SPECTRE DE TRANSMISSION DANS L'INFRAROUGE (2 A 16 μ) POUR DIVERS OXYDES DE SILICIUM EN COUCHE MINCE SUR UN SUBSTRAT DE SILICIUM ⁽¹⁾

Par CLAUDE VILLEMANT ⁽²⁾ et FRANÇOIS KOVER,

Résumé. — L'étude du spectre de transmission dans l'infrarouge (2 à 16 μ) fournit une méthode sensible et non destructive pour identifier la nature des oxydes de silicium, même en couches très minces ($< 1 \mu$), sur un substrat de silicium. Les oxydes étudiés ont été formés ou déposés en couches minces sur un substrat de silicium monocristallin par des procédés variés.

Pour les couches préparées par évaporation de SiO, on a étudié l'évolution du spectre en liaison avec les conditions de préparation et les traitements thermiques en atmosphère oxydante ; la position du maximum d'absorption dans la bande située entre 9 et 10 μ se déplace en fonction du rapport oxygène/silicium obtenu. Le spectre des oxydes anodiques dépend de la teneur en eau dans l'électrolyte, son aspect change quand cette teneur dépasse 1 %.

On constate que la teneur globale en oxygène des couches d'oxyde de silicium dépend du procédé de préparation de celles-ci ; il existe une grande variété de « silices ».

Abstract. — The observation of transmission spectra in the infrared (2 to 16 μ) gives a sensitive and non-destructive technique for the identification of silicon oxides, even in very thin films ($< 1 \mu$) deposited on a silicon substrate. We have studied such films of oxides formed or deposited by various procedures on a monocrystalline silicon substrate.

For layers prepared by evaporation of SiO, the relationship of the spectra to the preparation conditions and thermal treatments in an oxygen atmosphere has been investigated : the maximum of the absorption coefficient in the band located between 9 and 10 μ is displaced as a function of the oxygen to silicon ratio. The spectra of anodic oxides have been found to depend upon the water content of the electrolyte, with a change in appearance when the water content exceeds 1 %.

The overall quantity of oxygen in films of silicon oxide is a function of the preparation process ; there is evidence of a large number of varieties of " silica ".

I. Introduction. — Les oxydes de silicium sont largement employés dans la réalisation de dispositifs basés sur les propriétés semiconductrices du silicium (transistors, circuits intégrés, etc...). Des couches minces d'oxydes sont formées ou déposées sur la surface du dispositif à des fins multiples : d'une part, on peut en attendre une protection de la surface du silicium contre les agents extérieurs, donc une stabilisation des propriétés de la surface (« passivation ») ; d'autre part, les couches d'oxyde peuvent servir d'écran à l'introduction d'impureté par une phase gazeuse et permettre une diffusion sélective (« masquage ») ; enfin les propriétés diélectriques de ces oxydes peuvent être mises à profit pour la constitution d'éléments capacitifs incorporés aux dispositifs, ou pour empêcher le contact électrique entre diverses zones ou connexions électriques (« isolement »).

Pour toutes ces applications, il est nécessaire de bien connaître les propriétés physiques des couches minces d'oxyde de silicium, essentiellement pour des épaisseurs comprises entre 500 Å et 1 μ . Or il se trouve que certaines propriétés de ces couches et leur comportement pour les applications envisagées dépendent fortement de leur mode de préparation : oxydation thermique dans un flux de gaz oxydant avec ou sans addition de vapeur d'eau, oxydation anodique, pulvérisation cathodique réactive, évaporation sous vide de monoxyde de silicium, etc...

Les moyens de caractériser les couches ainsi obtenues sont rares, certains impliquent nécessairement la destruction de l'oxyde (analyse chimique) ou du substrat (analyse du spectre d'absorption dans l'ultraviolet). L'analyse de la composition des oxydes de silicium est difficile en soi, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit de caractériser des défauts de stoechiométrie.

Il nous a semblé intéressant de mettre à profit la transparence du silicium aux rayonnements d'une longueur d'onde supérieure à 1,2 μ , pour caractériser par un moyen non destructif les oxydes de silicium formés ou déposés en couche mince sur un support de silicium, d'autant plus que les spectres

⁽¹⁾ Cette étude a été effectuée au Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité à Marcoussis (Essonne) dans le cadre du Marché de Recherches n° 64/FR/007 de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

⁽²⁾ Actuellement à la Société des Lignes Télégraphiques et Téléphoniques.

d'absorption de la silice sont bien connus [1], [2], [3]. Il nous est apparu qu'il existait une relation entre la composition des oxydes et leur spectre d'absorption dans l'infrarouge moyen (2 à 16 μ). Dans une première partie de l'exposé de nos résultats, nous considérons l'évolution du spectre d'un oxyde de silicium en liaison avec sa teneur en oxygène ; dans la seconde partie, nous comparons les spectres des oxydes formés par différentes méthodes d'oxydation.

II. Dispositif expérimental. — Nous avons utilisé un spectrophotomètre « Beckman IR5A » à prisme en NaCl, qui enregistre la transparence de l'échantillon (en %) pour les longueurs d'onde comprises entre 2 et 16 μ . Une technique différentielle par double faisceau permet d'interposer sur le trajet du faisceau de référence un échantillon-témoin en silicium du même monocristal et de s'affranchir ainsi du spectre propre au silicium.

Les couches minces d'oxyde ont été déposées ou formées par divers procédés que nous détaillerons au chapitre IV, sur un substrat constitué par des rondelles de silicium monocristallin de type N polies sur les deux faces (résistivité 3,2 à 4,5 ohm.cm ou 150 à 300 ohm.cm ; épaisseur 200 μ). Dans ces conditions le substrat présente une transparence uniforme de 50 % environ dans tout le spectre étudié ; notons toutefois que certains échantillons de silicium présentent une absorption de faible intensité mais très nette à 4,3 μ , et que la présence d'oxygène dans le silicium se manifeste par une absorption faible exactement centrée sur 9,0 μ [4].

Les coefficients d'absorption des divers oxydes que nous avons étudié ainsi que les possibilités de réglage de la sensibilité du spectrophotomètre nous ont permis de tracer des spectres d'absorption pour une gamme d'épaisseurs d'oxyde comprise entre 500 Å et 1 μ environ). Par diffraction électronique (réflexion), nous avons trouvé que les diverses couches d'oxyde présentaient une structure amorphe.

III. Évolution des spectres d'absorption en liaison avec la teneur en oxygène. — L'oxyde de silicium dont la composition s'éloigne le plus de la composition stoechiométrique SiO_2 est le monoxyde de silicium (SiO) ; c'est pourquoi nous avons choisi celui-ci pour étudier les modifications du spectre d'absorption infrarouge en liaison avec la teneur en oxygène de l'oxyde.

Les couches minces d'oxyde ont été préparées par évaporation sous vide de SiO ; l'épaisseur obtenue était de l'ordre de 0,4 μ . Nous avons fait varier la teneur en oxygène de ces couches par divers traitements : évaporation sous diverses pressions d'oxygène, oxydation thermique du dépôt.

Le monoxyde de silicium évaporé à des pressions inférieures à 10^{-5} torr donne une couche d'oxyde dont le spectre présente une bande d'absorption très large centrée à 10 μ [5]. Un échantillon préparé de

cette manière, sur un substrat de silicium, a été chauffé à 300 °C en présence d'oxygène sous la pression atmosphérique ; après 24 heures de ce traitement, le maximum d'absorption s'est déplacé de 10 μ à 9,9 μ ; après 110 heures de traitement ce maximum s'est déplacé jusqu'à 9,8 μ (fig. 1). Nous avons vérifié que ce déplacement vers les longueurs d'ondes plus courtes ne provenait pas d'une oxydation du substrat en présence de l'oxygène : la même évaporation a été effectuée sur un substrat de NaCl fondu ; nous avons soumis cet échantillon à un traitement thermique à 600 °C sous oxygène à la pression atmosphérique ; après 15 heures de ce traitement le maximum d'absorption se situe à 9,5 μ , après 30 heures on le trouve à 9,45 μ et de plus on commence à voir apparaître la bande d'absorption propre à la silice à 8,5 μ .

FIG. 1. — Spectre de couche mince obtenue par évaporation de SiO ; influence de traitements thermiques d'oxydation. 1. Couche d'oxyde non traitée. - 2. Après 24 heures à 300 °C sous O_2 . - 3. Après 110 heures à 300 °C sous O_2 .

Cette série d'expériences met en évidence une évolution continue du spectre d'absorption de l'oxyde de silicium dans l'infrarouge moyen : le maximum d'absorption se déplace en fonction du rapport oxygène/silicium, depuis 10 μ (spectre d'absorption des couches formées à partir de SiO évaporé sous une pression inférieure à 10^{-5} torr) vers des longueurs d'onde plus courtes. Notons que les couches formées à partir de SiO évaporé sous une pression de 10^{-6} torr se composent d'un produit déjà oxydé, puisque le nombre de molécules d'oxygène frappant le substrat par unité de temps est voisin du nombre de molécules de SiO arrivant sur le même substrat [6]. En évaporant du SiO sous une pression supérieure à 10^{-5} torr, on trouve dans le spectre d'absorption une bande qui n'est plus centrée sur 10 μ mais qui se trouve rapprochée de la bande de SiO_2 à 9,3 μ ; la pression d'oxygène étant

plus élevée dans l'enceinte, la couche formée sur le substrat présente certainement un rapport oxygène/silicium plus élevé que dans les cas précédents. Il est donc probable que le spectre d'une couche formée par évaporation de SiO sous un vide bien meilleur que 10^{-6} Torr présenterait un maximum d'absorption situé à une longueur d'onde supérieure à 10μ ; toutefois aucune indication bibliographique à ce sujet n'est parvenue à notre connaissance.

IV. Étude comparative des spectres d'absorption de divers oxydes en couches minces. — 1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — a) Oxydation anodique :

Nous avons préparé des couches d'environ $1\,200 \text{ \AA}$ en oxydant anodiquement une face des rondelles de silicium (cf. § II). L'électrolyte était une solution à 8 g/l de KNO_3 dans le 2-2'oxydiéthanol ($\text{HO} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{OH}$). Cet électrolyte contenait 200 ± 20 ppm d'eau, le dosage ayant été fait par la méthode Karl-Fischer.

Nous avons étudié l'influence de la teneur en eau sur les propriétés de l'oxyde anodique, en portant la concentration d'eau à 500 ppm, 1 000 ppm, 1 %, 5 %, 10 % et 50 %.

Nous avons également étudié l'influence du processus d'électrolyse en effectuant des oxydations à courant constant, à courant croissant à partir de zéro, à tension constante. La tension limite était de 200 volts sauf pour les électrolytes contenant 10 % et 50 % d'eau, pour lesquels une tension de 50 volts a été préférée afin que la couche d'oxyde obtenue ne soit pas trop absorbante pour le rayonnement infrarouge (en effet, les couches obtenues avec 10 % et 50 % d'eau sont d'aspect blanchâtre et beaucoup plus épaisses; la teinte d'interférence, quoique visible, s'approche d'un blanc d'ordre supérieur).

b) *Hydrolyse de SiCl_4 et SiHCl_3* : Les gels obtenus par hydrolyse de ces produits ont été rincés à l'eau, puis mis en suspension dans l'acétate d'isoamyle. Le dépôt, effectué par évaporation du solvant, est blanchâtre et ne donne pas de teintes d'interférence.

c) *Décomposition de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ sous effluve électrique* : Nous avons décomposé du silicate d'éthyle dans un effluve électrique (400 à 800 volts continus, le substrat de silicium étant relié au pôle négatif). Le gaz utilisé était de l'argon chargé en silicate d'éthyle par léchage à la température ambiante, la pression étant ensuite réduite à 1 torr. Le dépôt obtenu d'aspect très lisse, présentait des teintes d'interférence variables de place en place, correspondant à une épaisseur moyenne de l'ordre de $0,5 \mu$.

d) *Silice pure « Pursil »* : Un morceau de silice « Pursil » a été réduit en poudre dans un broyeur à billes d'acier, la poudre obtenue a été lavée dans différents acides pour éliminer toute trace de fer et d'oxyde de fer, puis déposée sur les rondelles de silicium par mise en suspension et évaporation d'acétate d'isoamyle. Le dépôt est blanchâtre et ne donne pas de teintes d'interférence.

e) *Oxydation thermique du silicium* : Nous avons préparé des oxydes dans des conditions variées de température, de durée et d'atmosphère oxydante : oxygène sec ($1\,250^\circ\text{C}$, 2 heures; $0,35 \mu$ environ), oxygène humidifié par barbotage dans de l'eau à 95°C ($1\,250^\circ\text{C}$, 2 heures; $0,9 \mu$ environ), vapeur d'eau ($1\,120^\circ\text{C}$, 10 minutes; $0,2 \mu$ environ et $1\,120^\circ\text{C}$, 2 heures; $1,1 \mu$ environ), air (750°C , 2 heures; 750°C , 64 heures; $1\,200^\circ\text{C}$, 3 minutes; épaisseurs inférieures à $500 \text{ \AA}$).

2. DESCRIPTION DES SPECTRES D'ABSORPTION OBTENUS. — Les résultats obtenus sont représentés schématiquement sur la figure 2. On discerne trois régions intéressantes aux alentours de 2 à 4μ , de 8 à 10μ et de 12 à 13μ , ainsi qu'une indication vers $4,5 \mu$.

FIG. 2a. — 1) Silice « Pursil » broyée; 2) Oxydation thermique sous O_2 sec ou sous air à 750°C (2 h); 3) Oxydation thermique sous O_2 humide ou sous vapeur d'eau; 4) Oxydation thermique sous air à $1\,200^\circ\text{C}$.

FIG. 2b. — 1) Oxydation thermique sous O_2 sec; 2) Évaporation de SiO à 4×10^{-5} Torr; 3) Évaporation de SiO à $2,5 \times 10^{-6}$ Torr.

FIG. 2c. — 1) Oxydation thermique sous O_2 sec; 2) Oxydation anodique : électrolyte sans eau; 3) Oxydation anodique : électrolyte avec 10 % d'eau; 4) SiCl_4 hydrolysé.

Si l'on met à part les oxydes anodiques, qui seront discutés plus loin, on peut relever les observations suivantes :

a) la présence de l'eau ou des radicaux $-\text{OH}$, $-\text{SiOH}$, se manifeste par des bandes d'absorption entre 2 et 3μ . Dans le cas des couches obtenues à partir de la silice « Pursil » broyée ou des hydrolyses de SiCl_4 et SiHCl_3 , ces bandes ne sont pas obser-

vables en raison de la perte de rayonnement infrarouge par la dispersion consécutive à la dimension des grains. On trouve un front d'absorption très net situé entre 2 et 3 μ , sauf dans le cas des couches très minces, pour les couches formées par oxydation thermique et par décomposition de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$;

b) dans le spectre des couches préparées par hydrolyse de SiCl_4 et SiHCl_3 , on trouve une bande étroite très nette à 4,45 μ ; cette bande n'est pas visible dans les autres spectres, même dans celui des couches préparées par décomposition de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. On peut vraisemblablement l'attribuer à la liaison $\text{Si} - \text{H}$ [7] ;

c) entre 12 et 13 μ , une bande d'absorption est visible, quoique parfois faiblement, pour tous les oxydes sauf ceux qui ont été préparés à partir de SiO et de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$;

d) tous les spectres présentent une bande d'absorption entre 9 et 10 μ (on attribue généralement à la vibration de valence de la liaison une longueur d'onde de 9,38 μ et à la vibration de déformation du groupement $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ une longueur d'onde de 9,87 μ). On peut aussi déceler une bande secondaire entre 8 et 9 μ . L'extension et la position exacte de cet ensemble de bandes d'absorption varient suivant la nature de l'échantillon. L'absorption maximum est centrée sur 9,3 μ pour la silice « Pursil » (fig. 3a), les oxydes formés thermiquement en présence de O_2 sec (fig. 3b), O_2 humide H_2O et en présence d'air (750 °C, 64 heures et 1 200 °C, 3 minutes). Dans ce dernier cas (fig. 3c), le spectre est probablement celui de la cristobalite [1], [2]. L'absorption maximum est centrée sur 9,5 μ pour toutes les couches obtenues par hydrolyse de SiCl_4 et SiHCl_3 (fig. 4a), par décomposition de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (fig. 4b), ainsi que pour l'oxyde obtenu dans l'air (750 °C, 2 heures) (fig. 4c). Enfin, elle est centrée entre 9,3 et 10 μ pour les différentes compositions intermédiaires entre SiO et SiO_2 que nous avons décrites au paragraphe III (fig. 1).

En ce qui concerne les oxydes anodiques préparés à partir d'une solution de KNO_3 dans le 2-2'-oxydiéthanol, on observe deux types d'absorption selon que l'électrolyte contient plus ou moins d'eau. La transformation de l'aspect des spectres en fonction de la teneur en eau de l'électrolyte est très nette ; elle s'effectue entre 1 % et 5 % d'eau (fig. 5).

Les oxydes anodiques préparés à partir d'un électrolyte contenant moins de 1 % d'eau ne présentent aucune bande d'absorption entre 2 et 7 μ . Entre 7 et 16 μ leur spectre d'absorption s'apparente à celui du produit de la décomposition de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ dans l'effluve électrique (fig. 5a). Nous n'avons décelé aucune variation de ces spectres qui soit en rapport avec le processus électrique utilisé pour l'oxydation.

Les oxydes anodiques préparés à partir d'un électrolyte contenant plus de 1 % d'eau présentent un front d'absorption à 2,8 μ qui s'apparente à celui du produit de décomposition de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

FIG. 3. — a) Pursil broyé ;
b) O_2 sec (1 250 °C, 2 heures) ; c) Air (1 200 °C, 3 minutes).

FIG. 4. — a) Hydrolyse de SiCl_4 ou SiHCl_3 ;
b) Décomposition de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; c) Air (750 °C, 2 heures).

dans l'effluve électrique (fig. 2) mais entre 7 et 16 μ le spectre de ces oxydes anodiques est beaucoup plus voisin de celui des oxydes obtenus thermiquement ou de la silice « Pursil » (fig. 5b).

V. Discussion des résultats. — Une étude de la relation entre la teneur en oxygène des couches

FIG. 5. — a) Oxyde anodique (électrolyte sans eau) ;
b) Oxyde anodique (électrolyte avec 10 % d'eau).

d'oxyde de silicium et la transparence de ces couches a été effectué par Cremer, Kraus et Ritter [8] entre 0,32 et 0,45 μ et par Cremer et Pulker [9] entre 0,4 et 0,8 μ . Leur méthode exige toutefois que la couche d'oxyde étudiée soit déposée sur un substrat transparent dans ce domaine de longueurs d'onde ; dans le cas de couches déposées ou formées sur un substrat de silicium, cette condition oblige à éliminer le substrat avant la mesure de la transparence. En plus des difficultés expérimentales qui en résultent, on ne peut être certain de l'intégrité de la couche d'oxyde après son isolement. L'observation dans l'infrarouge nous a permis, tout en conservant le substrat de silicium, de mettre en évidence une relation entre le spectre et la composition de l'oxyde étudié ; la position de la bande d'absorption la plus intense, entre 9,3 et 10 μ , est fonction de la teneur en oxygène. Ritter [10] indique pour le composé Si_2O_3 une absorption très nette centrée sur 11,5 μ ,

qui n'apparaît dans nos expériences que pour l'oxyde obtenu par évaporation de SiO sous un vide de 10^{-5} torr. Il est certain que la teneur globale en oxygène des couches d'oxyde de silicium dépend du procédé de préparation de celles-ci. D'une manière générale, les couches obtenues par voie thermique ont une composition voisine de SiO_2 , les couches obtenues par hydrolyse ou dissociation de composés du silicium présentent un spectre d'absorption qui correspond à une teneur en oxygène plus faible. Les couches d'oxyde anodique ont une teneur en oxygène qui dépend de la concentration en eau de l'électrolyte : leur composition est voisine de SiO_2 seulement si la concentration en eau de l'électrolyte dépasse 1 %.

VI. Conclusion. — Les spécialistes de la technologie des dispositifs à semiconducteurs connaissent bien les difficultés rencontrées lors de la formation d'oxydes de silicium, et les inconvénients qu'entraîne leur emploi ; ces inconvénients n'étaient pas soupçonnés lors de l'avènement de techniques de diffusion utilisant l'oxydation superficielle aux fins de masquage. Récemment, l'intérêt porté en particulier aux dispositifs à effet de champ qui utilisent une couche mince d'oxyde souligne la forte dépendance entre les résultats obtenus et le mode de préparation de l'oxyde.

Il ne faut donc pas s'étonner que notre étude ait montré l'existence d'une grande variété de « silices » qui diffèrent par leur composition, même lorsque les méthodes de préparation ne sont censées fournir qu'un produit de composition définie SiO_2 (par exemple dans le cas des oxydations anodiques ou thermiques).

Nos résultats ont permis d'accéder à une méthode sensible et exploitable d'identification non destructive de la nature des oxydes de silicium, même en couches très minces, sur un substrat de silicium.

Nous tenons à remercier MM. Dufour et Gallet, sous la direction desquels nous avons effectué cette étude, ainsi que M. Paricard pour l'intérêt qu'il a bien voulu manifester pour notre travail au cours d'utiles discussions.

Manuscrit reçu le 22 octobre 1965.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D'OR, HACCURIA et MACHIROUX, C. R. du 27^e Congrès de Chimie Industrielle (Bruxelles, 1954). Numéro spécial de l'Institut Chimique Belge, tome III.
- [2] SEVCHENKO et FLORINSKAYA, C. R. Acad. Sc. U. R. S. S., 1956, **109**/6, 1115-1118.
- [3] HARKINS, HARRIS et SHREVE, *Analytical Chemistry*, 1959, **31**/4, 544-545.
- [4] COLLINS et FAN, *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 674-678.
- [5] HASS et SALZBERG, *J. Opt. Soc.*, 1954, **44**/3, 181-187.
- [6] MOLL, *Le Vide*, mai-juin 1963, **18**/105, 248-261.
- [7] KLERER, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**/5, 503-506.
- [8] CREMER, KRAUS et RITTER, *Z. Elektrochem.*, 1958, **62**/9, 939-941.
- [9] CREMER et PULKER, *Monatshefte*, 1962, **93**/2, 491-496.
- [10] RITTER, *Optica Acta*, 1962, **9**/2, 197-202.