



Etude d'un plasma multipolaire utilisé pour la passivation du phosphore d'indium en vue de la réalisation d'un contact schottky oxyde

Mohammed Belmahi

► To cite this version:

Mohammed Belmahi. Etude d'un plasma multipolaire utilisé pour la passivation du phosphore d'indium en vue de la réalisation d'un contact schottky oxyde. Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1990. Français. NNT : 1990NAN10114 . tel-01754372

HAL Id: tel-01754372

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754372>

Submitted on 30 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE NANCY I

FACULTE DES SCIENCES

UFR SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA
MATIERE ET DES PROCEDES

THESE

Présentée devant l'Université de NANCY I par

MOHAMMED BELMAHI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

en Physique des Gaz et des Plasmas

ETUDE D'UN PLASMA MULTIPOLAIRE UTILISE
POUR LA PASSIVATION DU PHOSPHURE
D'INDIUM EN VUE DE LA REALISATION D'UN
CONTACT SCHOTTKY OXYDE

SOUTENUE LE 26 NOVEMBRE 1990 DEVANT LA COMMISSION
D'EXAMEN

Président : J.R. CUSSENOT

Examineurs : P. ALNOT
S. HEURAUX
D. LECROSNIER
B. LEPLEY
S. RAVELET
M. REMY

*A mon père, ma mère
et mes soeurs*

*A Alina qui a su m'apporter
tout le réconfort*

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés (unité associée au CNRS N° 835) et au Laboratoire d'Electronique et de Physique des Interfaces de l'Université de Nancy I en collaboration avec le Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides de l'Université de Metz.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Le Professeur Jean René CUSSENOT, directeur du LPMI qui m'a accueilli au sein de l'équipe interaction plasma-surface et me fait l'honneur d'être à la fois président du jury de thèse et rapporteur.

Je remercie Monsieur Bernard LEPLEY Professeur à l'Université de Metz, responsable de l'équipe de Physique des Semi-conducteurs et Composants du CLOES d'avoir bien voulu assurer le rôle de rapporteur sur ce travail, et pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eu sur le sujet.

Je remercie également Monsieur Serge RAVELET Professeur à l'Université de Nancy I et directeur du LEPI qui me fait l'honneur de participer à ce jury et pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur Patrick ALNOT Ingénieur de Recherches au Laboratoire Central de Recherche de Thomson/CSF qui a accepté de juger ce travail et avec lequel j'ai eu de fructueuses discussions sur les problèmes de la passivation des semi-conducteurs III-V.

Monsieur Daniel LECROSNIER, Ingénieur de Recherches au laboratoire du CNET de Lannion est vivement remercié pour sa participation à ce jury et pour le soutien financier que France Telecom a apporté aux laboratoires où ce travail a été réalisé.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Michel REMY, Chargé de Recherches au CNRS, responsable de l'équipe interaction plasma-surface du LPMI, qui m'a confié ce sujet, m'a guidé pendant ce travail, ainsi que pour sa participation à ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Stéphane HEURAUX, Maître de Conférences à l'Université de Nancy I pour l'intérêt constant dont il a fait preuve à l'égard de ce travail, et, de m'avoir fait profiter de son savoir en physique des plasmas ainsi que pour sa participation à ce jury.

Pour les corrections indispensables apportées à ce manuscrit, et leur aide attentive, je remercie Gérard HENRION et Michel FABRY.

Monsieur G. POST du CNET Bagneux est très sincèrement remercié pour avoir mis à ma disposition, à plusieurs reprises le matériel perfectionné de son équipe et de m'avoir fait profiter de ses compétences en physique et technologie des semi-conducteurs III-V.

Pour leur aide amicale et sympathique, je remercie très sincèrement Gérard L'ECLERT et Thierry PIERRE. Je remercie également Messieurs Gérard BONHOMME, René Luc MEYER et André PICOT.

Je voudrais également remercier tous les chercheurs du L'EPI avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler et en particulier, B. BOUCHIKHI qui m'a initié à la technologie de la passivation de l'InP, Z. OUENNOUGHUI pour la mise au point des logiciels d'acquisition automatique des données et de leur exploitation ainsi que pour sa participation à la technologie, T. EASWARAKHANTHAN pour les mesures ellipsométriques, A. Aït SAADA, C. MICHEL, C. BOUTRIT, P. MAS, P. RENARD, P. CARRE ainsi que P. LEGOFF.

J'adresse mes sincères remerciements aux chercheurs de l'équipe de Physique des Semi-conducteurs et Composants du CLOES, en particulier à M. EL BOUABDELLATI qui a caractérisé les structures MIS par DLTS.

Je remercie également F. BERTRAN du laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Nancy I pour la caractérisation par ESCA de nos échantillons.

Mademoiselle Evelyne BELIN et Messieurs Jean-Luc BRIANCON, Alain FLEURET, Jean François PAUTEX, Michel RICHARD, Christian THIEBAUT sont très sincèrement remerciés pour leur contribution efficace à ce travail, pour m'avoir fait profiter généreusement de leur savoir faire ainsi que pour leur sympathie.

Jamal BOUGDIRA, grand spécialiste des plasmas pulsés,
je ne sais comment t'exprimer mon amitié.

Bertrand PETAT, spécialiste de la nitruration et ami de tous les moments,
je te souhaite bon vent.

Claude SIMON, ami depuis longtemps, pardonne moi mes excès de colère, encore une fois, 'il est des nôtres....' et bon vent à toi aussi. Isabelle BOUCHER, tu as su apporter la gaieté parmi nous, tu es la sirène des cônes de résonance, et je te souhaite bonne chance. Youcef HADJOUJ, grand spécialiste des micro-ondes à l'occasion mais surtout du couscous (dans MIRABELLE!), tu es le meilleur de tous. Rochdi CHERKHANI, l'informaticien des vortex de tous les jours (même fériés), et résident de la station VAX, je te souhaite beaucoup de succès. Xavier CARON, le chauffagiste des TOKAMAKS, qu'en est-il de la fusion glacée? Thierry CZERWIECK, le plasmométallurgiste de service, continue à sonder tes matrices (il faut le fer, ne l'oublie pas!).

A Robert HUGON et Ahmed BOUZIANE qui entament leur thèse, je souhaite beaucoup de courage, de volonté et le succès à la clé de leurs travaux. Je voudrais également remercier Guy, Philippe et Sylvain, qui ont su, par leur rythmes percutants m'exorciser des démons de la passivation. Encore une fois MERCI A TOUS.

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

A	surface de la diode MIS
A^*	constante de Richardson pour les électrons
C	capacité parallèle mesurée
C_p	capacité parallèle des états d'interface
C_{max}	capacité maximale de l'isolant
ϵ	permittivité relative de l'oxyde
E_a	énergie d'activation
E_C	énergie minimale de la bande de conduction
E_V	énergie minimale de la bande de valence
E_F	Niveau de Fermi
E_{Fs}	niveau de Fermi en surface
E_g	largeur de la bande interdite du semi-conducteur
e_n	vitesse d'émission
e_{ox}	épaisseur de l'isolant
F	force qui s'exerce sur les particules
f	fonction de distribution liée aux électrons
Φ_b	hauteur de barrière équivalente d'une diode MIS Schottky
Φ, Φ_m	travail de sortie du métal
Φ_{ms}	différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur
G	conductance parallèle mesurée
G_p	conductance parallèle des états d'interface
h	constante de Planck
I_d	courant de décharge
I_f	courant de chauffage des filaments
J	densité de courant
J_s	densité de courant de saturation dans la diode MIS
k	constante de Boltzmann
m_e, m^*	masse des électrons, masse effective des électrons
m_+, m_-	masse des ions chargés positivement et négativement
n	facteur d'idéalité équivalent d'une diode MIS Schottky
N_D	densité des donneurs
N_A	densité des accepteurs
$N_e, N_+,$	densité des électrons et des ions chargés positivement
N_-	densité des ions chargés négativement

N_{ox}	indice de réfraction de l'oxyde
N_{ss}	densité d'états d'interface
P_d	puissance de la décharge
$P, P_{O_2},$	pression de gaz, pression d'oxygène,
P_{N_2}	pression d'azote
q	charge de l'électron
qV_n	différence d'énergie entre la bande de conduction et le niveau de Fermi dans le volume, soit $E_c - E_F$
Q_m	charges du côté du métal
Q_{sc}	charges d'espace dans le semi-conducteur
Q_{ss}	charges dues aux états d'interface
R_s	résistance série
ρ_{ox}	résistivité de l'oxyde
T	température
$T_e, T_i,$	température électronique et ionique
T_g	température du gaz
T_s	température du substrat
t	temps d'érosion
t_{ox}	temps d'oxydation
v	vitesse instantanée des particules
V	tension appliquée à la structure MIS
V_f	tension de chauffage des filaments
V_F	potentiel flottant
V_p	potentiel plasma
$V_p - V_F$	potentiel dans la gaine autour de l'échantillon
τ	constante de temps des états d'interface
χ_s	affinité électronique du semi-conducteur
ψ_s	potentiel de surface du semi-conducteur

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1.....	1
Introduction.....	1
 Bibliographie	 8
 Chapitre 2.....	 9
La passivation des semi-conducteurs III-V et leurs applications	9
2.1 Les différents composants électroniques III-V obtenus après passivation	10
2.2 Les techniques actuelles de passivation.....	13
2.2.1 Désoxydation in-situ par plasma multipolaire d'hydrogène et déposition d'un film protecteur de nitrure de silicium.....	14
2.2.2 Oxydation plasma	15
2.2.3 Autres techniques de passivation	26
2.2.4 Techniques CVD ou PECVD pour la passivation de l'InP.....	27
2.2.5 La passivation d'autres semi-conducteurs III-V	32
2.3 Récapitulation des différentes techniques de passivation de l'InP.....	34
Bibliographie	38
 Chapitre 3.....	 43
Les plasmas de traitement de surface	43
3.1 Généralités	44
3.1.1 Equation plasma.....	44
3.1.2 Les différents types de plasma.....	45
3.2 Les processus d'oxydation en milieu plasma.....	48
3.2.1 Introduction.....	48
3.2.2 La formation d'un plasma d'oxygène	49
3.2.3 Les processus physiques de l'oxydation plasma.....	53
3.3 Les dispositifs expérimentaux utilisés	54
3.3.1 Les réacteurs plasma multipolaire du LPMI.....	54

3.3.2 Diagnostic du plasma par sondes de Langmuir	59
3.4 Procédure de fabrication des diodes MIS et MS Schottky	
Méthodologie.....	64
3.4.1 Origine des substrats.....	64
3.4.2 Préparation des surfaces	64
3.4.3 Désoxydation à l'hydrogène	65
3.4.4 Oxydation plasma	66
3.4.5 Stabilisation de l'interface par plasma d'azote.....	66
3.4.6 Dépôt d'or.....	66
3.4.7 Recuit de la structure	66
3.4.8 Caractérisation électrique et physico-chimique des oxydes.....	67
3.5 Evolution des paramètres du plasma d'oxygène en fonction des conditions de décharge.	68
3.5.1 Effet de la pression d'oxygène et du courant de décharge.....	68
3.5.2. Evolution radiale et latérale des paramètres du plasma.....	77
3.6 Conclusion.....	84
Bibliographie	86
Chapitre 4.....	88
Caractéristiques des oxydes et des interfaces isolant/semi-conducteur obtenus par plasma multipolaire.....	88
4.1 Introduction.....	89
4.2 L'appareillage utilisé et les techniques de mesure.....	90
4.2.1 Les mesures J(V).....	90
4.2.2 Les mesures de capacité , de conductance et leur exploitation.....	94
4.2.3 Les mesures de DLTS	105
4.2.4 Caractérisation physico-chimique des surfaces	107
4.3 Caractéristiques des isolants et des interfaces Isolant/Semi-conducteur obtenus par oxydation en plasma multipolaire.....	110
4.3.1 Evolution des paramètres optiques de l'oxyde en fonction de la puissance du plasma	110
4.3.2 Evolution des paramètres optiques de l'oxyde en fonction du temps d'oxydation.....	111

4.3.3 Evolution de la hauteur de barrière et du facteur d'idéalité équivalents avec le temps d'oxydation.....	114
4.3.4 Evolution de la densité d'états d'interface avec le temps de traitement.....	114
4.3.5 Récapitulation	115
4.4 Influence du prétraitement hydrogène sur la qualité de l'oxyde et de l'interface.....	116
4.4.1 Introduction.....	116
4.4.2 Nature de l'isolant et état de la surface après traitement.....	117
4.4.3 Effet sur la hauteur de barrière et le facteur d'idéalité.....	121
4.4.4 Effet sur la densité d'états d'interface.....	121
4.4.5 Récapitulation	131
4.5 Influence d'un plasma d'azote sur la qualité de l'oxyde et de l'interface.....	131
4.6 Conclusion.....	137
Bibliographie	138
Chapitre 5.....	140
Conclusion générale et perspectives.....	140
Annexe A.....	143
Annexe B	150

Chapitre 1
Introduction

L'utilisation des plasmas en micro-électronique s'est très largement répandue ces 30 dernières années. Les raisons d'une telle expansion sont nombreuses et nous en citons quelques unes :

- Les techniques plasma permettent des traitements en atmosphère sèche par opposition aux techniques chimiques humides. Cela permet en général d'avoir des procédés reproductibles qui peuvent être très facilement intégrés dans une chaîne de production de composants.
- Ce sont des techniques propres car elles peuvent être intégrées à des chaînes fonctionnant en ultra-vide.
- Elles sont peu coûteuses et peu polluantes car des réactifs de petites quantités sont utilisés par rapport aux techniques chimiques.
- En milieu plasma, la surface d'un matériau peut être traitée à plus basse température car des espèces actives peuvent être créées même à température ambiante.
- En général, il est plus facile de contrôler les paramètres du procédé en milieu plasma.

Grâce à ces nombreux avantages, l'utilisation des plasmas dans le traitement des matériaux est devenue une voie incontournable. En micro-électronique, les premiers plasmas utilisés étaient à décharge RF. Progressivement on a commencé à utiliser d'autres types de décharge, dans les différentes étapes de la fabrication des composants.

Actuellement la technologie à très grande échelle d'intégration ou VLSI (Very Large Scale Integration) du silicium est très avancée et fait intervenir les plasmas dans plusieurs étapes. Les différentes étapes d'un traitement d'après S.M. SZE⁽¹⁾ sont : l'épitaxie, l'oxydation du silicium réalisée en plasma RF pour former de la silice, la lithographie des surfaces où la résolution est actuellement passée à l'échelle submicronique, la gravure par plasma réactif, le dépôt de films conducteurs ou isolants réalisés en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la diffusion d'impuretés, l'implantation ionique.

On s'intéressera particulièrement à l'oxydation par plasma.

La technologie du silicium est maintenant arrivée à maturité⁽²⁾ et il serait difficile de la supplanter. Cependant, dans le cadre d'applications particulières, comme les télécommunications rapides, l'optoélectronique, l'électronique de puissance... nécessitant des composants à grande vitesse d'entraînement des électrons (temps de commutation plus court que celui du silicium) et pouvant supporter des champs électriques élevés, une nouvelle technologie se développe à partir des semi-conducteurs III-V (l'une des espèces atomiques du semi-conducteur est un élément de la colonne III_b de la classification périodique des

éléments comme Al, Ga, ou In, l'autre étant de la colonne V_b comme P, As, ou parfois Sb).

Le phosphure d'indium InP comme on peut le voir sur la figure 1.1 devrait avoir un avenir prometteur en électronique de puissance car il présente des vitesses de dérive élevées sous fort champ électrique. Son développement se fera lorsqu'on qu'on arrivera à stabiliser électriquement sa surface en la passivant par dépôt ou formation d'un diélectrique. Celui-ci sera utilisé comme isolant de grille dans les transistors à effet de champ (MISFET) ou isolant natif dans les transistors MESFET InP⁽⁴⁾ ou encore comme encapsulant, évitant par exemple la décomposition thermique pendant les recuits d'implantation. Ces applications sont l'objet d'une recherche très active dans de nombreux laboratoires publics et privés et les techniques utilisées pour y parvenir dépendent de l'application envisagée^(4, 5).

L'utilisation d'un plasma pour arriver à cet objectif est apparue tout à fait naturellement. Cependant, quel type de décharge faut-il choisir?

En effet l'InP présente une surface très fragile qui se décompose au delà de 350 °C en perdant sa stoechiométrie par départ préférentiel du phosphore qui est un élément très volatil. La technologie du dépôt doit tenir compte de cet aspect afin de perturber le moins possible la surface pendant le procédé et générer une interface diélectrique/semi-conducteur peu perturbée permettant ainsi une utilisation industrielle.

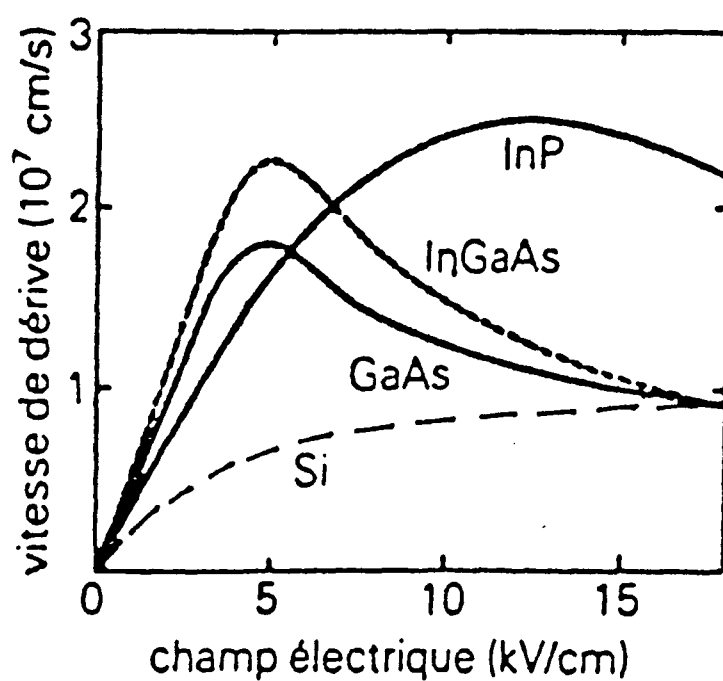


Figure 1.1 : Vitesse d'entraînement des électrons à température ambiante des principaux matériaux III-V. Celle du silicium est représentée à titre de comparaison. Les vitesses maximales sont comprises entre $1,5$ et $2,5 \times 10^7 \text{ cm/s}$ (d'après la référence 3).

Outre la grande vitesse d'entraînement des électrons sous champ électrique élevé, une autre motivation de l'utilisation de l'InP est liée à la fois aux propriétés optiques et électroniques de l'InP. En effet, l'intégration monolithique optoélectronique (OEIC) basée sur ce matériau a probablement un avenir prometteur compte tenu des performances et des coûts. Dans la figure 1.2 on montre la compatibilité des semi-conducteurs III-V ternaires InGaAs et quaternaires InGaAsP de la filière de l'InP avec les fenêtres optiques (1,3 - 1,5 μm) où les pertes de propagation de la lumière dans les fibres optiques sont minimales. L'InP constitue le substrat de départ de ces dispositifs dans lesquels il contribue également aux zones actives. Le développement de telles structures se fera lorsqu'on aura choisi le transistor à effet de champ de la filière InP le plus approprié. Pour cela, un des problèmes à résoudre concerne la qualité du contact Schottky de la grille du transistor, car généralement les barrières Schottky fabriquées sur ce type de matériaux sont trop faibles pour obtenir de bons transistors à effet de champ. Diverses solutions ont été proposées pour résoudre ce problème, comme par exemple l'utilisation :

- de MISFET InP avec un isolant épais déposé entre le contact de grille et la couche active du transistor^(7, 8); néanmoins il semble que cette méthode conduise à des transistors dont la stabilité à long terme est discutable.
- du JFET GaInAs/InP⁽⁹⁾, pour lequel le contact de grille est obtenu à l'aide d'une jonction P-N semi-conductrice (diffusion de Zn,...)
- d'hétérostructures accordées ou non en maille à l'InP⁽¹⁰⁾ dans le but de déposer le contact Schottky sur un matériau possédant, à priori de bonnes propriétés pour la fabrication de tels contacts (AlInAs/GaInAs...). Les résultats bien que prometteurs ne sont pas encore suffisamment probants pour que l'on puisse retenir cette voie en priorité.
- de matériaux à fort désaccord de maille permettant d'utiliser des substrats GaAs⁽¹¹⁾, voire Si⁽¹²⁾, pour la réalisation de la micro-électronique associée aux dispositifs émetteurs ou détecteurs de lumière. Un inconvénient de cette possibilité est l'apparition de pièges, de centres de recombinaison..., entraînés par les désaccords de mailles et qui peuvent nuire au bon fonctionnement des dispositifs.
- de MESFET InP. Cette solution consiste à augmenter la barrière Schottky du contact de la grille en introduisant une fine couche d'oxyde natif entre l'électrode et l'InP. Dans ce cas la technologie devient compatible avec celle des MESFET classiques dont les performances sont particulièrement remarquables.

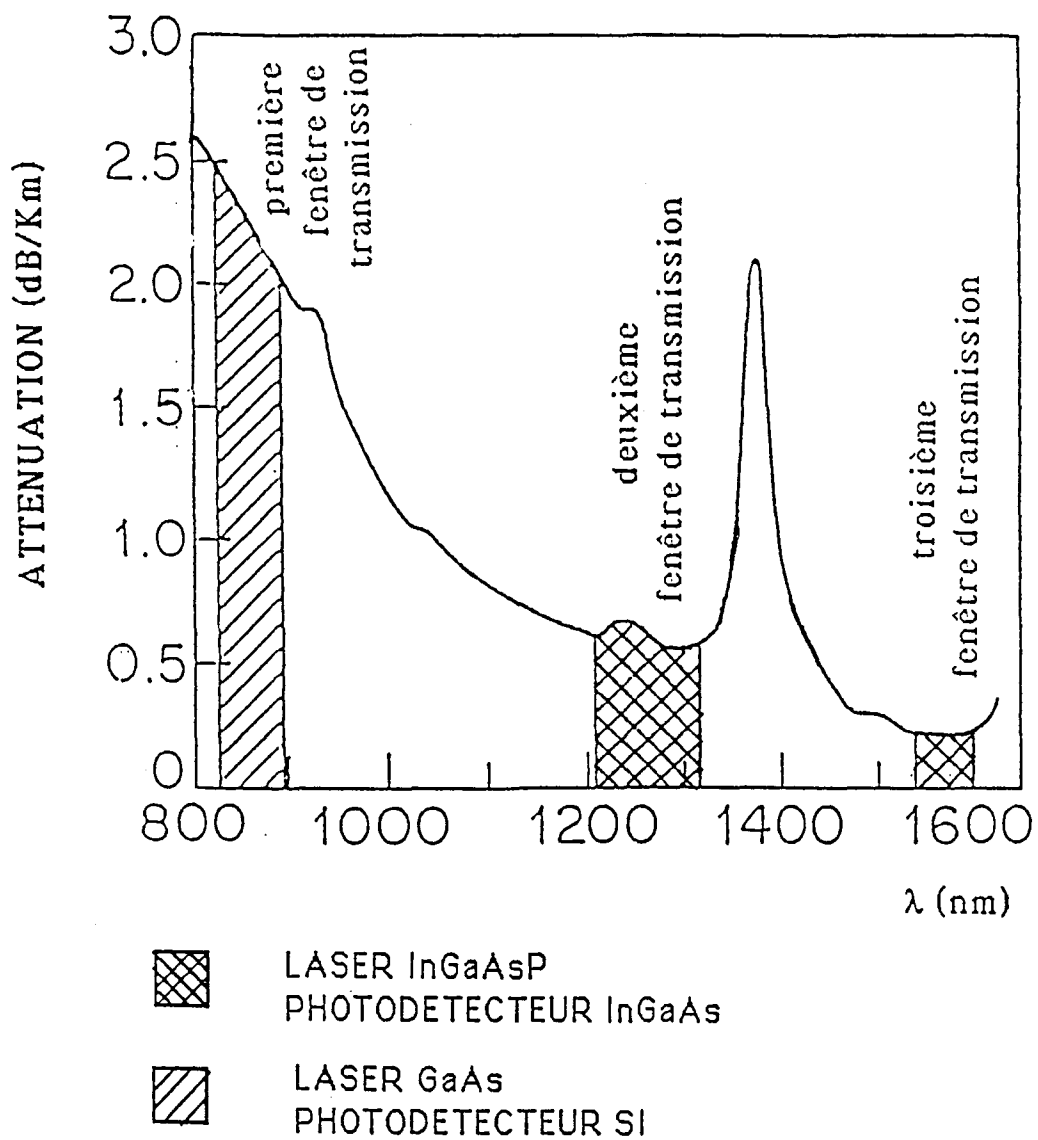


Figure 1.2 : Atténuation de la propagation de la lumière dans une fibre optique en fonction de la longueur d'onde λ pour un laser InGaAsP associé à un photodétecteur InGaAs et un laser GaAs associé à un photodétecteur Si (d'après la référence 6).

Pour le moment, il est difficile de dire quel type de transistor à effet de champ sera choisi, car cela dépend de l'avancement des travaux théoriques, de la reproductibilité de la technologie et aussi de la dérive des dispositifs obtenus^(4, 5, 6, 13).

Les laboratoires dans lesquels ce travail est réalisé (LPMI, LEPI ET CLOES) se sont récemment orientés vers la technologie MESFET InP, où le contact de grille est un oxyde réalisé en plasma multipolaire d'oxygène.

Après une année d'initiation à l'oxydation de l'InP en plasma RF et à la caractérisation des structures MIS et Schottky MIS ainsi obtenues au LEPI, il nous a paru nécessaire d'utiliser de plasmas tels que l'énergie des particules réagissant avec le substrat est faible de manière à endommager le moins possible la surface du matériau. Pour y parvenir, nous avons proposé l'utilisation d'un réacteur plasma de type multipolaire à décharge continue disponible au LPMI, cela afin d'améliorer la qualité des oxydes plasma. Nous avons alors montré la faisabilité de l'oxydation de l'InP par plasma multipolaire d'oxygène en adaptant ce réacteur, puis en réalisant un réacteur plasma multipolaire permettant le traitement de surface des semi-conducteurs dans des conditions expérimentales adéquates. Notre étude s'est orientée vers la caractérisation du plasma par sondes de Langmuir, la caractérisation électrique et physico-chimique des structures MIS et Schottky MIS réalisées. Nous avons ensuite essayé de corrélérer les propriétés de l'oxyde déposé et de son interface avec l'InP aux paramètres du traitement plasma. Les résultats obtenus dans cette première phase d'exploration sont encourageants et permettent d'envisager la réalisation d'un MESFET InP où le contact Schottky est un oxyde réalisé en plasma multipolaire.

Après avoir présenté l'état de l'art en matière de passivation de l'InP au chapitre 2, nous exposerons dans le chapitre 3, les plasmas utilisés en traitement de surface, principalement par oxydation, les réacteurs plasmas multipolaires que nous avons utilisés, la méthodologie que nous avons adoptée lors du procédé de fabrication, enfin la caractérisation des plasmas d'oxygène utilisés pour la passivation de l'InP et l'influence des paramètres de la décharge sur les espèces ionisées du plasma. Le chapitre 4 est consacré à l'effet des paramètres du traitement plasma sur les propriétés des structures réalisées. En conclusion nous présentons les principaux résultats obtenus dans la phase d'exploration de ce nouveau procédé et les perspectives à donner à cette technique de passivation de l'InP.

Bibliographie

- 1 SZE S.M., "Physics of semiconducteur devices" 2d edition; WILEY, Interscience, NY 1981.
- 2 BOIS D., ROSENCHER E., *La Recherche*, 19 (1988), 1176.
- 3 PIEL J.P., Thèse de l'Université de Caen (1987).
- 4 ALNOT P., *Le Vide des Couches Minces*, 251 (1990), 51.
- 5 VIKTOROVITCH P., *Rev. Phys. Appl.*, 25 (1990), 895.
- 6 KIM S.J., *Journal of KIEE*, 1 (1988), 36.
- 7 ANTREASYAN A., GARBINSKI P.A., MATTERA D., TEMKIN H., *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986), 513.
- 8 CHENG C.L., CHANG R.P.H., TELL B., PARKER S.M.Z., OTA Y., VELLA-COLEIRO G.P., MILLER R.C., ZILCO J.L., KASPER B.L., BROWN-GOEBELER J.F., MATTERA V.D., *IEEE Trans. Electron. Devices.*, 35 (1988), 1439.
- 9 RENAUD J.C., N'GUYEN L., ALLOVON M., HELIOT F., LUGIEZ F., SCAVENNEC A., *Electron. Lett.* 23 (1987), 1055.
- 10 THERANI A.H., DECOSTER D., VILCOT J.P., RAZEGHI M., *J. Appl. Phys.* 64 (1988), 2215.
- 11 RAZEGHI M., RAMDANI J., VERIELLE H., DECOSTER D., CONSTANT M., VAMBREMEERSCH J., *Appl. Phys. Lett.*, 49 (1986), 215.
- 12 RAZEGHI M., *Extented Abstracts of the 20th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo*, (1988), 363.
- 13 SCAVENNEC A., *J. Phys., Coll. C4, Suppl.* 9 (1988), 115.

Chapitre 2

La passivation des semi-conducteurs III-V et leurs applications

2.1 Les différents composants électroniques III-V obtenus après passivation

Le fonctionnement des dispositifs électroniques fabriqués actuellement requiert généralement l'utilisation de couches diélectriques. Dans le cas des semi-conducteurs III-V, ces couches sont par exemple implantées au niveau de la grille dans les MISFET, ou dans les MESFET, ou encore comme encapsulant qui évite l'exposition des surfaces à l'atmosphère ambiante. Chacune de ces applications nécessite une technologie appropriée. Dans le présent chapitre, nous allons présenter quelques techniques de dépôt intervenant dans la technologie des MISFET, ou des MESFET. L'aspect d'encapsulation ne sera pas abordé. Les contraintes imposées à chaque procédé dépendent de l'objectif souhaité, et il est probablement impossible de mettre au point un procédé de passivation universel.

La "passivation" des surfaces des semi-conducteurs est une condition essentielle de leur développement industriel. Cependant, avant de présenter les différentes techniques utilisées pour arriver à cet objectif, nous allons d'abord rappeler la définition du terme "passivation" donnée récemment par P. Boher⁽¹⁾. Pour cela nous considérons comme c'est généralement le cas, le système Si/SiO₂ comme "parfait", et cela, grâce aux excellentes qualités d'isolation électrique de la silice qui présente une remarquable interface avec le silicium.

Un traitement de passivation "parfait" d'un système diélectrique/semi-conducteur III-V est alors défini par les conditions suivantes⁽¹⁾:

- L'interface doit être préparée afin d'éviter la formation de défauts de stoechiométrie de type V_{III} ou V_V (lacune de l'élément III ou de l'élément V). Pour cela, il est nécessaire de minimiser le bombardement ionique et de travailler à des températures faibles (inférieures à 350°C pour InP afin de limiter le départ du phosphore).
- Le diélectrique doit être lié le mieux possible au semi-conducteur et présenter une bonne adaptabilité dans ses liaisons chimiques avec le substrat.
- Le diélectrique doit présenter une faible densité de pièges, une bande interdite aussi large que possible et une bonne stabilité chimique.
- L'ensemble du procédé doit être bien contrôlé, donc reproductible. Cette dernière condition est essentielle pour une mise en oeuvre industrielle du procédé.

Actuellement, il n'existe à notre connaissance aucun procédé où toutes les conditions précédemment citées sont vérifiées. Pour le système InP/diélectrique, le dispositif MIS constitue une structure de tests privilégiés⁽²⁾, pour juger à posteriori l'efficacité de la méthode de passivation.

Les applications potentielles de ce type de dispositif sont nombreuses et nous en citerons quelques-unes^(2,3,4) :

- Les circuits intégrés logiques rapides à base de transistors à effet de champ (canal n) à grille isolée, tirant partie de la forte mobilité électronique et de la possibilité d'utiliser des substrats semi-isolants afin de réduire les capacités parasites.
- Les composants de puissance qui peuvent être par exemple utilisés dans les radars fonctionnant à haute fréquence. Les premiers résultats avec des transistors MISFET sur InP donnent des résultats plus intéressants que tous les transistors FET sur GaAs⁽⁵⁾ réalisés à l'époque (1983). Une intense activité de recherche est développée actuellement pour cette application.
- Intégration monolithique comprenant simultanément des composants électroniques et optoélectroniques ou micro-optoélectroniques. Le centre national d'études en télécommunication (CNET) a récemment mis au point un dispositif fonctionnant à 1,3 μm avec une bande passante de 1 GHz⁽⁶⁾. Sur la figure 2.1 nous présentons un dispositif comparable réalisé en 1984 par une équipe japonaise⁽⁷⁾.

Notons enfin que les problèmes de passivation de l'InP interviennent dans les composants électroniques et optoélectroniques de la filière InP (diode Laser, photodiode, transistor à jonction, transistor bipolaire à hétérojonction) par association avec des semi-conducteur III-V ternaires ou quaternaires.

Dans la partie suivante, nous allons présenter quelques techniques de passivation de l'InP.

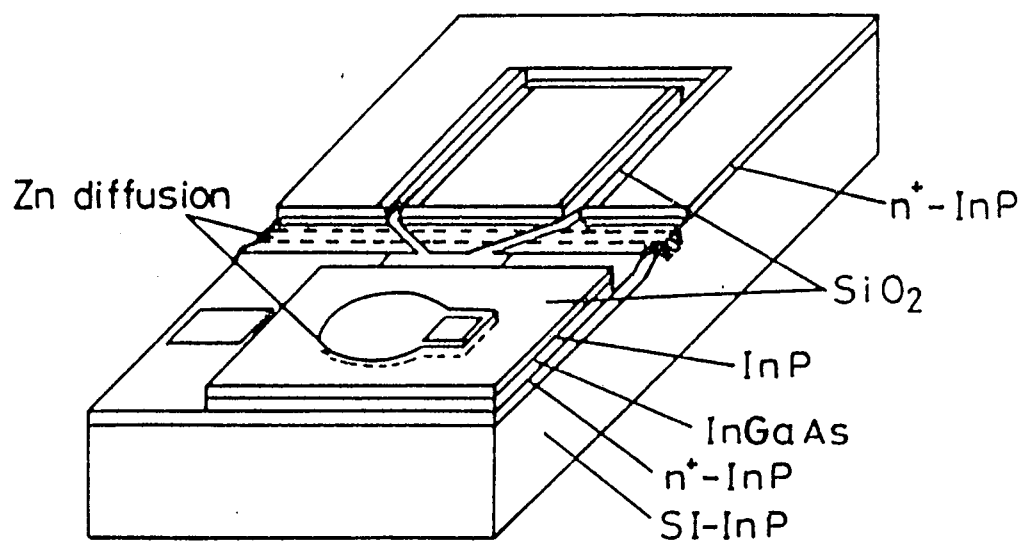


Figure 2.1 : Photorécepteur monolithique associant sur un substrat InP, une photodiode InGaAs et un transistor de type MISFET (d'après la référence 7).

2.2 Les techniques actuelles de passivation

La littérature regorge de techniques ayant vu le jour ces dix dernières années pour passiver la surface de l'InP. Nous en citerons quelques unes en donnant les meilleurs résultats obtenus. Aucune à ce jour ne vérifie simultanément toutes les conditions citées au paragraphe 2.1.

D'une manière générale, il règne une certaine confusion quant à l'influence sur les états électroniques de l'oxyde de surface dont la formation est difficile à éviter durant la séquence des étapes technologiques de fabrication. Ainsi, une vive polémique règne quant au rôle de l'oxyde natif dans les phénomènes d'instabilité des dispositifs.

Il est communément admis que l'oxydation de l'InP à des températures avoisinant 300 °C donne une couche d'InPO₄ inhomogène. Une analyse en profondeur montre un mélange de P₂O₅ et In₂O₃. Il s'agit donc plutôt de composés amorphes non-stoechiométriques de composition variable.

La principale limitation des dispositifs diélectrique/InP est liée à la présence de phénomènes d'instabilité électrique.

L'absence de consensus tient en réalité de la grande variété d'oxydes d'InP susceptibles de se former en fonction des conditions de préparation de la surface, et des conditions de dépôt.

Il a également été montré que la rugosité microscopique de l'interface insulant/InP peut favoriser l'apparition d'instabilités.

Par ailleurs, certains auteurs associent des phénomènes de dérive aux lacunes de phosphore et introduisent celui-ci sous forme gazeuse dans la phase critique du traitement. Cela peut être réalisé de plusieurs manières, par exemple, en introduisant du phosphore obtenu par évaporation⁽⁸⁾, ou par dissociation de PH₃⁽⁹⁾ ou de PCl₃⁽¹⁰⁾ sur InP.

Ainsi, face à une situation extrêmement complexe des surfaces et interfaces des semi-conducteurs composés de la filière InP, la communauté scientifique de physiciens et technologues des composants a développé une intense activité fondée sur une démarche plus empirique que "scientifique".

Chaque application envisagée nécessite une technologie appropriée, le procédé universel de passivation étant à notre avis impossible à atteindre vu le nombre important de contraintes qu'il faudrait lui imposer.

Nous allons présenter rapidement quelques approches récemment développées en vue de la passivation de l'InP (ou d'autres III-V) pour une utilisation dans la filière MESFET ou MISFET, un rapport plus détaillé ayant déjà été réalisé⁽¹¹⁾ au LPMI avec notre assistance. Chaque approche est généralement

constituée de plusieurs étapes technologiques qui font souvent intervenir les plasmas et qui ont chacune une influence sur la qualité finale du procédé.

2.2.1 Désoxydation in-situ par plasma multipolaire d'hydrogène et déposition d'un film protecteur de nitrure de silicium.

Les plasmas utilisés sont de type multipolaire à excitation par filament émetteur d'électrons polarisé négativement par rapport au bâti, à des densités électroniques faibles ($10^9 < N_e < 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) avec très peu d'ions énergétiques. Les principaux travaux utilisant de telles décharges pour le traitement et le dépôt sur des surfaces de semi-conducteur III-V ont été réalisés au Laboratoire d'Electronique et de Physique appliquée (LEP) de la société Philips^(1, 12, 13, 14, 15). Le point sensible des traitements réalisés se situe au niveau de la désoxydation in-situ, par plasma multipolaire d'hydrogène en ambiance ultra-vide, des surfaces de semi-conducteurs variés tels que GaAs, InP, InGaAs. Les paramètres plasma sont optimisés afin de désoxyder et nettoyer la surface sans affecter notablement sa stoechiométrie. Par exemple, la surface (100) d'InP dopé n est d'abord désoxydée soit par un plasma multipolaire d'hydrogène ($V_d = -40 \text{ V}$), soit par hydrogène atomique obtenu par dissociation de la molécule H_2 . Il a été montré que la désoxydation se produit dès les premières secondes de traitement quelle que soit la densité électronique du plasma. Les meilleurs résultats sont obtenus pour $V_d = -40 \text{ V}$, des densités électroniques moyennes de l'ordre de 10^9 cm^{-3} et des temps d'exposition de l'ordre de la minute.

Par ailleurs, une exposition prolongée à un plasma relativement dense ($N_e > 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) produit une ségrégation d'indium métallique à la surface.

L'avantage de cette technique est le fonctionnement en ultra-vide, le suivi in-situ en temps réel par ellipsométrie cinétique et spectroscopique de l'état de surface. D'autres diagnostics sont également disponibles sur le bâti tels que la spectrométrie Auger et ESCA.

Généralement, la désoxydation est suivie d'un traitement par plasma d'azote, dont le rôle est de stabiliser électriquement la surface avant le dépôt d'un film protecteur de Si_3N_4 .

Cette technique présente de nombreux avantages, dont le fonctionnement en ultra-vide et des diagnostics sophistiqués permettant de suivre l'état de l'interface, durant le procédé.

2.2.2 Oxydation plasma

D'un point de vue thermochimique, le système In-P-O a été très largement étudié par SCHWARTZ *et al* ⁽¹⁶⁾. Les données thermodynamiques obtenues par calcul, telles que l'enthalpie libre de formation de chaque phase condensée, ne sont pas suffisantes pour déterminer les phases condensées de ce système. SCHWARTZ *et al.* ont alors été amenés à réaliser des réactions chimiques entre des mélanges binaires pour confirmer les résultats obtenus par le calcul.

Les phases stables condensées obtenues à l'équilibre thermodynamique qui existent dans le système In-P-O étant In, InP, P, P₂O₃, P₂O₅, In(PO₃)₃, InPO₄ et In₂O₃, il a été démontré⁽¹⁶⁾ que le seul diagramme de la phase condensée (parmi 24 possibilités) est celui donné dans la figure 2.2, sur laquelle on constate que P₂O₃ ne peut être obtenu à des températures supérieures à 23,8 °C.

Dans le cas d'une oxydation plasma, on procède généralement loin de l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, la situation est plus complexe et on peut obtenir un mélange de phases condensées pouvant agir avec les espèces actives du plasma et le substrat lui-même.

L'oxydation plasma permet de créer à basse température des espèces actives responsables de la formation de l'oxyde.

Dans la littérature, on rencontre différents types d'excitation plasma utilisés pour l'oxydation de l'InP et nous allons présenter les principaux résultats obtenus.

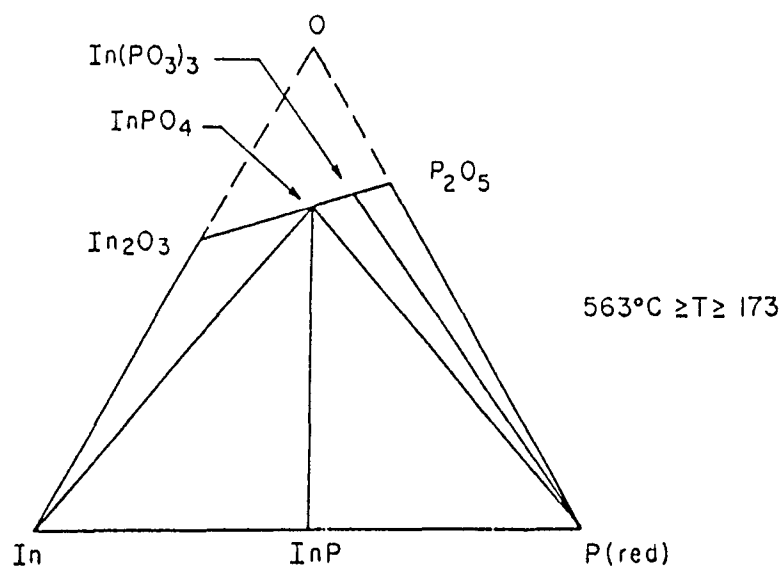
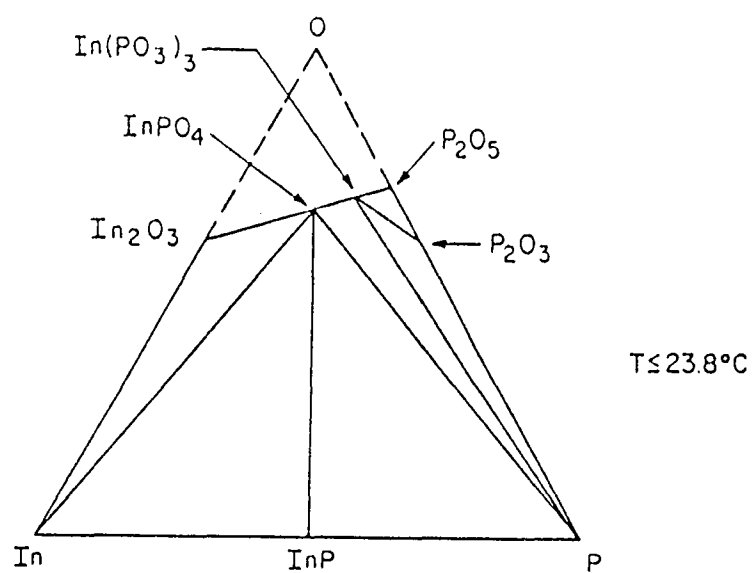


Figure 2.2: Diagramme de la phase condensée du système In-P-O (d'après la référence 16).

2.2.2.1 Oxydation en plasma RF à 13,56 MHz

Les premiers essais de passivation de l'InP par la voie plasma sont probablement ceux réalisés par oxydation. L'un des premiers travaux intéressants a été entrepris par K. KANAZAWA et H. MATSUNAMI⁽¹⁷⁾.

Le réacteur plasma RF utilisé, à couplage capacitif interne, est présenté sur la figure 2.3. L'oxydation est réalisée à une puissance RF incidente de 80 W sous une pression partielle d'oxygène de 0,13 mbar. L'échantillon est placé dans un champ magnétique de manière à améliorer le confinement du plasma. Les oxydes obtenus peuvent atteindre des épaisseurs de 70 nm, et cela en laissant l'échantillon au potentiel flottant ou à la masse. Sur la figure 2.4, nous présentons le profil Auger d'un oxyde plasma d'épaisseur 55 nm. L'indice optique (déterminé par ellipsométrie à $\lambda = 632,8$ nm) est égal à 2.

Les mesures électriques réalisées sur les structures MIS obtenues, montrent que des champs de claquage de 10^6 V/cm avec des minimums de densités d'états d'interface de 3×10^{11} eV⁻¹cm⁻² ont été obtenus. Le point faible de cette technologie est manifestement les faibles valeurs des résistivités (6×10^9 Ω .cm).

Pour améliorer cette technique, plusieurs possibilités en anodisation ont été proposées. En particulier les travaux de HIRAYAMA *et al* ⁽¹⁸⁾ qui ont obtenu des mobilités effectives des électrons dans le canal de l'ordre de 1250 cm²/s sur des transistors MISFET InP où l'isolant de grille est de l'alumine obtenue dans un plasma RF d'oxygène par pulvérisation de la cathode en aluminium. La résistivité du diélectrique est améliorée par dépôt de bicouche⁽¹⁹⁾ (Al₂O₃ ou SiO₂ /oxyde natif/ InP) en anodisation plasma, et les valeurs atteintes sont de l'ordre de 10^{11} Ω .cm.

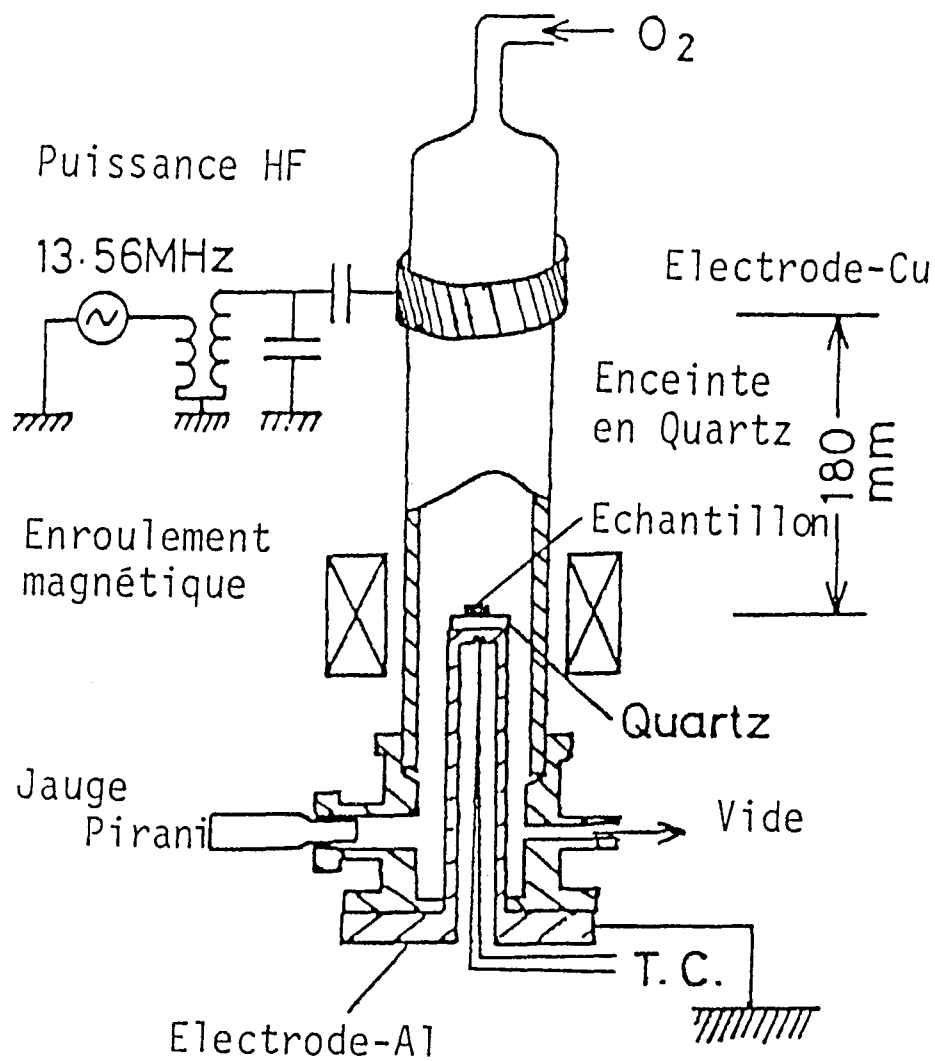


Figure 2.3: Dispositif expérimental utilisé pour la croissance d'un oxyde d'InP épais par plasma RF d'oxygène (d'après la référence 17).

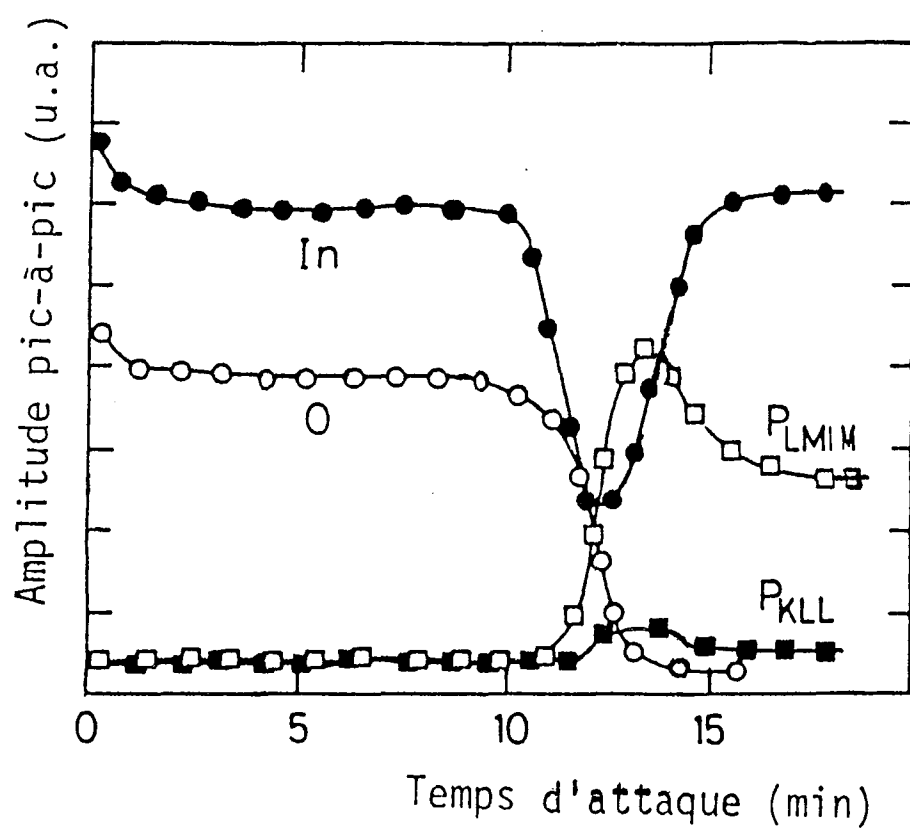


Figure 2.4: Profil de composition chimique d'un oxyde épais d'InP réalisé par plasma RF d'oxygène (d'après la référence 17).

Les plasmas RF d'oxygène ont également été utilisés au LEPI pour faire croître des oxydes minces d'épaisseur comprise entre 5 et 20 nm^(20, 21) sur la face (100) de l'InP dès 1980. Les expériences sont réalisées dans le réacteur présenté sur la figure 2.5. Les meilleurs oxydes obtenus présentent des résistivités de l'ordre de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Les points faibles de cette technologie sont la dispersion en fréquence des courbes $C(V)$ et des densités d'états d'interface de l'ordre de $10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Pour résoudre ces problèmes, BOUCHIKHI^(22, 23) a proposé la réalisation de structures bicouche où on utilise d'abord une cathode d'InP pour faire croître un oxyde pendant 15 mn à une puissance RF de 5 W, une pression de 0,13 mbar à 280 °C et ensuite, une cathode d'alumine, à une puissance de 20 W, les autres paramètres restant inchangés pour faire croître la deuxième couche d'oxyde.

Sur la figure 2.6, on présente la distribution énergétique de la densité d'états d'interface déterminée par plusieurs méthodes pour des structures mono et bicouche. On constate que le minimum de densités d'états d'interface est de l'ordre $4 \times 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ pour les structures bicouche et cela après recuit sous azote. La résistivité des films obtenus est de l'ordre de $5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ avec des champs de claquage supérieurs à 10^6V/cm .

Cette méthode, malgré les résultats intéressants obtenus, ne donne pas complètement satisfaction.

Les points faibles de cette méthode sont la dispersion en fréquence des caractéristiques $C(V)$ en accumulation⁽²³⁾. Cela est probablement dû à une instabilité électrique des structures et à la densité d'états d'interface qui est encore trop élevée.

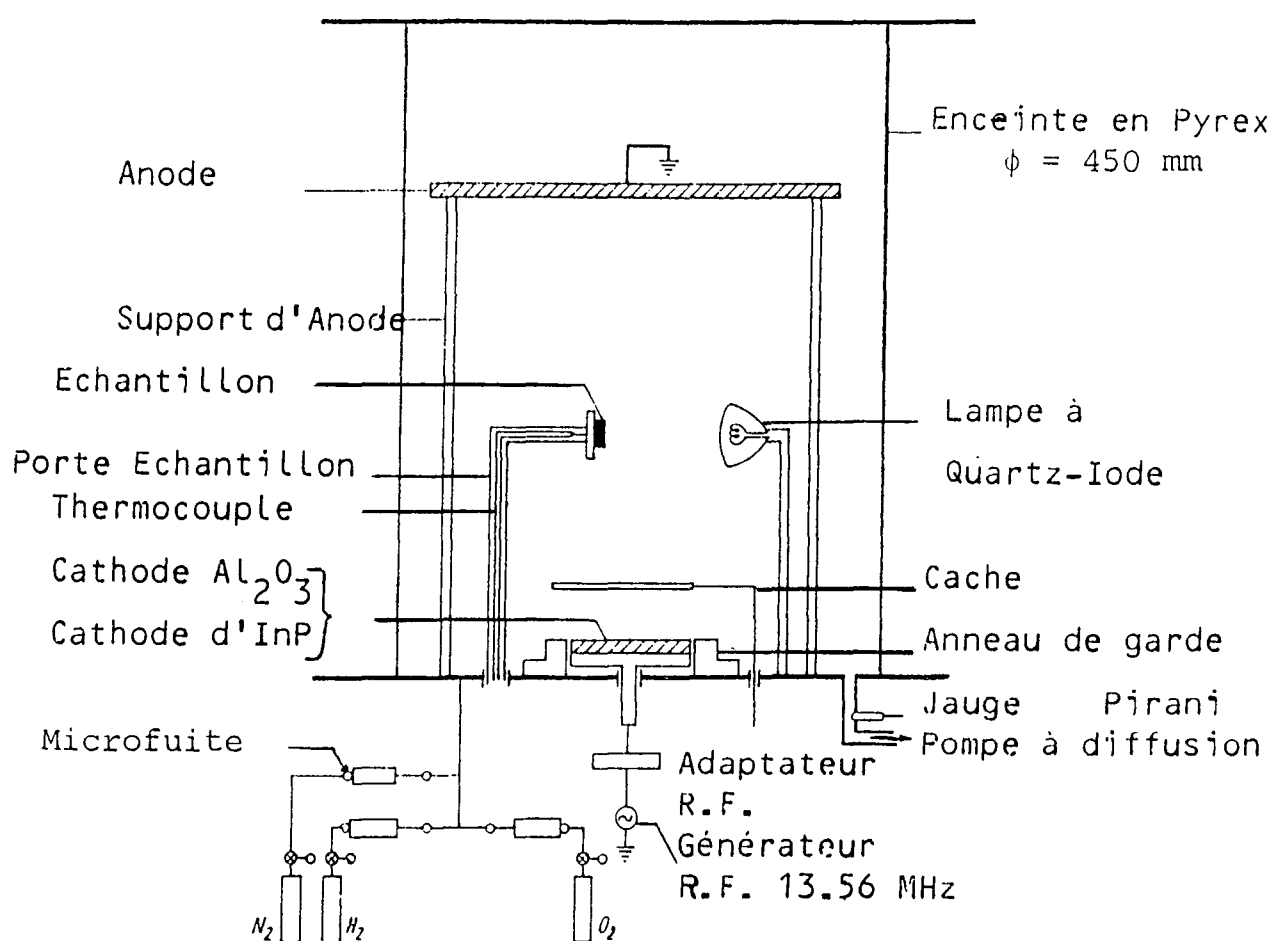


Figure 2.5: Dispositif expérimental d'oxydation de l'InP par plasma RF d'oxygène utilisé au LEPI (d'après la référence 23).

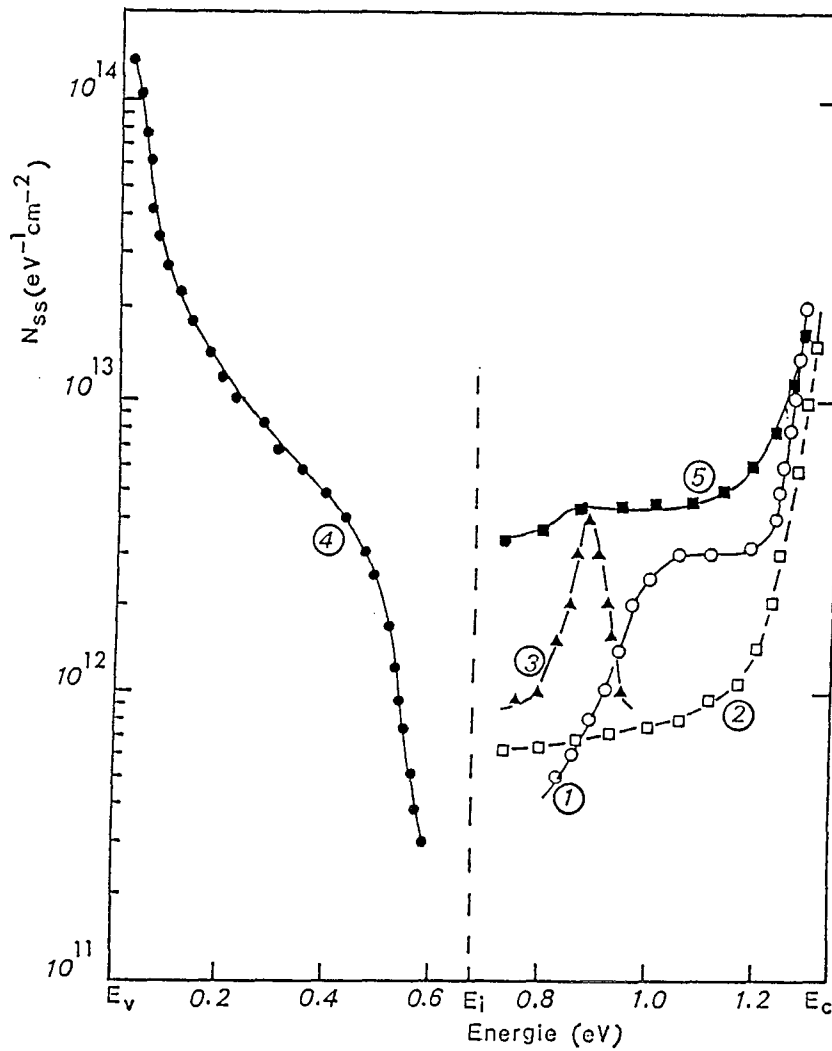


Figure 2.6 : Distribution énergétique de la densité d'états d'interface oxyde natif bicouche/InP(n) déterminée par: (1) La méthode de Terman. (2) La méthode de la conductance. (3) La spectroscopie DLTS. (4) La spectroscopie ODLTS pour un oxyde natif monocouche. (5) La méthode de la conductance pour un oxyde natif monocouche (d'après la référence 23).

Une variante de ce procédé a été récemment proposée par NOH *et al.* 24). L'oxydation est réalisée par un plasma RF à couplage capacitif à électrodes internes en aluminium confiné par un champ magnétique. Le substrat qui peut être polarisé jusqu'à 100 V par rapport au plasma est placé hors de l'espace interélectrode. Cela permet de faire croître des oxydes dont l'épaisseur varie entre 16,5 et 40 nm (voir figure 2.7). Le minimum de la densité d'états d'interface obtenu par la méthode de Terman (cette méthode est définie dans le chapitre 4) est $5 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Les résultats obtenus par ce procédé sont encourageants, il reste à l'optimiser en fonction des conditions de préparation et de traitement de la surface, de manière à diminuer la densité de pièges présents dans l'oxyde et à l'interface.

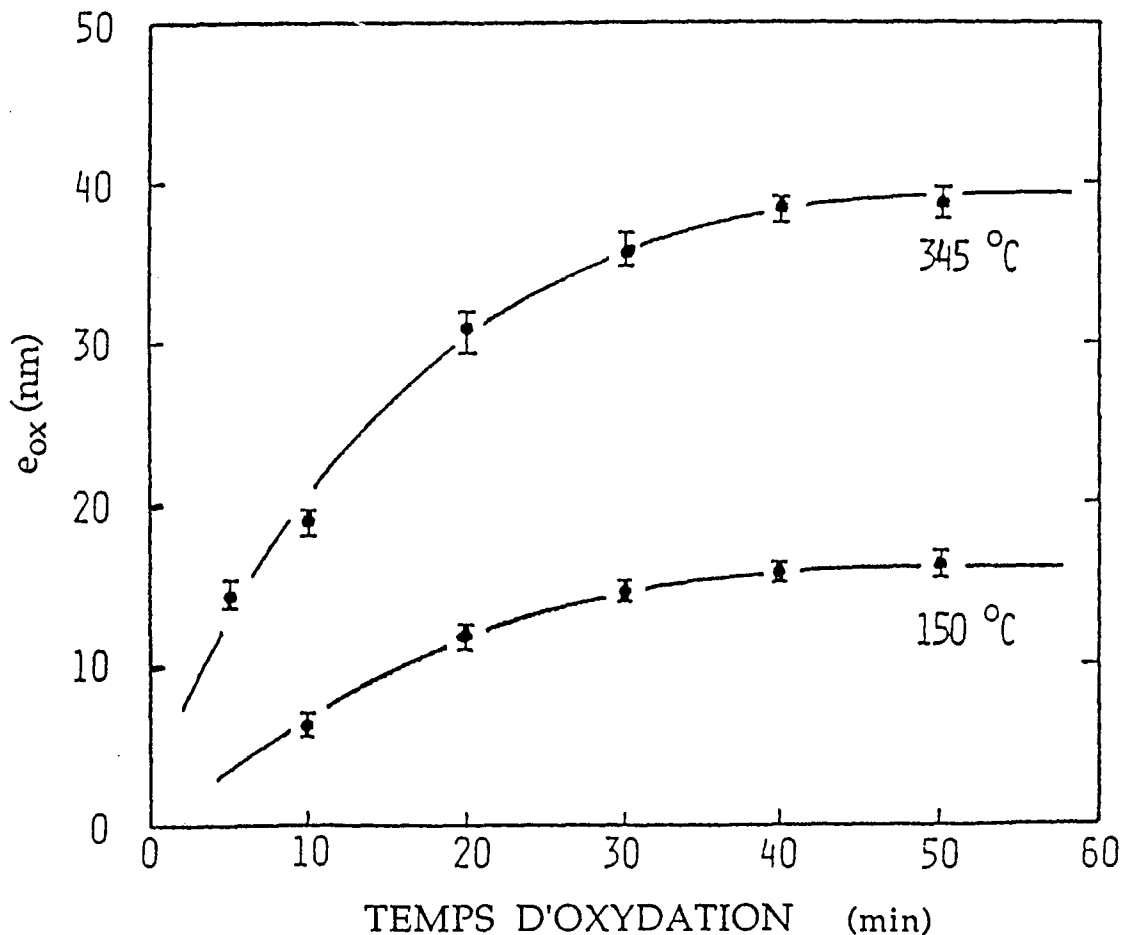


Figure 2.7: Evolution de l'épaisseur de l'oxyde d'InP en fonction de la durée d'exposition pour différentes températures du substrat obtenu par oxydation hors plasma RF d'oxygène (d'après la référence 24).

D'autres équipes ont utilisé la technique d'oxydation plasma pour faire croître un oxyde mince à la surface d'InP en vue d'une application MESFET ou MISFET. Signalons au passage le travail réalisé par IMAI *et al.* ⁽²⁵⁾ où le substrat d'InP est exposé à un plasma RF d'oxygène de puissance 100 W à une pression de 0,375 mbar pendant des durées de quelques secondes à quelques minutes. L'analyse physico-chimique des oxydes réalisés révèle que la concentration du phosphore à la surface diminue avec le temps d'exposition au plasma d'oxygène. Un recuit à 300 °C sous azote semble nécessaire pour stabiliser les caractéristiques électriques de ces diodes Schottky MIS dont le facteur d'idéalité est 1,2 et la hauteur de barrière équivalente de 0,64 eV.

2.2.2.2 Oxydation en plasma continu

L'oxydation de l'InP dans une décharge continue (DC) a été rapportée par AL REFAIE^(26, 27). Le réacteur utilisé est représenté sur la figure 2.8. La surface d'InP(p) d'orientation (100) est placée sur l'anode. La cathode est un disque d'aluminium sur lequel est placé une plaque d'InP(n) destinée à être pulvérisée pendant la décharge plasma. Un champ magnétique uniforme de 0,015 Tesla s'est avéré approprié pour favoriser l'ionisation et le confinement du plasma. Les substrats sont initialement nettoyés chimiquement dans une solution de trichloréthylène. Ils sont ensuite décapés dans une solution HCl/4H₂O puis rincés dans le méthanol pur. Les oxydes les plus stables sont obtenus pour une distance interélectrode de 14 cm.

Les meilleures structures présentent une résistivité de $4,6 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, un champ de claquage de l'ordre de 10^6V/cm et un minimum de densité d'états d'interface de $1,2 \times 10^{12} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$. L'analyse Auger montre une composition uniforme avec les mêmes proportions d'oxydes d'indium et de phosphore. Par ailleurs des transistors MOSFET InP fonctionnant en inversion ont été réalisés. Ils présentent une mobilité électronique de $400 \text{cm}^2/\text{V.s}$, valeur médiocre par rapport à celles reportées quelques années auparavant ($2300 \text{cm}^2/\text{V.s}$ dans la référence 29, $3450 \text{cm}^2/\text{V.s}$ dans la référence 30).

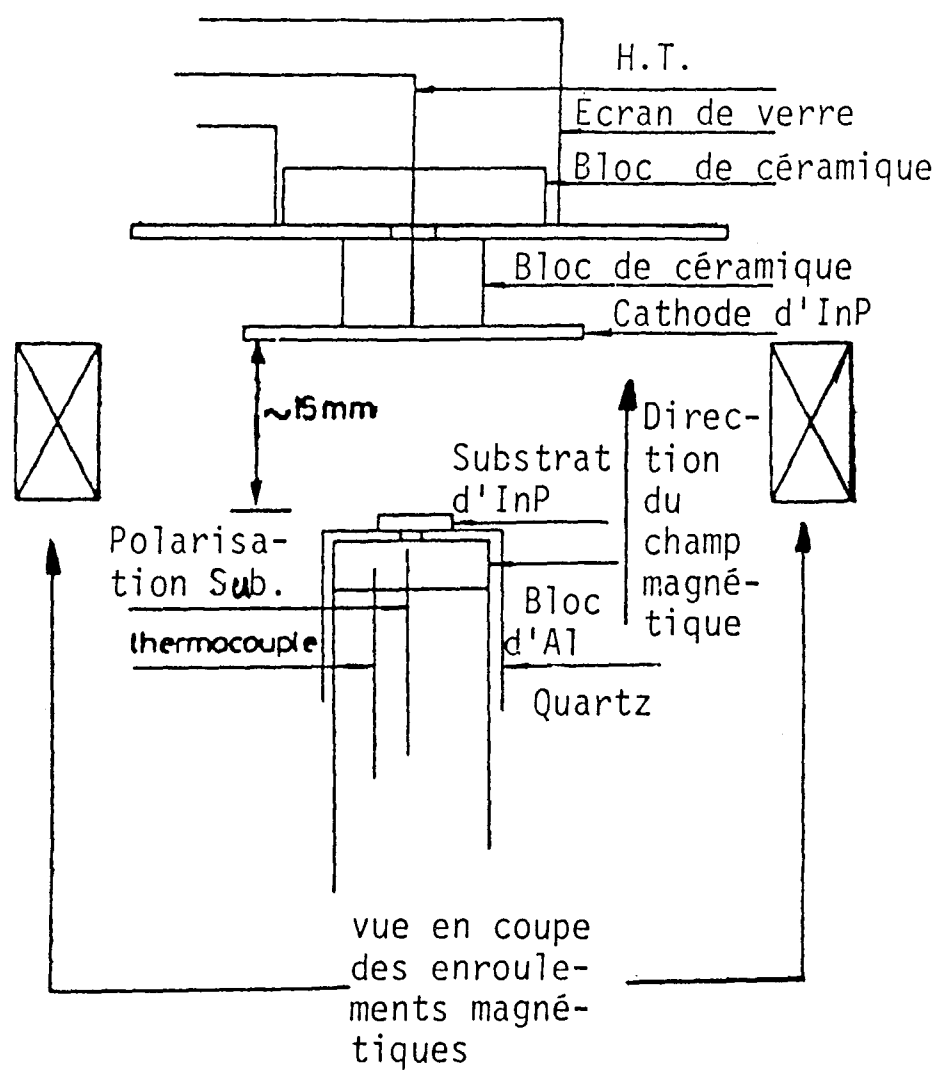


Figure 2.8: Dispositif utilisé pour l'oxydation de l'InP(p) par pulvérisation cathodique en plasma DC d'oxygène(d'après la référence 28).

2.2.2.3 Oxydation en plasma multipolaire

L'oxydation de GaAs en plasma multipolaire d'oxygène a été réalisée au L.E.P. dès 1980⁽³¹⁾. Nous avons tenté d'appliquer cette technologie à la passivation de l'InP dès 1987 en utilisant le même procédé de préparation des surfaces polies, ou non, que pour l'oxydation en plasma RF⁽²³⁾. Les premiers oxydes ainsi réalisés à température ambiante⁽³²⁾ présentent des propriétés comparables à celles des oxydes obtenus en plasma RF. Nous avons montré la possibilité de réaliser des oxydes dont l'épaisseur peut atteindre 30 nm, pour une puissance plasma de 300 W, avec des résistivités de l'ordre de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ et des densités d'états d'interface de quelques $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ⁽³³⁾. Plus récemment, nous avons commencé à fabriquer des oxydes minces^(34, 35) d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm obtenus à plus basse puissance plasma (100 W), qui présentent des densités d'états d'interface de l'ordre de $4 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$, et pour lesquels on arrive à augmenter la hauteur de barrière équivalente du contact Au/oxyde mince/InP jusqu'à des valeurs de 0,9 eV. Ces résultats seront présentés en détail dans le chapitre 4 (les références 32 et 35 sont reportées respectivement dans les annexes A et B).

2.2.3 Autres techniques de passivation

2.2.3.1 Oxydation chimique

Des oxydes riches en phosphore de composition $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ sont obtenus sur la surface d'InP par oxydation chimique ou électrochimique au laboratoire d'Electronique de l'Ecole Centrale de Lyon^(36, 37, 38, 39 et 40). Celle-ci peut être réalisée dans plusieurs électrolytes tels que HNO_3 sous illumination, ou dans une solution aqueuse à 3 % d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) mélangé à deux volumes de propylène-glycol, ou encore dans l'eau pure.

Les caractéristiques physico-chimiques de $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ sont intéressantes. En effet, il présente une bande interdite estimée à 7 eV⁽³⁸⁾ et une interface très plane en contact de l'InP. La rugosité d'interface varie de 2 à 4 nm selon les conditions de préparation. De plus, c'est un composé amorphe de composition $\text{In}(\text{PO}_x)_y$, x et y pouvant varier dans un large domaine autour de 3 sans que l'écart à la stoechiométrie fasse apparaître des défauts électriques.

Des recuits peuvent être réalisés jusqu'à des températures de 450 °C sans que le phosphore apparaisse à l'interface. Le minimum de la densité d'états d'interface est obtenu dans la partie supérieure de la bande interdite à environ $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

La résistivité varie de 10^{10} à $10^{13} \Omega \text{ cm}$ et les champs de claquage de 10^5 à 10^6 V/cm selon les conditions de préparation.

Cette technique permet de réaliser des oxydes épais qui peuvent intervenir dans une technologie de type MISFET. Par érosion chimique dans une solution HF diluée, cette équipe arrive à obtenir des oxydes très minces (8 à 10 nm) qui permettent l'augmentation de la hauteur de barrière équivalente du contact Au/polyphosphate condensé mince/InP jusqu'à des valeurs de 0,8 eV⁽⁴⁰⁾.

2.2.3.2 Oxydation thermique

Il s'agit de la première technique utilisée pour la passivation de l'InP. La température du substrat est un paramètre important lors de l'oxydation. Les grandes épaisseurs d'oxydes sont obtenues à des températures supérieures à 400°C ⁽⁴¹⁾. Ces oxydes sont souvent instables^(42, 43). Leur composition chimique est souvent un mélange amorphe de In_2O_3 et InPO_4 avec un empilement de phosphore élémentaire à l'interface^(44, 45). L'interface, du fait de sa composition ne présente pas des qualités suffisantes pour obtenir des dispositifs performants.

2.2.4 Techniques CVD ou PECVD pour la passivation de l'InP

Les techniques CVD (déposition chimique en phase vapeur) ou PECVD (déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma) sont très largement utilisées pour la passivation des semi-conducteurs III-V.

La technique PECVD a l'avantage d'utiliser un plasma et permet donc de réaliser le dépôt du diélectrique à basse température. Parfois le rayonnement UV est associé à la technique CVD (UVCVD) pour permettre la création d'espèces excitées à basse température⁽⁴⁶⁾. En général, les diélectriques déposés par ces techniques sont des isolants standards dont les propriétés isolantes sont connues. Les diélectriques les plus communément déposés sont SiO_2 , Si_3N_4 ou encore BN⁽⁴⁷⁾. Nous allons présenter quelques techniques rencontrées dans la littérature.

2.2.4.1 Evaporation chimique de PON ou de PN

La décomposition partielle de l'InP à basse température avec perte de phosphore a permis d'envisager le dépôt sur InP d'une couche passivante ayant parmi ses constituants du phosphore et de l'azote. Les derniers résultats obtenus sont donnés dans les références 48, 49 et 50.

Les techniques d'évaporation sont nombreuses : évaporation thermique sous vide, évaporation au canon à électrons, évaporation sous pression partielle d'azote, sous flux d'azote ou d'ammoniac à pression atmosphérique.

Les films obtenus présentent un caractère plus ou moins isolant suivant la technique utilisée.

Les résistivités obtenues sont de l'ordre de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ et les champs de claquage supérieurs à 10^6 V/cm . Le nitrure de phosphore PN peut également constituer un bon candidat pour la passivation de l'InP⁽¹⁰⁾.

Le dépôt de PN s'effectue in-situ à basse température dans une ambiance riche en phosphore utilisant le mélange $\text{NH}_3/\text{PCl}_3/\text{H}_2$. Les résultats obtenus par cette technique CVD sont les suivants:

- une résistivité de l'ordre $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$.
- un champ de claquage supérieur à 10^7 V/cm .
- une densité d'états d'interface de $2 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 0,3 eV au dessus du bord de la bande de conduction.
- une vitesse de dépôt de 45 nm/h.

Ces techniques CVD semblent capables de satisfaire les exigences technologiques de l'avenir.

2.2.4.2 Dépôt de InP_xO_y par LPECVD

Les auteurs de cette technique⁽⁵¹⁾ trouvent que les couches de InP_xO_y déposées sur InP dans le dispositif de la figure 2.9 présentent des propriétés supérieures à SiO_2 , Si_3N_4 et Al_2O_3 fabriquées dans leur laboratoire comme diélectrique de grille sur InP.

Ainsi, après nettoyage chimique afin de retirer l'oxyde natif, le dépôt est réalisé par PECVD à basse pression indirecte LPECVD (déposition chimique en phase vapeur à basse pression). On utilise un mélange de PH_3 dilué (10% dans l'argon) comme source de phosphore et du triéthylindium TEI ($\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) liquide comme source d'indium. L'oxygène est introduit dans une chambre plasma RF pour y être excité avant d'être introduit dans le réacteur de dépôt. L'échantillon est porté à 300 °C. Les principaux résultats obtenus par cette méthode sont une densité

d'états d'interface de $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, une résistivité variant de 10^{13} à $10^{15} \Omega \text{ cm}$ et un indice compris entre 1,5 à 1,7 (obtenu par ellipsométrie avec $\lambda = 632,8 \text{ nm}$).

Bien que le niveau de Fermi E_F semble bloqué au dessus du bord de la bande de valence, il peut facilement être déplacé à proximité du bord de la bande de conduction grâce à la faible densité d'états d'interface dans cette région.

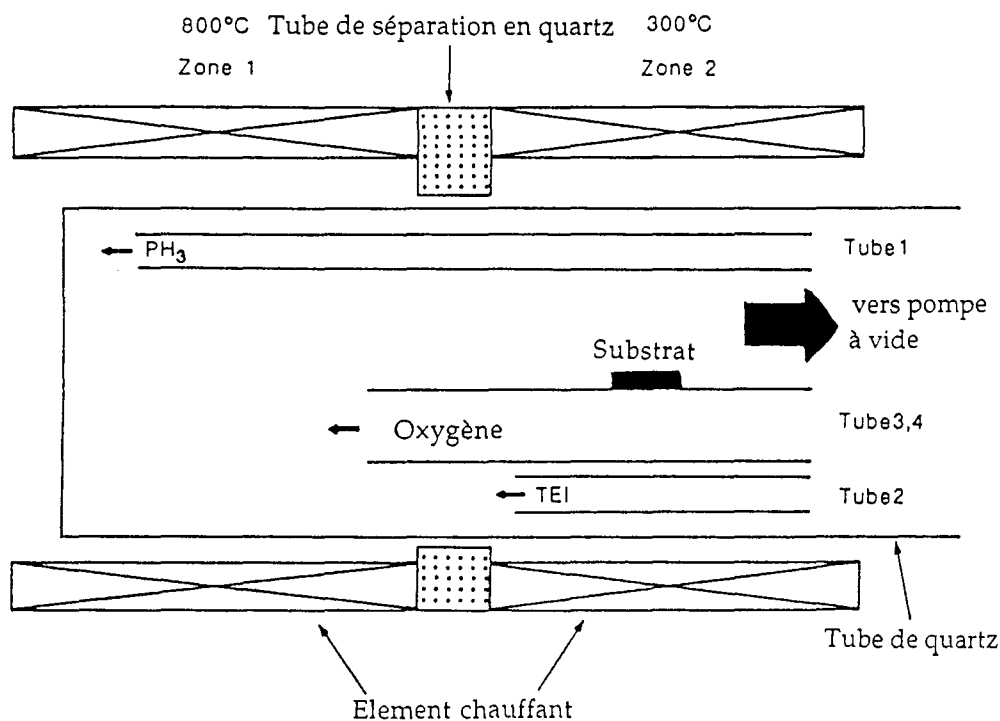


Figure 2.9: Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de InP_xO_y par LPECVD (d'après la référence 51).

2.2.4.3 La sulfuration plasma

La sulfuration plasma est une technique qui a suscité un regain d'intérêt ces dernières années. Les travaux rapportés ici ont été réalisés par GENDRY *et al* (52, 53, 54 et 55). L'InP est sulfuré dans un plasma de H₂S direct ou indirect. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 2.10. L'épaisseur du sulfure obtenu est une fonction du temps d'exposition au plasma et de la température du substrat.

En plasma direct, l'isolant est un mélange amorphe de (2In₂S₃ + InPS₄).

En plasma indirect, on tend, en fonction de la distance substrat-plasma, vers des compositions riches en phosphore (In₂S₃ + InPS₄) et (In₂S₃ + 2InPS₄). La densité d'états d'interface sur des échantillons fabriqués en plasma indirect est de l'ordre de 10¹² eV⁻¹cm⁻² avec un champ de claquage de l'ordre de 7 × 10⁶ V/cm.

Notons au passage le travail de WILMSEN *et al* (56) sur la sulfuration de l'InP et GaAs par des solutions de (NH₄)₂S. Cette technique est utilisée pour fabriquer des sulfures minces sur lesquels est déposée de la silice en vue de la réalisation d'un isolant épais qui interviendra dans la réalisation d'un MISFET. On montre ainsi que le sulfure remplace le phosphore manquant à l'interface.

2.2.4.4 Dépôt d'alumine

Nous retiendrons deux méthodes différentes pour le dépôt de l'alumine : évaporation au canon à électrons (57, 58) et oxydation anodique en plasma RF⁽¹⁹⁾.

Le principal résultat obtenu par l'évaporation au canon à électrons d'alumine à travers une grille est une résistivité de l'ordre de 10¹⁵ Ω.cm. Par ailleurs, on a constaté la création de défauts à l'intérieur de l'InP par cette méthode⁽⁵⁷⁾. La qualité de l'interface semble s'améliorer par évaporation d'arsenic avant déposition d'alumine⁽⁵⁸⁾.

L'oxydation anodique en plasma RF par pulvérisation d'une électrode d'alumine⁽¹⁹⁾ ne permet d'obtenir qu'une interface de qualité relativement médiocre ($N_{ss} \approx 2,5 \times 10^{12}$ eV⁻¹cm⁻²) et une résistivité de l'ordre de 10¹¹ Ω.cm.

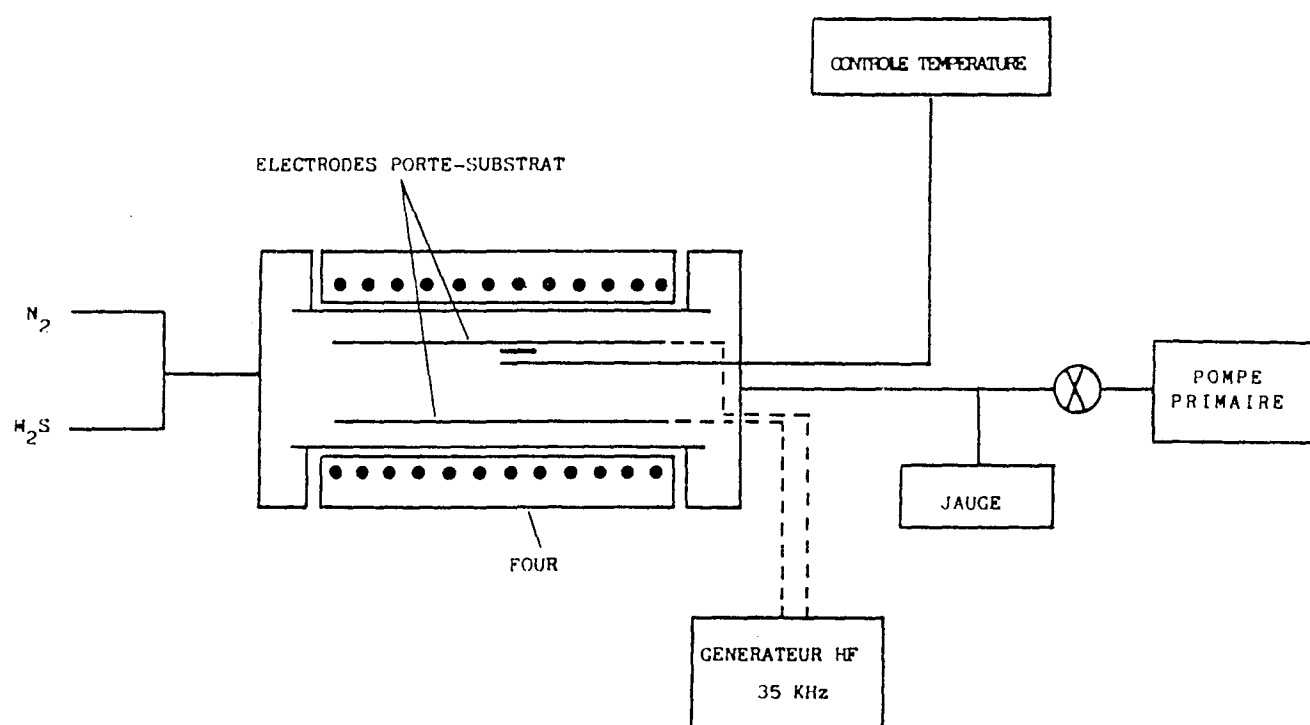


Figure 2.10: Dispositif expérimental utilisé pour la sulfuration de l'InP par plasma H₂S à haute fréquence (d'après la référence 53).

2.2.4.5 Dépôt de Si_3N_4 et SiO_2

Les techniques plasma RF de déposition de ces diélectriques en technologie MOS (métal/oxyde/semi-conducteur) sont actuellement arrivées à maturité et les résultats obtenus par l'équipe de STRABONI sont très intéressants et permettent déjà de dépasser certaines limitations des technologies submicroniques⁽⁵⁹⁾. Des procédés comparables sont utilisés dans la technologie des III-V. Pour le dépôt de Si_3N_4 en PECVD, nous allons présenter un exemple de traitement proposé par MENIGAUX *et al*.⁽⁶⁰⁾.

Cette technique est une bonne solution pour éviter la volatilité de l'élément V pendant le dépôt. Le gaz utilisé est un mélange de SiH_4 dilué à 5% dans N_2 . Le plasma utilisé est un plasma RF de fréquence 400 KHz. Les films ainsi fabriqués peuvent être portés jusqu'à 700°C sans dégradation. Pour le dépôt de SiO_2 , nous allons présenter les travaux de WAGER et WILMSEN⁽⁶¹⁾. Le dépôt est réalisé par utilisation de SiH_4 et NO_2 excités dans une décharge RF.

Ces travaux ont permis de montrer que l'oxyde natif, jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 3 nm est formé essentiellement d' InPO_4 . Au delà de cette épaisseur, il se forme préférentiellement In_2O_3 . Une autre technique de dépôt de SiO_2 est utilisée par KULISCH *et al*⁽⁸⁾.

Les auteurs montrent que pour réduire la densité d'états d'interface, il faut maintenir le substrat à basse température, introduire du phosphore dans la phase gazeuse et utiliser un plasma indirect. Le minimum de densité d'états d'interface ainsi obtenu est $N_{\text{SS}} \approx 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

2.2.5 La passivation d'autres semi-conducteurs III-V

L'arséniure de gallium est historiquement le semi-conducteur qui a motivé la technologie des III-V. Plusieurs possibilités de passivation ont été proposées, et le problème n'est pas encore tout à fait réglé. Nous ne présenterons pas ici en détail les différents procédés utilisés ces vingt dernières années. Les diélectriques déposés ont d'abord été les oxydes, notamment par plasma multipolaire⁽³¹⁾ (qui ne donnent pas vraiment satisfaction), les nitrures de type Si_3N_4 , AsN , AlN ...

La désoxydation par plasma multipolaire d'hydrogène semble une bonne technique de passivation des surfaces⁽¹⁾ avant un dépôt protecteur de Si_3N_4 . Récemment P. PAGNOD⁽⁶²⁾ a montré que la désoxydation par plasma d'hydrogène ou sous faisceaux d'ions H_2^+ dans un réacteur de type duoplasmatron de GaAs est immédiatement suivie d'une réoxydation. Cela n'a pas été par contre

observé pour des surfaces d'InP qui présentent un plan d'indium après nettoyage à l'hydrogène⁽⁶²⁾.

Le dépôt par PECVD de SiO_2 ⁽⁶³⁾ en intercalant une fine couche de Si est une technique qui a l'avantage d'exploiter les excellentes qualités de l'interface Si/ SiO_2 et d'empêcher la formation de l'oxyde natif sur GaAs.

AlN est un bon candidat à la passivation de GaAs. En effet, il présente une largeur de bande de 6,2 eV et possède presque le même coefficient d'expansion thermique que GaAs⁽⁶⁴⁾. Cette technologie réalisée dans un réacteur plasma RF CVD est intéressante; elle demande cependant une confirmation des résultats obtenus.

Une autre technique prometteuse a été récemment développée par BARRIERE *et al.* ⁽⁶⁵⁾. Elle consiste à fluorer par procédé chimique les surfaces de GaAs ou InP. Ainsi des couches minces de SrF_2 ou InF_3 sont obtenues sur InP et GaF_2 sur GaAs, avec des densités d'états d'interface acceptables.

Une autre possibilité a été proposée par l'équipe de l'Ecole Centrale de Lyon suite à l'observation de l'amélioration de l'interface Al_2O_3 /InP traitée thermiquement sous atmosphère d'arsenic. Ainsi il a été proposé le développement d'une filière Al_2O_3 /InAs/InP⁽⁶⁶⁾.

D'une manière générale on assiste à une grande dispersion dans les résultats obtenus par des procédés plasma, assistés par plasma ou chimiques. Ponctuellement, on peut arriver à des résultats satisfaisants qui ne sont malheureusement pas toujours reproductibles.

Peu de travaux ont été entrepris sur la passivation des autres semi-conducteurs binaires III-V. Notons au passage les travaux de WAGER *et al.* ⁽⁶¹⁾ sur la passivation de InSb par dépôt de SiO_2 .

Les semi-conducteurs III-V ternaires ou quaternaires font l'objet actuellement d'une intense activité de recherche en micro-électronique car ils permettent d'obtenir des vitesses de saturation électronique beaucoup plus grandes que les III-V binaires. Cependant comment stabiliser leur surface sachant que le problème devient plus complexe à cause du nombre croissant d'éléments en présence?

Le développement de dispositifs à base de semi-conducteurs III-V ternaires ou quaternaires est certainement très lié au développement des techniques de croissance épitaxiale (MBE) appelée encore épitaxie sous jets moléculaires EJM, ou encore à l'épitaxie en phase vapeur à partir d'organométalliques EPVOM. Récemment on a introduit une technique qui permet un couplage des deux précédentes : l'épitaxie sous jets moléculaires d'hydrures et d'organométalliques EJMOM. Cette voie permet l'élaboration de

matériaux de qualité dont la densité de dopants peut varier dans une grande gamme⁽⁶⁷⁾.

A notre connaissance, InGaAs est le matériau le plus en vue pour une application FET. Cependant le point faible de ce matériau est la dérive électrique des dispositifs réalisés. Les techniques PECVD ou plasma sont utilisées de préférence pour la passivation de ce matériau. Un dépôt de Si_3N_4 en PECVD sur InGaAs déposé lui même sur InP a été récemment rapporté⁽⁶⁸⁾ où le substrat est désoxydé par une solution HF. Ce procédé ne donne pas une satisfaction complète à cause de la dérive observée sur les MISFET réalisés. D'autres techniques ont été publiées, notamment la passivation par silicium amorphe (a-Si:H)⁽⁶⁹⁾, dépôt de Al_2O_3 , SiO_2 , SiO , ou Si_3N_4 en PECVD ou en pulvérisation⁽⁷⁰⁾. Les champs de claquage ainsi obtenus peuvent être supérieurs à 10^6 V/cm, avec une bonne résistivité de l'ordre de 10^{12} $\Omega\cdot\text{cm}$ (voire très grande 10^{16} $\Omega\cdot\text{cm}$ pour Al_2O_3).

L'utilisation des plasmas multipolaires est encore une alternative très intéressante. Ainsi, des MISFET à canal N fonctionnant en mode désertion et enrichissement ont été fabriqués^(71, 72) avec succès sur des couches épitaxiales de GaInAs en utilisant un plasma multipolaire d'hydrogène pour le retrait de l'oxyde natif et pour le dépôt de Si_3N_4 . Les transconductances des transistors MISFET obtenus sont respectivement 140 et 150 mS/mm pour un fonctionnement en désertion ou en enrichissement. Par ailleurs, aucune dérive n'a été observée après 10^5 s de d'utilisation.

Les procédés PECVD que nous venons de présenter ne sont pas encore tout à fait satisfaisants et nécessitent des améliorations. Les plasmas multipolaires semblent être une voie prometteuse pour parvenir à réaliser des dispositifs performants.

2.3 Récapitulation des différentes techniques de passivation de l'InP

Le tour d'horizon relativement rapide des méthodes de passivation de l'InP que nous venons de présenter est assez représentatif de l'intense activité de recherche sur le sujet, durant ces dix dernières années (voir le tableau 2.1). On assiste à une grande dispersion des résultats en fonction des procédés de préparation des surfaces et de dépôt des isolants, par exemple pour les densités d'états d'interface (voir figure 2.11). Cela est lié aux défauts présents à l'interface isolant/InP ou dans le volume du matériau suite au procédé de fabrication.

Plusieurs modèles ont été proposés pour identifier la nature et la position des défauts présents à l'interface métal/semi-conducteur et isolant/semi-conducteur (voir par exemple la référence 23 pour un aperçu bibliographique plus détaillé).

Les modèles communément utilisés, même s'ils ne donnent pas entière satisfaction, sont ceux de SPICER^(73, 74) et HASEGAWA^(75, 76).

Les méthodes d'oxydation par plasma RF sont très largement représentées et donnent de bons résultats même si ceux-ci ne sont pas souvent très reproductibles.

L'utilisation d'un plasma multipolaire d'oxygène est une nouvelle méthode pour la passivation de l'InP qui devrait conduire après optimisation complète du procédé à la réalisation de dispositifs MESFET performants.

Les techniques de dépôt d'isolants comme InP_xO_y , SiO_2 , Si_3N_4 , et Al_2O_3 , peuvent permettre d'obtenir des transistors MISFET performants à condition d'utiliser des procédés "doux", à savoir les techniques LPECVD, PECVD ou UVCVD, accompagnés d'une procédure de préparation des surfaces et du recuit des dépôts optimisée.

Les techniques chimiques d'oxydation ou de fluoration sont à leur tour une alternative intéressante.

Les techniques de nitruration CVD permettent d'obtenir des dispositifs MIS performants.

L'utilisation des plasmas multipolaires pour la désoxydation des surfaces, par plasma d'hydrogène, et, comme source d'espèces actives, permettant la fabrication à basse température de nitrure de phosphore, qui stabilise la surface de l'InP, sans l'endommager avant le dépôt d'un film protecteur de Si_3N_4 , est une solution intéressante car elle associe les avantages de la technologie plasma en ultra-vide et les bonnes propriétés électroniques des nitrures de phosphore.

Ainsi, pour le moment, ces différentes méthodes concurrentes apportent chacune une solution partielle à la passivation de l'InP. La solution que nous proposons consiste à désoxyder la surface par un traitement à l'hydrogène plasma ou atomique, puis d'une oxydation en plasma multipolaire afin d'augmenter la hauteur de barrière équivalente du contact Schottky dans le cadre d'une technologie MESFET InP. Les traitements par plasma d'azote après oxydation semblent une possibilité intéressante pour améliorer la qualité des dispositifs. L'optimisation des différents traitements devrait faire de cette nouvelle technologie un bon candidat pour une application industrielle.

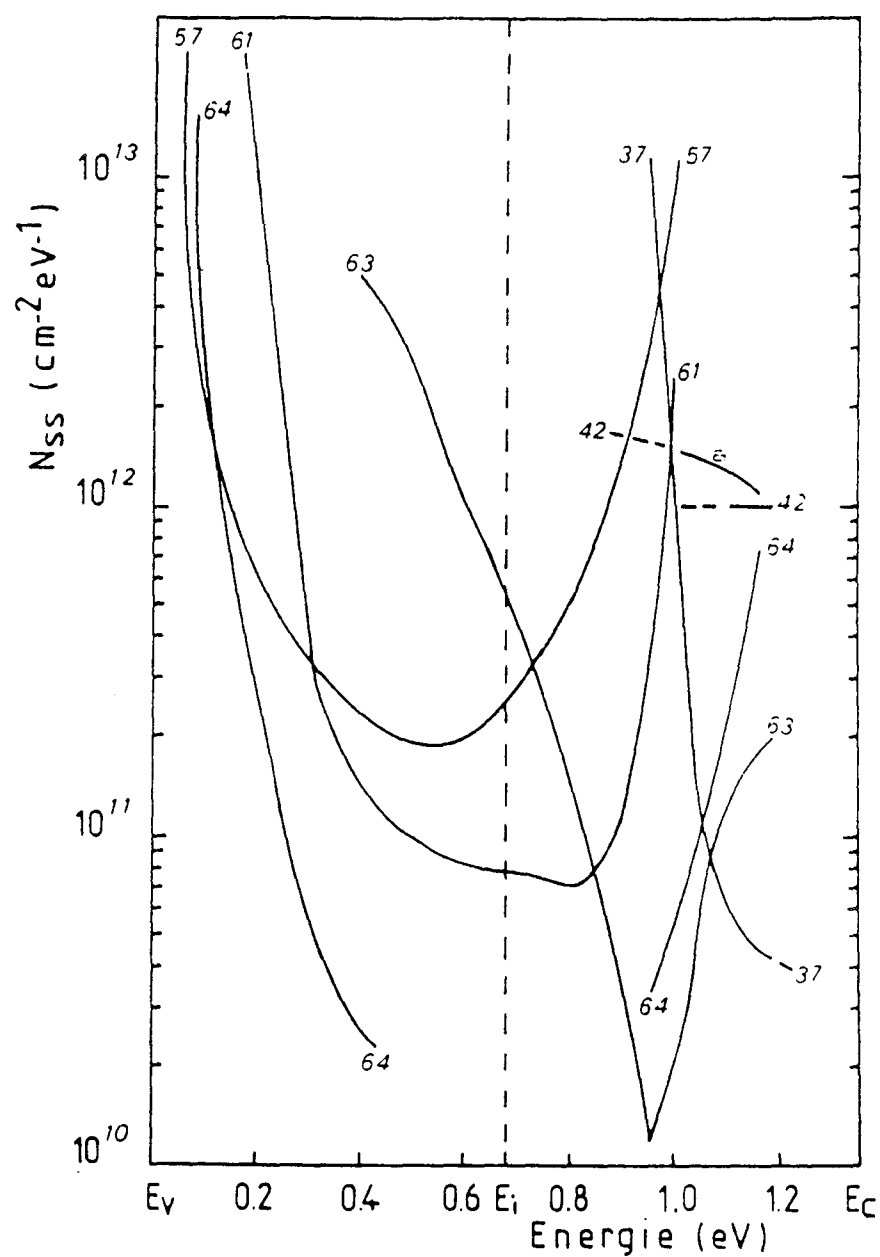


Figure 2.11: Répartition de la densité d'états d'interface dans la bande interdite de différentes structures MIS où l'isolant est fabriqué par un des procédés utilisés ces dix dernières années. Les numéros sur chaque courbe correspondent à la bibliographie de la référence 23, chapitre 2.

Auteur ou labo	référence	Pré-traitement de surface	Nature de l'isolant
BOHER (LEP)	1, 13, 14, 15	Désoxydation par plasma mult. H ₂	Si ₃ N ₄
KANAZAWA	17	H ₂ O ₂ (1)-H ₂ SO ₄ (8)-H ₂ O(1)	oxyde plasma RF
RAVELET LEPLEY	20, 21, 22, 23	HCl(1)-H ₂ O(4)	oxyde mono et bicouche plasma RF
NOH	24	–	FEP plasma RF
AL REFAIE	27, 28	HCl(1)-H ₂ O(4)	oxyde plasma DC
BELMAHI	32, 33, 34, 35	HCl(1)-H ₂ O(4) +H _{atom} ou H _{plas}	oxyde plasma multipolaire
VIKTOROVITCH (ECL)	2, 36, 37, 38, 39, 40	HF dilué	In(PO ₃) ₃ par anodisation chimique
WAGER	41	-	oxyde thermique
MARCHAND	48	-	PON CVD
JEONG	10	PCl ₃	P _x N CVD
CHANG	51	-	InP _x O _y LPECVD TEI+PH ₃
GENDRY	52, 53, 54, 55	-	Sulfure en plasma HF de H ₂ S
BLANCHET	57, 58	-	Al ₂ O ₃ canon e ⁻
MENIGAUX	60	-	Si ₃ N ₄ PECVD
WILMSEN	61	-	SiO ₂ PECVD
KULISCH	8	-	SiO ₂ PECVD
PANDE	30	-	SiO ₂ PECVD
POST	46	-	SiO ₂ UVCVD
BARRIERE	65	-	fluoruration chimique
BATH	47	-	BN PECVD

Tableau 2.1: résumé de quelques procédés de passivation de l'InP rencontrés dans la littérature.

Bibliographie

- 1 BOHER P., SCHNEIDER J., RENAUD M., LANDESMAN J.P., *Le Vide les Couches Minces*, 214 (1988), 207.
- 2 VIKTOROVITCH P., *Le Vide les Couches Minces*, Suppl. 226 (1985), 213.
- 3 SCAVENNEC A., *J. Phys., Coll C4*, Suppl 9 (1988), 115.
- 4 DAUTREMONT-SMITH W.C., Mc COY R.J., *ATT Techn. J.*, (1989), 64.
- 5 ARMAND M., BUI D.V., CHEVRIER J., LINH N.T., *Electron. Lett.*, 19(1983), 433.
- 6 GROVALET F., *Electronique Hebdo*, 138 (1990), 1.
- 7 KASAHARA K., HAYASHI J., MAKITA K., TAGUCHI K., SUZUKI A., NOMURA H., MATUSHITA S., *Electron. Lett.*, 20 (1984), 314.
- 8 KULISCH W., ROMBACH H., KASSING R., *Appl. Surf. Sci.* 30 (1987), 89.
- 9 CHANG H.L., MEINERS L.G., SA C.J., *Appl. Phys. Lett.*, 47 (1985), 272.
- 10 JEONG Y.H., TAKAGI S., ARAI F., SUGANO T., *J. Appl. Phys.*, 62 (1987), 2370.
- 11 PROTIN A., *Rapport de DEA, Université de NANCY I* (1989).
- 12 FRIEDEL P., *Thèse de doctorat d'état, Université de PARIS SUD*, (1987).
- 13 BOHER P., PASQUALINI F., SCHNEIDER J., HILY Y., *Le Vide les Couches Minces*, Suppl 237 (1987), 120.
- 14 BOHER P., RENAUD M., LOPEZ-VILLEGAS J.M., SCHNEIDER J., CHANE J.P., *Appl. Surf. Sci.*, 30 (1987), 100.
- 15 BOHER P., *Congrès annuel de la Société Française de Physique, Lyon, France* (1989).
- 16 SCHWARTZ G.P., SUNDER N.A., GRIFITHS J.E., *J. Electrochem. Soc : Solid State Science and Techn.*, 129 (1982), 1361.
- 17 KANAZAWA K., MATSUNAMI H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981), L211.
- 18 HIRAYAMA I., PARK H.M., KOSHIGA F., SUGANO T., *Appl. Phys. Lett.*, 40 (1982), 712.
- 19 FUYUKI T., MORIOCHI S., MATSUNAMI H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 (1983), 1574.

- 20 MICHEL M., LEPLEY B., BOUCHIKHI B., RAVELET S., *Rev. Phys. Appl.*, 18 (1983), 745.
- 21 L.E.P.I., Rapport de fin de contrat CNET (convention N° 82 35 010) (1984).
- 22 BOUCHIKHI B., MICHEL C., RAVELET S., LEPLEY B., *Phys. Stat. Sol (a)*, 101 (1987), 173.
- 23 BOUCHIKHI B., Thèse de doctorat d'état, Université de Nancy I. (1988).
- 24 NOH S.K., CRISMAN E.E., STILES P.J., *J. Mat.Sc. Lett* 8 (1989), 10.
- 25 IMAI Y., ISHIBASHI T., IDA M., *J. Electrochem. Soc. Solid State and Technol.* 129 (1982), 221.
- 26 AL. REFAIE S.N., CARROL J.E., *IEE PROC.* 128 Pt.I, (1981), 207.
- 27 AL. REFAIE S.N., *Appl. Phys. A* 48, (1989), 75.
- 28 AL. REFAIE S.N., *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), 273.
- 29 KAWAKAMI T., OKAMURA M., *Electron. Lett.* 15, (1979), 502.
- 30 PANDE K.P., GUTIEREZ D., *Appl. Phys. Lett* 46 (1985), 416.
- 31 GOURRIER S., MIRCEA A., BACAL M., *Thin Solid Films*, 65, (1980), 315.
- 32 BELMAHI M., *Rev. Phys. Appl.* 24, (1989), 369.
- 33 BELMAHI M., OUENNOUGH Z., HEURAUX S., REMY M., LEPLEY B., RAVELET S., CUSSENOT J.R., *Le Vide les Couches Minces*, Suppl 246, (1989), 186.
- 34 BELMAHI M., HEURAUX S., SIMON C., REMY M., LEPLEY B., EL BOUABDELLATI M., OUENNOUGH Z., MAS P., *Le Vide les Couches Minces*, 251, (1990), 76.
- 35 LEPLEY B., EL BOUABDELLATI M., BELMAHI M., REMY M., CUSSENOT J.R., OUENNOUGH Z., EASWARAKHANTHAN T., RAVELET S., (Soumis à *J. Electrochem. Soc.*)
- 36 HOLLINGER G., JOSEPH J., ROBACH Y., BERGIGNAT E., COMMERE B., VIKTOROVITCH P., FROMENT M., *J. Vac. Sci. Technol.B*, 5 (1987), 1108.
- 37 JOSEPH J., ROBACH Y., MAHDJOUB A., HOLLINGER G., BERGIGNAT E., FERRET P., PITAVALL M., *Le Vide les Couches Minces*, 241 (1988), 217.
- 38 JOSEPH J., MAHDJOUB A., ROBACH Y., *Rev Phys. Appl.* 24 (1989), 189.

- 39 ROBACH Y., JOSEPH J., BERGIGNAT E., HOLLINGER G., J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 2957.
- 40 BESLAND M.P., JOSEPH J., LOUIS P., ROBACH Y., GENDRY G., HOLLINGER G., VIKTOROVITCH P., Le Vide les Couches Minces, 251 (1990), 74.
- 41 WAGER J.F., WILMSEN C.W., J. Appl. Phys., 51 (1980), 812.
- 42 STANNARD J., J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979), 1508.
- 43 YAMAGUCHI M., J. Appl. Phys. 52 (1981), 4885.
- 44 HOLLINGER G., ESTRADA C., DURAND D., GENDRY M., J. Micros. Spectrosc. Electron., 13 (1988), 31.
- 45 BERGIGNAT E., HOLLINGER G., ROBACH Y., Surf. Sci. 189/190 (1987), 353.
- 46 POST G., DIMITRIOU P., FALCOU A., DUHAMEL N., MERMAN G., J. Phys., Coll C4, Suppl 9 (1988), 223.
- 47 BATH A., VAN DER PUT P.J., SCHOONMAN J., LEPLEY B., Appl. Surf. Sci., 39, (1989), 135.
- 48 MARCHAND R., BOUKBIR L., FALCHIER P., LAURENT Y., BONNAUD O., ROULT H., FAVENNEC P.N., Le Vide les Couches Minces, 241, (1988), 239.
- 49 QUAN D.T., HBIB H., MEINNEL J., BONNAUD O., FALCHIER P., MARCHAND R., QUEMERAIS A., Le Vide les Couches Minces, 241, (1988), 231.
- 50 QUAN D.T., LE BLOA A., HBIB H., BONNAUD O., MEINNEL J., QUEMERAIS A., MARCHAND R., Rev., Phys., Appl. 24, (1989), 545.
- 51 CHANG H.L., MEINERS L.G., SA C.J., Appl. Phys. Lett. 48 (1986), 375.
- 52 GENDRY M., DURAND J., COT L., Le Vide les Couches Minces, Suppl 237 (1987), 195.
- 53 GENDRY M., DURAND J., COT L., Thin Solid Films, 149 (1987), 313.
- 54 GENDRY M., DURAND J., Ann. Chim. Fr 12 (1987), 97.
- 55 KLOPFENSTEIN, BASTIDE G., ROUZEYRE M., GENDRY M., DURAND J., J., Appl. Phys. 63 (1988), 150.
- 56 WILMSEN C.W., GEIB K.M., SHIN J., LYER R., LILLE D.L., J. Vac. Sci. Technol. B, 7 (1989), 851.

- 57 CHOUJAA A., KUMAR S.N., BLANCHET R., VIKTOROVITCH P., Appl. Phys. Lett. 51 (1987), 1548.
- 58 GENDRY M., BLANCHET R., HOLLINGER G., SANTINELLI C., SKHEYTA R., VIKTOROVITCH P., Le Vide les Couches Minces 251 (1990), 68.
- 59 STRABONI A., VUILLERMOZ B., BERENGUER M., L'écho des Recherches, 140 (1990), 33.
- 60 MENIGAUX L., SANSONETTI P., Le Vide les Couches Minces, Suppl 226 (1985), 226.
- 61 WAGER J.F., WILMSEN C.M., J. Appl. Phys. 53 (1982), 5789.
- 62 PAGNOD-ROSSIAUX P., Thèse de l'Université PARIS SUD, (1990).
- 63 FOUTAIN G.G., HATTANGADY S.V., VIKTAVAGE D.G., RUDDER R.A., MARKUNAS R.J., Electron. Lett. 24 (1988), 1134.
- 64 HASEGAWA F., TAKAHASHI T., KUBO K., OHNARI S., MANNICHI N., ARAI T., Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987), L1448.
- 65 BARRIERE A.S., CHAOUKI A., COUTURIER G., SEGUELONS T., SRIBI C., ALNOT P., Rev. Phys. Appl. 23 (1988), 63.
- 66 HOLLINGER G., BLANCHET R., GENDRY M., SANTINELLI C., VIKTOROVITCH P., Le Vide les Couches Minces 241 (1988), 227.
- 67 GARCIA J.C., MAUREL P., BOVE P., Le Vide les Couches Minces 251(1990), 89.
- 68 ERMAN M., RENAUD M., GOURRIER S., Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987), 1891.
- 69 BELKOUCH S., VALENTIN F., DENEUVILLE A., Le Vide les Couches Minces 241, (1988), 249.
- 70 UNTERBORSCH G., BACH H.G., SCHMITT F., SCHMIDT R., SCHLAAK W., Appl. Surf. Sci., 30 (1987), 76.
- 71 RENAUD M., BOHER P., SCHNEIDER J., BARRIER J., SCHMITZ D., HEYEN M., JURGENSEN H., J. Phys., Coll C4, Suppl 9 (1988), 209.
- 72 BARRIER J., RENAUD M., BOHER P., SCHNEIDER J., J. Phys., Coll C4, Suppl 9 (1988), 227.
- 73 SPICER W.E., CHYE P.W., SKETH P., SU C.Y., J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979), 1422.
- 74 SPICER W.E., LINDAU I., SKETH P., SU C.Y., J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980), 1019.

- 75 HASEGAWA H., SAWADA T., J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979), 1422.
- 76 HASEGAWA H., SAWADA T., IEEE Trans. Electron. Devices, 17 (1980), 1055.

Chapitre 3

Les plasmas de traitement de surface

3.1 Généralités

3.1.1 Equation plasma

Les plasmas multipolaires de différents gaz, que nous avons utilisés, sont constitués chacun de différentes espèces et nous pouvons définir une fonction de distribution pour chacune d'elles. Dans le cas qui nous intéresse, les pressions varient de 10^{-5} mbar à 10^{-3} mbar, et nous sommes amenés à ne considérer que les collisions e^- /neutres ou e^- /ions, les particules lourdes étant supposées immobiles par rapport aux électrons.

On appelle $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ la fonction de distribution liée aux électrons, l'équation de Boltzmann s'écrit alors:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\sum \mathbf{F}}{m_e} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (3.1)$$

$\mathbf{F}$: représente la force qui s'exerce sur les particules.

m_e : représente la masse de l'électron.

$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$ représente le terme collisionnel.

Cette équation peut être simplifiée compte tenu des conditions de fonctionnement. Le libre parcours moyen des électrons étant grand devant les dimensions du réacteur, le confinement magnétique permettant au plasma d'être homogène dans un grand volume et sans champ magnétique dès qu'on s'éloigne suffisamment du multipole (3 à 4 cm), nous pouvons alors négliger le terme de diffusion $\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}$.

D'autre part, les variations du potentiel plasma sont très faibles dans le volume mis à part à proximité des parois (à environ 2 à 3 cm des parois), où l'effet du multipole commence à se faire sentir. De ce fait, il n'y a pas de variation de champ électrique local puisqu'il n'y a pas de gradient de V_p .

Le terme $\frac{\sum \mathbf{F}}{m_e} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}$ est donc négligeable.

L'équation de Boltzmann se réduit alors à:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (3.2)$$

Pour récapituler, nous utilisons des décharges en régime collisionnel régies principalement par les électrons dont le comportement est donné par l'équation

précédente. Pour résoudre cette équation, il faut d'abord expliciter le terme $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$, puis se donner un modèle permettant la résolution numérique.

Un travail très intéressant a été réalisé dans ce sens au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'université de Paris-Sud par JACQUIN⁽¹⁾ dans le cadre de l'étude des plasmas multipolaires d'hydrogène utilisés pour la désoxydation de GaAs.

Un important travail a été entrepris dans le même laboratoire par le groupe "oxygène" sur le diagnostic et la modélisation des décharges continues et micro-ondes (2, 3, 4, et 5) de ce gaz. Ainsi il a été montré que par la mise en oeuvre d'un modèle cinétique prenant en compte les processus prépondérants de création et de perte, on peut prédire l'évolution des concentrations des espèces neutres actives en fonction du courant de décharge et du champ électrique réduit. Le diagnostic de ces décharges est réalisé par spectroscopie d'absorption V.U.V et permet d'obtenir les concentrations des atomes, des molécules métastables $\text{O}_2(a^1\Delta)$ et d'ozone.

3.1.2 Les différents types de plasma

Différents types de décharges plasma sont utilisées pour l'étude fondamentale et pour le traitement des matériaux. B. CHAPMAN⁽⁶⁾ a écrit un excellent ouvrage en physique des plasmas appliquée au traitement des matériaux. Nous allons brièvement rappeler les principaux types de décharge existant afin de situer les plasmas multipolaires.

On distingue principalement trois types de décharge : les décharges continues à cathode chaude ou refroidie et les décharges à courant alternatif (voir le chapitre 1 de la référence 7 pour un aperçu plus détaillé).

3.1.2.1 Les décharges continues à cathode refroidie

Dans les décharges continues à cathode refroidie, la tension d'amorçage doit être plus grande que la tension d'entretien de la décharge.

Deux régions sont nécessaires pour le maintien de la décharge: la lueur cathodique (LC) et la lueur négative (LN). Il existe d'autres régions comme l'espace sombre de Faraday (ESF) et la colonne positive (CP) qui sont communément utilisées en anodisation.

La distributions en énergie des différentes espèces présentes dans la décharge dépend fortement de la région où le traitement est réalisé.

3.1.2.2 Les décharges continues à cathode chaude

Dans les décharges continues à cathode chaude, l'émission électronique est assurée par chauffage ohmique d'une surface émissive (généralement du tungstène ou du tantale). Le courant émis est donné par la loi de Richardson:

$$J_e^{\text{th}} = A T^2 \exp \left(- \frac{\Phi}{kT} \right) \quad (3.3)$$

où T est la température de la surface émissive, Φ le travail de sortie du métal et A une constante.

Les réacteurs où la décharge est amorcée à l'aide d'une cathode émissive, peuvent fonctionner à plus basse pression (typiquement de 10^{-5} à 10^{-3} mbar) par rapport aux réacteurs plasma continu à cathode froide (de 10^{-3} à 10 mbar). La densité électronique peut être accrue par l'utilisation d'un confinement magnétique tel que la configuration multipolaire introduite par R. LIMPAECHER⁽⁸⁾ en 1973. Celle-ci présente de nombreux avantages, à savoir qu'il s'agit d'une source très flexible pouvant fonctionner dans une large gamme de pression, permettant d'obtenir des plasmas froids homogènes et sans champ magnétique dans un grand volume. Ces applications sont de plus en plus nombreuses dans les procédés de dépôt et de gravure.

Les taux d'ionisation généralement observés dans de telles décharges⁽⁹⁾ sont de l'ordre de 10^{-4} .

L'inconvénient d'une telle source est la pollution par la cathode dont la durée de vie est limitée dans les gaz corrosifs. Dans l'oxygène, la dégradation des filaments au bout de quelques heures peut entraîner des instabilités plasma qui peuvent être compensées par la modification de la tension de chauffage du filament V_f et du courant de décharge^(10, 11). Nous avons parfois été amené à le faire lors de l'oxydation de certains échantillons.

3.1.2.3 Les décharges en courant alternatif

Ces décharges ont été introduites pour éviter les courants d'émission très forts qui sont nécessaires pour le maintien des décharges continues. Pour cela, on inverse périodiquement le signe de la tension appliquée à la cathode de manière à augmenter le nombre de collisions par électron en les maintenant dans la décharge. Pour ces décharges on distingue quatre paramètres importants: la fréquence d'excitation ν , la fréquence de collision inélastique e^- /neutre ν_e , le libre parcours moyen λ_e et les dimensions du réacteur que nous représentons par L .

Trois cas sont particulièrement importants:

$\alpha) \lambda_e < L$ et $\nu < \nu_e$ (ν de l'ordre de 1 à 100 KHz)

Il s'agit des décharges hautes fréquences où le nombre de collisions e^- /neutre est important avant que l'électron ne rencontre les parois du réacteur.

Dans le chapitre 2 nous avons présenté une technique de passivation de l'InP par plasma de H_2S à 35 KHz qui rentre dans cette catégorie.

$\beta) \lambda_e < L$ et $\nu > \nu_e$ (ν de l'ordre de 1 MHz)

Il s'agit des décharges radiofréquences RF. Le contact entre les électrodes et le plasma n'est plus nécessaire et on peut utiliser soit un couplage capacitif ou inductif. Commercialement, le couplage capacitif interne ou externe est le plus répandu. En général, ces réacteurs fonctionnent à la fréquence autorisée de 13,56 MHz.

Dans le chapitre 2 nous avons présenté les résultats obtenus par plusieurs équipes qui utilisent les plasmas RF pour l'oxydation de l'InP. L'inconvénient majeur de telles décharges est de contenir des électrons énergétiques (T_e varie de 2 à 40 eV); par ailleurs les surfaces fragiles peuvent subir des dommages importants suite au bombardement des ions qui sont accélérés dans le champ électrique important de la gaine qui se forme autour de l'échantillon.

$\gamma) \lambda_e \approx L$ et $\nu > \nu_e$ ($\nu \geq 1$ GHz)

Ce sont les caractéristiques des décharges micro-ondes. Dans ce cas, des ondes stationnaires apparaissent dans la cavité résonnante constituée par le réacteur.

Généralement, les décharges micro-ondes sont amorcées à haute pression (pratiquement 1 mbar) ce qui peut engendrer des densités et températures électroniques élevées.

Ces dernières années ont vu un grand développement des micro-ondes en recherche, en confort (fours domestiques)... Ceci a amené une équipe américaine à réaliser une cavité résonnante à 2,45 GHz à partir des composants d'un four portable domestique⁽¹²⁾. Avec un montage électronique adéquat, cette source fonctionne de 0 à 600 W et son prix de revient en 1985 était en dessous de 900 dollars.

Une autre variante sont les plasmas multipolaires à excitation micro-onde. Ces réacteurs ont été étudiés par le LPMI de Grenoble pour des applications en

gravure et en dépôt^(13, 14). Ils présentent l'avantage d'un contrôle indépendant et précis des paramètres du procédé⁽¹³⁾. Plus récemment, la même équipe a mis au point un réacteur plasma multipolaire à excitation micro-onde répartie⁽¹⁴⁾ dont le principe est basé sur l'utilisation de plusieurs antennes linéaires fonctionnant à 2,45 GHz, disposées parallèlement aux aimants permanents de la cage multipolaire à une distance permettant d'avoir le champ magnétique correspondant à la fréquence cyclotronique électronique pour amorcer la décharge. Ils ont ainsi obtenu des plasmas denses (n_e de l'ordre de 10^{11}cm^{-3} pour une pression de gaz de 10^{-3} mbar) et froids (T_e de l'ordre de 3 eV) avec tous les avantages d'un plasma multipolaire classique excité par une cathode chaude, à savoir homogénéité et isotropie du plasma dans un grand volume sans électrons primaires et sans haute énergie, tout en éliminant la pollution due aux filaments. L'utilisation de ces décharges en gravure devrait permettre la production de structures inférieures à $0,5\text{ }\mu\text{m}$, ce qui ne peut être réalisé par aucun des procédés RF conventionnels⁽¹⁵⁾. Ces résultats sont suffisants pour envisager l'utilisation de tels réacteurs en traitement de surface d'une manière industrielle, pour différentes applications telles que la gravure, le nettoyage des surfaces, le dépôt ou encore l'épithaxie.

3.2 Les processus d'oxydation en milieu plasma

3.2.1 Introduction

Les transformations chimiques faisant intervenir un gaz et un solide peuvent être largement améliorées voire modifiées en changeant la phase gazeuse par un plasma. Pour cette raison, le domaine d'utilisation des plasmas ne cesse de s'agrandir, ce qui permet en plus d'obtenir des matériaux tout à fait nouveaux.

En effet, dans un plasma, les électrons libres gagnent de l'énergie provenant de la source d'excitation et perdent celle-ci par collisions électron-neutre ou électron-ion. Cela permet alors de créer des espèces excitées, des espèces métastables, des radicaux libres ou des ions dans des états fondamentaux ou excités. En général, sur la surface d'un solide exposée à un plasma d'oxygène se forme un oxyde dont l'épaisseur peut croître ou non en fonction des paramètres plasmas, des concentrations des différentes espèces présentes dans la phase gazeuse, et de la volatilité des éléments constituant la surface du solide. Ce dernier aspect est très utilisé dans les plasmas de gravure de semi-conducteurs où on utilise généralement des réacteurs plasma RF conventionnels fonctionnant à 13,56 MHz (de type réacteur GIR: gravure ionique réactive).

Une nouvelle génération de réacteurs commence à occuper une bonne place du marché; il s'agit des réacteurs plasma multipolaire micro-onde.

L'interaction entre un plasma d'oxygène et une surface au potentiel flottant V_F (c'est à dire isolée électriquement des électrodes) est communément appelée oxydation plasma. Dans ce cas, la diffusion dans le solide d'espèces ionisées en provenance du plasma intervient peu et on observe généralement des oxydes de faible épaisseur, typiquement 10 nm.

Par contre, en anodisation plasma (c'est à dire lorsque la surface du solide est polarisée positivement par rapport à V_P), on observe en général des grandes vitesses de croissance et on peut obtenir des oxydes épais dont l'épaisseur peut atteindre 1 μm . Cela montre que les ions du plasma contribuent au processus de transport à travers l'oxyde. Une autre possibilité d'explication complémentaire provient des réactions d'interface.

En général, dans le traitement des matériaux par plasma, on utilise des plasma froids hors équilibre: $T_e \gg T_i \gg T_g$ avec $T_g \approx 350^\circ\text{K}$. Ceci évite de porter le matériau à haute température, comme c'est souvent le cas en oxydation thermique, et prévient son éventuelle dégradation entre autres par défaut de stoechiométrie, ce que l'on observe généralement sur les III-V où l'élément V est très volatil.

3.2.2 La formation d'un plasma d'oxygène

Les espèces constituant un plasma d'oxygène sont très nombreuses. On distingue outre les électrons, les particules suivantes^(16, 17):

- les neutres: O, O₂ et O₃.
- les ions négatifs: O⁻, O₂⁻, O₃⁻ et O₄⁻.
- les ions positifs: O⁺, O₂⁺, O₃⁺ et O₄⁺.

Toutes ces espèces ont de nombreux états électroniques excités dont certains sont métastables.

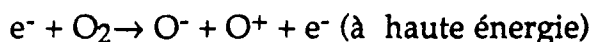
La cinétique d'un plasma d'oxygène pur ne comportant qu'un élément est donc paradoxalement une physico-chimie déjà très complexe et qu'il est difficile de comprendre théoriquement et expérimentalement. Elle l'est encore d'avantage lorsque nous voulons tenir compte des différentes impuretés qui peuvent être présentes dans la décharge.

Afin de montrer la complexité la physico-chimie des différentes espèces contenues dans un plasma d'oxygène, nous avons présenté sur la figure 3.1 les courbes d'énergie potentielle pour O₂, O₂⁻ et O₂⁺.

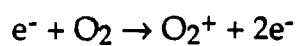
Dans le cas qui nous intéresse, on utilise des plasmas froids, basse pression. Ceux-ci sont gouvernés par les collisions élastiques et inélastiques entre les électrons et les molécules O_2 . Sur la figure 3.2, on représente les sections efficaces élastiques et inélastiques des électrons dans l'oxygène pour trois processus importants:

a) la formation de l'oxygène singulet $O_2(a^1\Delta)$ espèce métastable dont la durée de vie peut atteindre plusieurs millisecondes et qui participe à de très nombreuses réactions dans les plasmas d'oxygène⁽¹⁶⁾.

b) la formation des ions négatifs par attachement dissociatif. Deux réactions principales interviennent:

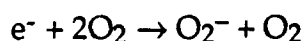


c) l'ionisation directe:



Le seuil d'énergie pour amorcer cette réaction est 12 eV et représente l'énergie cinétique minimale des électrons libres pour former le plasma.

Les ions négatifs O_2^- peuvent être créés par attachement direct faisant intervenir un électron et deux molécules d'oxygène:



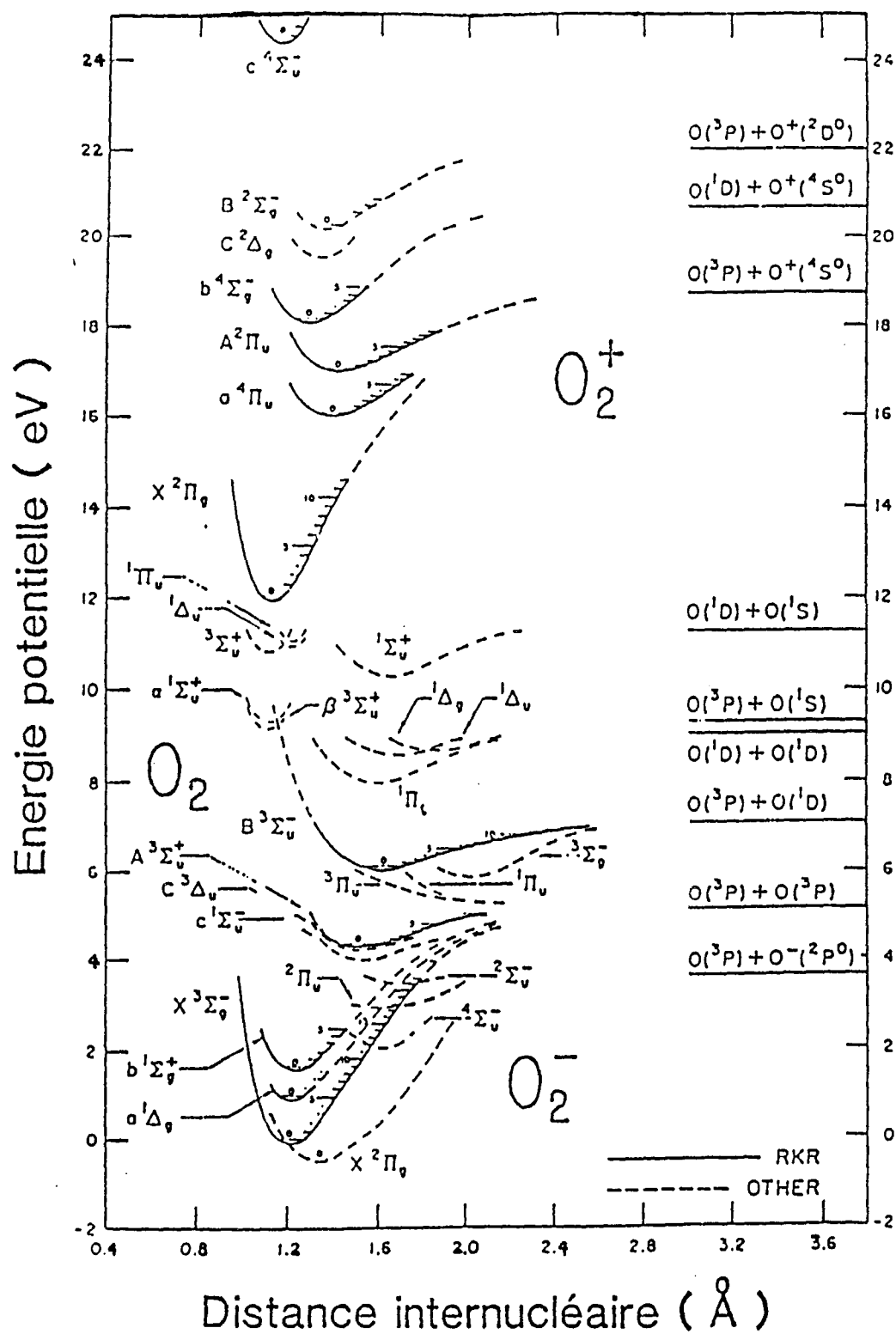


Figure 3.1 Courbes d'énergie potentielle pour O_2 , O_2^- , et O_2^+ (d'après la référence 16).

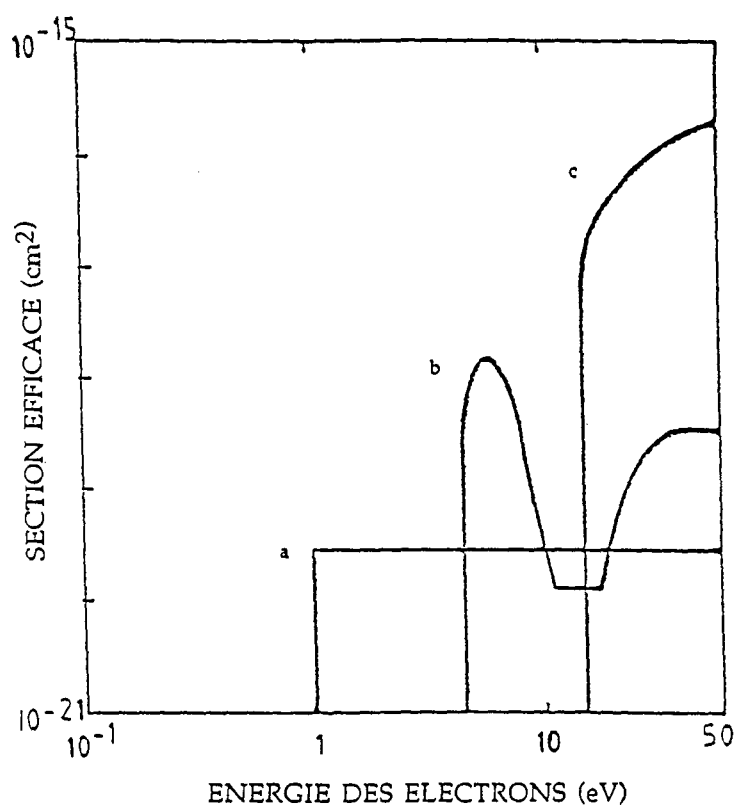
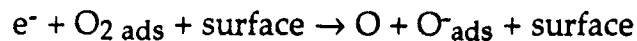


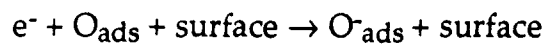
Figure 3.2: Sections efficaces de collisions élastiques et inélastiques électron-oxygène pour trois processus: (a) formation du singulet $\text{O}_2(a^1\Delta)$, (b) formation des ions négatifs par attachement dissociatif, (c) ionisation directe (d'après la référence 10).

3.2.3 Les processus physiques de l'oxydation plasma

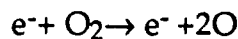
Les différents modèles (18, 19, 20, 21) qui ont été développés depuis les premiers essais d'oxydation de Si, GaAs et certains métaux en plasma s'accordent sur certains points: les ions oxygène du plasma ne sont qu'en partie responsables de l'oxydation alors que ceux formés à la surface du matériau à traiter le sont plus. Ils seraient formés par attachement dissociatif des molécules d'oxygène adsorbées. Les réactions suivantes décrivent leur formation⁽¹⁰⁾.



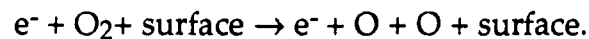
et



Les atomes d'oxygène peuvent provenir du plasma par les mécanismes suivants:



ou encore être créés à la surface par dissociation électronique stimulée:



Ainsi apparaît l'importance de la densité électronique et la distribution énergétique des électrons au niveau de l'oxydation. Récemment, on a montré en étudiant l'anodisation de Si à travers la zircone stabilisée à la chaux (22, 23) en plasma RF et multipolaire d'oxygène que l'oxydation est réalisée par deux processus complémentaires: migration des ions oxygène dans l'oxyde et mouvement simultané des cations du substrat et des anions oxygène. Cela est démontré par l'étude du transport des ions sous champ électrique élevé (10^6 à 10^7 V cm⁻¹) et par l'utilisation de traceurs isotopiques. Le rôle joué par les ions O⁻ formés dans le plasma ou à la surface du silicium lors de l'oxydation en plasma micro-ondes a été présenté récemment⁽²⁴⁾. Ainsi il apparaît que l'oxygène atomique joue un rôle secondaire devant les ions O⁻ lors de l'oxydation ou de l'anodisation plasma. Le taux d'oxydation semble affecté uniquement par la température du substrat et ne dépend pas des paramètres de la décharge comme la pression, la polarisation du substrat ou la géométrie du réacteur⁽²⁴⁾.

3.3 Les dispositifs expérimentaux utilisés

3.3.1 Les réacteurs plasma multipolaire du LPMI

Les expériences que nous avons menées ont été réalisées dans deux types de réacteurs plasmas multipolaires.

Le premier réacteur a été réalisé au laboratoire il y a plusieurs années pour l'étude fondamentale de la propagation des ondes dans les plasmas.

Nous avons récupéré cette machine et essayé de l'adapter au problème de la passivation de l'InP.

Il s'agit d'un réacteur en acier inoxydable, cylindrique de longueur 1 m et de diamètre 0,45 m (soit un de volume 0,2 m³). (voir la figure 3.3)

Le vide est réalisé à l'aide de deux groupes de pompage classiques Edwards comprenant chacun une pompe primaire de débit 10 m³/h équipée d'huile Invoil 30 non compatible avec l'oxygène et une pompe à diffusion d'huile de débit 600 l/s équipée d'huile DC 704 dont la pression de vapeur saturante est de 10⁻⁸ mbar.

Pour respecter les règles de sécurité⁽²⁵⁾ nous avons été amené à installer un balayage avec de l'azote R au niveau de l'évacuation des pompes primaires.

La mesure de la pression est assurée par une jauge Penning et une jauge Pirani. La pression résiduelle est de l'ordre de 4×10^{-7} mbar.

A l'intérieur de l'enceinte est placée une cage multipolaire constituée de seize barreaux d'aluminium à l'intérieur desquels sont placés des aimants en ferrite dont l'intensité du champ magnétique à la surface est d'environ 800 Gauss. Ces barreaux sont orientés alternativement Nord-Sud et l'ensemble de la cage peut être isolé ou non du bâti.

Les filaments sont chauffés à l'aide d'une alimentation stabilisée en tension (180A, 15V) réalisée au laboratoire, et sont portés à des températures avoisinant les 2000 °C.

L'oxygène réagit facilement avec les filaments de tungstène ou de tantale à cette température. L'impédance des filaments augmente et le courant qui les traverse diminue puisqu'on maintient une tension constante à leurs bornes. Cela entraîne une diminution de la température des filaments qui deviennent moins émissifs. Par conséquent, cela engendre des instabilités de la décharge avec parfois un passage en régime d'arc.

Les filaments sont polarisés négativement par rapport à la cage multipolaire, généralement mise à la masse. Cela est assuré par une alimentation Drusch (10 A, 1000 V) régulée en courant.

L'utilisation d'une telle alimentation permet de contrôler le courant de décharge. La tension de décharge est difficilement contrôlable car l'état des électrodes évolue pendant la décharge. Ainsi l'énergie des électrons primaires ne peut être contrôlée dans ce réacteur. En fait, la modification de la surface de l'anode constituée par la cage multipolaire en aluminium puis de la cathode qui s'oxydent facilement est le principal facteur qui rend le contrôle de la tension de décharge difficile puis progressivement impossible. Dans ce cas, on procède à un décapage de la cage par plasma d'argon ou d'hydrogène, ou encore à un nettoyage mécanique.

Les gaz sont admis à l'aide de microfuites Edwards. Le fonctionnement en régime dynamique s'est toujours fait à pression et flux sensiblement constants. Le réacteur que nous venons de décrire présente de nombreux inconvénients pour une application en micro-électronique:

- L'utilisation d'un groupe de pompage classique sans pièges à azote liquide peut être une source de pollution importante.
- La contamination par les filaments qui résulte de leur sublimation et ou de leur oxydation.
- les instabilités plasma qui résultent de la modification de l'état des électrodes pendant la décharge.
- Ce dispositif n'est pas équipé d'un sas d'introduction des échantillons, ce qui augmente les risques de pollution du réacteur par des remises à l'air successives, fragilise davantage les filaments dont la durée de vie est limitée et augmente considérablement le temps consacré aux interventions mécaniques sur le réacteur.

L'évolution de l'état des électrodes pendant la décharge est responsable de la non reproductibilité des caractéristiques de sonde des plasmas d'oxygène dans ce réacteur. Ainsi, on a observé un décalage vers les tensions négatives de plus en plus important de V_d ; V_F et V_p , tout en maintenant une différence $V_p - V_F$ relativement constante lorsque la décharge est stable.

REACTEUR PLASMA MULTIPOLAIRE

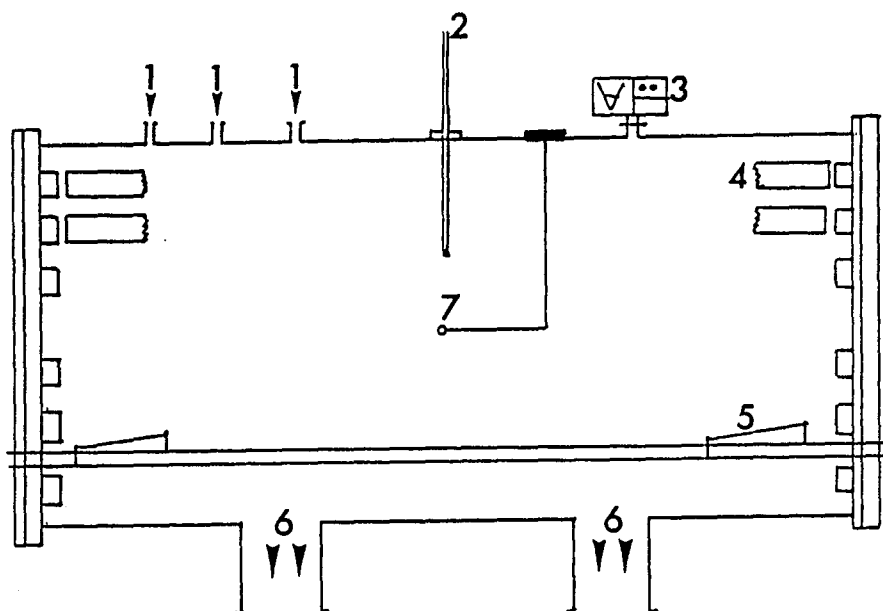
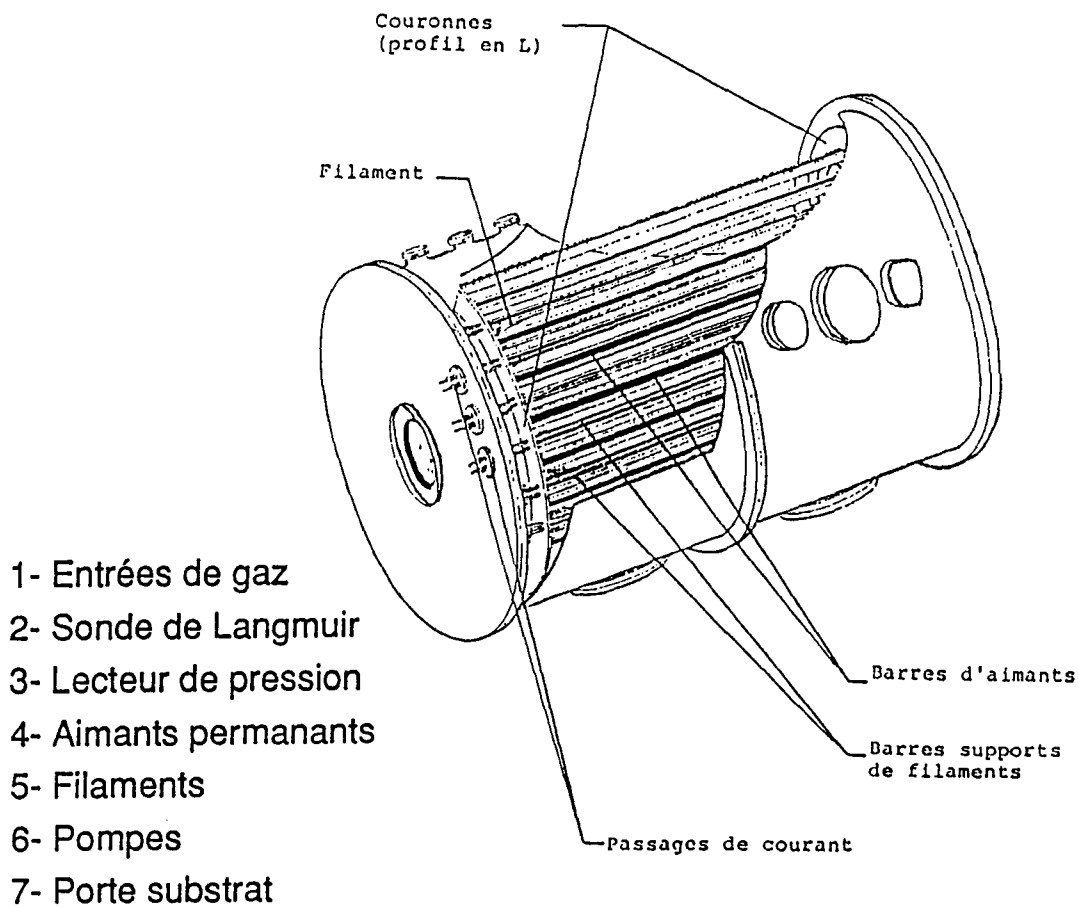


Figure 3.3: Réacteur plasma multipolaire utilisé pour la passivation de l'InP.

Les différents problèmes rencontrés avec l'utilisation de ce réacteur nous ont amené à réfléchir sur la réalisation d'un réacteur plasma multipolaire peu coûteux adapté aux conditions de propreté et manipulation requises pour le traitement de l'InP, à savoir un groupe de pompage non polluant, une cage multipolaire externe, un sas d'admission du substrat isolé du réacteur, avec un porte échantillon de température contrôlable par chauffage ohmique; une bride porte filaments qui permet de changer ces derniers en 30 minutes (4 à 5 heures sur le premier réacteur). Le problème de l'évolution des électrodes sera définitivement réglé lorsqu'on utilisera une source d'excitation de type micro-ondes.

Il s'agit d'un réacteur cylindrique (voir la figure 3.4) de dimensions géométriques plus modestes ($\varnothing = 36$ cm, $L = 50$ cm, soit un volume de $0,05$ m³), dont la cage multipolaire est externe. La géométrie de la cage est hautement symétrique car on a limité les discontinuités des lignes de forces. Le pompage est assuré par groupe de pompage comprenant une pompe turbomoléculaire Varian V200 (200 l/s) et une pompe primaire 10 m³/h, lubrifiées toutes les deux avec de l'huile à base de perfluoropolyéther. Ce groupe est isolé par une vanne tiroir manuelle VAT ultra-vide. L'étanchéité est assurée soit à l'aide de joints en or ou Viton.

Par ailleurs, un sas isolé par une vanne tiroir VAT du reste du réacteur permet l'introduction des l'échantillons et la mise sous vide sans remise à l'air du bâti plasma. Le chauffage de l'échantillon peut être assuré actuellement par une lampe halogène en attendant la réalisation d'un porte échantillon adapté au chauffage ohmique.

Deux paires de hublots situés à 70° par rapport au plan horizontal et vertical ont été installés sur le bâti en vue de l'installation ultérieure d'un ellipsomètre permettant le suivi in-situ, en temps réel, de l'évolution de la surface du substrat pendant les différentes étapes du traitement.

Actuellement le vide limite atteint dans ce réacteur est de 2×10^{-7} mbar. Le diagnostic des plasmas utilisés lors du procédé de fabrication se fait par sondes de Langmuir. Les caractéristiques de sondes sont reproductibles dans une certaine mesure. Les températures et densités électroniques mesurées sont comparables à celles obtenues dans le premier réacteur.

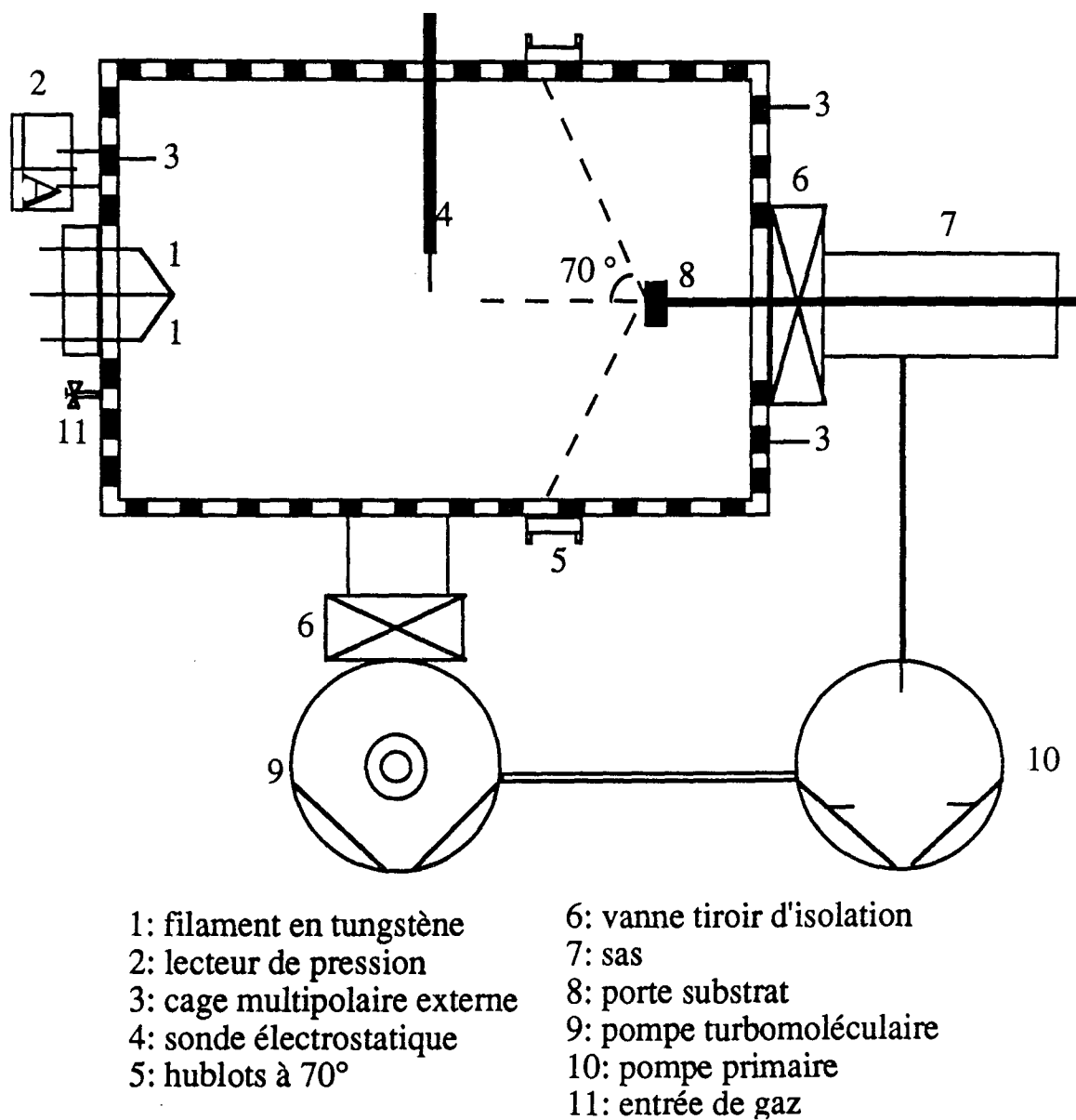


Figure 3.4: Réacteur plasma multipolaire que nous avons réalisé. Il est mieux adapté aux exigences de la passivation des semi-conducteurs III-V.

3.3.2 Diagnostic du plasma par sondes de Langmuir

3.3.2.1 Caractéristique $I_s = f(V_s)$ d'une sonde

La caractérisation des plasmas par sondes électrostatique est une technique très ancienne introduite par LANGMUIR⁽²⁶⁾. Dans nos laboratoires, on l'utilise pour l'étude des plasmas de traitement de surface appliquée à la nitruration⁽²⁷⁾, pour les décharges en cathode creuse sous plasma d'argon⁽²⁸⁾ ou encore dans les plasmas RF d'oxygène utilisés pour la passivation de l'InP⁽²⁹⁾.

Une sonde est constituée par une électrode métallique, de forme géométrique simple, de surface connue qui est introduite dans le plasma. Elle recueille un courant I_s sous une polarisation V_s .

A partir des caractéristiques $V_s = f(I_s)$ d'une sonde cylindrique de rayon convenable, nous pouvons déterminer la densité des électrons et leur température, la densité des ions positifs et négatifs, le potentiel plasma et le potentiel flottant. Si les caractéristiques de sonde ne sont pas affectées par le bruit de l'électronique, on peut déterminer la fonction de distribution énergétique des électrons⁽³⁰⁾ à partir de la dérivée seconde du courant de sonde.

Le montage de mesure est simple: la sonde est reliée à une source de tension variable, reliée elle-même à une électrode de référence. Dans notre cas, cette électrode est le bâti du réacteur plasma, relié à la masse du secteur.

La caractéristique de sonde typique d'un plasma d'oxygène $V_s = f(I_s)$ est représentée sur la figure 3.5.

Cette courbe peut être divisée en plusieurs régions:

- Dans la partie AB, le potentiel de sonde V par rapport au plasma ($V = V_s - V_p$) est tel que $V \ll 0$: les électrons sont repoussés par la sonde et le courant collecté est dû aux ions positifs, donc on a $I_s = I_+$. Bien que le courant varie avec la tension de polarisation, cette zone est appelée branche de saturation ionique.

- Lorsque V devient moins négatif (partie BC), les électrons les plus énergétiques parviennent à franchir le potentiel répulsif de la sonde pour contribuer au courant collecté. Le courant total $I_s = I_e + I_+$ devient nul au potentiel flottant V_F c'est à dire au point C. Ce potentiel est celui auquel se fixe spontanément la sonde lorsqu'elle est isolée. Par ailleurs il est toujours négatif en raison de la différence des mobilités électroniques et ioniques.

- Lorsque V continue à croître entre V_F et 0, le courant d'électrons augmente rapidement selon une loi quasi exponentielle dans la zone CD. Cette région est appelée branche exponentielle.

- Lorsque $V = 0$, alors $V_s = V_p$, c'est le potentiel électrostatique moyen du plasma. Il est dans le cas de nos décharges quasi constant lorsqu'on est loin des parois. Généralement, il est légèrement positif.

- Lorsque $V > 0$, le courant électronique atteint la saturation, alors que le courant ionique positif est nul.

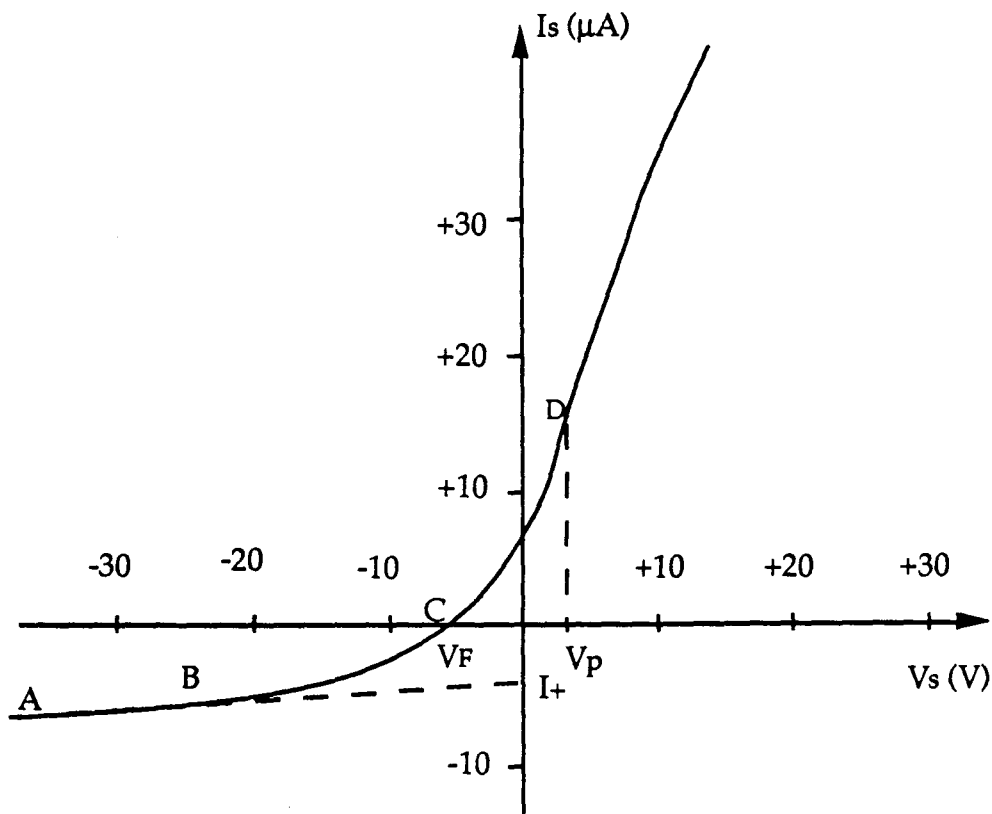


figure 3.5 : Caractéristique de sonde cylindrique où V_s est la tension de polarisation de sonde et I_s le courant recueilli par celle-ci. La pression d'oxygène est de 4×10^{-4} mbar, le courant de décharge I_d vaut 1 A et la tension de décharge V_d vaut - 40 V.

3.3.2.2 Paramètres du plasma déduits des caractéristiques de sonde

Nous avons utilisé principalement des sondes cylindriques en tungstène de rayon $r_s = 100 \mu\text{m}$ qui est inférieur à la longueur de Debye λ_{De} . λ_{De} est une fonction de la densité et de la température électronique. Elle est donnée par la relation:

$$\lambda_{De}(\text{mm}) = 7,44 \times 10^3 \left[\frac{T_e(\text{eV})}{N_e(\text{cm}^{-3})} \right]^{1/2}$$

Cette relation est valable à condition que $T_e \gg T_i$ et $m_+ \gg m_e$, ce qui est le cas dans les décharges étudiées. λ_{De} est une mesure de l'épaisseur de la gaine entourant la sonde et dans notre cas, elle varie entre 0,2 et 2 mm.

La pollution de la sonde est un problème crucial. Généralement, celle-ci est polarisée à - 100 V pendant quelques minutes afin de favoriser le bombardement ionique, puis à + 100 V jusqu'à l'incandescence.

Dans ce manuscrit, nous ne reviendrons pas sur la théorie des sondes électrostatiques cylindriques appliquée au diagnostic des plasmas électronégatifs et nous renvoyons le lecteur aux travaux très complets de LAFRAMBOISE⁽³¹⁾, VIRMONT⁽³²⁾ et plus récemment ceux de AMEMIYA⁽³³⁾.

Par contre, nous allons donner les différentes techniques tirées de ces travaux appliquées au cas particulier de nos décharges (on peut aussi consulter les références. 34 et 35).

Nos expériences sont menées dans le cas particulier où le rayon de sonde réduit ξ donné par $\xi = r_s / \lambda_{De}$ est tel que $\xi < 3$ (ce qui est toujours le cas).

Ainsi l'exploitation d'une caractéristique de sonde se déroule de la façon suivante:

- La pente de la courbe $\ln |I_s| = f(V_s)$ est l'inverse de la température électronique exprimée en électron-volt (eV) (voir la figure 3.6). Nous avons souvent utilisé un transistor-mètre pour obtenir directement la caractéristique de sonde sur l'écran d'un oscilloscope. Dans ce cas la précision de la lecture est de l'ordre de 10 %. L'erreur sur la détermination de T_e est beaucoup plus importante et elle peut atteindre dans certains cas 40 %.

- Le potentiel flottant est lu directement sur la caractéristique de sonde.

- Le potentiel plasma est lui aussi déterminé à partir des courbes $\ln |I_s| = f(V_s)$ (voir figure 3.6).

- La densité des ions positifs, exprimée en cm^{-3} , est déterminée à partir de la relation:

$$N_+ = \frac{1,42 \times 10^9 \times m_+^{1/2}}{A} \times \sqrt{\frac{\Delta I_+^2}{\Delta V}} \quad (3.4)$$

où $\frac{\Delta I_+^2}{\Delta V}$ représente la pente de la droite $I_+^2 = f(V)$ (I_+ s'exprime en μA et V en volt), m_+ la masse des ions positifs exprimée en unité de masse atomique. A est la surface de collection de la sonde électrostatique et elle s'exprime en mm^2 . La précision des résultats est de l'ordre de 20 % à 40 %.

- La densité électronique est obtenue à partir de la relation:

$$N_e = N_+ \frac{\frac{I_e + I_-}{|I_+|} - \left(\frac{m_+}{m_-}\right)^{1/2}}{\left(\frac{m_+}{m_e}\right)^{1/2} - \left(\frac{m_+}{m_-}\right)^{1/2}} \quad (3.5)$$

N_e s'exprime en cm^{-3} . La précision sur la détermination de N_e est de l'ordre de 30 % à 50 %.

- La densité des ions négatifs est obtenue en écrivant la relation d'électroneutralité:

$$N_- = N_+ - N_e \quad (3.6)$$

Les espèces chargées que nous avons supposées prépondérantes dans nos décharges sont les ions O_2^+ , O^- , et les électrons. Cette hypothèse est généralement choisie dans les décharges RF, DC ou micro-ondes rencontrées dans la littérature^(4, 5). Dans le cas où cette hypothèse de travail s'avère erronée, car les décharges multipolaires fonctionnent à plus basse pression alors, l'ordre de grandeur des densités reste correct compte tenu du fait que les masses m_+ et m_- des ions interviennent avec la puissance 1/2 dans les relations 3.4 et 3.5.

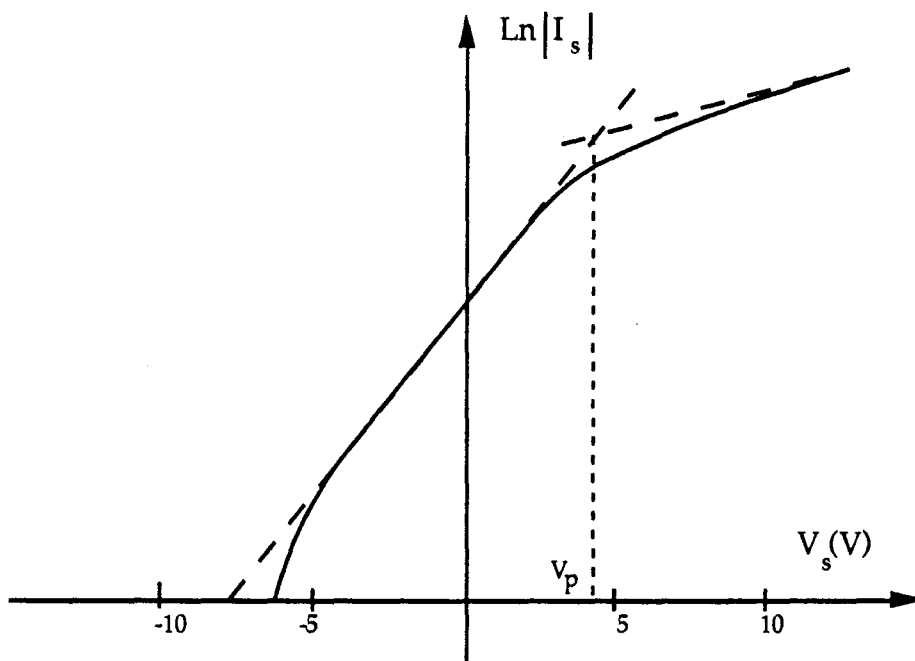


Figure 3.6: Détermination de la température électronique et du potentiel plasma à partir des courbes $\text{Ln}|I_s| = f(V_s)$.

3.4 Procédure de fabrication des diodes MIS et MS Schottky Méthodologie

3.4.1 Origine des substrats

Nous avons mené nos expériences préférentiellement sur de l'InP dopé n non intentionnellement ($N_D \approx 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) en provenance de SUMITOMO, d'orientation (100) et d'épaisseur 300 à 500 μm .

Le procédé de polissage est une étape clé lors de la fabrication des tranches d'InP. Elle doit permettre d'obtenir une surface de base uniforme présentant le minimum de taux de dislocation. Actuellement le minimum qu'on obtient généralement est de l'ordre de $10^4/\text{cm}^2$.

Des études menées par photoluminescence^(36, 37) permettent de connaître la qualité du substrat avant tout traitement puis les dégradations subies par celui-ci après traitement. Les dislocations, les défauts étendus proches de la surface et les striations de dopage peuvent être ainsi facilement révélées. L'aire des surfaces analysées peut atteindre actuellement $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

Une telle étude est primordiale avant l'utilisation d'une surface d'InP dans un procédé donné, car l'état de celle-ci est déterminant pour les propriétés des dispositifs électroniques qui y seront réalisés.

3.4.2 Préparation des surfaces

3.4.2.1 Préparation de la face dépolie

On commence le traitement par un dégraissage au trichloréthylène chaud pendant 10 minutes puis un rinçage à l'éthanol et au propanol-2. On procède ensuite au décapage chimique de cette face dans de l'acide chlorhydrique (1:2), ce qui permet de retirer l'oxyde natif. On procède ensuite à un rinçage successivement dans l'eau désionisée, l'éthanol et le propanol-2.

Pendant ce temps, on réalise une pesée de 0,880 g d'or et 1,200 g de germanium. On procède par la suite au dégraissage de l'ensemble dans l'acétone, suivi d'un décapage chimique du germanium dans l'acide chlorhydrique (1:4) pendant deux minutes avec la même méthode de rinçage que précédemment.

Nous disposons d'un bâti d'évaporation par chauffage ohmique permettant l'évaporation de produits à partir de deux creusets en tungstène. Le mélange Au-Ge est placé dans l'un des deux creusets. Dans l'autre, nous plaçons une masse de 0,450 g d'or.

Après fabrication de l'eutectique Au/Ge sous vide ($p \approx 10^{-7}$ mbar) celui-ci est évaporé sous vide ($p \approx 10^{-6}$ mbar) puis protégé par l'or évaporé lui aussi dans les mêmes conditions.

Après quelques heures, la plaquette est remise à l'air afin d'être découpée en échantillons de dimension voisine de 8 mm x 8 mm qui seront traités par plasma.

3.4.2.2 Préparation de la face polie

Les échantillons précédemment obtenus sont trempés dans de l'acide chlorhydrique (1:4) pendant 7 mn, puis rincés comme précédemment. Ensuite ils sont séchés sous flux d'azote avant la mise sous vide en vue d'un traitement plasma.

3.4.3 Désoxydation à l'hydrogène

Lorsqu'un vide correct est atteint dans le bâti plasma multipolaire ($P_0 \approx 4 \times 10^{-7}$ mbar), nous procédons à une désoxydation in-situ par plasma multipolaire d'hydrogène à une pression de 10^{-3} mbar, un courant de décharge $I_d = 1$ A, une tension de chauffage des filaments $V_f = -20$ V. La tension de décharge et le courant de chauffage des filaments dépendent de l'état des électrodes. En général, on a un courant par filament I_f pouvant varier entre 1,7 et 0,8 A. De même, la tension de décharge V_d peut varier de -20 à -120 V, car elle dépend fortement de l'état des électrodes et des autres paramètres de la décharge.

Une étude en fonction du temps de désoxydation (de 20 à 1 s.) a permis de dégager le meilleur temps de désoxydation par plasma d'hydrogène. Celui-ci est de l'ordre de la seconde. Cela correspond, lorsque la pression est stabilisée, au temps d'allumage suivi immédiatement de l'extinction.

Nous avons par ailleurs mené des essais de désoxydation sans plasma, où l'on utilise les filaments chauffés sous une tension $V_f = -20$ V afin de provoquer la dissociation d'un nombre suffisant de molécules H_2 pour créer des atomes d'hydrogène qui vont réagir avec l'oxygène adsorbé sur la surface ou celui lié aux atomes de phosphore et d'indium pour former de l'eau ou des radicaux $OH^\cdot$. L'effet de l'hydrogène sous forme plasma ou atomique sera discuté au chapitre suivant.

3.4.4 Oxydation plasma

Après traitement à l'hydrogène et retour au vide limite, on procède à l'oxydation de l'InP par plasma multipolaire d'oxygène.

Nous avons mené nos expériences à pression constante $P_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, à courant de décharge variable I_d de 0,5 à 4 A; et à tension de chauffage des filaments $V_f = -20$ V.

La variation des paramètres du plasma en fonction des paramètres de la décharge sont donnés dans le paragraphe 3.5.

La température de l'InP est mesurée par un thermocouple placé sur la face arrière de l'échantillon. L'écart entre la température de la face en contact avec le plasma et la face arrière ne dépasse pas 10 °C. Pendant l'oxydation, pour un temps de traitement pouvant aller jusqu'à une demi-heure, la température du substrat est passée de l'ambiante à 100°C.

3.4.5 Stabilisation de l'interface par plasma d'azote

Après refroidissement de l'échantillon et retour au vide limite, nous avons, pour quelques échantillons, procédé à un traitement en plasma d'azote à $P_{N_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $I_d = 1$ A; $V_f = -20$ V pendant une minute.

Ce type de traitement reste à optimiser; les résultats obtenus sont encourageants et seront présentés dans le chapitre 4.

3.4.6 Dépôt d'or

Après refroidissement de l'échantillon, le bâti est remis à la pression atmosphérique par injection d'azote. L'échantillon est ensuite transporté au LEPI dans un dessiccateur sous vide. Sur la face oxydée, on évapore 6 plots d'or à travers un masque en cuivre. Les diodes MIS et MS Schottky sont alors prêtes pour une caractérisation électrique et optique.

3.4.7 Recuit de la structure

Après caractérisation électrique et optique de l'échantillon, celui-ci est recuit à 280°C pendant 10 minutes sous une pression d'azote de 0,665 mbar.

Généralement, le recuit permet de stabiliser le diélectrique déposé par plasma de manière à obtenir des mesures $I(V)$ et $C(V)$ reproductibles, ce que nous avons observé.

3.5 Evolution des paramètres du plasma d'oxygène en fonction des conditions de décharge.

Les résultats que nous allons présenter correspondent à des expériences réalisées dans le réacteur de la figure 3.4. Celles réalisées dans le premier réacteur présentent une dispersion importante et sont de ce fait difficilement exploitables. Toutefois, les paramètres plasma déduits des caractéristiques de sondes réalisées dans les deux réacteurs restent comparables dans une certaine mesure.

Le diagnostic du plasma multipolaire d'oxygène a été réalisé par sondes de Langmuir. Ce type de diagnostic nous a permis de vérifier les résultats publiés sur les décharges multipolaires de gaz rares⁽³⁸⁾ et d'appréhender l'influence des paramètres microscopiques du plasma sur les propriétés de l'oxyde. La sonde utilisée a permis de faire un balayage radial et latéral du plasma. Nous avons ainsi vérifié l'homogénéité de celui-ci. Nous avons par ailleurs fait varier le courant de décharge I_d et la pression d'oxygène afin de déterminer leur influence sur les paramètres du plasma. Ce type de diagnostic a été utilisé dans le but de dégager les conditions optimales de l'oxydation par plasma.

3.5.1 Effet de la pression d'oxygène et du courant de décharge

La sonde étant placée au centre du réacteur, nous avons fait varier la pression de 4×10^{-5} mbar à 10^{-3} mbar pour un courant de décharge donné. Les caractéristiques de sonde sont chaque fois exploitées suivant la procédure présentée dans le paragraphe 3.3.2.

Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes suivantes.

Sur la figure 3.7, nous avons représenté l'évolution du potentiel flottant en fonction de la pression à différents courants de décharge.

Nous constatons ainsi que le potentiel flottant est toujours négatif. Il varie fortement avec le courant de décharge aux basses pressions, cette variation est moins sensible aux pressions plus élevées.

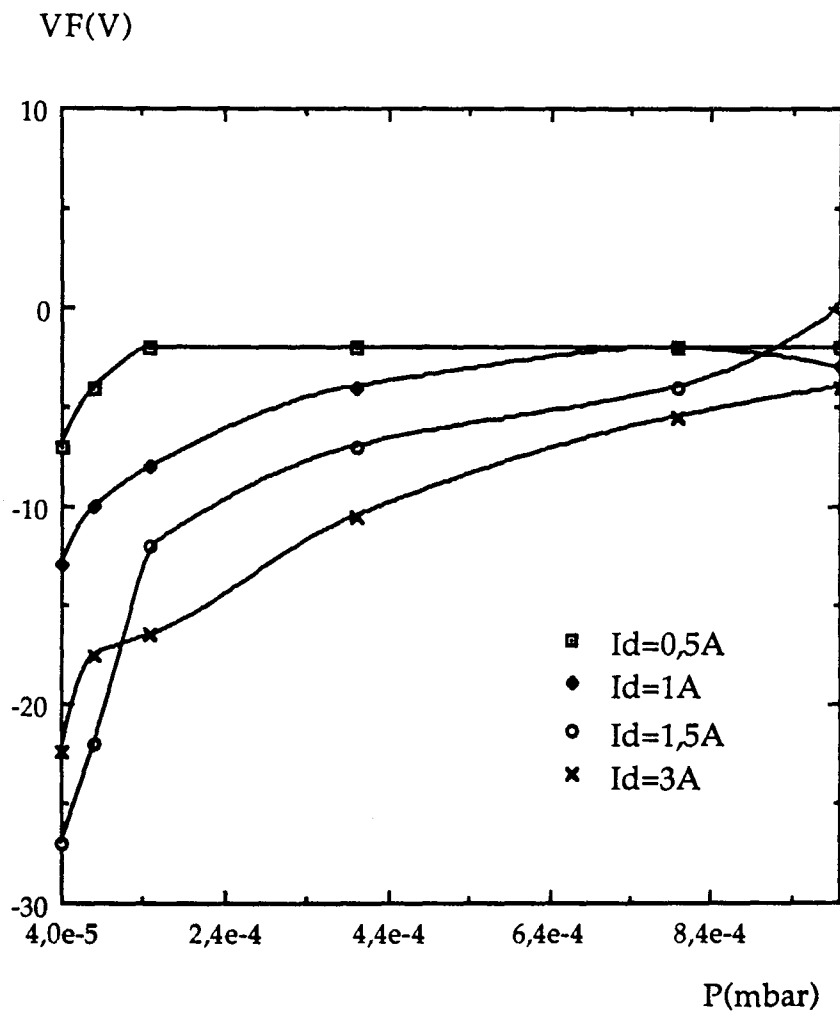


figure 3.7: Evolution du potentiel flottant V_F en fonction de la pression à différents courants de décharge I_d .

La tension de décharge varie très peu avec la pression dès que celle-ci dépasse 8×10^{-5} mbar. Cela montre que généralement nous avons affaire à des plasmas très stables pour des courants de décharge variant de 0,5 à 2 A et des pressions de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} mbar (voir la figure 3.8). Les valeurs enregistrées pour V_d dans ces gammes de courants et de pressions varient de -35 à -25 V. Cela va nous guider dans le choix des conditions de traitement de l'InP par plasma d'oxygène. Dans le cas où l'on s'approche de la limite du temps de vie des filaments (3 heures), la courbe obtenue pour un courant de décharge de 3 A correspond au cas particulier représenté sur la figure 3.8 (b).

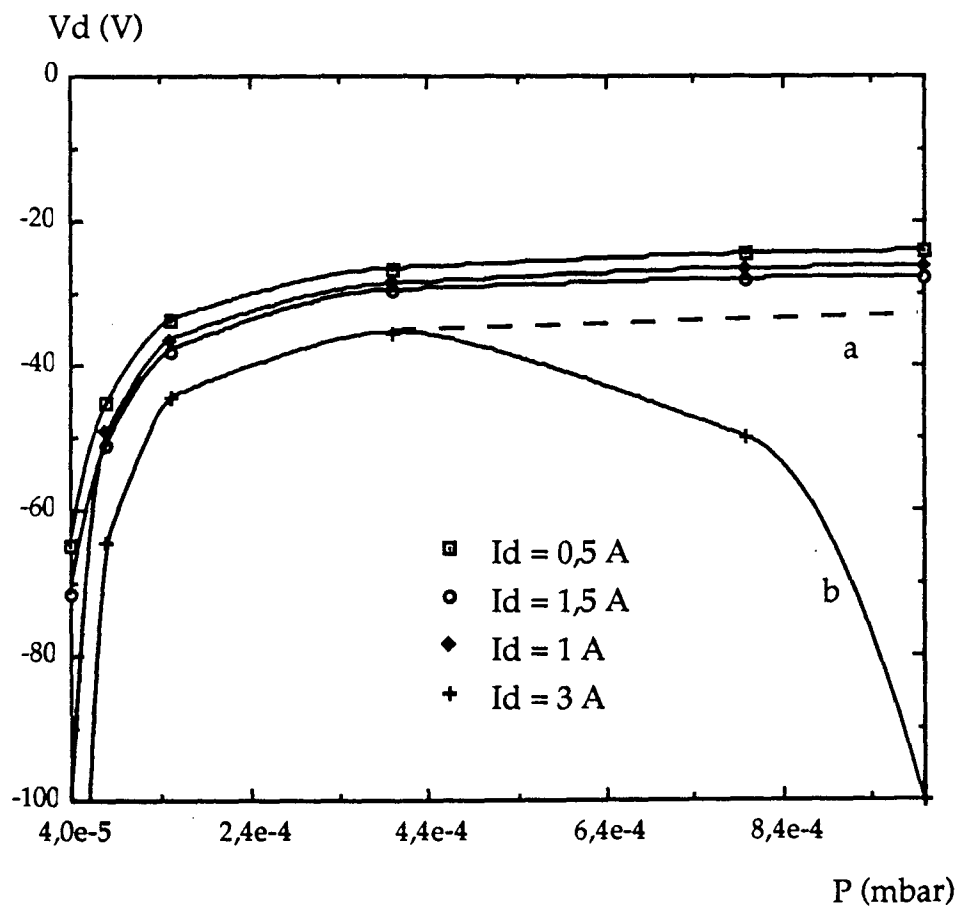


Figure 3.8: Evolution du potentiel de décharge avec la pression d'oxygène à différents courants de décharge. La courbe a (- - -) correspond au cas normal de fonctionnement à 3 A, la courbe b (—) correspond à la limite du temps de vie des filaments.

Le potentiel plasma dépend peu de la pression et du courant de décharge . Il reste généralement positif et très proche de zéro au centre de la décharge. L'échantillon à traiter étant au potentiel flottant, les flux de charges positives et négatives qui arrivent sur le substrat sont identiques.

Sur la figure 3.9, nous représentons l'évolution de $V_p - V_F$. Cela nous donne l'ordre de grandeur des tensions de gaine dans laquelle les ions sont accélérés avant de bombarder la surface de l'InP.

$V_p - V_F$ (V)

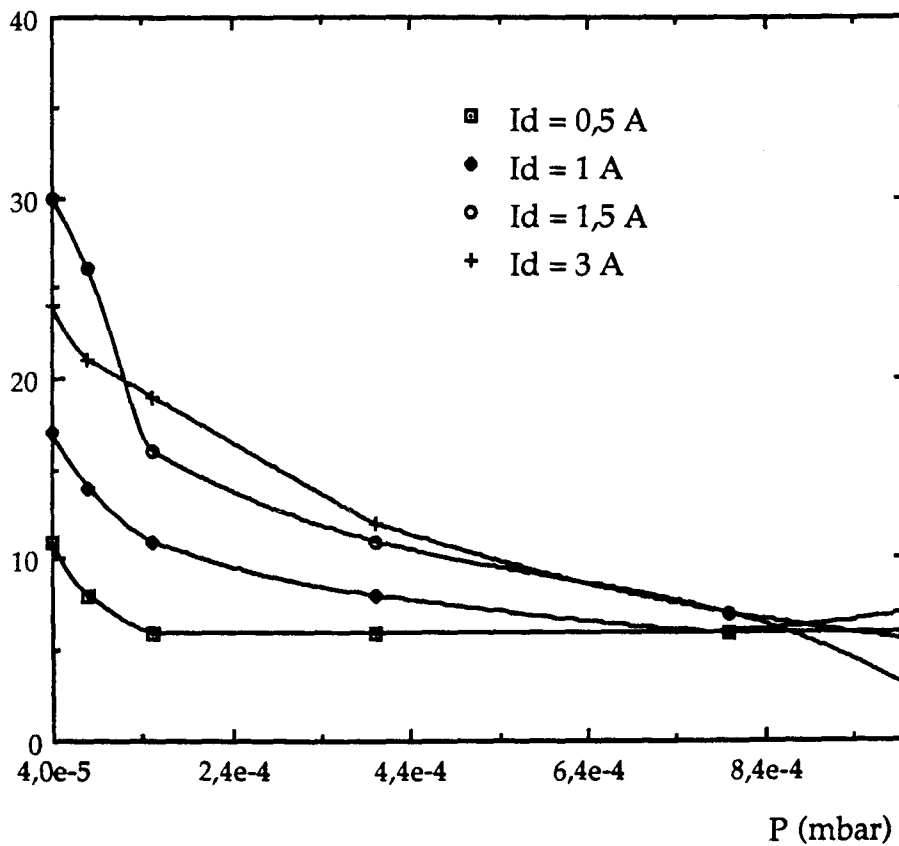


Figure 3.9: Evolution de $V_p - V_F$ en fonction de la pression d'oxygène à différents courants de décharge.

La température électronique T_e varie peu avec le courant de décharge pour des pressions élevées (voir figure 3.10). Elle varie beaucoup plus à basse pression lorsque le courant de décharge augmente. Dans cette zone de pression, on peut difficilement interpréter ces résultats car on s'éloigne du modèle de calcul proposé.

D'une façon générale, on constate que T_e décroît lorsque la pression augmente (sauf pour $I_d = 0,5$ A). Cela est normal car la fréquence de collisions électroniques augmente avec la pression.

Les plasmas que nous étudions ici sont donc froids dans une certaine gamme de courants et de pressions d'où l'intérêt de leur utilisation dans le traitement de matériaux présentant des surfaces très fragiles comme l'InP.

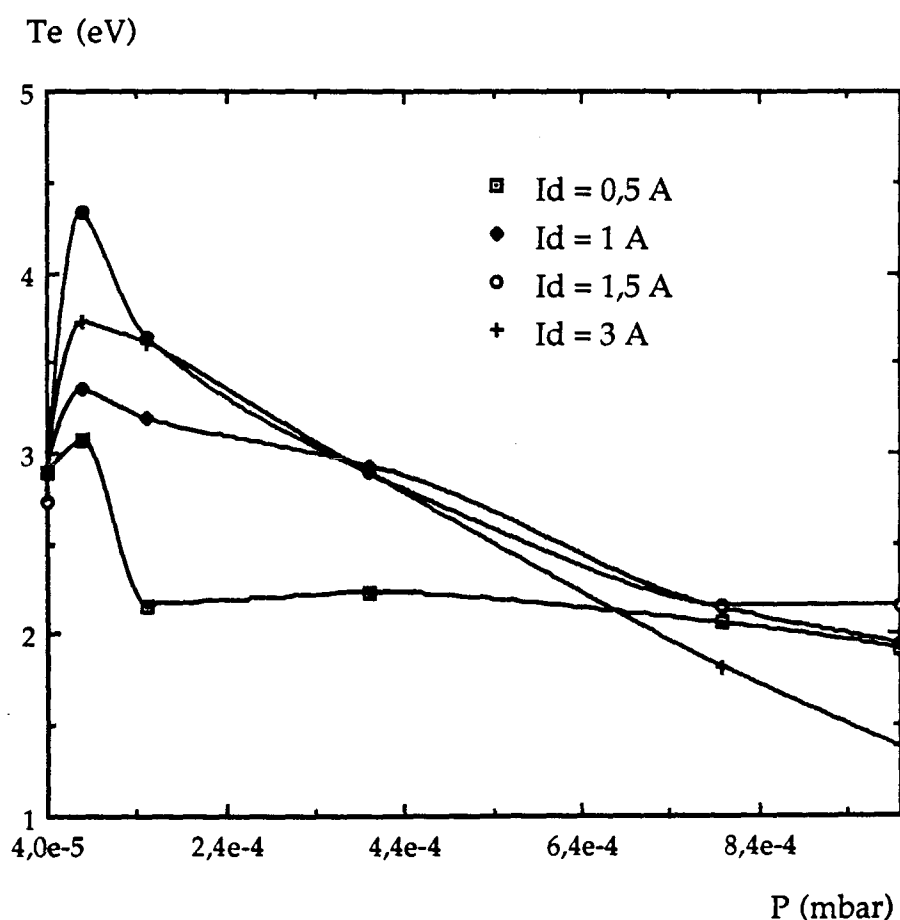


Figure 3.10: Evolution de la température électronique en fonction de la pression d'oxygène à différents courants de décharge.

Un des avantages de ce type de décharge est l'obtention de densités électroniques importantes à des pressions relativement faibles. La figure 3.11 montre l'évolution de la densité électronique en fonction de la pression pour différents courants de décharge.

Nous constatons qu'aux erreurs expérimentales près, la densité électronique augmente avec la pression et le courant de décharge à partir de 8×10^{-5} mbar. Pour une pression de 4×10^{-5} mbar, la densité électronique est élevée: la surface de collection de la sonde (c'est à dire la gaine de charge d'espace entourant celle-ci) devient importante et on s'éloigne des conditions d'application du modèle de calcul proposé.

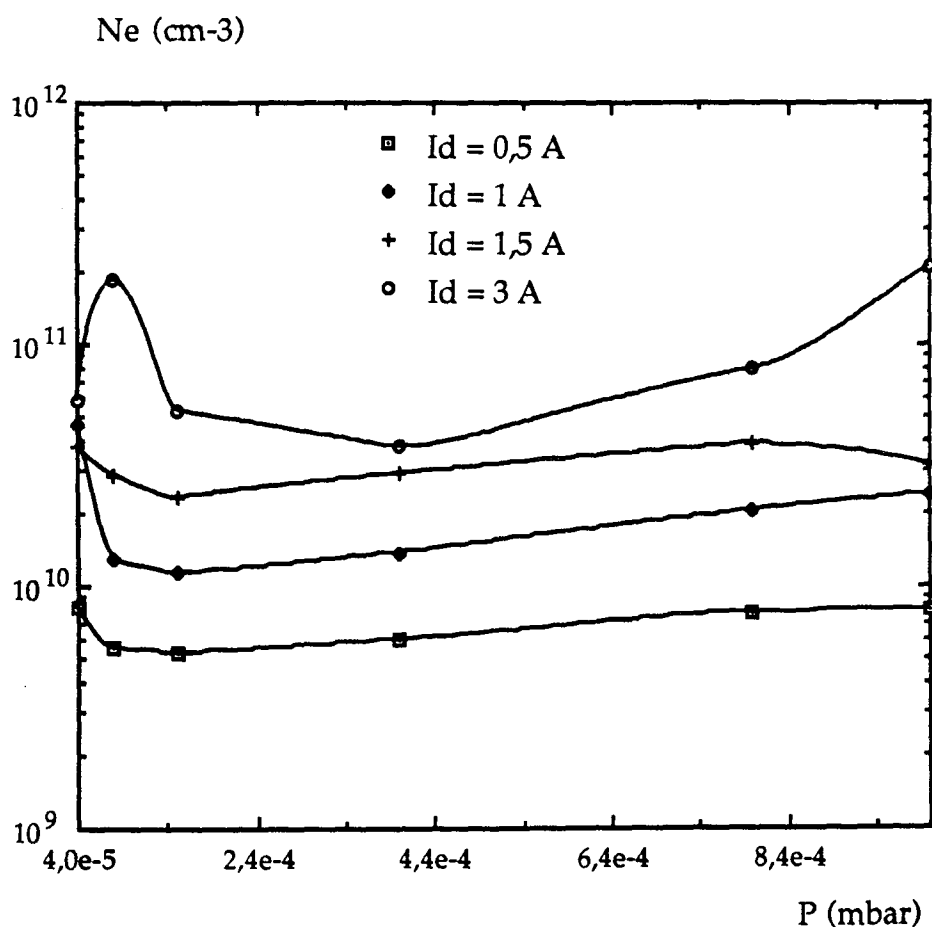


Figure 3.11: Evolution de la densité électronique N_e en fonction de la pression d'oxygène à différents courants de décharge.

Nous allons maintenant présenter l'effet de la pression et du courant de décharge sur les densités ioniques N_+ . L'effet sur N_- est comparable à celui sur N_+ car $N_- = N_+ - N_e$. Sur la figure 3.12 nous représentons l'évolution de N_+ en fonction de la pression et du courant de décharge.

Nous constatons d'abord que la densité des ions positifs supposés être majoritairement O_2^+ est pratiquement 15 à 30 fois plus importante que celle des électrons pour des courants de décharges faibles (0,5 A). Pour des courants plus élevés, le rapport N_+/N_e est plus faible et il varie de 10 à 20. Dans tous les cas ce rapport décroît avec la pression. Le plasma étant électriquement neutre, la densité des ions négatifs supposées être majoritairement O^- varie elle même de la même façon.

Nous avons affaire à un plasma fortement électronégatif où les ions O^- vont jouer un rôle important.

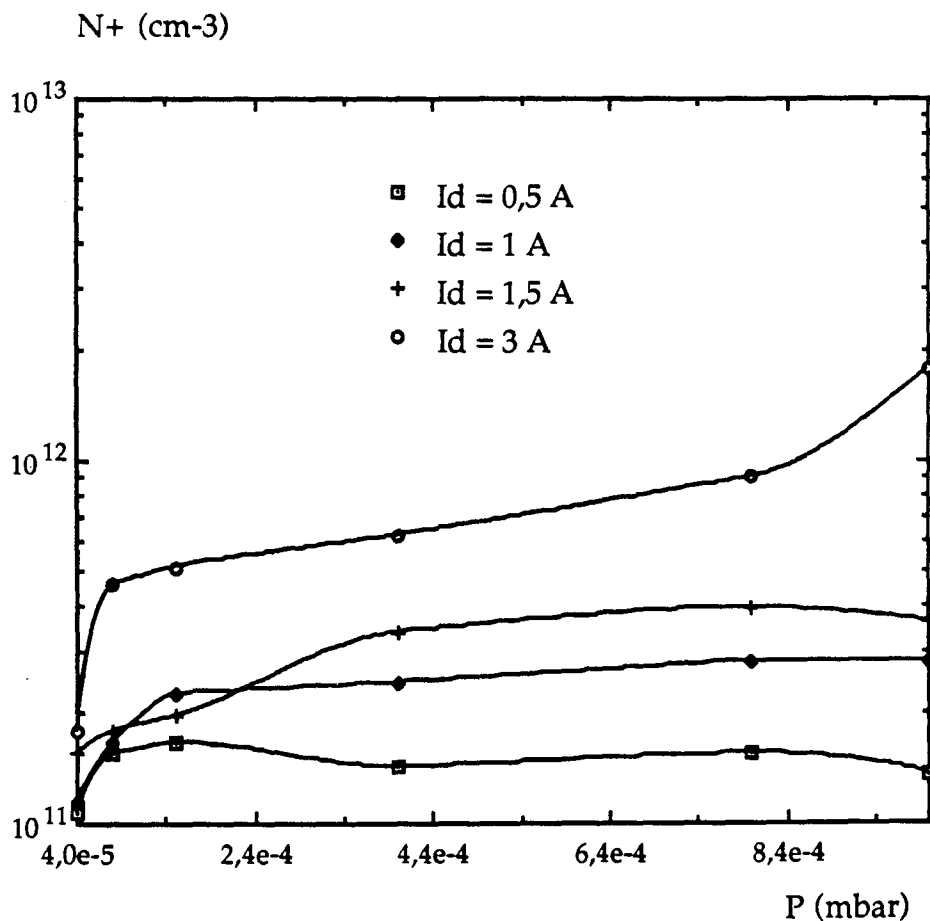


Figure 3.12 : Evolution de la densité des ions positifs O_2^+ en fonction de la pression d'oxygène et du courant de décharge.

Sur les figures 3.13 et 3.14, nous représentons l'évolution simultanée des densités ioniques N_+ , N_- et électronique N_e pour des courants de décharge respectivement de 1 et 3 A. Cela correspond à des puissances respectives de 25 à 50 W pour un courant de décharge de 1 A et des puissances de 120 à 150 W pour un courant de décharge de 3 A. La variation de la puissance plasma pour le même courant de décharge est liée à la modification de l'état des électrodes pendant l'exposition au plasma d'oxygène. Ces deux courbes nous donnent une indication sur l'évolution des densités des espèces ionisées pour deux puissances plasma que nous utilisons pour le traitement de l'InP.

On constate à partir des figures 3.13 et 3.14 que les densités des espèces ionisées sont plus importantes pour un courant de décharge élevé.

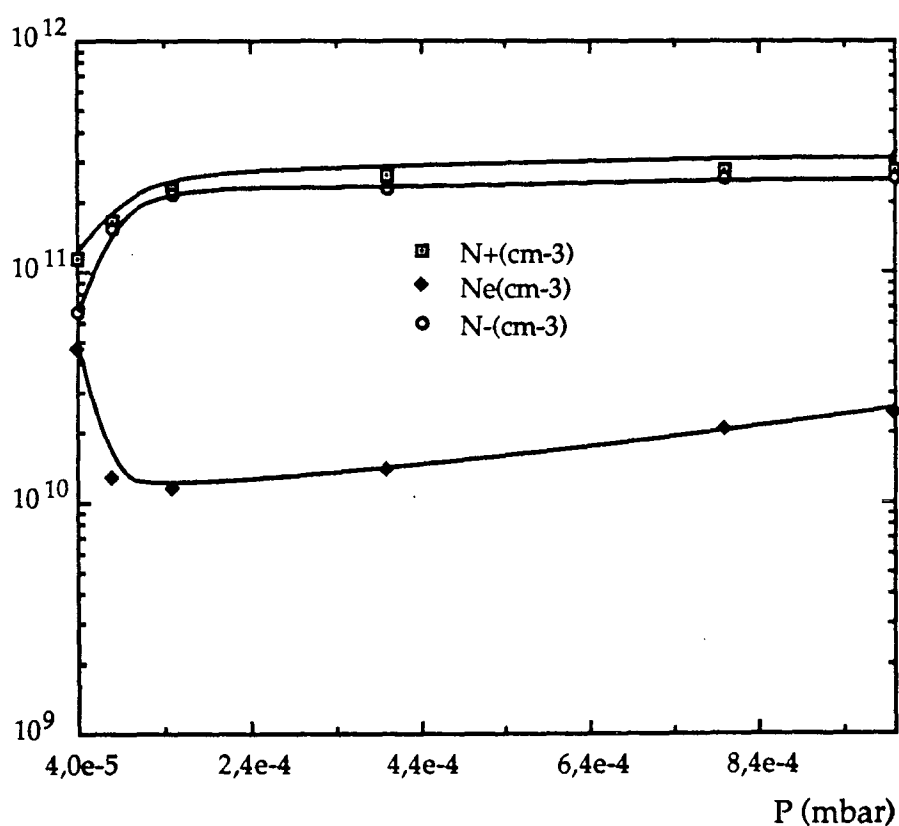


Figure 3.13: Evolution de N_+ , N_- et N_e en fonction de la pression pour un courant de décharge I_d de 1 A.

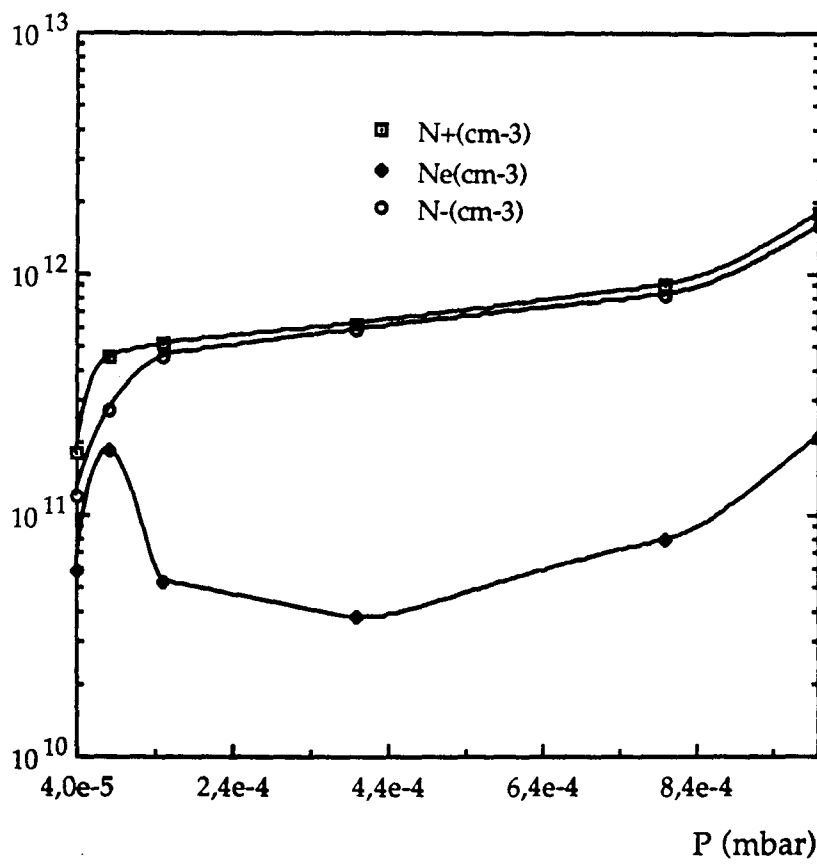


Figure 3.14: Evolution de N_+ , N , et N_e en fonction de la pression pour un courant de décharge I_d de 3 A.

Il ressort de cette étude plusieurs points importants.

Pour chaque paramètre étudié, nous allons donner l'intervalle de variation en fonction du courant de décharge et de la pression que nous prendrons égale à 4×10^{-4} mbar, valeur qui correspond à la pression de fonctionnement utilisée pour l'oxydation de l'InP.

Le potentiel flottant varie entre -10 et -3 V pour un état des électrodes donné. La largeur ainsi que les bornes de cet intervalle sont fonction de l'état des électrodes.

La tension de décharge varie de -15 à -40 V pour un état des électrodes donné. L'énergie des électrons primaires de l'ordre de eV_d peut donc être modifiée dans une certaine mesure en fonction des paramètres de la décharge. Lorsque les filaments ont un diamètre critique, suite à leur dégradation, le plasma devient instable, et la tension de décharge peut prendre des valeurs élevées.

L'énergie des ions qui bombardent la surface de l'InP laissée au potentiel flottant est de l'ordre de $e(V_p - V_F)$. Elle est comprise entre 5 et 15 eV. En plus nous pouvons la faire varier en faisant varier le courant de décharge. Les valeurs que nous obtenons sont faibles par rapport à celles généralement observées dans les décharges RF ou DC, d'où l'intérêt des décharges multipolaires. La température électronique est comprise entre 2 et 3 eV et elle devient plus faible à plus basse pression.

Les densités électroniques et ioniques sont importantes. En général, N_+ varie entre 10^{11}cm^{-3} et $6 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$, alors que N_e varie entre 6×10^9 et $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ pour des courants de décharge variant de 0,5 à 3A.

L'effet de l'évolution de l'état des électrodes n'est pas discuté car on peut difficilement le mesurer.

3.5.2. Evolution radiale et latérale des paramètres du plasma

Nous avons réalisé un balayage latéral et radial avec la sonde électrostatique et déduit suivant la méthode de d'exploitation présentée précédemment les paramètres du plasma. L'effet du champ magnétique commence à devenir important à proximité du multipôle. Pour être tout à fait rigoureux, il faudrait corriger les équations données dans le paragraphe précédent. Néanmoins l'ordre de grandeur demeure correct et on conservera les résultats sans la correction du champ magnétique.

Signalons au passage le travail réalisé par GAUTHERAU et MATTHIEUSSENT⁽³⁸⁾ sur l'uniformité de la densité dans les décharges

multipolaires. Cela est dû à la localisation de l'ionisation par les électrons primaires dans la région où ils sont piégés c'est à dire à proximité du multipôle.

Nous avons choisi trois pressions: 8×10^{-5} mbar, 4×10^{-4} mbar et 10^{-3} mbar. Pour chacune d'elles, nous avons fait varier le courant de décharge de 0,5 à 3 A, puis la position radiale et latérale de la sonde.

Avec les moyens de mesure utilisés, nous n'avons pas décelé de variation sensible des caractéristiques de sonde lorsqu'on déplace celle-ci latéralement. Cela rejoint les observations généralement faites dans ce type de décharge.

Les variations radiales de la densité électronique et ionique correspondent aussi à ce qu'on observe de manière générale pour les décharges multipolaires de gaz rares.

Sur les figures 3.15 nous représentons l'évolution radiale de N_+ en fonction du courant de décharge pour une pression de 4×10^{-4} mbar. Pour les autres pressions nous obtenons une évolution comparable.

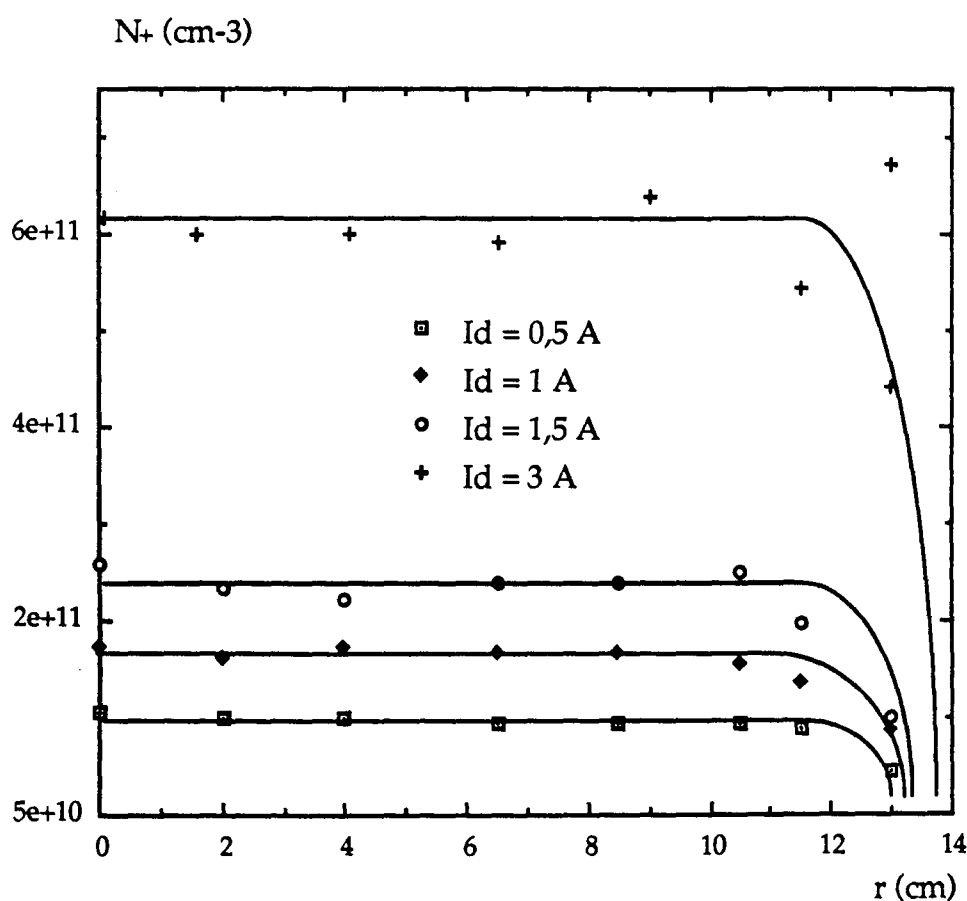


Figure 3.15 : Evolution radiale de la densité des ions positifs pour une pression d'oxygène de 4×10^{-4} mbar à différents courants de décharge.

Sur la figure 3.16, nous représentons l'évolution radiale de la densité des ions positifs en fonction de la pression pour un courant de décharge de 1 A. On constate que la densité des ions positifs est uniforme. Elle dépend peu de la pression et elle augmente avec le courant de décharge.

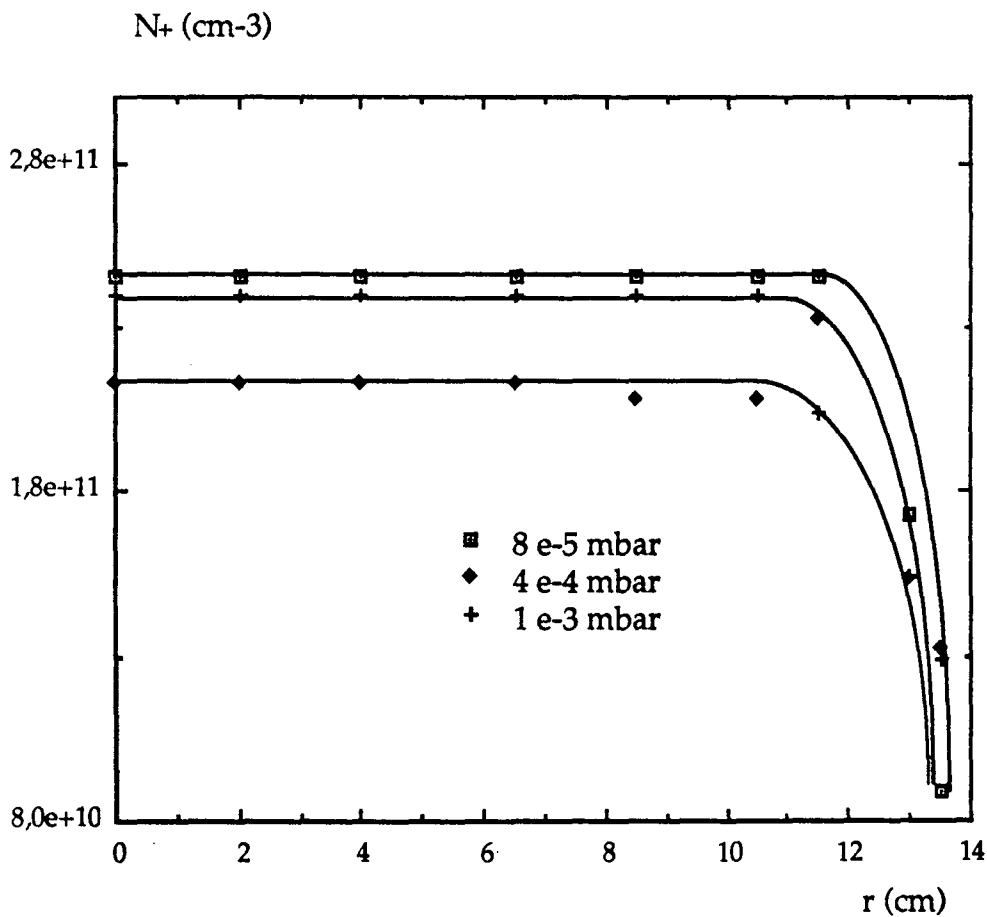


Figure 3.16 : Evolution radiale de la densité des ion positifs pour un courant de décharge de 1 A à différentes pressions d'oxygène.

L'évolution de la densité électronique est comparable à celle des ions positifs. Sur la figure 3.17, nous représentons l'évolution radiale de N_e pour différents courants de décharge et une pression de 4×10^{-4} mbar.

Cette évolution est comparable à celles enregistrées pour des pressions plus faibles et plus élevées. Sur la figure 3.18, nous représentons l'évolution radiale de N_e en fonction de la pression pour un courant de décharge de 1 A.

On constate à partir des courbes 3.17 et 3.18 que N_e est constant à l'intérieur de la décharge et qu'elle augmente avec le courant de décharge.

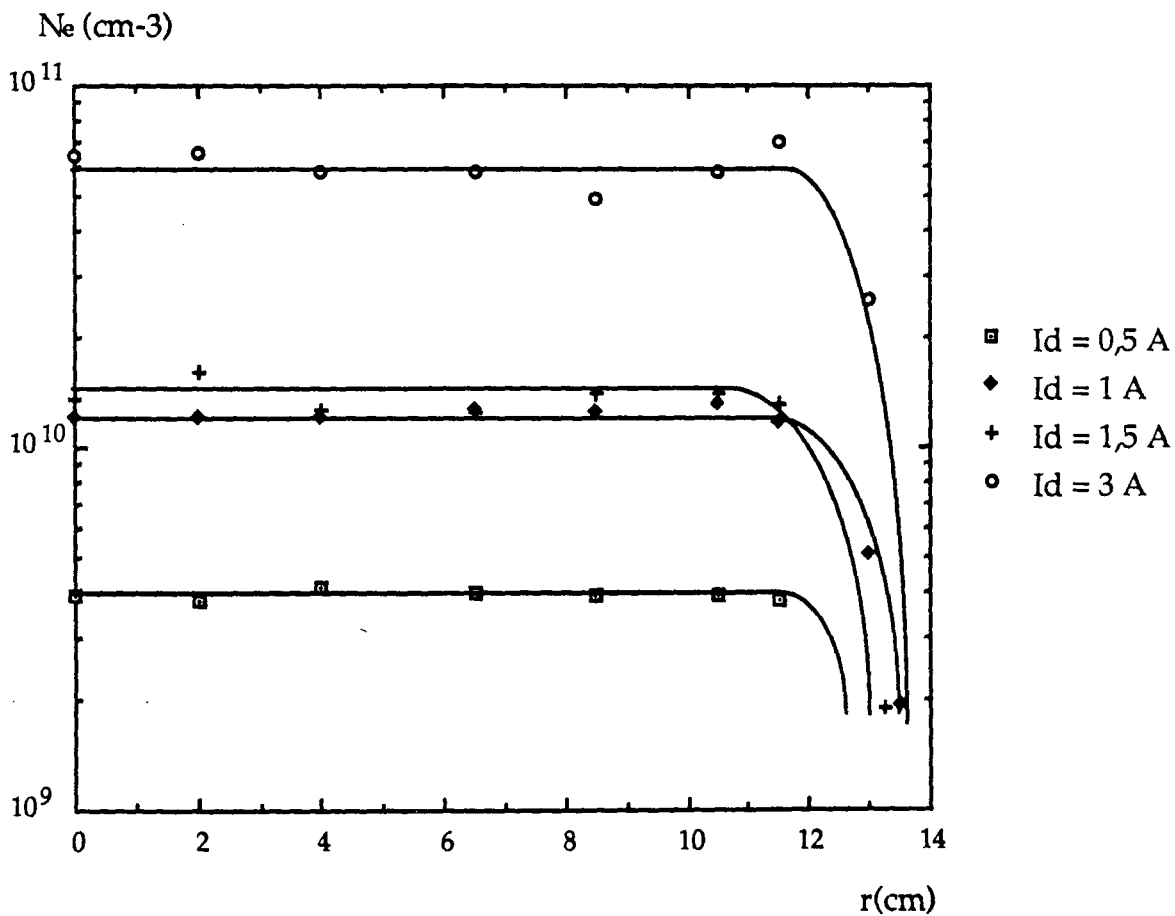


Figure 3.17: Evolution radiale de la densité électronique N_e à différents courants de décharge pour une pression d'oxygène de 4×10^{-4} mbar.

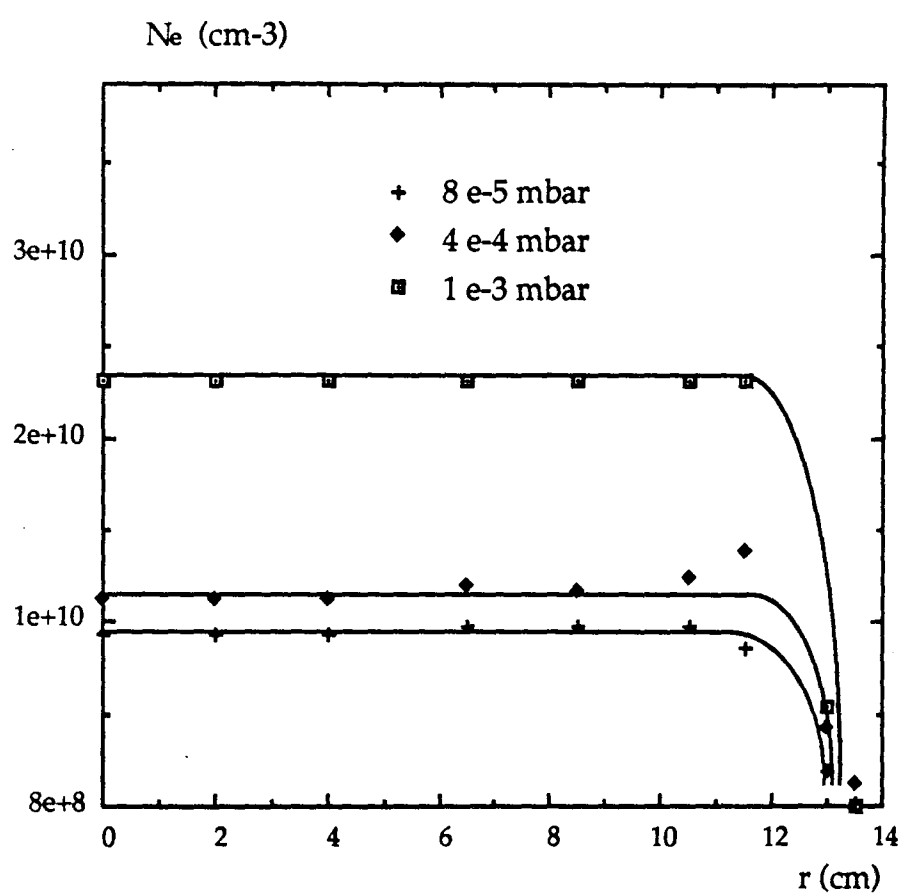


Figure 3.18 : Evolution radiale de N_e en fonction de la pression pour un courant de décharge de 1 A.

La température électronique T_e évolue peu radialement si on tient compte de la faible précision des résultats. Sur la figure 3.19 on présente l'évolution radiale de la température électronique pour une pression de 4×10^{-4} mbar. A proximité du multipôle, on commence à collecter de moins en moins d'électrons secondaires. Les électrons primaires qui sont piégés dans le multipôle commencent à être collectés. Cela pourrait expliquer la décroissance de T_e .

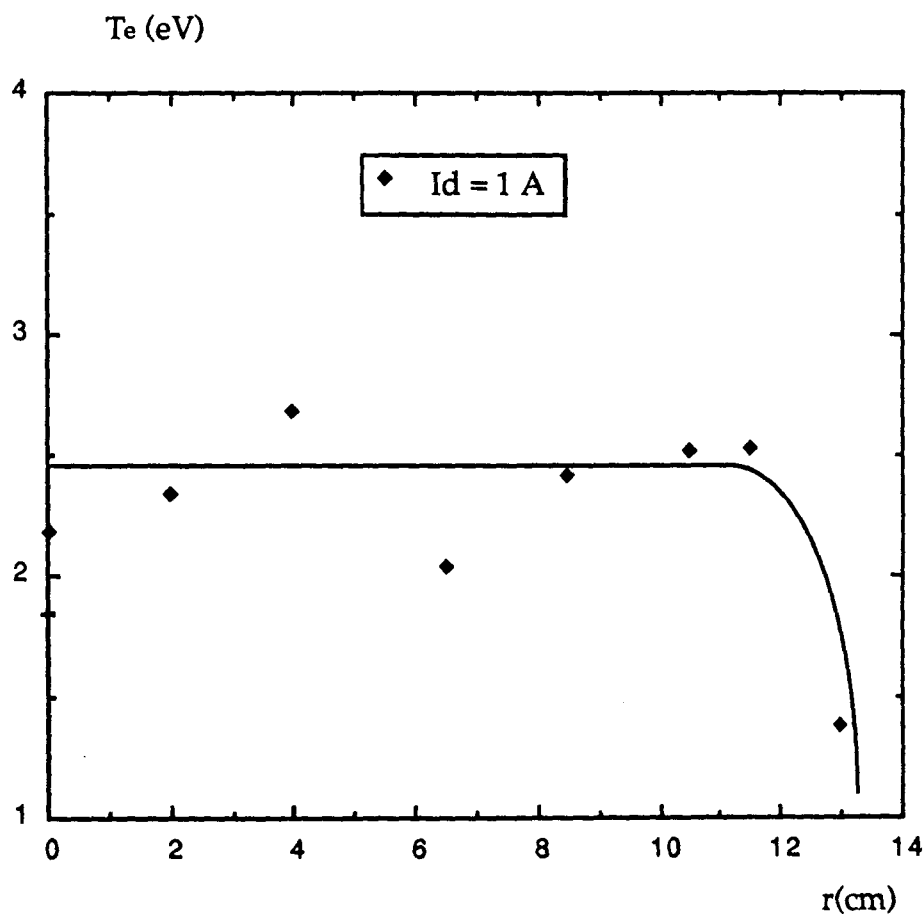


Figure 3.19: Evolution radiale de la température électronique T_e pour un courant de décharge de 1 A et une pression d'oxygène de 4×10^{-4} mbar.

Sur les figures 3.20 nous représentons l'évolution radiale de $V_p - V_F$ à différents courants de décharge et pour une pression de 4×10^{-4} mbar.

Nous constatons que $V_p - V_F$ augmente avec I_d varie entre 0,5 et 3 A et prend des valeurs comprises entre 6 et 16 V.

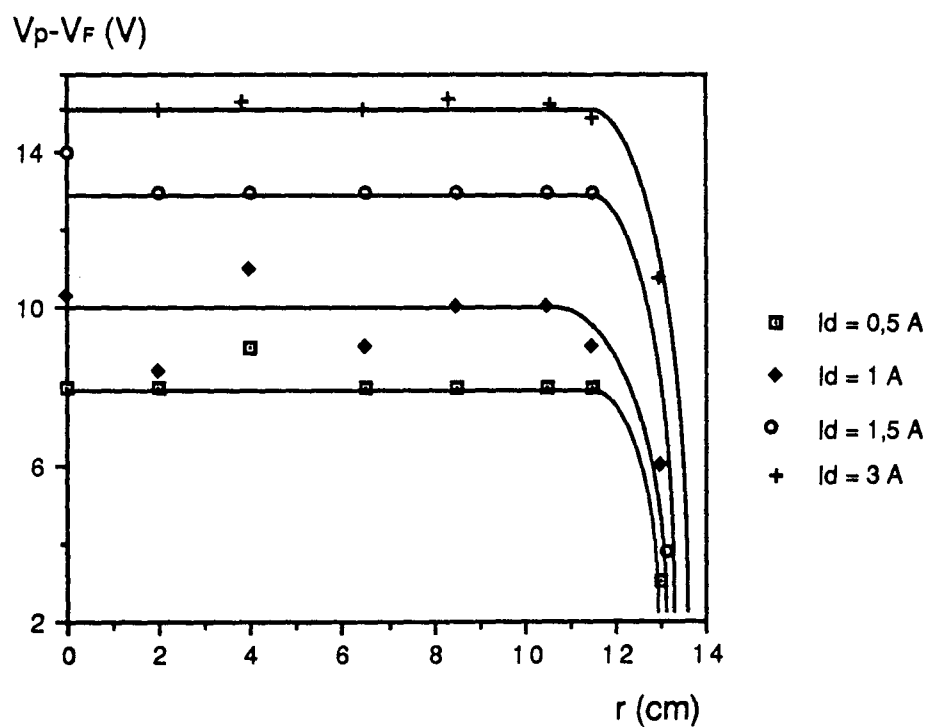


Figure 3.20: Evolution radiale de $V_p - V_F$ à différents courants de décharge pour une pression d'oxygène de 4×10^{-4} mbar.

3.6 Conclusion

L'étude des plasmas d'oxygène et leur interaction avec les surfaces des semi-conducteurs est un travail compliqué nécessitant la collaboration de plusieurs personnes de compétences complémentaires.

Nous avons mis au point un réacteur plasma multipolaire eu vue du traitement de l'InP par oxydation. En nous basant sur des travaux antérieurs sur les décharges RF, micro-ondes ou continues, nous avons supposé que les espèces chargées prépondérantes dans la décharge plasma sont O_2^+ , O^- et les électrons. Nous avons ensuite caractérisé ces décharges par sondes électrostatiques cylindriques. L'étude de l'évolution des espèces ionisées du plasma en fonction des paramètres de la décharge nous a permis de déterminer les conditions de traitement de l'InP lorsque celui-ci est laissé au potentiel flottant pendant l'oxydation.

De l'étude précédente il ressort que notre réacteur plasma multipolaire présente une grande flexibilité dans le choix des conditions de traitement. Pour une pression de 4×10^{-4} mbar, nous avons la possibilité de fonctionner à basse puissance plasma (I_d de l'ordre de 0,5 A) ou à forte puissance plasma (I_d de l'ordre de 3 A). Dans chacun de ces cas, les densités des différentes espèces seront différentes ainsi que leurs énergies. Nous avons ainsi la possibilité de faire varier N_e de 4×10^9 à $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. N_+ peut varier de 10^{11} à 10^{12} cm^{-3} . L'énergie moyenne des électrons varie entre 2 et 3 eV. Celle acquise par les ions lorsqu'ils sont accélérés dans la gaine entourant l'échantillon à oxyder est comprise entre 6 et 16 eV.

Il demeure un problème: on ne peut pas contrôler l'évolution de l'état des électrodes donc la densité des électrons primaires injectés dans la décharge ainsi que leur énergie. La solution existe: il suffit de remplacer la source d'excitation actuelle par un générateur micro-ondes, et du coup, on aura éliminé une des sources de pollution.

Le rôle des différentes espèces dans l'oxydation reste mal connu en ce qui concerne l'InP même si beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'oxydation et l'anodisation plasma du silicium. Il est certain que les espèces neutres excitées atomiques ou même moléculaires doivent jouer un rôle important dans l'oxydation. Les espèces ioniques doivent contribuer à l'oxydation. Leur rôle sera déterminé ultérieurement par des études réalisées en anodisation où on pourra choisir le signe des particules chargées qui bombardent la surface.

La caractérisation du plasma d'hydrogène n'a pas été étudiée systématiquement. Néanmoins, les valeurs mesurées sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature. Pour la température électronique on trouve T_e de l'ordre de 1 à 4 eV, et pour la densité électronique de l'ordre de quelques 10^{10} cm^{-3} . Ces valeurs dépendent bien sûr de la pression d'hydrogène, de la tension et du courant de décharge, et de la nature et de la température de chauffage des filaments et sont obtenues pour un plasma à l'équilibre. Les plasmas d'hydrogène n'ont pas été caractérisés systématiquement d'une part parce que leur temps d'utilisation n'excède pas la minute pour la désoxydation de la surface de l'InP, et nous sommes obligés de considérer que le plasma est à l'équilibre thermique avec les parois, d'autre part parce que nous avons été amené à continuer les expériences de désoxydation de l'InP par hydrogène atomique sans espèces chargées où le diagnostic par sonde électrostatique ne convient pas. Il serait important de connaître dans ce cas la concentration des atomes H et de voir son influence sur le nettoyage de la surface.

Bibliographie

- 1 JACQUIN D., Thèse de l'Université de PARIS Sud, (1988).
- 2 GOUSSET G., TOUZEAU M., VIALLE M., FERREIRA C.M., *Plas. Chem. Plas. Proc.* 9 (1989), 189.
- 3 GOUSSET G., PANAFIEU P., TOUZEAU M., VIALLE M., *Plas. Chem. Plas. Proc.* 7 (1987), 409.
- 4 BOISSE - LAPORTE C., GRANIER A., MATOS-FERREIRA C., GOUSSET G., MAREC J., TOUZEAU M., VIALLE M., *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfrac.*, Fr. 25 (1989), 167.
- 5 VIALLE M., *Le Groupe Oxygène, Compte-rendu du congrès de la SFP Plasma* (1990), CF12.
- 6 CHAPMAN B., Wiley - Interscience Publication, USA (1980).
- 7 SIMON C., Thèse de l'Université de NANCY I, (1989).
- 8 LIMPACHER R., Mc KENZIE K.R., *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973), 726.
- 9 GOURRIER S., MIRCEA A., BACAL M., *Thin Solid Films*, 65 (1980), 315.
- 10 FRIEDEL P., GOURRIER S., *J. Phys. Chem. Solids*, 44 (1983), 353.
- 11 FRIEDEL P., Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de PARIS XI, (1982).
- 12 MEINERS L.G., ALFORD D.B., *Rev. Sci. Instrum.*, 57 (1986), 164.
- 13 PELLETIER J., ARNAL Y., PETIT B., POMOT C., PICHOT M., *J Phys D: Appl. Phys.* 19 (1986), 795.
- 14 PICHOT M., DURANDET A., PELLETIER J., ARNAL Y., VALLIER L., *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988), 1072.
- 15 PICHOT M., POMOT C., *L'écho des recherches*, 140 (1990), 45.
- 16 FOURNIER G., *Réactivité dans les plasmas*, Ed. de Physique, (1983), 297.
- 17 LECUILLER M., Thèse d'état de l'Université de PARIS Sud (1988).
- 18 FROMHOLD A.T., *Thin Solid Films*, 95 (1982), 297.
- 19 LAKUNOV V., PARKHUTIK V., TKHAREV E., *J. Cryst. Growth*, 45 (1978), 399.

- 20 GOURRIER S., BACAL M., *Plas. Chem. Plas. Proc.*, 1 (1981), 217.
- 21 ANDO K., MATSUMURA K., *Thin Solid Films*, 52 (1978), 173.
- 22 PELLOIE B., Thèse de l'Université de PARIS VII, (1987)
- 23 PERRIERE J., PELLOIE B., SIEJKA J., *Phil. Mag. B.* 55 (1987), 271.
- 24 VINCKIER C., DE JAEGERE S., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 628.
- 25 Communiqué technique, *Le Vide les Couches Minces*, 232 (1986), 335.
- 26 LANGMUIR I., *Phys Rev.* 33 (1929), 954.
- 27 BOUGDIRA J., HENRION G, FABRY M., (soumis à *J. Phys. D*).
- BOUGDIRA J., Thèse de l'université de Nancy I (1990).
- PETAT B. Thèse de l'université de Nancy I (1990).
- 28 SIMON C., HEURAUX S., MICHEL H., BELMAHI M., PETAT B., REMY M., (soumis à *Mat. Sci. Eng.A*)
- 29 AIT SAADA A., MICHEL C., REMY M., CUSSENOT J.R., *J. Phys., D: Appl. Phys.* 21 (1988), 1524.
- 30 HOPKINS M.B., GRAHAM W.G., *J. phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987), 838.
- 31 LAFRAMBOISE J.G, University of TORONTO Institute for Aerospace Studies Report n° 100 , (1966).
- 32 VIRMONT J., Thèse de doctorat d'état de l'Université de PARIS (1969).
- 33 AMEMIYA H., *J. Phys. D: Appl. phys.* 23 (1990), 999.
- 34 PETIT B., Thèse de Docteur Ingénieur, Université de GRENOBLE, (1985).
- 35 AIT SAADA A., Thèse de Docteur de 3^e cycle, Université de NANCY I , (1987).
- 36 KRAWCZYK S. K., LONGERE J.Y., SCHOHE K., TARDY J., *Le Vide les Couches Minces*, 251 (1990), 94.
- 37 CHANG R.R., LYER R., LILE D.L., *J. Appl. Phys.*, 61 (1987), 1995.
- 38 GAUTHERAU C., MATTHIEUSSENT G., *Phys. Lett.*, 102A (1984), 231.

Chapitre 4

Caractéristiques des oxydes et des interfaces isolant/semi-conducteur obtenus par plasma multipolaire

4.1 Introduction

Les propriétés de l'interface oxyde/InP sont étudiées par plusieurs techniques.

- Les mesures électriques $J(V)$ statiques permettent de déterminer la hauteur de barrière équivalente Φ_b et le facteur d'idéalité de la diode Schottky MIS, ou encore la résistivité de l'isolant intervenant dans les diodes MIS si on connaît l'épaisseur de celui-ci.

- Les mesures ellipsométriques permettent de connaître l'épaisseur e_{ox} et l'indice N_{ox} du diélectrique lorsqu'on travaille à angle d'incidence et longueur d'onde fixes ($\phi = 70^\circ$ et $\lambda = 632,8$ nm pour ce qui nous concerne) et en supposant que l'oxyde est homogène et présente une seule couche. En utilisant une longueur d'onde variable, on peut connaître la fonction diélectrique de l'isolant $\varepsilon(\lambda)$ où λ varie (de 243,4 Å à 730,2 nm pour une lampe xénon qui équipe les ellipsomètres spectroscopiques du commerce). Les mesures ellipsométriques ont été réalisées au LEPI et au CNET Bagneux.

- Les mesures dynamiques de la capacité et de la conductance à différentes fréquences et tensions de polarisation (de 20 Hz à 1 MHz et -20 V à + 20 V pour notre dispositif) permettent une estimation de la dispersion de la capacité et de la conductance, la connaissance de C_{ox} et par utilisation de la méthode de Terman ou de la conductance, la détermination de la densité d'états d'interface N_{ss} .

- Les mesures par spectroscopie de la capacité des transitoires de niveaux profonds DLTS permettent de mieux cerner les problèmes liés aux états piégés dans l'isolant et à l'interface. Ce travail est réalisé au centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides.

- Les observations de l'état de la surface ont été occasionnellement réalisées au microscope électronique à balayage MEB au service commun de l'université de Nancy I, et par photoluminescence au CNET Bagneux et récemment au CLOES. Ces observations mettent en valeur l'homogénéité du dépôt de l'oxyde par plasma multipolaire d'oxygène et permettent de tester l'efficacité du traitement plasma. Le signal de photoluminescence est très peu atténué pour une surface correctement passivée par rapport à une surface vierge.

- La spectroscopie d'électrons à excitation par photons (XPS ou ESCA) permet à partir de l'analyse en énergie des électrons émis d'une substance irradiée par rayons X monoénergétiques l'accès direct aux niveaux électroniques des couches profondes et de valence des atomes. Les mesures XPS ont été réalisées au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Nancy I.

Les différentes techniques présentées ici sont complémentaires pour caractériser l'oxyde mince déposé à la surface d'InP ainsi que l'interface oxyde/InP.

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'influence des conditions de traitement de la surface d'InP par plasma sur les caractéristiques électriques et physico-chimiques de l'isolant déposé.

Auparavant, nous allons présenter rapidement le principe et l'appareillage utilisé pour quelques méthodes de caractérisation. L'aspect théorique est très complexe et ne sera présenté que d'une manière très succincte. Le lecteur averti peut passer directement à la partie relative aux résultats expérimentaux commence à partir du paragraphe 4.3. Les autres lecteurs peuvent consulter les références 1, 2, 3 et 4 pour une analyse plus détaillée.

4.2 L'appareillage utilisé et les techniques de mesure

4.2.1 Les mesures J(V)

4.2.1.1 L'appareillage utilisé

Les mesures J(V) sont réalisées à l'aide du montage présenté sur la figure 4.1.

La source de courant utilisée a une impédance de sortie de l'ordre de $10^9 \Omega$. Les structures présentant une impédance supérieure à cette valeur sont testées dans un banc de mesures manuelles où la source de courant utilisée présente une impédance de sortie de $10^{10} \Omega$. L'installation d'un appareil comprenant une source de courant d'impédance de sortie de $10^{14} \Omega$ avec un électromètre de même impédance est en cours.

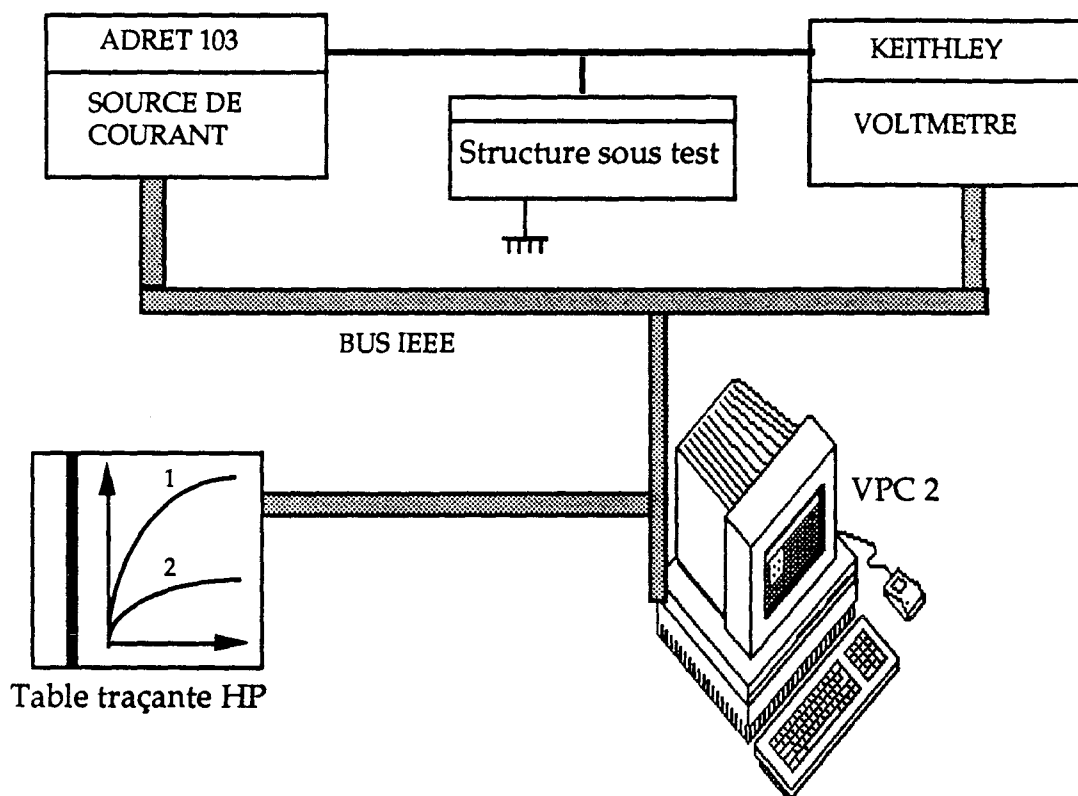


Figure 4.1 : schéma synoptique du banc de mesure J(V)

Cette procédure est illustrée sur la figure 4.2.

Une autre façon, plus complète qui permet de vérifier qu'on fonctionne réellement en régime thermoionique, consiste à faire varier la température. On obtient alors à partir des courbes $\ln(J_s/T^2) = f(1000/T)$, la hauteur de barrière Φ_b^0 correspondant à une température $T = 0$ par extrapolation. Cet aspect ne sera pas abordé dans ce manuscrit, .

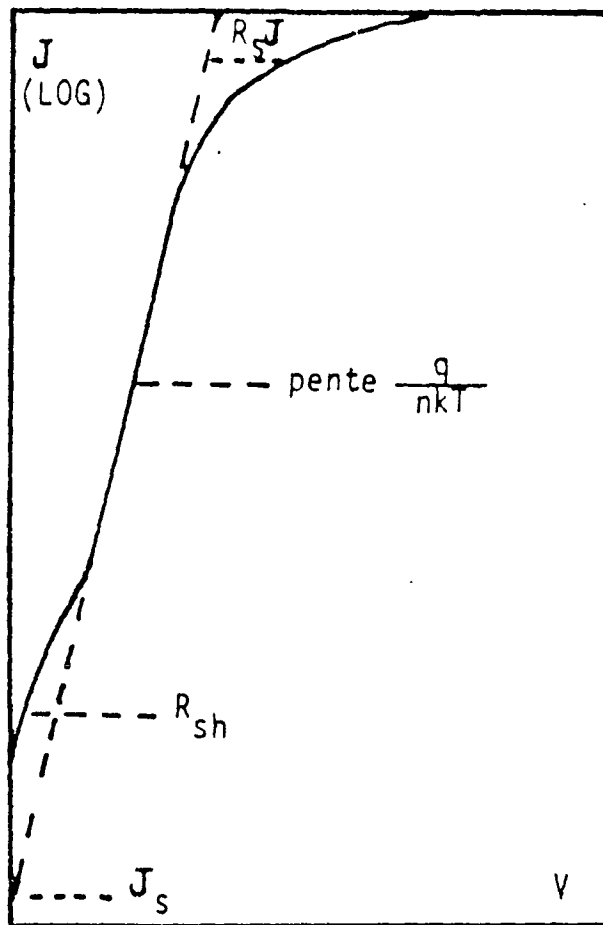


Figure 4.2 : Détermination de la hauteur de barrière équivalente à partir des courbes courant-tension en direct obtenue par la méthode du courant de saturation (d'après la référence 3).

4.2.2 Les mesures de capacité , de conductance et leur exploitation

4.2.2.1 L'appareillage utilisé

Les mesures que nous présentons sont exclusivement réalisées à l'aide d'un pont RLC HP4284A de grande précision, piloté par un ordinateur VPC2.

Le dispositif de mesure est représenté sur la figure 4.3.

La structure sous test est placée dans une boîte en cuivre, qui est mise à la masse du secteur, la structure étant isolée de la boîte.

On a utilisé des micromanipulateurs de grande précision équipée d'une pointe en or d'extrémité plate dont le diamètre est 300 μm .

Le pont utilisé nous permet de mesurer la capacité et la conductance dynamique de la structure MIS entre 20 Hz et 1 MHz.

Celles-ci sont stockées en même temps que le courant de fuite de manière automatique en vue d'un traitement numérique.

Les logiciels d'acquisition et de traitement des données ont été réalisés au LEPI.

Le système de mesure récemment mis à notre disposition est très performant et nous permet de réaliser des mesures reproductibles.

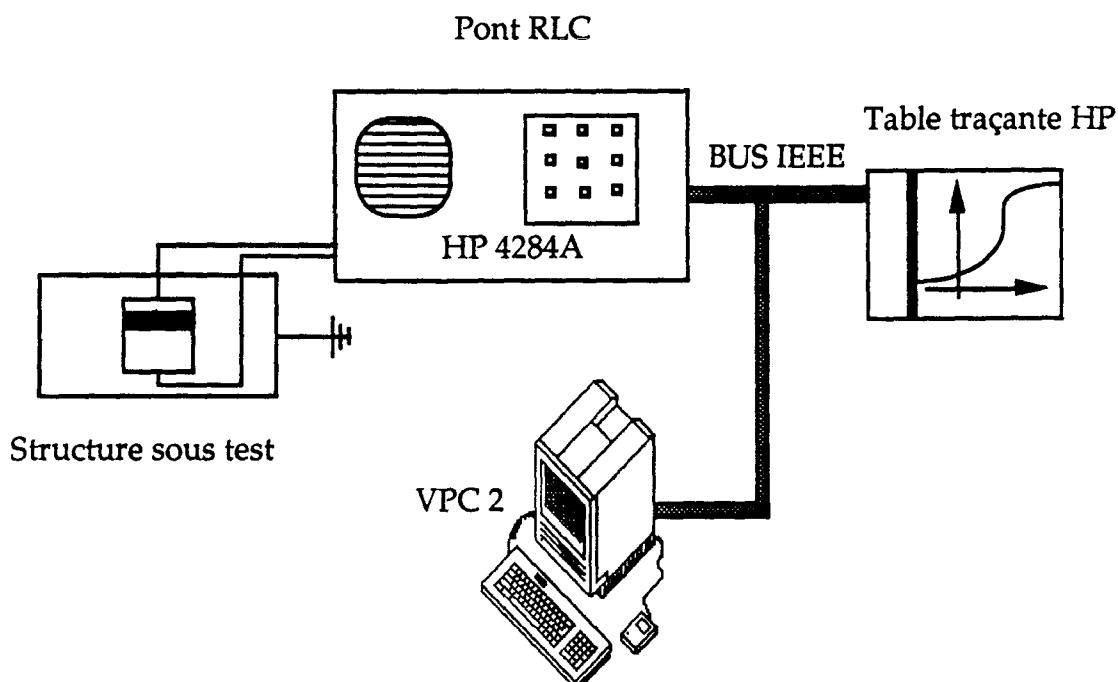


Figure 4.3 : Schéma synoptique du banc de mesure de la capacité et de la conductance dynamique.

4.2.2.2 Les mesures C(V) et leur exploitation

4.2.2.2.1 La structure MS idéale

Pour une diode MS Schottky idéale, la hauteur de barrière fait intervenir le travail de sortie du métal Φ_m et l'affinité électronique du semi-conducteur χ_s . Elle est donnée par la relation:

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi_s$$

La relation précédente ne rend pas compte des cas réels et plusieurs autres modèles ont été proposés où on tient compte d'un oxyde natif à la surface du semi-conducteur et de la densité d'états à l'interface oxyde/semi-conducteur (voir par exemple la référence 3).

Sur la figure 4.4, nous représentons le diagramme de bande d'une structure MS idéale à l'équilibre thermodynamique.

Les valeurs de Φ_b généralement rencontrées dans la littérature pour une diode Au/InP sont comprises entre 0,4 et 0,5 eV.

Une première application des mesures C(V) à haute fréquence (1 MHz) est la détermination de la hauteur de barrière Φ_{bo} .

A une variation de tension dV aux bornes de la structure MS correspond une variation de charges dQ_{sc} et on lui associe la capacité différentielle par unité de surface donnée par:

$$C = \frac{dQ_{sc}}{dV} \quad (4.5)$$

Le champ électrique E à l'intérieur de la région de charge d'espace est déterminé par la loi de Gauss et est donné par $Q_{sc} = \epsilon_s E$ et l'équation (4.5) devient:

$$C = \epsilon_s \frac{dE}{dV} \quad (4.6)$$

Si on suppose, comme c'est généralement le cas, que Q_{sc} est uniquement due à la contribution des donneurs ionisés et en négligeant la contribution des donneurs minoritaires, l'expression de la capacité d'une diode Schottky est donnée par la relation (4.7):

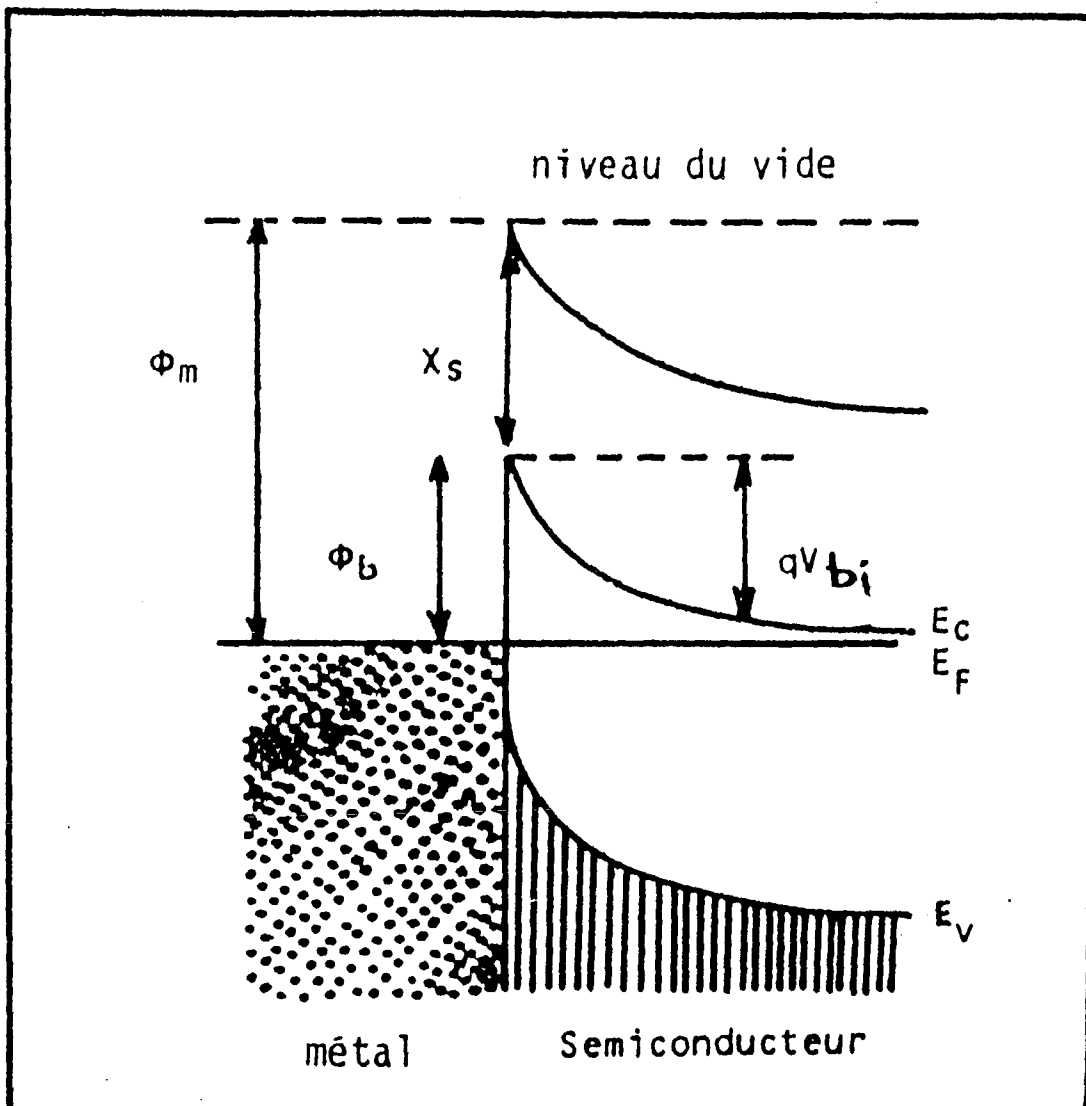


Figure 4.4 : diagramme de bande d'une structure MS idéale.

$$C = \left[\frac{q \epsilon_s N_D}{2(\Phi_{bo} - V_n + V - \frac{kT}{q})} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

Cette relation est écrite plus simplement sous la forme:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V + V_i)}{q \epsilon_s N_D} \quad (4.8)$$

avec: $V_i = \Phi_{bo} - V_n - \frac{kT}{q} \quad (4.9)$

La relation (4.8) est exploitée expérimentalement en traçant la courbe $C^{-2}(V)$, qui est une droite pour des tensions de polarisations négatives de la diode MS dont le semi-conducteur est de type n (voir figure 4.5). La pente de cette droite est inversement proportionnelle à la densité de dopage ($N_D - N_A$) et dont le point d'intersection avec l'axe des tensions donne V_i qui fournit Φ_b^o si V_n est connu. V_n est donnée par la relation:

$$V_n = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right) \quad (4.10)$$

N_C est la densité effective d'états dans la bande de conduction (nous prenons $N_C = 5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ avec $\frac{m^*}{m} = 0,078$).

Le modèle que nous utilisons est le plus simple. COWLEY⁽⁵⁾ et ses collaborateurs ont montré qu'une couche interfaciale d'épaisseur δ et comprenant une densité d'états d'interface peut produire une tension V_i^* apparente supérieure à V_i .

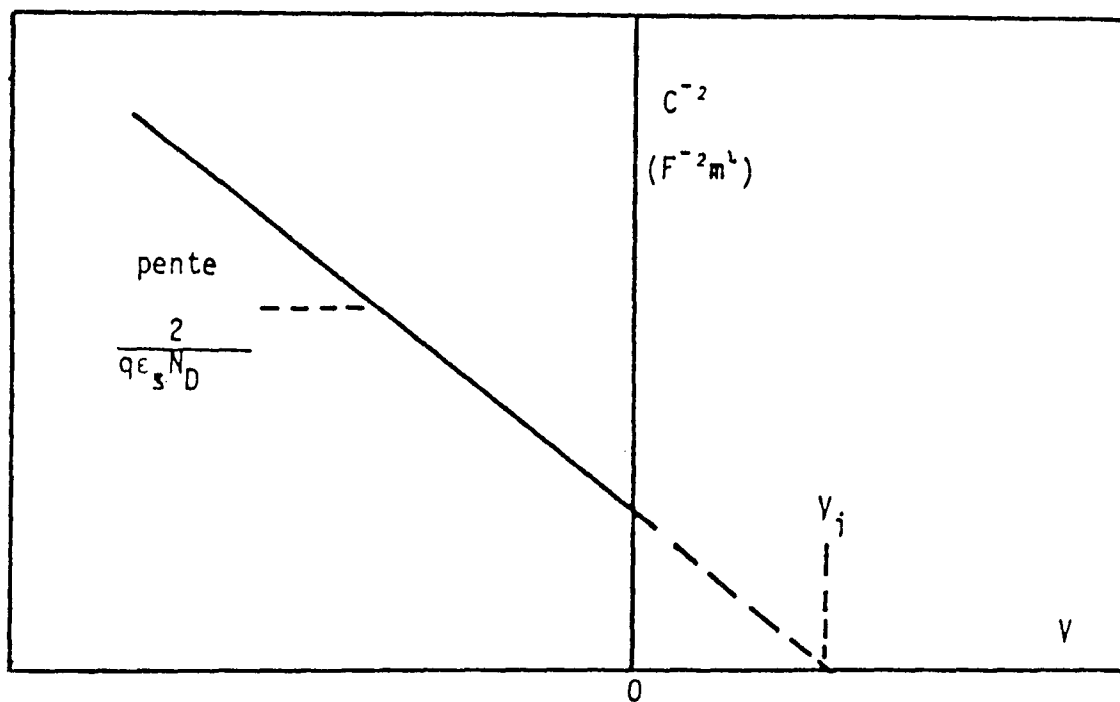


Figure 4.5 : Détermination de la barrière de diffusion à partir de la courbe $C^{-2}(V)$ où la diode est en polarisation inverse (d'après la référence 3).

4.2.2.2.1 La structure MIS idéale

Une diode MIS idéale est définie par les caractéristiques suivantes:

- Pour une tension de polarisation nulle ($V=0$), il n'y a pas de différence entre le travail de sortie du métal et du semi-conducteur. Les bandes d'énergie sont alors plates.

- Il n'y a pas d'états énergétiques à l'interface Isolant/semi-conducteur.

- Il n'y a pas de charges dans l'oxyde, quelle que soit la tension de polarisation de la diode, ce qui veut dire que sa résistivité est infinie.

Sur la figure suivante, nous représentons le diagramme de bande d'une structure MIS idéale sur InP de type n.

La structure MIS idéale peut-être représentée en première approximation par l'association en série de deux condensateurs de capacité C_D qui est fonction de la tension de polarisation, et C_{ox} (voir figure 4.7)

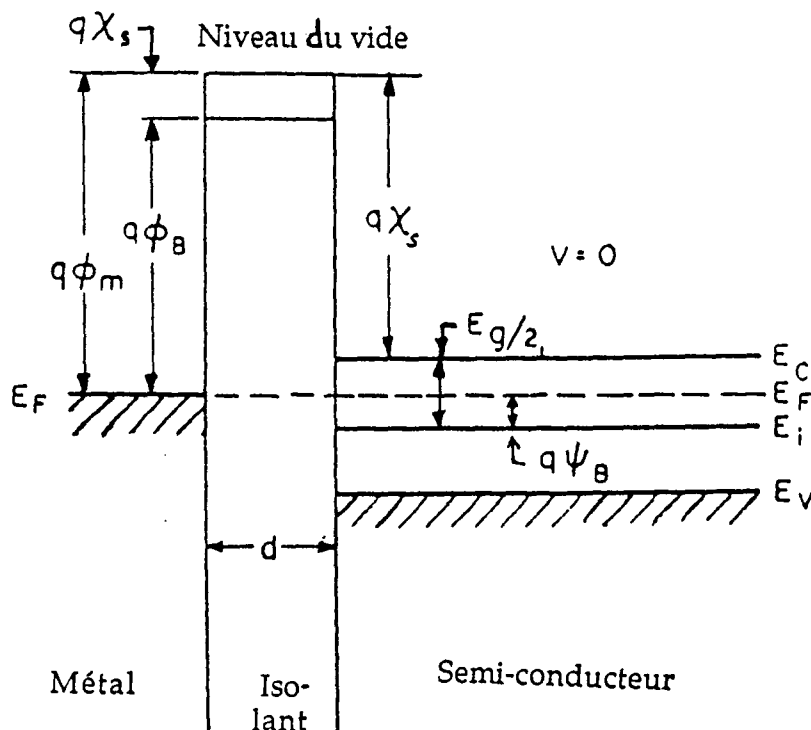


Figure 4.6 : Diagramme de bande d'une structure MIS idéale à l'équilibre thermodynamique (d'après la référence 3).

La capacité totale est alors donnée par:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D} \quad (4.11)$$

C est la capacité totale, C_{ox} est la capacité d'oxyde et C_D la capacité de charge d'espace qui est fonction de la tension de polarisation.

L'effet de polarisation d'une diode MIS en supposant la structure en régime de bandes plates ($q\Phi_m = q\Phi_s$) à polarisation nulle est représenté sur la figure 4.8.

On observe alors une courbure de bande dont la valeur donne le potentiel de surface ψ_s . Pour $V > 0$, il y a accumulation des porteurs majoritaires à l'interface (fig. 4.8(a)). Pour V faiblement négatif, il y a désertion (création d'une zone désertée, de charge d'espace positive dans le semi-conducteur (fig.4.8(b)). Lorsque V diminue (fig.4.8(b)) la courbure de bande amène le maximum de la bande de valence vers le niveau de Fermi, puis on finit par atteindre la situation où E_F croise E_i ; dans ce cas, la concentration des trous à l'interface devient supérieure à celle des électrons. On atteint l'inversion faible du semi-conducteur. Si enfin V diminue d'avantage, on est en régime de forte inversion (fig.4.8(c)).

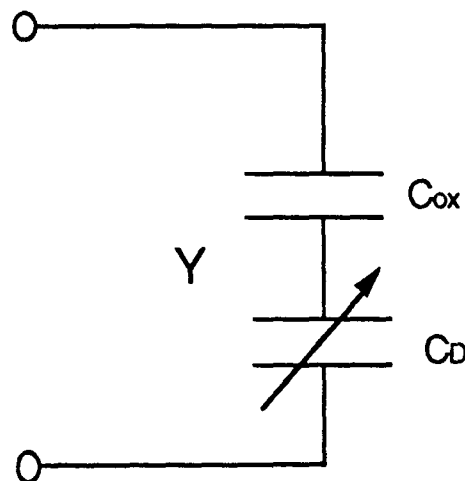


Figure 4.7 : Schéma équivalent d'une structure MIS sans états d'interface

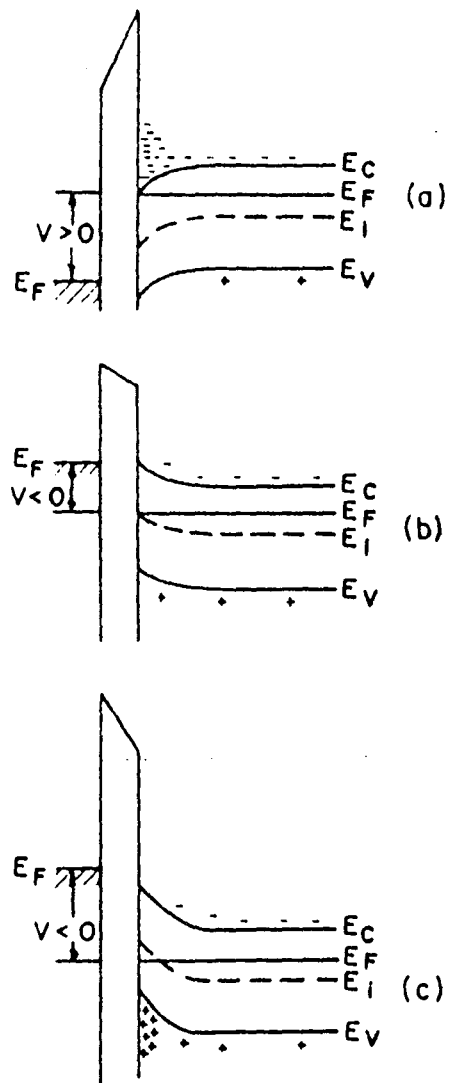


Figure 4.8 : Diagramme de bande de structure MIS où le semi-conducteur est de type n sous une polarisation V .

La capacité différentielle C_D peut être calculée en résolvant l'équation de Poisson dans la zone de charge d'espace^(1, 2, 3 et 6). Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes théoriques $C(V)$ que nous représentons sur la figure 4.9.

Différentes régions sont présentées dans la figure 4.9, et nous allons expliquer à quoi correspond chacune d'elles.

4.2.2.2.1.1 Régime d'accumulation

Dans cette région ($V > 0$), les électrons du semi-conducteur sont drainés vers l'interface Isolant/semi-conducteur sous l'effet du champ électrique appliqué. Comme il y a une barrière de potentiel entre le semi-conducteur et l'isolant, les électrons s'accumulent sur une zone d'épaisseur infiniment petite. Dans ce cas, C_D tend vers l'infini et C tend vers C_{ox} .

4.2.2.2.1.2 Régime de désertion

Ici, V devient faible et les porteurs majoritaires sont drainés dans le volume du semi-conducteur. Des ions provenant des impuretés apparaissent dans la zone de désertion qui se comporte comme un diélectrique en série avec l'isolant. Ainsi, C diminue et passe par un minimum C_{min} .

4.2.2.2.1.3 Régime d'inversion

Lorsque V est négatif, il y a accumulation de porteurs majoritaires à la surface. La valeur de C dépend de la fréquence f et de la tension de modulation $v(t)$.

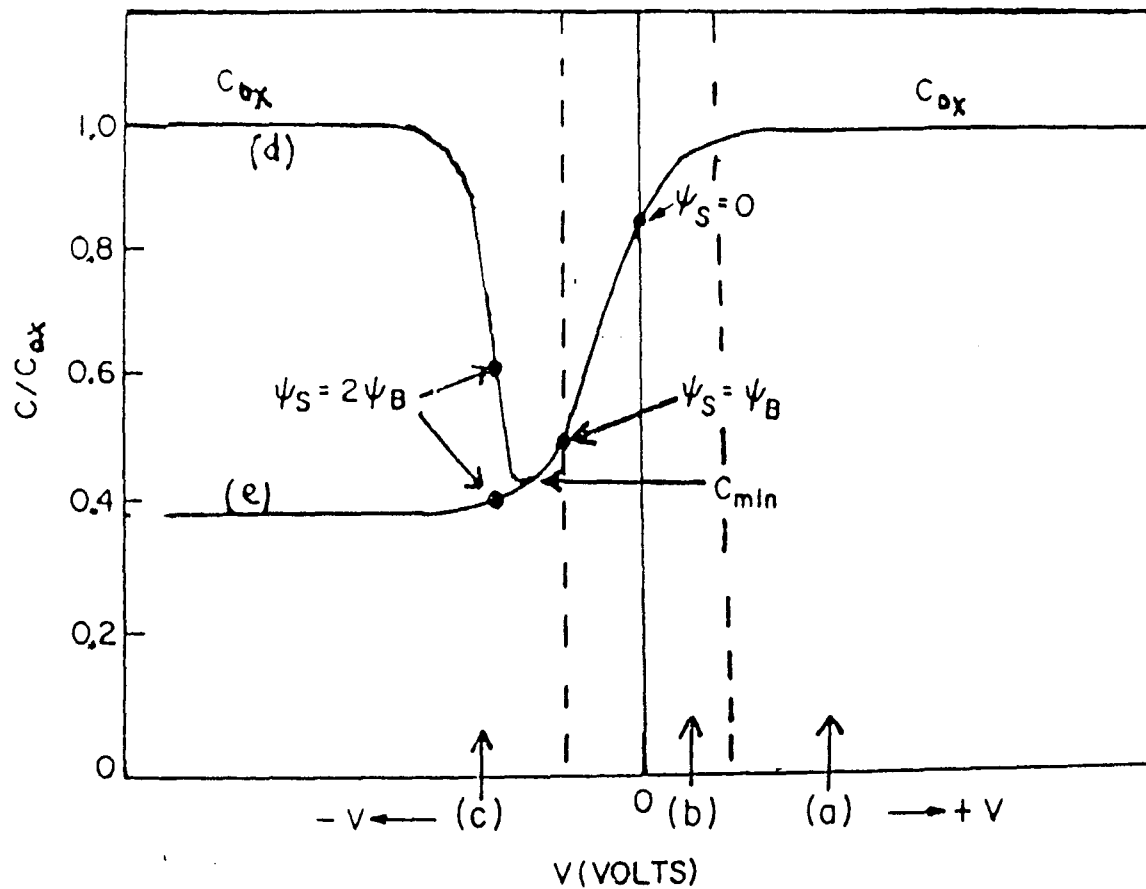
Deux cas se présentent alors:

- Haute fréquence

Typiquement $f = 1$ MHz. Dans ce cas les porteurs minoritaires ne suivent pas les variations de $v(t)$ et dans ce cas $C = C_{min}$.

- Très basse fréquence

Typiquement $f = 0,1$ Hz. Dans ce cas, l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque mesure. Ainsi C_D devient négligeable devant C_{ox} et on a $C \approx C_{ox}$.



- (a) régime d'accumulation
- (b) régime de désertion
- (c) régime d'inversion
- (d) basse fréquence
- (e) haute fréquence

Figure 4.9 : Courbes théoriques capacité- tension d'une structure MIS idéale pour un semi-conducteur de type n (d'après la référence 3).

4.2.2.2.2 La structure MIS réelle

La structure MIS réelle s'écarte du comportement idéal, car elle présente généralement une différence entre les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur, elle contient des charges fixes ou mobiles dans l'isolant et elle contient des états d'interface. L'effet sur les courbes $C(V)$ se traduit par un décalage et un hystérésis.

Pour déterminer la densité des états d'interface, on tient compte de la modification de la capacité par rapport à la structure MIS idéale et on introduit une conductance non nulle due à la capture et à l'émission de porteurs par les états d'interface. Nous allons montrer comment déterminer la densité d'états d'interface par les méthodes de Terman et de la conductance.

4.2.2.2.1 La méthode de Terman

On suppose que la fréquence de mesure est suffisamment élevée pour geler la totalité des pièges(dans notre cas, cette fréquence est de 1 MHz). Les états d'interface sont alors occupés ou non suivant la tension de polarisation. Cela se traduit alors par un décalage des courbes $C(V)$. La densité des états d'interface est alors donnée par la relation:

$$N_{ss} = \frac{1}{qA} \times \frac{d(\Delta Q_{ss})}{d\psi_s} \quad (4.12)$$

où ΔQ_{ss} est la charge additionnelle engendrée par les états de surface qui peut être déterminée à partir de l'écart ΔV entre les courbes $C(V)$ idéales et mesurées par la relation $\Delta Q_{ss} = C_{ox} \times \Delta V$. ψ_s est le potentiel de surface.

4.2.2.2.2 La méthode de la conductance

La difficulté des méthodes de calcul de N_{ss} utilisant la capacité vient du fait que l'information concernant les états d'interface doit être extraite d'une mesure globale qui fait intervenir en outre la capacité de l'isolant et de la zone désertée. NICOLLIAN et GOETZBERGER ont montré que la conductance G d'une structure MOS peut être directement reliée à l'existence d'états d'interface⁽⁷⁾. Ainsi si on néglige les pertes dans l'oxyde, G est essentiellement due à l'effet des états d'interface qui ne répondent pas immédiatement au signal de mesure. Cette méthode est donc plus sensible aux états d'interface car une modification très

faible de la courbe $C(V)$ (typiquement 0,1 V) peut correspondre à une variation de un ordre de grandeur de la conductance⁽⁸⁾. Cette méthode permet de déterminer des densités d'états d'interface de l'ordre $10^9 \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

En pratique, la méthode de mesure utilise le schéma équivalent de la figure 4.10.

La connaissance de C_{ox} , C et G de la structure permet de déterminer G_p par la relation 4.13. Cette mesure est réalisée à plusieurs fréquences et pour plusieurs tensions de polarisation.

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega C_{ox}^2 G}{G^2 + \omega^2 (C_{ox} - C)} \quad (4.13)$$

Si on suppose qu'il s'agit d'états discrets, la densité d'états d'interface est donnée⁽³⁾ par la relation (4.14). Dans le cas d'un continuum d'états, on remplace le facteur 2 par 2,5 dans la relation précédente.

$$N_{ss} = \frac{2}{qA} \times \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{\max} \quad (4.14)$$

La méthode de la conductance est valable seulement pour les bons isolants.

4.2.3 Les mesures de DLTS

La détermination du potentiel de surface dans les structures MIS tunnel à base d'InP n'est pas un problème facile. Cela peut être du en particulier à la dispersion en fréquence des courbes $C(V)$ ce qui rend la détermination de C_{ox} erronée^(3, 7).

Les problèmes liés aux états d'interface peuvent être appréhendés par DLTS, puissante méthode de spectroscopie de transitoire des niveaux profonds⁽⁹⁾. Nous allons rapidement présenter le principe de cette méthode.

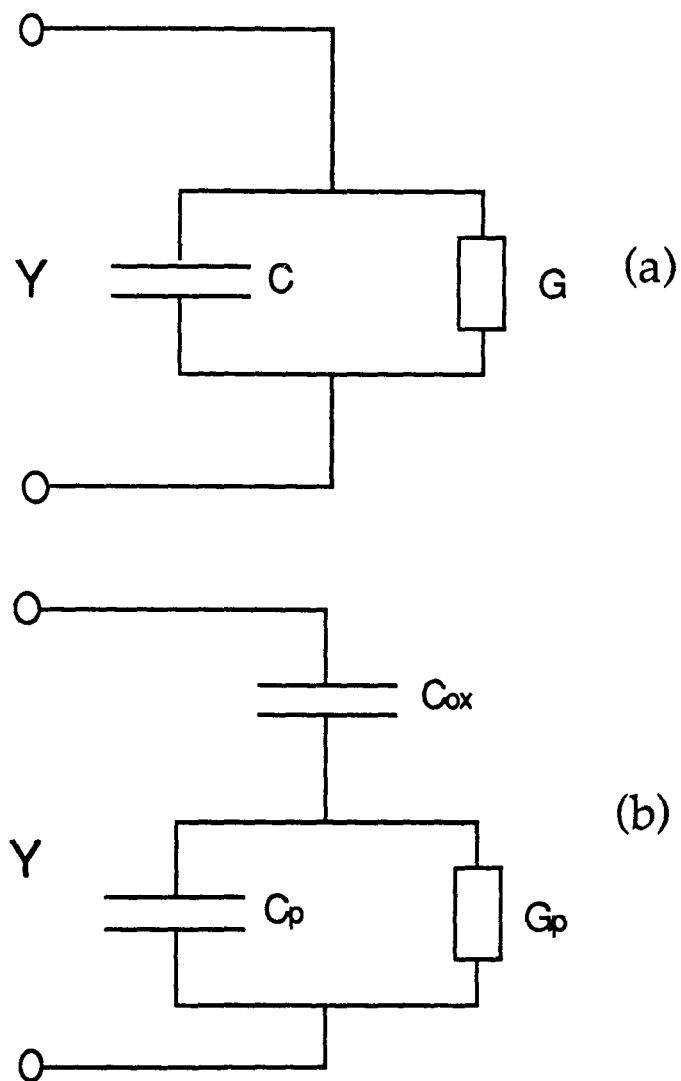


Figure 4.10 : (a) Circuit de mesure de la capacité et de la conductance de la structure MIS. (b) Circuit équivalent d'une structure MIS permettant le calcul de G_p .

D'un point de vue expérimental, on procède de la façon suivante : on applique une tension de grille composée d'une tension de polarisation continue V_a qui est destinée à porter la diode MIS en régime de désertion et d'une série d'impulsions de tension périodique, d'amplitude V_b de largeur ΔT et de période T qui permet de conduire la capacité à l'état d'accumulation par remplissage des pièges avec les porteurs majoritaires (voir figure 4.11). Ainsi, la position du niveau de Fermi en surface au départ localisée en E_a sous l'action de la tension V_a se trouve en E_b après application de l'impulsion V_b . Cela entraîne lorsque la durée de l'impulsion est grande, la diminution de la courbure de bande et le remplissage des pièges situés entre Y_b et Y_a . Par rétablissement de la tension V_a , les pièges repassent au dessus du niveau de Fermi et les électrons piégés entre E_b et E_a sont réémis avec un taux d'émission qui est fonction de la température.

Le schéma synoptique du dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.12.

4.2.4 Caractérisation physico-chimique des surfaces

Les méthodes de caractérisation électrique sont complétées par des méthodes de physico-chimie à savoir l'observation de l'état de surface au microscope électronique à balayage (MEB), la photoluminescence et la spectroscopie d'électrons à excitation par photons X (XPS). Cette dernière méthode permet l'accès aux niveaux électroniques des couches profondes et de valence des atomes. Les propriétés chimiques et électroniques d'une surface peuvent être extraites à partir des spectres de photoémission des niveaux de coeur car la position de ces derniers dépend de l'environnement chimique de l'atome.

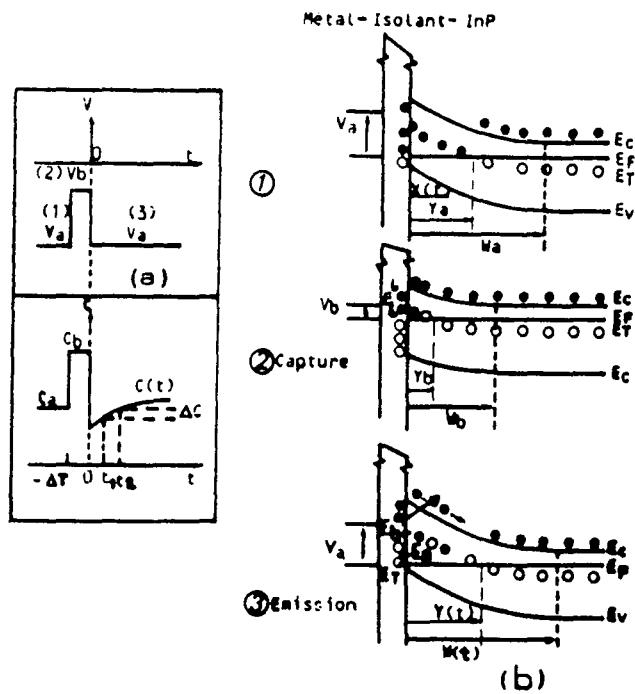


Figure 4.11 : (a) Application d'une séquence de tensions pulsées à la gille. (b) Le transitoire de capacité résultant de l'application de la tension précédente. (c) 1- Diagramme des bandes d'énergie de la structure MIS sous la tension V_a à l'équilibre. 2- Au cours du processus de capture sous la tension V_b . - 3 Au cours du processus d'émission sous la tension V_a (d'après la référence 3).

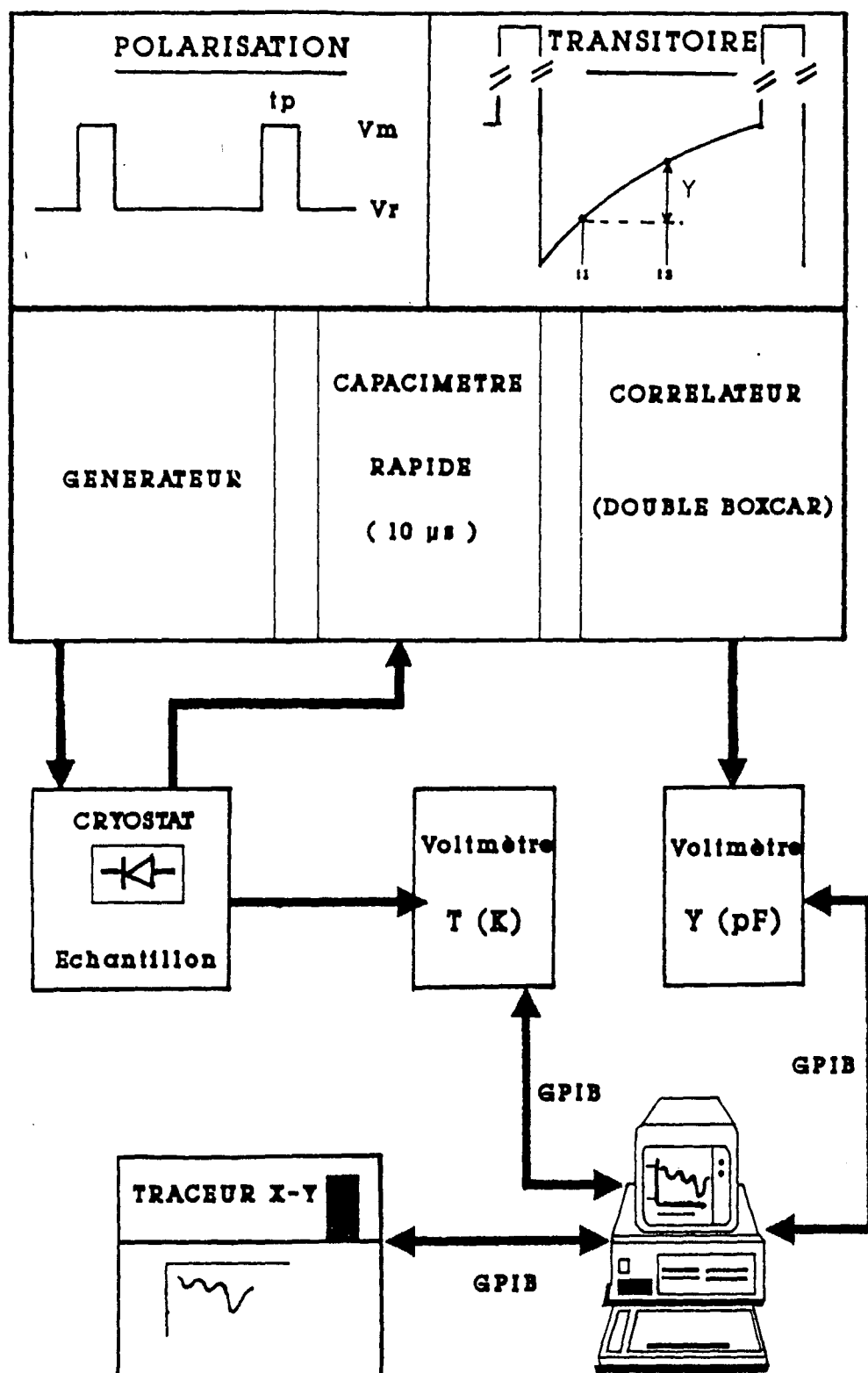


Figure 4.12 : Schéma synoptique du montage expérimental de DLTS (d'après la référence 10).

4.3 Caractéristiques des isolants et des interfaces Isolant/Semi-conducteur obtenus par oxydation en plasma multipolaire

Les résultats que nous allons présenter dans les parties qui suivent correspondent à des structures où les traitements plasma ont été réalisés exclusivement dans le premier réacteur plasma multipolaire. Des études sont actuellement en cours de réalisation dans le second réacteur. Les principaux résultats obtenus d'un point de vue électronique seront discutés en fonction des conditions de traitement par plasma.

4.3.1 Evolution des paramètres optiques de l'oxyde en fonction de la puissance du plasma

Dans cette partie, nous allons discuter de l'effet du temps d'oxydation et de la puissance plasma sur les caractéristiques électriques des diodes réalisées.

Nous avons montré que la puissance du plasma d'oxygène pouvait avoir un effet important sur l'épaisseur et l'indice de l'oxyde et cela pour une durée standard d'oxydation de 15 minutes^(11, 11 et 13) (voir aussi l'annexe A). Ainsi on remarque (voir tableau 4.1) qu'à tension de décharge V_d constante, l'épaisseur de l'oxyde croît avec la puissance. Obtenue à partir d'un modèle monocouche, l'indice de réfraction du diélectrique semble croître avec l'épaisseur. Le champ de claquage de ces diélectriques est de l'ordre de 10^6 V/cm.

N°	$-V_d$ (V)	P_d (W)	e_{ox} (nm)	N_{ox}
1	90	135	9,0	< 1,5
2	90	185	12,0	1,45
3	90	250	21,5	1,75
4	45	22,5	10,5	1,55
5	45	45	26,0	1,7

Tableau 4.1 : Evolution de l'épaisseur de l'oxyde et de son indice de réfraction avec la tension de décharge et la puissance plasma.

Nous constatons à partir de ces résultats que l'indice optique est lui aussi fonction de la puissance plasma. Nous devons avoir une composition physico-chimique de l'oxyde différente suivant la puissance plasma injectée dans le réacteur. Par ailleurs la résistivité de ces oxydes se stabilise à une valeur de l'ordre de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ et ne semble pas beaucoup affectée par la puissance plasma.

4.3.2 Evolution des paramètres optiques de l'oxyde en fonction du temps d'oxydation

Dans les paragraphes suivants, nous allons nous intéresser à des oxydes fabriqués à des puissances plasma d'oxygène n'excédant pas 100 W qui ont donc des épaisseurs inférieures ou égales à 10 nm valeur compatible avec la technologie MESFET InP. Dans le tableau 4.2 nous reportons les caractéristiques des diodes obtenues pour différents temps d'oxydation. L'épaisseur est comprise entre 5 nm pour une minute d'oxydation et 13 nm pour 15 minutes. L'indice est généralement compris entre 1,5 et 1,6. Cette dernière valeur est proche de celles de P_2O_5 et InPO_4 rencontrées dans la littérature^(14, 15).

La résistivité de ces oxydes minces n'est pas considérée comme un paramètre significatif et n'est pas reportée dans le tableau 4.2, car la conduction des porteurs majoritaires se fait dans ce cas principalement par effet tunnel. Sur la figure 4.13, nous représentons l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde en fonction du temps d'oxydation pour différents échantillons réalisés à puissance plasma constante. Cette croissance est peut être de type logarithmique. Cela a déjà été signalé pour la croissance d'oxydes en plasma RF à température constante.

Le porte échantillon utilisé ne permet pas une régulation de la température. Aussi, le substrat est chauffé par le plasma pendant le traitement. Sur la figure 4.13, nous représentons l'évolution temporelle de la température du substrat. Les températures limites atteintes sont de l'ordre de 80 °C après un traitement de 15 minutes.

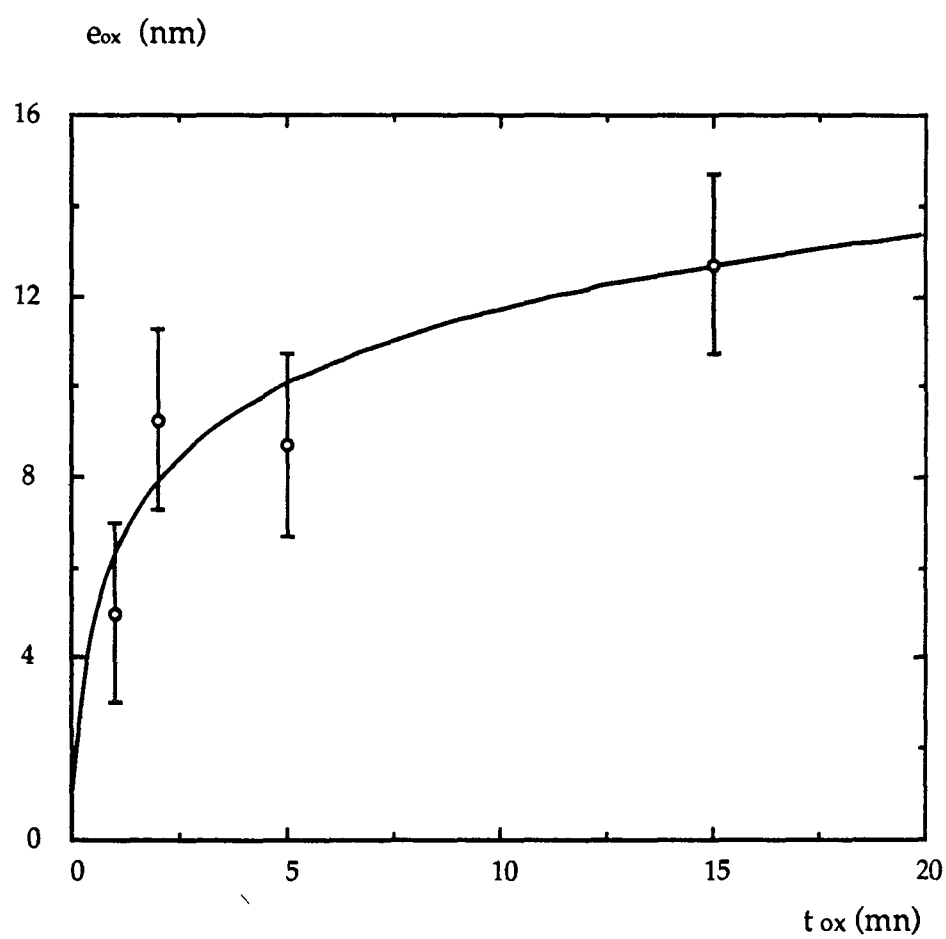


Figure 4.13 : Evolution de l'épaisseur de l'oxyde en fonction du temps d'oxydation.

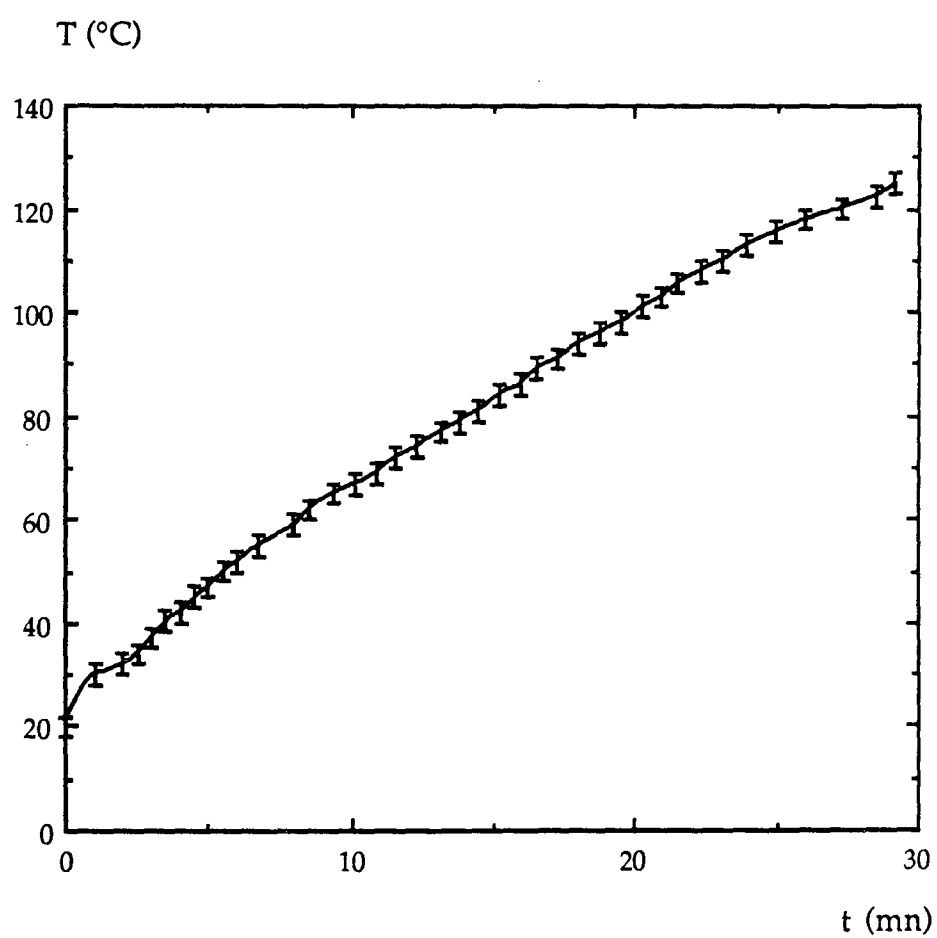


Figure 4.14 : Evolution de la température du substrat avec le temps d'oxydation.

4.3.3 Evolution de la hauteur de barrière et du facteur d'idéalité équivalents avec le temps d'oxydation

Les oxydes minces que nous obtenons permettent une augmentation de la hauteur de barrière apparente. Cet aspect est très intéressant pour une application MESFET InP, car on peut réduire les courants de fuite à travers la grille. Les hauteurs de barrière déduites des caractéristiques $J(V)$ sont comprises entre 0,65 et 0,75 eV pour des facteurs d'idéalité compris entre 1,7 et 2,3. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.2. Les hauteurs de barrière communément mesurées sur des diodes Schottky Au/InP sont comprises entre 0,30 et 0,55 eV(16, 17).

Pour les courtes durées d'oxydation (1 minute), les hauteurs de barrière apparente sont de l'ordre 0,4 eV voire en dessous. Pour les durées d'oxydation plus élevées, les valeurs obtenues sont comparables à celles publiées ces dernières années. LEE et ANDERSON⁽¹⁴⁾ ont trouvé une valeur de 0,65 eV pour des diodes Au/InP avec un oxyde chimique de 40 Å alors que WADA et MAJERFELD⁽¹⁸⁾ ont reporté des valeurs variant entre 0,49 et 0,94 eV. Récemment, LOUALICHE *et al.*⁽¹⁹⁾ ont obtenu une valeur de 0,76 eV pour des oxydes chimiques utilisées comme isolant de grille dans un MESFET InP. De même, ILIADIS⁽²⁰⁾ reporte des valeurs de 0,83 eV avec un facteur d'idéalité de 1,02 obtenus pour un oxyde de grille réalisé par une passivation UV dans un mélange d'oxygène et d'azote. Plus récemment BESLAND *et al.*⁽²¹⁾ ont obtenu une hauteur de barrière de 0,8 eV avec un facteur d'idéalité de 1,7 pour des oxydes chimiques d'épaisseur typique de 8 à 10 nm.

4.3.4 Evolution de la densité d'états d'interface avec le temps de traitement

Nous avons obtenu des densités d'états d'interface élevées pour les courtes durées d'oxydation. Pour une durée d'oxydation de 15 minutes, le maximum de densité d'états d'interface déterminé par la méthode de Terman est de l'ordre de $4,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$. Des mesures par la méthode des conductances ont été menées récemment et confirment ces résultats.

Nous n'avons pas constaté de relation particulière entre la largeur de l'hystérésis des courbes $C(V)$ à 1 MHz, l'épaisseur de l'oxyde et le temps d'oxydation. Les valeurs de la densité d'états d'interface reportées dans le tableau 4.2 correspondent à la valeur maximale obtenue par la méthode de Terman ou par la méthode de la conductance.

4.3.5 Récapitulation

Les différents résultats présentés dans les § 4.3.2, 4.3.3 et 4.3.4 sont regroupés dans le tableau 4.2.

Le principal résultat à retenir est celui correspondant à l'oxyde obtenu par un traitement plasma à faible puissance. L'épaisseur obtenue est de l'ordre de 12,7 nm compatible avec une technologie MESFET InP. La hauteur de barrière correspondante est de 0,71 eV avec un facteur d'idéalité de 1,7. Le maximum de densité d'états d'interface est de l'ordre de $4,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$.

Dans le but d'améliorer ces résultats, nous avons réalisé des structures MIS où la surface de l'InP est désoxydée in-situ par un plasma d'hydrogène ou par hydrogène atomique avant l'oxydation. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 4.4.

N° de la diode	t_{ox} (mn)	Φ_b (eV)	n	N_{ss} ($\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$)	e_{ox} (nm)	N_{ox}
1	1	<0,4	-	-	5	-
2	2	0,65	1,83	$2,0 \times 10^{13}$	10	-
3	5	0,75	2,30	$1,0 \times 10^{13}$	8,6	1,56
4	15	0,71	1,70	$4,5 \times 10^{12}$	12,7	1,50

Tableau 4.2 : Caractéristiques des diodes pour différents temps d'exposition au plasma multipolaire d'oxygène.

4.4 Influence du prétraitement hydrogène sur la qualité de l'oxyde et de l'interface

4.4.1 Introduction

Il a été clairement établi récemment que la surface des semi-conducteurs III-V doit être dépourvue de tout oxyde natif⁽²²⁾ avant le dépôt d'un isolant protecteur. L'utilisation d'un plasma d'hydrogène pour parvenir à cet objectif est une procédure qui commence à devenir courante dans la technologie de l'InP^(23, 24). Les effets du traitement par hydrogène plasma dépendent du temps de traitement, de la température du substrat, de la pression du gaz, ... et du type de décharge employé. Il a été montré que la surface du matériau est exempte d'oxyde et de contaminants pour des durées de traitement en plasma multipolaire d'hydrogène n'excédant pas la minute⁽²⁵⁾. Plus récemment, il a été reporté que des surfaces d'InP exemptes de contaminants et d'oxydes sont obtenues pour des durées de traitement de 30 minutes en plasma RF à 27 MHz d'hydrogène en présence de vapeur de phosphore⁽²⁶⁾ afin de compenser le départ de celui-ci sous forme de PH₃^(27, 28). Les durées proposées par SHUTZ *et al.*⁽²⁶⁾ sont très élevées compte tenu du type de décharge (plasma RF) utilisé où on doit perturber la surface sur plusieurs dizaines de nanomètres par bombardement ionique intense du substrat pendant la traitement. Il est alors nécessaire de graver celui-ci pendant des temps importants afin d'arriver à un nettoyage efficace.

Nous avons testé le nettoyage de la surface de l'InP par plasma d'hydrogène et par hydrogène atomique obtenu par dissociation d'hydrogène moléculaire^(29, 30, 31) (voir aussi l'annexe B où la référence 31 est reportée). L'efficacité du nettoyage est jugée à posteriori après le dépôt d'un oxyde en plasma multipolaire d'oxygène par des mesures J(V), C(V) et DLTS sur les diodes MIS ainsi obtenues.

Les durées d'un prétraitement en plasma d'hydrogène ayant permis d'obtenir des diodes MIS optimisées sont de l'ordre de la seconde après stabilisation de la pression d'hydrogène, les filaments émissifs étant chauffés pendant toute la durée du procédé.

Le prétraitement par hydrogène atomique a été réalisé pour des durées de l'ordre de 10 secondes.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.3.

L'épaisseur de l'oxyde ainsi que son indice de réfraction ne semblent pas affectés par ce type de prétraitement, et on obtient généralement $e_{ox} \approx 10$ nm et

$N_{Ox} \approx 1,5$ pour des structures oxydées pendant 15 minutes avec une puissance plasma de l'ordre de 100 W.

4.4.2 Nature de l'isolant et état de la surface après traitement

L'état de la surface après traitement plasma a été observé au MEB pour quelques échantillons. En général, on a un dépôt très homogène. D'autres observations ont été réalisées par photoluminescence au CNET Bagneux. On constate, là encore, un dépôt homogène sur toute la surface. Le signal de photoluminescence est atténué généralement d'un facteur 10 pour les échantillons ayant vu le plasma, par rapport à un échantillon témoin qui a été décapé à l'acide chlorhydrique, et, rincé suivant le procédé standard que nous avons adopté (voir la figure 4.15).

Pour quelques échantillons, nous avons procédé à une caractérisation physico-chimique par ESCA. Généralement, les surfaces ne sont pas contaminées par les silicones présents dans l'huile des pompes à diffusion. Par contre on observe des traces de carbone, de chlore et des traces d'oxyde de tantale probablement Ta_2O_5 sur les surfaces analysées qui se forme suite à la pulvérisation des filaments. Nous avons suivi particulièrement l'évolution des spectres correspondants à O_{1s} , P_{2p} et In_{3d} pour différentes durées d'érosion de la surface par des ions Ar^+ d'énergie 1,6 keV.

Sur la figure 4.16, nous représentons l'allure du spectre du phosphore P_{2p} . Le pic situé à 128,3 eV correspond au phosphore de la matrice de base, celui situé à 133,4 eV correspond au phosphore oxydé⁽³²⁾. Ce pic est en fait très complexe et correspond à un mélange de $InPO_4$, P_2O_5 et $InPO_3$ ⁽¹⁴⁾. Des études sont en cours afin de déterminer clairement la composition chimique des oxydes réalisés. Nous retiendrons un résultat important : la présence du phosphore oxydé à la surface de l'isolant. A notre connaissance, les autres techniques d'oxydation par plasma RF ou DC ou encore par oxydation thermique ne permettent pas d'obtenir des oxydes de phosphore en surface^(33, 34). En effet, en général on observe surtout des oxydes d'indium à la surface et on commence à observer des oxydes de phosphore, généralement $InPO_4$ quand on s'approche de l'interface.

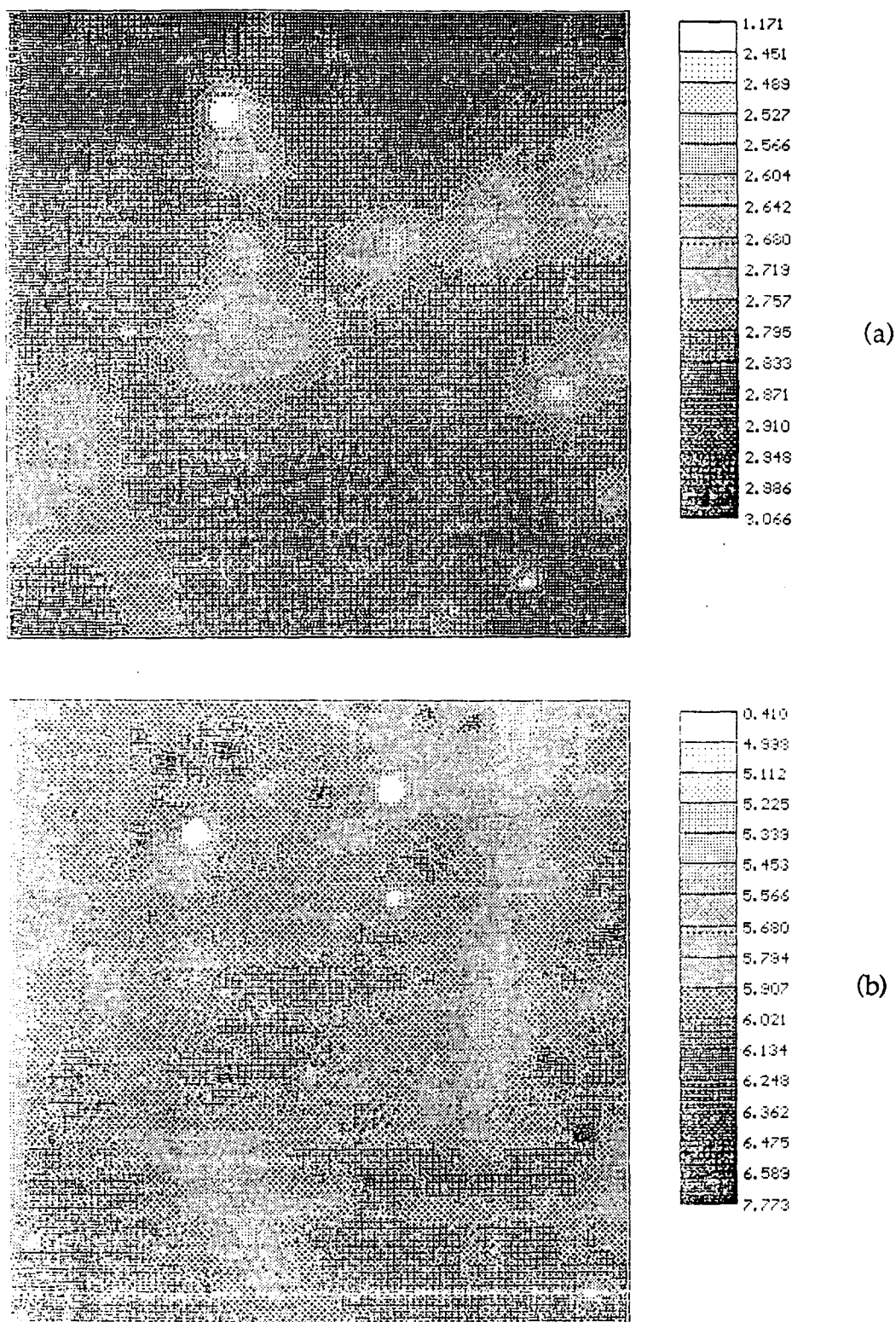


Figure 4.15 : Etat de surface observé par photoluminescence pour : (a) un échantillon témoin décapé dans une solution d'acide chlorhydrique avec un gain de 5, et, (b) pour un échantillon décapé dans la même solution puis exposé à un plasma d'hydrogène pendant 1 s, et, ensuite oxydé par plasma multipolaire pendant 15 mn avec un gain de 50. La fenêtre d'observation est de 0,2 mm x 0,2 mm dans chaque cas.

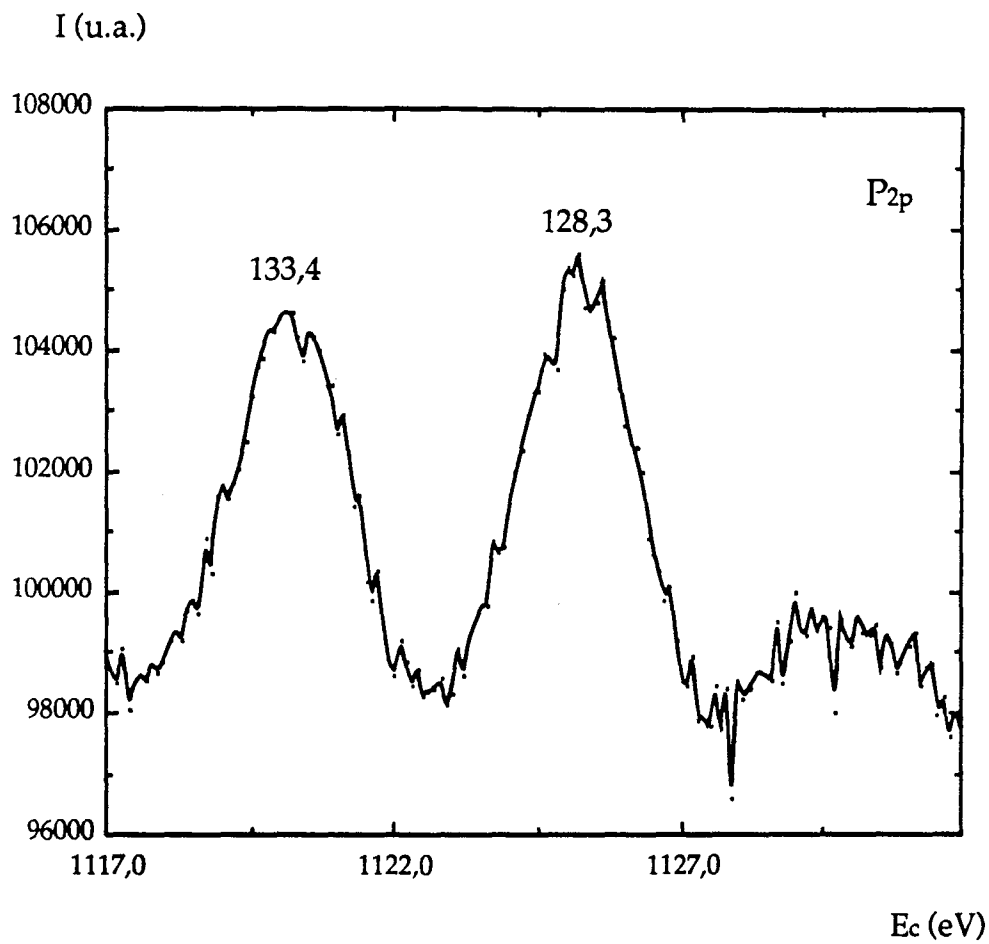


Figure 4.16 : Spectre ESCA du phosphore P_{2p} . Le pic situé à 128,3 eV correspond au phosphore de la matrice de base. Celui situé à 133,4 eV correspond au phosphore oxydé.

Sur la figure 4.17, nous représentons l'évolution du rapport des intensités des deux pics précédents en fonction du temps d'érosion par une source de Ar^+ d'énergie 1,6 keV. Ce type d'érosion n'est pas étalonné en fonction de l'épaisseur de l'oxyde, il est difficile d'en déduire avec précision l'instant où on atteint l'interface.

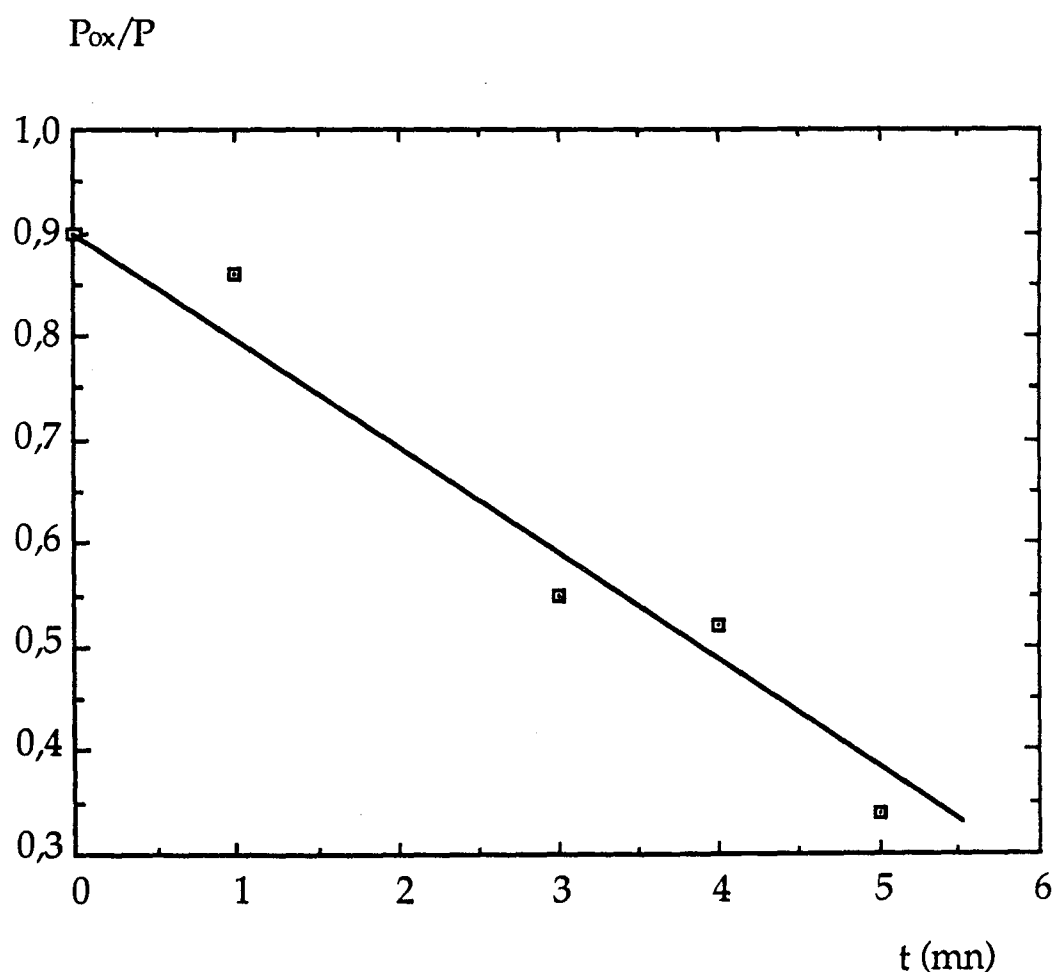


Figure 4.17 : Evolution du rapport des intensités des pics de phosphore oxydé et du phosphore de la matrice de base en fonction du temps d'érosion.

4.4.3 Effet sur la hauteur de barrière et le facteur d'idéalité

La hauteur de barrière ne semble pas affectée par le flux d'hydrogène atomique. Par contre, l'utilisation d'un plasma d'hydrogène introduit davantage de courant de fuite et donne une hauteur de barrière Schottky apparente de 0,52 eV (voir tableau 4.3). On peut cependant remarquer une dispersion de la hauteur de barrière Schottky apparente puisqu'un échantillon traité dans les mêmes conditions donne une bonne valeur de 0,9 eV (il s'agit de l'échantillon N° 7 dans la figure 4.18). Pour cet échantillon, on a obtenu un courant inverse inférieur à 0,1 nA avec un facteur d'idéalité équivalent de 1,65. Sur la figure 4.18 nous avons représenté les caractéristiques $J(V)$ d'où sont tirées les différentes hauteurs de barrière Schottky apparentes.

4.4.4 Effet sur la densité d'états d'interface

Les caractéristique $C(V)$ à 1 MHz des trois diodes typiques du tableau 4.3 sont présentées dans la figure 4.19.

On constate que l'hystérésis est une fonction de la vitesse de balayage. Indépendamment de cela, celui-ci diminue avec le traitement hydrogène et les plus faibles valeurs sont observées avec un prétraitement plasma d'hydrogène.

Les densités d'états d'interface déterminées par DLTS et par la méthode de Terman sont en accord. Des mesures réalisées récemment par la méthode de la conductance confirment ces résultats. Le traitement hydrogène provoque une diminution de la densité d'états d'interface qui est accentuée par un traitement hydrogène plasma. Ainsi le minimum de densité d'états d'interface obtenu dans le cas le plus favorable est inférieur à $1,0 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

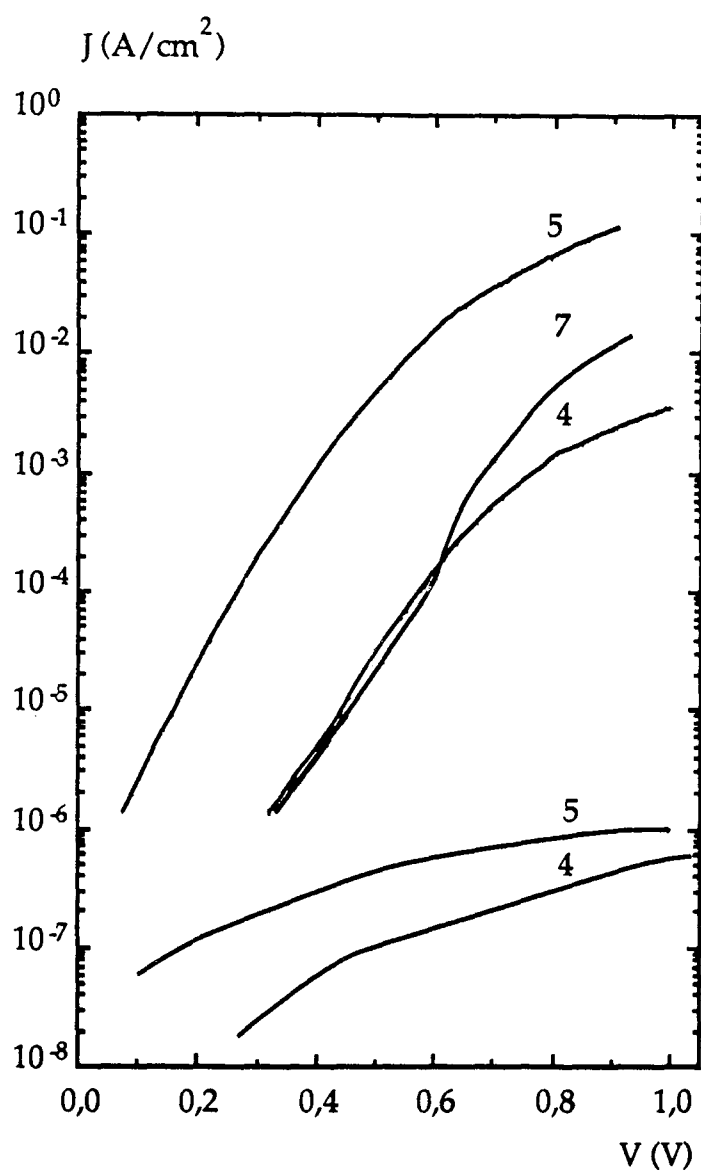


Figure 4.18 : Caractéristiques $J(V)$ de diodes obtenues pour différents traitements préliminaires. la diode N° 4 est obtenue sans prétraitement hydrogène. La diode N° 5 est obtenue avec un prétraitement hydrogène atomique. La diode N° 7 est obtenue avec un prétraitement hydrogène plasma.

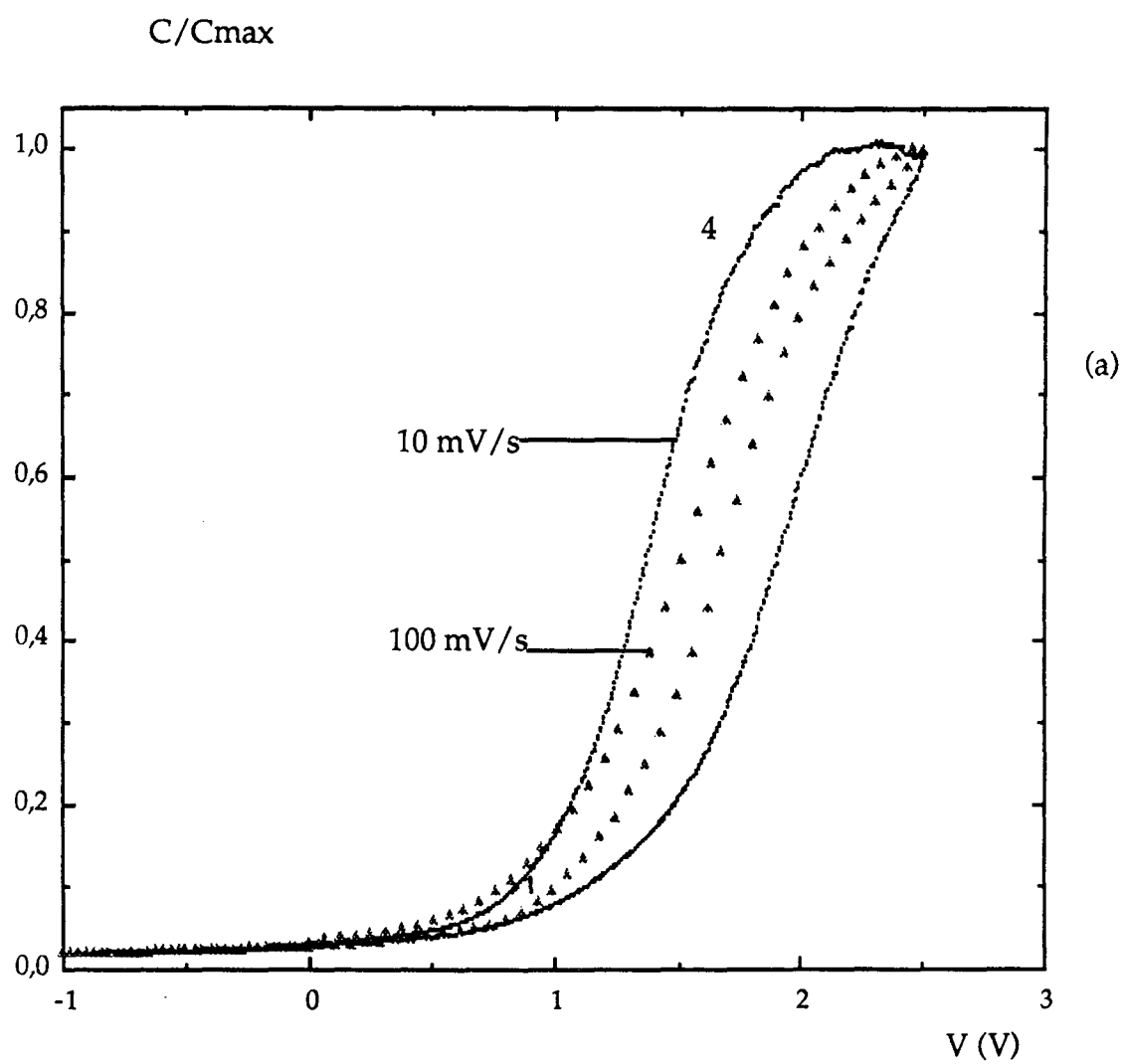


Figure 4.19 (a) : Caractéristique $C(V)$ à 1 MHz pour la diode N°4 obtenue sans prétraitement hydrogène.

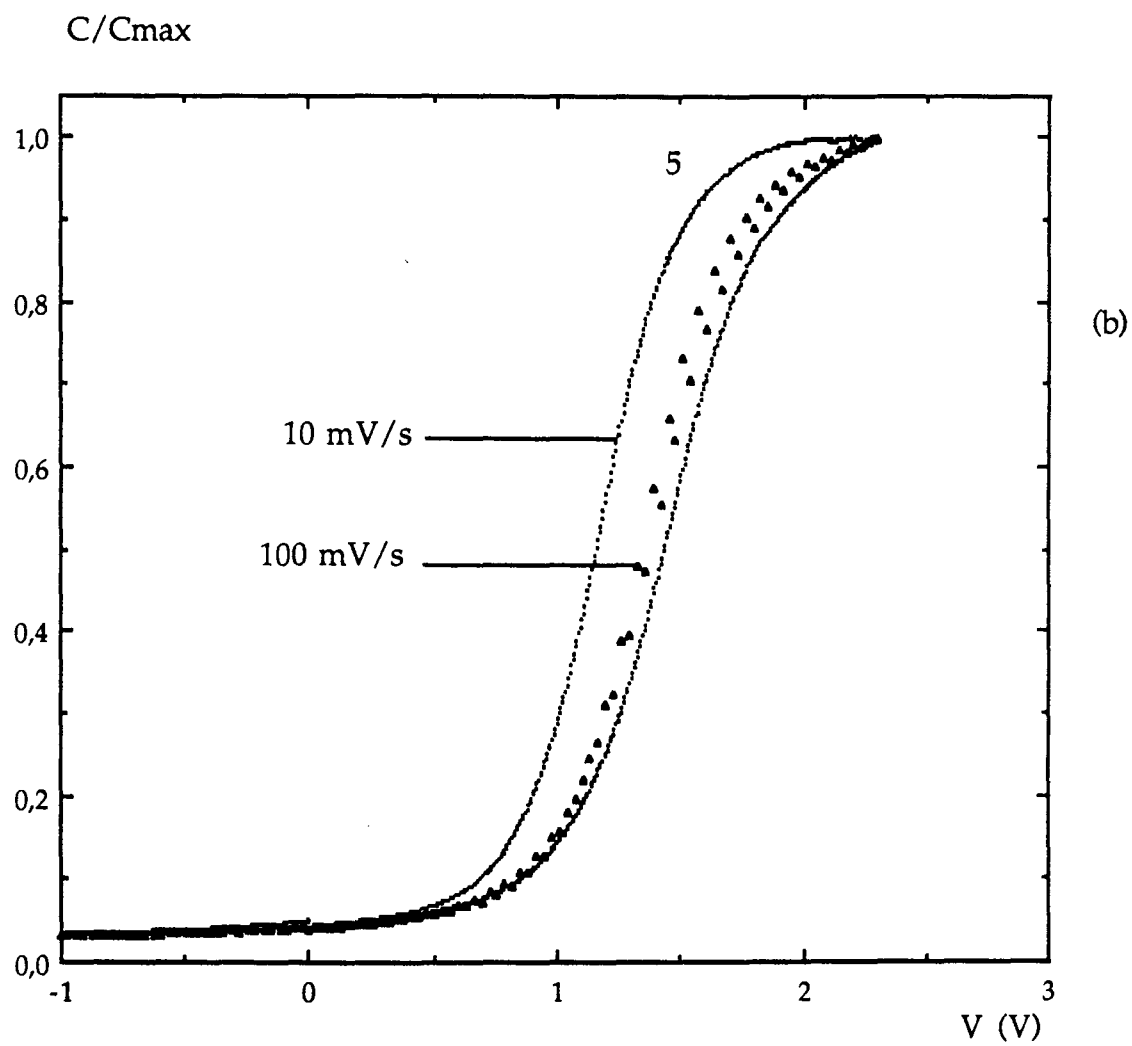


Figure 4.19 (b) : Caractéristique $C(V)$ à 1 MHz pour la diode N°5 obtenue avec un prétraitement à l'hydrogène atomique.

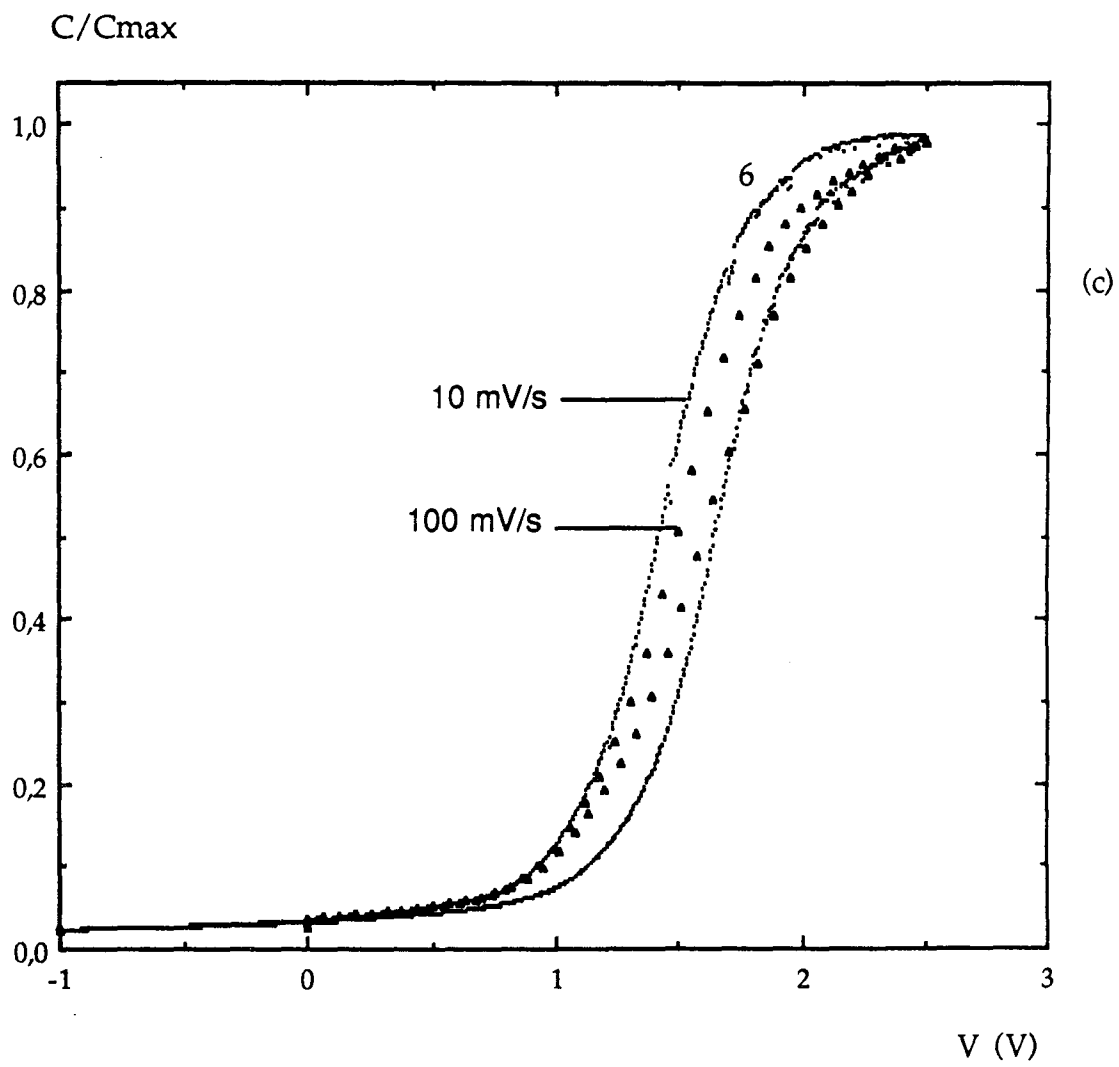


Figure 4.19 (c) : Caractéristiques $C(V)$ à 1 MHz pour la diode N° 6 obtenue avec un prétraitement à l'hydrogène plasma.

Regardons maintenant la réponse des états d'interface pour les trois échantillons prétraités ou non par hydrogène. Pour cela, on va commencer par l'analyse du spectre DLTS correspondant à un substrat d'InP. Celui-ci, montre généralement trois pics dans la gamme de 100 à 200 K. Ces pics correspondent à des niveaux de volume. Sur la figure 4.20 nous présentons les trois niveaux A, B et C dont les énergies d'activation apparente et les sections de capture sont respectivement:

$$E_A = 0,19 \text{ eV}, E_B = 0,33 \text{ eV}, E_C = 0,43 \text{ eV}$$

$$\text{et } \sigma_A = 2,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2, \sigma_B = 2,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2, \sigma_C = 4,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

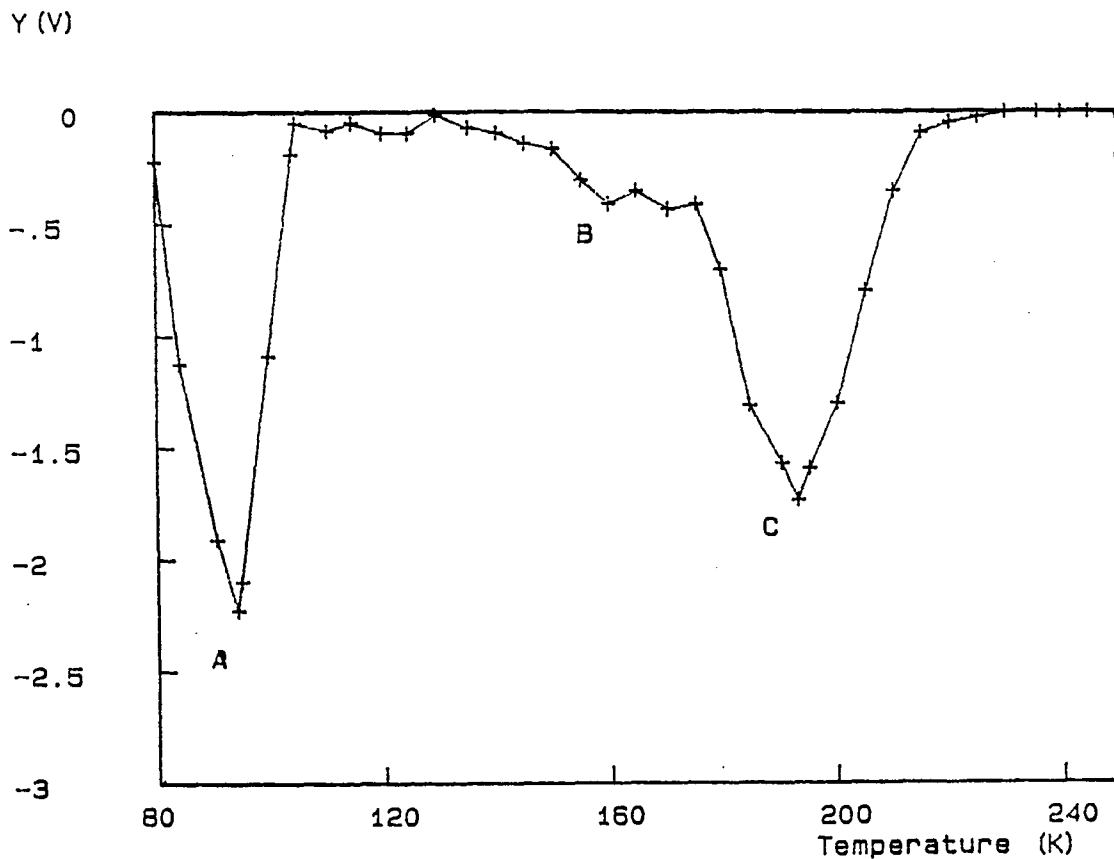


Figure 4.20 : Spectre DLTS de l'InP à basse température.

Ces trois niveaux sont également observés pour des diodes Schottky Au/InP et ne sont donc pas attribués au procédé d'oxydation. A température ambiante, l'échantillon N°4 produit un autre pic correspondant aux états d'interface (voir figure 4.21). L'évidence d'une réponse des états d'interface ou des états de l'oxyde proches de l'interface est démontrée par le décalage en température du pic DLTS lorsqu'on augmente le maximum de la tension pulsée et qui correspond au remplissage de plus en plus important des états de l'oxyde.

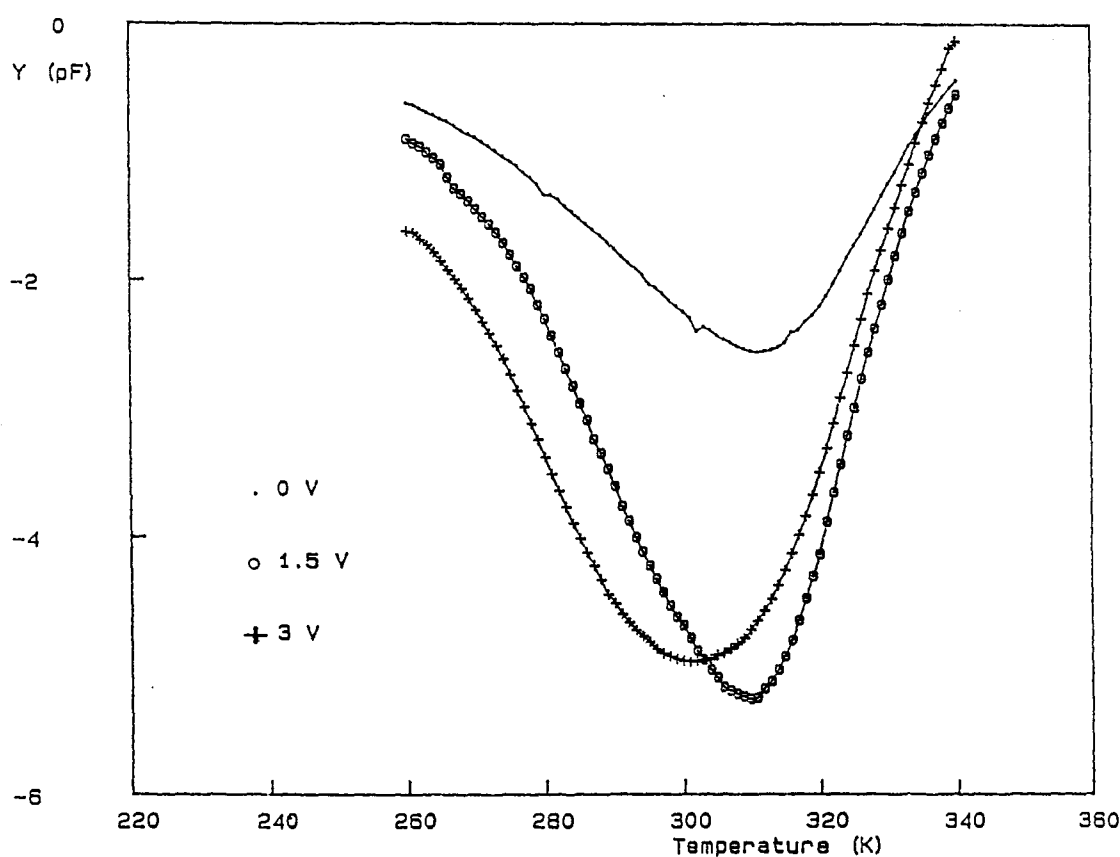


Figure 4.21 : Modification du pic DLTS avec la hauteur du pulse d'excitation pour l'échantillon N°4.

Le pic précédent est décalé vers les basses températures suite à un prétraitement hydrogène et apparait comme la superposition de deux niveaux discrets. Dans ce cas la capacité des transitoires est exponentielle avec deux composantes D_1 et D_2 (voir figure 4.22). En supposant que les sections de capture sont égales à $1,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ pour chacun des niveaux, celle correspondant à D_1 étant déterminée par le diagramme d'Arrhénius, nous trouvons les composantes élémentaires:

$$E_{D_1} = 0,41 \text{ eV et } E_{D_2} = 0,48 \text{ eV.}$$

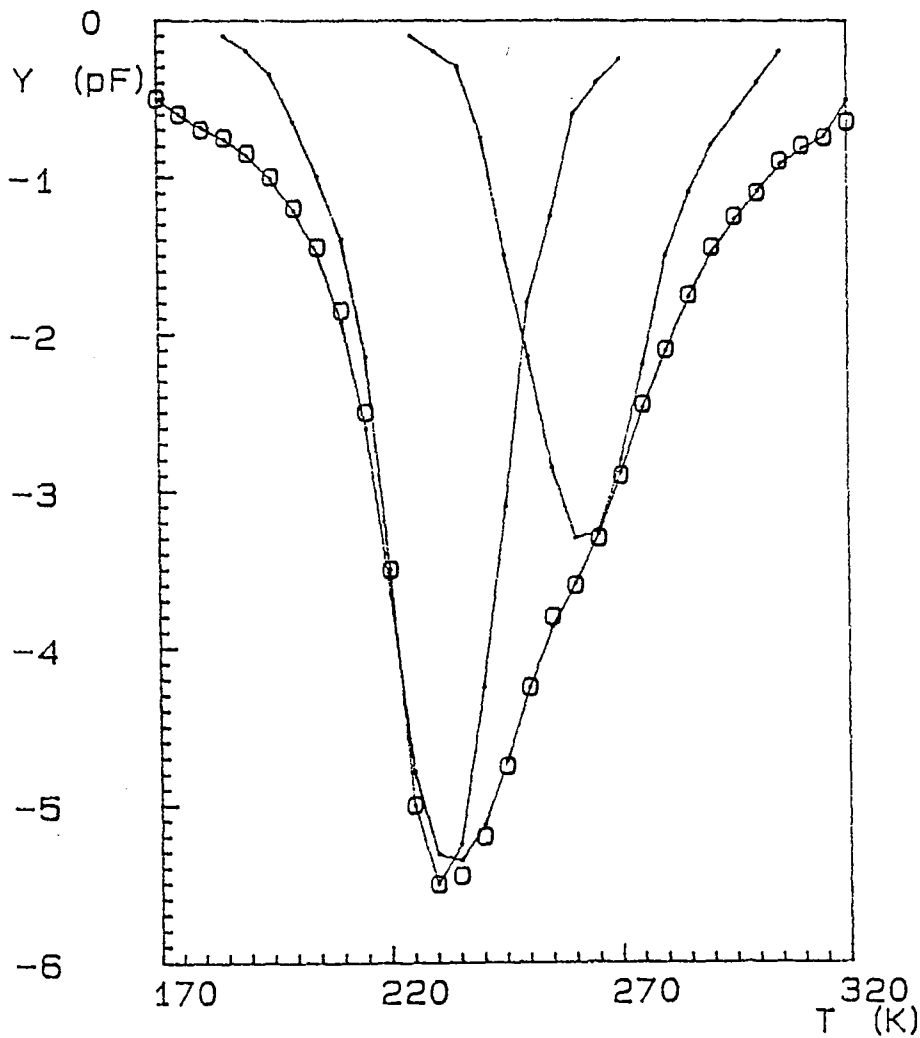


Figure 4.22 : Décomposition du spectre DLTS pour l'échantillon prétraité par hydrogène atomique.

Le prétraitement par plasma d'hydrogène aplati le spectre DLTS et réduit considérablement le maximum de densité d'états d'interface (voir figure 4.23). Par ailleurs la composante D_1 est absente dans ce cas. Si nous calculons la densité d'états d'interface équivalente à partir des courbes de la figure 4.23, nous obtenons une distribution (voir figure 4.24) qui montre comment la traitement hydrogène affecte différemment les propriétés physiques des états d'interface.

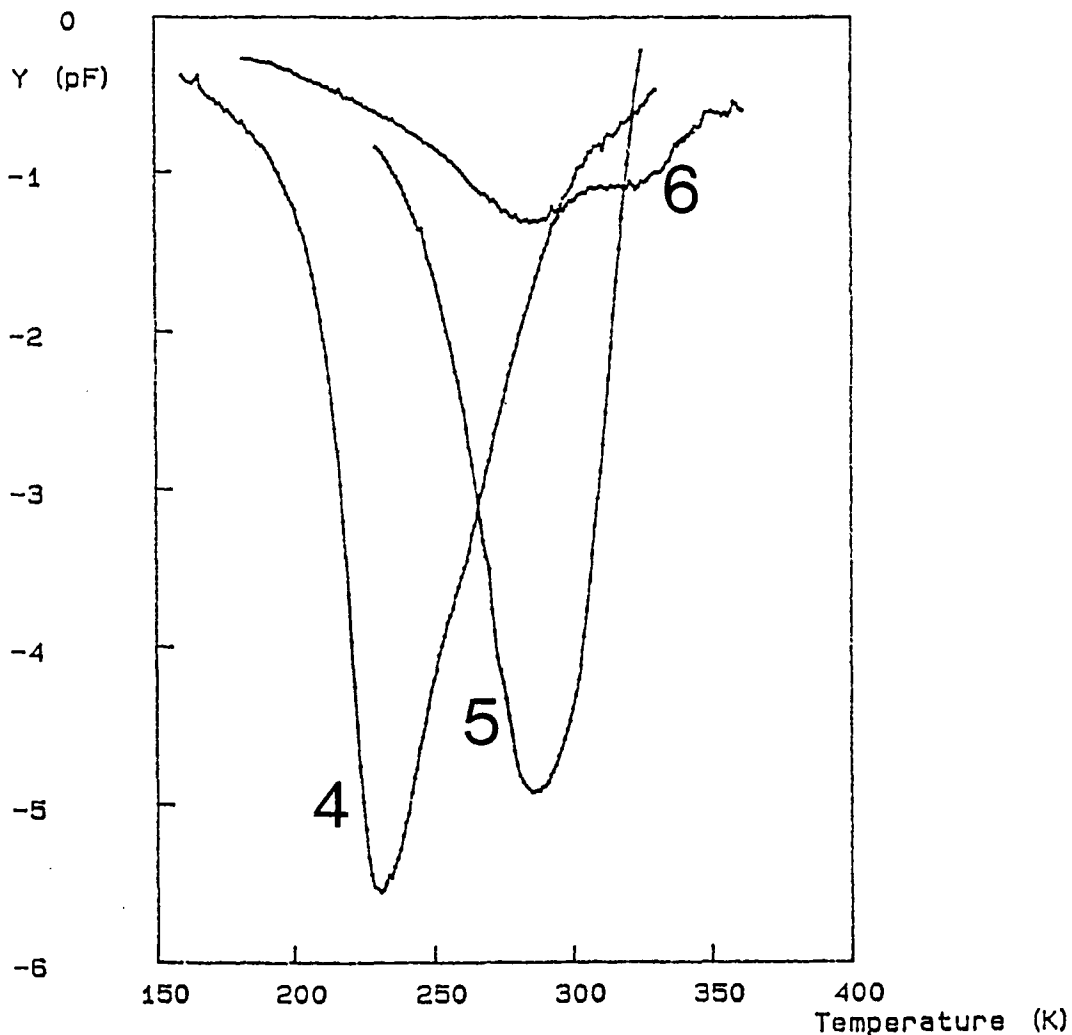


Figure 4.23 : Spectre DLTS des diodes N° 4, 5 et 6.

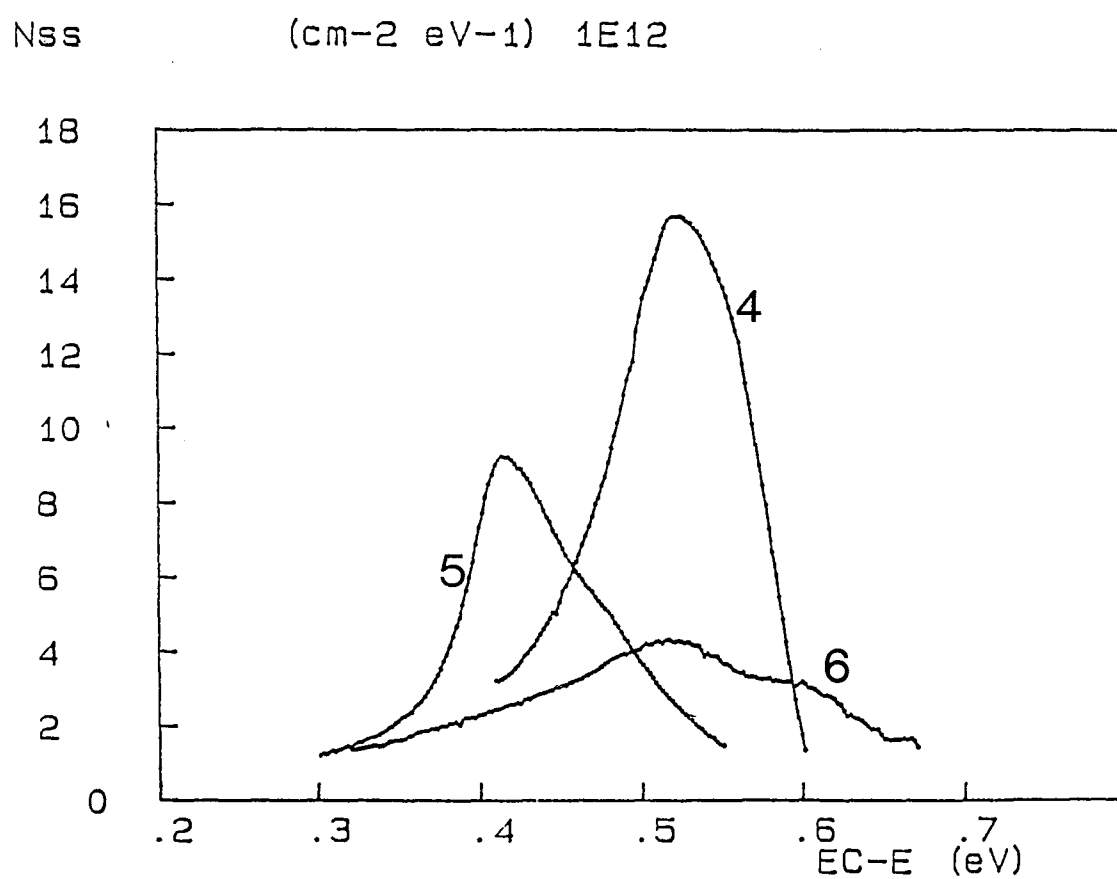


Figure 4.24 : Distribution de la densité d'états d'interface équivalente déterminée par DLTS pour les diodes N° 4, 5 et 6.

4.4.5 Récapitulation

Les résultats que nous venons de présenter dans le paragraphe 4.4 sont regroupés dans le tableau 4.3.

N° de la diode	Traitement hydrogène	Φ_b (eV)	n	N_{ss} [DLTS] (cm ⁻² eV ⁻¹)	N_{ss} [Terman] (cm ⁻² eV ⁻¹)	Hystérésis (V) 10 mV/s //100 mV/s
4	-	0,76	1,7	$1,6 \times 10^{13}$	$8,3 \times 10^{12}$	0,50 // 0,15
5	H _{atomic}	0,71	1,7	$9,0 \times 10^{12}$	$4,5 \times 10^{12}$	0,25 // 0,05
6	H _{plasma}	0,52	-	$4,0 \times 10^{12}$	$3,7 \times 10^{12}$	0,20 // 0,09

Tableau 4.3: Caractéristiques des diodes ayant subi différents traitements préliminaires à l'hydrogène avant 15 mn d'oxydation en plasma multipolaire.

4.5 Influence d'un plasma d'azote sur la qualité de l'oxyde et de l'interface

Les nitrures de phosphore sont des composés chimiquement stables qui présentent des gaps plus grands que les oxydes et les sulfures. P₃N₅ a un gap de 5,1 eV alors que pour InPO₄ et InPS₄ on a respectivement 4,5 et 3,2 eV. Notre idée de base consiste à fabriquer un mélange d'oxyde d'indium et de nitrure de phosphore afin d'obtenir sur une surface propre d'InP un isolant stable avec une interface peu perturbée par le traitement plasma.

La procédure expérimentale que nous avons choisi pour arriver à cet objectif est la même que précédemment avant désoxydation de la surface par plasma d'hydrogène pendant 1 s ($P_{H_2} \approx 10^{-3}$ mbar). Ensuite un premier échantillon a subi une oxydation par plasma pendant 4 minutes suivie d'une nitruration pendant 1 minute. Pour un second échantillon, nous avons procédé de la même façon en inversant l'ordre des traitements en plasma d'azote et d'oxygène. Les paramètres de la décharge pour chaque traitement plasma sont : $I_d = 1$ A, V_d compris entre - 40 à - 50 V, $P_{N_2} \approx P_{O_2} \approx 4 \times 10^{-4}$ mbar, $V_f \approx -20$ V. Les structures sont ensuite recuites dans les mêmes conditions que les oxydes ($P_{N_2} \approx 0,5$ mbar à 180 °C pendant 5 minutes).

Les conditions de traitement que nous avons utilisé ne sont pas optimisées et correspondent aux premiers essais réalisés. Actuellement, ces expériences sont reprises dans le second réacteur plasma multipolaire.

L'état de la surface après le traitement plasma a été observé au MEB et présente un dépôt très homogène (voir la figure 4.25). Cela est confirmé par des mesures de photoluminescence où le signal mesuré est atténué d'un facteur 10 par rapport à un échantillon témoin qui a été décapé à l'acide chlorhydrique. La cinétique de croissance de l'isolant ainsi que la composition chimique sont différentes pour chacun des échantillons. En effet, on obtient une faible épaisseur de 8,6 nm et un indice de 1,6 pour l'échantillon qui a d'abord été traité en plasma d'oxygène, et une épaisseur plus importante de 26,6 nm avec un indice de 1,72 pour l'échantillon qui a d'abord été traité en plasma d'azote avant le plasma d'oxygène.

La densité d'états d'interface est déterminée par les méthodes de Terman et de la conductance. L'échantillon ayant subi successivement le traitement plasma d'oxygène suivi d'un traitement par plasma d'azote présente les meilleures caractéristiques électriques et nous allons les présenter. Sur la figure 4.26 nous avons représenté les caractéristiques $C(V)$ pour cet échantillon. La largeur d'hystérésis obtenue est réduite par rapport à celle de l'échantillon n'ayant pas vu de plasma d'azote (voir figure 4.19 (c)).

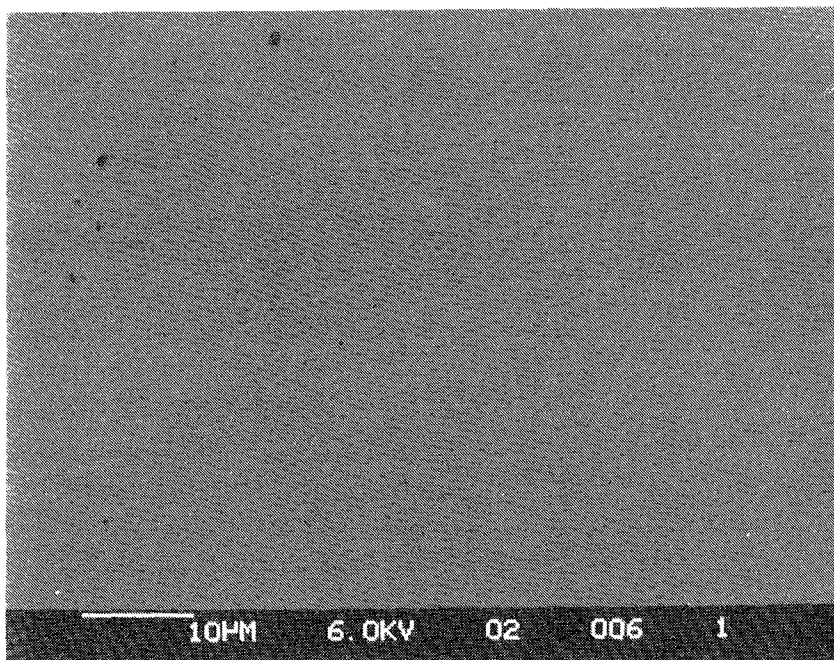


Figure 4.25 : Etat de surface observé au MEB pour un échantillon désoxydé en plasma H_2 puis oxydé en plasma O_2 et nitruré en plasma N_2 .

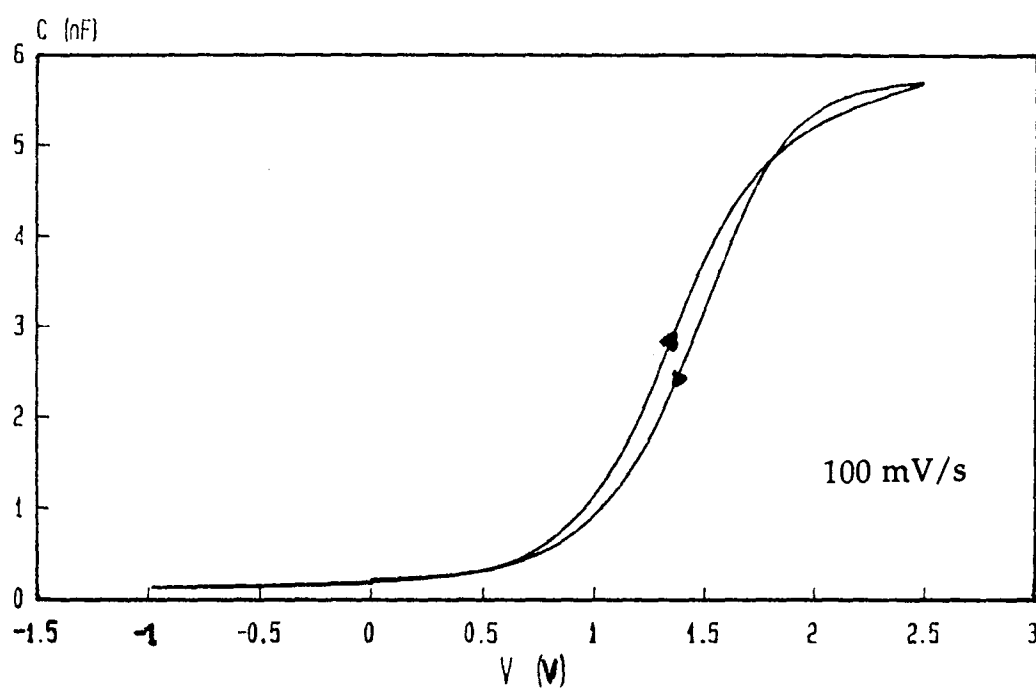


Figure 4.26 : caractéristique $C(V)$ à 1 MHz d'un oxynitride obtenu par désoxydation en plasma d'hydrogène suivi d'un traitement en plasma d'oxygène puis en plasma d'azote.

Les minimums de densité d'états d'interface sont déterminés à partir des courbes G_p/ω (voir la figure 4.27) par la méthode de la conductance, puis par la méthode de Terman (voir la figure 4.28). Les résultats obtenus sont comparables et on obtient une valeur de l'ordre $2 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

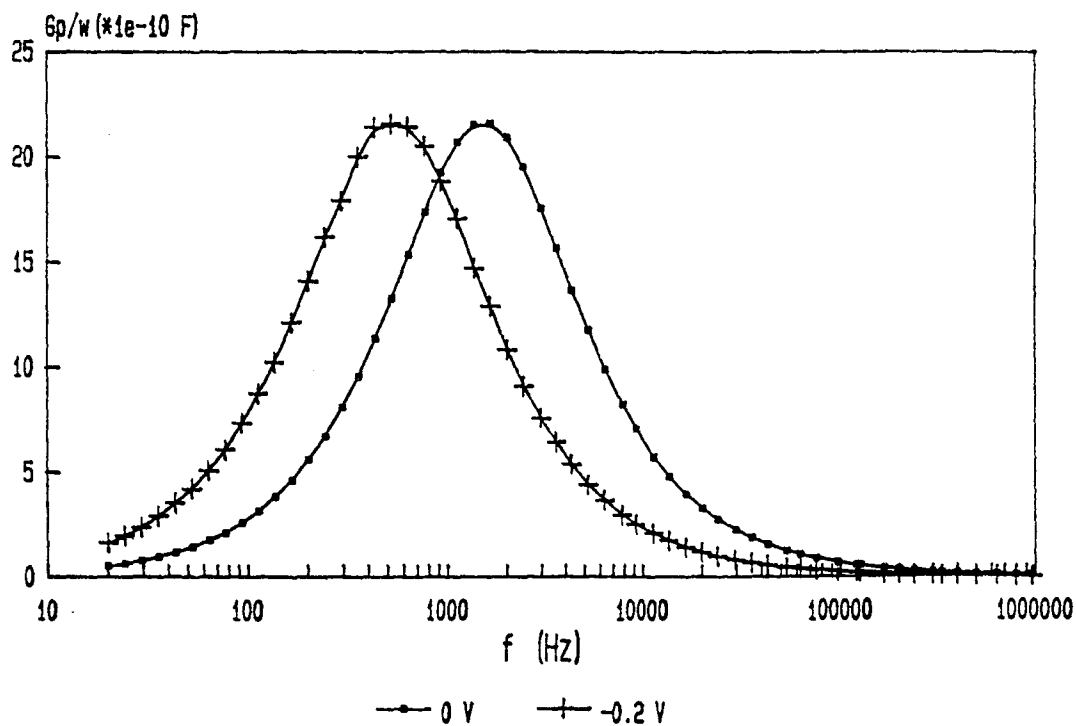


Figure 4.27 : Caractéristiques G_p/ω d'une diode MIS InP, où l'isolant est un oxynitride de phosphore

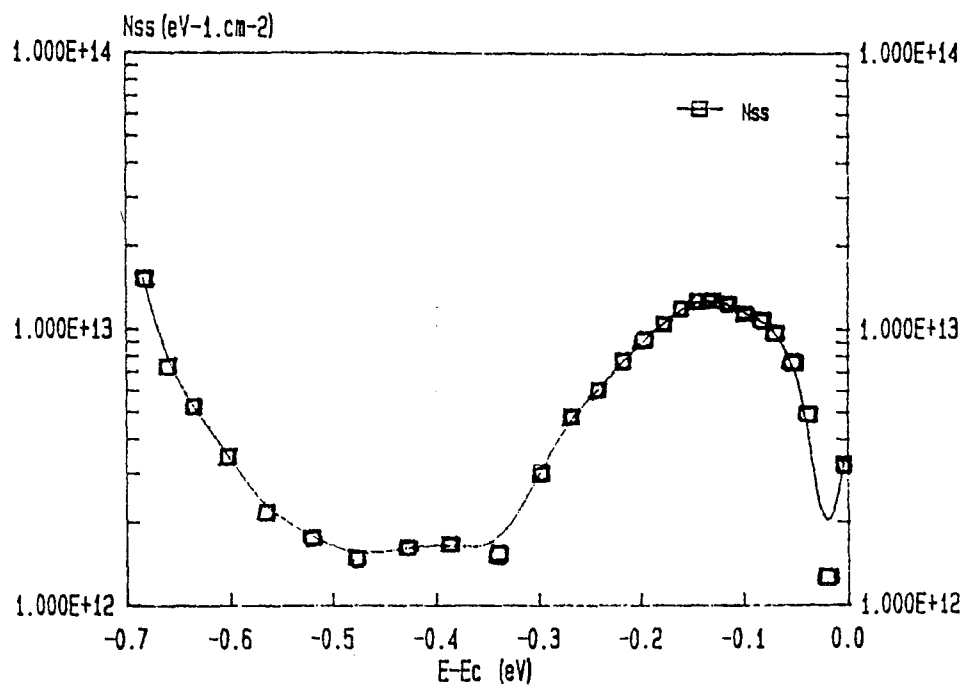


Figure 4.28 : densité d'états d'interface d'une diode MIS InP où l'isolant est un oxyniture de phosphore obtenue par la méthode de Terman.

Sur la figure 4.29 nous avons représenté les caractéristiques $J(V)$ pour cette structure. Nous en déduisons une hauteur de barrière équivalente de l'ordre de 0,7 eV et un facteur d'idéalité de 2,3.

Les premiers essais de fabrication d'oxynitrures d'InP ont permis d'obtenir des résultats intéressants et n'ont pas été poursuivis dans le premier réacteur plasma multipolaire. Des expériences sont actuellement en cours dans le nouveau réacteur et les premiers résultats obtenus sont très encourageants.

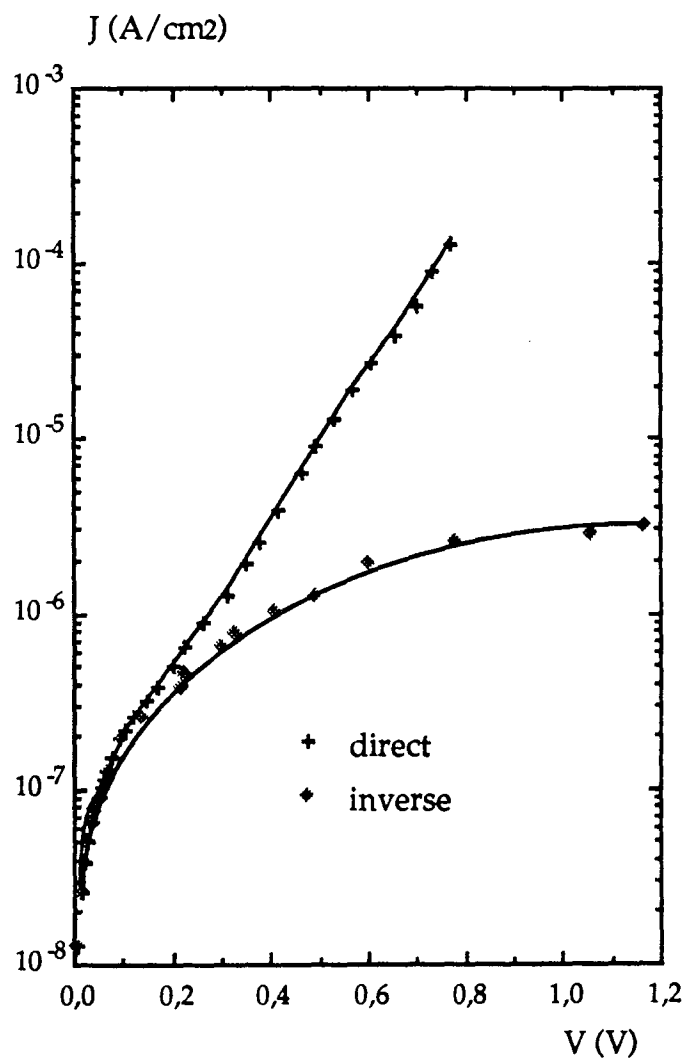


Figure 4.29 : Caractéristique $J(V)$ d'une structure MIS InP où l'isolant est un oxynitride de phosphore.

4.6 Conclusion

L'oxydation de l'InP par plasma multipolaire est une nouvelle technique qui semble être une voie très prometteuse pour la fabrication de l'isolant de grille dans la technologie MESFET InP. Pour la technologie MISFET, les premiers résultats obtenus sont encourageants et nécessitent un développement expérimental plus important.

Des hauteurs de barrière équivalentes aussi élevées que 0,9 eV ont été obtenues dans un réacteur inadapté au problème de la passivation de l'InP par plasma multipolaire et devrait ouvrir de nouvelles perspectives pour les expérimentations futures dans le nouveau réacteur plasma multipolaire que nous avons réalisé.

L'analyse des diodes Schottky MIS obtenues avec un prétraitement à l'hydrogène montre que les caractéristiques électriques ne sont pas dégradées par de courtes durées d'exposition à un plasma d'hydrogène ou par la présence d'un flux d'hydrogène atomique.

Le traitement en flux d'hydrogène atomique a permis d'obtenir des hauteurs de barrière équivalentes Φ_b comprises entre 0,65 0,75 eV avec un maximum de densité d'états d'interface de $9,0 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ avec deux niveaux discrets situés à 0,41 et 0,48 eV.

L'utilisation d'un plasma d'hydrogène pour la désoxydation de la surface permet généralement d'obtenir des hauteurs de barrière équivalentes élevées (Φ_b comprise entre 0,5 et 0,9 eV) avec une plus grande dispersion dans les résultats. Le maximum de densité d'états d'interface est visiblement réduit dans ce cas et il est de l'ordre de $4,0 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

L'épaisseur de l'oxyde croît généralement avec la durée d'exposition au plasma multipolaire d'oxygène et permet d'obtenir des valeurs de l'ordre 30 nm à forte puissance plasma (300 W) et des valeurs plus modestes de l'ordre de 13 nm à faible puissance plasma (100 W) pour des durées d'exposition de 15 minutes.

L'utilisation d'un plasma d'azote après dépôt d'un oxyde semble une voie prometteuse pour la stabilisation de l'oxyde et de son interface avec l'InP. Des expériences sont en cours afin d'optimiser les conditions du traitement plasma.

Bibliographie

- 1 SZE S.M., "Physics of Semiconductor Devices", Wiley Interscience New York, (1981), Chap. 9.
- 2 GOURRIER S., FRIEDEL P., *Acta Electronica*, 25 (1983), 217.
- 3 BOUCHIKHI B., Thèse de Docteur es-sciences Physiques, Université de NANCY I, (1988).
- 4 GUIVARC'H A., L'HARIDON H., PELOUS G., HOLLINGER G., PERTOSA P., *J. Appl. Phys.* 55 (1984), 1139.
- 5 COWLEY A.M., *J. Appl. Phys.*, 37 (1966), 3024.
- 6 MATHIEU H., "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", Edition Masson, Paris (1987), Chap.5.
- 7 NICOLLIAN E.H., GOETZBERGER A., *Bell Syst.Tech. J.*, 46, (1967), 1055.
- 8 DIMITRIOU P., Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de PARIS VII, 1981.
- 9 LEPLEY B., BATH A., BOUCHIKHI B., *Rev. Phys. Appl.*, 23 (1987), 71.
- 10 TELIA A., Doctorat de l'Université de METZ, (1990).
- 11 BELMAHI M., *Rev. Phys. Appl.*, 24 (1989), 369.
- 12 PISAN M., Rapport de DEA de l'université de NANCY I, 1989.
- 13 BELMAHI M., OUENNOUGH Z., HEURAUX S., REMY M., LEPLEY B., RAVELET S., CUSSENOT J.R., *le Vide les Couches Minces*, Suppl 246 (1989), 186.
- 14 LEE Y.S., ANDERSON W.A., *J. Appl. Phys.* 65 (1989), 4051.
- 15 SCHWARTZ G.P., SUNDER W.A., GRIFITHS J.E., *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. & Technol.*, 129 (1982), 1361.
- 16 SA C.J., MEINERS L.G., *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986), 1796.
- 17 WILMSEN C.W., ROBINSON G.Y., "Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces", Plenum Press, p73, (1985).
- 18 WADA O., MAJERFELD A., *Electron. Lett.*, 14 (1978), 125.

- 19 LOUALICHE S., L'HARIDON H., LE CORRE A., LECROSNIER D., SALVI M., FAVENNEC P.N., *Appl. Phys. Lett.*, 52 (1988), 540.
- 20 ILIADIS A.A., *Electron. Lett.*, 25 (1989), 572.
- 21 BESLAND M.P., JOSEPH J., LOUIS S., ROBACH Y., GENDRY M., HOLLINGER G., VIKTOROVITCH P., *le Vide les Couches Minces*, 251 (1990), 74.
- 22 VIKTOROVITCH P., *Rev. Phys. Appl.*, 25 (1990), 895.
- 23 TU C.W., CHANG R.P.H., SCHIELER A.R., *Appl. Phys. Lett.*, 41 (1982), 80.
- 24 CHANG R.P.H., CHANG C.C., *J. Vac. Sci. Technol.*, 20 (1982), 45.
- 25 BOHER P., SCHNEIDER J., RENAUD M., LANDESMAN J.P., *le Vide les Couches Minces*, 241 (1988), 207.
- 26 SHUTZ R., MATSUSHITA K., HARTNAGEL H., LONGERE J.Y., KRAWCZYK S.K., *Electron. Lett.*, 26 (1990), 564.
- 27 M'HAMED O., PROIX F., LACHARME J.P., SEBENNE C.A., *Surf. Sci.* 199 (1988), 121.
- 28 DAUTREMONT-SMITH W.C., LOPAIA J., PEARON S.J., KOSKI L.A., STAUDLA U., SWAMINATHAN V., *J. Appl. Phys.* 66 (1989), 1993.
- 29 BELMAHI M., HEURAUX S., SIMON C., REMY M., LEPLEY B., EL BOUABDELLATI M., OUENNOUGH Z., MAS P., *le Vide les Couches Minces* 251 (1990), 76.
- 30 LEPLEY B., EL BOUABDELLATI M., BELMAHI M., REMY M., OUENNOUGH Z., EASWARAKHANTHAN T., BOUTRIT C., *J. Electrochem. Soc.* (accepté pour publication en Juin 90).
- 31 LEPLEY B., EL BOUABDELLATI M., BELMAHI M., REMY M., CUSSENOT J.R., OUENNOUGH Z., EASWARAKHANTHAN T., RAVELET S., (soumis à *J. Electrochem. Soc.*).
- 32 BERGIGNAT E., HOLLINGER G., ROBACH Y., *Surf. Sci.*, 189/190 (1987), 353.
- 33 WAGER J.F., WILMSEN C.W., KAZMERSKI L.L., *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983), 589.
- 34 PETIT S., *Rapport de DEA, Université de Nancy I* (1989).

Chapitre 5

Conclusion générale et perspectives

Nous avons étudié la passivation du phosphore d'indium par oxydation en plasma multipolaire. L'avantage de ce type de décharge est de limiter le bombardement ionique par rapport aux décharges RF conventionnelles, tout en produisant les espèces actives nécessaires à l'oxydation.

Nous avons montré la faisabilité de la passivation de l'InP par plasma multipolaire en utilisant un réacteur inadapté du LMPI, et poursuivi notre étude dans un réacteur conçu pour le traitement des semi-conducteurs par plasma.

Nous nous sommes intéressés au conditionnement de la surface de l'InP avant oxydation par utilisation d'un plasma d'hydrogène ou par hydrogène atomique. L'élaboration de l'oxyde est réalisée dans différentes conditions de plasma d'oxygène. Des essais de traitement en plasma d'azote après oxydation dans la recherche de la stabilisation de l'oxyde sont présentés .

La caractérisation du plasma d'oxygène est réalisée dans le deuxième réacteur par sondes électrostatiques cylindriques en fonction des paramètres de la décharge. En nous basant sur des travaux antérieurs, nous avons supposé que les espèces chargées prépondérantes dans les décharges d'oxygène sont O_2^+ , O^- et les électrons, et nous avons déterminé leur évolution en fonction des paramètres géométriques du réacteur et des paramètres de la décharge. Il en ressort que notre réacteur présente une grande flexibilité dans le choix des conditions d'oxydation. Pour une pression de l'ordre de 4×10^{-4} mbar d'oxygène, nous avons la possibilité de réaliser des oxydes à forte ou basse puissance du plasma. Dans chaque cas, les densités des espèces ionisées ainsi que leurs énergies sont différentes. Les plasmas que nous avons étudié sont fortement électronégatifs et la densité des ions positifs ou négatifs qui sont généralement du même ordre de grandeur varient entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-3} . La densité des électrons varie entre 4×10^9 et $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. La température électronique est comprise entre 2 et 3 eV. L'énergie acquise par les ions lorsqu'ils sont accélérés dans la gaine entourant l'échantillon lorsqu'il est laissé au potentiel flottant est comprise entre 5 et 20 eV. L'étude du traitement par plasma d'oxygène en polarisant le substrat par rapport au potentiel plasma et en cours. Elle permettra de déterminer le rôle des ions dans le processus d'oxydation.

Les oxydes minces compatibles avec la technologie MESFET InP sont obtenus préférentiellement à basse puissance plasma d'oxygène pour des durées de traitement de l'ordre de 15 minutes. Pour obtenir des oxydes plus épais, il convient de fonctionner à forte puissance.

La désoxydation de la surface de phosphore d'indium par hydrogène plasma ou atomique est une étape importante du procédé de fabrication. Les courtes durées d'exposition à l'hydrogène atomique ou plasma limitent la dégradation des structures. Celle-ci présentent des densités d'états d'interface acceptables par rapport à celles qui ne sont pas pré-traitées par hydrogène.

La hauteur de barrière équivalente est comprise entre 0,65 et 0,75 eV pour des diodes ayant subi une désoxydation sous flux d'hydrogène. La désoxydation par hydrogène atomique permet d'obtenir des hauteurs de barrière équivalentes élevées (entre 0,5 et 0,9 eV) avec une plus grande dispersion.

L'utilisation d'un plasma d'azote est une nouvelle voie qui a permis d'obtenir des résultats très encourageants.

Plusieurs points restent à régler:

- La pollution par les électrodes, et leur évolution pendant le traitement par plasma d'oxygène. Ce problème peut être réglé par l'installation d'une excitation micro-ondes. On pourra alors fonctionner dans un plasma de diffusion avec tous les avantages du confinement multipolaire.

- L'étude de la polarisation du substrat pendant l'oxydation permettra de déterminer le rôle des ions.

- L'étude de la stabilisation de l'oxyde voire de l'interface par plasma d'azote est probablement un point important de la passivation de l'InP par plasma multipolaire. Il convient de poursuivre les travaux en cours.

Les dernières expériences réalisées en anodisation du substrat permettent de faire croître des couches épaisses. Cela permet d'envisager l'utilisation du réacteur que nous avons réalisé pour d'autres applications.

ANNEXE A

Classification

Physics Abstracts

81.60C — 52.40H — 52.70 — 73.40Q

Etude de la passivation de l'InP-n en plasmas RF et multipolaire d'oxygène

M. Belmahi ^(1,2)

⁽¹⁾ Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés (C.N.R.S. U.A. 835), Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandœuvre Les Nancy Cedex, France

⁽²⁾ Laboratoire d'Electronique et de Physique des Interfaces, E.S.S.T.I.N., 54500 Vandœuvre Les Nancy, France

(Reçu le 1^{er} juillet 1988, révisé le 4 octobre 1988, accepté le 14 novembre 1988)

Résumé. — L'InP est un des composés III-V les plus étudiés actuellement, toutefois le développement de son utilisation en microélectronique est limité par les difficultés rencontrées dans la formation d'une couche isolante à sa surface pour stabiliser les propriétés électriques de ce matériau. Nous avons réalisé une étude comparative entre des oxydes obtenus en plasmas RF et multipolaire ainsi qu'une caractérisation des plasmas correspondants. A densité égale, l'oxydation en plasma multipolaire donne une vitesse de croissance 2 à 4 fois plus grande et une plus faible dispersion des courbes $C(V)$ à basse fréquence.

Abstract. — InP is at present one of the most studied among the III-V compounds. However the development of microelectronics based on this compound is hindered due to difficulties in the growth of an isolant film at the InP surface to stabilize its electrical properties. We have made a comparative study of InP oxide film obtained in RF or multipolar plasmas and we have characterized these plasmas. For the same plasma density we obtain 2 to 4 higher growth velocity and lower dispersion in the $C(V)$ characteristics at low frequency by oxidation in a multipolar plasma with respect to a RF plasma.

1. Introduction.

Les qualités électroniques (mobilité, vitesse de dérive) du phosphore d'indium, sa conductivité thermique, ses possibilités de donner des structures M.I.S. (métal-isolant-semiconducteur), M.O.S. (métal-oxyde-semiconducteur), avec des densités d'états d'interface acceptables en font un des matériaux III-V les mieux placés pour les circuits intégrés logiques rapides à base de transistors à effet de champ (canal n) à grille isolée (tirant parti de la forte mobilité électronique et de la possibilité d'utiliser des substrats semi-isolants pour la réduction des capacités parasites), les composants de puissance, et l'intégration monolithique de composants électroniques et de composants opto-électroniques ou micro-optoélectroniques [1]. Cependant la stabilisation de sa surface par dépôt d'un isolant pose encore des problèmes à toutes les équipes qui travaillent sur la passivation de l'InP [1-3].

Parmi les nombreuses techniques de passivation, nous avons opté pour la technique sèche qui utilise un plasma d'oxygène pur.

Les premiers essais ont été réalisés au Laboratoire d'Electronique et de Physique des Interfaces en plasma RF (13,56 MHz) d'oxygène à partir de 1982 [4] en parallèle avec l'oxydation par voie chimique.

Dans le présent article, nous comparons les qualités des oxydes réalisés en plasma RF par Ait Saâda *et al.* [5] avec ceux que nous avons réalisés en plasma multipolaire d'oxygène.

L'intérêt de cette étude réside dans la différence des décharges utilisées. On rappelle que les grandeurs caractéristiques d'un plasma RF d'oxygène [5] sont : une température électronique T_e de l'ordre de quelques eV (3 à 7 eV) et une densité électronique N_e de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} .

Dans un plasma multipolaire, pour une densité électronique du même ordre, on obtient une température électronique un peu plus faible (1 eV) dans un grand volume où le plasma est très homogène [6].

Les températures ioniques sont très faibles en plasma multipolaire et les valeurs mesurées au laboratoire sont inférieures à 0,1 eV. Ce qui explique que l'étude de la passivation de l'InP en plasma

multipolaire ait été envisagée en vue de l'optimisation du procédé.

2. Méthode de préparation des oxydes.

2.1 PRÉPARATION DE LA SURFACE. — On utilise des plaquettes d'InP massif d'orientation (100) d'épaisseur 300 μm dopées (n) non volontairement (10^{16} cm^{-3}) en provenance du CNET Lannion pour les oxydes plasma RF et Sumitomo pour les oxydes plasma multipolaire. La face dépolie est traitée chimiquement : trichloroéthylène chaud, décapage dans HCl 50 % pendant 2 min, rinçage dans l'eau désionisée, puis dans l'éthanol et enfin dans le propanol-2. Les contacts ohmiques sont réalisés par évaporation sous vide de l'eutectique or-germanium recouvert d'or. La face (100) polie est aussi traitée chimiquement : HCl 25 % pendant 7 min avec la même méthode de rinçage que celle citée précédemment.

2.2 DISPOSITIFS D'OXYDATION.

2.2.1 Dispositif d'oxydation plasma RF. — Ce dispositif est décrit par la figure 1 et une description détaillée est donnée par Aït Saâda [7].

La cathode est un cylindre d'alumine refroidie par circulation d'eau. La puissance RF optimale est de l'ordre de 20 W sous une pression d'oxygène de 60 mtorr.

La durée d'oxydation est de 30 min, le substrat

étant porté à une température de 300 °C. La surface rectangulaire des échantillons est environ 50 mm².

Le plasma est caractérisé par une sonde cylindrique électrostatique de 0,1 mm de diamètre et 4,5 mm de longueur.

La température électronique ($T_e = 3 \text{ eV}$) et la densité électronique ($N_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) sont déduites des caractéristiques de sonde.

2.2.2 Dispositif d'oxydation plasma multipolaire.

Le réacteur représenté sur la figure 2 est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inox de longueur 1 m et de diamètre 50 cm, soit un volume d'environ 0,2 m³, dans laquelle le pompage est assuré par deux pompes primaires et deux pompes secondaires à diffusion.

La cage multipolaire, constituée de barreaux aimantés alternés nord-sud, est placée à l'intérieur de l'enceinte, l'ensemble étant relié à la masse. Les filaments en tantale sont polarisés négativement.

Le substrat est placé au centre de l'enceinte, il repose sur un porte-substrat en aluminium, et est laissé au potentiel flottant. La décharge est caractérisée par les paramètres suivants : pression $p = 0,3$ à 0,4 mtorr, puissance de décharge environ 300 W, courant de chauffage des filaments environ 2 A.

L'étude du plasma est faite à l'aide d'une sonde cylindrique électrostatique de diamètre 0,2 mm et de longueur 4 mm. La caractéristique de sonde donne les paramètres du plasma multipolaire $N_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e = 1 \text{ eV}$.

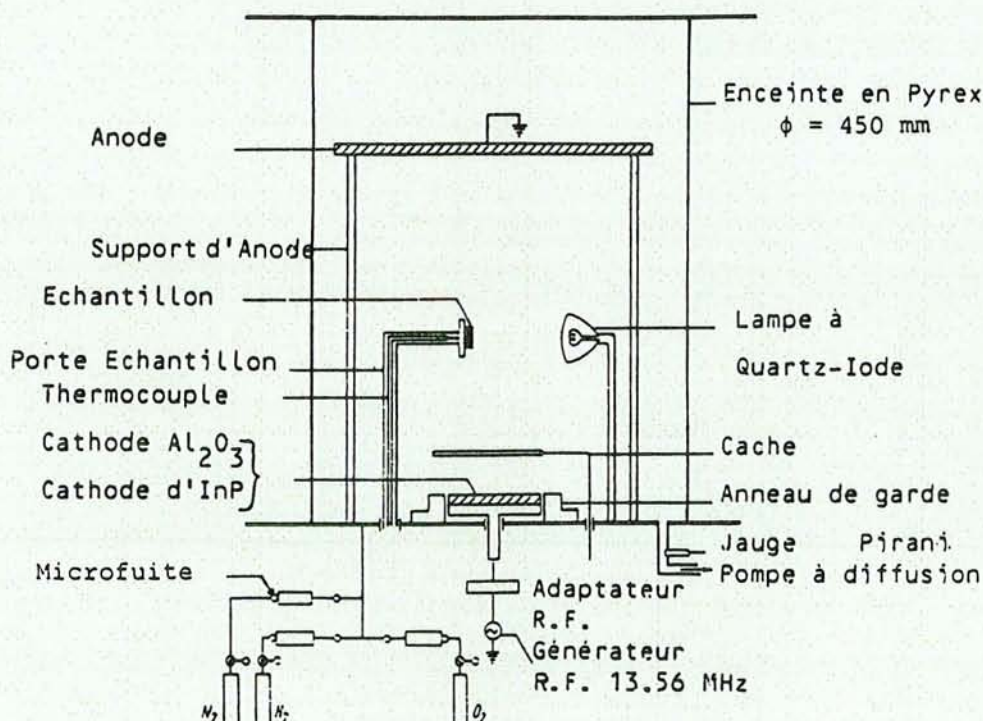


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental d'oxydation en plasma RF.

[Experimental device for passivation in an oxygen RF plasma.]

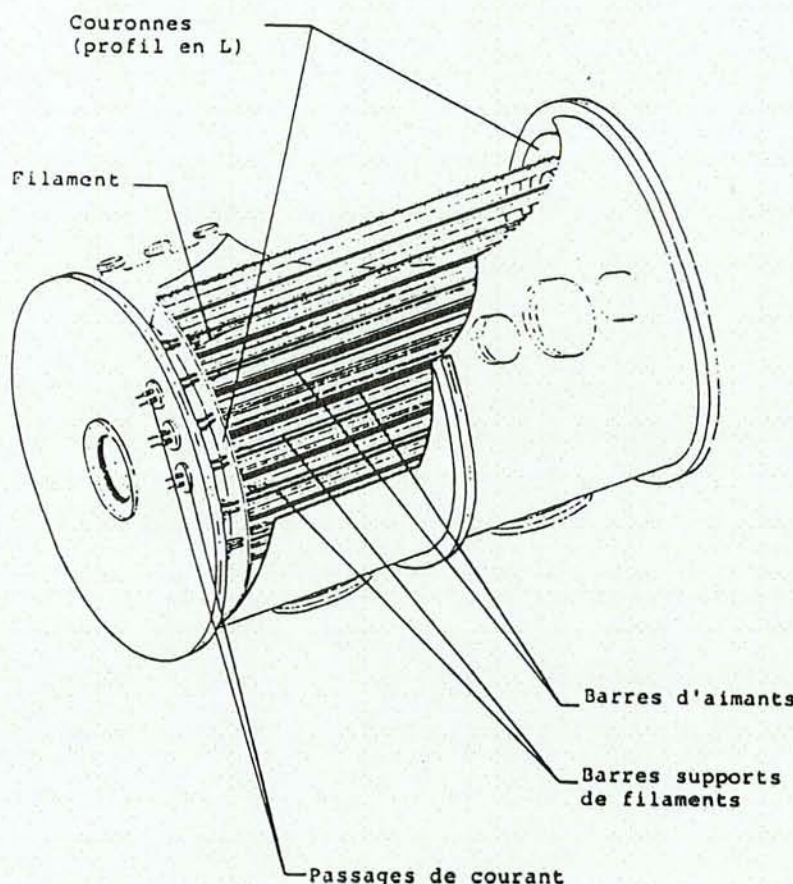


Fig. 2. — Réacteur d'oxydation plasma multipolaire.

[Multipolar plasma reactor.]

3. Dispositif de caractérisation des oxydes.

Lorsque l'oxyde est fabriqué, nous évaporons sous vide de l'or sur sa surface à travers un masque comportant 6 trous de 1 mm de diamètre. Les diodes M.I.S. ainsi obtenues sont étudiées par mesures $J(V)$ statiques et $C(V)$ dynamiques à différentes fréquences.

Le dispositif utilisé a déjà été décrit et amélioré par G. Valmont [8].

3.1 CARACTÉRISATION DES OXYDES PLASMA RF.

— Les figures 3 et 4 montrent les courbes $J(V)$ et $C(V)$ obtenues pour un oxyde fabriqué en plasma RF dans les conditions décrites précédemment.

La figure 4b montre une certaine dispersion à basse fréquence de la capacité en accumulation ou en inversion. La résistivité maximale obtenue est égale à $2,4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (pour une tension de polarisation $V = 0,5 \text{ V}$) avec une épaisseur $e = 104 \text{ Å}$, un indice $N_{\text{ox}} = 2.1$ (mesurés par ellipsométrie avec $\lambda = 6328 \text{ Å}$) et un champ de claquage supérieur à 10^6 V/cm .

D'autres mesures ellipsométriques effectuées sur des oxydes récemment obtenus donnent un indice de l'oxyde plus faible $N_{\text{ox}} = 1.8$ en supposant $K_{\text{ox}} = 0$

(K_{ox} est la partie imaginaire de l'indice) et une épaisseur de l'ordre de 100 Å .

3.2 CARACTÉRISATION DES OXYDES PLASMA MULTIPOLAIRE. — Les conditions de fabrication des oxydes plasma multipolaire et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Echantillon	1	2	3	4
Temps d'exposition (min)	15	15	15	15
Puissance plasma (W)	300	350	300	160
Épaisseur e (Å)	153	251	308	112
N_{ox}	1,76	1,73	1,73	1,61
Résistivité $\times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$	1,09	1,00	2,70	2,20
$C_{\text{ox}} \times 10^{-9} \text{ F}$	1,2	2,0	2,2	2,4

La résistivité est calculée pour une tension de polarisation $V = 0,5 \text{ V}$ à partir des courbes $J(V)$ en direct (Fig. 5).

L'échantillon 3 a été traité en plasma d'argon avant l'oxydation pendant 5 min, aux mêmes puissance et pression de décharge que celles d'oxydation.

Les caractéristiques $C(V)$ (Fig. 6) présentent une faible dispersion par rapport à celles obtenues en plasma RF (Fig. 4b). Les courbes $G_p/\omega = f(V)$ paramétrées en fréquence (G_p est la conductance parallèle liée aux états de surface et ω la pulsation)

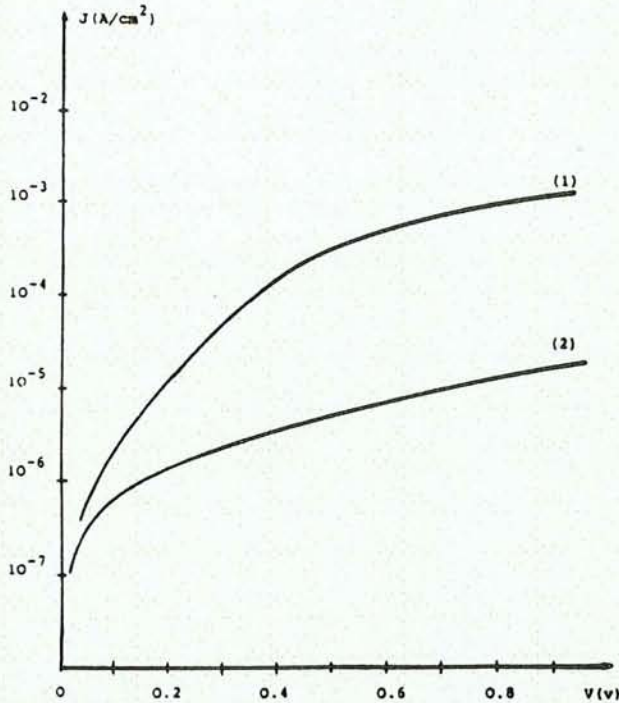


Fig. 3. — Variation de la densité de courant à travers une diode M.I.S. obtenue à partir d'InP passivé dans un plasma RF en fonction de la polarisation en direct (1) et en inverse (2).

[Variation of the current density through a M.I.S. diode with direct (1) or reverse (2) polarisation voltage. The diode is made of InP oxidized in a RF plasma.]

donnent une densité d'états d'interface $N_{ss} = 2 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans la deuxième moitié de la bande interdite (Fig. 7).

Des mesures réalisées par D.L.T.S. confirment ces résultats.

On constate que pour un temps d'exposition deux fois plus court qu'en plasma RF, l'épaisseur de la couche peut être du même ordre, voire plus grande.

4. Discussion des résultats.

La valeur prise pour C_{ox} dans le calcul de N_{ss} est celle tirée de la courbe $C(V)$ à 100 kHz à l'endroit où on commence à obtenir l'accumulation (de l'ordre de 1,2 V). La valeur prise dans tous les cas correspond assez bien avec la valeur de C_{ox} calculée à partir de $C_{ox} = \epsilon_0 \epsilon_r S / e$ où ϵ_r , constante diélectrique, est prise égale à N_{ox}^2 et S est l'aire de la diode M.I.S.

Nous constatons une diminution appréciable de la dispersion des courbes $C(V)$ à basse fréquence pour les oxydes plasma multipolaire par rapport aux oxydes RF bien que cette dispersion reste notable.

En réalisant les mesures $C(V)$, nous avons remarqué que la résistivité du diélectrique obtenu en plasma multipolaire dépend de la fréquence et qu'elle a tendance à diminuer vers les basses fréquences.

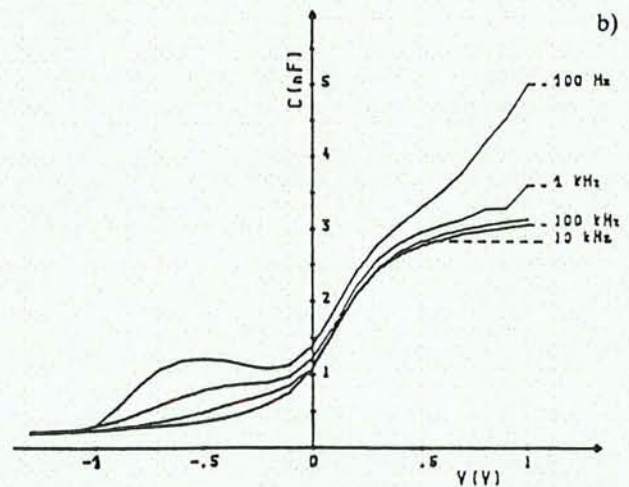
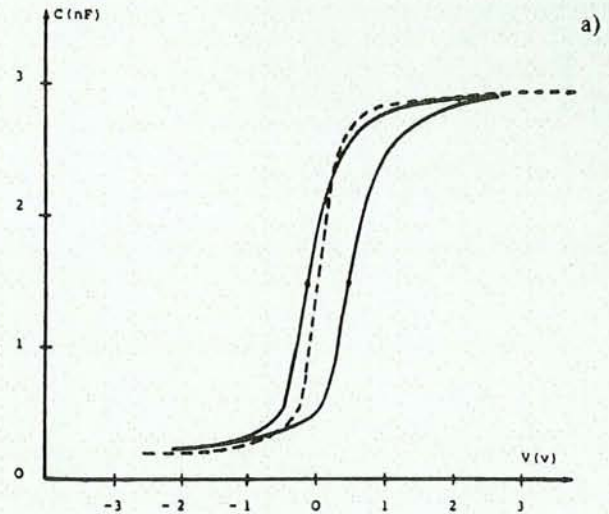


Fig. 4. — Caractéristiques $C(V)$ à différentes fréquences pour une diode M.I.S. dont l'isolant est un oxyde obtenu en plasma RF. (a) à 1 MHz pour une vitesse de balayage de 100 mV/s (la courbe en pointillés correspond à la caractéristique idéale); (b) à basses fréquences obtenues pour des tensions croissantes.

[$C(V)$ characteristics at different frequencies for a M.I.S. diode made with InP oxidized in a RF plasma. (a) 1 MHz for a scanning voltage of 100 mV/s (the dashed line corresponds to an ideal characteristic); (b) low frequencies obtained with increasing voltage.]

ces en polarisation directe. Cela limite parfois la résolution du système de mesure pour des tensions supérieures à 1 V.

Les courbes $J(V)$ (Figs. 3 et 5) montrent que les oxydes réalisés en plasma multipolaire ont un comportement différent de ceux obtenus en plasma RF surtout en polarisation directe. Cela peut être lié à l'influence de la résistance série lorsque la tension de polarisation directe tend vers 1 V.

La plupart des diodes réalisées conduisent très peu en polarisation négative (Fig. 5) et dans certains

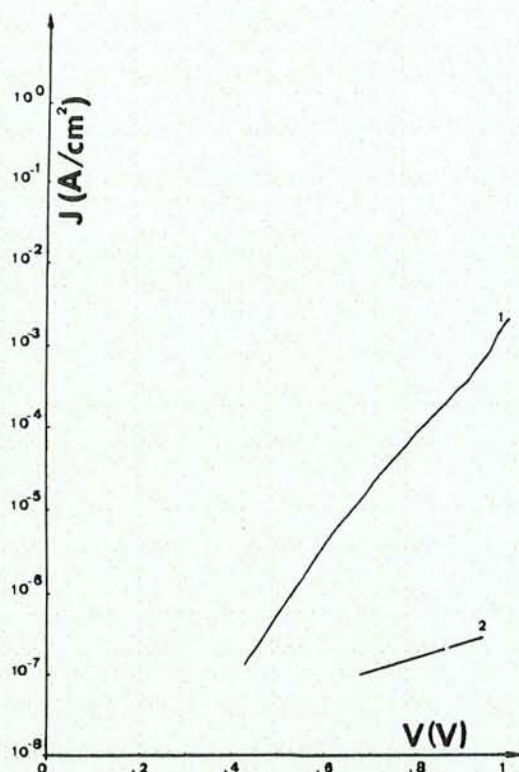


Fig. 5. — Variation typique de la densité de courant à travers une diode M.I.S. obtenue à partir d'InP passivé dans un plasma multipolaire, en fonction de la polarisation en direct (1) et en inverse (2).

[Typical variation of the current density through a M.I.S. diode with direct (1) or reverse (2) polarisation voltage. The diode is made of InP oxidized in a multipolar plasma.]

cas la densité de courant est inférieure à $10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$.

Cela montre que le plasma multipolaire est mieux adapté à la passivation de la surface de l'InP, car les particules incidentes sur cette surface pendant l'oxydation ont une énergie plus faible et provoquent moins de perturbations en profondeur.

La valeur obtenue pour N_{ox} dépend de la provenance des échantillons ; ainsi on a obtenu $N_{ox} = 1,8$ pour des tranches d'InP de chez Sumitomo et $N_{ox} = 2,1$ pour celles provenant du CNET.

5. Conclusion.

L'optimisation du banc d'oxydation plasma RF a permis de dégager les meilleures conditions de fabrication d'une [5] ou deux [8] couches isolantes d'oxyde d'InP avec ce dispositif.

Les premiers oxydes réalisés en plasma multipolaire d'oxygène sur des substrats de GaAs [10] ayant montré la faisabilité de la passivation par cette technique (avec cependant des densités d'états d'interface élevées), nous l'avons donc appliqué à la passivation de l'InP.

Les meilleurs résultats obtenus en plasma RF [9] sont une résistivité de l'ordre de $10^{11} \Omega.\text{cm}$ et une densité d'états d'interface $N_{ss} = 1,2 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ après recuit de l'échantillon.

En plasma multipolaire, la résistivité et la densité d'états d'interface sont du même ordre que celles obtenues en plasma RF mais avec une vitesse de

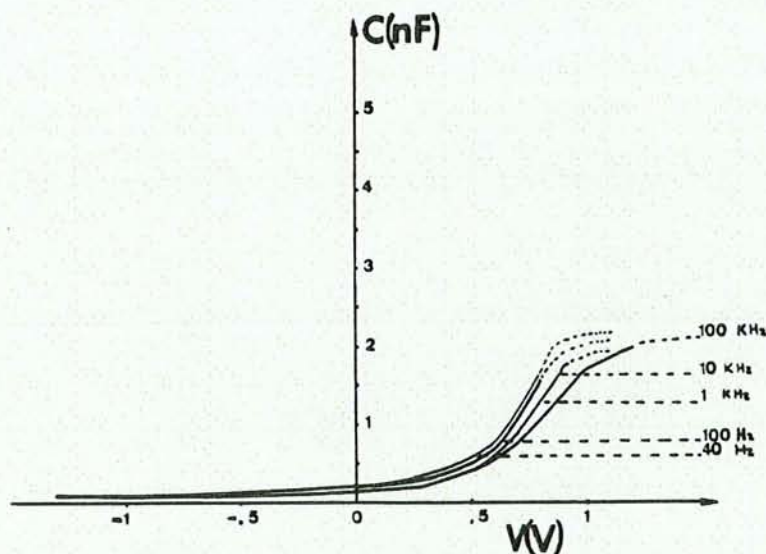


Fig. 6. — Caractéristiques $C(V)$ à basses fréquences pour une diode M.I.S. dont l'isolant est un oxyde obtenu en plasma multipolaire pour des tensions croissantes.

[$C(V)$ characteristics at low frequencies for a M.I.S. diode made with InP oxidized in a multipolar plasma obtained with increasing voltage.]

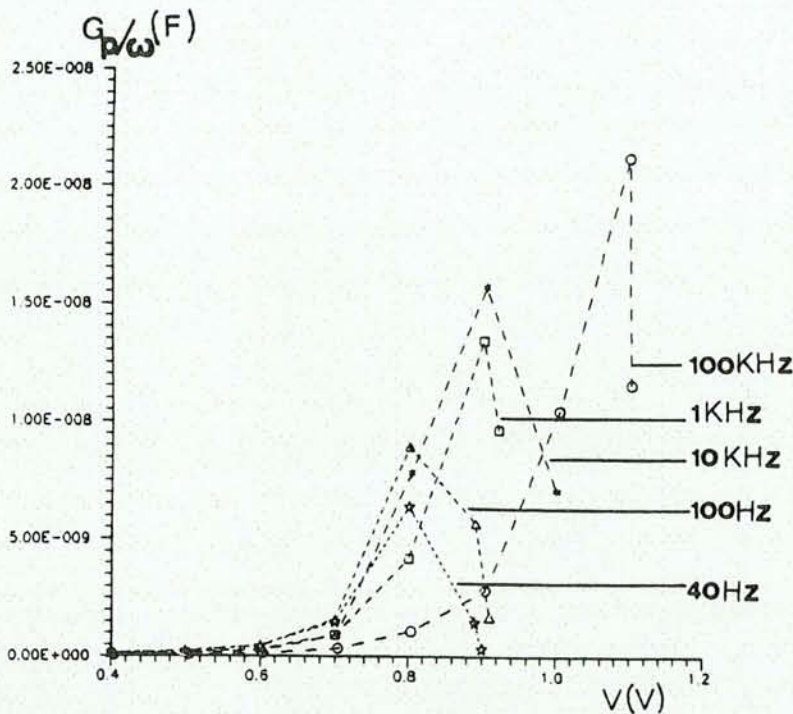


Fig. 7. — Caractéristiques typiques $G_p/\omega = f(V)$ paramétrées en fréquence pour une diode M.I.S. dont l'isolant est un oxyde obtenu en plasma multipolaire.

[Typical $G_p/\omega = f(V)$ characteristics at different frequencies for a M.I.S. diode made with InP oxidized in a multipolar plasma.]

croissance 2 à 4 fois plus grande, pour une même épaisseur d'oxyde.

Afin de rechercher les conditions optimales de fonctionnement, nous poursuivrons l'étude de la passivation de l'InP dans un réacteur en cours d'installation, qui nous permettra de réaliser une étude en fonction de la tension de polarisation du substrat et de sa température, de la puissance de décharge et de la pression.

Remerciements.

Je remercie G. Post du Laboratoire du C.N.E.T. Bagnex pour les mesures ellipsométriques qu'il a effectuées et les conseils éclairés qu'il m'a donné. Sont remerciés également B. Pétat, J. Bougdira, C. Simon et S. Heuraux pour leur assistance expérimentale de même que B. Bouchikhi, C. Michel, B. Lepley, A. Ait Saâda, M. Rémy, J. R. Cussenot et S. Ravelet pour leur bienveillante collaboration.

Bibliographie

- [1] VIKTOROVITCH P., 5^e Colloque Int. Plasmas et Pulvérisation Cathodique, S.F.V. (10-14 juin 1985) Antibes France, 213-225.
- [2] BOHER P., SCHNEIDER J., RENAUD M., LANDESMAN J.-P., *Le Vide, les Couches Minces* **241** (1988) 207-231.
- [3] KLOPFENSTEIN P., BASTIDE G., ROUZEYRE M., GENDRY M., DURAND J., *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 150-158.
- [4] MICHEL C., LEPLY B., BOUCHIKHI B., RAVELET S., *Rev. Phys. Appl.* **18** (1983) 745-749.
- [5] AIT SAADA A., MICHEL C., REMY M., CUSSENOT J. R., *J. Phys. D-Appl. Phys.* (à paraître).
- [6] LIMPAECHER R., MACKENZIE K. R., *Rev. Sci. Inst.* **44** (1973) 726.
- [7] AIT SAADA A., Thèse de 3^e cycle, Nancy (1987).
- [8] VALMONT G., Thèse d'ingénieur CNAM, Nancy (1986).
- [9] BOUCHIKHI B., MICHEL C., AIT SAADA A., RAVELET S., LEPLY B., *Proc. Conf. Meeting E-MRS Strasbourg, 1986, Vol. XII* (Les Editions de Physique, Les Ulis) (1986) 361.
- [10] GOURRIER S., MIRCEA A., BACAL M., *Thin Solid Films* **65** (1980) 315-330.

ANNEXE B

Publication soumise au Journal of Electrochemical Society en
septembre 1990

MULTIPOLAR PLASMA OXIDATION OF INDIUM PHOSPHIDE FOR MESFET GATE APPLICATIONS

B. Lepley, M. El-Bouabdellati [1],

M. Belmahi, M. Remy , J.R. Cussenot [2],

Z. Ouennoughi, T. Easwarakhanthan and S. Ravelet [3].

[1] CLOES, ESE, University of Metz, F 57078 Metz cedex, FRANCE.

[2] LPMI, CNRS URA 835, University of Nancy 1, BP 235, F 54506
Vandoeuvre lès Nancy cedex FRANCE.

[3] LEPI, ESSTIN, Parc Robert Bentz, F 54500 Vandoeuvre lès Nancy,
FRANCE.

ABSTRACT

Indium Phosphide has been oxidized using multipolar plasma technology for MESFET gate applications. We have specially studied the hydrogen treatment prior to the plasma process, and the effect of oxidation time on the native oxide thickness and on the dielectric properties. The oxidized samples and gate structures have been characterized by means of ellipsometry, static current-voltage measurements and dynamic capacitance-voltage measurements at 1 MHz. The results are compared and related to the different parameters of plasma process.

Deep level transient spectroscopy studies show generally three peaks in the range between 100 and 270 K, already observed in Schottky InP diodes. Above the room temperature another broad peak appears, which is related to the multipolar plasma oxidation process. This peak is analyzed as that resulting from a multiexponential capacitance transient and its elementary components are deduced from the DLTS signal.

INTRODUCTION

The Indium Phosphide can advantageously replace the semiconductor materials actually used in fast electronic and optoelectronic applications owing to its electronic and physical properties and to the feasibility of fabricating MIS and MOS structures with reasonable interface states densities (1). However, the stabilization of InP surface by forming an insulating layer is not yet completely achieved (1-4). As early in 1982, we attempted to passivate the InP surface by both chemical and oxygen RF plasma treatments (5,6), and since recently we have been carrying out the oxidation in oxygen multipolar plasma (7).

The plasma process, widely spread in semiconductor industry, has the advantages of the dry methods. In spite of the good qualities obtained for some substrates treated in RF plasma (8), many difficulties would have to be got over before arriving at design stages of any electronic device based on InP. The oxidized InP contains an interface state density that is still too high, and cristal defects near the interface which lead to the trapping of electrical charges (4). These imperfections may be due to the poorer quality of the natural oxide that is present on the substrate before any plasma treatment, and/or to the irradiation damages caused by plasma to the surface.

With the aim of growing a reproducible dielectric oxide layer of better quality for MESFET gate fabrication, we had carried out the passivation of InP in a multipolar plasma. Here, we found a reduction in the irradiation damages by ions in plasma (7,9), which has been attributed to the weaker energy of charged particles and to the shorter period of treatment arising from higher growth rates with larger plasma density.

In this paper, we study the effects of a preliminary hydrogen treatment (either atomic or plasma hydrogen) to the InP samples and

also the influence of the oxidation duration in the oxygen multipolar plasma on the properties of the oxidized Schottky gate.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The substrates, received from Sumitomo, are [100] oriented InP(n) wafers of thickness 300 μm unintentionally doped with a carrier concentration of about 10^{16}cm^{-3} . The substrate unpolished surface is first chemically cleaned with hot trichlorethylene, then etched with 6 N HCl solution during 2 mn and finally rinsed sequentially in deionized water, ethanol and propanol-2. The ohmic contacts are formed by vacuum deposition of Au-Ge/Au. While, the polished surface is etched with a 4 N HCl solution during 7 mn and rinsed as just described.

The samples are then placed in the multipolar plasma reactor (fig. 1), made of a stainless steel cylindrical vessel (0.2m^3) containing the multipolar cusp of magnetic bars whose north and south poles are successively oriented towards the axis of the vessel. The tantalum emissive wires are laid out between the bars. These wires are negatively biased whereas the cusp and the vessel are grounded.

The plasma process is carried out at a discharge power around 100 W and under a pressure of 0.4 mtorr. The electronic density and the electronic temperature, are maintained respectively around $1.0 \cdot 10^9\text{cm}^{-3}$ and 3 eV using a Langmuir probe. The temperature of the sample stays under 80 °C during the process.

Once oxidized, Ti/Au is first evaporated on the sample, and then it is annealed under nitrogen during 5 mn at a temperature of 200 °C and a pressure of 500 mtorr.

The Schottky diodes thus fabricated are then characterized by different optical and electrical methods: the thickness and the refractive index are estimated from the ellipsometric measurements;

the effect of the trapped charges at the interface is investigated from the hysteresis and the flat band voltage of the $C(V)$ characteristics at 1 MHz, which is measured at the sweep rates of 100 mV/s and 10 mV/s; the barrier heights and the ideality factors are deduced from the $I(V)$ characteristics; the interface state density is determined both from DLTS measurements and by using the Terman method.

EFFECTS OF HYDROGEN PRELIMINARY TREATMENTS

The effects of interaction between the substrate and the hydrogen plasma or atomic hydrogen on the preliminary deoxidization of III-V semiconductors have been pointed out by many authors (2,10). However, the exposure of InP to hydrogen can also lead to a compensation of phosphorous dangling bonds (11). On the other hand, an ionic or atomic hydrogen overdose taken by the surface can cause the pinning of Fermi level (11), and also the decomposition of the substrate by a preferential loss of P as PH_3 that desorbes spontaneously (12,13).

With the view of finding the optimal conditions, we now work out a comparative study among the samples oxidized during 15 mn without any prior treatment ($n^{\circ}2$), those which ($n^{\circ}4$) have undergone a 10 s exposure of atomic hydrogen before oxidation and those ($n^{\circ}3$) passed through a preliminary hydrogen plasma of 1 s. The results are summerized in table 1.

The Schottky barrier height is not affected by the atomic hydrogen flow whereas the interface states density falls off by a factor of two. Contrarily, the hydrogen plasma process introduce supplementary leakage currents the amplitude of which is equivalent to that a Schottky barrier height of 0.52 eV . In this case, we can notice a large dispersion of the apparent Schottky barrier height. Only one sample gives a very good value of 0.9 eV that is determined from the $I(V)$ characteristics ($n^{\circ}5$) shown in fig.2. This sample produces a reverse

current lesser than 0.1 nA and an ideality factor 1.65. The above barrier height may be compared to the maximum value (0.71 eV) of an InP substrate oxidized outside the RF discharge of oxygen plasma, whose $I(V)$ curve is plotted in fig.3 (curves 8 and 9).

The above comparison shows the potential advantage of using the multipolar plasma to fabricate the MESFET gates. Yet, samples almost all yielding uniform barrier heights around 0.9eV have to be elaborated. A better control of the plasma parameters would then be necessary to achieve this goal.

The high frequency $C(V)$ curves of the three typical samples in table 1, are shown in fig. 4. It can be seen that the hysteresis is a function of the voltage sweep rate and that its magnitude decreases independently of the sweep rates for the hydrogen treated samples, while the minimum values are obtained with the plasma treated samples. Moreover, the native oxide thickness and the refractive index are not significantly altered by the hydrogen process.

The interface states density determined from DLTS and by the Terman method are in good agreement. It decreases under hydrogen treatment, with the hydrogen plasma process giving the best values that are smaller than $1.0 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$. It is interesting now to look into the DLTS response of interface states for the three samples. The DLTS measurements performed on the bare InP substrates show generally three peaks in the 100 to 200 K range, which correspond to bulk levels. Fig. 5 presents the three levels A, B and C whose apparent activation energies and capture cross sections are respectively: $E_A = 0.19 \text{ eV}$, $E_B = 0.33 \text{ eV}$, $E_C = 0.43 \text{ eV}$ and $\sigma_A = 2.9 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2$, $\sigma_B = 8.6 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$, $\sigma_C = 4.0 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2$.

These levels are also observed in Schottky Au/InP diodes and are not related to the oxidation process. Above the room temperature, the sample ($n^{\circ}2$) produces another broad peak (fig. 6) that is related to the interface states. The evidence of a response originating from the

interface or near interface oxide states is demonstrated by the temperature shift of the DLTS peak, as the maximum pulse voltage increases more and more oxide states are filled.

The atomic hydrogen treatment shifts this peak towards the lower temperature region and brings out two discrete levels. The transient capacitance is therefore multiexponential with two main components D_1 and D_2 as shown in fig. 7. Assuming that the capture cross sections are equal to $1.0 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$ for the two levels as determined for D_1 by the Arrhenius plot, the following elementary components are found: $E_{D_1} = 0.41 \text{ eV}$ and $E_{D_2} = 0.48 \text{ eV}$.

The hydrogen plasma process flattens the DLTS spectrum and reduces largely the maximum states density as shown in Fig.8. Besides, in this case the component D_1 is not present. If we compute the equivalent interface states density from these DLTS curves, we obtain a distribution (fig.9) that shows how the two hydrogen processes affect differently the physical properties of the interface states.

EFFECT OF THE OXIDATION TIME

In a previous work (9), it has been found that the native oxide thickness is strongly influenced by the plasma power. Thicknesses up to $300 \text{ \AA}$ have been grown under a discharge power of 300 W . Here, the plasma power is limited to about 100 W for all samples as the MESFET gate applications require thinner films. Table 2 and fig. 10 show a general upward tendency in the thickness with the oxidation time. The thickness remains between $50 \text{ \AA}$ for 1 mn plasma exposure period and about $130 \text{ \AA}$ for 15 mn , while the refractive index stays within 1.5 and 1.6. These latter values are near to the refractive indexes of P_2O_5 and InPO_4 as published in ref. 14.

The resistivity of the native oxide is not considered as a significant parameter owing to the tunneling of majority carriers across the thin layer, and thus it has not been reported here. A such native

oxide brings out an increase in the apparent barrier height in order to reduce the reverse current through the gate. Barrier heights deduced from the $I(V)$ characteristics in fig. 2, are in the range between 0.65 eV and 0.75 eV. Their commonly measured values in Au/InP Schottky diodes are between 0.30 eV and 0.55 eV (9, 15, 16).

The barrier heights under shorter oxidation periods are less than the standard value of 0.40 eV. When compared to those published on Au/InP MIS diodes with thin chemically grown oxides, the barriers measured in this work are in the upper range. Lee and Anderson (14) have found 0.65 eV on Au/InP with an oxide of 40 Å while Wada and Majerfeld (17) have published barrier heights between 0.49 eV and 0.94 eV and more recently Loualiche *et al.* (18), and A.A. Iliadis (19) have obtained a value of 0.76 eV for the structures used as MESFET gate.

No particular relation shows up between the magnitude of hysteresis at 1 MHz and the oxide thickness or the oxidation time. The interface states density reported in table 2 is the maximum value determined for the largest oxide thickness from the Terman method or DLTS.

CONCLUSION

The multipolar plasma oxidation seems to be a very promising technique for the MESFET gate fabrication. Schottky barrier as high as 0.9 eV has been thus attained. The atomic hydrogen treated samples turn out barrier heights of low dispersion, typically in the range between 0.65 eV and 0.75 eV. In the case of hydrogen discharge, the Schottky barrier heights are generally low and the density of states is largely reduced. Under the hydrogen atomic flow, the barrier height is maintained at 0.70 eV and the maximum density of states stays around $9.0 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ with two discrete levels showing up at 0.41 eV and 0.48 eV. The analysis of hydrogen treatment prior to oxidation shows

that the electrical characteristics would not be degraded if a short discharge period is used or if atomic hydrogen species are present in the H_2 flow.

The oxide thickness increases generally with the oxidation time, to fall off at about 130 Å after a 15 mn plasma exposure period.

The optimum plasma parameters further indirect plasma conditions in addition to optimisation of the hydrogen traitement have to be found.

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support by the CNET (French Telecommunication contract 90 8B007 LAB) in conducting this work is gratefully acknowledged.

This paper was presented at the SOTAPOCS XII symposium of the spring meeting of the Electrochemical Society held in Montreal [May 8-10, 1990].

REFERENCES

1. P. Viktorovitch, 5ème Coll. Int. plasma et pulverisation cathodique, SFV. Antibes, p213 (1985).
2. P. Boher, J. Schneider, M. Renaud and J.P. Landsman, Le Vide les Couches Minces, 241, 207 (1988).
3. P. Klopfenstein, G. Bastide, M. Rouzeyre, M. Gendry and J. Durand, J. Appl. Phys., 63, 50(1988).
4. S. N. Al-Refaie, Appl. Phys. A, 48, 75 (1989).
5. C. Michel, B. Lepley, B. Bouchikhi and S. Ravelet, Rev. Phys. Appl., 18, 745 (1983).
6. A. Ait Sâada, C. Michel, M. Remy and J.R. Cussenot, J. Phys. D., 21, 1524 (1988).
7. M. Belmahi, Z. Ouennoughi, S. Heuraux, M. Remy, B. Lepley, S. Ravelet and J.R. Cussenot, Le Vide les Couches Minces suppl. n°246, 186 (1989).
8. B. Bouchikhi, C. Michel, A. Ait Sâada, S. Ravelet and B. Lepley, E.MRS meeting, Strasbourg, Ed. de Physique, p361 (1986).
9. M. Belmahi, Rev. Phys. Appl., 24, 369 (1989).
10. P. Friedel, Thèse Orsay, France (1987).
11. P. Viktorovitch, J. Electrochem. Soc., 136, 1431 (1989).
12. O. M'Hamedi, F. Proix, J. P. Lacharme and C. A. Sebenne, Sur. Sci., 199, 121 (1988).
13. W. C. Dautermont-Smith, J. Lopaia, S. J. Pearson, L. A. Koski, U. Staudla and V. Swaminathan, J. Appl. Phys., 66, 1993 (1989).
14. Y. S. Lee and W. A. Anderson, J. Appl. Phys., 65, 4051 (1989).
15. C. J. Sa and L. G. Meiners, Appl. Phys. Lett., 48, 1796 (1986).
16. C. W. Wilmsen and G. Y. Robinson, Physics and Chemistry of III-V compound Semiconductor Interfaces, Plenum Press, p73 (1985).
17. O. Wada and A. Majerfeld, Electron. Lett., 14, 125 (1978).
18. S. Loualiche, H. L'Haridon, A. Le Corre, D. Lecrosnier and M. Salvi, Appl. Phys. Lett., 52, 540 (1988).
19. A. A. Iliadis, Gallium Arsenide and related compounds (1988) Atlanta, U.S.A.

Fig 1: Multipolar Plasma reactor.

Fig 2: I-V characteristics of diodes with different preliminary treatments.

Fig 3: Best I-V characteristic of a diode oxidized outside the RF plasma (E68C2 sample).

Fig 4: C-V characteristics at 1 Mhz;

a: diode N°2 without hydrogen;

b: diode N°4 atomic hydrogen treatment;

c: diode N°3 hydrogen plasma treatment.

Fig 5: a) DLTS spectrum in the low temperature range.

b) Arrhenius plot for the levels A,B,C.

Fig 6 : Modification of the DLTS pic with the magnitude of pulse excitation.

Fig 7 : Decomposition of the DLTS spectrum for a sample treated with atomic hydrogen.

Fig 8 : DLTS spectrum for diodes 2,4 and 3.

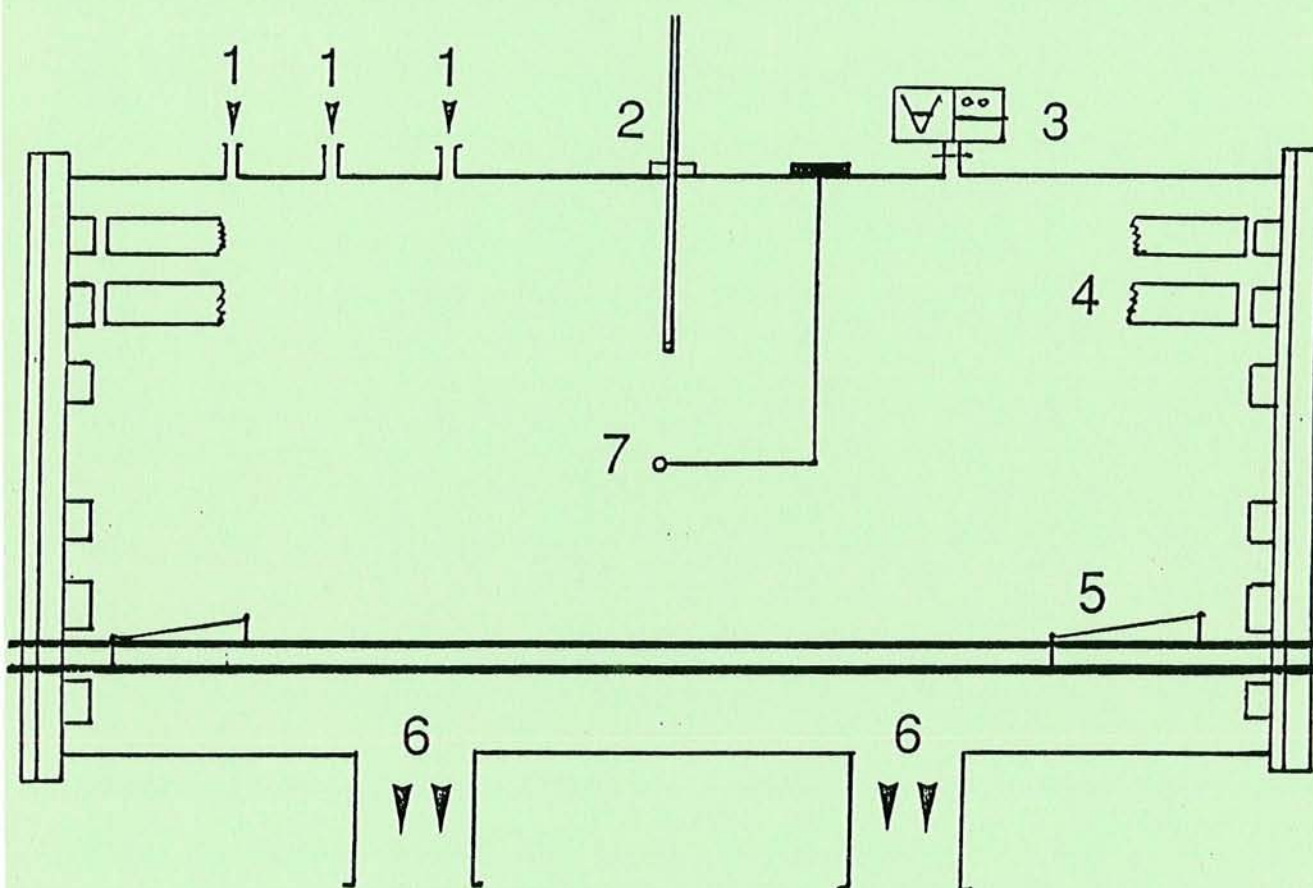
Fig 9 : N_{ss} Distribution for diodes 2, 3 and 4.

Fig 10: Oxide thickness evolution with plasma oxydation time.

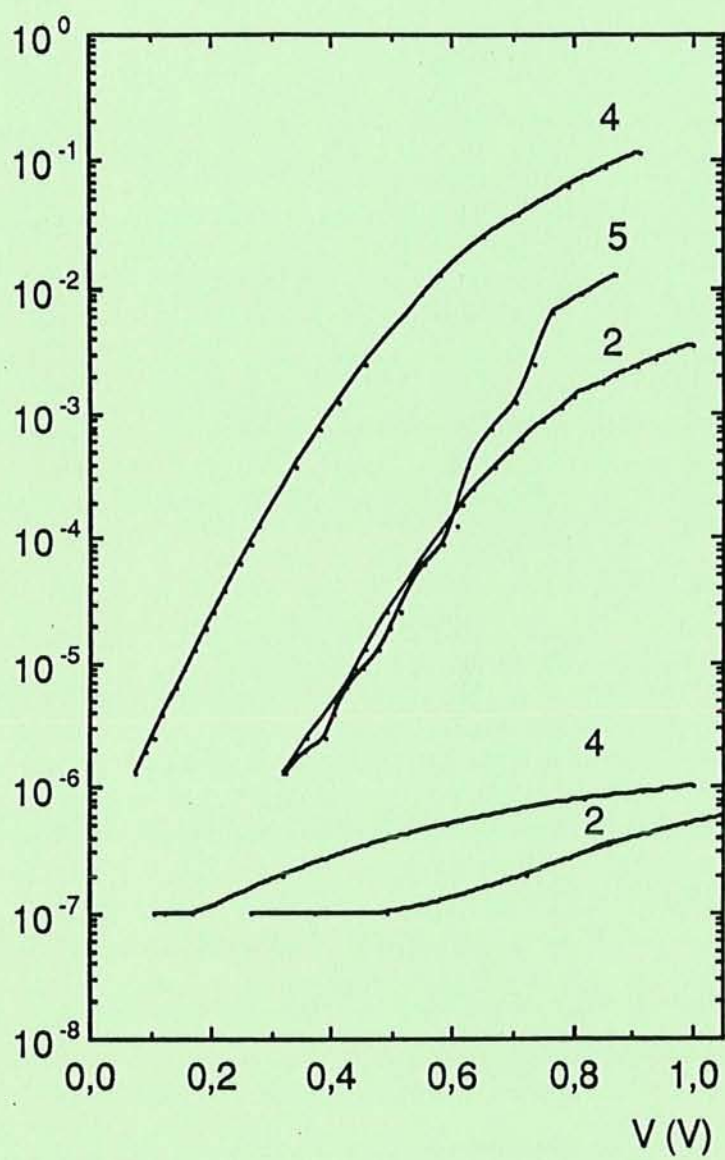
Table 1: Diodes characteristics for different preliminary treatments and 15mn plasma oxydation. Each diode number is reported in figs.

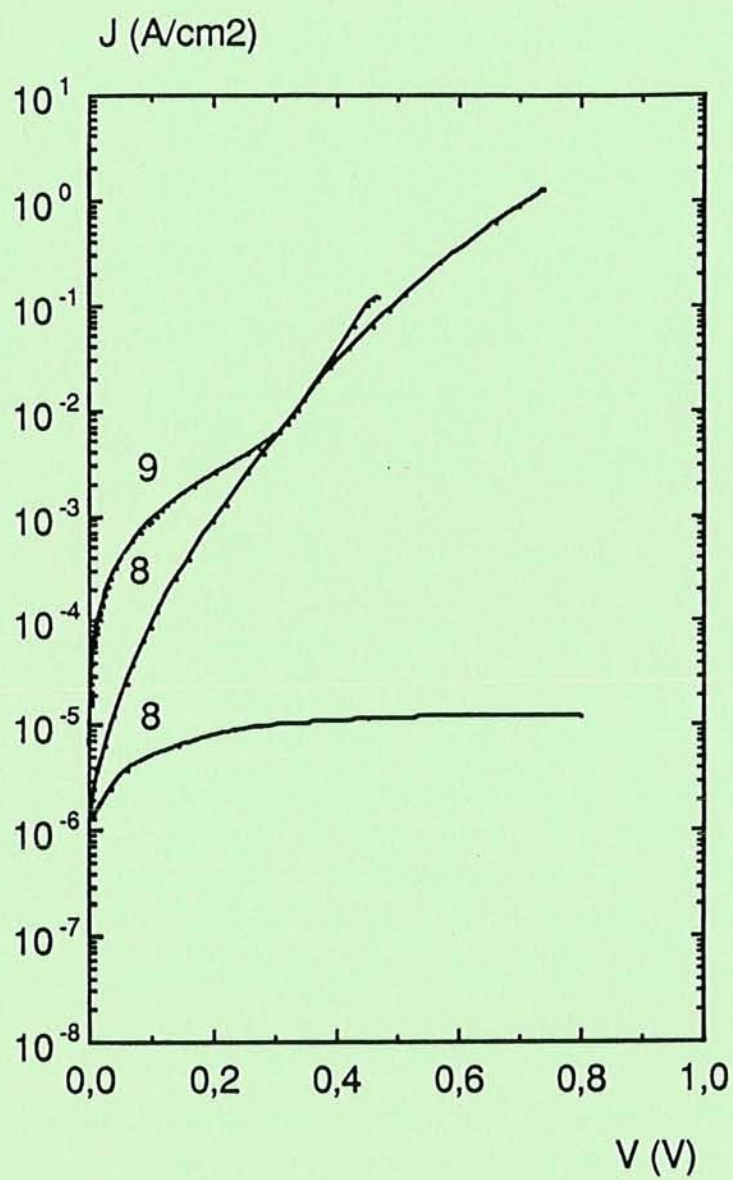
Table 2 : Diodes characteristics for different oxidation times.

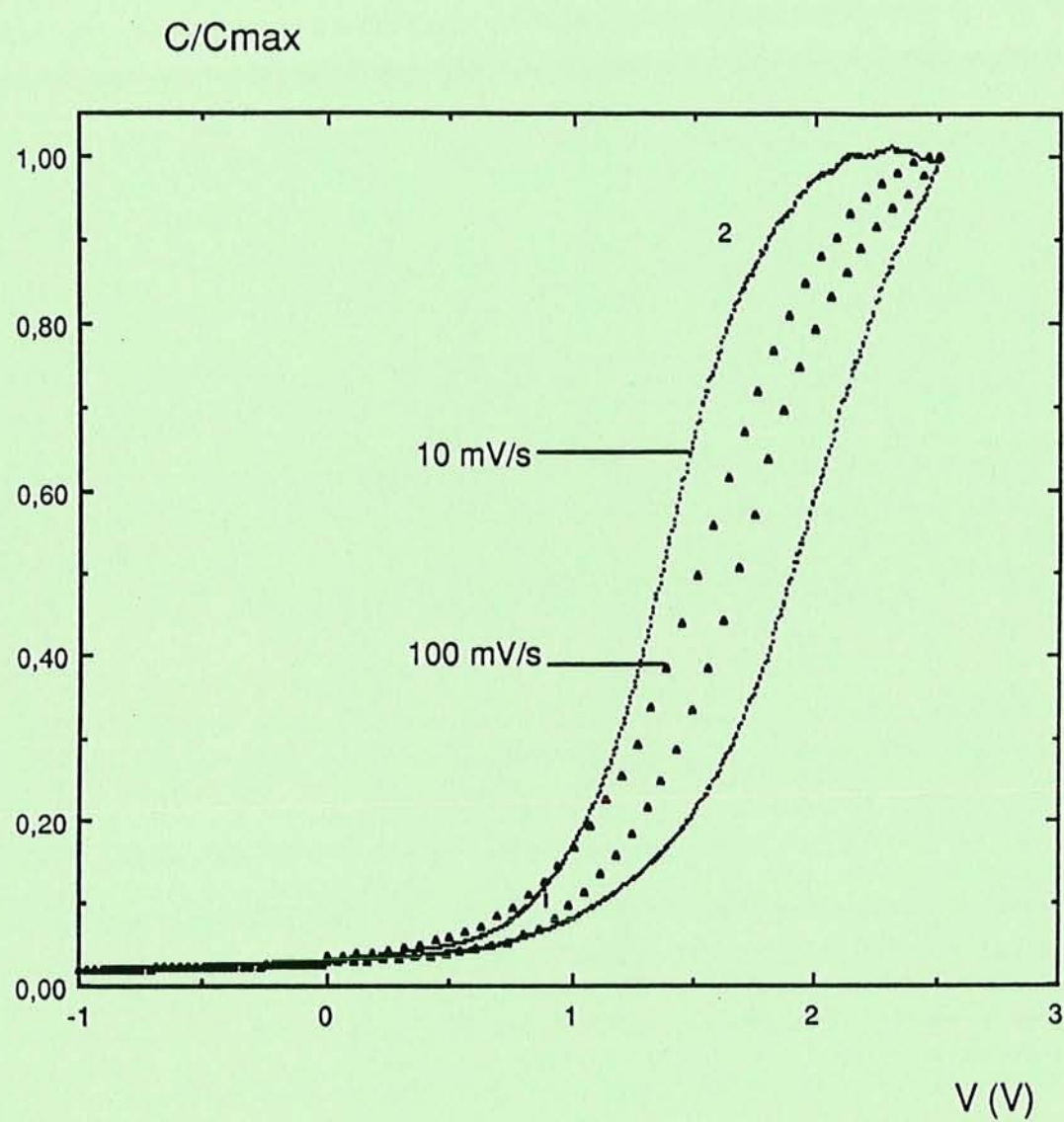
MULTIPOLAR PLASMA REACTOR

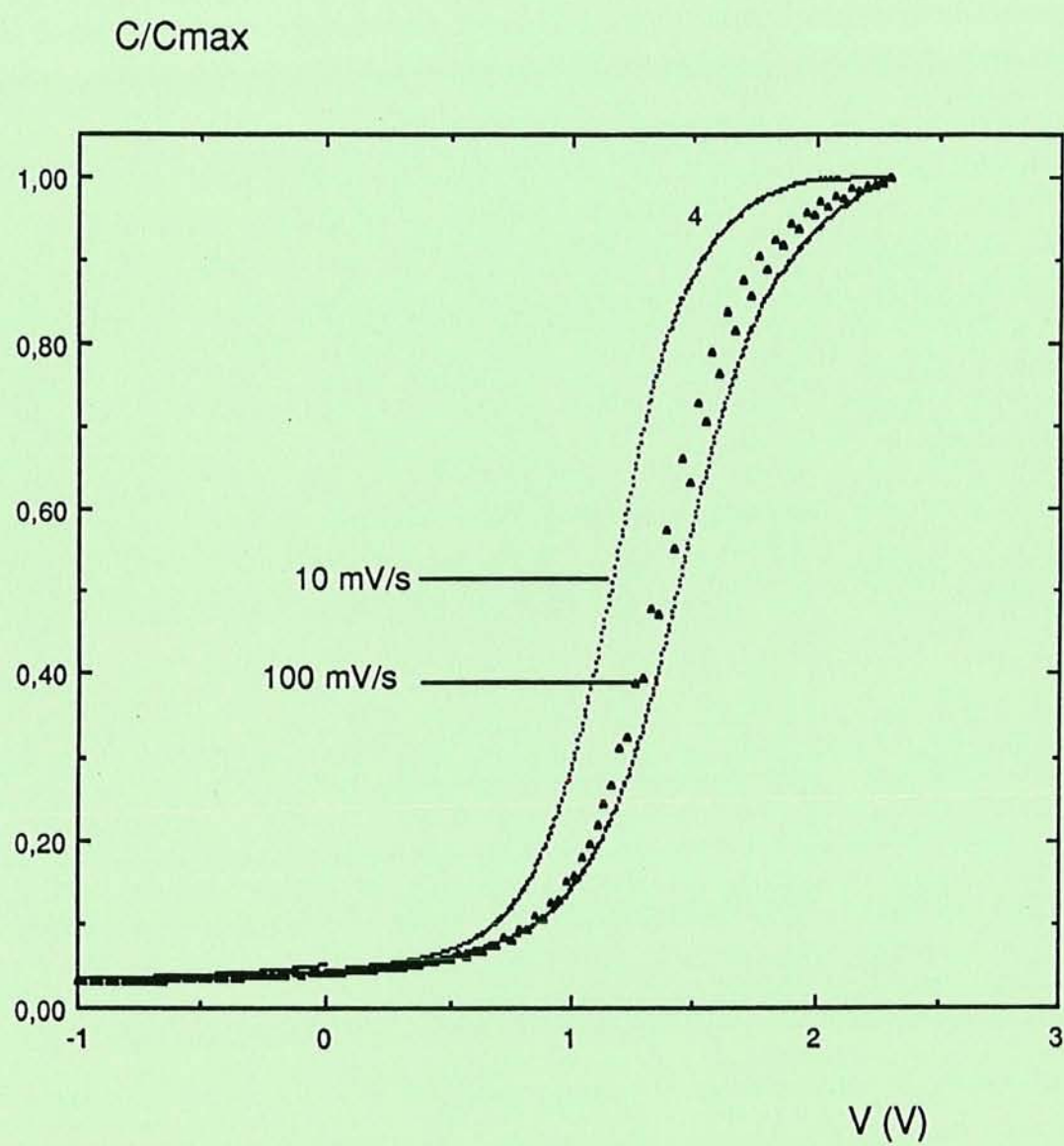


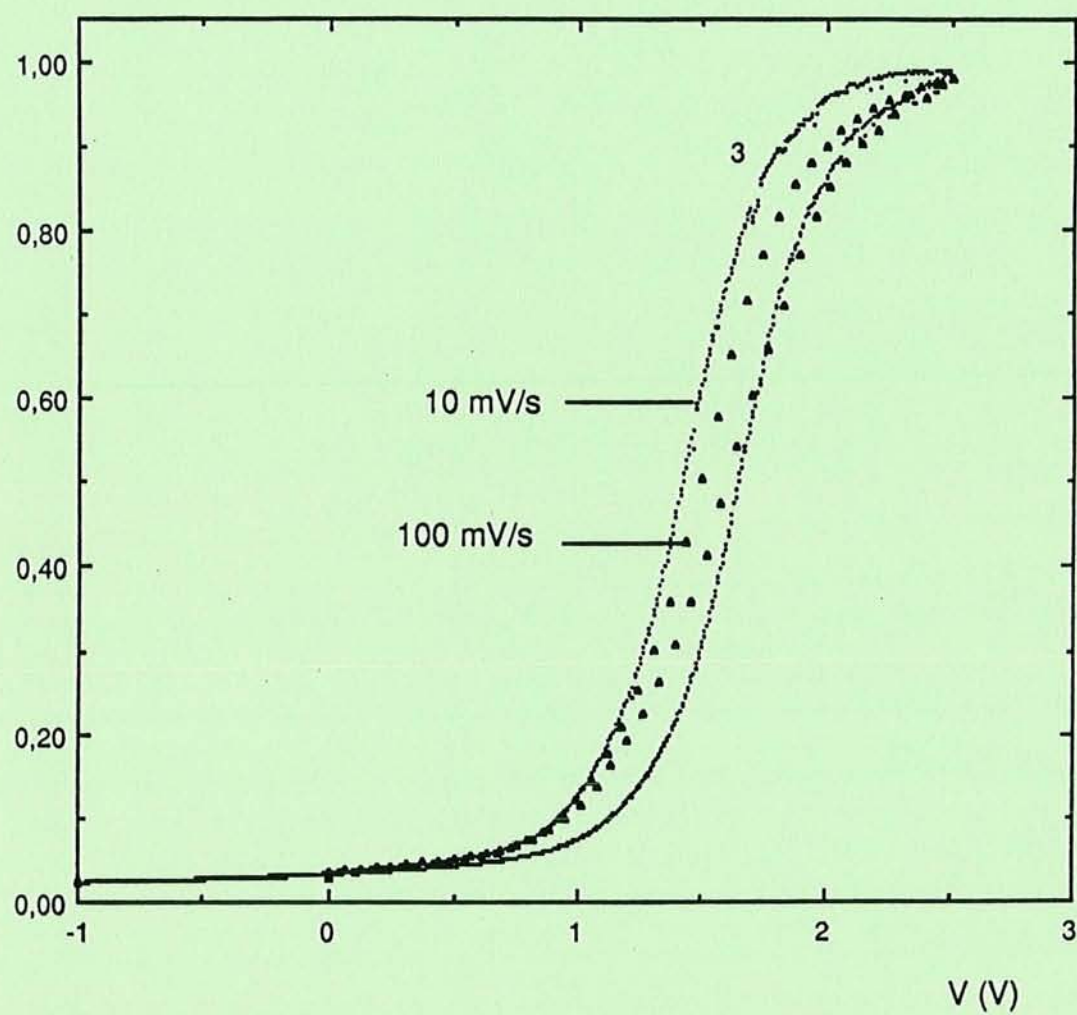
- 1- Gaz inlet
- 2- Langmuir probe
- 3- Penning gauge
- 4- Permanent magnets
- 5- Tantalum filaments
- 6- Vaccum Pumps
- 7- Sample holder

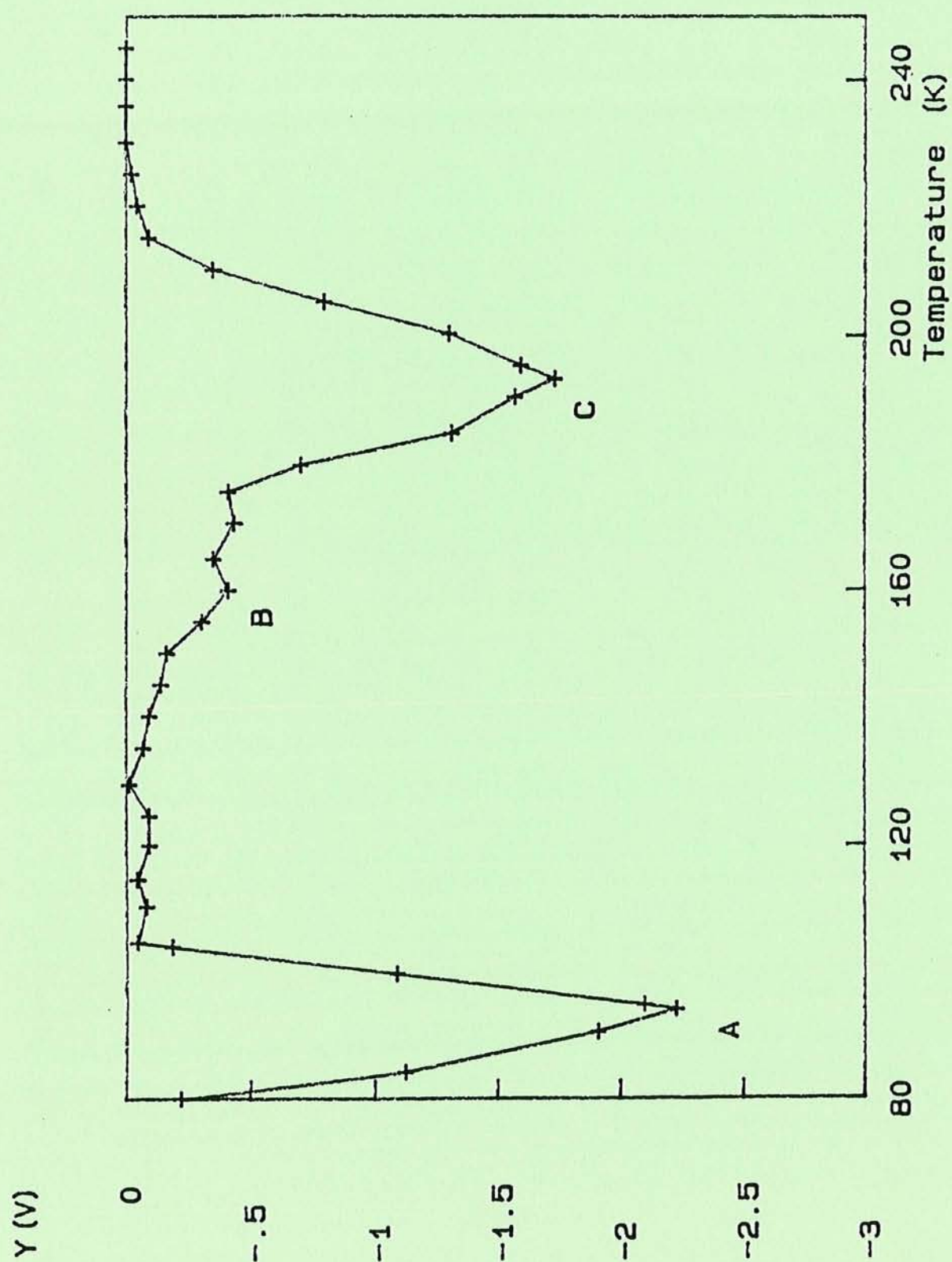
$J \text{ (A/cm}^2\text{)}$ 

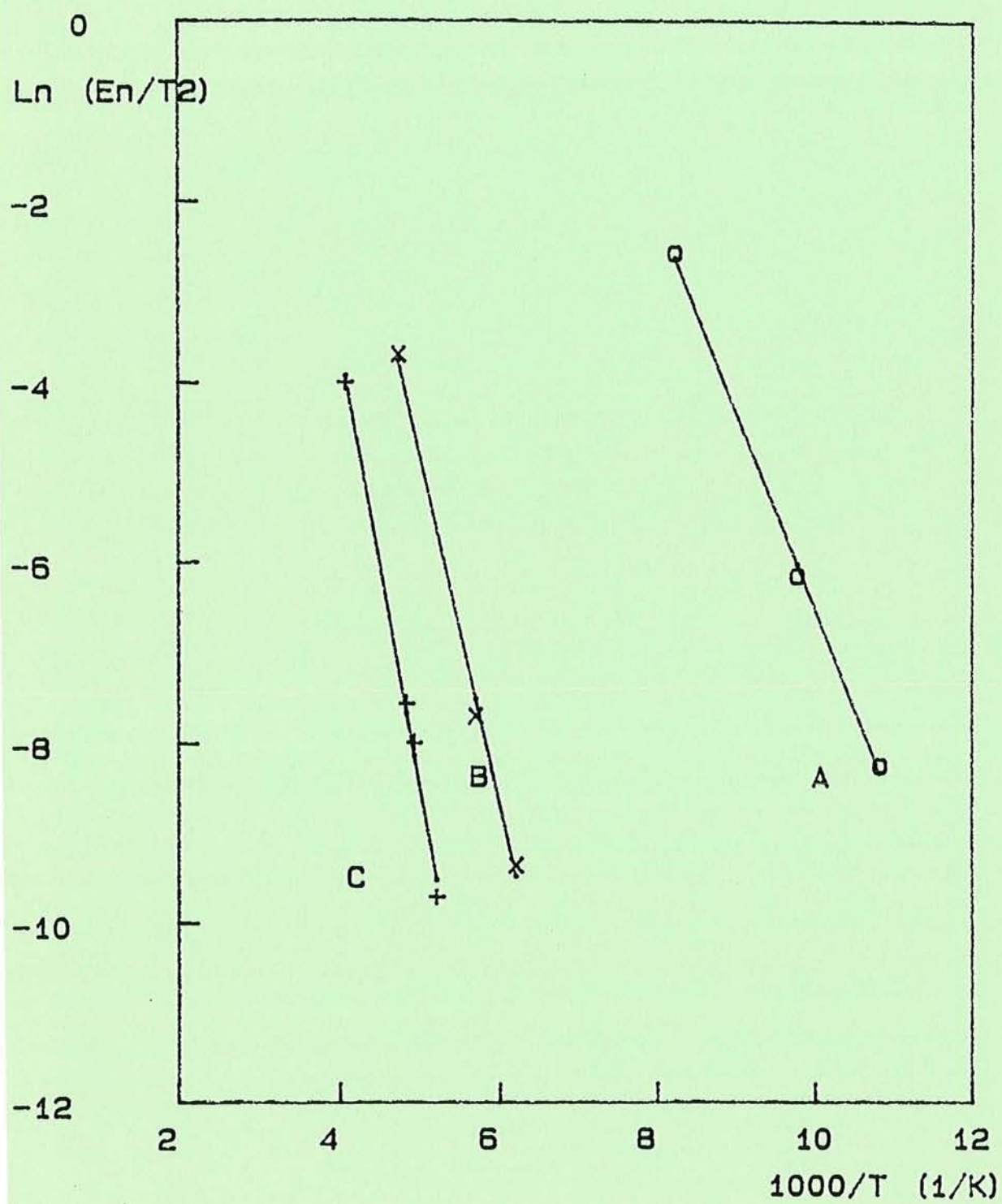


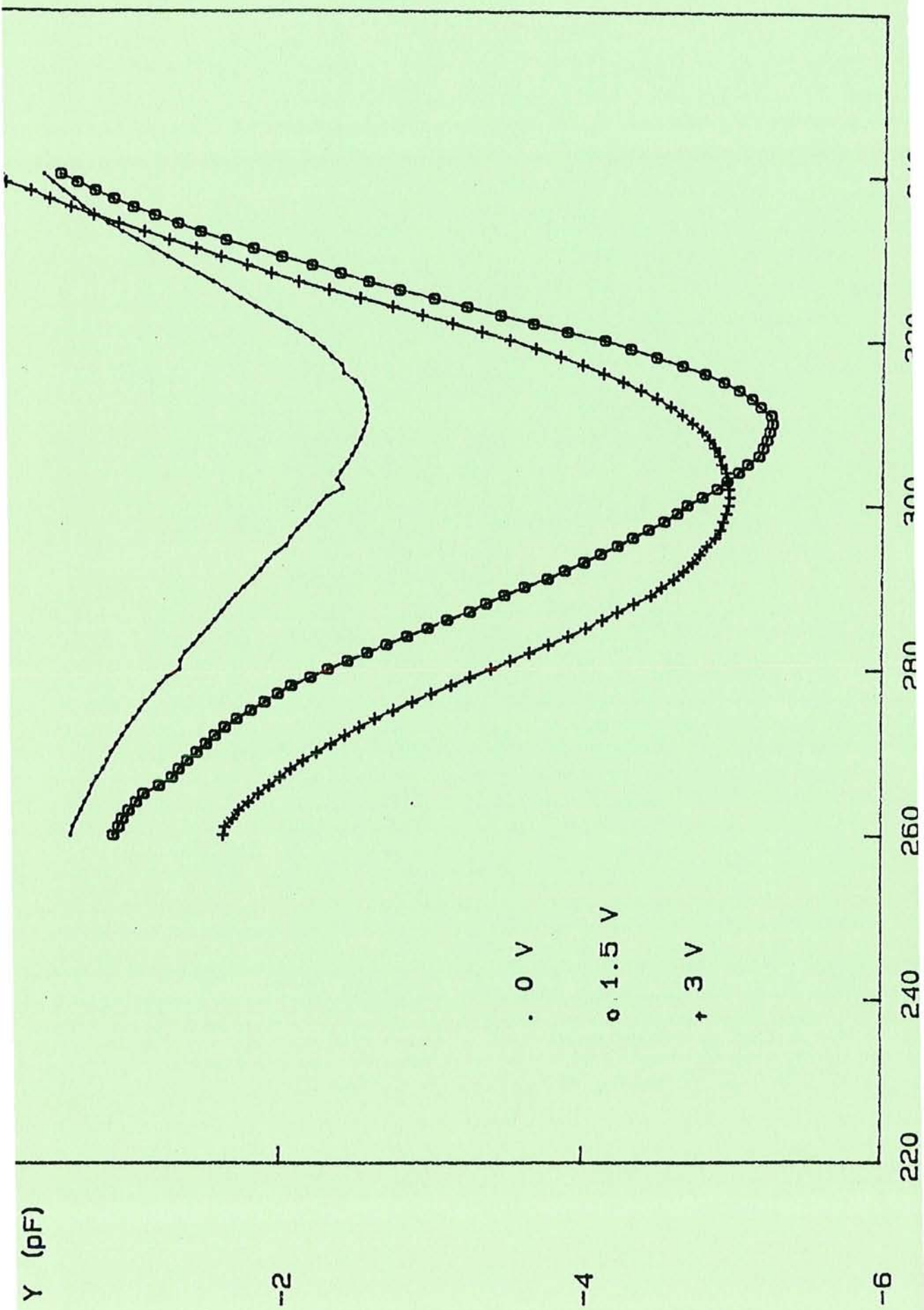


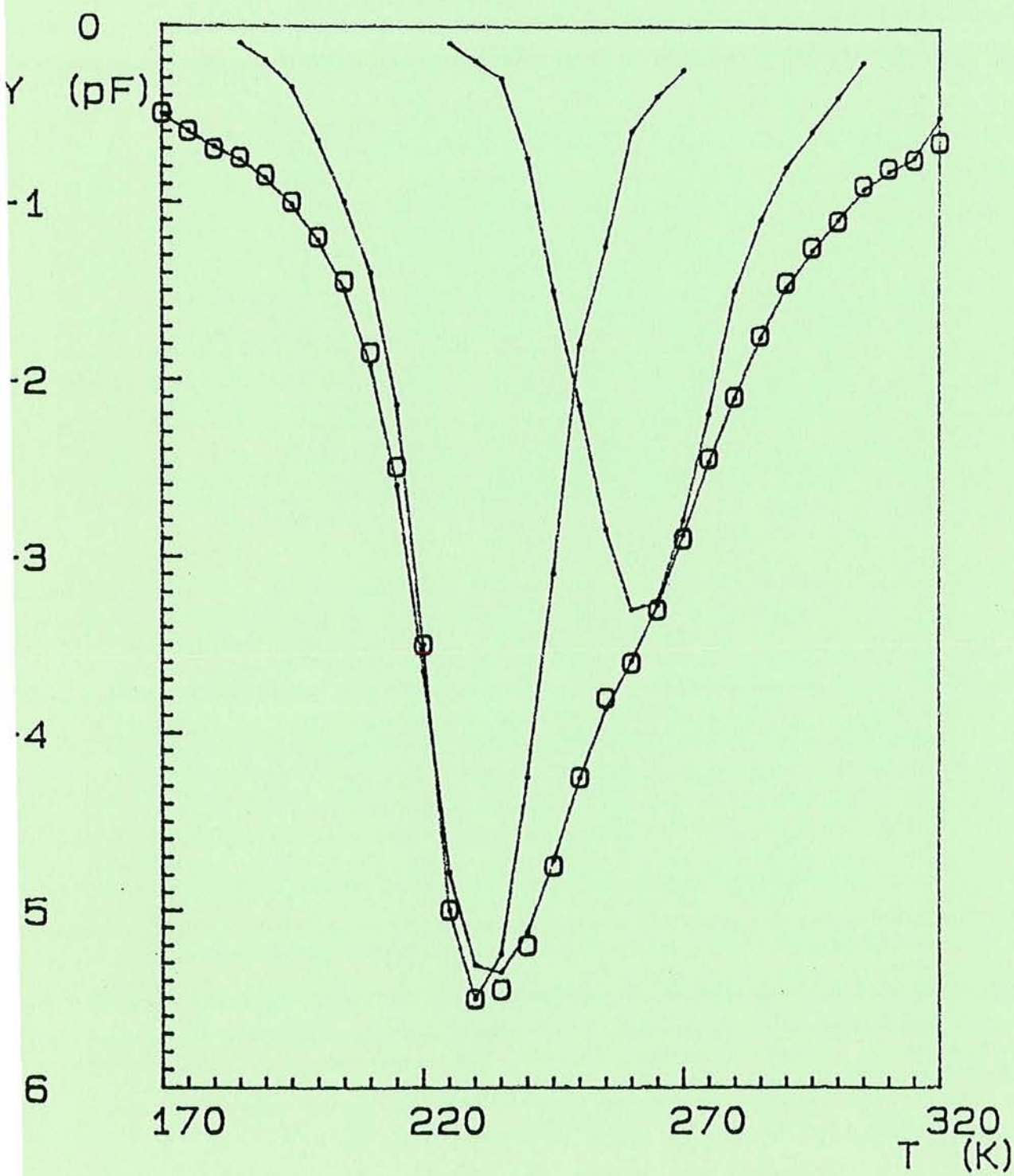


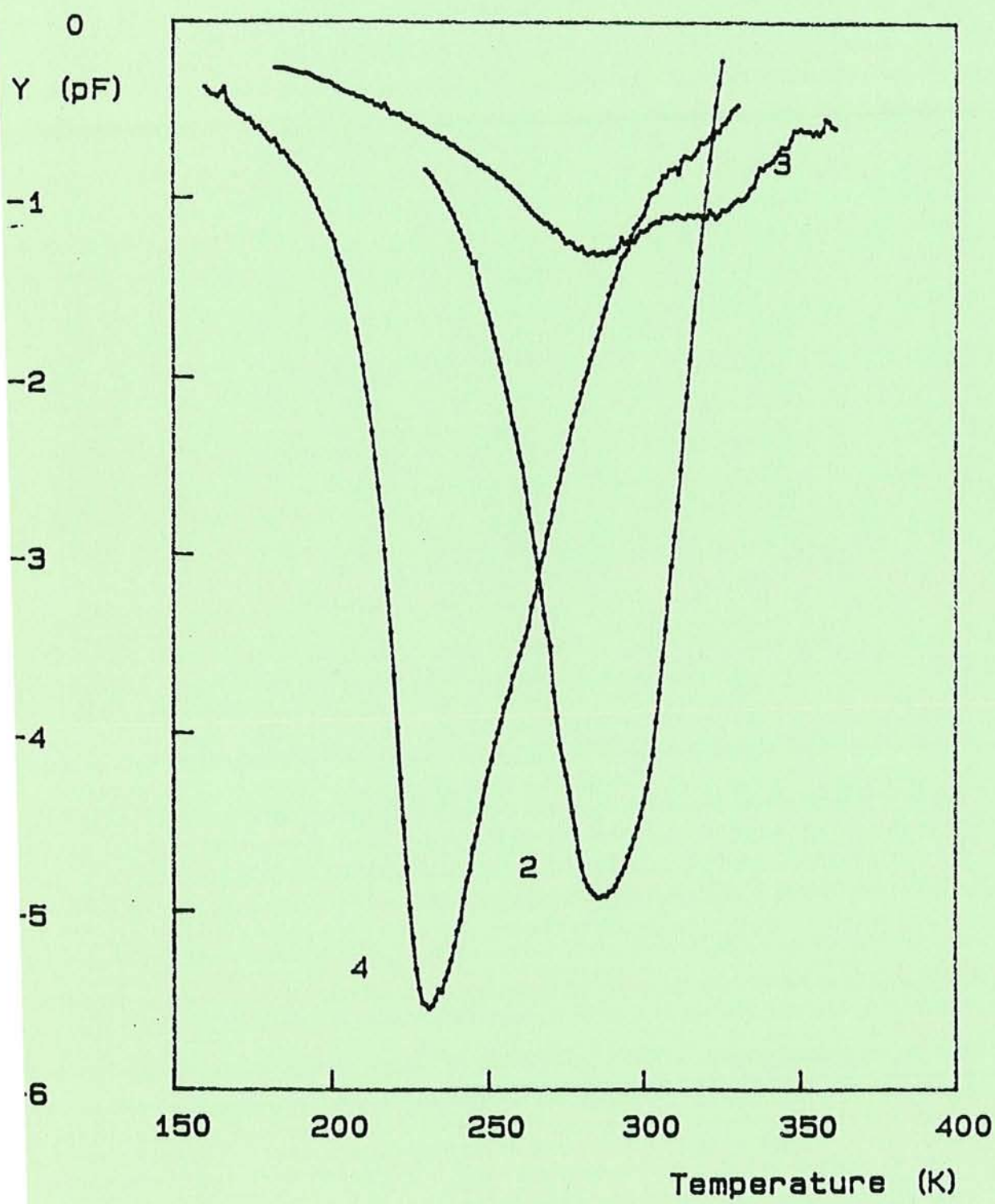
$C/C_{\max}$ 





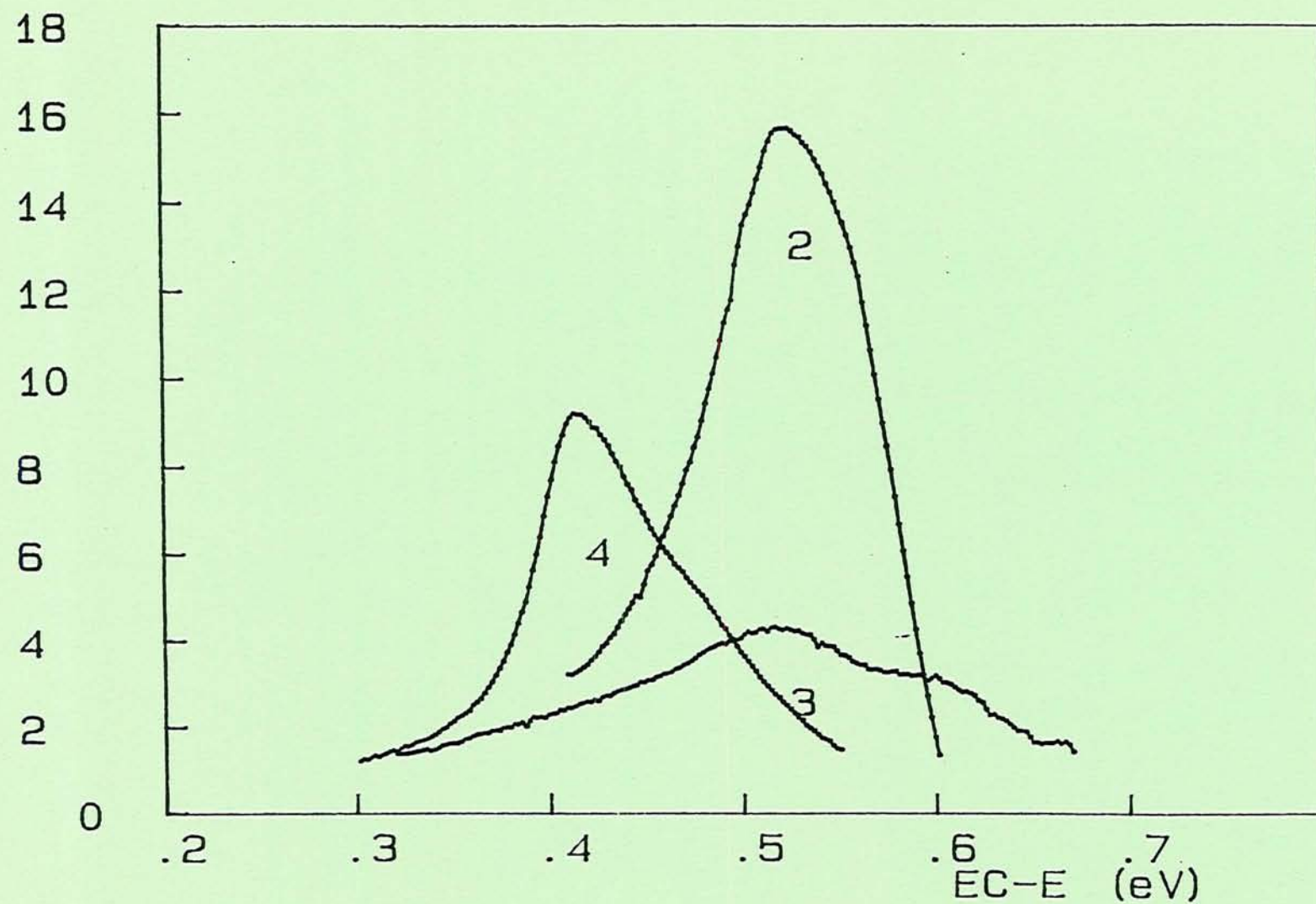


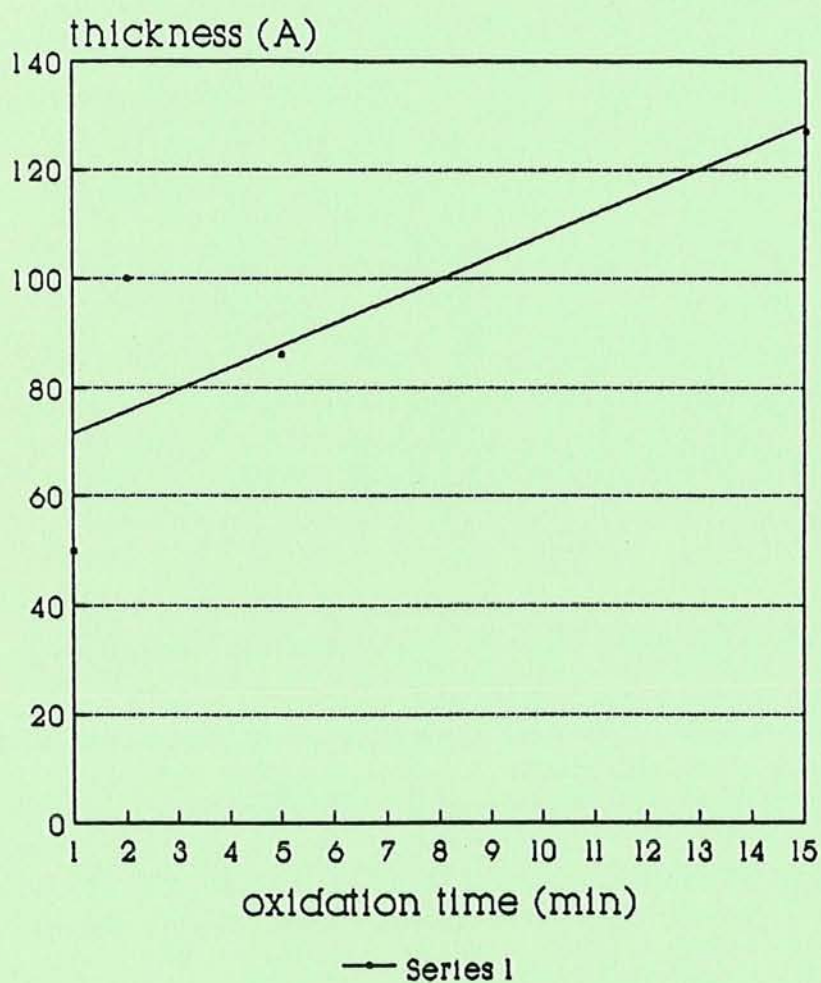




Nss

(cm⁻² eV⁻¹) 1E12



OXIDE THICKNESS vs O₂ DISCHARGE TIME

Diode	H	Φ_B	n	N_{ss} [DLTS]	N_{ss} [Terman]	Hysteresis (V)	d	n_{ox}
Number		eV		$cm^{-2}eV^{-1}$	$cm^{-2}eV^{-1}$	10mVs ⁻¹ // 100mVs ⁻¹	Å	
2		0.76	1.7	1.6E13	8.3E12	0.50//0.15	100	1.5
4	H _{atomic}	0.71	1.7	9.0E12	4.5E12	0.25//0.05	127	1.5
3	H _{plasma}	0.52	-	4.0E12	3.7E12	0.20//0.09	111	1.43

Table 1: Characteristics of diodes for different preliminary treatments with 15mn plasma oxidation. Each diode number is reported to the figures.

Diode	Time	Φ_B	n	N_{ss} [DLTS]	N_{ss} [Terman]	Hysteresis	d	n_{ox}
Number	mn	eV		$cm^{-2}eV^{-1}$	$cm^{-2}eV^{-1}$	Volt	Å	
6	1	< 0.40					50	
7	2	0.65	1.83		2.0E13	0.30//0.20	100	
1	5	0.75	2.30		1.0E13	0.08//0.10	86	1.56
4	15	0.71	1.70	9.0E12	4.5E12	0.25//0.05	127	1.50

Table 2 : Characteristics of diodes for different oxidation times.

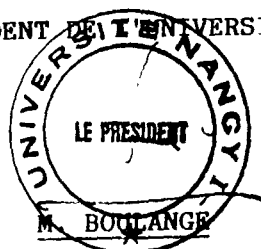
NOM DE L'ETUDIANT : BELMAHI MOHAMMED

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 16 NOV. 1990 / 2358

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



RESUME

L'utilisation des plasmas multipolaires d'oxygène pour la passivation du phosphore d'indium est un procédé nouveau qui a permis dans cette première phase d'exploitation d'obtenir des résultats performants.

Nous avons montré la faisabilité de l'oxydation de l'InP et mis au point un réacteur plasma multipolaire adapté à la passivation des semi-conducteurs.

Les plasmas d'oxygène sont utilisés pour faire croître des oxydes natifs de faible épaisseur en vue de l'augmentation de la hauteur de barrière du contact MS Schottky équivalent pour une application MESFET InP.

Les plasmas sont caractérisés par sondes électrostatiques cylindriques. En supposant que les espèces chargées prépondérantes sont O_2^+ , O^- , et les électrons, nous avons montré que les plasmas multipolaires d'oxygène sont fortement électronégatifs (généralement $N_- \approx 10 N_e$), denses, froids ($T_e \approx 2,5$ eV), homogènes dans un grand volume et sans champ magnétique.

Les oxydes et les interfaces oxyde/InP sont caractérisés par plusieurs techniques : ellipsométrie, ESCA, photoluminescence, MEB, DLTS, $I(V)$, $C(V)$ pour déterminer les épaisseurs des oxydes, leur composition chimique, l'homogénéité du dépôt, la densité des états d'interface et leur répartition ainsi que la hauteur de barrière et le facteur d'idéalité équivalents d'une diode Schottky.

Ces expériences sont complétées par une étude de la désoxydation in-situ par hydrogène plasma ou atomique avant oxydation.

Des études préliminaires sur le traitement par un plasma d'azote de la surface oxydée ont montré une modification favorable des caractéristiques du diélectrique.

MOTS - CLES

Plasma multipolaire, oxygène, Sonde électrostatique, Oxydation plasma, Passivation, InP, Métal/Semi-conducteur III-V, Métal/Isolant/Semi-conducteur III-V.