



HAL
open science

Dépôts de films minces SiNx assistés par plasma de haute densité. Etudes corrélées de la phase gazeuse, de l'interface SiNx/InP et de la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction InP.

Franck Delmotte

► **To cite this version:**

Franck Delmotte. Dépôts de films minces SiNx assistés par plasma de haute densité. Etudes corrélées de la phase gazeuse, de l'interface SiNx/InP et de la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction InP.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 1998. Français. NNT: . tel-00430327

HAL Id: tel-00430327

<https://pastel.hal.science/tel-00430327>

Submitted on 6 Nov 2009

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.

N° d'ordre : 5279

Université de Paris-Sud
U.F.R. Scientifique d'Orsay

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES de l'université de Paris XI
Discipline : Electronique, Capteurs et Circuits Intégrés

présentée par

Franck DELMOTTE

Ingénieur ISEP

le 13 mai 1998

Titre :

**Dépôts de films minces SiN_x assistés par plasma de haute densité.
Etudes corrélées de la phase gazeuse, de l'interface SiN_x/InP et de
la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction InP.**

Membres du Jury :	M. A. Brun	(Président)
	M. G. Hollinger	(Rapporteur)
	M. G. Turban	"
	Mme M.C. Hugon	(Examinateur)
	Mme A.M. Pointu	"
	M. B. Agius	"

Recherches effectuées au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (URA D0014)
Groupe Physique des Couches Minces, BP 147, 91403 Orsay cedex.

*"Ce qui est simple est toujours faux
ce qui ne l'est pas est inutilisable."*

Paul Valéry

À Pascale et Ludovic,

Cette thèse a été effectuée au laboratoire d'étude de matériaux en films minces de l'IUT d'Orsay, qui a rejoint depuis le 1er janvier 1998 le laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (Groupe Physique des Couches Minces). Un grand merci au professeur Bernard Agius de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir toujours donné les moyens nécessaires pour mener à bien mon travail.

Une partie de cette étude a fait l'objet d'un contrat avec France Telecom (CNET de Bagneux) concernant l'étude du dépôt de nitrure de silicium par plasma multipolaire micro-onde et la validation du procédé sur des composants microélectroniques et optoélectroniques. Je tiens à remercier tout particulièrement André Scavenec, Yves Nissim et Jean-Luc Courant pour l'intérêt constant qu'ils ont porté sur nos résultats.

Je remercie toutes les personnes assurant le bon fonctionnement de l'accélérateur linéaire du Groupe de Physique des Solides de l'Université Paris VII, sans qui nous n'aurions pas pu réaliser le dosage par microanalyse nucléaire de nos échantillons.

Je tiens à remercier également B. Pajot, de l'Université Paris VII, qui a mis à notre disposition un spectromètre infrarouge à transmission, ainsi que les autres personnes qui nous ont aidés à réaliser ces mesures.

L'étude du plasma par sonde de Langmuir n'aurait pas pu se faire sans les conseils avisés d'Anne-Marie Pointu, Professeur à l'Université d'Orsay. Je la remercie vivement pour sa disponibilité et pour ses encouragements tout au long de son travail.

Monsieur le Professeur Jean Desmaison, du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface de Limoges, a eu la gentillesse de nous fournir les sondes de Langmuir nécessaires à notre étude. Je lui exprime toute ma gratitude, ainsi qu'à Daniel Merle et Christelle Tixier.

Les discussions que nous avons eu avec Jean Bretagne et André Ricard, concernant l'étude des plasmas par spectroscopie optique d'émission, ont été enrichissantes sur de nombreux points et nous ont permis d'avancer dans ce domaine. Je tiens à leur exprimer ici ma gratitude.

Je tiens à associer à cette étude Jean Olivier, du Laboratoire Central de Recherche de Thomson-CSF, pour les nombreuses mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, et pour les longues discussions que nous avons eu à ce sujet. Qu'il trouve ici mes plus vifs remerciements.

Les résultats de résonance paramagnétique électronique présentés dans ce mémoire ont fait l'objet d'une collaboration avec Jean-Louis Cantin et Jurgen von Bardeleben de l'Université Paris VII. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour leur disponibilité et leur investissement dans cette étude.

Monsieur le Professeur Alain Brun de l'Institut d'Optique m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Qu'il en soit remercié.

Monsieur Guy Hollinger, directeur de recherche au CNRS et Monsieur Guy Turban, Professeur à l'Université de Nantes, ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour leur travail et pour toutes les remarques constructives qu'ils ont apportées à mon manuscrit.

Bernard Agius et Marie-Christine Hugon m'ont encadré durant ces 3 années passées au laboratoire. Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié de leur soutien et de leurs compétences. Ils ont toujours fait preuve d'une grande disponibilité pour des discussions scientifiques et m'ont accordé une grande liberté dans la conduite de mes travaux de recherches. Je tiens à les remercier chaleureusement.

Merci à Antony Machu pour toutes ces prouesses techniques, qui ont grandement contribué à l'avancement de cette étude, et notamment pour la "désanodisation" du réacteur.

Un merci tout spécial pour Stéphane Sitbon qui m'a tout appris du réacteur RCE200, et qui m'a laissé une grande partie de son savoir-faire.

Je n'oublierai pas de remercier tous ceux que j'ai cotoyés chaque jour, et qui ont contribué à rendre ces années agréables et enrichissantes sur de nombreux points : Muriel Firon, Nathalie Neuvéglise, Stelutza Teodoru, Mohktaria Mejdoub, Uli Rabibisoa, Tito de Ayguavives, Pascal Aubert, Françoise Varnière, Buntha Ea-Kim, Marie-Françoise Ravet, Françoise Bridou, Bruno Pardot et Alain Rénal.

Liste des notations utilisées dans ce manuscrit

Notations concernant le plasma

Lettres latines

- A Surface d'une électrode de la sonde de Langmuir ($15,7 \text{ mm}^2$ dans notre cas).
- B Module du vecteur champ magnétique.
- B** Vecteur champ magnétique.
- D_A Coefficient de diffusion de l'espèce A (en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).
- E_i Energie des ions arrivant sur le substrat.
- E_n Composante du champ électrique normale au champ magnétique.
- f Fréquence du champ électrique micro-onde.
- f_c, f_{ce} Fréquence cyclotronique et fréquence cyclotronique électronique.
- I_e Courant des électrons arrivant sur la sonde.
- I_{e0} Courant des électrons arrivant sur la sonde lorsqu'elle est au potentiel plasma.
- I_i Courant des ions arrivant sur la sonde.
- I_{isat} Courant des ions arrivant sur la sonde lorsqu'elle est au potentiel flottant.
- I_s Courant collecté par la sonde.
- J_i Densité de courant des ions arrivant sur la sonde.
- k_R Constante de réaction (en $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$).
- l_{eN} Libre parcours moyen des électrons associé aux collisions avec les neutres.
- l_s Longueur des électrodes de la sonde de Langmuir.
- m_i Masse d'un ion du plasma.
- M_i Masse molaire des ions du plasma (en g/mol).
- N Densité des neutres dans le plasma.
- n_{cr} Densité critique de propagation des micro-ondes en volume.
- n_e Densité d'électrons dans le plasma.
- n_1, n_2 Densités d'électrons de la première et de la seconde population.
- n_+, n_- Densités d'ions positifs et négatifs dans le plasma.
- p Pression.
- P_i Puissance incidente (puissance délivrée par le générateur micro-onde).
- P_t Puissance transmise au plasma.
- P_d Puissance dissipée par effet Joule.
- P_r Puissance réfléchie.
- R_N Rapport des débits (N_2/SiH_4 ou NH_3/SiH_4).
- r_s Rayon des électrodes de la sonde de Langmuir.
- s Probabilité de collage d'un radical sur une paroi.

- TTempérature des neutres.
 T_eTempérature électronique du plasma (suppose une fdee maxwellienne).
 T_i Température des ions.
 T_{SD}Température électronique mesurée en sonde double.
 T_1, T_2Températures des électrons de la première et de la seconde population.
 u_c Energie moyenne absorbée par un électron entre deux collisions par le processus ECR.
 V_f, V_p ...Potentiel flottant et potentiel plasma.
 V_g Potentiel de lisière de gaine.
 V_sTension appliquée sur la sonde.
 yVariable sans dimension ($= e (V_p - V_g) / kT_1$).
 zVariable sans dimension ($= e (V_p - V_f) / kT_1$).

Lettres grecques

- α Degré d'ionisation du plasma.
 β Probabilité de pertes aux parois d'un radical.
 δRapport des densités électroniques des deux populations (n_2 / n_1).
 γProbabilité de recombinaison d'un radical sur une paroi.
 λ_D Longueur de Debye.
 λ_e Libre parcours moyen des électrons.
 ΛLongueur caractéristique de diffusion.
 ν_{eN} Fréquence de collision entre électrons et neutres.
 θRapport des températures électroniques des deux populations (T_1 / T_2).
 $\sigma_R(E)$ Section efficace de la réaction R.
 σ_{eN}Section efficace de collision entre électrons et neutres.
 τ_rTemps de résidence dans le réacteur.
 τ_R Temps caractéristique de la réaction R.
 τ_DTemps caractéristique de diffusion aux parois.
 ωPulsation du champ électrique micro-onde.
 ω_{ce} Pulsation cyclotronique électronique.

Notations concernant le film mince

Lettres latines

- C_ICapacité de l'isolant.
 C_{it}Capacité associée aux états d'interface.
 C_{sc} Capacité de la zone de déplétion du semiconducteur.
 D_{it}Densité d'états d'interface par unité de surface et d'énergie.

E_{ap}	Champ appliqué sur une structure MIS.
E_c	Champ critique d'une structure MIS.
E_f	Module d'Young du film mince.
E_F, E_{Fm}	Position énergétique des niveaux de Fermi dans le semiconducteur et dans le métal.
E_g	Largeur de la bande interdite du semiconducteur.
E_s	Module d'Young du substrat.
E_{stress}	Champ appliqué sur une structure MIS pour injecter des électrons dans l'isolant.
E_t	Position énergétique d'un état d'interface.
e_f, e_s	Epaisseurs du film et du substrat.
e_i	Epaisseur de la couche d'interface.
f	Fréquence du signal de mesure.
I_B, I_C, I_E	Courant de base, de collecteur et d'émetteur du transistor.
I_{ni}	Courant d'injection des électrons de l'émetteur vers la base du transistor.
I_{nr}	Courant de recombinaison des électrons dans la base du transistor.
I_{pi}	Courant d'injection des trous de la base vers l'émetteur du transistor.
I_{TS}	Courant de recombinaison en surface du transistor.
J	Densité de courant traversant une structure MIS.
k_f	Coefficient d'absorption du film.
N_{dop}	Densité volumique de dopants dans le semiconducteur.
n	Facteur d'idéalité de la jonction base-émetteur.
n_f	Indice de réfraction du film.
n_i	Densité volumique intrinsèque de porteurs dans le semiconducteur.
N_t	Densité surfacique d'états d'un niveau discret.
Q_f	Densité de charge image (en C/cm^2).
Q_{it}	Densité de charge stockée par les états d'interface.
Q_t	Charge stockée par un état d'interface.
R_{it}	Résistance associée aux états d'interface.
S	Surface du plot de la structure MIS.
T	Température de la structure MIS.
v	Vitesse de dépôt.

Lettres grecques

α	Paramètre pratique qui vaut 1 lorsque les porteurs majoritaires sont des électrons (semiconducteur de type n) et -1 lorsque les porteurs majoritaires sont des trous (semiconducteur de type p).
α_f, α_s	Coefficients de dilatation thermique du film et du substrat.

β_c	Gain en courant du transistor.
χ_s	Affinité électronique du semiconducteur.
ΔF	Différence entre les flèches du substrat après dépôt et avant dépôt.
ΔV_{fb}	Différence de tension de bande plate entre les caractéristiques expérimentale et idéale.
ϵ_d, ϵ_s	Constantes diélectriques dynamique et statique du nitrure de silicium.
Φ_m	Travail de sortie du métal.
Φ_{ms}	Différence de travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur.
ν_f, ν_s	Coefficients de Poisson du film et du substrat.
ρ	Résistivité du film de nitrure de silicium.
ρ_0	Quantité de charges par unité de volume dans le film (C/cm^3).
σ	Contrainte induite par le dépôt.
$\sigma_i, \sigma_{th}, \sigma_{vol}$	Contrainte d'interface, contrainte thermique et contrainte volumique.
σ_t	Section efficace de capture d'un état d'interface.
τ_c	Temps caractéristique de charge associé à un état d'interface.
Ψ_s	Potentiel à l'interface isolant/semiconducteur (ou potentiel de surface).

Constantes physiques

Charge élémentaire.....	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.
Constante de Planck	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$.
Constante de Boltzmann	$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.
Masse de l'électron	$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$.
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$.

Quelques conversions utiles

1 Tesla = 10^4 Gauss.

1 Pa = 10^{-2} mbar = 7,5 mTorr.

Une température T de 293 K correspond à une énergie kT de 0,025 eV.

Une énergie kT de 1 eV correspond à une température T de 11600 K.

1 sccm correspond à $2,69 \times 10^{19}$ molécules par minute.

Sigles et abréviations

AFM..... Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy).

APCVD Dépôt en phase vapeur à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure CVD).

- BC, BVBande de conduction et bande de valence du semiconducteur.
- BEJonction base-émetteur du transistor.
- CCDSystème à transfert de charges (Charge Coupled Device).
- CVDDépôt en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition).
- DECR.....Résonance cyclotronique électronique répartie (Distributed Electron Cyclotron Resonance).
- DLTSSpectroscopie en régime transitoire des centres profonds (Deep Level Transient Spectroscopy).
- ECRRésonance cyclotronique électronique (Electron Cyclotron Resonance).
- ERDAAnalyse par détection des atomes de recul (Elastic Recoil Detection Analysis).
- fdeeFonction de distribution en énergie des électrons.
- HFHaute Fréquence.
- HRTEMMicroscopie électronique à transmission à haute résolution (High Resolution TEM).
- ICL.....Couche de contrôle d'interface (Interface Control Layer).
- ICPPlasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma).
- LPCVDDépôt en phase vapeur à basse pression (Low Pressure CVD).
- MBEEpitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy).
- MISMetal - Isolant - Semiconducteur.
- MISFETTransistor à effet de champ (MIS Field Effect Transistor).
- MOSMetal - Oxide - Semiconducteur.
- mpmmole par million.
- NRA.....Analyse par réaction nucléaire (Nuclear Reaction Analysis).
- PCTS.....Spectroscopie de transitoires de photocapacité (Photocapacitive Transient Spectroscopy).
- PECVDDépôt en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced CVD).
- PPMPompe Primaire Mécanique.
- PTM.....Pompe Turbo Moléculaire.
- RFRadio Fréquence.
- RPE.....Résonance Paramagnétique Electronique.
- sccm.....Centimètre cube par minute dans les conditions standards de température et de pression.
- TBHTransistor Bipolaire à Hétérojonction
- TEM.....Microscopie électronique à transmission (Transmission Electron Microscopy).
- UVCVDDépôt en phase vapeur assisté par photons UV (Ultra-Violet photon assisted CVD).
- XPS.....Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 - LE DEPOT DE NITRURE DE SILICIUM ASSISTE PAR PLASMA	7
1 Quelques rappels sur les plasmas.....	9
1.1 Les grandeurs caractéristiques.....	9
1.2 Les collisions entre particules.....	11
1.3 L'interaction plasma-surface	13
2 Les sources de plasma de haute densité pour le dépôt	15
2.1 L'évolution des méthodes de dépôt en phase vapeur	15
2.2 Les réacteurs ECR et DECR.....	18
2.2.1 Le principe de la résonance cyclotronique électronique	18
2.2.2 Les réacteurs ECR pour le dépôt de nitrure de silicium.....	19
2.2.3 Le réacteur DECR	21
2.2.4 L'absorption des micro-ondes	23
2.3 Le réacteur hélicon	24
2.4 Les réacteurs ICP.....	26
2.5 Comparaison des performances	27
3 La passivation des dispositifs optoélectroniques à base d'InP	29
3.1 Les différentes méthodes de désoxydation des matériaux de la filière InP.....	30
3.1.1 La sulfuration	30
3.1.2 Les couches de contrôle d'interface.....	31
3.1.3 Les traitements par plasma.....	32
3.2 La passivation du TBH InP/InGaAs	34
3.2.1 Le transistor bipolaire à hétérojonction.....	34
3.2.2 La méthodologie suivie	37
4 Conclusion	38

CHAPITRE 2 - LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET LES TECHNIQUES D'ANALYSE41

1 Le dispositif expérimental	43
2 Les méthodes d'analyse du plasma	46
2.1 Les sondes électrostatiques	46
2.1.1 Le choix de la sonde : sa forme et ses dimensions	46
2.1.2 L'acquisition des caractéristiques de sonde.....	48
2.1.3 L'analyse des caractéristiques de sonde	52
2.2 La spectroscopie d'émission optique	60
2.2.1 Principe	60
2.2.2 Instrumentation	61
3 Les méthodes d'analyse du film de nitrure de silicium	62
4 Les divers aspects de l'interface SiNx/semiconducteur	65
4.1 Les perturbations spatiales : la « rugosité » de l'interface.....	66
4.2 Les perturbations du réseau cristallin.....	67
4.3 Les perturbations de la microstructure.....	67
4.4 Les perturbations électroniques : les états électroniques d'interface	68
4.5 Les méthodes utilisées pour caractériser l'interface	70
5 La caractérisation électrique de l'interface SiNx/semiconducteur	71
5.1 Instrumentation	71
5.1.1 La réalisation des structures MIS	71
5.1.2 Le matériel utilisé	72
5.2 Rappel sur la structure MIS réelle.....	72
5.3 Méthode de Terman	76
5.4 Méthode quasi-statique	79
5.5 Bilan sur les méthodes de caractérisations électriques	80
6 Conclusion	83

CHAPITRE 3 - L'ANALYSE DU PLASMA ET LES MECANISMES DE DEPOT.....	85
1. L'analyse du plasma par sondes électrostatiques.....	87
1.1 Etude préliminaire en plasma d'argon	87
1.2 La fonction de distribution des électrons.....	90
1.2.1 L'interpolation du courant ionique	90
1.2.2 La fonction de distribution des électrons	92
1.3 Les conséquences de la présence d'une double population électronique	96
1.3.1 Les mesures de sonde simple	97
1.3.2 Les mesures de sonde double	98
1.3.3 L'énergie des ions arrivant sur le substrat	100
1.4 L'étude du plasma azote.....	103
1.4.1 L'influence de la pression sur les paramètres du plasma.....	103
1.4.2 L'influence de la puissance micro-onde sur les paramètres du plasma.....	104
1.5 L'étude du plasma ammoniac.....	106
1.5.1 L'influence des ions négatifs	106
1.5.2 Comparaison avec le plasma d'azote.....	107
1.6 L'étude du plasma de dépôt : azote + silane	109
1.6.1 L'évolution du plasma en fonction de la puissance et de la pression.....	109
1.6.2 Corrélation avec les propriétés du film	112
2. L'observation du plasma par spectroscopie d'émission optique.....	115
2.1 L'identification des espèces présentes	115
2.2 L'étude du plasma azote+silane	120
2.2.1 L'influence de la pression et de la puissance micro-onde	120
2.2.2 Corrélation avec les films minces déposés.....	124
2.3 La comparaison des plasmas azote+silane et ammoniac+silane	127
2.3.1 Les propriétés physico-chimiques des films déposés.....	127
2.3.2 L'étude des plasmas	133
3 Conclusion	137

CHAPITRE 4 -L'ETUDE DU FILM MINCE ET LA PASSIVATION DES SEMICONDUCTEURS III-V	141
1 L'étude des propriétés volumiques du nitrure de silicium.....	143
1.1 L'étude en fonction de l'épaisseur du film.....	143
1.1.1 Les propriétés physico-chimiques	144
1.1.2 Les propriétés électriques	147
1.2 Les contraintes présentes dans le film.....	154
1.2.1 L'influence de la composition de la phase gazeuse	154
1.2.2 La stabilité des films	157
1.2.3 L'influence de l'épaisseur.....	159
2 L'étude des structures SiNx/Si et SiNx/InP	162
2.1 Les charges fixes et les pièges à électrons	162
2.1.1 Les charges fixes.....	162
2.1.2 Les pièges à électrons dans SiNx.....	165
2.2 L'étude de l'interface SiNx/Si.....	168
2.3 L'étude de l'interface SiNx/InP	173
3 La passivation du TBH InP/InGaAs	179
3.1 L'étude des jonctions base-émetteur	179
3.2 L'application au TBH InP/InGaAs	184
4 Conclusion	186
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	189
ANNEXES.....	195
Annexe A -Le modèle de Bohm	197
Annexe B -Les organigrammes du programme d'acquisition et d'analyse des caractéristiques de sonde électrostatique	201
Annexe C -L'analyse automatique des caractéristiques de sonde double.....	207
Annexe D -La température électronique mesurée en sonde double	211
BIBLIOGRAPHIE.....	215

Introduction

Les procédés plasmas, tels que la gravure ou le dépôt de films minces, sont utilisés de manière courante dans l'industrie de la microélectronique depuis maintenant une vingtaine d'années et plus récemment dans celle de l'optoélectronique. Les premières sources, de type radiofréquence (RF) capacitif, sont apparues à la fin des années 60 et sont encore très répandues aujourd'hui. Cependant, depuis le début des années 90, une nouvelle génération de sources de plasma est en train de remplacer les premières. L'apparition de ces nouvelles sources est essentiellement due aux contraintes imposées par la miniaturisation des dispositifs microélectroniques. En effet, le formidable essor des dispositifs submicroniques (c'est-à-dire de dimension critique inférieure au micron) a fait naître un besoin d'optimisation et de contrôle des procédés plasmas sans précédent [HILL, KRAFT]. Pour pouvoir définir des motifs submicroniques (aujourd'hui de $0,25\ \mu\text{m}$) avec une tolérance de 10 % (soit $0,025\ \mu\text{m}$) il est nécessaire de disposer d'un procédé de gravure anisotrope et donc d'utiliser des plasmas à basse pression (typiquement $< 1\ \text{Pa}$). L'inefficacité des sources RF capacitives dans ce régime de pressions a favorisé l'apparition de nouvelles sources appelées sources de plasma de haute densité. Ces sources, fonctionnant à basse pression, possèdent un coefficient d'ionisation élevé [LIEBERMAN] et sont donc particulièrement efficaces pour la gravure. Comme nous allons le montrer dans le premier chapitre de ce mémoire, **ces sources de plasma de haute densité offrent également de nombreux avantages pour le dépôt de films minces diélectriques.**

Les matériaux diélectriques en films minces (de quelques nm à $1\ \mu\text{m}$) sont utilisés dans différents domaines, tels que la microélectronique, l'optoélectronique, l'optique, la mécanique, etc. Ils peuvent être élaborés par des procédés thermiques mais la température à laquelle s'opère le dépôt (typiquement de 700°C à 1400°C) limite grandement le choix des substrats utilisables. Un des principaux enjeux des dépôts assistés par plasma de haute densité est de diminuer la température de dépôt (jusqu'à la température ambiante dans certains cas) tout en conservant une qualité diélectrique suffisante pour les applications envisagées. Le fait de réduire le "budget thermique" du dépôt permet en effet d'envisager de multiples applications nouvelles, par exemple l'utilisation de substrats sensibles à la température (des matériaux semiconducteurs III-V, des métaux à faible température de fusion ou même des polymères). De plus, grâce aux dépôts à basse température, on peut éviter les problèmes causés par la différence de dilatation thermique entre les matériaux et ainsi gagner en précision sur la taille des motifs. Parmi les applications les plus courantes, on peut citer :

- le dépôt des isolants de grille pour les transistors à effet de champ (MISFET) sur InP ou GaAs [LEE, WIERSCH].
- la réalisation de couches de planarisation [WILLEN] et d'isolation entre les différents niveaux de métallisation.
- l'élaboration de masques d'implantation et de couches de passivation sur les dispositifs

microélectroniques et optoélectroniques [DZIOBA, WANG].

- la réalisation de couches antireflets, de filtres optiques et de guides d'onde pour l'optique [BULKIN, GIROULT].

Pour ce qui est de l'optoélectronique, la stabilité des surfaces et des interfaces sur les semiconducteurs III-V constituent l'enjeu primordial pour pouvoir réaliser des composants fiables. Certains matériaux semiconducteurs, tels que GaAs ou InGaAs, ne forment pas d'interface stable avec la silice, **ce qui fait du nitrure de silicium un des favoris pour la passivation des composants optoélectroniques**. De plus, de part sa densité élevée, le nitrure de silicium constitue une barrière de diffusion efficace [DALTON].

Le dépôt de nitrure de silicium par plasma a longtemps été étudié de manière phénoménologique, c'est-à-dire par analyse des propriétés des films obtenus en faisant varier des paramètres macroscopiques tels que la puissance RF, la fréquence RF, la composition de la phase gazeuse, la pression ou la température de dépôt. Ces études ont permis d'améliorer grandement la connaissance du nitrure de silicium en films minces et d'établir des corrélations entre les différentes propriétés mesurées. La loi de Lorentz-Lorenz, par exemple, permet de relier l'indice optique du film à sa densité et sa stoechiométrie [SINHA]. Cependant, cette approche laisse un certain nombre de questions sans réponse.

- Les liaisons présentes dans le film (Si-N, Si-H, N-H, ...) ont-elles été formées dans le plasma ?
- Le bombardement ionique joue-t-il un rôle important dans la croissance du film ?
- Quels sont les processus qui limitent la vitesse de dépôt ?
- Peut-on optimiser la vitesse de dépôt sans dégrader les propriétés diélectriques du film ?
- Quelle est l'origine des contraintes présentes dans le film ?

Autant de questions qui nécessitent une analyse microscopique des mécanismes de dépôt pour être éclaircies.

Dans le cas du dépôt de nitrure par plasma RF capacitif (PECVD RF), plusieurs auteurs se sont intéressés à l'identification des précurseurs [CLAASSEN, LUCOVSKY]. En 1990, à partir d'une analyse du plasma de dépôt par spectrométrie de masse, Smith *et al.* ont proposé un modèle pour le dépôt de nitrure de silicium par plasma PECVD RF à partir de silane et d'ammoniac [SMITH]. Cependant, en ce qui concerne les plasmas de haute densité, les mécanismes responsables du dépôt ne sont toujours pas connus.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans la suite d'une précédente thèse menée au laboratoire [SITBON] sur le dépôt de nitrure de silicium en plasma azote+silane DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance) et qui avait permis d'optimiser les conditions de dépôt en termes de puissance micro-onde et de rapport des débits. Pour un rapport N_2/SiH_4 de 19 et une puissance micro-onde de 1500 W, le film obtenu possède de

bonnes propriétés volumiques et l'interface SiN_x/Si est d'excellente qualité [SITBON95]. Les principaux problèmes qui sont ressortis de ce travail concernaient les contraintes élevées induites dans le film lors du dépôt (-1500 MPa au point de fonctionnement) et les nombreux défauts présents à l'interface SiN_x/InP . L'objectif de notre étude est double :

- étudier plus en détails les contraintes présentes dans le film, leur origine et leur influence sur les autres propriétés du film, notamment les propriétés d'interface. Nous avons jugé utile, pour remplir cet objectif, de mettre en oeuvre une étude du plasma par sondes électrostatiques et par spectroscopie d'émission optique afin de déterminer des caractéristiques importantes du plasma de dépôt, telles que l'énergie des ions arrivant sur le substrat, leur nature et la densité du courant ionique, pour pouvoir ensuite les corrélérer aux propriétés macroscopiques du film (contraintes, densité, ...) ;
- optimiser l'interface SiN_x/InP , notamment en examinant l'influence d'un traitement *in-situ* de la surface d'InP avant dépôt, afin de définir un procédé de passivation du transistor bipolaire à hétérojonction (TBH) InP/InGaAs.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres. Le **premier chapitre** s'articule autour de deux axes : les méthodes de dépôts à basse température assistés par plasma de haute densité et leur application à la passivation des dispositifs optoélectroniques à base d'InP. Dans un premier temps, nous avons comparé les différentes sources de plasma de haute densité qui sont utilisées pour le dépôt de nitrure de silicium, en essayant de souligner les points communs et les spécificités de chacune. Ensuite, nous avons présenté les diverses méthodes de désoxydation des matériaux semiconducteurs utilisés dans les dispositifs optoélectroniques à base d'InP. Enfin, une rapide description du TBH InP/InGaAs a permis de faire ressortir l'enjeu de la passivation de ce dispositif et de motiver les choix que nous avons faits au cours de cette étude.

Le **second chapitre** est dédié à la description du réacteur DECR dont nous nous sommes servi pour déposer les films minces de nitrure de silicium (réacteur RCE200 fourni par Alcatel) et des techniques d'analyse utilisées pour étudier le plasma, le film mince SiN_x et les interfaces $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$. Nous avons choisi de détailler la mise en oeuvre de l'analyse par sondes électrostatiques, technique qui n'avait jamais été employée au laboratoire. En ce qui concerne les méthodes de caractérisation du film mince, nous nous sommes contentés de rappeler brièvement les moyens techniques utilisés, le but de l'analyse, sa précision, ses avantages et ses inconvénients. Enfin, nous avons présenté les différents aspects de l'interface $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$ et les moyens techniques dont nous disposons pour orienter notre étude ; en particulier, nous avons dressé une comparaison critique des deux méthodes de caractérisation électrique utilisées dans notre étude : la méthode de Terman et la méthode quasi statique.

Les deux derniers chapitres de ce mémoire sont consacrés aux résultats obtenus au cours de notre étude et à leur interprétation. L'analyse du plasma de dépôt en corrélation avec les propriétés des films minces fait l'objet du **troisième chapitre**. Dans celui-ci, nous présentons les résultats obtenus à partir d'une analyse par sondes électrostatiques et par spectroscopie d'émission optique du plasma de dépôt. Ces résultats constituent une première avancée dans la compréhension des mécanismes du dépôt de nitrure de silicium par plasma de haute densité de type DECR. Dans le **quatrième chapitre**, nous présentons une étude détaillée du film et des interfaces SiN_x/Si et SiN_x/InP . En particulier, nous nous sommes intéressés à l'origine des contraintes, à leur évolution et à leur influence sur les propriétés électriques des interfaces $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$. Nous avons également étudié sur des structures MIS les défauts électriques présents dans le nitrure de silicium et à l'interface SiN_x/Si en essayant de corréler ces défauts avec ceux observés par résonance paramagnétique électronique (RPE). Enfin, nous présentons les résultats concernant l'optimisation de l'interface SiN_x/InP par traitement plasma.

Cette étude nous a permis de définir un procédé de passivation des hétérojonctions base-émetteur qui sera validé sur un TBH InP/InGaAs dans la dernière partie de ce chapitre.

Chapitre 1

*Le dépôt de nitrure de silicium
assisté par plasma*

1 Quelques rappels sur les plasmas

1.1 Les grandeurs caractéristiques

Les plasmas utilisés pour le dépôt sont des mélanges gazeux partiellement ionisés, composés de diverses particules. On peut distinguer ces dernières suivant leur charge électrique.

- Les particules neutres sont majoritaires. Leur densité, N , peut être estimée en utilisant la loi des gaz parfaits.

$$N = p / kT \quad (1-1)$$

où k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), p la pression et T la température du gaz. En unités pratiques :

$$N \text{ (cm}^{-3}\text{)} = 7,25 \times 10^{16} p \text{ (Pa)} / T \text{ (K)} \quad (1-2)$$

- Les particules chargées positivement sont les ions positifs. Dans toute notre étude, nous supposons que le nombre d'ions chargés plusieurs fois est négligeable. La densité des ions positifs est notée n_+ .
- Les particules chargées négativement sont les électrons et les ions négatifs. La densité des électrons est notée n_e et celle des ions négatifs n_- .

A partir de ces différentes densités, on définit le **degré d'ionisation** du plasma par la relation :

$$\alpha = \frac{n_+ + n_-}{N + n_+ + n_-} \quad (1-3)$$

De plus, la **neutralité électrique** globale du système impose :

$$n_+ = n_- + n_e \quad (1-4)$$

En pratique, pour les gaz que nous utilisons (argon, azote, ammoniac et silane), la densité d'ions négatifs est faible devant la densité d'ions positifs, qui est elle même faible devant la densité de neutres. Les équations 1-3 et 1-4 deviennent alors :

$$\alpha \approx \frac{n_+}{N} \quad (1-5)$$

et
$$n_+ \approx n_e \quad (1-6)$$

Typiquement, le degré d'ionisation est de 10^{-5} pour les sources classiques et entre 10^{-2} et 10^{-3} pour les sources de haute densité (voir tableau 1-1 au § 2.5).

Les plasmas n'étant pas à l'équilibre thermodynamique, on définit **une température pour chaque espèce**, à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules de cette espèce. Pour les électrons, par exemple, on peut définir une température T_e à partir de la relation :

$$\frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle = \frac{3}{2} kT_e \quad (1-7)$$

où $\langle v_e^2 \rangle$ est la vitesse quadratique moyenne des électrons :

$$\langle v_e^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_e(v) d^3 v \quad (1-8)$$

où $f_e(v)$ représente la fonction de distribution en vitesse des électrons. Pour calculer T_e , il est donc nécessaire de connaître $f_e(v)$. Pour simplifier, on considère souvent que la fonction de distribution suit une loi de type Maxwell Boltzmann :

$$f_e(v) = \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_e v^2}{2k T_e} \right). \quad (1-9)$$

Il est parfois plus pratique d'utiliser la fonction de distribution en énergie des électrons (f_{de}), qui est définie par :

$$f_e(E) dE = 4\pi v^2 f_e(v) dv. \quad (1-10)$$

Pour une fonction de distribution maxwellienne on obtient :

$$f_e(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k T_e)^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(\frac{-E}{k T_e} \right). \quad (1-11)$$

On peut définir, de la même façon, une température T_i pour les ions et une température T pour les neutres. Dans les plasmas utilisés pour le dépôt et plus généralement dans le cas des plasmas froids, on a :

$$T_e > T_i \geq T. \quad (1-12)$$

Dans un réacteur de type ECR, pour un plasma d'argon à basse pression (< 1 Pa), on a typiquement T_e supérieure à 3 eV (35000 K), T_i inférieure à 0,5 eV (5800 K) et T inférieure à 0,06 eV (700 K) [GORBATKIN, HOPWOOD91, TSU].

En réalité, les fonctions de distribution électronique mesurées dans les plasmas froids sont rarement maxwelliennes. Aussi, les théories développées dans le cadre d'une fonction de distribution maxwellienne peuvent se révéler erronées.

Lorsqu'il n'est pas perturbé, le plasma peut être considéré comme équipotentiel [CHAPMAN]. On définit alors le potentiel du plasma, ou **potentiel plasma**, comme la référence de potentiel pour toutes les particules chargées (électrons et ions) qui se trouvent dans le plasma. Ce potentiel est noté V_p .

Lorsque l'on place une surface électriquement isolée au contact du plasma, son potentiel se stabilise à une valeur pour laquelle les courants d'ions et d'électrons collectés par la surface sont égaux. Cette valeur d'équilibre, notée V_f , est appelée **potentiel flottant** et dépend de la géométrie de la surface considérée (plane, cylindrique, ...). Les électrons étant, en moyenne, beaucoup plus rapides que les ions, la surface va se charger négativement par rapport au plasma, de manière à augmenter le courant ionique, jusqu'à ce que ce dernier soit suffisant pour compenser le courant d'électrons. Quelle que soit la géométrie de la surface considérée, on aura donc :

$$V_f < V_p. \quad (1-13)$$

La chute de potentiel entre le plasma et la surface se traduit par l'apparition d'une zone appauvrie en électrons, appelée **gaine ionique** (voir annexe A). L'épaisseur de celle-ci est de l'ordre de quelques longueurs de Debye (λ_D) :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \quad (1-14)$$

En unité pratique on peut écrire :

$$\lambda_D(\text{cm}) = 743 \sqrt{\frac{T_e(\text{eV})}{n_e(\text{cm}^{-3})}} \quad (1-15)$$

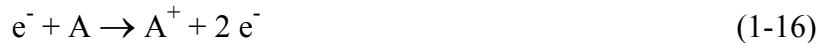
Une description plus précise de la gaine peut être donnée à l'aide du modèle de Bohm (voir annexe A).

La connaissance du potentiel plasma et du potentiel flottant est très importante car elle donne accès à l'énergie des ions qui arrivent sur la surface. En effet, les ions ayant une énergie thermique faible, on peut considérer que leur énergie lorsqu'ils arrivent sur la surface est celle qu'ils ont acquis à la traversée de la gaine, c'est à dire $e(V_p - V_f)$.

1.2 Les collisions entre particules

Parmi les différents types de collisions qui prennent place dans les plasmas, **les collisions électrons-neutres** jouent un rôle primordial. En effet, lorsqu'elles sont inélastiques, ces collisions sont à l'origine des phénomènes suivants :

- **la création d'électrons et d'ions** par les phénomènes d'ionisation (1-16) ou d'ionisation dissociative (1-17).



Les électrons ainsi créés permettent de compenser la perte d'électrons par diffusion aux parois. La densité électronique du plasma est le résultat d'un équilibre entre ces deux phénomènes.

- **la création de radicaux** par les phénomènes de dissociation (1-18) ou d'ionisation dissociative (1-17).



Ces radicaux vont ensuite contribuer directement, par diffusion aux parois, ou indirectement, en formant des précurseurs par collisions entre radicaux, à la croissance du film.

- **la création de photons** par excitation (1-19) puis relaxation (1-20) d'une espèce donnée.



Bien qu'il ne fait l'objet que d'un nombre limité d'étude, le rôle des photons lors de la croissance du film ne peut pas être *a priori* négligé. Par exemple, dans le cas du dépôt de

SiO₂ par plasma, Devine *et al.* ont montré que les photons émis par le plasma dans l'UV (entre 250 et 300 nm) créaient des défauts paramagnétiques dans le film de SiO₂ [DEVINE]. Par ailleurs, l'observation de ces photons en spectroscopie d'émission optique donne de nombreux renseignements sur les espèces présentes dans le plasma (chapitre 2, § 2.2).

Chaque réaction R est caractérisée par une section efficace dépendant de l'énergie, notée $\sigma_R(E)$. La constante de réaction k_R est alors définie par :

$$k_R = \langle v \sigma_R(E) \rangle = \int_0^{\infty} v \sigma_R(E) f_e(E) dE . \quad (1-21)$$

Suivant les conditions (pression, dimensions du réacteur) **les collisions entre particules neutres** (radicaux et molécules) peuvent jouer un rôle important ou au contraire négligeable. En effet, il y a une compétition entre les réactions en volume (réactions entre un radical et une molécule ou un autre radical) et la diffusion aux parois des radicaux. Pour chaque réaction R entre un radical A et une espèce B, on peut définir un temps caractéristique de la réaction τ_R par :

$$\tau_R = [k_R n_B]^{-1} , \quad (1-22)$$

où n_B est la densité de particules B et k_R est la constante de réaction. De même, la diffusion vers une paroi d'un radical A peut être caractérisée par un temps caractéristique de diffusion τ_D , défini par :

$$\tau_D = \frac{\Lambda^2}{4D_A} , \quad (1-23)$$

où Λ est la longueur caractéristique de diffusion et D_A est le coefficient de diffusion du radical A. Dans des conditions expérimentales données, la comparaison de τ_R et de τ_D permet de déterminer le processus dominant entre les réactions en volume et les réactions de surface.

Dans le cas des dépôt par PECVD RF, les réactions en phase gazeuse jouent un rôle important dans la formation de précurseurs, du fait des pressions de travail relativement élevées (> 10 Pa) [SMITH93]. Dans le cas des dépôts à basse pression (< 1 Pa), comme le dépôt par DECR, **les réactions en phase gazeuse deviennent négligeables** devant la diffusion vers les parois, c'est-à-dire devant les réactions de surface. Pour illustrer ce propos, prenons l'exemple du radical SiH₂. La réaction en phase gazeuse la plus probable pour ce radical est la recombinaison avec une molécule de silane pour former une molécule excitée de disilane. La constante de cette réaction, pour une pression de 0,3 Pa, vaut $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ [KAE-NUNE]. Le temps caractéristique de cette réaction, pour un débit de silane de 4 sccm, est de l'ordre de 0,3 s (équation 1-25). Par ailleurs, la longueur caractéristique du réacteur est de l'ordre de 10 cm et le coefficient de diffusion de SiH₂ dans SiH₄ est, d'après [FUYUKI], de $2700 \text{ cm}^2/\text{s}$. Le temps caractéristique de diffusion du radical SiH₂ est donc de l'ordre de 0,01 s (équation 1-23). On comprend, sur cet exemple, que les réactions de surface vont jouer un rôle prédominant dans notre type de plasma.

1.3 L'interaction plasma-surface

Considérons une espèce A du plasma (une molécule ou un radical) qui arrive sur une surface (parois, échantillon). Différents scénarios sont alors possibles (figure 1-1):

- **Le collage** : A se lie chimiquement avec au moins un atome de la surface (phénomène de chimisorption) et passe alors de l'état gazeux à l'état solide (réaction hétérogène). On note s la probabilité de collage. Dans ce cas, A contribue à la croissance du film sur la surface.
- **La recombinaison** : A se lie chimiquement à une espèce B, provenant de la surface ou du plasma, pour former une molécule volatile AB qui retourne dans le plasma (réaction homogène). On note γ la probabilité de recombinaison.
- **La retrodiffusion** : A rebondit sur la surface et retourne dans le plasma avec une énergie plus faible. Contrairement aux deux cas précédents, l'espèce A est toujours présente dans le plasma à la fin du scénario. On appelle β la probabilité de pertes aux parois, définie par :

$$\beta = \gamma + s . \quad (1-24)$$

La probabilité de rétrodiffusion est alors égale à $(1 - \beta)$.

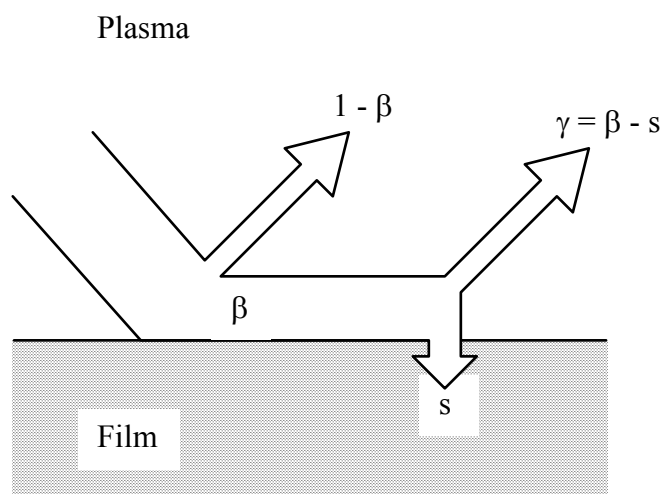


Figure 1-1 Représentation schématique des coefficients de perte (β), de collage (s) et de recombinaison (γ) aux parois, d'après [KAE-NUNE].

Lorsque l'on se place en dehors des conditions de pyrolyse, ce qui est le cas des dépôts à basse température assistés par plasma, on peut considérer que les probabilités de pertes aux parois des molécules stables (N_2 , NH_3 et SiH_4) sont nulles. Pour les radicaux, les probabilités de recombinaison et de collage dépendent de la nature du radical et de l'état de la surface. On peut distinguer deux types de sites sur la surface d'un film pendant le dépôt :

- **les sites actifs** : il s'agit des atomes de la surface ayant au moins une liaison non satisfaite. Dans la suite, nous les noterons $Si-]_s$ et $N-]_s$, le ' $]_s$ ' symbolisant la surface du film. Dans la plupart des cas, un radical qui arrive sur un site actif est chimisorbé.
- **les sites hydrogénés** : il s'agit des atomes d'hydrogène de la surface, liés à un atome du film. On les note $Si-H]_s$ et $N-H]_s$. Suivant le type de radical arrivant sur la surface, on peut

avoir soit chimisorption du radical à la place de l'hydrogène, soit recombinaison de l'hydrogène avec le radical et création d'un site actif à la surface.

Les radicaux possédant plusieurs liaisons non satisfaites (Si, SiH, SiH₂, N et NH), ont une probabilité de collage élevée puisqu'ils peuvent être chimisorbés aussi bien sur les sites actifs que sur les sites hydrogénés. Pour le radical SiH, par exemple, on peut avoir les deux réactions suivantes :



Pour ces radicaux, la probabilité de recombinaison est très faible ($\gamma \approx 0$) et donc la probabilité de perte est égale à la probabilité de collage ($\beta \approx s$).

Les radicaux possédant une seule liaison non satisfaite (SiH₃, NH₂ et H) peuvent être chimisorbés uniquement sur des sites actifs. Lorsqu'ils arrivent sur la surface, ils sont d'abord physisorbés, puis différents processus entrent en compétition : la diffusion en surface du radical vers un site actif (équation 1-27), la recombinaison du radical avec un autre radical (équation 1-28) et l'extraction d'un hydrogène de la surface par le radical avec retour dans la phase gazeuse (équation 1-29). Pour le radical SiH₃, par exemple, ces différents processus donnent :



Ces différents mécanismes sont fonction du radical considéré et de l'état de surface. La température de surface et le bombardement ionique, entre autres, jouent un rôle important sur ces différents mécanismes.

2 Les sources de plasma de haute densité pour le dépôt

Le développement des composants et circuits intégrés III-V pour les réseaux de télécommunications par fibre optique en hyperfréquence ne peut se faire sans une maîtrise parfaite des divers procédés technologiques de fabrication. Parmi ceux-ci, les dépôts à basse température de diélectriques, notamment de nitrure de silicium, ont une place importante. Les plasmas de haute densité, grâce à la présence d'un flux important d'ions et de radicaux interagissant avec la surface de l'échantillon, sont particulièrement efficaces pour déposer des films minces à très basse température. Dans cette partie, nous allons comparer les différentes sources de plasma de haute densité qui sont (ou qui peuvent être) utilisées pour le dépôt de nitrure de silicium en essayant de faire ressortir les points communs et les spécificités de chacune. Nous allons décrire dans l'ordre :

- les sources utilisant la résonance électronique cyclotronique en configuration classique (ECR : Electron Cyclotron Resonance) ou en configuration répartie (DECR : Distributed Electron Cyclotron Resonance), comme celle utilisée au cours de ce travail,
- les sources utilisant un couplage hélicon,
- les sources utilisant un couplage inductif (ICP : Inductively Coupled Plasma).

2.1 L'évolution des méthodes de dépôt en phase vapeur

Avant de nous attarder plus longuement sur les méthodes de dépôt de nitrure de silicium les plus récentes et les plus prometteuses, c'est-à-dire les dépôts assistés par plasma de haute densité (ECR, DECR, hélicon et ICP), nous avons jugé utile de situer celles-ci par rapport aux autres méthodes de dépôt en phase vapeur (CVD : chemical vapor deposition). La figure 1-2 donne un aperçu général de ces diverses méthodes en fonction de l'énergie des ions arrivant sur le substrat et de la température de ce dernier pendant le dépôt. Ces valeurs ont été obtenues dans la littérature, à partir des points de fonctionnement de chaque méthode. On constate que les dépôts assistés par plasma de haute densité permettent de réduire au maximum la température du substrat (jusqu'à la température ambiante) et mettent en jeu des ions d'énergie relativement faible (de 10 à 40 eV). Nous verrons au cours de notre étude que ces ions peuvent jouer un rôle important lors du dépôt (chapitre 3).

Lorsque l'on utilise des méthodes ne faisant pas intervenir d'ions, telles que **la photolyse** d'un mélange $\text{NH}_3\text{-SiH}_4$ (**UVCVD** : Ultra-Violet photon assisted CVD) [HOW KEE CHUN, LEMITI], on s'aperçoit que l'on est obligé d'augmenter la température du substrat. De plus, les films réalisés par cette méthode présentent une densité plus faible que ceux réalisés à partir de plasmas de haute densité (§ 2.5). Cependant, du fait de l'absence d'ions, cette méthode présente l'avantage de minimiser les perturbations de l'interface semiconducteur-

isolant pendant le dépôt.

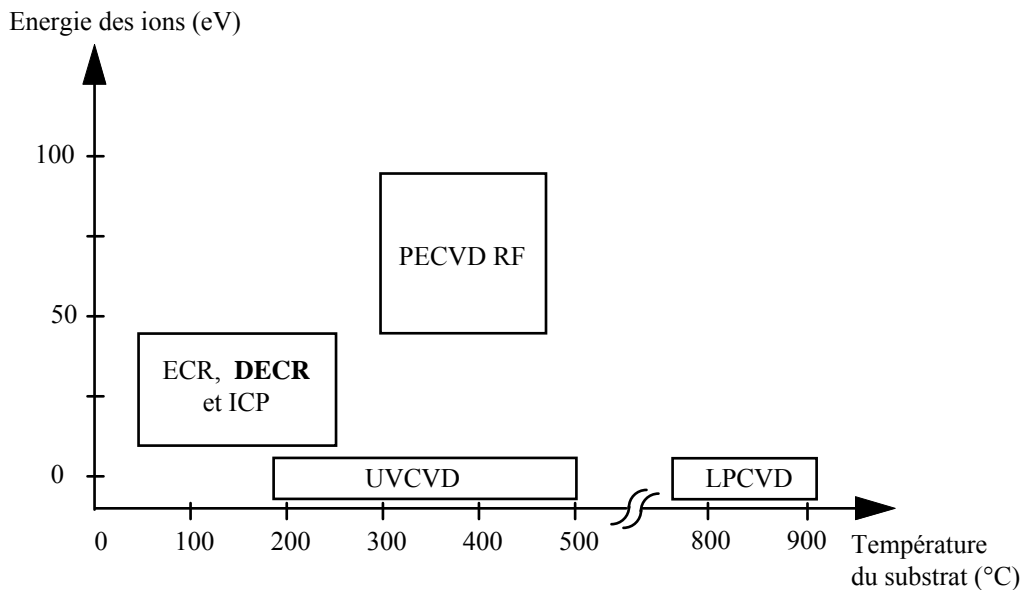


Figure 1-2 Classifications des différentes méthodes de dépôt en phase vapeur (CVD) de nitrure de silicium.

La méthode la plus simple pour réaliser un dépôt en phase vapeur de nitrure de silicium est sans doute **la pyrolyse** d'un mélange gazeux à pression atmosphérique (**APCVD** : Atmospheric Pressure CVD). Les gaz utilisés (en général ammoniac et silane ou dichlorosilane) sont introduits en faibles quantités à l'aide d'un gaz porteur (par exemple l'argon) dans une enceinte chauffée à 800°C environ. Malgré sa grande simplicité, cette méthode est très peu répandue et on préfère utiliser la pyrolyse d'un mélange gazeux à basse pression (**LPCVD** : Low Pressure CVD). En effet, le fait d'utiliser des pressions faibles (de l'ordre de 100 Pa) permet d'augmenter l'uniformité et la reproductibilité des dépôts. La méthode LPCVD permet l'élaboration de films minces de très bonnes qualités physiques et électriques, à l'exception des contraintes qui sont élevées. En raison de ces qualités, nous utiliserons dans cette étude le nitrure LPCVD (ou nitrure thermique) comme référence.

Cependant cette méthode possède certaines limitations. En effet, les fortes contraintes en tension présentes dans le film ont tendance à fissurer ce dernier, notamment lorsque la surface du substrat présente des marches. De plus, les hautes températures utilisées (de 800 à 1000°C) peuvent engendrer des problèmes de diffusion d'impuretés ou de dopants dans les dispositifs et ne sont pas compatibles avec tous les matériaux, ce qui limite le domaine d'application de ces méthodes.

Les méthodes de **dépôt assisté par plasma** (PECVD : Plasma Enhanced CVD) ont permis de réduire considérablement la température du substrat (figure 1-2) et, ainsi, d'envisager des dépôts de films minces sur des matériaux sensibles à la chaleur

(semiconducteurs III-V, plastiques, ...). Les premiers dépôts assistés par plasma sont apparus

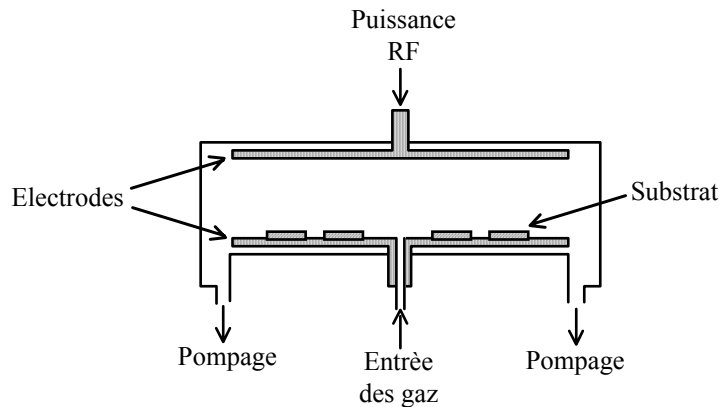


Figure 1-3 Vue en coupe d'un réacteur PECVD RF capacitif. Il s'agit ici d'un schéma simplifié du premier réacteur commercialisé par Applied Materials, d'après [ROSLER].

à la fin des années 60 et ont connu un formidable essor au cours des années 70 : en 1976 Applied Materials commercialise le premier réacteur PECVD sous le nom « Plasma 1 ». Ce type de réacteur, qui utilise des **plasmas radiofréquences capacitifs (PECVD RF)**, est encore très répandu aujourd'hui dans l'industrie. Comme on peut le voir sur la figure 1-3, le principe de ce réacteur est très simple. Deux électrodes sont placées en vis-à-vis, espacées de quelques centimètres, dans une enceinte sous vide, où l'on injecte les gaz contenant les précurseurs du dépôt. Lorsqu'une tension radiofréquence est appliquée sur une électrode, l'autre étant reliée à la masse, le gaz s'ionise et le dépôt se forme sur les électrodes. Le ou les substrats sont généralement placés sur l'électrode reliée à la masse.

Cependant, ce type de réacteur présente **plusieurs inconvénients** :

- le flux et l'énergie des ions arrivant sur le substrat ne sont pas indépendants,
- le substrat est situé dans la zone de création du plasma et, par conséquent, il n'est pas à l'abri du bombardement d'ions énergétiques [IVANCO],
- les températures de dépôt restent relativement élevées ($> 300^{\circ}\text{C}$),
- la contamination en hydrogène des films déposés (environ 20%) détériore leurs propriétés physiques et électriques,
- le coefficient d'ionisation dans ce type de décharge est faible. Le flux d'ions est donc lui aussi faible. On peut toujours augmenter la puissance incidente pour augmenter le flux d'ions mais l'énergie des ions augmente également, ce qui peut provoquer des dégâts sur le substrat.

Ces limitations ont favorisé l'essor de nouvelles techniques, mieux adaptées au dépôt de diélectrique à basse température. On peut résumer ainsi les solutions trouvées pour s'affranchir des inconvénients du PECVD RF :

- a. appliquer une polarisation RF sur le substrat, indépendante de celle servant à entretenir le

- plasma, pour contrôler l'énergie des ions indépendamment de leur flux,
- éloigner le substrat de la zone de création du plasma pour limiter l'énergie des ions,
 - augmenter le courant ionique (sans augmenter l'énergie des ions) pour pouvoir diminuer la température de dépôt tout en améliorant la qualité des films,
 - diminuer la pression de travail et utiliser un couplage efficace entre la puissance incidente et le plasma pour augmenter le taux d'ionisation.

Les points a et b peuvent être remplis en conservant la source RF capacitive et en plaçant le substrat en post-décharge (remote-PECVD RF). En utilisant cette technique, Ivanco *et al.* ont réussi à minimiser la densité d'états d'interface des structures Al/Si₃N₄/Si : la densité des états présentant un niveau énergétique à 0,23 eV sous la bande de conduction du silicium est de l'ordre de 10¹⁰ eV⁻¹ cm⁻² en mode post-décharge alors qu'elle est de l'ordre de 10¹² eV⁻¹ cm⁻² en mode direct [IVANCO]. Cependant, les vitesses de dépôt obtenues sont très faibles (environ 2 Å/min). Pour palier cet inconvénient, ainsi que pour satisfaire les points c et d, l'utilisation d'une source plasma plus efficace que la source RF capacitive est nécessaire. Les diverses sources, qui ont été proposées, sont caractérisées par une pression de travail très basse et une densité de charge élevée, par rapport aux plasmas RF capacitifs. Elles sont appelées **sources de plasma de haute densité (HDP)**.

Dans les sources HDP, le plasma est entretenu par des ondes électromagnétiques radiofréquences ou micro-ondes. Le couplage de ces ondes avec le plasma définit le type de réacteur. Dans les paragraphes suivants, nous allons détailler les principales sources de plasma de haute densité pouvant être utilisées pour le dépôt de films minces diélectriques.

2.2 Les réacteurs ECR et DECR

2.2.1 Le principe de la résonance cyclotronique électronique

Le phénomène de résonance cyclotronique électronique (ECR) a été le premier appliqué à la création de plasmas de haute densité. Lorsque l'on applique un champ magnétique uniforme \mathbf{B} dans un plasma, les particules chargées (électrons et ions) ont un mouvement de giration autour des lignes de champs avec une fréquence f_c , appelée fréquence cyclotronique :

$$f_c = \frac{eB}{2\pi m} \quad (1-30)$$

où e est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C), m est la masse de la particule et B le module du vecteur \mathbf{B} . L'équation 1-30 montre que la fréquence cyclotronique ne dépend pas de la vitesse de la particule mais uniquement de sa masse. La fréquence cyclotronique des électrons f_{ce} est donc un paramètre caractéristique du système, qui ne dépend que de la valeur de B . Ainsi on peut choisir B pour que la fréquence cyclotronique électronique soit égale à la fréquence du

champ électrique micro-onde. Dans ces conditions, un **phénomène de résonance apparaît entre le mouvement de giration et l'accélération due au champ électrique**, si le vecteur d'onde du champ électrique tourne autour des lignes de champ magnétique dans le même sens que les électrons : c'est le phénomène ECR (figure 1-4). Pour une fréquence micro-onde de 2,45 GHz (la plus couramment utilisée), la condition de résonance est $B = 0,0875$ Tesla. Ce phénomène de résonance se traduit par une augmentation drastique de la puissance micro-onde absorbée en moyenne par un électron entre deux collisions (§ 2.2.4). Cette énergie est ensuite transmise aux molécules, essentiellement lors des collisions inélastiques électrons-neutres.

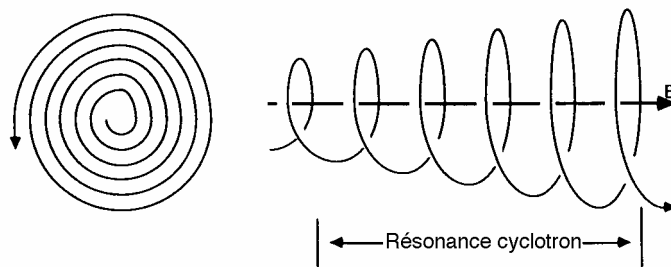


Figure 1-4 Trajectoire d'un électron en présence d'un champ magnétique uniforme et d'un champ électrique micro-onde de fréquence $f = f_{ce}$.

2.2.2 Les réacteurs ECR pour le dépôt de nitrure de silicium

De nombreuses géométries différentes de réacteurs ECR ont été utilisées pour réaliser des dépôts. Nous avons représenté sur la figure 1-5 le réacteur le plus courant. Il est constitué des éléments décrits ci-dessous.

- Un guide d'onde pour propager les micro-ondes depuis le générateur jusqu'au plasma. Le mode de propagation utilisé est TE_{10} , mais on peut convertir ce mode en TE_{11} ou TM_{01} avant l'introduction dans le plasma.
- Un hublot diélectrique (généralement en quartz) qui permet l'introduction des micro-ondes dans la chambre sous vide.
- Une région source où se crée le plasma par absorption des micro-ondes. Cette région est un tube cylindrique, fermé d'un côté par le hublot en quartz et ouvert à l'autre extrémité.
- Plusieurs bobines qui génèrent un champ magnétique statique (0,07 - 0,1 Tesla) dans la région source. Suivant la configuration du champ magnétique, on peut créer une ou plusieurs zones de résonance dans la région source.
- Une région de dépôt qui se situe sous la région source et où est placé le substrat.

Pour le dépôt de nitrure de silicium les gaz les plus souvent utilisés sont l'azote et le

silane. L'azote est introduit dans la région source alors que le silane (pur ou dilué dans de l'argon) est injecté dans la zone de dépôt, à l'aide d'un anneau diffuseur placé proche du substrat. Un plasma d'azote est créé et diffuse vers la région de dépôt. Les particules chargées

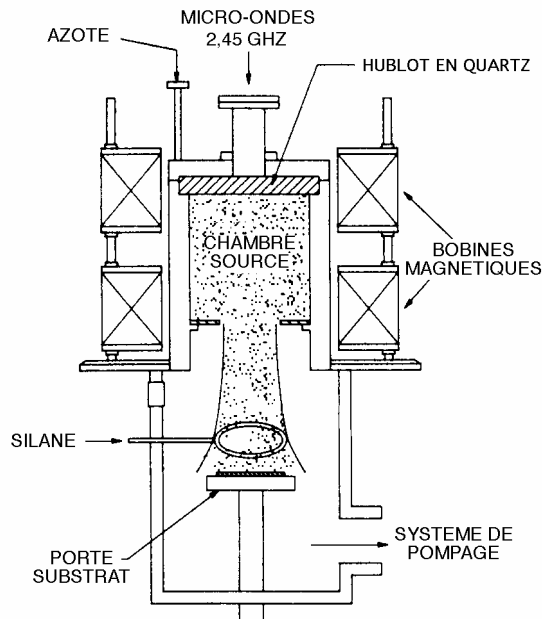


Figure 1-5 Vue en coupe d'un réacteur ECR, d'après [SHAPOVAL].

(électrons et ions) sont accélérées par le champ magnétique divergent, d'intensité décroissante. Le silane est alors dissocié, essentiellement par collisions avec les électrons. Les différents radicaux provenant de la dissociation de l'azote et du silane réagissent à la surface du substrat pour créer un film de SiN_x .

Ce type de réacteur a fait l'objet de nombreuses études, tant au sujet des performances de la source plasma que des caractéristiques des films déposés. Des réacteurs de dépôt ont été commercialisés depuis une dizaine d'années, surtout au Japon, mais leur utilisation en industrie reste relativement modeste. Cela peut être en partie attribué au fait que, aujourd'hui encore, le fonctionnement de ces sources n'a pas été entièrement compris et continue à être étudié. Les travaux les plus récents concernent l'absorption des micro-ondes dans le plasma (voir 2.2.4) ainsi que l'identification des précurseurs de dépôt. A ce jour, un modèle de dépôt complet n'a toujours pas été présenté. Des chercheurs travaillent sur la modélisation 2D du dépôt de silicium amorphe par plasma ECR, mais leur étude ne fait que débuter [RAMALINGAM].

Par ailleurs, même si ces réacteurs marquent une avancée par rapport au plasma PECVD RF, ils ont fait apparaître de nouveaux inconvénients. Parmi ceux-ci, la plupart sont d'ordre pratique ou économique et ont contribué à freiner l'intégration des sources ECR dans l'industrie : le système est complexe (2 chambres sous vide, plusieurs bobines ou aimants

permanents de forte intensité, une ligne de transmission de micro-ondes) et l'équipement est cher (pompes turbo moléculaire, aimants ou bobines, générateur micro-onde, hublot en quartz), volumineux et très lourd (environ 1 tonne). D'autres inconvénients, d'aspect technologique, existent également : l'uniformité sur de grandes surfaces n'est pas suffisante pour la nouvelle génération de substrat de silicium (30 cm de diamètre) et les vitesses de dépôt sont relativement faibles.

2.2.3 Le réacteur DECR

Ce réacteur peut s'apparenter aux réacteurs de type ECR car il utilise le même couplage. Cependant, de par sa géométrie particulière, il possède des propriétés qui le distingue de toutes les sources de plasma de haute densité (ECR, héliçon et ICP).

Dans ce réacteur, de forme cylindrique, la puissance micro-onde (2,45 GHz) est transmise au plasma par l'intermédiaire d'applicateurs filaires, encore appelés antennes, répartis à l'intérieur du réacteur, à quelques millimètres de la paroi. La condition de résonance cyclotronique électronique est alors obtenue en disposant en face de chaque antenne un aimant permanent à l'extérieur du réacteur. Ces aimants produisent un champ magnétique avoisinant 0,0875 Tesla dans des zones situées entre la paroi et chaque antenne (figure 1-6). Par ailleurs, en alternant la polarisation des aimants, on obtient un confinement multipolaire très efficace à basse pression (< 1 Pa) qui permet d'augmenter la densité et l'homogénéité du plasma.

Le réacteur que nous avons utilisé (modèle RCE200 d'Alcatel) comporte 14 aimants et autant d'antennes. Les gaz utilisés (typiquement l'azote et le silane) sont introduits au centre de la chambre dans la partie supérieure. Le substrat est placé au centre de la chambre dans la partie inférieure (figure 1-6).

Le réacteur DECR présente plusieurs avantages par rapport aux autres sources de plasma de haute densité (ECR, héliçon et ICP).

- Sa symétrie cylindrique procure une bonne homogénéité dans le plan du substrat. En effet, on n'utilise pas une source unique qui diffuse vers le substrat mais un grand nombre de sources ponctuelles réparties de manière symétrique autour du substrat.
- La cage multipolaire magnétique permet de confiner les espèces chargées (électrons et ions) dans les lobes proches de la paroi et donc de limiter le bombardement d'ions énergétiques sur le substrat. De plus, le piégeage de ces ions est favorisé par la position des zones ECR par rapport aux lobes (figure 1-6).
- L'absence de hublot en quartz pour injecter les ondes électromagnétiques dans le plasma constitue un avantage majeur. D'une part, la contamination provenant de la pulvérisation du hublot par le plasma est éliminée, et d'autre part cela permet d'injecter les gaz

précurseurs dans la zone source. Ainsi, dans notre cas, le silane est dissocié directement dans les zones ECR et non pas lors de la diffusion du plasma vers le substrat.

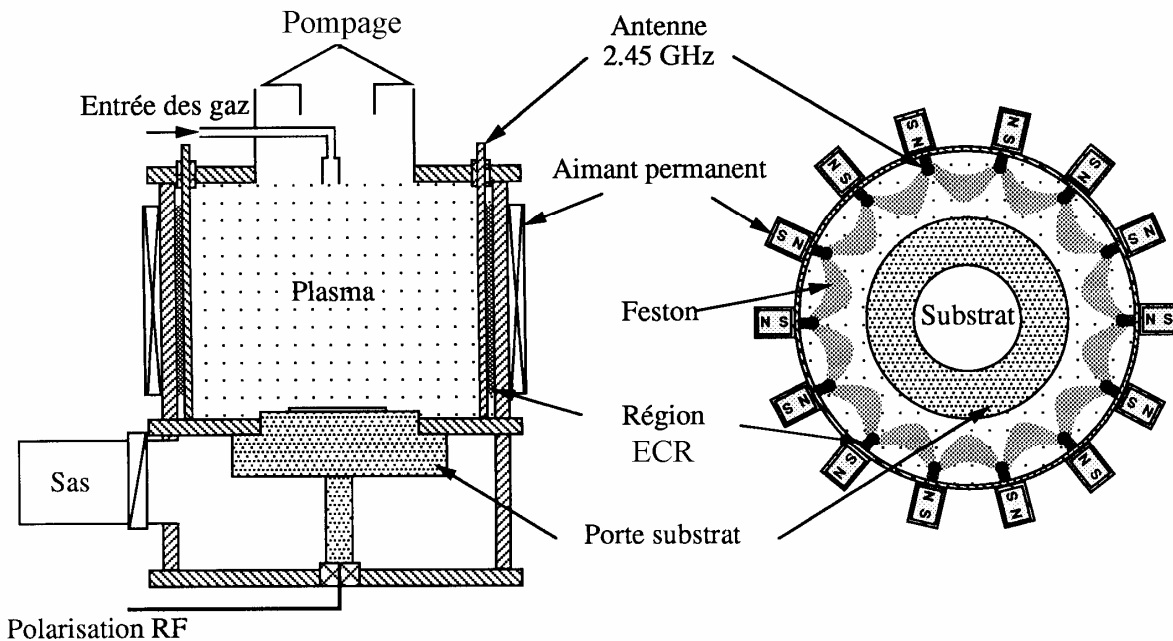


Figure 1-6 Réacteur DECR (modèle RCE200 d'Alcatel) représenté de profil (a) et de dessus (b).

De plus, contrairement aux réacteurs ECR ou hélicon (voir § 2.3), l'absence de champ magnétique divergent dans la région de dépôt permet un meilleur contrôle de l'énergie des ions arrivant sur le substrat. Cependant, le réacteur DECR conserve certains inconvénients du réacteur ECR, essentiellement ceux d'ordre pratique et économique : le système est complexe (2 chambres sous vide, aimants permanents de forte intensité, une ligne de transmission et un répartiteur de micro-ondes, des passages étanches pour micro-ondes) et l'équipement est cher (pompes turbo moléculaires, aimants, antennes, générateur micro-onde), volumineux et très lourd (environ 1 tonne).

Le premier réacteur utilisant la résonance électronique cyclotronique répartie (DECR) a été mis au point par Pichot *et al.* (licence CNET-CNRS) à la fin des années 80 [PICHOT]. Plusieurs études se sont succédées sur la gravure de Si, de SiO₂ et de polymère, sur l'épitaxie de silicium ainsi que sur la planarisation de SiO₂. Le concept DECR a également été utilisé en géométrie plane pour réaliser des traitements de surfaces. Des réacteurs DECR conçus pour la gravure ont été commercialisés par Alcatel (modèles RCE160 et RCE200). Cependant, l'utilisation de ces réacteurs pour la gravure a soulevé des problèmes de contamination métallique et ces derniers ont vite été dépassés par la nouvelle génération de

réacteurs de gravure (hélicon et ICP), ce qui a contraint Alcatel à cesser la fabrication des réacteurs DECR.

En ce qui concerne le dépôt de films minces, les réacteurs DECR sont très peu répandus. Pourtant, les études menées au laboratoire depuis maintenant 9 ans, sur le dépôt de diélectrique (SiO_2 puis Si_3N_4) à basse température, ont montré que les films déposés possédaient des propriétés physiques et électriques proches de celles des matériaux réalisés à haute température (1000°C pour le SiO_2 thermique et 800°C pour le Si_3N_4 LPCVD) et que ce type de dépôt permettait d'obtenir des interfaces semiconducteur/isolant de très bonne qualité [FIRON, PLAIS92, SITBON, HUGON]. De plus, les problèmes de contamination métallique rencontrés en gravure n'existe plus lorsque l'on réalise des dépôts.

2.2.4 L'absorption des micro-ondes

La puissance micro-onde fournie par le générateur (2,45 GHz) est propagée dans le guide d'onde, puis injectée à travers le hublot en quartz et génère une onde électromagnétique qui se propage dans le plasma jusqu'à la zone de résonance ($f_{ce} \approx f$, c'est-à-dire $B \approx 0,0875$ Tesla pour $f = 2,45$ GHz). Dans cette zone, l'onde est absorbée par les électrons du plasma. L'énergie moyenne absorbée par un électron entre deux collisions, par ce processus, est donnée par la formule [LAX] :

$$u_c = \frac{e^2 E_n^2}{4m_e} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_{ce})^2 + \nu_{eN}^2} + \frac{1}{(\omega + \omega_{ce})^2 + \nu_{eN}^2} \right] \quad (1-31)$$

où m_e est la masse d'un électron ($9,1 \times 10^{-31}$ kg), E_n est la composante du champ électrique normale au champ magnétique, ν_{eN} est la fréquence de collision électrons-neutres, $\omega = 2\pi f$ et $\omega_{ce} = 2\pi f_{ce}$. Pour les pressions utilisées (0,05 à 0,5 Pa), la fréquence de collision ν_{eN} (10^6 à 10^7 s $^{-1}$) est très inférieure à ω et par conséquent u_c présente un pic en $\omega = \omega_{ce}$ (figure 1-7).

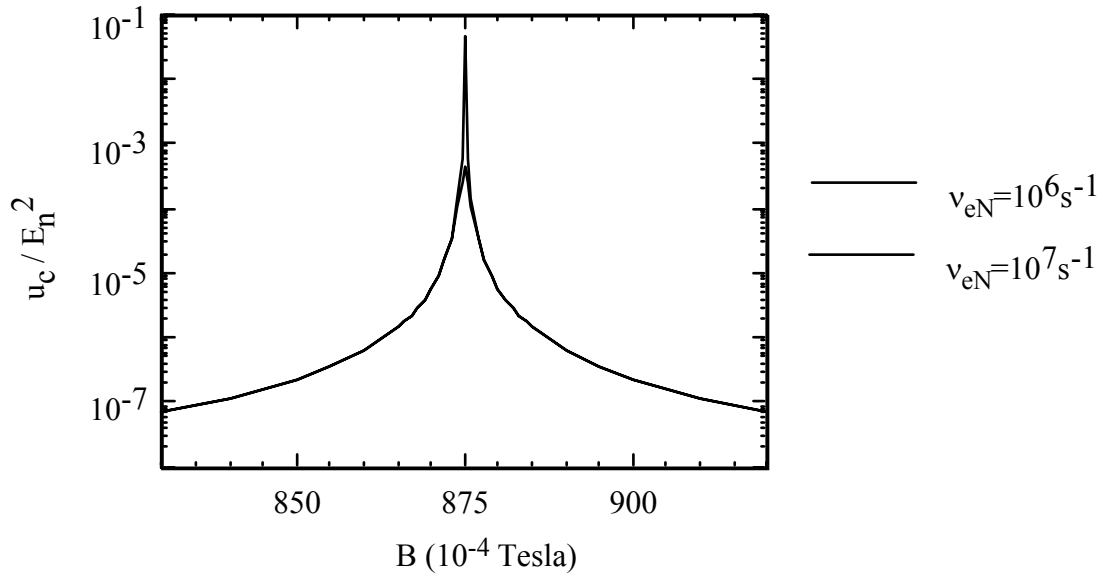


Figure 1-7 Energie moyenne absorbée par un électron entre deux collisions par le processus ECR (normalisée par E_n^2) en fonction du champ magnétique pour deux valeurs de ν_{eN} ($f = 2,45$ GHz).

L'équation 1-31 est très pratique à utiliser pour illustrer le phénomène ECR, cependant elle est obtenue à partir de nombreuses hypothèses :

- la densité électronique est inférieure à la densité critique de propagation des micro-ondes en volume n_{cr} , définie par :

$$n_{cr} = \frac{\omega^2 \epsilon_0 m_e}{e^2} \quad (1-32)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m). Pour une fréquence excitatrice ω de 2,45 GHz, n_{cr} vaut $7,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$,

- la densité électronique et le champ magnétique sont homogènes dans tout le plasma,
- le champ électrique micro-onde est suffisamment faible pour que la vitesse de dérive des électrons sous l'effet du champ électrique soit négligeable devant leur vitesse thermique [POPOV].

En réalité, dans les réacteurs ECR, ces hypothèses sont loin d'être vérifiées et d'autres phénomènes, plus complexes, sont susceptibles d'intervenir dans l'absorption de la puissance micro-onde par le plasma. Ces mécanismes dissipatifs peuvent être liés au phénomène ECR (ECR élargie par effet Doppler, résonances aux harmoniques supérieures, ...) ou non (amortissement Landau, échauffement aléatoire, ...). On pourra trouver une revue complète de ces différents phénomènes dans [POPOV]. Cependant, l'absorption des micro-ondes par le plasma est fonction de nombreux paramètres : mode de transmission des micro-ondes, configuration et amplitude du champ magnétique, densité électronique du plasma, pression ainsi que géométrie de la source. Malgré les récents efforts dans ce domaine [UEDA], on ne connaît pas encore, actuellement, quels sont les processus prédominants.

2.3 Le réacteur hélicon

Dans un réacteur de type hélicon (figure 1-8a), une ou deux bobines servent à créer un champ magnétique B statique, axial, d'intensité comprise entre 5×10^{-3} et 10^{-2} Tesla. Une antenne, entourant le cylindre de quartz et alimentée par un générateur RF, génère un champ électromagnétique alternatif (figure 1-8b) et permet, par couplage avec le champ magnétique statique, d'exciter des ondes basses fréquences (ou ondes hélicons) dans la région source. Des interactions résonantes entre l'onde et les électrons du plasma seraient à l'origine du transfert d'énergie [LIEBERMAN].

Dès 1970, Boswell a montré que l'on pouvait générer un plasma de haute densité en utilisant des ondes hélicons. Cependant, le premier réacteur hélicon conçu pour le traitement de matériaux (gravure ou dépôt) n'est apparu qu'en 1989 [PERRY]. La plupart des études ont porté sur la caractérisation de la source ou de la chambre de diffusion et sur l'utilisation de ce réacteur pour la gravure. Quelques études seulement traitent du dépôt de diélectrique par

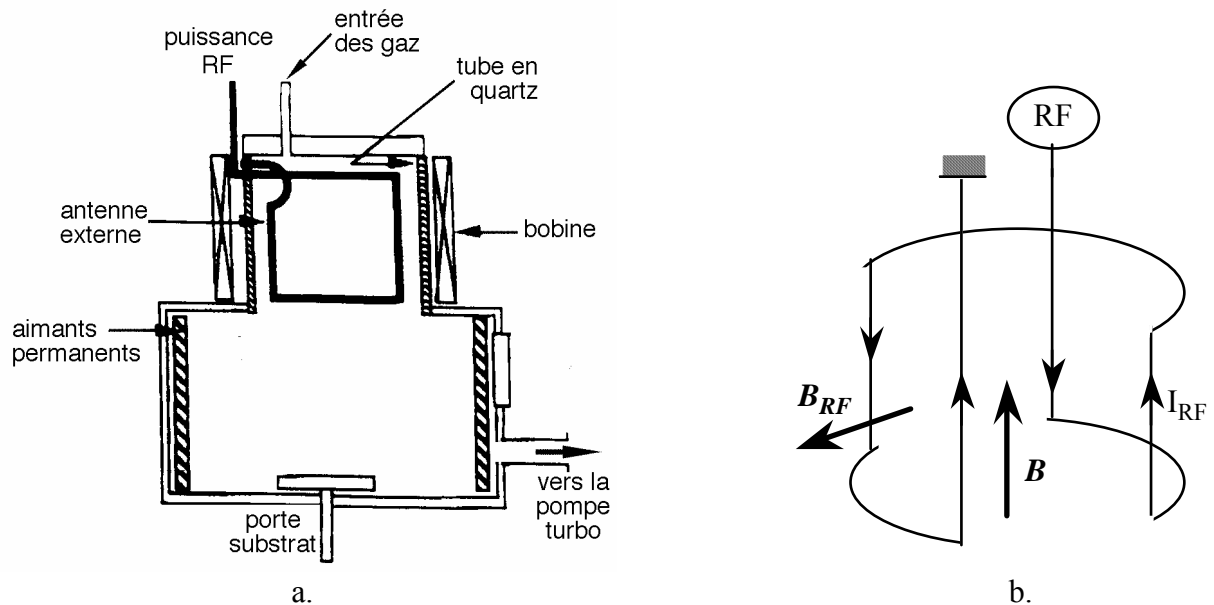


Figure 1-8 Vue en coupe d'un réacteur hélicon (a) et schéma de l'antenne hélicon (b).

plasma hélicon [CHARLES, GIROULT, GRANIER, KIM]. Des films de silice (SiO_2) relativement épais ($> 1 \mu\text{m}$) ont été déposés à des vitesses de l'ordre de 50 nm/min , pour des applications optiques. Récemment, Kim *et al.* ont déposé du nitrure de bore dans un réacteur hélicon avec un champ magnétique axial élevé ($0,075 \text{ Tesla}$). Ils ont obtenu des vitesses de dépôt de l'ordre de 5 nm/min . A notre connaissance, aucun dépôt de nitrure de silicium n'a été réalisé par cette technique.

Ce réacteur possède plusieurs avantages par rapport aux réacteurs ECR : la vitesse de dépôt est plus élevée, le champ magnétique continu est plus faible et la puissance est fournie

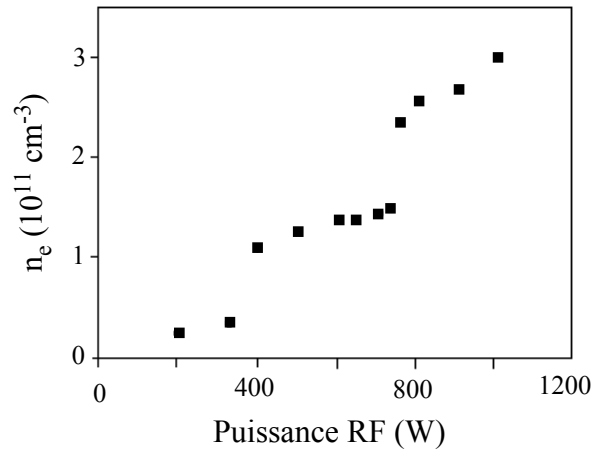


Figure 1-9 Variation de la densité d'électrons dans une source hélicon en fonction de la puissance, d'après [PERRY91].

par une source RF, moins chère et mieux connue des industriels que les sources micro-ondes. Cependant il présente un inconvénient majeur : le couplage résonnant du mode hélicon avec l'antenne peut entraîner des variations brutales de la densité de charges (densité d'électrons et densité d'ions) avec les différents paramètres plasma. Un exemple est donné sur la figure 1-9, où les variations de la densité d'électrons d'une source hélicon en fonction de la puissance sont représentées [PERRY91]. Ce phénomène, connu sous le nom de "saut de mode", constitue une sérieuse limitation pour la reproductibilité des dépôts et explique pourquoi ces sources sont peu utilisées dans le domaine du traitement de matériaux (dépôt ou gravure). Une autre raison est sans doute l'arrivée de sources HDP moins complexes, car ne mettant pas en jeu de champ magnétique statique.

2.4 Les réacteurs ICP

Il existe différents types de sources radiofréquences à couplage inductif (ICP). Toutes ces sources contiennent un élément inductif placé à l'extérieur (ou à l'intérieur) de la région où est généré le plasma. Cet élément, typiquement un conducteur hélicoïdal, est connecté à un circuit électrique comprenant le générateur RF (13,56 MHz) et un adaptateur d'impédance. Lorsque le circuit est correctement accordé, un courant RF important circule dans l'élément inductif. Le champ magnétique RF généré par ce courant pénètre dans le plasma et, d'après la loi de Faraday, induit un champ électrique RF. C'est ce champ électrique induit qui accélère les électrons et transmet ainsi l'énergie nécessaire à l'entretien du plasma. De nombreuses sources ICP ont été étudiées : *helical inductive couplers*, *helical resonators*, *spiral inductive*

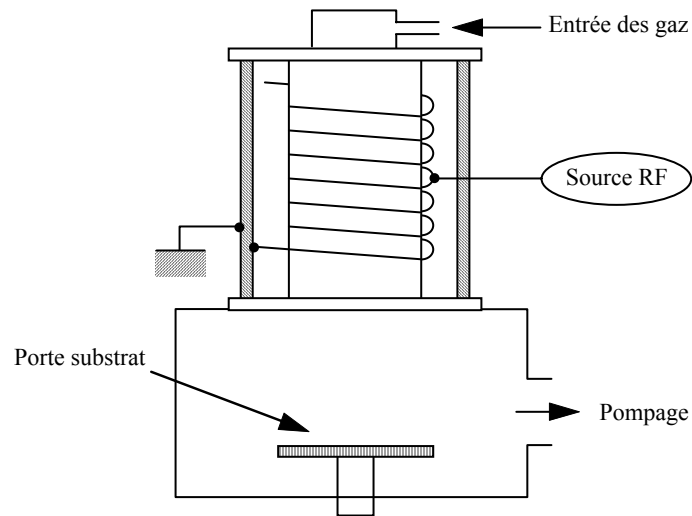


Figure 1-10 Vue en coupe d'un réacteur de type *helical resonator*.

couplers, immersed inductive couplers et *transformer-coupled plasma*. Une description détaillée de chacune de ces sources peut être trouvée dans [HOPWOOD].

Les caractéristiques des plasmas obtenus avec ce type de sources ont été mesurées par différents auteurs [HOPWOOD93, HILL, HORI] et d'excellentes performances ont été obtenues pour la gravure. Des réacteurs ICP conçus pour la gravure sont déjà disponibles chez certains fabricants (par exemple, le réacteur Alcatel 601). Cependant, les études concernant le dépôt de films minces diélectriques sont peu nombreuses. Deshmukh *et al.* ont réalisé un dépôt de SiO_2 avec un réacteur de type *helical resonator* (figure 1-10) à partir d'un mélange d'oxygène et de tétraéthylorthosilicate (TEOS). La vitesse de dépôt (quelques nm/min) ainsi que la qualité du film sont comparables à celles obtenues en plasma ECR [DESHMUKH]. Avec le même type de réacteur, Han *et al.* ont déposé du SiO_2 fluoré à partir d'oxygène et de tétrafluorure de silicium (SiF_4); là encore les vitesses de dépôt sont de quelques nm/min [HAN97].

2.5 Comparaison des performances

Nous rappelons dans le tableau 1-1 les principales caractéristiques des différentes sources de plasma de haute densité utilisées aujourd'hui. Nous avons également reporté les caractéristiques du plasma RF capacitif, en comparaison. Nous pouvons remarquer que toutes les sources de plasma de haute densité (ECR, DECR, ICP et Hélicon) permettent d'augmenter

au moins d'un ordre de grandeur la densité électronique tout en réduisant la pression de travail d'un facteur 30. Le degré d'ionisation dans ces plasmas est donc beaucoup plus élevé que dans les plasmas RF capacitifs (deux à trois ordres de grandeur de différence). Notons toutefois que la plage de pressions accessibles est plus faible pour les réacteurs ECR et DECR (0,02 - 0,5 Pa) que pour les réacteurs ICP et Hélicon (0,02 - 10 Pa). Ces derniers sont donc plus souples d'emploi.

Par ailleurs, dans tous ces plasmas de haute densité, l'énergie des ions est plus faible et le courant ionique est plus important que dans le plasma RF capacitif. Enfin, nous pouvons remarquer que les plasmas DECR et ICP présentent l'avantage d'un découplage plus efficace entre la production des ions de leur utilisation, qui est dû à l'absence de champ magnétique statique dans la région de dépôt.

Tableau 1-1 Caractéristiques générales des plasmas d'argon produits par différentes sources (sauf autrement mentionné, les analyses du plasma ont lieu dans la région source).

	RF capacitif	ICP	Hélicon	ECR	DECR
Pression (Pa)	≈10	0,13	0,27	0,27	0,3
Densité électronique (cm ⁻³)	10 ¹⁰	3×10 ¹¹	3×10 ¹¹	3×10 ¹¹	10 ¹¹ *
Degré d'ionisation	≈10 ⁻⁵	≈10 ⁻²	≈5×10 ⁻³	≈5×10 ⁻³	≈10 ⁻³ *
V _p -V _f (eV)	50 - 100	20	15 - 30	20 - 30	15 *
Densité de courant ionique (mA/cm ²)	0,5	–	9	8	2 *
Puissance totale consommée (W)	100	1500	1500	1450	1500
Découplage entre la production d'ions et leur utilisation	-	++	+	+	++
Références	a	b	a, c	c, d	e

* Caractéristiques mesurées dans la région de dépôt (au centre du réacteur) et non pas dans la région source.

a : LIEBERMAN

b : HOPWOOD93

c : TEPERMEISTER

d : GORBATKIN

e : notre étude.

3 La passivation des dispositifs optoélectroniques à base d'InP

La réalisation de structures MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) de bonnes qualités sur les matériaux semiconducteurs III-V n'est pas aisée et cela reflète la difficulté que l'on a à trouver un bon passivant pour ces matériaux. De nos jours encore, la structure MIS de référence lorsque l'on pense "qualité d'interface", est la structure métal/silice/silicium (chapitre 2, § 4). Dans ce cas, on utilise comme passivant le dioxyde de silicium (SiO_2) et la densité d'états d'interface (D_{it}) obtenue est inférieure à $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Dans le cas des semiconducteurs III-V, la complexité et l'instabilité chimique des sous-oxydes naturels font de ces derniers des candidats difficilement contrôlables, tout comme les isolants à base d'oxygène (principalement SiO_2 et Al_2O_3). Il faut cependant remarquer, dans le cas du phosphore d'indium, que de bons résultats ont été obtenus ($D_{it} = 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), soit par oxydation anodique suivie d'un dépôt de nitrure de silicium [DEVNATH], soit par dépôt de silice DECR [PLAIS], soit par dépôt de silice ECR après oxydation en plasma d'oxygène [BESLAND]. Hollinger *et al.* ont d'ailleurs montré que l'interface $\text{In}(\text{PO}_3)_3/\text{InP}$ conduisait à une densité d'états d'interface faible [HOLLINGER].

Malheureusement, ces résultats ne sont pas transposables sur les autres matériaux III-V ni sur les matériaux ternaires et quaternaires en accord de maille avec l'InP (InGaAs, InGaAsP, AlInAs, ...). Dans la plupart des cas, le problème majeur pour obtenir une bonne interface est lié à l'instabilité de l'oxyde d'arsenic As_2O_3 . Un autre problème important doit être pris en considération lorsque l'on veut passiver un semiconducteur III-V : la plus grande volatilité de l'élément V par rapport à l'élément III peut conduire à un défaut de stoechiométrie en surface, lui même source de détérioration de la densité d'états d'interface.

Pour résoudre ces problèmes, Boher *et al.* proposent une définition de la passivation "parfaite" [BOHER]. Selon eux, elle doit remplir les quatre conditions suivantes :

- la création de défauts de stoechiométrie en surface doit être évitée lors de la formation de l'isolant,
- le diélectrique doit être lié le mieux possible au semiconducteur,
- le diélectrique doit posséder les qualités suivantes : une faible densité de pièges, une large bande interdite et une bonne stabilité chimique,
- le procédé utilisé doit être bien contrôlé et reproductible.

Cette définition peut sembler plus empirique que théorique. En réalité, elle reflète bien la situation actuelle : il n'existe pas de passivation idéale pour les semiconducteurs III-V. Reprenons la définition de Boher *et al.* pour en préciser les implications, point par point. Pour satisfaire le premier point, il est nécessaire de minimiser la température de dépôt de l'isolant ainsi que le bombardement par des ions trop énergétiques. La solution appropriée à ce premier point est l'utilisation de **méthodes douces de dépôt à basse température** (voir

figure 1-2), telles que le dépôt assisté par plasmas de haute densité (HDP) ou encore le dépôt par photolyse (UVCVD). Le deuxième point se passe de commentaires ; il est évident que plus l'isolant aura de liaisons chimiques avec le semiconducteur moins il y aura de défauts à l'interface (chapitre 2, § 4). Parmi les diélectriques classiques (SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 et Si_3N_4), le seul ayant une **bonne stabilité chimique** sur les matériaux contenant de l'arsenic est le nitrure de silicium, pour les raisons que nous évoquions précédemment (instabilité de l'oxyde d'arsenic). Cependant, il faut s'assurer que la surface du semiconducteur est totalement désoxydée avant le dépôt, et une préparation spécifique de la surface est souvent nécessaire. Enfin, le quatrième point souligne l'intérêt que l'on peut avoir de réaliser une **préparation *in-situ*** plutôt que *ex-situ* de la surface du semiconducteur avant le dépôt d'isolant.

Cette rapide approche du problème nous a permis de montrer l'intérêt d'utiliser le nitrure de silicium comme film mince diélectrique sur les matériaux semiconducteurs de la filière InP (c'est-à-dire l'InP et les matériaux ternaires et quaternaires en accord de maille avec celui-ci : InGaAs, InGaAsP, AlInAs, ...), ainsi que la nécessité d'une étape de désoxydation complète de la surface de ces matériaux avant dépôt, à la température la plus basse possible et dans un milieu le moins agressif possible. Avant de nous intéresser au cas de la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction (TBH) à base d'InP et d'InGaAs, nous allons passer en revue les différentes méthodes de préparation de surface de ces deux matériaux.

3.1 Les différentes méthodes de désoxydation des matériaux de la filière InP

Le nettoyage chimique utilisé couramment pour désoxyder InP, respectivement InGaAs, consiste en un bain d'acide fluorhydrique (HF), respectivement d'acide chlorhydrique (HCl), dilué dans de l'eau désionisée. Cependant, l'InP et l'InGaAs se réoxydent rapidement au contact de l'air et, avec ce nettoyage simple, l'existence d'une couche oxydée à l'interface SiN_x/InP ou $\text{SiN}_x/\text{InGaAs}$ ne peut pas être exclue. C'est pourquoi de nombreux auteurs se sont penchés sur la question du nettoyage de ces surfaces. Nous allons résumer, dans les paragraphes suivants, les principales solutions qui ont été étudiées ces dernières années.

3.1.1 La sulfuration

L'utilisation du soufre pour désoxyder la surface d'InP fut rapportée pour la première fois dans la littérature par Iyer *et al.* en 1988 [IYER]. Cette technique leur avait alors permis d'obtenir une densité d'états d'interface de $3 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ sur des structures métal/ SiO_2 /InP et d'améliorer la transconductance et la stabilité des transistors à effet de champ réalisés à

partir de ces structures. Depuis, de nombreuses études ont été menées sur la passivation de l'InP à base de soufre. Les méthodes les plus employées sont le traitement en solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ou Na_2S et le traitement par projection de gaz H_2S_x . Ce dernier est préférable dans la mesure où il peut être réalisé *in-situ*. En effet, Kapila *et al.* ont montré, à travers une comparaison entre un traitement en solution *ex-situ* à un traitement par gaz *in-situ*, la meilleure reproductibilité de ce dernier [KAPILA]. Il faut noter également la possibilité de traitement par plasma ECR H_2S qui a lui aussi l'avantage de pouvoir s'effectuer *in-situ* [NELSON].

Toutes ces méthodes conduisent, après recuit, à la formation d'environ une monocouche de sulfures (InS et/ou PS). Cependant la surface d'InP ainsi passivée n'est pas protégée contre l'oxydation [HAN, KWOK93, LANDHEER], et la nécessité d'un recuit à relativement haute température (de l'ordre de 300°C) après le traitement au soufre est un handicap majeur pour certaines applications, telles que la passivation des composants optoélectroniques.

Ce type de traitement peut également être appliqué à InGaAs et permet là aussi de réduire l'oxyde de surface [GEELHAAR].

3.1.2 Les couches de contrôle d'interface

Les interfaces isolant/semiconducteur III-V étant difficiles à contrôler, certains auteurs ont eu l'idée d'intercaler entre le semiconducteur et l'isolant une couche très mince de silicium (1 à 2 nm). Cette couche, appelée couche de contrôle d'interface (ICL : Interface Control Layer), a deux fonctions :

- protéger la surface du semiconducteur III-V contre toute oxydation,
- réduire la densité d'états d'interface en profitant de la qualité des interfaces isolant/silicium (SiO_2/Si ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$).

Cette méthode de passivation a été expérimentée avec succès sur GaAs pour la réalisation de MISFET. Il a été montré que des couches de silicium de 1 à 2 nm réalisées par épitaxie par jet moléculaire (MBE : Molecular Beam Epitaxy) permettaient d'obtenir des densités d'états d'interface inférieures à $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, sur des structures de type $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{GaAs}$ ou $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{GaAs}$. Une procédure similaire a été appliquée sur InGaAs par Hasegawa *et al.* Leurs résultats montrent que, pour des couches de Si inférieures à 1 nm, la densité d'état d'interface est réduite, mais de manière moins spectaculaire que pour GaAs [HASEGAWA].

En ce qui concerne InP, différentes études ont été réalisées avec une couche de contrôle d'interface en silicium amorphe (a-Si). L'utilisation de silicium amorphe, plutôt que épitaxié, permet de limiter la température du substrat à environ 250°C . De plus, celui-ci peut être déposé par différentes techniques (évaporation assistée par faisceau d'électrons ou PECVD) plus accessibles et moins restrictives que la MBE (Molecular Beam Epitaxy) [LANDHEER, KWOK]. Les résultats obtenus montrent que 2 nm de a-Si suffisent à protéger efficacement la surface d'InP contre l'oxydation. Par contre, les densités d'états d'interface mesurées sur des

structures Al/SiN_x/a-Si/InP sont comparables à celles mesurées sur des structures Al/SiN_x/InP, c'est-à-dire de l'ordre de $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [LANDHEER].

3.1.3 Les traitements par plasma

Nous ne reviendrons pas ici sur les traitements par plasma H₂S qui ont été évoqués au paragraphe 3.1.1. De nombreux auteurs se sont penchés sur le traitement par **plasma d'hydrogène**, essentiellement sur InP. Les résultats obtenus, en utilisant différents types de plasmas (RF, RF post décharge, ECR), conduisent à la conclusion suivante : au cours du traitement, la surface se désoxyde progressivement, mais la désoxydation s'accompagne d'un appauvrissement en phosphore de la surface, par formation de phosphine (PH₃) volatile. Ce processus peut aller jusqu'à la formation d'indium métallique en surface et s'accompagne d'une forte augmentation de la rugosité de surface [KWOK, PARMETER].

Comme l'on montré Losurdo *et al.*, la déplétion en phosphore de la surface d'InP lors du traitement par plasma hydrogène peut être évitée si l'on ajoute de la phosphine dans le plasma. On peut ainsi obtenir une réduction complète des oxydes InPO_x et In₂O₃, tout en conservant le rapport P/In de la surface [LOSURDO]. Cependant, d'autres problèmes engendrés par le plasma d'hydrogène sur InP n'ont pas été résolus. En effet, comme le rappelle Van Vechten, l'hydrogène peut diffuser dans InP et réagir avec les dopants, modifiant ainsi les caractéristiques du semiconducteur dans la région proche de la surface [VECHTEN]. Pearton *et al.* ont d'ailleurs étudié l'effet du traitement par plasma ECR d'hydrogène sur la résistance surfacique d'InP et d'InGaAs. Dans les deux cas, ils observent une augmentation de la résistance avec le temps de traitement, qui peut être expliquée par la neutralisation des dopants par l'hydrogène [PEARTON].

Certains auteurs ont également étudié l'effet d'un traitement par **plasma d'azote** sur InP et InGaAs. Sodhi *et al.* ont montré qu'un plasma post décharge (RF ou micro-onde) d'azote permettait de réduire l'oxyde présent à la surface de l'InP, sans l'éliminer complètement [SODHI]. Par ailleurs, Ren *et al.* ont observé une diminution de la photoluminescence des surface d'InP et d'InGaAs après qu'elles aient subi un plasma ECR d'azote [REN]. Ils associent cette diminution à la création d'états de surface dans les deux cas, mais aussi à la création de centres profonds dans le cas d'InP (sur une épaisseur d'environ 20 nm).

Les avantages et inconvénients de chaque méthode sont résumés dans le tableau 1-2. La solution qui consiste à utiliser une couche intermédiaire (ICL) entre le substrat et le nitrure de silicium ne semble pas très prometteuse pour les substrats de la filière InP : bien que cette technique permette de protéger la surface contre l'oxydation, elle n'induit pas pour autant une diminution sensible de la densité d'états d'interface. La méthode de sulfuration du substrat permet quant à elle de réduire la densité d'états d'interface (D_{it}) mais elle nécessite un recuit après traitement à relativement haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$) et elle ne protège pas efficacement la surface contre l'oxydation. Les méthodes de traitement par plasma (d'hydrogène ou d'azote) présentent l'avantage de ne pas chauffer l'échantillon à passiver. Cependant elles ne sont pas bien contrôlées aujourd'hui, sans doute à cause du nombre limité d'études portant sur ce sujet (comparé aux nombreuses études sur la sulfuration).

Tableau 1-2 Résumé des principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes de traitement de surface.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Sulfuration	Réduction de D_{it}	Recuit après traitement $> 300^{\circ}\text{C}$ Surface non protégée contre l'oxydation
ICL	Surface protégée contre l'oxydation	Température $\approx 250^{\circ}\text{C}$ Pas de réduction de D_{it}
Plasma H_2	Température faible ($< 100^{\circ}\text{C}$) Désoxydation complète de la surface	Risque de déplétion de P en surface Incorporation d'hydrogène atomique dans le substrat
Plasma N_2	Température faible ($< 100^{\circ}\text{C}$)	Désoxydation incomplète de la surface

3.2 La passivation du TBH InP/InGaAs

Avant de décrire la démarche que nous avons suivie, nous allons rappeler de manière très simplifiée le fonctionnement du transistor bipolaire à hétérojonction afin de faire ressortir l'intérêt et l'enjeu de la passivation de ces composants.

3.2.1 Le transistor bipolaire à hétérojonction

Nous allons, dans un premier temps, nous intéresser au fonctionnement d'un transistor bipolaire idéal en régime statique. Cette description s'applique à la fois au transistor bipolaire à homojonction et au transistor bipolaire à hétérojonction.

Le transistor bipolaire est un dispositif à semiconducteur constitué de trois zones de dopage différent : dans le cas d'un transistor de type npn, une région dopée p, appelée la base, est intercalée entre deux régions dopées n, l'émetteur et le collecteur (figure 1-11). En fonctionnement normal, la jonction base-émetteur est polarisée en direct ($V_{BE} > 0$) : les électrons de l'émetteur sont injectés dans la base (courant I_{ni}) et les trous de la base sont injectés dans l'émetteur (courant I_{pi}). La jonction base-collecteur, polarisée en inverse ($V_{CB} > 0$), génère un champ électrique intense qui permet d'accélérer les électrons diffusant à travers la base vers le collecteur. Cependant, une partie des électrons injectés dans la base se recombinent avec les trous qui sont les porteurs majoritaires de cette région. Ce courant de recombinaison est noté I_{nr} . Dans ce raisonnement simple, nous ne tiendrons pas compte du courant de la jonction base-collecteur polarisée en inverse.

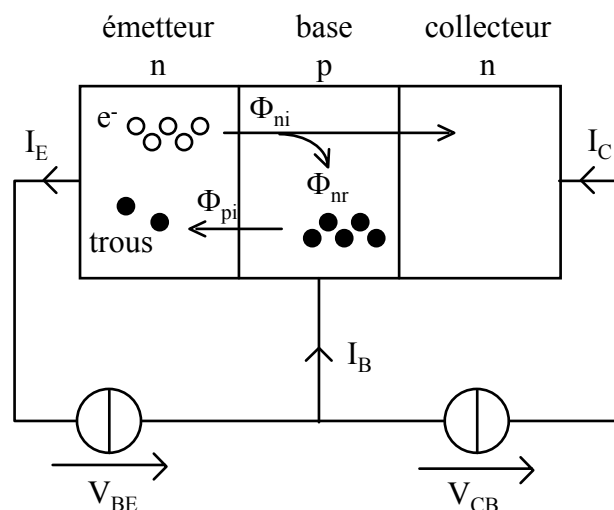


Figure 1-11 Représentation schématique du fonctionnement normal d'un transistor npn avec les principaux flux de porteurs Φ_{ni} , Φ_{pi} et Φ_{nr} correspondant respectivement aux courants I_{ni} , I_{pi} et I_{nr} .

On peut alors exprimer les courants I_E , I_B et I_C en fonction des trois courants définis ci-dessus (figure 1-11) :

$$I_E = I_{ni} + I_{pi} \quad (1-33)$$

$$I_B = I_{pi} + I_{nr} \quad (1-34)$$

$$I_C = I_{ni} - I_{nr} . \quad (1-35)$$

Le **gain en courant** du transistor est défini par :

$$\beta_c = I_C / I_B . \quad (1-36)$$

D'après les équations 1-34 et 1-35, on peut écrire :

$$\beta_c = \frac{I_{ni} - I_{nr}}{I_{pi} + I_{nr}} . \quad (1-37)$$

Pour obtenir un gain élevé, il faut donc minimiser le courant de recombinaison dans la base et privilégier l'injection des électrons de l'émetteur vers la base par rapport à l'injection des trous de la base vers l'émetteur. Dans un transistor bipolaire classique, où les trois régions sont constituées du même matériau, l'optimisation du gain impose :

- une base étroite,
- un émetteur fortement dopé,
- une base peu dopée.

Dans le cas du transistor bipolaire à hétérojonction (TBH), l'émetteur et la base sont réalisés avec deux matériaux différents. Le choix de matériaux appropriés permet de favoriser l'injection d'électrons de l'émetteur vers la base tout en conservant un dopage de base élevé. Ce dernier point est très important pour le fonctionnement du transistor en régime dynamique puisqu'il implique une réduction de la résistance d'accès à la base et donc également une réduction du temps de commutation du transistor. Ceci explique pourquoi le TBH est particulièrement bien adapté à la réalisation de composants optoélectroniques devant fonctionner à des fréquences toujours plus élevées.

La description du fonctionnement du TBH en régime statique, que l'on vient de voir, ne tient pas compte des divers courants parasites de la structure qui peuvent, dans certains cas, jouer un rôle important. Le phénomène parasite qui nous intéresse dans cette étude est la recombinaison de surface. En effet, un des objectifs de la passivation du TBH est de minimiser le **courant de recombinaison de surface**, noté I_{rs} . En tenant compte de ce courant parasite, l'équation 1-37 devient :

$$\beta_c = \frac{I_{ni} - I_{nr}}{I_{pi} + I_{nr} + I_{rs}} . \quad (1-38)$$

Les recombinaisons de surfaces interviennent donc directement sur les caractéristiques statiques du transistor. Nous nous sommes donc limités à **l'étude de l'influence de la passivation sur les propriétés du TBH en régime statique**. La structure sur laquelle nous avons cherché à optimiser la passivation est un TBH InP/InGaAs réalisé au CNET Bagneux (figure 1-12). L'empilement des couches est donné de manière simplifiée dans le tableau 1-3. Les contacts métalliques sont réalisés en Ti/Au.

Tableau 1-3 Structure simplifiée du TBH InP/InGaAs.

Matériau	Dopage	Rôle
InGaAs	n+	Contact d'émetteur
InP	n+	
InP	n-	Emetteur
InGaAs	p	Base
InGaAs	n	Collecteur
InGaAs	n+	Contact du collecteur
InP		Substrat

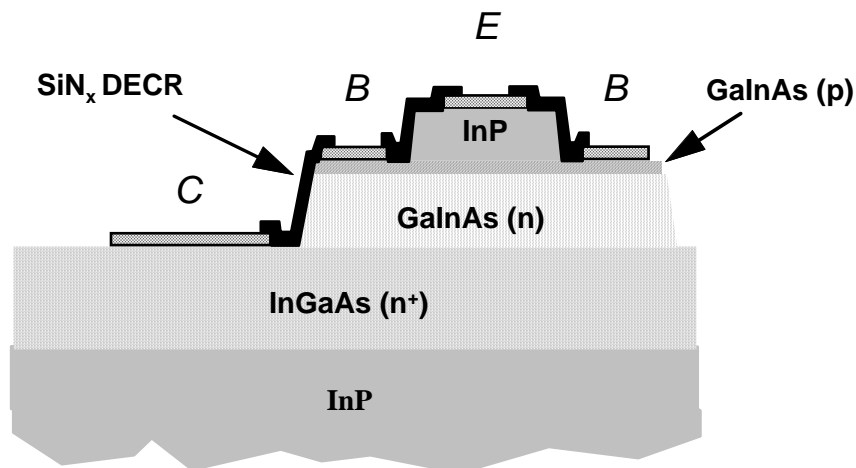


Figure 1-12 Représentation schématique d'un TBH InP/InGaAs.

La réalisation de transistors bipolaires à hétérojonction sur InP constitue un enjeu important dans le développement de systèmes de communication à haut débit par fibre optique (20 à 40 Gbit/s). En effet, les diodes laser et les photodétecteurs fabriqués à base d'InP sont compatibles avec les longueurs d'onde utilisées pour ce type de transmission (1,3 à 1,55 μm) et l'obtention de TBH InP de bonne qualité permettrait l'intégration monolithique des dispositifs optoélectroniques à base d'InP. Les principaux avantages du TBH InP par rapport à son concurrent sur GaAs résident dans sa tension seuil plus faible (0,8 V au lieu de 1,3 V) et dans son temps de transit plus bref, ce qui permet de réduire la consommation et d'augmenter la fréquence critique de fonctionnement. Cependant, de nombreux problèmes technologiques sont apparus lors des essais de réalisation de TBH InP. Le CNET Bagneux a lancé une étude sur le TBH InP en 1993 et maîtrise aujourd'hui presque tous les problèmes technologiques. Un des principaux problèmes non résolu réside dans la passivation de ces dispositifs. Les études menées au CNET ont montré que le nitrure de silicium déposé par UVCVD ou par PECVD RF dégradait les caractéristiques statiques des TBH [CAFFIN]. Cette dégradation provient essentiellement de l'augmentation du courant de fuite entre l'émetteur et la base du transistor. Le seul procédé qui permet de conserver de bonnes caractéristiques est le dépôt de polyimides par enduction à la "tournette" suivie d'un recuit à 300°C. Cependant, le problème de la stabilité à long terme de ce matériau n'a pas été résolu [CAFFIN]. **Il y a donc une réelle nécessité de définir un procédé de passivation des TBH InP.**

3.2.2 La méthodologie suivie

Comme nous avons pu le voir précédemment (§ 3.1) la passivation des semiconducteurs de type InP et InGaAs est un domaine très vaste, qui ne saurait être exploré de manière exhaustive dans le cadre d'une thèse. Il s'est donc avéré nécessaire de faire des choix.

Nous ne reviendrons pas ici sur la méthode de dépôt utilisée (DECR). Rappelons simplement que c'est une méthode douce et à basse température, donc particulièrement adaptée aux substrats sensibles au bombardement ionique et à la température tels que l'InP. Comme nous l'avons vu précédemment, le choix du nitrure de silicium permet d'éviter les instabilités chimiques engendrées par les oxydes d'arsenic. Finalement, le seul choix qu'il nous reste à faire est celui du traitement de surface. Pour cela, nous avons porté notre attention sur le caractère spécifique du TBH InP/InGaAs.

- Du fait que la passivation a lieu après la réalisation des contacts métalliques (Ti/Au), ce composant est particulièrement sensible à la température. La sulfuration, qui nécessite un recuit à des températures élevées, ne semble pas très adaptée à ce cas. En effet, Kwok *et al.* ont montré que les structures MIS, réalisées sur InP traité au soufre, sont optimisées

après un recuit de 15 min à 500°C [KWOK93]. De plus, le traitement au soufre (en solution ou par projection de gaz) nécessite un recuit d'activation avant le dépôt du film mince diélectrique (§ 3.1.1).

- La topographie ainsi que la présence de différents matériaux à la surface (figure 1-12) rendent délicat l'utilisation d'une couche de contrôle d'interface.
- La nécessité d'obtenir un processus reproductible nous a conduit à éliminer également le traitement par plasma d'hydrogène. En effet, pour ne pas dégrader l'InP, celui-ci doit être de courte durée [MALHOTRA] et il est alors difficilement contrôlable, à cause du temps de stabilisation du plasma.

Finalement, nous avons choisi d'étudier l'influence du traitement *in-situ* de la surface d'InP par plasmas DECR d'azote et/ou d'ammoniac. Les résultats obtenus, concernant les caractéristiques électriques des structures Al/SiN_x/InP, seront présentés au chapitre 4 (§ 2.3)

Notre démarche a été de progresser par étapes, dans le but de définir un procédé de passivation du TBH. Dans un premier temps, nous nous sommes essentiellement intéressés aux structures MIS Al/SiN_x/InP, de manière à caractériser les interfaces obtenues avec différentes conditions expérimentales. Ensuite nous avons étudié l'effet du dépôt de nitrure de silicium sur les caractéristiques des jonctions base-émetteur et nous avons optimisé la passivation de ces jonctions. Enfin, nous avons utilisé le procédé défini par les étapes précédentes pour passiver des TBH et nous avons vérifié la validité de ce procédé en comparant les caractéristiques statiques des transistors avant et après passivation. Tous les résultats concernant cette étude seront présentés au chapitre 4 (§ 2 et 3).

4 Conclusion

Nous nous sommes efforcé, dans un premier temps, de **définir les principales notions sur le plasma** que nous avons utilisées au cours de cette étude. Après ces brefs rappels, nous avons montré que les méthodes de dépôt de diélectriques en phase vapeur (CVD) connaissent une formidable évolution depuis l'apparition des **sources de plasma de haute densité** dans ce domaine. En effet, celles-ci permettent d'augmenter d'au moins un ordre de grandeur la densité électronique (d'où leur nom) tout en travaillant à des pressions beaucoup plus faibles que les plasmas RF capacitifs classiques. Le degré d'ionisation est donc beaucoup plus élevé (typiquement 5×10^{-3}) et permet de réduire la température du substrat lors du dépôt. De plus, les ions qui arrivent sur l'échantillon ont une énergie très faible (≈ 15 eV) et induisent peu de défauts dans le substrat. Parmi les sources plasmas les plus prometteuses, on retiendra **les sources ECR et DECR**, telle que celle utilisée lors de cette étude, mais également **les**

sources ICP qui, malgré le manque d'études comparatives sur les dépôts, semblent encore plus performantes que les deux précédentes.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons dressé un bilan des différentes **méthodes de désoxydation des matériaux semiconducteurs utilisés dans les dispositifs optoélectroniques** à base d'InP (principalement InP et InGaAs) qui ont été étudiées à ce jour. Nous avons montré que, dans le cas de la passivation des transistors bipolaires à hétérojonction (TBH), la méthode la mieux adaptée semble être le traitement par plasma, ce qui a motivé nos choix pour cette étude.

En présentant un état de l'art sur les sources plasmas de haute densité et sur les différents traitements de surfaces d'InP et d'InGaAs, nous avons **resitué le sujet de cette thèse dans un contexte plus large** (les dépôts de diélectriques en phase vapeur à basse température et leur application à la passivation des dispositifs optoélectroniques) et nous en avons **fait ressortir les motivations**.

Chapitre 2

*Le dispositif expérimental et les
techniques d'analyse*

1 Le dispositif expérimental

Pour cette étude, nous avons utilisé un réacteur de dépôt de type DECR commercialisé par Alcatel, le RCE200. Il s'agit d'un réacteur monoplaque constitué d'un sas et d'une chambre de dépôt. Ces deux parties sont isolées par une vanne clapet et disposent chacune d'une unité de pompage composée d'une pompe primaire mécanique (PPM) et d'une pompe turbo moléculaire (PTM) assurant un vide résiduel de 10^{-5} Pa dans l'enceinte et dans le sas. La figure 2-1 représente schématiquement l'ensemble du réacteur.

Le sas, de volume réduit, permet d'optimiser l'introduction des échantillons dans le réacteur, en terme de temps de pompage. A l'aide d'un bras de transfert automatisé, nous pouvons déplacer le porte substrat du sas vers la chambre de dépôt lorsque la pression dans le sas est inférieure à 5×10^{-4} Pa. La chambre de dépôt est une enceinte cylindrique entièrement recouverte d'aluminium anodisé (à l'intérieur comme à l'extérieur). Le diamètre intérieur est

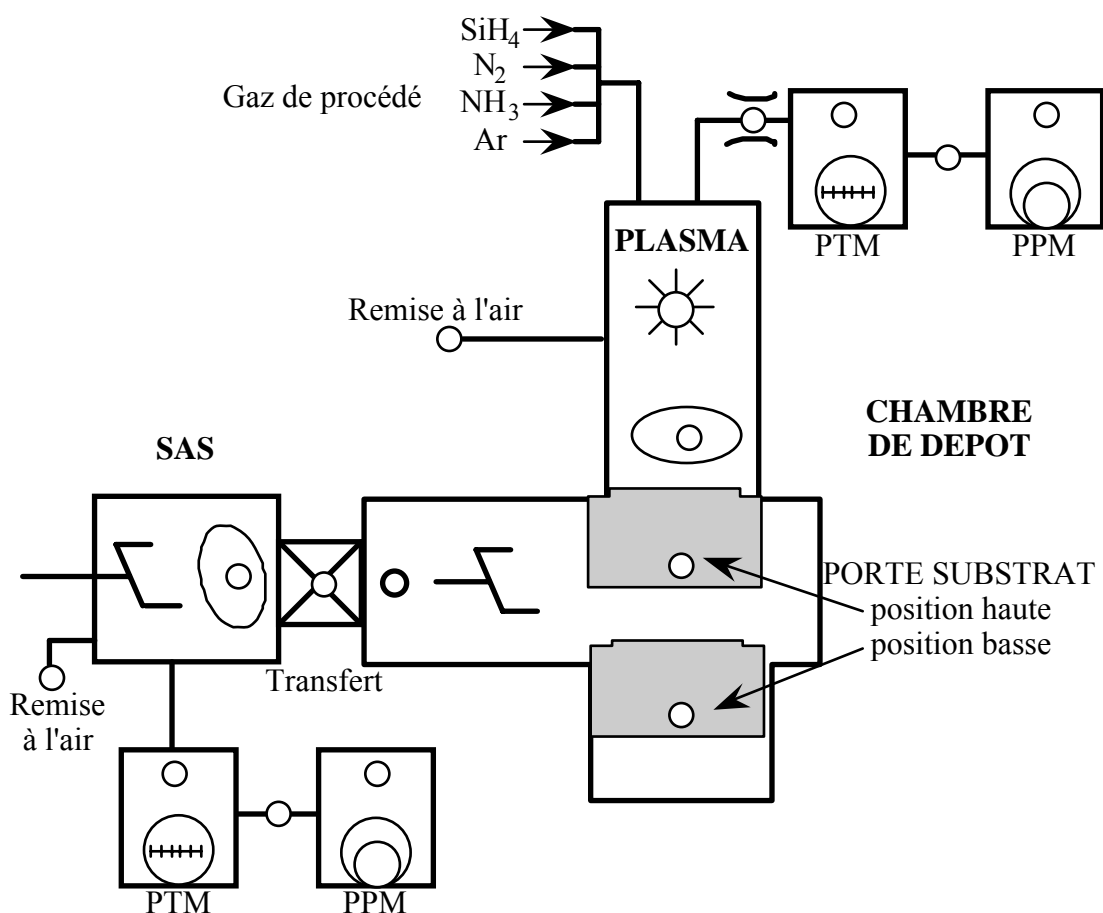


Figure 2-1 Schéma synoptique du réacteur RCE200.

de 40 cm et le volume libre de 31 ± 1 litres. Quatorze antennes sont disposées régulièrement à l'intérieur de la chambre, à quelques millimètres de la paroi, et sont reliées au générateur micro-onde (2,45 GHz) par l'intermédiaire de quatorze câbles coaxiaux, d'un répartiteur et d'un guide d'onde. Au niveau du guide d'onde, un circulateur permet d'évacuer la puissance réfléchie. Des barrettes d'aimants permanents en SmCo_5 sont disposées à l'extérieur du réacteur en face de chaque antenne et présentent des polarisations alternées. Le champ magnétique en surface des aimants est de l'ordre de 0,2 Tesla et il vaut 0,0875 Tesla dans une zone proche de la surface de l'antenne. L'ensemble de ces dispositifs (aimants, antennes, circulateur, PTM) est refroidi par une circulation d'eau.

Le porte substrat, en acier inoxydable, est prévu pour recevoir des échantillons de diamètre inférieur ou égal à 100 mm et peut être polarisé par une tension radiofréquence (13,56 MHz). Cette dernière possibilité n'a pas été utilisée au cours de cette thèse.

La chambre de dépôt est alimentée par quatre lignes de gaz : silane (SiH_4), azote (N_2), ammoniac (NH_3) et argon (Ar). Pour chaque ligne, le flux de gaz entrant dans le réacteur est contrôlé par un débitmètre massique. Celui-ci donne un débit en sccm, c'est-à-dire en centimètre cube par minute dans des conditions standards d'utilisation (une atmosphère et 300 K), ce qui correspond à un certain flux de matière (1 sccm correspond à $2,69 \times 10^{19}$ molécules par minute). Chaque débitmètre est étalonné pour un gaz donné et est caractérisé par un débit maximal. La régulation du débit est correcte lorsque celui-ci est compris entre 10% et 90% de cette valeur maximale. Dans notre cas, les débits maximaux de chaque ligne sont les suivants : 10 sccm pour le silane, 50 sccm pour l'azote, 50 sccm pour l'ammoniac et 35 sccm pour l'argon. Les gaz ont été choisis de très grande pureté (voir tableau 2-1) afin de minimiser la contamination des lignes et du réacteur et pour avoir une meilleure reproductibilité des dépôts. Le taux de fuite du réacteur a été calculé en arrêtant le pompage et en mesurant la remontée en pression en fonction du temps. Nous avons obtenu un taux de fuite de $3,86 \times 10^{16}$ molécules/min, ce qui correspond à un débit de $1,4 \times 10^{-3}$ sccm. On voit donc que la contamination provenant des gaz (2×10^{-5} sccm pour 20 sccm d'azote et 2×10^{-4} sccm pour 20 sccm d'ammoniac) est négligeable par rapport au taux de fuite du réacteur.

La pression dans l'enceinte est régulée par une vanne de laminage placée entre l'enceinte et la PTM et asservie par une jauge baratron. La pression minimale de travail est fixée par le débit total de gaz entrant dans l'enceinte et par les caractéristiques de pompage maximal (vanne entièrement ouverte). Pour un débit de 20 sccm elle est de l'ordre de 0,08 Pa. La pression maximale de travail conseillée par le constructeur est de 0,5 Pa. En effet, au delà de cette pression le confinement multipolaire est moins efficace et l'échauffement des antennes est plus intense.

Tableau 2-1 Pureté des gaz utilisés sur la RCE200 (marque AirProducts).

Impuretés (en mpm ¹)	SiH ₄ (ULSI)	N ₂ (6.0) 99,9999 %	NH ₃ (VLSI) 99,999 %	Ar (6.0) 99,9999 %
H ₂ O	1	0,5	2	0,5
O ₂	1	0,4	1	0,1
CO + CO ₂	2	0,05	2	0,05
H ₂	/	0,05	/	/
THC ²	0,1	0,05	0,5	0,05
N ₂	1	/	3	0,3
Cl	0,2	/	/	/

¹ mpm = mole par million.

² THC = Total des hydrocarbures exprimé en CH₄.

Les différents paramètres sur lesquels nous avons un accès direct sont les débits des gaz, la pression et la puissance micro-onde fournie par le générateur. Par la suite, lorsque nous parlons de puissance micro-onde, il s'agit de la puissance fournie par le générateur, encore appelée puissance incidente (P_i). Celle-ci est reliée à la puissance réellement transmise au plasma (P_t) par la relation suivante :

$$P_t = P_i - P_d - P_r \quad (2-1)$$

où P_d est la puissance dissipée par effet joule dans les antennes et les câbles coaxiaux et P_r est la puissance réfléchiée. Cette dernière est éliminée par une adaptation d'impédance manuelle au niveau du guide d'onde.

2 Les méthodes d'analyse du plasma

2.1 Les sondes électrostatiques

Les sondes électrostatiques (ou sondes de Langmuir) constituent un moyen très puissant pour déterminer les caractéristiques d'un plasma. Le principe est simple : il suffit de placer une électrode conductrice dans le plasma et de mesurer le courant collecté en fonction de la tension appliquée sur cette électrode. Cependant les théories permettant de calculer le courant collecté (courant d'ions et d'électrons) peuvent se révéler très compliquées et l'on a tout intérêt à bien choisir les dimensions et la géométrie de la sonde, en fonction du plasma à étudier, afin de simplifier les calculs. Dans notre étude, nous avons utilisé deux types de sonde : la sonde simple, où l'électrode est polarisée par rapport à la masse, et la sonde double symétrique, où l'électrode est polarisée par rapport à une deuxième électrode, de forme identique. Nous reviendrons plus loin sur les avantages et les inconvénients de ces deux types de sonde.

2.1.1 Le choix de la sonde : sa forme et ses dimensions

Les trois types de sonde les plus couramment utilisées sont : la sonde plane, la sonde cylindrique et la sonde sphérique (figure 2-2). En théorie, la géométrie plane est plus simple car le calcul est réduit à une dimension. Cependant, lorsque l'on veut travailler en sonde double, il est plus commode, du point de vue de la conception de la sonde, d'utiliser des électrodes cylindriques. Nous ne traiterons donc, dans ce chapitre, que le cas des sondes cylindriques. Les trois paramètres que nous devons choisir sont : le matériau, la longueur l_s et le rayon r_s de la sonde.

En ce qui concerne le matériau, les contraintes à respecter sont les suivantes :

- la sonde doit être **neutre chimiquement**, c'est à dire qu'elle ne doit pas réagir avec les différentes espèces présentes dans les plasmas utilisés (azote, ammoniac et silane),
- le **seuil de pulvérisation** de la sonde doit être le plus élevé possible car il déterminera la limite d'exploration dans la zone de saturation ionique (tensions très négatives),

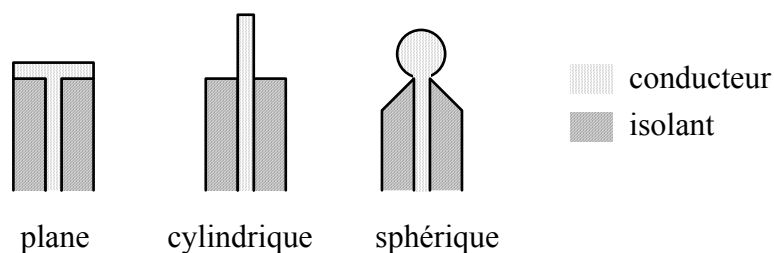


Figure 2-2 Différents types de sondes électrostatiques.

- la sonde doit présenter un **travail de sortie élevé**, pour empêcher l'émission secondaire d'électrons, ainsi qu'une faible résistivité, pour diminuer la durée des régimes transitoires.

Les valeurs présentées dans le tableau 2-2 ne permettent qu'une comparaison grossière des matériaux et sont à prendre avec précaution. En effet le travail de sortie peut être fortement modifié par la contamination de la surface de la sonde au contact du plasma, et la pulvérisation du matériau dépend de l'angle d'incidence des ions ainsi que du champ électrique local, lui même influencé par la géométrie de la sonde. Par conséquent, il nous est apparu plus sûr de nous baser sur l'expérience : des résultats corrects ayant été obtenus en plasma micro-onde d'oxygène avec une **sonde de platine** [REGNIER] nous avons opté pour ce matériau.

Quant aux dimensions, elles doivent satisfaire les conditions suivantes.

- **r_s doit être grand devant r_s** , afin de minimiser les effets de bord. En outre, **r_s doit lui-même être grand ou petit devant l'épaisseur de la gaine** pour pouvoir utiliser des théories de sonde connues. Dans les applications numériques, on considère que l'épaisseur de la gaine est du même ordre de grandeur que la longueur de Debye, λ_D (voir équation 1-14).
- **Le libre parcours moyen des particules chargées doit être grand devant les dimensions de la sonde**, pour minimiser les perturbations causées par l'introduction de la sonde à l'intérieur du plasma.

Pour déterminer la longueur de Debye, nous nous sommes fiés aux résultats obtenus en plasma DECR d'argon par Pichot *et al.* [PICHOT]. Pour des valeurs typiques de T_e et n_e , respectivement 3 eV et 10^{11} cm^{-3} , on obtient : $\lambda_D = 0,04 \text{ mm}$ (équation 1-15).

Tableau 2-2 Caractéristiques de quelques matériaux susceptibles d'être choisis comme électrode de sonde.

	Travail de sortie (eV)	Résistivité ($\mu\Omega$ cm) à 300 K	Seuil de pulvérisation par Ar^+ (eV)	Vitesse de pulvérisation ($\text{g/cm}^3 \text{ h}$) *
Al	4,2	2,8	13	1,1
Pt	5,7	10	25	15,8
W	4,5	5,6	33	7,7
Mo	4,2	5,7	24	3,9

* Sous un bombardement d'ions Hg^+ , 1 A/cm^2 et 1 keV .

Tableau 2-3 Libre parcours moyen des électrons associé aux collisions avec les neutres pour différentes pressions, dans l'argon et l'azote.

Pression (Pa)	l_{eN} dans Ar (mm)	l_{eN} dans N_2 (mm)
0,1	830	210
0,3	270	70
0,5	160	41

Le libre parcours moyen des électrons λ_e peut être estimé en prenant en compte uniquement les collisions électrons-neutres, puisqu'elles sont très majoritaires par rapport aux autres (électrons-électrons ou électrons-ions). On a donc :

$$\lambda_e \approx l_{eN} \quad (2-2)$$

où l_{eN} est le libre parcours moyen des électrons associé aux collisions avec les neutres. De plus, la vitesse des électrons étant très grande devant celle des neutres, on peut écrire :

$$l_{eN} = \frac{1}{N\sigma_{eN}} \quad (2-3)$$

où N est la densité des neutres et σ_{eN} est la section efficace de collision entre électrons et neutres. Pour des électrons d'énergie 3 eV , σ_{eN} vaut $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ dans l'argon [CHAPMAN] et $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ dans l'azote [ITIKAWA]. Les valeurs de l_{eN} sont données dans le tableau 2-3 pour ces deux gaz, en fonction de la pression.

Compte tenu des contraintes évoquées auparavant, nous avons choisi les dimensions suivantes : $l_s = 10 \text{ mm}$ et $r_s = 0,25 \text{ mm}$. Dans ces conditions, on obtient approximativement :

$$\lambda_e / r_s > 160 \text{ et } \lambda_e / l_s > 4$$

$$l_s / r_s = 40$$

$$r_s / \lambda_D \approx 6.$$

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que, dans ce type de plasma, le libre parcours moyen des particules chargées est très grand devant l'épaisseur de la gaine ($\lambda_e / \lambda_D > 1000$). Nous sommes donc, sans ambiguïté possible, dans le cas de **gaines non collisionnelles**.

2.1.2 L'acquisition des caractéristiques de sonde

Pour toutes les mesures, la sonde est placée au centre du réacteur, là où le champ magnétique est nul, à 3 cm environ du porte substrat. Pour les mesures en sonde double, les deux électrodes sont positionnées dans un plan parallèle au porte substrat et espacées de 6 mm. Cette distance est suffisante pour éviter le recouvrement des gaines.

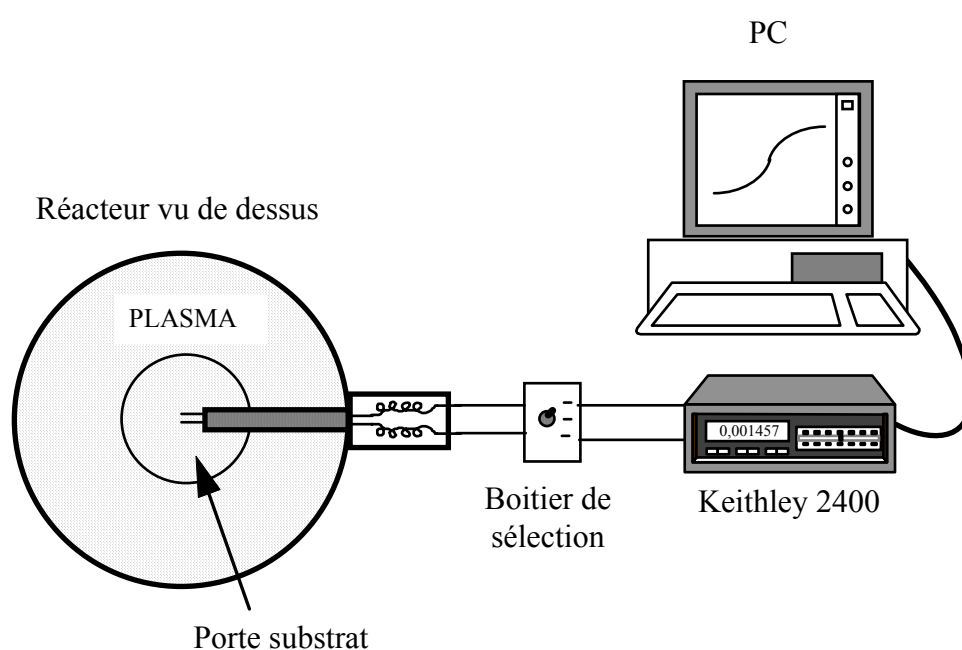


Figure 2-3 Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de sonde.

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure 2-3, est relativement simple. A l'intérieur de la sonde, une self d'arrêt montée en série sur chaque électrode permet d'éviter d'éventuelles propagations de micro-ondes vers l'extérieur du réacteur. La sonde est reliée par des câbles BNC au *Model 2400 SourceMeter* de Keithley qui sert à la fois de source de tension (± 200 V) et d'ampèremètre. Cet appareil est commandé par un micro-ordinateur équipé d'une carte d'acquisition IEEE-488. Un boîtier a été intercalé entre la sonde et le module Keithley 2400 pour pouvoir sélectionner rapidement, à l'aide d'interrupteurs, le mode sonde simple (une ou deux électrodes par rapport à la masse du réacteur) ou sonde double (une électrode par rapport à l'autre). Dans les deux cas, la méthode d'acquisition est identique : on applique une tension continue, que l'on fait typiquement varier entre -50 V et

50 V par pas de 0,5 V, et pour chaque tension on mesure le courant qui circule dans le circuit. Les courants mesurés ne dépassent jamais 50 mA de manière à éviter l'échauffement de la sonde et à minimiser la perturbation qu'elle apporte au plasma (nous avons pu constater un échauffement des fils de platine à partir de 100 mA).

Nous avons choisi d'automatiser l'acquisition des caractéristiques sur micro-ordinateur de manière à simplifier l'utilisation et également pour avoir les données disponibles sous forme numérique pour l'analyse. L'automatisation des mesures a nécessité la conception et la réalisation d'un programme. Nous avons utilisé pour cela le langage de programmation Labview v.4.0. L'organigramme du programme est donné en annexe B.

L'utilisateur peut choisir un des trois modes d'acquisition suivants : la lecture en temps réel, le balayage standard ou le balayage personnalisé.

- La lecture en temps réel consiste à afficher instantanément le courant lu pour une tension fixe donnée. Ce mode est très utile pour observer l'évolution du courant de sonde dans le temps ou encore pour mesurer un courant de saturation.
- Le balayage standard est un balayage à pas constant fixé par l'utilisateur. Celui-ci choisit également la tension de départ, la tension d'arrivée, le sens de balayage et le délai entre l'instant où l'on applique la tension et l'instant où l'on mesure le courant. Ce mode d'acquisition est très pratique pour obtenir rapidement l'allure de la caractéristique $I_s(V_s)$ que l'on désire mesurer.
- Le balayage personnalisé permet à l'utilisateur de définir, en plus du balayage standard, une zone avec un pas plus précis. Ce mode d'acquisition permet à l'utilisateur d'obtenir un plus grand nombre de points dans la zone utile pour l'analyse (par exemple la zone proche de la tension nulle pour une caractéristique de double sonde symétrique) tout en optimisant le temps global de l'acquisition.

Quelque soit le mode choisi, l'utilisateur a la possibilité de fixer également les paramètres suivants : le courant limite, le calibre de mesure du courant, le temps d'intégration pour la mesure du courant et le nombre de mesures à effectuer pour chaque tension.

Une étude préalable a été nécessaire pour optimiser les différents paramètres d'acquisition. Au terme de cette étude, nous avons choisi les valeurs suivantes.

- Un temps d'intégration pour la mesure du courant de 20 ms. Cette valeur correspond à une fréquence de 50 Hz et permet d'éliminer les parasites provenant du secteur.
- Une seule mesure de courant pour chaque tension de manière à réduire le temps total de l'acquisition. Ceci est particulièrement important lorsque l'on veut analyser un plasma de dépôt car le dépôt sur la sonde risque de perturber les mesures. Si l'on travaille avec un

plasma neutre (argon ou azote) on peut, pour obtenir un meilleur rapport signal à bruit, soit augmenter le nombre de mesures par tension, soit augmenter le temps d'intégration. Dans ce dernier cas, on choisira un multiple de 20 ms pour éviter les problèmes évoqués ci-dessus.

- Un délai de 0,1 s entre l'établissement de la tension et la mesure du courant. Ce temps s'est avéré suffisant pour atteindre l'équilibre. En effet, des mesures hors équilibre peuvent facilement être détectées car elles conduisent à l'apparition d'une hystérésis si l'on superpose les caractéristiques mesurées en tensions croissantes et décroissantes.
- Un calibre fixe (1 mA en sonde double et 100 mA en sonde simple) plutôt que le calibrage automatique car ce dernier induit des délais aléatoires entre les mesures.

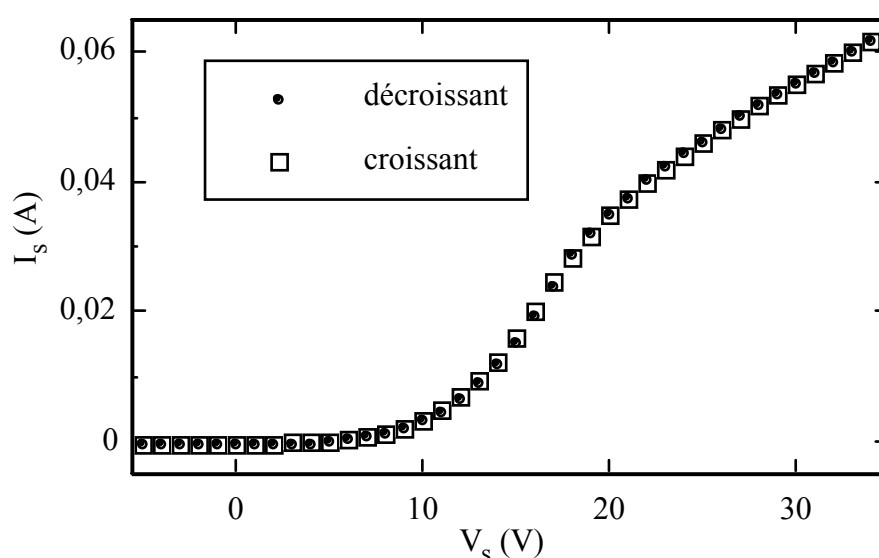


Figure 2-4 Exemple d'acquisition en sonde simple (plasma d'argon, 0,2 Pa et 800 W).

Tous ces paramètres ont été déterminés de manière à obtenir une caractéristique de sonde correcte (sans artefact de mesure) et exploitable avec un temps d'acquisition minimum. La figure 2-4 montre une acquisition réalisée en sonde simple avec une rampe de tension croissante puis décroissante. Elle permet de confirmer que l'on est à l'équilibre lors des mesures.

Problèmes spécifiques au plasma silane-azote

Lorsque l'on analyse un plasma silane-azote, le dépôt de nitrure de silicium isolant sur les électrodes de la sonde peut perturber les mesures. Pour minimiser ces perturbations, nous avons cherché à minimiser le temps d'acquisition (voir précédemment), et nous avons choisi

des conditions de plasma pour lesquelles la vitesse de dépôt est assez faible. Typiquement, un temps d'acquisition de 60 s et une vitesse de dépôt inférieure à 1,5 nm/min nous permettent de nous affranchir de ce problème. Néanmoins, un nettoyage de la sonde est indispensable avant chaque acquisition, de manière à éviter l'accumulation de nitrure sur celle-ci. Il existe deux moyens simples pour nettoyer *in-situ* les électrodes de la sonde. On peut appliquer soit une tension très négative sur les deux électrodes pour favoriser le bombardement ionique, soit une tension très positive pour attirer les électrons et ainsi augmenter le courant, jusqu'à incandescence des fils. Nous avons choisi de polariser positivement la sonde, par rapport à la masse du réacteur, pour éviter qu'elle se détériore sous l'effet du bombardement ionique. Nous avons pu constater, en réalisant plusieurs acquisitions successives, qu'un courant de l'ordre de 100 mA permettait de nettoyer correctement la sonde.

Un autre problème lié au dépôt de nitrure concerne la masse du réacteur. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, les mesures en sonde simple, ainsi que le nettoyage de la sonde, nécessitent la présence d'une référence de potentiel en contact avec le plasma, et de surface très supérieure à celle de la sonde. Or, dans le réacteur RCE200, toutes les surfaces au contact du plasma sont en aluminium anodisé et donc électriquement isolantes. Afin de pouvoir réaliser nos mesures, nous avons retiré la couche isolante sur le plateau inférieur du réacteur (celui où se trouve le porte substrat). La surface métallique ainsi dégagée a une surface d'environ 400 cm², très supérieure à celle de la sonde (0,157 cm²). Le dépôt de nitrure de silicium, qui a lieu sur toutes les parois du réacteur, est relativement lent et permet de réaliser une vingtaine de mesures avant de devoir nettoyer à nouveau la référence de potentiel.

2.1.3 L'analyse des caractéristiques de sonde

Pour l'analyse des caractéristiques, nous supposons que les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- le plasma est illimité, homogène et stationnaire,
- la sonde capte et neutralise toutes les particules chargées qui la frappent,
- il n'y a pas de collisions dans la gaine entourant la sonde.

Interprétation d'une caractéristique de sonde simple

Dans cette partie, la référence de potentiel utilisée est la masse du réacteur. Ainsi, lorsque l'on parle de tension appliquée sur la sonde, il faut entendre tension appliquée entre la sonde et la masse. La convention de signe pour les courants est illustrée sur la figure 2-5a. Le courant collecté par la sonde est la différence entre la valeur absolue du courant d'électrons (I_e) et le courant d'ions (I_i) :

$$I_s = |I_e| - I_i \quad (2-4)$$

Ici I_e est négatif lorsque les électrons arrivent sur la sonde et I_i est positif lorsque les ions arrivent sur la sonde.

La figure 2-5b montre une caractéristique schématique de sonde simple plane : $I_s(V_s)$. Sur cette caractéristique, deux potentiels particuliers peuvent être lus facilement : le potentiel du plasma V_p , et le potentiel flottant V_f . Le potentiel du plasma, plus communément appelé **potentiel plasma**, marque la limite entre deux régimes : lorsque $V_s > V_p$, la sonde attire les électrons et repousse les ions (zone 3 sur la figure) et lorsque $V_s < V_p$, la sonde repousse les électrons et attire les ions (zones 1 et 2). Le **potentiel flottant** est le potentiel de sonde pour lequel le courant mesuré est nul, c'est-à-dire le point où la sonde collecte autant d'ions que d'électrons. Normalement, le potentiel flottant est inférieur au potentiel plasma pour compenser la plus grande mobilité des électrons. La valeur du potentiel flottant est

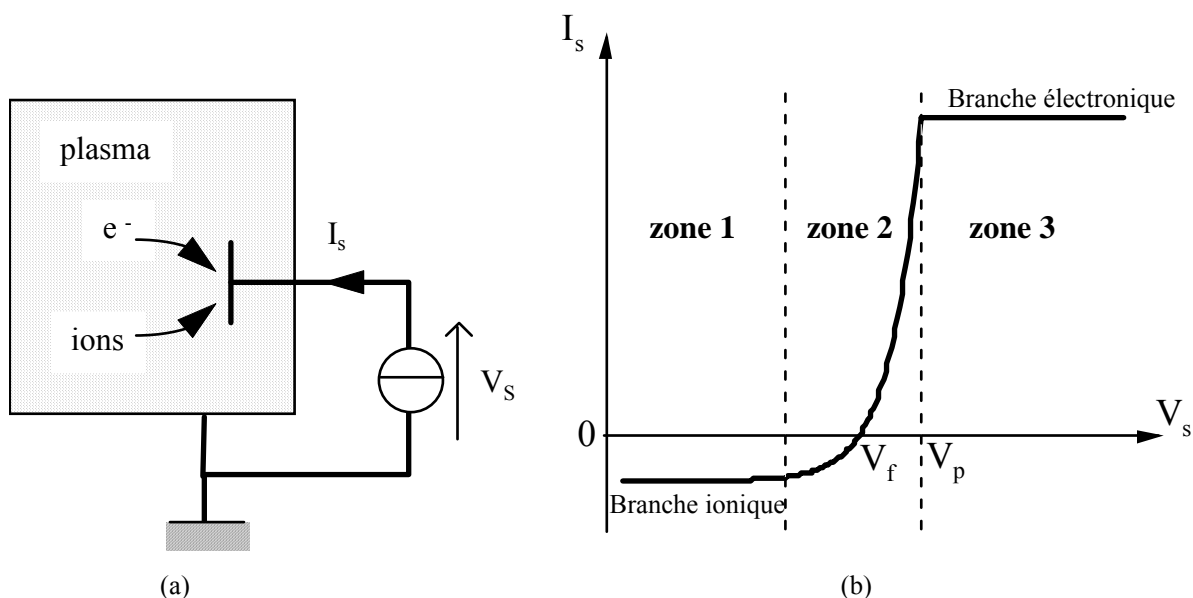


Figure 2-5 a. Convention de signe pour les courants : $I_s = |I_e| - I_i$.
b. Caractéristique $I_s(V_s)$ schématique de sonde simple plane.

intéressante car c'est à ce potentiel que se fixe toute surface électriquement isolée et au contact du plasma, comme par exemple le substrat.

Dans la **zone 3**, le courant collecté I_s est constant dans le cas d'une sonde plane : c'est le courant de saturation électronique. En effet, les ions, qui ont une température $T_i \ll T_e$, sont tous repoussés dès que V_s dépasse V_p . Il y a formation d'une zone de charge d'espace négative autour de la sonde que l'on appelle gaine d'électrons.

Dans la région où $V_s < V_p$, en revanche, la charge d'espace est positive (gaine d'ions). Au voisinage de V_p , tous les électrons ne sont pas repoussés : ceux qui ont une énergie supérieure à $e(V_p - V_s)$ peuvent être collectés par la sonde. La **zone 2** est une zone intermédiaire : c'est la seule région de la caractéristique où la sonde collecte en même temps des ions et des électrons.

Lorsque la tension est suffisamment faible devant le potentiel plasma ($V_s \ll V_p$), le courant d'électrons collecté par la sonde devient négligeable et donc la sonde ne collecte que les ions (**zone 1**). Le courant I_s est alors constant dans le cas d'une sonde plane : c'est le courant de saturation ionique. Il faut noter que la valeur du courant de saturation ionique est habituellement très faible devant celle du courant de saturation électronique (voir figure 2-6). Sur la figure 2-5b, nous avons volontairement amplifié la branche ionique pour améliorer la lisibilité.

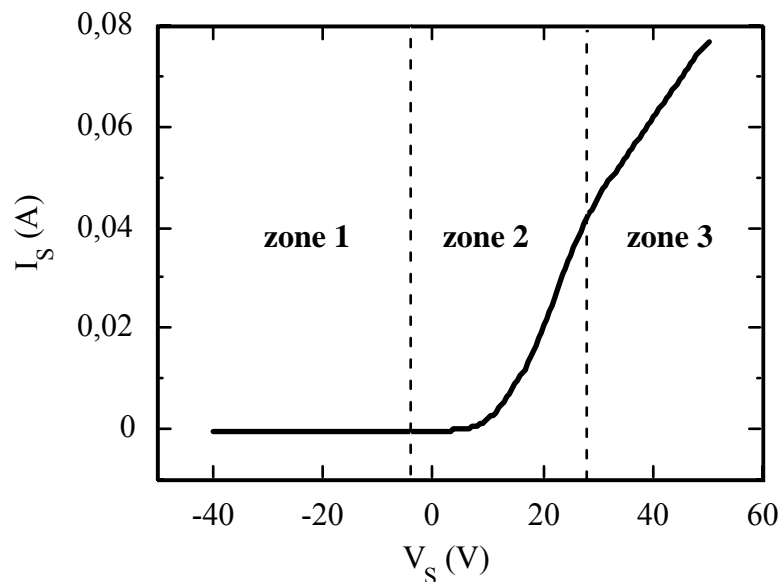


Figure 2-6 Caractéristique $I_s(V_s)$ mesurée en sonde simple cylindrique (plasma d'argon, 0,13 Pa, 1300 W).

Sur la caractéristique $I_s(V_s)$ mesurée en sonde simple cylindrique (figure 2-6), on peut toujours distinguer les trois zones décrites précédemment. La principale différence visible concerne la branche de saturation électronique (zone 3). En effet, dans cette région, le courant électronique n'est plus constant. Cela est dû au fait que l'épaisseur de gaine augmente avec la tension de sonde. Pour une sonde cylindrique, cela se traduit par l'augmentation de la surface de collection des électrons, alors que pour une sonde plane idéale cette surface ne change pas. Ce phénomène existe également dans la zone 1, pour la branche ionique même si l'échelle de

la figure ne permet pas de le voir. Dans ce cas, on définit le courant de saturation ionique I_{isat} comme étant la valeur du courant ionique au potentiel flottant : $I_{\text{isat}} = I_i(V_f)$.

La détermination du potentiel flottant se fait de manière graphique en agrandissant la zone $I_s \approx 0$ (figure 2-7a). L'erreur de lecture sur V_f est de l'ordre de $\pm 0,1$ V. Pour déterminer le potentiel plasma, nous avons utilisé la dérivée première de la caractéristique. En effet, celle-ci est maximum lorsque V_s vaut V_p . Un exemple est donné sur la figure 2-7b. Cette méthode a pu être utilisée dans la mesure où les caractéristiques obtenues étaient peu bruitées. Elle permet d'obtenir une erreur de lecture de l'ordre de $\pm 0,1$ V. L'erreur due à la non reproductibilité des mesures est de l'ordre de ± 1 V, sur V_f comme sur V_p . Cependant, les erreurs sur V_f et V_p étant corrélées, l'erreur sur $V_p - V_f$ n'est que de $\pm 0,3$ V. Ainsi l'incertitude totale (lecture et reproductibilité) sur $V_p - V_f$ est de 0,5 V.

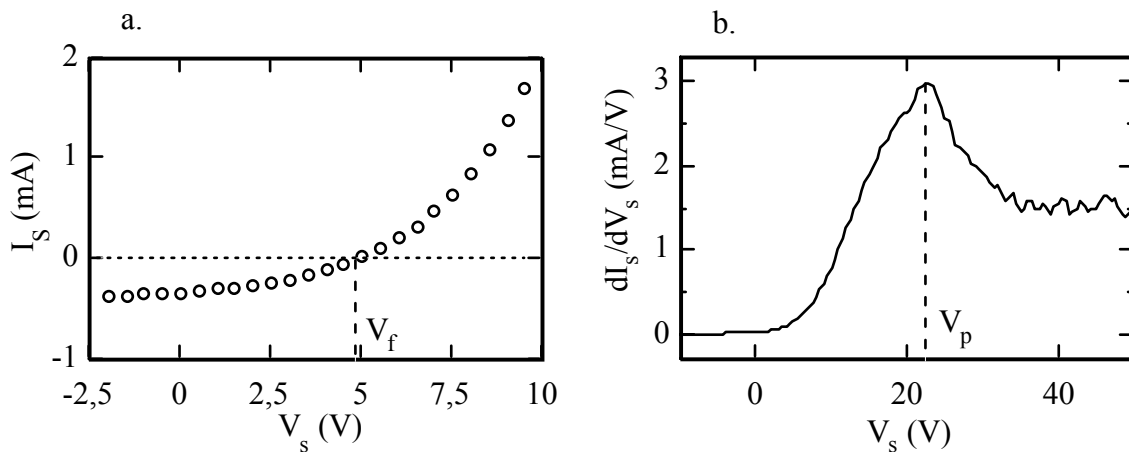


Figure 2-7 a. Agrandissement de la caractéristique de la figure 2-6 : détermination du potentiel flottant.
b. Dérivée première de la caractéristique présentée en figure 2-6 : détermination du potentiel plasma.

Le courant ionique peut être déterminé par interpolation dans la zone 1. Dans notre cas, le rapport r_s / λ_D est de l'ordre de 6 (voir paragraphe 2.1.1) et ne permet pas l'utilisation de la théorie OML classique (Orbital Motion Limit) qui suppose un rapport inférieur à 3 [SUDIT]. Cependant, Steinbrüchel a montré que les solutions numériques obtenues par Laframboise [LAFRAMBOISE] dans le cas $r_s / \lambda_D > 3$ pouvaient être paramétrées à l'aide de l'équation suivante [STEINBRUCHEL] :

$$I_i = en_+ A \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_i}} a \left(\frac{e(V_p - V_s)}{kT_e} \right)^b \quad (2-5a)$$

Pour déterminer I_i dans la zone 1, nous avons donc utilisé l'équation 2-5a sous la forme :

$$I_i = c (V_p - V_s)^b \quad (2-5b)$$

Ayant ainsi déterminé les paramètres c et b par interpolation, on peut calculer $I_{i\text{sat}}$:

$$I_{i\text{sat}} = c (V_p - V_f)^b \quad (2-5c)$$

Le choix de la zone d'interpolation a peu d'influence sur les valeurs de c et b , par contre l'incertitude sur V_p induit une incertitude sur ces deux paramètres. L'incertitude totale sur le courant de saturation ionique a été estimée à 10 %.

La détermination de I_i nous permet de calculer I_e dans la zone 2 par : $|I_e| = I_s + I_i$. La représentation semi-logarithmique de la courbe $|I_e(V_s)|$ nous renseigne alors sur la fonction de distribution en énergie des électrons (fdee) et sur leur énergie moyenne. Si cette représentation fait apparaître un segment de droite (figure 2-8), alors la fdee peut être considérée comme Maxwellienne et la pente de la droite δ donne la température électronique :

$$\frac{kT_e}{e} = \frac{1}{\delta} \quad (2-6)$$

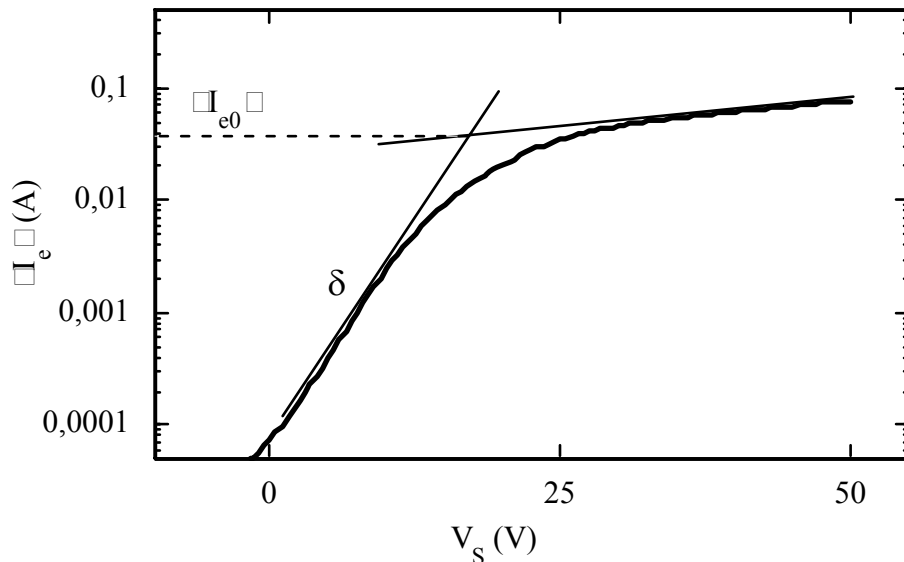


Figure 2-8 Caractéristique $|I_e(V_s)|$ en représentation semi-logarithmique. Détermination de la température électronique et de la densité d'électrons.

Théoriquement, la densité d'ions dans le plasma n_+ , peut être calculée à partir de la branche ionique si l'on connaît T_e . La détermination de n_+ fait intervenir des abaques tracés par Virmont [VIRMONT] à partir de la **théorie de Laframboise** pour les sondes cylindriques [LAFRAMBOISE]. Cependant, ce calcul suppose qu'il n'y ait qu'**une seule espèce d'ions** dans le plasma et, par conséquent, il ne s'applique qu'au cas des gaz rares. Nous l'avons utilisé uniquement pour les plasmas d'argon. D'après l'équation 2-5a, la densité d'ions dans le plasma peut également être déterminée à partir de l'interpolation du courant ionique de saturation. Là aussi, le calcul suppose une seule espèce d'ions.

Pour déterminer la densité d'électrons dans le plasma n_e , nous pouvons utiliser comme précédemment les abaques de Virmont. Nous pouvons également calculer n_e par la méthode dite du coude. Cette méthode graphique consiste à tracer la caractéristique $|I_e(V_s)|$ en échelle semi-logarithmique pour faire ressortir le coude et à mesurer le courant $|I_{e0}|$ au coude. Elle est illustrée sur la figure 2-8. La densité d'électrons dans le plasma est alors donnée par :

$$\frac{|I_{e0}|}{Ae} = n_e \sqrt{\frac{2\pi m_e}{kT_e}} \quad (2-7)$$

où A représente la surface de l'électrode ($15,7 \text{ mm}^2$ dans notre cas). L'avantage de cette méthode est qu'elle ne fait aucune hypothèse sur la forme de la sonde (il suffit qu'elle soit convexe). Ces deux méthodes de détermination de n_e ont été utilisées et comparées au cours de notre étude (chapitre 3, § 1.1).

Tableau 2-4 Résumé des paramètres pouvant être déterminés en sonde simple.

Paramètres	Méthodes de détermination	Incertitude
$V_p - V_f$	graphique pour V_f maximum de la dérivée pour V_p	0,5 V
I_{isat}	interpolation	10 %
n_e	méthode du coude	15 %
T_e	pente de $\ln(I_e)$ en fonction de V_s	10 %

Interprétation d'une caractéristique de sonde double symétrique

La caractéristique de sonde double symétrique est obtenue en appliquant une tension V_s entre les deux électrodes identiques plongées dans le plasma à étudier et en mesurant le courant I_s qui circule d'une sonde à l'autre dans le circuit extérieur. La figure 2-9 schématise le circuit électrique utilisé en sonde double. Bien que les deux électrodes soient très proches dans notre cas (elles sont distantes de 6 mm), il peut exister des petites différences entre les valeurs locales du potentiel plasma. On appellera respectivement V_{p1} et V_{p2} les valeurs du potentiel plasma au voisinage des électrodes 1 et 2. Sur la figure 2-9, les courants I_{s1} et I_{s2} collectés par les sondes 1 et 2 sont choisis positifs lorsqu'ils arrivent sur les sondes. I_{s2} suit le sens conventionnel du courant indiqué par I_s , alors que I_{s1} est de sens opposé à I_s .

Considérons, dans un premier temps, que ces potentiels sont égaux : $V_{p1} = V_{p2} = V_p$. Si l'on ouvre le circuit extérieur, les deux électrodes vont se placer au potentiel flottant. Si

maintenant on relie les deux électrodes par un fil, aucun courant ne circulera dans le fil puisque

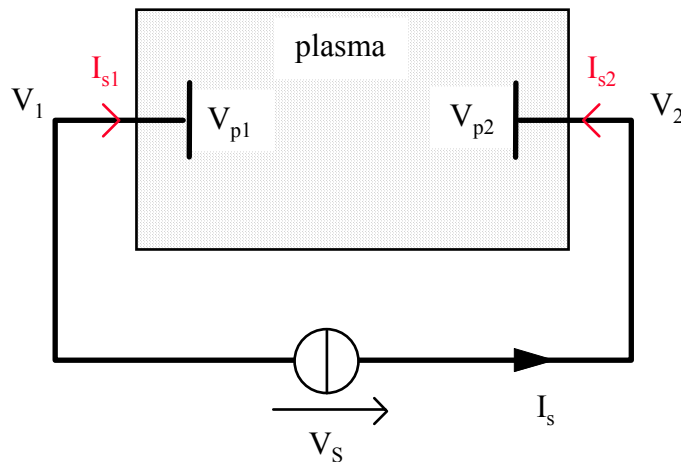


Figure 2-9 Schéma du circuit électrique utilisé en sonde double.

les deux bornes du fil sont au même potentiel. Ainsi, en $V_s = 0$, on a $I_s = 0$ et les deux électrodes sont au potentiel flottant : sur chacune, le courant d'électrons compense le courant d'ions. Si l'on augmente $V_s (= V_2 - V_1)$, les potentiels des deux électrodes, V_1 et V_2 , vont s'ajuster de part et d'autre de V_f , de manière à satisfaire la loi de Kirchoff : le courant I_{s1} collecté par l'électrode 1 doit être égal et opposé au courant I_{s2} collecté par l'électrode 2. Soit en gardant les conventions de la figure 2-9 : $I_s = I_{s2} = -I_{s1}$. Sur l'électrode 2, le courant d'électrons devient supérieur au courant d'ions alors que sur l'électrode 1 le phénomène inverse se produit. Si l'on continue d'augmenter V_s , l'électrode 1 va entrer en zone de saturation ionique (zone 3) bien avant que l'électrode 2 puisse entrer en zone de saturation électronique (zone 1) (voir figure 2-10). Lorsque V_s est très grand, le courant collecté est donc égal au courant de saturation ionique. Le problème étant symétrique, le même raisonnement reste valable pour la partie $V_s < 0$. Il suffit d'invertir le rôle des électrodes. Ainsi, on s'aperçoit que **les mesures en sonde double donne une information réduite sur les électrons du plasma, puisque seuls ceux ayant une énergie supérieure ou voisine à $e(V_p - V_f)$ peuvent être sondés par cette technique.**

Considérons maintenant le cas $V_{p1} \neq V_{p2}$. D'après le schéma 2-9 on peut écrire :

$$V_s = (V_2 - V_{p2}) + (V_{p2} - V_{p1}) - (V_1 - V_{p1}) . \quad (2-8)$$

Lorsque $V_s = (V_{p2} - V_{p1})$ on a donc $(V_2 - V_{p2}) = (V_1 - V_{p1})$. Cela signifie que la différence de potentiel vue par les électrons et les ions du plasma pour aller sur les électrodes 1 et 2 est

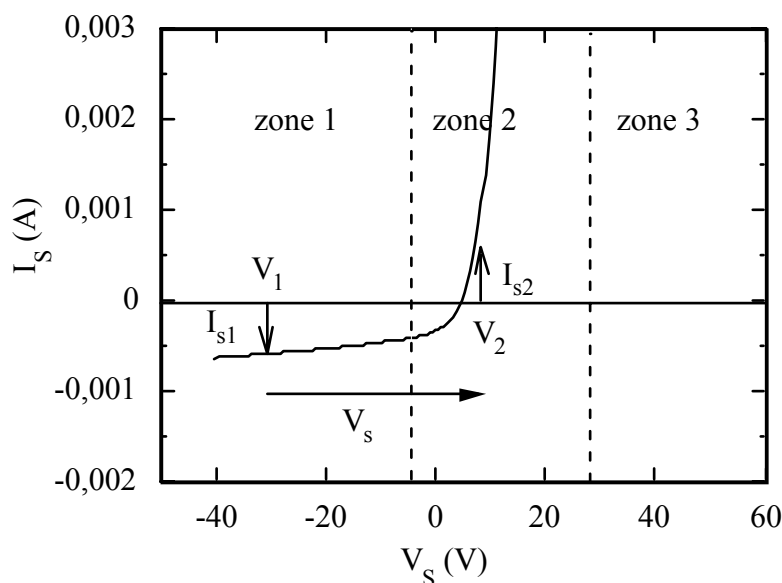


Figure 2-10 Position des potentiels V_1 et V_2 des électrodes de sonde double sur la caractéristique de sonde simple de la figure 2-5.

identique. Par conséquent les courants collectés sont égaux : $I_{s2} = I_{s1}$. La loi de Kirchoff (voir précédemment) impose alors $I_s = I_{s2} = I_{s1} = 0$. Le point de la caractéristique $I_s(V_s)$ où le courant s'annule n'est plus $V_s = 0$ mais $V_s = (V_{p2} - V_{p1})$. Ainsi la caractéristique se trouve translaturée suivant l'axe des abscisses de $V_{p2} - V_{p1}$. En pratique, cette valeur est très faible ($< 0,1$ V).

Pour analyser les caractéristiques de sonde double, nous avons utilisé la méthode de calcul décrite par Burrows [BURROWS]. Cette méthode permet d'obtenir le courant de saturation ionique I_{isat} et, en faisant l'hypothèse d'une fdee Maxwellienne, la température électronique T_e . Dans le chapitre 3, nous verrons quelles informations nous pouvons tirer de cette analyse lorsque la fdee n'est pas Maxwellienne. Le calcul de ces deux paramètres fait intervenir les pentes S_1 et S_2 des deux branches de saturation ainsi que les coordonnées (V_A, I_A) et (V_B, I_B) des points d'intersection des branches de saturation avec la tangente au point d'inflexion (figure 2-11).

Le calcul de T_e fait intervenir en plus la valeur de la dérivée au point d'inflexion, notée $\left[\frac{dI_s}{dV_s} \right]_{V_{si}}$ où V_{si} est l'abscisse du point d'inflexion. Le fait de travailler par rapport au point d'inflexion permet d'éliminer tout problème lié à la différence $V_{p2} - V_{p1}$.

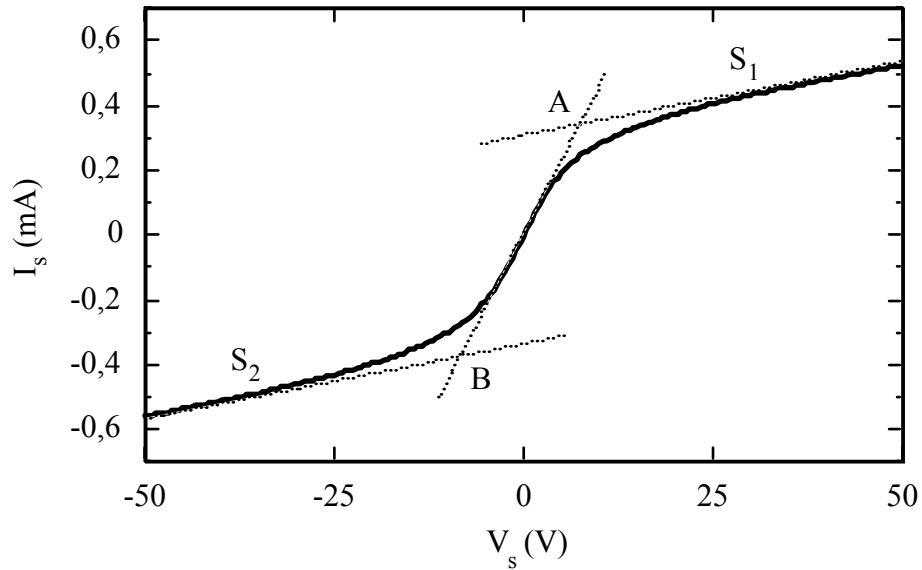


Figure 2-11 Caractéristique de sonde double symétrique et méthode d'analyse (plasma d'azote, 0,3 Pa, 1100 W).

Le courant de saturation ionique est donné par la relation :

$$I_{\text{isat}} = \frac{I_A - I_B - 0,85 (S_1 V_A - S_2 V_B)}{2} \quad (2-9)$$

et la température électronique par :

$$\frac{kT_e}{e} = \frac{I_A - I_B - 0,85 (S_1 V_A - S_2 V_B)}{4 \left[\frac{dI_s}{dV_s} \right]_{V_{si}} - (S_1 + S_2)} \quad (2-10)$$

La démonstration de ces deux formules peut être trouvée dans les articles de Burrows [BURROWS] et de Johnson et Malter [JOHNSON].

La détermination des pentes S_1 et S_2 a été réalisée par interpolation linéaire sur les branches de saturation. Le choix de ces zones étant la principale source d'erreurs dans les calculs de T_e et I_{isat} , nous avons décidé d'automatiser l'ensemble du traitement des caractéristiques de sonde double. Nous avons donc réalisé un programme de traitement de ces données sous Labview 4.0, que nous avons intégré par la suite dans le programme d'acquisition (§ 2.1.2). Dans la conception du programme, nous avons décidé de limiter au maximum l'intervention de l'utilisateur dans le choix des zones d'interpolation et nous avons donc mis au point un algorithme permettant de définir ces zones de manière automatique. Grâce à ce programme, l'analyse des mesures de sonde double est reproductible, car elle ne dépend pas de la personne qui fait l'analyse et l'erreur relative sur les paramètres calculés est faible, car dans la plupart des cas, les erreurs engendrées par l'algorithme de calcul sont systématiques. Ainsi, les incertitudes relatives sur I_{isat} et T_e ont été estimées à 6 % et 10 %

respectivement. Les algorithmes développés ainsi que l'organigramme du programme sont présentés dans les annexes B et C.

Nous avons vu précédemment que, dans notre cas, le courant de saturation ionique ne varie pas de façon linéaire avec le potentiel de sonde (équation 2-5a). L'approximation linéaire faite dans la méthode précédente induit donc une erreur systématique sur les valeurs de I_{isat} et T_e . Les incertitudes absolues sur I_{isat} et T_e mesurées en sonde double ont été estimées à 20 %.

2.2 La spectroscopie d'émission optique

2.2.1 Principe

La spectroscopie d'émission optique est une méthode d'analyse des plasmas très répandue car elle requiert un matériel relativement simple (comparée à d'autres méthodes d'analyse *in-situ*). Son principe repose sur l'observation des rayonnements émis par les espèces excitées (atomiques ou moléculaires), présentes dans le plasma, lors de leur désexcitation. La longueur d'onde du rayonnement émis varie pour chaque espèce car elle est reliée à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état désexcité. On peut donc associer à chaque espèce plusieurs longueurs d'onde caractéristiques, ce qui permet d'identifier les espèces présentes dans le plasma à partir du spectre de raies. L'analyse quantitative des espèces est plus délicate car l'intensité des raies émises n'est pas directement reliée à la concentration des espèces.

Le principal avantage de l'analyse par spectroscopie d'émission optique, outre le fait qu'elle est facile à mettre en oeuvre, est de ne pas perturber le milieu étudié. Un des inconvénients majeurs est que l'on n'observe que certaines espèces : celles qui possèdent des modes de désexcitation radiative. Il est donc difficile d'obtenir des renseignements sur les espèces métastables, qui peuvent pourtant jouer un rôle important dans le plasma.

2.2.2 Instrumentation

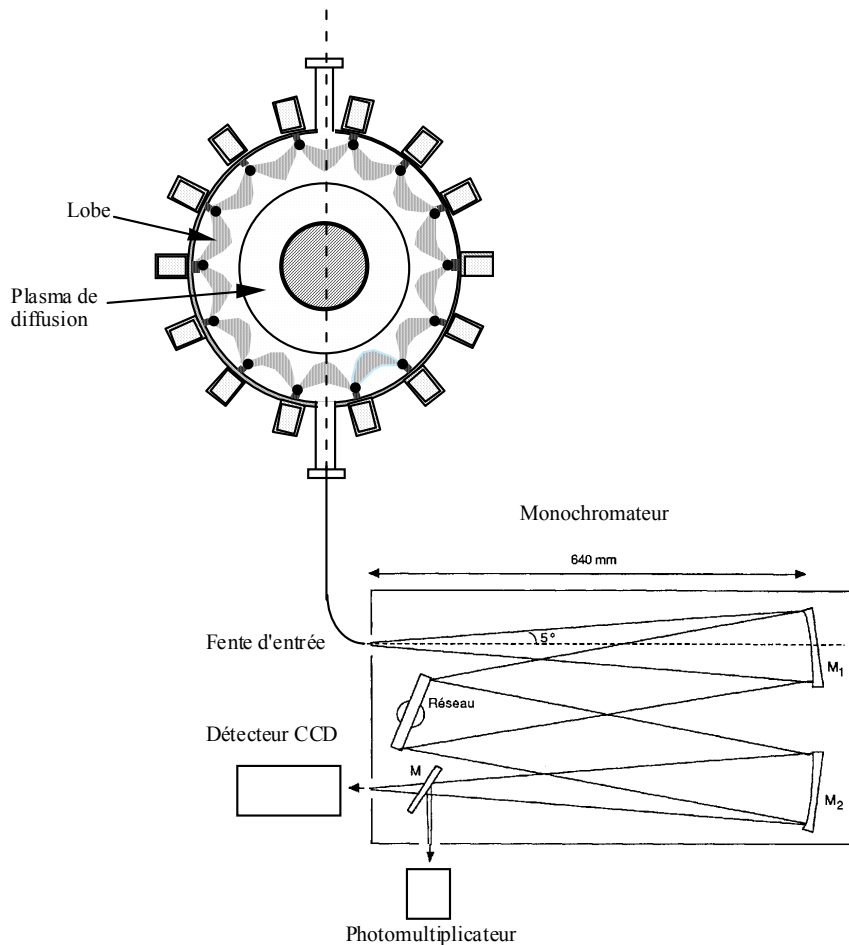


Figure 2-12 Dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie d'émission optique.

Les photons sont collectés à l'aide d'une fibre optique fixée sur un hublot en quartz du réacteur. Le hublot et la fibre optique utilisés laissent passer les longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. L'autre extrémité de la fibre est reliée à un monochromateur par l'intermédiaire d'un jeu de lentilles permettant de focaliser le faisceau, et d'une fente pour limiter l'intensité des raies. Le monochromateur que nous avons utilisé est un spectromètre à réseau Jobin-Yvon HR 640 de focale 0,64 m. Il est représenté sur la figure 2-12. Le faisceau incident est dispersé par l'intermédiaire d'un réseau de 120 traits/mm. La lumière est alors analysée à l'aide d'un détecteur multi-canaux CCD (Charge Coupled Device) refroidi à l'azote liquide, qui forme une matrice de 1024×256 pixels. La fenêtre de détection couvre environ 30 nm, la bande passante s'étend de 200 à 600 nm et la résolution vaut 0,1 nm. Un photomultiplicateur a également été installé en sortie du monochromateur. Le miroir M (figure 2-12) permet de choisir le mode de détection : le photomultiplicateur, qui présente une bonne résolution et une bonne sensibilité mais avec des temps d'acquisition relativement longs, ou bien le détecteur multi-canaux, qui offre l'avantage d'un temps d'acquisition très bref et permet de suivre quasi simultanément plusieurs raies du spectre.

L'ensemble est piloté par un programme informatique (Spectramax de Jobin-Yvon) et par l'intermédiaire d'une unité de contrôle (Spectralink) qui permet de saisir des spectres globaux (de 200 à 600nm) ou de suivre une raie en fonction du temps.

Etant donné la position du hublot, les photons collectés proviennent aussi bien du centre du réacteur (plasma de diffusion) que des lobes proches des parois. Cela peut engendrer certaines difficultés lors de l'interprétation des résultats. Il nous faudra rester très prudent pour expliquer l'évolution d'une raie car la fdee n'est sans doute pas la même dans les lobes et dans le plasma de diffusion. Cependant, cette méthode permet d'identifier les espèces présentes dans le plasma, et cela peut nous aider à comprendre les mécanismes du dépôt de nitrure de silicium dans ce type de réacteur.

3 Les méthodes d'analyse du film de nitrure de silicium

Les différentes méthodes d'analyse du film de nitrure de silicium étant déjà utilisées au laboratoire depuis plusieurs années, nous avons décidé de les présenter ici sous forme de tableau récapitulatif (tableau 2-5), en essayant de faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune. On pourra se référer à des ouvrages spécialisés sur la théorie de ces méthodes (voir tableau 2-6) ainsi qu'à la thèse de Stéphane Sitbon [SITBON] pour l'application au cas du nitrure de silicium et pour les détails expérimentaux.

Certaines techniques citées dans le tableau 2-5, essentiellement les mesures C(V), la RPE et l'XPS, donnent également des informations sur l'interface SiN_x /semiconducteur qui fera l'objet du paragraphe suivant.

Tableau 2-5 Méthodes d'analyse du film de nitrure de silicium utilisées dans cette thèse.

Méthodes		Moyens techniques	Informations recherchées	Précision	Remarques
OPTIQUES	Ellipsométrie à annulation	Ellipsomètre vertical Rudolph, longueur d'onde 546,1 nm.	Indice de réfraction (n_f) et épaisseur du film (e_f).	$n_f \pm 0,005$ $e_f \pm 1$ nm (pour des films de SiN_x de 80 nm).	+ Non destructif, rapide et précis. - Suppose le film transparent ($k_f=0$) et les interfaces parfaites.
	Ellipsométrie spectroscopique	Ellipsomètre vertical Rudolph, 300 à 750 nm.	Indice de réfraction, coefficient d'absorption (k_f) et épaisseur du film. Composition du film.	Dépend du temps d'acquisition.	+ Non destructif, permet de vérifier que $k_f=0$. - La simulation de la composition ne donne pas la nature des impuretés.
	Spectroscopie infrarouge à transmission	Spectromètre IRTF Bomem.	Organisation des liaisons chimiques.	Détection limite : 3 at% pour les liaisons H. Résolution 4cm^{-1} .	+ Non destructif.
	Interférométrie	Interféromètre à anneaux de Newton (mesures avant et après le dépôt).	Contraintes induites par le dépôt de SiN_x .	$\pm 10\%$ pour des films de 80 nm.	+ Non destructif. - Nécessite des substrats peu contraints.
FAISCEAUX D'IONS	Analyse par réactions nucléaires (NRA)	Accélérateur linéaire du GPS de Paris VII Réactions : $^{28}\text{Si}(d,p)^{29}\text{Si}^*$ $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$ $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{P}^*$.	Stoechiométrie (N/Si), composition du film en Si, N et O (en atomes/ cm^2).	N/Si $\pm 2\%$ N, Si et O $\pm 5\%$. Détection limite 10^{14} atomes/ cm^2 pour l'oxygène.	+ Grande précision sur N/Si (dosage simultané de Si et N). - Aucune information sur les liaisons chimiques, nécessite un substrat plus lourd que Si (ici GaAs).
	Analyse par détection des atomes de recul (ERDA)	Accélérateur linéaire du GPS de Paris VII. faisceau de $^4\text{He}^+$ de 2MeV.	Quantité d'hydrogène présente dans le film (en atomes/ cm^2).	H $\pm 5\%$. Détection limite 10^{14} atomes/ cm^2 .	+ Grande sensibilité. - Aucune information sur les liaisons chimiques.

Méthodes	Moyens techniques	Informations recherchées	Précision	Remarques
Mesures électriques C(V) sur structures MIS	Pont de mesures HP 4192A.	Constante diélectrique statique (ϵ_s). Concentration de charges fixes dans l'isolant par cm^2 .	$\epsilon_s \pm 7\%$. Détection limite de charge image 10^{11} cm^{-2} .	Ne donne pas directement la densité de charges fixes (par cm^{-3}).
Mesures électriques I(V) sur structures MIS	Pont de mesures HP 4140B.	Résistivité (ρ) et champ critique (E_C). Mécanisme de conduction.	L'imprécision provient surtout de l'erreur sur la surface des plots.	ρ et E_C moyennés sur dix plots. Possibilité de faire varier la température pour vérifier le mécanisme de conduction.
Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	VG MARK II sources : Al $K\alpha$ mono-chromatique et Mg $K\alpha$	Composition chimique sur une profondeur de 5 à 60 Å.	Résolution en énergie : de 0,5 à 0,7 eV suivant la source utilisée.	Très sensible à la présence d'oxygène. Aucune informations sur l'hydrogène.
Résonance paramagnétique électronique (RPE)	spectromètre en bande X avec détection synchrone à 100 kHz.	Nature et concentration des défauts paramagnétiques.	Concentration $\pm 40\%$ en absolu, $\pm 10\%$ en relatif. Détection limite	Donne des indications sur le nature chimique et le modèle microscopique des défauts.

Tableau 2-6 Ouvrages de références sur la théorie des méthodes utilisées.

Méthodes	Références
Optiques	AGIUS, AZZAM
Faisceaux d'ions	AGIUS, VICKRIDGE
Structures MIS	NICOLLIAN, SZE
XPS	AGIUS, BRIGGS
RPE	CANTIN, SPAETH

4 Les divers aspects de l'interface SiN_x/semiconducteur

Lorsque l'on parle d'interface entre un isolant et un semiconducteur, l'interface SiO₂/Si sert souvent de référence. En effet, elle est de loin la plus utilisée et la plus étudiée, parce que considérée, à raison ou à tort, comme pratiquement parfaite. Depuis les années 60, certains chercheurs ont commencé à s'intéresser aux mécanismes d'oxydation thermique du silicium. Les plus gros efforts ont porté sur la conception de méthodes de mesures et la réalisation de modèles électriques des défauts pour expliquer les résultats obtenus. Ces recherches ont permis d'améliorer grandement la qualité de l'interface. Cependant, jusqu'à nos jours, le lien entre les défauts microstructuraux et les états électroniques d'interface n'a pas été entièrement élucidé et des études sont toujours en cours pour essayer de comprendre comment se forme l'interface entre le substrat cristallin de silicium et le SiO₂ amorphe [KIM].

La plupart des méthodes de mesure des états d'interface développées sur le système Si/SiO₂ restent valables pour d'autres types de structures (Si₃N₄/Si, Si₃N₄/InP, ...). Cependant, l'interprétation des résultats est parfois difficile, notamment sur les semiconducteurs III-V, et les hypothèses permettant d'utiliser telle ou telle méthode de calcul doivent être constamment vérifiées.

Par définition, une interface est une zone perturbée. "Optimiser l'interface" revient donc à minimiser les perturbations, mais encore faut-il savoir de quel type de perturbations on parle. En effet, lorsque l'on parle d'interface, il existe différents domaines (microstructure, électronique, contraintes, ...) et l'optimisation de l'interface pour un de ces domaines n'implique pas nécessairement une optimisation globale pour les autres domaines. Dans le cadre des dispositifs à semiconducteurs, que ce soit en microélectronique ou en optoélectronique, on s'efforce de réduire la densité des états électroniques d'interface car ceux-ci peuvent perturber le fonctionnement des dispositifs.

Dans le cas d'un transistor bipolaire à hétérojonction (TBH), par exemple, la présence d'états d'interface favorise la recombinaison électrons-trous en surface, ce qui a pour effet de dégrader le gain du dispositif (figure 2-13). De plus, dans la plupart des dispositifs optoélectroniques, tels que les photodiodes, les états d'interface génèrent un bruit de recombinaison et détériorent le rapport signal à bruit du dispositif. Dans notre cas, l'intérêt final est donc de minimiser les états électroniques d'interface. Cependant, nous nous sommes efforcés de caractériser également les défauts microstructuraux de l'interface, à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (RPE), afin d'essayer de comprendre l'origine des états électroniques d'interface.

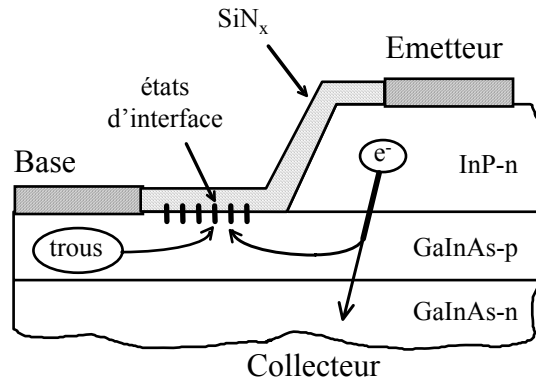


Figure 2-13 Influence des états d'interfaces sur un transistor bipolaire à hétérojonction.

Dans cette partie, nous tentons de répondre aux deux questions suivantes :

- comment mesurer les perturbations de l'interface ?
- quels facteurs ont une influence sur ces perturbations et comment peut-on les optimiser ?

Pour cela, il convient de distinguer les différents types de perturbations que l'on peut rencontrer à une interface isolant/semiconducteur.

4.1 Les perturbations spatiales : la « rugosité » de l'interface

L'interface idéale est une interface abrupte. Cela signifie que si l'on regarde les plans atomiques parallèles à la surface, on trouvera un plan atomique du matériau semiconducteur juxtaposé au matériau isolant (figure 2-14a). Cependant, cela est rarement le cas et l'on peut introduire la notion « d'épaisseur » de l'interface, ou plutôt de la zone interfaciale, pour caractériser ces perturbations spatiales (figure 2-14b). Cette notion d'épaisseur peut être reliée à la notion de « rugosité » de l'interface. Le terme « rugosité », qui est employé habituellement pour les surfaces, est étendu ici aux interfaces en considérant que la surface est une interface particulière (matériau/air). Ces perturbations peuvent avoir deux causes : soit la surface du semiconducteur présente une certaine rugosité avant le dépôt, soit la méthode de dépôt utilisée induit une dégradation de cette surface pendant le dépôt. La rugosité de la surface du semiconducteur avant dépôt peut être mesurée en **microscopie à force atomique** (AFM : atomic force microscopy).

La **microscopie électronique à transmission à haute résolution** (HRTEM : high resolution transmission electron microscopy) est la méthode la mieux adaptée pour mesurer l'épaisseur de la zone interfaciale. Elle permet, en liaison avec l'AFM, de caractériser l'étendu des dégâts causés par le dépôt sur l'interface. Cependant, le temps de préparation des échantillons étant long, on ne peut pas en faire une méthode systématique d'analyse des interfaces.

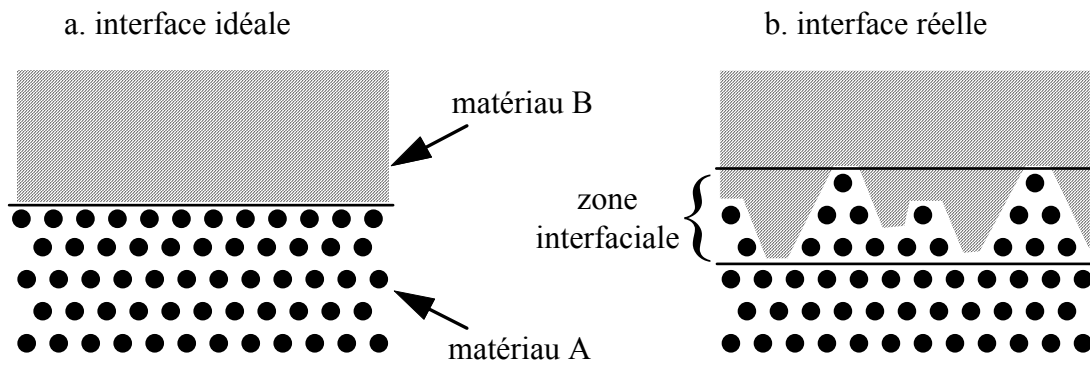


Figure 2-14 Représentation schématique d'une interface idéale (a) et d'une interface réelle (b).

Pour les substrats de silicium, la principale source de perturbation pendant le dépôt est le bombardement ionique. Il apparaît alors primordial de contrôler l'énergie des ions arrivant sur le substrat pour ne pas dégrader l'interface. L'énergie des ions est essentiellement fixée par la méthode de dépôt utilisée (tableau 1-1), même si elle peut varier avec des paramètres comme la pression ou la puissance.

Pour les substrats de phosphure d'indium (InP), il existe une autre source possible de perturbation : la présence d'hydrogène réactif dans le plasma. En effet, celui-ci se recombine en surface avec le phosphore pour former de la phosphine (PH_3), qui est volatile. Ceci entraîne une déplétion en surface de phosphore et augmente la rugosité du substrat.

4.2 Les perturbations du réseau cristallin

Ces perturbations existent dès que l'on a une surface de semiconducteur, ou de tout autre matériau cristallin, car il y a **rupture de la périodicité et de la symétrie du réseau cristallin** à la surface. Elles existent également à l'interface isolant/semiconducteur, que cette interface soit abrupte ou non. Elles sont donc indépendantes des perturbations spatiales et peuvent être considérées comme intrinsèques au système isolant/semiconducteur. En cela, on peut dire qu'elles constituent une limitation majeure à la qualité de l'interface.

Ces perturbations sont difficilement mesurables, mais elles sont à l'origine des perturbations de la microstructure.

4.3 Les perturbations de la microstructure

Le nombre maximum de liaisons non satisfaites à la surface d'un substrat plan de semiconducteur est d'environ 10^{15} cm^{-2} (pour une distance interatomique de 5 Å). Lorsque l'on dépose un isolant sur cette surface, la majorité des atomes du matériau semiconducteur se

lient aux atomes du matériau isolant mais certaines liaisons restent non satisfaites. Les liaisons non satisfaites sont alors de potentiels pièges à électrons ou à trous. En réalité, seules celles ayant un niveau énergétique situé dans la bande interdite du semiconducteur auront un comportement dynamique vis-à-vis des porteurs présents dans le semiconducteur ; elles sont alors associées à des états électroniques d'interface (paragraphe 4.4). Les autres n'auront qu'un comportement statique et peuvent, dans le cas où elles sont chargées, s'assimiler à des charges fixes. Il est donc primordial de connaître la position en énergie des liaisons non satisfaites, position qui dépend de l'environnement chimique de la liaison considérée. Lorsque ces liaisons sont situées sur des centres paramagnétiques, la résonance paramagnétique électronique (RPE) permet de connaître leur densité et aussi leur environnement chimique [CANTIN].

On peut également se demander quels effets ont les impuretés présentes dans le nitrure (oxygène et hydrogène) et dans le semiconducteur (dopants). Le dopage des substrats que nous utilisons (Si et InP) est inférieur à 10^{16} at/cm³. Cela représente environ 10^9 at/cm² d'impuretés à la surface. Dans le cas du nitrure de silicium, les densités d'états d'interface mesurées sont très supérieures à cette valeur. On peut donc négliger le rôle des dopants sur l'interface. Par contre, les impuretés présentes dans le nitrure, principalement l'hydrogène, représentent 10 à 15% des atomes et leur influence sur l'interface n'est pas négligeable. Pour analyser la composition du nitrure proche de l'interface et pour détecter la présence ou non d'oxygène à l'interface, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) sur des nitrures d'environ 20 Å d'épaisseur.

4.4 Les perturbations électroniques : les états électroniques d'interface

Un état d'interface est un état électronique permis situé énergétiquement dans la bande interdite du semiconducteur et associé à un défaut ponctuel localisé spatialement dans la zone interfaciale. Cet état peut émettre ou capturer une charge positive ou négative avec des constantes de temps déterminées, et peut évoluer en fonction de la température et de la position du niveau de Fermi (E_F). Dans cette description, **chaque état d'interface est associé à un piège et est caractérisé par une énergie E_t , une charge Q_t et une section efficace de capture σ_t .**

Si l'on prend la terminologie des semiconducteurs, on dira qu'un état peut être soit donneur soit accepteur (sous-entendu d'électrons), soit amphotère, c'est à dire les deux à la fois, suivant sa position énergétique dans la bande interdite du semiconducteur. La figure 2-15 illustre le cas des états donneur et accepteur en fonction de la position de E_F . La charge Q_t associée à l'état d'interface est calculée en supposant que l'état d'interface est neutre lorsqu'il a piégé un électron (état donneur) ou un trou (état accepteur). Cependant, cette analyse ne

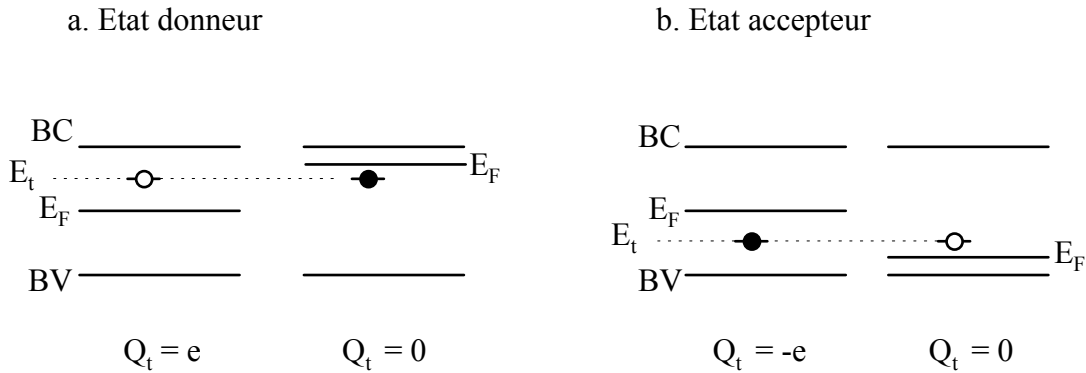


Figure 2-15 Position énergétique et charge des états d'interface de type donneur (a) ou accepteur (b). L'état d'interface est supposé neutre lorsqu'il a piégé un électron (état donneur) ou un trou (état accepteur).

révèle pas forcément la charge réelle de l'état d'interface car le modèle de la figure 2-15, qui est bien adapté pour décrire le comportement d'une impureté dans un réseau cristallin, ne prend pas en compte l'environnement chimique de l'état d'interface. Or cet environnement peut avoir lui aussi une influence sur la charge de l'état d'interface et il faudra en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

Une notion importante pour la suite de notre étude est le **temps caractéristique de charge** (τ_c) associé à un état d'interface. Il s'exprime ainsi [NICOLLIAN] :

$$\tau_c = [\sigma_t v_L n_L]^{-1} \quad (2-11)$$

où v_L est la vitesse thermique moyenne des porteurs libres (électrons ou trous suivant le cas) et n_L la densité volumique de porteurs libres à l'interface.

Si l'on considère maintenant un ensemble de N états d'interface de même énergie, on peut calculer la réponse de ces états à une faible perturbation. Notons n_0 le nombre d'états occupés à $t=0$ (juste après la perturbation), n_{eq} le nombre d'états occupés à l'équilibre et $n(t)$ le nombre d'états occupés à un instant t quelconque. On obtient [GRAY] :

$$n(t) - n_{eq} = (n_0 - n_{eq}) \exp(-t/\tau) \quad (2-12)$$

où τ est le temps caractéristique de retour à l'équilibre :

$$\tau = \frac{n_{eq}}{N} \tau_c = p \tau_c \quad (2-13)$$

On s'aperçoit donc que la constante de temps associée à un ensemble d'états d'interface de même énergie dépend à la fois du temps de capture (τ_c) et de la probabilité d'occupation à l'équilibre (p). D'après l'équation 2-12, on peut dire que ces états d'interface ont une réponse électrique équivalente à un circuit RC série, avec $RC = \tau$.

En réalité, pour mieux rendre compte des observations physiques, on est amené à

introduire la notion de distribution d'états d'interface, celle-ci étant caractérisée par une densité d'états d'interface par unité de surface et d'énergie $D_{it}(E)$ et une section efficace de capture $\sigma(E)$. **$D_{it}(E)$ représente le nombre d'états d'interface par unité de surface qui ont une énergie comprise entre E et $E+dE$.** D'après l'équation 2-13, on obtient avec ce modèle une distribution des constantes de temps τ , même si tous les états ont un temps de capture τ_c identique. Le comportement électrique d'une distribution d'états d'interface sera donc celui d'un réseau parallèle de circuit RC série.

La densité d'états d'interface peut être mesurée à l'aide de différentes méthodes de caractérisations électriques sur structures MIS. Ces méthodes sont l'objet du paragraphe 5.

4.5 Les méthodes utilisées pour caractériser l'interface

Dans les paragraphes précédents (4.1 à 4.4), nous avons vu les différents aspects (rugosité, défauts microstructuraux, défauts électriques) présents à l'interface ainsi que les moyens de caractérisation les mieux adaptés pour chacun d'entre eux.

Au cours de notre étude, nous nous sommes efforcés d'utiliser ces moyens de caractérisation complémentaires pour pouvoir corrélérer les différents aspects entre eux. Le tableau 2-7 résume l'ensemble des méthodes que nous avons utilisées pour caractériser l'interface. Pour les moyens techniques utilisés on se reportera au tableau 2-5. Les analyses HRTEM ont été réalisées sur un microscope Akashi, modèle Topcon 200kV.

Tableau 2-7 Méthodes de caractérisation de l'interface SiN_x /semiconducteur

Perturbations	Méthodes	Informations recherchées
Spatiales (rugosité)	Microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM)	Epaisseur de la couche interfaciale
Microstructure	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	Composition chimique de l'interface. Présence d'oxygène.
	Résonance paramagnétique électronique (RPE)	Nature et concentration des centres paramagnétiques présents à l'interface.
Electrique	Mesures électriques sur structures MIS	Densité d'états d'interface $D_{it}(E)$.

5 La caractérisation électrique de l'interface SiN_x/semiconducteur

Dans cette partie, nous détaillerons essentiellement deux méthodes de caractérisation électrique sur structure MIS :

- les mesures de capacité en fonction de la tension C(V) à haute fréquence (**méthode de Terman**),
- les mesures C(V) à basse et haute fréquence (**méthode quasi-statique**).

D'autres méthodes existent et ne sont pas sans intérêt, mais elles sortent du cadre de l'étude effectuée au cours de cette thèse. On se contentera donc ici de citer les deux plus courantes (de plus amples informations sur ces techniques peuvent être trouvées dans [GOURRIER]).

- **La méthode de la conductance** repose sur la mesure de la conductance d'une structure MIS en fonction de la fréquence pour différentes polarisations. Cette méthode de caractérisation est plus complète que les deux méthodes précédentes car elle donne accès à la cinétique des états d'interface. Cependant, elle est beaucoup plus lourde à mettre en oeuvre. Nous avons choisi de ne pas détailler ici cette méthode car nous ne l'avons pas utilisée au cours de notre étude.
- **La spectroscopie en régime transitoire des centres profonds (DLTS)** est une méthode électrique qui consiste à étudier l'évolution de la capacité d'une structure MIS après lui avoir appliquée un échelon de tension. La mesure prend en compte les états d'interface mais également les niveaux volumiques présents dans le substrat. Cependant, dans certains cas, il est possible de séparer les deux signaux.

5.1 Instrumentation

Dans les deux méthodes de caractérisation que nous allons détailler dans les paragraphes suivants (paragraphes 5.3 et 5.4), les mesures sont réalisées sur des structures MIS. Nous allons donc présenter comment nous avons réalisé les structures MIS, puis les appareils de mesures utilisés.

5.1.1 La réalisation des structures MIS

Les différentes étapes de préparation des structures MIS sont détaillées ci-dessous.

- **nettoyage du substrat** : nettoyage RCA pour Si-n et Si-p, HF dilué pour InP-n,
- préparation *in-situ* de la surface (facultative),
- **dépôt de nitrure de silicium** par plasma DECR,

- **évaporation d'aluminium** à travers un masque : plots circulaires de surface (S) $0,302 \text{ mm}^2 \pm 5\%$ ou $0,152 \text{ mm}^2 \pm 7\%$ (mesuré au microscope) et d'environ 300 nm d'épaisseur,
- évaporation d'aluminium sur la face arrière : environ 300 nm, uniquement sur Si-p (pour améliorer la qualité du contact ohmique),
- recuit de la structure MIS sous H_2/Ar pendant 30 à 45 min (facultatif),
- fixation de la structure MIS sur un support conducteur avec de la laque d'argent.

5.1.2 Le matériel utilisé

Pour réaliser les caractéristiques $C(V)$ et $G(V)$ nous disposons de deux ponts de mesures.

- Un picoampèremètre / source de tension continu modèle HP 4140A pour les mesures $C(V)$ quasi-statiques. Une mesure $C(V)$ quasi-statique consiste à appliquer une rampe de tension sur la structure et à mesurer le courant, qui est égal à la capacité C recherchée multipliée par la pente de la rampe. Le picoampèremètre utilisé donne directement la valeur de la capacité. La rampe de tension doit être suffisamment lente pour qu'en chaque point de mesure les états d'interface soient proches de leur état à l'équilibre ; mais elle doit être assez rapide pour que les courants mesurés ne soient pas trop faibles. Nous avons choisi une pente de 5 mV/s, ce qui nous donne typiquement des courants de l'ordre du picoampère (pour $C=200 \text{ pF}$). Un balayage dans le sens des tensions croissantes puis décroissantes permet de vérifier qu'aucune hystérésis n'apparaît, donc que l'on est proche de l'équilibre. Les temps d'acquisition étant relativement longs, nous limitons dans la plupart des cas l'excursion en tension à une plage de 5 V centrée sur la zone de déplétion.
- Un impédancemètre modèle HP 4192B pour les mesures $C(V)$ et $G(V)$ de 100 Hz à 1 MHz. Dans ce cas, on superpose à la rampe de tension un signal sinusoïdal. La pente de la rampe est de l'ordre de 100 mV/s et l'amplitude du signal alternatif de 25 mV.

Les deux ponts de mesures sont reliés à un micro-ordinateur. Un programme en Turbo Pascal permet de réaliser les acquisitions et le traitement des caractéristiques [CARRIERE].

5.2 Rappel sur la structure MIS réelle

La théorie sur la structure MIS idéale (capacité, diagramme de bandes d'énergie, ...) ne sera pas détaillée dans ce chapitre. Elle peut être trouvée dans de nombreux ouvrages, en anglais [NICOLLIAN, SZE] ou en français [BOUCHER, VAPAILLE]. On se contentera ici de faire un rappel sur la caractéristique $C(V)$ haute fréquence d'une structure MIS idéale, puis nous passerons en revue les imperfections que peut présenter une structure MIS réelle.

Afin de traiter simultanément les cas des structures MIS sur semiconducteur de type n et de type p, nous allons introduire le paramètre α : α vaut 1 lorsque les porteurs majoritaires sont des électrons (type n) et -1 lorsque les porteurs majoritaires sont des trous (type p). On

peut ainsi représenter la caractéristique $C(V)$ idéale à haute fréquence d'une structure, indépendamment du type de semiconducteur utilisé (figure 2-16a). V est la tension appliquée sur le métal, le semiconducteur étant à la masse, et C représente la capacité totale de la structure. A partir de la figure 2-16a, on peut définir trois régimes.

- **Le régime d'accumulation** : lorsque αV est positif, les porteurs majoritaires s'accumulent à l'interface $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$. La capacité mesurée est égale à la capacité de l'isolant C_i .
- **Le régime de déplétion** : lorsque αV devient négatif, les porteurs majoritaires sont repoussés loin de l'interface et il se crée une zone de déplétion (encore appelée zone de charge d'espace) dans le semiconducteur. La capacité totale diminue car la capacité de l'isolant est maintenant en série avec la capacité C_{sc} de la zone de déplétion.
- **Le régime d'inversion** : lorsque αV est très négatif, il y a accumulation de porteurs minoritaires à l'interface $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$. La zone de déplétion cesse de croître et la capacité atteint un minimum.

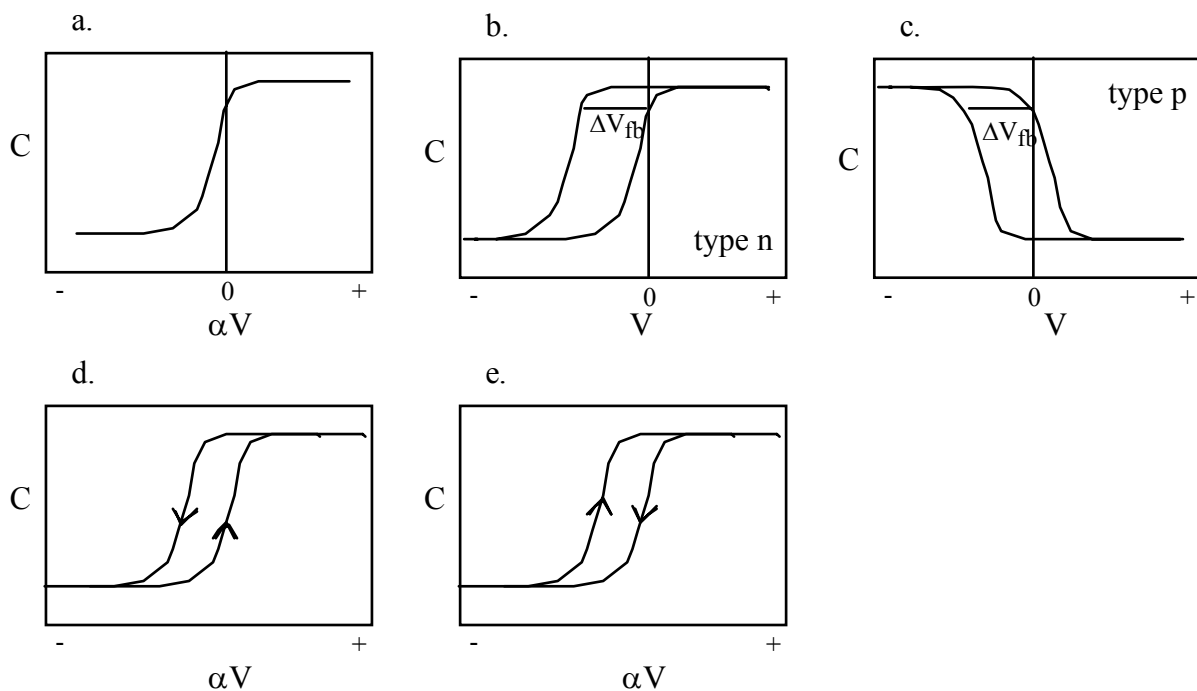


Figure 2-16 Caractéristique $C(V)$ haute fréquence d'une structure MIS :
 a. idéale sur semiconducteur de type n ($\alpha=1$) ou p ($\alpha=-1$).
 b. avec des charges fixes positives sur type n.
 c. avec des charges fixes positives sur type p.
 d. avec des charges mobiles sur type n ($\alpha=1$) ou p ($\alpha=-1$).
 e. avec des pièges lents sur type n ($\alpha=1$) ou p ($\alpha=-1$).

Une caractéristique $C(V)$ d'une structure MIS réelle peut présenter différents écarts par rapport à la courbe idéale, qui sont liés aux défauts présents dans l'isolant ou à l'interface. En effet, une courbe expérimentale peut être caractérisée par les différents points suivants.

- **Un décalage en tension** ΔV_{fb} , mesuré à la capacité de bande plate ($V=0$ sur la courbe idéale). Celui-ci est lié à la présence de charges fixes dans l'isolant, mais aussi à la différence de travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur Φ_{ms} , qui est supposé nul dans le cas idéal. Φ_{ms} dépend de la nature du métal, de la nature du semiconducteur et de son dopage. Le tableau 2-8 donne les valeurs que nous avons calculées pour les différents substrats utilisés, à partir de la formule :

$$\Phi_{ms} = \Phi_m - [\chi_s + (E_g / 2 e) + \alpha kT \ln (N_{dop} / n_i)] \quad (2-14)$$

où Φ_m est le travail de sortie du métal et χ_s , E_g , n_i et N_{dop} sont respectivement l'affinité électronique, la largeur de la bande interdite, le dopage intrinsèque et le dopage du semiconducteur. Sur la figure 2-17, nous avons illustré ces résultats en représentant le diagramme de bandes d'énergie d'une structure MIS : Al/Si₃N₄/Si-p, pour une tension appliquée égale à Φ_{ms} , un dopage de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et un isolant supposé parfait.

Connaissant Φ_{ms} , on peut déterminer la quantité de charges fixes et leur signe à partir de l'équation :

$$\Delta V_{fb} = \Phi_{ms} - S (Q_f / C_i) \quad (2-15)$$

où la densité de charge image Q_f s'exprime en C/cm^2 . Nous avons représenté, sur les figures 2-16b et 2-16c, l'influence des charges fixes positives sur la caractéristique $C(V)$ pour un type n et p, respectivement.

Tableau 2-8 Différence des travaux de sortie Φ_{ms} en fonction du substrat (à 300 K). Le métal utilisé est de l'aluminium ($\Phi_m = 4,1 \text{ V}$).

Substrat	χ_s (V)	E_g (eV)	n_i (cm^{-3})	N_{dop} (cm^{-3})	Φ_{ms} (V)
Si-n	4,05	1,12	$1,45 \times 10^{10}$	5×10^{15} 10^{16}	-0,19 -0,17
Si-p	4,05	1,12	$1,45 \times 10^{10}$	10^{15} 5×10^{15}	-0,79 -0,83
InP-n	4,1	1,36	4×10^6	5×10^{15} 10^{16}	-0,16 -0,14

- **Une hystérésis.** Suivant le sens de l'hystérésis, on peut savoir s'il s'agit de charges mobiles (figure 2-16d) ou bien de pièges lents, situés proches de l'interface (figure 2-16e). La présence de charges mobiles n'est facilement détectable qu'à température élevée (généralement supérieure à 200°C). Dans certains matériaux, une rotation des molécules sous l'effet de la tension peut créer une hystérésis identique à celle des charges mobiles.
- **Un élargissement de la zone de déplétion.** Cet élargissement est dû à la présence d'états électroniques d'interface. Ce phénomène est décrit dans le paragraphe suivant (5.3). Un exemple est donné sur la figure 2-19.
- On peut également obtenir une **dispersion en fréquence de la capacité d'accumulation**, lorsque l'on fait varier la fréquence de mesure. Cette dispersion est généralement liée à la résistance série créée par le semiconducteur peu dopé et peut être facilement corrigée en calculant la valeur de la résistance série. Cependant, il arrive parfois qu'un mauvais contact sur la face arrière du semiconducteur (contact non ohmique) induise une capacité parasite à haute fréquence, ce qui rend les courbes difficiles à interpréter. Il convient donc de s'assurer de la qualité du contact ohmique.

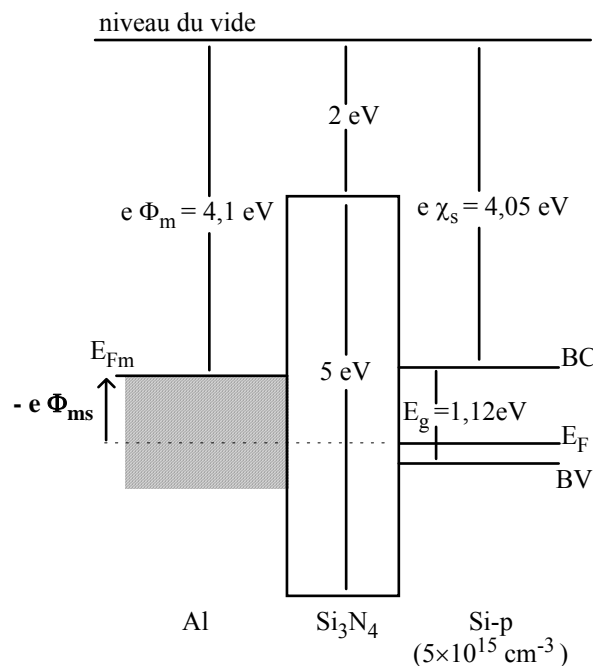


Figure 2-17 Diagrammes de bandes d'énergie d'une structure MIS Al/Si₃N₄/Si-p. La tension appliquée vaut Φ_{ms} , le dopage vaut $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et l'isolant ne contient aucune charge fixe.

5.3 Méthode de Terman

Cette méthode d'analyse des états d'interface repose sur la comparaison entre une courbe théorique haute fréquence $C_{HF}(V)$ sans état d'interface et une courbe expérimentale haute fréquence. **L'hypothèse fondamentale de la méthode est que la fréquence du signal (f) soit suffisamment élevée pour qu'aucun état d'interface ne puisse suivre ce signal.** Autrement dit, les constantes de temps des différents états d'interface doivent être supérieures à la période du signal :

$$f > [\tau]^{-1} . \quad (2-16)$$

Dans le cadre de cette hypothèse, les états d'interface n'induisent pas de capacité parasite. Par contre, la densité de charges stockées par ces états d'interface (Q_{it}) va modifier le potentiel de surface Ψ_s par rapport à la courbe théorique : pour une même tension V , les capacités mesurées sur la courbe théorique et sur la courbe expérimentale ne seront pas identiques. De plus, comme on peut le voir sur la figure 2-18, la densité Q_{it} varie avec la tension appliquée V . L'influence des états d'interface sur la caractéristique $C_{HF}(V)$ sera donc de décaler chaque point, suivant l'axe des tension, d'une valeur $\Delta V = Q_{it} / C_I$, où est C_I la capacité de l'isolant. La valeur de ce décalage dépendant de V , la caractéristique ne sera pas simplement translatée (comme dans le cas de charges fixes dans l'isolant) mais déformée comme l'indique la figure 2-19. L'exploitation des caractéristiques $C_{HF}(V)$ expérimentale et théorique par la méthode de Terman permet de déterminer d'une part la relation $V(\Psi_s)$, par simple comparaison des deux courbes, et d'autre part la densité d'états d'interface $D_{it}(E)$, obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$D_{it}(\Psi_s) = \frac{C_I \left[\frac{dV}{d\Psi_s} - 1 \right]}{Se} - \frac{C_{sc}(\Psi_s)}{Se} \quad (2-17)$$

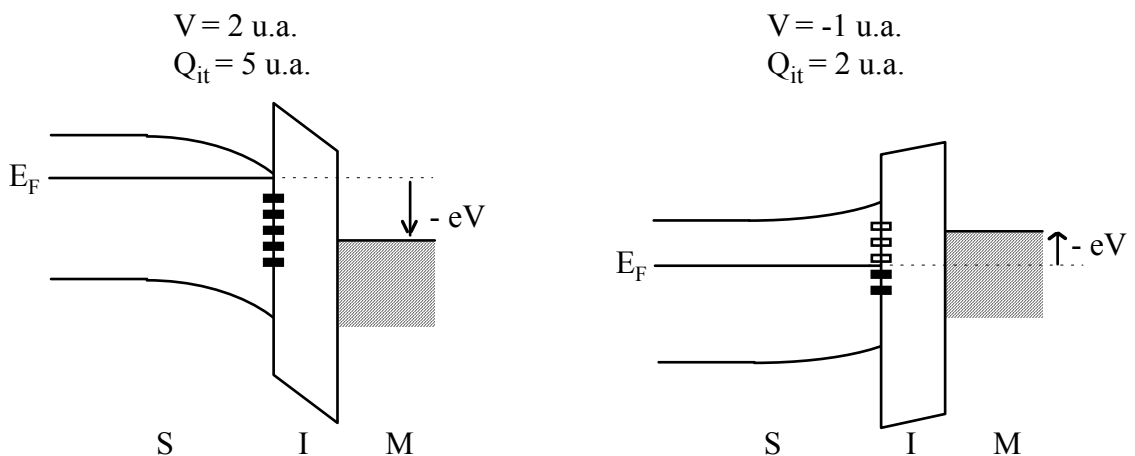


Figure 2-18 Diagrammes de bandes d'une structure MIS sur semiconducteur de type n avec des états d'interface, pour deux polarisations différentes. Evolution de la densité de charges à l'interface (Q_{it}) en fonction de la polarisation.

où C_{sc} représente la capacité due à la zone de déplétion du semiconducteur. Le détail des calculs est donné dans [NICOLLIAN].

Le **principal avantage de cette méthode provient de sa simplicité**. En effet, elle ne nécessite qu'une seule acquisition et le traitement à effectuer est relativement rapide.

Cependant, il existe **un certain nombre de limitations** qu'il est utile de garder en mémoire et qui sont détaillées ci-dessous.

- Cette méthode est inutilisable lorsque $D_{it} < 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. En effet, dans ce cas les écarts entre les courbes expérimentales et théorique sont trop faibles pour pouvoir évaluer D_{it} .
- Si certains états répondent encore à la fréquence utilisée, alors la valeur de D_{it} est sous-estimée. Pour vérifier cela, il faudrait en théorie, connaître la constante de temps des états les plus rapides pour la comparer à la période du signal utilisé (équation 2-16). En pratique, on peut se contenter d'augmenter la fréquence (si tous les états sont gelés à la fréquence f ,

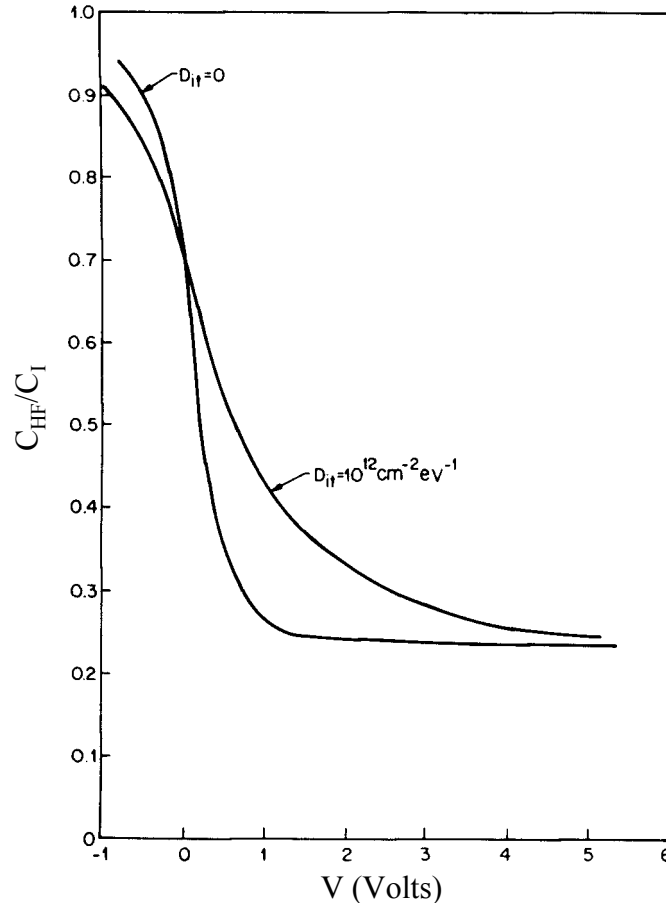


Figure 2-19 Influence des états d'interface sur une caractéristique haute fréquence $C_{HF}(V)$ théorique, d'après [NICOLLIAN]. La structure considérée est une structure MOS sur Si-p ($N_{dop} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) avec un oxyde de 100 nm.

ils le seront toujours à $2f$ et la courbe $C_{HF}(V)$ sera identique pour ces deux fréquences), ou de baisser la température, ce qui a pour effet d'augmenter les constantes de temps des états (si tous les états sont gelés à température ambiante, ils le seront toujours à température plus basse et la courbe $C_{HF}(V)$ aura la même allure). Cette dernière méthode est cependant délicate car le changement de température risque de modifier les propriétés de transport dans le semiconducteur et donc l'allure des courbes $C_{HF}(V)$.

- **Si l'interface est inhomogène, il peut y avoir des fluctuations latérales de Ψ_s** qui ne sont pas prises en compte dans ce calcul à une dimension. Dans ce cas, la valeur de D_{it} risque d'être surestimée.
- **La connaissance de la capacité de l'isolant C_I est nécessaire** pour le calcul de la courbe théorique. C_I peut être mesurée précisément sur la courbe expérimentale uniquement s'il n'y a pas de dispersion en fréquence en accumulation. Il convient donc de mesurer C_I en fonction de la fréquence. Dans le cas où des variations sont observées, on choisit généralement la capacité maximale (celle mesurée à la plus basse fréquence), tout en sachant que la mesure de D_{it} sera peu précise.

- **La valeur de la densité de dopant dans le semiconducteur N_{dop} est également requise** pour déterminer la courbe théorique. Si l'on est sûr d'atteindre le régime d'inversion sur la courbe expérimentale, on peut se servir de la capacité d'inversion pour calculer N_{dop} . Dans le cas contraire, une mesure indépendante de N_{dop} est nécessaire, car la valeur donnée par le fournisseur est très peu précise. La détermination de N_{dop} , tout comme celle de C_I , constitue une des principales sources d'erreurs de cette méthode.

Dans notre cas, la méthode de Terman se révèle inadaptée pour les structures Al/SiN_x/Si recuites, car la densité d'états d'interface sur ce type de structure est généralement inférieure à $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Par contre elle peut être employée sur les structures Al/SiN_x/Si non recuites, qui présentent une densité d'états d'interface de l'ordre de $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Pour les structures Al/SiN_x/InP, elle permet de donner une estimation rapide de D_{it} . Cependant, pour les différentes raisons évoquées ci-dessus (dispersion en fréquence, régime d'inversion non atteint), la mesure est peu précise.

5.4 Méthode quasi-statique

Nous avons vu que la détermination de la caractéristique $C_{HF}(V)$ théorique dans la méthode de Terman pouvait être une source d'erreurs importante. La méthode quasi-statique permet de s'affranchir du calcul de la courbe théorique car elle consiste à comparer deux courbes expérimentales : une courbe $C_{HF}(V)$ haute fréquence et une courbe $C_{QS}(V)$ quasi-statique. La mesure de $C_{HF}(V)$ est identique à celle utilisée pour la méthode de Terman et le principe de mesure de $C_{QS}(V)$ est donné au paragraphe 5.1. Les deux hypothèses fondamentales de cette méthode sont les suivantes.

- **La fréquence HF est suffisante pour geler tous les états d'interface**, de telle sorte que ces derniers n'induisent pas de capacité parasite. Cette hypothèse est identique à celle de la méthode de Terman (voir 5.3).
- **Lors de la mesure de $C_{QS}(V)$, la structure reste à l'équilibre**. Cela revient à dire que les effets dissipatifs liés à la charge et la décharge des états d'interface sont négligeables, ou encore que les états suivent parfaitement et sans retard la rampe de tension. Dans ce cas, on peut négliger la résistance parasite associée aux états d'interface.

Dans le cadre de ces hypothèses, on peut facilement calculer la capacité parasite associée aux états d'interface, puis en déduire $D_{it}(E)$ [NICOLLIAN]. Cette méthode permet également d'obtenir, à partir d'une intégration de la caractéristique $C_{QS}(V)$, la relation $V(\Psi_s)$, à une constante près. Cette constante peut ensuite être déterminée en choisissant un point particulier de la caractéristique $C_{HF}(V)$, par exemple la tension de bande plate. La densité d'états d'interface est donnée par la relation :

$$D_{it}(\Psi_s) = \frac{1}{Se} \left[\frac{C_{QS}}{1 - C_{QS}/C_I} - \frac{C_{HF}}{1 - C_{HF}/C_I} \right] \quad (2-18)$$

Cette méthode, tout comme celle de Terman, permet donc d'obtenir à la fois la relation $V(\Psi_s)$ et la distribution d'états d'interface.

Les principaux avantages de la méthode quasi-statique, par rapport à celle de Terman, sont **sa sensibilité et sa précision**. En effet, ce traitement permet de mesurer des D_{it} de l'ordre de $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, et même inférieurs dans les meilleurs cas. La plus grande précision provient du fait qu'on n'utilise pas de caractéristique théorique ; on élimine ainsi une des principales sources d'imprécision (voir 5.3).

Par contre, il existe, là encore, **un certain nombre de limitations** à considérer.

- De même que pour la méthode de Terman, il convient de s'assurer que la fréquence de mesure pour $C_{HF}(V)$ est suffisamment élevée pour geler tous les états (voir 5.3).
- Le calcul de D_{it} requiert la valeur de C_I . Comme pour le cas précédent, il faudra s'assurer que la structure étudiée ne présente pas de dispersion en fréquence en accumulation (voir

5.3). Si une faible dispersion est observée, on choisira la valeur de C_1 sur la courbe quasi-statique.

- Comme nous l'avons vu précédemment (5.1), le choix de la rampe de tension pour les mesures quasi-statiques résulte d'un compromis : si l'on choisit une rampe très lente, on est sûr d'être à l'équilibre mais le courant mesuré devient très faible et les mesures peu précises. A l'inverse, si l'on choisit une rampe plus rapide, on augmente la précision des mesures mais au risque de ne plus satisfaire l'hypothèse d'équilibre de la structure.
- La présence de pièges lents à l'interface, ou proches de celle-ci, peut induire une hystérésis sur les caractéristiques $C(V)$, ce qui rend l'analyse délicate. Ces hystérésis sont souvent observées avec les structures MIS sur semiconducteurs III-V.

Dans notre cas, la méthode quasi-statique ne peut pas être employée sur les structures Al/SiN_x/InP, car celles-ci présentent généralement une forte hystérésis (supérieure à 1 volt). Pour la même raison, les structures Al/SiN_x/Si non recuites ne se prêtent pas à ce type d'analyse.

Sur les structures Al/SiN_x/Si recuites, l'hystérésis est très faible et la méthode quasi-statique donne de bons résultats.

5.5 Bilan sur les méthodes de caractérisations électriques

Dans les paragraphes précédents, nous avons volontairement passé sous silence deux aspects importants concernant les deux méthodes de mesures. Nous nous proposons de les examiner maintenant. Il s'agit d'une part de la plage énergétique accessible aux mesures et d'autre part de la résolution en énergie de ces mesures.

Différents facteurs limitent la plage d'énergie accessible aux mesures, c'est-à-dire la partie de la bande interdite du semiconducteur où l'on peut calculer D_{it} . Pour les méthodes de Terman et quasi-statique, l'hypothèse de la courbe HF (équation 2-16) est difficilement vérifiée lorsque l'on approche la bande des porteurs majoritaires (bande de conduction pour un type n ou bande de valence pour un type p). En effet, l'augmentation de la densité de porteurs majoritaires à l'interface entraîne une diminution du temps de réponse des états d'interface (équations 2-11 et 2-13), et ces derniers ont donc plus de facilité à suivre le signal. La densité d'états d'interface mesurée par ces méthodes n'est donc pas fiable pour les énergies comprises entre le niveau de Fermi en bande plate et la bande de porteurs majoritaires. De plus, d'autres problèmes existent lorsque l'on approche le régime d'inversion, c'est-à-dire lorsque le niveau de Fermi à l'interface se rapproche de la bande de

porteurs minoritaires. Ces problèmes sont

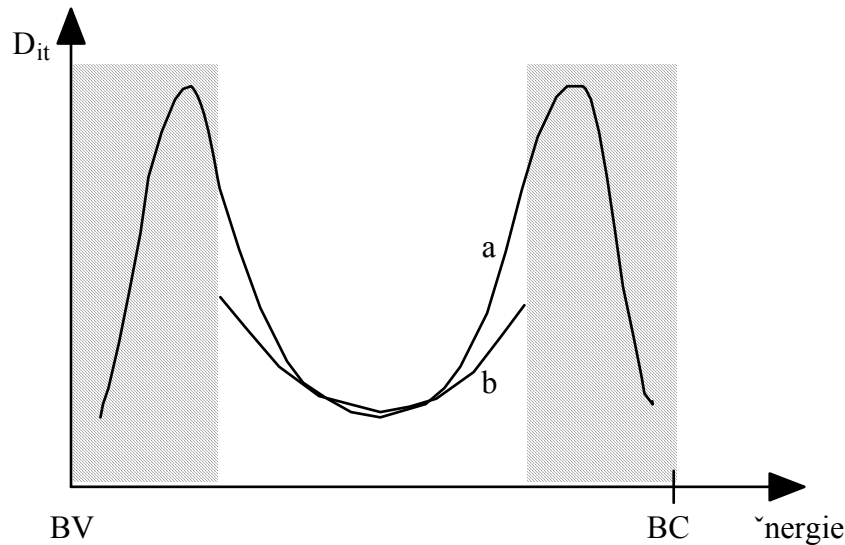


Figure 2-20 Représentation schématique d'une courbe $D_{it}(E)$ réelle (a) et de la courbe déterminée par caractérisation électrique (b). Les zones hachurées sont les zones inaccessibles par la caractérisation électrique.

essentiellement liés au fait que, dans cette région, C_{sc} devient comparable à C_{it} : la capacité mesurée devient moins sensible aux états d'interface et les erreurs sur D_{it} augmentent.

Pour ces deux méthodes de caractérisation, la plage énergétique où l'on peut mesurer D_{it} de manière fiable est donc réduite aux énergies proches du milieu de la bande interdite du semiconducteur, ce qui correspond au régime de déplétion. Dans cette région, la courbe $D_{it}(E)$ présente généralement un minimum et varie peu avec l'énergie (figure 2-20). Par conséquent, on se contente parfois, pour caractériser la densité d'états d'interface, de donner la valeur du minimum et sa position en énergie.

Par ailleurs, il faut garder en mémoire que la courbe $D_{it}(E)$ obtenue n'est pas la distribution réelle des états d'interface dans la bande interdite mais une reproduction de celle-ci vue avec la résolution de la méthode. Pour les deux méthodes utilisées, la résolution en énergie est de l'ordre de quelques kT (typiquement 0,09 eV) [NICOLLIAN, p.221]. Cette résolution a pour effet d'aplatir la courbe réelle, comme illustrée sur la figure 2-20.

Les tableaux 2-9 et 2-10 résument les avantages et les inconvénients de chaque méthode et leur domaine d'utilisation. On peut remarquer que les deux méthodes de caractérisation utilisées sont complémentaires : les structures pouvant être analysées par la méthode de Terman ont une interface de mauvaise qualité et leur caractéristique $C(V)$ présentent généralement une hystérésis, ce qui rend la méthode quasi-statique inutilisable. Ainsi, comme

on peut le voir dans le tableau 2-10, la méthode de Terman et la méthode quasi-statique sont très complémentaires du point de vue de leur utilisation.

Tableau 2-9 Comparaison des deux méthodes de caractérisation électrique utilisées.

Méthodes	Hypothèses	Limites	Avantages
Terman	Tous les états sont gelés	$D_{it} \geq 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Connaissance de C_I et N_{dop} .	Simple et rapide. Permet de déterminer la relation $V(\Psi_s)$.
Quasi-statique	HF : Tous les états sont gelés QS : La structure est à l'équilibre	Inexploitable en cas d'hystérésis. Connaissance de C_I . Compromis entre la précision et l'équilibre de la structure en QS.	Sensible ($D_{it} \approx 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) et précise. Permet de déterminer la relation $V(\Psi_s)$.

Tableau 2-10 Récapitulatif des méthodes utilisables pour les différentes structures MIS étudiées.

Structures	Terman	Quasi-statique
Al/SiN _x /Si non-recuit	OUI	NON (hystérésis)
Al/SiN _x /Si recuit	NON ($D_{it} < 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	OUI
Al/SiN _x /InP non-recuit	OUI	NON (hystérésis)
Al/SiN _x /InP recuit		

6 Conclusion

Outre la **description du réacteur DECR** utilisé pour déposer le nitrure de silicium, nous avons présenté dans ce chapitre les différentes techniques d'analyses retenues pour étudier le plasma DECR, les films minces SiN_x et les interfaces SiN_x/Si et SiN_x/InP .

En ce qui concerne **l'étude du plasma**, l'apport essentiel de ce travail réside dans la mise en oeuvre de l'analyse par sondes électrostatiques simple et double, technique qui n'avait jamais été employée au laboratoire. Nous avons donc choisi de détailler le cheminement que nous avons suivi, de la conception de la sonde à l'automatisation des acquisitions sans oublier l'analyse des caractéristiques obtenues. Une étude préliminaire a permis de **déterminer les paramètres d'acquisitions adéquats pour réaliser des mesures fiables et reproductibles et également d'évaluer les incertitudes sur chaque grandeur calculée**. Grâce à l'optimisation des différents paramètres, nous avons pu réaliser une étude par sondes électrostatiques en plasma de dépôt, qui sera présentée dans le chapitre suivant.

En ce qui concerne **l'étude du film de nitrure de silicium**, nous avons utilisé des méthodes diverses et variées pour obtenir des informations sur la physico-chimie de film. Ces méthodes ayant déjà été utilisées dans les précédentes thèses menées au laboratoire, nous sommes contenté de rappeler brièvement les moyens techniques utilisés, le but de l'analyse, sa précision, ses avantages et ses inconvénients.

A travers la description des différents aspects de l'interface $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$, nous avons présenté les techniques de caractérisation des interfaces dont nous disposons pour orienter nos études de passivation des semiconducteurs III-V. Dans une dernière partie, nous avons dressé une **comparaison critique des deux méthodes utilisées pour la caractérisation électrique des interfaces $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$, la méthode de Terman et la méthode quasi-statique, et nous avons montré leur complémentarité**. Ces deux méthodes seront utilisées au chapitre 4 pour analyser les interfaces SiN_x/Si et SiN_x/InP .

Chapitre 3

L'analyse du plasma et les mécanismes de dépôt

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux publications (une lettre et un article) dans des revues internationales :

- *F. Delmotte, M. C. Hugon, B. Agius and J. L. Courant, J. Vac. Sci. Technol. B 15 (6), 1919 (1997).*
- *F. Delmotte, M. C. Hugon, B. Agius, A. M. Pointu and S. Teodoru, Appl. Phys. Lett. 72 (12), 1448 (1998).*

1. L'analyse du plasma par sondes électrostatiques

1.1 Etude préliminaire en plasma d'argon

Le but de cette étude préliminaire est de s'assurer de la validité des mesures de sonde et des méthodes d'analyse des caractéristiques utilisées. Pour faciliter ce travail, nous avons choisi d'étudier un plasma d'argon qui comporte une seule espèce de neutres et une seule espèce d'ions. De plus, le choix de ce gaz nous a permis de comparer nos résultats avec les résultats publiés par d'autres chercheurs sur un réacteur de ce type.

Nous avons tout d'abord étudié l'évolution des caractéristiques de sonde en fonction du temps écoulé depuis l'allumage du plasma. Les figures 3-1a et b montrent respectivement les caractéristiques de sonde simple et de sonde double mesurées en plasma d'argon à différents instants. Pour plus de clarté, nous avons représenté uniquement les courbes correspondant aux temps minimal et maximal de notre étude. La bonne **stabilité des caractéristiques dans le temps** que l'on peut observer sur ces figures est un atout important pour la reproductibilité des résultats. De plus, elle nous a permis de réaliser des mesures en faisant varier un paramètre (puissance, pression, ...) sans éteindre le plasma et donc de réduire le temps de plasma. On minimise ainsi le dépôt de nitrure de silicium sur la sonde et sur la masse, dans le cas des plasmas azote+silane.

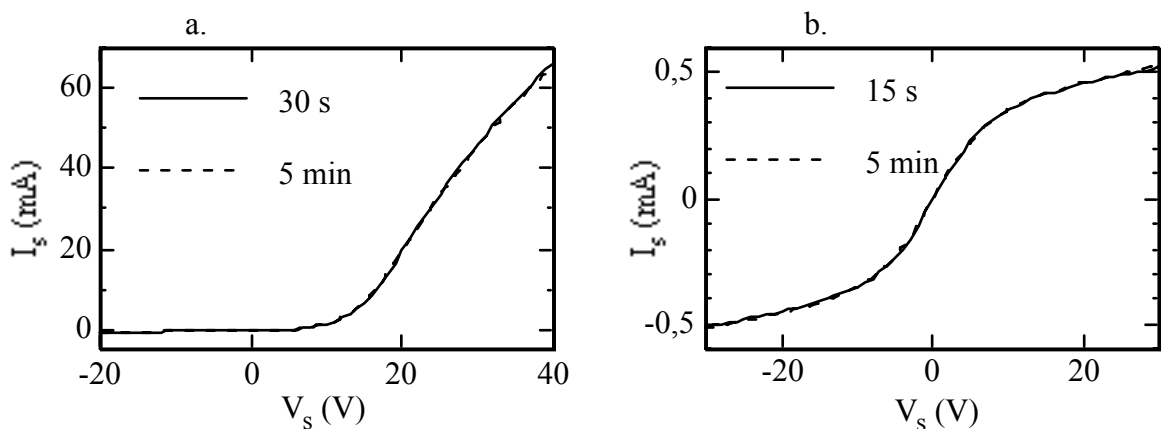


Figure 3-1 a. Caractéristiques de sonde simple pour un plasma d'argon (800W et 0,2Pa) en fonction du temps.
b. Caractéristiques de sonde double pour un plasma d'argon (800W et 0,11Pa) en fonction du temps.

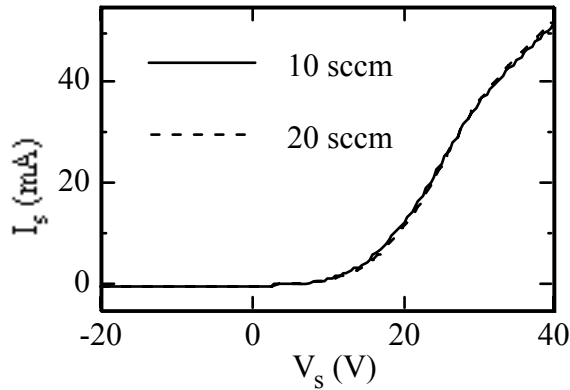


Figure 3-2 Caractéristiques de sonde simple pour un plasma d'argon (800W et 0,13Pa) en fonction du débit d'argon.

Nous avons également étudié l'effet d'une variation du débit d'argon, à pression constante, sur les caractéristiques de sonde. En effet, si l'on travaille à débit constant en faisant varier uniquement la position de la vanne de laminage, la plage de pression accessible est très limitée. Pour pouvoir étudier un intervalle plus important de pression, il est nécessaire de faire varier le débit de gaz. Nous nous sommes donc assurés que la variation du débit de gaz n'influait pas les propriétés du plasma. La figure 3-2 montre effectivement que les caractéristiques de sonde simple mesurées en plasma d'argon n'évoluent pas en fonction du débit d'argon. Cela nous a permis de réaliser des mesures de sonde pour des pressions variant de 0,1 Pa à 0,5 Pa, pour des débits variant de 15 sccm à 30 sccm. A chaque changement de débit, nous avons effectué deux mesures, à la même pression, avec les deux débits différents. Ayant ainsi vérifié la stabilité des caractéristiques de sonde en fonction du débit de gaz, nous pouvons représenter les différents paramètres (température, densité, ...) en fonction de la pression, sans nous soucier des débits de gaz utilisés.

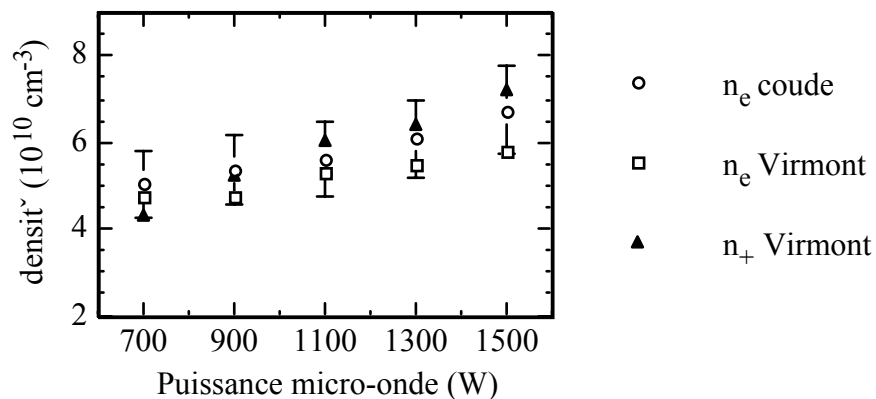


Figure 3-3 Densités électronique et ionique calculées par différentes méthodes pour un plasma d'argon à 0,13 Pa en fonction de la puissance micro-onde.

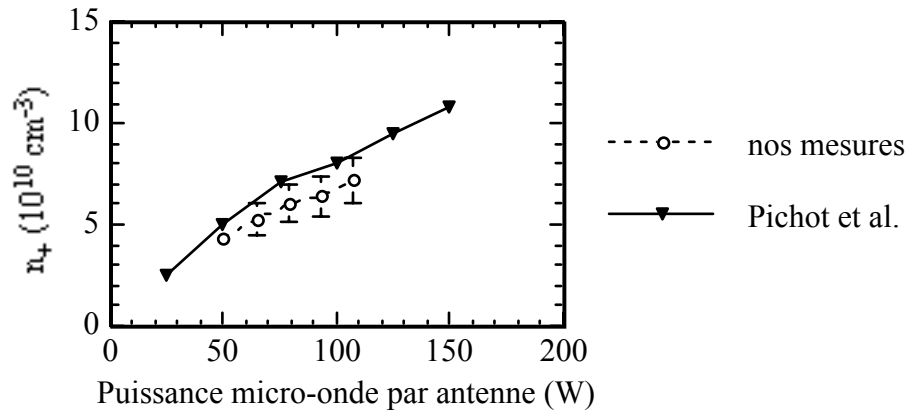


Figure 3-4 Densité ionique d'un plasma d'argon à 0,13 Pa en fonction de la puissance micro-onde délivrée par chaque antenne, d'après nos mesures et d'après Pichot *et al.* [PICHOT].

Par ailleurs, nous avons utilisé les caractéristiques de sonde simple mesurées en plasma d'argon pour comparer différentes méthodes d'analyse des densités électronique (n_e) et ionique (n_+) : la **méthode de Virmont**, d'une part, utilisant les abaques de Laframboise pour les sondes cylindriques, qui permet de calculer n_e et n_+ et, d'autre part, la **méthode du coude** qui donne directement n_e à partir de la caractéristique de sonde (chapitre 2, § 2.1.3). Les résultats mesurés en plasma d'argon en fonction de la puissance micro-onde sont représentés sur la figure 3-3. Dans les trois cas, nous avons utilisé la température électronique mesurée dans la zone exponentielle en supposant une fonction de distribution des électrons maxwellienne. Nous pouvons remarquer que, compte tenu de la précision des mesures (de l'ordre de $\pm 15\%$), les résultats obtenus sont en bon accord : les densités électroniques mesurées par les deux méthodes sont semblables et la neutralité électrique du plasma ($n_e = n_+$) est vérifiée. Dans la suite de notre étude, nous avons choisi d'utiliser la méthode du coude, d'une part parce qu'elle ne nécessite aucune hypothèse sur les espèces ioniques présentes dans le plasma et d'autre part parce qu'elle est beaucoup plus simple d'utilisation que la méthode de Virmont.

Enfin, pour conclure cette étude préliminaire, nous avons comparé nos résultats avec ceux mesurés par Pichot *et al.* [PICHOT], dans un réacteur DECR similaire au nôtre mais possédant huit antennes (le notre en compte 14). Nous avons donc représenté, sur la figure 3-4, la densité ionique mesurée dans les deux cas en fonction de la puissance micro-onde fournie par chaque antenne. Ces résultats sont tout à fait cohérents entre eux, compte tenu des erreurs de mesure.

En résumé, nous pouvons dire que l'étude du plasma d'argon nous a permis de valider à la fois nos méthodes de mesures et nos techniques d'analyses des caractéristiques de sonde.

Les résultats obtenus ($n_+ \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à 0,13 Pa et 100 W par antenne) sont en bon accord avec ceux publiés par Pichot *et al.* pour un réacteur DECR [PICHOT].

1.2 La fonction de distribution des électrons

Nous avons vu au chapitre précédent que l'on pouvait obtenir des informations sur la fonction de distribution en énergie des électrons à partir de la variation du courant électronique avec la polarisation de la sonde. Cependant, la détermination du courant électronique à partir de la caractéristique de sonde simple nécessite de connaître la variation du courant ionique. Avant de présenter les résultats concernant la fonction de distribution des électrons, nous avons donc vérifié la validité de la méthode utilisée pour déterminer le courant ionique.

1.2.1 L'interpolation du courant ionique

L'équation que nous avons utilisée pour interpoler le courant ionique (équation 2-5a) fait intervenir deux paramètres a et b qui ont été calculés théoriquement par Steinbrüchel en fonction du rapport r_s/λ_D [STEINBRUCHEL]. Sur la figure 3-5, nous avons reporté les valeurs théoriques de b ainsi que les valeurs que nous avons obtenues expérimentalement dans différents plasmas. Le rayon de la sonde vaut 0,25 mm et la longueur de Debye a été calculée pour chaque point à partir de l'équation 1-17 (chapitre 1). Nous pouvons remarquer que, malgré la forte dispersion des points expérimentaux par rapport aux valeurs théoriques, l'ordre de grandeur du paramètre b reste satisfaisant. Cette dispersion peut d'ailleurs s'expliquer par les différentes sources d'erreur : nous avons vu au chapitre précédent que l'incertitude sur la

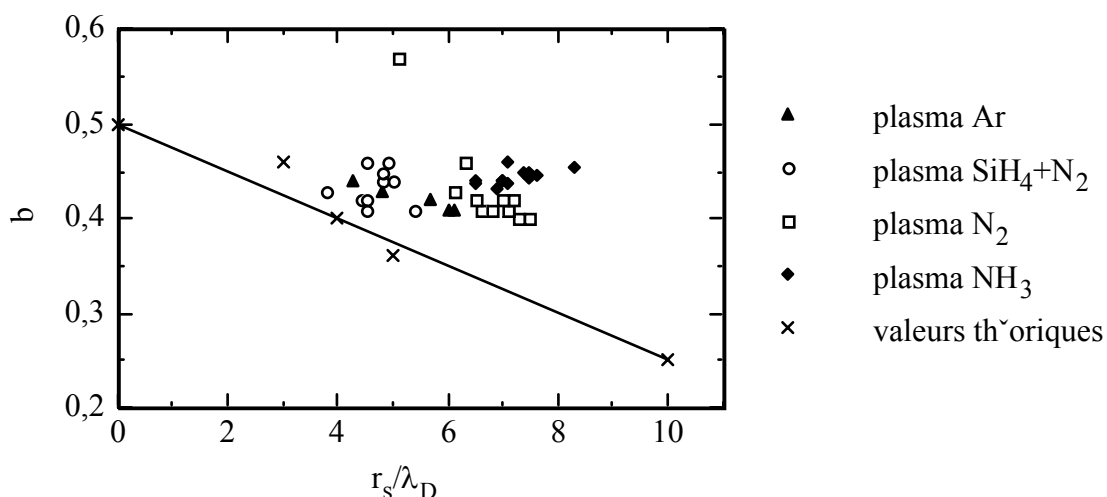


Figure 3-5 Valeurs du paramètre d'interpolation b obtenues dans différents plasmas en fonction du rapport r_s/λ_D et comparaison avec les valeurs théoriques calculées par Steinbrüchel.

valeur du potentiel plasma induisait une incertitude sur la détermination de b et, de plus, le calcul de λ_D fait intervenir les valeurs expérimentales de la densité et de la température électronique qui sont elles aussi des sources d'incertitude. Par ailleurs, les valeurs théoriques ont été obtenues par Steinbrüchel avec l'hypothèse d'une seule sorte d'ions et d'une fdee maxwellienne, ce qui n'est pas forcément vérifié dans notre cas (possibilité d'avoir plusieurs espèces ioniques et/ou une fdee non maxwellienne). Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que la décroissance de b lorsque r_s/λ_D augmente est obtenue expérimentalement uniquement dans le cas de l'argon, où une seule espèce d'ions est présente. Pour les autres gaz, nous avons utilisé par la suite une valeur moyenne de b : 0,42 pour l'azote, 0,43 pour le mélange azote+silane et 0,44 pour l'ammoniac.

Le paramètre a présente peu de variation lorsque r_s/λ_D augmente : il reste compris entre 1,1 et 1,3 [STEINBRUCHEL]. Pour nos valeurs de b et de r_s/λ_D , nous pouvons considérer que a reste constant et vaut 1,2. En utilisant cette valeur de a , nous avons calculé n_+ à partir des équations 2-5a et 2-5b et des valeurs du paramètre c obtenue par interpolation. Le résultat de ce calcul dans le cas de l'argon est comparé à la densité électronique sur la figure 3-6. La bonne correspondance des deux courbes montre que les valeurs de c obtenues par interpolation sont cohérentes.

Nous avons donc montré que les valeurs des paramètres b et c obtenues expérimentalement par interpolation du courant ionique à partir de l'équation 2-5b sont cohérentes par rapport aux valeurs théoriques et par rapport aux autres mesures (n_e et T_e).

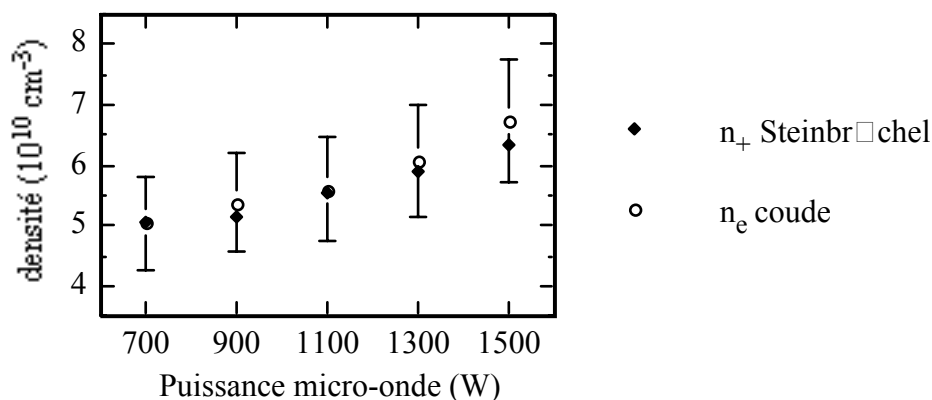


Figure 3-6 Comparaison de la densité électronique mesurée par la méthode du coude avec la densité ionique déduite de l'interpolation du courant ionique par la méthode de Steinbrüchel.

1.2.2 La fonction de distribution des électrons

Sur la figure 3-7, nous avons représenté la caractéristique de sonde simple $I_s(V_s)$ mesurée en plasma d'azote à 0,3 Pa et 1500 W en échelle semi-logarithmique (seuls les courants I_s positifs sont représentés) et sa décomposition en courants électronique et ionique. Le courant ionique est déterminé par interpolation dans la région des tensions très négatives (de -30 V à -50 V) et le courant électronique est déduit de l'équation suivante (chapitre 2, § 2.1.3) :

$$|I_e| = I_s + I_i . \quad (3-1)$$

Sur cette figure, on constate que pour des tensions inférieures au potentiel plasma, le courant électronique ne présente pas une région linéaire, mais deux régions linéaires, représentatives d'une superposition de deux populations maxwelliennes d'électrons. Les électrons de la première population, de forte densité (n_1) et de faible température (T_1), correspondraient à la région linéaire proche du potentiel plasma, alors que ceux de la seconde population, de faible densité (n_2) mais de température (T_2) plus élevée correspondraient à la seconde région linéaire (de -5 V à -15 V).

On peut cependant se demander si la seconde région linéaire (de -5 V à -15 V) n'est pas simplement un artefact de mesure car le courant électronique, dans cette zone, devient très inférieur au courant ionique ; une surestimation du courant ionique pourrait expliquer l'apparition de cette seconde région linéaire. La question se pose donc de savoir s'il existe

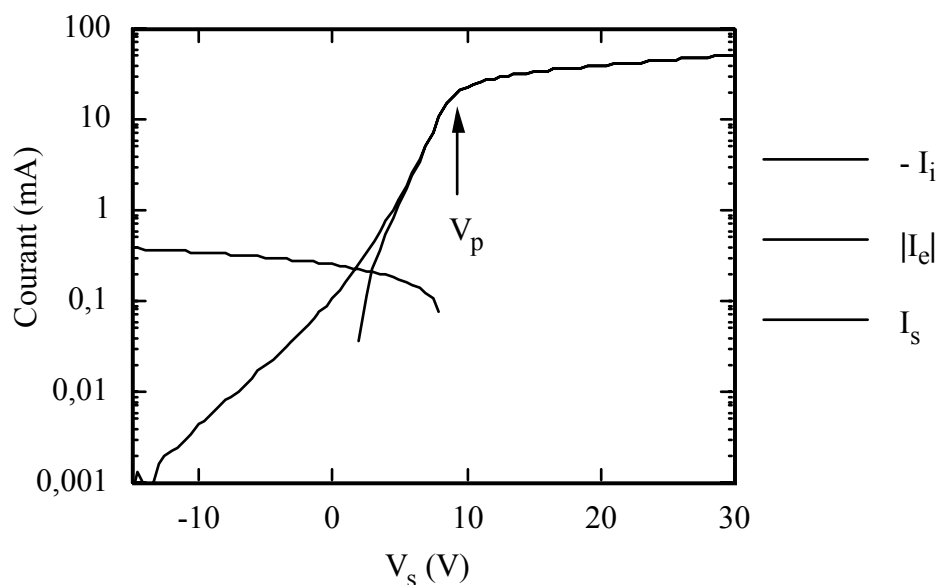


Figure 3-7 Représentation semi-logarithmique d'une caractéristique de sonde simple mesurée en plasma d'azote (1500 W et 0,3 Pa) et décomposition en courants ionique et électronique.

réellement deux populations d'électrons dans le plasma DECR d'azote, ou si cette seconde population est due à une erreur d'interprétation des caractéristiques de sonde simple. Pour répondre à cette question, nous avons utilisé des mesures de sonde double symétrique. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent (§ 2.1.3), la sonde double symétrique ne sonde que les électrons ayant une énergie voisine ou supérieure à $e(V_p - V_f)$. Ainsi, suivant la valeur de $V_p - V_f$, on s'attend à sonder plutôt les électrons de la première population ou plutôt les électrons de la seconde population. Nous avons effectivement vérifié cela par des mesures : la température électronique mesurée en sonde double (T_{SD}) est comprise entre T_1 et T_2 , proche de T_1 lorsque $V_p - V_f$ est faible et proche de T_2 lorsque $V_p - V_f$ est élevé. Sur la figure 3-8, nous avons représenté le courant électronique mesuré en sonde simple pour une valeur élevée de $V_p - V_f$ (14,5 V). Les valeurs des températures T_1 et T_2 correspondantes ainsi que la valeur de T_{SD} mesurée dans les mêmes conditions sont données dans le tableau 3-1.

Grâce à cette étude, nous pouvons affirmer que **le plasma DECR d'azote comporte deux populations d'électrons** [DELMOTTE98]. En première approximation, on peut considérer ces deux populations comme étant maxwelliennes. Le courant électronique peut alors s'exprimer sous la forme suivante, pour les tensions V_s inférieures à V_p :

$$|I_e| = eA \sqrt{\frac{k T_1}{2\pi m_e}} n_1 \exp\left(\frac{e(V_s - V_p)}{k T_1}\right) + eA \sqrt{\frac{k T_2}{2\pi m_e}} n_2 \exp\left(\frac{e(V_s - V_p)}{k T_2}\right). \quad (3-2)$$

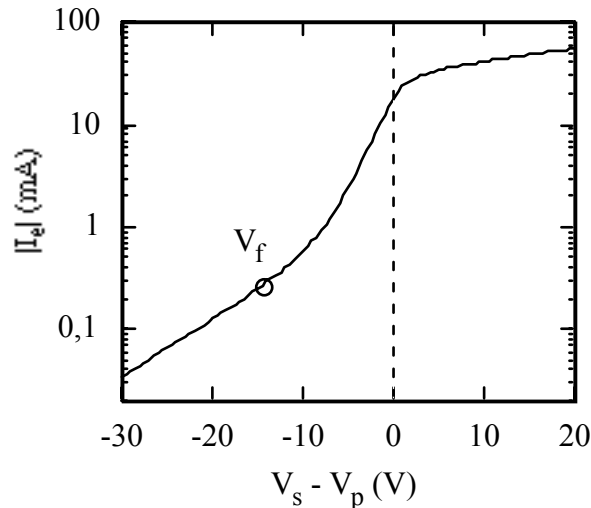


Figure 3-8 Représentation semi-logarithmique de la caractéristique $|I_e(V_s - V_p)|$ mesurée en sonde simple en plasma d'azote (1500 W, 0,13 Pa) et position du potentiel flottant.

Tableau 3-1 Températures déduites de la caractéristique de sonde simple de la figure 3-8 et température mesurée en sonde double dans les mêmes conditions.

$V_p - V_f$ (V)	T_1 (eV)	T_2 (eV)	T_{SD} (eV)
14,5	2,1	8,8	6,9

Par ailleurs, les mesures que nous avons réalisées avec d'autres gaz nous ont montré que les deux populations d'électrons sont présentes dans les plasmas DECR d'argon, d'ammoniac, et de azote+silane. Sur la figure 3-9, nous avons représenté une caractéristique typique de chaque plasma étudié. Dans le cas de l'argon, la seconde population est moins visible du fait de la température élevée des électrons lents. Ces trois caractéristiques mettent en évidence l'existence de la seconde population d'électrons, quelle que soit la nature du gaz utilisé.

Afin de comprendre l'origine de cette double population, nous avons essayé de répertorier les différents cas de double population électronique rapportés dans la littérature. Dans le cas des **plasmas multipolaires excités par filament**, Perrin *et al.* ont montré qu'il existait effectivement deux populations d'électrons. Pour un plasma de silane à basse pression (environ 0,1 Pa) la population d'électrons lents a une température de l'ordre de 1 eV alors que les électrons rapides ont une énergie proche de eV_c , où V_c est le potentiel du filament [PERRIN]. Ce résultat suggère que, pour ces faibles pressions, un nombre non négligeable d'électrons émis par le filament diffusent dans le plasma sans subir de collisions inélastiques avec les molécules. La population d'électrons lents est, quant à elle, attribuée aux nombreuses collisions inélastiques électron-molécule. L'intérêt du champ magnétique multipolaire est essentiellement de piéger les électrons rapides dans les lobes et ainsi d'augmenter

considérablement leur parcours avant d'être collectés par les parois. Dans ce cas, les ions et les électrons lents sont principalement produits dans les lobes et diffusent perpendiculairement aux lignes de champ, vers le centre du réacteur, sous l'influence des gradients de densité

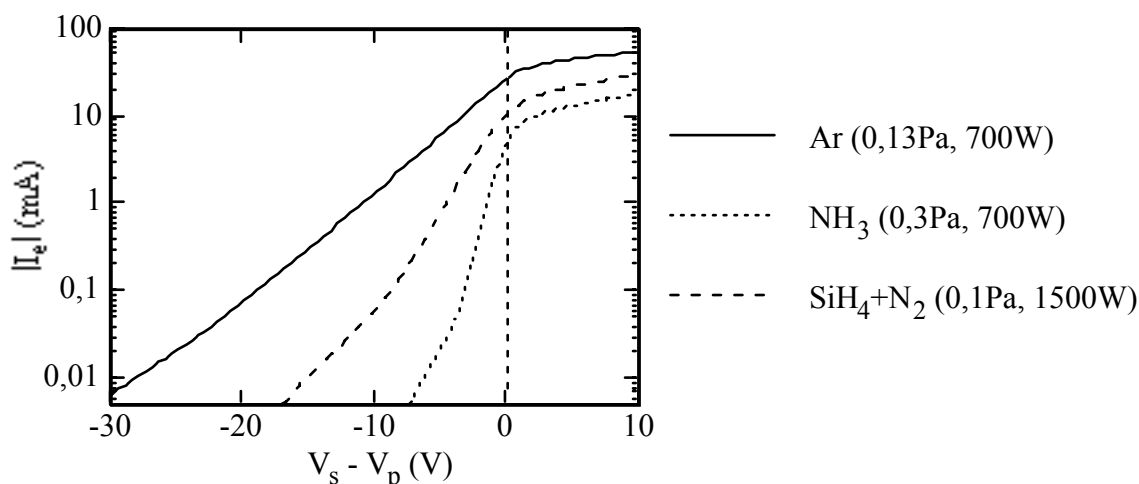


Figure 3-9 Représentation semi-logarithmique des caractéristiques de sonde simple $|I_e(V_s - V_p)|$ mesurées en plasma d'argon (0,13 Pa, 700 W), d'ammoniac (0,3 Pa, 700 W) et d'azote+silane (0,1 Pa, 1500 W).

[LAGARDE]. Les électrons rapides qui se trouvent au centre du réacteur sont donc ceux qui n'ont pas été piégés par le champ magnétique.

Dans le cas des **plasmas ECR**, une analyse par sonde de Langmuir dans la région source a été effectuée par Popov, en plasma d'azote pour des pressions variant de 0,13 Pa à 0,5 Pa [POPOV]. Il a mis en évidence la présence de deux populations d'électrons, la première avec une température comprise entre 3 et 6 eV et la seconde avec une température de l'ordre de 10 eV. Tsuboi *et al.* ont réalisé des mesures de sonde de Langmuir dans un plasma ECR d'argon, pour des pressions variant de 0,067 à 0,67 Pa [TSUBOI]. Ils ont observé une double population d'électrons non seulement dans la région source, mais aussi dans le plasma de diffusion et ils ont mesuré les températures et les densités des deux populations. La température des électrons rapides est de l'ordre de 10 eV dans la zone source et de 15 eV dans le plasma de diffusion ; la température des électrons lents est de quelques eV dans la zone source et décroît légèrement dans le plasma de diffusion. La densité des électrons rapides est dix fois plus faible que celle des électrons lents dans la région source et devient 50 à 100 fois plus faible dans le plasma de diffusion. Bowden *et al.* ont mesuré la fonction de distribution en énergie des électrons (fdee) dans la région source d'un plasma ECR d'argon par diffusion Thomson (méthode d'analyse consistant à détecter la lumière diffusée par les électrons du plasma éclairés par un laser) [BOWDEN]. Ils n'ont observé aucune déviation par rapport à une

fdée maxwellienne, mais leur analyse était limitée aux électrons d'énergie inférieure à 7 eV. En ce qui concerne le plasma de diffusion, Srivastava *et al.* ont mesuré la fdée dans un réacteur ECR équipé d'une cage multipolaire : ils n'ont pas observé de double population d'électrons pour un plasma d'argon à 0,2 Pa [SRIVASTAVA]. Hopwood *et al.* ont également étudié le plasma de diffusion d'un réacteur ECR équipé d'une cage multipolaire : ils ont montré que la population d'électrons rapides disparaît lorsque la pression devient inférieure à 0,6 Pa [HOPWOOD]. On peut cependant attribuer cette disparition au piégeage des électrons rapides par le champ magnétique multipolaire.

Weng *et al.* ont réalisé une simulation sur la cinétique des électrons dans les réacteurs ECR à partir d'un modèle de Monte Carlo à plusieurs dimensions couplé à un modèle fluide permettant de calculer la fdée [WENG]. Ils se sont principalement intéressés à l'évolution de la fdée de la zone ECR vers la zone de diffusion dans les plasmas d'argon et d'azote. Leurs résultats montrent que la fdée n'est pas maxwellienne mais est composée de deux ou plusieurs populations d'électrons. Dans la zone ECR, l'énergie moyenne des électrons est de l'ordre de 15-30 eV alors qu'elle ne vaut que quelques eV dans la zone de diffusion.

Malgré la divergence des résultats expérimentaux sur ce sujet, nous pouvons raisonnablement penser que la double population d'électrons est présente au niveau des zones ECR. Cependant, au niveau du plasma de diffusion, il est difficile de prendre position, car, comme le soulignent Weng *et al.*, la cinétique des électrons dépend fortement de la configuration magnétique du réacteur.

Dans le cas du **réacteur DECR**, la présence d'une double population d'électrons dans le plasma de diffusion n'a jamais été rapportée, à notre connaissance. Cependant, Lagarde *et al.* ont récemment réalisé des expériences qui tendent à confirmer la présence d'électrons rapides dans le réacteur [LAGARDE97]. D'après eux, ces électrons seraient les électrons directement accélérés par le champ électrique micro-onde et qui n'auraient pas encore subi de collisions inélastiques avec un atome ou une molécule du plasma. Ces électrons sont normalement piégés par la structure multipolaire puisqu'ils sont générés à l'intérieur même des lignes de champ magnétique. Lagarde *et al.* ont cependant montré que ces électrons rapides peuvent s'échapper des lobes : ils ont observé une augmentation de la température électronique au centre du réacteur en abaissant la fréquence micro-onde d'excitation (de 5,85 GHz à 960 MHz), ce qui peut s'expliquer par le fait que le champ magnétique nécessaire à la résonance diminue (de 0,209 tesla à 0,0343 tesla), donc les zones ECR s'éloignent des pôles magnétiques, et donc les électrons rapides peuvent s'échapper plus facilement du confinement magnétique multipolaire.

En résumé, notre étude a permis de montrer l'existence de deux populations d'électrons au centre du réacteur DECR, en plasmas d'azote, d'argon et d'ammoniac ainsi qu'en plasma de dépôt (azote+silane). La première population est constituée d'électrons lents ($T_1 < T_2$) mais très majoritaires ($n_1 \gg n_2$) par rapport à la seconde population. De plus, la présence de cette

seconde population d'électrons a été confirmée par des mesures de sonde double en plasma d'azote.

D'après les différents cas de double population électronique rapportés dans la littérature, nous pouvons raisonnablement penser que les électrons rapides sont des électrons directement accélérés par le champ électrique micro-onde et qui n'ont pas encore subi de collisions inélastiques avec un atome ou une molécule du plasma. La majorité de ces électrons rapides, créés dans les zones ECR, sont piégés par la structure multipolaire, ce qui explique leur faible densité au centre du réacteur.

1.3 Les conséquences de la présence d'une double population électronique

Du fait de la présence de deux populations d'électrons dans le plasma, les méthodes d'analyse des caractéristiques de sondes développées au chapitre précédent doivent être utilisées avec précautions. Le but de ce paragraphe est de souligner les implications de la présence d'une double population électronique sur les mesures de sonde simple, sur les mesures de sonde double, ainsi que sur la détermination de l'énergie des ions arrivant sur le substrat.

1.3.1 Les mesures de sonde simple

Les caractéristiques de sonde simple sont relativement peu perturbées par la présence de la seconde population car le courant électronique correspondant à cette population devient faible, par rapport au courant électronique dû à la première population, dès que l'on se rapproche du potentiel plasma. En effet, pour toutes les mesures que nous avons effectuées, nous avons pu vérifier la relation suivante :

$$n_1 \sqrt{T_1} \gg n_2 \sqrt{T_2} \quad . \quad (3-3)$$

D'après cette relation et l'équation 3-2, le courant électronique total lorsque l'on est proche du potentiel plasma peut être approximé par le courant dû aux électrons de la première population :

$$|I_e| \approx eA \sqrt{\frac{k T_1}{2\pi m_e}} n_1 \exp\left(\frac{e(V_s - V_p)}{k T_1}\right) \quad . \quad (3-4)$$

Les méthodes de mesure du potentiel plasma et de la densité électronique décrites au chapitre précédent dans le cadre d'une seule population maxwellienne d'électrons restent donc valables ici, sachant que la densité totale d'électrons est environ égale à la densité d'électrons de la première population :

$$n_e \approx n_1 \quad . \quad (3-5)$$

Pour déterminer n_2 , T_1 et T_2 , nous avons été amenés à utiliser une interpolation de la courbe $|I_e(V_s)|$ par une fonction du type :

$$F(V_s) = A_1 \exp\left(\frac{V_s - V_p}{T_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{V_s - V_p}{T_2}\right) \quad (3-6)$$

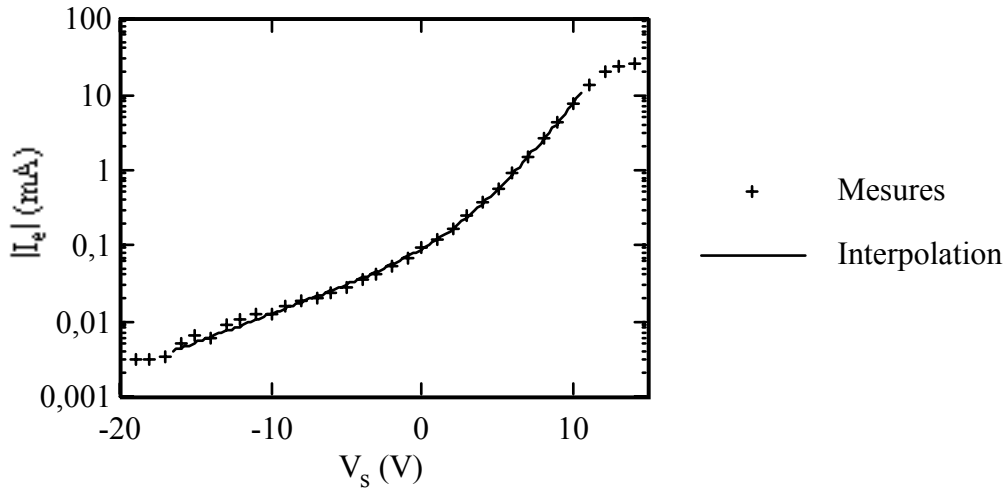


Figure 3-10 Interpolation de la courbe $|I_e(V_s)|$ mesurée en plasma d'azote (0,2 Pa et 1500 W) par la fonction $F(V_s)$. Pour plus de lisibilité, seul un point de mesure sur deux a été représenté.

Le potentiel plasma V_p étant déjà connu, l'interpolation nous donne T_1 et T_2 en eV ainsi que les valeurs de A_1 et A_2 . Connaissant n_1 , on en déduit n_2 par la relation :

$$n_2 = \frac{A_2}{A_1} \frac{n_1 \sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} \quad (3-7)$$

Un exemple d'interpolation de la courbe $|I_e(V_s)|$ est donné sur la figure 3-10, pour un plasma d'azote à 0,2 Pa et 1500 W. Les incertitudes sur les mesures de n_2 , T_1 et T_2 proviennent essentiellement du choix des zones d'interpolation pour $I_i(V_s)$ et pour $F(V_s)$. Elles sont données dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 Incertitudes sur la détermination de n_1 , n_2 , T_1 et T_2 par les mesures de sonde simple.

Paramètres	Incertitudes
n_1	15%
n_2	50%
T_1	10%
T_2	30%

1.3.2 Les mesures de sonde double

Dans le cas des caractéristiques de sonde double, la détermination du courant ionique n'est bien sûr pas influencée par la présence de la seconde population. Par contre, la détermination de la température électronique devient erronée. Nous avons déjà vu précédemment que la température mesurée en sonde double (T_{SD}) par la méthode de Burrows décrite au chapitre 2 donne une valeur de température comprise entre T_1 et T_2 , plus ou moins proche de T_1 ou de T_2 suivant la valeur de $V_p - V_f$. Nous proposons ici de déterminer T_{SD} dans le cas d'une fdee double maxwellienne, en fonction de $V_p - V_f$, n_1 , n_2 , T_1 et T_2 , pour illustrer de manière concrète le raisonnement qualitatif précédent. Le calcul que nous avons réalisé, basé sur le modèle de la résistance équivalente [JOHNSON], est détaillé en annexe D. Le résultat que nous avons obtenu est le suivant :

$$T_{SD} = T_1 \times \frac{1 + \frac{\delta}{\sqrt{\theta}} \exp \left[(1 - \theta) \frac{e(V_p - V_f)}{kT_1} \right]}{1 + \delta \sqrt{\theta} \exp \left[(1 - \theta) \frac{e(V_p - V_f)}{kT_1} \right]} \quad (3-8)$$

où δ et θ sont définis par :

$$\delta = \frac{n_2}{n_1} \quad (3-9)$$

et

$$\theta = \frac{T_1}{T_2} . \quad (3-10)$$

Les variables δ et θ sont sans dimension et ont des valeurs comprises entre 0 et 1.

En utilisant l'équation 3-8, on peut calculer la valeur théorique de T_{SD} à partir des grandeurs mesurées en sonde simple. Sur la figure 3-11, par exemple, nous avons représenté les températures T_{SD} mesurée et T_{SD} théorique en fonction de la pression dans un plasma d'azote à 1500 W. Les valeurs de T_{SD} théorique ont été calculées à partir de l'équation 3-8 en utilisant les grandeurs ($V_p - V_f$, n_1 , n_2 , T_1 et T_2) mesurées en sonde simple dans les mêmes

conditions. Comme le montre la figure 3-11, elles sont en bonne accord avec les valeurs expérimentales de T_{SD} : l'équation 3-8 nous permet d'expliquer quantitativement l'évolution de T_{SD} avec $V_p - V_f$.

Nous pouvons donc conclure que, **dans le cas d'une double population maxwellienne d'électrons, les mesures de sonde double ne permettent pas d'obtenir de renseignements sur les températures respectives des deux populations.** La seule information que nous pouvons *a priori* déduire des mesures de sonde double est le courant ionique. Cependant, comme nous l'avons dit au chapitre 2, l'approximation linéaire du courant ionique utilisée dans la méthode de Burrows introduit une surestimation non négligeable de la valeur de I_{isat} (de l'ordre de 20%). Pour ces raisons, dans la suite du chapitre, nous avons choisi de présenter uniquement les résultats obtenus en sonde simple.

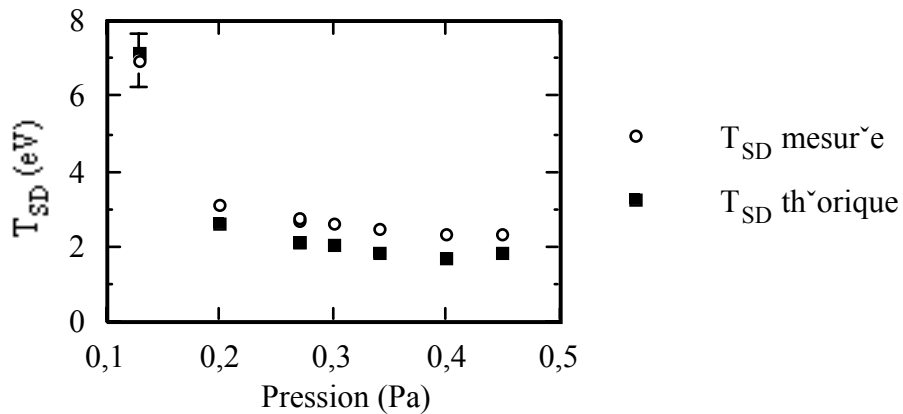


Figure 3-11 Températures électroniques T_{SD} mesurée en sonde double et T_{SD} théorique calculée à partir de l'équation 3-8 (plasma d'azote à 1500 W).

1.3.3 L'énergie des ions arrivant sur le substrat

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, à nos pressions de travail, les ions ne subissent pas de collisions dans la gaine et par conséquent ils arrivent sur la surface (la sonde ou le substrat) avec une énergie correspondant à la différence de potentiel entre le volume du plasma et la surface considérée : $e(V_p - V_f)$. Cependant, il faut prendre garde que le potentiel flottant mesuré avec une sonde cylindrique n'est pas le même que celui d'une surface plane telle que le substrat. Comme nous allons le voir dans ce paragraphe, la différence entre les potentiels flottants est minime dans le cas d'une fdee maxwellienne (inférieure à quelques %) mais elle peut devenir conséquente dans le cas d'une double population d'électrons (jusqu'à 25%).

Dans tout ce paragraphe, on considère que le plasma est constitué d'une seule espèce d'ions, de masse m_i . Dans le cas d'une double population d'électrons, le critère de Bohm nous permet de déterminer le potentiel de lisière de gaine, V_g (voir annexe A). Ce dernier vérifie l'équation réduite :

$$(2y-1) \exp(-y) + (2\theta y-1) \delta \exp(-\theta y) = 0 \quad (3-11)$$

où y est une variable sans dimension définie par :

$$y = \frac{e(V_p - V_g)}{kT_i} \quad (3-12)$$

et δ et θ ont été définis précédemment (équation 3-9 et 3-10). Les solutions de l'équation 3-11 ont été calculées numériquement et sont représentées sur la figure 3-12 en fonction des valeurs de δ et de θ . Pour $\delta = 0$ on retrouve le résultat bien connu pour une seule population maxwellienne d'électrons (voir annexe A) :

$$V_p - V_g = \frac{kT_e}{2e} \quad (3-13)$$

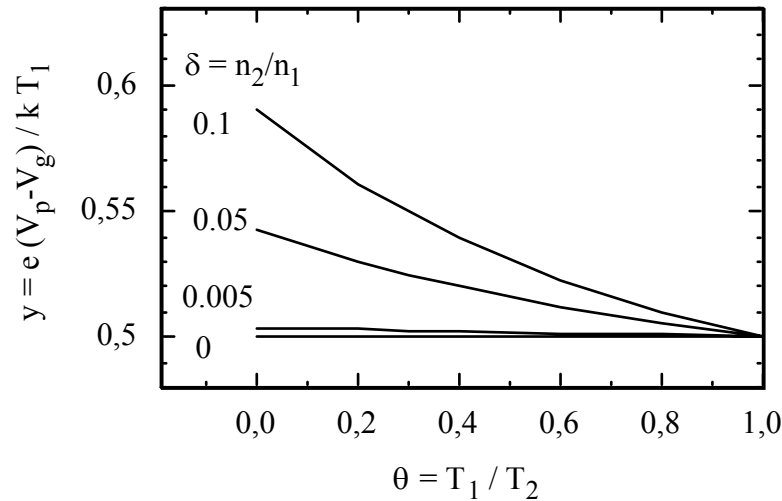


Figure 3-12 Solutions de l'équation 3-11 en fonction des valeurs de δ et de θ .

On constate par ailleurs que dans toute l'étude que nous avons menée (§ 1.4 à 1.6), le critère de Bohm décrit par l'équation 3-13 reste valable à 10% près. En effet, dans toutes les conditions expérimentales étudiées, δ et θ restent respectivement inférieur à 0,08 et supérieur à 0,2 et l'on peut voir sur la figure 3-13 que y ne dépasse pas 0,55 pour ces valeurs.

En égalant les courants électronique et ionique arrivant sur la sonde, on trouve ensuite une expression reliant le potentiel flottant au potentiel de lisière de gaine. **Pour une sonde cylindrique**, on obtient l'équation réduite suivante (voir annexe A) :

$$\exp(-z) + \frac{\delta}{\sqrt{\theta}} \exp(-\theta z) = \sqrt{\frac{5,44 m_e}{m_i}} (\exp(-y) + \delta \exp(-\theta y)) \sqrt{y} a \left(\frac{z}{2y} \right)^b \quad (3-14)$$

où z est une variable sans dimension définie par :

$$z = \frac{e(V_p - V_f)}{kT_1} \quad (3-15)$$

et a et b sont les paramètres déterminés par interpolation du courant ionique (§ 1.2.1 et équation 2-5a). L'équation 3-14 peut être résolue numériquement en utilisant les valeurs de y calculées précédemment (figure 3-12). Nous avons représenté les solutions de cette équation sur la figure 3-13 en fonction des valeurs de δ et de θ , pour un plasma d'azote composé uniquement d'ions N_2^+ . Les valeurs que nous avons choisies pour les paramètres a et b sont respectivement 1,2 et 0,42 (§ 1.2.1).

On peut de la même manière obtenir une expression reliant le potentiel flottant au potentiel de lisière de gaine dans le cas d'une sonde plane (ou du substrat). Les calculs sont détaillés en annexe A. Sur la figure 3-14, nous avons représenté le rapport de $V_p - V_f$ calculé en

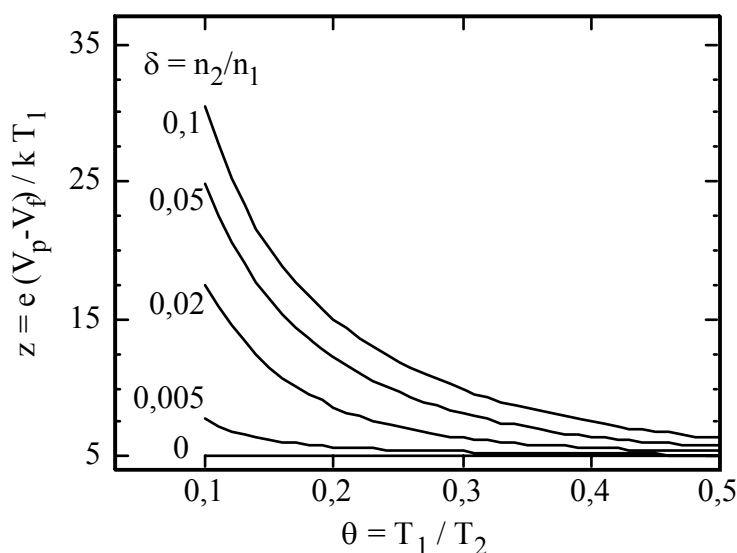


Figure 3-13 Solutions de l'équation 3-14 en fonction des valeurs de δ et de θ , pour un plasma contenant uniquement des ions N_2^+ ($a=1,2$ et $b=0,42$).

géométrie plane sur $V_p - V_f$ calculé en géométrie cylindrique pour différentes valeurs de δ et de θ . Ce rapport représente le facteur par lequel il faudrait multiplier $V_p - V_f$ mesuré en sonde cylindrique pour obtenir l'énergie des ions arrivant sur le substrat plan. On peut remarquer que dans le cas d'une population maxwellienne d'électrons ($\delta = 0$), la différence entre les deux valeurs de $V_p - V_f$ ne dépasse pas 2%. Par contre, **dans le cas où une seconde population d'électrons est présente, l'énergie des ions arrivant sur le substrat peut être 25% supérieure à l'énergie $e(V_p - V_f)$ mesurée avec la sonde.** Dans la suite de l'étude, nous avons donc tenu compte de cette correction, lorsqu'elle n'était pas négligeable, pour représenter directement l'énergie des ions arrivant sur le substrat. En effet, la valeur de celle-ci est intéressante pour comprendre l'influence des ions lors du dépôt. En pratique, nous avons

utilisé cette correction uniquement dans le cas des plasmas azote car, dans les autres cas (azote+silane ou ammoniac), elle était négligeable ($< 2\%$).

En résumé, la présence de la seconde population d'électrons n'influe pas sur la détermination du potentiel plasma (V_p) ni sur celle de la densité électronique ($n_e \approx n_1$) en sonde simple. Connaissant ces deux paramètres, nous pouvons alors déterminer, par interpolation de la courbe $|I_e(V_s)|$, les autres paramètres du plasma : n_2 , T_1 et T_2 . Par contre, les mesures de sonde double se sont avérées inefficaces pour obtenir des renseignements sur les températures T_1 et T_2 . Enfin, nous avons montré que la présence d'électrons rapides pouvait induire une différence notable entre l'énergie des ions arrivant sur le substrat et l'énergie $e(V_p - V_f)$ mesurée avec la sonde simple : la première peut être jusqu'à 25% supérieure à la seconde.

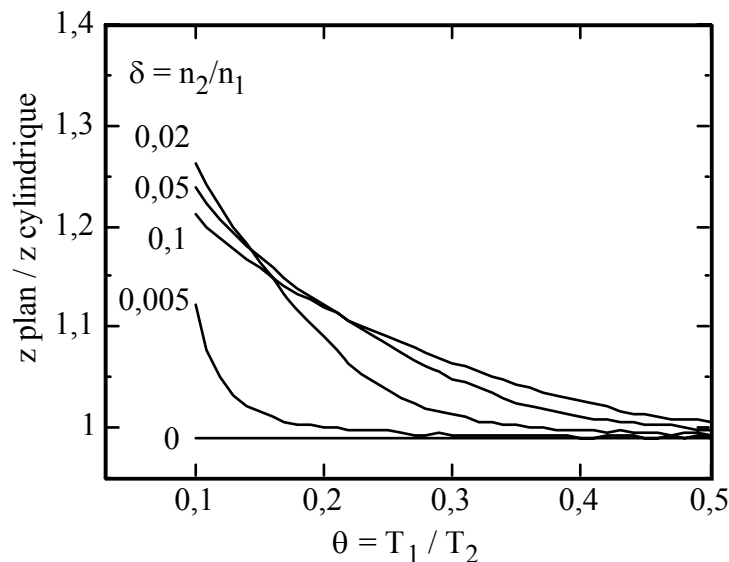


Figure 3-14 Rapports des valeurs de $(V_p - V_f)$ calculées en géométrie plane et en géométrie cylindrique pour différentes valeurs de δ et de θ , pour un plasma contenant uniquement des ions N_2^+ ($a=1,2$ et $b=0,42$).

1.4 L'étude du plasma azote

1.4.1 L'influence de la pression sur les paramètres du plasma

La figure 3-15 représente l'évolution des températures et des densités des deux populations d'électrons en fonction de la pression pour un plasma d'azote à 1500 W. La décroissance de la température électronique lorsque la pression augmente a été observée en plasma ECR et DECR d'argon par différents auteurs [BOWDEN, GORBATKIN, PICHOT]. En supposant que les électrons sont chauffés par le champ électrique transverse des micro-ondes, Uhm *et al.* ont obtenu une expression théorique de la température électronique en fonction de la pression (p) [UHM] :

$$T_e = \alpha + \beta p^{-1/2} . \quad (3-16)$$

Dans notre cas, la relation 3-16 est vérifiée pour la température T_1 , compte tenu des barres d'erreurs, pour $\alpha = 0,2$ et $\beta = 0,66$ (la température T_e étant exprimée en eV et la pression p en Pa). La température T_2 décroît très rapidement lorsque la pression augmente, cependant la précision des mesures ne nous permet pas de faire une interpolation avec l'équation 3-16.

La densité d'ions, qui est pratiquement égale à la densité n_1 , augmente faiblement avec la pression de $4,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à $0,13 \text{ Pa}$ jusqu'à $6,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à $0,4 \text{ Pa}$. La densité d'électrons rapides n_2 reste relativement faible, de l'ordre de $1-2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, sur toute la gamme de pression étudiée.

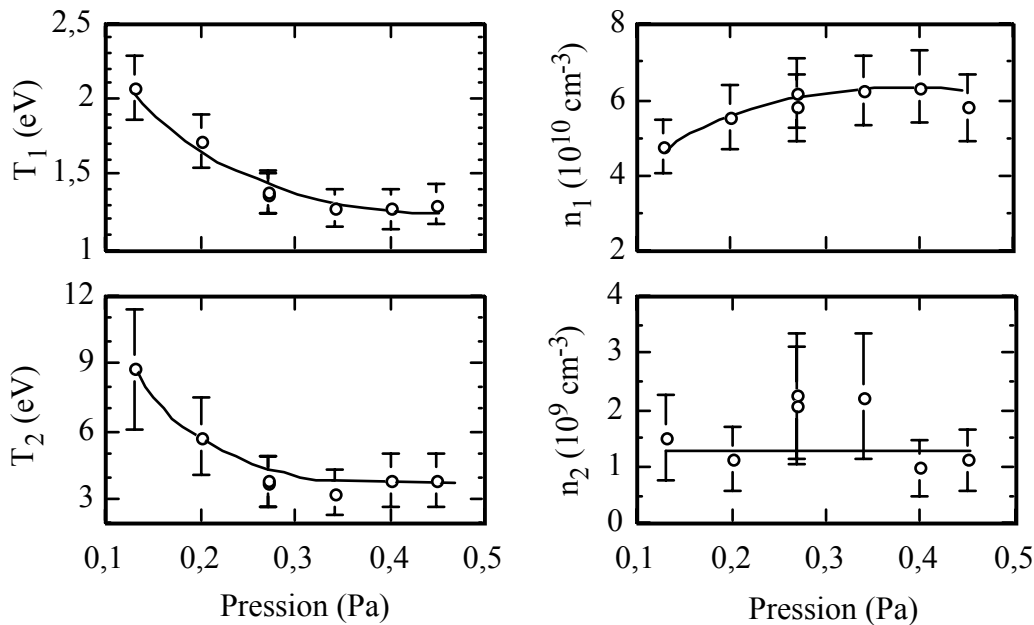


Figure 3-15 Evolution des températures et des densités des deux populations d'électrons en fonction de la pression pour un plasma d'azote à 1500 W.

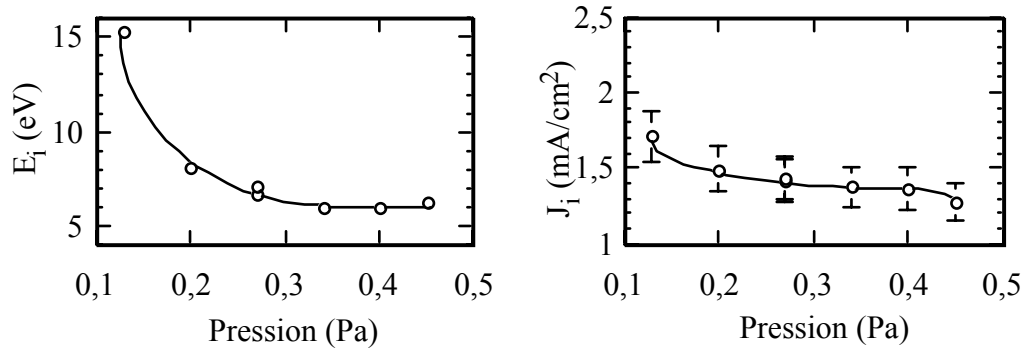


Figure 3-16 Evolution de l'énergie des ions (E_i) et de la densité de courant ionique (J_i) en fonction de la pression pour un plasma d'azote à 1500 W.

L'énergie des ions incidents (E_i) diminue brusquement lorsque la pression passe de 0,13 à 0,27 Pa puis reste sensiblement constante autour de 6 eV pour les pressions plus élevées (figure 3-16). La densité de courant ionique J_i est sensiblement constante pour les pressions comprises entre 0,2 et 0,4 Pa. J_i est calculé en divisant la valeur de I_{isat} (voir équation 2-5c) par la surface de la sonde ($A=0,157 \text{ cm}^2$). Pour les pressions plus faibles, la densité ionique diminue légèrement (voir figure 3-15) mais la vitesse des ions augmente fortement (voir figure 3-16). Cela entraîne une légère augmentation de J_i de $1,5 \text{ mA/cm}^2$ à $0,2 \text{ Pa}$ jusqu'à $1,7 \text{ mA/cm}^2$ à $0,13 \text{ Pa}$. Au delà de $0,4 \text{ Pa}$, J_i semble décroître. En réalité, pour des pressions plus élevées on s'attend à une forte diminution de J_i et également de n_i du fait de la perte d'efficacité du confinement magnétique à ces pressions. Cependant nos conditions expérimentales ne nous ont pas permis de le vérifier.

Dans le paragraphe suivant, nous avons fixé la pression à 0,3 Pa pour étudier l'influence de la puissance micro-onde. D'après les figures 3-15 et 3-16, on peut dire que cette pression de travail, qui correspond au point de fonctionnement du réacteur pour le dépôt de nitrure de silicium, permet d'obtenir un plasma où l'énergie des ions est faible et le courant ionique et la densité ionique sont élevés.

1.4.2 L'influence de la puissance micro-onde sur les paramètres du plasma

Différents auteurs ont rapporté une augmentation de la température électronique avec la puissance micro-onde absorbée, en plasma d'argon ECR [GORBATKIN, WENG] et DECR [LAGARDE97]. Cependant, dans notre cas, la loi de variation de T_e avec la puissance micro-onde semble plus compliquée. Pour les puissances inférieures à 1100 W, T_e augmente effectivement avec la puissance, mais, lorsque la puissance augmente au delà de 1100 W, T_e a plutôt tendance à diminuer (figure 3-17). Ce changement de comportement à 1100 W peut s'expliquer à partir de l'évolution de n_i en fonction de la puissance. En effet, on peut

remarquer que n_1 augmente lentement avec la puissance jusqu'à 1100 W puis sature à une valeur ($6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) proche de la densité critique de propagation des micro-ondes en volume ($n_{cr} = 7,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à 2,45 GHz) qui a été définie au chapitre 1 (équation 1-32). Ce comportement de la densité ionique avec la puissance micro-onde a déjà été observée en plasma DECR d'argon par Pichot *et al.* ainsi que par Lagarde *et al.* [PICHOT, LAGARDE]. Lorsque la densité ionique est inférieure à n_{cr} , les micro-ondes peuvent se propager dans le plasma et T_1 croît avec la puissance injectée. Lorsque la densité ionique atteint la densité critique, les micro-ondes ne peuvent plus se propager : l'énergie se dissipe alors par d'autres mécanismes d'absorption (voir chapitre 1) et la température électronique se comporte alors différemment avec la puissance. Cependant, il est délicat d'expliquer plus en détail les évolutions observées et cela pour deux raisons. Tout d'abord, on ne connaît que la puissance micro-onde fournie par le générateur et il n'est pas évident que la puissance réellement injectée dans le plasma soit proportionnelle à la puissance fournie. De plus, comme nous l'avons dit au chapitre 1, les mécanismes d'absorption de l'énergie par les électrons dans les réacteurs ECR et DECR ne sont pas bien connus à ce jour.

La température des électrons rapides ne semble pas varier lorsque l'on augmente la puissance, mais il convient de rester prudent compte tenu de la précision des mesures. Par contre, la densité d'électrons rapides augmente fortement avec la puissance micro-onde tant que la densité ionique reste inférieure à la densité critique ($n_1 < n_{cr}$) et reste relativement élevée pour les puissances plus élevées.

Les deux régimes que nous avons définis précédemment se retrouvent sur l'évolution de l'énergie et de la densité de courant ioniques en fonction de la puissance micro-onde (figure 3-

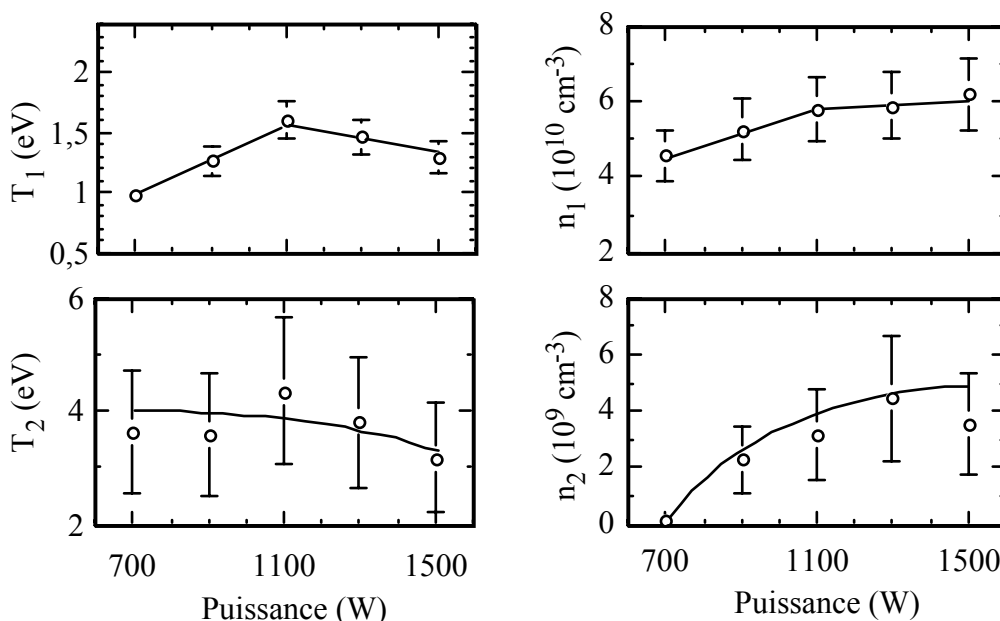


Figure 3-17 Evolution des températures et des densités des deux populations d'électrons en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma d'azote à 0,3 Pa.

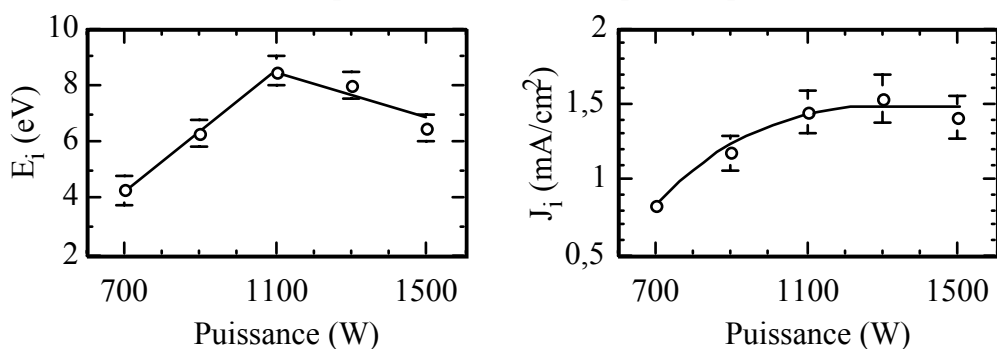


Figure 3-18 Evolution de l'énergie des ions (E_i) de la densité de courant ionique (J_i) en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma d'azote à 0,3 Pa.

18). E_i et J_i croissent avec la puissance micro-onde jusqu'à 1100 W puis J_i sature à $1,5 \text{ mA/cm}^2$ et E_i diminue. Il est intéressant de remarquer que sur toute la gamme de puissance étudiée, l'énergie des ions reste inférieure à 9 eV.

Dans le **plasma DECR d'azote**, la pression a un effet peu prononcé sur la densité ionique (n_i) et sur la densité de courant ionique (J_i). Par contre, lorsque la pression diminue, on constate une forte augmentation des températures électroniques (T_1 et T_2) et de l'énergie des ions (E_i), en accord avec les variations rapportées dans la littérature. En faisant varier la puissance micro-onde, nous avons pu définir deux régimes : à basse puissance ($< 1100 \text{ W}$), la densité électronique croît linéairement avec la puissance ; à haute puissance ($> 1100 \text{ W}$), la densité électronique atteint la densité critique de propagation des micro-ondes et reste sensiblement constante.

Au point de fonctionnement du réacteur pour le dépôt de nitrure de silicium (1500 W et 0,3 Pa), on obtient une densité ionique de $6,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, une densité de courant ionique J_i de $1,4 \text{ mA/cm}^2$ et les ions incidents ont une énergie de 6,5 eV. Dans ces conditions, les températures T_1 et T_2 valent respectivement 1,3 et 3 eV et le rapport n_1 / n_2 vaut 18.

1.5 L'étude du plasma ammoniac

1.5.1 L'influence des ions négatifs

Dans l'analyse du plasma par sonde de Langmuir telle que nous l'avons menée jusqu'ici, nous avons supposé que le plasma était composé essentiellement d'ions positifs. Cela est effectivement justifié pour des gaz électropositifs tels que l'argon ou l'azote. Par contre, dans le cas des plasmas d'ammoniac ou de azote+silane (§ 1.6), la présence d'ions négatifs dans le plasma n'est pas exclue.

Ces ions sont collectés par la sonde pour les tensions supérieures au potentiel plasma, c'est-à-dire dans la partie de saturation électronique de la caractéristique. Pour que le courant d'ions négatifs ait une influence sur le courant de saturation électronique, il faudrait que la densité d'ions négatifs (n_-) soit très supérieure à la densité d'électrons (n_e), ce qui est improbable dans ce type de plasma. Par exemple, pour que le courant d'ions négatifs soit égal à un dixième du courant de saturation électronique, il faudrait que :

$$n_- \approx \sqrt{\frac{T_e m_i}{T_- m_e}} \frac{n_e}{10} \quad (3-17)$$

soit, dans le cas d'ions H^- en supposant qu'ils aient une température voisine de celle des électrons :

$$n_- \approx 3 n_e . \quad (3-18)$$

La présence d'ions négatifs en de telles proportions dans le plasma peut être exclue car elle entraînerait une réduction notable du courant d'ions positifs ; une telle réduction n'a été observée dans aucun des gaz étudiés.

Bien qu'en faible quantité, ces ions négatifs peuvent cependant avoir une influence sur le potentiel de lisière de gaine V_g . Cependant, Ameniya *et al.* ont montré que l'effet des ions négatifs sur V_g est négligeable (< 20%) lorsque leur densité est inférieure à la densité d'électrons ($n_- < n_e$), et leur température inférieure à un dixième de la température électronique ($T_e > 10 T_-$) [AMENIYA], ce qui semble raisonnable dans notre cas.

Nous pouvons donc conclure que, **bien que la présence d'ions négatifs dans le plasma ne soit pas exclue, leur influence reste négligeable dans nos conditions.**

1.5.2 Comparaison avec le plasma d'azote

La figure 3-19 présente l'évolution des températures et des densités des deux populations d'électrons en fonction de la pression pour un plasma d'ammoniac à 1500 W. Malheureusement, des problèmes techniques nous ont empêchés de travailler en plasma d'ammoniac à des pressions inférieures à 0,2 Pa, ce qui limite fortement l'interprétation des résultats. En effet, entre 0,2 et 0,45 Pa, tous les paramètres représentés sur les figure 3-19 et 3-20 semblent constants. Il est cependant intéressant de comparer les valeurs obtenues ici avec celles mesurées en plasma d'azote. On s'aperçoit effectivement que la température des électrons lents est plus faible dans le cas de l'ammoniac (1 à 1,3 eV) que dans le cas de l'azote (1,3 à 2 eV). Ceci peut s'expliquer par le fait que les seuils de réactions d'ionisation et de dissociation sont faibles dans le cas de l'ammoniac (le potentiel d'ionisation de NH_3 est de 10,2 eV contre 15,6 eV pour N_2). Ainsi, l'équilibre entre la création d'ions par impact électronique et la destruction d'ions par diffusion aux parois est atteint pour des énergies électroniques plus faibles. Ce bilan implique également que l'énergie des ions arrivant sur le substrat soit plus faible, puisque cette énergie est liée à la température des électrons via le potentiel de gaine. Cela est effectivement vérifié sur la figure 3-20 qui montre que E_i ne dépasse pas 5 eV dans les plasmas d'ammoniac alors qu'elle est de l'ordre de 7 eV dans les plasmas d'azote (voir figure 3-16). Par ailleurs, la densité des électrons rapides est 10 à 20 fois plus faible dans les plasmas d'ammoniac. Cela peut s'expliquer soit par un meilleur confinement des électrons rapides, soit par une fréquence de collision inélastique plus élevée dans le cas de l'ammoniac.

Les remarques que nous avons faites sur les figures 3-19 et 3-20 ont également été confirmées par une étude en fonction de la puissance micro-onde.

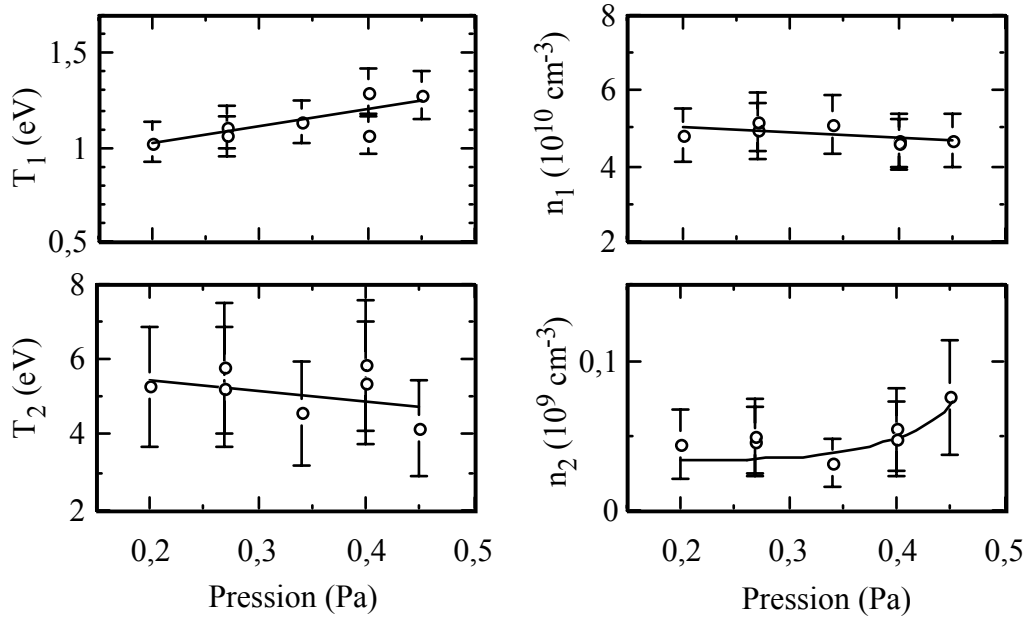


Figure 3-19 Evolution des températures et des densités des deux populations d'électrons en fonction de la pression pour un plasma d'ammoniac à 1500 W.

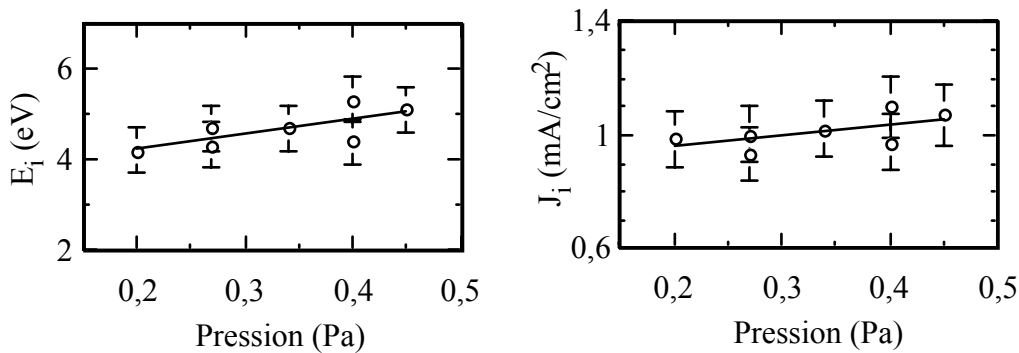


Figure 3-20 Evolution de l'énergie des ions (E_i) de la densité de courant ionique (J_i) en fonction de la pression pour un plasma d'ammoniac à 1500 W.

Dans ce paragraphe, nous avons montré que les ions négatifs présents dans les plasmas ammoniac et azote+silane ont une influence négligeable sur les caractéristiques de sonde simple et sur le potentiel de lisière de gaine (V_g). Par ailleurs, l'étude du **plasma ammoniac** a révélé que ce plasma est moins dense que le plasma d'azote et que la température électronique et l'énergie des ions sont plus faibles dans le cas de l'ammoniac. Pour une puissance de 1500 W et une pression de 0,3 Pa, on obtient une densité ionique de $4,6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, une densité de courant ionique J_i de 1 mA/cm^2 et les ions incidents ont une énergie de 4,4 eV. Dans ces conditions, les températures T_1 et T_2 valent respectivement 1 et 5,5 eV et le rapport n_1 / n_2 vaut 92.

1.6 L'étude du plasma de dépôt : azote + silane

L'objet de ce paragraphe est l'étude, en sonde simple, du plasma utilisé pour le dépôt de nitrure de silicium (plasma azote+silane) et la corrélation avec les propriétés du film mince déposé. **Le rapport de débit ($R_N = N_2/SiH_4$) qui a été choisi pour cette étude est de 19.** Ce rapport a été optimisé au cours d'une précédente étude ; il permet l'obtention d'un film de nitrure de silicium présentant de bonnes qualités physico-chimiques et électriques [SITBON]. Après une brève présentation des résultats obtenus en sonde simple, en comparaison avec les mesures en plasma d'azote pur, nous essayerons de corréler ces résultats avec les propriétés du film (indice de réfraction et vitesse de dépôt).

1.6.1 L'évolution du plasma en fonction de la puissance et de la pression

Les figures 3-21 et 3-22 représentent l'évolution des différents paramètres du plasma en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma azote+silane à 0,3 Pa. Nous pouvons remarquer que les variations de T_1 , n_1 , J_1 et de l'énergie des ions sont très comparables à celles mesurées en plasma d'azote pur (voir figures 3-17 et 3-18). Cependant, en plasma d'azote+silane, la température des électrons lents est plus élevée et leur densité est plus faible qu'en plasma d'azote pur. L'ajout de silane dans le plasma semble, par contre, n'avoir aucune influence sur l'énergie des ions ni sur la densité de courant ionique.

Pour les puissances de 900 et 1100 W, les caractéristiques mesurées ne permettaient pas de déterminer de manière suffisamment précise la température et la densité des électrons rapides, c'est pourquoi nous n'avons représenté sur la figure 3-22 que les puissances extrêmes. Par conséquent, il est délicat de comparer les paramètres de la population d'électrons rapides entre le plasma azote+silane et azote pur. On peut simplement remarquer que pour les puissances élevées (≥ 1300 W), les valeurs de température et de densité mesurées (T_2 et n_2) sont du même ordre de grandeur dans les deux cas.

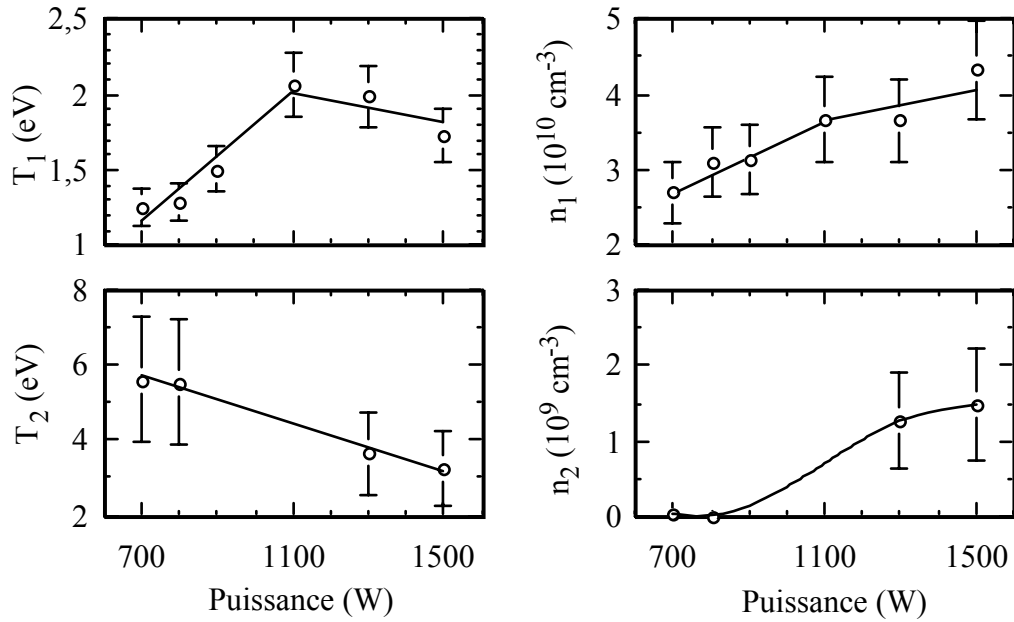


Figure 3-21 Evolution des températures et des densités des deux populations d'électrons en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma azote+silane à 0,3 Pa.

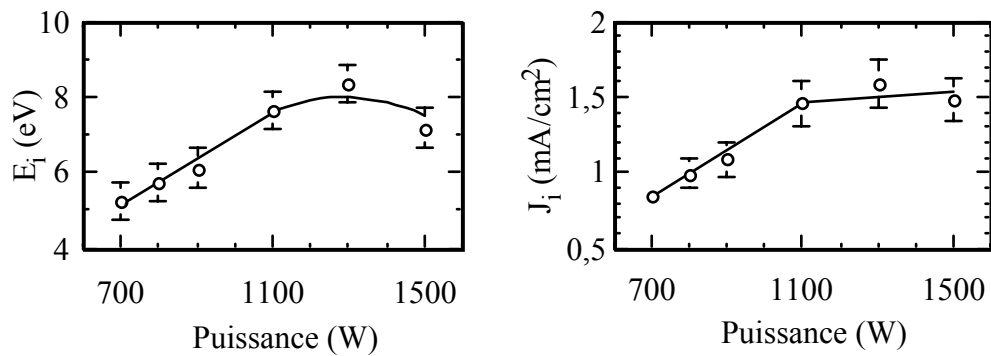


Figure 3-22 Evolution de l'énergie des ions (E_i) de la densité de courant ionique (J_i) en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma azote+silane à 0,3 Pa.

En ce qui concerne l'évolution du plasma azote+silane en fonction de la pression (figures 3-23 et 3-24), on peut noter des différences importantes par rapport au plasma d'azote pur. Dans le cas du plasma azote+silane, la température des électrons lents ainsi que l'énergie des ions présentent un maximum en fonction de la pression alors que, en plasma d'azote, ces deux paramètres sont des fonctions décroissantes de la pression (§ 1.4). En fait, de 0,2 à 0,4 Pa, les évolutions sont semblables dans les deux cas et c'est pour les faibles pressions ($< 0,2$ Pa) qu'une différence apparaît lorsque l'on ajoute du silane dans le plasma. Remarquons que ce point singulier à 0,1 Pa apparaît sur presque toutes les autres courbes (T_2 , n_2 et J_i) ; seule la densité ionique reste constante quelque soit la pression.

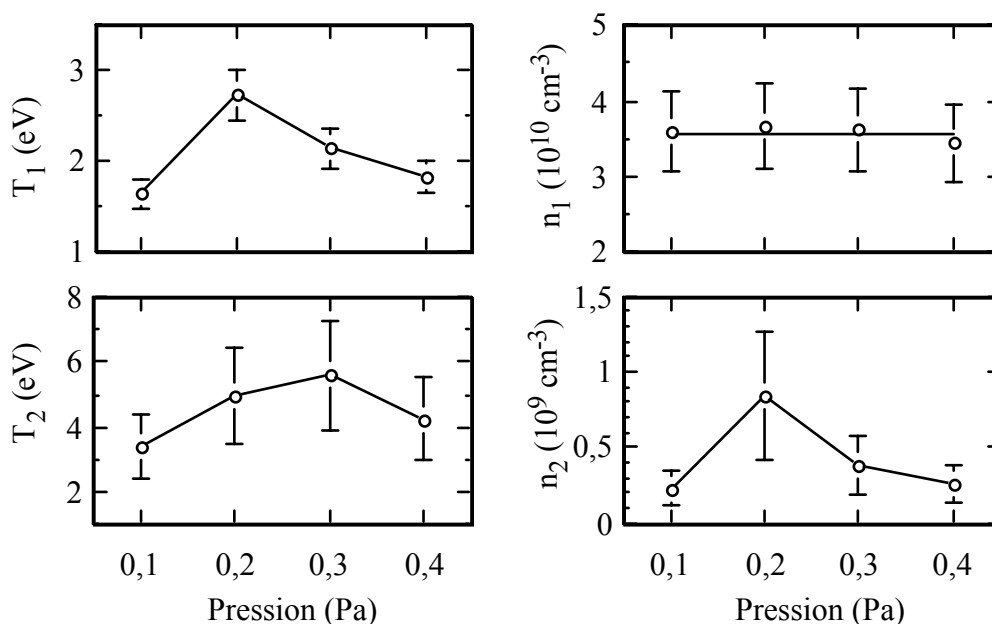


Figure 3-23 Evolution des températures et des densités des deux populations d'électrons en fonction de la pression pour un plasma azote+silane à 1500 W.

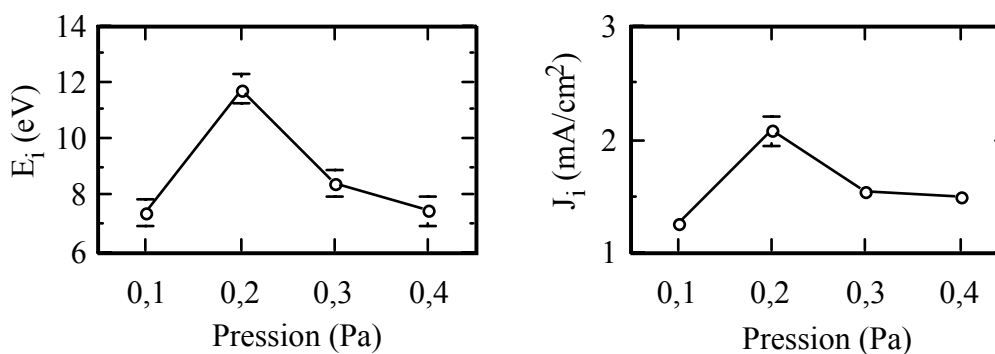


Figure 3-24 Evolution de l'énergie des ions (E_i) de la densité de courant ionique (J_i) en fonction de la pression pour un plasma azote+silane à 1500 W.

Afin d'essayer de comprendre la cause de cette évolution lorsque l'on ajoute du silane dans un plasma d'azote pur à basse pression (0,1 Pa), nous nous sommes intéressés aux fréquences de dissociation des molécules SiH_4 et N_2 . Les sections efficaces de dissociation du silane et de l'azote sont données respectivement dans [BORDAGE, p. 205] et [ITIKAWA]. Avec les valeurs des sections efficaces de dissociation, de la densité électronique et de la fdee, la fréquence de dissociation peut être calculée à partir de l'inverse du temps de réaction défini au chapitre 1 (équations 1-21 et 1-22). Pour calculer l'intégrale (équation 1-21), nous avons considéré que les sections efficaces variaient linéairement avec l'énergie des électrons pour les énergies proches du seuil de dissociation (8 eV pour le silane et 9,6 eV pour l'azote). Le

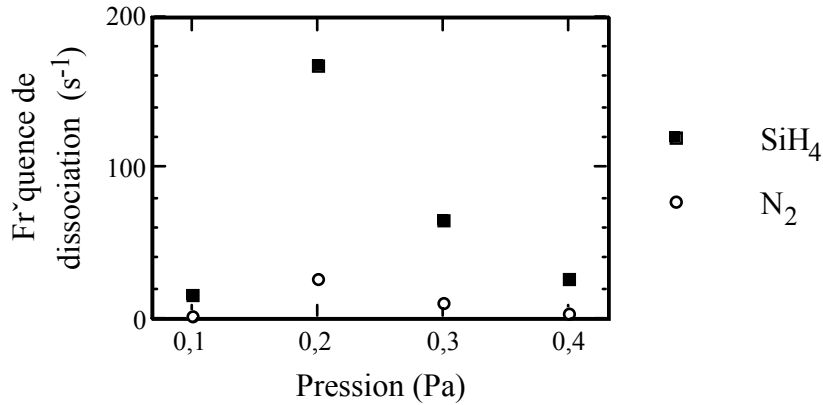


Figure 3-25 Fréquences de dissociation des molécules SiH₄ et N₂ en fonction de la pression (plasma azote+silane, 1500 W).

résultat des calculs, qui prennent en compte les deux populations d'électrons, est présenté sur la figure 3-25. Pour les pressions comprises entre 0,2 et 0,4 Pa, les fréquences de dissociation augmentent lorsque la pression diminue. Nous pouvons imaginer qu'au dessus d'une certaine fréquence, les électrons n'ont plus le temps d'acquérir suffisamment d'énergie entre deux collisions inélastiques et par conséquent leur température diminue et la fréquence de collision chute également. C'est ce que l'on observe à 0,1 Pa (figure 3-23 et 3-25) en plasma azote+silane. Le fait de ne pas retrouver le même comportement en plasma d'azote pur (figure 3-15) peut s'expliquer par le fait que la fréquence de dissociation du silane est six fois supérieure à celle de l'azote. La chute de température dans l'azote pur aura donc lieu à des pressions plus faibles.

1.6.2 Corrélation avec les propriétés du film

Dans ce paragraphe, nous avons repris les résultats de sonde obtenus en plasma azote+silane à 0,3 Pa en fonction de la puissance et nous les avons comparés aux propriétés des films de nitrure de silicium déposés dans les mêmes conditions. La vitesse de dépôt et l'indice de réfraction ont été mesurés par ellipsométrie à annulation. Nous avons choisi pour cette étude un temps de dépôt constant (40 min), ce qui correspond à des épaisseurs de 48 à 60 nm.

Sur la figure 3-26a nous avons représenté la vitesse de dépôt en fonction de différents paramètres du plasma (T_1 , T_2 et J_i). Aucune corrélation avec les autres paramètres (n_1 , n_2 , E_i) n'a pu être mise en évidence. La figure 3-26a montre qu'il existe une relation linéaire entre la vitesse de dépôt (v) et la température des électrons lents (T_1), alors que v ne semble lié ni à T_2 ni à J_i . Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la détermination de T_2 est peu

Tableau 3-3 Effet de la densité de courant ionique sur la densité et la stoechiométrie des films déposés en plasma azote+silane à 0,3 Pa.

Puissance (W)	J_i (mA/cm ²)	Densité (g/cm ³)	N / Si
800	1	2,8	1,44
1500	1,5	2,95	1,44

précise (§ 1.2.2). De plus, même s'il n'existe pas de réelle corrélation entre les deux paramètres, la vitesse de dépôt a tendance à décroître lorsque la densité de courant ionique augmente. Ceci montre que, pour la majorité d'entre eux, les ions ne participent pas au dépôt en tant que précurseurs (par incorporation directe) ou en tant que catalyseurs ('ion stitching') [RHALLABI] mais qu'ils ont plutôt un autre rôle, par exemple de densification du film par apport d'énergie en surface. Pour confirmer cela, nous avons comparé les valeurs de J_i avec la densité et la stoechiométrie des films déposés à 800 W et à 1500 W (tableau 3-3). Les valeurs de densité et de stoechiométrie des films ont été mesurées pour ces deux puissances par microanalyse nucléaire (chapitre 2, § 3) lors d'une précédente étude [SITBON]. Nous pouvons constater sur le tableau 3-3, que la densité du film augmente lorsque J_i augmente alors que la stoechiométrie du film reste constante.

La figure 3-26b montre la dépendance de l'indice de réfraction du film en fonction de la densité de courant ionique, de l'énergie des ions et de la densité ionique ($n_+ = n_1$). Il semble que l'indice de réfraction du film soit lié à la fois à la densité de courant ionique et à l'énergie des

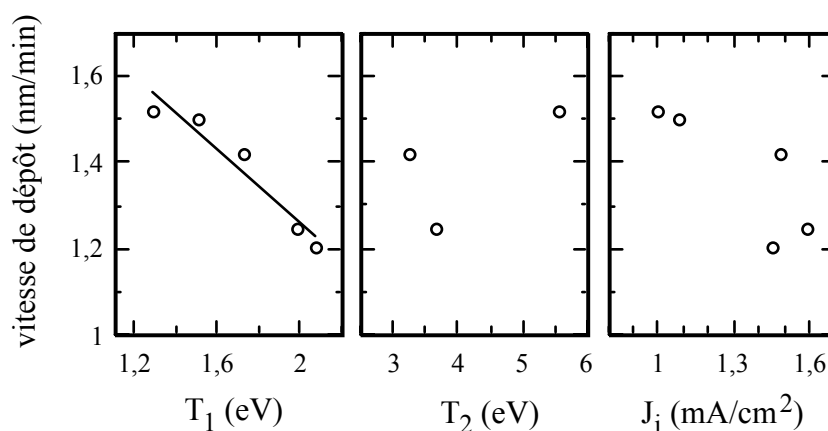


Figure 3-26a Evolution de la vitesse de dépôt en fonction des températures électroniques T_1 et T_2 et de la densité de courant ionique lorsque l'on fait varier la puissance micro-onde de 800 à 1500 W.

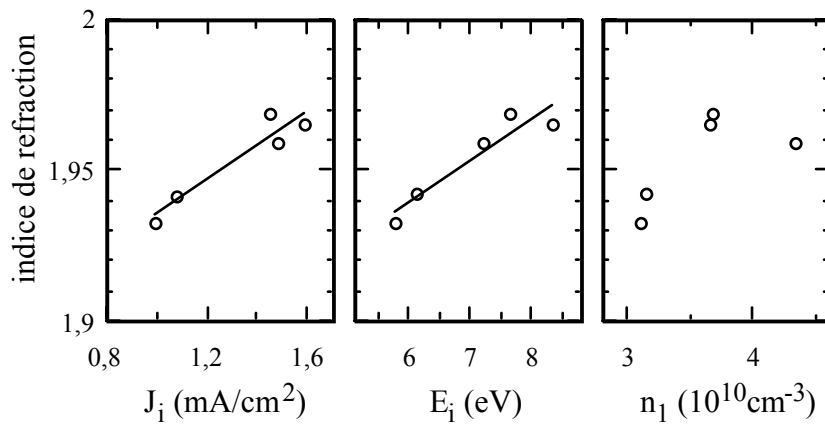


Figure 3-26b Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la densité de courant ionique, de l'énergie des ions et de la densité d'ions lorsque l'on fait varier la puissance micro-onde de 800 à 1500 W.

ions, c'est à dire à l'intensité du bombardement ionique. Cependant, divers paramètres peuvent influencer la valeur de l'indice de réfraction (la densité, la stoechiométrie et la contamination) et d'autres études sont nécessaires pour mieux comprendre le rôle des ions lors du dépôt de nitrure de silicium DECR. Nous reviendrons sur ce point important dans le paragraphe 2.

En résumé, les évolutions du plasma de dépôt (azote+silane) en fonction de la puissance sont similaires à celles observées en plasma d'azote pur (§ 1.4). Par contre, en fonction de la pression, des différences de comportement apparaissent entre les deux plasmas et sont sans doute liées aux différences de sections efficaces de dissociation entre l'azote et le silane.

Pour une puissance de 1500 W et une pression de 0,3 Pa, on obtient une densité ionique de $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, une densité de courant ionique J_i de $1,5 \text{ mA/cm}^2$ et les ions incidents ont une énergie de 7,8 eV. Dans ces conditions, les températures T_1 et T_2 valent respectivement 1,9 et 4,4 eV et le rapport n_1 / n_2 vaut 44.

La vitesse de dépôt du film mince semble d'avantage corrélée à la température des électrons lents qu'à la densité de courant ionique ; par contre l'indice optique du film est corrélé à la fois et dans le même sens à la densité de courant ionique et à l'énergie des ions incidents, c'est-à-dire à l'intensité du bombardement ionique. Cette étude montre que l'effet des ions sur le dépôt du nitrure de silicium DECR est essentiellement de densifier le film par apport d'énergie en surface.

2. L'observation du plasma par spectroscopie d'émission optique

2.1 L'identification des espèces présentes

Le premier renseignement que l'on peut déduire directement des spectres d'émission optique concerne la nature des différentes espèces présentes dans le plasma. Pour identifier les raies de nos spectres, nous avons procédé par comparaison entre les spectres obtenus avec différentes phases gazeuses : argon pur, silane (+argon), azote (+argon) et azote+silane (+argon). Nous avons également identifié les raies des spectres obtenus en plasma ammoniac+silane (+argon) en utilisant la même méthode. Dans tous les plasmas étudiés, nous avons volontairement ajouté 5 sccm d'argon pour pouvoir calibrer plus facilement les spectres en longueur d'onde et pour avoir une référence d'intensité entre les différents spectres. Les longueurs d'onde théoriques des raies des différentes espèces atomiques et moléculaires sont données dans plusieurs ouvrages de référence [PEARSE, STRIGANOV, ZAIDEL].

Sur la figure 3-27 nous avons représenté deux spectres obtenus respectivement en plasma azote+silane (a) et ammoniac+silane (b). Nous avons pu identifier les mêmes espèces dans les deux cas, mais avec des intensités de raies très différentes. Dans le tableau 3-4, nous

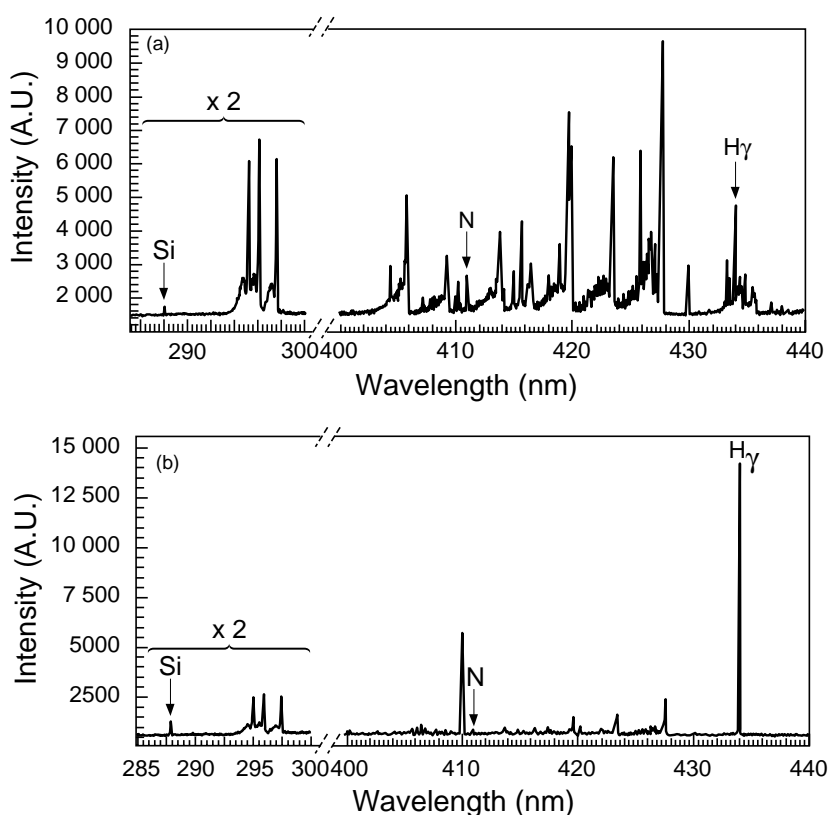


Figure 3-27 Spectres d'émission optique obtenus en plasma azote+silane (a) et ammoniac+silane (b), avec les paramètres suivants : $R_N=9$, 1500 W et 0,3 Pa.

avons énuméré toutes les espèces présentes dans les plasmas azote+silane ou ammoniac+silane. Pour chaque espèce, nous avons essayé de trouver une raie représentative, c'est-à-dire suffisamment intense et ne présentant pas d'interférence avec d'autres raies pour pouvoir suivre l'évolution de sa surface. Les raies choisies sont également reportées dans le tableau 3-4, dans la colonne "Raies mesurées". **Les espèces SiH et H₂** ont pu être identifiées dans nos spectres mais ne présentaient pas de raies répondant aux critères précédents. Sur la figure 3-28, nous donnons l'exemple des raies SiH à 412,8 nm et à 414,2 nm (les 2 raies les plus intenses sur notre gamme de longueur d'onde). Pour des débits de silane importants ($R_N=1$), ces 2 raies apparaissent sans ambiguïté sur le spectre mais lorsque l'on diminue le débit de silane ($R_N=19$), la raie 414,2 nm est masquée par une raie d'azote moléculaire et la raie 412,8 nm n'est plus mesurable.

Tableau 3-4 Espèces observées dans un plasma de dépôt (azote+silane ou ammoniac+silane). La colonne "Raies mesurées" indique, pour chaque espèce, la longueur d'onde que nous avons retenue pour la suite de l'étude.

Espèces	Raies observées	Raies mesurées
N ₂	<i>1er système positif</i> : 537,3 nm, 585,4 nm, 590,6 nm, 595,9 nm et 632,3 nm <i>2ème système positif</i> : 295,5 nm, 316 nm, 337,3 nm, 357,7 nm, 375,5 nm, 380,5 nm, 399,8 nm et 420 nm	380,5 nm
N ₂ ⁺	<i>1er système négatif</i> : 358,2 nm, 391,4 nm, 423,6 nm, 427,8 nm, 470,9 nm, 514,8 nm	391,4 nm
N	411 nm, 415,1 nm, 532,9 nm et 535,7 nm	411 nm
N ⁺	412,4 nm, 414,6 nm, 460,7 nm, 552,6 nm et 594 nm	460,7 nm
H ₂	597,5 nm et 602 nm	—
H	<i>Raies de Balmer</i> : H _α (656,3 nm), H _β (486,1 nm), H _γ (434 nm), H _δ (410,2 nm) et H _ε (397 nm)	410,2 nm
NH	système à 325,3 nm et à 336 nm	336 nm
Si	244,3 nm, 251,6 nm, 252,8 nm et 288,2 nm	288,2 nm
SiH	412,8 nm et 414,2 nm	—

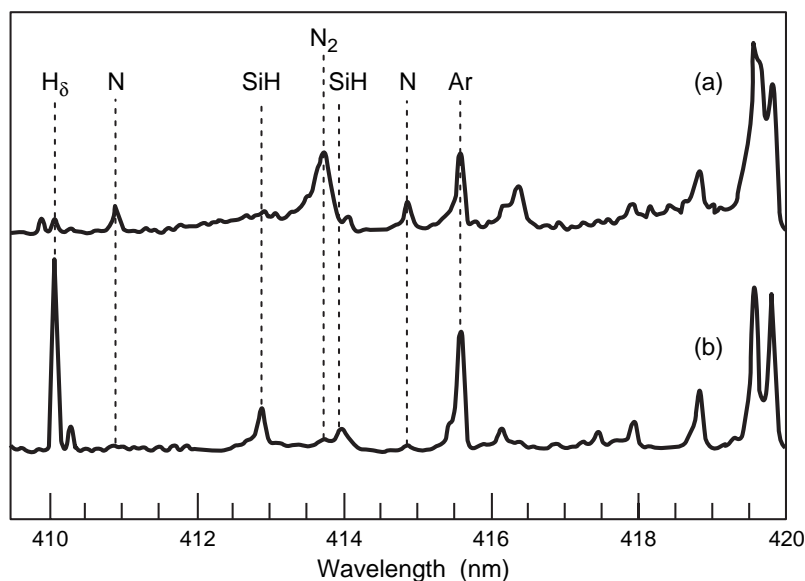


Figure 3-28 Mise en évidence de la raie SiH en plasma azote+silane, (a) $R_N=19$ et (b) $R_N=1$.

Différents auteurs ont observé **l'espèce SiN** dans des plasmas de dépôt de nitrure de silicium, à partir d'un plasma NH_3+SiH_4 en PECVD RF [NGUYEN] ou ND_3+SiH_4 en ECR [KOTECKI]. Nous avons essayé d'identifier cette espèce dans nos spectres : certaines raies coïncident avec les longueurs d'onde théoriques de l'espèce SiN (par exemple à 420,4 nm) mais d'autres raies SiN d'intensité théorique aussi élevée, telle que la raie 423,9 nm, ne sont pas visibles sur nos spectres. Par conséquent, **nous ne pouvons pas conclure quant à la présence ou à l'absence de l'espèce SiN dans le plasma.**

Certaines espèces excitées que nous avons observées sont créées par collision d'un électron énergétique avec une molécule stable (N_2 , NH_3 , SiH_4), soit par excitation électronique, soit par dissociation, soit encore par ionisation. Cependant, la plupart des espèces sont créées et excitées en plusieurs étapes, notamment en faisant intervenir les niveaux métastables qui constituent un réservoir d'énergie efficace.

Pour **la molécule d'azote**, les principales espèces excitées créées par impact électronique sur une molécule à l'état fondamental sont répertoriées dans le tableau 3-5. Les courbes de section efficace correspondantes sont données dans [ITIKAWA]. Le radical N peut également être produit par dissociation (équation 3-19) puis être excité par une seconde collision électronique (équation 3-20) :



Le seuil de dissociation de l'azote est de 9,6 eV et l'énergie nécessaire pour exciter l'azote atomique dans son état $3p^2D$ est de 13,7 eV. Les espèces N_2^{+*} et N^{+*} peuvent également

Tableau 3-5 Principales espèces excitées créées par impact électronique sur une molécule d'azote à l'état fondamental.

Produits de la réaction	Etat de l'espèce excitée	Energie *
$N_2^* + e^-$	$C^3\Pi_u$	11,03 eV <i>ES</i>
$N_2^{+*} + 2e^-$	$B^2\Sigma_u^+$	18,75 eV <i>ES</i>
$N^* + N + e^-$	$3 p' ^2D$	22,7 eV <i>PA</i>
$N^{+*} + N + 2e^-$	$3 d^3F$	56 eV <i>PA</i>

* Energie seuil (*ES*) ou potentiel d'apparition (*PA*).

être produites par des mécanismes similaires, faisant intervenir plusieurs collisions électroniques. L'espèce N_2^* est, elle aussi, susceptible d'être créée en plusieurs étapes, par l'intermédiaire de l'état métastable de l'azote moléculaire.

Pour **la molécule d'ammoniac**, la dissociation en radicaux excités par impact électronique suit des mécanismes similaires à ceux décrits précédemment. Les espèces produites par impact électronique sur NH_3 sont : N, NH, NH_2 , H et H_2 . Nous avons pu identifier toutes ces espèces dans nos spectres (tableau 3-4) à l'exception de l'espèce NH_2 . Dans des spectres obtenus par dissociation de l'ammoniac par des électrons de 100 eV, les raies NH_2 sont très peu intenses par rapport aux raies NH et ne peuvent être identifiées que par comparaison à un spectre calculé [MULLER]. Cela peut être expliqué par la faible émissivité de l'espèce NH_2 ou encore par le fait qu'elle est minoritaire par rapport à l'espèce NH qui possède une structure plus stable [NGUYEN]. Par ailleurs, les espèces ioniques excitées correspondant aux différents radicaux précédents n'ont pas pu être identifiées dans les plasmas ammoniac+silane.

La raie d'émission de NH que nous avons mesurée (tableau 3-4) correspond à l'état excité $A^3\Pi$. Celui-ci peut être créé directement par dissociation de la molécule NH_3 suivant deux réaction possibles :



Les seuils des réactions 3-21 et 3-22 sont respectivement 7,7 et 12,2 eV [MULLER].

En ce qui concerne **la molécule de silane**, les principales réactions de dissociation par impact électronique sont décrites dans le tableau 3-6. Le taux de branchement, qui représente la proportion des différents fragments en pourcentage, est également donné pour différentes valeurs de l'énergie des électrons. Par nature, les espèces SiH_2 et SiH_3 sont peu émissives

Tableau 3-6 Principaux produits des réactions de dissociation d'une molécule de silane par impact électronique.

Produits	Taux de branchement (%)		
	A	B	C
$\text{SiH}_3 + \text{H} + \text{e}^-$	13	36	40
$\text{SiH}_2 + 2\text{H} + \text{e}^-$	87	46	40
$\text{SiH} + \text{H} + \text{H}_2 + \text{e}^-$	–	11	13,8
$\text{Si} + 2\text{H} + \text{H}_2 + \text{e}^-$	–	7	6,2

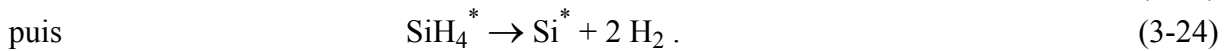
A : Valeurs obtenues pour des électrons de faibles énergies, juste au dessus du seuil de dissociation, d'après [BORDAGE].

B : Valeurs retenues pour une décharge PECVD RF de silane, d'après [KAE-NUNE].

C : Valeurs obtenues pour des électrons de 70 eV, d'après [BORDAGE].

[NGUYEN] et, par conséquent, elles ne sont pas identifiables dans des spectres contenant de nombreuses raies d'espèces différentes tels que ceux que nous avons mesurés. Les espèces ioniques relatives aux différents fragments de la molécule SiH_4 n'ont pas été identifiées, sans doute à cause de leur faible intensité d'émission. Les seules espèces que nous avons pu identifier sont Si, SiH, H et H_2 (tableau 3-4 et figure 3-28).

Selon Kampas, la raie de Si que nous avons mesurée correspond à un état excité créé par dissociation de la molécule de SiH_4 , selon les réactions [KAMPAS] :



Le seuil d'excitation pour la réaction 3-23 est de 9,5 eV [KAMPAS].

D'autres espèces ne dérivent pas directement de la dissociation des molécules stables utilisées. C'est le cas de NH pour les plasmas azote+silane et de N_2 et N_2^+ pour les plasmas ammoniac+silane. L'apparition de l'espèce NH dans les plasmas azote+silane peut être interprétée de plusieurs façons. Tout d'abord, nous pouvons penser qu'il s'agit de recombinaison en volume de l'azote atomique avec l'hydrogène atomique, que l'on sait très réactif. Nous pouvons également expliquer la présence des raies NH par la pulvérisation du nitrure de silicium déposé sur les parois du réacteur par les ions du plasma. Enfin, une dernière explication peut être la désorption de molécule NH_3 lors du dépôt, comme l'explique le modèle de dépôt par condensation développé pour la PECVD RF [SMITH].

L'apparition d'azote moléculaire dans les plasmas ammoniac+silane est sans doute due à la recombinaison en volume d'espèces azotées (N, NH ou NH_2) car la pulvérisation de N_2

provenant du nitrure de silicium est peu probable. Cependant, nous pouvons penser que les espèces N_2 proviennent de recombinaison en surface d'une espèce azotée sur un site azote.

2.2 L'étude du plasma azote+silane

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats d'une étude paramétrique en fonction de la puissance micro-onde et de la pression en plasma d'azote et en plasma de azote+silane pour trois rapports de débits différents. Les débits utilisés sont donnés dans le tableau 3-7.

Tableau 3-7 Valeurs des débits d'azote et de silane pour les quatre phases gazeuses étudiées.

	AZOTE	$R_N=19$	$R_N=9$	$R_N=4$
SiH ₄ (sccm)	0	1	2	4
N ₂ (sccm)	20	19	18	16

2.2.1 L'influence de la pression et de la puissance micro-onde

L'effet de la pression sur l'intensité des raies mesurées est montré sur la figure 3-29 pour les quatre types de plasmas étudiés (tableau 3-7) à une puissance micro-onde de 1500 W. Nous pouvons remarquer que, quel que soit le type de plasma, l'intensité des raies ioniques (N_2^+ et N^+) diminue lorsque la pression augmente. L'augmentation de la pression entraîne une diminution du libre parcours moyen des électrons et par conséquent une diminution de l'énergie des électrons. Cette évolution a en effet été confirmée par les mesures de sonde de Langmuir en plasma d'azote (§ 1.4.1) et peut expliquer la diminution du nombre d'espèces ionisées excitées dans le plasma.

L'intensité de la raie Si a également tendance à diminuer lorsque la pression augmente, indépendamment de la quantité de silane introduite ($R_N=4, 9$ ou 19), et l'explication précédente reste valable. Par contre, dans le cas de la raie N_2 , l'évolution avec la pression semble plus complexe. L'intensité de cette raie est sensiblement constante pour les pressions comprises entre 0,2 et 0,4 Pa et décroît pour les pressions inférieures ou supérieures à cette gamme.

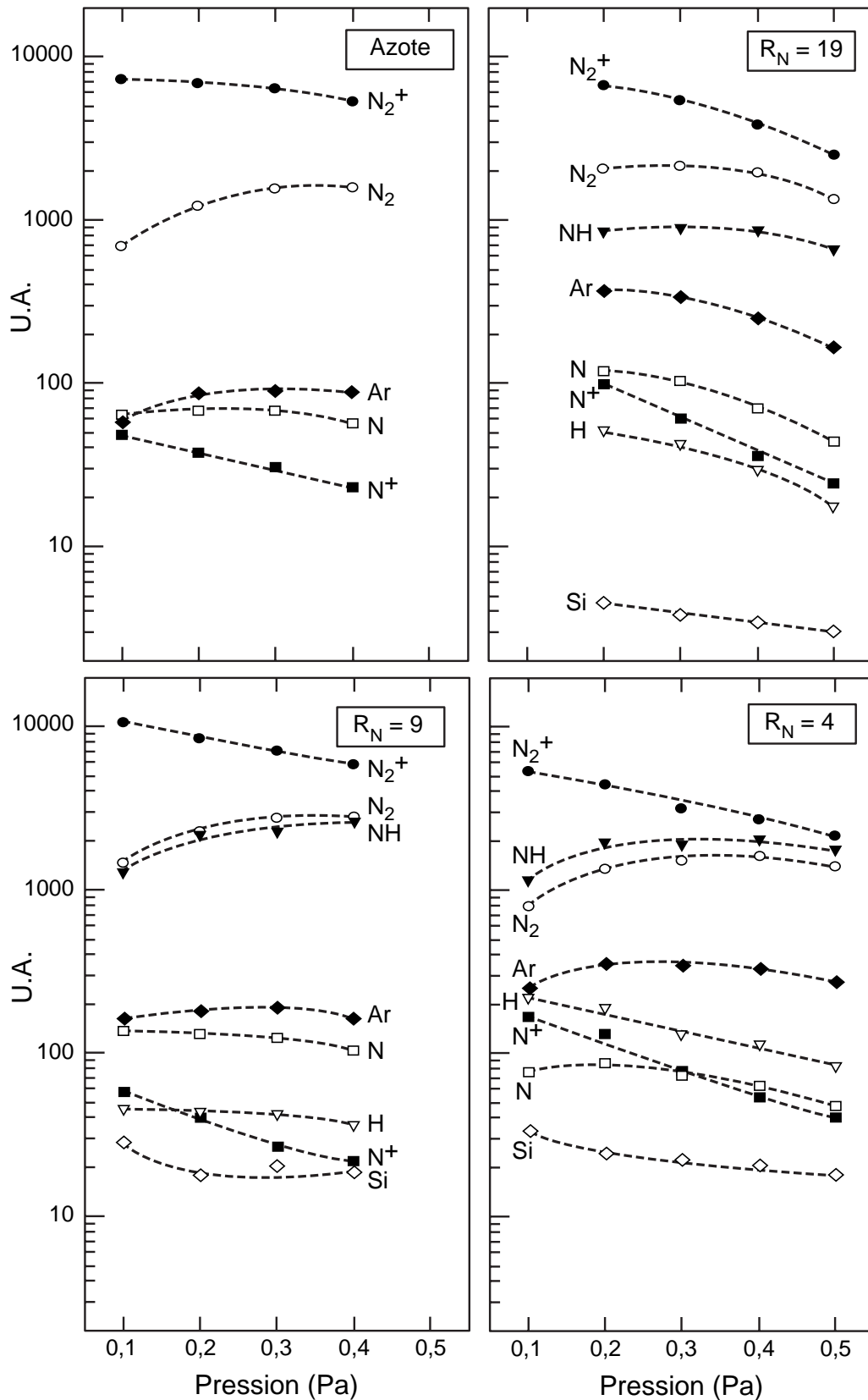


Figure 3-29 Evolution de l'intensité des raies mesurées en fonction de la pression à 1500 W (les longueurs d'onde correspondant à chaque espèce sont données dans le tableau 3-4).

Il est par ailleurs intéressant de comparer l'évolution des raies H et NH. En effet, si l'espèce NH est produite par recombinaison en volume à partir de l'hydrogène atomique (§ 2.1), alors leurs évolutions devraient être semblables. Or, sur la figure 3-29 pour $R_N = 4$, on remarque nettement que la raie NH croît avec la pression puis sature alors que la raie H décroît lorsque la pression augmente. Il semble donc que l'espèce NH ne provienne pas de recombinaison en volume. L'hypothèse suivant laquelle NH proviendrait de la pulvérisation d'espèces NH_x par les ions du plasma (§ 2.1) peut également être éliminée, car l'évolution de la raie NH avec la pression ne suit ni celle de l'énergie des ions, ni celle du courant ionique, mesurés en sonde de Langmuir (§ 1.6). **La seule explication possible pour la présence de NH dans le plasma azote+silane est donc la désorption d'espèces NH_3 lors du dépôt.** Cependant, cette explication nécessiterait des mesures de spectrométrie de masse pour être confirmée.

Dans l'ensemble, on peut dire que **l'influence de la pression sur le plasma est indépendante de la proportion de silane introduite dans la phase gazeuse.**

La figure 3-30 donne l'évolution des différentes raies en fonction de la puissance micro-onde pour une pression de 0,3 Pa. En plasma d'azote, toutes les raies mesurées deviennent de plus en plus intenses lorsque l'on augmente la puissance micro-onde. Aucun phénomène de saturation n'est visible, ce qui indique une bonne absorption de l'énergie micro-onde par le plasma, même pour les puissances élevées. Lorsque l'on ajoute du silane dans la décharge ($R_N = 19$), les raies des espèces azotées évoluent dans le même sens mais leur augmentation est moins marquée. Cela peut s'expliquer par le fait qu'avec l'arrivée d'une nouvelle molécule dans la phase gazeuse, de nombreuses réactions interviennent et peuvent absorber une partie de l'énergie micro-onde. En effet, pour les rapports $R_N = 4, 9$ et 19, les raies des radicaux H et NH augmentent avec la puissance micro-onde, de manière plus marquée que les autres raies.

Dans l'ensemble, l'influence de la puissance micro-onde sur le plasma varie sensiblement suivant la nature des gaz utilisés (azote ou azote+silane). Par contre, en plasma azote+silane, **l'évolution des raies avec la puissance est identique quelle que soit la quantité de silane introduite (1, 2 ou 4 sccm).**

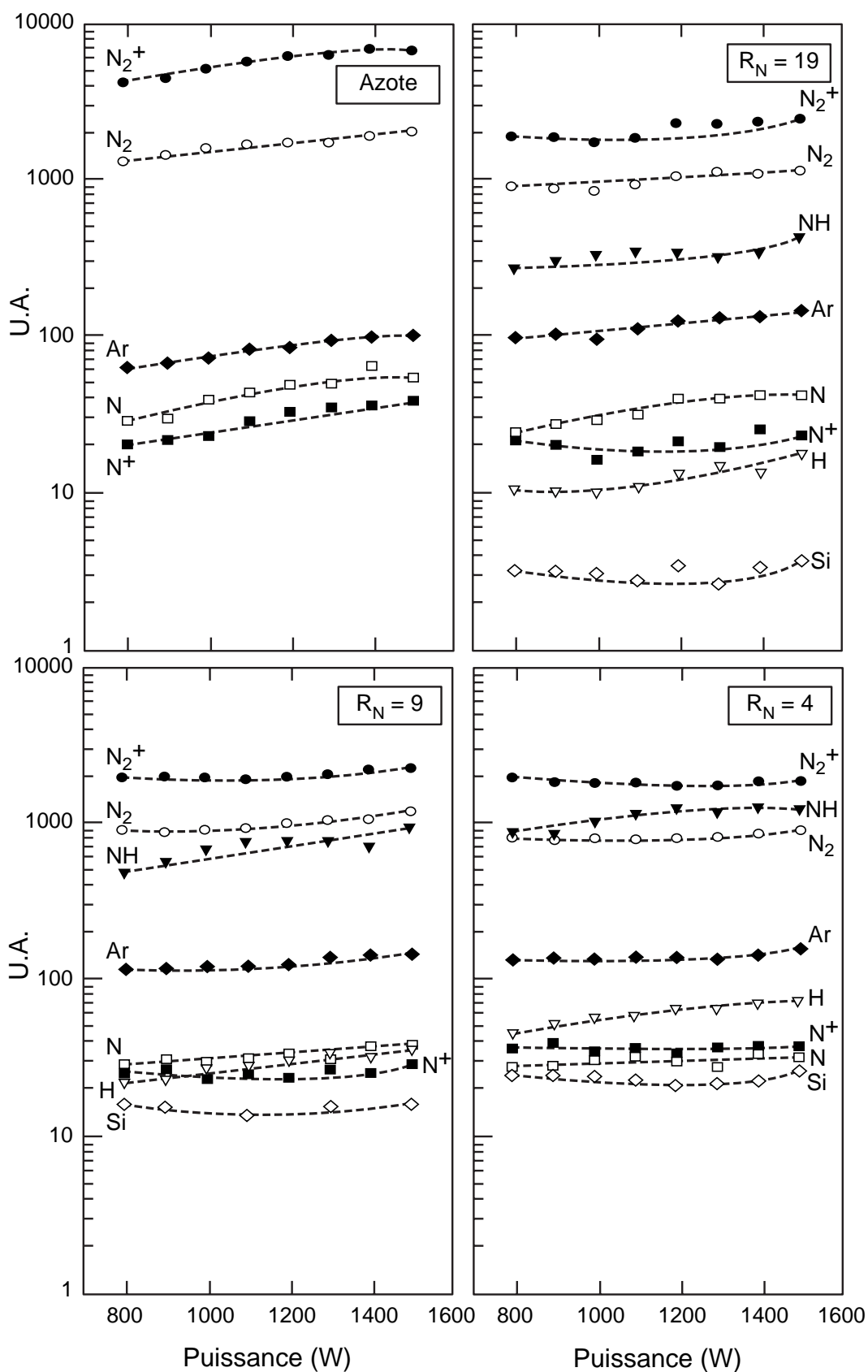


Figure 3-30 Evolution de l'intensité des raies mesurées en fonction de la puissance micro-onde à 0,3 Pa (les longueurs d'onde correspondant à chaque espèce sont données dans le tableau 3-4).

2.2.2 Corrélation avec les films minces déposés

Dans ce paragraphe, nous cherchons à établir une corrélation entre les atomes incorporés dans le film lors du dépôt et les différentes espèces excitées observées en émission optique, de manière à en déduire (si possible) les précurseurs du dépôt.

Pour cela, nous avons représenté sur la figure 3-31 le nombre d'atomes d'azote, de silicium et d'hydrogène incorporés dans le film de nitrure de silicium par unité de surface et de temps en fonction du rapport des débits $R_N = N_2/SiH_4$. La pression est fixée à 0,3 Pa et la puissance micro-onde à 800 W (symboles vides) ou à 1500 W (symboles pleins). Ces courbes ont été calculées en divisant les nombres d'atomes par cm^2 mesurés par microanalyse nucléaire [SITBON] par le temps de dépôt. En réalité, chaque courbe correspond à la partie du flux des particules incidentes qui se collent à la surface. Par exemple, pour les atomes de silicium, en supposant que le précurseur principal est l'espèce Si_i , on peut écrire :

$$[Si] \text{ (at cm}^{-2} \text{ min}^{-1}) = s_{Si} \Phi_{Si} \quad (3-25)$$

où s_{Si} représente le coefficient de collage du radical Si sur la surface et Φ_{Si} le flux incident de ce radical sur la surface en $at \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ (chapitre 1, § 1.3).

En comparaison, sur la figure 3-32 sont représentées les intensités des raies des différentes espèces excitées en fonction de R_N , dans les mêmes conditions de puissance et de pression. Les valeurs de R_N sont les mêmes que celles utilisées sur les figures 3-29 et 3-30 (4, 9 et 19), mais nous avons ajouté ici les résultats des mesures effectuées à $R_N = 1$. On remarque

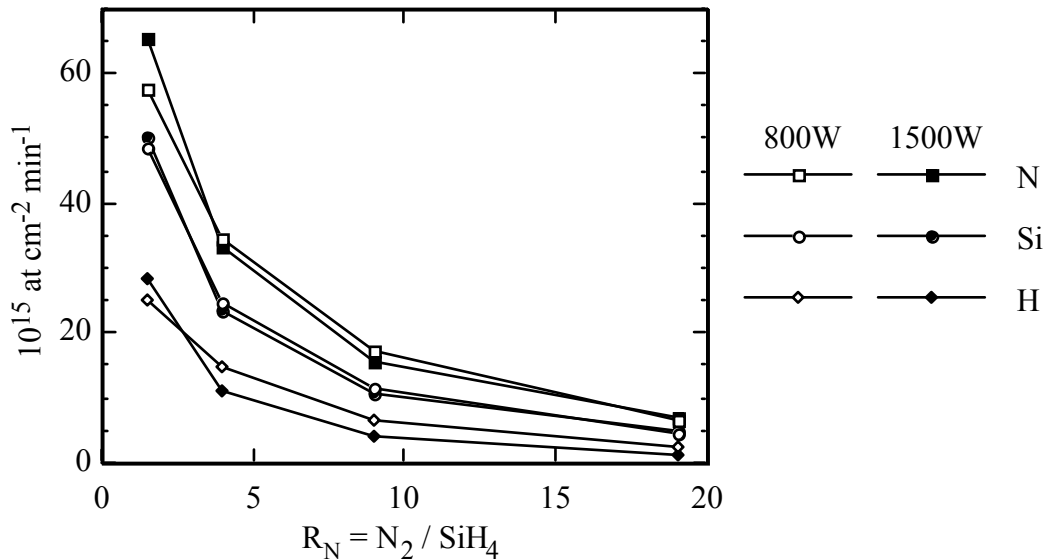


Figure 3-31 Nombre d'atomes d'azote, de silicium et d'hydrogène incorporés dans le film de nitrure de silicium par unité de surface et de temps en fonction du rapport des débits $R_N = N_2/SiH_4$ pour une pression de 0,3 Pa et pour deux valeurs de la puissance micro-onde (800 W et 1500 W).

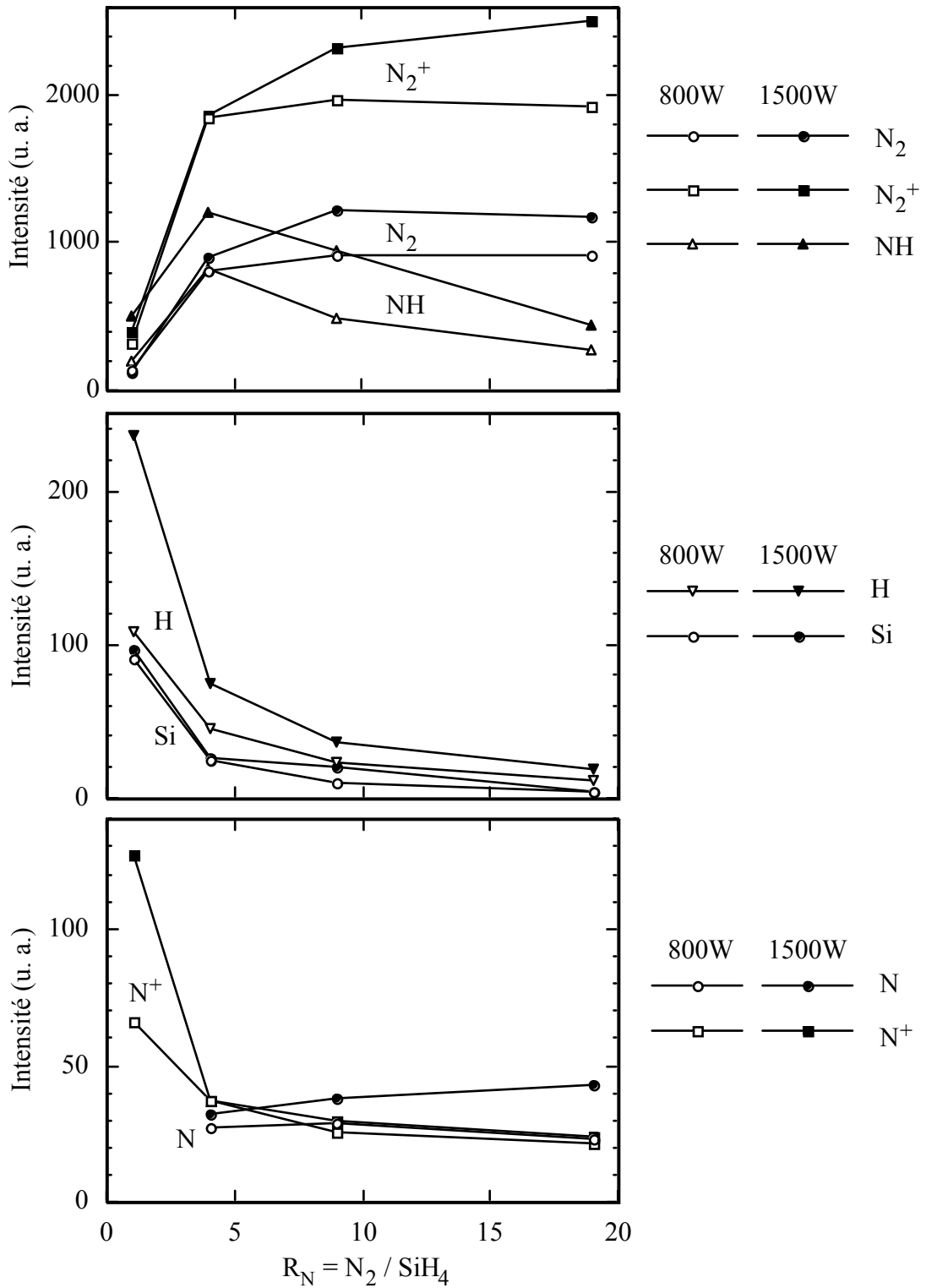


Figure 3-32 Intensité des raies des différentes espèces en fonction du rapport des débits $R_N = N_2 / SiH_4$ pour une pression de 0,3 Pa et pour deux valeurs de la puissance micro-onde (800 W et 1500 W).

qu'il existe une bonne corrélation entre la quantité de silicium incorporée dans le film et l'intensité de la raie Si (288,2 nm), ce qui laisse penser que **le silicium atomique est un précurseur non négligeable**. Les autres précurseurs possibles, SiH, SiH₂ et SiH₃, ne sont pas mesurables dans nos conditions mais ne peuvent cependant pas être négligés.

En ce qui concerne l'azote, il n'existe aucune corrélation entre l'émission des espèces N₂ (380,5 nm), N₂⁺ (391,4 nm), NH (336 nm), ou N (411 nm), et le nombre d'atomes d'azote incorporés dans le film. Les variations de la raie N en fonction de R_N ont été représentées pour les valeurs de R_N supérieures à 4 car, pour les valeurs inférieures (R_N = 1), l'intensité de la raie est trop faible pour pouvoir être mesurée. La figure 3-28 montre d'ailleurs que la raie 415,1 nm devient elle aussi négligeable pour R_N = 1. Par contre, l'intensité de la raie N⁺ (460,7 nm) varie de manière comparable à la quantité d'azote incorporée dans le film. Il serait sans doute trop hâtif d'en déduire que, en ce qui concerne l'azote, les ions N⁺ sont les seuls précurseurs du dépôt. Cependant, nous pouvons raisonnablement penser, au vu de ces résultats, que les ions N⁺ participent au dépôt du film de nitrure de silicium. Ce résultat peut paraître surprenant, mais l'incorporation directe d'ions lors du dépôt a déjà été mentionnée par Rhallabi *et al.* pour élaborer un modèle de dépôt de a-C:H [RHALLABI] par plasma de CH₄. Récemment, Charles et Bowsell ont montré, par des analyses de spectrométrie de masse, que la contribution des ions Si⁺ et SiOH⁺ n'était pas négligeable (de l'ordre de 20 à 50%) lors du dépôt de SiO₂ par plasma de haute densité de type hélicon (chapitre 1, § 2.3) [CHARLES].

En ce qui concerne l'hydrogène présent dans le film, des études de spectroscopie infrarouge à transmission ont montré que cet atome est exclusivement lié à l'azote (dans la limite de détection de la méthode) [SITBON]. Nous pouvons alors nous demander si ces liaisons NH ont été formées dans le plasma ou bien lors du dépôt. La comparaison des figures 3-31 et 3-32 nous montre clairement que l'intensité de la raie NH (336 nm) n'est pas corrélée avec la quantité d'hydrogène incorporé dans le film et, par conséquent, que l'hydrogène présent dans le film n'est pas adsorbé sous la forme NH. A l'opposé, l'intensité de la raie H (410 nm) varie de manière comparable à la quantité d'hydrogène adsorbé avec le rapport R_N. Nous pouvons cependant remarquer que les évolutions en fonction de la puissance ne sont pas aussi bien corrélées. Ces résultats suggèrent que l'hydrogène est adsorbé sous la forme d'hydrogène atomique mais également sous la forme de radicaux SiH et/ou SiH₂ et/ou SiH₃. La contribution des ions au dépôt par incorporation directe n'a pas pu être évaluée dans le cas de l'hydrogène car aucune raie ionique d'espèce hydrogénée n'a été observée. Cependant, une précédente étude menée au laboratoire a permis de montrer que l'ajout d'une polarisation RF sur le substrat lors du dépôt de SiO₂ par plasma DECR a pour effet d'augmenter la concentration en hydrogène dans le film [JIANG]. Nous pouvons donc en conclure que la contribution des ions est, là encore, non négligeable.

En résumé, nous avons vu que le plasma azote+silane se comporte de la même façon en fonction de la puissance ou de la pression quel que soit le rapport des débits utilisé (4, 9 ou 19). Par ailleurs, nous avons montré que l'hydrogène incorporé dans le film provient essentiellement des radicaux H et SiH_x ($x = 1, 2$ ou 3) et non pas des radicaux NH. La présence de ces derniers dans le plasma azote+silane est vraisemblablement due à la désorption d'espèces NH_3 lors du dépôt. Enfin, cette étude a montré que l'incorporation directe d'ions N^+ est une source non négligeable d'espèces N lors du dépôt de nitrure de silicium.

2.3 La comparaison des plasmas azote+silane et ammoniac+silane

2.3.1 Les propriétés physico-chimiques des films déposés

Nous allons présenter dans ce paragraphe les résultats concernant la cinétique du dépôt et les différentes propriétés physico-chimiques des films de nitrure de silicium : l'indice de réfraction, la densité, la stoechiométrie, la contamination et également les liaisons chimiques.

Les **paramètres optiques** des films de nitrure de silicium déposés en plasma azote+silane et ammoniac+silane ont été mesurés en ellipsométrie spectroscopique, en supposant un modèle à une couche (interface idéale entre le substrat de silicium et le film mince). Les dépôts ont été effectués à 0,3 Pa, $R_N=19$ et à température flottante. Rappelons que le rapport R_N a été optimisé au cours d'une précédente étude ; il permet l'obtention d'un film de nitrure de silicium présentant de bonnes qualités physico-chimiques et électriques [SITBON]. Nous avons représenté ces résultats sur la figure 3-33 sur laquelle nous avons également reporté les paramètres optiques des films de nitrure de silicium LPCVD élaborés à haute température (chapitre 1, § 2.1) qui nous servent de référence. Cette figure montre que le coefficient d'absorption (k_f) des films de nitrure est nul, pour les longueurs d'onde comprises entre 300 et 750 nm, quels que soient les gaz et la puissance utilisés. Au contraire, ces paramètres de dépôt ont une grande influence sur l'indice optique (n_f) des films. Pour la longueur d'onde 546,1 nm, que nous utilisons en ellipsométrie à annulation, n_f vaut 1,98 en plasma azote+silane alors qu'il ne vaut que 1,85 en plasma ammoniac+silane, à la même puissance (1500 W). L'indice de réfraction des films obtenus en plasma azote+silane est proche de celui des films de nitrure LPCVD ($n=2,01$) et est très supérieur à celui des films déposés en plasma ammoniac+silane. Pour les deux types de gaz, n_f augmente lorsque l'on augmente la puissance micro-onde. Certains auteurs associent cette croissance à l'augmentation du rapport Si/N dans le film [POPOV92, JEON]. Cela n'est pas évident car

l'indice de réfraction du film diélectrique peut dépendre de sa stoechiométrie, et/ou de sa densité, et/ou des

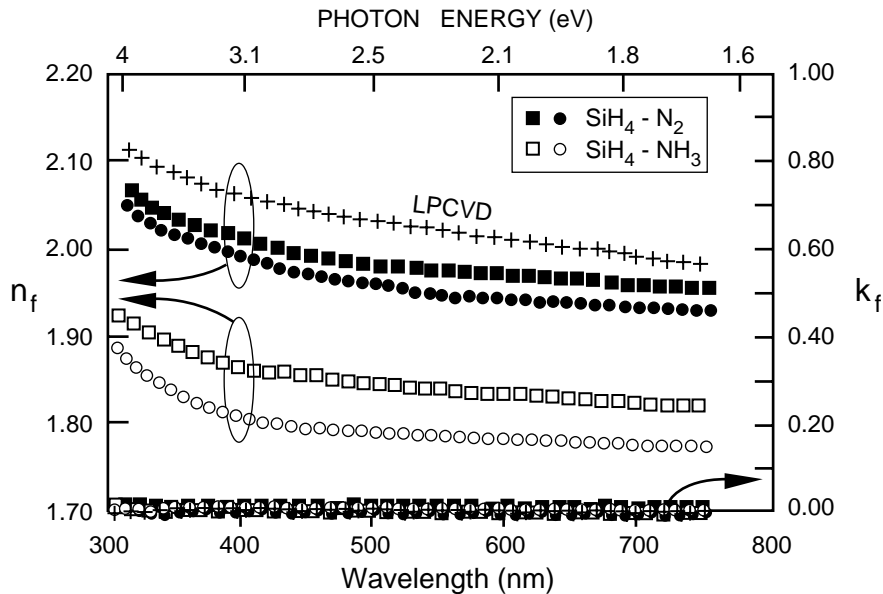


Figure 3-33 Paramètres optiques (n_f et k_f) des films de nitrure de silicium déposés dans différentes conditions en fonction de la longueur d'onde (symboles carrés : 1500 W et symboles ronds : 800 W).

contaminants présents dans le film. Dans le cas du nitrure de silicium DECR, une précédente étude a montré que l'augmentation de l'indice de réfraction est essentiellement liée à l'augmentation de la densité du film [SITBON]. Pour les dépôts assistés par plasma de haute densité, comme le DECR, on s'attend à ce que la dissociation des différents gaz (azote, ammoniac et silane) soit efficace quelle que soit la puissance utilisée. L'effet de la puissance micro-onde serait alors essentiellement d'accroître la densité de courant ionique et ainsi de densifier le film, comme nous l'avons montré au paragraphe 1.6.2 (tableau 3-3).

A partir de ces premiers résultats, nous avons décidé, pour la suite de la comparaison, de fixer la puissance micro-onde à 1500 W, valeur pour laquelle l'indice de réfraction des films est maximal, aussi bien en plasma azote+silane qu'en plasma ammoniac+silane.

La vitesse de dépôt

La figure 3-34 montre l'évolution de la vitesse de dépôt (v) pour les deux gaz en fonction du débit de silane. v a été calculée en utilisant l'épaisseur mesurée par ellipsométrie à annulation à partir d'un modèle à une couche, appliqué à un film parfaitement absorbant. Pour les débits inférieurs à 5 sccm, la vitesse de dépôt est indépendante des gaz utilisés (azote+silane ou ammoniac+silane) et croît quasi linéairement avec le débit de silane. Ce

résultat semble indiquer que le dépôt est essentiellement limité par l'apport de précurseurs

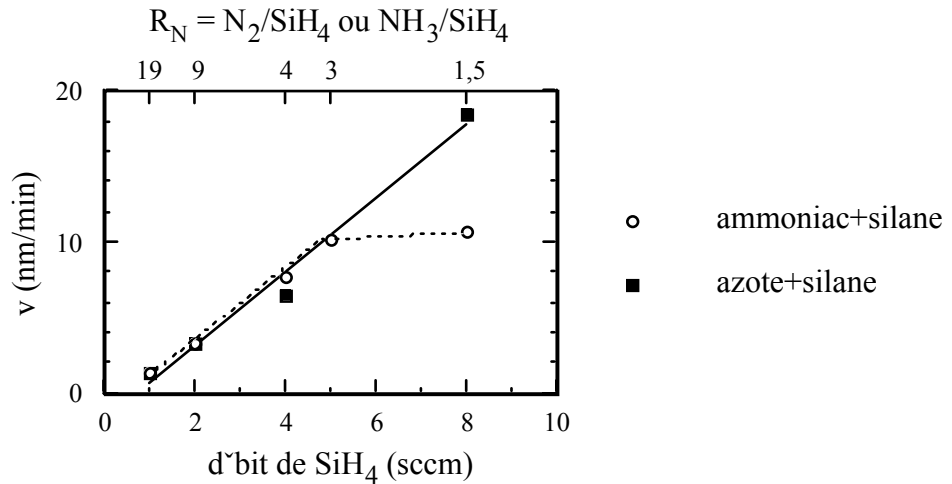


Figure 3-34 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de silane (le débit total est de 20 sccm) dans le cas des plasmas azote+silane et ammoniac+silane (0,3 Pa et 1500 W).

silicium dans le plasma. Dans le cas du plasma azote+silane, la vitesse de dépôt évolue de manière linéaire pour les débits de silane plus élevés. Au contraire, dans le cas des plasmas ammoniac+silane, v présente une saturation pour les débits de silane supérieurs à 6 sccm. Cela peut s'expliquer par un manque de précurseurs azote dans le plasma ammoniac+silane pour les forts débits de silane, c'est-à-dire pour les faibles valeurs de R_N . En effet, à R_N constant, le nombre d'atomes d'azote fournis au plasma est deux fois plus faible lorsque l'on utilise l'ammoniac au lieu de l'azote.

L'indice de réfraction et la composition du film

Sur la figure 3-35a, nous avons représenté l'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie à annulation ($\lambda = 546,1$ nm) en fonction du rapport des débits R_N et des gaz utilisés (azote ou ammoniac). Nous pouvons remarquer que les valeurs obtenues à $R_N = 19$ sont en très bon accord avec celles mesurées par ellipsométrie spectroscopique (figure 3-33). Quel que soit le type de gaz utilisé, l'augmentation de R_N améliore l'indice de réfraction, mais les valeurs obtenues en azote sont plus élevées que celles obtenues en ammoniac. Dans la littérature, les indices de réfraction des films de nitrure de silicium déposés par plasma ECR varient entre 1,8 et 2,5 en fonction des conditions de dépôt [POPOV92, JEON, MANABE]. Ces auteurs ont observé de fortes variations de n_f en fonction du rapport $R_N = N_2/SiH_4$: en général, une diminution de R_N entraîne une augmentation de l'indice de réfraction et celui-ci atteint des valeurs supérieures à 2 lorsque le débit de silane dépasse une certaine valeur.

L'obtention de valeurs supérieures à l'indice de réfraction du nitrure LPCVD peut s'expliquer par une incorporation de silicium amorphe dans le film déposé [JEON]. Dans notre cas, pour les

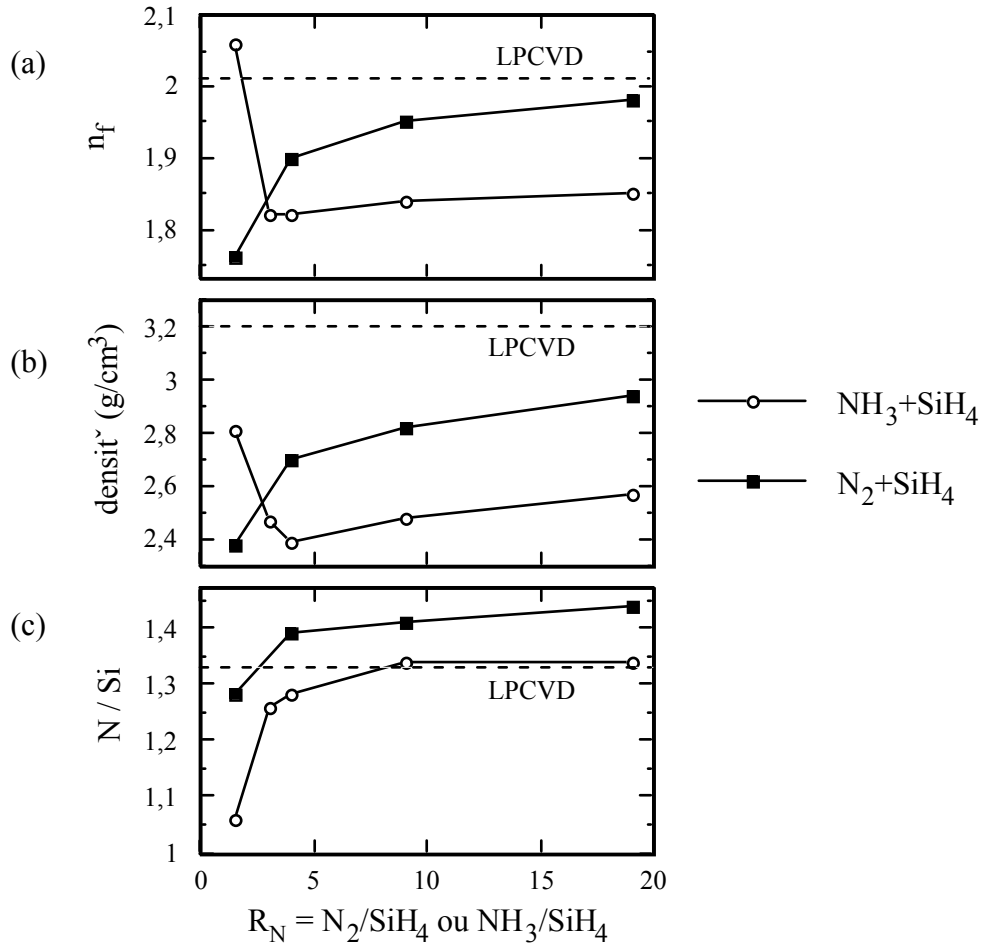


Figure 3-35 Evolution de l'indice de réfraction (a), de la densité (b) et de la stoechiométrie (c) des films en fonction du rapport des débits $R_N = N_2/SiH_4$ ou NH_3/SiH_4 dans le cas des plasmas azote+silane et ammoniac+silane (0,3 Pa et 1500 W).

plasmas ammoniac+silane à $R_N = 1,5$, nous remarquons une forte augmentation de n_f (jusqu'à 2,06). Il semble raisonnable de considérer que cette brusque augmentation est liée à la présence de silicium amorphe dans le film ; cela est d'ailleurs confirmé par la valeur de la stoechiométrie du film ($N/Si = 1,05$) pour ces conditions de dépôt (figure 3-35c). Pour toutes les autres conditions de dépôt, nous observons une diminution de n_f lorsque le débit de silane augmente. Cette évolution a été constatée par d'autres chercheurs [HERNANDEZ] et peut être attribuée à un changement de densité du film. Cette dernière a été calculée à partir des densités atomiques (N, Si, O et H) mesurées par microanalyse nucléaire et est représentée sur

la figure 3-35b. On remarque que l'évolution de l'indice de réfraction est effectivement corrélée à celle de la densité.

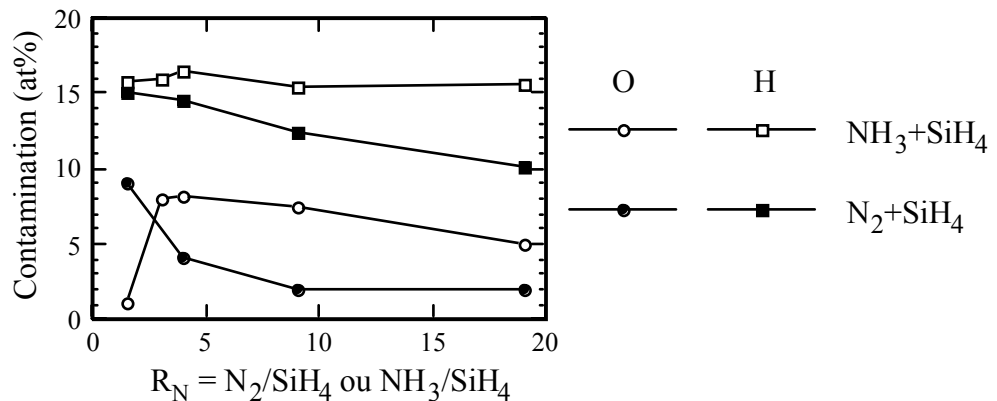


Figure 3-36 Evolution de la contamination en hydrogène et en oxygène présente dans les films en fonction du rapport des débits $R_N = \text{N}_2/\text{SiH}_4$ ou NH_3/SiH_4 dans le cas des plasmas azote+silane et ammoniac+silane (0,3 Pa et 1500 W).

La contamination en hydrogène

Nous avons représenté sur la figure 3-36 la contamination en hydrogène et en oxygène présente dans les films en pourcentage d'atomes (at%). En ce qui concerne l'hydrogène, les évolutions en fonction de R_N sont sensiblement différentes suivant les gaz utilisés. En plasma ammoniac+silane, le contenu en hydrogène des films est indépendant de la composition de la phase gazeuse et vaut 16 at% ($1,8 \times 10^{22}$ at/cm³). Au contraire, en plasma azote+silane, la contamination hydrogène diminue sensiblement lorsque l'on augmente R_N : elle passe de 15 at% ($1,7 \times 10^{22}$ at/cm³) pour $R_N = 1,5$ à 10 at% (10^{22} at/cm³) pour $R_N = 19$. La différence entre les deux types de plasma vient sans doute du fait que la quantité d'hydrogène introduite dans le réacteur diminue d'un facteur 8 dans le dernier cas et seulement d'un facteur 1,1 dans le cas de l'ammoniac.

La quantité minimale d'hydrogène incorporée dans le film reste relativement élevée si on la compare au contenu en hydrogène des films de nitrure de silicium déposés à haute température (800°C) par LPCVD ($2,4 \times 10^{21}$ at/cm³). Rappelons que les films étudiés ont été déposés à température flottante ($\approx 100^\circ\text{C}$). En réalité, la concentration d'hydrogène est du même ordre de grandeur que celle mesurée dans des films de nitrure de silicium déposé à 300°C par plasma ECR [INUKAI] et elle est bien inférieure à celle obtenue en plasma PECVD RF à 300°C ($2,2 \times 10^{22}$ at/cm³) [LANFORD].

Nous avons également effectué des mesures de spectroscopie infrarouge à transmission afin d'obtenir une information sur les liaisons présentes dans les films déposés en plasma azote+silane et ammoniac+silane. La figure 3-37 montre les spectres obtenus à

$R_N = 19$ pour chacun des gaz. En dehors du pic SiN autour de 870 cm^{-1} , seules des liaisons NH sont visibles. La liaison SiH donnant habituellement un pic autour de 2160 cm^{-1} n'a été observée sur aucun

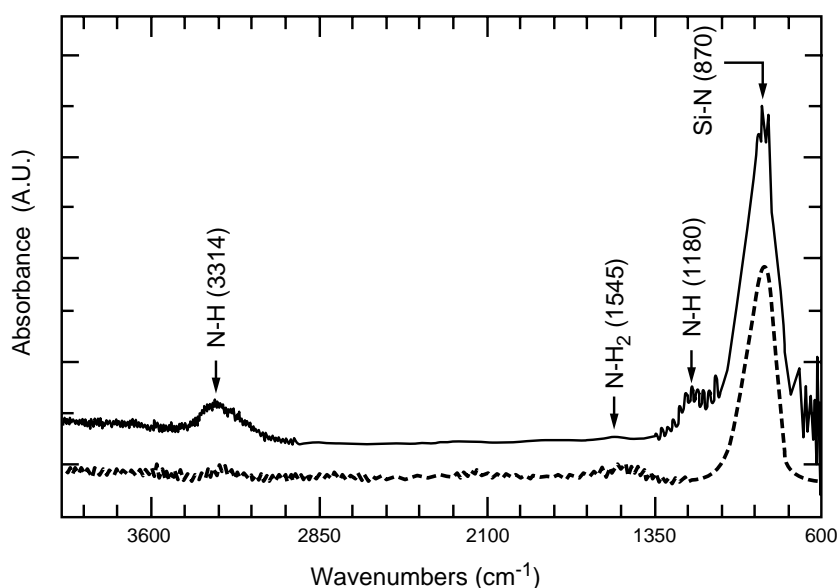


Figure 3-37 Spectres IR des films déposés en plasma azote+silane (trait pointillé) et ammoniac+silane (trait plein) pour $R_N = 19$ (0,3 Pa et 1500 W).

spectre, mise à part le cas $R_N = 1,5$ en plasma ammoniac+silane. Cela conforte l'hypothèse d'inclusion de silicium amorphe (a-Si:H) dans le film de nitrure déposé dans ces conditions. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, l'absence de liaison SiH est un atout pour la stabilité des films DECR. A l'opposé, les films déposés en plasma ECR possèdent généralement à la fois des liaisons NH et SiH [BUCKLE, SHAPOVAL]. Cette différence est sans doute reliée au mode d'introduction du silane qui n'est pas le même dans les deux cas. En plasma ECR, le silane est introduit en post-décharge par un anneau de distribution placé proche du substrat ; c'est donc le plasma de diffusion qui sert à dissocier le silane. Au contraire, en plasma DECR, le silane est introduit en même temps que les autres gaz et est dissocié dans les zones ECR (voir chapitre 1).

La contamination en oxygène

La présence d'oxygène dans les films (figure 3-36) peut paraître surprenante puisqu'aucun des gaz utilisés n'en contient. On peut penser qu'il s'agit d'une contamination due au vide résiduel du réacteur ou aux impuretés présentes dans les gaz. Cependant, le fait que la contamination en oxygène varie dans le même sens que la vitesse de dépôt montre que l'oxygène ne provient pas du vide résiduel. De plus, les impuretés contenues dans les gaz utilisés sont en trop faible quantité pour pouvoir expliquer une telle contamination des films

(jusqu'à 9 at%). Il semblerait donc que l'oxygène présent dans les films ne soit pas incorporé pendant le dépôt et nous devons chercher son origine en dehors du réacteur. La formation d'un oxyde natif sur le substrat de silicium avant dépôt est envisageable (l'oxyde natif est généralement équivalent à 5×10^{15} atomes d'oxygène/cm²) mais cela ne permet pas d'expliquer les variations de la contamination oxygène des films avec R_N et suivant les gaz utilisés. La seule explication possible reste l'incorporation d'oxygène après le dépôt, lorsque l'échantillon est sorti du réacteur. Ce phénomène a déjà été observé par d'autres chercheurs [HIRAO] et sera confirmé dans le prochain chapitre par des mesures d'XPS. Les mécanismes responsables de la pénétration de l'oxygène dans le film n'ont pas été clairement identifiés à ce jour, mais nous pouvons remarquer la corrélation qui existe entre la contamination oxygène (figure 3-36) et la densité du film (figure 3-35b). Cela suggère que les films de faible densité ($< 2,7$ g/cm³) seraient poreux et pourraient alors incorporer une grande quantité d'oxygène alors que les films plus denses ($> 2,7$ g/cm³) s'oxyderaient uniquement en surface.

2.3.2 L'étude des plasmas

Les spectres obtenus en plasma azote+silane et ammoniac+silane ont été vus précédemment (voir figure 3-27). Les raies que nous avons mesurées sont celles reportées dans le tableau 3-4. Toutefois, la raie correspondant à l'espèce N^+ n'a pas pu être mesurée en plasma ammoniac+silane, à cause de sa trop faible intensité, et nous ne pourrions donc pas la comparer aux résultats obtenus en plasma azote+silane (§ 2.2.2)

Sur les figures 3-38a et b, nous avons représenté l'évolution des **raies Si et N** en fonction de R_N pour les plasmas ammoniac+silane et azote+silane, respectivement. Ces figures montrent que la quantité d'espèces Si excitées présentes dans le plasma est semblable pour les deux types de plasma. Nous pouvons en conclure que la dissociation du silane est indépendante du gaz dans lequel il est dilué. Par ailleurs, l'évolution des raies N et Si en fonction de R_N semble être corrélée aux variations de la stoechiométrie du film (figure 3-35c).

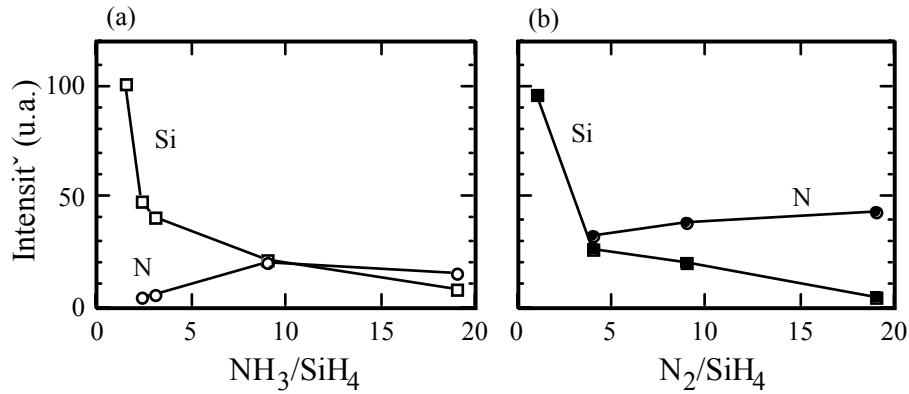


Figure 3-38 Intensité des raies N et Si en fonction du rapport des débits pour les plasmas ammoniac+silane (a) et azote+silane (b), à 0,3 Pa et 1500 W.

En effet, nous pouvons remarquer que lorsque l'intensité de la raie N est supérieure à celle de la raie Si, le film possède une stoechiométrie N/Si supérieure ou égale à 1,33. **Le rapport des raies N (411 nm) et Si (288,2 nm) peut donc être utilisé comme indicateur de la stoechiométrie du film.**

La figure 3-39 donne les intensités de **la raie H** en fonction de R_N pour les deux types de plasma. La figure précédente nous a montré que le silane est dissocié de la même façon dans l'azote et dans l'ammoniac. Par conséquent on peut penser que l'hydrogène excité provenant de la dissociation du silane sera en même quantité dans les deux plasmas. Autrement dit, la différence d'intensité de la raie H entre les deux types de plasma provient essentiellement de la dissociation de l'ammoniac. Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrogène incorporé dans le film n'augmente pas de façon considérable lorsque l'on utilise l'ammoniac à la place de l'azote (figure 3-36). Or l'intensité de la raie H est 10 à 50 fois plus élevée en plasma ammoniac+silane qu'en plasma azote+silane. De plus, l'intensité de la raie NH (figure 3-40) est elle aussi beaucoup plus élevée dans le cas de l'ammoniac (d'un facteur 3 à 6). Ces résultats montrent que **l'hydrogène est incorporé dans le film principalement sous la forme SiH_x ($x = 1, 2$ ou 3),** ainsi que nous l'avons supposé précédemment.

Par ailleurs, à $R_N = 1,5$, l'intensité des raies N_2 et N_2^+ devient presque nulle dans le cas du plasma ammoniac+silane alors qu'elle est encore relativement élevée à $R_N = 1$ en plasma azote+silane (figure 3-40). Cela confirme l'hypothèse que nous avons faite dans le paragraphe précédent au sujet de l'appauvrissement du plasma en espèces azotées et permet d'expliquer pourquoi le débit de silane ne contrôle plus la vitesse de dépôt à $R_N = 1,5$ en plasma ammoniac+silane.

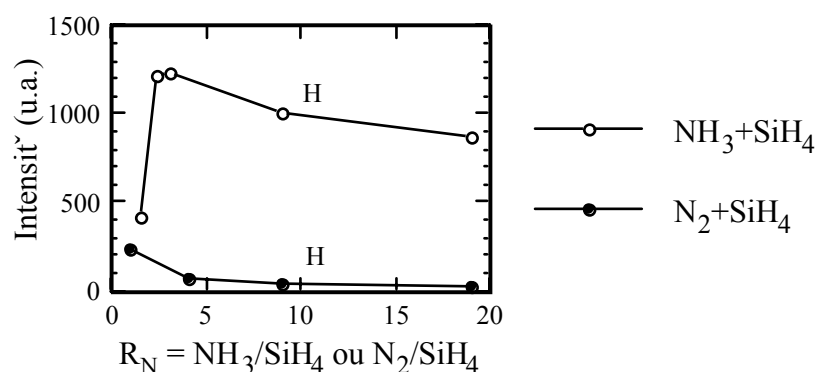


Figure 3-39 Intensité des raies H en fonction du rapport des débits pour les plasmas ammoniac+silane et azote+silane, à 0,3 Pa et 1500 W.

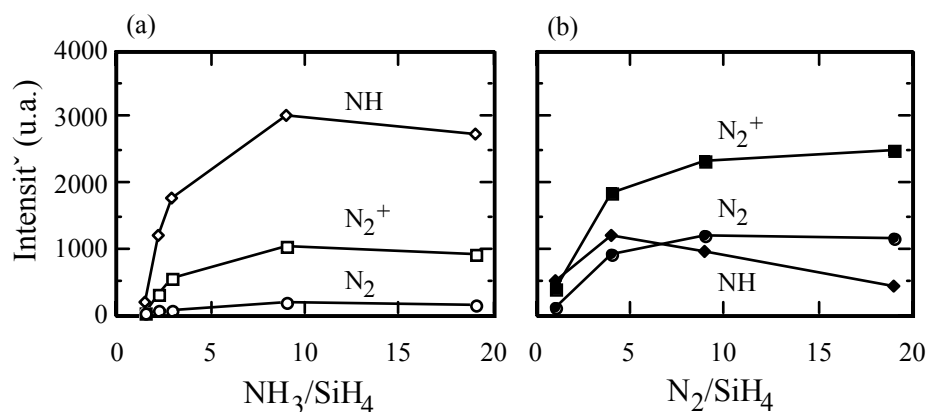


Figure 3-40 Intensité des raies NH, N_2 et N_2^+ en fonction du rapport des débits pour les plasmas ammoniac+silane (a) et azote+silane (b), à 0,3 Pa et 1500 W.

Enfin, nous avons essayé de faire un rapprochement entre l'intensité de **la raie N_2^+** (figures 3-38a et b) et la densité du film (figure 3-35b). Pour le plasma azote+silane, nous avons obtenu une bonne corrélation entre ces deux grandeurs. Nous avons représenté la densité du film en fonction de l'intensité de la raie N_2^+ en plasma azote+silane sur la figure 3-41 : il existe une relation quasi linéaire entre les deux paramètres. Il est donc possible, en suivant l'émission de l'espèce N_2^+ , d'obtenir une information sur la densité du film. Notons que les mesures de sonde de Langmuir nous ont montré que l'augmentation de la puissance micro-onde entraîne une augmentation de la densité de courant ionique, source de densification du film (tableau 3-3). Les résultats obtenus ici en spectroscopie d'émission optique nous permettent de préciser que **les ions qui influent le plus sur la densification du film déposé en plasma azote+silane sont les ions N_2^+** . Par contre, en ce qui concerne le plasma ammoniac+silane, il n'y a pas une aussi bonne corrélation entre la courbe N_2^+ (figure 3-38a) et

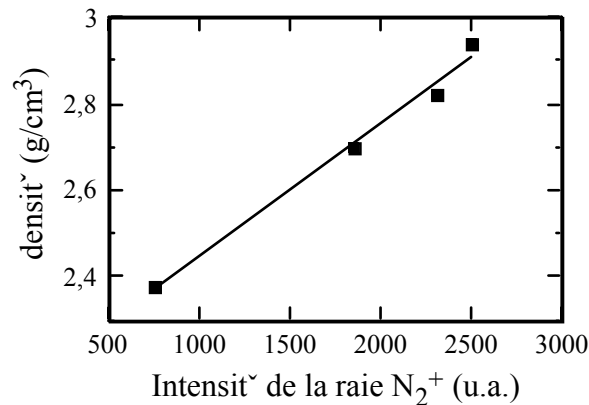


Figure 3-41 Densité des films déposés en plasma azote+silane en fonction de l'intensité de la raie N₂⁺ (0,3 Pa et 1500 W).

la densité du film (figure 3-35b). Dans ce cas, **nous pouvons penser que d'autres espèces ioniques**, que nous n'avons pas pu observer en spectroscopie d'émission, **interviennent dans le processus de densification du film déposé en plasma ammoniac+silane**. Les espèces *a priori* majoritaires dans le plasma d'ammoniac sont NH₃⁺ et NH₂⁺ [SYAGE].

Nous verrons dans le chapitre suivant que l'augmentation de la densité de courant ionique peut aussi avoir des répercussions sur les contraintes présentes dans le film de nitrure de silicium.

Nous pouvons conclure de cette étude que pour obtenir un film présentant de bonnes propriétés volumiques, il est préférable d'utiliser l'azote plutôt que l'ammoniac et un rapport des débits R_N élevé (R_N = 19) correspondant à une composition de la phase gazeuse très diluée en silane. Par ailleurs, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser la spectroscopie d'émission optique comme moyen de contrôle du dépôt. En effet, nous avons vu que le rapport des intensités des raies N (411 nm) sur Si (288,2 nm) nous renseigne sur la stoechiométrie du film : si ce rapport est supérieur à l'unité, alors la stoechiométrie du film est supérieure à 1,33. Dans ce cas, l'intensité de la raie N₂⁺ peut être utilisée pour optimiser la densité du film (pour les dépôt en plasma azote+silane). De plus, le suivi des raies N₂ et/ou NH permet de savoir si le plasma contient suffisamment d'espèces azote excitées pour consommer tout le silane. Dans le cas contraire, l'intensité de ces raies tend vers zéro et cela correspond à une incorporation de silicium amorphe dans le film.

3 Conclusion

L'utilisation des sondes simple et double en plasma d'azote nous a permis de mettre en évidence, pour la première fois, l'existence de deux populations d'électrons au centre du réacteur DECR. La première population est constituée d'électrons lents ($T_1 < T_2$) mais très majoritaires ($n_1 \gg n_2$) par rapport à la seconde population. Ces deux populations ont également été observées en sonde simple dans le plasma d'ammoniac et dans le plasma de dépôt (azote+silane). D'après les différents cas de double population électronique rapportés dans la littérature, nous pouvons raisonnablement penser que les électrons rapides sont des électrons directement accélérés par le champ électrique micro-onde qui n'ont pas encore subi de collisions inélastiques avec un atome ou une molécule du plasma. La majorité de ces électrons rapides, créés dans les zones ECR, sont piégés par la structure multipolaire, ce qui explique leur faible densité au centre du réacteur.

La présence de cette double population d'électrons nous a amenés à modifier nos méthodes d'analyses des caractéristiques. Nous avons montré que les mesures en sonde double ne permettait pas d'obtenir de renseignements sur les températures T_1 et T_2 . Par contre la détermination du potentiel plasma (V_p) et celle de la densité électronique ($n_e \approx n_1$) en sonde simple ne sont pas affectées par la seconde population d'électrons. En utilisant les valeurs de ces deux paramètres, nous pouvons alors déterminer par interpolation les autres propriétés des électrons : n_2 , T_1 et T_2 . La densité de courant ionique (J_i) peut être mesurée en sonde simple ou en sonde double. Cependant, il est préférable de se servir de la sonde simple car le modèle de Burrows utilisé dans le cas de la sonde double induit une surestimation de J_i de l'ordre de 20%. Enfin, nous avons montré que la présence d'électrons rapides au centre du réacteur peut induire une différence non négligeable (jusqu'à 25%) entre l'énergie des ions arrivant sur le substrat (E_i) et l'énergie $e(V_p - V_f)$ des ions arrivant sur la sonde cylindrique. En appliquant le modèle de Bohm au cas d'une double population d'électrons, nous avons pu tracer une abaque permettant de déterminer l'énergie E_i à partir de l'énergie $e(V_p - V_f)$ et des rapports n_2/n_1 et T_1/T_2 .

Le tableau 3-8 résume les propriétés des plasmas azote, ammoniac et azote+silane mesurées à 0,3 Pa et 1500 W. Nous pouvons remarquer que l'intensité du bombardement ionique (l'énergie et la densité de courant) en plasma de dépôt (azote+silane) est un peu plus élevée qu'en plasma azote et beaucoup plus qu'en plasma d'ammoniac.

Par ailleurs, nous avons vu à travers une étude en spectroscopie d'émission optique que le plasma de dépôt (azote+silane) se comportait de la même manière quelle que soit la quantité de silane introduite dans le réacteur (1, 2 ou 4 sccm).

Tableau 3-8 Comparaison des trois plasmas étudiés en sonde de Langmuir pour une puissance micro-onde de 1500 W et une pression de 0,3 Pa.

	NH ₃	N ₂	N ₂ +SiH ₄
T ₁ (eV)	1,04	1,3	1,9
n ₁ (10 ¹⁰ cm ⁻³)	4,6	6,2	4,0
T ₂ (eV)	5,5	3,2	4,4
n ₂ (10 ⁹ cm ⁻³)	0,5	3,5	0,9
E _i (eV)	4,4	6,5	7,8
J _i (mA/cm ²)	0,97	1,41	1,52

Une étude comparative des films déposés en plasma azote+silane ou ammoniac+silane et des raies d'émission optique associées aux principales espèces excitées a été menée [DELMOTTE]. Pour obtenir un film présentant de bonnes propriétés volumiques, il est préférable d'utiliser l'azote plutôt que l'ammoniac et un rapport des débits R_N élevé (R_N = 19). Dans le cas des dépôts par PECVD RF, Reynes *et al.* ont également mesuré une quantité plus faible d'hydrogène dans le film lorsqu'ils utilisent de l'azote à la place de l'ammoniac, toutes les autres conditions restant fixes [REYNES]. Notons cependant que malgré la diminution de la contamination hydrogène dans le film, l'utilisation de l'azote entraîne une détérioration des propriétés physico-chimiques et électriques [REYNES, SMITH90, SMITH93] des films par rapport à ceux déposés à partir de l'ammoniac. Nous pensons que cela vient du fait que, en PECVD RF, l'azote n'est pas suffisamment dissocié : en effet l'énergie de liaison de la molécule d'azote est de 9,9 eV, à comparer à 4,8 eV pour la molécule d'ammoniac (liaison H-NH₂) et 3,9 eV pour celle de silane (liaison H-SiH₃). Au contraire, dans les systèmes à plasma de haute densité tel que le DECR, la dissociation est plus efficace et l'azote moléculaire est suffisamment activé pour permettre un dépôt de bonne qualité.

Par ailleurs, cette étude nous a permis de montrer que l'on pouvait utiliser la spectroscopie d'émission optique comme moyen de contrôle du dépôt. En effet, nous avons vu que le rapport des intensités des raies N (411 nm) sur Si (288,2 nm) nous renseigne sur la stoechiométrie du film : si ce rapport est supérieur à l'unité alors la stoechiométrie du film est supérieure à 1,33. Dans ce cas, l'intensité de la raie N₂⁺ peut être utilisée pour optimiser la densité du film (pour les dépôts en plasma azote+silane). De plus, le suivi des raies N₂ et/ou NH permet de savoir si le plasma contient suffisamment d'espèces azote excitées pour consommer tout le silane. Dans le cas contraire, l'intensité de ces raies tend vers zéro et nous avons vu que ce comportement pouvait être associé à une incorporation de silicium amorphe

dans le film.

Enfin, en comparant les analyses de sondes électrostatiques à celle de spectroscopie d'émission optique, nous avons pu progresser dans la compréhension des mécanismes du dépôt en plasma DECR azote+silane. Nous avons vu que dans ce type de plasma la vitesse de dépôt (v) est limitée par l'apport de précurseurs contenant du silicium à la surface de l'échantillon. Le fait que v décroisse lorsque la densité de courant ionique augmente semble indiquer que les précurseurs de silicium ne sont pas ionisés. Par contre, nos résultats suggèrent que la contribution des ions N^+ au dépôt n'est pas négligeable, de même que celle des ions H^+ . Nous avons également montré que l'hydrogène incorporé dans le film ne provient pas des espèces NH présentes dans le plasma. Ces dernières ont été observées par spectroscopie d'émission optique et proviennent vraisemblablement de la désorption d'espèces NH_3 lors du dépôt. Par ailleurs, les ions N_2^+ , qui représentent la majorité des ions présents dans le plasma, contribuent à la densification du film par apport d'énergie en surface.

Chapitre 4

L'étude du film mince et la passivation des semiconducteurs

III-V

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans une revue internationale et de deux communications orales lors de congrès internationaux :

- *M. C. Hugon, F. Delmotte, B. Agius and J. L. Courant, J. Vac. Sci. Technol. A **15** (6), 3143 (1997).*
- *189th Electrochemical Society Meeting, abstract n°239 (Los Angeles, 1996).*
- *192nd Electrochemical Society Meeting, abstract n°1784 (Paris, 1997).*

1 L'étude des propriétés volumiques du nitrure de silicium

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les paramètres du plasma varient peu pour les pressions comprises entre 0,2 et 0,4 Pa. Des mesures d'ellipsométrie à annulation ont montré que l'indice de réfraction du film reste également constant dans cette gamme de pression. Aussi, dans la suite de notre étude, **nous avons choisi une pression de 0,3 Pa.**

1.1 L'étude en fonction de l'épaisseur du film

L'étude présentée au chapitre précédent nous a montré qu'il est préférable d'utiliser un plasma azote+silane, plutôt qu'un plasma ammoniac+silane, et une puissance maximale (1500 W) si l'on désire obtenir des films de nitrure de silicium présentant des propriétés volumiques proches de celles des films LPCVD [HABRAKEN]. Les principales propriétés des films obtenus en plasma azote+silane à 1500 W avec différents rapports de gaz ($R_N = N_2 / SiH_4$) sont résumées dans le tableau 4-1. Toutes ces propriétés ont été mesurées sur des films d'environ 80 nm d'épaisseur. Ces résultats montrent que les propriétés diélectriques du film (résistivité et champ critique) sont bien corrélées avec les propriétés physico-chimiques que nous avons présentées dans le chapitre 3 : les meilleures propriétés volumiques sont obtenues pour la vitesse de dépôt la plus faible, c'est à dire $R_N = 19$. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons exclusivement au cas des **dépôts en plasma azote+silane à 1500 W et $R_N = 19$.**

Tableau 4-1 Les principales propriétés volumiques des films déposés en plasma azote+silane à 1500 W

	$R_N = 4$	$R_N = 9$	$R_N = 19$
Vitesse de dépôt (nm/min)	6,4	3,3	1,4
Indice de réfraction	1,9	1,95	1,98
Stoechiométrie (N/Si)	1,39	1,42	1,44
Densité (g/cm ³)	2,7	2,8	2,9
Contamination H (at%)	14	12	10
Contamination O (at%)	4	2	2
Résistivité (Ω cm)	4×10^{14}	3×10^{15}	$> 5 \times 10^{15}$
Champ critique (MV/cm)	1,8	3	3,6

1.1.1 Les propriétés physico-chimiques

Sur la figure 4-1, nous avons représenté les nombres d'atomes d'azote et de silicium par unité de surface, mesuré par réaction nucléaire (chapitre 2, § 3), pour des films d'épaisseur variant de 7 nm à 100 nm. Pour ces deux atomes, nous observons une relation linéaire entre le nombre d'atomes par unité de surface et l'épaisseur du film. Ces résultats montrent que les densités atomiques d'azote et de silicium ne varient pas de la surface du film jusqu'à 7 nm de l'interface. La pente des droites obtenues par interpolation linéaire nous donne les valeurs de ces densités atomiques : $5,2 \times 10^{22}$ at/cm³ pour l'azote et $3,8 \times 10^{22}$ at/cm³ pour le silicium. Les contaminations en hydrogène et en oxygène, mesurées respectivement par détection des atomes de recul (ERDA) et par réaction nucléaire (NRA), sont également représentées sur la figure 4-1 pour les épaisseurs comprises entre 15 et 100 nm. Le nombre d'atomes d'hydrogène par unité de surface suit lui aussi une loi linéaire en fonction de l'épaisseur, ce qui montre que l'hydrogène est incorporé de manière homogène au cours du dépôt, dans cette gamme d'épaisseur. La densité atomique d'hydrogène dans le film, calculée à partir de la pente de la droite, est de 10^{22} at/cm³. La quantité d'oxygène mesurée dans les films aux différentes épaisseurs est très faible (≤ 2 at%) et par conséquent il est difficile d'établir une relation entre le nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface et l'épaisseur.

Sur la figure 4-2, nous pouvons remarquer que l'indice de réfraction des films décroît fortement lorsque l'épaisseur des films diminue alors que la densité et la stoechiométrie, que l'on peut déduire des résultats précédents, restent constantes jusqu'à 7 nm (dans les limites de sensibilité de la méthode). Ces résultats peuvent sembler *a priori* contradictoires, cependant il faut considérer avec prudence les résultats concernant l'indice de réfraction. En effet, ces

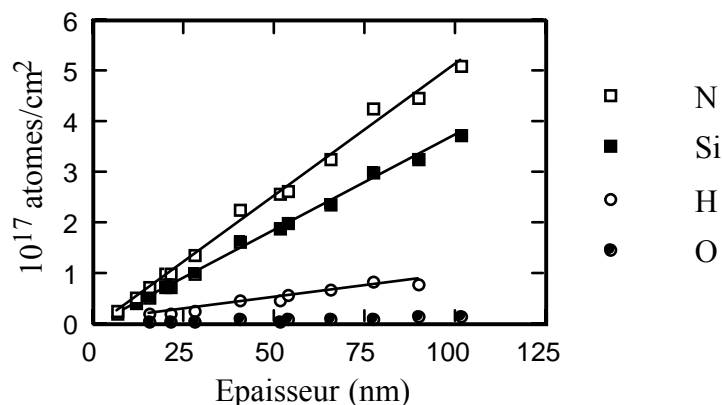


Figure 4-1 Nombres d'atomes par unité de surface d'azote, de silicium et d'oxygène, mesurés par réaction nucléaire (NRA), et d'hydrogène, mesurés par détection des atomes de recul (ERDA) en fonction de l'épaisseur du film déposé (plasma azote+silane, 1500 W et $R_N = 19$).

derniers ont été mesurés par ellipsométrie à annulation en supposant un modèle à une couche et un film parfaitement transparent. La transparence du film de nitrure a pu être vérifiée par ellipsométrie spectroscopique (chapitre 3, partie 2.3) mais l'utilisation du modèle à une couche n'est peut-être pas adéquat ici. En effet, il peut exister une couche en surface du nitrure et une couche à l'interface entre le nitrure et le silicium ; la couche en surface serait essentiellement due à l'oxydation du nitrure au contact de l'air, la couche d'interface pourrait provenir soit de la présence d'oxygène sur le substrat avant le dépôt, soit du film de nitrure lui-même qui aurait une composition différente au début du dépôt (sur une épaisseur inférieure à 7 nm). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sur deux échantillons de nitrure de silicium déposé sur silicium : un échantillon de faible épaisseur (environ 2 nm) permettant de sonder à la fois la surface et l'interface nitrure/silicium et un échantillon d'épaisseur plus élevée (20 nm) de manière à sonder uniquement la surface et le volume du film (sur environ 8 nm).

Sur le film épais (20 nm), les mesures XPS confirment la présence d'oxygène (visible sur les pics O1s et Si2p) en surface et/ou dans le volume du film de nitrure de silicium. La figure 4-3 montre l'évolution du pic Si2p lorsque l'on fait varier l'angle d'observation. En mode normal (environ 14° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon) on observe à la fois la surface et le volume du film mince (sur une épaisseur d'environ 8 nm) ; en mode rasant (64° par rapport à la normale) la contribution de la surface devient plus importante par rapport à celle du volume. Pour les deux angles d'observation, le pic Si est correctement simulé avec trois composantes : les composantes Si2p 1/2 et 3/2 et une composante Si-ON. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux 4-2 et 4-3 pour les analyses en mode normal et en mode rasant, respectivement. On constate que la proportion d'oxyde par rapport au nitrure passe de 7,6% en mode normal à 14,6% en mode rasant, **ce qui signifie que l'oxygène est principalement présent en surface de l'échantillon**. La quantité d'oxygène présent est

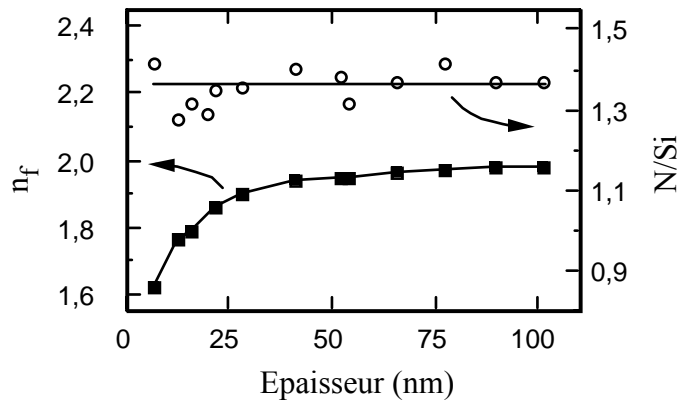


Figure 4-2 Indice de réfraction et stoechiométrie du film en fonction de son épaisseur.

équivalente à 1 ou 2 monocouches de SiO_2 en surface.

Pour le film mince (2 nm), l'analyse par XPS en faisant varier l'angle d'observation révèle que l'oxygène est aussi principalement présent en surface. Cependant, il est possible qu'une composante d'oxyde provenant de l'interface soit masquée par la composante de surface et, par conséquent, cette étude ne nous permet pas d'affirmer que l'interface SiN_x/Si est totalement exempte d'oxygène. Par ailleurs, des mesures réalisées sur un nitrure de silicium LPCVD, considéré comme étalon de stoechiométrie, nous ont permis de calculer la stoechiométrie des films de nitrure de silicium à partir des pic N1s et Si2p mesurés en mode normal. Nous avons obtenus respectivement $N / \text{Si} = 1,52 \pm 0,05$ et $1,38 \pm 0,05$ pour les films de 2 nm et de 20 nm d'épaisseur. Notons que cette dernière valeur est en bon accord avec la stoechiométrie déduite des mesures par réaction nucléaire ($1,35 \pm 0,10$ pour un film de 20 nm). Le fait que le rapport N/Si soit plus élevé pour le film de 2 nm confirme l'hypothèse d'une couche de nitrure à l'interface (de l'ordre de quelques nanomètres) ayant des propriétés différentes du nitrure volumique.

Ainsi, la décroissance de l'indice de réfraction avec l'épaisseur pourrait être expliquée à l'aide d'un modèle à trois couches dans lequel les propriétés optiques des trois couches (surface, volume, interface) resteraient constantes en fonction de l'épaisseur et où seules les épaisseurs relatives des trois couches varieraient. Les mesures de constantes diélectriques statiques menées sur ces échantillons au paragraphe suivant sont en accord avec cette hypothèse. Cependant, une étude complémentaire par ellipsométrie spectroscopique en fonction de l'épaisseur serait nécessaire pour valider ce modèle.

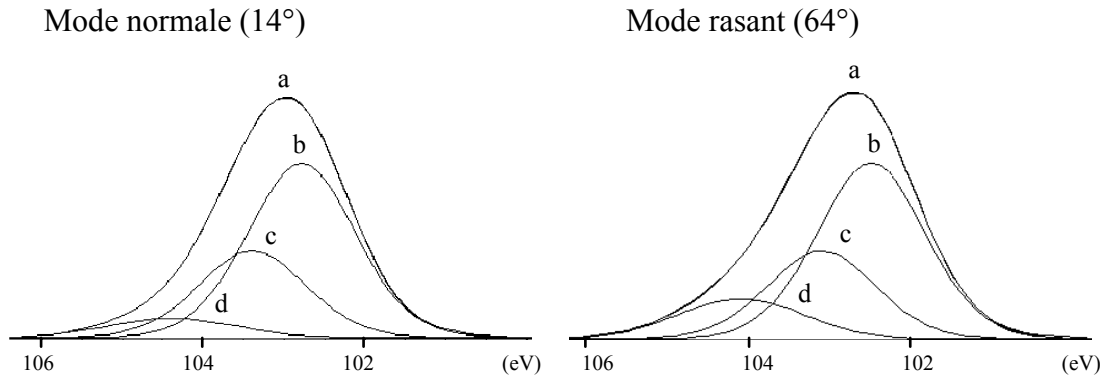


Figure 4-3 Pic Si2p mesuré sur un échantillon de 20 nm d'épaisseur (a), en mode normal (14°) et en mode rasant (64°) et sa décomposition en trois composantes : Si2p 3/2 (b), Si2p 1/2 (c) et Si-ON (d).

Tableau 4-2 Résultats de la décomposition du pic Si2p mesuré en **mode normal** (14°) sur un échantillon de 20 nm d'épaisseur (figure 4-3).

Composante	Energie (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)	%
Si2p 3/2	102,79	1,65	32,2	61,6
Si2p 1/2	103,40	1,65	32,2	30,8
Si-ON	104,39	1,97	43,6	7,6

Tableau 4-3 Résultats de la décomposition du pic Si2p mesuré en **mode rasant** (64°) sur un échantillon de 20 nm d'épaisseur (figure 4-3).

Composante	Energie (eV)	FWHM (eV)	L/G (%)	%
Si2p 3/2	102,51	1,65	32,2	56,9
Si2p 1/2	103,12	1,65	32,2	28,5
Si-ON	104,11	1,97	43,6	14,6

1.1.2 Les propriétés électriques

Afin de mesurer les propriétés électriques des films de nitrure de silicium, des structures MIS ont été élaborées sur silicium de type n ($N_{\text{dop}} = 5\text{-}6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) avec des films de différentes épaisseurs. Sur la figure 4-4, nous avons représenté les densité de courant (J) en fonction du champ appliqué à la structure (E_{ap}) pour quatre épaisseurs de film : 21, 41, 58 et 78 nm. Pour pouvoir comparer plus facilement les caractéristiques, nous avons choisi de

travailler avec une rampe de tension proportionnelle à l'épaisseur (tableau 4-4), c'est à dire avec une rampe de champ électrique constante. Pour les faibles champs électriques (< 3 MV/cm), les quatre caractéristiques sont similaires ; dans cette région, la structure a un comportement ohmique et nous pouvons calculer la résistivité du film de nitrure de silicium (ρ) à partir de l'inverse de la pente. À partir des caractéristiques, nous pouvons également déterminer le champ critique (E_c), qui est le champ appliqué pour lequel la densité de courant s'écarte de 1 nA/cm^2 du régime ohmique (figure 4-5).

Les valeurs de résistivité et de champ critique sont données dans le tableau 4-4 pour les quatre épaisseurs de la figure 4-4. Nous remarquons que le champ critique reste sensiblement constant sur toute cette gamme d'épaisseur (de 20 à 78 nm) alors que la résistivité décroît linéairement avec l'épaisseur, de $1,7 \times 10^{16} \Omega \text{ cm}$ pour un film de 78 nm à $0,7 \times 10^{16} \Omega \text{ cm}$ pour

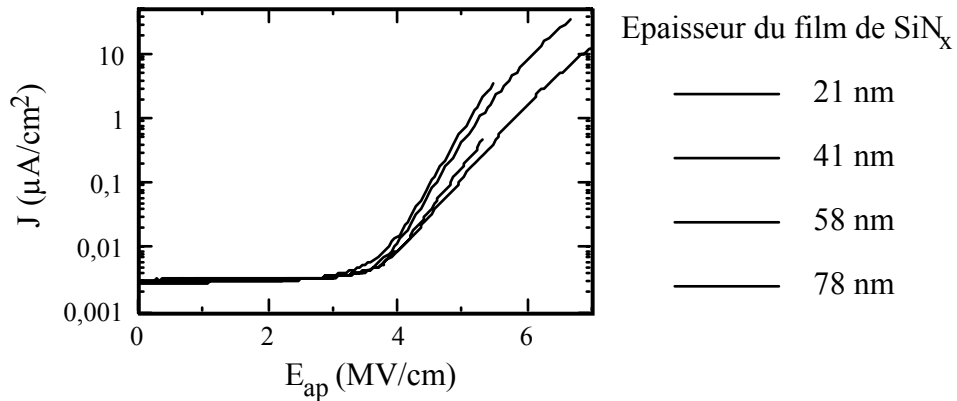


Figure 4-4 Caractéristiques $J(E_{ap})$ des structures Al/SiN_x/Si(n) pour différentes épaisseurs de SiN_x (dépôt en plasma azote+silane, 1500 W et $R_N = 19$).

Tableau 4-4 Résultats de l'analyse des caractéristiques présentées sur la figure 4-4 et valeurs des rampes de tension utilisées pour les mesures. La constante ϵ_d a été calculée en supposant un mécanisme de conduction de type Frenkel-Poole (équation 4-1).

Epaisseur (nm)	$21,4 \pm 0,5$	$40,5 \pm 0,5$	$58,3 \pm 0,5$	$78,3 \pm 0,5$
Rampe de tension (V/s)	0,01	0,02	0,03	0,04
Résistivité ($10^{16} \Omega \text{ cm}$)	$0,7 \pm 0,2$	$1 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,5$
Champ critique (MV/cm)	$3,2 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
ϵ_d	3,2	3,7	5,4	7

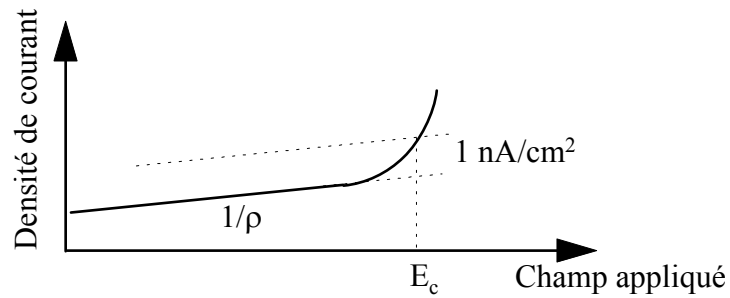


Figure 4-5 Détermination de la résistivité (ρ) et du champ critique (E_c) à partir d'une caractéristique $J(E_{ap})$.

un film de 20 nm. Cependant, les variations de la résistivité ne sont pas dues à un changement des propriétés physico-chimiques du film de nitrure de silicium (nous avons vu au paragraphe précédent qu'elles restaient constantes dans cette gamme d'épaisseur) et nous pouvons penser qu'il s'agit soit de l'effet des couches de surface et/ou d'interface (§ 1.1.1), soit de l'effet des charges fixes présentes dans le nitrure de silicium, qui induiraient un champ local variable avec l'épaisseur du film. Cette dernière hypothèse semble la plus probable ; la présence de charges fixes dans le nitrure sera effectivement confirmée dans le paragraphe 2.1.

Pour les champs élevés (> 3 MV/cm), les caractéristiques représentées sur la figure 4-4 sont sensiblement différentes. L'allure des caractéristiques dans cette région est directement corrélée au mécanisme de conduction à travers le film mince de nitrure de silicium. Afin d'identifier le mécanisme de conduction dominant, nous avons réalisé des mesures de densité de courant J en fonction de la température (T) sur le film le plus épais (78 nm). Les variations de J en fonction de $1/T$ sont représentées sur la figure 4-6 en échelle semi-logarithmique, pour deux polarisations différentes de la structure MIS. La variation linéaire de $\ln(J)$ en fonction de $1/T$ dans la région de températures supérieures à 350 K indique que **le mécanisme de conduction est de type Frenkel-Poole**, c'est-à-dire que J suit une loi du type :

$$J = C E \exp\left(\frac{-e}{kT} \left[\phi - \sqrt{\frac{eE}{\pi \epsilon_0 \epsilon_d}} \right]\right) \quad (4-1)$$

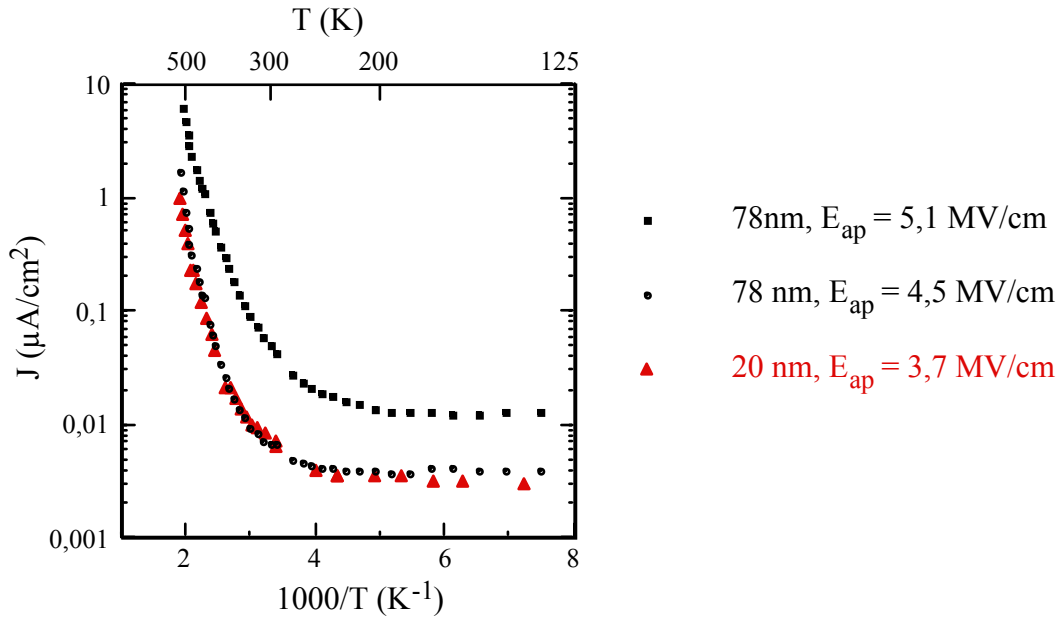


Figure 4-6 Représentation semi-logarithmique de la densité de courant en fonction de l'inverse de la température pour un film de 78 nm ($E_{ap} = 4,5$ et $5,1$ MV/cm) et pour un film de 21 nm ($E_{ap} = 3,7$ MV/cm), déposés en plasma azote+silane, à 1500 W et $R_N = 19$.

où C est une constante fonction de la densité de pièges, ϕ représente la hauteur de barrière Frenkel-Poole et ϵ_d est la constante diélectrique dynamique du film de nitrure de silicium. Ce courant est généré par les électrons piégés dans le nitrure qui sont dépiégés et passent dans la bande de conduction du nitrure sous l'effet du champ électrique et de la température [SZE]. À partir des pentes des caractéristiques de la figure 4-6, nous pouvons calculer la hauteur de barrière, qui correspond à la position énergétique des pièges mesurée par rapport au bas de la bande de conduction du nitrure. Cette hauteur de barrière, de l'ordre de 1 à 1,5 eV, est en bon accord avec les résultats obtenus sur des films de nitrure de silicium LPCVD ($1,3 \pm 0,2$ eV) [STEIN, SZE].

Lorsque l'on fait varier l'épaisseur du film entre 20 et 78 nm, la figure 4-4 indique que la densité de courant n'évolue pas de la même manière avec le champ appliqué : comme le montre le tableau 4-4, la constante diélectrique dynamique, calculée en supposant un mécanisme de type Frenkel-Poole, varie en fonction de l'épaisseur. Cependant cette variation peut être expliquée par le fait que le champ électrique qui intervient dans l'équation 4-1, c'est-à-dire celui vu par les électrons piégés dans le nitrure, n'est pas exactement égal au champ appliqué E_{ap} . En effet, dès que l'on dépasse le champ critique, l'injection d'électrons dans le film de SiN_x fait apparaître une zone de charge d'espace qui crée un champ électrique local s'ajoutant au champ appliqué. Les électrons étant essentiellement piégés dans une région proche de l'interface (< 150 nm d'après [PARK]), l'effet de ce champ local est plus prononcé pour les faibles épaisseurs. Cela peut se vérifier sur la figure 4-4 : pour une valeur fixe du champ appliqué, le champ vu par les électrons piégés augmente lorsque l'épaisseur diminue et

donc la densité de courant augmente également. La constante diélectrique dynamique du nitrure de silicium donnée dans le tableau 4-4 est donc erronée. Sa valeur réelle ne dépend pas de l'épaisseur et est approximativement donnée par la valeur calculée pour le film de 78 nm : $\epsilon_d = 7$.

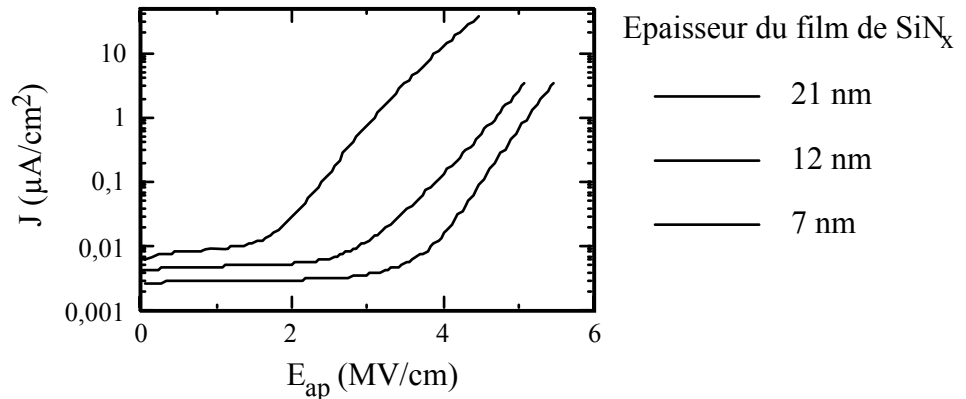


Figure 4-7 Caractéristiques $J(E_{ap})$ des structures Al/SiN_x/Si(n) pour différentes épaisseurs de SiN_x (dépôt en plasma azote+silane, 1500 W et $R_N = 19$).

Tableau 4-5 Résultats de l'analyse des caractéristiques présentées sur la figure 4-7 et valeurs des rampes de tension utilisées pour les mesures.

Epaisseur (nm)	7 ± 1	$12,3 \pm 1$	$21,4 \pm 0,5$
Rampe de tension (V/s)	0,01	0,01	0,01
Résistivité ($10^{15} \Omega \text{ cm}$)	$1,2 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,8$	7 ± 2
Champ critique (MV/cm)	$1,4 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,1$

Le mécanisme de conduction dominant dans les films de SiN_x est encore de type Frenkel-Poole jusqu'à des épaisseurs de 20 nm. Ceci est d'ailleurs confirmé par la caractéristique $J(1/T)$ mesurée sur un échantillon de 20 nm pour un champ appliqué de 3,7 MV/cm et représenté sur la figure 4-6.

Pour les films d'épaisseur plus faible (< 20 nm), on observe une diminution brutale de la résistivité et du champ critique (figure 4-7 et tableau 4-5). De plus le mécanisme de conduction dominant ne semble plus être de type Frenkel-Poole. En effet, la constante diélectrique dynamique calculée pour un film de 7 nm en supposant un tel mécanisme ($\epsilon_d = 8,4$) n'est pas cohérente avec la valeur de la constante diélectrique statique mesurée à cette épaisseur ($\epsilon_s \approx 6,8$). Rappelons que la constante diélectrique augmente lorsque la fréquence diminue (en dehors des régimes d'absorption). Pour les fréquences optiques (de 4 à $7,5 \times 10^{14}$ Hz) seule la polarisabilité électronique contribue à la polarisation du matériau ; la

valeur de la constante diélectrique est donnée par le carré de l'indice de réfraction. Dans l'infrarouge (entre 10^{12} et 10^{14} Hz) la polarisation ionique s'ajoute à la précédente et par conséquent, la constante diélectrique augmente. Enfin, pour les fréquences inférieures à 10^{11} Hz, la polarisation d'orientation entre en compte (pour les matériaux composés de molécules polaires) ; la constante diélectrique est alors maximale et égale à la constante diélectrique statique ϵ_s . La fréquence correspondant à la constante diélectrique dynamique ϵ_d peut être estimée à partir du temps mis par un électron pour parcourir la distance séparant le piège du maximum de l'énergie potentielle [SZE]. Dans nos conditions, on obtient une fréquence dans le domaine de l'infrarouge, de l'ordre de 10^{13} Hz. Ceci nous montre que ϵ_d doit être inférieur à ϵ_s .

Etant donné la faible épaisseur du film de nitrure de silicium, nous pouvons penser que le mécanisme dominant est plutôt un mécanisme par effet tunnel, appelé **mécanisme de Fowler-Nordheim**. Dans ce cas, la densité de courant suit une loi du type :

$$J = C_1 E^2 \exp\left(\frac{-E_1}{E}\right) \quad (4-2)$$

où C_1 et E_1 sont deux constantes qui dépendent de la masse effective des porteurs et de la

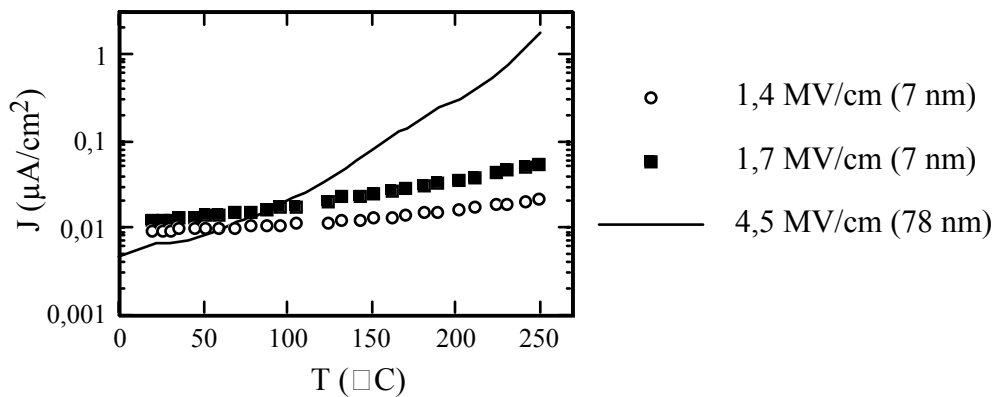


Figure 4-8 Représentation semi-logarithmique de la densité de courant en fonction de la température pour deux valeurs du champ appliqué (1,4 et 1,7 MV/cm). Le film de SiN_x , de 7 nm, a été déposé à 1500 W et $R_N = 19$. Nous avons également tracé en comparaison la caractéristique correspondant à un film de 78 nm sous un champ de 4,5 MV/cm.

hauteur de barrière. L'équation 4-2 nous indique que si le mécanisme de conduction est de type Fowler-Nordheim alors la densité de courant est indépendante de la température. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié les variations de J avec la température pour plusieurs valeurs du champ appliqué. La figure 4-8 montre les résultats obtenus pour $E_{ap} = 1,43$ et $1,68$ MV/cm. La dépendance en température est effectivement beaucoup plus faible que pour les films de 78 nm, mais elle n'est pas nulle. Ces faibles variations de J avec la

température ne sont pas exprimées dans l'équation 4-2 qui rend compte uniquement de l'effet tunnel mais elles peuvent être expliquées par le fait que le nombre d'électrons qui arrivent sur la barrière augmentent avec la température [LENZLINGER]. Nous pouvons donc conclure que **le mécanisme de conduction dominant dans le film de nitrure de silicium de 7 nm d'épaisseur est de type Fowler-Nordheim.**

Des mesures de capacités à haute fréquence (1 MHz) ont également été effectuées sur les structures MIS précédentes, pour des épaisseurs de SiN_x allant de 7 à 78 nm. Connaissant l'épaisseur des films mesurée par ellipsométrie, la capacité de la structure MIS en régime accumulation, qui est égale à la capacité de l'isolant C_I , nous renseigne sur la constante diélectrique statique du film de nitrure de silicium (ϵ_s). La figure 4-9 montre les valeurs de ϵ_s déduites de ces mesures en fonction de l'épaisseur du film. On constate que ϵ_s ne dépend pas de l'épaisseur du film. Ce résultat confirme le fait que les propriétés optiques du nitrure de silicium en volume sont constantes en fonction de l'épaisseur, comme nous l'avions supposé au paragraphe 1.1.1 et également le fait que la constante diélectrique dynamique ϵ_d ne dépend pas de l'épaisseur. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les différentes

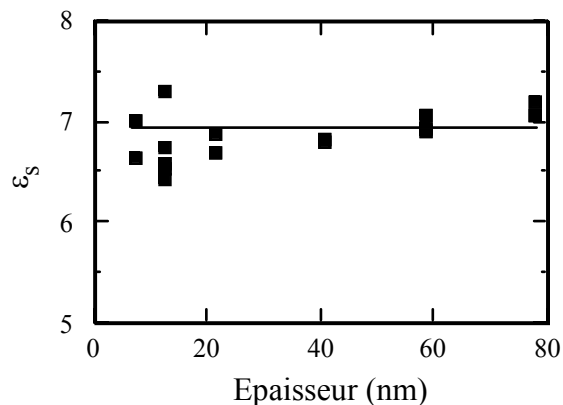


Figure 4-9 Constante diélectrique statique du film de nitrure de silicium calculée à partir de la capacité en accumulation de la structure MIS.

polarisations du matériau (électronique, ionique et d'orientation) entrent en compte dans la constante diélectrique statique mesurée à 1 MHz. Par conséquent, si l'une des contributions variait, cela entraînerait une variation de ϵ_s .

En résumé, le nitrure de silicium DECR déposé à basse température en plasma azote+silane à $R_N = 19$ et 1500 W présente des propriétés volumiques proches du nitrure LPCVD élaboré à 800°C. De plus, nous avons montré que les propriétés physico-chimiques des films minces DECR restaient constantes sur une large gamme d'épaisseurs : de 7 nm à

100 nm. Par contre, la présence d'une couche oxydée en surface a été mise en évidence ainsi que l'existence d'une couche d'interface de propriétés différentes de celles du volume du film.

Pour les films d'épaisseur supérieure ou égale à 20 nm, la résistivité et le champ critique valent respectivement $10^{16} \Omega \text{ cm}$ et $3,5 \text{ MV/cm}$; ces valeurs sont comparables à celles obtenues sur le nitrure LPCVD [LORENZ, PARSONS] et très supérieures à celles rapportées pour des films de nitrure élaborés par PECVD RF [DUN], par PECVD RF post-décharge [HATTANGADY, IVANCO] ou encore par UVCVD [LEMITI]. À fort champ appliqué ($> 3 \text{ MV/cm}$) nous avons mis en évidence un mécanisme de conduction assisté par la présence de pièges à électrons dans le film, appelé mécanisme de Frenkel-Poole.

Pour les films plus minces ($< 20 \text{ nm}$), la résistivité et le champ critique chutent brutalement, jusqu'à $10^{15} \Omega \text{ cm}$ et $1,4 \text{ MV/cm}$ pour un film de 7 nm d'épaisseur. Dans ces conditions, la conduction par effet tunnel devient dominante (mécanisme de Fowler-Nordheim).

1.2 Les contraintes présentes dans le film

Dans un premier temps (§ 1.2.1), nous allons nous intéresser à l'évolution des contraintes présentes dans le film en fonction de la composition de la phase gazeuse. Pour cette étude nous avons fixé la puissance micro-onde à 1500 W et nous avons fait varier la nature des gaz (azote+silane ou ammoniac+silane) ainsi que le rapport des débits ($R_N = \text{N}_2/\text{SiH}_4$ ou NH_3/SiH_4). Ensuite nous étudierons la stabilité des films en fonction du temps de stockage (§ 1.2.2) et enfin l'évolution des contraintes avec l'épaisseur du film (§ 1.2.3).

1.2.1 L'influence de la composition de la phase gazeuse

Les contraintes présentes dans le film (σ) ont été calculées à partir de la différence de rayon de courbure du substrat (R) avant et après dépôt, par **la formule de Stoney** [RETAJCZYK] :

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{e_s^2}{6e_f} \frac{1}{R} \quad (4-3)$$

où E_s et ν_s sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat, et où e_s et e_f sont les épaisseurs respectives du substrat et du film. Pour toutes les mesures de contraintes, nous avons utilisé des substrats de silicium orientés (100) de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Pour ce type de substrat, le rapport $\frac{E_s}{1 - \nu_s}$ vaut $1,8 \times 10^{11} \text{ Pa}$ [RETAJCZYK].

La formule de Stoney est valable sous certaines hypothèses [FAHNLINE] :

- l'épaisseur du film doit être très petite devant celle du substrat ; dans notre cas on a $e_s / e_f \geq 10^3$,
- la déformation du substrat doit être faible devant celle du film, ce qui est vérifié ici car les constantes élastiques des deux matériaux sont proches et leurs épaisseurs très différentes (voir point précédent),
- les déformations occasionnées par les contraintes se situent dans le domaine élastique ; ce point peut facilement être vérifié expérimentalement puisque si l'on sort du domaine élastique alors le film craque ou se décolle (voir figure 4-13),
- les déformations sont linéaires, ce qui sous-entend que la déflexion est faible par rapport à l'épaisseur du substrat ; dans notre cas les déflexions sont inférieures à $15 \mu\text{m}$ et l'épaisseur du substrat vaut $300 \mu\text{m}$,
- la surface déformée doit être sphérique. Cette dernière hypothèse se vérifie expérimentalement sur la forme des franges d'interférence. En effet, si la surface est sphérique, les franges auront l'allure d'anneaux concentriques. Dans la pratique, les franges ne sont jamais parfaitement circulaires et on mesure la courbure du substrat en moyennant

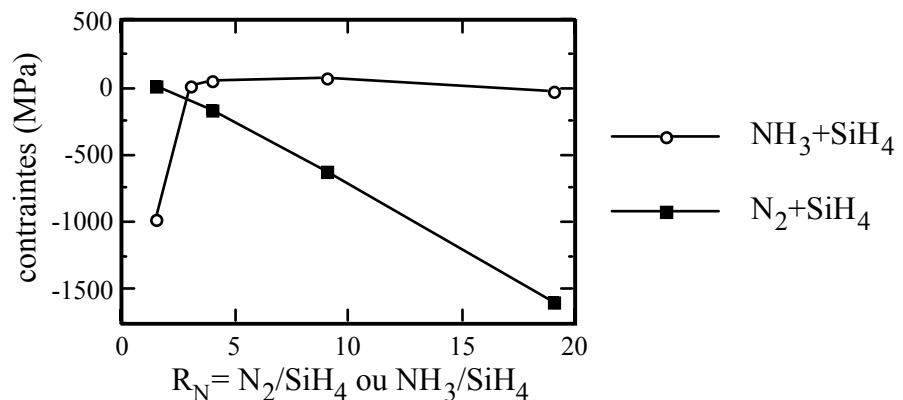


Figure 4-10 Contraintes du film en fonction du rapport des débits pour les plasmas ammoniac+silane et azote+silane, à 0,3 Pa et 1500 W.

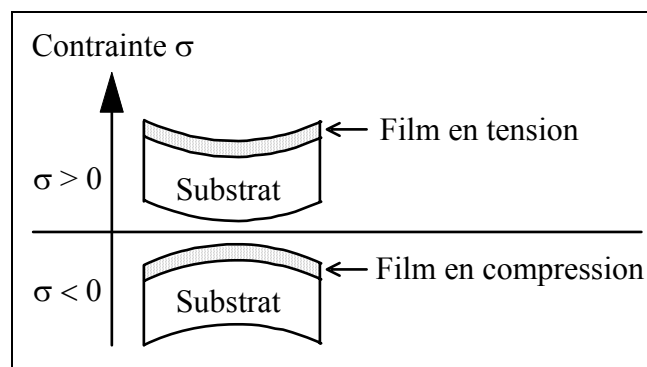


Figure 4-11 Conventions utilisées pour les mesures de contraintes

le nombre de franges dans quatre directions perpendiculaires, en partant du centre du substrat.

Toutes ces hypothèses étant vérifiées dans notre cas, l'erreur introduite par l'utilisation de la formule 4-3 est inférieure à 5%. La méthode de mesure des contraintes que nous utilisons est relativement précise (voir chapitre 2, § 3) ; l'erreur expérimentale ne dépasse pas 10% et est principalement due à la détermination de la courbure du substrat avant et après dépôt. L'erreur totale sur la détermination des contraintes est donc inférieure à 15%.

Les résultats sont présentés sur la figure 4-10, pour les films déposés en plasma azote+silane et ammoniac+silane, en fonction du rapport des débits R_N . Rappelons que les valeurs négatives des contraintes correspondent à un film en compression (figure 4-11). Nous pouvons remarquer qu'il n'y a aucune contrainte dans les films déposés en plasma ammoniac+silane, compte tenu de la précision expérimentale, excepté le cas $R_N = 1$, où nous avons vu précédemment une incorporation de silicium amorphe dans le film (chapitre 3, § 2.3.1). À l'opposé, les contraintes des films déposés en plasma azote+silane deviennent de

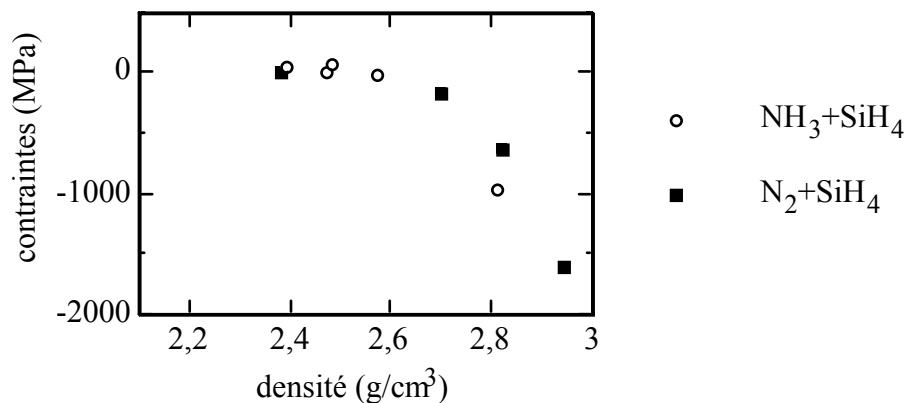


Figure 4-12 Contraintes du film en fonction de sa densité pour les plasmas ammoniac+silane et azote+silane, à 0,3 Pa et 1500 W.

plus en plus négatives lorsque R_N augmente. Dans le cas azote+silane comme dans le cas ammoniac+silane, nous pouvons observer une bonne corrélation entre les contraintes et la densité du film (figure 4-12). En réalité, nous pensons que ces deux propriétés importantes du film mince sont essentiellement déterminées par le bombardement ionique de la surface du film pendant le dépôt (chapitre 3, § 2.3.2).

Ces résultats nous montrent que le nitrure déposé en plasma azote+silane à $R_N = 19$ et 1500 W, qui présente de très bonnes propriétés diélectriques (§ 1.1), est fortement contraint (-1600 MPa). Or, ces contraintes peuvent constituer un inconvénient majeur lors de l'utilisation

du nitrure de silicium pour fabriquer un dispositif (photodiodes, TBH ou autre). En effet, les étapes suivant le dépôt de nitrure (ouvertures de fenêtres pour l'implantation ionique ou pour la prise de contact) peuvent engendrer un décollement du film si les contraintes sont trop élevées. Nous avons même constaté que le nitrure de silicium fortement contraint déposé sur InGaAs se décollait par endroits après sa sortie du réacteur sans qu'il ait subi de traitement ultérieur ; comme le montre les figures 4-13a et b, les contraintes en compression engendrent un plissement du film (contrairement aux contraintes en tension qui peuvent engendrer des craquelures dans le film). La figure 4-13a représente une observation au microscope optique ($\times 250$) et la figure 4-13b la topographie de la surface mesurée au profilomètre (DEKTAK).

Etant donné les problèmes que peuvent créer les contraintes, nous avons jugé utile de définir deux points de fonctionnement : le premier (plasma azote+silane, 1500 W et $R_N=19$) permettant de déposer un nitrure de silicium avec de bonnes propriétés diélectriques et le second pour obtenir un film avec des propriétés diélectriques non optimisées mais sans contrainte. Pour définir ce second point de

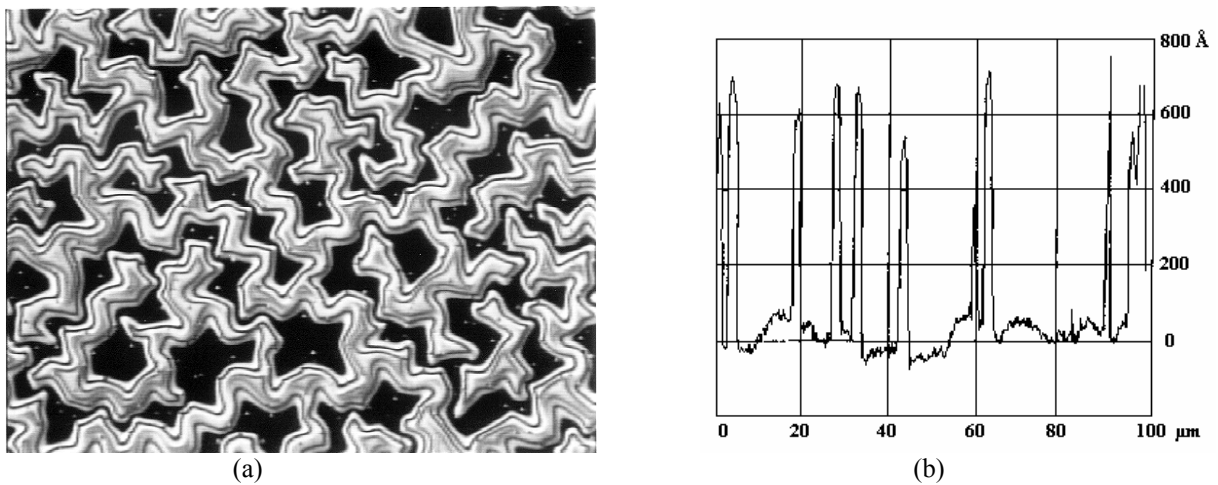


Figure 4-13 (a) Observation au microscope optique ($\times 250$) d'un film de nitrure de silicium déposé sur InGaAs (film de 80 nm d'épaisseur déposé en plasma azote+silane à 1500 W et $R_N=19$).
(b) Topographie de la surface mesurée au profilomètre.

fonctionnement, plusieurs choix s'offrent à nous. En plasma ammoniac+silane, les films déposés avec un rapport R_N supérieur à 3 sont non contraints et un rapport $R_N=19$ optimise les propriétés volumiques du film. Cependant ce point présente deux inconvénients : la vitesse de dépôt est faible (1,4 nm/min) et l'utilisation de l'ammoniac ne permet pas de passer facilement d'un point de fonctionnement à l'autre. Nous avons donc choisi de travailler en

plasma azote+silane, avec un rapport $R_N=4$. En effet ce point bénéficie d'une vitesse de dépôt plus élevée (6,4 nm/min) et d'une contrainte faible (< 200 MPa). De plus, le choix de $R_N=4$ plutôt que $R_N=1,5$ permet de garder une stoechiométrie ($N/Si=1,39$) et une densité ($2,7 \text{ g/cm}^3$) acceptables.

1.2.2 La stabilité des films

Afin de tester la stabilité des films de SiN_x DECR, nous avons mesuré les contraintes des films juste après dépôt, puis après plusieurs mois de stockage à l'atmosphère ambiante. Pour le premier point de fonctionnement (plasma azote+silane, 1500 W et $R_N=19$), l'évolution des contraintes avec le temps est très faible ; en tenant compte des incertitudes, on peut considérer que les contraintes restent stables en fonction du temps pour des films de 30 à 75 nm d'épaisseurs (figure 4-14). Par contre, pour les films déposés à $R_N=4$ (notre second point de fonctionnement), la figure 4-15 montre une forte augmentation des contraintes en compression après 8 mois de stockage, quelle que soit l'épaisseur du film (de 60 à 280 nm).

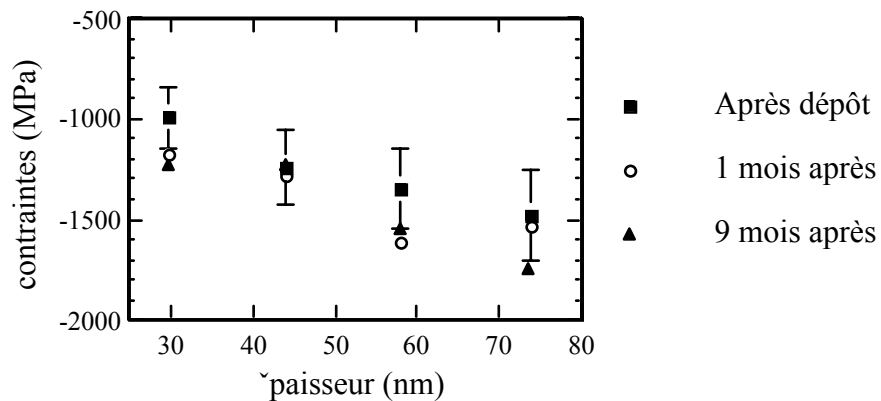


Figure 4-14 Evolution des contraintes avec le temps pour des films de différentes épaisseurs, déposés en plasma azote+silane, à 1500 W et $R_N=19$.

L'augmentation des contraintes en compression avec le temps de stockage est couramment observée dans le cas des dépôts de SiO_2 par PECVD [WU, HAQUE]. Cependant, Leplan *et al.* ont mis en évidence l'effet inverse sur des films de SiO_2 déposés par évaporation [LEPLAN]. Pour expliquer ces évolutions contradictoires, Haque *et al.* ont récemment proposé un modèle de transformation du film faisant intervenir les trois mécanismes suivants.

- **La formation de groupes Si-OH** dans le volume du film par réaction des molécules d'eau diffusées depuis la surface avec des liaisons Si non satisfaites ou avec des groupements Si-O-Si. Ce phénomène tend à augmenter le volume du film et donc engendre une augmentation des contraintes en compression dans le film.
- **La formation de dipôles répulsifs** par adsorption de molécules d'eau le long des

micropores (essentiellement dans les films présentant une structure colonnaire). Hirsch *et al.* ont été les premiers à présenter ce modèle d'interaction dipolaire, dans le cas de films minces de MgF_2 . Ils ont montré que la formation de dipôles répulsifs entraînait une augmentation des contraintes en tension dans le film [HIRSCH].

- **La formation d'une couche de surface** par réaction de H_2O avec la surface du film. Sans pouvoir identifier cette couche, Haque *et al.* l'ont mise en évidence et ont montré qu'elle engendrait de fortes contraintes en compression dans le film.

Pour savoir si l'évolution observée dans le cas du nitrure de silicium déposé à $R_N = 4$ provient d'une modification du volume du film ou uniquement de sa surface, nous avons réalisé des mesures d'indice de réfraction en fonction du temps de stockage : pour les films minces (60 nm) comme pour les films plus épais (280 nm), n_f ne varie pas après 8 à 13 mois de stockage. Ce résultat suggère que le volume du film n'a pas évolué et que l'augmentation des contraintes est due à la formation d'une couche en surface du film. La formation de liaisons Si-H ou Si-OH dans la couche de surface par réaction des molécules d'eau avec les liaisons brisées de silicium pourraient expliquer l'apparition de fortes contraintes en compression dans cette

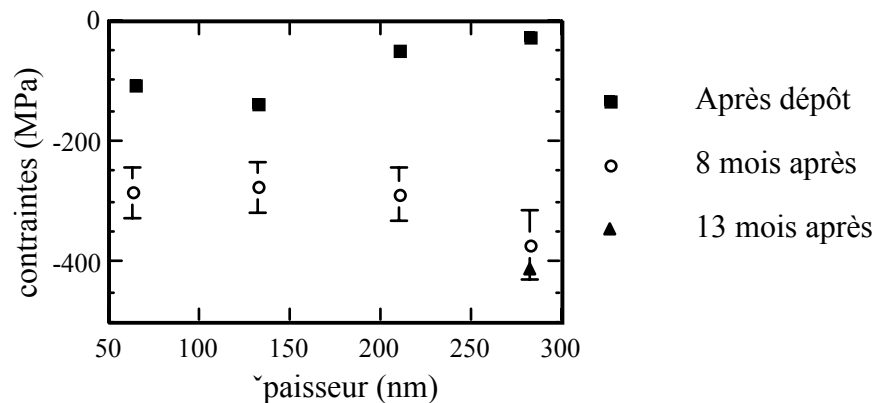


Figure 4-15 Evolution des contraintes avec le temps pour des films de différentes épaisseurs, déposés en plasma azote+silane, à 1500 W et $R_N = 4$.

couche. Cependant, si c'était le cas, on devrait pouvoir retrouver les contraintes initiales en chauffant l'échantillon, car ces liaisons peuvent être cassées à partir de 350°C [HAQUE]. Or, après recuit à 450°C pendant 30 minutes les contraintes des films stockés pendant 13 mois n'évoluent pas. Par conséquent, **l'hypothèse la plus probable pour expliquer l'augmentation des contraintes en compression avec le temps de stockage est la formation d'un oxynitrure en surface de l'échantillon.** L'épaisseur de cette couche étant fonction de la densité du film, il est normal de constater une augmentation plus importante sur les films moins denses ($R_N = 4$) que sur les films denses ($R_N = 19$).

1.2.3 L'influence de l'épaisseur

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'évolution des contraintes en fonction de l'épaisseur pour les films de nitrure déposés en plasma azote+silane, à 1500 W et $R_N = 19$. Selon Thornton et Hoffman, la valeur des contraintes mesurées peut être séparée en deux composantes : une composante thermique (σ_{th}) et une composante volumique ou intrinsèque (σ_{vol}) [THORNTON].

Les **contraintes thermiques** proviennent de la différence de dilatation thermique entre le substrat et le film. Pour un film mince déposé sur un substrat épais, la composante thermique de la contrainte peut être évaluée par la formule suivante :

$$\sigma_{th} \approx \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) (T - T_{dep}) \quad (4-4)$$

où T et T_{dep} sont respectivement les températures du substrat lors de la mesure et lors du dépôt, E_f et ν_f sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du film, et où α_s et α_f sont les coefficients de dilatation respectifs du substrat et du film. Retajczyk et Sinha donnent les valeurs des constantes élastiques des films de nitrures de silicium dans le cas

Tableau 4-6 Coefficients élastiques des films de nitrure de silicium LPCVD et PECVD RF, d'après [RETAJCZYK].

	LPCVD	PECVD RF
α_f ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
$\frac{E_f}{1 - \nu_f}$ (Pa)	$3,7 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^{11}$

des dépôts LPCVD et PECVD RF. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4-6. Les coefficients de dilatation thermique des deux nitrures précédents sont très proches.

Cependant, la valeur plus élevée du rapport $\frac{E_f}{1 - \nu_f}$ pour le nitrure LPCVD indique que celui-ci est moins flexible que le nitrure PECVD RF.

Les films de nitrure DECR ayant des propriétés physiques (densité, contamination, ...) plus proche du nitrure LPCVD que les films PECVD RF, il semble raisonnable de penser que les propriétés élastiques des films DECR sont comprises entre celles des deux autres types de SiN_x . On retiendra donc pour la suite de cette étude :

$$\alpha_f \approx 1,55 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1} \quad (4-5)$$

$$\frac{E_f}{1 - \nu_f} \approx 2,4 \times 10^{11} \text{ Pa} . \quad (4-6)$$

Par ailleurs, pour le silicium (100), α_s vaut $3,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [RETAJCZYK]. Dans notre cas, la température de mesure est de 20°C et celle de dépôt du nitrure d'environ 120°C [DURANDET]. Pour ces valeurs, la composante thermique de la contrainte est en compression, de l'ordre de -40 MPa. Elle est indépendante de l'épaisseur du film déposé.

Les **contraintes volumiques** sont quant à elle liées au procédé de formation du film. Dans notre cas, les contraintes en compression sont principalement créées par "martelage" du film par les ions lors du dépôt (effet "peening") [THORNTON]. Nous pouvons remarquer sur la figure 4-14 (paragraphe précédent) que les contraintes en compression augmentent lorsque l'épaisseur du film augmente ; elle passent de -1000 MPa pour un film de 30 nm à -1500 MPa pour un film de 74 nm. Ce résultat semble indiquer une variation de la composante volumique σ_{vol} en fonction de l'épaisseur déposée, ce qui est surprenant étant donné que les propriétés physico-chimiques du film ne varient pas dans cette gamme d'épaisseur (§ 1.1.1). Cependant, une autre explication peut être donnée si l'on suppose l'existence d'une couche d'interface d'épaisseur e_i ayant des propriétés élastiques différentes du volume du nitrure. La déformation

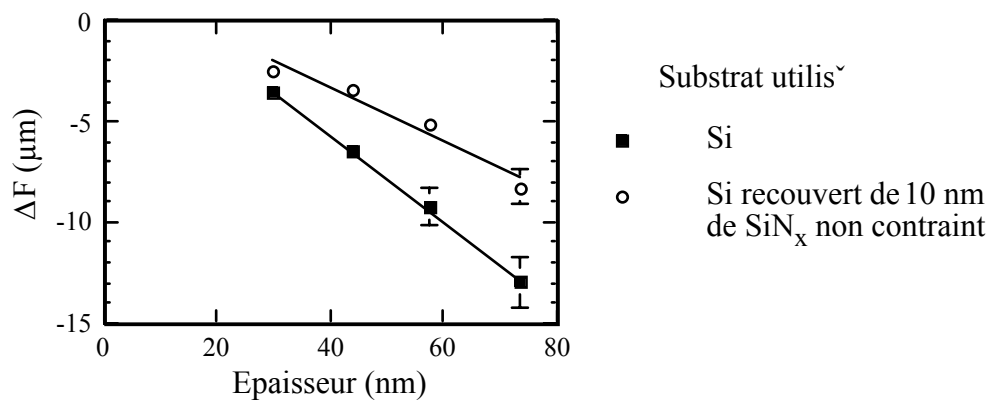


Figure 4-16 Différence de flèche ΔF induite par le dépôt de nitrure de silicium en plasma azote+silane à 1500 W et $R_N = 19$ sur silicium ou sur silicium recouvert de 10 nm de SiN_x non contraint. Dans ce dernier cas, l'épaisseur reportée en abscisse ne tient pas compte des 10 nm de SiN_x non contraint.

subie par le substrat est alors la somme des déformations induites par la couche d'interface et par le volume du film. Il est pratique de quantifier cette déformation par la différence de flèche avant et après dépôt (ΔF). Celle-ci représente le déplacement du centre du substrat sous l'effet du dépôt et est donnée par [STADTMUELLER] :

$$\Delta F = C [(\sigma_{th} + \sigma_{vol}) e_f + (\sigma_i - \sigma_{th} - \sigma_{vol}) e_i] \quad (4-7)$$

où σ_i représente les contraintes induites par la couche d'interface. Sur la figure 4-16, nous avons représenté l'évolution de ΔF en fonction de e_f pour les films déposés en plasma azote+silane à 1500 W et $R_N = 19$. Nous pouvons remarquer que ΔF suit effectivement une loi linéaire en fonction de e_f et que, si on la prolonge, cette droite ne passe pas par zéro. La relation 4-7 décrit donc de manière satisfaisante les déformations induites par le dépôt de nitrure de silicium dans ces conditions. Afin de mettre en évidence l'existence d'une couche d'interface induisant des contraintes différentes de celles du volume, nous avons déposé les mêmes films que précédemment sur une couche de 10 nm de nitrure non contraint (plasma azote+silane, 800 W et $R_N = 4$). Les différences de flèches mesurées sur ces échantillons sont inférieures à celles mesurées lorsque le film est déposé directement sur silicium, quelle que soit l'épaisseur du film (figure 4-16). **Ce résultat montre qu'il existe effectivement une couche à l'interface SiN_x/Si qui induit des contraintes différentes de celles induites par le volume du nitrure.**

Pour les films déposés en plasma DECR azote+silane et ammoniac+silane, nous avons trouvé une bonne corrélation entre les contraintes en compression induites par le dépôt et la densité du film. Les films de faible densité ($< 2,8 \text{ g/cm}^3$) sont très peu contraints ($|\sigma| \leq 200 \text{ MPa}$) alors que les films denses ($\geq 2,8 \text{ g/cm}^3$) présentent de fortes contraintes en compression ($|\sigma| > 500 \text{ MPa}$). De plus, ces contraintes peuvent être suffisamment élevées pour entraîner un phénomène de plissures du film du nitrure tel que celui que nous avons observé avec un dépôt de SiN_x très contraint sur InGaAs. Il nous a semblé nécessaire, pour la suite de notre étude, de définir deux points de fonctionnement permettant de déposer soit un film de bonne qualité diélectrique mais fortement contraint, soit un film peu contraint mais possédant de moins bonnes propriétés diélectriques. Dans ce dernier cas, nous avons montré que les contraintes en compression augmentaient avec le temps de stockage et que cette évolution était vraisemblablement due à la formation d'une couche d'oxynitrure en surface de l'échantillon. Pour le premier point de fonctionnement, les contraintes sont stables en fonction du temps de stockage. Dans ces conditions, une étude en fonction de l'épaisseur nous a permis de montrer l'existence d'une couche à l'interface SiN_x/Si qui induit des contraintes différentes de celles induites par le volume du nitrure.

2 L'étude des structures SiN_x/Si et SiN_x/InP

Avant d'étudier l'influence d'un traitement de surface avant dépôt sur le substrat d'InP (§ 2.3), nous avons jugé utile de présenter les différents défauts électriques présents dans le nitrure (§ 2.1) et à l'interface SiN_x/Si (§ 2.2). Dans un premier temps, nous nous sommes limités au cas des dépôts réalisés à $R_N = 19$ (le premier point de fonctionnement défini au paragraphe précédent). En effet, dans le cas des films déposés à $R_N = 4$, les courants de fuite dus à la faible valeur du champ critique (tableau 4-1) empêchent toute exploitation des caractéristiques $C(V)$.

2.1 Les charges fixes et les pièges à électrons

2.1.1 Les charges fixes

Nous avons représenté sur la figure 4-17 les caractéristiques $C(V)$ à 1MHz mesurées sur des structures $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{Si}$ pour des épaisseurs de nitrure allant de 7 à 78 nm, après recuit à 450°C pendant 30 min. Les échantillons utilisés ici sont ceux qui ont été étudiés au paragraphe 1.1.2. À partir de ces caractéristiques, nous pouvons calculer le décalage de tension de bande

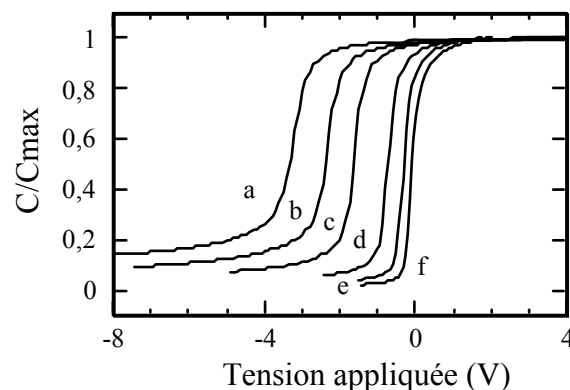


Figure 4-17 Caractéristiques $C(V)$ à 1MHz mesurées sur des structures $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{Si}$ pour des épaisseurs de nitrure de 78 nm (a), 58 nm (b), 41 nm (c), 21 nm (d), 12 nm (e) et 7 nm (f), après recuit à 450°C pendant 30 min.

plate ΔV_{fb} . Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2 (§ 5.2), ce décalage est dû à la présence de charges fixes dans l'isolant et à la différence des travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur ($\phi_{ms} = -0,19 \text{ V}$ dans notre cas). La figure 4-17 met en évidence la présence de charges fixes positives dans le nitrure de silicium.

En supposant que le profil de charges fixes est uniforme dans toute l'épaisseur du film de SiN_x , on obtient [NICOLLIAN, p. 424] :

$$\Delta V_{fb} - \phi_{ms} = \frac{-\rho_0 e_f^2}{2 \epsilon_s} \quad (4-8)$$

où ρ_0 représente la quantité de charges par unité de volume (C/cm^3) dans le film. À partir des caractéristiques de la figure 4-17, nous avons calculé $\Delta V_{fb} - \phi_{ms}$ pour les différentes épaisseurs de film. La relation linéaire que nous observons sur la figure 4-18 est en contradiction avec l'équation 4-8, ce qui signifie que la distribution de charges fixes n'est pas uniforme dans l'épaisseur du film. Par contre, **les variations observées peuvent être expliquées en supposant que les charges fixes sont uniquement présentes dans une couche d'épaisseur e_i à l'interface SiN_x/Si** , comme le montre la figure 4-19a. À partir de ce modèle à une dimension et en se plaçant aux conditions de bandes plates, on obtient facilement les variations du champ électrique dans l'isolant (figure 4-19b), puis les variations du potentiel dans l'isolant (figure 4-19c) en intégrant l'équation de Poisson à deux reprises. La différence de potentiel aux bornes de l'isolant nous donne alors $\Delta V_{fb} - \phi_{ms}$ en fonction de l'épaisseur (figure 4-19d). Lorsque $e_f < e_i$, $\Delta V_{fb} - \phi_{ms}$ suit une loi quadratique en fonction de l'épaisseur, identique à l'équation 4-8. Par contre, lorsque $e_f > e_i$, on obtient la relation suivante :

$$\Delta V_{fb} - \phi_{ms} = \frac{-\rho_0 e_i}{\epsilon_s} \left(e_f - \frac{e_i}{2} \right). \quad (4-9)$$

L'équation 4-9 est en bon accord avec les variations linéaires mesurées en fonction de l'épaisseur (figure 4-18), ce qui confirme la validité du modèle utilisé. En comparant la droite expérimentale avec le modèle utilisé (figure 4-19d), on peut déterminer l'épaisseur de la couche d'interface contenant des charges fixes positives et leur densité volumique dans cette couche. On obtient $e_i \approx 5$ nm et $\rho_0 \approx 0,88 C/cm^3$ soit environ $5,5 \times 10^{18}$ charges élémentaires par cm^3 .

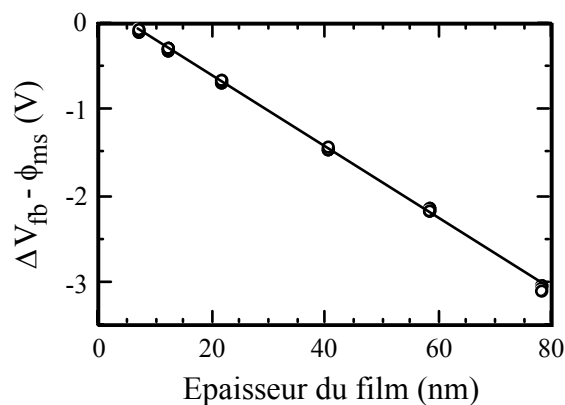


Figure 4-18 Evolution de $\Delta V_{fb} - \phi_{ms}$ en fonction de l'épaisseur du film de nitrure. ΔV_{fb} a été calculé à partir des courbes de la figure 4-17 et ϕ_{ms} vaut -0,19 V.

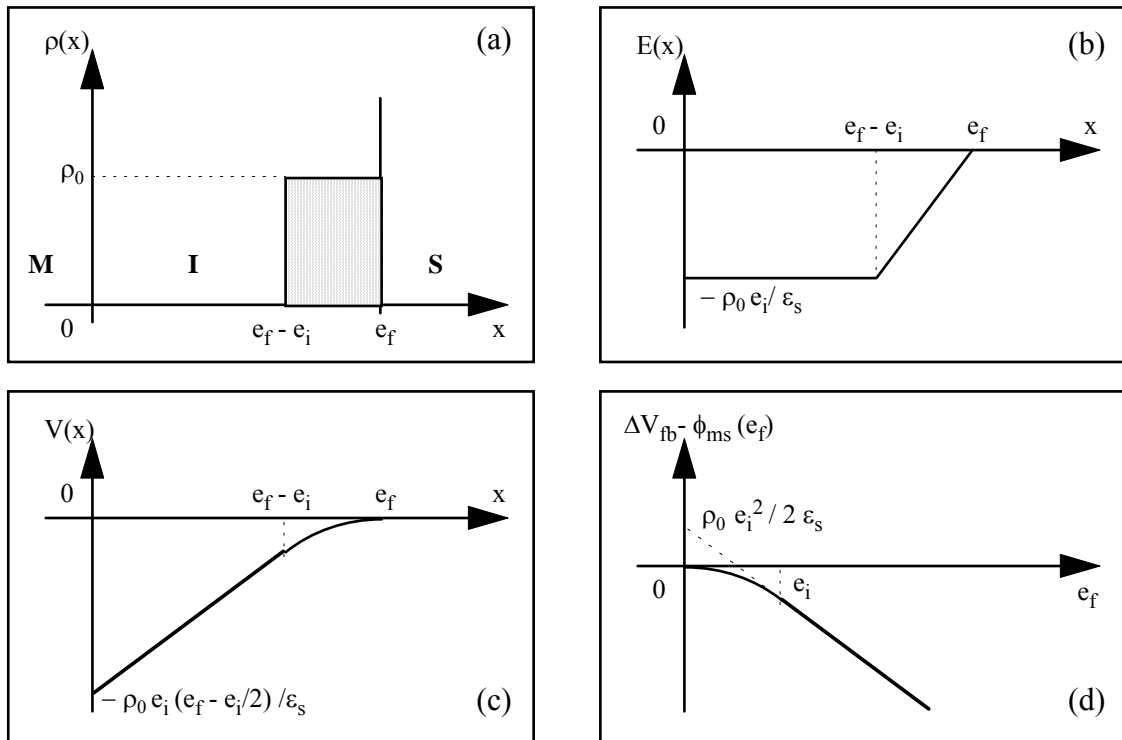


Figure 4-19 (a) Modèle de répartition des charges fixes positives dans le film de nitrure de silicium. (b) Variation du champ électrique dans l'isolant. (c) Variation du potentiel dans l'isolant. (d) Evolution de $\Delta V_{fb} - \phi_{ms}$ en fonction de l'épaisseur de l'isolant.

Dans le cas des dépôts de SiN_x sur InP, le décalage de tension de bandes plates observé est très faible comparé à celui mesuré sur Si (voir § 2.3). Les différences des travaux de sortie (ϕ_{ms}) étant similaires dans les deux cas (0,19 V pour Si et 0,16 V pour InP), la réduction de ΔV_{fb} dans le cas de l'InP est essentiellement attribuée à la diminution du nombre de charges fixes se situent principalement dans une zone proche de l'interface SiN_x /semiconducteur. Elles pourraient être associées à des liaisons Si non satisfaites dans le nitrure, comme dans le cas de l'interface SiO_2 /Si. **Ces résultats indiquent qu'il existe une différence de structure et/ou de composition entre les couches interfaciales, c'est-à-dire les premiers nanomètres du dépôt, suivant la nature du substrat utilisé.**

2.1.2 Les pièges à électrons dans SiN_x

Comme nous l'avons montré au paragraphe 1.1.2, le mécanisme de conduction dominant dans les films de nitrure de silicium d'épaisseur supérieure à 20 nm est le mécanisme Frenkel-Poole. De plus, la figure 4-20 montre que ce mécanisme est indépendant du substrat utilisé. En effet les variations de la densité de courant en fonction de la racine du champ appliqué sont linéaires et de même pente pour les structures $\text{Al/SiN}_x/\text{Si}$ et $\text{Al/SiN}_x/\text{InP}$. Notons cependant que le champ critique est plus élevé sur InP que sur Si (4,5 MV/cm sur InP

et 3,6 MV/cm sur Si). Cette différence peut être reliée à la présence de charges fixes positives dans la structure Al/SiN_x/Si, qui induisent un champ local s'ajoutant au champ appliqué.

Le mécanisme Frenkel-Poole, mis en évidence dans les structures Al/SiN_x/Si et Al/SiN_x/InP, révèle une densité de pièges élevée dans le nitrure. Nous avons essayé de caractériser ces pièges et de mesurer leur densité en injectant des électrons dans le film de SiN_x.

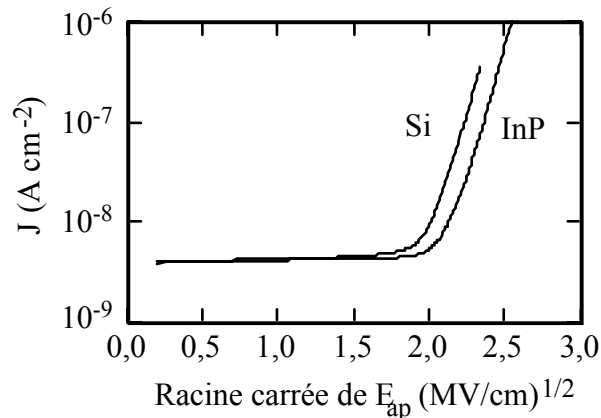


Figure 4-20 Densité de courant traversant les structures Al/SiN_x/Si et Al/SiN_x/InP en fonction de la racine carrée du champ appliqué. L'épaisseur de SiN_x est d'environ 80 nm dans les deux cas.

Pour cela, nous avons mis au point la procédure expérimentale suivante :

- (a) mesure de la caractéristique C(V) à 1MHz d'une structure MIS ;
- (b) injection d'électrons dans le nitrure en appliquant un champ E_{stress} sur la structure MIS pendant 20 s ;
- (c) mesure de la caractéristique C(V) à 1MHz de la structure immédiatement après l'étape (b) ;
- (d) itération des étapes (b) et (c) jusqu'à saturation.

Les figures 4-21a, b, c et d montrent les résultats obtenus sur les structures Al/SiN_x/Si et Al/SiN_x/InP pour différentes valeurs de E_{stress}. Dans les deux cas, les valeurs du champ E_{stress} ont été choisies inférieures au champ critique, de manière à éviter toute dégradation de la structure lors de l'étape (b). La courbe 1 correspond à l'étape (a) et les courbes 2 à 5 aux étapes (c) successives. Le décalage des caractéristiques vers les tensions positives signifie que la quantité de charges fixes négatives présentes dans le nitrure augmente. Ces charges fixes peuvent être attribuées aux électrons injectés depuis le semiconducteur dans les pièges du nitrure silicium lors de l'étape (b).

Quelle que soit la nature du substrat, on remarque qu'il n'y a plus de décalage des caractéristiques après le quatrième cycle d'injection : les caractéristiques 6 et 7 (non représentées sur la figure 4-21) sont confondues avec la caractéristique 5. **Nous pouvons déduire de ces résultats que la répartition des pièges dans le film de SiN_x est**

indépendante du substrat utilisé. Par ailleurs, la figure 4-21 montre que le décalage $(\Delta V)_{\text{sat}}$ entre la première et la dernière caractéristique augmente lorsque l'on augmente le champ E_{stress} . Cela signifie que les pièges présents dans le film de SiN_x ne sont pas tous remplis, même après quatre cycles d'injection. La saturation du décalage des caractéristiques $C(V)$ alors que des pièges restent vides dans le film peut s'expliquer par le fait que les électrons injectés remplissent d'abord les pièges proches de l'interface $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$: les charges négatives ainsi créées génèrent un champ local qui s'oppose au champ appliqué et donc à l'injection des électrons suivants. Un équilibre est ainsi atteint lorsque le champ créé par les électrons piégés compense exactement le champ E_{stress} . Par conséquent, nous ne pouvons pas utiliser $(\Delta V)_{\text{sat}}$ pour calculer la densité de pièges dans le nitrure. La valeur maximale de $(\Delta V)_{\text{sat}}$ mesurée (environ 10 V sur la figure 4-21d) nous permet cependant de donner une borne inférieure pour la densité de pièges. En supposant une répartition de pièges uniforme dans le volume du nitrure, on peut dire que la densité de pièges est supérieure à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Par ailleurs, nous pouvons constater une diminution de la pente des caractéristiques $C(V)$ dans le régime de déplétion après chaque cycle d'injection sur les structures $\text{Al/SiN}_x/\text{InP}$ (figures 4-21c et d). À l'opposé, les pentes des caractéristiques mesurées sur la structure $\text{Al/SiN}_x/\text{Si}$ ne varient pas même après quatre cycles d'injection (figures 4-21a et b). Comme nous l'avons rappelé au chapitre 2 (§ 5.2), la diminution de la pente dans le régime de déplétion

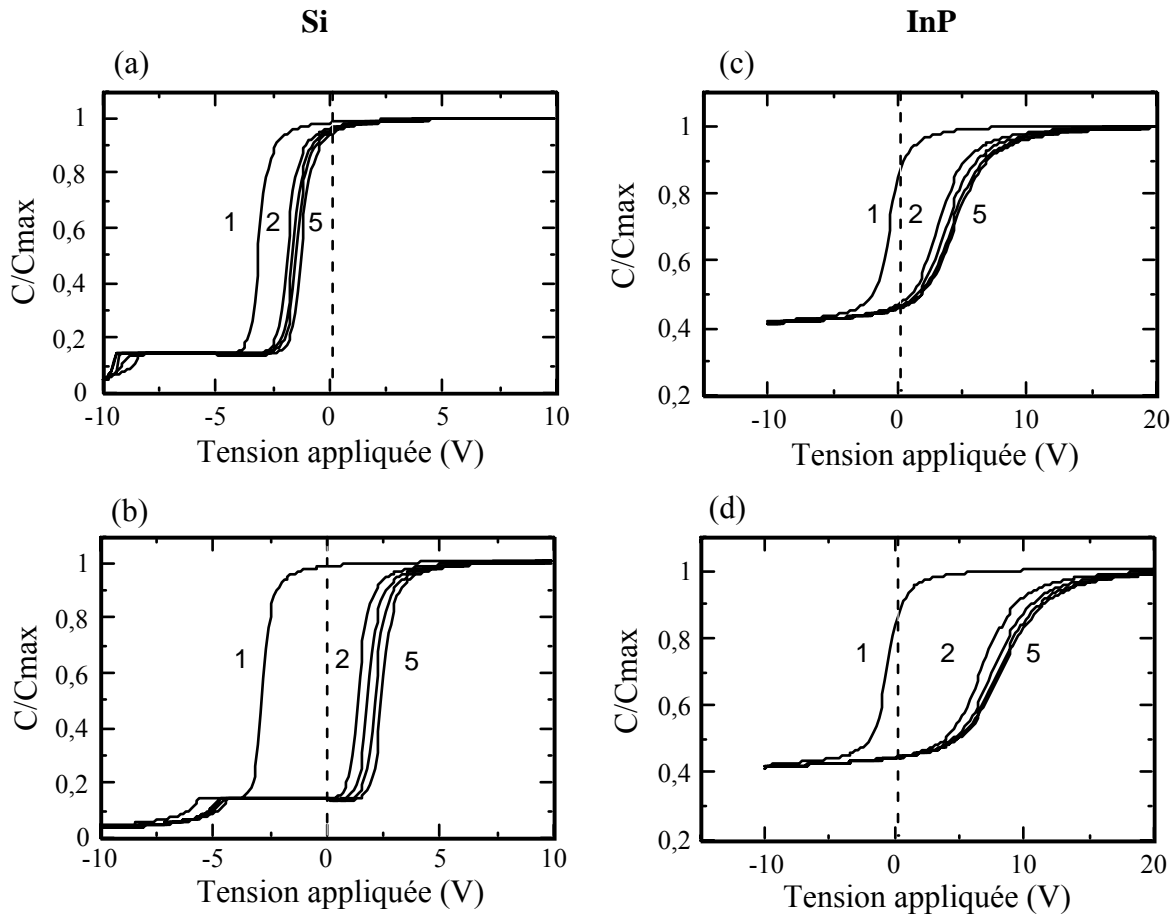


Figure 4-21 Evolution des caractéristiques $C(V)$ à 1MHz après injection d'électrons dans le nitrure. Sur Si, recuit 450°C pendant 30 min, $E_{\text{stress}} = 2,5 \text{ MV/cm}$ (a) et $3,1 \text{ MV/cm}$ (b). Sur InP, recuit à 300°C pendant 45 min, $E_{\text{stress}} = 3,1 \text{ MV/cm}$ (a) et $4,3 \text{ MV/cm}$ (b).

est due à une augmentation de la densité d'états d'interface. Ces résultats montrent que **l'injection d'électrons à travers l'interface SiN_x/InP s'accompagne d'une dégradation de cette interface alors que l'interface SiN_x/Si reste stable après plusieurs cycles d'injection.**

Une étude de résonance paramagnétique électronique réalisée sur un échantillon de 60 nm à basse température (4 K) a permis de mettre en évidence la présence d'un défaut paramagnétique dans le volume du film avec une largeur de bande de $12,0 \pm 0,5$ Gauss et une valeur de g de $2,0037 \pm 0,0002$. Rappelons que g représente le tenseur de Landé ; il permet d'identifier le système paramagnétique et reflète sa symétrie. Dans le cas d'un signal isotrope, ce tenseur se réduit à un scalaire. Ce type de défaut, appelé **centre \mathbf{K}** , a été observé dans des films de nitrure de silicium déposés par ECR [GARCIA], par PECVD RF [CHEN] ou encore par LPCVD [WARREN]; il est associé à une liaison brisée sur un atome de silicium lié à 3 atomes d'azote ($\bullet\text{Si}\equiv\text{N}_3$). Il est généralement observé après une illumination du film sous UV car,

selon Warren *et al.*, ce centre serait stable à l'état chargé (K^+ ou K^-) [WARREN93]. Dans les films de SiN_x DECR, le centre K a été observé sans illumination UV préalable, ce qui implique que :

- soit le centre K est stable à l'état paramagnétique, contrairement à ce qu'affirment Warren *et al.*,
- soit le plasma DECR génère suffisamment d'UV pour activer les centres K lors du dépôt.

Cette dernière hypothèse nous semble plus probable. En effet Devine *et al.* ont montré que les UV émis par un plasma DECR d'oxygène étaient capables d'activer les centres E' de SiO_2 (l'équivalent des centres K de SiN_x) [DEVINE]. Dans notre cas, la concentration de centres K paramagnétiques est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} . En comparant ce nombre à la densité de pièges que nous avons estimée précédemment, nous pouvons conclure que **les centres K constituent très probablement la majorité des pièges présents dans le nitrure.**

En résumé, nous avons mis en évidence la présence de défauts électriques dans le film de nitrure de silicium : des charges fixes positives et des pièges à électrons. Les charges fixes positives sont situées dans une zone proche de l'interface SiN_x /semiconducteur, sur une épaisseur d'environ 5 nm, et semblent spécifiques au cas du dépôt sur Si. En réalité, dans le cas d'InP, il se pourrait que ces charges existent également mais soient compensées par des défauts d'interface chargés négativement.

Les pièges à électrons, responsables de la conduction Frenkel-Poole (§ 1.1.2), sont répartis dans le volume du nitrure et leur répartition est indépendante du substrat utilisé (Si ou InP). Il semblerait que ces pièges puissent être associés aux défauts paramagnétiques $\bullet Si \equiv N_3$, appelés centres K, présents dans le nitrure et observés par RPE. Leur densité est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} .

2.2 L'étude de l'interface SiN_x/Si

Nous avons représenté, sur la figure 4-22, les caractéristiques $C(V)$ à 1MHz et 1kHz mesurées sur une structure Al/ SiN_x /Si n'ayant subi aucun traitement thermique. Les régimes d'accumulation, de déplétion et d'inversion sont bien définis ; cependant il existe une faible dispersion en fréquence dans le régime de désertion ainsi qu'une hystérésis relativement large (environ 3 V). Ces résultats révèlent la présence d'un nombre important de pièges dans le nitrure, suffisamment proches de l'interface SiN_x/Si pour pouvoir être remplis par effet tunnel. Ces pièges sont sans doute des défauts cristallographiques (liaisons brisées ou déformées) créés lors du dépôt des premières monocouches et associés à la région interfaciale que nous avons mis en évidence du point de vue physico-chimique et mécanique (§ 1). Comme le montre la figure 4-23a, une grande majorité de ces pièges peut être éliminée du nitrure par un

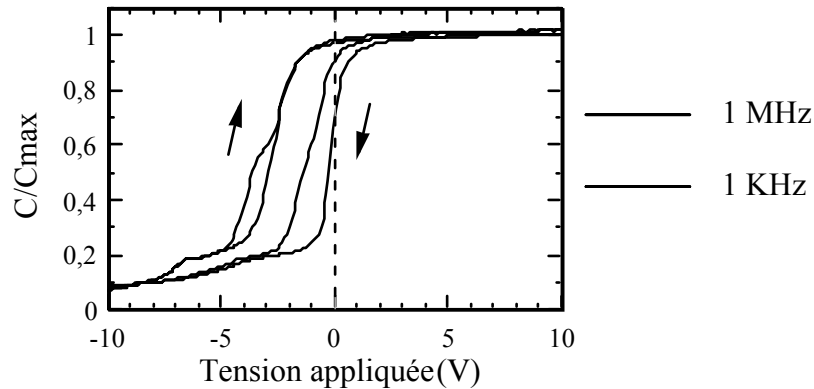


Figure 4-22 Caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz et 1 kHz mesurées sur une structure Al/SiN_x/Si ($N_{\text{dop}} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pour un film de 80 nm déposé à 1500 W et $R_N = 19$.

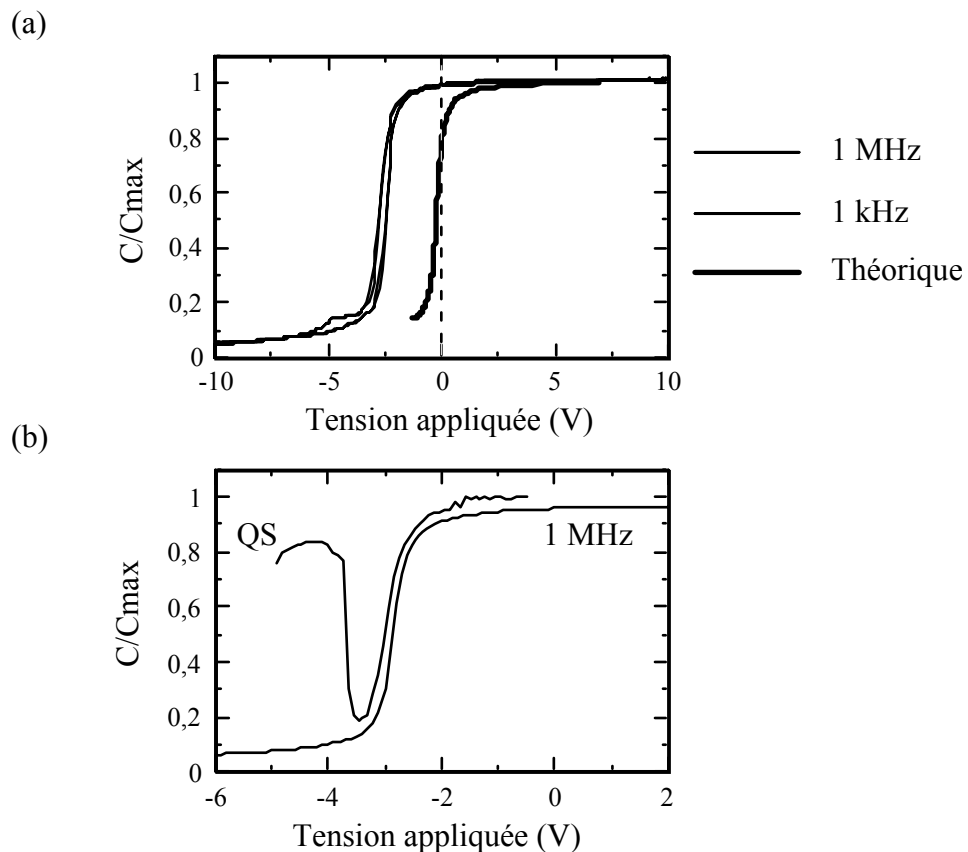


Figure 4-23 Caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz et 1 kHz (a) et caractéristique $C(V)$ quasi-statique (b) mesurées sur une structure Al/SiN_x/Si ($N_{\text{dop}} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) après recuit (30 min à 450°C) pour un film de 80 nm déposé à 1500 W et $R_N = 19$.

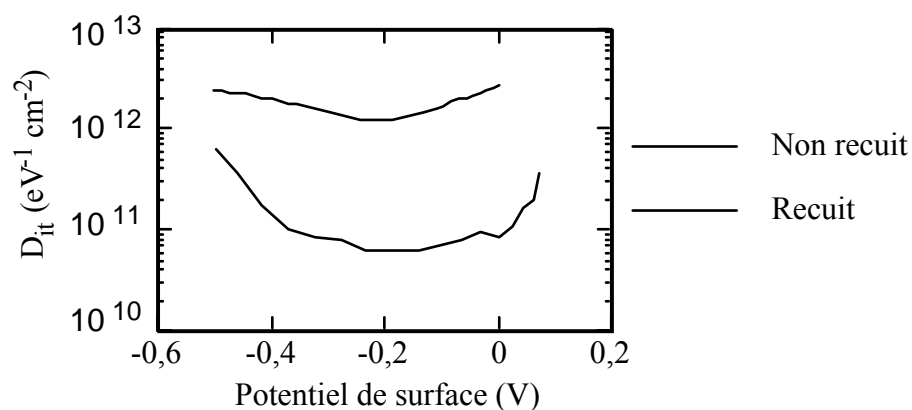


Figure 4-24 Densité d'états d'interface D_{it} en fonction du potentiel de surface Ψ_s calculée par la méthode de Terman sur la structure Al/SiN_x/Si non recuite et par la méthode quasi-statique sur la même structure après recuit (30 min à 450°C).

traitement thermique approprié. Nous avons montré au cours de notre étude qu'un recuit à 450°C sous H₂/Ar (1/10) pendant 30 min permettait d'optimiser les structures MIS sur silicium [HUGON]. En effet, après un tel traitement, l'hystérésis devient très faible (environ 0,2 V) et la dispersion en fréquence est totalement éliminée (figure 4-23a). Par contre, nous pouvons remarquer qu'il existe un fort décalage de la tension de bande plate, indiquant l'existence de charges fixes positives dans le nitrure (§ 2.1). Afin de pouvoir calculer la densité d'états d'interface sur la structure recuite, nous avons mesuré la caractéristique C(V) quasi-statique de la structure (figure 4-23b). Pour la structure non recuite, nous avons calculé D_{it} par la méthode de Terman. Les résultats obtenus avant et après recuit sont comparés sur la figure 4-24. Les deux courbes $D_{it}(\Psi_s)$ présentent un minimum au alentour de $\Psi_s = -0,2$ V, c'est-à-dire environ au milieu de la bande interdite du silicium (l'origine $\Psi_s = 0$ correspond à la position du niveau de Fermi dans le silicium). Cependant le nombre d'états d'interface est considérablement réduit après recuit sur toute la gamme d'énergie testée : **le minimum de D_{it} passe de 10^{12} eV⁻¹ cm⁻² avant recuit à 6×10^{10} eV⁻¹ cm⁻² après recuit.**

Une étude du nitrure de silicium déposé sur silicium par RPE a permis d'identifier un défaut paramagnétique à l'interface SiN_x/Si. Ce défaut, appelé centre P_{b0}, a déjà été observé à l'interface SiO₂/Si. Il est associé à une liaison brisée sur un atome de Si lié à trois Si et possède une symétrie trigonale (figure 4-25). Pour identifier ce défaut, nous avons analysé par RPE un film de 10 nm d'épaisseur déposé sur Si(001) en faisant varier l'orientation du champ magnétique. La figure 4-26 montre les spectres obtenus pour trois orientations du champ magnétique B : B // <100>, B // <111>, B // <110>. Ces spectres peuvent être simulés comme la somme des spectres relatifs au centre K identifié précédemment dans le nitrure et au centre P_{b0}. Nous avons également fait intervenir dans la simulation le signal provenant du porte échantillon et celui provenant des centres Si_{db} ("Silicon dangling bond") présents sur les faces

clivées du substrat. Les valeurs principales du tenseur de g relatif au centre P_{b0} sont reportées dans le tableau 4-7. Elles sont presque identiques à celles déterminées pour l'interface SiO_2/Si [STESMANS, CANTIN]. L'interface SiN_x/Si a déjà été étudiée par Stesmans *et al.* dans le cas d'une nitruration thermique d'un substrat de silicium (111). Ils ont effectivement montré que les valeurs du tenseur de g déterminées pour l'interface SiO_2/Si s'appliquaient également au cas du nitrure [STESMANS]. **Nous avons mis en évidence, pour la première fois à notre connaissance, le défaut P_{b0} à l'interface $SiN_x/Si(100)$.**

Le défaut P_{b0} a été observé avant et après le traitement thermique optimisé précédemment (30 min à 450°C) sur la structure MIS. Avant recuit, la concentration de défauts paramagnétiques à l'interface n'a pas pu être mesurée à cause du signal trop intense provenant des centres Si_{db} . Par contre, après recuit, le nombre de centres Si_{db} diminue et la densité de centres P_{b0} à l'interface a été estimée à environ 10^{11} cm^{-2} . Ce résultat semble relativement bien corrélé avec la densité d'états d'interface mesurée après recuit sur les structures MIS (figure 4-24). Cependant, une étude plus approfondie serait nécessaires pour déterminer si l'ensemble des défauts d'interface peut être attribué aux centres P_{b0} .

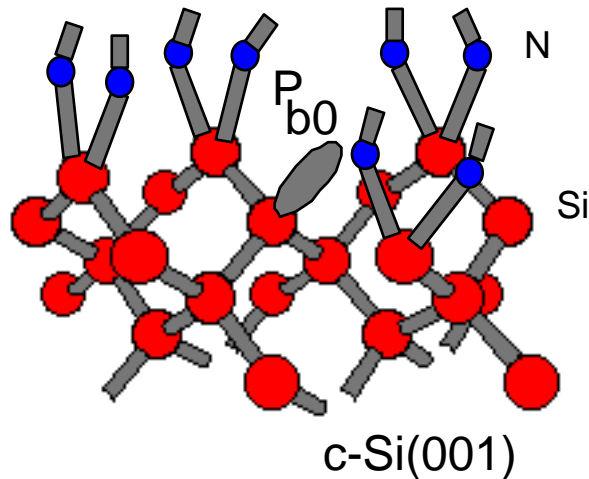


Figure 4-25 Modèle cristalllographique du défaut P_{b0} présent à l'interface SiN_x/Si .

Tableau 4-7 Valeurs principales des tenseurs de g relatifs aux centres paramagnétiques P_{b0} , K et Si_{db} , utilisées pour la simuler les spectres de la figure 4-26.

	Valeurs de g	Largeur de bande
Centre P_{b0}	$g_1 = 2,0018 \pm 0,0002$ $g_2 = 2,0089 \pm 0,0002$	$4,0 \pm 0,5$ Gauss
Centre K	$g = 2,0037 \pm 0,0002$	$12,0 \pm 0,5$ Gauss
Centre Si_{db}	$g = 2,0055 \pm 0,0002$	$5,5 \pm 0,5$ Gauss

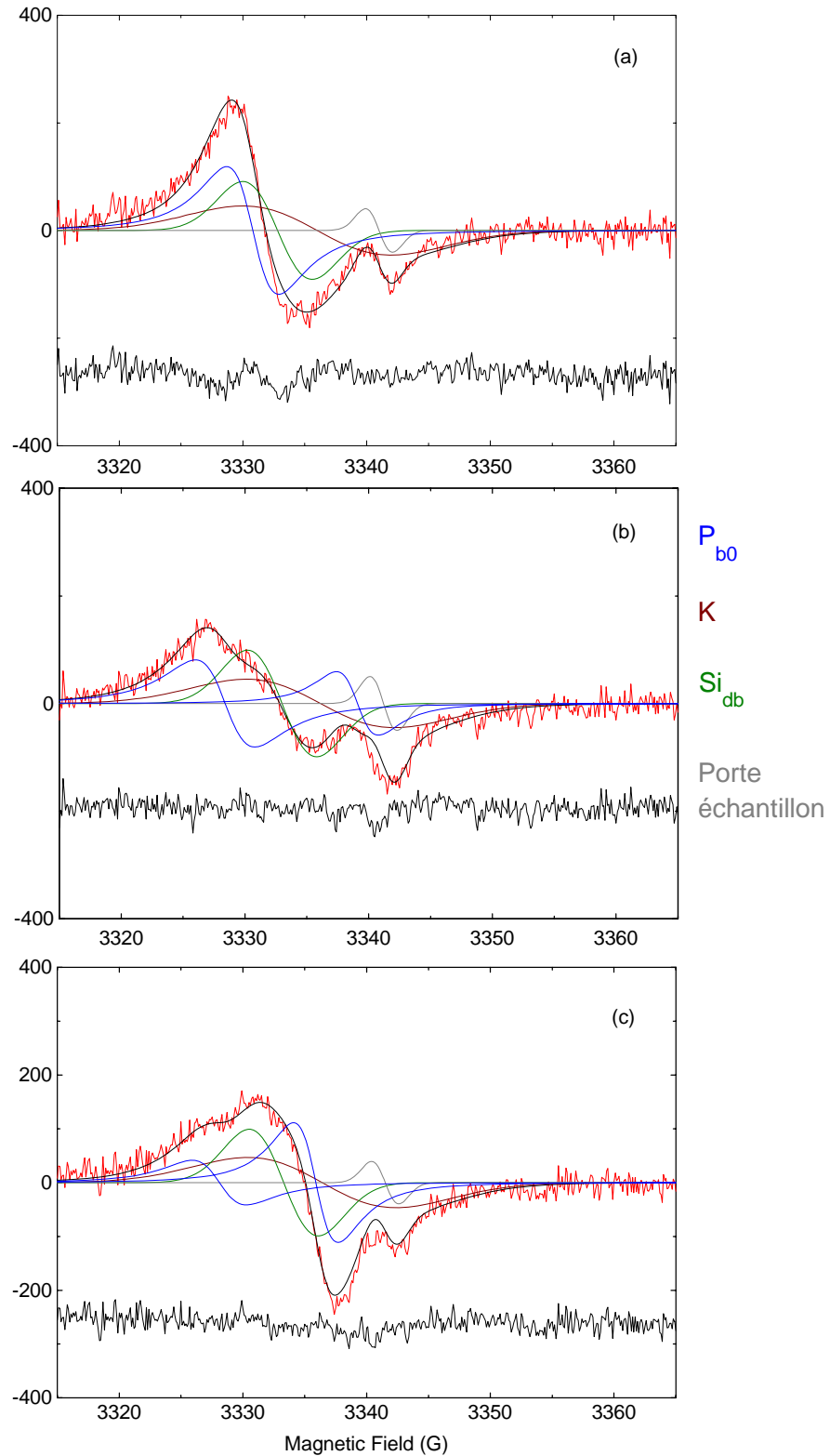


Figure 4-26 Spectres RPE mesurés sur un empilement de 8 échantillons de SiN_x/Si pour trois orientations du champ magnétique B : (a) $B // \langle 001 \rangle$, (b) $B // \langle 111 \rangle$, (c) $B // \langle 110 \rangle$. Le film de SiN_x mesure environ 10 nm d'épaisseur.

2.3 L'étude de l'interface SiN_x/InP

Dans le cas d'un simple nettoyage chimique du substrat d'InP avant dépôt (chapitre 2, § 5.1.1), nous avons montré qu'un recuit de la structure MIS à 200°C ou 300°C pendant 45 min sous H₂/Ar (1/10) optimisait les caractéristiques C(V) [HUGON]. Les caractéristiques C(V) à 1 MHz et 1 kHz d'une structure Al/SiN_x/InP après recuit sont représentées sur la figure 4-27 pour un film de 80 nm déposé en plasma azote+silane, à 1500 W et R_N = 19. Nous avons également représenté la caractéristique théorique, calculée avec le dopage donné par le constructeur ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Nous pouvons remarquer que, contrairement au cas du silicium (figure 4-23), la quantité de charges fixes dans le nitrure est très faible. Par contre, l'hystérésis n'est pas entièrement réduite par le recuit et le régime d'inversion n'est pas atteint. On peut également remarquer une forte dispersion en fréquence pour les tensions négatives, ce qui est révélateur d'une densité d'états d'interface élevée sur ces structures. Une étude par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) nous a permis de comparer les interfaces SiN_x/Si et SiN_x/InP. Ces deux interfaces sont représentées respectivement sur les figures 4-28 et 4-29. Nous pouvons remarquer que dans le cas du silicium, la "rugosité" de l'interface est de l'ordre de 2 à 3 monocouches (figure 4-28). Ceci prouve une fois de plus que la méthode de dépôt par plasma DECR est une méthode "douce", c'est à dire qui n'induit pas de défaut cristallin dans le substrat lors du dépôt. Par contre, l'interface SiN_x/InP semble plus perturbée (figure 4-29). On peut cependant se demander si la rugosité de la surface du substrat d'InP n'est pas déjà élevée avant dépôt.

Afin d'améliorer l'interface SiN_x/InP, nous avons étudié l'effet d'un traitement *in-situ* du substrat d'InP avant le dépôt de nitrure de silicium, avec différents plasmas : azote pur, ammoniac pur et ammoniac dilué à 10% dans l'azote. Le premier traitement étudié, **en plasma d'azote pur**, est particulièrement attirant car il utilise un des gaz injectés lors du dépôt. Ainsi,

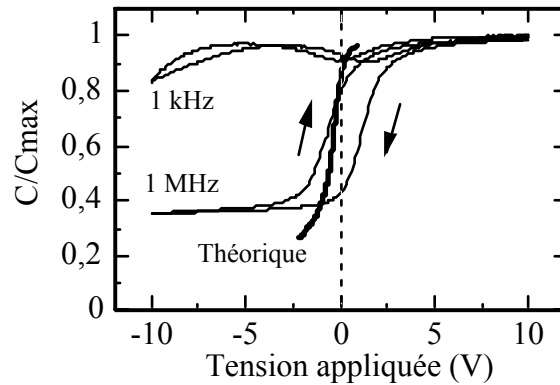


Figure 4-27 Caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz et 1 kHz mesurées sur une structure Al/SiN_x/InP ($N_{\text{dop}} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) après recuit (45 min à 300°C) pour un film de 80 nm déposé à 1500 W et $R_N = 19$.

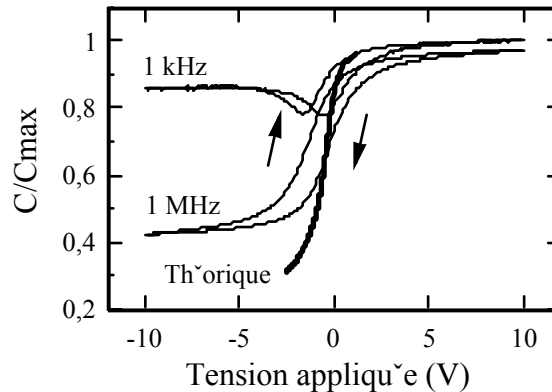


Figure 4-30 Caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz et 1 kHz mesurées sur une structure Al/SiN_x/InP ($N_{\text{dop}} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) avec un traitement de 5 min en plasma d'azote à 1500 W (film de SiN_x de 80 nm déposé à 1500 W et $R_N = 19$, recuit 45 min à 300°C).

le dépôt de nitrure de silicium peut se faire de manière quasi instantanée après le traitement de la surface (en pratique le délai est inférieur à 1 min). Nous avons réalisé des structures MIS après avoir soumis le substrat d'InP à un plasma d'azote pur à 1500 W pendant 2, 5 ou 10 min. Dans les trois cas, les caractéristiques $C(V)$ mesurées sont presque identiques, ce qui signifie qu'après 2 minutes de traitement, le plasma d'azote n'a plus d'effet sur la surface du substrat. Ces résultats montrent que le bombardement ionique avant ou au début du dépôt n'induit pas de défaut dans le substrat d'InP. Cela est en accord avec les faibles énergies des ions (6,5 eV) mesurées en sonde de Langmuir dans les mêmes conditions (chapitre 3) et montrent que le plasma DECR est un plasma "doux", particulièrement adapté au dépôt sur des semiconducteurs III-V. La figure 4-30 représente les caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz et 1 kHz dans le cas d'un traitement de 5 min, après recuit à 300°C pendant 45. L'hystérésis est un plus faible que précédemment (1,2 V au lieu de 1,8 V) et la dispersion en fréquence pour les

tensions négatives est également réduite. Cependant, le régime d'inversion n'est toujours pas atteint et la densité d'états d'interface reste élevée. **Le traitement par plasma d'azote ne semble donc pas suffisant pour nettoyer correctement la surface d'InP avant dépôt.**

Dans le cas du **traitement par plasma d'ammoniac**, nous devons attendre que l'ammoniac présent dans le réacteur soit pompé avant de pouvoir commencer le dépôt avec de nouveaux gaz (azote et silane). Nous avons optimisé ce procédé de manière à travailler avec un laps de temps constant et minimal entre la fin du traitement et le début du dépôt de nitrure. Ce délai a été fixé à 4 min. Pour réaliser ce traitement, nous avons choisi une puissance micro-onde faible (800 W) de manière à éviter l'incorporation d'ions H^+ dans le substrat d'InP (chapitre 1, § 3.1.3). En effet, l'analyse du plasma par sonde de Langmuir nous a montré que le

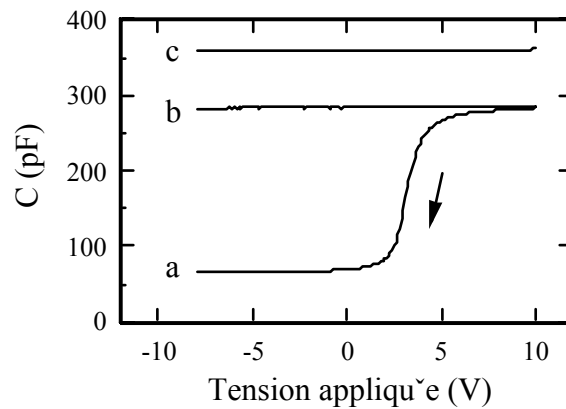


Figure 4-31 Caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz mesurées sur des structures Al/SiN_x/InP ($N_{\text{dop}} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) sans traitement du substrat avant dépôt (courbe a), avec un traitement de 30 s (courbe b) et avec un traitement de 60 s (courbe c) en plasma d'ammoniac à 800 W (films de SiN_x de 65 nm déposés à 1500 W et $R_N = 19$).

bombardement ionique est beaucoup moins intense en plasma d'ammoniac à 800 W qu'à 1500 W. La densité de courant ionique et l'énergie des ions valent respectivement $0,6 \text{ mA/cm}^2$ et $3,5 \text{ eV}$ dans le premier cas au lieu de 1 mA/cm^2 et $4,4 \text{ eV}$ dans le second cas (chapitre 3). La figure 4-31 représente les caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz mesurées sur une structure MIS, sans traitement (courbe a) et avec un traitement en plasma d'ammoniac à 800 W pendant 30 s (courbe b) et 60 s (courbe c). Dans les trois cas, le film de nitrure de silicium a été déposé en plasma azote+silane à 1500 W et $R_N = 19$ et mesure $65 \pm 1 \text{ nm}$ d'épaisseur. L'absence de toute variation de la capacité avec la tension appliquée sur les structures MIS ayant subi un traitement (courbes b et c) peut s'expliquer par une forte déplétion de phosphore en surface de l'InP pendant le traitement due à la formation de

phosphine (PH_3), qui laisserait une couche d'indium métallique entre le substrat d'InP et le film de nitrure de silicium. La figure 4-31 montre qu'après 30 s de traitement, la surface du substrat est déjà entièrement recouverte d'indium métallique (courbe b). L'augmentation de la capacité mesurée après un traitement de 60 s (courbe c) peut s'expliquer par l'extension de la couche d'indium métallique dans le substrat, cette extension s'accompagnant d'une augmentation de la rugosité de la surface de l'échantillon et donc d'une augmentation de la surface effective des électrodes. L'augmentation de la rugosité de surface sur cet échantillon a effectivement été observée au microscope optique avec un grossissement de 100. De plus, pour valider l'hypothèse de la formation d'indium métallique en surface, nous avons réalisé un traitement plus long (5 min) : l'observation au microscope optique a révélé la présence de billes d'indium de 10 à 20 μm de diamètre en surface de cet échantillon.

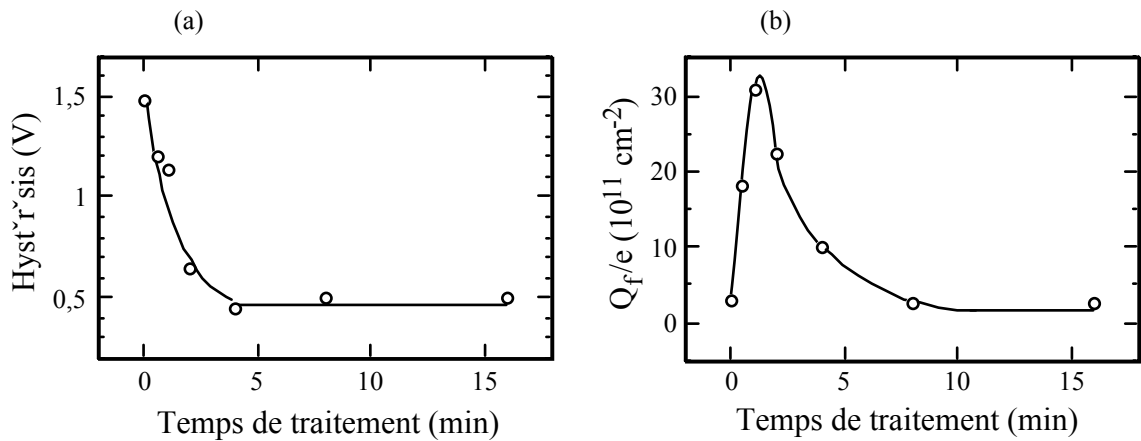


Figure 4-32 Evolution de l'hystérésis des caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz (a) et de la densité de charge image Q_f (b) en fonction du temps de traitement en plasma ammoniac+azote à 800 W.

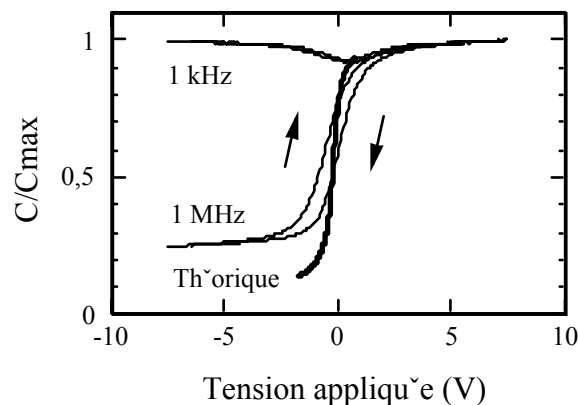


Figure 4-33 Caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz et 1 kHz mesurées sur une structure Al/SiN_x/InP ($N_{\text{dop}} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) avec un traitement de 8 min en plasma ammoniac+azote à 800 W (film de SiN_x de 60 nm déposé à 1500 W et $R_N = 19$).

Afin d'améliorer le traitement en plasma d'ammoniac, on pourrait diminuer le temps de traitement en dessous de 30 secondes. Cependant cette solution n'a pas été retenue car elle présente un inconvénient majeur : il est en effet très difficile de contrôler un plasma sur des durées de quelques secondes car le temps de stabilisation du plasma est de cet ordre de grandeur et par conséquent, un tel procédé ne serait pas reproductible. Nous avons donc choisi, plutôt que de diminuer le temps de traitement, de **diluer l'ammoniac dans un autre gaz, l'azote**. Nous avons choisi une dilution de 10% (4 sccm d'ammoniac et 36 sccm d'azote), une puissance micro-onde de 800 W et un délai de 4 min entre la fin du traitement et le début du dépôt pour les mêmes raisons que précédemment. Sur les figures 4-32a et b, nous avons représenté respectivement l'évolution de l'hystérésis et de la densité de charge image Q_f en fonction du temps de traitement. La valeur de l'hystérésis a été mesurée sur les caractéristiques $C(V)$ croissante et décroissante à 1MHz (par différence des tensions de bande plate des deux courbes), et la densité de charges a été calculée à partir du décalage de tension de bande plate ΔV_{fb} de la caractéristique $C(V)$ croissante à 1MHz. Tous les films de nitrure de silicium utilisés mesurent environ 60 nm d'épaisseur. Ces deux figures montrent qu'un traitement de 8 minutes en plasma ammoniac+azote permet de minimiser à la fois l'hystérésis et la densité de charge image. La figure 4-33 représente les caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz et 1 kHz pour ce point optimal. Nous pouvons remarquer que ces caractéristiques sont effectivement bien meilleures que celles obtenues sans traitement (figure 4-27). Cependant il subsiste une très forte dispersion en fréquence pour les tensions négatives et le régime d'inversion n'est toujours pas atteint, ce qui indique que la densité d'états d'interface est toujours élevée, malgré ce traitement.

Les problèmes rencontrés lors de la passivation des transistors bipolaires à hétérojonction (voir § 3) nous ont amenés à étudier des structures formées d'un empilement de deux films de nitrure de silicium déposés dans des conditions différentes. Ces structures seront appelées par la suite **bicouches**. L'empilement que nous avons étudié est représenté sur la figure 4-34. Les deux dépôts sont réalisés en plasma azote+silane, le premier à 800 W et $R_N = 4$ et le second à 1500 W et $R_N = 19$. Ces deux couches ont des épaisseurs respectives de

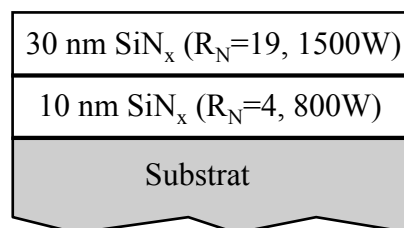


Figure 4-34 Représentation schématique des bicouches étudiées.

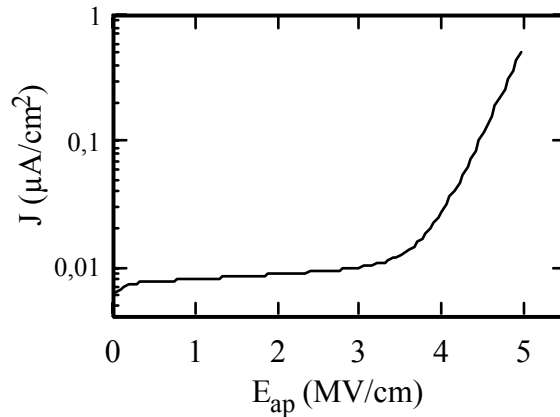


Figure 4-35 Densité de courant en fonction du champ appliqué sur une structure MIS élaborée à partir d'une bicouche (voir figure 4-34).

10 nm et 30 nm. Comme le montre la figure 4-35, les structures MIS réalisées avec de telles bicouches sur InP présentent de bonnes propriétés volumiques : la résistivité est de l'ordre de $10^{15} \Omega \text{ cm}$ et le champ critique est supérieur à 3 MV/cm. Ces bonnes propriétés ont permis la réalisation de mesures C(V) sur ces bicouches. Les caractéristiques à 1MHz et 1kHz obtenues montrent que le régime d'inversion est pratiquement atteint et que la dispersion en fréquence est très faible quelle que soit la tension appliquée (figure 4-36). Par contre, la valeur de l'hystérésis reste relativement élevée (2,5 V). Notons cependant que ces caractéristiques ont été obtenues sans recuit de la structure et qu'un recuit optimisé permettrait sans doute de réduire cette hystérésis.

Les bicouches réalisées dans les conditions précédentes (figure 4-34) induisent des contraintes sur substrat de silicium de -500 MPa, deux fois plus faibles que celles induites par un dépôt à 1500 W et $R_N = 19$ (§ 1.2.3). Les résultats obtenus en caractérisations C(V) sur ces deux dépôts (figures 4-27 et 4-36) suggèrent que la diminution des contraintes pourrait être liée à l'amélioration de l'interface SiN_x/InP lorsque l'on utilise une bicouche. Nous avons donc essayé d'optimiser les propriétés électriques de l'interface SiN_x/InP en utilisant une bicouche induisant des contraintes plus faibles. Pour cela, nous avons inversé les épaisseurs des deux couches : le premier dépôt (800 W et $R_N = 4$) mesure 30 nm d'épaisseur et le second (1500 W et $R_N = 19$) 10 nm. Dans ces conditions, les contraintes induites sur substrat de silicium sont très faibles (-70 MPa) mais les caractéristiques C(V) à 1MHz et 1kHz mesurées sur cette structure sont similaires à celles de la figure 4-27 : **la diminution des contraintes n'induit aucune amélioration sur les propriétés électriques de l'interface SiN_x/InP d'une structure MIS.**

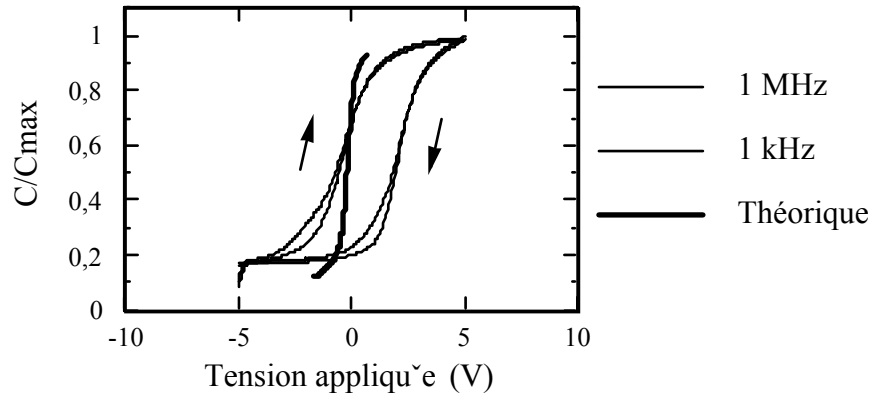


Figure 4-36 Caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz et 1 kHz mesurées sur une structure MIS sur InP ($N_{\text{dop}} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) élaborée à partir d'une bicouche (voir figure 4-34).

3 La passivation du TBH InP/InGaAs

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 (§ 3.2.1), les problèmes rencontrés lors de la passivation des TBH InP sont essentiellement liés à l'apparition de courant de fuite entre la base et l'émetteur du transistor. Nous avons donc décidé d'optimiser, dans un premier temps, la passivation des jonctions base-émetteur (BE) puis d'appliquer le procédé optimisé au dispositif complet.

3.1 L'étude des jonctions base-émetteur

Nous avons étudié l'influence du dépôt de nitrure de silicium DECR sur les jonctions BE en comparant les caractéristiques électriques $I_B(V_{BE})$ des jonctions avant et après dépôt. Dans le cas d'une jonction PN idéale polarisée en direct, le courant mesuré est fonction exponentiel de la tension appliquée :

$$I_B = I_0 \exp [qV_{BE} / kT] . \quad (4-8)$$

En pratique, le courant peut être représenté par l'équation empirique suivante [SZE, p.92] :

$$I_B = I_0 \exp [qV_{BE} / nkT] \quad (4-9)$$

où n est le facteur d'idéalité de la jonction. Une valeur proche de 1 indique une jonction de bonne qualité alors qu'une valeur plus élevée (typiquement entre 1 et 2) peut être expliquée par la présence de courants de fuite. Sur les caractéristiques $I_B(V_{BE})$ représentées en échelle semi-logarithmique, n est donné par l'inverse de la pente. Toutes les jonctions que nous avons utilisées pour cette étude ont un facteur d'idéalité compris entre 1,05 et 1,1 avant passivation. L'épaisseur des dépôts de SiN_x a été fixée à 40 nm de manière à pouvoir prendre les contacts sur la base et l'émetteur à travers le nitrure, ce qui permet d'éviter les étapes d'ouverture de fenêtres dans le film par photolithographie. Sur chaque échantillon, nous avons choisi une

dizaine de jonctions BE que nous avons repérées pour pouvoir les tester après passivation. Les caractéristiques $I_B(V_{BE})$ représentées dans ce paragraphes ont été mesurées sur la même jonction avant et après dépôt et sont représentatives de toutes les jonctions mesurées.

Nous avons tout d'abord regardé l'effet du dépôt du nitrure de silicium DECR à $R_N = 19$ et 1500 W (le premier point de fonctionnement défini en 1.2.1). Comme nous l'avons vu précédemment, ce film possède d'excellentes propriétés physico-chimiques et diélectriques mais les caractérisations électriques de l'interface SiN_x/InP ont révélé un grand nombre de défauts d'interface dans ces conditions de dépôt. Les caractéristiques de la jonction BE avant et après dépôt, pour ces conditions expérimentales, sont représentées sur la figure 4-37. On remarque que le facteur d'idéalité n est fortement dégradé après le dépôt : il passe de 1,08 avant dépôt à environ 1,5 après. Cette dégradation est essentiellement due à la création de pièges et/ou de centres de recombinaison des porteurs à l'interface ou proches de l'interface

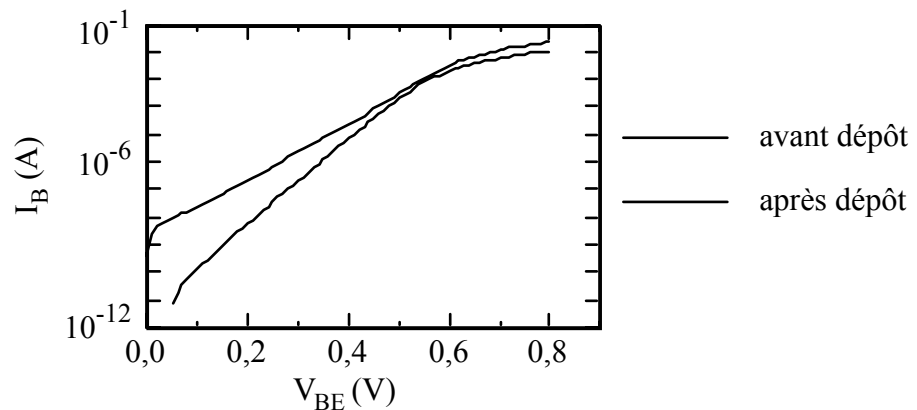


Figure 4-37 Caractéristiques $I_B(V_{BE})$ d'une jonction BE avant et après dépôt d'un film de 40 nm de SiN_x DECR à $R_N = 19$ et 1500 W.

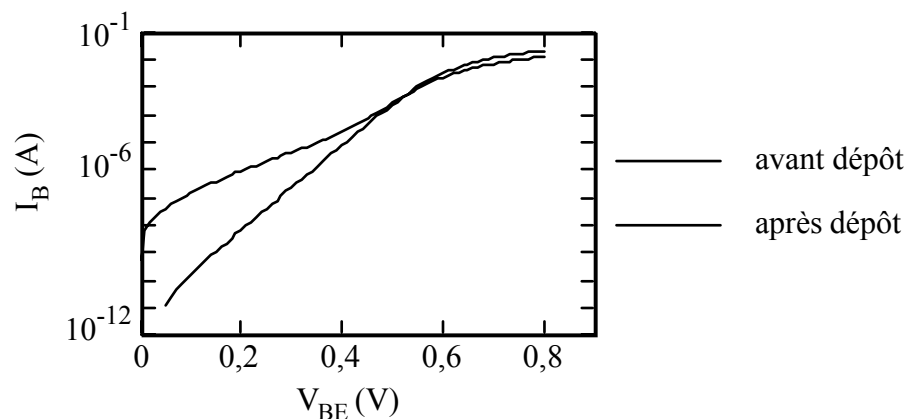


Figure 4-38 Caractéristiques $I_B(V_{BE})$ d'une jonction BE avant et après dépôt d'un film de 40 nm de SiN_x DECR à $R_N = 19$ et 1500 W avec un traitement de 5 min en plasma azote à 800 W.

SiN_x /semiconducteur. Ce résultat est donc en bon accord avec les mesures $C(V)$ sur structures $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{InP}$ qui indiquent un niveau important d'états d'interface (forte dispersion en fréquence) et de pièges proches de l'interface (hystérésis élevée).

Comme le montre la figure 4-38, l'utilisation d'un traitement de 5 min en plasma d'azote avant le dépôt n'améliore pas la valeur de n après dépôt qui devient proche de 2. Les caractérisations électriques sur structures MIS semblaient pourtant indiquer que le traitement en plasma d'azote réduisait le nombre d'états d'interface et de pièges proches de l'interface (§ 2). La dégradation des jonctions BE après ce type de traitement peut cependant être expliquée par la présence de deux interfaces différentes sur ce dispositif : l'interface SiN_x/InP et l'interface $\text{SiN}_x/\text{InGaAs}$. Il est donc délicat de généraliser les résultats obtenus en mesures $C(V)$ pour les interfaces SiN_x/InP aux interfaces $\text{SiN}_x/\text{InGaAs}$.

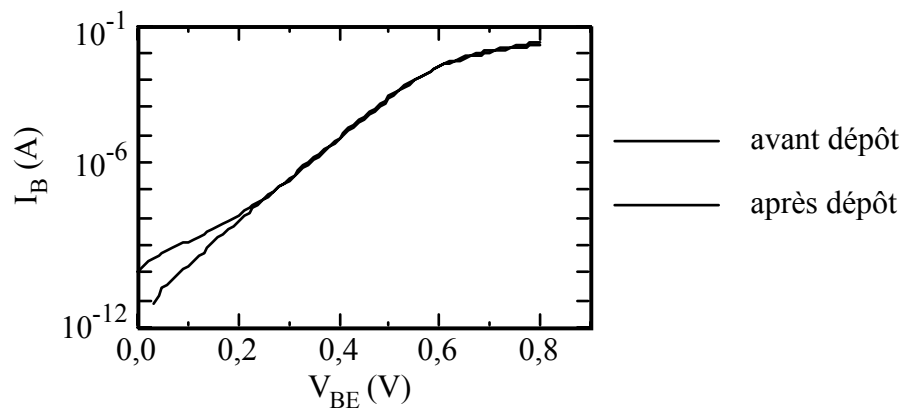


Figure 4-39 Caractéristiques $I_B(V_{BE})$ d'une jonction BE avant et après dépôt d'un film de 40 nm de SiN_x DECR à $R_N = 4$ et 1500 W.

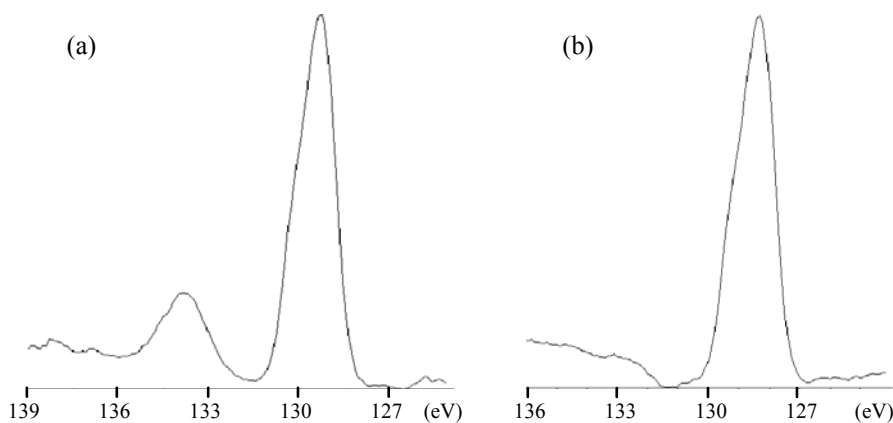


Figure 4-40 Spectres XPS du phosphore 2p mesurés après un dépôt de 2 nm de SiN_x à 1500 W, $R_N = 19$ (a) et $R_N = 4$ (b).

Nous pouvons également nous demander si les fortes contraintes présentes dans les films étudiés précédemment, notamment dans la couche interfaciale, ne seraient pas responsables de la dégradation observée sur les jonctions BE. Pour vérifier cela, nous avons étudié l'influence du dépôt d'un nitrure de silicium faiblement contraint sur les caractéristiques des jonctions BE. Nous avons choisi pour cela un dépôt de 40 nm à $R_N = 4$ et 1500 W (le second point de fonctionnement défini en 1.2.1). Les caractéristiques $I_B(V_{BE})$ avant et après dépôt montrent que le dépôt de nitrure de silicium dans ces conditions génère beaucoup moins de défauts à l'interface que le dépôt à $R_N = 19$ et 1500 W (figure 4-39). En effet, le niveau du courant de fuite a diminué de plus d'un ordre de grandeur par rapport à la figure 4-37 et il est négligeable pour les tensions V_{BE} supérieures à 0,2 V. Ce résultat semble mettre en évidence l'influence des contraintes sur les caractéristiques électriques des jonctions. Il est en accord avec ce qu'ont observé Nanver *et al.* sur la passivation des transistors bipolaires à homojonction (sur silicium) [NANVER] : **seul un nitrure peu contraint permet d'éviter une dégradation importante de la jonction BE.**

Il est donc raisonnable de penser que les contraintes induites par le dépôt jouent un rôle important dans le processus de dégradation des performances électriques des jonctions BE. Néanmoins, nous avons cherché à savoir si d'autres causes pouvaient expliquer cette dégradation. Nous pouvons notamment nous demander s'il existe une différence dans la nature physico-chimiques des interfaces SiN_x /semiconducteur suivant les conditions de dépôt du nitrure de silicium. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé une étude XPS sur des films de SiN_x de 2 nm déposés sur InP pour les deux points de fonctionnement définis précédemment ($R_N = 19$ à 1500W et $R_N = 4$ à 800W). La figure 4-40 montre les pics P2p du substrat dans ces deux cas : une composante oxyde apparaît très nettement lorsque le film est déposé à $R_N = 19$ et 1500 W alors qu'elle est presque inexistante lorsque le film est déposé à $R_N = 4$ et 1500 W. Ces résultats semblent indiquer que la surface de l'InP est oxydée lorsque l'on rentre l'échantillon dans le réacteur et que lors du dépôt à $R_N = 4$, l'oxyde de surface est réduit avant que celle-ci soit recouverte de nitrure. À l'opposé, lors du dépôt à $R_N = 19$, la surface serait recouverte de nitrure avant d'être désoxydée et l'oxygène resterait donc piégé à l'interface SiN_x /InP. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les résultats de spectroscopie d'émission optique présentés au chapitre précédent : le plasma azote+silane contient 3 fois plus d'hydrogène atomique excité à $R_N = 4$ qu'à $R_N = 19$; il sera effectivement plus réducteur dans le premier cas.

Compte tenu des résultats précédents, nous avons cherché à optimiser le procédé de passivation de manière à supprimer toute augmentation du courant de fuite. Nous avons vu que le dépôt de SiN_x DECR en plasma azote+silane à $R_N = 4$ sans traitement préalable de la surface permettait de réduire l'oxyde de surface ; nous avons donc décidé de fixer cette composition de la phase gazeuse. De plus, les contraintes induites par le film semblent avoir

un effet néfaste sur les caractéristiques électriques des jonctions BE : nous avons essayé de réduire ces contraintes en travaillant à plus basse puissance micro-onde. En effet, les contraintes des films de 80 nm déposés à $R_N = 4$ et 1500 W sur substrat de silicium valent

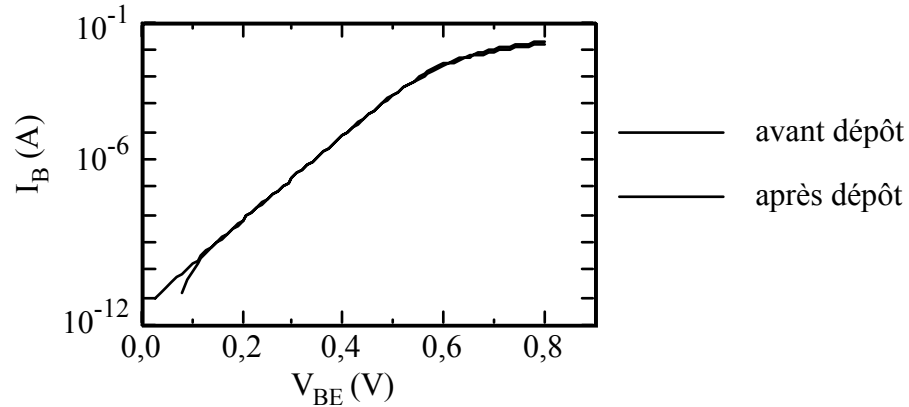


Figure 4-41 Caractéristiques $I_B(V_{BE})$ d'un jonction BE avant et après dépôt d'un film de 40 nm de SiN_x DECR à $R_N = 4$ et 800 W.

-200 MPa, et le fait de diminuer la puissance à 800 W permet de les réduire de moitié (-100 MPa). Les caractéristiques $I_B(V_{BE})$ de la jonction BE avant et après dépôt de 40 nm de SiN_x à $R_N = 4$ et 800 W sont représentées sur la figure 4-41. Nous pouvons constater que **le dépôt de nitrure dans ces conditions permet de conserver les propriétés électriques de la jonction BE. Le facteur d'idéalité ($n = 1,06$) reste effectivement inchangé avant et après le dépôt.** Nous avons vérifié par XPS que l'interface SiN_x/InP réalisé avec ces conditions de dépôt est exempte d'oxygène (les pics In3d 5/2 et P2p ne comportent pas de composantes oxydées). Il semble donc que les variations de contraintes soient responsables de l'amélioration de la passivation entre 1500 W et 800 W à $R_N = 4$. Pour vérifier cet effet, nous avons réalisé un empilement de deux couches de manière à conserver la même interface tout en augmentant les contraintes en volume. Nous avons donc passivé une jonction BE avec la bicouche représentée sur la figure 4-34 : un premier dépôt de 10 nm à $R_N = 4$ et 800 W suivi d'un second dépôt à $R_N = 19$ et 1500 W. Les caractéristiques $I_B(V_{BE})$ mesurées sur la jonction BE avant et après dépôt mettent en évidence une dégradation des performances de la jonction (figure 4-42). Les contraintes induites par de telles bicouches déposées sur silicium ont été étudiées au paragraphe 1.2.3 et elles sont effectivement élevées (-500 MPa pour les épaisseurs utilisées ici). Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que la même bicouche, utilisée dans une structure MIS sur InP et analysée en mesures $C(V)$, semblait posséder des propriétés d'interface acceptables (voir le paragraphe précédent). Les deux dispositifs étudiés (la structure MIS et la jonction BE) ayant des surfaces de géométrie très différente, il n'est pas étonnant de constater que les contraintes induites par le dépôt n'ont pas le même effet sur la qualité électrique de l'interface $SiN_x/semiconducteur$ dans les deux cas. **Ce résultat montre que l'étude de la structure MIS est un intermédiaire nécessaire pour étudier en détail les propriétés d'une interface particulière mais n'est pas suffisante pour optimiser le**

procédé de dépôt pour une application donnée. Il était donc indispensable de travailler sur une structure proche du dispositif final, ce que nous avons fait à travers cette étude des jonctions base-émetteur.

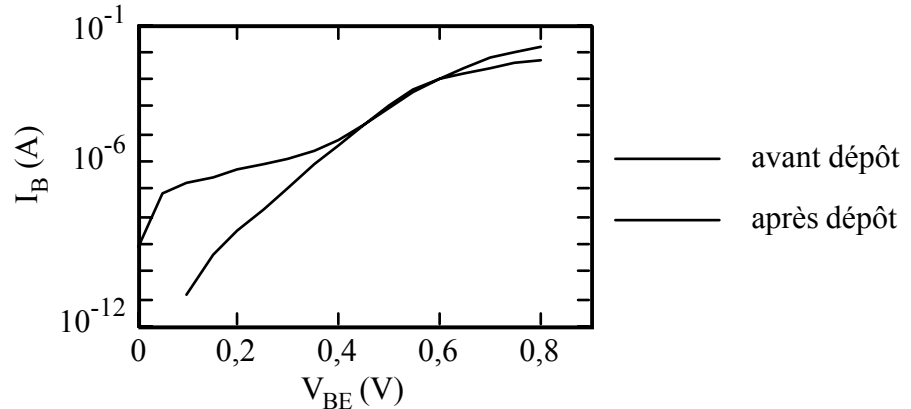


Figure 4-42 Caractéristiques $I_B(V_{BE})$ d'un jonction BE avant et après dépôt d'une bicouche (voir figure 4-34).

3.2 L'application au TBH InP/InGaAs

Ayant optimisé le dépôt de nitrure de silicium DECR de manière à éviter toutes dégradations des propriétés électriques de la jonction BE lors du dépôt, il ne nous reste plus qu'une étape : l'application de ce procédé de passivation au dispositif final, le transistor bipolaire à hétérojonction InP/InGaAs. Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons fixé l'épaisseur du film de nitrure à 40 nm. La figure 4-43 montre le réseau de caractéristiques $I_C(V_{CE}, I_B)$ du TBH avant et après passivation ($R_N = 4, 800 \text{ W}$). Le gain en courant du transistor β_c est presque identique avant et après dépôt ($\beta_c \approx 50$) ce qui confirme le faible niveau des courants de fuite induits par le dépôt. La forte augmentation du courant de collecteur, pour les tensions V_{CE} supérieures à 3 V, correspond au claquage de la jonction base-collecteur. Ce claquage peut cependant être repoussé vers les tensions plus élevées en réalisant un recuit du dispositif après passivation. Nous avons représenté sur la figure 4-44 l'évolution du réseau de caractéristiques du TBH passivé après un recuit à 200°C pendant 4 heures. Ces caractéristiques montrent que l'on peut effectivement s'affranchir du problème de claquage de la jonction base-collecteur à l'aide d'un recuit approprié.

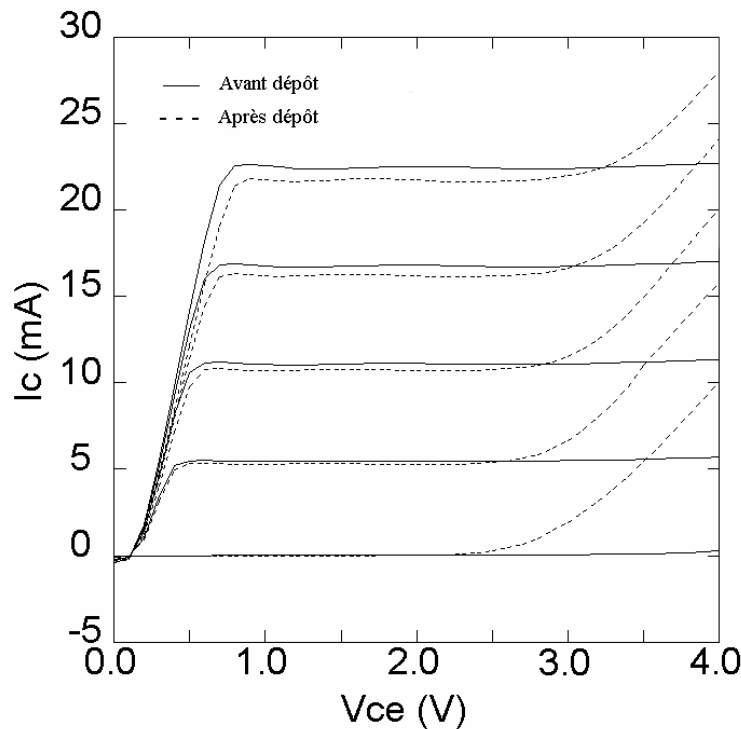


Figure 4-43 Caractéristiques $I_c(V_{CE}, I_B)$ du TBH avant et après passivation par un film de 40 nm de SiN_x ($R_N = 4, 800 \text{ W}$).

En conclusion, nous avons défini des conditions de dépôt en plasma silane+azote DECR permettant d'optimiser la passivation des TBH InP/InGaAs. Nous avons montré que l'optimisation d'un tel procédé passait inévitablement par l'étude d'une structure se rapprochant le plus possible du dispositif final. Cette étude a permis de mettre en évidence les points primordiaux qu'il faut contrôler pour obtenir une bonne passivation du TBH InP/InGaAs avec du nitrure de silicium. Ces points sont les suivants :

- la méthode de dépôt utilisée doit être "douce", de manière à n'induire aucun défaut dans le dispositif lors des premières phases du dépôt,
- le nitrure de silicium utilisé doit être non contraint ($|\sigma| \leq 100 \text{ MPa}$),
- il est nécessaire de mettre au point un procédé de désoxydation de la surface *in-situ* avant le dépôt pour ne pas retrouver de l'oxygène à l'interface SiN_x /semiconducteur. Cela peut être fait en utilisant un plasma de dépôt fortement réducteur.

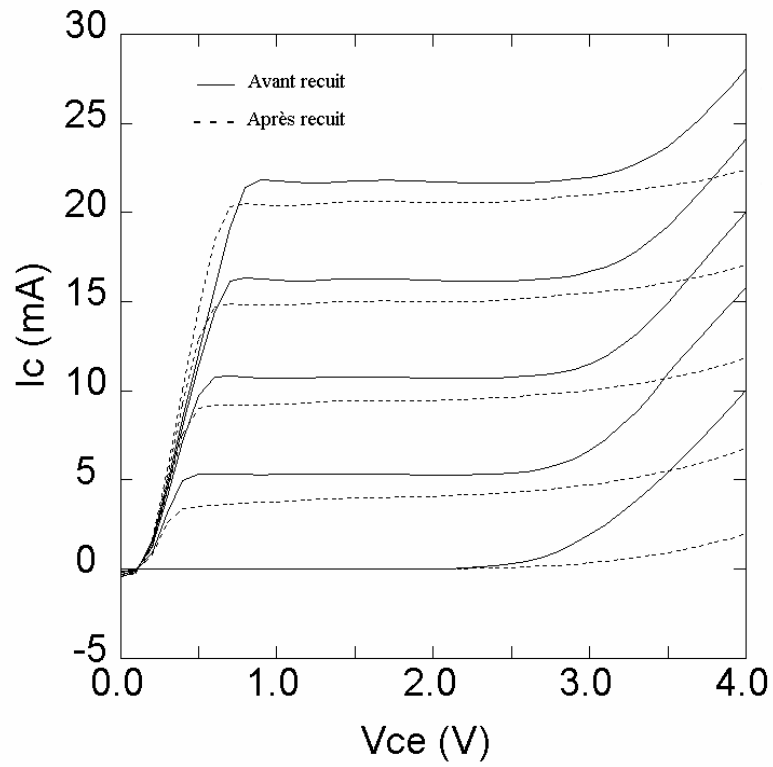


Figure 4-44 Caractéristiques $I_C(V_{CE}, I_B)$ du TBH passivé avant et après recuit à 200°C pendant 4 heures.

4 Conclusion

Dans le cas des dépôts en plasma azote+silane et ammoniac+silane, il existe une bonne corrélation entre les contraintes et la densité du film ; en réalité, ces deux propriétés du film de SiN_x sont principalement déterminées par l'intensité du bombardement ionique au cours du dépôt (chapitre 3). Les films présentant de bonnes propriétés diélectriques sont fortement contraints (-1500 MPa) et leurs propriétés n'évoluent pas avec le temps de stockage. À l'opposé, les films faiblement contraints ($|\sigma| \leq 200$ MPa) possèdent de moins bonnes propriétés diélectriques et leurs contraintes en compression augmentent avec le temps de stockage. Cette évolution est sans doute due à la formation d'une couche oxydée à la surface du nitrure.

Par ailleurs, notre étude en fonction de l'épaisseur du film a montré l'existence d'une couche interfaciale, d'épaisseur inférieure à 7 nm et de composition différente de celle du volume du nitrure. Ce dernier est homogène en stoechiométrie et en densité pour les épaisseurs comprises entre 7 nm et 78 nm. La présence de charges fixes se situant principalement dans la couche interfaciale a également été mise en évidence ; en supposant leur répartition uniforme dans cette couche et nulle dans le volume, on obtient une densité de charges de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une épaisseur de 5 nm pour la couche interfaciale, en accord avec nos précédents résultats.

Les mécanismes de conduction dans le nitrure de silicium ont également été étudiés en fonction de l'épaisseur du film. Pour les films d'épaisseur inférieure à 20 nm, nous avons montré que la conduction par effet tunnel (mécanisme de Fowler-Nordheim) était dominante. Pour les films d'au moins 20 nm d'épaisseur, la conduction est assistée par les pièges à électrons présents dans le nitrure (mécanisme de Frenkel-Poole). Des expériences d'injection d'électrons dans le film ont montré que ces pièges sont répartis dans le volume du film de manière indépendante de la nature du substrat (Si ou InP). De plus, une étude de RPE a permis d'identifier des centres K ($\bullet\text{Si}\equiv\text{N}_3$) dans le film, avec une densité de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} . Ces centres paramagnétiques pourraient être à l'origine de ces pièges.

L'étude de l'interface SiN_x/Si a permis de confirmer, en accord avec les résultats de sonde de Langmuir, que la méthode DECR est une méthode "douce" de dépôt. En effet, la densité d'états d'interface mesurée par la méthode quasi statique est très faible ($D_{it} = 6 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) et l'observation de l'interface par HRTEM montre que le désordre d'interface est inférieure à 3 monocouches. De plus, nous avons vu que l'interface SiN_x/Si reste stable sous injection de porteurs. L'étude menée en RPE a permis d'identifier, pour la première fois à notre connaissance, le centre P_{b0} à l'interface $\text{SiN}_x/\text{Si}(100)$, défaut déjà observé à l'interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Cependant, une étude plus approfondie sera nécessaire pour savoir si ce centre, associé à une liaison brisée sur un atome de silicium, est à l'origine des états d'interface observés en mesures C(V).

Tableau 4-8 Comparaison des différents traitements étudiés (les signes + sont synonymes de bonne qualité)

	Densité d'états d'interface (dispersion en fréquence)	Pièges proches de l'interface (hystérésis)	Déblochage de E_F en surface (régime d'inversion)
Sans traitement	-	-	-
Plasma NH_3	--	--	--
Plasma N_2	+	+	-
Plasma N_2+NH_3 (9/1)	-	++	-
Plasma N_2+SiH_4 (4/1)	++	+	+

Contrairement à l'interface SiN_x/Si , l'interface SiN_x/InP est perturbée : la densité d'états d'interface est supérieure à $10^{12} eV^{-1} cm^{-2}$ et l'analyse par HRTEM révèle une couche désordonnée à l'interface sur environ 2 nm. De plus, la densité d'états d'interface augmente lorsque l'on injecte des électrons dans le nitrure. Ces résultats montrent qu'un traitement du substrat d'InP avant dépôt est nécessaire. Pour les raisons détaillées dans le premier chapitre (§ 3.2.2), nous avons choisi d'étudier l'influence d'un traitement in-situ par plasma DECR azote et/ou ammoniac. Les résultats de notre étude sont résumés dans le tableau 4-8. Aucun traitement par plasma ne semble efficace pour optimiser l'interface, même si les traitements en plasma azote ou azote+ammoniac permettent d'améliorer sensiblement certaines propriétés de cette interface. Par contre, nous avons montré que l'interface peut être optimisée par l'utilisation d'un plasma de dépôt fortement réducteur en début de process (plasma azote+silane, $R_N = 4$).

Le procédé de passivation du TBH InP/InGaAs a été optimisé sur des jonctions base-émetteur. Nous avons montré que les caractéristiques de ces jonctions BE avant et après dépôt restaient identiques si l'on utilisait un plasma de dépôt réducteur et un film de nitrure de silicium non contraint. Il est intéressant de noter que les contraintes ont un effet néfaste sur la passivation des jonctions BE alors qu'elles n'ont pas d'influence sur les caractéristiques C(V) des structures MIS. Aussi, l'étude de la structure MIS doit être considérée comme un intermédiaire, nécessaire pour étudier en détail les propriétés d'une interface particulière, mais non suffisante pour optimiser le dépôt en vue d'une application spécifique.

Enfin, le procédé de passivation défini sur les jonctions BE a été validé sur un TBH InP/InGaAs par des mesures de réseau de caractéristiques avant et après passivation.

Conclusion et perspectives

Nous avons reporté dans le tableau 1 les principales propriétés volumiques des films minces de nitrure de silicium élaborés par différentes techniques. Nous pouvons constater que les techniques de dépôt assisté par plasma de haute densité (ECR et DECR) permettent d'élaborer des films de nitrure de silicium à très basse température ($\leq 120^\circ\text{C}$), avec des propriétés volumiques proches de celles des films déposés par LPCVD à 800°C .

L'étude du plasma DECR que nous avons développée dans le troisième chapitre a permis de mesurer des paramètres cruciaux pour le dépôt, tels que l'énergie des ions lorsqu'ils arrivent sur le substrat ou encore la densité de courant ionique. Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence **la présence d'une double population d'électrons au centre du réacteur** et nous avons examiné son influence sur les propriétés du plasma. Nous avons notamment montré que cette double population avait une influence non négligeable sur la détermination de l'énergie (E_i) des ions arrivant sur le substrat : celle-ci peut-être jusqu'à 25% supérieure à l'énergie $e(V_p - V_f)$ déterminée par une analyse classique de sonde de Langmuir. En tenant compte de cette double population, nous avons pu montrer que E_i ne dépasse pas 10 eV dans nos conditions expérimentales. Ces faibles énergies sont bien corrélées avec

Tableau 1 Comparaison des films de nitrure de silicium obtenus par différentes méthodes CVD.

Méthode	LPCVD	UVCVD		PECVD RF	ECR	DECR
Température du substrat ($^\circ\text{C}$)	700 - 800	300	500	350	TF ²	TF
Vitesse de dépôt (nm/min)	5 - 15	1,5 - 5	1 - 3	≈ 30	15 - 30	1,5
Indice de réfraction	2,02	1,85	1,95	1,95	1,9 - 1,95	1,98
N/Si	1,31	1,8	$> 1,33$	1,25	1,4	1,44
Champ de claquage (MV/cm) ¹	6	3,3	6	≈ 3	6	6
Résistivité ($\Omega\text{ cm}$)	$> 5 \times 10^{15}$	2×10^{15}	10^{16}	$< 5 \times 10^{14}$	10^{15}	10^{16}
Références	a	b	c	d	e	f

¹ Valeur du champ électrique appliqué pour laquelle le courant de fuite vaut $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

² TF = Température flottante, c'est-à-dire sans chauffage intentionnel. Dans le réacteur DECR, la température du substrat pendant le dépôt est de l'ordre de 120°C [DURANDET].

a : STEIN, MAKINO, JEON⁹⁴, LORENZ

d : DUN

b : HOW KEE CHUN, YOSHIMOTO, LEMITI

e : HIRAO, JEON

c : YOSHIMOTO⁹³

f : notre étude

l'interface SiN_x/Si observée par HRTEM (2 à 3 monocouches de désordre) ainsi qu'avec la faible densité d'états d'interface mesurée par la méthode quasi statique sur les structures Al/SiN_x/Si ($D_{it} = 6 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Ces résultats justifient l'emploi des termes "**méthode douce de dépôt**" pour qualifier la technique DECR.

Malgré la faible énergie des ions, l'intensité du bombardement ionique est suffisamment élevée pour densifier le film par apport d'énergie en surface lors du dépôt. Cela est essentiellement dû à la valeur élevée de la densité de courant ionique (de l'ordre de 1,5 mA/cm²). Cet effet de densification du film, qui a été attribué aux ions N₂⁺, s'accompagne d'une augmentation des contraintes en compression dans le film (effet "peening"). Ainsi, les films denses (2,95 g/cm³ à comparer à 3,2 g/cm³ pour les films LPCVD), présentant de bonnes propriétés diélectriques ($\rho = 10^{16} \Omega \text{ cm}$ et $E_c = 3,5 \text{ MV/cm}$), sont fortement contraints ($\sigma \approx -1500 \text{ MPa}$). A l'opposé, les films moins denses ($d < 2,8 \text{ g/cm}^3$) sont peu contraints ($|\sigma| \leq 200 \text{ MPa}$) mais possèdent de moins bonnes propriétés diélectriques ($\rho \leq 5 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ et $E_c \leq 1,8 \text{ MV/cm}$).

De plus, la comparaison des résultats obtenus en sonde électrostatique et en spectroscopie d'émission optique nous a permis de déterminer les principaux précurseurs du dépôt de SiN_x en plasma DECR azote+silane et ainsi de progresser dans la compréhension des mécanismes de dépôt assisté par plasma de haute densité. Nous avons notamment montré que l'azote atomique ionisé jouait un rôle non négligeable et que l'hydrogène incorporé dans le film ne provenait pas des radicaux NH présents dans le plasma.

L'étude des propriétés physico-chimiques et électriques des films de nitrure de silicium DECR déposés sur silicium a permis de mettre en évidence **l'existence d'une couche interfaciale entre le film et le substrat**, sur une épaisseur d'environ 5 nm. Cette couche présente des propriétés élastiques, et donc des contraintes, différentes de celles du volume du film. Sa composition est elle aussi différente de celle du volume du film ; nous avons notamment montré que la stoechiométrie (N/Si) de cette couche interfaciale est plus élevée. De plus, contrairement au volume du film, elle contient un nombre important de charges fixes positives (environ $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Le volume du film, quant à lui, présente un profil de concentration uniforme sur une large gamme d'épaisseurs, de 7 nm à 100 nm.

Nous avons étudié **les mécanismes de conduction** dans le nitrure de silicium pour différentes épaisseurs de film (e_f). Il ressort de cette étude que :

- pour $e_f < 20 \text{ nm}$, le mécanisme dominant est la conduction par effet tunnel (mécanisme de Fowler-Nordheim) ;

- pour $e_f \geq 20$ nm, la conduction est assistée par les pièges à électrons présents dans le nitrure (mécanisme de Frenkel-Poole). Nous avons montré que la répartition de ces pièges dans le volume du nitrure est indépendante du substrat utilisé (Si ou InP).

Nous avons également utilisé la résonance paramagnétique électronique (RPE) pour essayer de corréliser ces défauts électriques à des défauts cristallins. Cette étude a mis en évidence la présence de centres K ($\bullet\text{Si}\equiv\text{N}_3$) dans le film (environ 10^{18} cm^{-3}) qui pourraient être à l'origine des pièges à électrons. Elle a également permis d'identifier, pour la première fois à notre connaissance, le centre P_{b0} à l'interface $\text{SiN}_x/\text{Si}(100)$. Ce défaut, déjà observé à l'interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, est associé à une liaison brisée sur un atome de silicium. Cependant, une étude plus approfondie sera nécessaire pour savoir si le centre P_{b0} est à l'origine des états d'interface observés en mesures C(V).

À travers l'étude électrique des structures $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{InP}$, nous avons constaté que le **traitement *in-situ* du substrat d'InP par plasma DECR N_2 et/ou NH_3** ne permet pas d'optimiser l'interface SiN_x/InP . Par contre, nous avons montré que l'utilisation d'un plasma de dépôt riche en hydrogène ($\text{N}_2/\text{SiH}_4 = 4$) permettait de réduire l'oxyde présent à la surface de l'InP, contrairement à l'emploi d'un plasma riche en azote ($\text{N}_2/\text{SiH}_4 = 19$). Ce résultat a été associé à l'abondance d'hydrogène atomique (déterminée par spectroscopie d'émission optique), fortement réducteur, dans le cas $\text{N}_2/\text{SiH}_4 = 4$.

L'ensemble de cette étude a permis de définir un procédé de passivation des hétérojonctions base-émetteur. Cette dernière requiert :

- une méthode "douce" de dépôt, de manière à n'induire aucun défaut dans le dispositif lors des premières phases du dépôt ;
- un film de nitrure de silicium non contraint ($|\sigma| \leq 100 \text{ MPa}$) ;
- un procédé de désoxydation de la surface *in-situ*, qui peut être réalisé en utilisant un plasma de dépôt fortement réducteur, afin de ne pas retrouver d'oxygène à l'interface $\text{SiN}_x/\text{semiconducteur}$.

Ce procédé a ensuite été appliqué avec succès à la passivation du transistor bipolaire à hétérojonction (TBH) InP/InGaAs .

Les perspectives de ce travail sont multiples. Du point de vue de **l'étude du plasma**, une étude de spectrométrie de masse permettrait sans doute, en corrélation avec l'étude présentée dans ce mémoire, de comprendre plus en détails les mécanismes intervenant dans le dépôt de nitrure de silicium et notamment l'importance de l'incorporation directe d'ions dans le film.

En ce qui concerne le film mince de nitrure, nous pensons que les perspectives se situent principalement du côté des **interfaces SiN_x/semiconducteur**. Une étude comparative des interfaces obtenues en faisant varier l'énergie des ions (par exemple en ajoutant une polarisation RF sur le substrat) permettrait d'induire une corrélation entre les centres P_{b0}, observés par RPE, et les états d'interface, mesurées par analyses C(V), et ainsi de comprendre les mécanismes de formation des états électroniques d'interface.

Enfin, du point de vue des **applications**, nous avons montré que les méthodes de dépôts assistés par plasma de haute densité, notamment la méthode DECR, sont particulièrement adaptées à la passivation des dispositifs optoélectroniques tel que le TBH InP/InGaAs. Nous pouvons envisager d'étendre le champ d'application à d'autres dispositifs à base de semiconducteurs III-V : détecteurs infrarouges, photodiodes, ...

Annexes

Annexe A - Le modèle de Bohm

A.1 Le cas d'une population maxwellienne d'électrons

Dans ce paragraphe, nous nous plaçons dans le cas d'une surface plane polarisée négativement par rapport au plasma. Le problème de la description de la gaine se réduit alors à une gaine d'ions à une dimension. On notera x la distance par rapport à la surface ($x = 0$). Le modèle de Bohm permet de décrire de manière relativement simple l'équilibre et le comportement de la gaine. Dans son modèle, Bohm distingue deux régions (figure A-1) :

- une région "gaine" proprement dite, qui s'étend de la surface ($x = 0$) jusqu'à un plan $x = x_g$, appelé lisière de gaine. Dans cette région, la charge d'espace est positive ($n_+ > n_e$) et le potentiel croît rapidement de V_s (à la surface) jusqu'à V_g (à la lisière). La valeur du **potentiel de lisière de gaine V_g** est supposée proche de la valeur du potentiel plasma (V_p) mais différente de celle-ci. Nous nous plaçons ici dans le cas des gaines non collisionnelles.
- une région "plasma" où la neutralité électrique est vérifiée ($n_+ = n_e$) et où le potentiel augmente lentement de V_g à la lisière de gaine ($x = x_g$) jusqu'à V_p lorsque x tend vers l'infini.

A partir de ce modèle, nous pouvons décrire la répartition des densités $n_+(x)$ et $n_e(x)$ dans la gaine et en déduire la valeur du potentiel de lisière de gaine. Pour simplifier les équations qui vont suivre, nous choisissons **le potentiel V_p comme référence des potentiels : $V_p = 0$** . De plus, nous appellerons respectivement n_0 et n_g les valeurs de la densité électronique, égale à la densité ionique, dans le plasma et à la lisière de gaine :

$$n_0 = n_+(\infty) = n_e(\infty) \quad (\text{A-1})$$

$$n_g = n_+(x_g) = n_e(x_g) . \quad (\text{A-2})$$

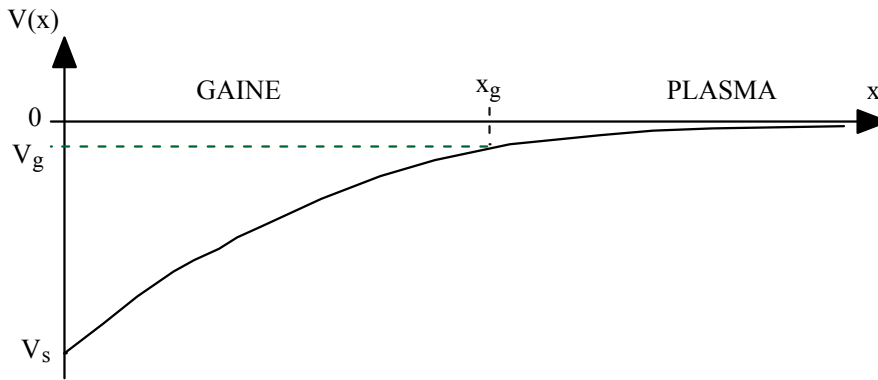


Figure A-1 Représentation schématique de la répartition du potentiel devant une surface plane d'après le modèle de Bohm (l'origine des potentiels est V_p)

En supposant une fdee maxwellienne, les électrons repoussés par la surface se répartissent dans la gaine suivant la loi de Boltzmann :

$$n_e(x) = n_0 \exp\left(\frac{eV(x)}{kT_e}\right). \quad (\text{A-3})$$

Si l'on suppose que l'énergie thermique des ions est faible devant l'énergie cinétique acquise en x_g dans le potentiel attractif de la surface (ce qui est généralement le cas), on peut écrire :

$$\frac{1}{2} m_i [v_i(x)]^2 = -eV(x) \quad (\text{A-4})$$

où m_i et v_i représentent respectivement la masse et la vitesse des ions du plasma. Par ailleurs, la conservation du flux d'ions s'écrit :

$$n_+(x) v_i(x) = n_g v_i(x_g). \quad (\text{A-5})$$

On déduit des équations A-4 et A-5 la loi de répartition des ions dans la gaine :

$$n_+(x) = n_g \sqrt{\frac{V_g}{V(x)}}. \quad (\text{A-6})$$

A partir de la répartition des ions et des électrons dans la gaine (équations A-3 et A-6), on obtient l'expression du potentiel de lisière de gaine :

$$\boxed{V_g = \frac{kT_e}{2e}}. \quad (\text{A-7})$$

L'équation A-7 est appelée **le critère de Bohm**. Le calcul permettant d'arriver à cette équation sera détaillé dans le cas plus général de deux populations maxwelliennes d'électrons (voir le paragraphe suivant). On pourra également se référer à [CHAPMAN].

A.2 Le cas d'une double population d'électrons

Le modèle de Bohm peut être appliqué au cas où le plasma comporte deux populations maxwelliennes d'électrons. La répartition des ions dans la gaine est toujours donnée par

l'équation A-6, mais la répartition des électrons n'est plus régie par l'équation A-3 ; elle est donnée par l'équation suivante :

$$n_e(x) = n_1 \exp\left(\frac{eV(x)}{kT_1}\right) + n_2 \exp\left(\frac{eV(x)}{kT_2}\right). \quad (\text{A-8})$$

L'égalité des densités électronique et ionique à la lisière de gaine ($x = x_g$, $V(x) = V_g$) nous donne :

$$n_g = n_1 \exp\left(\frac{eV_g}{kT_1}\right) + n_2 \exp\left(\frac{eV_g}{kT_2}\right). \quad (\text{A-9})$$

De plus, le modèle de Bohm suppose que la séparation des charges soit nulle à la lisière de gaine comme dans le plasma, c'est-à-dire que :

$$\frac{\partial}{\partial x} [n_+(x) - n_e(x)]_{x_g} = 0. \quad (\text{A-10})$$

En utilisant les équations A-6 et A-8, l'équation A-10 nous donne :

$$n_g = -2V_g \left[\frac{e}{kT_1} n_1 \exp\left(\frac{eV_g}{kT_1}\right) + \frac{e}{kT_2} n_2 \exp\left(\frac{eV_g}{kT_2}\right) \right]. \quad (\text{A-11})$$

En égalant les membres de droite des équations A-9 et A-11, on obtient, après quelques transformations, l'équation réduite suivante :

$$\boxed{(2y-1) \exp(-y) + (2\theta y - 1) \delta \exp(-\theta y) = 0} \quad (\text{A-12})$$

où y , δ et θ sont des variables sans dimension définies par :

$$y = \frac{-eV_g}{kT_1} \quad (\text{A-13})$$

$$\delta = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{A-14})$$

$$\theta = \frac{T_1}{T_2}. \quad (\text{A-15})$$

L'équation A-12 permet donc de calculer numériquement le potentiel de lisière de gaine V_g en fonction des paramètres du plasmas n_1 , n_2 , T_1 et T_2 . Notons que le résultat de notre calcul est en accord avec celui obtenu par Boswell et al. à partir des mêmes hypothèses, par un traitement légèrement différent [BOSWELL].

A.3 La détermination du potentiel flottant

A.3.1 Le cas d'une surface plane

Par définition, le potentiel flottant est la valeur du potentiel de la surface pour laquelle le courant d'électrons incidents est égal (en valeur absolue) au courant d'ions incidents.

Connaissant l'expression des courants ionique et électronique, on pourra déterminer le potentiel flottant en fonction des autres paramètres du plasma.

Au potentiel flottant, le courant électronique pour une fdee maxwellienne s'exprime sous la forme [SCHOTT] :

$$I_e(V_f) = -Ae n_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV_f}{kT_e}\right) \quad (\text{A-16})$$

où A représente la surface de la sonde. Dans le cas d'une double population d'électrons, l'équation A-16 se transforme en :

$$I_e(V_f) = -Ae n_1 \sqrt{\frac{kT_1}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV_f}{kT_1}\right) - Ae n_2 \sqrt{\frac{kT_2}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV_f}{kT_2}\right). \quad (\text{A-17})$$

Le courant ionique, quant à lui, est égal au courant ionique de saturation, ou courant de Bohm [CHAPMAN]. En utilisant les équations A-4 et A-5, ce courant peut se mettre sous la forme :

$$I_i(V_f) = Ae n_g \sqrt{\frac{-2eV_g}{m_i}}. \quad (\text{A-18})$$

On obtient, en égalant les membres de droites des équations A-17 et A-18, puis en éliminant n_g à l'aide de l'équation A-9, l'équation réduite suivante :

$$\exp(-z) + \frac{\delta}{\sqrt{\theta}} \exp(-\theta z) = \sqrt{\frac{4\pi m_e}{m_i}} (\exp(-y) + \delta \exp(-\theta y)) \sqrt{y} \quad (\text{A-19})$$

où z est une variable sans dimension définie par :

$$z = \frac{-e V_f}{kT_1}. \quad (\text{A-20})$$

L'équation A-19 permet de calculer numériquement le potentiel flottant V_f d'une surface plane à partir des paramètres du plasma n_1 , n_2 , T_1 , T_2 et V_g .

A.3.2 Le cas de la sonde cylindrique

Le calcul du potentiel de lisière de gaine a été réalisé dans le cas d'une surface plane, cependant, en faisant l'hypothèse que toutes les particules qui entrent dans la gaine sont collectées par la sonde, nous pouvons considérer que l'équation A-12 est encore valable dans le cas d'une sonde cylindrique. De plus, l'expression du courant électronique en V_f tel qu'il est défini par les équations A-16 et A-17 est correcte quelle que soit la forme de la sonde, pourvu qu'elle soit convexe [KAGAN]. La seule différence par rapport au calcul précédent, développé pour une surface plane, réside dans l'expression du courant ionique. En utilisant l'équation de Steinbrüchel (voir chapitre 2, équation 2-5a), on obtient :

$$I_i = Ae n_g \sqrt{\frac{-2eV_g}{m_i}} \sqrt{\frac{2,718}{2\pi}} a \left(\frac{V_f}{2V_g}\right)^b \quad (\text{A-21})$$

où a et b sont les paramètres d'interpolation du courant ionique (chapitre 2, paragraphe 2.1.3). L'équation A-21 est valable sous l'hypothèse que le potentiel de lisière de gaine reste proche

de la valeur $kT_1/2e$ (en valeur absolue). Dans le chapitre 3 (au paragraphe 1.3.3), nous avons montré que cela est vrai à moins de 10% près dans nos conditions expérimentales.

En égalant les termes de droite des équations A-17 et A-21, on obtient une équation réduite similaire à l'équation A-19 :

$$\exp(-z) + \frac{\delta}{\sqrt{\theta}} \exp(-\theta z) = \sqrt{\frac{5,44 m_e}{m_i}} (\exp(-y) + \delta \exp(-\theta y)) \sqrt{y} a \left(\frac{z}{2y}\right)^b. \quad (\text{A-22})$$

L'équation A-22 permet de calculer numériquement le potentiel flottant V_f d'une sonde cylindrique à partir des paramètres du plasma n_1 , n_2 , T_1 , T_2 et V_g et des paramètres d'interpolation du courant ionique a et b .

Annexe B - Les organigrammes du programme d'acquisition et d'analyse des caractéristiques de sonde électrostatique

Le programme principal (*Menu.vi*) est un menu qui exécute différents sous-programmes suivant le choix de l'utilisateur : *Acquire.vi* pour acquérir de nouvelles données, *Analyse.vi* pour analyser des données déjà enregistrées et *Compare.vi* pour comparer plusieurs caractéristiques entre elles.

L'architecture principale du programme est résumée sur le schéma suivant :

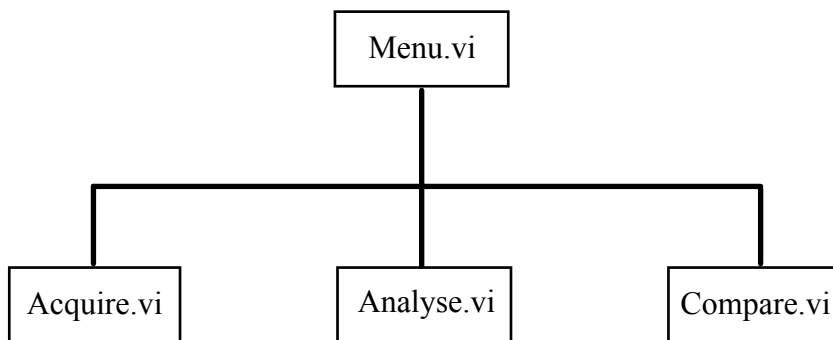


Figure B-1 Architecture générale du programme

Nous donnons ci-dessous les organigrammes correspondant au menu et à chacun des trois sous-programmes. La figure B-2 représente l'organigramme de *Menu.vi*.

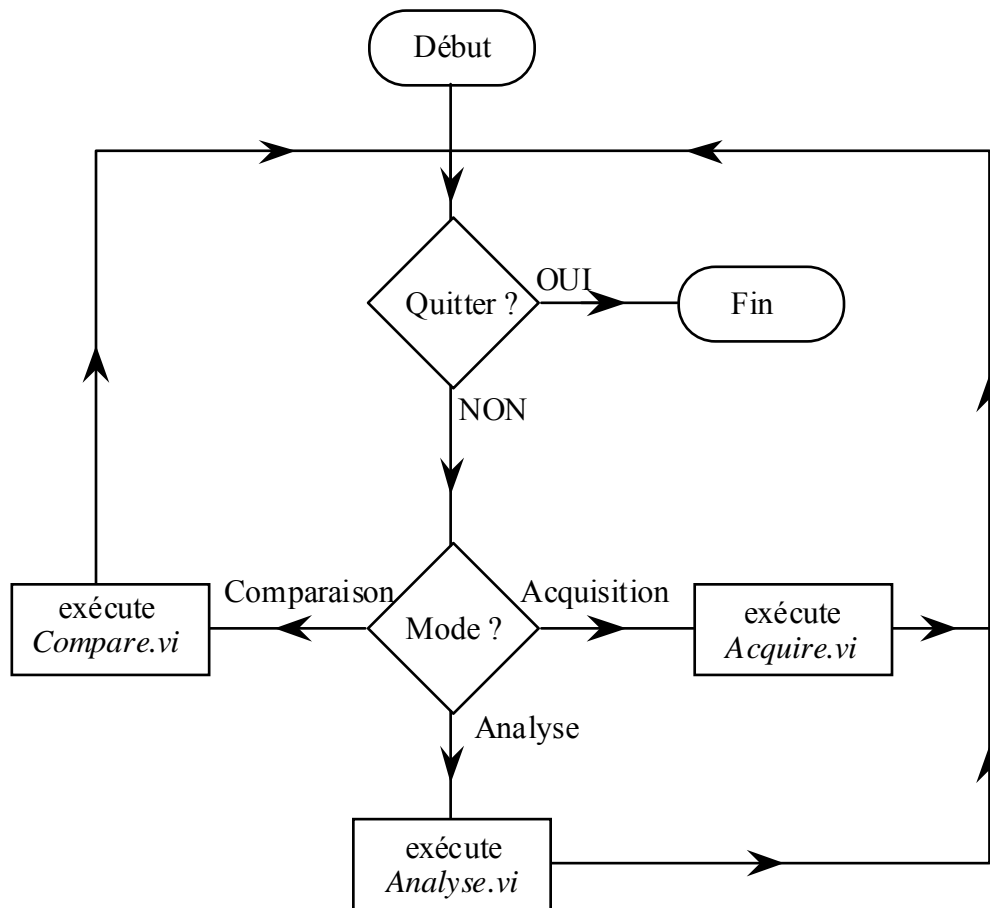


Figure B-2 Organigramme du programme *Menu.vi*

Les figures B-3 et B-4 représentent respectivement l'organigramme du sous-programme *Acquire.vi* et le contenu du module *Mesure* qui est utilisé dans cet organigramme.

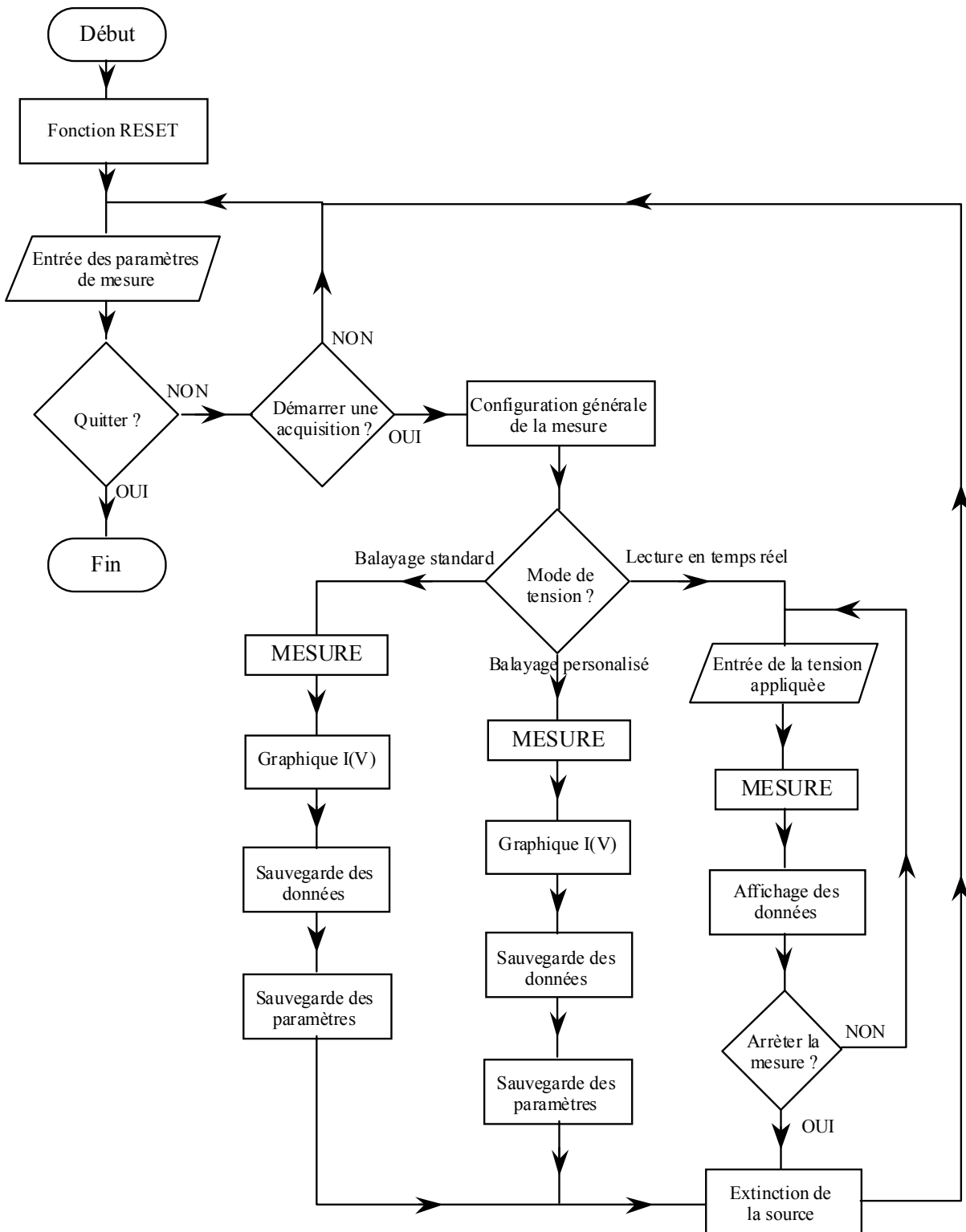


Figure B-3 Organigramme du sous-programme *Acquire.vi*

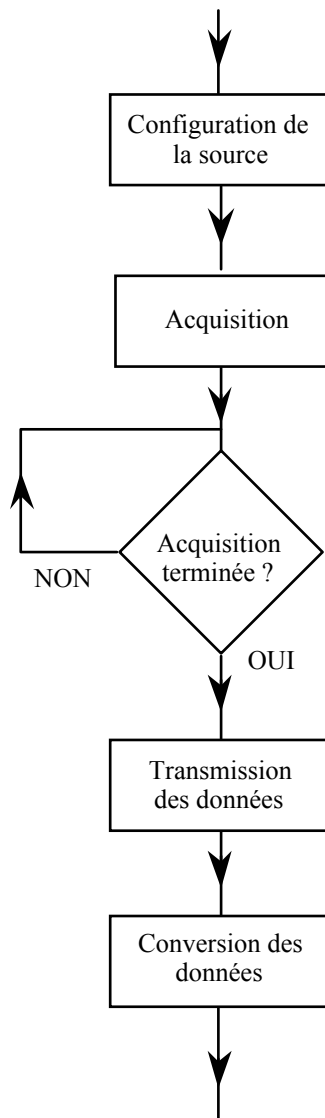
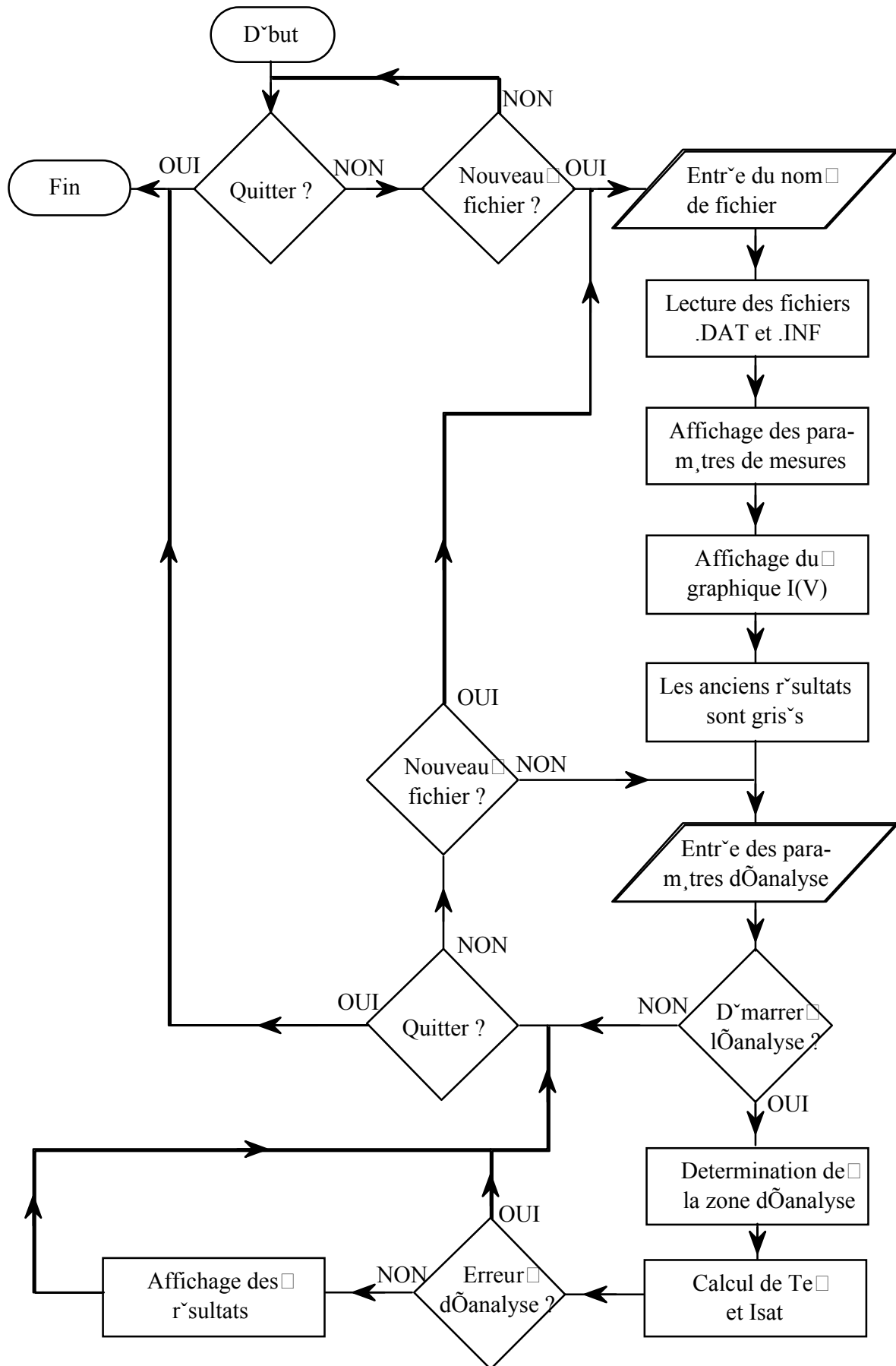


Figure B-4 Contenu du module *Mesure* utilisé dans la figure B-3

Les figures B-5 et B-6 représentent respectivement les organigrammes des sous-programmes *Analyse.vi* et *Compare.vi*.

Figure B-5 Organigramme du sous-programme *Analyse.vi* (ci-contre)



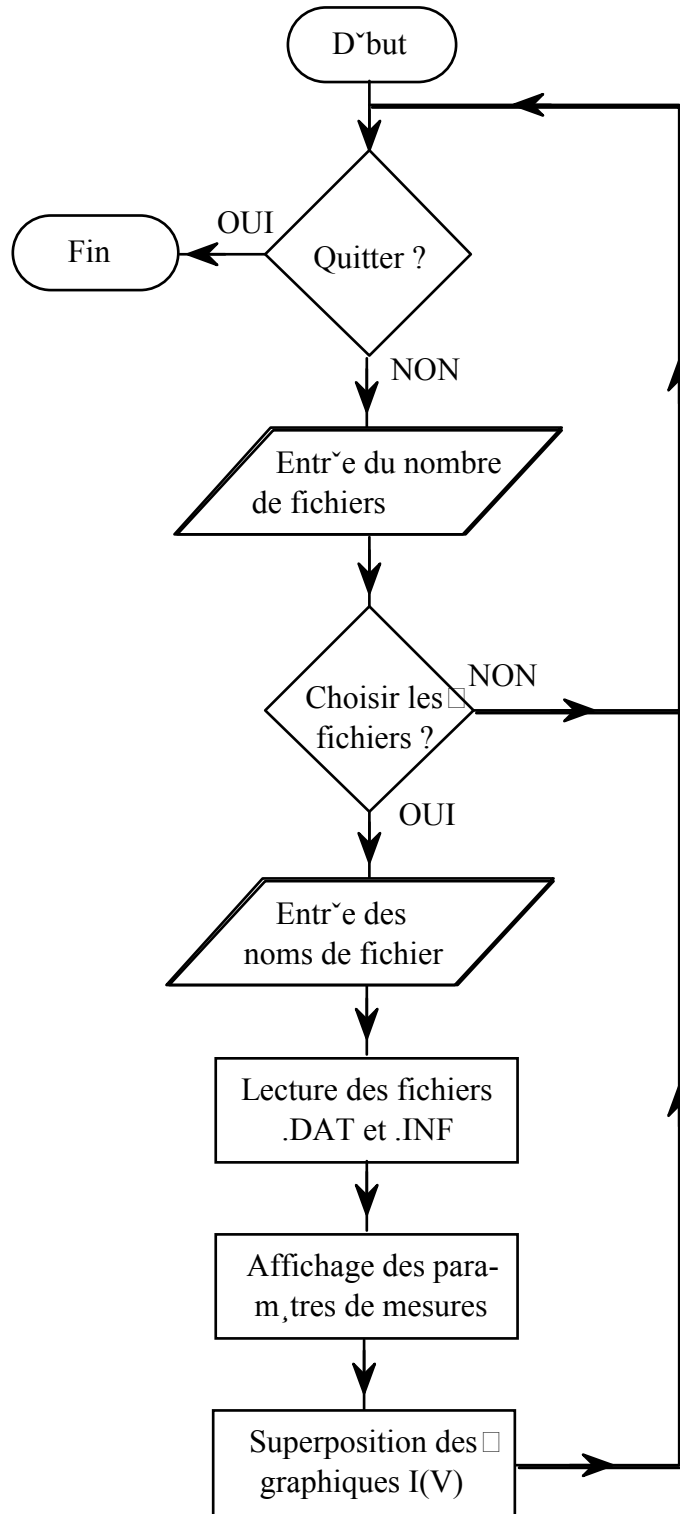


Figure B-6 Organigramme du sous-programme *Compare.vi*

Annexe C - L'analyse automatique des caractéristiques de sonde double

C.1 Présentation générale

Nous avons choisi dans ce programme d'automatiser uniquement l'analyse des caractéristiques de sonde double symétrique. L'analyse des caractéristiques de sonde simple est plus délicate, c'est pourquoi nous avons décidé, dans un premier temps, de l'optimiser manuellement (à l'aide du logiciel Origin). L'automatisation de cette partie reste envisageable et pourra facilement être insérée dans le programme. Cependant les algorithmes à utiliser sont complexes comparés à ceux utilisés pour la sonde double. On pourra se référer avec intérêt à l'article de Friedmann et al. ainsi qu'à celui de Steinbrüchel [FRIEDMANN, STEINBRUCHEL].

La méthode d'analyse qui a été choisie dans ce programme est la méthode de Burrows [BURROWS]. Elle permet de calculer la température électronique et le courant de saturation ionique du plasma sondé. Nous avons besoin pour cela de déterminer la valeur de la dérivée au point d'inflexion ainsi que les pentes S_1 et S_2 des branches de saturations ioniques. A partir des données expérimentales (voir figure C-1), on peut déterminer sans difficulté le point d'inflexion de la courbe (point où la dérivée est maximum) et la valeur de la dérivée en ce point. La difficulté réside en fait dans la détermination des pentes des branches de saturation ionique. En effet, celles-ci ne sont pas rigoureusement linéaires (elle le sont en première approximation seulement) et le choix de la zone sur laquelle on va réaliser une interpolation linéaire est un peu arbitraire et constitue la principale source d'erreur sur les résultats.

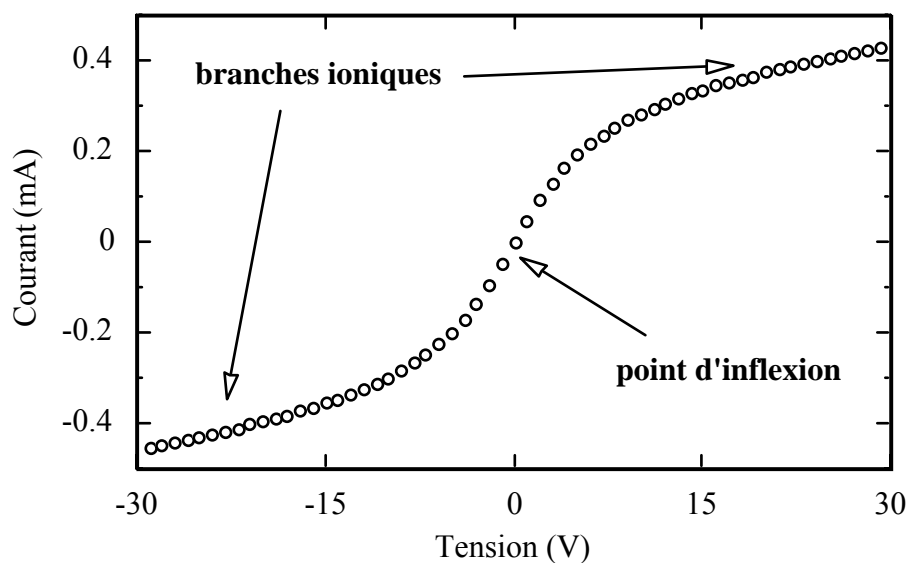


Figure C-1 Caractéristique expérimentale I(V) de sonde double symétrique.

Nous avons donc décidé de limiter au maximum l'intervention de l'utilisateur dans le choix de ces zones et nous avons mis au point un algorithme pour définir ces zones de manière automatique. Le choix des zones tel qu'il est réalisé dans le programme peut sembler arbitraire, cependant il possède deux qualités majeures : il est reproductible et cohérent. La reproductibilité découle directement du fait que les résultats sont **indépendants de la personne qui fait l'analyse**. Par ailleurs, même si une erreur est faite dans le choix des zones, il s'agit d'une erreur systématique et par conséquent seul le résultat absolu est altéré, **le résultat relatif reste cohérent**. On peut donc comparer les résultats entre eux.

L'organigramme général de ce programme, nommé *Analyse.vi*, est présenté en annexe B (figure B-5). Le programme peut se décomposer en deux parties : le choix d'un fichier à analyser et l'analyse proprement dite. En réalité, l'utilisateur peut changer de fichier à n'importe quel moment et par conséquent l'organigramme est un peu plus compliqué. Le choix du fichier se fait à l'aide d'un bouton (New File) qui ouvre une fenêtre de dialogue permettant à l'utilisateur de choisir un fichier de données (extension .DAT) existant. Les paramètres d'acquisition contenus dans le fichier correspondant à l'acquisition sélectionnée (extension .INF) s'affichent à l'écran. L'utilisateur choisit alors les paramètres d'analyse 'tolerance' et 'threshold' (voir partie C.4) et peut démarrer l'analyse à l'aide d'un bouton (Start Analyse).

Pour simplifier le programme, nous avons séparé l'analyse en deux algorithmes distincts que nous allons détailler dans les parties suivantes. Le premier correspond au choix de la zone à analyser et le second est relatif au choix des zones d'interpolation.

C.2 Le choix de la zone à analyser

Le but recherché est d'éliminer d'éventuels mauvais points de mesures dus à des instabilités de mesure en début ou en fin d'acquisition (régime transitoire au démarrage, échauffement de la sonde aux hautes tensions, ...). L'algorithme utilisé est basé sur le fait que l'on doit obtenir pour le début et la fin de la caractéristique expérimentale des portions linéaires (en première approximation) correspondant aux zones de saturation ionique (voir figure C-1). Il consiste à supprimer, si cela est nécessaire, des points aux deux extrémités de la courbe pour obtenir une caractéristique analysable. Cette étape est primordiale pour la suite de l'analyse car lorsque l'on dérive la courbe expérimentale (voir partie C.3) le moindre mauvais point peut donner des aberrations et rendre l'analyse impossible.

Nous avons donc mis au point l'algorithme suivant. On part d'une extrémité de la caractéristique et on réalise une interpolation linéaire sur les dix premiers points. On compare alors l'erreur moyenne :

$$\frac{1}{10} \sum_{i=0}^9 (f_i - y_i)^2 \quad (\text{C-1})$$

où f_i est l'ordonnée des points déterminés par interpolation et y_i celle des points expérimentaux, avec :

$$T = \frac{1}{10} \sum_{i=0}^9 \left(\frac{\text{tolerance} \times y_i}{100} \right)^2 \quad (\text{C-2})$$

où 'tolerance' est un paramètre fixé (voir partie C.4). Si l'erreur est plus grande que T, alors on élimine le premier point de la caractéristique et on recommence avec les 10 premiers points suivants. On s'arrête dès que l'erreur est inférieure à T. On réalise ensuite la même opération en partant de l'autre extrémité. Une fois déterminée, la zone d'analyse est affichée à l'écran.

C.3 Le choix des zones d'interpolation

On cherche à déterminer une zone où la courbe expérimentale est à peu près linéaire. Cette zone correspond à la saturation ionique. On connaît déjà une extrémité de la zone, il s'agit de l'autre extrémité de la zone à analyser. Pour fixer l'autre extrémité, on travaille sur la dérivée de la courbe expérimentale. On détermine les valeurs minimum et maximum de celle-ci (respectivement d_{\min} et d_{\max}), puis on calcule d_{seuil} par :

$$d_{\text{seuil}} = d_{\min} + \frac{\text{threshold}}{100} \times (d_{\max} - d_{\min}) \quad (\text{C-3})$$

où 'tolerance' est un paramètre fixé (voir partie C.4).

L'intersection de d_{seuil} avec la dérivée expérimentale nous donne V_1 et V_2 (voir figure C-2), qui sont pris comme extrémités des zones d'interpolation. Les points compris entre V_{\min} et V_1 nous donnent par interpolation linéaire la pente S_1 et ceux compris entre V_2 et V_{\max} la pente S_2 .

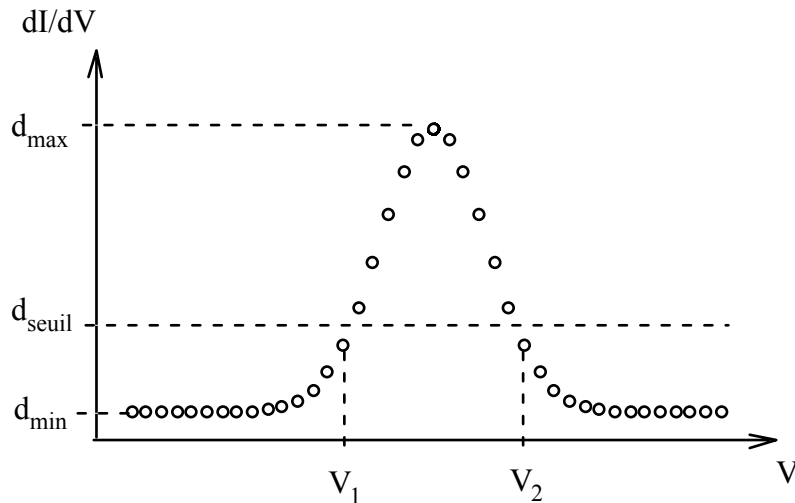


Figure C-2 Représentation théorique de la dérivée d'une caractéristique de double sonde symétrique

C.4 Les paramètres tolérance et seuil

Comme nous l'avons vu dans les deux parties précédentes, les paramètres tolérance ('tolerance') et seuil ('threshold') conditionnent respectivement le choix de la zone à analyser et des zones d'interpolation. Ces deux paramètres ont été fixés, par essais successifs sur de nombreuses courbes, à des valeurs par défaut : 0,5% pour 'tolerance' et 7% pour 'threshold'. Ces valeurs peuvent être modifiées par l'utilisateur, notamment pour voir leur influence sur les résultats obtenus. Cependant, il est fortement conseillé de laisser ces paramètres à leur valeur par défaut afin de conserver les aspects de reproductibilité et de cohérence dont nous parlions précédemment.

C.5 Erreur lors de l'analyse

Si une erreur survient lors de l'analyse d'une caractéristique, le programme affiche un message invitant l'utilisateur à relancer l'analyse avec d'autres paramètres. En fait, l'erreur peut provenir de différents points.

- Problème lors de la détermination de la zone d'analyse : il n'y a pas assez de points corrects. Cela peut se produire si la courbe est fortement bruitée. Dans ce cas, si on veut tout de même analyser cette courbe, il faut augmenter la valeur de la tolérance.
- Problème lors du calcul de S_1 et S_2 . Dans ce cas soit il ne s'agit pas d'une caractéristique de sonde double symétrique (erreur de l'utilisateur), soit le nombre de points de la caractéristique est trop élevé (>4000). Dans ce cas il faut modifier le sous programme *Threshold.vi*.

- Problème dans l'algorithme où erreur de programmation ayant échappé à notre vigilance (toutes nos excuses). Dans ce cas il faut lire attentivement le manuel de documentation du programme et essayer de corriger celui-ci.

Annexe D - La température électronique mesurée en sonde double

Dans cette annexe, nous prendrons les mêmes notations et les mêmes conventions de signe que dans le chapitre 2 (voir notamment la figure 2-9 pour les conventions de signe des courants). De plus, pour simplifier les expressions des équations qui vont suivre, nous considérerons le cas d'une caractéristique de sonde parfaitement symétrique par rapport à l'origine, c'est-à-dire que nous supposons (voir figure 2-11 au chapitre 2) :

$$V_A = -V_B = V_0 \quad (D-1)$$

$$I_A = -I_B = I_0 \quad (D-2)$$

et $S_1 = S_2 = S$. (D-3)

La formule de Burrows (chapitre 2, équation 2-9), que nous avons utilisée pour calculer T_{SD} à partir des caractéristiques de sonde double, devient alors :

$$\boxed{\frac{kT_{SD}}{e} = \frac{I_0 - 0,85 S V_0}{2 \left[\frac{dI_s}{dV_s} \right]_{V_s=0} - S}} \quad (D-4)$$

Comme nous l'avons dit au chapitre 2, cette méthode suppose une fdee maxwellienne et dans ce cas $T_{SD} = T_e$. Nous nous proposons ici de calculer le membre de droite de la formule D-4 dans le cas de deux populations maxwelliennes d'électrons. Nous pourrions ainsi déterminer une expression théorique de T_{SD} en fonction des paramètres n_1 , n_2 , T_1 , T_2 et V_f .

Lorsque l'on est proche de l'origine ($V_s \approx 0$), les potentiels des électrodes 1 et 2 se répartissent de manière équilibrée autour du potentiel flottant (figure 2-10) et on peut écrire :

$$V_f - V_1 = V_2 - V_f = V_s / 2 \quad (D-5)$$

Par ailleurs, autour du potentiel flottant, nous pouvons considérer que les courants ioniques des électrodes 1 et 2, I_{i1} et I_{i2} , varient linéairement avec V_1 et V_2 , respectivement. Ces courants s'expriment alors ainsi :

$$I_{i1} = |I_e(V_f)| - S' (V_1 - V_f) \quad (D-6)$$

et $I_{i2} = |I_e(V_f)| - S' (V_2 - V_f)$ (D-7)

où S' est la pente de la caractéristique $I_i(V_s)$ au potentiel flottant. Dans un premier temps, nous considérerons que cette pente est égale à la pente S introduite au chapitre 2. Des équations D-5 à D-7, on déduit les deux équations suivantes :

$$I_{i1} + I_{i2} = 2 |I_e(V_f)| \quad (D-8)$$

et $I_{i1} - I_{i2} = S V_s$. (D-9)

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la loi de Kirchoff impose la relation suivante sur le courant I_s circulant entre les deux électrodes :

$$I_s = I_{i1} - |I_{e1}| = |I_{e2}| - I_{i2} \quad (D-10)$$

A partir des équations D-8 à D-10, on peut écrire :

$$2I_s - S V_s = 2 |I_e(V_f)| \frac{|I_{e1}| - |I_{e2}|}{|I_{e1}| + |I_{e2}|}. \quad (D-11)$$

Les courants I_{ei} , où i représente le numéro de l'électrode (1 ou 2), sont donnés par l'équation :

$$I_{ei} = -Ae n_i \sqrt{\frac{kT_i}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV_i}{kT_i}\right) - Ae n_2 \sqrt{\frac{kT_2}{2\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV_i}{kT_2}\right). \quad (D-12)$$

En utilisant l'équation D-5 et en faisant un développement limité de l'exponentielle lorsque V_s tend vers zéro, on obtient la relation suivante :

$$2I_s - S V_s = |I_e(V_f)| \frac{eV_s}{k} \frac{\frac{n_1}{\sqrt{T_1}} \exp\left(\frac{eV_f}{kT_1}\right) + \frac{n_2}{\sqrt{T_2}} \exp\left(\frac{eV_f}{kT_2}\right)}{n_1 \sqrt{T_1} \exp\left(\frac{eV_f}{kT_1}\right) + n_2 \sqrt{T_2} \exp\left(\frac{eV_f}{kT_2}\right)}. \quad (D-13)$$

Pour la suite du calcul, nous faisons l'hypothèse que les calculs développés par Johnson et Malter sont encore valables dans le cas d'une double population électronique [JOHNSON] et que le courant ionique varie de façon linéaire entre le potentiel flottant et le potentiel V_c pour lequel le courant électronique devient négligeable devant le courant ionique sur la caractéristique de sonde simple. Ces deux hypothèses s'écrivent de la manière suivante :

$$V_f - V_c = 0,85 V_0 \quad (D-14)$$

et

$$I_i(V_f) = I_0 - S (V_f - V_c). \quad (D-15)$$

A partir de ces deux hypothèses, on peut calculer le courant électronique en V_f , qui est égal en valeur absolue à $I_i(V_f)$:

et

$$|I_e(V_f)| = I_0 - 0,85 S V_0. \quad (D-16)$$

En dérivant l'équation D-13 par rapport à V_s puis en remplaçant $|I_e(V_f)|$ par l'équation D-16 on obtient finalement l'équation réduite suivante :

$$\frac{I_0 - 0,85 S V_0}{2 \left[\frac{dI_s}{dV_s} \right]_{V_s=0} - S} = \frac{kT_1}{e} \times \frac{1 + \frac{\delta}{\sqrt{\theta}} \exp\left[\frac{(\theta-1)eV_f}{kT_1}\right]}{1 + \delta\sqrt{\theta} \exp\left[\frac{(\theta-1)eV_f}{kT_1}\right]} \quad (D-17)$$

où δ et θ sont des variables sans dimension, de valeurs comprises entre 0 et 1, définies par :

$$\delta = \frac{n_2}{n_1} \quad (D-18)$$

et

$$\theta = \frac{T_1}{T_2}. \quad (D-19)$$

Par comparaison de l'équation D-16 avec l'équation D-4, on déduit la relation recherchée :

$$T_{SD} = T_1 \times \frac{1 + \frac{\delta}{\sqrt{\theta}} \exp\left[\left(\theta - 1\right) \frac{e V_f}{k T_1}\right]}{1 + \delta \sqrt{\theta} \exp\left[\left(\theta - 1\right) \frac{e V_f}{k T_1}\right]} \quad (D-20)$$

La comparaison de T_{SD} calculée par cette formule et T_{SD} mesurée a été représentée au chapitre 3 (figure 3-11). On peut remarquer que les valeurs de T_{SD} mesurée sont légèrement supérieures aux valeurs de T_{SD} calculée. Cet écart peut s'expliquer par le fait que les pentes S et S' ne sont égales (équations D-6 et D-7). En effet, si l'on choisit expérimentalement une pente S égale à la pente S' , alors T_{SD} mesurée devient comparable à T_{SD} calculée. Les hypothèses D-14 et D-15 se trouvent donc *a posteriori* justifiées.

Bibliographie

Bibliographie de l'introduction

- BULKIN.....P. V. Buklin, P. L. Swart and B. M. Lacquet, *Thin solid films* **241**, 247 (1994).
- CLAASSENW. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen and W. M. v.d.Wijgert, *J. Electrochem. Soc.* **132** (4), 893 (1985).
- DALTONJ. V. Dalton and J. Drobek, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 865 (1968).
- DZIOBA.....S. Dzioba and R. Rousina, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1), 433 (1994).
- GIROULTG. Giroult-Matlakowski, C. Charles, A. Durandet, R. W. Boswell, S. Armand, H. M. Persing, A. J. Perry, P. D. Lloyd, S. R. Hyde and D. Bogsanyi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (5), 2754 (1994).
- HILL.....R. Hill, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1), 547 (1996).
- HOW KEE CHUNLip Sun How Kee Chun, Thèse, Université Paris XI (1997).
- KRAFT.....R. Kraft, T. Boonstra and S. Prengle, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1), 543 (1996).
- LEEJ. Y. Lee, K. Sooriakumar and M. M. Dange, *Thin Solid Films* **203**, 275 (1991).
- LIEBERMAN.....M. A. Lieberman and R. A. Gottscho, *Phys. Thin Films* **18**, 121 (1994).
- LUCOVSKYG. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin and R. J. Markunas, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (3), 681 (1986).
- SINHA.....A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana and S. E. Haszko, *J. Electrochem. Soc.* **125** (4), 601 (1978).
- SITBONStéphane Sitbon, Thèse, Université Paris VII (1996).
- SITBON95S. Sitbon, M. C. Hugon, B. Agius, F. Abel, J. L. Courant and M. Puech, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (6), 2900 (1995).
- SMITHD. L. Smith, A. S. Alimonda, C. Chen, S. E. Ready and B. Wacker, *J. Electrochem. Soc.* **137** (2), 614 (1990).
- WANGH. Wang, G. I. Ng, M. Gilbert and P. J. O'Sullivan, *Electronics Letters* **32**, 2026 (1996).
- WIERSCH.....A. Wiersch, C. Heedt, S. Schneiders, R. Tilders, F. Buchali, W. Kuebart, W. Prost and F. J. Tegude, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 334 (1995).
- WILLENB. Willen, M. Mokhtari and U. Westergren, *Electronics Letters* **32**, 266 (1996).

Bibliographie du chapitre 1

- BESLAND.....M. P. Besland, S. Jourba, M. Lambrinos, P. Louis, P. Viktorovitch and G. Hollinger, J. Appl. Phys. **80** (5), 3100 (1996).
- BOHER.....P. Boher, J. Schneider, M. Renaud and J. P. Landesman, Le Vide les Couches Minces **241**, 207 (1988).
- CAFFIN.....David Caffin, Thèse, Ecole Centrale Paris (1996).
- CHAPMAN.....*Glow Discharge Processes*, B. Chapman, Wiley-Interscience, New-York (1980).
- CHARLES.....C. Charles, R. W. Boswell and H. Kuwahara, Appl. Phys. Lett. **67**, 40 (1995). C. Charles and R. W. Boswell, J. Appl. Phys. **81** (1), 43 (1998).
- DESHMUKH.....S. C. Deshmukh and E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (2), 738 (1996).
- DEVINE.....R. A. B. Devine, J. M. Francou, A. Inard and J. Pelletier, Appl. Phys. Lett. **56**, 1549 (1990).
- DEVNATH.....V. Devnath, K. N. Bhat and P. R. S. Rao, IEEE electron device letters **18** (3), 114 (1997).
- FIRON.....M. Firon, M.C. Hugon, B. Agius, Y.Z. Hu, Y. Wang and E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (4), 2543 (1996).
- FUYUKI.....T. Fuyuki, B. Allain and J. Perrin, J. Appl. Phys. **68** (7), 3322 (1990).
- GEELHAAR.....L. Geelhaar, R. A. Bartynski, F. Ren, M. Schnoes, and D. N. Buckley, J. Appl. Phys. **80** (5), 3076 (1996).
- GIROULT.....G. Giroult-Matlakowski, C. Charles, A. Durandet, R. W. Boswell, S. Armand, H. M. Persing, A. J. Perry, P. D. Lloyd, S. R. Hyde and D. Bogsanyi, J. Vac. Sci. Technol. A **12** (5), 2754 (1994).
- GORBATKIN.....S. M. Gorbatkin, L. A. Berry and J. B. Roberto, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2893 (1990).
- GRANIER.....A. Granier, F. Nicolazo, C. Vallée, A. Goulet, G. Turban and B. Grolleau, Plasma Sources Sci. Technol. **6** (2), 147 (1997).
- HAN.....I. K. Han, E. K. Kim, J. I. Lee, S. H. Kim, K. N. Kang, Y. Kim, H. Lim and H. L. Park, J. Appl. Phys. **81** (10), 6986 (1997).
- HAN97.....S. M. Han and E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A **15** (6), 2893 (1997).
- HASEGAWA.....H. Hasegawa, M. Akazawa, H. Ishii, A. Uraie, H. Iwadate and E. Ohue, J. Vac. Sci. Technol. B **8** (4), 867 (1990).
- HILL.....R. Hill, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1), 547 (1996).
- HOLLINGER.....G. Hollinger, J. Joseph, Y. Robach, E. Bergignat, B. Commere, P. Viktorovitch and M. Froment, J. Vac. Sci. Technol. B **5** (4), 1108 (1987).
- HOPWOOD.....J. Hopwood, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 109 (1992).
- HOPWOOD91.....J. Hopwood and J. Asmussen, Appl. Phys. Lett. **58** (22), 2473 (1991).
- HOPWOOD93.....J. Hopwood, C. R. Guarnieri, S. J. Whitehair and J. J. Cuomo, J. Vac. Sci. Technol. A **11** (1), 152 (1993).
- HORI.....T. Hori, M. D. Bowden, K. Uchino, K. Muraoka and M. Maeda, J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1), 144 (1996).
- HOW KEE CHUN.....Lip Sun How Kee Chun, Thèse, Université Paris XI (1997).
- HUGON.....M. C. Hugon, F. Delmotte, B. Agius and J. L. Courant, J. Vac. Sci. Technol. A **15** (6), 3143 (1997).
- IVANCO.....J. Ivanco, I. Thurzo and E. Pincik, Appl. Phys. Lett. **65** (20), 2594 (1994).
- IYER.....R. Iyer, R. R. Chang, A. Dubey and D. L. Lile, J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 1174 (1988).
- KAE-NUNE.....Patrick Kae-Nune, Thèse, Université Paris VI (1995).

- KAPILAA. Kapila, X. Si and V. Malhotra, *Appl. Phys. Lett.* **62** (18), 2259 (1993). A. Kapila and V. Malhotra, *Appl. Phys. Lett.* **62** (9), 1009 (1993).
- KIM.....S. H. Kim, I. H. Kim and K. S. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (2), 307 (1997).
- KWOKR. W. M. Kwok, W. M. Lau, S. Ingrey and D. Landheer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (4), 754 (1992).
- KWOK93R. W. M. Kwok, W. M. Lau, D. Landheer and S. Ingrey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (4), 990 (1993).
- LANDHEERD. Landheer, Z. H. Lu, J. M. Baribeau, L. J. Huang and W. M. Lau, *J. Electron. Mat.* **23** (9), 943 (1994).
- LAX.....B. Lax, W. P. Allis and S. C. Brown, *J. Appl. Phys* **21**, 1297 (1950).
- LEMITIM. Lemiti, S. Audisio, J. C. Dupuy and B. Balland, *J. Non-Cryst. Sol.* **144**, 261 (1992).
- LIEBERMAN.....M. A. Lieberman and R. A. Gottscho, *Phys. Thin Films* **18**, 121 (1994).
- LOSURDOM. Losurdo, P. Capezzuto and G. Bruno, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (2), 691 (1996).
- MALHOTRAV. Malhotra and A. Kapila, *J. Appl. Phys.* **83** (1), 577 (1998).
- NELSONA. J. Nelson, S. P. Frigo and R. Rosenberg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (4), 1022 (1993).
- PARMETER.....J. E. Parmeter, R. J. Shul, A. J. Howard and P. A. Miller, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (6), 3563 (1996).
- PEARTONS. J. Pearton, F. Ren, C. R. Abernathy, W. S. Hobson, T. R. Fullowan, R. Esagui and J. R. Lothian, *Appl. Phys. Lett.* **61** (5), 586 (1992).
- PERRYA. J. Perry and R. W. Boswell, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 148 (1989).
- PERRY91A. J. Perry, D. Vender and R. W. Boswell, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (2), 310 (1991).
- PICHOTM. Pichot, A. Durandet, J. Pelletier, Y. Arnal and L. Vallier, *Rev. Sci. Instrument.* **59** (7), 1072 (1988).
- PLAIS.....F. Plais, B. Agius, N. Proust, S. Cassette, G. Ravel and M. Puech, *Appl. Phys. Lett.* **59** (7), 837 (1991).
- PLAIS92.....F. Plais, B. Agius, F. Abel, J. Siejka, M. Puech, G. Ravel, P. Alnot and N. Proust, *J. Electrochem. Soc.* **139** (5), 1491 (1992).
- POPOV.....O. A. Popov, *Phys. Thin Films* **18**, 121 (1994).
- RAMALINGAM.....S. Ramalingam, D. Maroudas and E. S. Aydil, *Proceeding of Thin Film Materials, Processes, Reliability, and Applications, 192nd Meeting of the Electrochem. Soc.* (1997).
- REN.....F. Ren, D. N. Buckley, K. M. Lee, S. J. Pearton, R. A. Bartynski, C. Constantine, W. S. Hobson, R. A. Hamm and P. C. Chao, *Solid-State Electronics* **38**, 2011 (1995).
- ROSLER.....R. S. Rosler, *Solid State Technology* **34** (5), 67 (1991).
- SHAPOVALS. Y. Shapoval, V. T. Petrashov, O. A. Popov, M. D. Yoder, P. D. Maciel and C. K. C. Lok, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** (6), 3071 (1991).
- SITBONS. Sitbon, M. C. Hugon, B. Agius, F. Abel, J. L. Courant and M. Puech, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (6), 2900 (1995).
- SMITHD. L. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (4), 1847 (1993).
- SODHI.....R. N. S. Sodhi, W. M. Lau and S. I. J. Ingrey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 663 (1989).
- TEPERMEISTER.....I. Tepermeister, D. E. Ibbotson, J. T. C. Lee and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (4), 2322 (1994).
- TSUD. V. Tsu, R. T. Young, S. R. Ovshinsky, C. C. Klepper and L. A. Berry, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (3), 935 (1995).
- UEDA.....Y. Ueda and Y. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **71** (15), 2100 (1997).
- VECHTENJ. A. Van Vechten, *Solid-State Electronics*, vol. **33**, Supplement, 39 (1990).

Bibliographie du chapitre 2

- AGIUS.....*Surfaces, interfaces et films minces*, B. Agius, M. Froment et co-auteurs, éd. Dunod (1990).
- AUTRANJean-Luc Autran, Thèse, INSA de Lyon (1994).
- AZZAM.....*Ellipsometry and polarized light*, R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, Edition North-Holland (1987).
- BOUCHER.....*Principes et fonctions de l'électronique intégrée*, Tome 2, J. Boucher et J. Simonne, Sup'aéro, Cepadues éditions (1989).
- BRIGGS*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by D. Briggs and M.P. Seah, J. Wiley & Sons (1983).
- BURROWSK. M. Burrows, Aust. J. Phys. **15**, 162 (1962).
- CANTIN.....Jean-Louis Cantin, Thèse, Université Paris VI (1997).
- CARRIEREThierry Carrière, Thèse, Université Paris VII (1989).
- CHAPMAN*Glow Discharge Processes*, B. Chapman, Wiley-Interscience, New-York (1980).
- GOURRIER.....S. Gourrier and P. Friedel, Acta Electronica **25** (3), 217 (1983).
- GRAY.....P. V. Gray, Proceeding of the IEEE **67** (9), 1543 (1969).
- ITIKAWAY. Itikawa et al., J. Phys. Chem. Ref. Data **15** (3), 985 (1986).
- KIM.....Y. P. Kim, S. K. Choi, H. K. Kim and D. W. Moon, Appl. Phys. Lett. **71**, 3504 (1997).
- LAFRAMBOISE.....J. G. Laframboise, Institute for Aerospace Studies, Univ. of Toronto, UTIAS Rep. No. 100 (1966).
- JOHNSON.....E. O. Johnson and L. Malter, Physical Review **80** (1), 58 (1950).
- NICOLLIAN*MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, E. H. Nicollian and J. R. Brews, edition J. Wiley & Sons (1982).
- PICHOT.....M. Pichot, A. Durandet, J. Pelletier, Y. Arnal and L. Vallier, Rev. Sci. Instrument. **59** (7), 1072 (1988).
- REGNIER.....Christophe Regnier, Thèse, Université de Limoges (1995).
- SITBON.....Stéphane Sitbon, Thèse, Université Paris VII (1996).
- SPAETH.....*Structural analysis of Point defects in solids*, J. M. Spaeth, J. R. Niklas and R. H. Bartram, Springer Series in Solid-State Sciences **43**, Springer-Verlag (1992).
- STEINBRUCHELChristoph Steinbrüchel, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (3), 1663 (1990).
- SUDITI. D. Sudit and R. C. Woods, J. Appl. Phys. **76** (8), 4488 (1994).
- SZE.....*Physics of semiconductor devices*, S. M. Sze, 2nd edition J. Wiley & Sons (1981).
- VAPAILLE.....*Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs - Physique et technologie*, A. Vapaille et R. Castagné, édition Dunod (1990).
- VICKRIDGEI. C. Vickridge, Nucl. Inst. and Meth..in Phys. Res. **B34**, 470 (1988).
- VIRMONTJ. Virmont, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1969).

Bibliographie du chapitre 3

- AMENIYAH. Ameniya, J. Phys. D **23**, 999 (1990).
- BORDAGE.....Marie-Claude Bordage, Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse (1995).
- BOWDENM. D. Bowden, T. Okamoto, F. Kimura, H. Muta, K. Uchino, K. Muraoka, T. Sakoda, M. Maeda, Y. Manabe, M. Kitagawa and T. Timura, J. Appl. Phys. **73** (6), 2732 (1993).
- BUCKLE.....K. A. Buckle, J. Rodgers, K. Pastor, C. Constantine and D. Johnson, Appl. Phys. Lett. **60** (21), 2601 (1992).
- CHARLES.....C. Charles and R. W. Boswell, J. Appl. Phys. **81** (1), 43 (1997).
- DELMOTTEF. Delmotte, M. C. Hugon, B. Agius and J. L. Courant, J. Vac. Sci. Technol. B **15** (6), 1919 (1997).
- DELMOTTE98F. Delmotte, M. C. Hugon, B. Agius, A. M. Pointu and S. Teodoru, Appl. Phys. Lett. **72** (12), 1448 (1998).
- GORBATKINS. M. Gorbalkin, L. A. Berry and J. B. Roberto, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2893 (1990).
- HERNANDEZM. J. Hernandez, J. Garrido, J. Martinez, and J. Piqueras, J. Electrom. Soc. **141**, 3234 (1994).
- HOPWOODJ. Hopwood, D. K. Reinhard and J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (4), 3103 (1990).
- HIRAOT. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, Y. Manabe, K. Wasa and S. Kohiki, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (5), L544 (1987).
- INUKAI.....T. Inukai, and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2593 (1994).
- ITIKAWAY. Itikawa et al., J. Phys. Chem. Ref. Data **15** (3), 985 (1986).
- JEONY. C. Jeon, H. Y. Lee and S. K. Joo, J. Electron. Mat. **21** (2), 1119 (1992).
- JIANGNan Jiang, Thèse, Université Paris XI (1993).
- JOHNSON.....E. O. Johnson and L. Malter, Physical Review **80** (1), 58 (1950).
- KAE-NUNEPatrick Kae-Nune, Thèse, Université Paris VI (1995).
- KAMPASF. J. Kampas, J. Appl. Phys. **54** (5), 2276 (1983).
- KOTECKID. E. Kotecki and J. D. Chapple-Sokol, J. Appl. Phys. **77** (3), 1284 (1995).
- LAGARDE.....T. Lagarde, J. Pelletier and Y. Arnal, Plasma Sources Sci. Technol. **6**, 53 (1997).
- LAGARDE97.....T. Lagarde, Y. Arnal and J. Pelletier, Plasma Sources Sci. Technol. **6**, 386 (1997).
- LANFORDW. A. Lanford, and M. J. Rand, J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978).
- MANABE.....Y. Manabe and T. Mitsuyu, J. Appl. Phys. **66** (6), 2475 (1989).
- MULLERU. Müller and G. Schulz, J. Chem. Phys. **96** (8), 5924 (1992).
- NGUYEN.....*Optical emission study of silicon nitride and oxynitride plasma deposition glow discharge*, V.S. Nguyen, IBM Burlington Technical Bulletin TR 19.90125 (1984).
- PEARSE.....*The identification of molecular spectra*, R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, 3ème édition, Chapman & Hall LTD (1963).
- PERRIN.....J. Perrin, J. P. M. Scmitt, G. de Rosny, B. Drevillon, J. Huc and A. Lloret, Chem. Phys. **73**, 383 (1982).
- PICHOTM. Pichot, A. Durandet, J. Pelletier, Y. Arnal and L. Vallier, Rev. Sci. Instrument. **59** (7), 1072 (1988).
- POPOV.....O. A. Popov, J. Vac. Sci. Technol. A **9** (3), 711 (1991).
- POPOV92.....O. A. Popov, S. I. Shapoval, and M. D. Yoder, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3055 (1992).
- REYNESB. Reynes, C. Ance, J. P. Stoquert and J. C. Bruyère, Thin Solid Films **203**, 87 (1991).

- RHALLABI.....A. Rhallabi, E. Gogolides and G. Turban, Vide Science, Technique et Application **52** (280), 185 (1996).
- SHAPOVAL.....S. Y. Shapoval, V. T. Petrashov, O. A. Popov, M. D. Yoder, P. D. Maciel and C. K. C. Lok, J. Vac. Sci. Technol. A **9** (6), 3071 (1991).
- SITBON.....S. Sitbon, M. C. Hugon, B. Agius, F. Abel, J. L. Courant and M. Puech, J. Vac. Sci. Technol. A **13** (6), 2900 (1995).
- SMITH.....D. L. Smith, A. S. Alimonda, C. Chen, S. E. Ready and B. Wacker, J. Electrochem. Soc. **137** (2), 614 (1990).
- SMITH90.....D. L. Smith, A. S. Alimonda, C. Chen and H. C. Tuan, J. Electron. Mat. **19** (1), 19 (1990).
- SMITH93.....D. L. Smith, J. Vac. Sci. Technol. A **11** (4), 1847 (1993).
- SRIVASTAVA.....A. K. Srivastava, F. C. Sze and J. Asmussen, Rev. Sci. Instrum. **65** (5), 1749 (1994).
- STEINBRUCHELChristoph Steinbrüchel, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (3), 1663 (1990).
- STRIGANOV*Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms*, A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, IFI/Plenum (1968).
- SYAGE.....J. A. Syage, J. Chem. Phys. **97** (9), 6085 (1992).
- TSUBOI.....H. Tsuboi, S. Horio, Y. Kajitani, M. Itoh and T. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L541 (1994).
- UHM.....H. S. Uhm and E. H. Choi, Phys. Fluids B **5** (6), 1902 (1993).
- WENGY. Weng and M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **72** (1), 33 (1992).
- ZAIDEL.....*Tables of spectral lines*, A. N. Zaidel', V. K. Prokof'ev, S. M. Raiskii, V. A. Slavnyi and E. YA. Shreider, IFI/Plenum (1970).

Bibliographie du chapitre 4

- CANTIN.....J.L. Cantin, M. Schoisswohl, H.J. von Bardeleben N. Hadj Zoubir and M. Vergnat, Phys. Rev. B **52**, R11599 (1995) et Thin Solid Films **276**, 241 (1996).
- CHEN.....D. Q. Chen, J. M. Viner and P. C. Taylor, J. Non-Cryst. Solids **198**, 334 (1996).
- DEVINE.....R. A. B. Devine, J. M. Francou, A. Inard and J. Pelletier, Appl. Phys. Lett. **56**, 1549 (1990).
- DUNH. Dun, P. Pan, F. R. White and R. W. Douse, J. Electrochem. Soc. **128** (7), 1555 (1981).
- DURANDET.....A. Durandet, O. Joubert, J. Pelletier and M. Pichot, J. Appl. Phys. **67** (8), 3862 (1990).
- FAHNLIN.....D.E. Fahnline, C.B. Masters and N.J. Salamon, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 2483 (1991).
- GARCIAS. Garcia, D. Bravo, M. Fernandez, I. Martil and F. J. Lopez, Appl. Phys. Lett. **67**, 3263 (1995).
- HABRAKEN.....F. H. P. M. Habraken, A. E. T. Kuiper, A. v. Oostrom, Y. Tamminga and J. B. Theeten, J. Appl. Phys. **53** (1), 404 (1982).
- HAQUE.....M. S. Haque, H. A. Naseem and W. D. Brown, J. Appl. Phys. **81** (7), 3129 (1997) et J. Appl. Phys. **82** (6), 2922 (1997).
- HATTANGADY.....S. V. Hattangady, G. G. Fountain, R. A. Rudder and R. J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol. A **7** (3), 570 (1989).
- HIRSCHE. H. Hirsch, J. Phys. D **13**, 2081 (1980).
- HUGONM. C. Hugon, F. Delmotte, B. Agius and J. L. Courant, J. Vac. Sci. Technol. A **15** (6), 3143 (1997).
- IVANCOJ. Ivanco, I. Thurzo and E. Pincik, Appl. Phys. Lett. **65** (20), 2594 (1994).
- LEMITIM. Lemiti, S. Audisio, J. C. Dupuy and B. Balland, J. Non-Cryst. Sol. **144**, 261 (1992).
- LENZLINGER.....M. Lenzlinger and E. H. Snow, J. Appl. Phys. **40** (1), 278 (1969).
- LEPLANH. Leplan, J. Y. Robic and Y. Pauleau, J. Appl. Phys. **79** (9), 6926 (1996).
- LORENZ.....H. Lorenz, I. Eisele, J. Ramm, J. Edinger and M. Bühler, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (2), 208 (1991).
- NANVERL. K. Nanver, P. J. French, E. J. G. Goudena and H. W. van Zeijl, Materials Sci. Technol. **11**, 36 (1995).
- NICOLLIAN.....*MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, E. H. Nicollian and J. R. Brews, edition J. Wiley & Sons (1982).
- PARK.....Y. C. Park, W. B. Jackson, N. M. Johnson and S. B. Hagstrom, J. Appl. Phys. **68**, 5212 (1990).
- PARSONS.....G. N. Parsons, J. H. Souk and J. Batey, J. Appl. Phys. **70** (3), 1553 (1991).
- RETAJCZYK.....T. F. Retajczyk and A. K. Sinha, Thin Solid Films **70**, 241 (1980).
- STADTMUELLER....M. Stadtmüller, J. Electrochem. Soc. **139** (12), 3669 (1992).
- STEINH. J. Stein and H. A. R. Wegener, J. Electrochem. Soc. **124** (6), 908 (1977).
- STESMANSA. Stesmans and G. Van Gorp, Phys. Rev. B **52**, 8904 (1995).
- SZE.....S. M. Sze, J. Appl. Phys. **38**, 2951 (1967).
- THORNTON.....J. A. Thornton and D. W. Hoffman, Thin Solid Films **171**, 5 (1989).
- WARRENW. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong and E. H. Poindexter, J. Electrochem. Soc. **139** (3), 880 (1992).
- WARREN93W. L. Warren, J. Robertson and J. Kanicki, Appl. Phys. Lett. **63** (19), 2685 (1993).

WUT. H. Tom Wu and R. S. Rosler, Solid State Technol. may 1992, 65 (1992).

Bibliographie de la conclusion et des annexes

- BOSWELLR. W. Boswell, A. J. Lichtenberg and D. Vender, IEEE Trans. Plasma Sci. **20** (2), 62 (1992).
- BURROWSK. M. Burrows, Aust. J. Phys. **15**, 162 (1962).
- CHAPMAN*Glow Discharge Processes*, chap.3, B. Chapman, Wiley-Interscience, New-York (1980).
- DURANDETA. Durandet, O. Joubert, J. Pelletier and M. Pichot, J. Appl. Phys. **67** (8), 3862 (1990).
- DUNH. Dun, P. Pan, F. R. White and R. W. Douse, J. Electrochem. Soc. **128** (7), 1555 (1981).
- FRIEDMANNJ. B. Friedmann, C. Ritter, S. Bisgaard and J. L. Shohet, J. Vac. Sci. Technol. A **11** (4), 1145 (1993).
- HIRAOT. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, Y. Manabe, K. Wasa and S. Kohiki, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (5), L544 (1987).
- HOW KEE CHUNL. S. How Kee Chun, J. L. Courant, G. Post, Le Vide : science, technique et applications **275** (1995).
- JEONY. C. Jeon, H. Y. Lee and S. K. Joo, J. Electron. Mat. **21** (2), 1119 (1992).
- JEON94Y. C. Jeon, H. Y. Lee and S. K. Joo, J. Appl. Phys. **75** (2), 979 (1994).
- JOHNSONE. O. Johnson and L. Malter, Physical Review **80** (1), 58 (1950).
- KAGAN.....Y. Kagan and V. I. Perel', Sov. Phys. Uspekhi **6**, 767 (1964).
- LEMITI.....M. Lemiti, S. Audisio, J. C. Dupuy and B. Balland, J. Non-Cryst. Sol. **144**, 261 (1992).
- LORENZH. Lorenz, I. Eisele, J. Ramm, J. Edinger and M. Bühler, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (2), 208 (1991).
- SCHOTT.....*Plasma Diagnostics*, chap.11, L. Schott, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1968).
- STEIN.....H. J. Stein and H. A. R. Wegener, J. Electrochem. Soc. **124** (6), 908 (1977).
- STEINBRUCHELChristoph Steinbrüchel, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (3), 1663 (1990).
- YOSHIMOTOM. Yoshimoto, K. Takubo, T. Saito, T. Ohtsuki, M. Komoda and H. Matsunami, IEICE Trans. Electron. **E75-C** (9), 1019 (1992).
- YOSHIMOTO93M. Yoshimoto, T. Ohtsuki, K. Takubo, M. Komoda and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 6132 (1993).
- MAKINO.....T. Makino, J. Electrochem. Soc. **130** (2), 450 (1983).

L'objet de cette étude est le dépôt de films minces SiN_x à basse température assisté par plasma de haute densité de type DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance) et leur application à la passivation des dispositifs optoélectroniques à base d'InP, tel que le transistor bipolaire à hétérojonction. Dans un premier temps, nous comparons les différentes sources de plasma de haute densité qui sont utilisées pour le dépôt de nitrure de silicium et nous présentons un bilan des diverses méthodes de désoxydation des matériaux semiconducteurs utilisés dans les dispositifs optoélectroniques à base d'InP.

Nous avons ensuite choisi de détailler la mise en oeuvre de l'analyse par sondes électrostatiques simple et double, qui constitue l'apport essentiel de ce travail dans l'étude du plasma DECR. Cette méthode nous a permis de mesurer des paramètres cruciaux pour le dépôt, tels que l'énergie des ions lorsqu'ils arrivent sur le substrat ou encore la densité de courant ionique. Ainsi, nous avons pu corrélérer ces paramètres avec les propriétés des films minces déposés (contrainte, densité, ...).

Nous avons également étudié les mécanismes de conduction dans le nitrure de silicium pour différentes épaisseurs de film. La conduction par effet tunnel (mécanisme de Fowler-Nordheim) devient négligeable pour les films d'épaisseur supérieure à 20 nm. Pour ces derniers, la conduction est assistée par les pièges à électrons présents dans le nitrure (mécanisme de Frenkel-Poole).

A travers l'étude électrique des structures Al/ SiN_x /InP, nous avons constaté que le traitement *in-situ* du substrat d'InP par plasma DECR N_2 et/ou NH_3 ne permet pas d'optimiser l'interface SiN_x /InP. Par contre, nous avons montré que l'utilisation d'un plasma de dépôt riche en hydrogène permettait de réduire l'oxyde présent à la surface de l'InP.

L'ensemble de cette étude a permis de définir un procédé de passivation du transistor bipolaire à hétérojonction InP/InGaAs qui a été testé avec succès.

High density plasma deposition of SiN_x thin films. Studies and correlations between gas phase, SiN_x /InP interface and InP heterojunction bipolar transistor passivation.

This work deals with high density plasma deposition of SiN_x thin films at low temperature by DECR (Distributed Electron Cyclotron Resonance) process and its application to InP optoelectronic devices, like heterojunction bipolar transistor. First, the use of high density plasma sources in silicon nitride deposition is reviewed and InP/InGaAs desoxidation methods are presented.

Concerning DECR plasma study, the main contribution of our work lies in the single and double electrostatic probes analysis. This method, that we bring into operation in deposition plasmas, allowed us to determine some crucial parameters, like substrate incoming ion energy or ion current density. Thus, we can correlate those parameters to deposited thin films properties (density, stress, ...).

We have also studied silicon nitride conduction mechanisms as a function of film thickness. Tunneling through the dielectric (Fowler-Nordheim emission) becomes insignificant when thickness exceed 20 nm. In this case, conduction is due to field-enhanced thermal excitation of trapped electrons (Frenkel-Poole emission).

Electrical study of Al/ SiN_x /InP devices showed us that DECR N_2 and/or NH_3 plasma treatment of InP surface do not lead to significant improvement of SiN_x /InP interface. Nevertheless, we have demonstrated that the InP surface oxide can be reduced by using hydrogen rich deposition plasma.

Using these results, we have defined an heterojunction bipolar transistor passivation process that has been successfully tested.

Mots Clés

Nitrure de silicium, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, passivation, plasma de haute densité, Transistor Bipolaire à Hétérojonction, Résonance Cyclotronique Electronique Répartie, InP, diagnostics du plasma.