que l'indice permet d'accéder à la densité macroscopique [22]. D'autre part, des mesures de vitesse d'attaque chimique (solution contenant 7% d'acide fluorhydrique : "Buffered Etch") permettent d'étudier macroscopiquement l'oxyde et nous renseignent aussi sur la densité de l'oxyde de façon qualitative.

Des expériences de réflectométrie X sous incidence rasante ont été effectuées et nous avons déduit de ces mesures (chapitre V) la sensibilité des différents paramètres macroscopiques caractérisant le système Si/SiO₂. Ainsi, nous avons constaté que si cette méthode est très sensible à la rugosité de surface, il est par contre très difficile de déterminer la rugosité d'interface et nous sommes capables de connaître la densité des couches de silice mais pour des faibles épaisseurs, cette méthode est peu précise.

IV.2 Bilan des résultats

Bilan des résultats

Dans ce paragraphe, nous résumons tous les résultats obtenus avec les différentes méthodes de caractérisations physiques à la fois pour les oxydes de croissance thermiques et plasmas (tableau VI.2).

Type d'oxyde	Température de croissance	Polarisation du substrat (Volts)	Epaisseur d'oxyde (nm)	Mode TO (cm ⁻¹)	Mode LO (cm ⁻¹)	indice de réfraction à $\lambda = 632.8$ nm	vitesse d'attaque chimique (nm/s)	Rayons X Epaisseur (nm)	Rayons X Densité (g/cm ³)
oxyde plasma	100°C	sans (V \emptyset)	5	1060	1242	?	0.8-0.9	5.8	2.38
oxyde plasma	220°C	sans (V \emptyset)	6	1061	1249	?	0.8-0.9		
oxyde plasma	350°C	sans (V \emptyset)	9	1063	1250	?	0.8-0.9		
oxyde plasma	100°C	-30V (continue)	5	1054	1244	?		6.8	2.42
oxyde plasma	100°C	-30V (radiofréquence)	5	1053	1245	?			
oxyde plasma	300°C	+30V (début du plasma)	70	1062	1251	1.465	1.30	70.7	2.22
oxyde plasma	350°C	+30V (début du plasma)	66	1063	1251	1.464	1.20	40.1 (affiné chimiquement)	2.15
oxyde thermique	800°C		5	1066	1256	?			
oxyde thermique	1050°C		5	1070	1257	?			
oxyde thermique	800°C		40	1070	1256	1.470	1.10		
oxyde thermique	1050°C		40	1075	1257	1.463	1.35		2.26±0.01 [26]
oxyde thermique	1050°C		60	1077.5	1257		1.35		

Tableau VI.2 : Bilan des résultats de caractérisations physiques pour les oxydes plasmas et les oxydes thermiques

V DISCUSSION

V.1 Introduction :

Dans ce paragraphe, nous discuterons des résultats obtenus et résumés dans le tableau VI.2 à la fois dans le cas des oxydes de croissance thermique et plasma. Nous évoquerons principalement les résultats des mesures infrarouges, de réflectométrie X en incidence rasante, de vitesse d'attaque chimique et d'ellipsométrie.

La caractérisation physique des oxydes de silicium de croissance thermique sous oxygène sec a fait l'objet de quelques études. En particulier, Lucovsky [23] a caractérisé ce type d'oxyde en absorption infrarouge mais il s'est intéressé uniquement au mode TO. Il a aussi mesuré l'indice de ses oxydes thermiques et en comparant l'indice à la position du mode TO, il observe une relation linéaire entre ces deux variables. Par contre, en absorption infrarouge, peu d'auteurs [24] se sont intéressés au mode LO pour caractériser leur couche.

La caractérisation physique des oxydes de silicium de croissance plasma a été peu étudiée. En effet, à notre connaissance, le mode LO n'a jamais été caractérisé tout comme l'évolution des pics avec l'épaisseur. Il n'a donc pas été constaté que les couches d'oxydes anodiques étaient inhomogènes. Seuls quelques caractérisations du mode TO [25], [26] ont été effectuées mais sans tenir compte des effets géométriques dus à l'épaisseur.

La vitesse d'attaque chimique permet de savoir si un oxyde est plus ou moins dense par rapport à un oxyde de référence (oxyde thermique de 1050°C). En effet, plus la vitesse d'attaque chimique est faible plus l'oxyde est dense (nos mesures, à partir d'un oxyde thermique, nous montrent que l'oxyde de croissance à une température de 800°C est plus dense et sa vitesse d'attaque chimique plus lente que l'oxyde à 1050°C). Malheureusement, nous ne connaissons pas de relation simple entre cette vitesse et la densité de l'oxyde.

Les expériences de réflectométrie X ont été peu étudiées dans le cas des oxydes de silicium. Heald [27] a comparé des oxydes déposés par plasma aux oxydes thermiques, il estime une précision de $\pm 0.01-0.02$ sur la densité pour un oxyde ayant une épaisseur de 50 nm.

Avant de commencer la discussion, nous rappelons que les résultats expérimentaux et théoriques des modes de vibrations TO et LO nous ont permis de déduire que le mouvement du mode TO avec l'épaisseur était du en partie à des effets géométriques alors que le mode LO reste invariant avec l'épaisseur (chapitre IV). Les oxydes sont donc beaucoup plus sensibles aux variations physiques du mode LO et dans tous les cas, pour éviter les incertitudes, la comparaison de la position du pic du mode TO de deux oxydes différents se fera en prenant une même épaisseur d'oxyde.

V.2 Cas des oxydes thermiques :

La discussion sur les propriétés physiques des oxydes thermiques est soutenue par les résultats obtenus dans les chapitres précédents IV et V, auquel nous ferons référence, et résumés dans le tableau VI.2.

Nous nous intéressons dans un premier temps à la densité des oxydes thermiques que nous considérons homogènes. Les déplacements de la position du pic de l'absorption infrarouge peuvent être apparentés à des variations physiques de la structure interne du réseau SiO₂. A partir des données sur de la silice densifiée **plastiquement**, Devine [22] a constaté une variation linéaire de la position du pic du mode TO, $d\omega$, avec la densité :

$$\frac{d\omega}{d\rho} = -93 \text{ cm}^2\text{g}^{-1} \quad (\text{VI.11})$$

Les résultats de Lucovsky [23] sur des oxydes thermiques suivent cette relation, dans la limite des erreurs de mesure.

En observant les données de la figure IV.5, nous estimons un déplacement de la position du pic du mode TO, $d\omega$, d'environ -3.5 cm^{-1} pour un oxyde de croissance à une température de 800°C par rapport à un oxyde de croissance à 1050°C. A partir de l'équation (VI.11), nous obtenons alors, avec l'oxyde réalisé à 800°C, une densité d'environ 1.7% plus importante qu'avec l'oxyde réalisé à 1050°C. D'autre part, les indices de réfraction de ces deux oxydes, mesurés par ellipsométrie à une longueur d'onde de 632.8nm, sont de 1.463 (1050°C) et 1.470 (800°C). L'indice de réfraction varie aussi avec la densité [28] et cette variation a été mesurée sur de la silice densifiée plastiquement, [22] conduisant à la relation :

$$dn/d\rho = 0.20 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \quad (\text{VI.12})$$

Ainsi, nous pouvons déduire de la mesure d'indice de ces deux oxydes, que l'oxyde à 800°C est 1.6% plus dense que l'oxyde à 1050°C. Un contrôle supplémentaire, mais moins précis, sur la différence de densité entre ces deux oxydes peut être réalisé en comparant les fréquences vibrationnelles du mode LO et TO. Ainsi, à partir des équations (VI.2) et (VI.3), nous déduisons que :

$$\frac{m (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{2} = \gamma^{SS} = \frac{(Z_{OS}^T)^2}{\epsilon_{\infty} \epsilon_0 (2m + M)} \rho \quad (\text{VI.13})$$

En faisant l'hypothèse que Z_{OS}^T ne varie pas avec la densité de la silice (en fait nous n'avons aucune idée sur la variation de ce terme de charge), nous avons alors :

$$\frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)_{800}}{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)_{1050}} = \frac{\rho_{800}}{\rho_{1050}} \quad (\text{VI.14})$$

A partir des mesures sur les oxydes thermiques, nous en déduisons une densité de +2.1 % plus grande dans le cas de l'oxyde réalisé à 800°C par rapport à l'oxyde réalisé à 1050°C. Ce résultat est en accord avec les valeurs obtenues par les méthodes de l'indice de réfraction et du déplacement du pic du mode TO. Ce résultat nous permet de conclure que la densité de la silice obtenu par oxydation thermique du silicium augmente quand la température à laquelle a lieu l'oxydation diminue.

Les données du mode TO, dans le cas des oxydes thermiques, montrent (figure IV.5(a)) que les films très minces (< 5nm) seraient d'environ 2.5 % plus denses que les oxydes plus épais et cette différence croit quand l'épaisseur d'oxyde diminue. Malheureusement nous ne pouvons confirmer cette tendance, en effet, à ces épaisseurs, nous sommes incapables de connaître l'indice de réfraction de ces oxydes, nous avons donc une incertitude sur l'épaisseur de l'oxyde. Des tendances similaires sont cependant, suggérées dans des mesures ATR récentes [29] avec des épaisseurs de films comprises entre 0.5 et 3 nm. Ces données soutiennent les hypothèses [30], [31] que près de l'interface Si/SiO₂, l'oxyde est plus dense que dans le volume. L'épaisseur est mesurée par ces auteurs [27], [28] par ellipsométrie en fixant l'indice de la silice.

Nous avons décrit, dans le paragraphe III, la structure de la silice amorphe. Les positions des pics des modes TO et LO (équations (VI.2) et (VI.3)) dépendent de l'angle de liaison θ reliant les tétraèdres SiO₄ entre eux. Nous pouvons donc, à partir des positions obtenues expérimentalement déterminer le maximum de la distribution des angles θ dans le cas des oxydes de croissance obtenus à différentes températures.

En supposant que l'oxyde thermique réalisé à 1050°C sous O₂ sec a une distribution d'angles centrée sur un pic à $\theta = 144^\circ$ [23] et connaissant la position du pic TO, nous pouvons donc calculer les angles de liaisons θ moyens.

Les forces centrales α et non-centrales β sont prises à 600N/m et 100N/m respectivement [21]. Si nous reprenons l'équation (VI.2), nous pouvons déduire θ connaissant α , β , m et ω_{TO} :

$$\theta = 2 \text{Arcsin} \left\{ \left(\frac{\frac{m}{2} \omega_{TO}^2 - \beta}{\alpha - \beta} \right)^{1/2} \right\} \quad (\text{VI.15})$$

Si $\theta = 144^\circ$ la fréquence est alors de 1082 cm^{-1} , correspondant à un oxyde thermique réalisé à 1050°C d'épaisseur 150 nm , nous nous ramènerons donc toujours à cette épaisseur afin d'éliminer les problèmes dus aux effets géométriques. Un oxyde de croissance à 800°C aurait alors un angle moyen de 142° qui est légèrement plus faible qu'un oxyde de 1050°C . Il est intéressant de noter que l'angle diminue de 2° pour un angle de départ de 144° tandis que l'indice n'augmente que de 0.007 pour un indice de 1.463 (c'est à dire une variation trois fois plus faible).

Nous allons déterminer l'angle θ moyen en utilisant le mode LO. Nous devons dans un premier temps, définir la charge effective afin de pouvoir effectuer le calcul de θ . Cette charge est déterminée à partir de la position du pic obtenu dans le cas de l'oxyde thermique à 1050°C , la position du mode LO étant de 1257 cm^{-1} et la densité de 2.206 g/cm^3 . A partir de l'équation (VI.3), nous pouvons en déduire Z_{OS} :

$$Z_{\text{OS}} = \left[\left(\frac{m}{2} \omega_{\text{LO}}^2 - \alpha \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) - \beta \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) \epsilon_{\infty} \epsilon_v \frac{2m + M}{\rho} \right]^{1/2} \quad (\text{VI.16})$$

Nous obtenons une charge Z_{OS} de -2.56 eV .

La position du mode LO, dans le cas de l'oxyde thermique à 800°C est très peu déplacée et est à 1256 cm^{-1} . A partir de cette position et en reprenant l'équation (VI.3), nous pouvons calculer l'angle de liaison θ , les paramètres α , β et Z_{OS} sont connus. Par contre, il faut définir la densité, elle est calculée en utilisant trois méthodes différentes à partir d'une mesure d'indice en utilisant l'équation (VI.12), à partir de la valeur de la position du pic du mode TO en utilisant l'équation (VI.11) ou encore à partir de la position des deux modes TO et LO en utilisant l'équation (VI.14), les valeurs trouvées sont respectivement de 2.241 , 2.244 ou 2.252 . Connaissant tous les paramètres, nous pouvons en déduire l'angle de liaison Si-O-Si, il est trouvé à $\theta = 142 \pm 0.2^\circ$ en prenant les différentes valeurs de la densité obtenue.

Nous obtenons, à partir des positions des pics des modes TO et LO, un angle moyen calculé de 142° dans les deux cas. L'oxyde à plus basse température de croissance semble donc plus dense (mesures d'indice, infrarouge) et a une distribution d'angle centrée plus faible qu'un oxyde de 1050°C . La cohérence entre les différents résultats obtenus pour les oxydes thermiques, par mesures ellipsométrique et absorption infrarouge justifie l'application du même type de raisonnement dans le cas des oxydes plasmas.

V.3 Cas des oxydes plasmas

Les résultats obtenues en infrarouge et résumés dans les tableaux VI.2 montrent des positions des pics des modes TO et LO très décalées par rapport à celles obtenues dans le cas des oxydes thermiques pour la même épaisseur.

1) Oxydes minces réalisés en tension négative:

Nous considérons dans un premier temps les oxydes de croissance d'épaisseur 5 - 9 nm assistée plasma, en polarisant négativement le substrat par rapport au potentiel plasma. Pour les oxydes peu polarisés (réalisés au potentiel flottant), quand la température augmente légèrement pendant la croissance, la position du mode TO varie peu alors que le décalage vers les plus grands nombres d'onde est beaucoup plus marqué dans le cas du mode LO. Cette position croit de $+ 8 \text{ cm}^{-1}$ contre 3 cm^{-1} dans le cas du mode TO quand la température de croissance passe de 100°C à 350°C .

D'autre part, les résultats des vitesses d'attaque chimique montrent que ces oxydes plasmas semblent plus denses que la silice thermique. Malheureusement, nous ne pouvons pas confirmer cette tendance avec une mesure d'indice par ellipsométrie car les épaisseurs mesurées (5-10 nm) sont beaucoup trop faibles pour que l'on soit capable de déduire une valeur d'indice fiable.

Il est à noter que si nous polarisons plus négativement le porte-substrat ($V = -30\text{V} \implies V - V_p = -50\text{V}$), la position du mode TO est déplacée vers les faibles nombres d'onde alors que celle du mode LO est déplacée vers les plus grands nombres d'onde par rapport à un oxyde réalisé sans polarisation ($V_f - V_p = -10\text{V}$). Nous en concluons qu'il est probable qu'une "pulvérisation" par les ions O^+ lors de la croissance de l'oxyde modifie la structure de l'oxyde.

Globalement, les positions en cm^{-1} des modes TO et LO sont faibles par rapport à un oxyde thermique traduisant une diminution probable de l'angle de liaison Si-O-Si. Dans le cas du mode LO, il existe deux variations supplémentaires qui sont la densité de la silice et la charge effective. Nous pouvons, en effet, nous attendre à une variation de cette charge car si les angles de liaison diminuent, la répartition des charges doit être différente.

Avec la position du mode TO et en tenant compte de l'effet de l'épaisseur de l'oxyde (augmentation du mode TO pour éliminer les effets géométriques), nous avons calculé l'angle moyen des liaisons Si-O-Si (comme décrit dans le paragraphe précédent, l'angle de 144° est pris comme référence pour la silice "idéale") en utilisant l'équation (VI.15). Nous avons aussi calculé, à partir de la position du pic du mode TO et avec la relation (VI.11), la densité de la silice en comparant avec un oxyde thermique à 1050°C de même épaisseur. Les différents résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Epaisseur d'oxyde (nm)	Position du pic du mode TO (cm ⁻¹)	Angle Si-O-Si (°)	Densité (g/cm ³)
5	1060	141	2.314
9	1063	142	2.281
6 (-30V)	1054	138.5	2.378

Tableau VI.3

Sous l'hypothèse que l'oxyde plasma ressemble à un oxyde de silicium idéal densifié plastiquement, nous constatons que l'angle θ est plus faible et la densité plus importante dans le cas des oxydes plasmas.

Nous avons calculé par une autre méthode la densité de la silice obtenue. Ainsi, en utilisant la relation (VI.13) à partir de la position des modes de vibrations TO et LO et en supposant les charges fixes inchangées par rapport à un oxyde thermique ($Z_{OS} = -2.56$ eV), nous avons calculé la densité des oxydes plasmas en prenant comme référence un oxyde thermique de croissance 1050°C de même épaisseur, nous obtenons:

Epaisseur d'oxyde (nm)	Position du pic du mode TO (cm ⁻¹)	Position du pic du mode LO (cm ⁻¹)	Angle Si-O-Si (°)	Densité (avec Z_{OS} constant en eV) (g/cm ³)
5	1060	1242	141	2.118
9	1063	1250	142	2.193
6 (-30V)	1054	1244	138.5	2.217
Oxyde thermique 1050°C (5 nm)	1070	1257	144	2.206

Tableau VI.4

Encore une fois, ces valeurs sont obtenues sous l'hypothèse que l'oxyde plasma se comporte comme un oxyde de silicium idéal densifié plastiquement. Nous obtenons deux résultats contradictoires (tableau VI.3 et VI.4), si nous calculons la densité soit avec la relation (VI.11) utilisant la variation linéaire de la position du mode TO avec la densité soit avec la relation (VI.13) en utilisant la position des pics des modes TO et LO, nous observons que la densité est plus importante que celle de la silice thermique dans le premier cas et plus faible dans le deuxième. Pourtant, les mesures de vitesse d'attaque chimique sont plus faibles et semblent nous indiquer que l'oxyde est plus dense. De plus, des recuits à haute température ont montré une augmentation systématique de l'épaisseur d'oxyde, mesurée en ellipsométrie en gardant l'indice fixé à

celui de la silice thermique (voir chapitre V tableau V.4) qui nous pousserait à croire que l'oxyde se "dédensifie" et serait plus dense avant recuit. Nous sommes donc tentés de croire que ces oxydes sont plus denses que ceux obtenus par croissance thermique à une température de 1050°C et que le résultat contradictoire obtenu à partir des positions des pics des modes TO et LO en utilisant la relation (VI.13) n'est pas valable car le terme de charge effective ne serait donc pas le même que dans le cas de la silice thermique. Il est par contre très difficile d'obtenir une valeur de la densité car les épaisseurs d'oxyde sont faibles et ces oxydes sont certainement très différents au niveau de la structure.

Puisque nous sommes incapables de mesurer l'indice de réfraction de ces oxydes minces, nous sommes incapables d'obtenir, par un moyen indépendant de la méthode d'absorption infrarouge, une valeur de la densité de la couche.

2) Oxydes anodiques :

- Le problème de l'inhomogénéité :

Les études effectuées à partir des mesures de réflectométrie X en incidence rasante (voir chapitre V) nous ont montré qu'il était impossible avec les oxydes anodiques, d'obtenir un ajustement convenable à partir d'un modèle constitué d'une seule couche homogène de SiO_2 sur un substrat de silicium. Par contre, si nous ajoutons une couche supplémentaire de SiO_2 au modèle, l'ajustement est nettement meilleur. Ces résultats nous incitent à avancer l'hypothèse que les couches anodiques ne sont pas homogènes en épaisseur. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures par absorption infrarouge en fonction de l'épaisseur de l'oxyde, l'épaisseur étant diminuée par attaque chimique. Nous avons constaté (chapitre IV), en effet, que la position du pic du mode optique longitudinal (LO) varie quand l'épaisseur de l'oxyde diminue. La position du mode optique transverse (TO) varie plus rapidement avec l'épaisseur de l'oxyde que dans le cas des simulations ou d'un oxyde thermique (dus aux effets géométriques) et confirme une inhomogénéité de structure de l'oxyde en fonction de l'épaisseur. Ces couches de silice semblent donc inhomogènes en épaisseur.

Il est important de noter que l'expérience d'absorption infrarouge sonde toute l'épaisseur de l'oxyde. La position du pic est donc une moyenne sur toute l'épaisseur (figure VI.8) et par amincissement chimique, on enlève la partie supérieure air/ SiO_2 . Nous obtenons donc une diminution monotone de la position du pic du mode LO avec l'épaisseur de l'oxyde avec par contre, un plateau au début (pas de variation du mode LO avec l'épaisseur enlevée) qui est d'autant plus important que l'oxyde est épais (figure VI.8). Ce plateau correspond à la région où tous les oxygènes passent pendant la

croissance dans la silice déjà formée (plateau) pour aller réagir à l'interface Si/SiO₂, cette zone a donc été exposée plus longtemps au flux d'oxygène et d'ions O⁻.

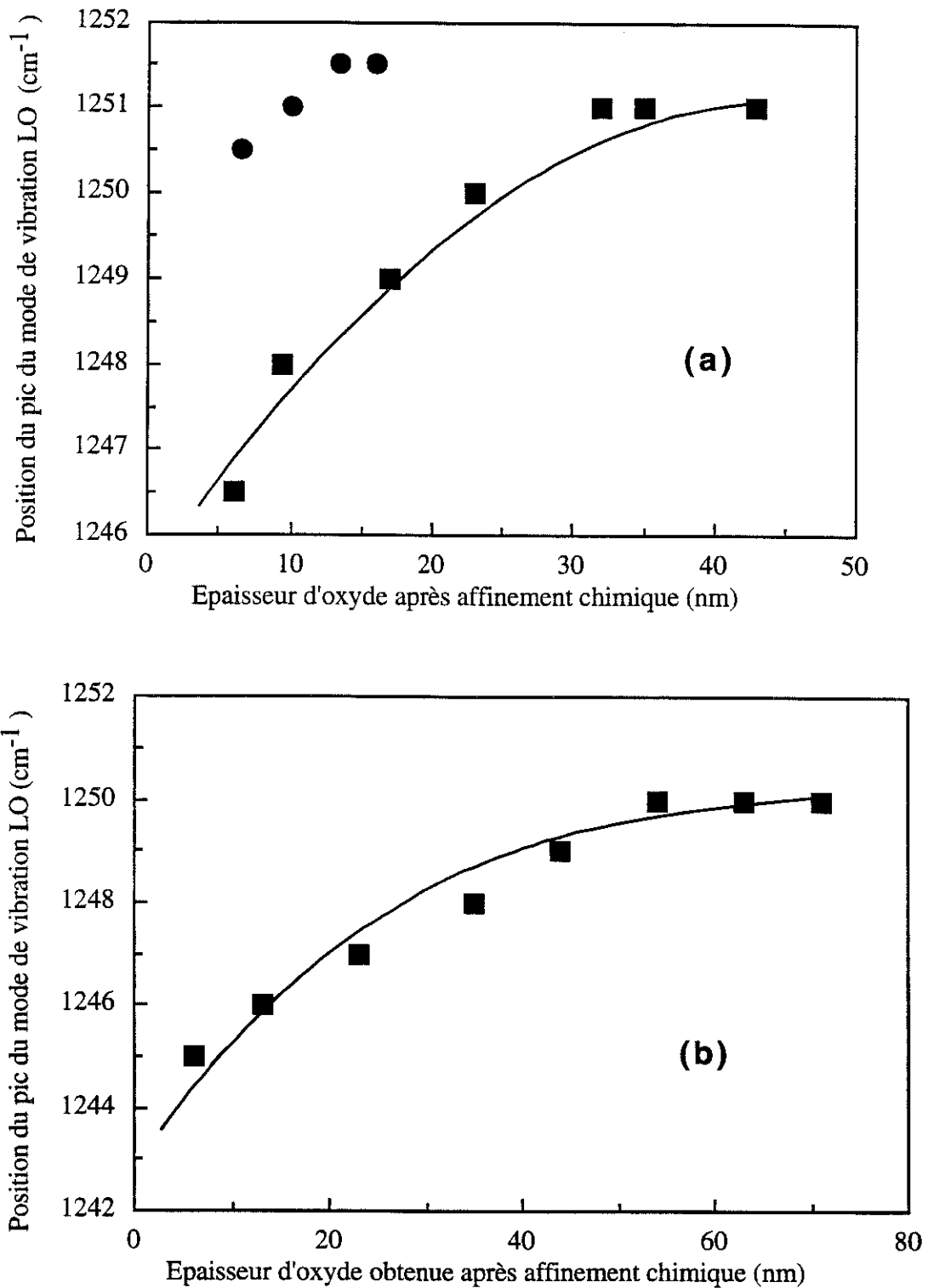


Figure VI.8 : Variation de la position du mode LO, pour des oxydes anodiques, avec l'épaisseur d'oxyde affinée chimiquement. L'épaisseur de départ est de 45 nm (▲) et (●) 16 nm (graphe (a)) et de 70 nm (■) (graphe (b)).

A ce stade, nous ne pouvons pas calculer, comme nous l'avons effectué pour les oxydes minces plasmas, les angles moyens Si-O-Si et la densité car nous ne connaissons pas les positions réelles des modes TO et LO, l'expérience d'absorption infrarouge "moyenne" sur toute l'épaisseur de l'oxyde. La position à 1250-1251 cm^{-1} ne serait-elle pas plus élevée sur une certaine épaisseur la plus proche de l'interface SiO_2/air ? C'est dans le but de connaître les positions réelles des couches que nous avons effectué une déconvolution du mode LO. Pour le mode TO, c'est beaucoup plus compliqué car ce mode varie aussi avec l'épaisseur de façon géométrique. La variation du pic d'absorbance du mode LO (figures VI.8a et VI. 8b) a donc été déconvoluée afin d'obtenir une image de la variation spatiale réelle en fréquence des pics des modes LO dans l'oxyde. Cette déconvolution est réalisée en supposant que la couche de silice se décompose en une somme de tranches de silice d'épaisseur égale, Δx . Chaque tranche est associée à un pic d'absorption correspondant à une fonction de type Lorentzienne ayant une fréquence centrale, ω_i et une largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_0$. On définit alors l'absorbance comme :

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\exp\sum_i \frac{k' \Delta x}{1 + \left(\frac{2(\omega - \omega_i)}{\Delta\omega_0}\right)^2}\right) \quad (\text{VI.17})$$

où k' est le coefficient d'absorption (d'extinction) à $\omega = \omega_i$ (on suppose que k' ne varie pas avec ω_i) qui est supposé inclure les facteurs géométriques (l'épaisseur de silice traversée est plus importante car le faisceau a une incidence oblique).

A partir de nos données expérimentales, nous estimons la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_0 = 42 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons modélisé chaque échantillon en divisant l'épaisseur de l'oxyde en une série d'épaisseur égale et nous avons ajusté les valeurs de la position du mode LO ω_i pour chaque tranche afin d'obtenir la meilleure régression possible de la courbe expérimentale, qui est la variation du pic du mode LO avec l'épaisseur. L'affinement et l'expérience (lignes continues) sont montrées sur la figure VI.8a/8b. Dans le cas de l'oxyde le plus mince (16 nm), l'ajustement des paramètres ω_i n'a pas été possible car le nombre de points sur la courbe est insuffisant.

La figure VI.9 nous montre les distributions spatiales des fréquences des pics du mode LO résultant de la déconvolution utilisant l'approche simple décrite dans l'équation (VI.17). Nous observons une décroissance très marquée de la position du pic du mode LO quand on se rapproche de l'interface Si/SiO₂ et cette décroissance est similaire pour les deux oxydes. D'autre part, la région du plateau air/SiO₂ est plus importante pour l'oxyde de 70 nm que pour celui de 45 nm.

Si nous comparons l'évolution de la position du mode LO avec l'épaisseur dans le cas des résultats expérimentaux (figure VI.8a/8b) et dans le cas du résultat obtenu par la méthode de déconvolution, le plateau apparaît beaucoup moins étendu (important) pour les expériences (figure VI.8a/b). La déconvolution est donc nécessaire pour connaître exactement l'évolution du pic du mode LO avec l'épaisseur de l'oxyde.

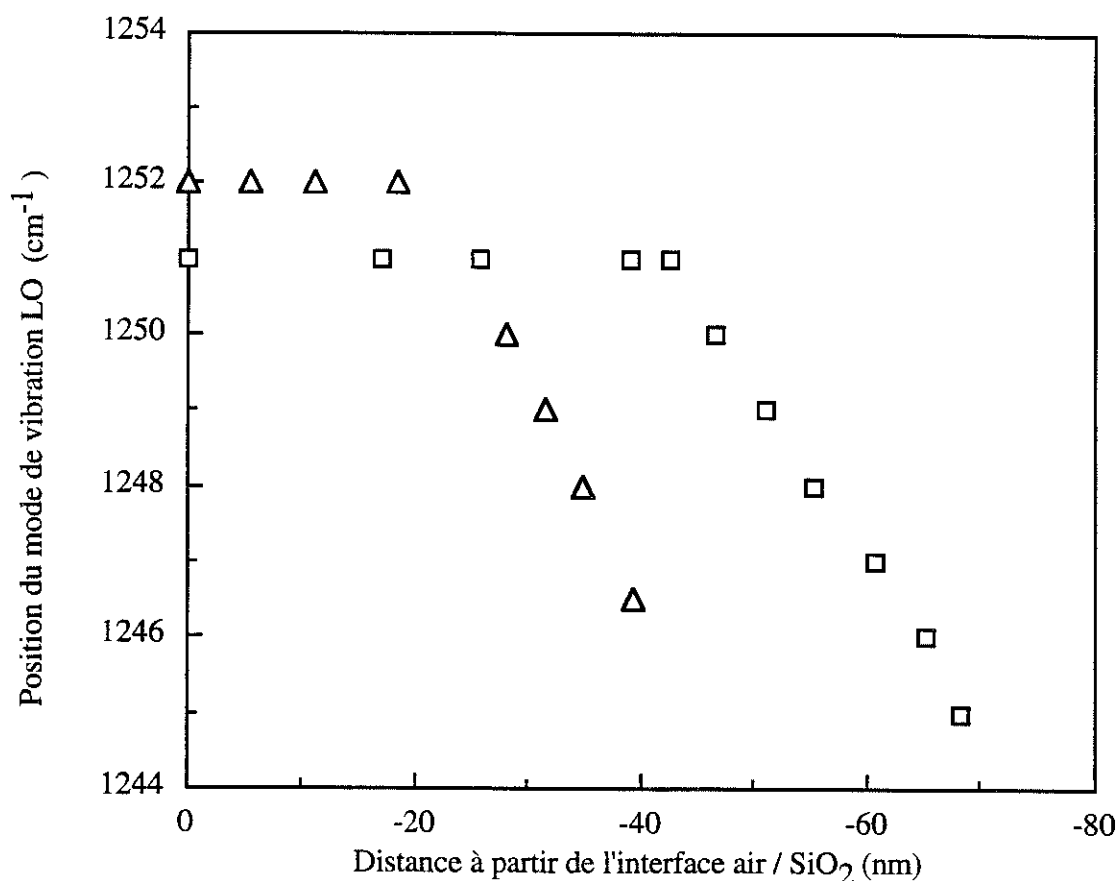


Figure VI.9 : Distribution spatiale de la fréquence du pic du mode de vibration LO pour deux oxydes anodiques, à partir d'une déconvolution simple déduite des résultats expérimentaux montrés sur la figure VI.8. Oxyde de 45 nm (▲) et oxyde de 70 nm (■).

Nous constatons d'abord que les oxydes anodiques ont aussi des positions des pics très déplacées vers les plus faibles nombres d'onde par rapport aux oxydes thermiques avec une tendance inverse par rapport aux oxydes polarisés négativement, le pic TO est en effet dans le cas des oxydes anodiques environ 3 fois plus décalé que le pic LO.

Si ces oxydes sont malheureusement inhomogènes en épaisseur quand nous nous rapprochons de l'interface, se servir de la position des pics des modes TO et LO

est difficile car le problème est de connaître la vraie valeur de ω_{TO} . Nous pouvons, par contre, nous intéresser aux propriétés physiques de la partie homogène (la zone où la position des pics reste constante) en épaisseur. A partir des résultats obtenus par la déconvolution de la position du mode LO, nous pouvons calculer l'angle moyen θ et la densité des oxydes anodiques. Nous allons donc effectuer les mêmes calculs que pour les oxydes minces plasmas.

Si nous nous intéressons au mode TO en le supposant égale à $1061 - 1063 \text{ cm}^{-1}$ sur l'épaisseur supérieure où la couche semble homogène ($e_{ox} = 20 - 40 \text{ nm}$), avec une correction de l'effet d'épaisseur nous obtenons, en utilisant l'équation (VI.15), un angle moyen θ de $140-140.5^\circ$, plus faible que dans le cas des oxydes thermiques.

Nous ne connaissons pas la densité de la couche car si une mesure d'indice a été effectuée nous révélant un résultat proche de celui de la silice thermique, l'oxyde étant inhomogène, nous ne pouvons pas en déduire l'indice de la partie homogène supérieure car la mesure est évidemment globale et sonde toute l'épaisseur. D'autre part, nous avons vu, que du fait de l'inhomogénéité de la couche, la réflectométrie X restait aussi impuissante pour déduire la densité de la couche supérieure. Nous allons calculer la densité en reprenant les relations utilisées dans le paragraphe précédent pour les oxydes minces plasmas.

Nous avons calculé la densité en utilisant la relation (VI.11), connaissant le mode TO et en le comparant au mode d'un oxyde thermique de même épaisseur, nous obtenons une densité de 2.367 à 2.378 g/cm^3 . L'épaisseur de l'oxyde considérée est de 70 nm car nous estimons que les effets géométriques "voient" l'épaisseur totale. La densité a aussi été déterminée en utilisant la relation (VI.14) à partir de la position des pics des modes TO ($1062-1063 \text{ cm}^{-1}$) et LO ($1251-1252 \text{ cm}^{-1}$). Nous ramenons l'épaisseur de l'oxyde à une grande épaisseur ($1 \mu\text{m}$) où nous ne sommes plus sensibles aux effets géométriques. Nous ajoutons donc une constante à la valeur de la position du mode TO pour nous ramener à cette épaisseur. La référence est un oxyde thermique de température à 1050°C de même épaisseur. Nous obtenons une densité de 2.289 à 2.314 g/cm^3 . Nous observons donc à partir des positions des pics infrarouges que l'oxyde anodique semble plus dense que la silice thermique. Par contre, nous avons vu (chapitre V) que les oxydes anodiques semblaient avoir un indice et une vitesse d'attaque chimique (résultats résumés dans le tableau VI.2) proche de la silice thermique ce qui indique que la densité serait du même ordre de grandeur.

Epaisseur d'oxyde (nm)	Position du pic du mode TO (cm ⁻¹)	Position du pic du mode LO (cm ⁻¹)	Angle Si-O-Si (°)	Densité en utilisant la position du mode TO en g/cm ³	Densité (avec Z _{OS} constant eV) en g/cm ³
20	1062	1252	141	2.367	2.289
30-40	1063	1251	142	2.378	2.314

Tableau VI.5

Si nous reprenons l'équation (VI.12) et à partir des valeurs de densité trouvée à partir des positions des pics TO et LO (tableau VI.5), nous en déduisons l'indice que nous devrions trouver dans ce cas :

$$\rho = 2.289 \text{ à } 2.378 \text{ g/cm}^3 \quad \implies \quad n = 1.479 \text{ à } 1.496$$

Ces valeurs sont très importantes par rapport à la silice idéale (environ 1.462) et ne peuvent pas être dans la limite d'erreur des mesures ellipsométriques. Il nous semble clair que ces oxydes ne peuvent pas être décrit simplement par les différentes méthodes que nous venons d'utiliser. Ces oxydes anodiques sont certainement très différents des oxydes thermiques ou des oxydes simplement densifiés, ils doivent avoir une structure interne très différente que nous sommes incapables de déduire à partir des mesures infrarouges, ellipsométrique et réflectométrie X.

V.4 Conclusion :

Nous avons discuté des propriétés physiques des oxydes thermiques et plasmas. La spectroscopie infrarouge, surtout, nous a permis à partir de la position des pics des modes TO et LO de déduire le maximum de la distribution d'angles Si-O-Si dans la structure, ce qui est aussi un moyen de connaître la densité de la silice obtenue, sous l'hypothèse d'une densification plastique. Par contre, dans le cas des oxydes plasmas (polarisation négative ou positive du substrat) il est difficile en utilisant les mêmes relations que pour l'oxyde thermique de déduire une valeur de densité fiable car nous n'obtenons pas le même résultat suivant les méthodes utilisées. En effet, les oxydes semblent avoir des structures internes très différentes des oxydes thermiques ou des oxydes simplement densifiés. De plus, nous avons insolé par plasma d'oxygène des oxydes thermiques minces (voir chapitre IV) et les positions des pics des modes TO et

LO diminuent vers les plus basses fréquences et sont alors similaires aux oxydes plasmas. Ce résultat est important et semblerait indiquer que les ultraviolets du plasma ont un rôle important puisqu'ils modifieraient la structure de la silice lors de la croissance de l'oxyde.

D'autre part, personne n'a étudié la structure des oxydes anodiques, seule la position du mode TO a été mesurée avec des épaisseurs "bruts" obtenues de la croissance. Le mode LO est intéressant dans la mesure où sa position en énergie ne varie pas avec l'épaisseur de l'oxyde (pas d'effets géométriques), une variation de ce mode traduit donc un changement de la structure de l'oxyde. En étudiant ce mode, nous avons donc pu mettre en évidence de façon certaine, que les couches anodiques sont inhomogènes en épaisseur. D'autre part, à partir d'une déconvolution des positions des pics, nous connaissons la position des pics dans la zone homogène et nous avons donc pu calculer les angles de liaisons Si-O-Si qui sont plus faibles que dans le cas de la silice thermique. La densité, avec les résultats infrarouges, semble par contre soit plus importante soit identique à celle de l'oxyde thermique. Mais, si nous avons comparé les oxydes plasmas (dans la zone homogène) aux oxydes thermiques, que penser de l'inhomogénéité des couches anodiques ? Pour quelles raisons physiques ces oxydes anodiques sont-ils inhomogènes ? C'est ce que nous allons évoquer maintenant avant de conclure ce chapitre.

Une explication physique de l'origine de l'inhomogénéité spatiale de la fréquence du pic infrarouge pour les oxydes anodiques n'est pas évidente à partir des données disponibles. Intuitivement, le seul paramètre que nous voyons varier significativement avec la profondeur de l'oxyde est la vitesse de croissance de l'oxydation. La figure VI.10 montre la distribution spatiale des vitesses d'oxydation, pour des films d'oxyde de 45 nm et 70 nm, déduites à partir des cinétiques de croissances (chapitre III). La vitesse d'oxydation décroît de façon importante quand l'épaisseur de l'oxyde augmente et cette décroissance est similaire pour les deux oxydes. La comparaison entre les figures VI.9 et VI.10 semble montrer qu'il existe un lien entre la position du pic du mode LO et la vitesse d'oxydation. La vitesse à laquelle est formée l'oxyde de croissance impliquerait, donc des modifications de la structure interne du réseau SiO₂. D'autre part, dans la première zone (le plateau), l'oxyde semble homogène et il a non seulement une vitesse de croissance plus importante mais il a aussi subi en permanence le flux d'oxygène du plasma pendant la croissance. Cette zone est stable et homogène. Ce plateau augmente quand l'épaisseur de l'oxyde totale formée est plus importante (plasma d'oxygène plus long) qui conforterait que le flux d'oxygène joue un rôle important.

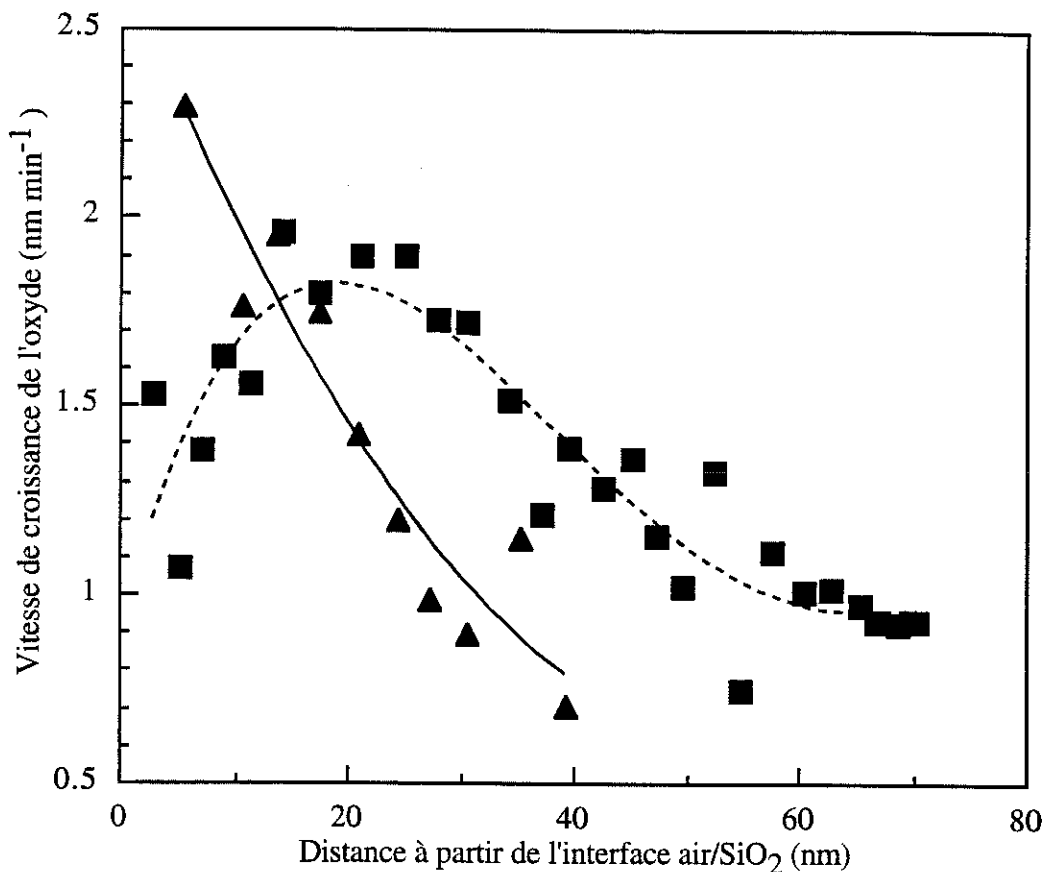


Figure VI.10 : Variation de la vitesse d'oxydation avec la distance à partir de l'interface air/SiO₂ déduite de la courbe de cinétiques de croissance (épaisseur de l'oxyde en fonction du temps) dans le cas de l'oxyde de 45 nm d'épaisseur finale (▲) et de l'oxyde de 70 nm d'épaisseur finale (■).

Nous avons vu que la position des pics des modes TO et LO diminue quand on se rapproche de l'interface Si/SiO₂ et le mode LO, à partir d'une déconvolution (voir paragraphe III) décroît très rapidement quand on se rapproche de l'interface Si/SiO₂. D'après Philipp [32], si un oxyde de croissance est légèrement sous-stoechiométrique, c'est à dire quelques atomes d'oxygène sont alors remplacés par des atomes de silicium, les liaisons concernées Si-O deviennent des liaisons Si-Si (dû à un manque d'oxygène). Les forces α et β diminueraient donc [32] entraînant une décroissance importante des fréquences des modes TO et LO. Ces sous-oxydes seraient plus denses que la silice thermique. Cette hypothèse n'est pas à exclure totalement car l'oxyde formé le plus proche de l'interface Si/SiO₂ a subi le flux le plus faible (la vitesse de croissance diminue avec l'épaisseur de l'oxyde, voir paragraphe II figure VI.10) et le moins longtemps. En effet, plus nous nous rapprochons de l'interface air/SiO₂, plus la couche de silice a reçu un nombre d'atomes d'oxygène important (car exposé plus longtemps et au départ, le flux était plus grand). A partir d'un certain temps, l'oxyde est stabilisé (ce

qui expliquerait qu'à un temps de croissance plus long, avec les mêmes conditions plasmas, l'épaisseur finale homogène est plus grande) et serait dans ce cas sous une forme stoechiométrique SiO_2 . Ainsi, la zone inhomogène de l'oxyde représenterait un sous-oxyde (oxyde manquant d'oxygène) qui évolue au cours du temps donc la position des pics augmente quand on se rapproche de l'interface air/ SiO_2 .

VI CONCLUSION DU CHAPITRE

Il est très difficile de définir une structure dans le cas de la silice amorphe. En effet, il n'y a pas d'ordre à courte ou moyenne distance. Dans le cas des oxydes thermiques, nous avons vu que l'absorption infrarouge est, par contre, une méthode nous permettant de déduire l'angle moyen Si-O-Si de la distribution et de connaître la densité à partir de la position des pics des modes TO et LO. Ainsi, quand la température de croissance diminue, la densité de la silice augmente et l'angle moyen Si-O-Si diminue. Par contre, dans le cas des oxydes plasmas (polarisation du substrat négative ou positive), les oxydes de croissance assistés plasma semblent avoir une structure très différente des oxydes thermiques (les charges effectives doivent varier). Les oxydes anodiques sont inhomogènes et il semblerait que la stoechiométrie de ces oxydes varie avec la proximité de l'interface et l'oxyde serait par contre stoechiométrique dans la zone où l'oxyde a des positions des pics constants (plateau). Un modèle serait à développer avec les résultats de réflectométrie X en introduisant un gradient de densité dans la zone inhomogène afin d'en déduire la variation de densité de la couche.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI :

- [1] J.Peeters et Li Li, *J.Appl.Phys.* **72**, 719 (1992)
- [2] P.H. Gaskell et I.D. Tarrant, *Phil. Mag.* **B 42**, 265 (1980)
- [3] L.Levine, C.T.Prewitt et J.Weidner, *American Mineralogist*, **65**, 520 (1980)
- [4] G. V. Gibbs, *American Mineralogist* **67**, 421 (1982)
- [5] F. Liebau, dans **The Physics and Technology of Amorphous SiO₂**, édité par R.A.B. Devine (Plenum, New York, 1988), p.15
- [6] A.J. Wright et M.S. Lehmann, *J. Solid State Chem.* **36**, 371 (1981)
- [7] F.L. Galeener, A.J. Leadletter et M.W. Stringfellow, *Phys. Rev.* **B27**, 1052 (1981)
- [8] J.H. Konnert et D.E. Appleman, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 391 (1978)
- [9] D.R. Peacor, *Z. Kristallogr.*, **138**, 274 (1973)
- [10] K.L. Geisinger, M.A. Spackman et G.V. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3237 (1987)
- [11] F.L. Galeener, *Phil. Mag.* **B 51**, L1 (1985)
- [12] R.L. Mozzi et B.E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 164 (1969)
- [13] Y.T. Thathachari et W.A. Tiller, *J. Appl. Phys.*, **53**, 8615 (1982)
- [14] Y.T. Thathachari et W.A. Tiller, *J. Appl. Phys.* **57**, 1805 (1985)
- [15] R.J. Bell et P. Dean, *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 55 (1970)
- [16] F.L. Galeener, *Solid Stat. Commun.* **44**, 1037 (1988)
- [17] F.L. Galeener, **The Structure of Non-cristalline Materials**, édité par P.H. Gaskell, A.E. Davis et J.N. Parker (Plenum, Londres, 1983), p.337

- [18] M.Born et K.Huang, **Dynamical Theory of Crystal Lattices**, (Clarendon press, Oxford, 1954)
- [19] W. Bensch et W. Bergholz, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 421 (1990)
- [20] P.N. Sen et M.F. Thorpe, *Phys. Rev.* **B 15**, 4030 (1977)
- [21] A. Lehman, L. Schuman et K. Hübner, *Phys. Stat. Sol.* **B 117**, 689 (1983)
- [22] R.A.B. Devine, *Trans. Mat. Res. Soc. Jap.* **8** , 165 (1992) .
- [23] G. Lucovsky, J. Manitini, J.K. Srivastava et E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 5** 530 (1987)
- [24] J.E. Olsen et F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **66**, 1353 (1989)
- [25] J. Kraitchman, *J. Appl. Phys.* **38**, 4323 (1967)
- [26] D.A. Carl et D.W.Hess, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3301 (1991)
- [27] S.M. Heald, J.K.D. Jayanetti, A.A. Bright et G.W. Rubloff, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**, 2046 (1990)
- [28] R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids* **5** , 123 (1970)
- [29] T. Yamazaki, S. Miyazaki, C.H. Bjorkman, M. Fukuda and M. Hirose, *Mat. Res.Soc. Symp. Proc.* **318**, 419 (1994).
- [30] I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 320 (1987)
- [31] I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *J. Appl. Phys.* **62**, 3195 (1987)
- [32] H.R.Philipp, *J. Non-Cryst. Solids*, **8-10**, 627 (1972)

CHAPITRE VII :
CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié à la fois les cinétiques de croissance assistés par plasma à basse température des oxydes de silicium et les caractéristiques physiques des oxydes obtenus. Ces dernières études ont nécessité une approche préliminaire des différentes caractérisations adaptées aux couches minces. Nous avons donc aussi montré les possibilités et les limites des différentes méthodes utilisées dans le cas des couches minces de silice.

L'étude des cinétiques de croissance a été réalisée grâce à une méthode de suivi in-situ, de l'épaisseur de l'oxyde, l'ellipsométrie. Nous avons mis en évidence, avec cette méthode, la possibilité de déterminer la température de l'échantillon pendant une croissance plasma, paramètre important à connaître dans l'étude des cinétiques. L'ellipsométrie nous a donc permis avec un choix judicieux des longueurs d'onde de suivre in-situ à la fois l'épaisseur de l'oxyde (mais avec la limitation d'un indice fixé à celui de la silice thermique) et de la température de l'échantillon (elle se stabilise rapidement au bout de quelques minutes de plasma).

Nous avons étudié principalement les cinétiques en anodisation plasma à courant constant (c'est à dire en polarisant positivement le substrat par rapport au potentiel plasma), nous permettant d'obtenir des épaisseurs d'oxyde plus importantes. Nous avons pu, à partir de nos cinétiques, confirmer la validité d'un modèle, adapté au cas d'une oxydation anodique à courant constant. Le courant ionique responsable de l'oxydation est faible, 100 fois inférieur environ au courant électronique, passant dans l'échantillon lors de l'oxydation. Nous avons mis en évidence l'existence d'un palier, c'est à dire d'une zone où le courant reste constant sans qu'il soit nécessaire d'ajuster la tension de polarisation, dans les cinétiques de croissance à courant constant. Ce palier est attribué à la présence d'une couche "conductrice" de l'ordre de 10 à 15 nm d'épaisseur induite par la création de paires électrons-trous dus aux photons U.V. présents dans le plasma.

Après avoir réalisé les oxydes assistés plasma, nous les avons caractérisés physiquement afin de connaître les propriétés de ces oxydes. Ainsi, dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la méthode d'absorption infrarouge qui s'est révélée très adaptée à l'étude des couches minces de silice. Nous avons démontré que le mode optique principal transverse TO, situé vers 1090 cm^{-1} , peut subir des déplacements "fictifs" avec l'épaisseur dus aux réflexions multiples dans la couche de SiO_2 . Les résultats d'expériences (à partir d'un oxyde thermique épais) sont en bon accord avec les résultats de simulations, des calculs de transmission à travers une couche de silice mince .

D'autre part, nous avons étudié le mode optique principal longitudinal (LO), qui n'est jamais utilisé habituellement. En effet, pour exciter ce mode, il faut travailler à une

incidence oblique et polariser le faisceau en type p (champ électrique parallèle au plan d'incidence). Nous avons effectué les mêmes études que dans le cas du mode TO (simulations + expériences identiques) et nous observons une invariance de la position du pic du mode LO avec l'épaisseur et ceci à la fois dans le cas de l'expérience et des simulations. Ce mode est donc beaucoup plus sensible aux changements physiques de la structure. Il a, de plus, une forme très étroite, il est donc beaucoup mieux défini que le mode TO.

A partir des résultats que nous avons obtenus en infrarouge, nous avons étudié nos oxydes assistés plasma à la fois pour les oxydes réalisés en polarisation négative et positive. Les positions des pics des modes TO et LO sont très déplacées par rapport à celles obtenues dans le cas des oxydes thermiques. Ces résultats de mesures sembleraient indiquer que les couches d'oxyde obtenues par oxydation plasma sont plus denses que celles obtenues par oxydation thermique. Afin de chercher l'origine de cette densification, nous avons insolé des oxydes thermiques avec le rayonnement présent dans un plasma d'oxygène, d'hélium et de néon. Dans le cas du plasma d'oxygène, les rayonnements induisent une modification structurale et un oxyde mince thermique montre un spectre infrarouge tout à fait similaire à celui d'un oxyde plasma. Ce résultat sous entendrait qu'une partie des propriétés des oxydes plasmas serait due à l'insolation U.V. lors de leur croissance.

Des mesures en réflectométrie X à incidence rasante nous ont montré qu'il était impossible, avec les oxydes anodiques, d'obtenir un ajustement convenable à partir d'un modèle constitué d'une seule couche homogène de SiO_2 sur un substrat de silicium. Par contre, si nous ajoutons une couche supplémentaire de SiO_2 au modèle, l'ajustement est nettement meilleur. Ces résultats nous incitent à avancer l'hypothèse que les couches anodiques ne sont pas homogènes en épaisseur. Afin de confirmer ces idées, nous avons réalisé des mesures en absorption infrarouge en fonction de l'épaisseur de l'oxyde, l'épaisseur étant diminuée par attaque chimique. Nous avons constaté, en effet, en absorption infrarouge, que la position du pic du mode (LO) variait quand l'épaisseur de l'oxyde diminuait. La position du mode (TO) varie plus rapidement avec l'épaisseur de l'oxyde que dans le cas des simulations ou d'un oxyde thermique (dus aux effets géométriques) et confirmerait une inhomogénéité de structure de l'oxyde en épaisseur. Nous avons effectué une déconvolution à partir de la variation du pic du mode LO avec l'épaisseur qui nous a permis de connaître l'évolution spatiale en épaisseur de la position du pic du mode LO. Ainsi, il existe un plateau important au début (20-40 nm) où la position du pic est invariante avec l'épaisseur puis cette position diminue vers les plus faibles nombres d'onde quand on se rapproche de l'interface. Cette zone inhomogène serait compatible avec un oxyde sous-stoechiométrique, la vitesse d'oxyde est ralentit et le flux d'atomes d'oxygène diminué, il y aurait donc un manque d'oxygène. Le plateau

correspondrait à une zone homogène stoechiométrique (SiO_2). Il est à noter que malgré l'inhomogénéité, la couche "uniforme" superficielle ne présente pas un spectre infrarouge comparable à un oxyde thermique, les pics d'absorption restent décalés comme si l'oxyde était dense. Par ailleurs, si la technique des mesures de réflectométrie X s'est montrée limitée à cause de l'inhomogénéité des échantillons, elle s'est avérée très adaptée pour la détermination de la rugosité d'interface air/ SiO_2 . Nous avons pu mettre en évidence une rugosité relativement importante et peu de mesures autres que la réflectométrie X donnent cette information.

D'autres caractérisations, ellipsométrie et vitesse d'attaque chimique nous ont permis de connaître la densité de la silice dans le premier cas alors que le second donne une indication relative qualitative mais qui a l'avantage de pouvoir être utilisé de manière plus fiable que l'ellipsométrie pour des faibles épaisseurs d'oxyde (5-10 nm). Ces méthodes ne sont pas suffisamment précises pour détecter l'inhomogénéité des couches anodiques. Or elles sont principalement étudiées dans la caractérisation physique des oxydes en général et particulièrement des oxydes anodiques et c'est pour cela que jusqu'à présent personne n'avait pas détecté l'inhomogénéité en épaisseur de ces oxydes.

Nous avons corrélé les résultats obtenus par les différentes caractérisations physiques, cités ci-dessus. Ainsi, l'absorption infrarouge nous permet à partir de la position des pics des modes TO et LO de déterminer le maximum de la distribution des angles Si-O-Si dans la structure et la densité de la silice, déduite aussi de la mesure ellipsométrique. Les oxydes de croissance thermique sont plus denses quand la température de croissance diminue. Par contre, dans le cas des oxydes plasmas, à partir des mêmes relations, il est difficile de déduire une valeur fiable de la densité. Ces oxydes semblent être très différents des oxydes thermiques avec une structure interne non comparable. Ils ne représentent donc pas des oxydes simplement densifiés.

Enfin, afin de tester la fiabilité électrique de nos oxydes plasmas, nous les avons caractérisé électriquement par des mesures de capacité-tension ($C(V)$). Nous avons obtenu des caractéristiques $C(V)$ convenables pour nos oxydes après avoir effectué un recuit sous forming gaz pendant 30 minutes à 450°C . Les résultats obtenus sont tout à fait acceptables technologiquement. Mais à ce jour, il reste un problème de contaminations métalliques important qui est sûrement dû au réacteur lui-même (pendant la croissance de la couche de silice). En effet, des analyses de fluorescence X ont mis en évidence des forts taux de pollutions métalliques. Pour diminuer ces problèmes de contaminations, il faudrait nettoyer (voire décaper la couche de placage) le réacteur voire réétudier sa conception. Il faudrait peut-être prévoir une autre solution afin de résoudre ces problèmes de contaminations métalliques en déposant par exemple,

un revêtement en silice sur les parois car dans ce cas, les parois métalliques du réacteur ne seraient pas pulvérisées puisque la silice servirait d'écran. Un autre problème peut se poser, ne risque-t-on pas en effet en pulvérisant la silice pendant le plasma de déposer un oxyde en même temps que le procédé de croissance est réalisé ? Une étude plus complète serait à entreprendre.

Dans nos expériences, nous n'avons abordé le problème des oxydes plasmas que partiellement. Les hypothèses sur le mécanisme de croissance confirmées, nous devons pouvoir modifier les conditions plasma afin d'optimiser la vitesse de croissance, la qualité de l'oxyde, etc... A propos des couches de silice elle-même, il faudrait approfondir l'origine et la nature de l'inhomogénéité afin de mieux comprendre les vraies différences de propriétés physiques entre les oxydes plasmas et les oxydes thermiques. L'inhomogénéité dépend aussi certainement des conditions plasma et du réacteur dans lequel sont réalisés les anodisations. En effet, suivant la pression de travail, basse pression (de l'ordre du mTorr, comme dans notre cas) ou haute pression (de l'ordre du torr), existe-t-il des différences d'oxyde ? Un oxyde réalisé à haute pression (le flux des oxygènes atomiques est plus important) est-il plus homogène qu'un oxyde réalisé à basse pression ? Nous n'avons pas de renseignements à ce sujet.

Enfin, le problème d'oxyder des semi-conducteurs à basse température ne se limite pas seulement au cas du silicium. En effet, il existe des alliages comme le SiGe qui est difficilement oxydé à haute température (supérieure à 600°C) à cause d'une ségrégation des éléments. Il serait intéressant d'appliquer l'oxydation plasma à ces matériaux car nous pouvons sûrement éviter les phénomènes présents à haute température.

ANNEXE : ELLIPSOMETRIE

Les paramètres ellipsométriques ont été définis dans le chapitre II (pages 24 à 28) . Dans cette annexe, nous parlerons des informations déduites de la mesure avec un système à polariseur tournant.

L'effet de chaque élément sur la polarisation du faisceau est décrit par une matrice 2*2. Les angles \hat{A} et \hat{P} sont respectivement les angles du polariseur et de l'analyseur par rapport au plan d'incidence.

Les matrices polariseur (P) et analyseur (A) s'expriment :

$$P = A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La matrice échantillon :

$$S = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix}$$

La matrice rotation :

$$R = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

La matrice source isotrope :

$$\vec{E}_0 = \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix}$$

L'amplitude du champ au niveau du détecteur s'écrit :

$$\vec{E}_d = A * R(\hat{A}) * S * R(-\hat{P}) * P * \vec{E}_0 \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{bmatrix} E \\ E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \hat{A} & \sin \hat{A} \\ -\sin \hat{A} & \cos \hat{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \hat{P} & -\sin \hat{P} \\ \sin \hat{P} & \cos \hat{P} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

En développant l'équation (A.2), nous obtenons une expression de la forme :

$$I = I_0 [\alpha \cos(2\hat{P}) + \beta \sin(2\hat{P}) + 1] \quad (\text{A.3})$$

avec

$$I_0 = \frac{|r_s|^2 |\vec{E}_0|^2}{2} (tg^2(\psi) + tg^2(\hat{A})) \cos^2(\hat{A}) \quad (\text{A.4})$$

$$\alpha = \frac{tg^2(\psi) - tg^2(\hat{A})}{tg^2(\psi) + tg^2(\hat{A})} \quad (\text{A.5})$$

$$\beta = 2 \frac{\operatorname{tg}(\psi)\operatorname{tg}(\hat{A})}{\operatorname{tg}^2(\psi) + \operatorname{tg}^2(\hat{A})} \cos(\Delta) \quad (\text{A.6})$$

α et β sont indépendants de l'intensité de la source lumineuse (permettant de s'affranchir d'une calibration en intensité). $\operatorname{Tg}(\psi)$ et $\cos(\Delta)$ sont déduits à partir des équations précédentes de mesure d'intensité du signal reçu par le détecteur.

$$\operatorname{tg}(\psi) = \operatorname{tg}(\hat{A}) \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \quad (\text{A.7})$$

$$\cos(\Delta) = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (\text{A.8})$$

Mesures des paramètres α et β :

D'après l'équation (A.3), le signal détecté est de fréquence double de celle de rotation mécanique du polariseur. Ainsi, il est possible de calculer l'intégrale du signal directement par l'intermédiaire du photomultiplicateur à comptage de photons, la sommation se faisant tous les quarts de période optique. Chacune de ces sommes est égale à :

$$S_1 = \int_0^{\pi/4} I(P) dP = \frac{I_0}{2} \left(\alpha + \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$S_2 = \int_{\pi/4}^{\pi/2} I(P) dP = \frac{I_0}{2} \left(-\alpha + \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{A.10})$$

$$S_3 = \int_{\pi/2}^{3\pi/4} I(P) dP = \frac{I_0}{2} \left(-\alpha - \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{A.11})$$

$$S_4 = \int_{3\pi/4}^{2\pi} I(P) dP = \frac{I_0}{2} \left(\alpha - \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{A.12})$$

Les coefficients α et β sont directement extraits de ces sommes.

$$\alpha = 2\pi \left(\frac{S_1 - S_2 - S_3 + S_4}{S_1 + S_2 + S_3 + S_4} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$\beta = 2\pi \left(\frac{S_1 + S_2 - S_3 - S_4}{S_1 + S_2 + S_3 + S_4} \right) \quad (\text{A.14})$$

En connaissant α , β et \hat{A} , les paramètres $\text{tg}(\psi)$ et $\cos(\Delta)$ peuvent être déduits facilement avec les équations (A.7) et (A.8).

Détermination de l'origine des angles de l'analyseur et du polariseur

Avant une mesure ellipsométrique sur un échantillon, il faut en premier lieu déterminer l'origine des angles de l'analyseur et du polariseur qui est repérée par rapport au plan d'incidence. Les axes du polariseur et de l'analyseur sont décalés par rapport au plan d'incidence respectivement des angles P_0 et A_0 . Une calibration consiste donc à définir ces angles. Cette méthode est basé sur le principe suivant : dans un système à polariseur tournant, ce sont les projections, sur l'axe de polarisation de l'analyseur, des amplitudes des composantes de l'ellipse décrite par la polarisation réfléchie qui sont détectées. L'intensité détectée ne peut s'annuler que lorsque l'ellipticité est nulle et lorsque l'axe de polarisation de l'analyseur est perpendiculaire à la vibration linéaire représentant l'ellipticité nulle. Cette dernière condition permet d'obtenir une modulation à 100% idéal. Dans ce cas :

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (\text{A.15})$$

Ainsi au voisinage du maximum de modulation ($\hat{A} \approx A_0$), la fonction résiduelle peut être définie au point \hat{A} :

$$R(\hat{A}) = 1 - \alpha^2 - \beta^2 \quad (\text{A.16})$$

On peut obtenir $P(\hat{A})$ sous la forme :

$$P(\hat{A}) = \gamma_0 + \gamma_1 \hat{A} \quad (\text{A.17})$$

Une mesure de calibration est représentée sur la figure (A.1).

Dans la pratique certains facteurs viennent modifier le signal idéal étudié jusqu'à présent : ce sont la polarisation résiduelle de lampe à laquelle le polariseur tournant est sensible, le déphasage lié à l'électronique, l'atténuation de la composante alternative du signal par rapport au niveau continu introduite par la chaîne d'amplification. Il faut donc calculer A_0 et P_0 en tenant compte de ces facteurs.

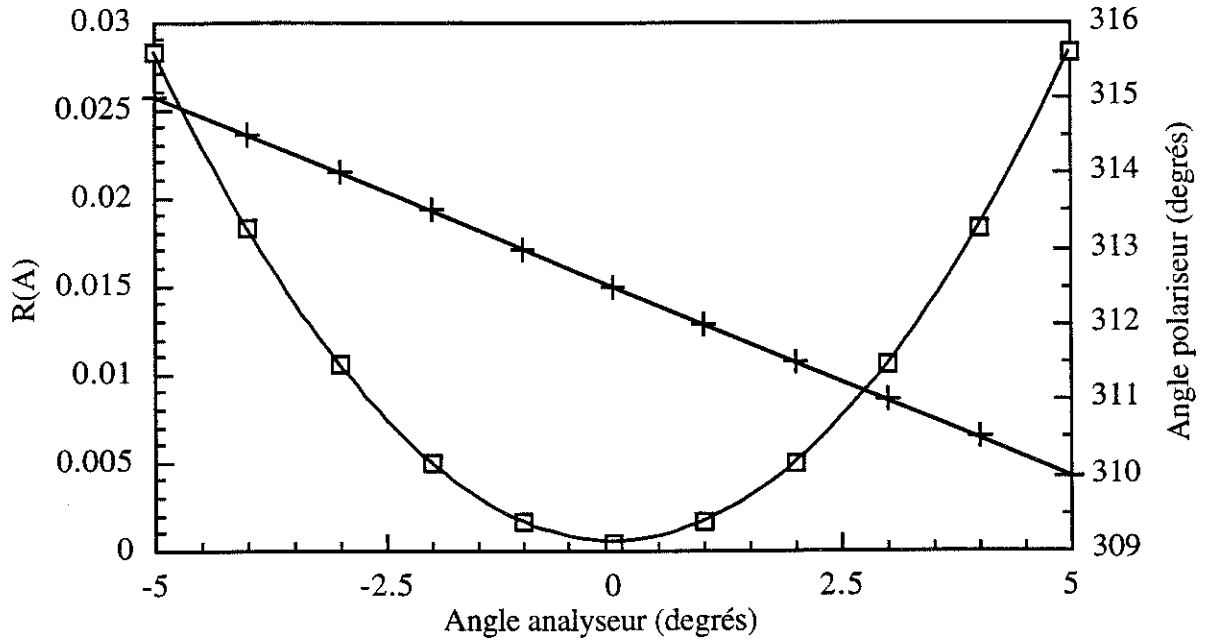


Figure A.1 : Détermination des angles \$A_0\$ et \$P_0\$

Calculs ellipsometriques dans le cas d'une couche unique sur un substrat [1]

Nous parlerons uniquement du cas où nous avons une seule couche homogène transparente (indice \$n\$ réel) sur un substrat. Nous avons utilisé ce modèle quand nous voulions connaître à la fois l'indice \$n\$ et l'épaisseur de la couche de silice sur un substrat de silicium. Les rugosités d'interface air/couche et couche/substrat sont supposées nulles. Dans ce cas, nous avons comme coefficient de réflexion (figure A.2) :

$$r_p = \frac{r_{p1} \exp\left(i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right) + r_{p2} \exp\left(-i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right)}{\exp\left(i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right) + r_{p1} \exp\left(-i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right)} \quad (\text{A.18})$$

$$r_s = \frac{r_{s1} \exp\left(i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right) + r_{s2} \exp\left(-i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right)}{\exp\left(i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right) + r_{s1} \exp\left(-i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right)} \quad (\text{A.19})$$

\$r_{p1}\$ et \$r_{s1}\$ sont les coefficients de réflexion à l'interface vide/couche et \$r_{p2}\$ et \$r_{s2}\$ sont les coefficients de réflexion à l'interface couche/substrat. \$\theta_1\$ est l'angle d'incidence.

Nous obtenons alors, en posant \$u = \exp\left(-2i \frac{2\pi n \cos \theta_1 e_{ox}}{\lambda}\right)\$:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{p1} + r_{p2}u}{1 + r_{p1}r_{p2}u} \frac{1 + r_{s2}r_{s1}u}{r_{s1} + r_{s2}u} \quad (\text{A.20})$$

A partir de la relation (A.1.20), nous en déduisons l'équation suivante :

$$Au^2 + Bu + C = 0 \quad (\text{A.21})$$

avec $A = r_{p2}r_{s2}(r_{s1} - \rho r_{p1})$

$$B = r_{p2} - \rho r_{s2} + r_{p1}r_{s1}(r_{s2} - \rho r_{p2})$$

$$C = r_{p1} - \rho r_{s1}$$

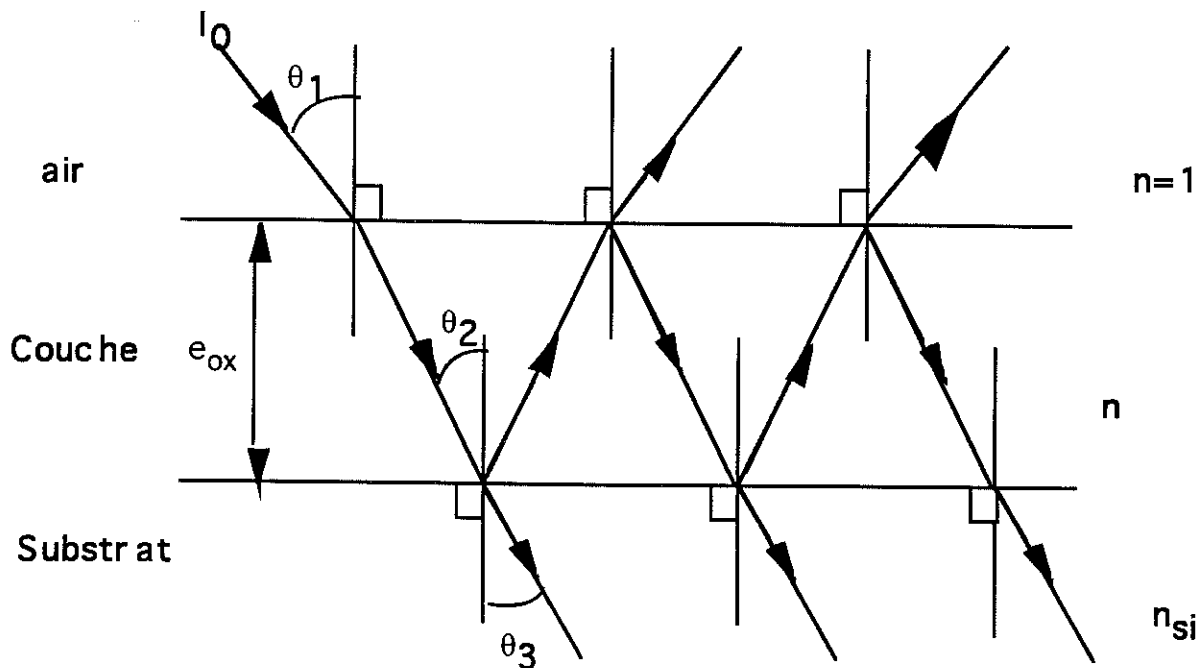


Figure A.2 : cas d'une seule couche homogène sur un substrat

Afin de déterminer l'indice de la couche n et son épaisseur e_{ox} , un calcul itératif permet de résoudre l'équation. En premier lieu, après avoir mesuré de r , les coefficients r_{1p} , r_{1s} , r_{2p} et r_{2s} sont calculés en prenant un indice "initial" n affecté à la couche, l'indice du substrat est quant à lui connu. Ainsi, le terme u (contenant l'épaisseur et l'indice) peut être déterminé. Puis un calcul itératif est réalisé sur les valeurs de l'indice n permettant d'obtenir une valeur de $Iu=1$ pour que n soit réel. L'indice et l'épaisseur de la couche sont déterminés pour chaque longueur d'onde.

Reference bibliographique de l'annexe

- [1] R.M.A.Azzam et N.M.Bashara, "ellipsometry and polarized light", (Elsevier, North-Holland, 1977)

Publications associées à ce travail

C. Martinet et R.A.B. Devine

Comparison of experimental and calculated TO and LO oxygen vibrational modes in thin SiO₂ films

J. Non-Cryst. Solids **187**, 96 (1995)).

C. Martinet et R.A.B. Devine

Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO₂ films

J. Appl. Phys. **77**, 4343 (1995).

C. Martinet et R.A.B. Devine

Low temperature oxidation of Si in a microwave electron cyclotron resonance excited O₂ plasma

Appl. Phys. Lett. (à paraître).

C. Martinet et R.A.B. Devine

Infrared evidence for inhomogeneity in SiO₂ films grown by plasma assisted oxidation of Si

Appl. Phys. Lett. **67**, 2696 (1995).

Présentations à des conférences

C. Martinet et R.A.B. Devine

"Comparaison des modes TO et LO de vibrations de l'oxygène dans des couches minces de SiO₂" E-MRS Strasbourg 1994

C. Martinet et R.A.B. Devine

"Cinétiques d'oxydation du silicium à basse température dans un réacteur plasma ECR" CIP'95, Antibes 1995 publié dans le vide et les couches minces **275**, (suppl. janvier-mars), 276 (1995)

C. Martinet et R.A.B. Devine

"Cinétiques d'oxydation du silicium à basse température dans un réacteur plasma ECR" SiO₂ et ses défauts, Caen 1995

Oxydation du silicium par plasma d'oxygène : cinétiques de croissance et analyses physiques des couches

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de l'oxyde de silicium réalisé par oxydation plasma à basse température dans un réacteur à résonance cyclotronique électronique répartie. Nous nous sommes intéressés aux cinétiques de croissance en anodisation plasma (tension appliquée au substrat supérieure au potentiel plasma) à courant constant qui décrivent bien un modèle de diffusion d'ions O^- assistée champ. Mais, nous avons mis en évidence l'existence d'un premier régime, où la tension reste constante, qui correspondrait à la formation d'une couche "conductrice" d'épaisseur 10-15 nm due aux photons U.V. énergétiques du plasma d'oxygène. Nous avons caractérisé physiquement nos oxydes plasmas. La méthode d'absorption infrarouge s'est révélée très adaptée à l'étude des couches minces de silice, en tenant compte des effets géométriques, mis en évidence par calcul et expérimentalement, provoquant un déplacement fictif du pic du mode principal optique transverse (TO) avec l'épaisseur d'oxyde, tandis que la position du pic du mode optique longitudinal (LO) reste invariante. La position des pics des modes LO et TO nous permet de déterminer l'angle moyen Si-O-Si et la densité de la silice. Les oxydes plasmas montrent une position de ces deux pics très déplacée par rapport aux oxydes thermiques laissant présager des oxydes denses. La réflectométrie X s'est révélée très sensible à la rugosité de surface de l'oxyde tandis qu'il est difficile d'obtenir des valeurs précises pour les autres paramètres (rugosité d'interface SiO_2/Si , densité). Les résultats des mesures sur les oxydes anodiques en absorption infrarouge et en réflectométrie X montrent une inhomogénéité en épaisseur. Enfin, des mesures $C(V)$ montrent une caractéristique convenable bien que ces oxydes soient contaminés par les métaux constituant le réacteur.

Oxidation of silicon using an oxygen plasma : growth kinetics and physical analysis of the films

Abstract

This work concerns a study of silicon dioxide obtained by low temperature plasma assisted oxidation using a distributed electron cyclotron resonance reactor. The growth kinetics have been measured using plasma anodisation and constant current. They are well described by a model involving field assisted O^- ion diffusion. We have been demonstrated the existence of an initial growth regime which can be attributed to the formation of a "conducting" oxide layer 10-15 nm thick due to U.V. photons present in the plasma. Infrared absorption spectroscopy was used to characterise the films, a study of the principal transverse optic and the longitudinal optic modes was performed. The position of the peaks of these modes (taking account of possible geometrical optical effects) enables us to calculate the Si-O-Si bond angle and the film density. They are denser than thermal oxides. X-ray reflectometry measurements enable us to estimate the surface roughness of the films (air/SiO_2) but it is difficult to obtain other parameters accurately. Both infrared and X-ray reflectometry measurements suggest the films grow inhomogeneous in thickness. Finally, electrical $C(V)$ measurements yield good characteristics although the oxides are clearly polluted with metals from the reactor body.

