Cinétique de croissance et propriétés électriques des couches de silice obtenues sous irradiation infrarouge

Gérard Sarrabayrouse, A. Guedj

► To cite this version:

Gérard Sarrabayrouse, A. Guedj. Cinétique de croissance et propriétés électriques des couches de silice obtenues sous irradiation infrarouge. *Revue de Physique Appliquée*, 1988, 23 (6), pp.1135-1138. 10.1051/rphysap:019880023060113500 . jpa-00245916

HAL Id: jpa-00245916

<https://hal.science/jpa-00245916>

Submitted on 1 Jan 1988

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.

Classification
Physics Abstracts
73.60D

Cinétique de croissance et propriétés électriques des couches de silice obtenues sous irradiation infrarouge

G. Sarrabayrouse et A. Guedj

Laboratoire d'Automatique et d'Analyse des Systèmes du C.N.R.S., 7 avenue du Colonel Roche, 31077 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 7 janvier 1988, accepté le 29 février 1988)

Résumé. — La cinétique de croissance ainsi que les propriétés électriques des couches de silice obtenues sous illumination IR ont été étudiées. Il apparaît que la vitesse de croissance est identique à celle d'une couche obtenue par oxydation thermique dans la gamme de température 950-1 050 °C. De plus, leurs propriétés électriques se comparent favorablement à celles de leurs homologues thermiques.

Abstract. — The growth kinetics and the electrical properties of silica layers obtained under infrared illumination have been studied. The growth rate is identical to that of thermal oxide layers in the range 950 °C-1 050 °C. Furthermore their electrical properties compare favorably with those of thermal oxide layers.

1. Introduction.

Dans le cadre du développement de nouvelles méthodes de préparation des couches minces en technologie silicium, l'utilisation de sources lumineuses laser ou incohérentes reçoit un intérêt de plus en plus important. En ce qui concerne la croissance de couches de silice, de nombreuses études ont mis en évidence les possibilités offertes par une irradiation infrarouge, visible ou ultraviolette du silicium en milieu oxygéné [1, 2].

Dans ce cadre, l'utilisation d'un laser continu au CO₂ a fait l'objet de plusieurs travaux particulièrement par Boyd *et al.* qui ont mis en évidence un meilleur ordre structural des couches de silice ainsi obtenues comparées à celles issues d'une oxydation thermique classique [3]. Ce résultat prend toute son importance du fait de la très faible épaisseur des couches de silice utilisées actuellement (< 100 Å) dans certains dispositifs mettant en exergue le rôle de la zone désordonnée et contrainte de l'interface SiO₂-Si.

Cependant, peu de résultats concernent les propriétés électriques des couches de silice ainsi obtenues en particulier au niveau du champ de claquage [1], paramètre d'autant plus important que la couche est mince. Par ailleurs, le claquage dépend fortement des conditions de mesure (surface de l'échantillon, condition de polarisation, critère de détection du

claquage) [4], et des conditions de fabrication de la couche (ambiance d'oxydation, présence d'impuretés, nature de l'électrode) [5-7]. De ce fait, une évaluation des potentialités des couches obtenues (L-SiO₂) par comparaison avec des couches standard (T-SiO₂) ne peut être menée sur la base de travaux effectués dans des conditions et par des auteurs différents.

En ce qui concerne la croissance des couches, aucun résultat ne figure dans la littérature sur la mesure directe de l'influence de la température sur la cinétique d'oxydation. Ceci est dû à la difficulté de mesurer la température de surface de l'échantillon durant l'oxydation sous irradiation [3].

Dans ce contexte, cet article présente les résultats relatifs à la cinétique d'oxydation et aux propriétés électriques des couches obtenues. L'influence de la température sur la vitesse de croissance est analysée, ce qui permet d'étayer les éléments avancés dans la littérature quant au mécanisme d'oxydation.

Les propriétés électriques quant à elles sont comparées à leurs homologues obtenus sur des couches de silice élaborées par voie thermique dans la même atmosphère et la même enceinte.

2. Conditions expérimentales.

Les couches de silice L-SiO₂ sont obtenues sous atmosphère d'oxygène sec dans une enceinte en

acier inoxydable munie d'une fenêtre en ZnSe, d'une fenêtre en pyrex permettant la mesure de la température et d'un support assurant le préchauffage de l'échantillon par effet Joule. Le substrat est irradié par un laser CO₂ continu ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) du type CILAS 170 ayant une puissance de 10 W au travers d'une lentille en ZnSe permettant d'atteindre sur l'échantillon une densité de puissance variable de 100 W cm^{-2} à 500 W cm^{-2} .

Le préchauffage est nécessaire afin d'assurer une absorption suffisante du faisceau laser [8] et de réduire le gradient thermique à la surface du substrat.

Les couches T-SiO₂ sont obtenues dans la même enceinte par oxydation thermique, le chauffage par effet Joule permettant d'atteindre des températures supérieures à $1\,000^\circ\text{C}$. Ces éléments sont montés sur un banc optique associés à un calorimètre Ophir 390 A/W, un pyromètre Chauvin et Arnoux monochromatique à $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$, un pyromètre infrarouge Gulton Infratherm travaillant dans la bande $\lambda = 1-3 \mu\text{m}$ et une caméra infrarouge Hughes TVS 4100 travaillant dans la bande $2-6 \mu\text{m}$.

Le calorimètre a été utilisé pour déterminer le profil énergétique du faisceau et pour contrôler (associé à une lame semi-réfléchissante) la stabilité de la puissance totale du faisceau à l'entrée de l'enceinte durant l'oxydation.

Le pyromètre monochromatique a été utilisé pour la mesure de la température de surface de l'échantillon durant l'oxydation. Il a été étalonné par relevé de la température de luminance d'échantillons de silicium oxydés dans l'enceinte par oxydation thermique pendant 10 à 120 minutes à différentes températures de luminance. La température vraie de ces échantillons dans la gamme $900-1\,000^\circ\text{C}$ a été obtenue par comparaison des courbes de cinétique avec les résultats de simulation d'oxydation sous oxygène sec issus du programme SUPREM III. De plus, ces résultats et ceux issus d'une mesure de la température d'un four assimilé à un corps noir [9] permettent d'obtenir l'émissivité monochromatique du silicium à $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$ et dans les conditions de mesure. La valeur $0,7-0,72$ obtenue est en accord avec les résultats figurant dans la littérature ($0,58-0,75$) [10] concernant le silicium. Cependant, la valeur obtenue est légèrement supérieure aux valeurs généralement rencontrées pour une surface de silicium polie, la mesure étant faite sous vide [10]. Ceci peut être dû à la croissance de la couche d'oxyde comme cela a été mis en évidence dans le cas des métaux [11].

Le pyromètre infrarouge a été utilisé pour s'assurer de la stabilité de la température de l'échantillon durant l'oxydation et pour évaluer la température de préchauffage T_0 .

Cette dernière mesure ne donne qu'une valeur très approchée de la température du substrat en-dessous de 700°C . En effet, l'émissivité du silicium

dans la bande $1-3 \mu\text{m}$ pour un dopage de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} et pour de telles températures varie de $0,4$ à $0,7$ [12] en fonction de la longueur d'onde, ce qui n'autorise pas une mesure précise de la température. Cependant, en ce qui concerne les conditions de préchauffage, leur reproductibilité a été contrôlée par l'intermédiaire de la valeur du courant de préchauffage I_0 et par l'uniformité de l'image thermographique donnée par la caméra IR.

Les échantillons testés sont des capacités MOS réalisées sur un substrat de silicium épitaxié de type N/N⁺ d'orientation $\langle 100 \rangle$ de résistivité $5 \Omega \text{ cm}/10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Après un nettoyage préoxydation standard [13], le substrat est introduit dans l'enceinte où il est oxydé par l'une ou l'autre des deux méthodes. Après oxydation $500 \text{ \AA}$ de chrome et $2\,000 \text{ \AA}$ d'or sont successivement déposés et gravés afin de définir des motifs de 10^{-4} cm^2 de surface avec une densité de $2\,500$ dispositifs par cm^2 . La face arrière du substrat est ensuite désoxydée puis métallisée à l'or.

Les conditions d'obtention des couches de silice sont décrites dans le tableau suivant dans lequel les séries marquées *iL* correspondent à une oxydation laser avec une température de préchauffage T_0 , une densité de puissance au centre du faisceau laser incident égale à P_{max} et une température sous irradiation égale à T . Les séries marquées *iT* correspondent à une oxydation thermique à la température T .

Tableau I. — Condition de croissance des couches.

Série	$P_{\text{max}} (\text{W cm}^{-2})$	$T_0 (^\circ\text{C})$	$T (^\circ\text{C})$
1L	150	600	950
2L	500	300	950
4L	150	700	1 000
5L	500	450	1 000
7L	500	550	1 050
3T	—	—	950
6T	—	—	1 000

La couche de silice ainsi obtenue a une épaisseur non uniforme dont le profil épouse celui de la répartition de puissance du faisceau incident. Les seuls dispositifs pris en compte pour les caractérisations électriques se trouvent dans la zone centrée sur le faisceau et correspondent à une épaisseur de silice supérieure à $0,9$ fois l'épaisseur maximale.

Les dispositifs sont caractérisés électriquement sur la base des courbes capacité tension $C-V$ obtenues à 1 kHz et 1 MHz et des courbes courant-tension $I-V$ obtenues lors d'une polarisation par une rampe de tension.

Suivant une procédure maintenant classique [14], l'épaisseur de la couche de silice et la densité d'états

de surface à l'interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$ sont extraites des courbes $C\text{-}V$. Le mécanisme de conduction, la hauteur de barrière métal-isolant et le champ de claquage de la couche sont extraits de la caractéristique $I\text{-}V$.

3. Résultats expérimentaux et discussions.

3.1 CINÉTIQUE DE CROISSANCE. — La cinétique de croissance des couches obtenues dans les conditions précisées dans le tableau I, de même que les résultats de simulation par le programme SUPREM III utilisant le modèle d'oxydation sèche standard sont représentés sur la figure 1. Celle-ci montre que l'accord entre les trois types de résultat est satisfaisant.

Fig. 1. — Cinétique de croissance des couches L- SiO_2 et T- SiO_2 ((●) 1L ; (○) 2L, (×) 4L, (Δ) 5L, (+) 7L, (□) 3T, (■) 6T, (—) simulation).

[Growth kinetics of L- SiO_2 and T- SiO_2 layers.]

Les résultats expérimentaux pour $T = 1050^\circ\text{C}$ montrent un écart par rapport à la simulation de l'ordre de 20°C . Ceci correspond à une variation d'émissivité de 5×10^{-2} . Or, l'émissivité du silicium pour $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$ décroît lorsque la température augmente [10]. Ainsi, il n'apparaît pas improbable qu'une surestimation de l'émissivité ait conduit à une sous-estimation de la température. En effet, la valeur 0,71, valeur moyenne dans la gamme $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ a été utilisée pour la mesure de la température en dehors de cette gamme.

En conséquence, la cinétique de croissance des oxydes obtenus sous-irradiation coïncide avec celle des oxydes thermiques.

De plus, la comparaison entre les séries 1L et 2L d'une part, 4L et 5L d'autre part montre que la densité de puissance incidente est sans effet sur la cinétique de croissance dès lors que la température de l'échantillon est constante.

Ces résultats confirment donc les éléments, avancés dans [15] sans que l'influence de la température

sur la vitesse de croissance ait été directement mesurée, selon lesquels l'oxydation sous irradiation au laser CO_2 est une oxydation thermique.

3.2 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES. — Le relevé des caractéristiques courant-tension montrent (voir Fig. 2) que la conduction est du type Fowler-Nordheim quelle que soit l'épaisseur de la couche de silice dans la gamme d'épaisseur $150\text{-}1000 \text{ Å}$. Les hauteurs de barrière Métal-Isolant extraites de la pente de ces caractéristiques tracées dans le plan de Fowler (Fig. 2) [14] en supposant la masse effective des électrons égale à $0,5 m_0$ où m_0 est la masse de l'électron libre, se situent entre $2,9 \text{ eV}$ et $3,13 \text{ eV}$ en bon accord avec les valeurs obtenues dans ce travail sur les oxydes thermiques ($2,9 \text{ eV}\text{-}3,1 \text{ eV}$) ou publiées dans la littérature ($3,1 \text{ eV}\text{-}3,2 \text{ eV}$) [16].

Fig. 2. — Exemple de caractéristique courant-tension tracée dans le plan de Fowler ; $D_{\text{ox}} = 150 \text{ Å}$; E_{ox} : champ électrique ; J : courant.

[Example of a current-voltage curve in the Fowler graph ; ($D_{\text{ox}} = 150 \text{ Å}$; E_{ox} : Electric Field ; J : current).]

En ce qui concerne le champ de claquage E_{BD} le caractère localisé de l'oxydation n'a pas permis une étude statistique et seuls 20-30 composants ont été testés pour chaque couche. Cependant à des fins de comparaison et bien que la procédure soit pénalisante, car elle ne prend pas en compte la répartition des champs de claquage, nous avons représenté sur la figure 3 la valeur moyenne de E_{BD} obtenue sur chaque série. Il apparaît clairement sur cette figure que les couches de silice obtenues sous illumination présentent un champ de claquage supérieur à celui des couches de silice thermiques. De plus, les valeurs maximum enregistrées sont proches des valeurs maximum publiées pour les oxydes thermiques dans la même gamme d'épaisseur [17].

Enfin, en ce qui concerne la densité d'états de surface à l'interface SiO_2Si , la répartition énergétique

Fig. 3. — Champ de claquage en fonction de l'épaisseur de la couche de silice (mêmes symboles que pour la Fig. 1).

[Breakdown voltage *versus* silica layer thickness (same symbols as in Fig.1).]

que présente un maximum pour une énergie située à 0,45 eV du fond de la bande de conduction du semiconducteur. La valeur moyenne obtenue en ce point pour les deux types de couche est représentée sur la figure 4 qui montre une densité inférieure dans le cas des oxydes obtenus sous illumination laser.

Ainsi, il apparaît que du point de vue des propriétés électriques, les couches de silice obtenues sous illumination par un laser CO₂ se comparent favorablement à leurs homologues thermiques. Ceci est à rapprocher des résultats obtenus par J. W. Boyd et

Fig. 4. — Densité d'états de surface en fonction de l'épaisseur de la couche de silice (mêmes symboles que pour la Fig. 1).

[Surface states density *versus* silica layer thickness (same symbols as in Fig. 1).]

ses collaborateurs [18] et par nous-mêmes sur les échantillons étudiés ici, lors d'une analyse de spectres d'absorption IR dont les résultats montrent un meilleur ordre structural des couches L-SiO₂. Enfin, notons que la densité de la silice des couches L-SiO₂ est supérieure à celles des couches T-SiO₂. En effet, les vitesses d'attaque dans une solution (HF, HNO₃, H₂O; 1,5 : 1 : 30) ont respectivement été égales à 120 Å min⁻¹ et 125 Å min⁻¹.

Remerciements.

Les auteurs tiennent à remercier Madame D. Bielle-Daspert pour ses conseils et les discussions que nous avons eues sur ce sujet ainsi que Madame F. Rossel et Monsieur G. Lacoste pour leur aide lors de la préparation des échantillons.

Bibliographie

- [1] BOYD, I. W., *European Material Research Society Spring Meeting*, Ed. G. Bentini, Strasbourg XII (1986) 177.
- [2] FOGARASSY, E., *European Material Research Society Spring Meeting*, Strasbourg Ed. V. T. Nguyen et A. G. Cullis IV (1986) 153.
- [3] BOYD, I. W. and WILSON, J. I. B., *Appl. Lett.* **50** (1987) 320.
- [4] OSBURN, C. M. and ORMOND, D. W., *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 591.
- [5] IRÈNE, E. A., *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 396.
- [6] TAKIZAWA, R., NAZKANISHI, T. and OSHAWA, A., *Fall Meeting of the Electrochemical Society Honolulu, Hawaii 87-2*, Abstract n° 713 (1987) 1017.
- [7] BALLAND, B., PLOSSU, C., BARDY, S., *Thin Solid Films* **148** (1987) 149.
- [8] BOYD, I. W., WILSON, J. I. B. and WEST, J. L., *Thin Solid Films* **83** (1981) L173.
- [9] MILLET, F., *Rev. Gén. Therm.* **251** (1982) 879-891.
- [10] ALLEN, F. G., *J. Appl. Phys.* **28** (1957) 1510.
- [11] ANE, J. M., et al. *Rev. Int. Hautes Temp.* **20** (1983) 187-227.
- [12] SATO, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **6** (1967) 339.
- [13] KERN, W. and PUOTINEN, D. A., *RCA Rev.* **31** (1970) 187.
- [14] CAPILLA, J. and SARRABAYROUSE, G., *Revue Phys. Appl.* **19** (1984) 343.
- [15] BOYD, I. W., *Laser processing and Diagnostics* Ed. D. Bauerle (Springer, Heidelberg) 1974.
- [16] OSBURN, C. M. and WEITZMAN, E. J., *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 603.
- [17] OSBURN, C. M. and ORMOND, D. W., *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 597.
- [18] BOYD, I. W. and WILSON, J. I. B., *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 162.