

T

jan 2010 2110

50376  
1996  
147

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

# THÈSE

présentée en vue de l'obtention du grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : Sciences des Matériaux

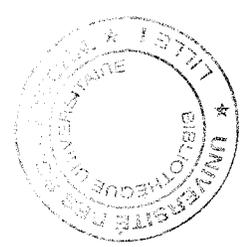
par

**Claude TÉTELIN**

**OXYDATION BASSE TEMPÉRATURE ASSISTÉE PAR PLASMA DES  
ALLIAGES SILICIUM-GERMANIUM**

Soutenue le 12 Mars 1996 devant la commission d'examen

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Président :</b>  | <b>Pr. B. ESCAIG</b>                    |
| <b>Examineurs :</b> | <b>Pr. F.-A. d'AVITAYA (Rapporteur)</b> |
|                     | <b>Pr. F. MEYER (Rapporteur)</b>        |
|                     | <b>Pr. H. LÜTH</b>                      |
|                     | <b>Dr. D.J. GRAVESTEIJN</b>             |
|                     | <b>Dr. D. STIEVENARD</b>                |
|                     | <b>Dr. X. WALLART</b>                   |



B.U. LILLE 1  
  
D 030 119751 8

**A Fabienne,**

**A mes parents,**

**A ma famille.**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au CNRS à Lille dans le département ISEN de l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (IEMN), dirigé par Monsieur le Professeur E. CONSTANT.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur M. LANNOO de m'avoir accueilli au sein du département ISEN et de m'avoir soutenu par la confiance qu'il m'a accordée.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur B. ESCAIG en acceptant de présider le jury chargé de juger ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissant à Madame F. MEYER et à Monsieur F.-A. d'AVITAYA de l'intérêt qu'ils portent à ce travail en participant à son examen et en acceptant la difficile tâche de rapporteur.

Je suis particulièrement heureux d'exprimer ici mes plus vifs remerciements à Messieurs H. LÜTH et D. STIEVENARD qui me font l'honneur de faire partie des membres du jury.

Monsieur D.J. GRAVESTIJN, par l'élaboration de nombreux substrats SiGe et par ses photos en microscopie électronique en transmission de grande qualité, a contribué fortement au niveau scientifique de ce travail. Je le remercie sincèrement du temps qu'il a consacré durant ces trois années et de l'honneur qu'il me fait de participer au jury de cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur X. WALLART. Grâce à sa contribution précieuse et quotidienne, ce travail a pu se dérouler dans d'excellentes conditions. J'ai pu constamment bénéficier de sa compétence scientifique, de sa rigueur intellectuelle, de ses conseils pertinents et de son dévouement qui ont été pour moi extrêmement stimulants. Cette thèse lui doit énormément. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance d'avoir accepté de faire partie des membres du jury.

Mes vifs remerciements vont également à Madame L. VESCAN qui, par la réalisation de nombreux substrats de SiGe, m'apporta un soutien grâce auquel cette thèse a pu se dérouler dans les meilleures conditions.

Monsieur J.P. NYS, par ses compétences techniques sans égal, m'a permis d'effectuer cette étude dans des conditions idéales. Ses qualités humaines ainsi que l'intérêt qu'il a porté à ce travail ont été pour moi un soutien de tous les instants.

A tous mes collègues : J.J. GOUBET, V. BOULET, O. DEHAESE, A.BRAVAIX, D. GOGUENHEIM..., j'exprime mes remerciements pour leur sympathie et leur soutien moral, qui ont rendu très agréable ces trois années passées au laboratoire.

Monsieur DECARPIGNY, Directeur de l'ISEN (Institut Supérieur d'Electronique du Nord) ainsi que la fondation Norbert SEGARD ont mis à ma disposition tous les moyens matériels et humains nécessaires à la réussite de cette étude qui a pu être ainsi effectuée dans les meilleures conditions.

Je remercie très vivement Monsieur M. CASTELAIN, Directeur de L'Institut Supérieur d'Electronique de la Méditerranée, de m'avoir donné les moyens et le temps nécessaire à la rédaction de ce manuscrit.

J'ai une pensée affectueuse pour mes proches, ma famille qui m'ont patiemment soutenu tout au long de mes études.

Je voudrai enfin saluer le courage de Mademoiselle Fabienne DIDIER qui partage sa vie avec celle remplie de doutes d'un apprenti chercheur.

# SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....   | 1  |
| <b>CHAPITRE I : OXYDATION DE Si ET SiGe</b> .....                            | 6  |
| <b>I.1 - GENERALITES</b> .....   | 6  |
| <b>I.2 - OXYDATION DU SILICIUM</b> .....                                     | 8  |
| <b>I.2.1 - OXYDATION THERMIQUE DU SILICIUM</b> .....                         | 8  |
| a) Phénomènes mis en jeu.....  | 8  |
| b) Le modèle de Deal et Grove.....   | 12 |
| <i>α) Dépendance physique des constantes paraboliques et linéaires</i> ..... | 17 |
| <i>β) Limites du modèle de Deal et Grove</i> .....                           | 20 |
| c) Propriétés des oxydes obtenus par oxydation thermique.....                | 22 |
| <i>α) La charge fixe d'oxyde</i> .....                                       | 24 |
| <i>β) La charge mobile ionique</i> .....                                     | 25 |
| <i>γ) La charge piégée d'interface</i> .....                                 | 25 |
| <i>δ) La charge d'oxyde piégée</i> .....                                     | 26 |
| <i>ε) Mesure et contrôle des charges d'oxyde</i> .....                       | 26 |
| <b>I.2.2 - OXYDATION PLASMA DU SILICIUM</b> .....                            | 27 |
| a) Généralités sur les plasmas gazeux, paramètres d'un plasma...             | 27 |
| <i>α) Concept de température</i> .....                                       | 28 |
| <i>β) Potentiel plasma</i> .....   | 29 |
| <i>γ) Interaction plasma-surface</i> .....                                   | 30 |
| b) Oxydation du silicium en plasma d'oxygène.....                            | 33 |
| <i>α) Oxydation au potentiel flottant</i> .....                              | 34 |
| <i>β) Oxydation plasma anodique</i> .....                                    | 37 |
| c) Propriétés des oxydes obtenus par oxydation plasma.....                   | 40 |
| <i>α) Propriétés physico-chimiques</i> .....                                 | 40 |
| <i>β) Propriétés électriques</i> .....                                       | 40 |
| <b>I.3 - OXYDATION DES ALLIAGES SiGe</b> .....                               | 42 |
| <b>I.3.1 - LES CINETIQUES D'OXYDATION</b> .....                              | 42 |
| <b>I.3.2 - L'INTERFACE SiO<sub>2</sub>/SiGe</b> .....                        | 47 |
| <b>I.3.3 - COMPOSITION CHIMIQUE DES OXYDES FORMES</b> .....                  | 51 |
| <b>I.3.4 - QUALITE ELECTRONIQUE DES OXYDES FORMES SUR SiGe</b> .....         | 54 |
| a) Cas du dioxyde de silicium.....   | 54 |
| b) Cas des oxydes mixtes.....  | 56 |
| <b>I.4 - CONCLUSION</b> .....  | 58 |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....   | 59 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ANALYSE</b> .....                   | 65  |
| <b>II.1 - LA SOURCE PLASMA D'OXYGENE ATOMIQUE</b> .....           | 65  |
| <b>II.1.1 - CRITERES DE CHOIX DE LA CELLULE PLASMA</b> .....      | 67  |
| <b>II.1.2 - PARAMETRES D'UTILISATION DE LA CELLULE OPS</b> .....  | 68  |
| a) Mesure directe du diamètre du trou.....                        | 70  |
| b) Mesure de la diminution de pression dans la cellule.....       | 70  |
| c) Mesure du diamètre du trou par vitesse de pompage.....         | 72  |
| d) Conclusion.....  | 73  |
| <b>II.1.3 - FONCTIONNEMENT DE LA SOURCE OPS</b> .....             | 77  |
| <b>II.1.4 - CONCLUSION</b> .....                                  | 80  |
| <b>II.2 - PROFILAGE IONIQUE ET SPECTROSCOPIE AUGER</b> .....      | 82  |
| <b>II.2.1 - LA SPECTROSCOPIE AUGER</b> .....                      | 82  |
| <b>II.2.2 - LE PROFILAGE IONIQUE</b> .....                        | 84  |
| a) Conversion temps de décapage-profondeur analysée.....          | 85  |
| b) Calcul des concentrations.....                                 | 86  |
| c) Effets de distorsion.....                                      | 86  |
| <i>α) Longueur d'atténuation des électrons Auger</i> .....        | 88  |
| <i>β) Le mélange des éléments</i> .....                           | 88  |
| <i>γ) Processus d'érosion non homogène</i> .....                  | 89  |
| <i>δ) Conclusion</i> .....  | 89  |
| <b>II.3 - MESURES ELECTRIQUES</b> .....                           | 92  |
| <b>II.3.1 - REGIME D'ACCUMULATION</b> .....                       | 92  |
| <b>II.3.2 - REGIME DE DESERTION</b> .....                         | 94  |
| <b>II.3.3 - REGIME D'INVERSION</b> .....                          | 95  |
| <b>II.3.4 - DETERMINATION DES DENSITES DE DEFAUTS</b> .....       | 97  |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....  | 99  |
| <br>  |     |
| <b>CHAPITRE III : PREPARATION DE SURFACE</b> .....                | 101 |
| <b>III.1 - PREPARATION DE LA SURFACE DU SILICIUM (100)</b> .....  | 101 |
| <b>III.2 - PREPARATION DE LA SURFACE DU SiGe</b> .....            | 104 |
| <b>III.2.1 - INTRODUCTION</b> .....                               | 104 |
| <b>III.2.2 - PREPARATION DU SiGe PAR LA METHODE SHIRAKI</b> ..... | 104 |
| <b>III.2.3 - SEGREGATION DU GERMANIUM</b> .....                   | 108 |
| a) Motivations.....   | 108 |
| b) Mesures Auger et LEED.....                                     | 109 |
| c) Mesures AFM.....   | 114 |

|  |            |
|--|------------|
| III.2.4 - CONCLUSION.....                                    | 119        |
| BIBLIOGRAPHIE.....   | 122        |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE IV : OXYDATION DU SILICIUM (100).....</b>        | <b>123</b> |
| <b>IV.1 - LES PARAMETRES D'OXYDATION.....</b>                | <b>123</b> |
| IV.1.1 - EFFET DE L'OXYGENE ATOMIQUE.....                    | 123        |
| IV.1.2 - EFFET DE LA DISTANCE SOURCE<br>ECHANTILLON.....     | 124        |
| IV.1.3 - EFFET DE LA NATURE DES ESPECES<br>EFFUSANTES.....   | 126        |
| <b>IV.2 - CINETIQUES D'OXYDATION DU SILICIUM... 131</b>      | <b>131</b> |
| IV.2.1 - MESURE DES EPAISSEURS D'OXYDE.....                  | 131        |
| a) La spectroscopie Auger.....                               | 131        |
| b) La spectroscopie Auger associée au profilage ionique..... | 133        |
| IV.2.2 - OXYDATION PLASMA.....                               | 134        |
| IV.2.3 - ANODISATION DU SILICIUM.....                        | 139        |
| <b>IV.3 - CARACTERISATIONS ELECTRIQUES..... 142</b>          | <b>142</b> |
| <b>IV.4 - CONCLUSION..... 145</b>                            | <b>145</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE..... 146</b>                                | <b>146</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE V : OXYDATION DES ALLIAGES SiGe..... 148</b>     | <b>148</b> |
| <b>V.1 - OXYDATION PAR OXYGENE ATOMIQUE..... 148</b>         | <b>148</b> |
| V.1.1 - NATURE DE L'OXYDE FORME..... 148                     | 148        |
| a) Première étape de l'oxydation..... 148                    | 148        |
| $\alpha$ ) L'oxyde..... 148                                  | 148        |
| $\beta$ ) L'interface oxyde/substrat..... 154                | 154        |
| b) Deuxième étape de l'oxydation..... 165                    | 165        |
| c) Troisième étape de l'oxydation..... 172                   | 172        |
| d) Conclusion..... 175                                       | 175        |
| V.1.2 - CINETIQUES D'OXYDATION..... 177                      | 177        |
| a) Cinétiques d'oxydation à 500°C..... 177                   | 177        |
| $\alpha$ ) Régime linéaire..... 178                          | 178        |
| $\beta$ ) régime parabolique..... 182                        | 182        |
| b) Effet de la température..... 185                          | 185        |
| c) Conclusion..... 187                                       | 187        |
| V.1.3 - OXYDATION DES STRUCTURES Ge/Si..... 188              | 188        |
| a) Echantillons utilisés..... 189                            | 189        |
| b) Résultats..... 190  | 190        |
| V.1.4 - CONCLUSION..... 193                                  | 193        |
| <b>V.2 - ANODISATIONS..... 195</b>                           | <b>195</b> |
| V.2.1 - NATURE DE L'OXYDE FORME..... 195                     | 195        |
| a) Première étape de l'oxydation..... 195                    | 195        |
| b) Deuxième étape de l'oxydation..... 198                    | 198        |
| c) Troisième étape de l'oxydation..... 199                   | 199        |

|  |            |
|--|------------|
| d) Conclusion.....                             | 201        |
| <b>V.2.2 - CINETIQUES.....</b>                 | <b>203</b> |
| a) Résultats.....                              | 203        |
| b) Conclusion.....                             | 206        |
| <b>V.3 - CARACTERISATIONS ELECTRIQUES.....</b> | <b>208</b> |
| <b>V.4 - CONCLUSION.....</b>                   | <b>213</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>                      | <b>218</b> |
| <br>   |            |
| <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>                | <b>221</b> |

**INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION

Le travail que nous présentons s'inscrit dans le cadre général de la réalisation et de l'étude de films minces d'oxyde formés à partir des alliages SiGe (Silicium-Germanium). Ces alliages offrent l'opportunité de fabriquer de nouveaux composants électroniques à base d'hétérojonctions tels que le HBT (Heterojunction Base Transistor) (1,2), ainsi que d'améliorer les transistors à effet de champ de type p-MOS fabriqués en technologie silicium (3,4). En effet, dans cette technologie, les performances des circuits CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) sont largement limitées par la faible transconductance des transistors p-MOS qui peut être améliorée en augmentant la mobilité des trous. La motivation qui pousse à utiliser un canal formé de l'alliage SiGe au lieu d'un canal de silicium vient du fait que la mobilité de ces trous est plus importante dans l'alliage (5). Cependant, afin d'utiliser ces alliages dans des composants formés à base de silicium, il semble très important d'étudier leur oxydation puisque c'est une des étapes cruciales de la technologie silicium. De plus, comme l'oxydation du silicium a été et est encore largement étudiée, il est intéressant de comparer les phénomènes physico-chimiques de base impliqués dans l'oxydation du silicium et des alliages SiGe.

Les études antérieures sur l'oxydation des alliages SiGe s'intéressent principalement à l'oxydation thermique. Des comportements différents ont été observés suivant les conditions d'oxydation et la composition de l'alliage. Dans le cas de l'oxydation thermique humide, pour des concentrations de germanium dans l'alliage SiGe inférieures à 50%, l'oxyde formé est du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) pur. Une accumulation de germanium se produit à l'interface oxyde/substrat (6). Pour des concentrations en germanium supérieures à 50%, l'oxyde formé est dans un premier temps un mélange de dioxyde de silicium et de dioxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ ). Puis, lorsque l'oxyde atteint une certaine épaisseur, la concentration en oxygène à l'interface réactive diminue et seul le silicium continue à être oxydé entraînant l'accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat d'une manière similaire à celle observée dans le cas des alliages contenant moins de 50% de germanium (7,8). D'une façon générale, la nature de l'oxyde formé varie suivant que les facteurs thermodynamiques dominant ou non les facteurs cinétiques. Lorsque les facteurs thermodynamiques dominant, la formation de dioxyde de silicium avec l'accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat est observée alors que lorsque les facteurs cinétiques

dominant, il y a formation d'un oxyde mixte contenant du  $\text{SiO}_2$  et du  $\text{GeO}_2$  (9). Dans le cas où une couche de dioxyde de silicium est formée, la vitesse d'oxydation en régime linéaire des alliages SiGe est environ deux fois plus importante que celle observée dans le cas de l'oxydation du silicium (100). Cette augmentation est généralement expliquée par la présence à l'interface oxyde/substrat d'une couche d'interface riche en germanium (6,10,11,12).

En ce qui concerne l'oxydation thermique sèche, la formation de dioxyde de silicium pur avec accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat a également été observée (8,11,13). Cependant, aucune augmentation de la vitesse d'oxydation de ces alliages par rapport au silicium (100) en régime linéaire n'a été observée.

Des caractérisations de la qualité électronique des oxydes formés à partir des alliages SiGe ont montré que dans le cas de la formation de dioxyde de silicium, la couche riche en germanium présente à l'interface oxyde/substrat joue très certainement un rôle dans les fortes densités de défauts mesurées (6,14,15,16). Cependant, jusqu'à présent, très peu d'intérêt a été porté à la description détaillée de la composition et de la structure de cette couche d'interface riche en germanium bien que celle-ci semble jouer un rôle prédominant sur les cinétiques d'oxydation ainsi que sur la qualité électrique des oxydes formés.

Enfin, le processus d'oxydation thermique implique des traitements à hautes températures (700-1000°C) qui peuvent être préjudiciables lorsqu'ils sont appliqués aux alliages SiGe. En effet, ils peuvent engendrer, dans les couches d'alliages contraintes, des dislocations responsables d'une dégradation des caractéristiques électriques attendues. C'est pourquoi, dans notre travail, nous avons choisi une technique d'oxydation assistée par oxygène atomique qui nous permet de réaliser l'oxydation des alliages SiGe contraints à des températures inférieures à 500°C.

Le but de ce travail est donc de caractériser la nature de l'oxyde formé et l'interface oxyde/substrat lors de l'oxydation assistée par oxygène atomique des alliages SiGe. Nous nous intéresserons également aux cinétiques d'oxydation de ces alliages et nous tenterons de comprendre les différents phénomènes physico-chimiques impliqués dans la réaction d'oxydation. Enfin, une étude des principales caractéristiques électriques des oxydes formés sera effectuée.

Ce mémoire s'organise de la façon suivante:

- dans un premier chapitre, nous proposons une revue bibliographique détaillée de l'oxydation du silicium et des alliages SiGe tant par oxydation thermique que par oxydation

assistée par plasma. En ce qui concerne les alliages SiGe, nous tenterons de synthétiser les principaux résultats obtenus à ce jour et plus particulièrement ceux concernant :

- les cinétiques d'oxydation
- la structure et la composition de l'interface oxyde/SiGe
- la composition chimique de l'oxyde
- les propriétés électriques de ces oxydes

- dans un second chapitre, nous décrirons brièvement les techniques d'oxydation et d'analyse des oxydes formés durant notre travail : source plasma d'oxygène atomique, spectroscopie Auger combinée au profilage ionique et fondements physiques des mesures électriques.

- dans un troisième chapitre, nous discuterons de la préparation de la surface des alliages SiGe. Cette préparation, en vue de l'obtention d'une surface propre, est une étape importante pour la formation d'oxydes ultra-minces.

- dans un quatrième chapitre, nous présenterons les principaux résultats obtenus lors de l'étude de l'oxydation assistée par oxygène atomique ainsi que par anodisation du silicium (100) entre la température ambiante et 500°C. Cette étude a pour but de valider notre méthode d'oxydation du point de vue de la qualité électrique de l'oxyde formé. Elle permettra également une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant dans l'oxydation des alliages SiGe.

- un cinquième chapitre présente les résultats obtenus lors de l'oxydation assistée par oxygène atomique ainsi que lors de l'anodisation des alliages SiGe.

- enfin, nous présenterons une conclusion générale de l'ensemble des travaux effectués et des résultats obtenus durant cette thèse.

**BIBLIOGRAPHIE**

(1) R PEOPLE

IEEE J. Quantum Electron. **22**, 1696 (1986)

(2) S.S. IYER, G.L. PATTON, J.M.C. STORK, B.S. MEYERSON, D.L. HARAME

IEEE Trans. Electron Devices **36**, 2043 (1989)

(3) Y.H. XIE, E.A. FITZGERALD, D. MONROE, G.P. WATSON, P.J. SILVERMAN

Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2372 (1994)

(4) S.S. IYER, P.M. SOLOMON, V.P. KESAN, A.A. BRIGHT, J.L. FREEOUF, T.N.

NGUYEN, A.C. WARREN

IEEE Electron Devices Lett. **12**, 246 (1991)

(5) K. ISMAIL, J.O. CHU, B.S. MEYERSON

Appl. Phys. Lett. **64**, 3124 (1994)

(6) F.K. LeGOUES, R. ROSENBERG, T.N. NGUYEN, F. HIMPSEL, B.S. MEYERSON

J. Appl. Phys. **65**, 1724 (1989)

(7) J. EUGENE, F.K. LeGOUES, V.P. KESAN, S.S. IYER, F.M. d'HEURLE

Appl. Phys. Lett. **59**, 78 (1991)

(8) H.K. LIOU, P. MEI, V. GENNSER, E.S. YANG

Appl. Phys. Lett. **59**, 1200 (1991)

(9) E.C. FREY, N. YU, B. PATNAIK, N.R. PARIKH, M.L. SWANSON, W.K. CHU

J. Appl. Phys. **74**, 4750 (1993)

(10) D. FATHY, O.W. HOLLAND, C.W. WHITE

Appl. Phys. Lett. **51**, 1337 (1987)

(11) F.K. LeGOUES, R. ROSENBERG, B.S. MEYERSON

Appl. Phys. Lett. **54**, 644 (1989)

(12) O.W. HOLLAND, C.W. WHITE, D. FATHY

Appl. Phys. Lett. **51**, 520 (1987)

(13) D.C. PAINE, C. CARAGIANIS, A.F. SCHWARTZMAN

J. Appl. Phys. **70**, 5076 (1991)

(14) D.K. NAYAK, K. KAMJOO, J.S. PARK, J.C.S. WOO, K.L. WANG

Appl. Phys. Lett. **57**, 369 (1990)

(15) P.W. LI, E.S. YANG

Appl. Phys. Lett. **63**, 2938 (1993)

(16) C. CARAGIANIS, Y. SHIGESATO, D.C. PAINE

J. Electron. Mat. 25, 883 (1994)

# CHAPITRE I

## OXYDATION DE Si ET SiGe

# CHAPITRE I

## OXYDATION DE Si ET SiGe

### I.1 - GENERALITES

Le but de ce premier chapitre est de présenter les principaux résultats obtenus jusqu'à nos jours concernant l'oxydation du silicium et des alliages silicium-germanium. Dans une première partie, nous nous intéresserons à l'oxydation du silicium pur. Nous présenterons les principaux phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors de l'oxydation thermique, ce qui nous permettra de détailler la modélisation de ce processus proposée par Deal et Grove en 1965 ainsi que les limites de validité de ce modèle. Nous terminerons par une revue des différentes propriétés structurales et électriques des oxydes obtenus par cette méthode d'oxydation. Nous discuterons ensuite l'oxydation du silicium assistée par plasma d'oxygène. Après une rapide définition des principaux paramètres d'un plasma, nous comparerons cette méthode d'oxydation au processus d'oxydation thermique. Enfin, nous terminerons par une comparaison des propriétés des oxydes formés soit par plasma soit par oxydation thermique.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons à l'oxydation des alliages silicium-germanium. Nous tenterons de synthétiser les principaux résultats obtenus et plus particulièrement ceux concernant :

- les cinétiques d'oxydation
- la structure et la composition de l'interface oxyde/semiconducteur
- la composition chimique de l'oxyde
- les propriétés électriques de ces oxydes

Tous les résultats observés seront très largement comparés à ceux obtenus lors de l'oxydation du silicium pur. En cas de différence de comportement, nous parlerons des premières tentatives d'explication qui ont été proposées.

Nous discuterons, dans une dernière partie, des différents aspects relatifs à l'oxydation des alliages SiGe qui n'ont pas encore été expliqués ou dont l'explication

proposée ne semble pas définitive. Nous dégagerons alors les principaux objectifs de cette thèse.

## I.2 - OXYDATION DU SILICIUM

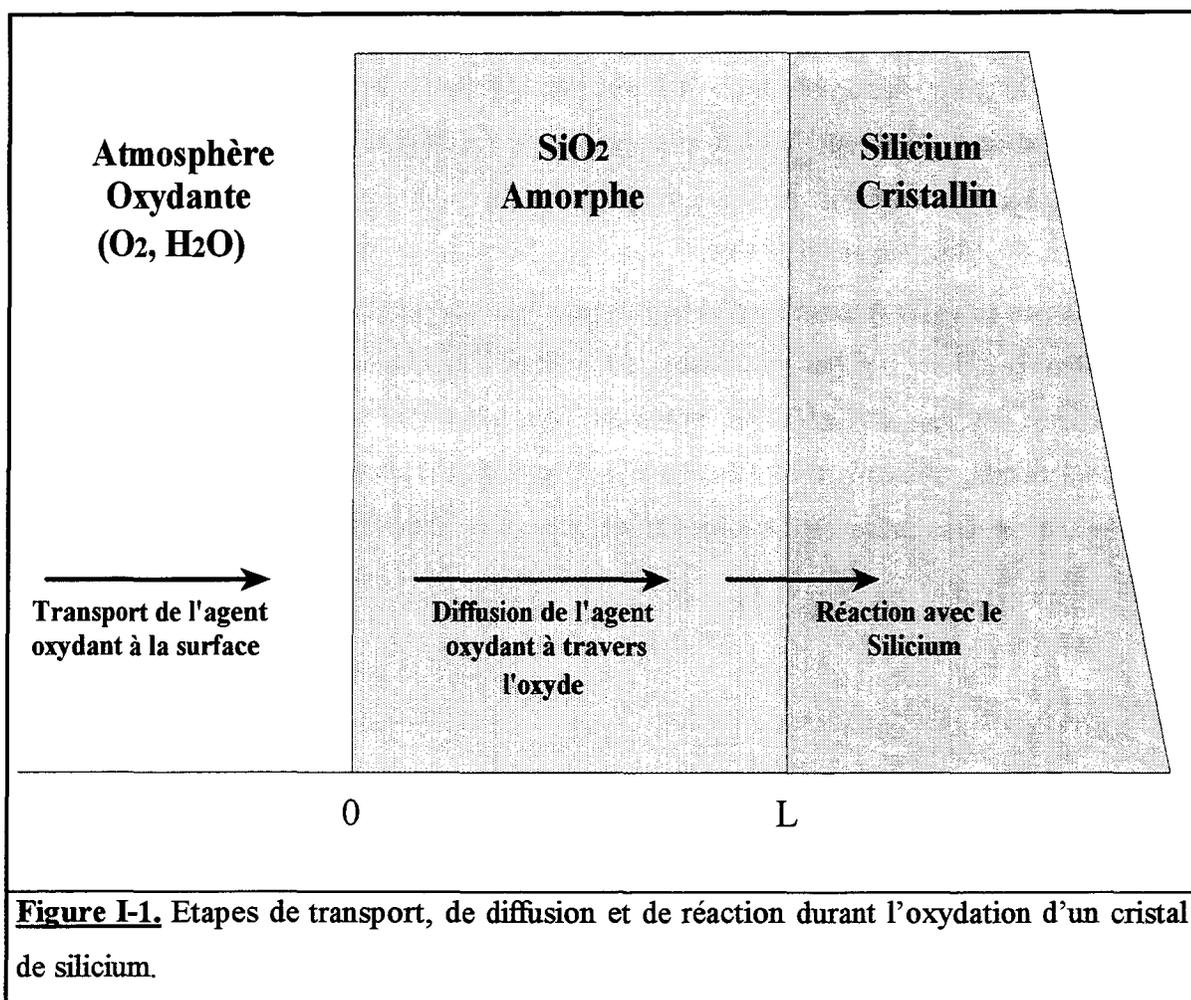
Les bonnes qualités mécaniques et surtout diélectriques de l'oxyde de silicium ont fortement contribué à l'essor de la technologie des circuits intégrés. Ainsi, depuis le début des années 60, il y a eu de nombreuses recherches et des efforts considérables de développement dans le but de mieux comprendre et d'améliorer le procédé d'oxydation du silicium. Cette activité de recherche a donné lieu à de nombreuses tentatives de modélisation du processus d'oxydation. Le but de cette partie est de faire la synthèse de cet effort de cette recherche. Dans un premier temps, nous nous intéresserons particulièrement aux principaux phénomènes intervenant lors de l'oxydation thermique du silicium. Nous discuterons alors de la modélisation la plus généralement acceptée de ce processus proposée par Deal et Grove tout en en donnant les limites d'application. Nous parlerons enfin des propriétés physico-chimiques des oxydes obtenus par cette méthode d'oxydation. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'oxydation « plasma » du silicium. Après une définition et une présentation générale de la nature d'un plasma, nous comparerons les propriétés des oxydes formés par cette méthode avec celles des oxydes thermiques.

### I.2.1 - OXYDATION THERMIQUE DU SILICIUM

#### a) Phénomènes mis en jeu

Afin de modéliser correctement une réaction, il faut connaître complètement les mécanismes physiques et chimiques qui régissent cette réaction. Dans le cas de l'oxydation du silicium, un film isolant de  $\text{SiO}_2$  est formé à la surface du silicium en présence d'une atmosphère oxydante. Nous pouvons d'ores et déjà différencier deux grands types d'oxydation thermique : l'oxydation sèche où l'agent oxydant est de l'oxygène moléculaire et l'oxydation humide où l'agent oxydant est de la vapeur d'eau. Puisque l'oxyde formé sépare les deux espèces réactives (silicium et agent oxydant), il doit y avoir diffusion de l'un ou l'autre des réactifs à travers la couche d'oxyde afin que dans un deuxième temps, la réaction chimique donnant  $\text{SiO}_2$  puisse avoir lieu. La figure I-1 illustre le processus

d'oxydation du silicium montrant les différentes parties de réaction et de diffusion. Il est bien établi que c'est l'agent oxydant qui est l'espèce diffusante et que la réaction formant  $\text{SiO}_2$  a lieu à l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  (1-9). Cependant, les détails des processus de diffusion, les phénomènes impliqués dans la réaction d'interface ainsi que la nature de l'oxyde formé restent le sujet de beaucoup d'études.



Caractériser le processus de diffusion implique non seulement d'identifier quel réactif diffuse mais aussi de déterminer comment l'espèce diffusante interagit avec le réseau de  $\text{SiO}_2$  et quel type de charge, s'il y en a, l'espèce oxydante possède. Des études antérieures indiquent que c'est l'oxygène qui est l'espèce diffusante dans le cas des oxydations sèches (2,4) alors que c'est  $\text{H}_2\text{O}$  qui a été identifié comme diffusant dans l'oxydation sous atmosphère humide (3). Plusieurs études récentes confirment ces premières conclusions. Des résultats utilisant l'isotope 18 de l'oxygène comme traceur du processus d'oxydation, ont montré que ce processus était fortement dominé par la migration de l'oxygène moléculaire à travers le réseau de  $\text{SiO}_2$  sans échange d'oxygène atomique avec les

molécules de  $\text{SiO}_2$  déjà formées (8,10). Des études similaires pour l'oxydation sous atmosphère humide (6,7) ont conclu que le transport à travers le  $\text{SiO}_2$  se fait par la diffusion de molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  en position interstitielle. Néanmoins, des échanges ont lieu entre ces molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  et les liaisons Si-O déjà existantes. L'état de charge de ces espèces oxydantes diffusant a été la source de controverses depuis plusieurs années. Des molécules neutres  $\text{O}_2$ , ainsi que les ions  $\text{O}_2^-$  et  $\text{O}_2^{2-}$  ont été suggérés comme de possibles espèces oxydantes dans le cas des atmosphères sèches. La réaction via des espèces chargées ou neutres devrait affecter de façon significative la cinétique d'oxydation et tout particulièrement dans les toutes premières étapes de l'oxydation (11). Des résultats récents d'une étude expérimentale des effets d'un champ électrique sur le processus d'oxydation ont été publiés par Modlin et Tiller (12). Ils ont été obtenus en créant un champ électrique sans l'aide d'aucun contact métallique direct sur les échantillons. Les conclusions sont que l'espèce diffusante est neutre pour des oxydes dont l'épaisseur est supérieure à 300 Å. Le mécanisme de transport pour des oxydes de moins de 300 Å n'a pas été clairement déterminé. Ainsi, les meilleures informations à ce jour sont que pour les oxydations sous atmosphère sèche, l'agent oxydant est de l'oxygène moléculaire qui ne réagit pas ou peu avec l'oxyde déjà formé. Dans le cas des atmosphères humides, l'agent oxydant est  $\text{H}_2\text{O}$  qui réagit rapidement avec les liaisons Si-O.

La compréhension globale du processus d'oxydation du silicium nécessite en plus de la caractérisation de la diffusion des agents oxydants la caractérisation de la réaction d'interface. Cette réaction d'interface regroupe en fait plusieurs sous-réactions que nous allons détailler à présent. Il faut dans un premier temps qu'il y ait rupture de la molécule d'agent oxydant ( $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) près de l'interface Si/ $\text{SiO}_2$  afin d'obtenir un atome d'oxygène pouvant réagir avec le silicium du substrat. Néanmoins, le substrat se présentant sous forme de cristal, les quatre électrons de valence d'un atome de silicium forment des liaisons covalentes avec d'autres atomes de silicium. Il faut donc une rupture de ces liaisons Si-Si afin que le silicium puisse former de nouvelles liaisons avec l'oxygène. Une fois ces deux conditions remplies, la réaction d'oxydation peut avoir lieu. Dans des conditions données d'oxydation, la vitesse globale de réaction d'interface ne sera pas déterminée par l'ensemble de ces trois réactions mais simplement par la réaction la plus lente. Parmi ces trois réactions, seule la formation d'une liaison Si-O est exothermique. La réaction d'interface sera donc limitée soit par la rupture des liaisons Si-Si soit par la rupture des molécules d'agents oxydants. Un quatrième phénomène intervient dans le processus global de réaction

d'interface, c'est la relaxation de contrainte due à l'aspect volumétrique de la formation de silice. Soient  $N_{\text{SiO}_2}$ , la concentration en silicium dans la silice et  $N_{\text{Si}}$  la densité atomique du silicium, la conservation impose:

$$N_{\text{Si}} d_{\text{Si}} = N_{\text{SiO}_2} d_{\text{ox}} \quad \text{Eq. I-1}$$

avec  $d_{\text{ox}}$  l'épaisseur d'oxyde formé et  $d_{\text{Si}}$  l'épaisseur de silicium consommée pendant la réaction. Le rapport volumétrique,  $\alpha$ , de la réaction est donné par:

$$\alpha = \frac{d_{\text{Si}}}{d_{\text{ox}}} = \frac{N_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{Si}}} = 0,44 \quad \text{Eq. I-2}$$

Ce rapport volumétrique, ainsi que la différence de distance interatomique dans le silicium et la silice vont contribuer à la présence d'une contrainte dans la couche d'oxyde (13,14). Plusieurs mécanismes de relaxation de cette contrainte ont été proposés. A haute température ( $>1000^\circ\text{C}$ ), plusieurs auteurs s'accordent à dire que c'est la viscosité de la silice qui permet de relaxer la contrainte (15,16). Par contre, à basse température ( $<1000^\circ\text{C}$ ) aucun mécanisme n'a été clairement identifié. Néanmoins, parmi ceux proposés dans la littérature, nous en citerons deux qui semblent être parmi les plus généralement acceptés. Un premier mécanisme de relaxation consiste à supposer que l'interface oxyde/substrat n'est pas strictement plane et que le substrat de silicium présente des marches atomiques qui pourraient relaxer tout ou partie de la contrainte. Le second mécanisme de relaxation de contrainte le plus souvent rencontré dans la littérature consiste à supposer l'injection d'atomes de silicium en position interstitielle dans le substrat de silicium. Le rapport volumétrique  $\alpha$  entre la silice et le silicium étant proche de 0,5, la relaxation totale de la contrainte par ce mécanisme imposerait l'injection d'un atome de silicium dans le substrat pour chaque molécule de  $\text{SiO}_2$  créée. Aucune expérience n'a permis jusqu'à présent d'identifier de manière définitive lequel de ces deux mécanismes était responsable de la relaxation de contrainte. Rien n'indique d'ailleurs que ces mécanismes soient exclusifs. Dans certaines conditions d'oxydation, il n'est pas à exclure que ce phénomène de relaxation de contrainte de la couche d'oxyde puisse devenir un facteur limitant la réaction d'interface.

Ainsi, le processus d'oxydation thermique du silicium met en jeu deux grands types de phénomènes. Le premier est la diffusion de l'agent oxydant à travers la couche d'oxyde déjà formé. Le second est la réaction à l'interface oxyde/substrat entre l'agent oxydant et le cristal de silicium. Suivant les conditions expérimentales de l'oxydation (température, pression, nature de l'agent oxydant, temps d'oxydation et épaisseur d'oxyde formé...), c'est un de ces deux phénomènes qui limitera la cinétique d'oxydation, c'est-à-dire la relation liant le temps d'oxydation à l'épaisseur d'oxyde formé. Une modélisation théorique valable de cette cinétique d'oxydation doit donc prendre en compte tous les phénomènes physico-chimiques que nous venons de citer afin de reproduire le plus fidèlement possible les données expérimentales. Nous allons donc à présent détailler la modélisation proposée par Deal et Grove en 1965 (17). Cette modélisation reste encore de nos jours une des plus complètes et des plus générales.

### b) Le modèle de Deal et Grove

Suivant la description précédente (figure I-1), la réaction d'oxydation se fait par le transport de l'espèce oxydante à travers l'oxyde suivi de la réaction avec le silicium à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. La vitesse globale de la réaction sera gouvernée par le processus le plus lent. Les toutes premières tentatives de modélisation de l'oxydation du silicium débattaient de la meilleure expression mathématique qui représentaient les données expérimentales. De nombreuses études qui couvraient de larges plages de température et de pression d'oxydation utilisaient des expressions de la forme :

$$\begin{aligned} L &= k t^{0.5} && (1,18,19,20-23) \\ L &= k \log(1+a.t) && (21) \\ \text{ou } L^n &= k t && (24) \end{aligned}$$

afin de représenter l'épaisseur d'oxyde formé  $L$  en fonction du temps  $t$ . Ces études manquent de données communes pour les comparer et de nombreuses controverses persistaient sur la façon de décrire les cinétiques d'oxydation. Cependant, les études faites dans la gamme de température 1000-1300°C étaient en accord et pouvaient être raisonnablement bien représentées par une expression parabolique de la forme :  $L = k t^{0.5}$ . Cette forme était de plus en accord avec le fait que le processus était limité par la diffusion. Il a été reconnu cependant, que ces données adhéraient strictement à une expression

parabolique si la température d'oxydation dépassait 1000°C et si l'épaisseur d'oxyde formé était supérieure à 2000 Å (19). Pour les températures plus faibles et des oxydes plus fins, un mélange d'expressions linéaire et parabolique :  $k_1 L^2 + k_2 L = t$ , était nécessaire pour bien représenter les données expérimentales. Cette forme semi linéaire, semi parabolique indiquait que l'oxydation passait d'un régime purement limité par la diffusion à un régime qui pouvait être contrôlé également par la réaction d'interface.

En 1965, Deal et Grove proposaient une mise en équation de l'oxydation du silicium afin d'aboutir à une relation unique tenant compte de tous les phénomènes connus à cette époque. Ce modèle considère que toute réaction d'oxydation est régie par trois mécanismes physico-chimiques de base:

- la migration des agents oxydants du gaz porteur vers la surface externe de la silice où ils réagissent ou sont adsorbés.
- la diffusion de ces agents oxydants dans la silice vers l'interface Si/SiO<sub>2</sub>.
- enfin, la réaction avec la surface du silicium et la formation de SiO<sub>2</sub>.

Afin de pouvoir mettre en équation ces phénomènes et de manière à aboutir à une formulation de la cinétique d'oxydation, il faut faire l'hypothèse qu'un régime transitoire initial est terminé et que dans ce cas, un équilibre dynamique est atteint. Ainsi, il est possible de dire que les flux d'agents oxydants dans les trois étapes précitées sont égaux à tout instant. Ce modèle mathématique est illustré figure I-2 où les différents flux d'agents oxydants (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O,...) ont été précisés, aux interfaces et dans l'oxyde, dans une formulation au premier ordre. La condition d'équilibre dynamique sur cette structure impose l'égalité des trois différents flux mentionnés sur la figure I-2.

$$F=F_1=F_2=F_3 \quad \text{Eq. I-3}$$

Le flux d'agents oxydants à l'interface gaz/silice correspond à une migration de matière entre deux milieux de nature différente. Il peut donc être donné par:

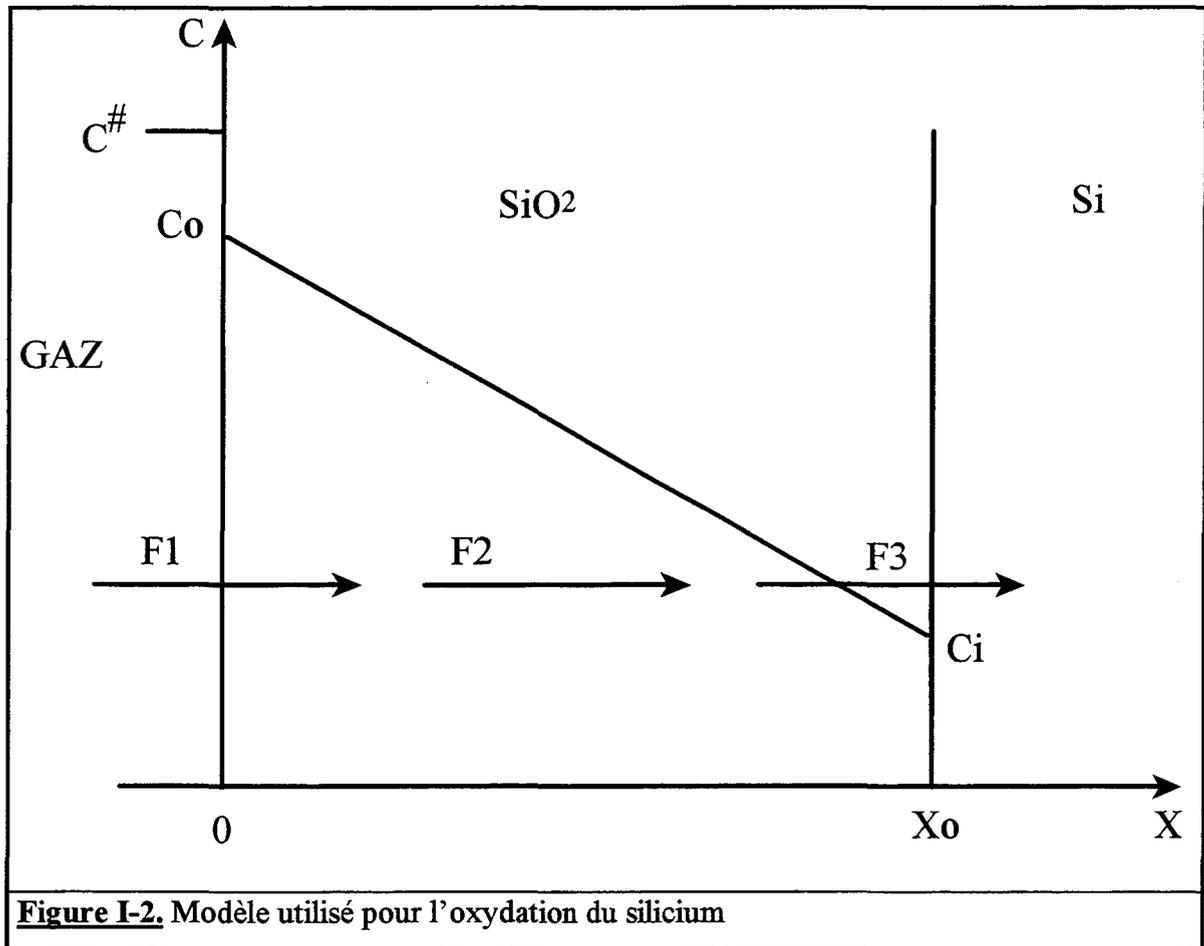
$$F_1 = h (C^\# - C_0) \quad \text{Eq. I-4}$$

où  $h$  est le coefficient de transport en phase gazeuse,  $C^\#$  est la concentration en agent oxydant dans le gaz,  $C_0$  la limite de solubilité de cet agent dans l'oxyde. La concentration  $C^\#$

est, de plus, reliée à la pression partielle  $P$  régnant dans l'enceinte où se produit l'oxydation par la loi de Henry:

$$C^{\#} = K P$$

Eq. I-5



Il est à noter que cette loi de Henry n'est valable que dans le cas où il n'y a ni dissociation ni association d'agent oxydant à la surface de la silice.

Le flux de l'agent oxydant dans l'oxyde,  $F_2$ , est supposé être donné par la première loi de Fick sur la diffusion:

$$F_2 = -D_{\text{eff}} \frac{dC}{dx} \quad \text{Eq. I-6}$$

$D_{\text{eff}}$  est le coefficient de diffusion et  $\frac{dC}{dx}$  est le gradient de concentration de l'agent oxydant dans l'oxyde. D'après l'hypothèse faite d'un équilibre dynamique entre les trois différents

flux, il faut que  $F_2$  soit le même en tout point de l'oxyde soit :  $\frac{dF_2}{dx} = 0$ . En conséquence, la concentration de l'agent oxydant à travers l'oxyde suit une loi linéaire et le flux  $F_2$  est donné par:

$$F_2 = D_{\text{eff}} \frac{C_0 - C_i}{x_0} \quad \text{Eq. I-7}$$

où  $C_i$  est la concentration de l'agent oxydant près de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et  $x_0$  est l'épaisseur d'oxyde. Dans le cas où l'agent oxydant est chargé, il y a formation d'une zone de charges d'espace à travers l'oxyde. Le coefficient  $D_{\text{eff}}$  prend en compte ces effets en augmentant ou réduisant les vitesses de transport. Il a été montré par Cabrera et Mott (11) ainsi que par Bardeen, Brattain et Schockley (25) que si l'épaisseur d'oxyde était grande devant l'extension de cette zone de charges d'espace, le coefficient de diffusion  $D_{\text{eff}}$  pouvait être pris égal à deux fois le coefficient de diffusion réel.

Enfin, le flux correspondant à la réaction d'oxydation peut-être exprimé par une relation du premier ordre :

$$F_3 = k \cdot C_i \quad \text{Eq. I-8}$$

La résolution de l'équation  $F=F_1=F_2=F_3$  permet d'éliminer  $C_0$  et  $C_i$  et donne

$$F = \frac{k C^\#}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k x_0}{D_{\text{eff}}}} \quad \text{Eq. I-9}$$

Si  $N_1$  est le nombre nécessaire de molécules à la formation d'un volume unitaire d'oxyde, la loi de croissance est décrite par une équation différentielle:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{k C^\#}{N_1 \left( 1 + \frac{k}{h} + \frac{k x_0}{D_{\text{eff}}} \right)} \quad \text{Eq. I-10}$$

Afin de résoudre cette équation différentielle, il est nécessaire de connaître les conditions initiales c'est-à-dire la valeur  $x_i$  de  $x_0$  à  $t=0$ . Plutôt que de voir  $x_i$  comme l'épaisseur d'oxyde présent avant le début de l'oxydation (sens littéral de la condition initiale), il est plus judicieux de la considérer comme l'épaisseur minimum nécessaire à la validité des hypothèses faites pour résoudre l'équation de cinétique d'oxydation (en particulier, la mise en place d'un équilibre dynamique imposant l'égalité des flux).

L'intégration de l'équation différentielle conduit à la loi de croissance :

$$x_0^2 + A x_0 = B (t + \tau) \quad \text{Eq. I-11}$$

où

$$A = 2 D_{\text{eff}} \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad \text{Eq. I-12}$$

$$B = 2 D_{\text{eff}} \frac{C^{\#}}{N_1} \quad \text{Eq. I-13}$$

et

$$\tau = \frac{x_i^2 + A x_i}{B} \quad \text{Eq. I-14}$$

La variation temporelle de l'épaisseur d'oxyde est obtenue par la résolution de l'équation quadratique :

$$x_0(t) = \frac{A}{2} \sqrt{1 + \frac{4 B (t + \tau)}{A^2}} - 1 \quad \text{Eq. I-15}$$

Il est intéressant de considérer deux applications limites de cette loi de croissance.

Pour des temps d'oxydation longs, c'est-à-dire  $t \gg \frac{A^2}{4 B}$  et  $t \gg \tau$ , la loi de croissance présente un comportement parabolique.

$$x_0 = \sqrt{B t} \quad \text{Eq. I-16}$$

B est la constante parabolique du système. On retrouve ainsi un formalisme déjà développé par Cabrera et Mott (11). Pour des temps d'oxydation faibles ou pour de faibles épaisseurs d'oxyde, les approximations suivantes peuvent être établies :

$$t \ll \frac{A^2}{4B} \quad \text{et} \quad \tau \ll \frac{A^2}{4B}$$

Dans ce cas, un développement au premier ordre de l'équation de cinétique d'oxydation met en évidence un comportement linéaire.

$$x_0 = \frac{B}{A} (t + \tau) \quad \text{Eq. I-1}$$

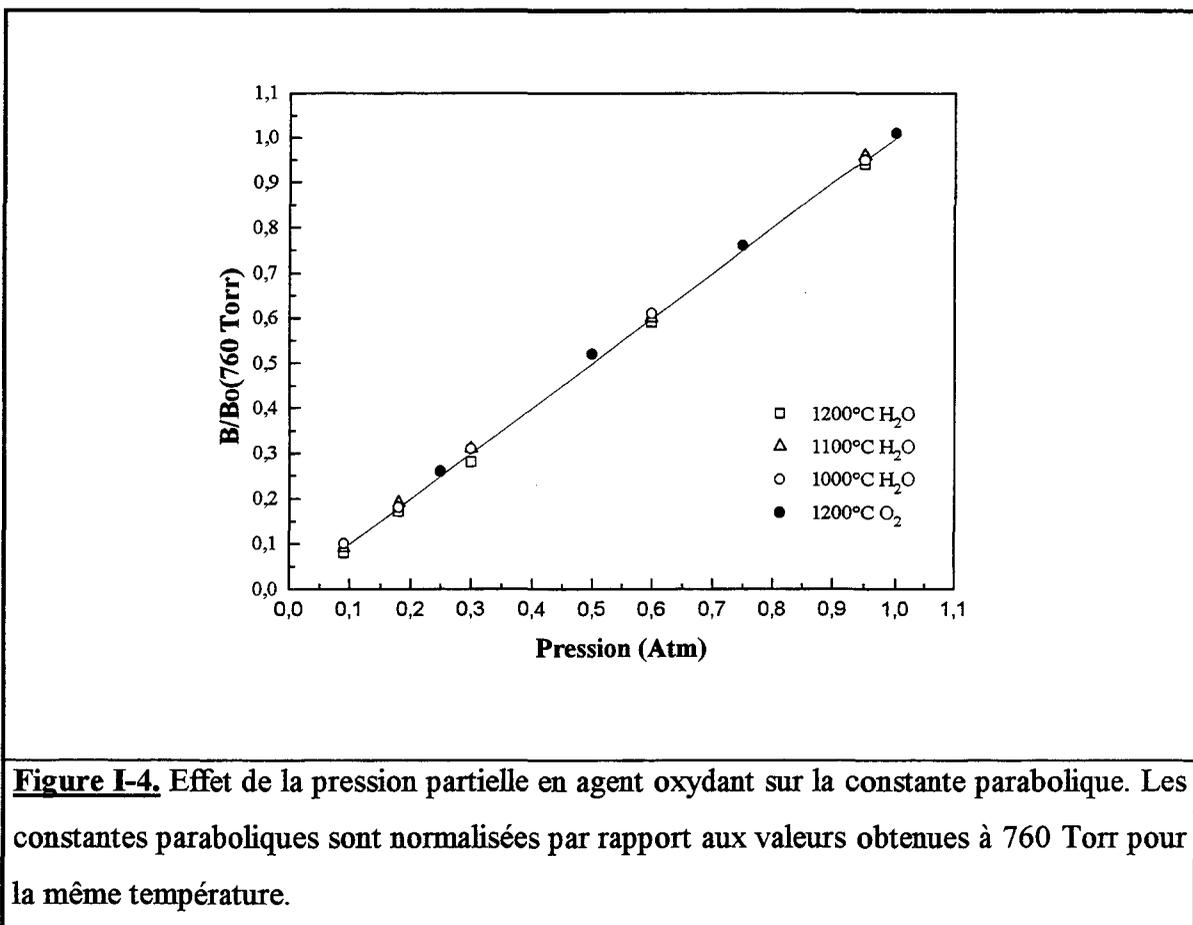
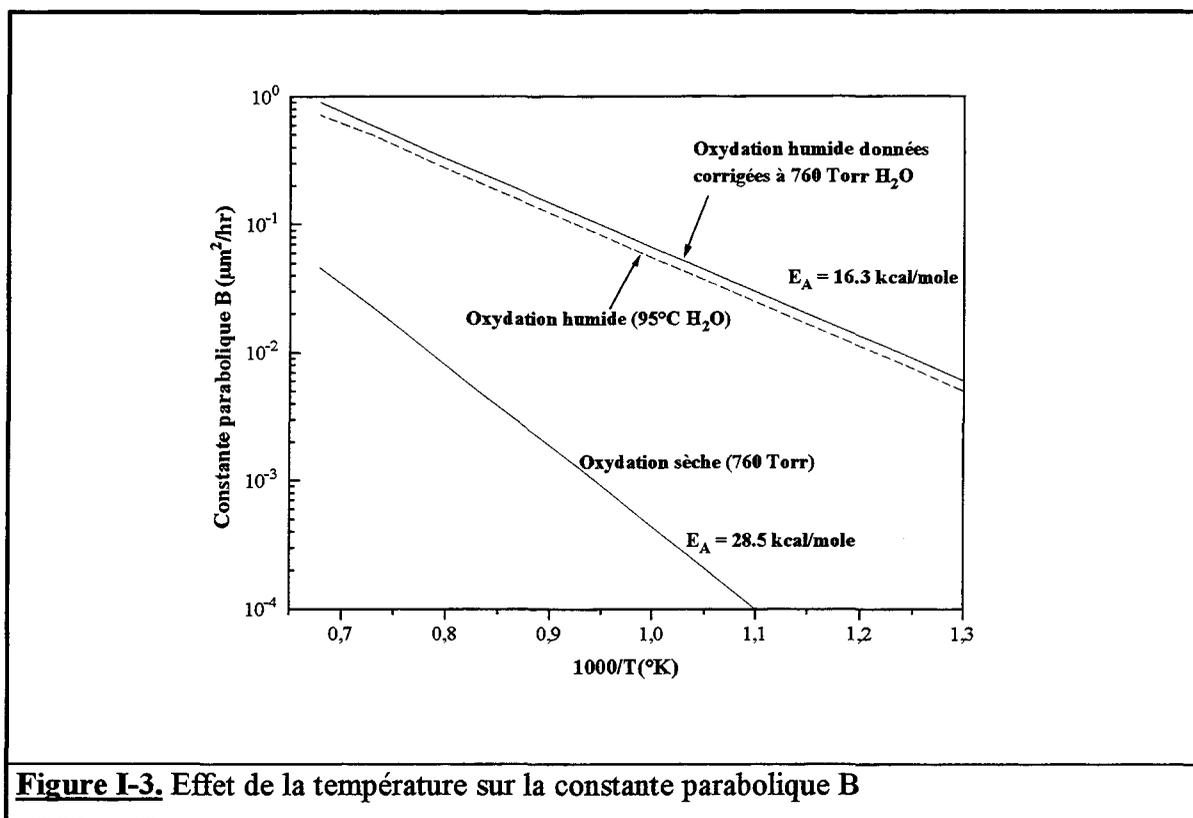
Le terme  $\frac{B}{A}$  est alors la constante linéaire du modèle.

#### *a) Dépendance physique des constantes paraboliques et linéaires*

La constante parabolique a été définie par  $B = 2 D_{\text{eff}} \frac{C^\#}{N_1}$  (Eq. I-13). Cette constante présente:

- une dépendance de type Arrhénius en fonction de la température due au coefficient de diffusion  $D_{\text{eff}}$ .
- une relation de proportionnalité en fonction de la pression  $C^\#$ .

La variation de cinétique entre une oxydation sèche et une oxydation humide est explicite dans l'équation I-13, par la spécificité du type d'agent oxydant (respectivement  $O_2$  ou  $H_2O$ ) qui intervient dans la pression  $C^\#$ , le coefficient de diffusion  $D_{\text{eff}}$  et dans  $N_1$ . De plus, dépendant essentiellement des phénomènes propres à la silice, la constante parabolique est peu sensible à l'état physico-chimique de l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. Les effets de la température et de la pression sur la constante parabolique sont illustrés en Figures I-3 et I-4.



Il est possible de synthétiser ces deux dépendances de la constante parabolique en la réécrivant comme suit:

$$B = p B_0 \exp\left(\frac{-E_B}{k T}\right) \quad \text{Eq. I-18}$$

avec  $p$  la pression d'agents oxydants,  $B_0$  et  $E_B$  étant respectivement le terme préexponentiel et l'énergie d'activation.

La constante linéaire a été définie comme suit :

$$\frac{B}{A} = \frac{C^\#}{N_1 \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right)} \quad \text{Eq. I-19}$$

Ceci tient compte des phénomènes se déroulant à la fois à l'interface gaz/oxyde (constante  $h$ ) et à l'interface oxyde/semiconducteur (constante  $k$ ). Si ces deux constantes sont très différentes en amplitude, la constante  $\frac{k h}{k + h}$  sera égale à la plus petite des deux constantes  $k$  ou  $h$ . D'après des mesures expérimentales de la constante linéaire  $\frac{B}{A}$ , on peut déterminer la valeur de  $\frac{k h}{k + h}$  connaissant la valeur de  $N_1$  et celle de  $C^\#$ . Dans leur publication de 1965, Deal et Grove en déduisent que  $h$  dépasse de plusieurs ordres de grandeur la valeur de  $k$  et ceci dans le cas d'une oxydation sèche ou humide. Ainsi, la constante linéaire  $\frac{B}{A}$  peut se réécrire :

$$\frac{B}{A} = \frac{k C^\#}{N_1} \quad \text{Eq. I-20}$$

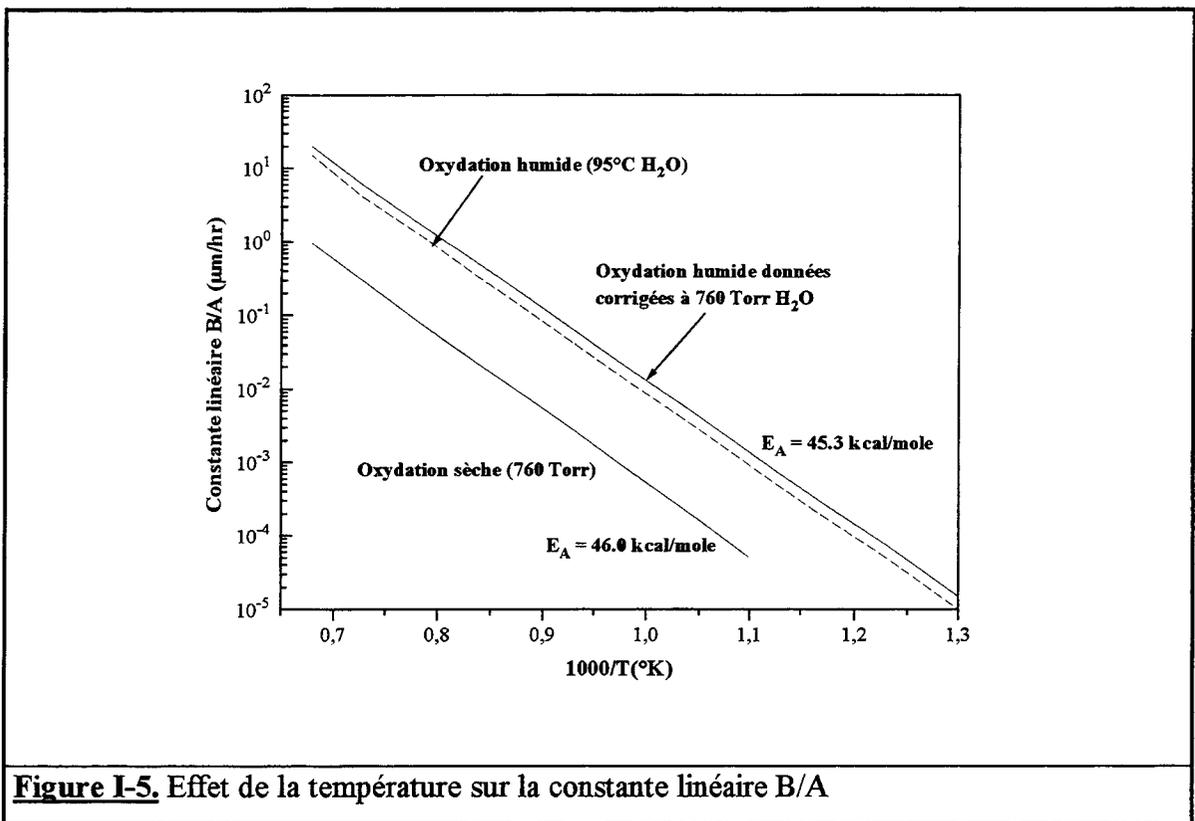
La constante linéaire est donc régie principalement par :

- une dépendance de type Arrhénius en température due à la constante de cinétique  $k$
- un comportement quasi linéaire en fonction de la pression.

Une approche au premier ordre permet d'exprimer la constante linéaire sous la forme:

$$\frac{B}{A} = p \left( \frac{B}{A} \right)_0 \exp\left(\frac{-E_{B/A}}{k T}\right) \tag{Eq. I-21}$$

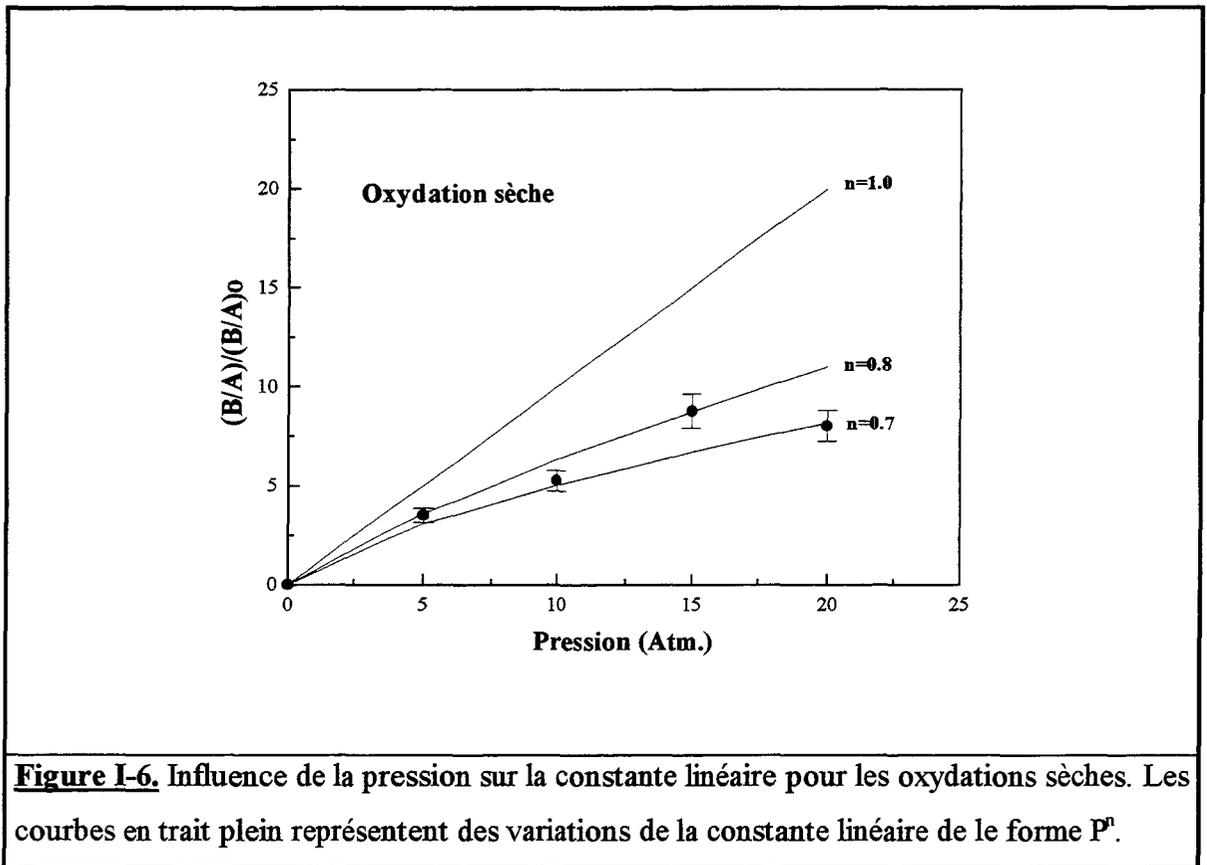
avec  $p$  la pression d'agent oxydant,  $\left(\frac{B}{A}\right)_0$  et  $E_{B/A}$  sont respectivement le terme préexponentiel et l'énergie d'activation. Les figures I-5 et I-6 illustrent expérimentalement l'effet de la température et de la pression sur la constante linéaire. Les écarts de cinétique entre oxydation sèche et humide sont dus aux limites de solubilité différentes des agents oxydants respectifs.



**Figure I-5.** Effet de la température sur la constante linéaire B/A

*β) Limites du modèle de Deal et Grove*

Le modèle de Deal et Grove que nous venons de résumer se révèle suffisant pour la détermination de cinétiques d'oxydation relevant de motifs technologiques à faible et moyenne intégration. Pour des applications de type V.L.S.I., des effets secondaires, qui jusqu'alors pouvaient être négligés, doivent être pris en compte. Ceci s'explique par le fait



que les oxydes sont de plus en plus minces et que leur cinétique rapide de croissance peut-être affectée par la valeur et le type de dopage du cristal de silicium, l'orientation cristallographique de la surface du substrat, la contrainte existant à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et éventuellement par l'addition d'agents chlorés dans le gaz oxydant. Pour compléter le modèle de Deal et Grove en introduisant ces multiples effets, il faut tenir compte du fait que la constante parabolique est affectée par tout phénomène altérant l'état physico-chimique de la silice, la constante linéaire étant, quant à elle, sensible aux paramètres modifiant la réaction d'oxydation. Il n'existe pas à notre connaissance de modèle généralisé prenant en compte tous les paramètres physiques, chimiques et technologiques jouant un rôle sur la cinétique d'oxydation du silicium. Jusqu'à présent, le modèle de Deal et Grove, dans sa forme générale, reste le modèle de base utilisé par une très grande majorité d'équipes de recherche travaillant dans le domaine de l'oxydation du silicium. Les paramètres dont il ne tient pas compte dans sa formulation originale interviennent généralement sous forme de facteur multiplicatif corrigeant soit la valeur du coefficient linéaire soit celle du coefficient parabolique calculés grâce au modèle de base.

### c) Propriétés des oxydes obtenus par oxydation thermique

Les propriétés physiques et structurales de l'oxyde influencent le transport des espèces oxydantes ainsi que la réaction chimique à l'interface. Ainsi, la structure de l'oxyde devient un facteur important qui gouverne l'ensemble de la cinétique de réaction. Comprendre les effets de la structure de l'oxyde sur le processus d'oxydation est un point essentiel dans l'évaluation du comportement de la cinétique. L'oxydation thermique produit un film uniforme et continu de SiO<sub>2</sub> (18,19) à la surface du silicium. Le Tableau I-1 regroupe les principales propriétés physiques et chimiques du dioxyde de silicium (72).

| Structure                    | Amorphe                             |
|------------------------------|-------------------------------------|
| Température de fusion (°C)   | 1600                                |
| Densité (g/cm <sup>3</sup> ) | 2.2                                 |
| Constante Diélectrique       | 3.9                                 |
| Champ de claquage (V/cm)     | 10 <sup>7</sup>                     |
| Gap (eV)                     | 9                                   |
| Résistivité (Ω cm)           | 10 <sup>14</sup> - 10 <sup>16</sup> |

**Table I-1** : Principales propriétés du dioxyde de silicium à température ambiante.

Des résultats de diffraction d'électrons indiquent que le film de SiO<sub>2</sub> possède un réseau amorphe (18), bien que des cristallites identifiées comme du quartz- $\alpha$  aient été observées (18,26). Des recherches récentes liées à la structure de l'oxyde se sont centrées sur deux points clé : la structure de l'oxyde à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et la présence de micropores à l'intérieur de l'oxyde.

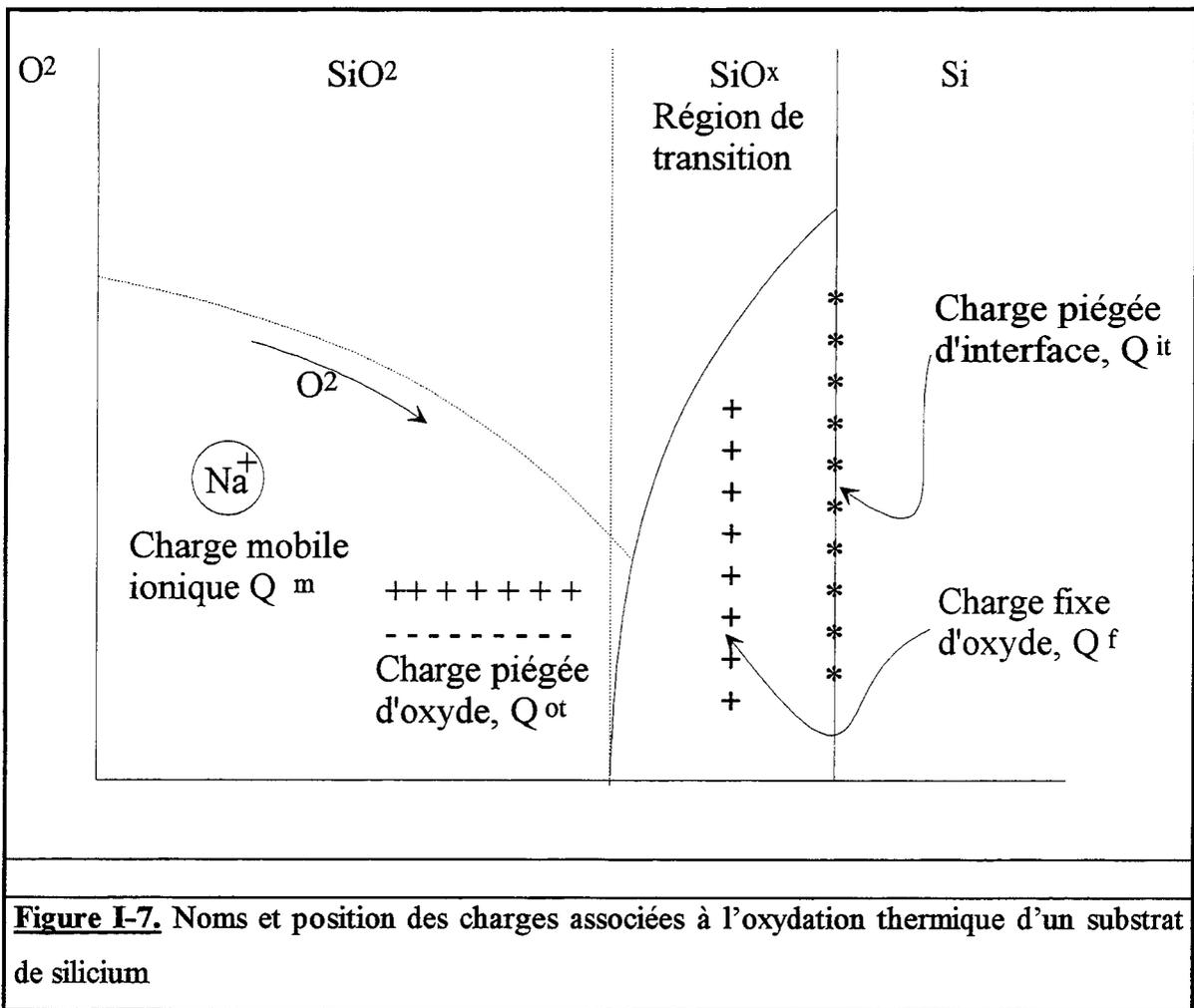
En volume, l'oxyde consiste en un réseau aléatoire tridimensionnel de tétraèdres SiO<sub>4</sub> (27), mais les propriétés de structure de l'oxyde situé dans les 30 à 40 Å adjacents à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> sont différentes et ont été le sujet de nombreuses recherches (28-35). De nos jours, il est généralement admis que la transition entre le silicium cristallin et le SiO<sub>2</sub> amorphe n'est pas abrupte. Des premières études (28,29) ont indiqué qu'un oxyde non stoechiométrique, riche en silicium existait à l'interface mais n'ont pas déterminé avec précision l'extension et la morphologie de cette région. En assimilant les nombreuses données en TEM (Transmission Electron Microscopy) et en spectroscopie, les

connaissances concernant cette région interfaciale sont les suivantes (36). La transition du Si cristallin à l'oxyde amorphe est plutôt abrupte (environ 3 Å), mais il y a une région de transition de SiO<sub>2</sub> riche en silicium qui s'étend sur plusieurs monocouches dans l'oxyde amorphe avant d'atteindre un oxyde SiO<sub>2</sub> stoechiométrique. Des mesures précises de l'extension de cette région sont limitées par des problèmes liés aux techniques de mesure. Bien que l'oxyde semble atteindre la composition stoechiométrique du SiO<sub>2</sub> vers 5 à 10 Å de l'interface, il y a une autre région de transition s'étendant jusqu'à 30 Å qui ne possède pas les propriétés de volume de l'oxyde de silicium. Cette région est apparemment contrainte avec une distribution spatiale de tétraèdres SiO<sub>4</sub> différente de celle du volume. Aucune corrélation entre l'étendue de cette région et les variables d'oxydation telles que la température ou la pression n'ont été publiées à notre connaissance dans la littérature. Déterminer de telles corrélations pourrait permettre de mieux comprendre la réaction d'oxydation à l'interface.

Des études de TEM en haute résolution ont permis de mettre en évidence l'existence de micropores dans les films de SiO<sub>2</sub> formés sous atmosphère sèche (37,38) et humide (38). Ces pores, dont le diamètre varie entre 5 et 10 Å avec une densité de 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> s'étendent probablement dans tout l'oxyde. Bien qu'aucune preuve évidente n'existe indiquant l'extension de ces pores à travers tout l'oxyde, leur existence pourrait mener à une alternative dans le mode de transport des agents oxydants jusqu'à l'interface (39-41).

La détermination de la structure physique d'une couche de SiO<sub>2</sub> formée par oxydation d'un cristal de silicium est donc un point essentiel dans la connaissance des différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans cette réaction. Elle permet non seulement d'intégrer ces phénomènes dans une modélisation générale de la cinétique d'oxydation mais également de mieux comprendre les caractéristiques électriques de ces oxydes. Ces propriétés électriques sont une des raisons essentielles de l'importante présence du silicium dans la technologie microélectronique et sont un des points critiques de la performance et de la fiabilité des composants. Des paramètres tels que la conductivité, les caractéristiques de piégeage de porteurs et le champ de claquage de l'oxyde peuvent avoir des effets importants sur les circuits à haute densité d'intégration. Les densités de charges présentes dans l'oxyde sont également des grandeurs très critiques pour ces circuits.

Au moins quatre types de charges électriques ont été observés dans les couches de SiO<sub>2</sub> formées par oxydation thermique (42, 43). Ces charges et leurs positions dans la couche d'oxyde sont représentées sur la figure I-7.



### *α) La charge fixe d'oxyde*

La charge d'oxyde fixe,  $Q_f$ , comme indiqué sur la figure I-7 est globalement positive et se situe dans l'oxyde, dans une zone très proche de l'interface ( $< 20 \text{ \AA}$ ). Ce type de charge est dû principalement aux atomes de silicium qui, dans cette région, ne sont pas encore totalement oxydés. Cette densité qui peut aller de  $10^{10}$  à  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  dépend fortement des conditions d'oxydation telles que la température, le type d'agent oxydant ou l'orientation du cristal de silicium (43). Cette densité ne varie normalement pas avec le potentiel de surface d'où le nom de charges fixes d'oxyde. Il est important de noter que la valeur de  $Q_f$  augmente lorsque l'on diminue la température d'oxydation (42, 43, 44). Cette relation est valable aussi bien en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche. Cependant, un recuit post-oxydation dans un gaz inerte tel que l'argon diminuera la densité  $Q_f$  jusqu'à

une valeur minimum d'équilibre d'environ  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Une autre propriété importante des charges fixes est que leur densité augmente lorsque l'on applique sur une structure de type MOS un fort champ négatif. Cette augmentation est proportionnelle à la valeur du champ appliqué. Un tel effet peut engendrer des instabilités dans les dispositifs p-MOS.

### *β) La charge mobile ionique*

La charge mobile ionique notée  $Q_m$  est due principalement aux ions alcalins positifs tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et éventuellement  $\text{H}^+$ . Le mouvement de ces ions alcalins à travers l'oxyde avec l'application d'un champ électrique est la cause principale des instabilités observées dans les structures MOS (45). Pratiquement toutes les étapes de fabrication d'un composant semiconducteur peuvent être une source de contamination ionique. Seules des étapes particulières permettent d'incorporer des espèces telles que du chlore ou du phosphore afin de complexer ces ions et de les rendre inactifs.

### *γ) La charge piégée d'interface*

La charge piégée d'interface, notée  $Q_{it}$ , vient du même phénomène physique que la charge fixe d'oxyde. Ces deux types de charges viennent du fait qu'il existe près de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  des atomes de silicium partiellement oxydés. La grande différence est que les charges  $Q_{it}$  peuvent être chargées ou déchargées en fonction de la valeur du potentiel de surface alors que les charges  $Q_f$  qui ne sont pas en communication électrique avec la surface de silicium restent toujours chargées. Ces charges piégées d'interface ont une densité qui dépend des mêmes conditions d'oxydation que  $Q_f$ , c'est-à-dire, la température d'oxydation, l'orientation du silicium etc... Néanmoins, une différence significative entre ces deux types de charges est que la charge piégée d'interface peut-être complexée à basse température ( $300^\circ\text{-}500^\circ\text{C}$ ) sous atmosphère hydrogénée. Juste après une oxydation thermique, la densité  $D_{it}$  a une valeur moyenne de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  alors qu'après un recuit sous hydrogène à  $400^\circ\text{C}$ , celle-ci peut diminuer jusque sous les  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ .

### *δ) La charge d'oxyde piégée*

Ce quatrième grand type de charges d'oxyde, noté  $Q_{ot}$ , est dû à la présence ou la génération de trous ou d'électrons piégés dans l'oxyde. Généralement, ces défauts sont créés soit par des radiations ionisantes, soit par de forts courants à travers l'oxyde, soit par toute autre réaction tendant à casser une liaison Si-O (46). Ce type de charge tend à être un problème de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des composants diminue et que les processus utilisant les radiations se développent. Certains d'entre eux, tel que le bombardement ionique, la déposition assistée par plasma ou la lithographie électronique ont pour conséquence d'augmenter considérablement la densité de ce type de défauts. De plus, la passivation de ces charges piégées dans l'oxyde est difficile.

### *ε) Mesure et contrôle des charges d'oxyde*

Un certain nombre de techniques ont été développées afin de mesurer les densités de charges associées à l'oxydation du silicium et en particulier  $D_{it}$ . Nous pouvons citer la mesure de la capacité et de la conductance en fonction de la tension appliquée à une structure MOS en quasistatique, la DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy). Cependant, la technique qui consiste à mesurer la capacité en fonction de la tension appliquée à une structure MOS (C-V) en haute fréquence est une des plus répandues et des plus faciles à mettre en oeuvre (47, 48). Généralement, cela implique la mesure haute fréquence (1 MHz) de la capacité en fonction d'une polarisation continue appliquée à une capacité MOS. Cette dernière est obtenue en évaporant une électrode de métal (généralement de l'aluminium) sur une couche de  $SiO_2$  formée par oxydation d'un substrat de silicium. Les différentes densités de défauts peuvent être déterminées par cette méthode en utilisant l'équation fondamentale d'une capacité MOS.

## I.2.2 - OXYDATION PLASMA DU SILICIUM

### a) Généralités sur les plasmas gazeux, paramètres d'un plasma

Un plasma gazeux est un ensemble globalement neutre de particules chargées (ions positifs et négatifs, électrons) et de particules neutres (molécules, atomes, radicaux) dans un état excité ou non. Néanmoins, tout gaz ionisé ne peut pas être appelé plasma; il y a toujours un certain nombre de particules chargées dans un gaz. Le rapport entre nombre de particules ionisées et particules neutres est donné par l'équation de Saha (49) pour un gaz en équilibre thermodynamique :

$$\frac{n_i}{n_n} = 2.4 \cdot 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/kT}$$

Eq.I-2

$n_i$  et  $n_n$  sont respectivement les densités par  $m^3$  d'atomes ionisés et d'atomes neutres,  $T$  est la température du gaz en °K,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $U_i$  est l'énergie d'ionisation du gaz, c'est-à-dire, l'énergie minimale requise pour arracher un électron à un atome neutre.

Dans une atmosphère d'azote à 300°K, le rapport  $\frac{n_i}{n_n} = 10^{-22}$ . Si la température augmente, le degré d'ionisation reste faible jusqu'à ce que  $kT$  et  $U_i$  soient du même ordre de grandeur.

Une bonne définition d'un plasma peut-être énoncée comme suit : un plasma est un gaz électriquement neutre composé de particules chargées et neutres exhibant un comportement collectif. En effet, dans un plasma, toute particule chargée peut subir l'influence des déplacements de charges se produisant à grande distance (interaction coulombienne), alors que dans un gaz neutre ou faiblement ionisé, l'interaction entre particules se manifeste essentiellement lors des collisions (forces à courte portée).

Ainsi, la description théorique du comportement d'un plasma fait appel à des méthodes de champ moyen permettant de ramener le problème insoluble d'un grand nombre de particules en interaction au problème de particules sans interaction se déplaçant dans le champ moyen des autres (champ collectif résultant des interactions coulombiennes de toutes les autres particules chargées du système sur chaque particule considérée).

### a) Concept de température

Les mécanismes essentiels ayant lieu à l'intérieur d'un plasma sont : l'excitation, la relaxation, l'ionisation et la recombinaison. Afin de maintenir un état stationnaire des densités d'ions et d'électrons à une température qui n'est pas celle de l'état thermodynamiquement stable, le processus de recombinaison doit être équilibré par le processus d'ionisation. Il faut donc une source extérieure d'énergie. En pratique, cette source d'énergie est un champ électrique (continu ou variable dans le temps suivant le type d'appareillage et suivant le degré d'ionisation souhaité) qui agit uniquement sur les particules chargées.

Soient  $m_e$  et  $m_i$  les masses des électrons et des ions (positifs). Comme  $m_i \gg m_e$ , l'action du champ électrique est de donner principalement de l'énergie aux électrons. Le résultat est que les électrons peuvent avoir une énergie cinétique moyenne relativement élevée (2 à 8 eV dans le cas des plasmas qui nous intéressent c'est-à-dire dans les plasmas qui ne sont pas des plasmas de fusion). Par contre, les ions, qui absorbent très peu d'énergie du champ électrique, ont une énergie moyenne qui n'est pas beaucoup plus élevée que celle des molécules neutres.

La température de chaque population (ions, électrons) peut-être reliée à la masse et à la vitesse des particules de cette population par le théorème d'équipartition de l'énergie, soit :

$$\frac{3kT}{2} = \frac{1}{2} m v^2$$

Eq.I-23

Si on considère le cas d'un plasma dont l'énergie moyenne des électrons est 2 eV, sa température équivalente sera de 23 200°K. Bien sûr, ceci n'entraînera pas la fusion du réacteur car il faut considérer la très faible capacité calorifique des électrons. En ce qui concerne les ions, ils recevront une faible quantité d'énergie de la part du champ électrique extérieur. Leur température sera donc légèrement supérieure à la température ambiante.

Généralement dans le type de plasma que nous utiliserons au laboratoire, une température d'ion de 500°K est une assez bonne approximation.

### *β) Potentiel plasma*

Trois types de particules existent dans le plasma : les ions, les électrons et les atomes neutres ayant une masse et une température définie. Les densités d'ions et d'électrons doivent être en moyenne égales. Cette densité qui est généralement plus faible (de plusieurs ordres de grandeur) que celle des atomes neutres est définie comme étant la **densité de plasma**. La vitesse moyenne des électrons est très grande comparée à celle des ions et des neutres. Ceci est dû à la fois à la haute température et à la faible masse des électrons puisque la vitesse moyenne est donnée par (50):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{Eq. I-2}$$

Supposons que l'on plonge un échantillon électriquement isolé dans le plasma. Initialement, il recevra des flux d'ions et d'électrons c'est-à-dire des densités de courant dont les valeurs sont données par (50):

$$j_e = \frac{e n_e \langle v_e \rangle}{4} \quad \text{courant électronique} \quad \text{Eq. I-2}$$

$$j_i = \frac{e n_i \langle v_i \rangle}{4} \quad \text{courant ionique} \quad \text{Eq. I-2}$$

Comme  $n_e = n_i$  est la densité du plasma, le rapport des courants électronique et ionique est égal au rapport des vitesses. Ainsi,  $j_e \gg j_i$  et l'échantillon se charge négativement et se porte à un potentiel négatif par rapport au plasma ce qui perturbe le mouvement des charges environnantes. Comme l'échantillon se charge négativement, les électrons sont repoussés et les ions positifs attirés. Ainsi, le flux d'électrons décroît jusqu'à ce que la charge de l'échantillon soit telle que le flux d'ions compense complètement le flux d'électrons. Comme il n'y a pas de champ électrique dans le plasma en dehors de perturbations telles que celles mentionnées ci-dessus, il est équipotentiel. Ce potentiel est

appelé **potentiel plasma** ( $V_p$ ). On peut également associer un **potentiel flottant** ( $V_f$ ) à l'échantillon électriquement isolé plongé dans le plasma. Comme  $V_f$  est tel que l'échantillon repousse les électrons, alors,  $V_f < V_p$ . En absence de référence, seule la différence de potentiel  $V_f - V_p$  a un sens physique. Puisque les électrons sont repoussés de l'échantillon par cette différence de potentiel, celui-ci va s'entourer d'une charge globalement positive. C'est ce qu'on appelle généralement une charge d'espace plutôt appelée *gaine* dans le domaine des plasmas.

Essayons de trouver un ordre de grandeur pour la valeur  $V_p - V_f$  qui représente une barrière énergétique pour les électrons. Afin de surmonter cette barrière, un électron doit acquérir l'énergie potentielle  $e(V_p - V_f)$ . Ainsi, les seuls électrons qui entrent dans la gaine avec une énergie supérieure à  $e(V_p - V_f)$  arriveront à atteindre l'échantillon. La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann indique que la fraction  $n_e'$  d'électrons capables de dépasser la barrière  $e(V_p - V_f)$  est :

$$\frac{n_e'}{n_e} = \exp\left(-\frac{e(V_p - V_f)}{k T_e}\right) \quad \text{Eq. I-27}$$

Si la densité  $n_e'$  d'électrons arrivant sur l'échantillon compense exactement le flux d'ions, alors :

$$\frac{n_e' \langle v_e' \rangle}{4} = \frac{n_i \langle v_i \rangle}{4} \quad \text{Eq. I-28}$$

Ainsi, on peut évaluer la différence de potentiel  $V_p - V_f$

$$V_p - V_f = \frac{k T_e}{2.e} \ln\left(\frac{\langle v_e \rangle}{\langle v_i \rangle}\right) = \frac{k T_e}{2.e} \ln\left(\frac{m_i T_e}{m_e T_i}\right) \quad \text{Eq. I-29}$$

### *γ) Interaction Plasma Surface*

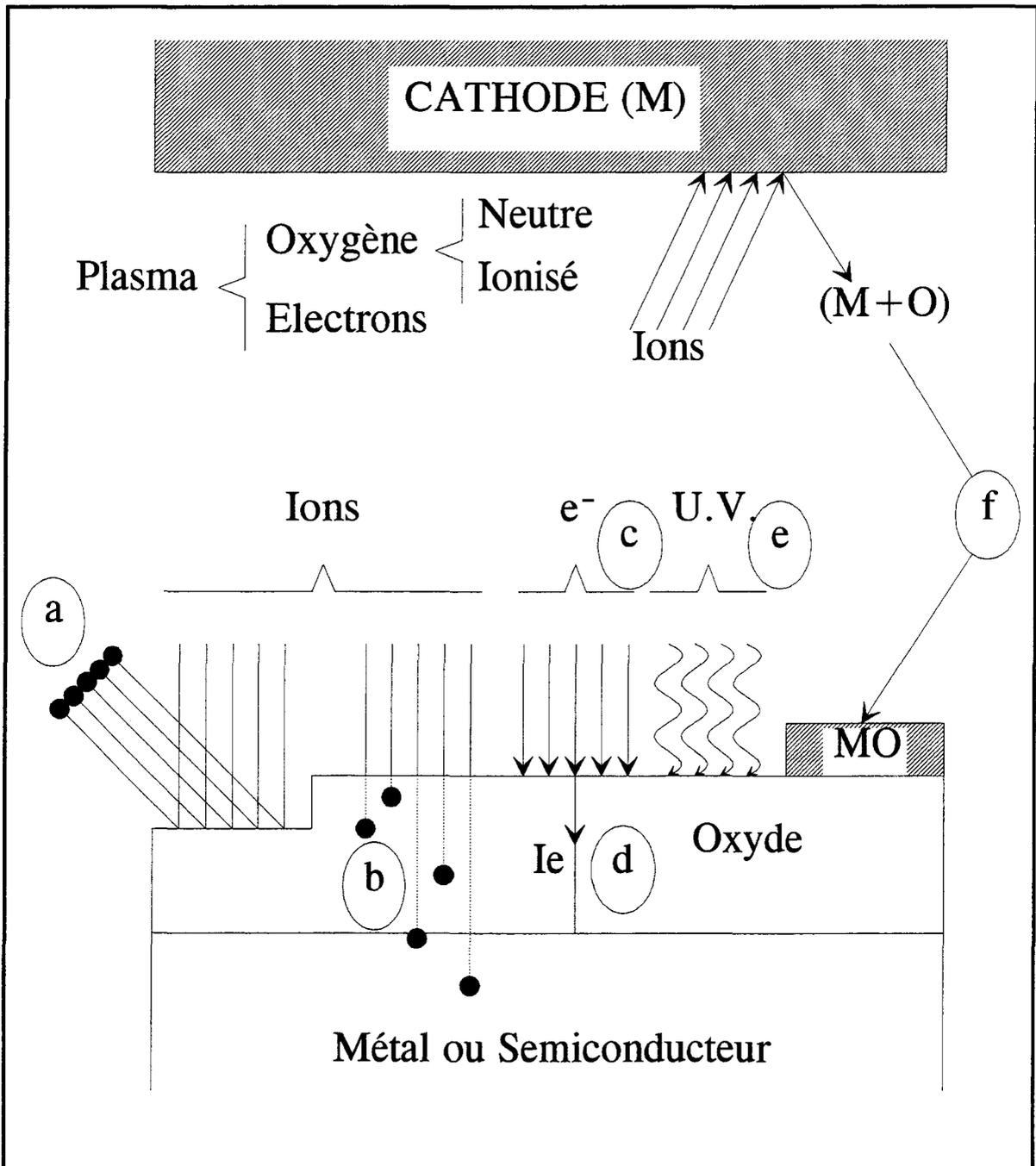
L'interaction d'une surface avec les espèces d'un plasma d'oxygène conduit à différents phénomènes physico-chimiques (figure I-8) dont on peut préciser la contribution

relative en fonction du potentiel de surface  $V_s$  de l'échantillon. La figure I-9 schématise l'apparition de ces phénomènes en fonction de la valeur de  $V_s$  relativement à  $V_p$  et à  $V_f$ . Pour des conditions de plasma fixées, le potentiel de surface ne dépend que de la densité de courant  $I$  traversant l'échantillon. La variation de  $I$  avec  $V_s$  est également représentée figure I-9 à l'aide d'une caractéristique de sonde de Langmuir schématique.

Seules les espèces neutres du plasma sont présentes au voisinage de la surface de l'échantillon, quelle que soit la valeur du potentiel de surface de l'échantillon.

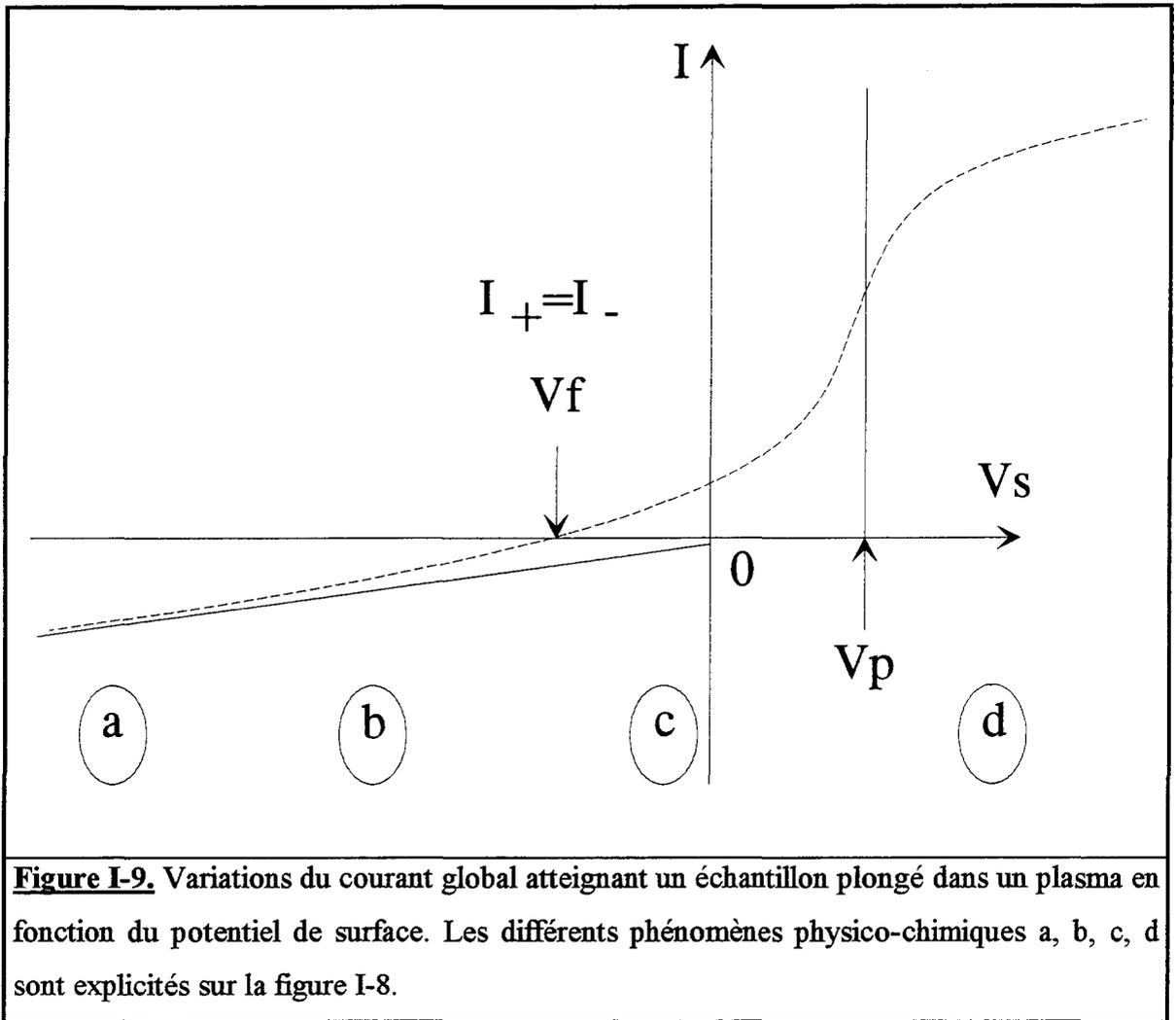
$\alpha$ ) Lorsque  $V_s < V_f$ , le courant traversant l'échantillon est positif car seuls les ions positifs atteignent la surface. Fortement accélérés dans la gaine de charges d'espace, ils sont suffisamment énergétiques pour conduire à la pulvérisation ionique (sputtering). Aux pressions d'utilisation, la gaine est non collisionnelle, et le plasma se comporte comme un faisceau d'ions de basse énergie normal à la surface exposée. Dans ces conditions, on peut également observer expérimentalement la formation d'oxydes très minces ( $\sim 1\text{nm}$ ).

$\beta$ ) Lorsque  $V_f < V_s$ , le courant traversant l'échantillon est globalement négatif. Des ions positifs peu énergétiques atteignent cependant la surface. Parmi les espèces négatives (qui seront freinées dans la gaine de charges d'espace), seules les plus énergétiques, c'est-à-dire les électrons, atteindront la surface. Ainsi, la contribution au courant négatif est essentiellement électronique. Dans ces conditions, on observe par exemple, la croissance anodique d'oxydes et également l'échange entre atomes d'oxygène de la surface et ceux du plasma, induit par les électrons.



**Figure I-8.** Interaction plasma-surface.

- a) pulvérisation.
- b) création de défauts.
- c) irradiation par les électrons.
- d) injection et transport des électrons.
- e) irradiation U.V.
- f) contamination (effet parasite).



### b) Oxydation du silicium en plasma d'oxygène

La fabrication d'un composant microélectronique, voire submicronique, impose certaines étapes critiques pour lesquelles il devient impossible d'utiliser des traitements thermiques trop importants. En effet, la haute température est préjudiciable à la qualité cristallographique des substrats et peut entraîner la formation de défauts ponctuels ou de dislocations. Elle peut également perturber le résultat des étapes technologiques ayant précédé l'oxydation. C'est le cas par exemple des zones d'implantation ionique pour lesquelles la haute température induit inévitablement une redistribution des dopants et par conséquent, un élargissement de ces zones. Dans le cas où le composant est formé d'un empilement de couches épitaxiées de différentes compositions chimiques, le traitement thermique peut entraîner une modification de la structure des couches ou une réaction d'interdiffusion entraînant une dégradation des interfaces. L'oxydation thermique du

silicium polycristallin donne lieu quant à elle à l'augmentation de la taille des grains qui entraîne une augmentation de la rugosité de surface. En ce qui concerne l'oxydation thermique du silicium amorphe, elle est tout simplement impossible car la recristallisation a lieu dès 500°C.

Comme nous l'avons défini plus en amont, le plasma est un milieu complexe où ions et électrons se déplacent au sein de gradients de potentiel plus ou moins abrupts. Dans le cadre de notre étude, l'un des grands intérêts du plasma s'explique par la possibilité de créer dans une atmosphère gazeuse une densité d'espèces réactives très supérieure à celle correspondant à l'équilibre thermodynamique à la température utilisée. Ceci permet de mettre au point des procédés d'oxydation dits basse température. Nous allons à présent différencier deux types d'oxydation plasma.

#### *α) Oxydation au potentiel flottant*

Dans le cas d'une oxydation du silicium assistée par plasma d'oxygène au potentiel flottant, un échantillon est introduit à l'intérieur de ce plasma et laissé électriquement isolé. Du fait de la très grande différence de mobilité des porteurs de charge (électrons, ions positifs et négatifs), l'échantillon va se porter au potentiel flottant  $V_f$ . Une fois un régime stationnaire établi ( $\sim 10^{-12}$  s), l'échantillon se trouvera entouré d'une zone de charges d'espace globalement positive et les flux d'ions positifs et d'espèces négatives se compenseront exactement. L'égalité de ces densités de courant fait qu'en dehors de tout processus physico-chimique propre à la formation d'oxyde de silicium, aucun champ électrique n'est volontairement présent durant la croissance de cet oxyde.

Comme nous l'avons vu dans la partie consacrée à l'étude théorique de la croissance des oxydes de silicium, les cinétiques d'oxydation sont régies par une loi linéaire-parabolique en première approximation. Si on suppose que dans le cas d'une oxydation assistée par plasma ce type de loi peut-être conservé pour décrire les cinétiques d'oxydation, il peut être intéressant de voir sur quels paramètres la présence ou non d'un plasma peut jouer un rôle. Les coefficients linéaire et parabolique sont donnés par les équations suivantes :

$$B = \frac{2 D_{\text{eff}} C^{\#}}{N_1}$$

$$\frac{B}{A} = \frac{C^{\#} N_1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{h}} \approx k N_1 C^{\#}$$

*Le coefficient parabolique.*

Le terme  $C^{\#}$  met en jeu deux grandeurs physiques distinctes : la pression d'agent oxydant à la surface externe du  $\text{SiO}_2$  et la solubilité de ces agents oxydants dans le  $\text{SiO}_2$ . Généralement, les pressions de gaz utilisées pour la formation d'un plasma sont plus faibles que celles utilisées pour une oxydation thermique ( de  $10^{-4}$  à quelques Torr pour le plasma contre une à quelques milliers d'atmosphères pour l'oxydation thermique). On peut donc s'attendre à une différence de la valeur de  $C^{\#}$  entre une oxydation plasma et une oxydation thermique. De plus, les agents oxydants sont de nature différente d'un procédé à l'autre (soit l'oxygène moléculaire soit l'eau dans le cas d'une oxydation thermique alors que dans le cas du plasma il peut s'agir soit de l'oxygène moléculaire soit de l'oxygène atomique soit d'une espèce ionisée :  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^+$ , ...). Leur coefficient de solubilité peut donc être très variable et entraîner une différence notable sur la valeur du coefficient parabolique.

Le deuxième terme intervenant dans ce coefficient parabolique est le coefficient de diffusion de l'agent oxydant à travers l'oxyde. Néanmoins, le type d'agent oxydant étant vraisemblablement différent entre ces deux procédés, le terme d'énergie d'activation présent dans une loi d'Arrhénius devra être différent. Ceci entraînera donc une différence de coefficient de diffusion et ceci même si les oxydations sont menées à des températures identiques.

*Le coefficient linéaire.*

Tout comme le coefficient parabolique, le coefficient linéaire affiche une dépendance proportionnelle avec  $C^{\#}$ . Les remarques faites dans la partie sur le coefficient parabolique restent donc les mêmes pour le coefficient linéaire et les différences, s'il y en a, entre oxydation thermique et oxydation plasma auront le même effet sur les deux coefficients.

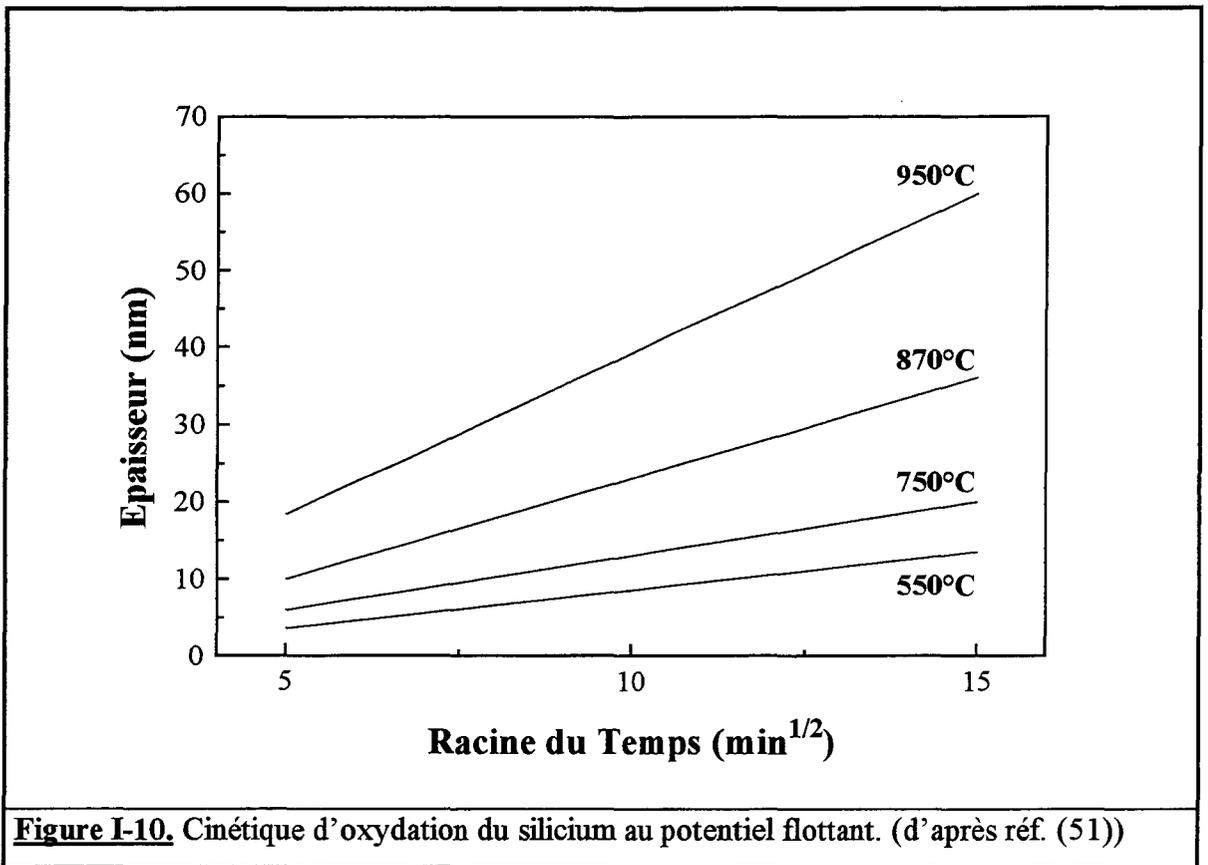
Le deuxième terme intervenant dans le coefficient linéaire est la constante de réaction à l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Ce terme dépend directement du type d'agent oxydant présent à l'interface. Comme l'intérêt du plasma est de pouvoir fournir une densité d'espèces

réactives supérieure à celle présente à l'équilibre thermodynamique, on peut s'attendre à ce qu'à une température donnée, cette constante de réaction soit beaucoup plus grande dans le cas d'une oxydation plasma que dans le cas d'une oxydation thermique.

La figure I-10 montre les cinétiques d'oxydation du silicium cristallin effectuées dans un plasma au potentiel flottant. Ces expériences ont été menées au CNET de Grenoble par l'équipe de Mr. Straboni (51). L'épaisseur d'oxyde formé évolue linéairement en fonction de la racine carrée du temps. Ceci indique que dès le début de l'oxydation, le mécanisme limitatif est la diffusion des espèces réactives dans l'oxyde. Contrairement à l'oxydation thermique en atmosphère sèche, pour les faibles épaisseurs d'oxyde, la réaction d'interface n'est jamais le phénomène limitatif. On peut donc supposer que la constante de réaction d'interface a été suffisamment augmentée par rapport à l'oxydation thermique. Sur la courbe à 950°C, on peut estimer que la vitesse moyenne d'oxydation autour de 200Å est de 4Å/min. La même vitesse est obtenue en oxydation sèche thermique mais à la pression atmosphérique. Si on compare le coefficient parabolique B proportionnel au produit  $D_{\text{eff}} \cdot C^{\#}$  (coefficient de diffusion . concentration d'agents oxydants) obtenu par oxydation plasma à celui obtenu en oxydation thermique à la même température, on obtient:

$$D_{\text{eff}} \cdot C^{\#} (\text{plasma}) = 100 \cdot D_{\text{eff}} \cdot C^{\#} (\text{thermique})$$

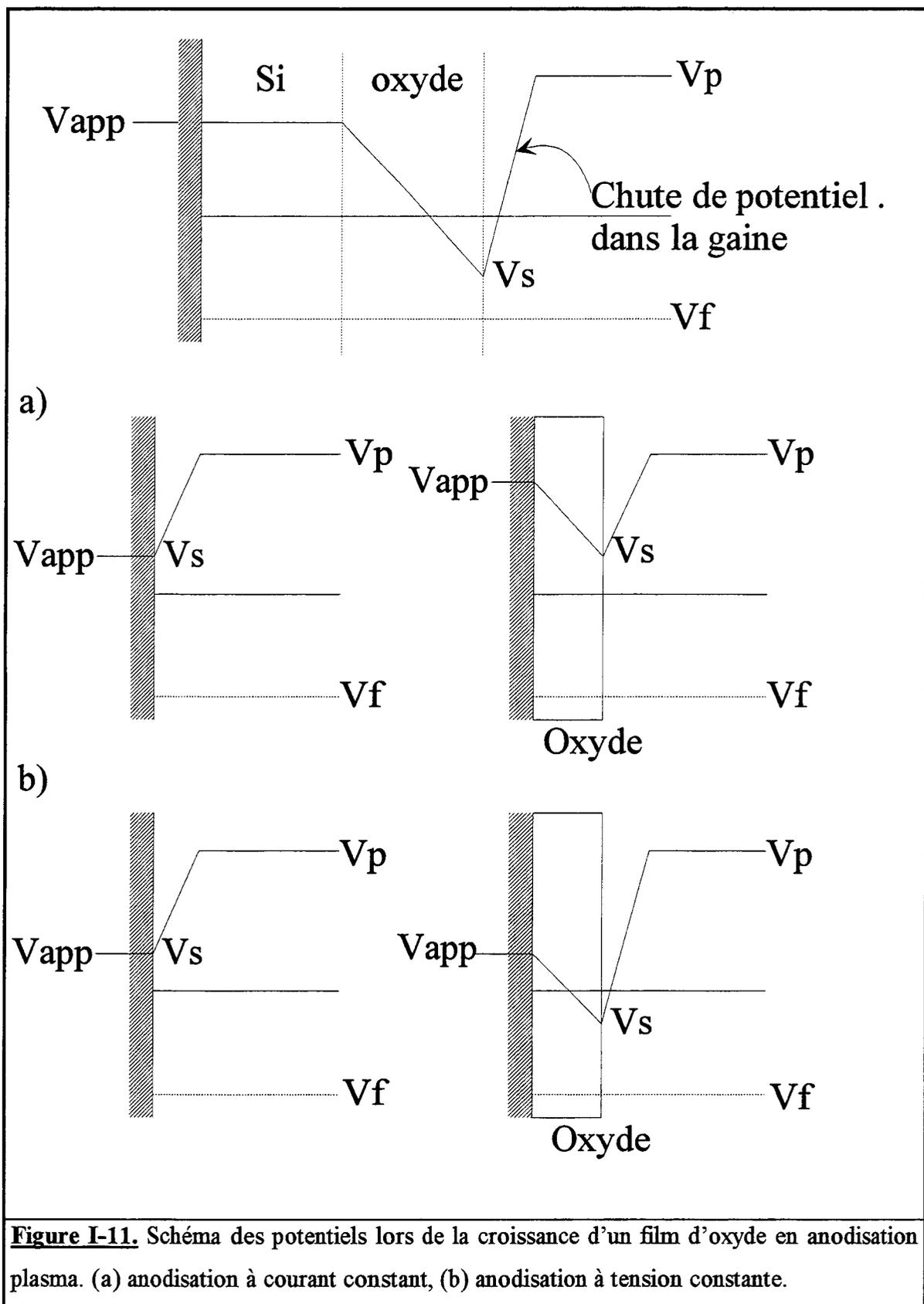
De cette équation on peut arriver à deux conclusions possibles. En activant la réaction d'oxydation par plasma, on augmente dans de fortes proportions soit la concentration d'espèces réactives soit leur coefficient de diffusion dans l'oxyde. Bien sûr, il n'est pas exclu que ces deux grandeurs soient changées simultanément par la présence du plasma. On peut également remarquer sur la figure I-10 que l'oxydation plasma présente un très faible écart de vitesse d'oxydation entre 750°C et 550°C. L'énergie d'activation peut être approximée entre ces deux températures et sa valeur est de 0.3 eV. Le fait que la vitesse d'oxydation ne chute pas énormément quand on passe de 750°C à 550°C est tout à fait spécifique des réactions assistées par plasma et permet d'obtenir des vitesses d'oxydation convenables à des températures aussi basses que 500°C. Par contre, dans le cas d'une oxydation thermique sèche, l'énergie d'activation est beaucoup plus élevée (~2 eV). Ceci implique qu'une oxydation thermique ne permet pas de faire croître un oxyde dans des temps raisonnables (<100 heures) à une température inférieure à 700°C.



### *β) Oxydation plasma anodique*

La croissance de films d'oxyde peut-être réalisée de deux façons, en procédant soit à tension constante, soit à courant constant.

La figure I-11 montre les profils de potentiel à travers un oxyde en fonction du potentiel de polarisation. La surface de l'échantillon peut-être considérée comme une grande sonde de Langmuir plane. Ainsi, pour un courant initial donné, le potentiel de surface de l'échantillon  $V_s$ , sera égal au potentiel de polarisation  $V_{app}$ . Ceci ne restera valable que durant les premiers stades d'oxydation, c'est-à-dire dans le cas où il n'y a pas encore d'oxyde formé ou quand cet oxyde est encore trop fin pour maintenir une charge en surface (on peut supposer que la conductivité du silicium est suffisamment plus grande que celle du film d'oxyde; ainsi, la chute de potentiel aura lieu uniquement à travers l'oxyde et la gaine du plasma).



**Figure I-11.** Schéma des potentiels lors de la croissance d'un film d'oxyde en anodisation plasma. (a) anodisation à courant constant, (b) anodisation à tension constante.

Dans le cas d'une oxydation à courant constant, (positif ou négatif), le potentiel  $V_s$  est fixé et la tension de polarisation  $V_{app}$  doit changer au fur et à mesure que l'épaisseur d'oxyde augmente. Ceci permet de maintenir la densité de courant d'anodisation  $j$ , à sa valeur initiale. La vitesse de variation de  $V_{app}$  en fonction de l'épaisseur d'oxyde dépendra des propriétés de l'oxyde. Dans le cas le plus simple (celui d'un comportement ohmique de l'oxyde), le champ électrique total à travers l'oxyde (pour une épaisseur particulière) est donné par:

$$E_{ox} = \frac{V_{app} - V_s}{d_{ox}} = \frac{j}{\sigma} \quad \text{Eq. I-3}$$

avec  $E_{ox}$ , le champ dans l'oxyde,  $d_{ox}$  l'épaisseur d'oxyde,  $j$  le courant d'anodisation et  $\sigma$  la conductivité globale des porteurs de charge dans l'oxyde. Lors d'une oxydation anodique, les électrons sont de loin les porteurs de charge majoritaires; ainsi,  $\sigma$  est essentiellement la conductivité électronique de l'oxyde.

Dans le cas d'une oxydation à tension constante, le champ dans l'oxyde ne peut pas être déterminé directement. Initialement,  $V_s = V_{app}$  comme dans le cas d'une oxydation à courant constant. A partir du moment où l'oxyde atteint une épaisseur suffisante pour maintenir un champ, le potentiel de surface diminuera jusqu'à ce qu'il atteigne, pour de grandes épaisseurs d'oxyde, la valeur du potentiel flottant  $V_f$ . Ce potentiel  $V_s$  changera donc en fonction du temps ainsi qu'en fonction de l'épaisseur et des propriétés de l'oxyde formé. Si cet oxyde a les mêmes propriétés physiques, chimiques et électriques que celui formé à courant constant, alors, on peut estimer  $V_s$  à partir de l'équation  $E_{ox} = (V_{app} - V_s)/d_{ox}$ , dans le cas d'un transport de charges de type ohmique. Dans le cas où le transport n'est pas ohmique, la courbe  $I(V)$  du support d'échantillon peut être utilisée afin d'obtenir  $V_s$ . Ce calcul peut-être mené si on suppose que le travail de sortie est le même pour la surface de l'oxyde et la face arrière du support d'échantillon.

### c) Propriétés des oxydes obtenus par oxydation plasma

#### *a) Propriétés physico-chimiques*

D.A. Carl et al. (52) ont comparé les propriétés physico-chimiques des oxydes de silicium obtenus par anodisation plasma à celles des oxydes obtenus par oxydation thermique. Les caractéristiques physiques et chimiques des oxydes de moins de 600Å obtenus par anodisation sont identiques à celles des oxydes thermiques. Les taux de décomposition de ces oxydes dans des solutions décapantes sont identiques. Les spectres FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et AES (Auger Electron Spectroscopy) ne décèlent aucune différence chimique observable entre les oxydes thermiques et les oxydes plasma. Pour les oxydes dont l'épaisseur est supérieure à 600Å, une augmentation de la vitesse de décomposition a été observée. Ces vitesses sont 1.1 à 1.25 fois supérieures à celles des oxydes thermiques. Ceci peut-être dû soit à la contrainte présente dans le film d'oxyde soit à la dégradation de ce film due au passage des électrons.

#### *β) Propriétés électriques*

D.A. Carl et al. (52) ont étudié les propriétés électriques des oxydes obtenus par oxydation plasma sans traitements thermiques en analysant les caractéristiques capacité-tension (C-V) de capacités MOS (Metal Oxide Semiconductor) à grille d'aluminium. Dans toutes les configurations d'oxydation (potentiel flottant ou anodisation), ils trouvent des quantités de charges fixes d'oxyde ( $Q_{ox}$ ) supérieures à  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et des densités de charges piégées d'interface ( $D_{it}$ ) supérieures à  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Ces valeurs sont supérieures à celles que l'on peut trouver sur des oxydes thermiques ( $Q_{ox} \sim 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  et  $D_{it} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ). Néanmoins, lorsqu'ils utilisent une grille métallique en polysilicium au lieu de l'aluminium, les valeurs de  $Q_{ox}$  et  $D_{it}$  sont réduites à celles trouvées sur des oxydes thermiques. Des mesures de champ de claquage ont également été effectuées par cette même équipe. Elles mettent en évidence une très légère différence entre les oxydes thermiques et plasma (11  $\text{MV cm}^{-1}$  pour les oxydes thermiques contre 10  $\text{MV cm}^{-1}$  pour les oxydes plasma). Ceci

permet donc d'envisager l'utilisation des oxydes obtenus par oxydation plasma dans la fabrication de composants microélectroniques (51, 52).

### I.3 - OXYDATION DES ALLIAGES SiGe

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux principaux résultats de la littérature concernant l'oxydation des alliages SiGe. Comme pour l'oxydation du silicium, les deux grands types d'oxydation sont l'oxydation thermique en atmosphère sèche et en atmosphère humide. Les résultats obtenus s'intéressent à plusieurs points cruciaux du processus d'oxydation.

- les cinétiques d'oxydation souvent comparées à celles obtenues sur silicium pur.
- l'étude de l'interface oxyde/semiconducteur
- la nature physico-chimique de l'oxyde formé
- la qualité électronique de l'oxyde en vue de son utilisation en microélectronique.

Nous allons donc à présent faire le point des connaissances actuelles sur ces différents aspects du processus d'oxydation. Nous tenterons de faire la part entre les différents éléments ou mécanismes qui semblent compris de ceux qu'il faut encore éclaircir. Pour ces derniers, nous discuterons des moyens nécessaires à mettre en oeuvre afin de parvenir à mieux les comprendre.

#### I.3.1 - LES CINÉTIQUES D'OXYDATION

Une des premières études concernant l'oxydation d'alliages SiGe a été menée par Holland et al. en 1987 (53). Ces premiers résultats obtenus par oxydation thermique sous atmosphère humide mettent en évidence les deux points suivants. Le premier est que dans les conditions d'oxydation utilisées (pourcentage de germanium dans l'alliage SiGe inférieur à 50% et température d'oxydation de 900°C), l'oxyde formé est du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Le germanium contenu dans l'alliage de départ ne semble pas être oxydé et au fur et à mesure de la croissance de l'oxyde, ce dernier s'accumule à l'interface oxyde/substrat. Ceci mène à la formation d'une couche riche en germanium, c'est-à-dire, une couche ayant une concentration en germanium plus élevée que dans le substrat. Le deuxième point important est que, dans la partie où la cinétique d'oxydation exhibe un comportement linéaire, la vitesse d'oxydation est plus élevée (dans un rapport 2 à 3) pour

l'alliage SiGe que pour un substrat de silicium pur. Par contre, dans le cas où l'oxyde formé atteint des épaisseurs plus importantes, les cinétiques d'oxydation deviennent paraboliques et les vitesses d'oxydation de silicium pur et SiGe deviennent égales. Afin d'expliquer le comportement des cinétiques de croissance, Holland et al. reprennent le formalisme développé par Deal et Grove pour l'oxydation du silicium. Dans la partie linéaire de la cinétique d'oxydation, la vitesse de croissance de l'oxyde est limitée par la réaction d'interface entre l'agent oxydant et le substrat alors que dans la partie parabolique, cette limitation est due à la diffusion de l'agent oxydant à travers l'oxyde formé. Quel que soit le type de substrat utilisé (Si ou SiGe), l'oxyde formé a la même composition ( $\text{SiO}_2$ ) et les mêmes propriétés physiques (54). En régime parabolique, la diffusion des agents oxydants se fait donc à travers le même type de matériau. Ceci semble donc expliquer pourquoi aucune différence de vitesse d'oxydation n'est observée en régime parabolique entre Si et SiGe. Si l'oxyde formé est identique dans les deux cas, il n'en va pas de même pour l'interface oxyde/substrat. En effet, les caractérisations de l'oxyde par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) menées par Holland et al. semblent indiquer la présence d'une couche d'interface riche en germanium dans le cas de l'oxydation d'alliages SiGe. Cette couche est bien évidemment absente lors de l'oxydation du silicium pur. Cette différence de la composition de l'interface peut bien entendu entraîner des différences au niveau des vitesses de réaction à cette interface. D'après le modèle développé par Deal et Grove, la constante de réaction d'interface entre un agent oxydant et un substrat de silicium prend en compte l'énergie nécessaire à la rupture d'une liaison Si-Si (76 kcal/mol). Holland et al. supposent que lors d'une oxydation, c'est ce mécanisme de rupture de liaisons qui limite la réaction d'interface. Ils expliquent alors que dans le cas d'une oxydation d'alliages SiGe sous atmosphère humide, la formation d'une couche riche en germanium à l'interface fragilise les liaisons à l'interface et permet d'augmenter la vitesse de réaction. Dans un second papier (55), les mêmes auteurs font mention pour la première fois de l'oxydation thermique d'alliages SiGe en atmosphère sèche. La seule différence avec l'oxydation humide est que aussi bien dans le régime linéaire que dans le régime parabolique, aucune variation de vitesse d'oxydation n'a été relevée par rapport au silicium pur. Fathy et al. (55) tentent d'expliquer ces observations par le fait que l'oxydation sèche est beaucoup plus lente que l'oxydation humide (pour le silicium, en régime linéaire, la constante est de 0.3 nm/min à 900°C en oxydation sèche contre 2.5 nm/min à la même température en oxydation humide). Dans de telles conditions, Fathy explique qu'il ne peut y avoir formation de

couche d'interface riche en germanium car l'oxydation sèche est si lente que le germanium a le temps de diffuser à l'intérieur du substrat. Ainsi, comme il n'y a plus de couche riche en germanium à l'interface comme dans le cas d'une oxydation humide, il n'y a plus de fragilisation des liaisons d'interface. Ceci explique qu'il n'y ait pas de différence de vitesse entre Si et SiGe. Malheureusement, l'argument que ces auteurs avance afin d'expliquer la non formation d'une couche riche en germanium à l'interface ne semble pas acceptable. En effet, si on prend le coefficient de diffusion de Ge dans Si donné par Hettich et al. (56) ( $4.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ ), pour une oxydation de 10 heures, le germanium présent à la surface aura diffusé vers le substrat de 70 Å. Par contre, dans ce même temps, on aura formé environ 900Å d'oxyde. Il est donc apparemment impossible que le germanium puisse diffuser plus vite que l'interface réactive oxyde/substrat. Malheureusement, Fathy ne montre aucune mesure RBS effectuée sur un oxyde formé par oxydation sèche d'alliages SiGe et il est donc difficile de savoir avec certitude s'il y a présence ou non d'une couche d'interface riche en germanium.

D'autres études ont été menées par LeGoues et al. (57) afin de déterminer avec plus de précision les différences de mécanisme liées à l'oxydation d'alliages SiGe en atmosphère sèche et humide. Comme dans les expériences faites par Fathy, l'oxyde formé est toujours  $\text{SiO}_2$  mais LeGoues et al. montrent que quel que soit le type d'oxydation utilisé, il y a présence d'une couche riche en germanium à l'interface oxyde/substrat. De plus, ces auteurs confirment l'augmentation de vitesse en régime linéaire sur les alliages SiGe en oxydation humide par rapport au silicium pur alors qu'aucune différence n'est décelée en oxydation sèche. L'argument avancé par Fathy qui consistait à dire que la couche d'interface fragilisait les liaisons à l'interface et par conséquent augmentait la vitesse d'oxydation semble donc incapable d'expliquer les différences de comportement observées en oxydation sèche ou humide puisque les oxydes formés et les interfaces sont identiques dans les deux cas. LeGoues et al. ont effectué une expérience qui consiste à ralentir la vitesse d'oxydation en atmosphère humide afin d'atteindre des vitesses comparables à celles obtenues en atmosphère sèche. L'agent oxydant (vapeur d'eau) a donc été dilué dans de l'azote sec. Le but de ce type d'expérience est de mettre en évidence le rôle de la vitesse d'oxydation sur les différentes cinétiques observées entre Si et SiGe en oxydation sèche ou humide. Les résultats de cette expérience démontrent que, quand le taux d'oxydation humide est suffisamment diminué, Si et SiGe s'oxydent à la même vitesse. Pour expliquer leurs résultats, LeGoues et al. supposent que l'injection dans le substrat d'atomes de silicium en

position interstitielle est le mécanisme limitant la vitesse de réaction lors d'une oxydation sous atmosphère humide (oxydation rapide) mais pas lors d'une oxydation sèche (oxydation lente). Ils proposent donc une autre explication que Fathy et al. (55) qui consiste à dire que la présence d'une couche d'interface riche en germanium supprime la formation de ces atomes de silicium interstitiels durant l'oxydation. La raison pour laquelle le germanium supprimerait la formation de ces atomes interstitiels peut être expliquée par le fait que la couche riche en germanium à l'interface réduit certainement la contrainte entre le dioxyde de silicium et le substrat de SiGe. Ceci permettrait alors de comprendre la différence entre oxydation sèche et humide, c'est-à-dire entre une oxydation lente et une oxydation plus rapide. Durant une oxydation rapide, les atomes de silicium interstitiels doivent être générés rapidement et doivent diffuser vers l'intérieur du substrat afin que la réaction d'oxydation d'interface puisse continuer. Durant une oxydation lente, ces atomes de silicium interstitiels sont bien sûr toujours générés mais ils ont beaucoup plus de temps pour diffuser vers le substrat et ce n'est plus le phénomène limitant la réaction. Finalement, la création d'interstitiels peut-être un mécanisme limitant la formation d'oxyde en oxydation rapide alors qu'il ne l'est pas en oxydation lente. Dans le cas des alliages SiGe, le fait qu'il y ait une couche d'interface qui supprimerait la création de ces atomes interstitiels, supprimerait dans le même temps ce mécanisme limitatif pour l'oxydation humide (rapide). Ainsi, la vitesse d'oxydation pourrait être augmentée. Dans le cas d'une oxydation lente, ce mécanisme n'étant pas limitatif, qu'il existe ou non n'engendre aucune variation de vitesse. LeGoues et al. semblent donc vouloir mettre en évidence le rôle de la couche riche en germanium présente à l'interface oxyde/substrat non pas en terme de liaisons fragilisées comme l'avait supposé Fathy et al. pour une oxydation humide mais plutôt en terme de suppression d'injection d'atomes de silicium en position interstitielle permettant la relaxation de contrainte entre le dioxyde de silicium et le substrat. Néanmoins, pour que cette explication soit valable, il faut supposer que le mécanisme limitant la réaction d'interface lors d'une oxydation sèche ne soit pas la relaxation de contrainte entre le  $\text{SiO}_2$  et le silicium. Il faut de plus que le phénomène limitatif (quel qu'il soit) permette d'expliquer que les vitesses d'oxydation du silicium et des alliages SiGe sont identiques. D'après le modèle de Deal et Grove et la littérature importante concernant l'oxydation du silicium en atmosphère sèche, lors de la formation de films minces d'oxyde, le facteur limitant la réaction d'interface peut-être attribué au nombre de liaisons insatisfaites de silicium présentes à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (58, 59). Dans le cas de formation de dioxyde de silicium sur

les alliages SiGe, le nombre de ces sites est réduit par le seul fait de la présence de germanium et il est d'autant plus réduit qu'il y a plus de germanium dans l'alliage de départ. De plus, au fur et à mesure de la croissance de l'oxyde, le germanium s'empile à l'interface. On devrait donc voir apparaître une diminution de la vitesse d'oxydation des alliages SiGe au cours du temps, c'est-à-dire qu'il ne devrait pas y avoir de régime linéaire (vitesse constante) pour l'oxydation lente de ces alliages. C'est pourtant ce qui est montré dans de nombreux papiers traitant de l'oxydation sèche des alliages SiGe (57, 60, 61). Il faut donc en déduire qu'il existe d'autres mécanismes en oxydation sèche qui augmente le nombre de ces sites de silicium ayant une liaison insatisfaite. Une possibilité est que la présence de germanium dans l'alliages permet d'avoir des liaisons Si-Ge dont l'énergie est plus faible que celles des liaisons Si-Si (60). Cette différence d'énergie engendrerait donc une augmentation de la vitesse en régime linéaire pour le SiGe par rapport au Si. Finalement, plus il y a de germanium dans l'alliage, plus le nombre de liaisons Si-Ge est important et plus l'obtention de liaisons Si insatisfaites est facile. Néanmoins, dans le même temps, plus il y a de germanium dans l'alliage, plus le nombre total de sites de silicium diminue. Ainsi, ces deux mécanismes ont un effet opposé sur la vitesse d'oxydation et doivent se compenser rigoureusement menant alors à des vitesses identiques sur Si et SiGe.

Un autre phénomène pouvant limiter la réaction d'interface et donc la cinétique d'oxydation en régime linéaire est la dissociation des espèces oxydantes. Ce phénomène n'a, à notre connaissance, jamais été abordé par les différentes études concernant l'oxydation du SiGe. Si nous supposons que l'oxydation sèche du silicium est limitée en régime linéaire par la dissociation de la molécule d'oxygène  $O_2$ , lors de l'oxydation de SiGe dans les mêmes conditions, c'est toujours cette dissociation qui sera le phénomène limitatif. Ainsi, les cinétiques d'oxydation de Si et SiGe seront identiques. Par contre, dans le cas d'une oxydation humide, nous pouvons supposer que la dissociation de la molécule d'eau n'est pas le phénomène limitant mais que c'est la rupture d'une liaison Si-Si. Dans ce cas lors d'une oxydation d'alliage SiGe en atmosphère humide, le phénomène limitant sera la rupture de liaisons Si-Si, Si-Ge et Ge-Ge. Comme les deux dernières sont plus faibles que la liaison Si-Si, la réaction d'interface sera plus rapide lors de l'oxydation de SiGe que lors de l'oxydation de Si.

Nous pouvons donc voir à travers les différentes expériences publiées concernant l'oxydation thermique des alliages SiGe, qu'aucun mécanisme n'a pu être développé

permettant l'explication des phénomènes observés en oxydation sèche et humide. Le germanium semble jouer un rôle important lors de l'oxydation humide de SiGe (augmentation de la vitesse linéaire par rapport au Si pur) soit par la suppression de la formation d'interstitiels soit par effet catalytique pour la réaction d'interface entre le silicium et la vapeur d'eau (62) ou encore par la fragilisation des liaisons à l'interface oxyde/substrat. Par contre, son rôle a été très mal défini lors d'une oxydation sèche. Il est d'ailleurs surprenant de voir qu'aucun article traitant de l'oxydation sèche ne donne, à notre connaissance, de rôle au germanium dans ce type d'oxydation pour la simple raison que les vitesses linéaires de Si et SiGe sont égales. A la vue des différentes propositions permettant d'expliquer les différences de cinétique d'oxydation en régime linéaire entre le silicium et les alliages SiGe, il semble évident qu'une bonne compréhension du rôle du germanium passe par la connaissance du ou des phénomènes physico-chimiques limitant la réaction d'oxydation d'interface.

### **L3.2 - L'INTERFACE SiO<sub>2</sub>/SiGe**

Dans certaines conditions expérimentales, l'oxydation des alliages SiGe mène à la formation de SiO<sub>2</sub> pur avec accumulation du germanium à l'interface oxyde/substrat (53,54,55,57,60,62,63,64). Les cinétiques d'oxydation peuvent différer de celles observées dans des conditions identiques sur des substrats de silicium pur. Dans le cas d'une oxydation thermique humide, la vitesse d'oxydation en régime linéaire est plus élevée sur les alliages SiGe que sur silicium pur. Par contre, dans le régime parabolique, les vitesses sont égales. Dans le cas d'une oxydation sèche, aucune différence, que ce soit en régime linéaire ou en régime parabolique n'a été décelée entre SiGe et Si. Quelle que soit l'explication qu'on puisse donner à ces différents phénomènes, il est de première importance de connaître avec précision quelle est la structure de la couche d'interface. Ceci devrait permettre de mieux comprendre son rôle dans les parties linéaires des cinétiques d'oxydation. Les questions que l'on peut se poser concernant cette couche d'interface sont donc les suivantes.

- Quelle est la composition chimique de cette couche?, autrement dit quel est le taux de germanium présent à l'interface?
- Quelle est la largeur de cette couche?
- Sa composition est-elle uniforme?
- Quel est son état de cristallinité?

Différents auteurs se sont penchés sur ces questions et y ont apporté quelques éléments de réponse. Tout d'abord, D. Fathy (55) est le premier à notre connaissance à avoir caractérisé l'interface oxyde/substrat par Microscopie Electronique à Transmission (TEM). Il en déduit que l'oxydation humide d'alliages SiGe mène à la formation d'une couche d'interface riche en germanium qui semble avoir la même périodicité cristalline que le substrat. Fathy va même plus loin en découvrant que pour des épaisseurs d'oxyde plus importantes, l'épaisseur de la couche d'interface augmente et reste cristalline. Il met également en évidence la présence, pour ces couches épaisses, de dislocations se formant entre cette couche d'interface et le substrat. Ces résultats concernant l'état de cristallinité de la couche riche en germanium ont été confirmés par F.K. LeGoues et al.(54) toujours dans le cas d'une oxydation thermique humide. Cette équipe met également en évidence le fait que la couche d'interface semble cristalline et en accord de maille avec le substrat. De plus, elle confirme la formation, pour des épaisseurs d'oxyde plus importantes, de dislocations entre la couche riche en germanium et le substrat. Utilisant les résultats de mesures en RBS, LeGoues et al. tentent de mieux caractériser la composition et l'extension de cette couche. Partant de l'hypothèse que la composition de cette couche est uniforme (d'après les résultats de TEM), ils déduisent de leurs mesures que cette couche d'interface peut atteindre jusqu'à 500Å d'épaisseur avec une concentration en germanium de 75%. Malheureusement, un rapide calcul montre que ces résultats ne peuvent pas être validés. En effet, l'échantillon utilisé consiste en une couche de 2000 Å de SiGe à 14% de Ge déposée sur un substrat de silicium. La quantité totale de germanium contenue dans cet échantillon correspond donc à une épaisseur d'environ 300Å de germanium pur. Les résultats donnés par les mesures RBS indiquent que la couche enrichie en germanium doit contenir l'équivalent de 375Å de germanium pur soit plus que la quantité totale de germanium présent dans l'alliage de départ. Deux conclusions sont donc possibles : soit la mesure RBS ne donne pas de résultats quantitatifs suffisamment précis, soit la composition de la couche enrichie en germanium n'est pas uniforme. D'autres études concernant la formation de couches d'interface riches en germanium ont été effectuées par D.K. Nayak et al. (65). Ces études ont été menées par oxydation thermique humide rapide d'alliages SiGe (20% Ge) et l'interface a été caractérisée par spectroscopie d'électrons Auger (AES) combinée à un profilage ionique. Plusieurs températures d'oxydation ont été utilisées (1100, 860 et 825°C), mais les temps d'oxydation ont été choisis de manière à ce que l'épaisseur d'oxyde formé soit toujours la même (100Å). Dans ce cas, quelle que soit la température utilisée, la

quantité de germanium accumulée à l'interface est la même et les différents profils ioniques Auger peuvent être directement comparés. Pour une oxydation effectuée à 1100°C, la concentration de germanium à l'interface est au maximum de 39%. Cette concentration diminue ensuite de façon linéaire jusqu'à la valeur de concentration de l'alliage. Ceci semble indiquer qu'il y a une diffusion significative du germanium à travers l'ensemble de la couche de SiGe. Pour une oxydation effectuée à 860°C, la région d'interface est mieux définie. Les auteurs mettent en évidence une couche d'interface qui se distingue bien de l'oxyde d'un côté et du substrat de SiGe de l'autre. Cette différence est encore plus visible pour un échantillon oxydé à 825°C pour lequel la concentration en germanium à l'interface atteint 50%. Cette étude met donc en évidence le rôle de la température d'oxydation sur la formation et la composition de la couche d'interface entre l'oxyde et le substrat. Néanmoins, si le rôle de la température sur la composition et l'uniformité de cette couche semble irréfutable, les pourcentages de germanium trouvés par la méthode de profils Auger peuvent être soumis à quelques critiques. En effet, dans leur publication, les auteurs ne font mention d'aucun traitement de leur mesures. Or, il a été montré que la méthode de profilage ionique associée à la spectroscopie Auger engendrait des distorsions du profil mesuré par rapport au véritable profil de concentration. Ainsi, la valeur de concentration mesurée peut être très éloignée de la valeur réelle (66,67,68). Ainsi, les pourcentages de germanium trouvés par D.K. Nayak et al. dans la région d'interface entre oxyde et substrat peuvent être en réalité assez éloignés des véritables valeurs.

Des études ont également été menées sur des oxydes formés par oxydation sèche (60) à 1010 et 905°C. L'analyse de la composition et de l'épaisseur de la couche d'interface a été effectuée par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Contrairement à l'analyse précédente faite par D.K. Nayak et al. sur des échantillons oxydés en atmosphère humide, quelle que soit la température, l'interface oxyde/substrat semble très diffuse. Les auteurs expliquent cette différence par le fait qu'en oxydation sèche, la vitesse d'oxydation est plus faible qu'en oxydation humide. Ainsi, lors de la formation de SiO<sub>2</sub>, le germanium s'accumule à l'interface mais a beaucoup plus de temps pour diffuser vers l'intérieur du substrat. Néanmoins, il faut prendre les résultats d'analyse en SIMS avec quelques précautions. Comme dans le cas des analyses en profilage ionique combiné à la spectroscopie Auger, le SIMS engendre des distorsions et le profil mesuré peut s'avérer très différent du profil en concentration réel (69). Afin d'être certain d'une différence de

structure de l'interface oxyde/substrat en oxydation sèche et humide, il faudrait comparer des données expérimentales effectuées dans les mêmes conditions d'analyse.

Une étude originale a été menée par V. Craciun et al.(70). Cette équipe a réalisé l'oxydation sèche d'alliages SiGe assistée par rayonnement ultraviolet. En dehors des effets des rayons UV sur la cinétique d'oxydation, ils ont déterminé la structure de l'interface oxyde/substrat par TEM et par profilage Auger. Comme dans le cas d'une oxydation thermique sèche, l'oxyde formé est du dioxyde de silicium et le germanium s'accumule à l'interface oxyde/substrat. Les études en TEM montrent que la couche d'interface est cristalline et en accord de maille avec le substrat de SiGe. Ceci est un élément intéressant car l'oxydation a été faite à une température de 550°C c'est-à-dire à une température bien inférieure à celle utilisée en oxydation thermique. Les mesures en spectroscopie Auger associée au profilage ionique donne une concentration en germanium à l'interface de 35%. Là encore, il faut prendre ce pourcentage avec précaution car leurs profils n'ont pas été corrigés des effets d'élargissement dus au bombardement ionique et à la spectroscopie Auger. Mais un point nouveau et intéressant est, qu'à partir d'une certaine épaisseur d'oxyde (entre 100 et 150Å), les mesures Auger ainsi que les mesures en TEM indiquent qu'une partie du germanium commence à être intégrée dans l'oxyde. Cette intégration se fait sous la forme de cristallites dont le diamètre varie de 20 à 80Å. La formation de ces microcristallites est sans doute une réponse à la contrainte croissante subie par la couche d'interface lors de l'augmentation de son épaisseur au cours de l'oxydation. Les études mentionnées précédemment (54,55), indiquaient que dans le cas d'une oxydation thermique classique, cette augmentation de l'épaisseur de la couche d'interface faisait apparaître non pas des cristallites mais des dislocations. Il serait intéressant de savoir si ce changement de comportement est dû aux rayons UV ou à la température utilisée lors de l'oxydation.

En résumé, des quatre questions posées au début de cette partie sur la nature exacte de l'interface oxyde semiconducteur, seule celle concernant la structure de cette interface semble avoir une réponse claire. En effet, quelles que soient les conditions d'oxydation, toutes les études menées par TEM sur la cristallinité de cette interface ont trouvé une couche riche en germanium cristalline et en accord de maille avec la substrat de SiGe. Quant aux trois autres questions concernant la largeur de cette couche, son uniformité et sa composition exacte, les résultats sont peu clairs et parfois en désaccord. Il semblerait pourtant de première nécessité de connaître ces paramètres avec plus de précision si l'on veut comprendre le rôle exact de cette interface sur les cinétiques d'oxydation.

### I.3.3 - COMPOSITION CHIMIQUE DES OXYDES FORMES

Dans les premières publications relatives à l'oxydation des alliages SiGe, les conditions d'oxydation sont telles que l'oxyde formé est toujours  $\text{SiO}_2$  et que le germanium présent dans l'alliage reste sous sa forme élémentaire et s'accumule à l'interface oxyde/substrat (53,54,55,57,60,62,63,64). Toutes ces études étaient menées par oxydation thermique soit sous atmosphère sèche (agent oxydant  $\text{O}_2$ ), soit sous atmosphère humide (agent oxydant  $\text{H}_2\text{O}$ ). Dans tous les cas le pourcentage de germanium présent dans l'alliage de départ était inférieur à 37%. Une étude de Eugène et al.(71) s'intéresse pour la première fois à l'oxydation d'alliages SiGe dont le pourcentage de germanium varie de 0 à 100%. Les conditions d'oxydation restent semblables à celles utilisées dans des études précédentes (53,57), c'est-à-dire sous atmosphère humide à  $900^\circ\text{C}$ . Pour des concentrations de germanium inférieures à 50%, l'oxydation reste similaire à celles qui ont été décrites précédemment. Dans le régime linéaire, la vitesse d'oxydation est augmentée par la présence de germanium. L'oxyde formé est du dioxyde de silicium qui ne contient pas de trace détectable de germanium, oxydé ou non. Durant l'oxydation, le germanium s'accumule à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{SiGe}$ . Pour des alliages contenant plus de 50% de germanium, Eugène et al. remarquent un comportement tout à fait différent. La réaction fait croître un oxyde qui consiste en deux couches distinctes. Près de la surface, la couche est formée d'un oxyde mixte contenant du dioxyde de silicium mais aussi du dioxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ ). Entre cette couche et l'interface oxyde/substrat existe une zone formée de  $\text{SiO}_2$  pur. Eugène et al. expliquent ces résultats par le fait que les chaleurs de formation de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{GeO}_2$  sont différentes (-204 kcal/mol pour  $\text{SiO}_2$  contre -119 kcal/mol pour  $\text{GeO}_2$  (72)). Ainsi, il est beaucoup plus facile d'oxyder le silicium que le germanium tant que ce silicium peut être fourni à l'interface oxyde/substrat. En l'absence de silicium, le germanium peut alors être oxydé à son tour. Les résultats obtenus peuvent donc être expliqués en terme de compétition entre les différents flux intervenant dans la réaction d'oxydation. Pour des alliages contenant moins de 50% de germanium, le flux d'oxygène à l'interface réactive est toujours inférieur au flux de silicium venant du substrat. Ainsi, il y a toujours plus de silicium que d'agent oxydant à cette interface et le germanium n'est jamais oxydé. Par contre, dans le cas d'oxydation d'alliages contenant plus de 50% de germanium, le flux d'agents oxydants à l'interface est supérieur au flux de silicium. Il y a donc plus d'agents

oxydants que d'atomes de silicium et le germanium présent est alors oxydé. Puis, au fur et à mesure que l'oxydation continue, le flux d'agents oxydants à l'interface diminue et peut devenir inférieur au flux de silicium. Ceci entraîne la formation d'une seconde couche d'oxyde, derrière la première, qui ne contient pas de germanium. Le mécanisme est alors le même que celui observé lors de l'oxydation d'alliages contenant moins de 50% de germanium. Un deuxième article publié par Liou et al. (61) reprend ce type d'étude pour les mêmes types d'alliages oxydés à la même température mais sous atmosphère sèche. Liou et al. observent le même type de comportement que Eugène et al. Pour des alliages contenant moins de 50% de germanium, l'oxyde formé ne contient qu'une seule couche formée de  $\text{SiO}_2$  pur. Pour des alliages contenant plus de 50% de germanium, l'oxyde est formé de deux couches. Celle située près de la surface est un mélange de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{GeO}_2$  et la seconde est formée de  $\text{SiO}_2$  pur. L'explication de ce phénomène, donnée par les auteurs, est la même que celle donnée précédemment par Eugène et al. et présente les alliages SiGe contenant autant de silicium que de germanium comme la limite de transition entre un oxyde formé d'une seule couche et un oxyde contenant deux couches. Il est assez étonnant de voir que le pourcentage de germanium à partir duquel il y a transition entre les deux types d'oxyde formé est le même que ce soit en oxydation sèche ou humide. En effet, les vitesses de croissance d'oxyde en régime parabolique sont très différentes d'un processus à l'autre. On peut donc s'attendre à ce que les flux d'agents oxydants à des températures égales soient très différents également. Ainsi, la limite à partir de laquelle le flux de silicium devient inférieur au flux d'agents oxydants ne doit pas intervenir pour le même pourcentage de germanium d'un procédé d'oxydation à l'autre. Le pourcentage de germanium dans les alliages SiGe n'est donc certainement pas le seul paramètre intervenant dans la transition d'un type d'oxyde à l'autre. C'est d'ailleurs ce qu'a mis en évidence l'équipe de W.S. Liu (73) en oxydant des alliages SiGe contenant 28 et 36% de germanium en oxydation humide à  $700^\circ\text{C}$ . Après une heure d'oxydation, Liu trouve que tous les oxydes formés contiennent une part de  $\text{GeO}_2$ . Si le fait de diminuer la température ralentit l'oxydation donc le flux d'agents oxydants à l'interface, il ralentit visiblement dans de plus grandes proportions le flux de silicium. Ceci mène donc à la formation d'un oxyde mixte. E.C. Frey et al.(74) ont tenté d'unifier les différents résultats trouvés concernant la formation d'oxydes mixtes en dérivant les formules qui régissent les différents mécanismes liés à une réaction d'oxydation des alliages SiGe. Ils en arrivent à la conclusion que l'effet de l'oxydation sur la répartition du germanium peut être divisée en trois étapes. Dans une première étape d'oxydation, seul

le silicium est oxydé et le germanium s'accumule à l'interface. Dans une deuxième étape, quand la quantité de germanium présent à l'interface fait que le flux de silicium devient inférieur au flux d'agents oxydants, le germanium commence à être oxydé. Dans le cas où l'alliage de départ contient un taux important de germanium, le passage de la première étape à la seconde peut être très rapide (après moins de 5Å d'oxyde formé). Dans une troisième étape, le flux d'agents oxydants devient plus faible que le flux de silicium et on forme un oxyde ne contenant plus de germanium. La formule développée par Frey et al. permet de connaître les conditions nécessaires à la formation d'oxydes mixtes.

$$\left(\frac{B}{D_{Si}}\right)^{1/2} \leq \left(\frac{2}{3} \frac{(1-x^3)(1-x)}{0.44^2 x}\right)^{1/2} \quad \text{Eq. I-31}$$

où B est la constante parabolique de la cinétique d'oxydation,  $D_{Si}$  est le coefficient de diffusion du silicium dans le germanium, x est la fraction atomique du germanium dans l'alliage de départ et 0.44 définit le changement de volume molaire du silicium soumis à une oxydation. Cette relation est similaire à celle observée par Choi et al. (75) pour l'oxydation du silicium dopé à l'arsenic. Il est important de remarquer que cette relation n'est valide que quand l'oxydation suit une loi parabolique. Elle n'est donc pas valide en régime linéaire. Elle n'est d'ailleurs pas valide non plus lorsque l'oxydation suit d'abord un régime linéaire suivi d'un régime parabolique. Elle n'est donc applicable que dans les très rares cas où le régime linéaire de la cinétique d'oxydation est absent ou quand la durée de ce régime est très court. Néanmoins, cette étude confirme la possibilité de former des oxydes mixtes en jouant sur les paramètres expérimentaux autres que le taux de germanium présent dans l'alliage.

En ce qui concerne les cinétiques d'oxydation des alliages SiGe dans le cas où l'on forme un oxyde mixte, les données expérimentales sont peu nombreuses. A notre connaissance, les seules cinétiques complètes ont été publiées par Liu et al (73) pour une oxydation humide à 700°C. L'épaisseur minimum d'oxyde mesurée est de 1000Å et dans ces conditions, les cinétiques trouvées sont purement paraboliques (le régime linéaire existe très certainement mais n'est pas visible à cause de l'échelle employée pour la représentation des cinétiques). Néanmoins, les résultats trouvés sont très différents de ceux obtenus lors d'une oxydation menant à la formation de  $SiO_2$  pur pour laquelle les vitesses d'oxydation des alliages SiGe et du silicium (100) sont égales dans le régime parabolique. Cette fois,

quand l'oxyde formé contient du  $\text{GeO}_2$ , les vitesses d'oxydation sont plus grandes que sur silicium pur. Elles sont d'ailleurs d'autant plus grandes qu'il y a plus de germanium dans l'alliage. Dans le régime parabolique, le facteur limitant est la diffusion de l'agent oxydant à travers l'oxyde formé. Une explication possible est donc que la présence de  $\text{GeO}_2$  dans cet oxyde augmente la vitesse de diffusion de l'agent oxydant. Malheureusement, les données expérimentales sont trop peu nombreuses pour expliquer précisément le rôle de  $\text{GeO}_2$  sur la diffusion de l'agent oxydant.

### **I.3.4 - QUALITE ELECTRONIQUE DES OXYDES FORMES**

#### **SUR SiGe**

##### **a) Cas du dioxyde de silicium**

F.K. LeGoues et al. (54) présentent les premiers résultats de mesures électriques faites sur des alliages SiGe oxydés thermiquement sous atmosphère humide. Ils sont comparés à ceux obtenus par oxydation de substrats de silicium (100). La première mesure effectuée par cette équipe est celle du champ de claquage de structure MOS (Metal Oxide Semiconductor),  $V_B$ , en polarisation positive et négative. Les résultats de  $V_B$  pour une polarisation négative (injection d'électrons dans l'électrode métallique) sont similaires pour les substrats de SiGe et ceux de Si (entre 8 et 9 MV/cm). Par contre, dans le cas d'une polarisation positive (injection de trous dans l'électrode métallique), les résultats sont moins bons sur les oxydes formés à partir de substrats de SiGe (9 MV/cm pour les oxydes formés sur Si contre 5 MV/cm pour les oxydes formés sur SiGe). Ceci indique que l'injection d'électrons à l'interface  $\text{SiO}_2$ /substrat est plus facile dans le cas du SiGe que dans le cas du silicium. LeGoues et al. ne donnent malheureusement pas d'explications aux résultats de leurs mesures. Une des causes possibles de ce résultat peut se trouver dans le fait que la bande interdite est plus étroite pour les alliages SiGe que pour le silicium. Ainsi, le nombre plus important de porteurs libres dans le SiGe pourrait entraîner une injection plus facile de ces porteurs à l'interface oxyde/substrat. LeGoues et al. présentent également dans leur publication les résultats des mesures de capacité en fonction de la tension appliquée à la structure MOS. De ces mesures, ils déduisent les densités de deux grands types de défauts présents à l'interface oxyde/semiconducteur (la densité de charges fixes et la densité de défauts d'interface). Après un recuit thermique sous atmosphère passivante de ces

structures MOS, ils trouvent une densité de charges fixes négatives et une densité de charges d'interface toutes deux importantes et dans la gamme des  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Une étude plus complète des caractéristiques électriques des oxydes formés sur SiGe a été entreprise par D.K. Nayak (62). Des mesures C(V) ont été entreprises sur des oxydes formés à partir de substrats de SiGe ayant différents taux de germanium (0.1 et 0.22) après un recuit thermique sous atmosphère passivante. Pour le substrat de SiGe contenant 10% de germanium, la charge fixe trouvée est de  $-7.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  pour une épaisseur d'oxyde de 85Å. Le signe de cette charge fixe est opposé à celui trouvé sur des oxydes formés sur Si pur avec bien sûr le même type de dopage. Pour l'échantillon contenant 22% de germanium, la densité de charges fixes est plus importante ( $3.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) et a un signe opposé à celle trouvée sur le SiGe contenant 10% de germanium. Pour les deux types d'échantillon, la densité de défauts d'interface est trouvée supérieure à  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . En comparaison, celle trouvée pour les interfaces SiO<sub>2</sub>/Si est de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Les auteurs expliquent que l'augmentation de la valeur absolue de la densité de charges fixes est liée à l'augmentation du taux de germanium présent dans le substrat. Malheureusement, aucune explication n'est donnée concernant le changement de signe. Nous pouvons également noter que la comparaison des mesures effectuées sur SiGe (10% Ge) et SiGe (22% Ge) n'a pas été faite pour les mêmes épaisseurs d'oxyde. Or, cette épaisseur semble jouer un rôle non négligeable sur la densité de charges d'interface dans le système SiO<sub>2</sub>/Si (76). A notre connaissance, ces deux publications sont les seules qui traitent des caractéristiques électriques de structures MOS SiO<sub>2</sub>/SiGe. Il est clair que l'ensemble des résultats est trop faible pour connaître avec précision la nature des différents défauts observés. Il serait intéressant d'étudier plus systématiquement les caractéristiques électriques en fonction du pourcentage de germanium présent dans l'alliage SiGe et de l'épaisseur d'oxyde formé. Cela pourrait permettre d'établir une corrélation entre ces densités de défauts et la quantité de germanium présent à l'interface SiGe/SiO<sub>2</sub>. Ainsi, il serait plus facile de comprendre les raisons de la présence de ces défauts. Nous serions donc en mesure de savoir si ces défauts sont « guérissables » ou non et sur quel paramètre de l'oxydation ou du traitement thermique il faut jouer pour rendre ces oxydes utilisables en microélectronique.

### b) Cas des oxydes mixtes

C. Caragianis et al. (77) ont étudié la formation d'oxydes mixtes par oxydation sèche à très haute pression (70 MPa) d'alliages SiGe contenant 10 et 15% de germanium. La caractérisation électrique a été effectuée par mesure C(V) après recuit thermique. Pour les oxydes mixtes formés à partir d'alliages SiGe comportant 10% de germanium, la charge fixe est positive et sa densité est de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Le signe de cette densité de défauts est le même que celui trouvé lors de l'oxydation de silicium pur. Dans la cas où l'alliage comporte 15% de germanium, la densité de charges fixes est négative et sa valeur est de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . En ce qui concerne le signe des charges fixes, il est intéressant de noter que ces résultats sont strictement opposés à ceux trouvés par D.K. Nayak (62). En effet, pour les faibles pourcentages de germanium, D.K. Nayak et al. trouvaient que le signe de cette charge était opposé à celui observé sur une structure MOS SiO<sub>2</sub>/Si. Les charges étaient de même nature dans le cas des plus grands pourcentages de germanium. Malheureusement, il semble difficile de généraliser ces résultats car, dans un cas comme dans l'autre, nous ne connaissons pas les épaisseurs des oxydes étudiés, ni la véritable nature de l'interface oxyde/semiconducteur. Néanmoins, C. Caragianis et al. donnent dans leur publication une tentative d'explication concernant le signe de la charge fixe observé. Dans le cas où le pourcentage de germanium est faible, ils trouvent des charges fixes ayant le même signe que dans le cas d'une structure MOS SiO<sub>2</sub>/Si. Ces charges fixes sont donc attribuées à des défauts tels que ceux identifiés dans la structure SiO<sub>2</sub>/Si. Ces types de défauts sont généralement attribués à des atomes de silicium proches de l'interface qui sont dans un état d'oxydation intermédiaire. Dans le cas d'oxydes mixtes, on peut également y ajouter les atomes de germanium n'ayant pas toutes les liaisons saturées par l'oxygène. Ceci peut s'expliquer par le fait que le dioxyde de germanium devient facilement déficient en oxygène (78). Dans le cas où le pourcentage de germanium est plus important, le signe des charges fixes est trouvé opposé à celui d'une structure MOS SiO<sub>2</sub>/Si. C. Caragianis et al. attribuent ce changement de signe à l'accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat. Bien que cela puisse être une explication probable, aucune preuve n'est avancée par cette équipe et la présence de germanium accumulé à l'interface n'a jamais été détectée dans le cas de formation d'oxydes mixtes. D'autres études concernant les caractéristiques électriques des oxydes mixtes ont été menées par P.W. Li (79) et M. Mukhopadhyay (80). Dans ces deux cas, l'obtention d'oxydes mixtes s'est faite à basse température à l'aide d'un plasma

d'oxygène à résonance cyclotron. Les résultats trouvés par P.W. Li et al. sur des alliages SiGe contenant 20% de germanium sont meilleurs que ceux obtenus en oxydation thermique. La densité de charges fixes est de  $-10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et la densité d'états d'interface est de  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . On peut remarquer que le signe de la densité de charges fixes est opposé à celui trouvé sur une structure MOS  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . D'après P.W. Li, les valeurs absolues de ces densités de charges sont sensiblement égales à celles obtenues sur du silicium pur. Ainsi, pour cette équipe, l'oxydation assistée par plasma des alliages SiGe semble permettre l'utilisation de ces alliages dans des technologies MOS. Les résultats obtenus par M. Mukhopadhyay et al. en utilisant la même technique d'oxydation donnent des résultats similaires pour les alliages SiGe (20% Ge). Ceci nous renforce encore dans l'idée que l'oxydation plasma est une bonne réponse aux problèmes posés par la formation d'oxydes sur SiGe. Néanmoins toutes les questions concernant la nature des défauts présents à l'interface oxyde/substrat n'ont à notre connaissance pas encore de réponse. En effet, en fonction du taux de germanium présent dans l'alliage, M. Mukhopdhyay et al. observent le même phénomène de changement de signe de la charge fixe que C. Caragianis sans en donner d'explication supplémentaire. De plus, le fait que l'oxydation plasma de SiGe mène à la formation d'oxydes mixtes n'est pas forcément une bonne chose, même si les caractéristiques électriques semblent bonnes. En effet, il a été montré que ces oxydes n'étaient pas d'une très grande stabilité (81,82,83,84). Ainsi, même si ses qualités électriques sont du même ordre de grandeur que celles des structures  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , son intégration dans la microélectronique semble compromise.

## I.4 - CONCLUSION

L'oxydation des alliages SiGe pose certains problèmes auxquels aucune réponse précise n'a pu être apportée. Le rôle du germanium sur le processus d'oxydation ainsi que la nature exacte de l'interface oxyde/substrat sont notamment des points qui n'ont été que partiellement décrits ou expliqués. De plus, il semble que les traitements thermiques associés au processus classique d'oxydation ne semblent pas adaptés aux films SiGe épitaxiés sur un substrat de silicium car ils peuvent engendrer certains défauts indésirables pour les applications microélectroniques. Ainsi, dans le cadre de notre travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'oxydation de ces alliages par un processus 'basse température' assisté par plasma. Très peu d'études utilisant ce processus d'oxydation sur les alliages SiGe ont été effectuées et de nombreuses questions fondamentales restent sans réponse.

Tout d'abord, quelle est la nature chimique de l'oxyde formé à ces basses températures ( $\leq 500^\circ\text{C}$ )? Est-ce du dioxyde de silicium sans présence de germanium oxydé ou un oxyde mixte formé de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{GeO}_2$ ? Nous nous efforcerons d'étudier ces aspects chimiques en fonction de la température d'oxydation et du pourcentage de germanium contenu dans l'alliage grâce à des techniques de spectroscopies électroniques.

Ensuite, dans le cas de la formation de dioxyde de silicium nous nous intéresserons particulièrement à la nature de l'interface. Nous tenterons de déterminer avec précision le profil de concentration en germanium dans cette région. Ceci pourra nous permettre de mieux comprendre les différences éventuelles de cinétique d'oxydation entre le silicium pur et les alliages SiGe, ainsi que le rôle exact du germanium dans le processus d'oxydation.

Enfin, nous comparerons les qualités électriques (densité de charges fixes d'oxyde et densité de charges piégées d'interface) des oxydes formés à partir d'alliages SiGe et de silicium pur. Nous nous efforcerons de relier les densités de défauts d'interface mesurées à la composition chimique de l'interface. Ceci pourrait permettre de déterminer la nature des défauts et de choisir une étape technologique adaptée permettant de réduire leurs densités.

**BIBLIOGRAPHIE**

- (1) J.R. LIGENZA, W.G. SPITZER  
J. Phys. Chem. Solids **14**, 131 (1960)
- (2) W.A. PLISKIN, R.P. GNALL  
J. Electrochem. Soc. **111**, 872 (1964)
- (3) P.J. JORGENSON  
J. Chem. Phys. **37**, 874 (1962)
- (4) K.N. KARUBE, K. YAMAMOTO, M. KAMIYAMA  
Jpn. J. Appl. Phys. **2**, 11 (1963)
- (5) E. ROSENER, A. STRABONI, S. RIGO, G. AMSEL  
Appl. Phys. Lett. **34**, 254 (1979)
- (6) R. PFEFFER, M. OHRING  
J. Appl. Phys. **52**, 777 (1981)
- (7) S. RIGO, F. ROCHET, B. AGIUS, A. STRABONI  
J. Electrochem. Soc. **129**, 867 (1982)
- (8) F. ROCHET, B. AGIUS, S. RIGO  
J. Electrochem. Soc. **131**, 914 (1984)
- (9) J.C. MIKKELSEN Jr.  
Appl. Phys. Lett. **45**, 1187 (1984)
- (10) A.G. REVESZ, H.A. SCHAEFFER  
J. Electrochem. Soc. **129**, 357 (1982)
- (11) N. CABRERA, N.F. MOTT  
Rep. Prog. Phys. **12**, 163 (1948)
- (12) D.N. MODLIN, W.A. TILLER  
J. Electrochem. Soc. **132**, 1659 (1985)
- (13) W.A. TILLER  
J. Electrochem. Soc. **127**, 619 (1980)
- (14) E.A. IRENE, D.W. DONG, R.J. ZETO  
J. Electrochem. Soc. **127**, 396 (1980)
- (15) A. FARGEIX, G. GHIBAUDO, G. KAMVINOS  
J. Appl. Phys. **54**, 2878 (1983)

(16) N.F. MOTT

*Passivity of Metals and Semiconductors*, Edité par M. Froment (Amsterdam: Elsevier), p. 1  
(1983)

(17) B.E. DEAL, A.S. GROVE

J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965)

(18) M.M. ATALLA, E. TANNENBAUM, E.J. SCHEIBER

Bell Syst. Tech. J. **38**, 749 (1959)

(19) B.E. DEAL

J. Electrochem. Soc. **110**, 527 (1963)

(20) D.J. McADAM, G.W. GEIL

J. Res. Natl. Bur. Stand. **28**, 593 (1942)

(21) M. BRODSKY, D. CUBICCIOTTI

J. Am. Chem. Soc. **73**, 3497 (1951)

(22) J.T. LAW

J. Phys. Chem. **61**, 1200 (1957)

(23) H.C. EVITTS, H.W. COOPER, S.S. FLASCHEN

J. Electrochem. Soc. **111**, 688 (1964)

(24) C.R. FULLER, F.T. STRIETER

Proceeding of the Electrochemical Soc. Meeting, Toronto, Canada, May 1964

(25) J. BARDEEN, W.H. BRATTAIN, W. SHOCKLEY

J. Chem. Phys. **14**, 714 (1946)

(26) H. EDAGAWA, Y. MORITA, S. MAEKAWA, Y. INUIISHI

Jpn. J. Appl. Phys. **2**, 765 (1963)

(27) N. NAGASIMA

Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 879 (1970)

(28) T.W. SIGMON, W.K. CHU, E. LUGUJJO, J.W. MAYER

Appl. Phys. Lett. **24**, 105 (1974)

(29) R. WILLIAMS, A.M. GOODMAN

Appl. Phys. Lett. **25**, 531 (1974)

(30) S.I. RAIDER, R. FLITSCH

J. Vac. Sci. Technol. **13**, 58 (1976)

(31) T.H. DiSTEFANO

J. Vac. Sci. Technol. **13**, 856 (1976)

- (32) J.S. JOHANESSEN, W.E. SPICER, Y.E. STRAUSSER  
J. Appl. Phys. **47**, 3028 (1976)
- (33) O.L. KRIVANEK, J.H. MAZUR  
Appl. Phys. Lett. **37**, 392 (1980)
- (34) M.M. HECHT, F.J. GRUNTHANNER, P. PIANETTA, L.I. JOHANSSON, I. LINDAU  
J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 584 (1984)
- (35) C.R. HELMS, Y.E. STRAUSSER, W.E. SPICER  
Appl. Phys. Lett. **33**, 767 (1978)
- (36) C.R. HELMS  
J. Vac. Sci. Technol. **16**, 608 (1979)
- (37) J.M. GIBSON, D.W. DONG  
J. Electrochem. Soc. **127**, 2722 (1980)
- (38) J.K. SRIVASTAVA, J.B. WAGNER Jr.  
Proceedings of the Electrochemical Soc. Meeting, Cincinnati, Ohio, May 1984
- (39) A.G. REVESZ, R.J. EVANS  
J. Phys. Solids **30**, 551 (1969)
- (40) E.A. IRENE  
J. Electrochem. Soc. **125**, 1708 (1978)
- (41) E.A. IRENE  
J. Appl. Phys. **54**, 5416 (1983)
- (42) B.E. DEAL, M. SKLAR, A.S. GROVE et E.H. SNOW  
J. Electrochem. Soc. **114**, 266 (1967)
- (43) Y.C. CHENG  
Prog. Surface Science **8**, 181 (1977)
- (44) B.E. DEAL  
J. Electrochem. Soc. **121**, 198C (1974)
- (45) J.R. DAVIS  
*Instabilities in MOS Devices*, New-York : Gordon and Breach Science Publishers (1981)
- (46) W.R. DAVES Jr., G.F. DERBENWICK et B.L. GREGORY  
IEEE J. Solid-State Circuits **SC-11**, 459 (1976)
- (47) A.S. GROVE, B.E. DEAL, E.H. SNOW, C.T. SAH  
Solid State Electronics **8**, 145 (1965)

- (48) K.H. ZAININGER, F.P. HEIMAN  
Solid State Tech. **13** (6), 46 (1970)
- (49) F.F. CHEN  
*Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, Vol. 1, Seconde édition, Plenum Press New York (1984)
- (50) B. CHAPMAN  
*Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, Edité par John Wiley & Sons (1980)
- (51) A. STRABONI, B. VUILLERMOZ, M. BERENGUER  
L'écho des RECHERCHES n°140, p.33 (1990)
- (52) D.A. CARL, D.W. HESS, M.A. LIEBERMAN, T.D. NGUYEN, R. GRONSKY  
J. Appl. Phys. **70**, 3301 (1991)
- (53) O.W. HOLLAND, C.W. WHITE, D. FATHY  
Appl. Phys. Lett. **51**, 520 (1987)
- (54) F.K. LEGOUES, R. ROSENBERG, T. NGUYEN, F. HIMPSEL, B.S. MEYERSON  
J. Appl. Phys. **65**, 1724 (1989)
- (55) D. FATHY, O.W. HOLLAND, C.W. WHITE  
Appl. Phys. Lett. **51**, 1337 (1987)
- (56) G. HETTICH, H. MEHRER, K. MAIER  
in *Defects and radiation Effects in Semiconductors 1978* edited by J.H. ALBANY p.500
- (57) F.K. LEGOUES, R. ROSENBERG, B.S. MEYERSON  
Appl. Phys. Lett. **54**, 644 (1989)
- (58) J. BLANC  
Appl. Phys. Lett. **35**, 424 (1978)
- (59) S.A. SCHAFER, S.A. LYON  
Appl. Phys. Lett. **47**, 154 (1985)
- (60) D. NAYAK, K. KAMJOO, J.C.S. WOO, J.S. PARK, K.L. WANG  
Appl. Phys. Lett. **56**, 66 (1990)
- (61) H.K. LIOU, P. MEI, U. GENNSER, E.S. YANG  
Appl. Phys. Lett. **59**, 1200 (1991)
- (62) D.K. NAYAK, K. KAMJOO, J.S. PARK, J.C.S. WOO, K.L. WANG  
Appl. Phys. Lett. **57**, 369 (1990)
- (63) A.R. SRIVATSA, S. SHARAN, O.W. HOLLAND, J. NARAYAN

- J. Appl. Phys. **65**, 4028 (1989)
- (64) S. MARGALIT, A. BAR-LEV, A.B. KUPER, H. AHARONI, A. NEUGROSCHER  
J. Cryst. Growth **17**, 288 (1972)
- (65) D.K. NAYAK, J.S. PARK, J.C.S. WOO, K.L. WANG, I.C. IVANOV  
J. Appl. Phys. **76**, 982 (1994)
- (66) S. HOFMANN  
Progress in Surface Science **36**, 35 (1991)
- (67) *Practical Surface Analysis* 2ème édition, vol.1, édité par D. BRIGGS, M.P. SEAH.  
(1990) Page 143
- (68) C. TETELIN, X. WALLART, J.P. NYS, L. VESCAN  
Surf. Int. Analysis. **23**, 363 (1995)
- (69) *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* édité par L.C. FELDMAN, J.W. MAYER (1986) Page 69
- (70) V. CRACIUN, I.W. BOYD, A.H. READER, W.J. KERSTEN, F.J.G. HAKKENS, P.H. OOSTING, D.E.W. VANDENHOUDT  
J. Appl. Phys. **75**, 1972 (1994)
- (71) J. EUGENE, F.K. LEGOUES, V.P. KESAN, S.S. IYER, F.M. D'HEURLE  
Appl. Phys. Lett. **59**, 78 (1991)
- (72) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70ème éd., édité par R.C. WEAST, D.R. LIDE, M.J. ASTLE, W.H. BEYER (1989)
- (73) W.S. LIU, E.W. LEE, M-A. NICOLET, V. ARBET-ENGELS, K.L. WANG, N.M. ABUHABDA, C.R. AITA  
J. Appl. Phys. **71**, 4015 (1992)
- (74) E.C. FREY, N. YU, B. PATNAIK, N.R. PARIKH, M.L. SWANSON, W.K. CHU  
J. Appl. Phys. **74**, 4750 (1993)
- (75) S.S. CHOI, M.Z. NUMAN, W.K. CHU, J.K. SRIVASTAVA, E.A. IRENE  
Appl. Phys. Lett. **50**, 688 (1987)
- (76) H. FUKUDA, M. YASUDA, T. IWABUCHI, S. KANEKO, T. UENO, I. OHDOMARI  
J. Appl. Phys. **72**, 1906 (1992)
- (77) C. CARAGIANIS, Y. SHIGESATO, D.C. PAINE  
J. Elec. Mat. **25**, 883 (1994)
- (78) P. BALK

J. Electrochem. Soc. 118 (3), 494 (1971)

(79) P.W. LI, E.S. YANG

Appl. Phys. Lett. 63, 2938 (1993)

(80) M. MUKHOPADHYAY, S.K. RAY, C.K. MAITI, D.K.NAYAK, Y. SHIRAKI

Appl. Phys. Lett. 65, 895 (1994)

(81) D.C. PAINE, C. CARAGIANIS, Y. SHIGESATO

Appl. Phys. Lett. 60, 2886 (1992)

(82) W.S. LIU, J.S. CHEN, M.-A. NICOLET, V. ARBET-ENGELS, K.L. WANG

J. Appl. Phys. 72, 4444 (1992)

(83) D.C. PAINE, C. CARAGIANIS, T.Y KIM, Y. SHIGESATO, T. ISHAHARA

Appl. Phys. Lett. 62, 2842 (1993)

(84) W.S. LIU, J.S. CHEN, M.-A. NICOLET, V. ARBET-ENGELS, K.L. WANG

Appl. Phys. Lett. 62, 3321 (1993)

**CHAPITRE II**

**TECHNIQUES D'ANALYSE**

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES D'ANALYSE

Dans ce chapitre, nous allons brièvement discuter des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Nous parlerons tout d'abord des paramètres essentiels de la source d'oxygène atomique à la base de notre technique d'oxydation basse température. L'analyse des oxydes ainsi produits est réalisée grâce à la combinaison de la spectroscopie Auger (analyse de surface) et du profilage ionique (obtention de profil de concentration). Nous discuterons alors des limitations de ce type d'analyse ainsi que des moyens à mettre en oeuvre afin d'obtenir, à partir des profils de concentration mesurés, les profils de concentration réels. Enfin, de manière à mesurer les principales caractéristiques électroniques des oxydes, nous présenterons les équations fondamentales des structures MOS. Ces équations permettront d'interpréter les mesures  $C(V)$  et  $G(V)$  haute fréquence et ainsi d'estimer les densités de défauts d'interface et de charges fixes.

#### II.1 - LA SOURCE PLASMA D'OXYGENE ATOMIQUE

Le premier chapitre a montré que la formation d'oxydes à partir de substrats de silicium ou d'alliages SiGe était possible par un processus d'oxydation thermique. Ce processus implique des températures de substrat allant de 800 à 1200°C. Cette température de substrat peut être réduite jusqu'à 700°C si la pression d'agent oxydant est considérablement augmentée (jusqu'à plusieurs centaines de fois la pression atmosphérique). De telles températures sont difficilement utilisables pour des couches d'alliage SiGe épitaxiées sur des substrats de silicium. En effet, elles peuvent engendrer une relaxation de ces couches soit par création de dislocations soit par diffusion du germanium à l'interface SiGe/Si. Dans les deux cas, l'hétérojonction SiGe/Si se trouve détériorée et les caractéristiques électriques attendues peuvent être sévèrement modifiées. Néanmoins, il est possible de diminuer la température de formation des oxydes sans pour autant que leur

temps de formation devienne trop important. L'idée est d'utiliser un gaz d'agents oxydants dans un état de déséquilibre thermodynamique. La technique la plus couramment utilisée afin de créer ce type de gaz est la formation d'un plasma. En effet, le fait d'utiliser un plasma permet d'augmenter la densité d'espèces réactives par rapport à un gaz de même nature en équilibre thermodynamique. Il semble donc que l'oxydation assistée par plasma soit une bonne manière de contourner le problème des hautes températures liées au processus d'oxydation thermique classique. Dans cette étude, nous nous sommes donc intéressés à ce type d'oxydation appliqué aux alliages SiGe.

Il existe 3 grands types de plasma différents par leur source d'excitation : les plasmas « micro-onde » dont le générateur de puissance fonctionne à une fréquence de 2,45 GHz, les plasmas « Radio-fréquence » dont la source de puissance fonctionne à 13,56 MHz et enfin, les plasmas « continus » dont la source de puissance est un générateur de tension continue. Les principales différences entre ces plasmas sont leurs pressions d'utilisation ainsi que leurs taux d'ionisation c'est-à-dire le rapport entre le nombre de particules neutres et le nombre de particules ionisées.

Dans le cadre de nos études sur l'oxydation de SiGe, notre volonté est de pouvoir caractériser les toutes premières étapes de l'oxydation des alliages SiGe. Il est donc important de supprimer la couche d'oxyde natif se formant instantanément à la surface de tout semiconducteur exposé à la pression atmosphérique. Ainsi, le nettoyage et la caractérisation de la surface des alliages, l'oxydation et l'analyse des oxydes formés doivent se faire dans un environnement expérimental ultra-vide. Aussi, notre choix d'une source plasma devait tenir compte de cette contrainte et pouvoir s'adapter sur un ensemble expérimental existant. Ce système est constitué de trois enceintes « ultra-vide » (pression inférieure à  $10^{-9}$  Torr). La première est un sas d'introduction permettant une entrée rapide des échantillons à analyser. Ce sas est connecté à une chambre d'analyse dans laquelle il est possible d'effectuer de la spectroscopie d'électrons Auger, de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons ainsi que de la diffraction d'électrons lents. Cette chambre est elle-même connectée à une enceinte ultra-vide appelée chambre de préparation.

### II.1.1 - CRITERES DE CHOIX DE LA CELLULE PLASMA

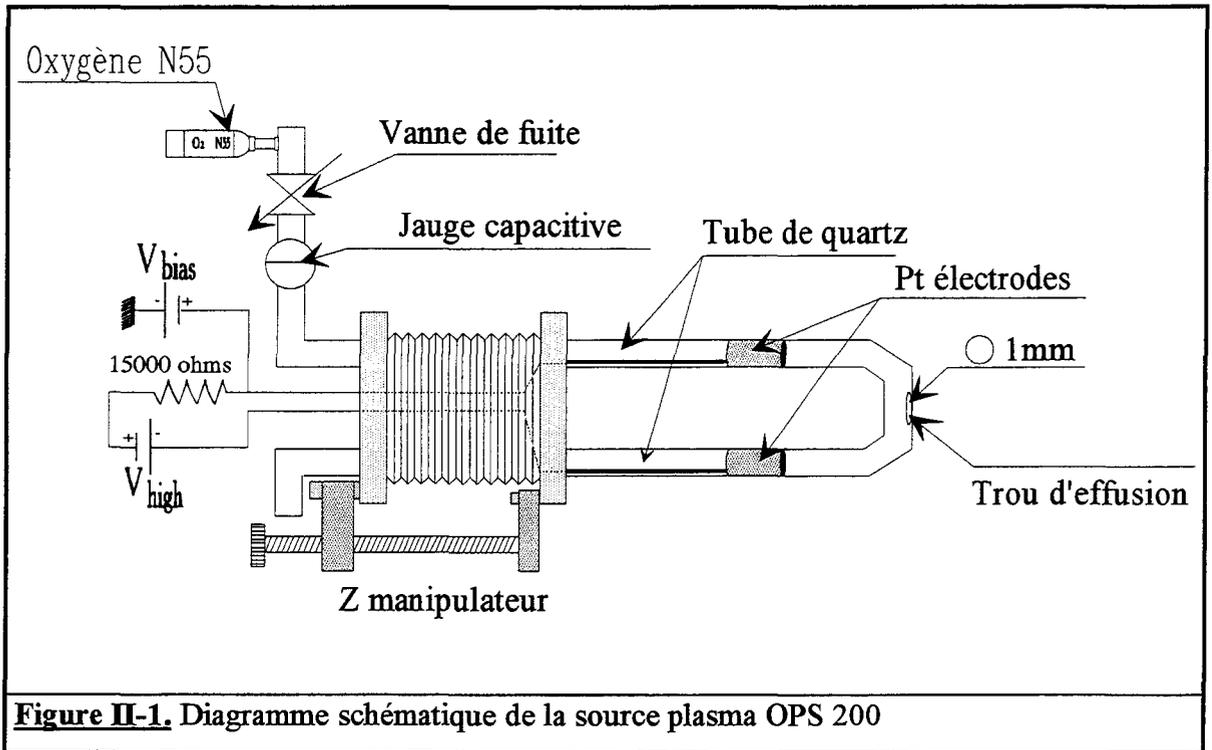
Dans le cadre d'une étude concernant la formation de composés supraconducteurs à base d'oxydes de cuivre, plusieurs universités et laboratoires de recherche ont collaboré avec la société ISA RIBER afin de développer une cellule à plasma d'oxygène. Cette cellule à présent commercialisée a particulièrement retenu notre attention. En effet, elle possède les caractéristiques suivantes :

- production d'un pourcentage élevé d'espèces réactives
- facilité de mise en oeuvre
- compatibilité de la géométrie de cette source avec l'environnement ultra-vide

La figure II-1 représente la cellule à plasma OPS. Une décharge luminescente d'une longueur d'environ 10 cm s'établit en appliquant une différence de potentiel continue entre deux électrodes de platine. Le platine a été choisi pour sa bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion. Ces électrodes sont fixées à l'intérieur d'un tube de quartz recourbé sur lui-même dont le diamètre intérieur est de 10 mm. Ce tube de quartz est soudé à une bride métallique permettant son introduction à l'intérieur d'une enceinte ultra-vide. La distance entre l'électrode de masse et cette bride est suffisamment grande pour s'affranchir des problèmes d'amorçage avec le bâti. Le plasma est stabilisé par une résistance de charge de 15k $\Omega$  placée entre l'alimentation haute tension et une des électrodes. Le plasma d'oxygène créé est extrait de la cellule par un trou d'effusion dont le diamètre est d'environ 1 mm. Ce trou d'effusion a une forme conique afin d'éviter les recombinaisons sur les parois des espèces créées dans le plasma. En fonctionnement, la pression à l'intérieur de la cellule peut-être comprise entre  $10^{-2}$  et 5 Torr. Compte tenu du diamètre du trou d'effusion ainsi que des caractéristiques du système de pompage, la pression globale à l'intérieur de l'enceinte ultra-vide ne dépasse pas  $10^{-4}$  Torr. Une contre électrode placée en série avec l'alimentation haute tension, nous permet de choisir le potentiel en un point donné dans le plasma. En particulier, nous pouvons choisir le potentiel de la partie du plasma située en face du trou d'effusion. Ainsi, nous pouvons choisir le signe des espèces chargées réagissant avec un substrat placé dans l'enceinte ultra-vide, face à ce trou. Nous pouvons donc faire le choix parmi trois grands types de réaction :

- une réaction avec les espèces positives du plasma : c'est la cathodisation
- une réaction avec les espèces négatives : on parle alors d'anodisation

- une réaction avec les espèces neutres : c'est l'oxydation atomique.



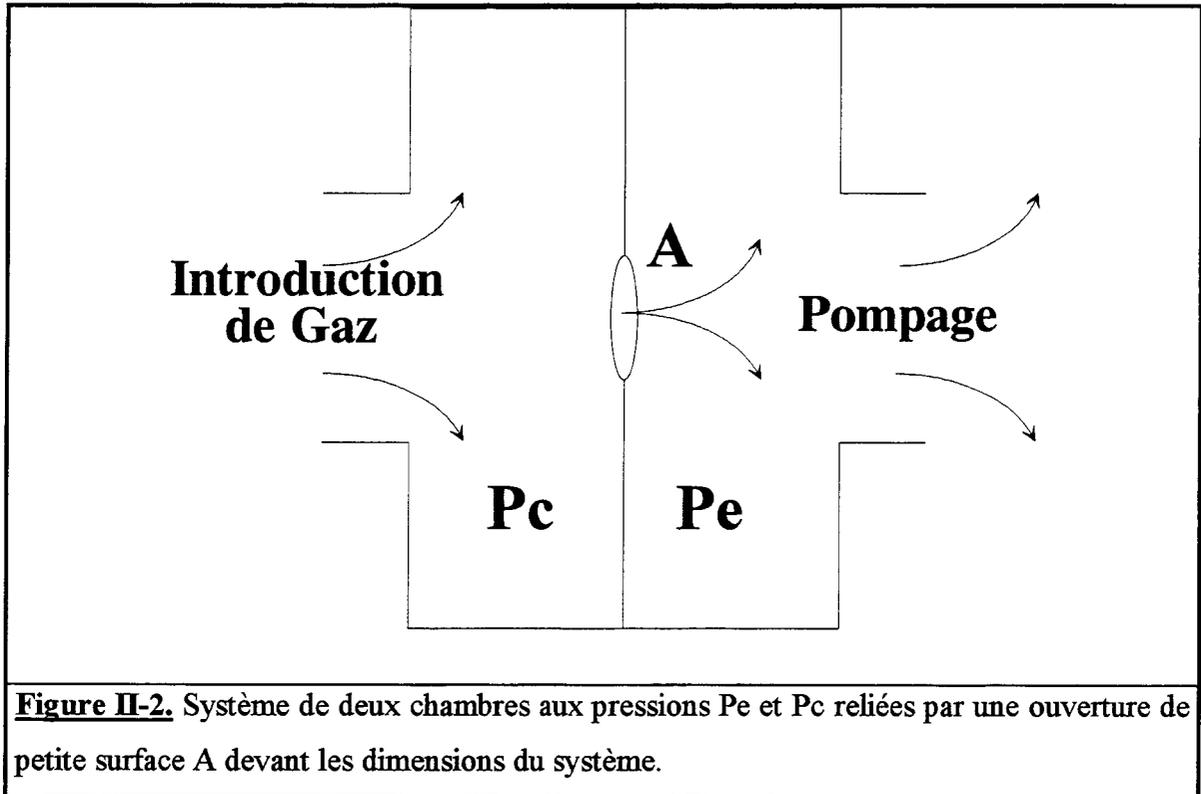
### II.1.2 - PARAMETRES D'UTILISATION DE LA CELLULE OPS

Nous avons caractérisé la cellule à plasma d'oxygène en fonction des paramètres nécessaires lors d'une oxydation des alliages SiGe et en particulier :

- la densité de particules effusant de la cellule et réagissant avec le substrat.
- la discrimination possible des espèces d'oxygène produites (espèces positives, négatives ou neutres)

Un des paramètres les plus importants dans le fonctionnement de la cellule OPS est la densité de particules effusant du trou percé dans le tube de quartz au niveau de la colonne positive. Pour cela, nous allons nous placer dans le cas d'un écoulement à basse pression (écoulement moléculaire). Nous considérons une pression  $P_c$  à l'intérieur de la cellule. L'enceinte ultra-vide est à une pression  $P_e$  et est reliée à la cellule par un trou d'effusion de surface  $A$ . Cet ensemble est représenté schématiquement sur la figure II-2. Nous pourrions considérer que pendant une expérience, un système d'introduction de gaz relié à la cellule maintient la pression  $P_c$  constante. De même, un système de pompage connecté à l'enceinte

maintient la pression  $P_e$  constante. Ainsi, nous avons à faire à un équilibre dynamique dont les paramètres sont  $P_e$ ,  $P_c$  et  $A$ .



La théorie cinétique des gaz indique que pour une ouverture de surface  $A$  petite devant les dimensions de l'enceinte et devant le libre parcours moyen des particules, le nombre de molécules de gaz provenant de la cellule et traversant l'ouverture  $A$  par unité de temps est :

$$Q_1 = \frac{1}{4} \frac{P_c}{k T} \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} A \text{ molécules.s}^{-1} \quad \text{Eq. II-1}$$

avec :

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  la constante de Boltzmann,

$T$  la température du gaz en degré Kelvin,

$m$  la masse d'une particule de gaz en kg,

$P_c$  la pression de la cellule en Pa.

Nous pouvons de même calculer la quantité de gaz qui passe de l'enceinte vers la cellule :

$$Q_2 = \frac{1}{4} \frac{P_e}{k T} \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} A \text{ molécules.s}^{-1} \quad \text{Eq. II-}$$

Ainsi, la quantité de particules passant de la cellule vers l'enceinte, par unité de temps, est  $Q = Q_1 - Q_2$  et dans le cas où la pression dans l'enceinte est beaucoup plus faible que la pression dans la cellule,

$$Q = Q_1 - Q_2 \approx \left( \frac{P_c}{k T} \right) \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m}} A \text{ molécules . s}^{-1} \quad \text{Eq. II-}$$

Si la mesure de la pression  $P_c$  régnant dans la cellule OPS ne semble pas être difficile, il apparaît d'après la dernière équation que la mesure de la surface et donc du diamètre du trou d'effusion est indispensable si l'on veut déterminer le flux de particules. Pour cette mesure, nous disposons de trois méthodes différentes que nous allons détailler à présent.

#### a) Mesure directe du diamètre du trou

Cette méthode consiste à introduire dans le trou d'effusion de la cellule différents fils de cuivre de diamètre bien défini. Bien que très rapide, cette méthode ne donne qu'une approximation de la taille du trou. Nous trouvons ainsi que ce trou a un diamètre compris entre 0,9 mm et 1,1 mm.

#### b) Mesure de la diminution de pression dans la cellule

Cette expérience consiste à regarder la diminution de la pression à l'intérieur de la cellule après avoir coupé l'alimentation en gaz. Le gaz (oxygène moléculaire) effuse par le trou de la cellule vers l'enceinte. La pression de l'enceinte est maintenue à une valeur très faible par rapport à la pression de la cellule par un système de pompage turbomoléculaire. Si on considère que nous sommes en régime d'écoulement moléculaire, la pression diminue de façon exponentielle avec le temps (figure II-3) selon la loi :

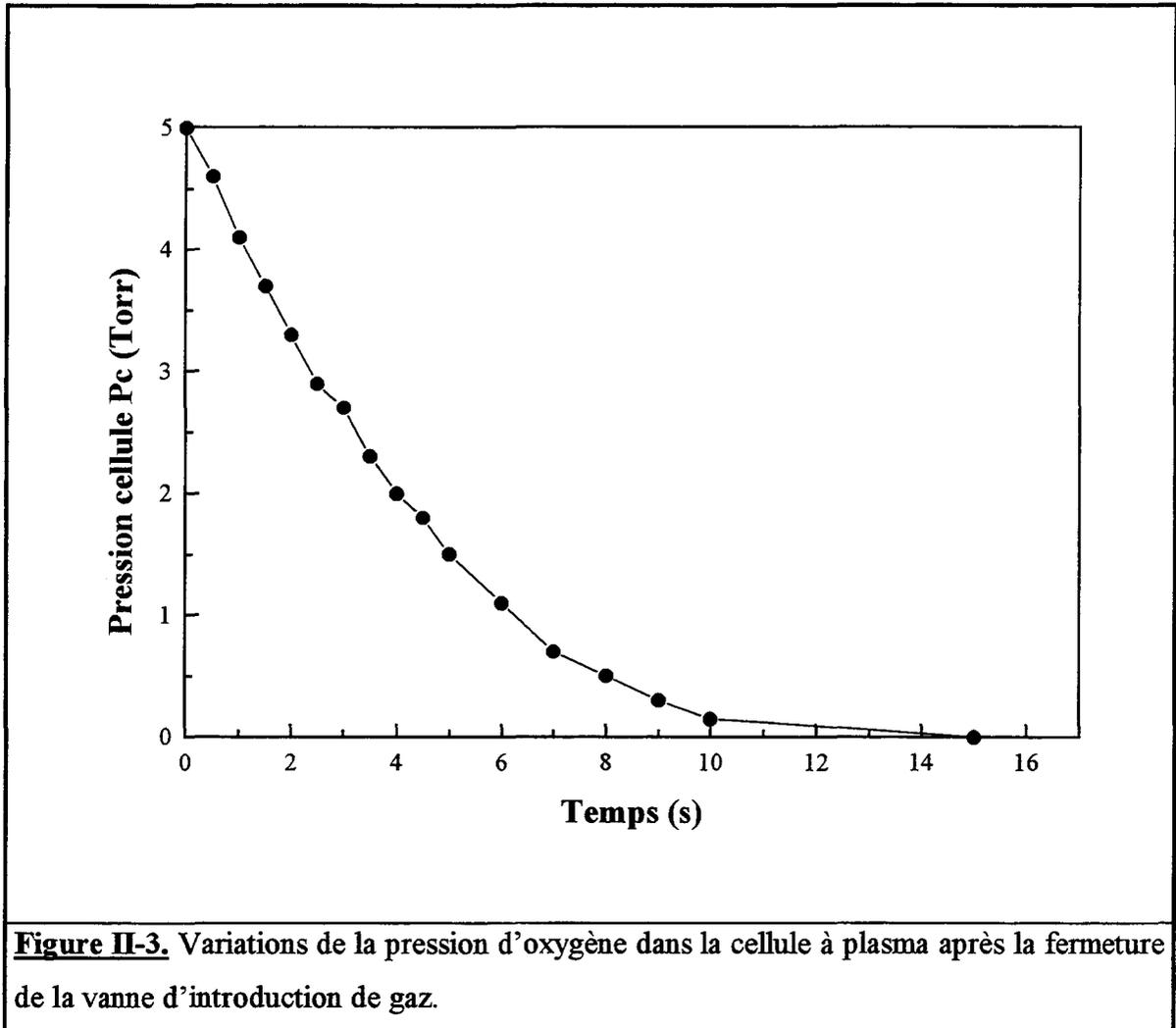
$$P = P_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

Eq. II-4

où P est la pression lue de la cellule (grâce à une jauge capacitive) en Torr,

P<sub>0</sub> est la pression initialement appliquée et

τ est la constante de temps du système.



Le diamètre du trou d'effusion peut être évalué en supposant que ce système est équivalent à un circuit électrique RC. En effet, une analogie peut-être faite entre un ensemble sous vide et un circuit électrique où C est la capacité de la cellule (volume en cm<sup>3</sup>) et G la conductance d'une canalisation qui équivaut au rapport du flux gazeux sur la chute de pression (en cm<sup>3</sup> · s<sup>-1</sup>). Ainsi,

$\tau = \frac{C}{G}$  et G est donné par les équations de la cinétique des gaz par :

$G = \frac{1}{4} v_g A$  avec :  $\tau$ , le temps de vidage à 63 %, C, le volume de la cellule, G, la conductance du trou,  $v_g$ , la vitesse du gaz utilisé ( $v_g = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}}$ ), T, la température du gaz, m, la masse du gaz et A, l'aire de l'orifice.

Ainsi, d'après une mesure du temps de vidage à 63% et une estimation du volume de la cellule, il est possible de déterminer le diamètre du trou d'effusion grâce à la formule :

$$\left(\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{C}{\tau} 4 \sqrt{\frac{\pi m}{8 k T}} \frac{1}{\pi} \quad \text{Eq. II-}$$

En utilisant les mesures représentées sur la figure II-3, nous pouvons connaître la valeur de  $\tau$  qui est de 4,5 secondes. Le volume de la cellule est estimé à 250 cm<sup>3</sup> et la vitesse de l'oxygène moléculaire à température ambiante est de 44500 cm s<sup>-1</sup>. Ainsi, le diamètre du trou estimé par cette méthode est 0,8 mm. Il est à noter que pour arriver à calculer ce diamètre, nous avons dû estimer le volume de la cellule. Cette estimation a été faite grâce à des travaux similaires effectués sur une cellule du même type par P. Luzeau (1). La valeur du diamètre du trou déterminé par cette méthode est donc à prendre avec précaution car nous ne connaissons pas avec certitude le volume de la cellule. De plus, l'hypothèse d'un écoulement moléculaire des particules de la cellule vers l'enceinte n'est pas véritablement vérifiée dans le cas de cette expérience. En effet, afin de mesurer des écarts de pression significatifs pendant le vidage de la cellule, nous sommes partis d'une pression  $P_0$  de 5 Torr. Or, à cette pression, le libre parcours moyen d'une particule de gaz est, d'après la théorie cinétique des gaz, de 0,02 mm. Cette valeur est bien entendu plus faible que le rayon du trou d'effusion et nous nous trouvons dans une région où le flux est dit de « Knudsen » (transition entre un flux visqueux et un flux moléculaire). Néanmoins, à une pression de travail pour laquelle le rapport du diamètre du trou sur le libre parcours moyen est inférieur à 20, les calculs menés par N.F. Ramsey (2) montrent que l'erreur induite par le calcul théorique supposant un flux moléculaire est inférieure à un facteur 2.

### c) Mesure du diamètre du trou par la vitesse de pompage

La quantité de gaz sortant de la cellule par unité de temps peut-être calculé à partir d'une approximation simple. Si  $V_p$  est la vitesse de pompage de l'enceinte et  $P_e$  la pression

de cette enceinte, alors, la quantité de gaz sortant de la cellule par unité de temps est égal à la vitesse de pompage multipliée par le nombre de molécules par mètre cube à la pression standard, c'est-à-dire :

$$Q = \frac{P_e}{k T} V_p \quad \text{Eq. II-6}$$

avec  $Q$ , en molécules par seconde,  $P_e$ , la pression de l'enceinte en Pa et  $V_p$ , la vitesse de pompage de l'enceinte en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Or, nous avons vu que d'après la théorie cinétique des gaz, le nombre de molécules sortant de la cellule par unité de temps est donné par :

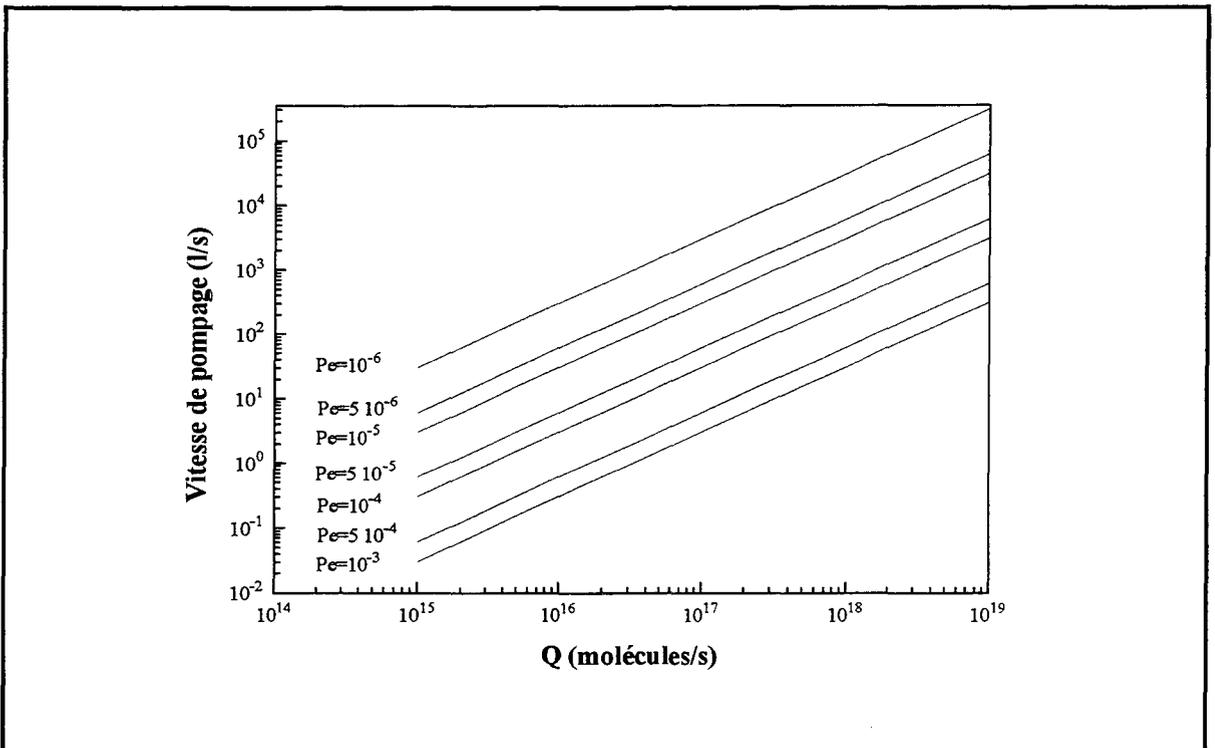
$$Q = \frac{1}{4} \frac{P_c}{k T} v_g A \quad \text{Eq. II-7}$$

où  $P_c$  est la pression de la cellule en Pa,  $v_g$  est la vitesse du gaz en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $A$  est l'aire du trou d'effusion.

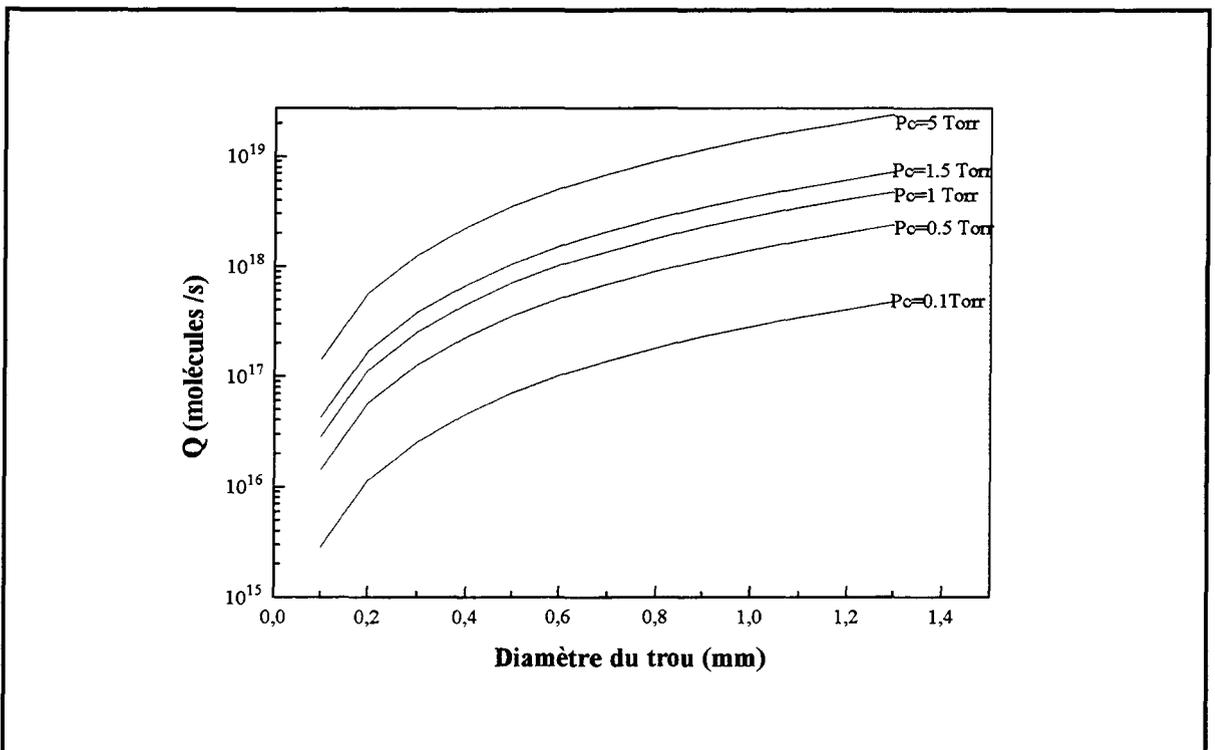
Les figures II-4 et II-5 représentent graphiquement ces deux dernières équations. Des relevés de couple de pression ( $P_e$ ,  $P_c$ ) ont été effectués et ont permis d'estimer le diamètre du trou à 1,05 mm.

#### d) Conclusion

En définitive, les trois méthodes précédentes semblent donner des résultats similaires. Ainsi, nous pouvons déduire que le diamètre du trou d'effusion de la cellule OPS est très proche de 1 mm. A partir de là, un couple de pressions de travail ( $P_e$ ,  $P_c$ ) a été fixé. Ce couple a été choisi de manière à trouver un compromis entre la pression de l'enceinte qui



**Figure II-4.** Relation entre la vitesse de pompage de l'enceinte en l/s et la quantité, Q, de molécules effusant du trou par unité de temps pour différentes valeurs de la pression d'enceinte en Torr.



**Figure II-5.** Variation de la quantité de molécules, Q, effusant du trou par unité de temps en fonction du diamètre du trou pour différentes valeurs de pression de cellule.

doit rester compatible avec un système ultra-vide et la quantité de particules effusant de la cellule par unité de temps qui doit être suffisante afin de permettre l'oxydation du silicium et des alliages SiGe. Le couple de pressions choisi est le suivant :

$$P_e = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar et } P_c = 0,85 \text{ Torr.}$$

Ce couple, compte tenu de la vitesse de pompage de l'enceinte nous donne une quantité de particules sortant de la cellule égal à  $2,2 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$ .

Il est bien entendu que la valeur du flux sortant de la cellule est un paramètre important lors d'une utilisation de la source OPS. Il existe néanmoins, un autre paramètre tout aussi important, c'est la répartition spatiale des atomes effusant du trou. L'étude des faisceaux moléculaires menée par N.F. Ramsey (2) utilise des arguments simples de la théorie cinétique des gaz pour déterminer le nombre d'atomes de vitesse  $\bar{V}$  effusant par unité de temps à travers une surface A, sous incidence  $\theta$ , à l'intérieur d'un angle solide  $d\omega$  (figure II-6). Ce calcul a été repris par D. Pagnon (3) et appliqué à la source d'atomes OPS. La quantité de particules élémentaire par unité de temps est donné par la relation :

$$dQ = [O]_{\text{source}} \bar{V} \bar{A} \frac{d\omega}{4\pi} \quad \text{Eq. II-8}$$

et comme  $d\omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ , on a :

$$dQ = [O]_{\text{source}} \frac{VA}{2} \sin\theta \cos\theta d\theta \quad \text{Eq. II-9}$$

avec,  $[O]_{\text{source}}$  la densité de particules s'échappant de la cellule.

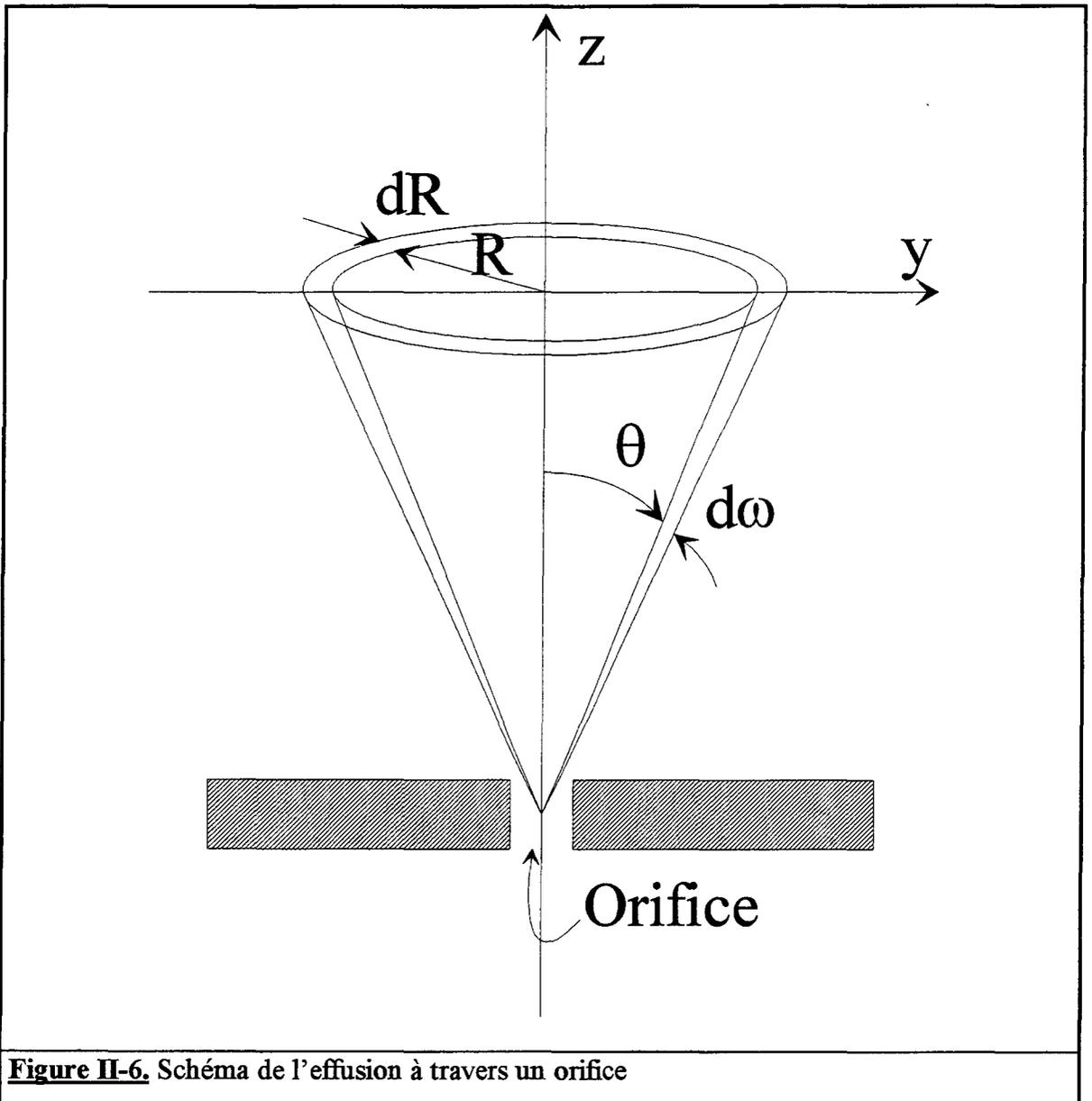
Le nombre total d'atomes émergents de la source par unité de temps nous redonne bien :

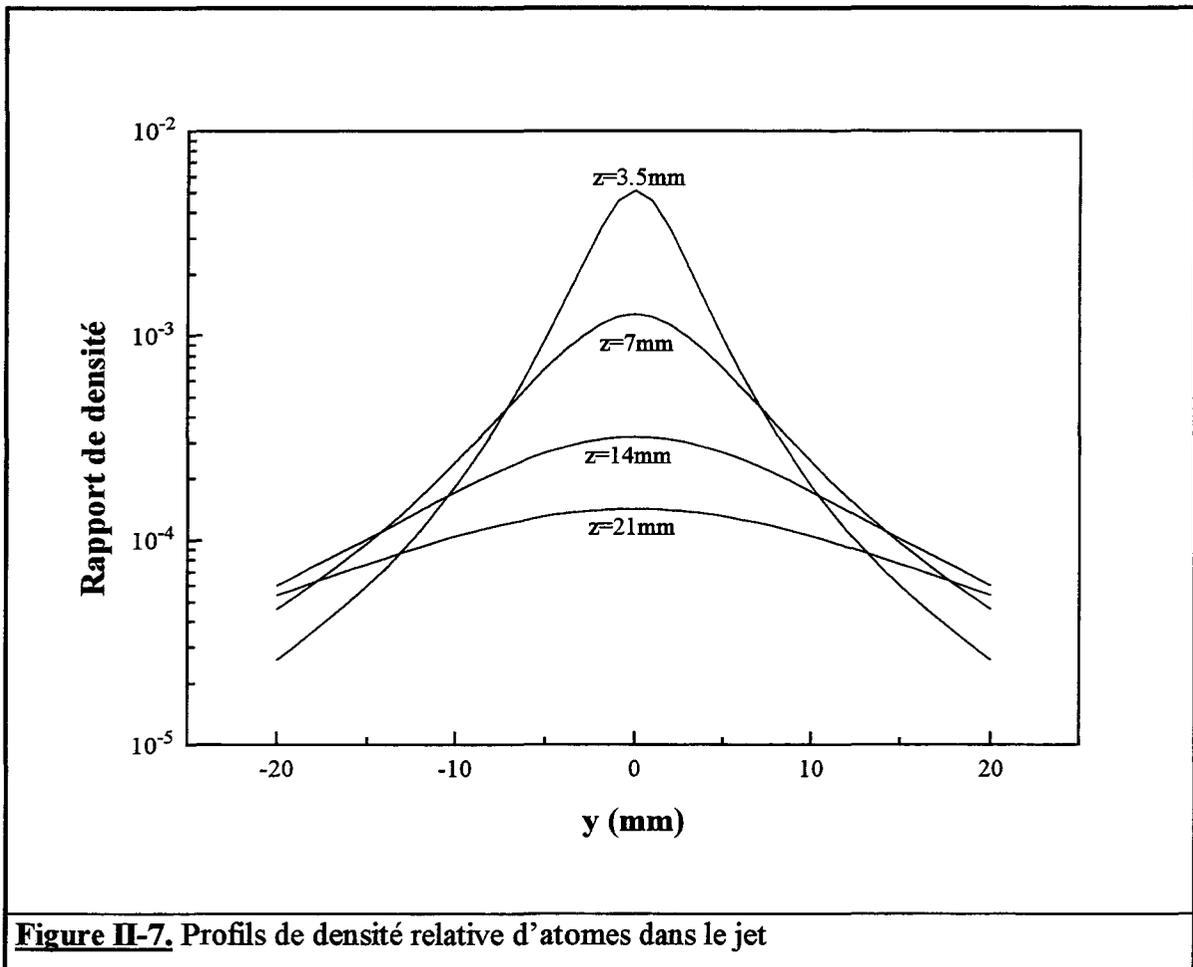
$$Q = \int_0^{\frac{\pi}{2}} [O]_{\text{source}} \frac{VA}{2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{1}{4} [O]_{\text{source}} VA \quad \text{Eq. II-10}$$

Nous trouvons donc que la densité d'atomes,  $n = [O]_{\text{jet}}(z, \theta)$ , en un point du jet effusif situé à une hauteur  $z$  et une distance  $R = z \tan\theta$  de l'axe de l'orifice est :

$$[O]_{\text{jet}}(z, \theta) = \frac{[O]_{\text{source}} A}{4 \pi} \frac{\cos^3 \theta}{z^2} \quad \text{Eq. II-1}$$

La figure II-7 représente les profils de densité relative d'atomes dans le jet pour différentes valeurs de  $z$  et de  $R$ .





### II.1.3 - FONCTIONNEMENT DE LA SOURCE OPS

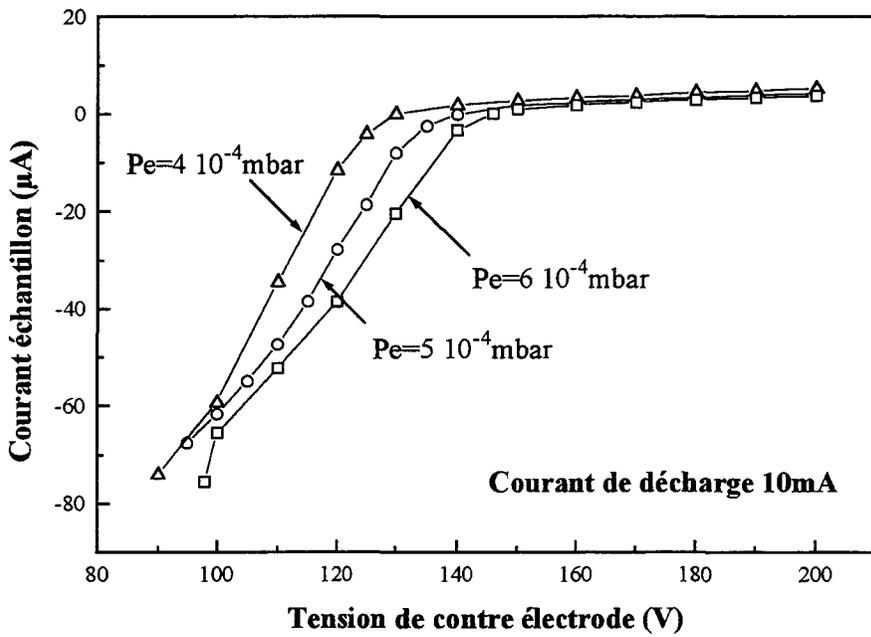
Dans cette partie, nous allons discuter du fonctionnement de la source plasma OPS. Le but est de déterminer les paramètres électriques de cette source et plus particulièrement l'effet de la tension de contre-électrode sur le signe des particules sortant par le trou d'effusion. Pour ce faire, un échantillon métallique a été placé face à la source plasma en fonctionnement. La surface de cet échantillon ainsi que la distance le séparant du trou d'effusion ont été choisis de manière à ce qu'il intercepte la totalité des particules effusant. Un picoampèremètre pouvant mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  Ampère a été connecté entre l'échantillon et la masse. Pour différentes configurations de fonctionnement, les grandeurs suivantes ont pu être mesurées :

- $P_e$  (pression dans l'enceinte),
- $P_c$  (pression dans la cellule),
- $I$  (courant de décharge dans le plasma),

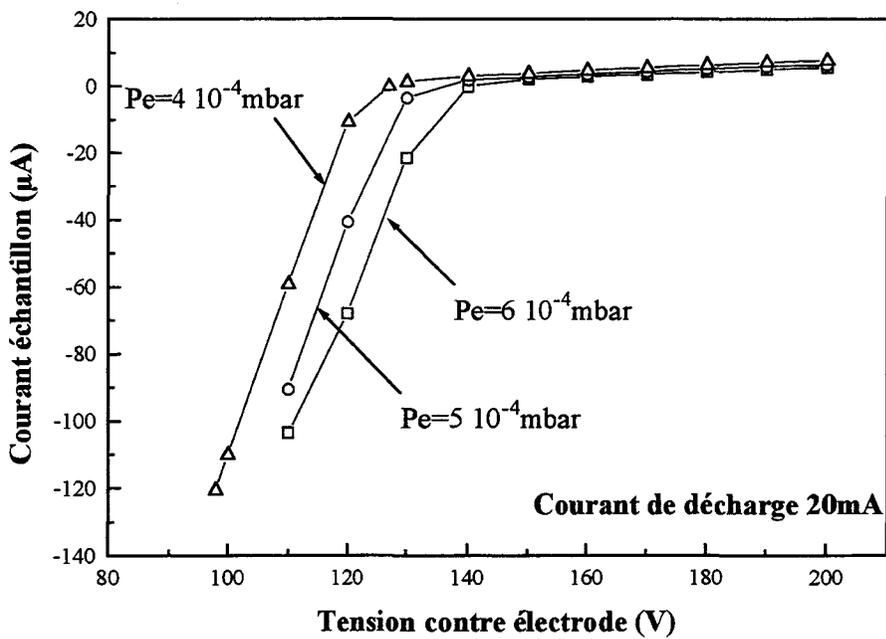
- V (différence de tension appliquée au système) et
- I<sub>e</sub> (courant collecté par l'échantillon métallique).

La figure II-8 représente le courant mesuré par le picoampèremètre en fonction de la tension de contre électrode appliquée au plasma. Nous pouvons remarquer que dans le cas des tensions de contre-électrode élevées, le courant mesuré est globalement positif et sa valeur tend vers une valeur de saturation. Cette valeur est d'autant plus importante que le courant de décharge dans le plasma est important ou que la pression dans la cellule est faible. Nous pouvons donc en déduire que le degré de dissociation dans ce plasma est proportionnel au courant de décharge mais inversement proportionnel à la pression de la cellule. Ceci confirme les résultats présentés par P. Luzeau (1). Dans le cas où la tension de contre-électrode diminue, le courant mesuré sur l'échantillon métallique devient de plus en plus négatif. Dans ce cas, la sonde collecte des électrons et/ou des ions négatifs. Nous pouvons néanmoins affirmer qu'il s'agit principalement d'électrons car le rapport des vitesses électrons/ions est proportionnel à l'inverse du rapport des masses ( $\sim 10^3$ ). La limite vers laquelle le courant négatif devrait tendre est bien entendu la valeur du courant de décharge à travers le plasma. Cette limite est atteinte pour une tension de contre-électrode nulle. Dans ce cas, une électrode de la source est portée au potentiel V. L'autre électrode est à la masse tout comme l'échantillon. Ainsi, le plasma peut aussi bien se former à l'intérieur de la source entre les deux électrodes, qu'à l'extérieur de la source, entre l'électrode portée au potentiel V et l'échantillon lui-même. Nous avons observé que dans notre configuration, c'est ce dernier cas qui se produit.

La figure II-9 représente la tension de contre-électrode qu'il faut appliquer au plasma afin de mesurer un courant sur l'échantillon métallique globalement nul en fonction de la pression mesurée dans l'enceinte ultra-vide. Dans ces conditions, nous pouvons discriminer les espèces neutres par rapport aux ions et aux électrons provenant du plasma. Ces espèces neutres sont majoritairement des molécules d'oxygène (O<sub>2</sub>) et des atomes d'oxygène (O). Des travaux réalisés par P. Luzeau (1) et D. Pagnon (3) montrent que le rapport des densités d'oxygène atomique et moléculaire est d'environ 10%. Ce rapport varie très faiblement avec le courant de décharge dans le plasma ainsi qu'avec la pression dans la cellule OPS dans les gammes de courants et de pressions étudiées.

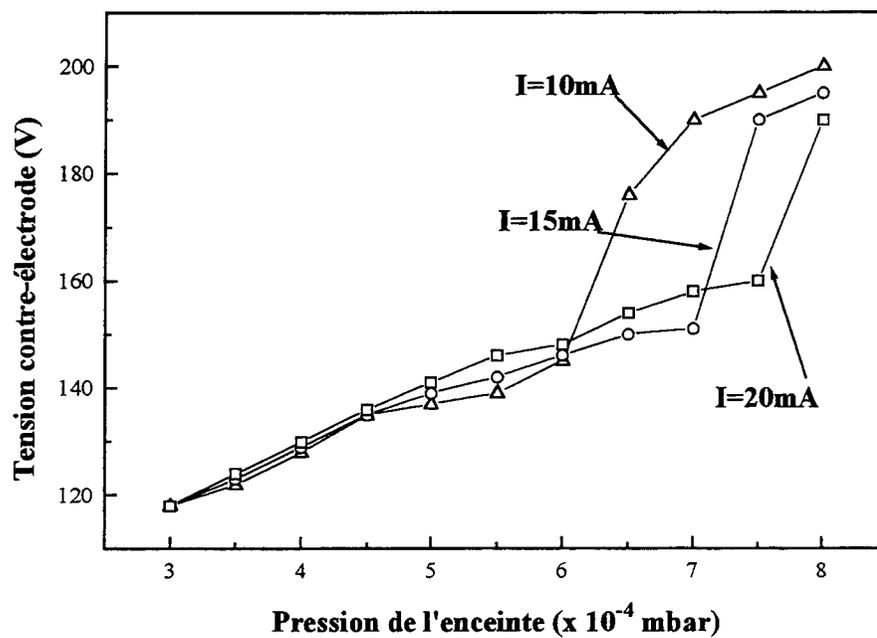


a)



b)

**Figure II-8.** Rapport entre courant d'échantillon et tension de contre-électrode pour différentes pressions de fonctionnement. a) courant de décharge 10mA, b) courant de décharge 20mA



**Figure II-9.** Variation de la tension de contre-électrode pour un courant effusif nul en fonction de la pression de l'enceinte.

#### II.1.4 - CONCLUSION

La cellule OPS permet de fabriquer un plasma d'oxygène. Cette cellule peut-être facilement adaptée à un ensemble expérimental ultra-vide. Le trou d'effusion percé à travers le tube de quartz de cette source nous permet d'obtenir un jet de particules issues de ce plasma. Certaines de ces particules, beaucoup plus réactives que l'oxygène moléculaire nous sont indispensables afin d'envisager une oxydation du silicium et des alliages SiGe à des températures beaucoup plus basses que celles utilisées dans le cas d'une oxydation thermique. La caractérisation des paramètres d'utilisation reliée à la théorie des décharges dans une colonne positive permet d'estimer le rapport  $\frac{[O]}{[O_2]} \approx 10\%$ . Une contre-électrode est utilisée afin de sélectionner le signe global des espèces sortant du plasma (particules neutres, négatives ou positives). Le flux sortant peut-être modulé par un système de régulation de pression à l'entrée de la cellule (vanne de fuite). L'extension de l'utilisation de

cette cellule en formant le plasma directement entre une électrode et l'échantillon est possible et a été appliquée à l'oxydation du silicium et des alliages SiGe.

## II.2 - PROFILAGES IONIQUES EN SPECTROSCOPIE AUGER

### II.2.1 - LA SPECTROSCOPIE AUGER

Dans notre travail, l'analyse chimique des oxydes formés grâce à la source plasma OPS a été effectuée principalement à l'aide de la spectroscopie Auger. Cette spectroscopie met en jeu trois niveaux d'énergie électronique d'un atome. Nous pouvons noter ces niveaux A, B et C. En communiquant de l'énergie à cet atome, soit par collision avec un électron, soit grâce à un photon X, on peut arracher un électron du niveau de coeur A de cet atome. Cet atome ainsi excité peut se relaxer par effet Auger. Ainsi, un électron d'une couche supérieure B va prendre la place laissée vacante par l'ionisation de la couche A. L'énergie gagnée par cette relaxation va être cédée à un troisième électron sur une couche C. Cet électron sera émis par l'atome, c'est l'électron Auger. Dans le cas de la spectroscopie Auger utilisée sur des solides, les niveaux B et C peuvent être des niveaux de valence et l'énergie cinétique de l'électron Auger peut s'écrire :

$$E_{\text{cin}}(\text{ABC}) = E_1^f(\text{A}) - E_1^f(\text{B}) - E_1^f(\text{C}) - U_{\text{eff}} \quad \text{Eq. II-12}$$

où  $E_1^f$  représente l'énergie de liaison d'un niveau A, B ou C par rapport au niveau de Fermi du solide et  $U_{\text{eff}}$  représente l'interaction coulombienne entre les deux états vacants laissés par l'émission de l'électron Auger. L'énergie de l'électron Auger ne dépend donc que des niveaux d'énergie électronique dans un atome du solide analysé. C'est donc une signature de l'élément. Dans le cas où le solide n'est pas composé d'un seul constituant, des liaisons chimiques peuvent se former entre les éléments du solide. Ainsi, il y a réarrangement des orbitales électroniques et le signal Auger s'en trouve modifié aussi bien par des décalages d'énergie que par des changements dans la forme des pics enregistrés dans le cas où les niveaux de valences sont mis en jeu.

La spectroscopie Auger nous permet donc une analyse chimique qualitative grâce à l'énergie et à la forme des pics Auger enregistrés mais également une analyse quantitative grâce à l'étude des intensités des transitions. Il est à noter que dans ce travail, les spectres

Auger ont été enregistrés en mode direct c'est-à-dire que l'ordonnée des spectres Auger représente l'intensité des transitions et non pas la dérivée de ce signal. Elle est donc parfaitement adaptée à notre étude concernant l'oxydation des alliages SiGe puisqu'elle nous permettra de connaître le type d'atome constituant l'oxyde (silicium, germanium et oxygène), l'état d'oxydation du silicium et du germanium grâce aux éventuels décalages en énergie ainsi que la stoechiométrie de cet oxyde.

Néanmoins, la spectroscopie Auger est une technique qui n'est sensible qu'à la surface de l'échantillon analysé. En effet, si nous considérons un atome du solide situé à une distance  $d$  de la surface, un électron Auger émis par cet atome à l'énergie  $E_0$  devra traverser l'épaisseur  $d$  de matériau avant de pouvoir être analysé. La probabilité que cet électron arrive à la surface avec l'énergie  $E_0$  est  $\exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right)$  où  $\lambda$  est appelée longueur d'atténuation.

Cette longueur d'atténuation dépend bien sûr du matériau analysé, ainsi que de l'énergie de la transition Auger. Des formules approchées, proposées par Seah et Dench (4) permettent d'estimer théoriquement cette longueur.

Considérons un solide, contenant  $N$  atomes par unité de volume, irradié par un faisceau d'électrons primaires d'intensité  $I_p$  et d'énergie  $E_p$ . Si l'élément  $M$  a une concentration  $C(M)(z)$  à une distance  $z$  de la surface, le courant Auger total provenant de l'ionisation du niveau d'énergie  $E_A$  est (5) :

$$I(M) = K I_p N \sigma_M(E_A, E_p) (1 - \omega_M(E_A)) \int_0^{\infty} r_M(z) C(M)(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda(M)}\right) dz \quad \text{Eq. II-13}$$

avec :

- $K$  : constante relative aux conditions d'analyse
- $\sigma_M(E_A, E_p)$  : section efficace d'ionisation par atome
- $\omega_M(E_A)$  : rendement de fluorescence (négligeable pour des transitions d'énergie inférieure à quelques keV (6))
- $r_M(z)$  : facteur de rétrodiffusion
- $\lambda(M)$  : longueur d'atténuation

L'estimation de tous les facteurs qui interviennent dans l'équation II-13 n'est pas toujours aisée. Néanmoins, en utilisant l'intensité Auger de la transition d'énergie  $E_A$

mesurée sur un solide de référence formé de l'élément M pur, il est possible de faire une approximation de l'intensité Auger,  $I(M)$ , donnée par l'équation II-13 (7) :

$$\frac{I(M) \lambda_0(M)}{I_0(M)} = \int_0^{\infty} C(M)(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda(M)}\right) dz \quad \text{Eq. II-1.}$$

Dans l'équation II-14,  $I_0(M)$  et  $\lambda_0(M)$  représentent respectivement l'intensité de la transition Auger d'énergie  $E_A$  et la longueur d'atténuation pour un échantillon constitué de l'élément M pur. Pour passer de l'équation II-13 à l'équation II-14, il faut supposer que les valeurs de  $N$ ,  $\sigma_M$ ,  $\omega_M$  et  $r_M$ , valables pour l'échantillon analysé, sont proches de celles de l'échantillon de référence.

D'après l'équation II-14, nous pouvons voir que 95% de l'intensité mesurée vient de la partie de l'échantillon située près de la surface dont l'épaisseur est de  $3\lambda(M)$ . Ainsi, il devient impossible d'obtenir des renseignements par spectroscopie Auger sur des éléments se trouvant à plus de  $3\lambda(M)$  de la surface de l'échantillon. Dans le cas de nos analyses, cette longueur est d'environ  $100\text{\AA}$  (transition  $\text{Si}_{KLL}$  à travers le dioxyde de silicium). Il est donc nécessaire, si nous désirons analyser des échantillons dont l'épaisseur est de plus de  $100\text{\AA}$ , de combiner la spectroscopie Auger à la technique de profilage ionique.

## II.2.2 - LE PROFILAGE IONIQUE

Lorsqu'un solide est bombardé par des ions lourds, des atomes de sa surface sont arrachés. Ce phénomène est appelé pulvérisation. En le combinant à une technique d'analyse de surface (spectroscopie Auger), il est possible d'obtenir des renseignements en profondeur concernant le solide analysé. Supposons un échantillon formé de deux couches juxtaposées, l'une d'un élément A, l'autre d'un élément B. Si l'épaisseur de la couche A est importante, l'analyse en spectroscopie Auger de l'échantillon ne laissera apparaître que l'élément A. Si nous bombardons alors l'échantillon par un faisceau d'ions lourds, la pulvérisation induit la formation d'un cratère dans lequel nous effectuons une nouvelle analyse de surface. La profondeur du cratère augmentant avec le temps de décapage, elle devient, au bout d'un certain temps, supérieure à l'épaisseur de la couche A. Il devient alors possible de détecter la présence de l'élément B. Nous obtenons ainsi un profil de

concentration en fonction de la profondeur. Pour que celui-ci soit effectivement une image de la composition du solide, il est nécessaire de respecter trois étapes :

- une conversion du temps de décapage en profondeur analysée
- un calcul des concentrations à partir des intensités des pics Auger
- une correction des distorsions intrinsèques à la méthode d'analyse.

#### a) Conversion temps de décapage/profondeur analysée

La profondeur analysée après un temps  $t$  de décapage est donnée par la relation (7) :

$$z(t) = \int_0^t v(t') dt' \quad \text{Eq. II-15}$$

où  $v(t) = \frac{dz}{dt}$  est la vitesse instantanée de décapage. Cette vitesse dépend à la fois du flux d'ions incidents, du rendement de la pulvérisation et des caractéristiques de l'échantillon. Il est possible d'estimer théoriquement cette vitesse grâce à la relation (7) :

$$v(t) = \frac{M S j_p}{\rho N e} \quad \text{Eq. II-16}$$

où  $M$  est la masse molaire du composé,  $\rho$  est sa densité,  $e$  est la charge de l'électron,  $N$  est la constante d'Avogadro,  $j_p$  est la densité de courant d'ions et  $S$  est le rendement de pulvérisation. La densité de courant peut être mesurée et les rendements de pulvérisation sont tabulés (8,9). Néanmoins, dans le cas où l'échantillon est homogène en profondeur, la vitesse de décapage est constante et entraîne une variation linéaire de  $z$  en fonction du temps de décapage. Dans le cas où la composition de l'échantillon est connue, il est alors possible d'estimer cette vitesse en procédant au décapage d'un échantillon de même nature dont l'épaisseur est connue.

### b) Calcul des concentrations

Un profil de concentration peut être obtenu par l'association d'un décapage ionique et de l'analyse en spectroscopie Auger. En pratique, à chaque point de mesure (chaque profondeur) correspond un spectre Auger ou une partie de spectre. Toutes les méthodes d'analyse quantitative en spectroscopie Auger peuvent bien sûr convenir au calcul des concentrations dans le cas de l'analyse en spectroscopie Auger associée au profilage ionique. Dans le cas des alliages SiGe, la méthode de calcul des concentrations que nous avons utilisée consiste à faire le rapport des intensités mesurées sur nos échantillons et des intensités mesurées sur des échantillons de référence (Si pur et Ge pur). Dans le cas des oxydes SiO<sub>2</sub> et GeO<sub>2</sub> la même méthode a été employée mais en utilisant les deux échantillons de référence suivants : un échantillon de dioxyde de silicium obtenu par oxydation thermique du silicium (100) et un échantillon de dioxyde de germanium obtenu dans notre laboratoire par anodisation à 500°C pendant une heure d'un échantillon de germanium pur. Cette méthode nous donne des concentrations identiques à celles trouvées en utilisant d'autres méthodes d'analyse (Rutherford Backscattering Spectroscopy et Double Diffraction de Rayons X). Cette méthode simple de calcul des concentrations à partir des intensités Auger mesurées a donc été utilisée dans le cas des profils ioniques associés à la spectroscopie Auger. Nous disposons donc à présent d'un profil où l'axe des abscisses peut être gradué en temps de décapage ou en profondeur et l'axe des ordonnées en concentrations. Ceci permet de suivre l'évolution en profondeur de la composition chimique de l'échantillon.

### c) Effets de distorsion

Une évolution de la composition de surface d'un échantillon en fonction de la profondeur décapée par pulvérisation ionique peut être obtenue dans le cas où les conversions (temps de décapage) / (épaisseur décapée) et (intensités Auger) / (concentration) ont été effectuées. Néanmoins, le profil ainsi obtenu ne sera pas identique au véritable profil de concentration de l'échantillon. En général, l'allure du profil ainsi obtenu est une image distordue du véritable profil de concentration à cause d'un certain nombre de facteurs qui causent des altérations de la topographie et de la composition de

surface de l'échantillon analysé. La résolution en profondeur est donc le paramètre limitant la précision d'un profil mesuré. Ces effets de distorsion sont généralement décrits par une fonction de résolution  $g(z)$ , qui affecte l'allure du véritable profil de concentration  $c(z)$ . Ainsi, l'intensité normalisée d'une transition Auger mesurée après avoir décapé une épaisseur  $z$  de l'échantillon peut s'écrire comme la convolution du véritable profil de concentration  $c(z)$  avec cette fonction de résolution  $g(z)$  (7) :

$$\frac{I(M)(z)}{I_0(M)} = \int_{-\infty}^{+\infty} c(M)(z') g(z - z') dz' \quad \text{Eq. II-17}$$

Dans l'équation II-17,  $I(M)(z)$  est l'intensité d'une transition Auger pour un élément  $M$  mesurée après avoir décapé une épaisseur  $z$  de l'échantillon à analyser et  $I_0(M)$  est l'intensité de cette même transition Auger mesurée sur un échantillon de référence formé de l'élément  $M$  pur. La relation II-17 n'est valable que dans le cas où le rapport des intensités Auger,  $I(M)/I_0(M)$ , est une bonne estimation de la concentration  $c(M)$  (facteurs de rétrodiffusion et longueurs d'atténuation identiques dans l'échantillon étudié et dans l'échantillon de référence). Si la fonction de résolution est connue, le profil de concentration véritable,  $c(M)(z)$  pour l'élément  $M$  est obtenu par déconvolution de l'équation II-17. D'après cette équation, le profil mesuré sur un échantillon présentant une interface abrupte entre deux matériaux A et B représente l'intégrale de la fonction de résolution. La définition généralement acceptée de la résolution en profondeur,  $\Delta z$ , est la différence de profondeur  $z$  entre 84 et 16% de l'intensité Auger maximum mesurée dans le cas d'un échantillon présentant une interface abrupte (10,11).

Les principaux facteurs liés à la technique de profilage ionique intervenant dans la résolution en profondeur sont : la longueur d'atténuation des électrons Auger ( $\lambda$ ), le mélange des éléments, l'implantation des ions servant à la pulvérisation (dans notre cas  $Ar^+$ ) ainsi que les processus d'érosion non homogène. Pour chacun de ces facteurs, nous pouvons définir une résolution en profondeur associée qui peut être évaluée dans le cas où nous connaissons la valeur de tous les paramètres impliqués. La résolution en profondeur totale,  $\Delta z(z)$ , pour une profondeur décapée,  $z$ , peut alors être prise comme la somme quadratique de toutes les résolutions en profondeur associées aux facteurs d'élargissement qui viennent d'être mentionnés.

*$\alpha$ ) longueur d'atténuation des électrons Auger*

En combinant les équations II-14 et II-17, nous pouvons définir immédiatement la fonction de résolution due à la longueur d'atténuation des électrons Auger :

$$g(z) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{-z}{\lambda}\right) \quad \text{Eq. II-1}$$

Dans ce cas, la résolution en profondeur,  $\Delta z$ , définie précédemment est :

$$\Delta z(\lambda) \approx 1,6 \lambda \quad \text{Eq. II-1}$$

Cette résolution en profondeur dépend de la transition Auger utilisée lors de la mesure du profil de concentration mais est indépendante de la profondeur décapée.

 *$\beta$ ) Le mélange des éléments*

Lors du processus de pulvérisation, des atomes de la surface de l'échantillon décapé sont bien sûr arrachés, mais le faisceau d'ions incidents peut également provoquer le mouvement des atomes de la surface vers l'intérieur de l'échantillon : c'est le mélange des éléments (atomic mixing). Des calculs théoriques menés par Shimizu et al. (12), Littmark et al. (13) ainsi que par Collins et al. (14) ont montré que, dans le cas de faibles épaisseurs décapées, la fonction de résolution pouvait être représentée par une fonction exponentielle décroissante. Comme dans le cas de la résolution en profondeur due à la longueur d'atténuation des électrons Auger, la résolution en profondeur due au mélange des éléments peut se mettre sous la forme (7) :

$$\Delta z(\text{me}) = 1,6 w \quad \text{Eq. II-2}$$

La différence est que dans ce cas, le facteur  $w$  dépend non seulement du matériau étudié mais également de la profondeur décapée. Cette relation avec la profondeur,  $z$ ,

décapée peut être décrite par une loi en racine carrée. L'équation II-20 peut donc se réécrire comme suit :

$$\Delta z \text{ (me)} = k \sqrt{z} \quad \text{Eq. II-21}$$

Dans l'équation II-21,  $k$  est un paramètre qui ne dépend que de la nature du matériau étudié.

### *γ) Processus d'érosion non homogène*

Les distorsions dues aux caractéristiques de l'échantillon dépendent de sa rugosité, de sa structure cristalline et de sa topographie de surface. Tous ces facteurs contribuent à un élargissement proportionnel à la profondeur décapée. De même, les distorsions dues aux réactions chimiques (adsorption, contamination, redépôt) sont liées à la pression dans la chambre d'analyse et ont également une contribution à l'élargissement du profil proportionnelle à la profondeur analysée (7). Il est néanmoins possible de réduire fortement les effets de ces processus d'érosion non homogène en jouant sur les paramètres expérimentaux du profilage ionique. Dans notre travail, les profils ioniques ont été réalisés grâce à un bombardement d'argon dont le faisceau fait un angle de  $60^\circ$  avec la normale à la surface. La pression de la chambre d'analyse avant le décapage est de 1 à  $2 \cdot 10^{-10}$  Torr et ne dépasse pas  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr durant le profil. L'énergie des ions est de 1keV et sa densité de courant est de  $0,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ . La surface décapée est approximativement un rectangle de  $0,5 \times 1$  cm. Le faisceau d'électrons servant à la spectroscopie Auger ayant un diamètre de  $200 \mu\text{m}$ , les effets de distorsion dus aux bords du cratère sont ainsi évités. L'utilisation de ces paramètres de décapage font que les effets de distorsion dus aux processus d'érosion non homogène sont négligeables face aux deux précédents effets de distorsion cités. Ceci sera bien sûr vérifié lors de nos analyses.

### *δ) Conclusion*

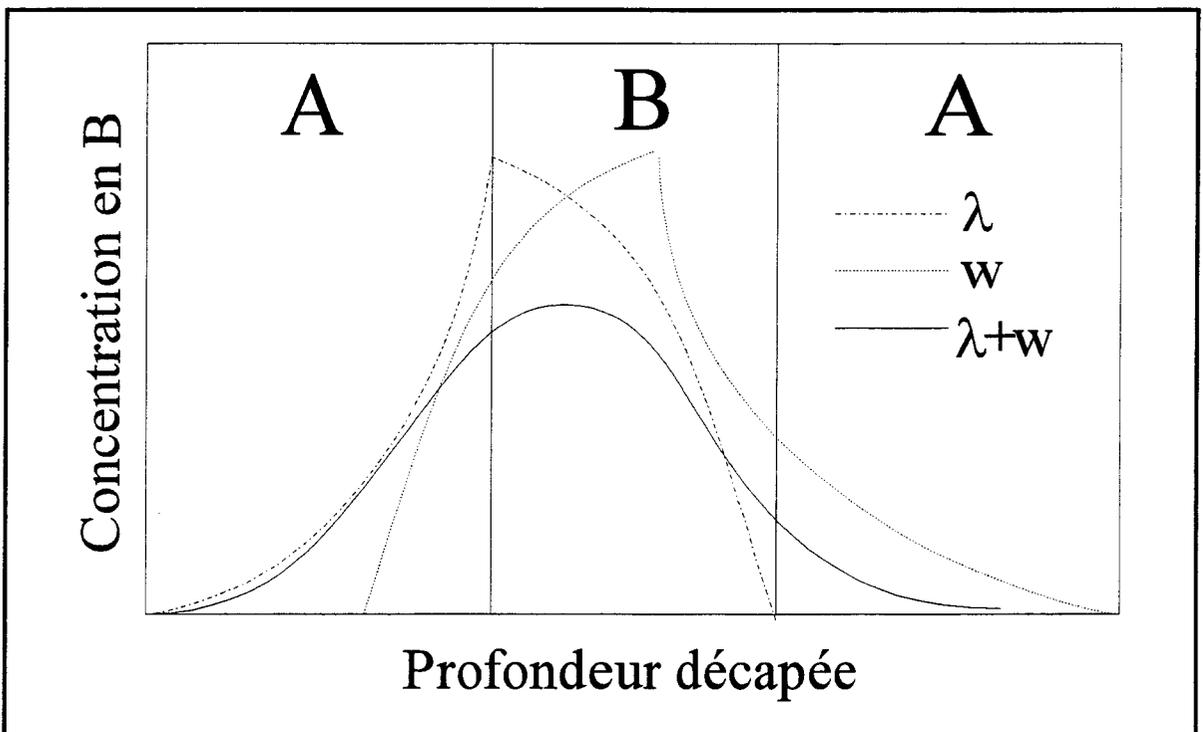
Un grand nombre d'études expérimentales ont montré qu'une fonction gaussienne est une bonne approximation de la fonction de résolution  $g(z)$  (10). Une fonction gaussienne

est définie par un seul paramètre : la déviation standard ou écart-type  $\sigma$ . Dans ce cas, la résolution en profondeur  $\Delta z$ , définie précédemment, peut se réécrire comme (7) :

$$\Delta z = 2\sigma$$

Eq. II-2

Les fonctions de résolution que nous avons définies dans le cas de l'atténuation des électrons Auger et dans le cas du mélange d'éléments sont de type exponentiel donc non symétrique. Néanmoins, la fonction de résolution totale englobant ces deux effets est proche d'une fonction symétrique gaussienne dans le cas où les valeurs  $\Delta z(\lambda)$  et  $\Delta z(w)$  sont proches l'une de l'autre. La figure II-10 représente l'effet du mélange atomique et de la longueur d'atténuation des électrons Auger sur le profil effectué sur un échantillon formé d'une couche de matériau B entouré de matériau A, lorsque les résolutions en profondeur des deux effets pris en compte sont identiques. Dans ce cas, il apparaît que le profil mesuré est globalement symétrique et la fonction de résolution totale peut être décrite par une fonction gaussienne.



**Figure II-10.** Effet de la résolution en profondeur du mélange d'éléments ( $w$ ) et de la longueur d'atténuation des électrons Auger ( $\lambda$ ) sur le profil mesuré à partir d'un échantillon constitué d'une couche de matériau B entourée de matériau A dans le cas où les deux résolutions en profondeur sont du même ordre de grandeur.

Dans notre travail, nous estimerons les valeurs de  $\Delta z(\lambda)$  et  $\Delta z(me)$  afin de savoir si une fonction de résolution gaussienne peut être utilisée dans l'équation II-17 afin de retrouver, à partir des profils mesurés, les véritables profils de concentration des éléments présents dans les échantillons analysés.

## II.3 - MESURES ELECTRIQUES

Dans notre travail, les oxydes formés à partir de silicium (100) et d'alliages SiGe seront non seulement analysés grâce à la combinaison de la spectroscopie Auger et du profilage ionique, mais également *ex-situ* de façon électrique grâce à la fabrication *in-situ* de capacité MOS (Metal Oxide Semiconductor) par évaporation de plots d'aluminium. Nous allons dans cette partie rappeler brièvement les fondements des mesures électriques de type C(V) et G(V) à haute fréquence ainsi que les caractéristiques électriques des oxydes auxquelles elles donnent accès.

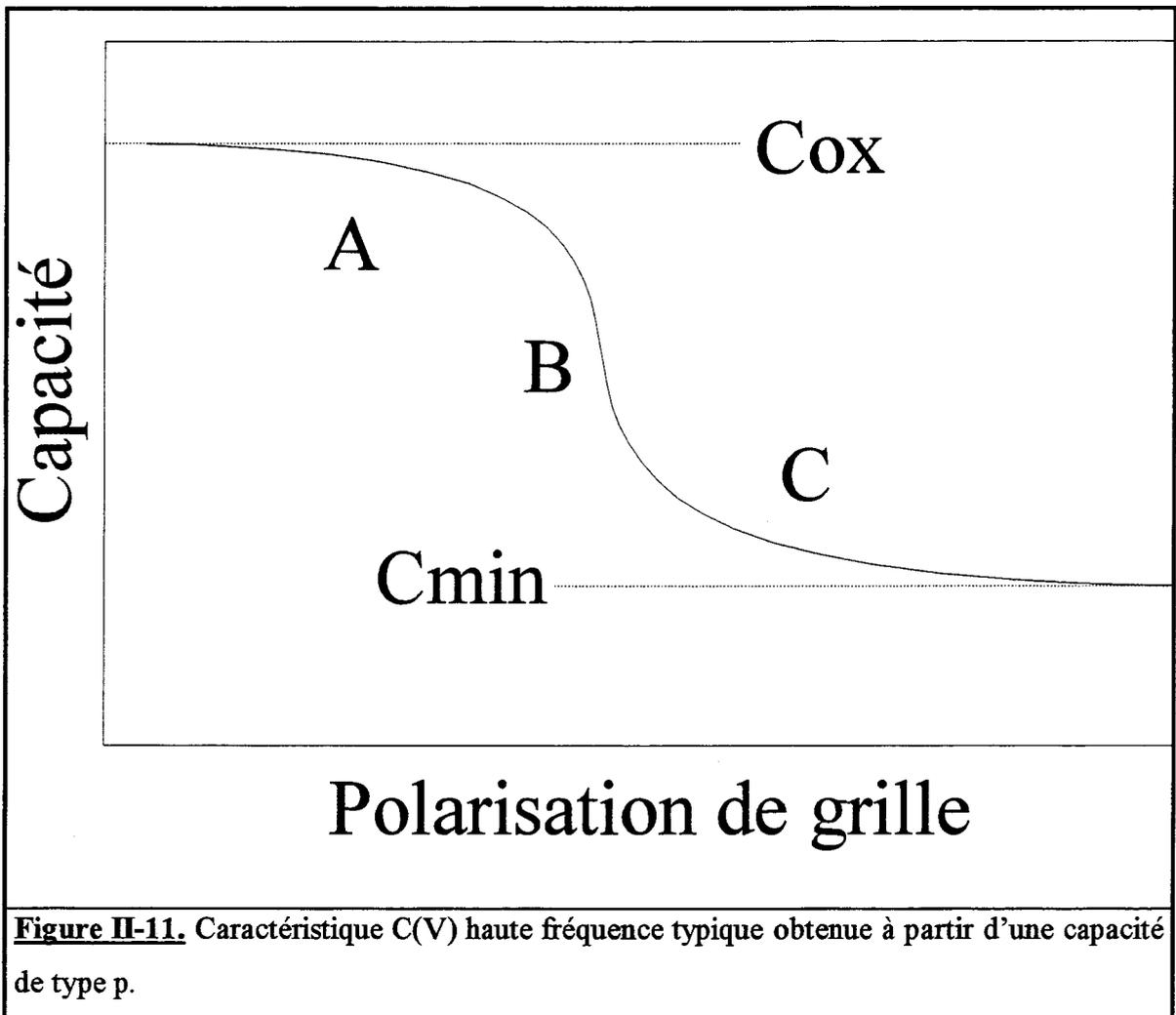
Dans le chapitre I, nous avons vu quels pouvaient être les différents types de défauts électriques présents dans un oxyde et à l'interface oxyde/semiconducteur. La capacité MOS constitue un dispositif de base pour la caractérisation des propriétés électroniques des oxydes et des interfaces oxyde/semiconducteur. L'étude de la variation de la capacité en fonction de la tension appliquée à la grille d'une structure MOS permet de déterminer en particulier, l'épaisseur de la couche d'oxyde, la tension de bandes plates  $V_{fb}$ , la tension de mid-gap  $V_{mg}$ , les charges fixes présentes dans cet oxyde  $Q_{ox}$  ainsi que la distribution énergétique des états d'interface  $D_{it}$ . Pour une caractéristique C(V) haute fréquence, la grille est polarisée par une tension modulée par signal sinusoïdal (environ 1MHz) de faible amplitude (typiquement 30 mVpp). Une caractéristique C(V) typique pour un dispositif MOS de type p est représentée sur la figure II-11. Cette caractéristique présente trois régions distinctes qui correspondent aux trois régimes de polarisation de la structure MOS à savoir, le régime d'accumulation, le régime de désertion et le régime d'inversion.

### II.3.1 - REGIME D'ACCUMULATION

Lorsqu'une polarisation négative est appliquée sur la grille d'une capacité MOS de type p, les porteurs majoritaires (les trous) sont attirés vers l'interface oxyde/substrat pour former une couche d'accumulation. Dans ce régime, toute modulation de la tension appliquée à la grille provoque une modulation de la charge d'accumulation au voisinage immédiat de l'interface oxyde/semiconducteur. La capacité de la structure MOS est indépendante de la polarisation et est égale à celle de la couche d'oxyde,  $C_{ox}$  (15) :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} S}{d_{ox}} \quad \text{Eq. II-23}$$

où  $\epsilon_{ox}$  désigne la permittivité de la couche d'oxyde,  $d_{ox}$  l'épaisseur de cette couche et  $S$  la surface active de la capacité MOS.



**Figure II-11.** Caractéristique C(V) haute fréquence typique obtenue à partir d'une capacité de type p.

La résistance série  $R_s$ , due aux contacts et au substrat, modifie l'admittance de la structure, surtout à fréquence élevée. Aussi, il est nécessaire de tenir compte de cette résistance et de corriger les mesures effectuées. La détermination de cette résistance série se fait à l'aide de la mesure de la conductance (15) :

$$R_s = \frac{G_{acc}}{G_{acc}^2 + (\omega C_{acc})^2} \quad \text{Eq. II-24}$$

où  $G_{acc}$  et  $C_{acc}$  représentent respectivement la conductance et la capacité mesurées en régime d'accumulation. La capacité réelle de la couche d'oxyde est donc donnée par (15) :

$$C_{ox} = C_{acc} \left[ 1 + \left( \frac{G_{acc}}{\omega C_{acc}} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. II-2}$$

A partir de la caractéristique  $C(V)$  haute fréquence, connaissant le dopage en surface  $N_s$ , la tension de bandes plates,  $V_b$ , peut être déterminée. Elle est mesurée au point où la capacité a pour valeur  $C_{fb}$  définie par (15) :

$$\frac{1}{C_{fb}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{L_D}{\epsilon_{sc} S} \quad \text{Eq. II-2}$$

où  $\epsilon_{sc}$  est la constante diélectrique associée au semiconducteur et  $L_D$  est la longueur de Debye extrinsèque donnée par (15) :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{sc} k T}{q^2 N_s}} \quad \text{Eq. II-27}$$

### II.3.2 - REGIME DE DESERTION

Lorsque la mesure est effectuée en haute fréquence, la capacité de la structure MOS est donnée par (15) :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D} \quad \text{Eq. II-28}$$

avec (15) :

$$C_D = \frac{\epsilon_{sc} S}{X_D} \quad \text{Eq. II-29}$$

où  $X_D$  représente l'épaisseur de la région désertée qui est exprimée, dans le cas d'un dopage uniforme et dans l'hypothèse de la désertion totale, par la relation (15) :

$$X_D = \sqrt{\frac{2 \varepsilon_{sc} \psi_s}{q N_B}} \quad \text{Eq. II-30}$$

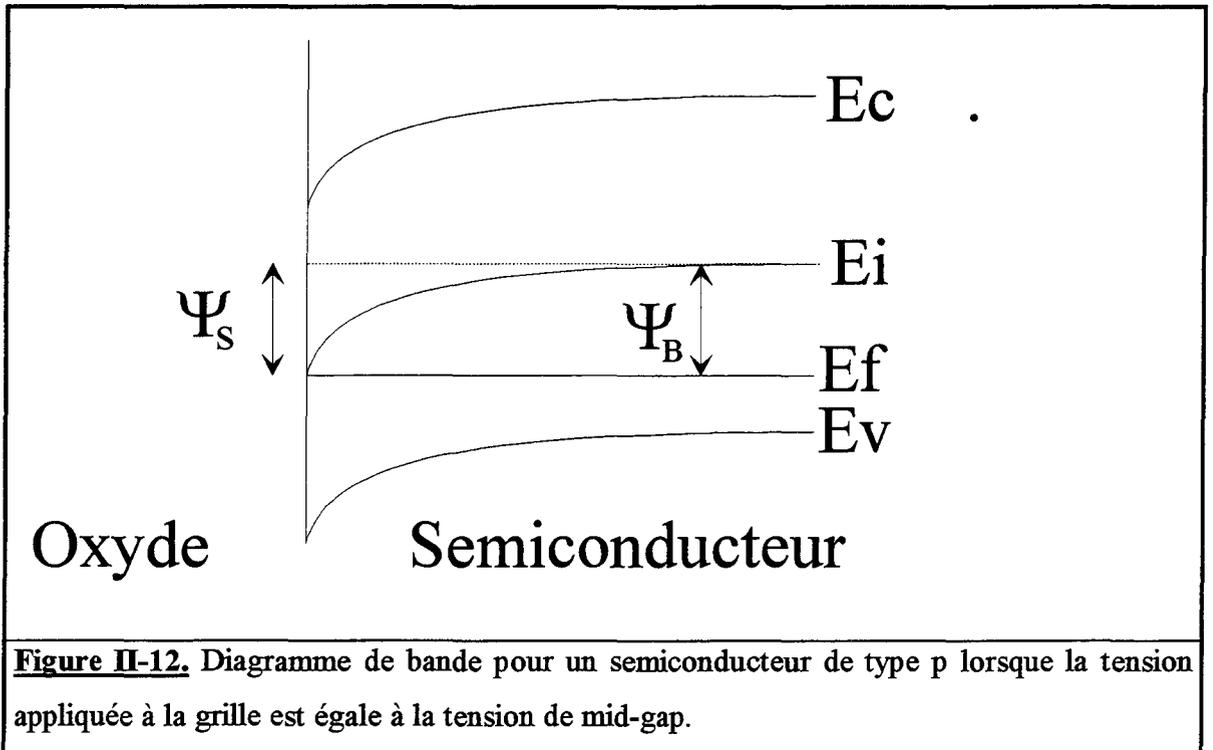
où  $\psi_s$  est le potentiel de surface qui caractérise la courbure des bandes, défini sur la figure II-12 et  $N_B$  le dopage effectif du semiconducteur. Dans ce régime, une tension particulière,  $V_{mg}$ , appelée tension de mid-gap, est définie lorsque, à l'interface, le niveau de Fermi  $E_F$  est égal au niveau intrinsèque du semi conducteur  $E_i$ . Dans le cas d'un dopage uniforme  $N_B$ , le potentiel de surface correspondant à la tension de mid-gap est égal à  $\psi_B$ , qui représente la différence des niveaux d'énergie  $E_i - E_F$  dans le volume du semiconducteur et qui est donné par (15) :

$$\psi_B = \frac{k T}{q} \text{Log} \left( \frac{N_B}{N_i} \right) \quad \text{Eq. II-31}$$

La tension de mid-gap sépare le régime de désertion proprement dit du régime d'inversion faible.

### II.3.3 - REGIME D'INVERSION

L'augmentation de la tension appliquée à la grille accentue la courbure des bandes jusqu'à ce que le niveau de Fermi  $E_F$  coupe le niveau intrinsèque  $E_i$ . A l'équilibre thermodynamique, une couche d'inversion, formée par les porteurs minoritaires qui viennent s'accumuler à l'interface, limite l'augmentation du potentiel de surface. La tension de seuil,  $V_T$ , est définie pour la valeur du potentiel de surface  $\psi_s = 2 \psi_B$ . Dans ce cas, la concentration en porteurs minoritaires est égale à la concentration de dopants dans le substrat. Si la fréquence de modulation est élevée, les porteurs minoritaires ne peuvent suivre la modulation. La variation de charge s'effectue à la limite de la région désertée.



**Figure II-12.** Diagramme de bande pour un semiconducteur de type p lorsque la tension appliquée à la grille est égale à la tension de mid-gap.

Dans ce cas, la capacité de la structure MOS est égale à une valeur  $C_{min}$  représentant l'association en série de la capacité de l'oxyde et de la capacité de la zone de désertion sous la couche d'inversion, dont l'épaisseur,  $X_{dmax}$ , reste constante (15) :

$$\frac{1}{C_{min}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{X_{dmax}}{\epsilon_{sc} S} \tag{Eq. II-32}$$

avec (15) :

$$X_{dmax} = \sqrt{\frac{2 \epsilon_{sc} 2 \psi_B}{q N_B}} \tag{Eq. II-33}$$

$C_{min}$  a une valeur d'autant plus petite que le dopage effectif est faible.

### II.3.4 - DETERMINATION DES DENSITES DE DEFAUTS

Les états d'interface et les charges présentes dans l'oxyde introduisent des déplacements des tensions  $V_{fb}$  et  $V_{mg}$  qui viennent d'être définies, par rapport à la situation idéale pour laquelle la charge dans l'oxyde ou à l'interface est supposée nulle.

Selon la polarisation appliquée à la grille d'une capacité MOS, l'état de charge des états d'interface peut être positif ou négatif, ce qui a pour effet de déformer la caractéristique  $C(V)$ . Connaissant le type des états d'interface, il est possible de déterminer à partir des déplacements des tensions  $V_{fb}$  et  $V_{mg}$ , le nombre d'états d'interface par unité de surface ainsi que la quantité de charges fixes par unité de surface piégées dans l'oxyde. Nous avons admis l'hypothèse adoptée généralement (16,17) qui consiste à supposer que les états d'interface sont en majorité de type accepteur lorsque leurs niveaux d'énergie se situent dans la moitié supérieure de la bande interdite du semiconducteur et sont de type donneur lorsque leurs niveaux d'énergie se situent dans la moitié inférieure (hypothèse des états d'interface amphotères). Les déplacements  $\Delta V_{mg}$  et  $\Delta V_{fb}$  par rapport à la caractéristique idéale permettent de déterminer la quantité de charges fixes par unité de surface ainsi que la quantité de défauts d'interface par unité de surface et d'énergie grâce à l'équation fondamentale de la structure MOS (15) :

$$(V_G - \psi_s - \phi_{ms}) C_{ox} = -[Q_{sc}(\psi_s) + Q_{it}(\psi_s) + Q_{ox}] \quad \text{Eq. II-34}$$

où  $Q_{sc}(\psi_s)$  est la charge présente dans le semiconducteur,  $\phi_{ms}$  est la différence de travail de sortie entre le métal de la grille et le semiconducteur et  $V_G$  est la tension appliquée à la grille de la structure MOS. Ainsi, en utilisant les conditions de bandes plates et de mid-gap, nous obtenons, à partir de l'équation II-34 les deux équations suivantes (15) :

$$\Delta V_{fb} = -\frac{Q_{it}(\psi_B) + Q_{ox}}{C_{ox}} \quad \text{Eq. II-35}$$

et dans le cas où nous faisons l'hypothèse qu'il existe autant d'états d'interface de type accepteur que de type donneur, lorsque nous sommes au milieu de la bande interdite, la quantité de défauts d'interface est alors globalement nulle ( $Q_{it}(\psi_B) = 0$ ) et :

$$\Delta V_{\text{mg}} = -\frac{Q_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}} \quad \text{Eq. II-3}$$

La combinaison des équations II-35 et II-36 nous permet ainsi d'évaluer à partir des mesures C(V) et G(V) haute fréquence les densités de défauts d'interface et de charges fixes d'oxyde. Ceci reste bien sûr une estimation compte tenu des hypothèses posées afin d'aboutir à ce résultat.

**BIBLIOGRAPHIE**

(1) P. LUZEAU

Thèse présentée à l'Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, soutenue le 13 septembre 1990.

(2) N.F. RAMSEY

« Moléculair Beams » *The international Series of Monographs on Physics*, Editions Oxford, (1956)

(3) D. PAGNON

Thèse présentée à l'Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, soutenue le 24 septembre 1992

(4) M. P. SEAH, W. DENCH

Surf. Int. An. 1, 2 (1979)

(5) R. SHIMIZU

Jpn. J. Appl. Phys. 22, 1631 (1983)

(6) L. FIERMANS, J. VENNIK

*Advanced in Electronics and Electron Physics*, 43, Academic Press 1977

(7) S. HOFMANN

Progress in Surf. Sci. 36, 35 (1991)

(8) H. OECHSNER

Appl. Phys. Lett. 8, 185 (1975)

(9) M.P. SEAH

Thin Solid Films 81, 279 (1981)

(10) P.S. HO, J.E. LEWIS

Surf. Sci. 55, 335 (1976)

(11) S. HOFMANN

Surf. Interface Anal. 2, 148 (1980)

(12) S. TAIKANG, R. SHIMIZU, T. OKUTANI

Jpn. J. Appl. Phys. 18, 1987 (1979)

(13) U. LITTMARK, W.O. HOFER

Nucl. Instr. Meth. 168, 329 (1980)

(14) R. COLLINS, G. CARTER



Rad. Effects **54**, 235 (1984)

(15) S.M. SZE

*Physics of Semiconductor Devices*, 2<sup>e</sup> édition, édité par John Wiley & Sons

(16) T. SAKURAI, T. SUGANO

J. Appl. Phys. **52**, 2889 (1981)

(17) E.H. POINDEXTER

Semicond. Sci. Technol. **4**, 961 (1989)

**CHAPITRE III**

**PREPARATION DE SURFACE**

## CHAPITRE III

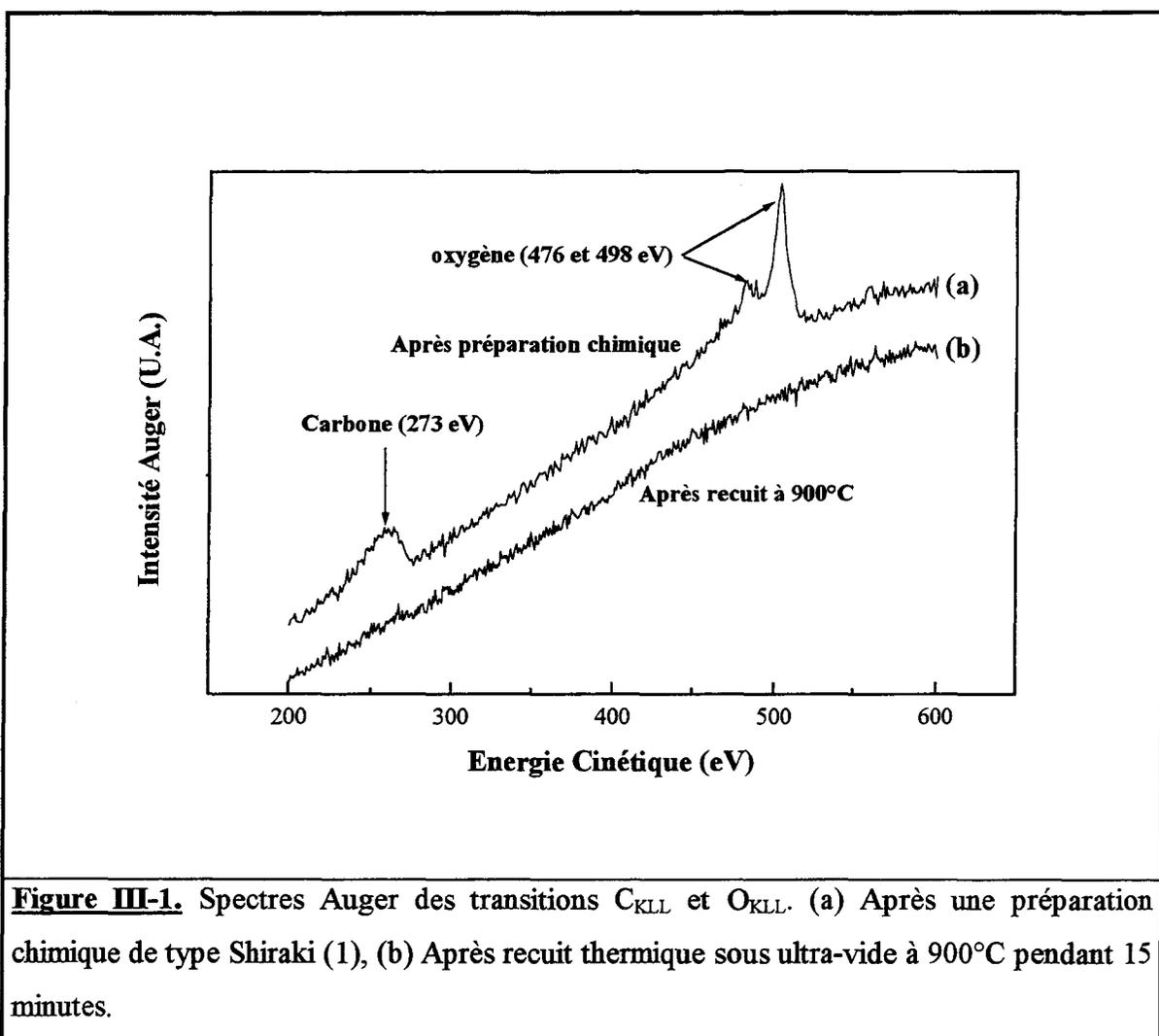
### PREPARATION DE SURFACE

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques de préparation des surfaces de silicium et d'alliages SiGe que nous avons utilisées dans notre travail. Lorsqu'un semiconducteur est exposé à l'atmosphère, il se forme instantanément un oxyde d'environ 10Å à sa surface. Cet oxyde est généralement contaminé par le carbone ainsi que par d'autres polluants présents dans l'atmosphère. Dans le cadre de notre étude concernant la formation d'oxydes ultra-minces, cet oxyde peut venir perturber nos résultats. Il est donc nécessaire de le supprimer afin de pouvoir oxyder, dans un environnement ultra-vide, des échantillons dont la surface est propre et parfaitement caractérisée. Dans un premier temps, nous présenterons la méthode de préparation de la surface de silicium que nous avons utilisée. Nous discuterons ensuite des problèmes rencontrés lors de la préparation des alliages SiGe et notamment lors des traitements thermiques des ces alliages. Nous présenterons alors l'évolution de la composition de surface ainsi que les variations de morphologie rencontrées lors de différents recuits thermiques. Nous utiliserons ces résultats afin de présenter une méthode de préparation permettant l'obtention d'une surface de SiGe propre de façon reproductible.

#### III.1 - PREPARATION DE LA SURFACE DU Si (100)

Parmi les méthodes de nettoyage d'une surface de silicium, la méthode Shiraki (1) nous a semblé être la plus appropriée à la préparation et l'obtention d'une surface propre. En effet, bien que la préparation chimique soit complexe et nécessite une très haute pureté de produits chimiques, elle a l'avantage de minimiser les traitements thermiques et d'éviter le recours au bombardement ionique. Le spectre Auger de la figure III-1a confirme la présence de carbone (pic à 273 eV de la transition  $C_{KLL}$ ) ainsi que celle de

l'oxygène (pic à 498 eV de la transition  $O_{KLL}$ ). La présence d'un pic à 75 eV (dioxyde de silicium) (figure III-2a) confirme la formation d'un film d'oxyde obtenu par le traitement

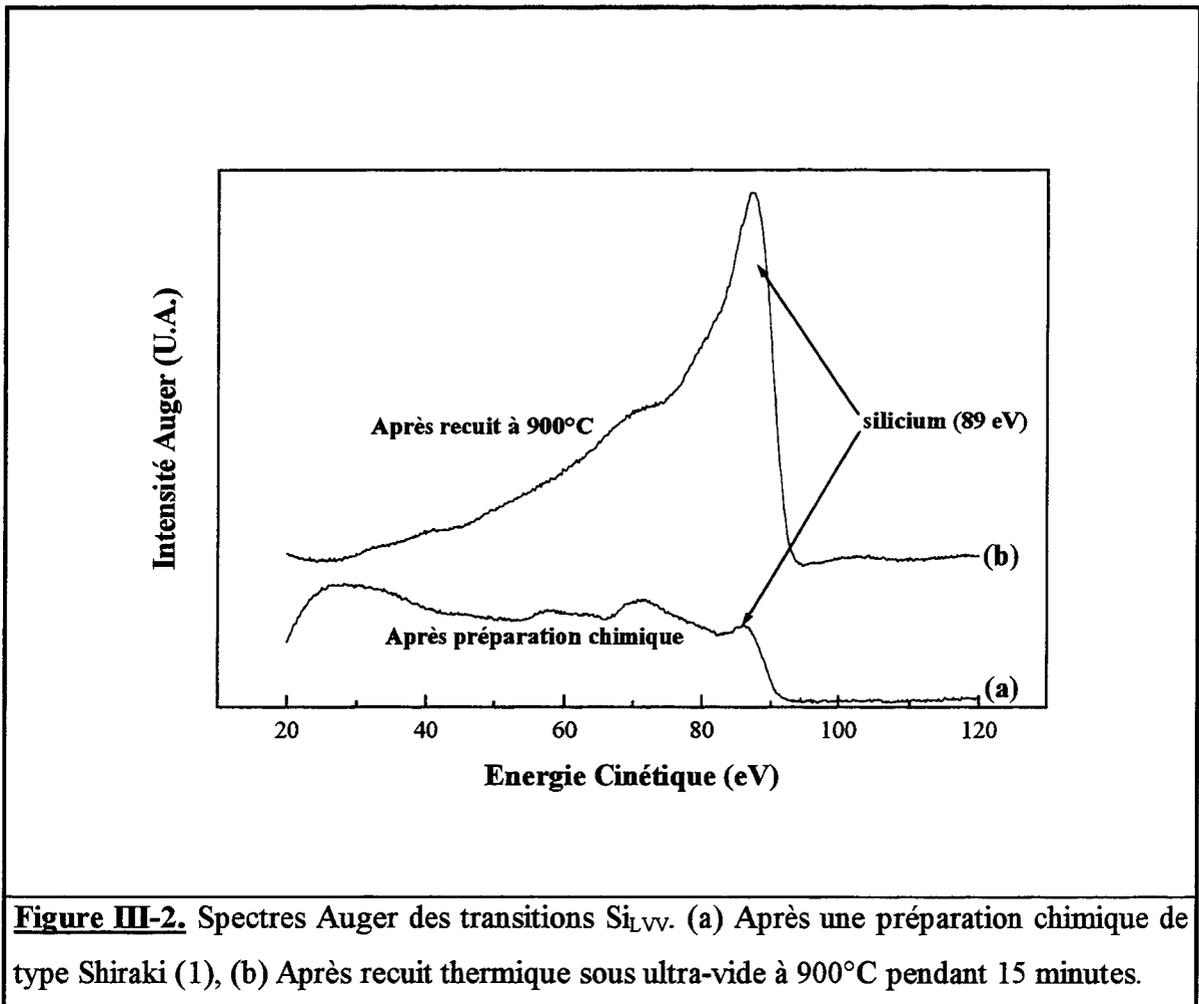


**Figure III-1.** Spectres Auger des transitions  $C_{KLL}$  et  $O_{KLL}$ . (a) Après une préparation chimique de type Shiraki (1), (b) Après recuit thermique sous ultra-vide à 900°C pendant 15 minutes.

chimique. De plus, le fait que la transition  $Si_{L_{VV}}$  à 89 eV (silicium dans un état non oxydé) soit encore visible nous permet de conclure que ce film d'oxyde est mince. Grâce à la mesure de son intensité, nous pouvons conclure que l'épaisseur de ce film est d'environ 8Å.

La figure III-1b représente le spectre Auger, enregistré dans la gamme d'énergie du carbone et de l'oxygène, obtenu après un recuit thermique d'échantillon par effet Joule à 900°C pendant 15 minutes. La surface ne présente alors plus aucune trace détectable par spectroscopie Auger de carbone et d'oxygène. La réaction de désorption thermique du film de  $SiO_2$  est confirmée sur la figure III-2b où l'on peut voir la disparition du pic à 75 eV et l'augmentation importante de l'intensité du pic de silicium pur (89 eV). La figure de

diffraction obtenue par LEED montre qu'après le recuit thermique la surface de silicium (100) est cristalline et nous observons une reconstruction de type  $2 \times 1$ .



**Figure III-2.** Spectres Auger des transitions  $Si_{L_{VV}}$ . (a) Après une préparation chimique de type Shiraki (1), (b) Après recuit thermique sous ultra-vide à  $900^{\circ}C$  pendant 15 minutes.

La mise en application dans notre laboratoire d'une méthode de nettoyage des échantillons de silicium (100) combinant la préparation chimique ex-situ développée par Shiraki et un recuit thermique in-situ à  $900^{\circ}C$  nous permet d'obtenir des surfaces exemptes de contaminants et présentant une cristallinité satisfaisante (présence d'un diagramme de diffraction d'électrons). La qualité et la propreté des surfaces de silicium nous permet ainsi de pouvoir étudier les premiers stades du processus d'oxydation et les conditions de formations de films d'oxyde minces ( $<20\text{\AA}$ ).

## III.2 - PREPARATION DE LA SURFACE DE SiGe

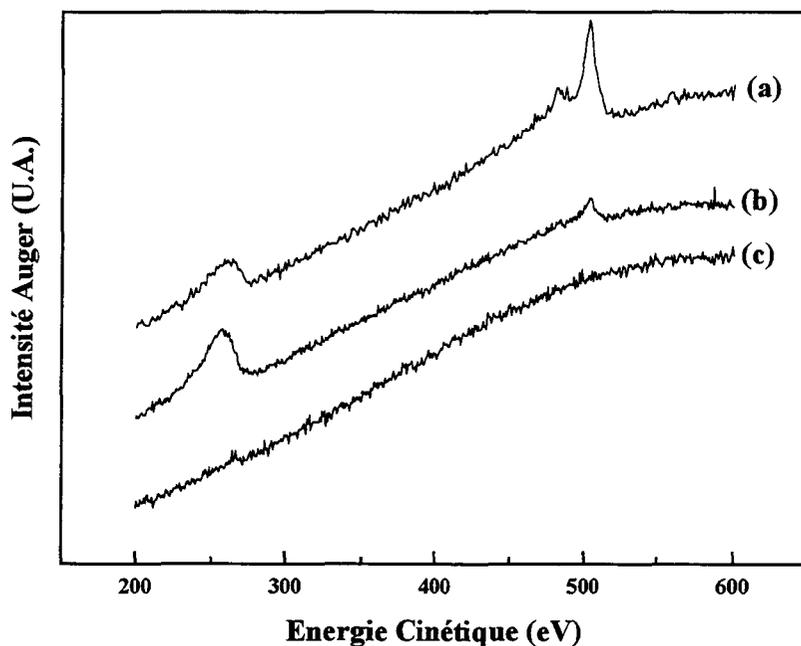
### III.2.1 - INTRODUCTION

Contrairement au silicium (100), la préparation de la surface des alliages SiGe (100) n'a, à notre connaissance, jamais fait l'objet d'études approfondies. Néanmoins, dans la littérature concernant l'oxydation de ces alliages, certains auteurs mentionnent les traitements qu'ils effectuent avant le processus d'oxydation (2-7). Ces traitements ne varient que très peu d'un auteur à l'autre et se composent principalement de deux étapes. La première consiste en un dégraissage classique de l'échantillon (alcool, acétone, trichloréthylène). Après ce dégraissage, tous les auteurs mentionnent un décapage de l'oxyde natif par un unique bain de l'échantillon dans une solution d'acide fluohydrique dont le pourcentage varie de 2.5 à 10%. Enfin, certains auteurs font état d'un recuit thermique de leurs échantillons sous ultra-vide afin d'obtenir une surface cristalline. S'il est bien établi que l'acide fluorhydrique dissout le dioxyde de silicium, son effet sur la suppression de toutes les impuretés présentes à la surface du silicium et du SiGe et notamment du carbone n'a jamais été démontré. De plus, si l'acide fluohydrique supprime l'oxyde natif, il laisse la surface des échantillons peu ou mal passivée (8-10). Ainsi, dès son rinçage ou son séchage une nouvelle couche d'oxyde se forme à la surface de l'échantillon. Quant au traitement thermique appliqué sous ultra-vide par certains auteurs, s'il donne lieu à une recristallisation de la surface, aucun détail n'a été donné sur son éventuel effet sur la redistribution des éléments de l'alliage à la surface.

### III.2.2 - PREPARATION DU SiGe PAR LA METHODE SHIRAKI

En l'absence d'une méthode de préparation des surfaces de SiGe dont l'efficacité aurait été prouvée, nous avons décidé dans un premier temps d'appliquer la méthode utilisée pour le silicium (100). Ainsi, nous avons tout d'abord soumis les échantillons de SiGe contraints à un substrat de silicium (100) aux étapes chimiques de la méthode Shiraki (1) dont le but est principalement de supprimer les impuretés présentes à la surface et de former un oxyde mince protecteur. La figure III-3b représente le spectre Auger obtenu après une étape chimique sur une surface de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (100). Ce spectre est comparé à celui obtenu

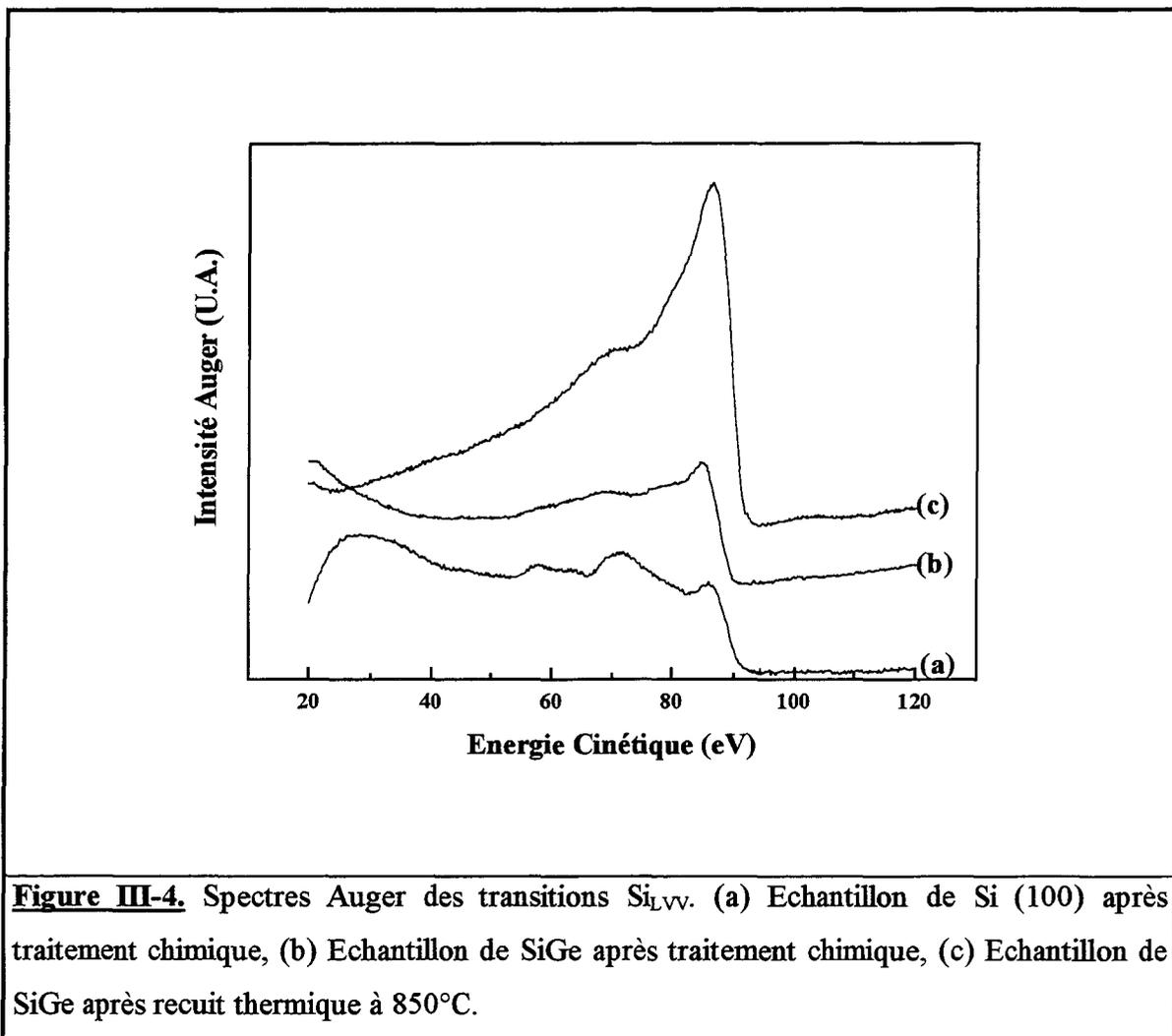
lors d'une préparation chimique identique effectuée sur du silicium (100) (figure III-3a). La remarque que nous pouvons faire en comparant ces



**Figure III-3.** Spectres Auger des transitions  $C_{KLL}$  et  $O_{KLL}$ . (a) Echantillon de Si (100) après traitement chimique, (b) Echantillon de  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  après traitement chimique, (c) Echantillon de  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  après recuit thermique à  $850^{\circ}C$ .

deux spectres est que la préparation chimique effectuée sur l'échantillon de SiGe donne une surface contenant plus de carbone et moins d'oxygène qu'une préparation identique effectuée sur silicium (100). Le fait que la quantité d'oxygène soit moins importante à la surface du SiGe peut s'expliquer par la présence d'une couche d'oxyde plus mince que dans le cas du silicium (100). Cette hypothèse est confirmée par les spectres Auger des figures III-4a et III-4b. Une étude quantitative de l'intensité des pics  $Si_{LVV}$  à 89 eV nous permet d'ailleurs d'évaluer l'épaisseur d'oxyde. Nous trouvons que dans le cas du SiGe, un oxyde de 4 à 5Å est formé alors que pour le silicium (100) cet oxyde atteint une épaisseur de 8Å. Ces résultats peuvent être expliqués de deux manières différentes. La première explication consiste à dire que pour les alliages SiGe, l'étape chimique d'oxydation et de désoxydation de la méthode Shiraki ne supprime pas aussi bien le carbone que dans le cas d'une surface

de silicium. Ainsi, le carbone restant à la surface peut, dans la dernière étape de cette méthode, ralentir le processus d'oxydation et mener à la formation d'un oxyde plus mince.



**Figure III-4.** Spectres Auger des transitions  $Si_{L_{VV}}$ . (a) Echantillon de Si (100) après traitement chimique, (b) Echantillon de SiGe après traitement chimique, (c) Echantillon de SiGe après recuit thermique à 850°C.

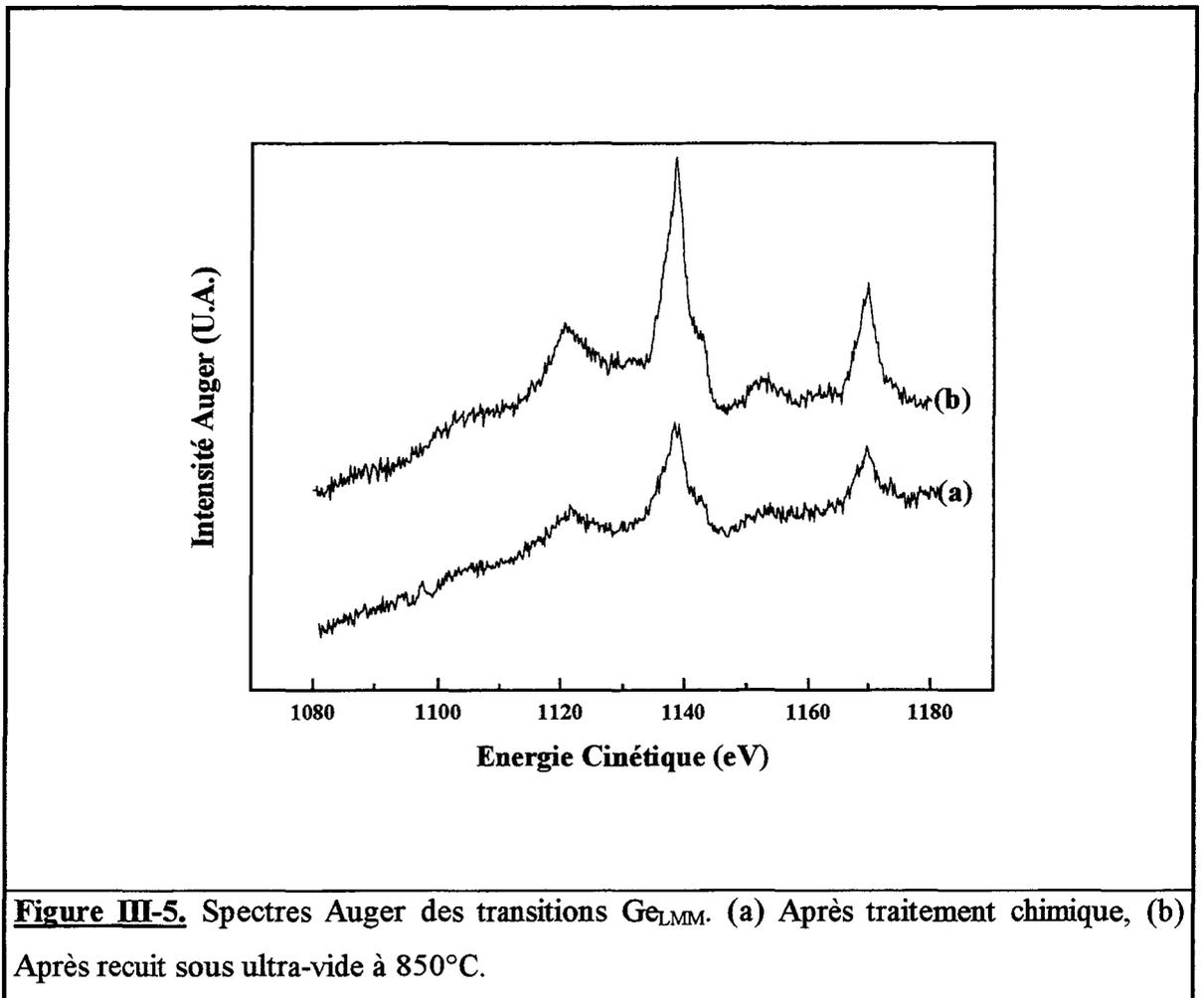
La seconde explication que nous pouvons donner de ce résultat est que la dernière étape d'oxydation forme sur les alliages SiGe un oxyde plus mince que sur silicium (100). Ainsi, la passivation de la surface serait moins bonne et engendrerait une recontamination par le carbone plus importante.

Nous pouvons également noter qu'aucune trace de germanium oxydé n'a été détectée par spectroscopie Auger après le traitement chimique effectué sur l'alliage SiGe. L'oxyde formé n'est donc constitué que de dioxyde de silicium.

Après cette préparation chimique ex-situ, un recuit thermique des échantillons de SiGe sous ultra-vide est effectué. Ce recuit a pour but, comme dans le cas du silicium (100), de supprimer la couche d'oxyde protecteur et de recristalliser la surface. La figure III-3c représente le spectre Auger dans la gamme d'énergie du carbone et de l'oxygène enregistré

après un recuit à 850°C pendant 10 minutes. Il est clair qu'un tel recuit supprime toute trace détectable par spectroscopie Auger de carbone et d'oxygène à la surface du SiGe. La disparition du pic de  $\text{Si}_{L_{VV}}$  dans son état oxydé (75 eV) confirme ce résultat (figure III-4c). De plus, la diffraction d'électrons lents indique la présence d'une surface (100) cristalline avec une reconstruction de type  $2 \times 1$ . Ainsi, malgré des différences notables entre les préparations chimiques ex-situ des films SiGe et des échantillons de silicium (100), il semble que les résultats auxquels nous parvenons après recuit thermique sous ultra-vide soient identiques du point de vue de la propreté et de la cristallinité de surface. Néanmoins, un tel recuit thermique, s'il semble bénéfique pour l'obtention d'une surface propre, modifie la distribution du silicium et du germanium dans l'alliage SiGe. La figure III-5 représente les spectres Auger des transitions  $\text{Ge}_{L_{MM}}$  avant et après recuit thermique. L'augmentation importante de l'intensité de ces pics après le recuit ne peut pas être expliquée par le seul fait de la suppression de l'oxyde protecteur. En effet, si nous supposons que l'oxyde protecteur a une épaisseur de 5Å, la suppression de cet oxyde devrait conduire à une augmentation de l'intensité du pic  $\text{Ge}_{L_{MM}}$  à 1140 eV de 20%. Dans la cas où cet oxyde aurait une épaisseur de 10Å l'augmentation devrait alors être de 38%. Or nous notons une augmentation de 116% entre le spectre de la figure III-5a et celui de la figure III-5b. Le recuit thermique a donc non seulement conduit à la suppression de l'oxyde protecteur mais également à un enrichissement en germanium à la surface de l'alliage.

Finalement, les conclusions qui peuvent être tirées de cette étude de la préparation de la surface des alliages SiGe par la méthode Shiraki suivie d'un recuit thermique sous ultra-vide sont les suivantes. S'il existe des différences dans le résultat des préparations chimiques ex-situ entre les surfaces de SiGe et de Si, le recuit thermique sous ultra-vide permet néanmoins d'obtenir dans les deux cas une surface propre et recristallisée. Malheureusement, dans le cas du SiGe, ce recuit, indispensable pour la suppression de l'oxyde protecteur, entraîne un enrichissement en germanium à la surface de l'alliage. Il nous a donc paru nécessaire de caractériser plus précisément cet enrichissement en fonction de la température en vue d'élaborer une nouvelle méthode de préparation de la surface des échantillons de SiGe. Cette étude est présentée dans le paragraphe suivant.



### III.2.3 - SEGREGATION DU GERMANIUM

#### a) Motivations

Le recuit thermique, suivant la préparation chimique de type Shiraki, engendre une redistribution du germanium dans l'alliage SiGe. Un tel recuit ( $T > 850^{\circ}C$ ) est nécessaire afin de supprimer l'oxyde protecteur. Néanmoins, une autre possibilité de supprimer cet oxyde est l'utilisation d'un bombardement ionique. Le principal avantage de cette méthode est d'éviter tout traitement thermique. Malheureusement, si la surface obtenue est effectivement propre, le bombardement ionique engendre son amorphisation. Il est donc nécessaire d'effectuer un recuit thermique afin de la rendre cristalline. Le but de cette partie est donc d'étudier la recristallisation et les variations de composition d'une surface de SiGe ayant subi un décapage ionique en fonction de la température de recuit.

### b) Mesures Auger et LEED

Dans cette étude, les films SiGe utilisés sont déposés épitaxialement par CVD (Chemical Vapour Deposition) sur des substrats de silicium. Deux compositions d'alliage sont étudiées (20 et 30% de germanium). Le décapage de l'oxyde natif est réalisé par bombardement ionique. Le gaz utilisé est de l'argon ionisé ( $Ar^+$ ). Le faisceau d'ions a une énergie de 1keV et la densité de courant atteignant l'échantillon est fixée durant toute la durée du décapage à  $0,1 \mu A/cm^2$ . L'angle de ce faisceau d'ions avec la normale à la surface de l'échantillon est de  $60^\circ$ . Ces trois paramètres (faible énergie, faible courant, angle) sont choisis de manière à minimiser l'effet d'implantation ionique (19). Tous les échantillons sont bombardés par le faisceau ionique jusqu'à ce qu'aucune trace d'oxygène et de carbone ne soit détectable par spectroscopie Auger. Dans ce cas, les intensités des pics du silicium et du germanium correspondent aux intensités d'un alliage homogène contenant 20 ou 30% de germanium selon l'échantillon étudié. Une fois cette préparation effectuée, les échantillons sont soumis à une série de recuits thermiques sous ultra-vide dont le déroulement est le suivant. Chaque recuit dure 10 minutes. La gamme des températures étudiée commence à  $400^\circ C$  et atteint  $900^\circ C$  par pas de  $100^\circ C$ . Entre chaque recuit, nous avons effectué une analyse de la composition de surface ainsi qu'une étude de la cristallinité par diffraction d'électrons lents. La caractérisation de la composition de la surface s'est faite grâce à la mesure de l'intensité des trois transitions Auger suivantes :  $Ge_{M_{VV}}$  (47 eV),  $Ge_{L_{MM}}$  (1140 eV) et  $Si_{L_{VV}}$  (89 eV).

La figure III-6 représente l'évolution de ces intensités pendant ces recuits pour un échantillon de SiGe contenant 30% de germanium. Trois régions principales apparaissent en fonction de la température :

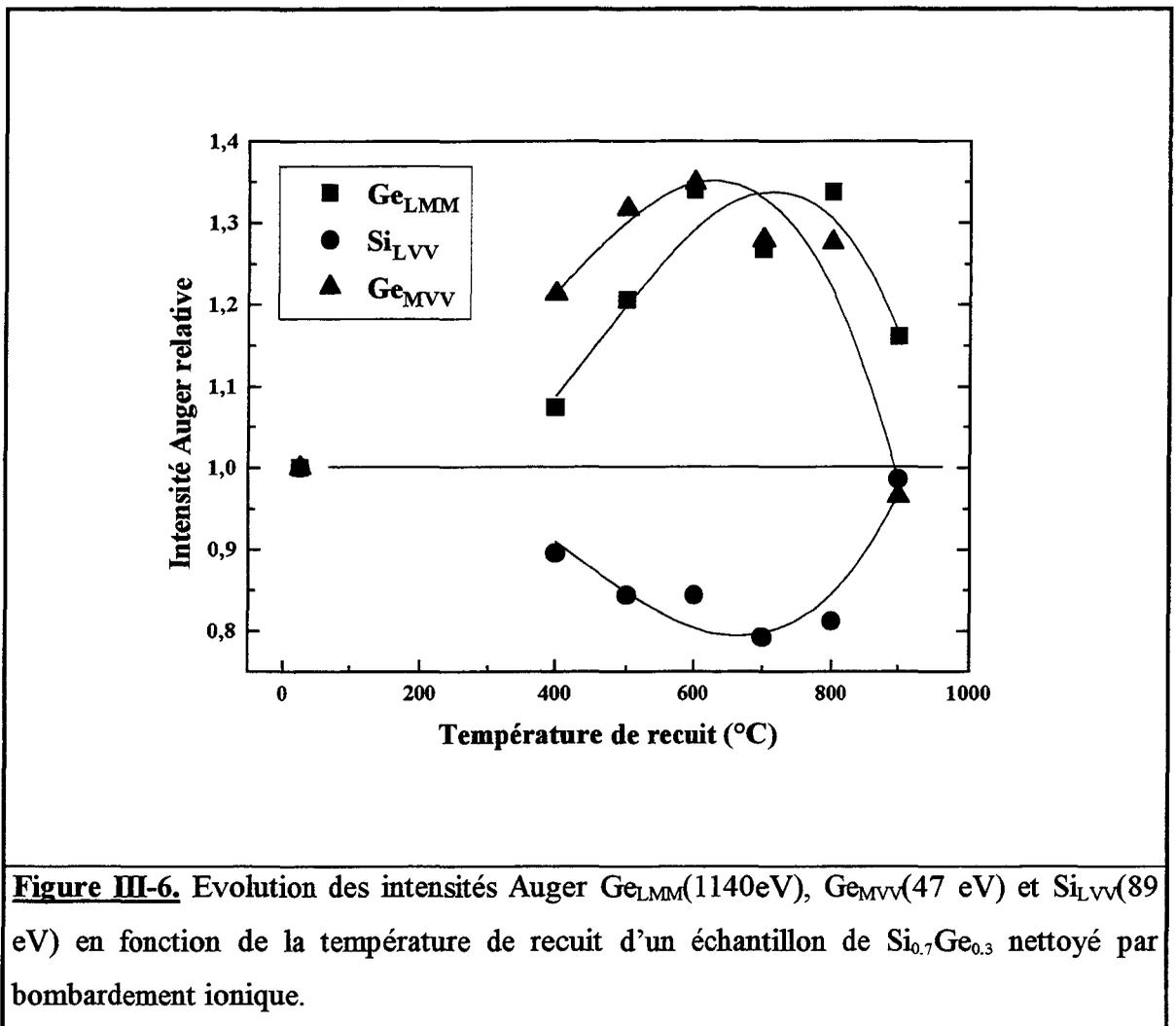
1)  $T \leq 600^\circ C$  : les intensités Auger du germanium augmentent par rapport à celles d'un alliage homogène contenant 30% de germanium. Dans le même temps, l'intensité du pic de silicium diminue.

2)  $700^\circ C \leq T \leq 800^\circ C$  : région de transition, les intensités atteignent des extréma (maximum pour le germanium et minimum pour le silicium)

3)  $T > 800^\circ C$  : l'intensité du silicium augmente et les intensités du germanium diminuent.

Les diagrammes de diffraction ont été observés à chaque étape. Aucune structure n'apparaît au dessous de 600°C. Les diagrammes obtenus au delà de 600°C correspondent à l'apparition progressive de la figure de diffraction du substrat initial avec la reconstruction 2x1. Des résultats analogues tant au niveau des évolutions des intensités Auger que des diagrammes de diffraction ont été observés pour des échantillons de SiGe contenant 20% de germanium.

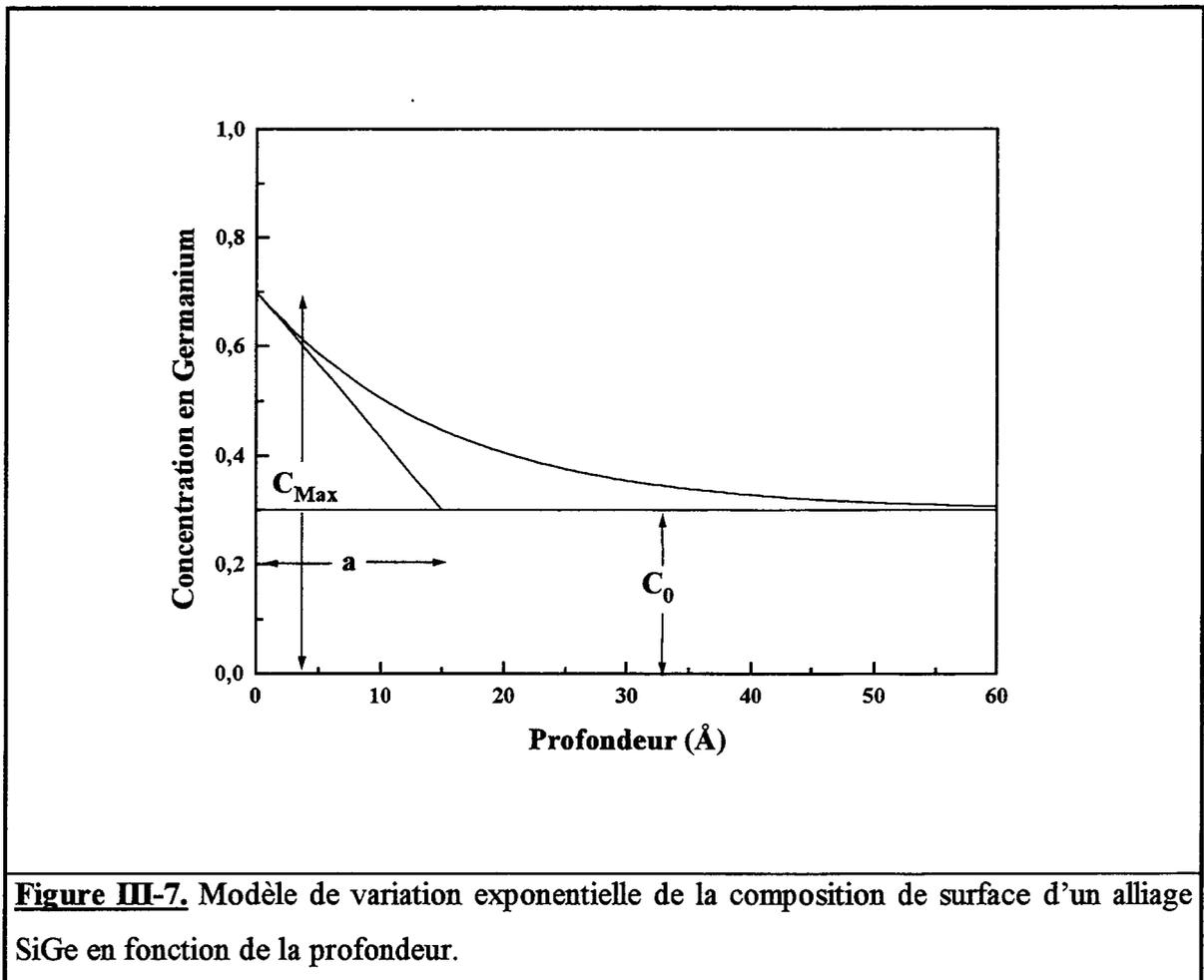
Afin de pouvoir retrouver la composition de la surface de l'alliage à partir des intensités Auger mesurées, nous avons utilisé un modèle simple de variation exponentielle



de la composition en fonction de la profondeur. Ainsi, la concentration en germanium à une distance  $z$  ( $C_{Ge}(z)$ ) de la surface peut s'écrire :

$$C_{\text{Ge}}(z) = (C_{\text{Max}} - C_0) \exp\left(\frac{-z}{a}\right) + C_0 \quad \text{Eq. III-1}$$

avec  $C_{\text{Max}}$  la concentration en germanium à la surface de l'alliage,  $C_0$  la concentration en germanium dans l'alliage de départ (0.2 ou 0.3) et  $a$  la longueur de variation exponentielle. La figure III-7 illustre ce type de variation de concentration exponentielle.



**Figure III-7.** Modèle de variation exponentielle de la composition de surface d'un alliage SiGe en fonction de la profondeur.

La concentration définie par l'équation III-1 peut être introduite dans l'équation de l'intensité Auger donnée par :

$$I_m(0) = \frac{I_{\text{std}}}{\lambda} \int_0^{\infty} C(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda}\right) dz \quad \text{Eq. III-2}$$

où  $I_m(0)$  est l'intensité d'une transition Auger mesurée pour un élément,  $I_{\text{std}}$  est l'intensité de cette même transition Auger mesurée sur un échantillon constitué de cet élément pur,  $\lambda$  est

la longueur d'atténuation des électrons Auger de la transition considérée et  $C(z)$  est la concentration de l'élément dans l'échantillon analysé à une profondeur  $z$  donnée. La combinaison des équations III-1 et III-2 mène à l'équation suivante pour la transition  $Ge_{LMM}$  à 1140 eV :

$$C_{Max} = \left\{ \frac{I_m(Ge_{LMM})}{I_{std}(Ge_{LMM})} - C_0 \left( \frac{\lambda(Ge_{LMM})}{\lambda(Ge_{LMM}) + a} \right) \right\} \left( \frac{\lambda(Ge_{LMM}) + a}{a} \right) \quad \text{Eq. III-}$$

Dans cette équation, deux paramètres sont à déterminer : la concentration en germanium  $C_{Max}$  à la surface de l'échantillon et a la profondeur de variation de concentration exponentielle. Afin de pouvoir déterminer ces deux paramètres, nous pouvons utiliser les intensités de deux autres transitions Auger ( $Si_{LVV}$  et  $Ge_{MVV}$ ). Ceci nous mène donc à un système de trois équations (équations III-3, III-4 et III-5) à deux inconnues ( $C_{Max}$  et a).

$$C_{Max} = \left\{ \frac{I_m(Ge_{MVV})}{I_{std}(Ge_{MVV})} - C_0 \left( \frac{\lambda(Ge_{MVV})}{\lambda(Ge_{MVV}) + a} \right) \right\} \left( \frac{\lambda(Ge_{MVV}) + a}{a} \right) \quad \text{Eq. III-}$$

$$C_{Max} = \left\{ 1 - C_0 \left( \frac{\lambda(Si_{LVV})}{\lambda(Si_{LVV}) + a} \right) - \frac{I_m(Si_{LVV})}{I_{std}(Si_{LVV})} \right\} \left( \frac{\lambda(Si_{LVV}) + a}{a} \right) \quad \text{Eq. III-}$$

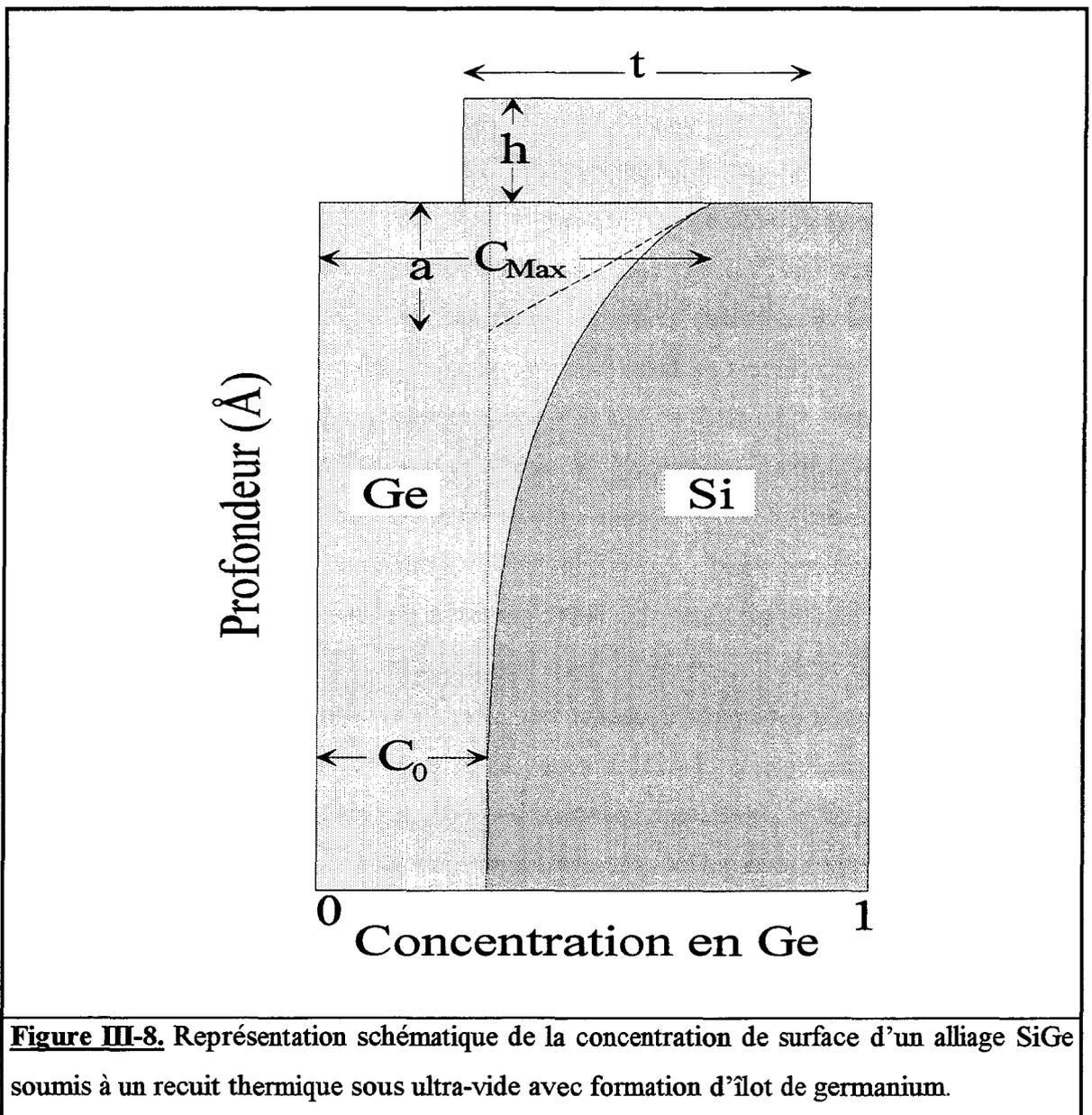
Cette méthode de résolution de système d'équations a donc été appliquée aux intensités des transitions Auger mesurées lors des recuits d'échantillons SiGe. Les résultats sont résumés dans le Tableau III-1.

|        |           | T = 400°C   | T = 500°C   | T = 600°C   | T ≥ 700°C |
|--------|-----------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| 20% Ge | $C_{Max}$ | 0.27 ± 0.02 | 0.35 ± 0.05 | 0.36 ± 0.05 | -         |
|        | a(Å)      | 5 ± 2       | 8 ± 2       | 12 ± 3      | -         |
| 30% Ge | $C_{Max}$ | 0.4 ± 0.01  | 0.45 ± 0.02 | 0.42 ± 0.01 | -         |
|        | a(Å)      | 7 ± 1       | 12 ± 2      | > 40        | -         |

**Tableau III-1.** Paramètres de la concentration en germanium à la surface des échantillons de SiGe après recuits thermiques.

La première remarque que nous pouvons faire à la vue des résultats du Tableau III-1 est que dès 400°C, la surface des échantillons de SiGe devient plus riche en germanium que le film de départ. Comme nous avons vu qu'un diagramme de diffraction n'était visible qu'à partir de 600°C, nous pouvons conclure qu'il est impossible d'obtenir une surface de SiGe cristallisée sans un enrichissement en germanium de cette surface. Une deuxième remarque concerne l'évolution de la composition de la surface au fur et à mesure de l'augmentation de la température de recuit. Jusqu'à 500°C, la concentration en germanium à la surface augmente. Il en va de même pour l'épaisseur de la zone dans laquelle cet enrichissement a lieu. Par contre, à 600°C, le phénomène d'augmentation de la concentration en germanium à la surface semble s'arrêter alors que l'épaisseur de la zone d'enrichissement continue d'augmenter. Ces résultats reflètent bien les variations des intensités des transitions Auger représentées sur la figure III-6. Une dernière remarque concerne enfin le fait qu'aucune solution à la résolution du système d'équations n'ait pu être trouvée pour les températures de recuit supérieures à 700°C. Comme nous pouvons le voir sur la figure III-6, cette gamme de température correspond à un changement de régime dans l'enrichissement de la surface en germanium. En effet, à partir de 700°C, les intensités Auger du germanium commencent à rediminuer alors que l'intensité du silicium réaugmente. Ces variations ne semblent pas pouvoir être expliquées par le modèle de variation exponentielle de la composition de surface. Ce modèle étant bi-dimensionnel (hypothèse d'une surface plane), nous avons tenté d'expliquer les variations d'intensité dans cette gamme de température par un modèle tri-dimensionnel (présence d'îlots de germanium à la surface de l'échantillon) (figure III-8). Ce modèle reprend en fait le modèle de variation exponentielle de concentration bi-dimensionnel auquel nous ajoutons la présence d'îlots de germanium. Le problème du passage d'un modèle bi-dimensionnel à un modèle tri-dimensionnel réside dans le fait que le nombre de paramètres inconnus passe de 2 à 4 (épaisseur des îlots, taux de recouvrement de la surface, concentration maximale en germanium à la surface recouverte par les îlots et profondeur de variation exponentielle) alors que le nombre d'équations est toujours de trois (mesure des trois intensités Auger :  $Si_{LVV}$ ,  $Ge_{LMM}$  et  $Ge_{MVV}$ ). De plus, la seule analyse en spectroscopie Auger ne permet pas de confirmer l'hypothèse de la présence d'îlots à la surface des échantillons. Nous avons donc décidé de faire une étude de la morphologie de ces surfaces par AFM (Atomic Force Microscopy). Une telle étude nous permettra de dire s'il y a ou non présence d'îlots à la surface. Dans l'affirmative, elle permettra également

d'évaluer la hauteur moyenne de ces îlots ainsi que leur taux de recouvrement. Cette évaluation pourra être utilisée en combinaison avec les mesures en spectroscopie Auger.



### c) Mesures AFM

Des mesures de microscopie en champ proche (AFM) ont été réalisées ex-situ sur des échantillons de SiGe ayant subi une préparation sous ultra-vide de décapage ionique et de recuits thermiques à différentes températures. Le but de ces mesures est de visualiser s'il existe une transition d'un enrichissement en germanium de type bi-

dimensionnel vers un enrichissement de type tri-dimensionnel lorsque les films de SiGe sont soumis à un recuit thermique progressif. Le résultat de ces mesures est présenté sur les figures III-9 et III-10. Ces images de microscopie AFM montrent clairement que pour des recuits dont la température n'excède pas 600°C, la surface de l'échantillon de SiGe reste plane. Par contre, à partir de 700°C, nous voyons l'apparition d'îlots. La taille ainsi que le nombre de ces îlots augmentent ensuite de façon continue avec la température de recuit. Le Tableau III-2 regroupe les différentes statistiques obtenues à partir des images AFM (hauteur moyenne des îlots  $h$  et taux de recouvrement  $\tau$ ).

|        |               | T = 700°C      | T = 800°C      | T = 900°C       |
|--------|---------------|----------------|----------------|-----------------|
| 20% Ge | $h(\text{Å})$ | $5 \pm 1$      | $8 \pm 1$      | $13 \pm 2$      |
|        | $\tau$        | $0.2 \pm 0.02$ | $0.3 \pm 0.02$ | $0.36 \pm 0.02$ |
| 30% Ge | $h(\text{Å})$ | $8 \pm 1$      | $8 \pm 1$      | $10 \pm 1.5$    |
|        | $\tau$        | $0.2 \pm 0.02$ | $0.3 \pm 0.03$ | $0.4 \pm 0.03$  |

**Tableau III-2.** Hauteur et taux de recouvrement moyens des îlots formés à la surface de films de SiGe en fonction de la température de recuit.

Ces paramètres ont été introduits dans les calculs d'intensité Auger utilisant le modèle tri-dimensionnel. Ceci permet de réduire de quatre à deux le nombre de paramètres inconnus dans ce modèle tout en ayant encore trois équations à notre disposition. Les résultats de ce calcul sont donnés dans le Tableau III-3 qui regroupe les valeurs de ces deux paramètres ( $C_{\text{Max}}$  et  $a$ ).

|        |                  | T = 700°C       | T = 800°C       | T = 900°C  |
|--------|------------------|-----------------|-----------------|------------|
| 20% Ge | $C_{\text{Max}}$ | $0.22 \pm 0.01$ | $0.15 \pm 0.02$ | 0          |
|        | $a(\text{Å})$    | > 40            | > 40            | $13 \pm 2$ |
| 30% Ge | $C_{\text{Max}}$ | $0.3 \pm 0.02$  | $0.27 \pm 0.03$ | 0          |
|        | $a(\text{Å})$    | > 40            | > 40            | $10 \pm 2$ |

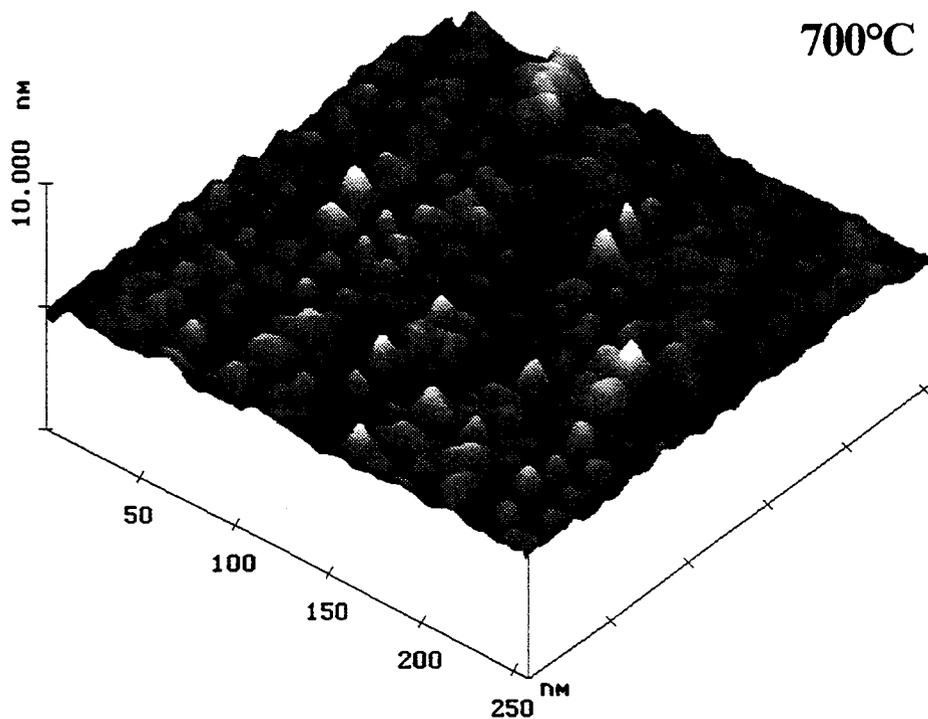
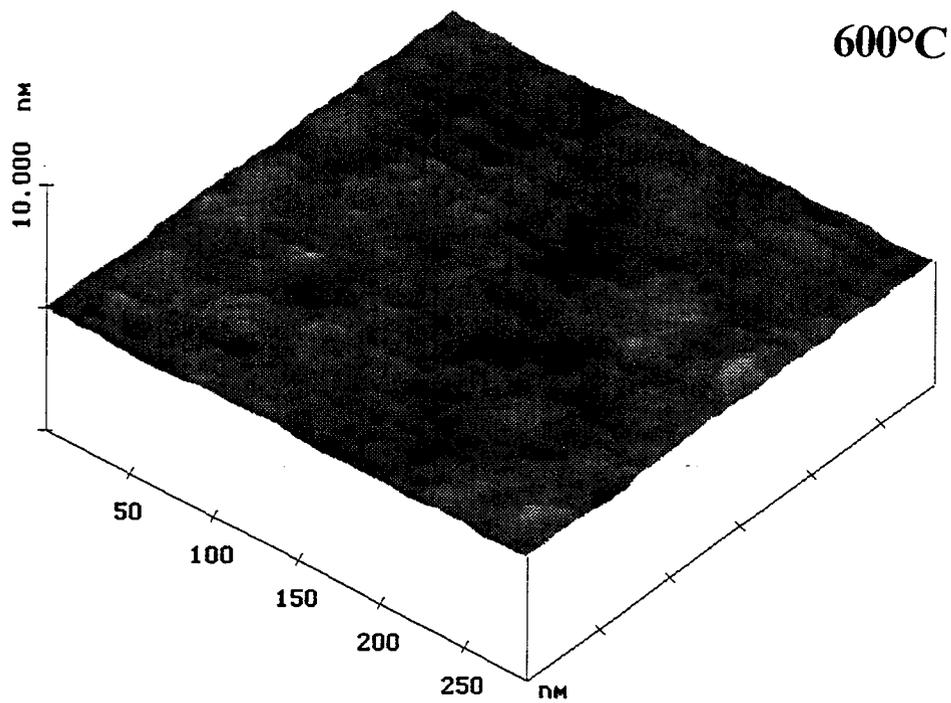
**Tableau III-3.** Valeurs de  $C_{\text{max}}$  et  $a$  calculés en utilisant un modèle tri-dimensionnel avec les hauteurs et taux de recouvrements d'îlots mesurés par AFM.

Pour les deux types d'alliage étudiés ( $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  et  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ ) nous avons utilisé l'hypothèse que les îlots formés sont composés de germanium pur. Nous avons bien sûr

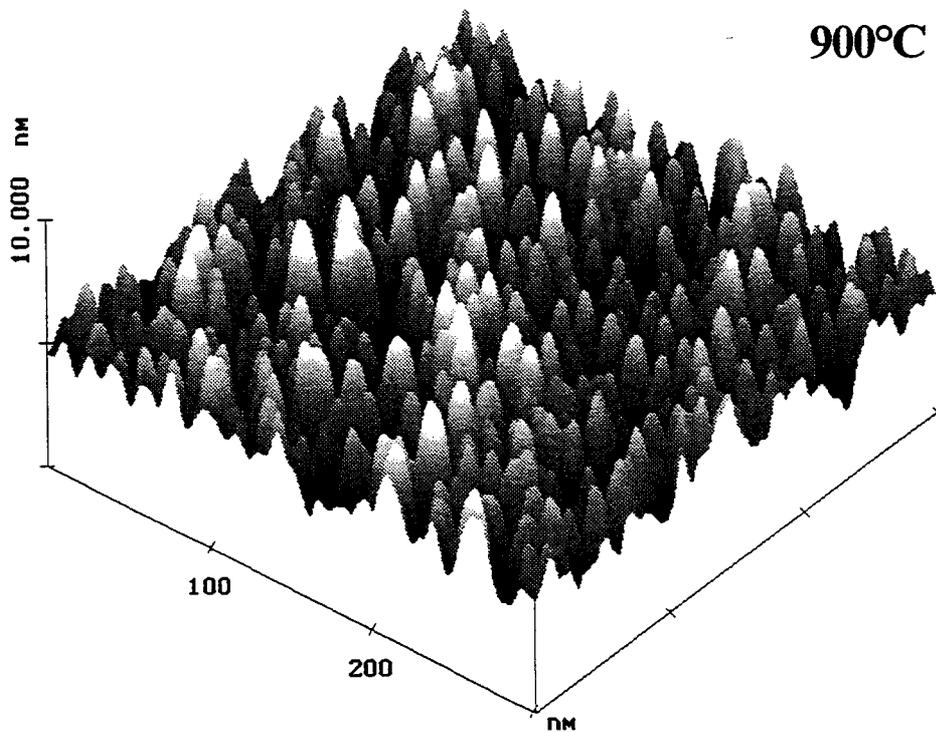
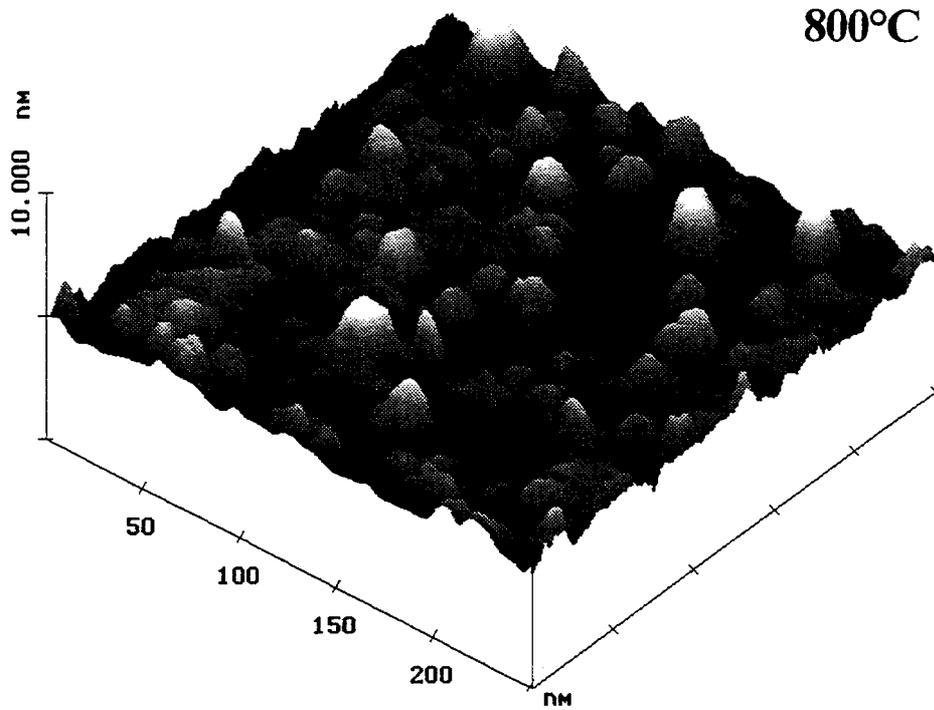
exploré la possibilité que les îlots soient formés d'un alliage de silicium et de germanium. Dans ce cas, aucun accord entre les mesures AFM et celles effectuées en spectroscopie Auger n'a pu être trouvé.

Ainsi, d'après les données du Tableau III-3, nous pouvons remarquer que la formation d'îlots de germanium à des températures supérieures à 700°C s'accompagne d'un appauvrissement de la surface en germanium. Cet appauvrissement tend même jusqu'à la formation d'une zone formée de silicium pur pour une température de recuit de 900°C.

L'utilisation conjointe de la spectroscopie Auger et de la microscopie en champ proche (AFM) a donc permis de déterminer la composition et la morphologie de la surface des films de SiGe soumis à des recuits thermiques sous ultra-vide. Pour des températures de recuit inférieures à 500°C, la surface garde une structure bi-dimensionnelle et s'enrichit en germanium. A ces températures, les diagrammes de diffraction indiquent que la surface n'est pas recristallisée. A 600°C, la surface continue de s'enrichir en germanium et reste bi-dimensionnelle mais un diagramme de diffraction 2x1 typique d'une surface (100) reconstruite a été observé. Au delà de 600°C, ce diagramme de diffraction est toujours présent mais les mesures en microscopie indiquent que des îlots se forment et que la structure de la surface devient tri-dimensionnelle. La combinaison de la spectroscopie Auger et de la microscopie indique que la formation de ces îlots de germanium s'accompagne d'un enrichissement en silicium de la zone de la surface située sous ces îlots. Cet enrichissement en silicium va jusqu'à la formation d'une zone formée de silicium pur pour une température de recuit de 900°C. La figure III-11 résume schématiquement l'évolution de la surface en fonction de la température de recuit.



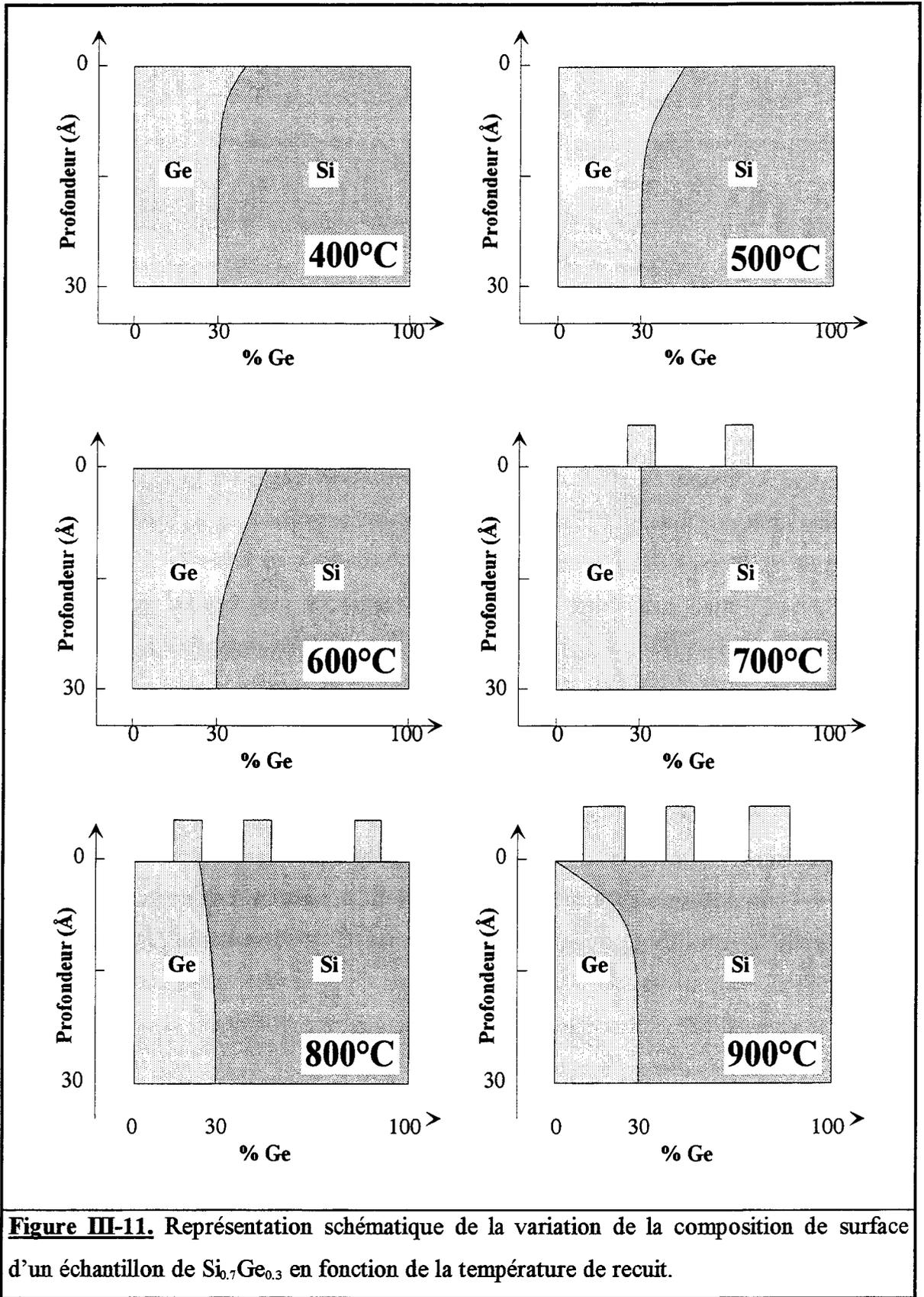
**Figure III-9.** Images AFM de l'alliage Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> après recuit thermique à 600 et 700°C



**Figure III-10.** Images AFM de l'alliage  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  après recuit thermique à 800 et 900°C

### III.2.4 - CONCLUSION

Nous avons étudié la préparation de la surface des échantillons de SiGe par la combinaison d'une préparation chimique humide de type Shiraki et d'une préparation sous ultra-vide visant à supprimer l'oxyde protecteur. Le but de cette préparation est d'obtenir une surface propre et recristallisée afin de pouvoir étudier les premiers stades d'oxydation des alliages SiGe. Nous avons vu que la préparation chimique ex-situ formait bien un oxyde protecteur à la surface des alliages. La comparaison avec des échantillons de silicium (100) a mis en évidence le fait que dans le cas des alliages, cet oxyde avait une épaisseur plus faible et que la quantité de carbone présent à la surface était plus importante. Néanmoins, un recuit thermique sous ultra-vide à une température de 900°C permet de supprimer l'oxyde ainsi que le carbone. Ce recuit permet également d'observer un diagramme de diffraction typique d'une surface (100) cristalline avec une reconstruction 2x1. Le problème lié à ce recuit est qu'il induit des changements dans la composition et la morphologie de la surface de l'alliage. Nous nous sommes donc orientés vers une suppression de l'oxyde et des contaminants de surface par bombardement ionique et nous avons étudié les variations de composition et de morphologie de cette surface en fonction de la température de recuit. Cette étude a été menée en combinant la spectroscopie Auger, la diffraction d'électrons lents et la microscopie en champ proche (AFM). Les résultats principaux sont les suivants. Dès une température de recuit de 400°C, la composition de la surface s'enrichit en germanium par rapport à celle du film. La morphologie de la surface reste bi-dimensionnelle pour des températures de recuit inférieures à 700°C. A partir de ces températures, des îlots, très probablement riches en germanium se forment. Cette formation d'îlots s'accompagne alors d'un enrichissement en silicium de la partie de la surface située sous ces îlots. Des diagrammes de diffraction d'électrons indiquant une recristallisation de la surface ont pu être observés dès une température de recuit de 600°C.



**Figure III-11.** Représentation schématique de la variation de la composition de surface d'un échantillon de  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  en fonction de la température de recuit.

Finalement, ce travail nous a permis choisir une technique de préparation optimale de la surface des alliages SiGe en vue de l'étude des premières étapes d'oxydation. Cette technique de préparation est la suivante. Dans un premier temps, les échantillons de SiGe sont soumis à un dégraissage avant leur introduction sous ultra-vide. La couche de pollution est alors supprimée par un bombardement ionique. Ce bombardement est effectué jusqu'à ce que plus aucune trace de contaminant ne soit détectée en spectroscopie Auger. Ces échantillons sont ensuite recuits à une température de 600°C pendant 10 minutes. Si ce recuit modifie la composition de la surface, il permet néanmoins de la recristalliser. Cette température permet également d'éviter la formation d'îlots de germanium.

**BIBLIOGRAPHIE**

- (1) A. ISHIZAKA, Y SHIRAKI  
J. Electrochem. Soc. 133, 666 (1986)
- (2) F.K. LeGOUES, R. ROSENBERG, T. NGUYEN, F. HIMPSEL, B.S. MEYERSON  
J. Appl. Phys. 65, 1724 (1988)
- (3) D. NAYAK, K. KAMJOO, J.C.S. WOO, J.S. PARK, K.L. WANG  
Appl. Phys. Lett. 56, 66 (1989)
- (4) H.K. LIOU, P. MEI, U. GENNSER, E.S. YANG  
Appl. Phys. Lett. 59, 1200 (1991)
- (5) D.C. PAINE, C. CARAGIANIS, A.F. SCHWARTZMAN  
J. Appl. Phys. 70, 5076 (1991)
- (6) D.C. PAINE, C. CARAGIANIS, Y. SHIGESATO  
Appl. Phys. Lett. 60, 2886 (1992)
- (7) A.K. RAI, S.M. PROKES  
J. Appl. Phys. 72, 4020 (1992)
- (8) D.B. FENNER, D.K. BIEGELSEN, R.D. BRINGANS  
J. Appl. Phys. 66, 419 (1989)
- (9) Y.J. CHABAL, G.S. HIGASHI, K. RAGHAVACHARI, V.A. BURROWS  
J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2104 (1988)
- (10) G.J. PIETSCH, U. KÖHLER, M. HENZLER  
J. Appl. Phys. 73, 4797 (1993)
- (11) S. HOFMANN  
Progress in Surface Science 36, 35 (1991)

**CHAPITRE IV**

**OXYDATION DU SILICIUM (100)**

## CHAPITRE IV

### OXYDATION DU SILICIUM (100)

Dans le cadre de l'étude concernant l'oxydation des alliages SiGe, nous avons utilisé la cellule OPS 200. Dans un premier temps, l'oxydation du silicium (100) a été étudiée. Le but de cette étude préliminaire est triple. Elle permet tout d'abord de connaître l'influence des paramètres d'utilisation de l'OPS 200 sur la formation d'oxyde et ainsi de choisir un ou des modes de fonctionnement optimum pour l'oxydation. Elle permet également d'étudier et de discuter les cinétiques d'oxydation du silicium soit par oxygène atomique soit par anodisation et de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus par oxydation thermique ou plasma. Enfin, des mesures électriques effectuées sur nos échantillons permettent de valider cette méthode d'oxydation du point de vue de la qualité électrique de l'oxyde formé.

#### IV.1 - LES PARAMETRES D'OXYDATION

Dans cette partie, nous allons détailler l'influence des paramètres de fonctionnement de la cellule OPS 200 sur l'oxydation du silicium (100). Les paramètres qui ont été étudiés sont les suivants :

- oxydation avec ou sans oxygène atomique
- distance entre le trou d'effusion de la cellule et la surface de l'échantillon
- effet des espèces chargées sur l'oxydation

##### IV.1.1 - EFFET DE L'OXYGENE ATOMIQUE

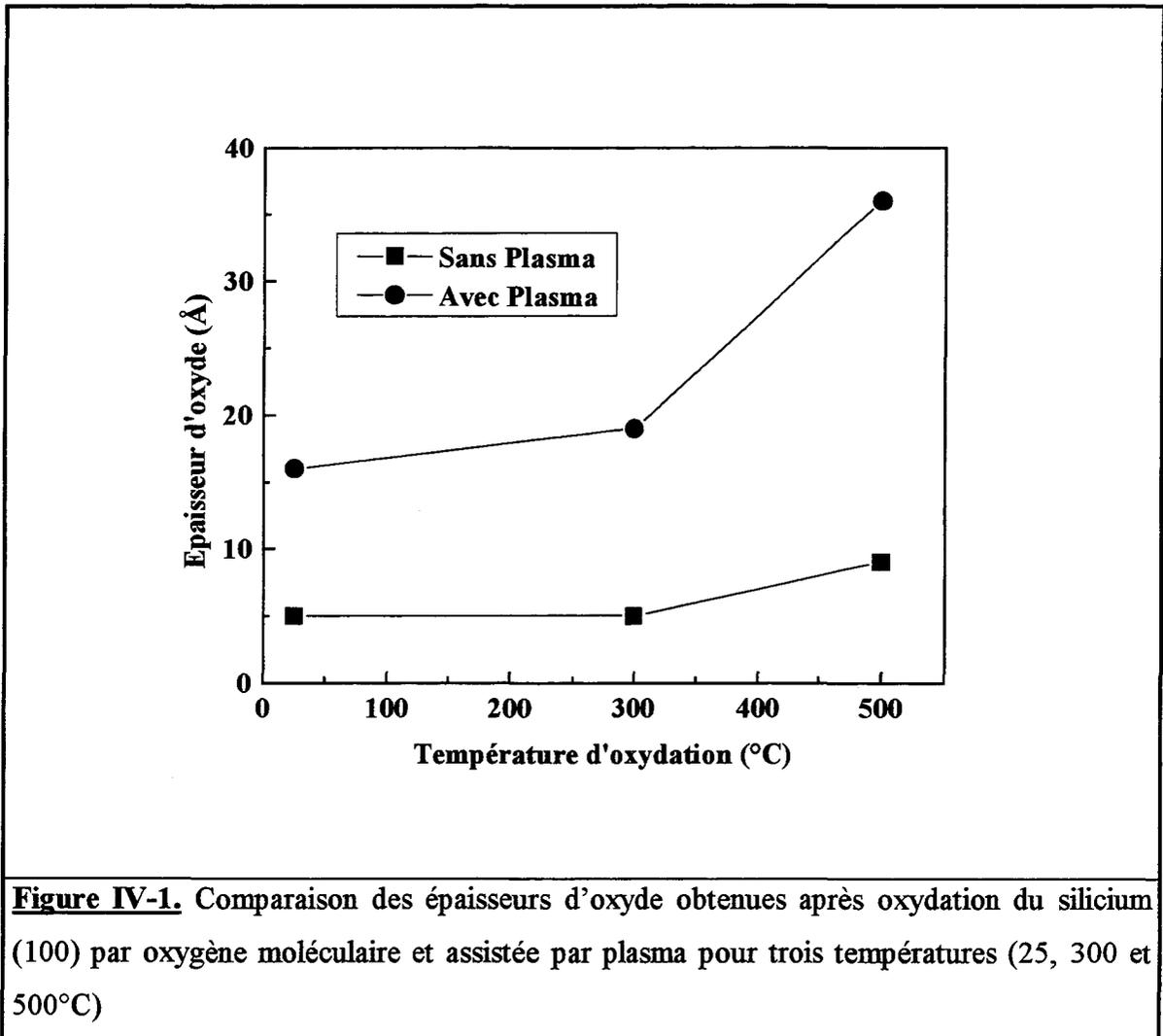
Le but de cette première étude est de connaître l'effet de la présence d'oxygène atomique sur la réaction de croissance d'oxyde sur silicium (100). Pour cela l'expérience suivante a été réalisée. Dans un premier temps, un échantillon de silicium (100) a été oxydé par un flux d'oxygène moléculaire pendant une heure (source plasma non allumée). Les conditions de pression utilisées sont celles définies dans le chapitre II. La pression dans la cellule est de 0.85 Torr, ce qui entraîne que le nombre de particules (molécules d'oxygène)

effusant de la cellule par seconde est de  $2,2 \cdot 10^{18}$ . Le substrat étant placé à 5 mm du trou d'effusion, la pression en oxygène moléculaire au niveau de la surface de l'échantillon est de 16 mTorr. Cette pression est de l'ordre de celles utilisées dans des expériences d'oxydation par plasma RF (1,2). Nous avons ensuite comparé l'épaisseur d'oxyde formé (mesurée par spectroscopie Auger) dans ce cas à celle obtenue dans les mêmes conditions de pression et de distance source/échantillon mais avec la source plasma en fonctionnement (production d'oxygène atomique). La pression totale à la surface de l'échantillon est, comme dans le cas précédent, de 16 mTorr. Compte tenu du pourcentage de dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique (environ 10% (3)) dans la source plasma, la pression partielle en oxygène atomique à la surface du substrat est de 1,6 mTorr. Ce type de comparaison entre oxydation avec ou sans plasma, a été mené pour trois températures d'oxydation différentes (25°C, 300°C et 500°C) mais toujours pour une durée d'oxydation d'une heure. Le résultat de ces expériences est représenté sur la figure IV-1. Il est clair que même pour une oxydation effectuée à température ambiante, la présence d'oxygène atomique modifie considérablement la croissance de l'oxyde par rapport à une oxydation en oxygène moléculaire. En effet, en une heure d'oxydation assistée par plasma, un oxyde, trois fois plus épais qu'en une heure d'oxydation par oxygène moléculaire, est formé. Le rapport des épaisseurs d'oxyde formé passe à 3,8 à 300°C et 4 à 500°C. Ces expériences mettent donc en évidence l'efficacité de l'oxygène atomique dans la croissance de dioxyde de silicium et permettent d'envisager la formation de  $\text{SiO}_2$  à des températures aussi basses que la température ambiante. L'énergie d'activation élevée (2 eV) de l'oxydation par oxygène moléculaire (1) rend cette méthode inopérante dans de telles conditions de température et de pression.

#### IV.1.2 - EFFET DE LA DISTANCE SOURCE-ECHANTILLON

Après avoir discuté de l'effet du plasma sur la croissance d'oxyde sur silicium (100), nous allons à présent détailler l'effet de la distance entre la source et l'échantillon. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, le flux de particules effusant du trou de la cellule plasma diminue linéairement avec le carré de la distance. Nous avons donc déterminé l'effet des variations de flux sur l'épaisseur d'oxyde formé sur silicium (100). Pour cela, deux échantillons de Si (100) ont été oxydés à 500°C pendant une heure. Ces échantillons ont été

placés à 5 et 7 mm du trou d'effusion de la cellule. L'épaisseur d'oxyde formé sur l'échantillon placé à 5 mm est de 36Å, tandis que pour l'échantillon placé à 7 mm,



**Figure IV-1.** Comparaison des épaisseurs d'oxyde obtenues après oxydation du silicium (100) par oxygène moléculaire et assistée par plasma pour trois températures (25, 300 et 500°C)

l'épaisseur est de 20Å. En calculant les flux d'oxygène atomique à 5 et 7 mm de la source, nous trouvons respectivement les valeurs de  $7 \cdot 10^{16}$  at.  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  et  $3,6 \cdot 10^{16}$  at.  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Le rapport de ces deux flux est de 1,96. Ce rapport peut être comparé à celui des épaisseurs d'oxyde qui est de 1,8. En effet, le modèle théorique développé par Deal et Grove (4) prédit une dépendance linéaire entre la pression (flux de particules arrivant à la surface de l'échantillon) et les constantes parabolique et linéaire de la cinétique d'oxydation. Dans le cas où ces cinétiques sont linéaires, ceci implique une relation directe entre l'épaisseur d'oxyde et la pression d'oxydation (% flux de particules, % carré de la distance source échantillon).

Cette expérience montre que plus nous désirerons obtenir des épaisseurs d'oxyde importantes dans un temps et une température d'oxydation donnés, plus il faudra placer

l'échantillon près du trou d'effusion de la cellule. Cependant, il faut également tenir compte du fait que plus l'échantillon se trouve près du trou d'effusion, plus le flux de particules décroît rapidement avec la distance à l'axe du jet d'effusion (cf. chapitre II). Ainsi, il faut trouver un compromis entre une distance source/échantillon suffisamment courte afin d'obtenir un flux d'oxygène atomique au niveau de l'échantillon intéressant pour l'oxydation et une distance source/échantillon suffisamment grande afin d'oxyder de façon homogène la surface de l'échantillon.

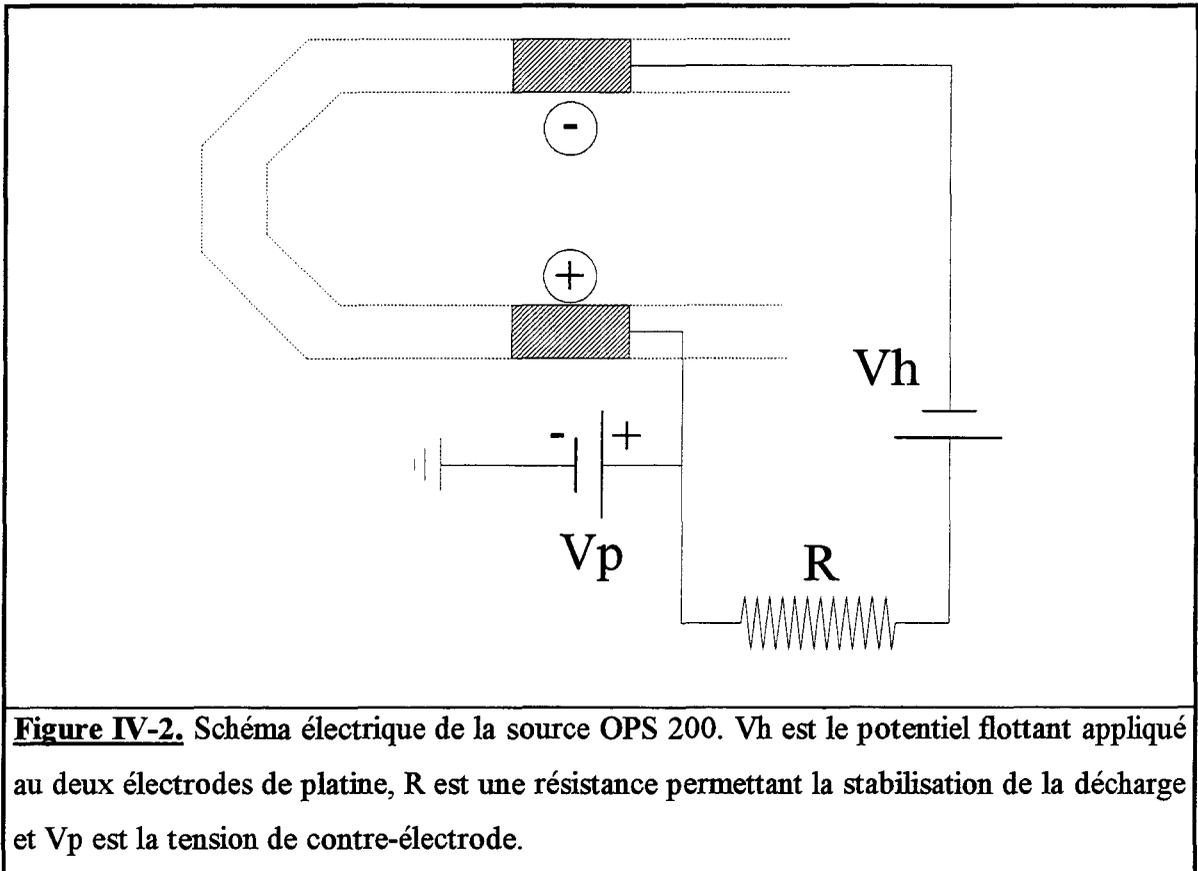
Dans le reste de ce travail, la distance source/échantillon a été fixée à 5 mm. Cette distance permet dans les conditions de pression utilisées (pression dans la cellule de 0,85 Torr et pression dans l'enceinte ultra-vide de  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar) d'avoir une pression partielle en oxygène atomique au niveau de la surface de l'échantillon de 1,6 mTorr. De plus, la surface oxydée de façon quasi-homogène est alors un disque d'environ 6 mm de diamètre (cf. figure II-7). Cette surface est suffisamment grande par rapport à la taille du faisceau électronique utilisé pour l'analyse en spectroscopie Auger.

### IV.1.3 - EFFET DE LA NATURE DES ESPECES EFFUSANTES

La partie du chapitre II concernant le fonctionnement de la source OPS 200 montre qu'il est possible de choisir le potentiel de la partie du plasma située face au trou d'effusion. Le plasma est créé entre deux électrodes de platine à l'intérieur d'un tube de quartz et c'est la tension appliquée à une contre-électrode qui permet de choisir la valeur du potentiel face au trou d'effusion. Un schéma électrique de la source est représenté sur la figure IV-2. Ainsi, l'échantillon placé face au plasma étant relié à la masse, il est possible de choisir le signe des particules effusant du trou et atteignant cet échantillon. De plus, un picoampèremètre reliant l'échantillon à la masse permet de connaître la valeur du courant capté par l'échantillon. Ainsi, nous pouvons différencier quatre grands modes d'oxydation.

- L'oxydation à courant globalement nul. Dans ce cas, le potentiel de contre-électrode du plasma est choisi de manière à ce que le courant positif, créé par les espèces du plasma chargées positivement ( $O^+$ ,  $O_2^+$ , ...) soit compensé exactement par le courant négatif (électrons,  $O^-$ ,  $O_2^-$ , ...). Ceci implique qu'aucun champ électrique n'est volontairement appliqué à l'oxyde durant la réaction de croissance. Ce mode d'oxydation peut-être comparé à une oxydation où un échantillon plongé dans un plasma est laissé au potentiel flottant.

- L'oxydation à courant globalement positif. En plus des particules neutres, l'échantillon reçoit alors une majorité d'ions positifs. Suivant l'accélération appliquée à ces



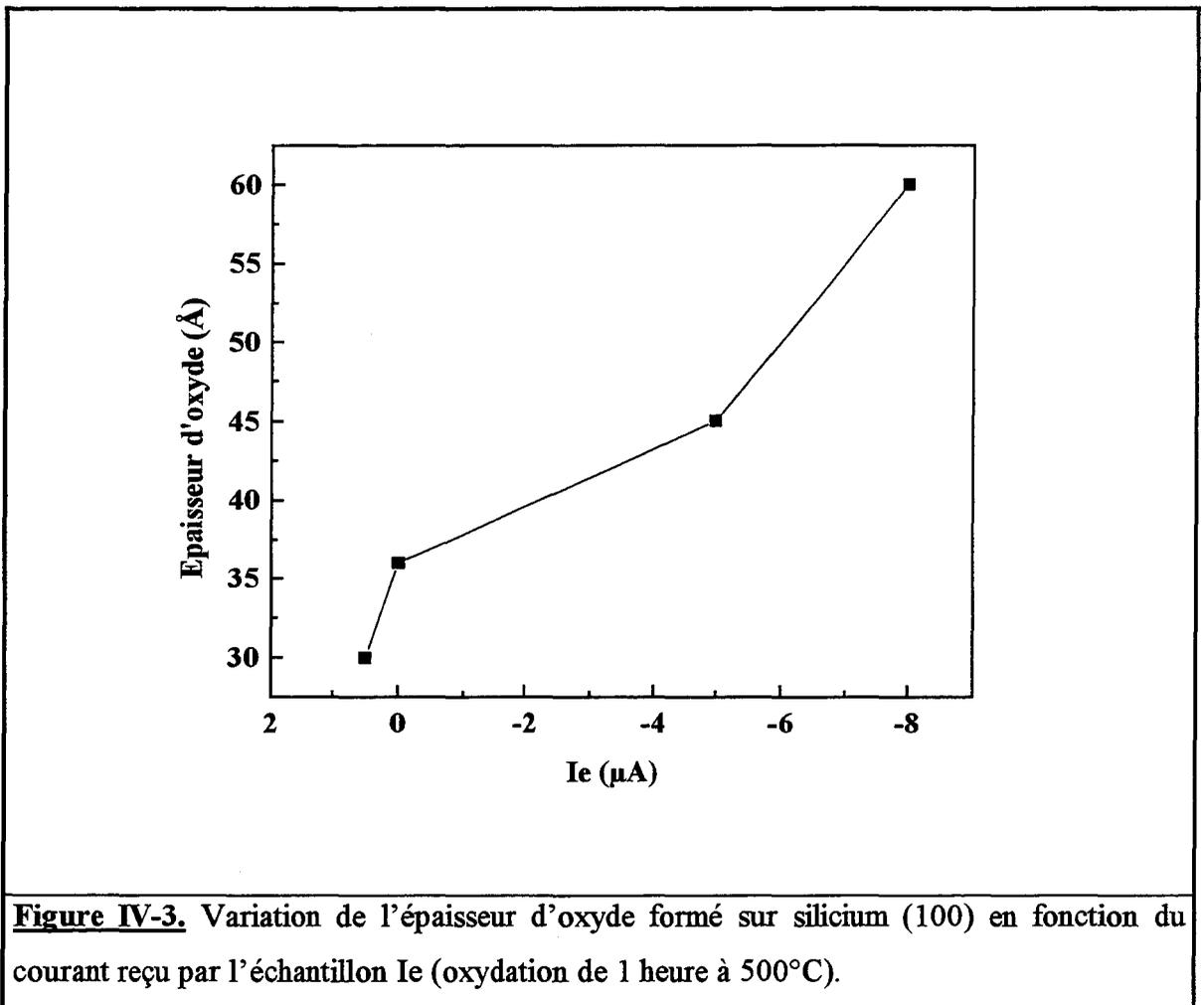
ions, ils peuvent soit permettre d'oxyder le substrat (formation d'oxyde très minces), soit provoquer une érosion de la surface. Cette technique de cathodisation est généralement peu utilisée pour l'oxydation du silicium (5).

- L'oxydation à courant globalement négatif. Dans ce cas, outre les espèces neutres, l'échantillon reçoit une majorité de charges négatives (principalement des électrons). Ces charges induisent un champ électrique plus ou moins important dans l'oxyde durant sa croissance qui peut aider la diffusion des agents oxydants chargés à travers l'oxyde jusqu'à l'interface réactive. Dans nos expériences, le courant reçu par l'échantillon est fixé à  $-8 \mu\text{A}$ .

- L'anodisation. Comme dans le cas précédent, l'anodisation implique un courant reçu par l'échantillon globalement négatif. La différence réside dans le fait que la source OPS 200 est utilisée de façon différente. En effet, au lieu de créer, comme dans les cas précédents, le plasma à l'intérieur du tube de quartz entre les deux électrodes de platine, ce dernier est formé directement entre une électrode et l'échantillon qui fait alors office d'anode. Le courant reçu par l'échantillon est alors égal au courant de décharge du plasma. Ce courant de décharge est fixé à  $20 \text{ mA}$  (contre  $10 \text{ mA}$  dans le cas d'un plasma créé dans

le tube de quartz entre les deux électrodes de platine) afin de stabiliser le plasma entre l'électrode et l'échantillon.

Nous nous sommes donc intéressés à l'effet du courant reçu par l'échantillon durant l'oxydation sur l'épaisseur d'oxyde formée. Pour cela, nous avons oxydé des échantillons de silicium (100) à 500°C pendant une heure dans les mêmes conditions de pression et de distance trou d'effusion / échantillon, avec quatre valeurs de courant différentes (+0.5  $\mu\text{A}$ , 0, -5  $\mu\text{A}$  et -8  $\mu\text{A}$ ). Les résultats de ces expériences est illustré sur la figure IV-3. Plus le courant reçu par l'échantillon est négatif, plus l'épaisseur d'oxyde formé est importante.



Dans le cas où nous appliquons un courant faiblement positif (+0.5  $\mu\text{A}$ ), l'épaisseur d'oxyde formé est plus faible que dans le cas d'un courant nul. Or, dans ces deux cas, le flux de particules neutres (oxygène atomique et moléculaire) à la surface de l'échantillon est identique. Il semble donc qu'un flux de particules d'oxygène chargées positivement ralentisse la réaction d'oxydation. Un phénomène similaire a déjà été observé dans des

expériences d'oxydation plasma cathodique (6) et dans des expériences d'oxydation thermique sous champ électrique (7). Deux explications ont été avancées. La première consiste à dire que les ions positifs atteignant la surface sont suffisamment énergétiques pour mener à la pulvérisation d'une partie de l'oxyde déjà formé. La deuxième explication tient compte du fait que lorsque l'échantillon reçoit un flux d'ions positifs à sa surface, il y a formation d'un champ électrique à travers l'oxyde formé. Le sens de champ électrique est tel que des électrons peuvent être injectés du silicium vers l'oxyde où ils réagissent avec les atomes d'oxygène neutres pour former l'ion  $O^-$ . Cet ion est alors attiré par le champ électrique vers la surface externe du  $SiO_2$ . Il s'éloigne donc de la zone de réaction d'interface ce qui ralentit la formation d'oxyde. Outre le fait que dans ce cas la croissance d'oxyde est ralentie, des études sur les qualités physiques et électriques de ces oxydes (6,8) ont montré qu'ils pouvaient être difficilement utilisables en microélectronique.

Dans le cas où le courant reçu par l'échantillon durant l'oxydation est globalement négatif, l'épaisseur d'oxyde formé est plus importante que dans le cas d'un courant globalement nul. Comme les charges négatives présentes dans le plasma sont majoritairement les électrons (99,9%) (3), le courant reçu par l'échantillon est principalement électronique. L'augmentation de l'épaisseur formée en présence de ce courant négatif peut être expliquée de deux manières. Une première explication possible est que le flux de charges négatives à la surface de l'échantillon crée un champ électrique à travers l'oxyde déjà formé. Le sens de ce champ est tel que les agents oxydants chargés négativement ( $O^-$ ,  $O_2^-$ , ...) issus du plasma et arrivant à la surface de l'échantillon sont aidés dans leur diffusion jusqu'à l'interface réactive. Néanmoins, le flux de ces agents oxydants est très faible en comparaison du flux d'oxygène atomique. En effet, si nous considérons une densité de courant négatif au niveau de la surface de l'échantillon de  $-50 \mu A \cdot cm^{-2}$ , le flux d'ions négatifs sera d'environ  $3,1 \cdot 10^{11} cm^{-2} s^{-1}$ . Ce flux est effectivement très faible face au flux d'oxygène atomique ( $7 \cdot 10^{16} cm^{-2} s^{-1}$ ) et sa contribution à la formation d'une couche d'oxyde peut être négligée. Une deuxième explication possible consiste à dire que le flux d'électrons à la surface de l'échantillon ( $3,1 \cdot 10^{14} cm^{-2} s^{-1}$ ) crée non seulement un champ électrique à travers l'oxyde mais permet également à la réaction de formation d'ions négatifs entre les électrons et les atomes d'oxygène adsorbés à la surface du  $SiO_2$ . Ainsi, ces ions négatifs créés à la surface peuvent diffuser plus vite vers l'interface réactive que les atomes d'oxygène neutres grâce à l'action du champ électrique ce qui augmente la vitesse de croissance de l'oxyde (1).

Il est à noter que dans nos expériences d'oxydation avec un flux de charges négatives, la densité de courant reçue par le substrat ne dépasse pas  $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Si nous considérons que pour les épaisseurs d'oxyde étudiées ( $< 100 \text{ nm}$ ), le  $\text{SiO}_2$  exhibe un comportement ohmique avec une conductivité globale de  $4 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (6,9) alors, le champ électrique présent dans l'oxyde durant sa croissance est de  $12,5 \text{ kV cm}^{-1}$ . Ce champ a une valeur très faible comparée à celle utilisée généralement lors des expériences d'oxydation plasma anodique (entre 1 et  $7 \text{ MV cm}^{-1}$ ) (2,3,6,10).

Ces valeurs de champ électrique ont été atteintes lors de nos expériences d'anodisation en créant le plasma directement entre une électrode de platine et l'échantillon. Dans ce cas, le courant reçu par le substrat de silicium est de 20 mA. Si l'oxyde a un comportement ohmique, le champ électrique est alors de  $5 \text{ MV cm}^{-1}$ . Un tel champ accroît considérablement la vitesse de croissance d'oxyde. En effet, à  $500^\circ\text{C}$ , dans les mêmes conditions de pression et de distance source/échantillon que dans une oxydation par oxygène atomique,  $50 \text{ \AA}$  de  $\text{SiO}_2$  sont formés non plus en une heure mais en trente secondes.

## IV.2 - CINETIQUES D'OXYDATION DU SILICIUM

Dans cette partie, nous allons présenter les cinétiques d'oxydation du silicium (100). Ces cinétiques ont été obtenues dans les configurations d'utilisation de la source OPS 200 suivantes. La pression d'oxygène dans le plasma est fixée à 0,85 Torr ce qui entraîne une pression dans l'enceinte ultra-vide de  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar. La distance entre le trou d'effusion de la cellule et l'échantillon de silicium est de 5 mm. Ainsi, la pression au niveau de la surface du substrat est 16 mTorr. L'oxydation est réalisée soit de façon standard (plasma créé entre les deux électrodes de platine), soit de façon anodique (plasma créé entre une électrode et l'échantillon). Dans le cas standard, le courant de décharge dans le plasma est de 10 mA et le courant reçu par l'échantillon est fixé durant toute la durée de l'oxydation à  $-8 \mu\text{A}$ . Dans le cas anodique, le courant de décharge est fixé à 20 mA et est bien sûr égal au courant reçu par l'échantillon. L'épaisseur d'oxyde formé est mesuré par spectroscopie Auger en utilisant l'intensité des pics  $\text{Si}_{\text{LVV}}$ ,  $\text{O}_{\text{KLL}}$  et  $\text{Si}_{\text{KLL}}$ . Cette méthode nous permet de mesurer des épaisseurs d'oxyde pouvant aller jusqu'à une centaine d'angströms. Dans les cas où l'oxyde formé est plus épais, nous avons employé la technique de profilage ionique dont nous allons à présent donner rapidement les principes.

### IV.2.1 - MESURE DES EPAISSEURS D'OXYDE

#### a) La spectroscopie Auger

Une fois les échantillons de silicium oxydés, l'oxyde obtenu est analysé par spectroscopie d'électrons Auger. Outre les renseignements concernant la nature des atomes présents en surface, leurs concentrations relatives et dans certains cas leurs liaisons chimiques, la spectroscopie Auger nous permet de connaître l'épaisseur d'oxyde formé. Pour cela, nous analysons l'intensité des transitions Auger suivantes :  $\text{Si}_{\text{LVV}}^{\text{Si}}$  (Non Oxydé),  $\text{Si}_{\text{LVV}}^{\text{Ox}}$  (Oxydé),  $\text{O}_{\text{KLL}}$ ,  $\text{Si}_{\text{KLL}}^{\text{Si}}$  et  $\text{Si}_{\text{KLL}}^{\text{Ox}}$ . Le plus simple des modèles permettant de déterminer l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  consiste à supposer une interface abrupte entre le dioxyde de silicium et le substrat de silicium. Ainsi, les intensités Auger peuvent s'écrire :

$$\text{Im}(\text{Si}_{\text{LVV}}^{\text{Si}}) = \text{Istd}(\text{Si}_{\text{LVV}}^{\text{Si}}) \exp\left(\frac{-d}{\lambda(\text{Si}_{\text{LVV}}^{\text{Si}})}\right) \quad \text{Eq. IV-1}$$

$$\text{Im}(\text{Si}_{\text{KLL}}^{\text{Si}}) = \text{Istd}(\text{Si}_{\text{KLL}}^{\text{Si}}) \exp\left(\frac{-d}{\lambda(\text{Si}_{\text{KLL}}^{\text{Si}})}\right) \quad \text{Eq. IV-2}$$

$$\text{Im}(\text{O}_{\text{KLL}}) = \text{Istd}(\text{O}_{\text{KLL}}) \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda(\text{O}_{\text{KLL}})}\right) \right\} \quad \text{Eq. IV-3}$$

$$\text{Im}(\text{Si}_{\text{LVV}}^{\text{Ox}}) = \text{Istd}(\text{Si}_{\text{LVV}}^{\text{Ox}}) \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda(\text{Si}_{\text{LVV}}^{\text{Ox}})}\right) \right\} \quad \text{Eq. IV-4}$$

$$\text{Im}(\text{Si}_{\text{KLL}}^{\text{Ox}}) = \text{Istd}(\text{Si}_{\text{KLL}}^{\text{Ox}}) \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda(\text{Si}_{\text{KLL}}^{\text{Ox}})}\right) \right\} \quad \text{Eq. IV-5}$$

avec  $\text{Im}$ , intensité mesurée sur l'échantillon analysé

$\text{Istd}$ , intensité de référence mesurée sur un échantillon homogène et de composition connue

$\lambda(\text{X})$ , longueur d'atténuation des électrons Auger pour une transition X

$d$ , épaisseur d'oxyde

Ainsi, la connaissance des valeurs d'intensité de référence et de la longueur d'atténuation des électrons Auger nous donne directement la valeur  $d$  d'oxyde formé. Si la valeur de  $\text{Istd}$  pour les cinq transitions peut être déterminée par des mesures Auger effectuées sur des substrats de silicium (100) et de dioxyde de silicium, les valeurs de  $\lambda$  doivent être calculées théoriquement. Pour cela, nous avons utilisé les formules développées par M.P. Seah et W.A. Dench (11) en accord avec celles obtenues par l'expression proposée par C.J. Powell (12). D'après les équations IV-1 à IV-5, l'intensité d'une transition ne sera mesurable que pour une épaisseur d'oxyde inférieure à environ 3 fois la longueur d'atténuation des électrons Auger de cette transition. Le Tableau IV-1 regroupe les valeurs de ces longueurs d'atténuation pour les cinq transitions considérées ainsi que l'épaisseur d'oxyde maximum mesurable à l'aide des intensités de ces transitions.

| Transition                                 | Energie (eV) | $\lambda$ (Å) | d max (Å) |
|--|--------------|---------------|-----------|
| Si <sub>L<sub>VV</sub></sub> <sup>Ox</sup> | 75           | 8             | 24        |
| Si <sub>L<sub>VV</sub></sub> <sup>Si</sup> | 89           | 9             | 27        |
| O <sub>KLL</sub>                           | 498          | 21            | 63        |
| Si <sub>KLL</sub> <sup>Ox</sup>            | 1601         | 38            | 114       |
| Si <sub>KLL</sub> <sup>Si</sup>            | 1610         | 38            | 114       |

**Tableau IV-1.** Valeurs des énergies et des longueurs d'atténuation des électrons Auger à travers une matrice de SiO<sub>2</sub> pour les cinq transitions Auger utilisées dans la détermination de l'épaisseur d'oxyde.

D'après le Tableau IV-1, dans le cas des faibles épaisseurs d'oxyde (< 25 Å), nous disposons de cinq mesures indépendantes de cette épaisseur. Par contre, pour des oxydes dont l'épaisseur est supérieure à un peu plus de 100 Å, la spectroscopie Auger ne donne plus de renseignements (l'information venant du substrat de silicium non oxydé est totalement masquée par la présence de l'oxyde en surface). Ainsi, dans le cas où des oxydes de plus de 10 nm d'épaisseur sont formés, il faut avoir recours à une analyse utilisant le profilage ionique.

### b) La Spectroscopie Auger associée au profilage ionique

Lorsque l'épaisseur d'oxyde formé est trop importante (> 100Å), la spectroscopie Auger devient inadaptée à la mesure de cette épaisseur. L'utilisation du profilage ionique permet alors de pallier cet inconvénient. La technique de profilage ionique associée à la spectroscopie Auger a été décrite dans le chapitre II. Dans cette partie nous ne ferons donc que donner les principaux paramètres utilisés lors du profilage de nos oxydes. L'angle entre le faisceau d'ions (Ar<sup>+</sup>) et la normale à la surface de l'échantillon est de 60°. L'énergie des ions est de 1 keV et la densité de courant est de 0.1  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Le profilage et les mesures AES sont effectuées simultanément et la pression en argon dans la chambre d'analyse est alors de  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr. Afin de connaître l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> décapée par le faisceau d'ions durant un temps donné, il faut connaître la vitesse de décapage de ce matériau. Cette vitesse dépend bien sûr des paramètres de profilage énoncés ci-dessus. Pour cela, nous avons

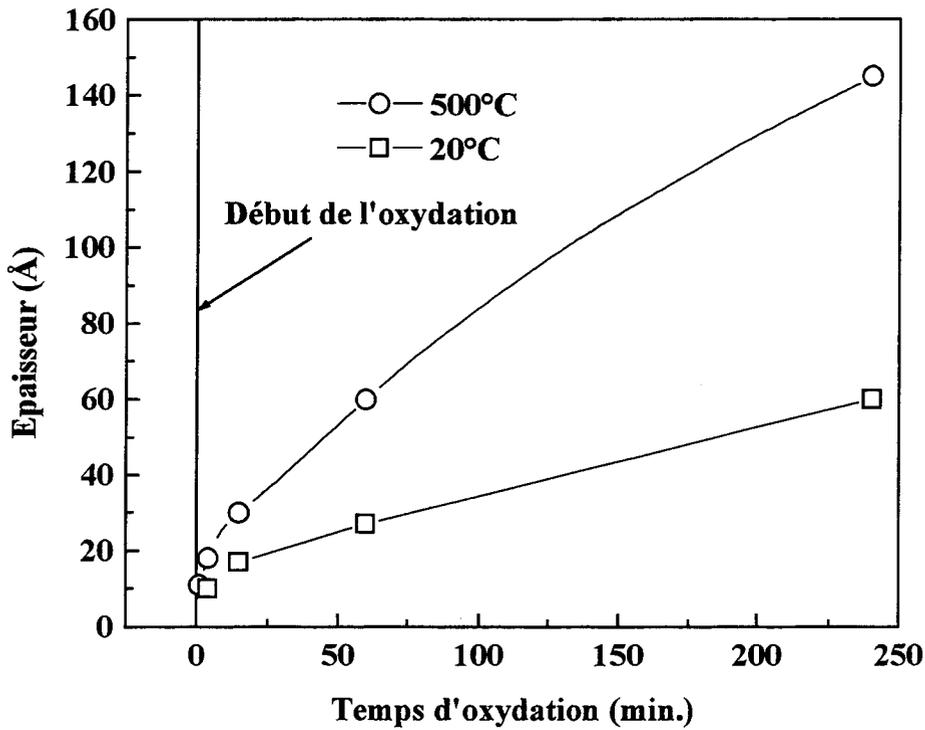
décapé un échantillon de référence constitué de silicium recouvert par une épaisseur connue de  $\text{SiO}_2$  obtenu par oxydation thermique ( $500\text{\AA}$ ). La vitesse de décapage ainsi mesurée est de  $0.64 \text{ \AA nm}^{-1}$ . Il est à noter que même si l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est abrupte, l'association de la spectroscopie Auger avec un profilage ionique engendre un élargissement de cette interface. Dans ce travail, nous avons décidé de placer l'interface réelle au moment où l'intensité de la transition Auger de l'oxygène atteint une valeur égale à la moitié de celle enregistrée sur un échantillon de  $\text{SiO}_2$ . Ce critère arbitraire nous donne un excellent accord entre l'épaisseur d'un oxyde mesurée par spectroscopie Auger et par profilage ionique, ainsi qu'avec d'autres techniques de mesure (mesures électriques, microscopie électronique en transmission (TEM)).

## IV.2.2 - OXYDATION PLASMA

Dans les conditions d'oxydation standard décrites au début du paragraphe IV.2, un relevé des épaisseurs d'oxyde formé a été effectué en fonction du temps d'oxydation à température ambiante et à  $500^\circ\text{C}$ . Ces cinétiques sont représentées sur la figure IV-4. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation peut-être comparée à celle observée en oxydation thermique sèche et décrite par le modèle de Deal et Grove (4) qui divise ces cinétiques d'oxydation en trois régimes.

Le premier régime est limité aux temps d'oxydation très courts ( $< 1$  minute). La croissance d'oxyde est alors très rapide (entre 10 et 15  $\text{\AA}$  en une minute). Ceci peut-être expliqué par le fait que la surface de silicium présente un certain nombre de liaisons insatisfaites ou fragilisées. De plus, le coefficient de collage de l'oxygène atomique sur cette surface est de 1 et reste supérieur à 0,1 pour des épaisseurs d'oxyde allant jusqu'à 10 $\text{\AA}$  (13). Dans ces conditions, l'interface  $\text{O}(g)/\text{Si}$  est très réactive et permet la croissance rapide d'oxyde jusqu'à environ 10 $\text{\AA}$ .

Dans un second régime (temps d'oxydation compris entre 1 et 15 minutes) la relation entre l'épaisseur d'oxyde et le temps est linéaire. Ceci indique que la formation d'oxyde est alors limitée par les réactions d'interface. Si nous supposons que le principal agent oxydant est l'oxygène atomique, pour que la réaction d'interface ait lieu il faut dans un premier temps casser une liaison du réseau de silicium. Puis, l'oxygène atomique peut alors réagir avec un atome de silicium ayant une liaison insatisfaite. Comme l'enthalpie de formation du dioxyde de silicium est négative ( $-234,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{K}$  (14)) et qu'il



**Figure IV-4.** Cinétiques d'oxydation du silicium (100) à température ambiante et 500°C.

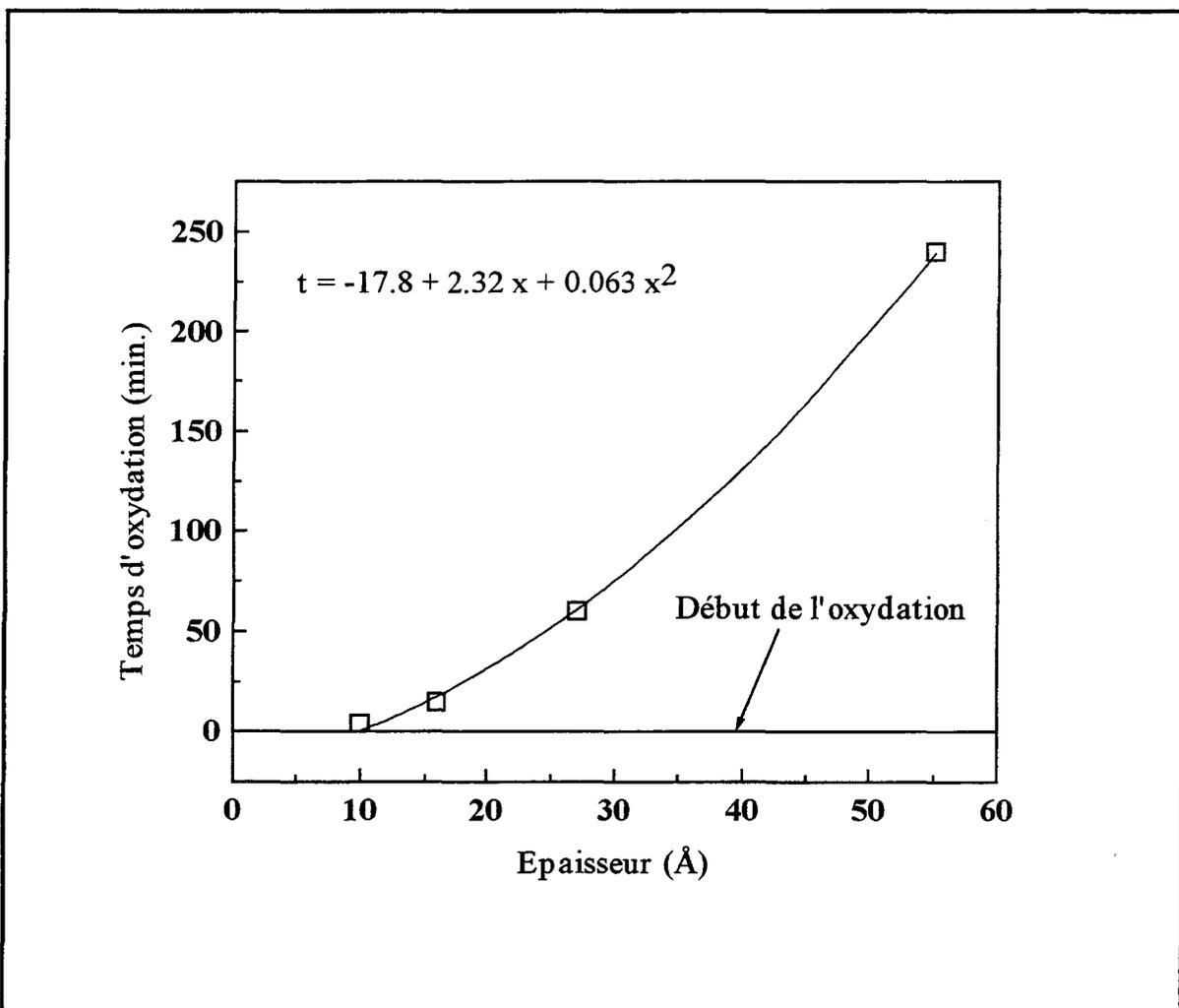
faut fournir de l'énergie afin de briser une liaison Si-Si ( $76 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (15,16)), la réaction entre un atome d'oxygène et un atome de silicium ayant une liaison insatisfaite est exothermique. Dans le cas d'une oxydation thermique, l'oxygène atomique n'est plus produit par un moyen extérieur et il faut alors tenir compte de l'énergie nécessaire à la rupture de la molécule d'oxygène dans la limitation de la réaction en régime linéaire.

Enfin, un troisième régime apparaît dans la formation de dioxyde de silicium pour des temps d'oxydation supérieurs à environ 15 minutes. Dans ce régime, l'épaisseur d'oxyde formé varie linéairement avec la racine carrée du temps d'oxydation. La formation de  $\text{SiO}_2$  est alors limitée par la diffusion de l'agent oxydant à travers cet oxyde.

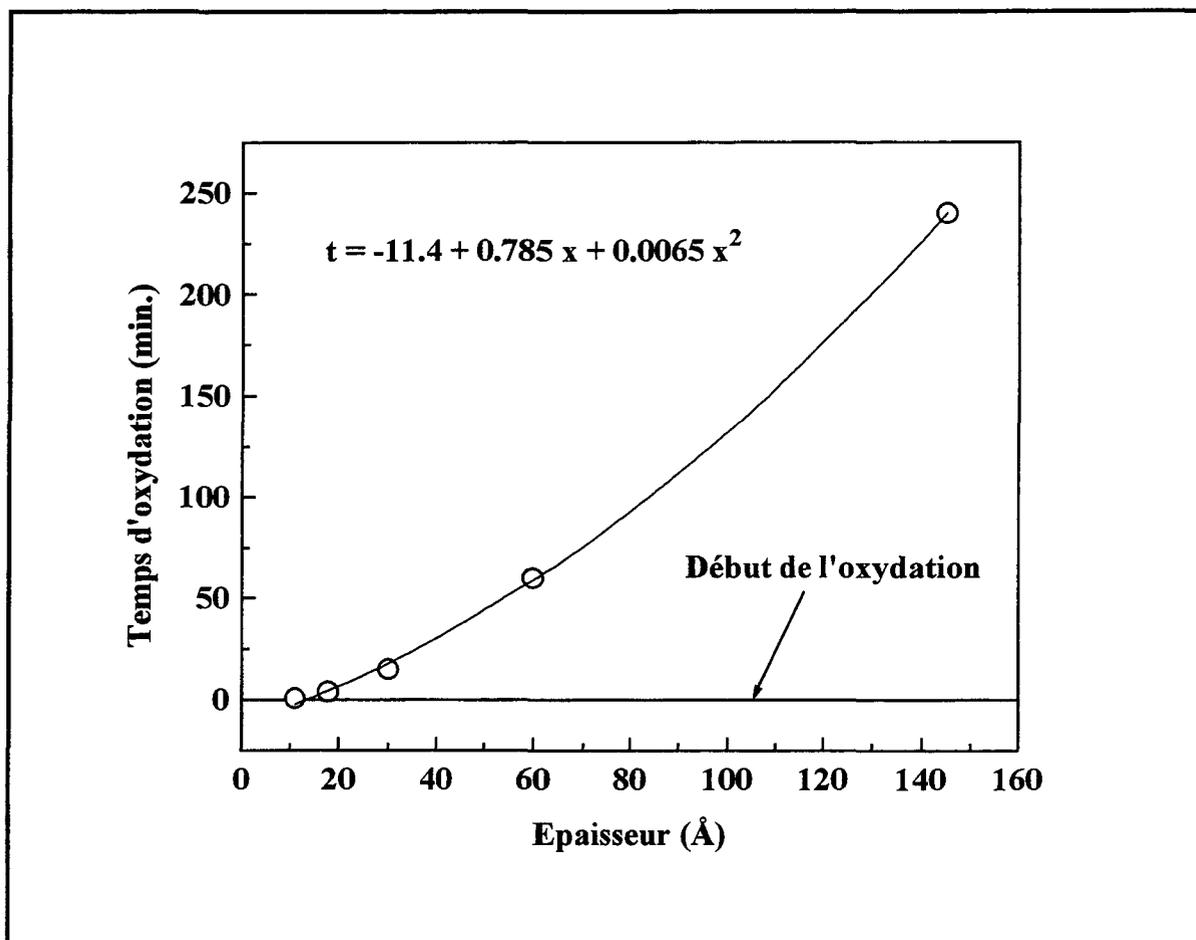
Nous avons donc repris l'équation, proposée par Deal et Grove (4), reliant le temps d'oxydation à l'épaisseur d'oxyde formé (cf. chapitre I) :

$$t = \frac{x^2}{B} + \frac{A}{B} x - \tau \quad \text{Eq. IV-6}$$

Dans l'équation IV-6,  $t$  est le temps d'oxydation,  $x$  est l'épaisseur d'oxyde formé après un temps  $t$  d'oxydation,  $B$  est la constante parabolique,  $B/A$  est la constante linéaire et  $\tau$  est la constante de temps synthétisant le premier régime rapide d'oxydation. Nous avons donc simulé les courbes de cinétique d'oxydation à l'aide de cette équation afin de déterminer les valeurs des paramètres  $B$ ,  $B/A$  et  $\tau$ . Les figures IV-5a et IV-5b montrent le résultat de ces simulations pour les cinétiques à température ambiante et à 500°C respectivement.



**Figure IV-5a.** Simulation de la cinétique d'oxydation du silicium à température ambiante par la fonction linéaire-parabolique développée par Deal et Grove (4). La courbe en trait plein représente la simulation et les carrés sont les valeurs mesurées.



**Figure IV-5b.** Simulation de la cinétique d'oxydation du silicium à 500°C par la fonction linéaire-parabolique développée par Deal et Grove (4). La courbe en trait plein représente la simulation et les cercles sont les valeurs mesurées.

Si nous supposons que le coefficient parabolique a une dépendance de type Arrhénius en fonction de la température due au coefficient de diffusion de l'agent oxydant à travers la silice, il est alors possible d'estimer l'énergie d'activation entre la température ambiante et 500°C. De même, nous pouvons supposer également une dépendance de type Arrhénius en température pour le coefficient linéaire due à la constante de réaction à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Le Tableau IV-2 regroupe les différentes valeurs de coefficients linéaires et paraboliques.

| Température | B/A (Å/min) | B (Å <sup>2</sup> /min) |
|-------------|-------------|-------------------------|
| 20 °C       | 0,43 ± 0,05 | 15,9 ± 0,4              |
| 500 °C      | 1,27 ± 0,05 | 153,8 ± 4               |

**Tableau IV-2.** Valeurs des coefficients paraboliques et linéaires pour une oxydation assistée par plasma du silicium à température ambiante et 500°C.

Le calcul des énergies d'activation donne alors :

$$E_{B/A} = 0,043 \text{ eV} \pm 0,004 \text{ eV}$$

et

$$E_B = 0,09 \text{ eV} \pm 0,003 \text{ eV}$$

La faible valeur de ces énergies d'activation explique pourquoi l'oxydation du silicium est possible à des températures aussi basses que la température ambiante. En ce qui concerne l'énergie d'activation linéaire, la valeur trouvée est beaucoup plus faible que celles des oxydations thermiques sèche et humide (2,00 eV et 2,05 eV respectivement (4)). Ceci peut-être expliqué par la fait que dans une oxydation thermique, les molécules d'agent oxydant (O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O) doivent être brisées. Cette phase de la réaction d'interface n'existe plus dans le cas de l'oxydation assistée par plasma. Le fait que l'énergie de liaison d'une molécule d'eau soit identique à celle d'une molécule d'oxygène (118 kcal/mole) (18) semble alors expliquer pourquoi les énergies d'activation sont identiques dans les deux types d'oxydation thermique et supérieures à l'énergie d'activation estimée dans nos expériences.

En ce qui concerne l'énergie d'activation parabolique, la valeur trouvée est également plus faible que les énergies d'activation des oxydations thermiques sèche et humide (1,23 eV et 0,78 eV respectivement (4)). Ces valeurs d'énergie d'activation peuvent être directement reliées aux coefficients de diffusion des agents oxydants à travers la silice. La diffusion de l'oxygène atomique à travers le SiO<sub>2</sub> semble donc plus rapide que la diffusion des molécules d'eau ou d'oxygène. Nous pouvons noter qu'une énergie d'activation en régime parabolique du même ordre de grandeur que celle que nous avons trouvée, a été rapportée par l'équipe de Mr. Straboni (0,3 eV entre 550°C et 750°C pour une oxydation plasma au potentiel flottant). Une autre étude, menée par l'équipe de Mr.

Perrière (17) trouve une énergie d'activation de 0.45 eV pour des températures supérieures à 600°C. Lorsque la température d'oxydation est inférieure à 600°C, l'énergie d'activation chute alors jusqu'à 0,1 eV ce qui est très proche de la valeur que nous avons mesurée.

Nous avons donc montré que l'oxydation assistée par oxygène atomique du silicium est réalisable à une température aussi basse que la température ambiante. Les cinétiques d'oxydation à 20°C et 500°C exhibent un comportement linéaire-parabolique tel que celui décrit par Deal et Grove (4). Des valeurs de coefficients linéaire et parabolique ainsi qu'une estimation des énergies d'activation de la réaction d'interface et de la diffusion ont pu être trouvées. Les valeurs de ces énergies sont très faibles et expliquent pourquoi l'oxydation du silicium est réalisable à si basse température et si basse pression (15 mTorr).

### IV.2.3 - ANODISATION DU SILICIUM

Dans cette partie, nous allons étudier la cinétique d'anodisation du silicium à 500°C. Les conditions d'anodisation sont celles décrites au début du paragraphe IV.2. La cinétique d'anodisation est représentée sur la figure IV-6. Après un régime d'oxydation ultra-rapide (temps d'oxydation inférieurs à 30 secondes), l'épaisseur d'oxyde formé varie linéairement avec le temps d'oxydation. Dans la gamme des épaisseurs étudiée (<180Å), aucune dépendance parabolique n'a pu être observée. Ainsi, la cinétique d'oxydation peut-être modélisée par une équation de la forme :

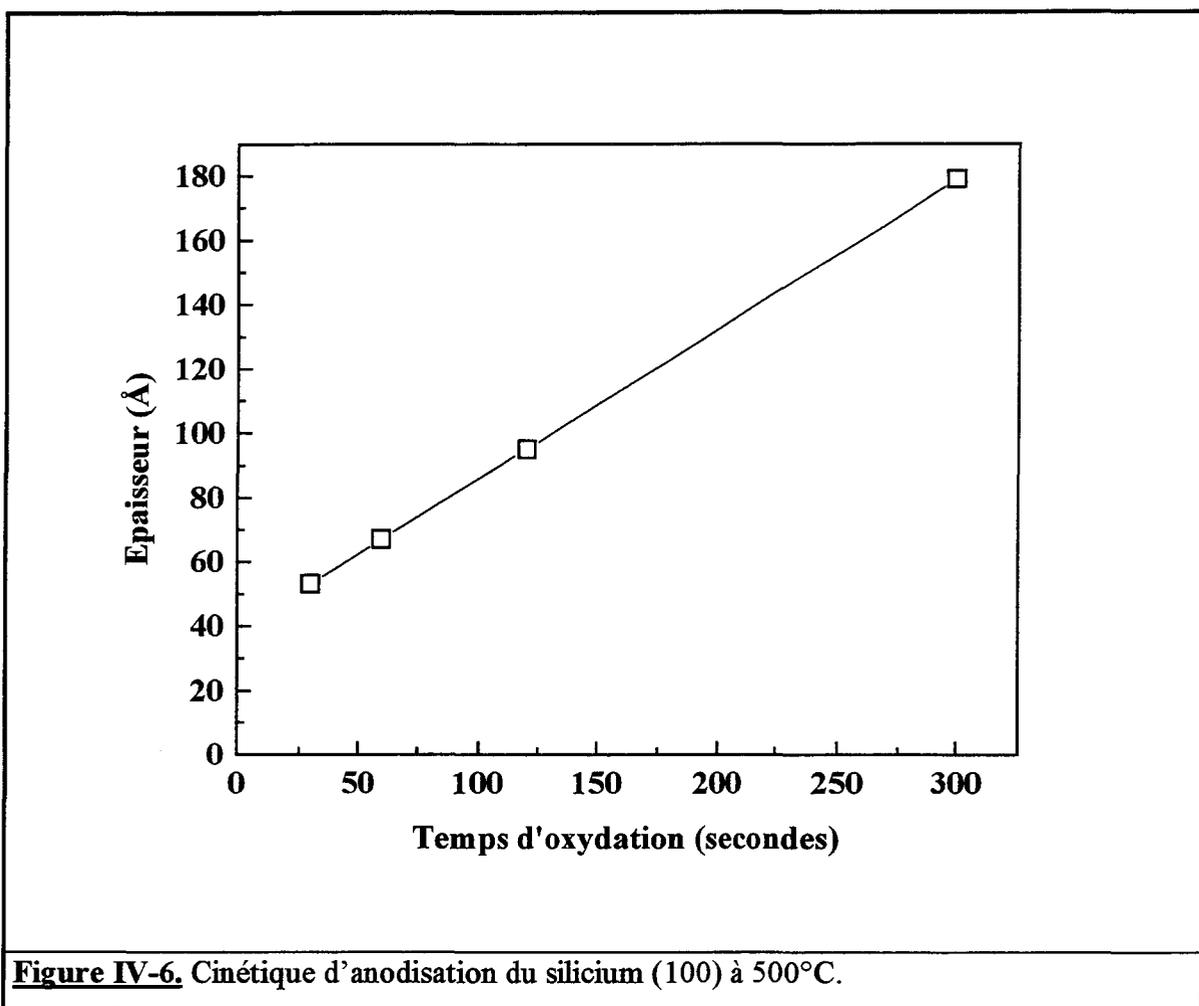
$$x = \frac{B}{A} (t + \tau) \quad \text{Eq. IV-7}$$

où  $x$  est l'épaisseur d'oxyde formé après un temps  $t$  d'oxydation,  $B/A$  est la constante linéaire de la cinétique et  $\tau$  synthétise la partie d'oxydation rapide ( $t < 30s$ ). La mesure du coefficient linéaire nous donne :

$$\frac{B}{A} = 28 \text{ \AA min}^{-1} \pm 3 \text{ \AA min}^{-1}$$

Ce coefficient linéaire est environ vingt fois supérieur à celui mesuré en oxydation assistée par oxygène atomique à la même température et dans les mêmes conditions de

pression. Cette augmentation de la vitesse de réaction d'interface en anodisation par rapport à une oxydation standard peut-être expliquée par le fait que l'échantillon de silicium reçoit non seulement les atomes d'oxygène neutres mais en plus un flux d'électrons et d'ions négatifs. Or, nous avons vu que le flux d'ions négatifs arrivant à la surface de l'échantillon était négligeable face au flux d'atomes d'oxygène atomique. Il ne peut donc pas être



responsable à lui seul de l'augmentation de vitesse entre anodisation et oxydation standard. Nous pouvons donc conclure que c'est le flux d'électrons arrivant à la surface qui est responsable de l'augmentation de vitesse. Néanmoins, le mécanisme exact de la réaction d'oxydation en présence d'un flux d'électrons n'a à notre connaissance pas été déterminé.

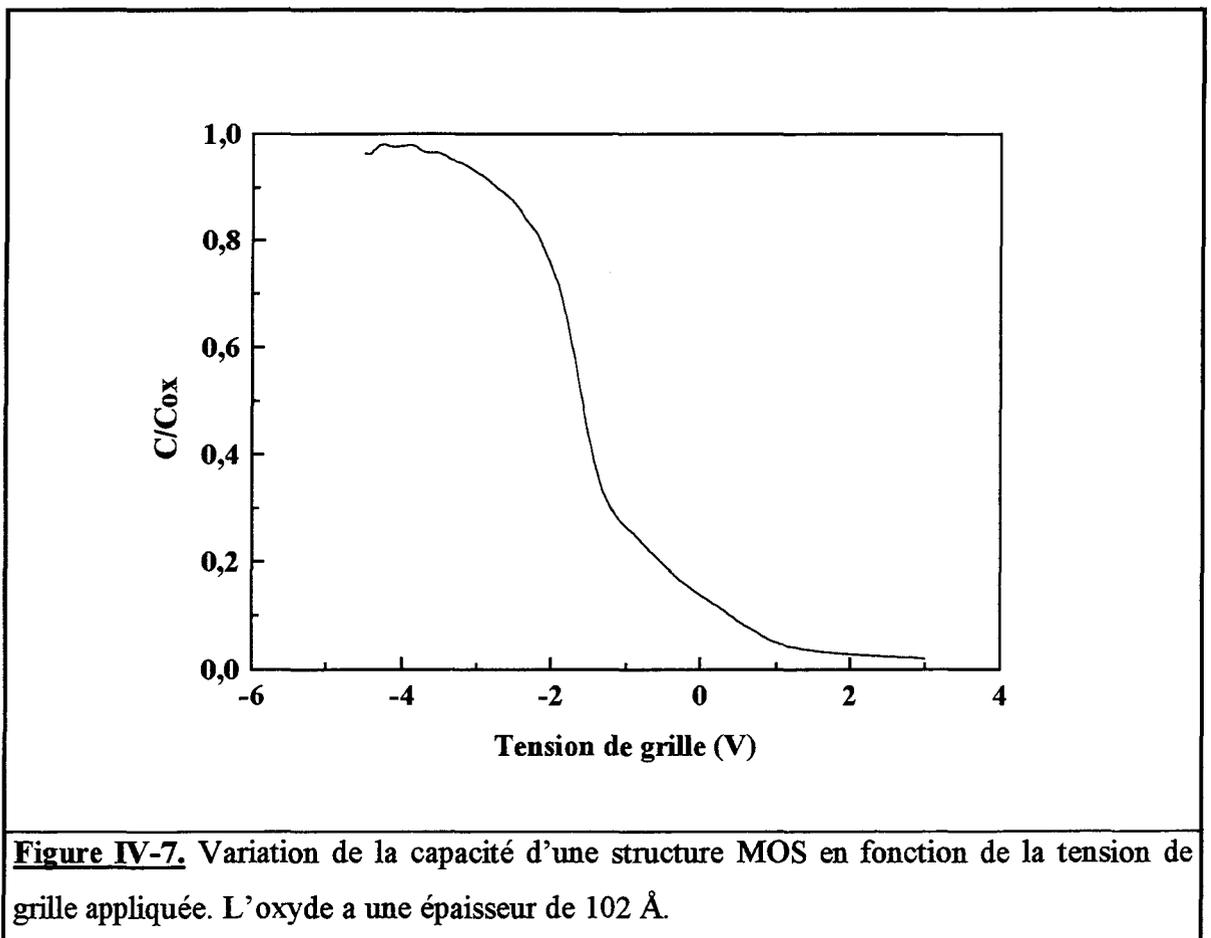
Dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique du silicium (100), l'augmentation de la quantité d'électrons arrivant à la surface de l'échantillon est responsable de l'augmentation de la vitesse d'oxydation (figure IV-3). Nous pouvons donc en déduire que le flux d'électrons a un effet sur le mécanisme limitant la réaction

d'oxydation. Afin de savoir si le courant électronique joue encore un rôle sur la vitesse d'oxydation en anodisation, nous avons effectué une anodisation du silicium (100) à 500°C pendant 5 minutes avec un courant de -15 mA. Les résultats de cette étude ne montrent aucune différence entre l'épaisseur d'oxyde formée dans ces conditions et celle formée dans le cas d'une anodisation à -20 mA. Ainsi, dans le cas de l'anodisation, les variations du courant électronique n'engendrent plus de variations de la vitesse d'oxydation comme cela a été montré dans le cas d'une oxydation assistée par oxygène atomique (figure IV-3). Dans le cas de l'anodisation, le courant électronique n'a donc plus d'effet sur le phénomène limitant la réaction d'oxydation. Nous pouvons donc conclure que l'anodisation permet d'atteindre une vitesse d'oxydation telle que le phénomène limitant la réaction d'oxydation n'est plus le même que dans le cas d'une oxydation assistée par oxygène atomique.

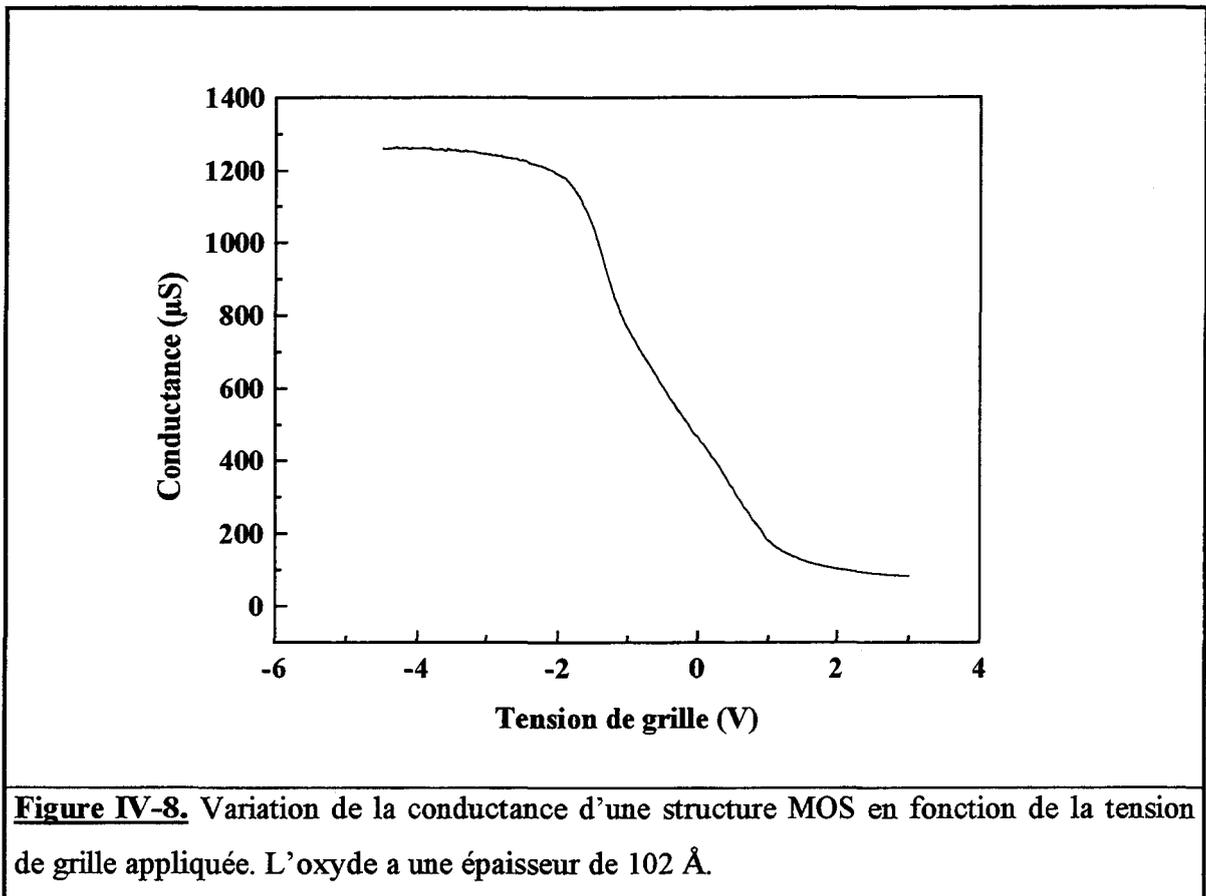
### IV.3 - CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

A partir des oxydes formés par oxydation assistée par oxygène atomique du silicium (100), des capacités MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) ont été élaborées. Cette fabrication a été possible grâce à la mise en place, sur le bâti d'oxydation, d'un système de dépôt de plots d'aluminium. Ce système est composé d'une cellule d'évaporation d'aluminium par effet Joule et d'un masque placé entre la source et la surface de l'échantillon. Il est donc possible de fabriquer, sous ultra-vide, des plots métalliques de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur ayant une surface de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Les caractérisations électriques (C(V) et G(V)) sont, quant à elles, effectuées *ex-situ*.

La figure IV-7 représente la variation de la capacité d'une structure MOS ayant un oxyde de  $100 \text{ \AA}$  d'épaisseur (formé en oxydation assistée par oxygène atomique à  $500^\circ\text{C}$ ) en fonction de la tension appliquée à la grille métallique. Le substrat de silicium utilisé est de type p avec un dopage de  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .



La figure IV-8 représente la variation de conductance en fonction de la tension de grille enregistrée sur la même structure MOS que pour la figure IV-7.



Pour un tel échantillon, les valeurs idéales des tensions de grille permettant d'avoir les conditions de bandes plates et de mid-gap sont :

$$V_{mg}(\text{idéale}) = -1,193 \text{ Volts}$$

$$V_{fb}(\text{idéale}) = -1 \text{ Volt}$$

Grâce à la méthode décrite au chapitre II, les valeurs réelles de ces tensions ont pu être estimées :

$$V_{mg}(\text{mesurée}) = -2,1 \text{ Volts}$$

$$V_{fb}(\text{mesurée}) = -2,2 \text{ Volts}$$

Ainsi, il est possible d'obtenir un ordre de grandeur des deux quantités de défauts d'oxyde et d'interface :

$$Q_{ox} = 1,9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$$

$$D_{it} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$$

Il est important de rappeler que ces valeurs ont été obtenues sur un oxyde n'ayant subi aucun traitement post-oxydation. La valeur de  $Q_{ox}$  est supérieure à celles généralement observées sur des oxydes thermiques avant recuit thermique ( $Q_{ox} \sim 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). Néanmoins, la quantité de charges fixes d'oxyde  $Q_{ox}$  mesurée est comparable à celle observée par D.A. Carl (19) en oxydation plasma du silicium (100). La valeur de  $D_{it}$  est quant à elle assez largement inférieure à celle reportée par le même auteur ( $2,2 \cdot 10^9$  contre  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) mais également inférieure à celles généralement observées sur des oxydes thermiques avant recuit ( $D_{it} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ). La valeur de  $D_{it}$  trouvée ne garde néanmoins qu'un caractère indicatif du fait des importantes approximations effectuées lors du calcul de cette densité de charges (cf. chapitre II). Néanmoins, nous pouvons déduire de ces mesures que l'oxydation assistée par oxygène atomique à  $500^\circ\text{C}$  fournit des oxydes dont la qualité rend possible leur utilisation en microélectronique. Cette qualité peut d'ailleurs très certainement être améliorée par des recuits thermiques sous atmosphère neutre (diminution de  $Q_{ox}$ ) ainsi que sous atmosphère hydrogénée (diminution de  $D_{it}$ ).

## IV.4 - CONCLUSION

Nous avons étudié l'oxydation assistée par oxygène atomique du silicium (100) à 500°C et à température ambiante. Les cinétiques d'oxydation mesurées peuvent être analysées en utilisant le formalisme développé par Deal et Grove (4). Les constantes linéaires et paraboliques ont pu être mesurées et dans l'hypothèse où ces coefficients présentent une dépendance de type Arrhénius en température, nous avons pu estimer leurs énergies d'activation. En ce qui concerne l'énergie d'activation de la constante linéaire, la faible valeur trouvée, en comparaison avec une oxydation thermique (sèche ou humide), explique pourquoi il est possible, en oxydation assistée par oxygène atomique, de former du dioxyde de silicium à température ambiante. Dans le cas de l'anodisation, la cinétique d'oxydation ne présente qu'un régime linéaire. La diffusion de l'agent oxydant n'est, dans la gamme d'épaisseur étudiée, jamais le phénomène limitant la réaction d'oxydation. Ceci est très certainement dû à la présence d'un champ électrique important dans l'oxyde durant sa croissance qui augmente la diffusion des agents oxydants chargés négativement vers l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . La constante linéaire mesurée dans ce cas est très supérieure à celle observée dans les mêmes conditions de température et de pression pour une oxydation assistée par oxygène atomique. Le fait que cette vitesse ne dépende pas de la valeur du courant électronique comme dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique nous permet de déduire que le phénomène physique limitant la réaction d'interface n'est pas le même suivant que nous sommes en oxydation assistée par oxygène atomique ou en anodisation.

En ce qui concerne les caractéristiques électriques des oxydes formés par oxydation assistée par oxygène atomique à 500°C, des mesures de  $C(V)$  et de  $G(V)$  à haute fréquence (1 MHz) ont permis de constater que la méthode d'oxydation employée donne des oxydes dont la qualité est comparable à celle obtenue par oxydation plasma et relativement proche de celle des oxydes formés par oxydation thermique.

**BIBLIOGRAPHIE**

(1) A. STRABONI, B. VUILLERMOZ, M. BERENGUER

L'Echo des Recherches, n° 140, page 33 (1990)

(2) J. PERRIERE, J. SIEJKA, R.P.H. CHANG

J. Appl. Phys. **56**, 2716 (1984)

(3) D. PAGNON

Thèse de l'Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, soutenue le 24 septembre 1994. *Etude de la dissociation de l'O<sub>2</sub> dans les décharges d'oxygène. Application à la réalisation de sources d'atomes*

(4) B.E. DEAL, A.S. GROVE

J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965)

(5) B. PELLOIE

Thèse de l'Université de Paris VII, soutenue le 7 octobre 1987. *Mécanismes de formation de couches minces d'oxydes en plasma d'oxygène*

(6) D.A. CARL, D.W. HESS, M.A. LIEBERMAN, T.D. NGUYEN, R. GRONSKY

J. Appl. Phys. **70**, 3301 (1991)

(7) P.J. JORGENSEN

J. Chem. Phys. **37**, 874 (1962)

(8) D.L. PULFREY, J.J. RECHE

Solid State Electron. **17**, 627 (1974)

(9) T.G. MILLS, F.A. KROGER

J. Electrochem. Soc. **120**, 1582 (1973)

(10) J. SIEJKA, J. PERRIERE

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **38**, 427 (1985)

(11) M.P. SEAH, W.A. DENCH

Surf. Int. An. **1**, 2 (1979)

(12) C.J. POWELL

Surf. Int. An. **7**, 256 (1985)

(13) J.R. ENGSTROM, T. ENGEL

Phys. Rev. B **41**, 1038 (1990)

(14) D.C. PAINE, C. CARAGIANIS, A.F. SCHWARTZMAN

J. Appl. Phys. **70**, 5076 (1991)

(15) O.W. HOLLAND, C.W. WHITE, D. FATHY

Appl. Phys. Lett. **51**, 520 (1987)

(16) J. DROWART, G. DeMARIA, M.G. INGRAM

J. Chem. Phys. **29**, 1015 (1958)

(17) J. PERRIERE

Compte rendu de contrat CNRS/MEN (1989) *Formation de couches minces isolantes sur le Si et les siliciures par traitements plasma*

(18) *Handbook of chemistry and physics*

67<sup>e</sup> édition (1986-1987) CRC Press

(19) D.A. CARL, D.W. HESS, M.A. LIEBERMAN, T.D. NGUYEN, R. GRONSKY

J. Appl. Phys. **70**, 3301 (1991)

**CHAPITRE V**

**OXYDATION DES ALLIAGES SiGe**

## CHAPITRE V

### OXYDATION DES ALLIAGES SiGe

#### V.1 - OXYDATION PAR OXYGENE ATOMIQUE

##### V.1.1 - NATURE DE L'OXYDE FORME

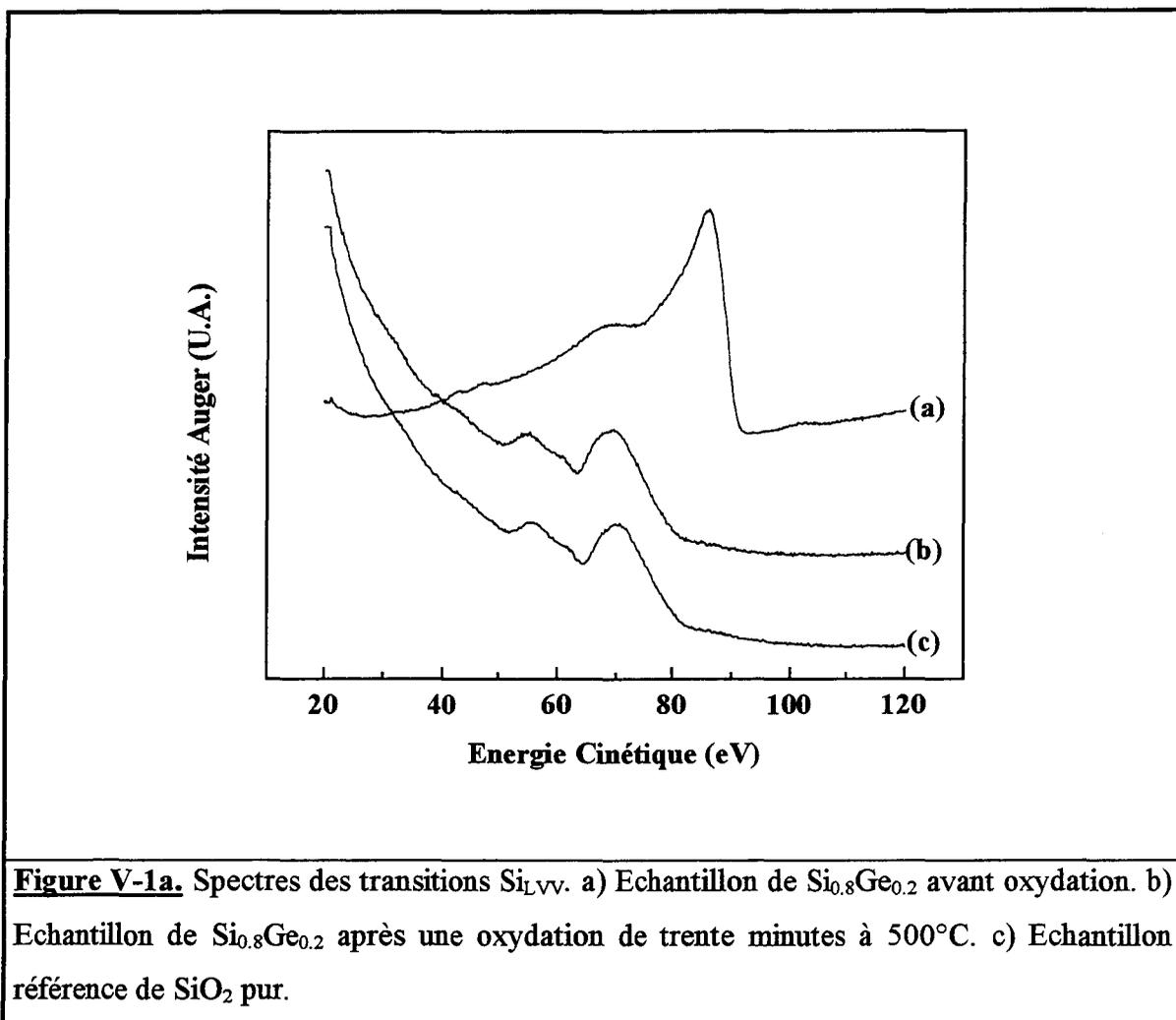
Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la nature de l'oxyde formé par oxydation par oxygène atomique des alliages SiGe. Cette caractérisation se fera d'une part par spectroscopie d'électrons Auger afin de déterminer la composition de l'oxyde. D'autre part, la technique de spectroscopie Auger combinée au profilage ionique nous renseignera sur la distribution en profondeur des différents éléments constituant l'oxyde. Cette étude sera menée pour deux températures d'oxydation (température ambiante et 500°C) et pour trois compositions d'alliage SiGe (5, 10 et 20% de germanium). Les résultats de cette étude montrent que les caractéristiques de l'oxyde formé et de l'interface oxyde/substrat varient en fonction du temps d'oxydation. Trois étapes distinctes dans la formation d'oxyde ont pu être distinguées. Ces trois étapes vont être à présent détaillées séparément. Nous discuterons également de la transition entre ces étapes en fonction de la température d'oxydation et du pourcentage de germanium présent dans le substrat de SiGe.

##### a) Première étape de l'oxydation

###### *α) L'oxyde*

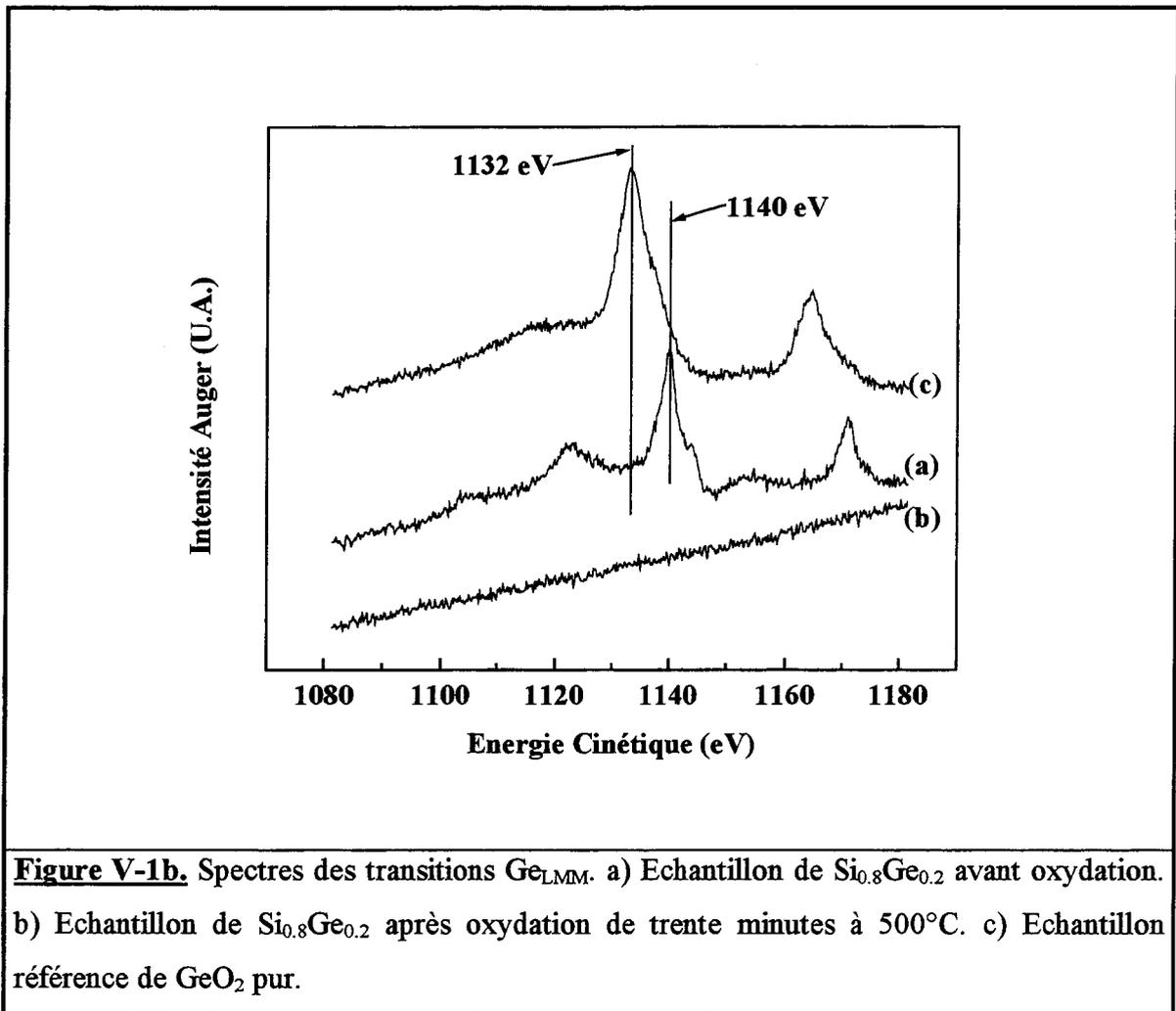
Dans cette partie, les résultats relatifs aux premières étapes d'oxydation de couches contraintes de SiGe épitaxiées sur des substrats de silicium (100) sont présentés. Les figures V-1a, V-1b et V-1c comparent les spectres des transitions Auger  $Si_{L_{VV}}$ ,  $Ge_{L_{MM}}$  et  $Si_{K_{LL}}$

enregistrés avant et après l'oxydation d'un alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$ . Les spectres de ces transitions enregistrés sur des échantillons de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{GeO}_2$  purs sont également représentés.



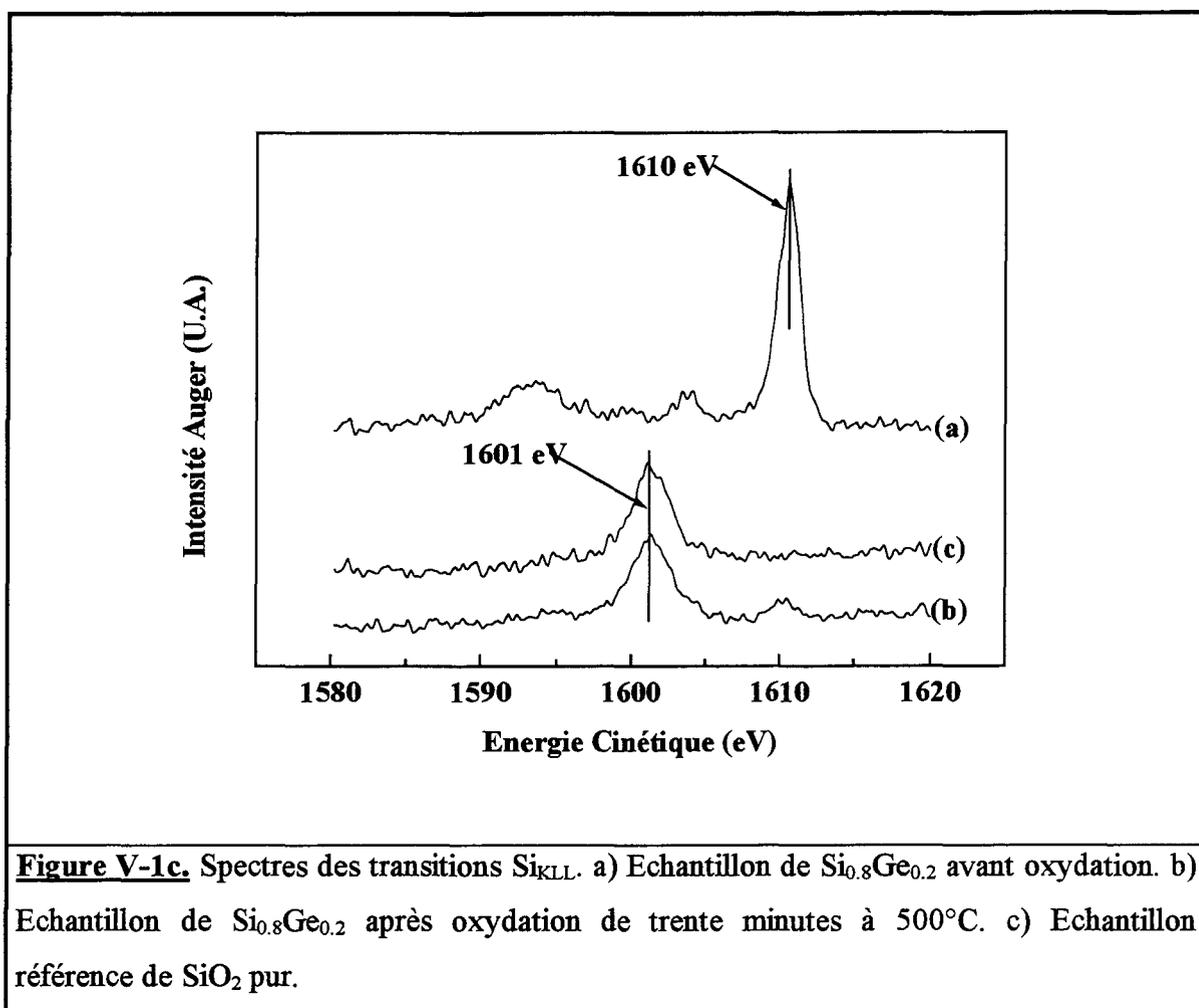
**Figure V-1a.** Spectres des transitions  $\text{Si}_{\text{L}}\text{VV}$ . a) Echantillon de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  avant oxydation. b) Echantillon de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  après une oxydation de trente minutes à  $500^\circ\text{C}$ . c) Echantillon référence de  $\text{SiO}_2$  pur.

La figure V-1a montre qu'après oxydation, l'énergie de la transition  $\text{Si}_{\text{L}}\text{VV}$  passe de 89 à 75 eV. Ce décalage vers les basses énergies est caractéristique d'un atome de silicium ayant formé quatre liaisons avec des atomes d'oxygène. Le fait que la transition  $\text{Si}_{\text{L}}\text{VV}$  à 89 eV ait totalement disparu après oxydation indique que tous les atomes de silicium présents en surface sont oxydés. Quant au germanium, dans cette première étape d'oxydation, son comportement est assez différent de celui du silicium. En effet, la figure V-1b, montre qu'après oxydation, aucune trace de germanium (oxydé ou non) n'a pu être détectée à la surface de l'oxyde par spectroscopie Auger. La figure V-1c montre qu'après oxydation, une transition  $\text{Si}_{\text{K}}\text{LL}$  à 1601 eV est présente. Cette transition est caractéristique d'un atome de silicium ayant formé quatre liaisons avec des atomes d'oxygène. La transition  $\text{Si}_{\text{K}}\text{LL}$  à 1610 eV sur le spectre enregistré après oxydation provient des atomes de silicium du substrat qui n'ont pas encore été oxydés.



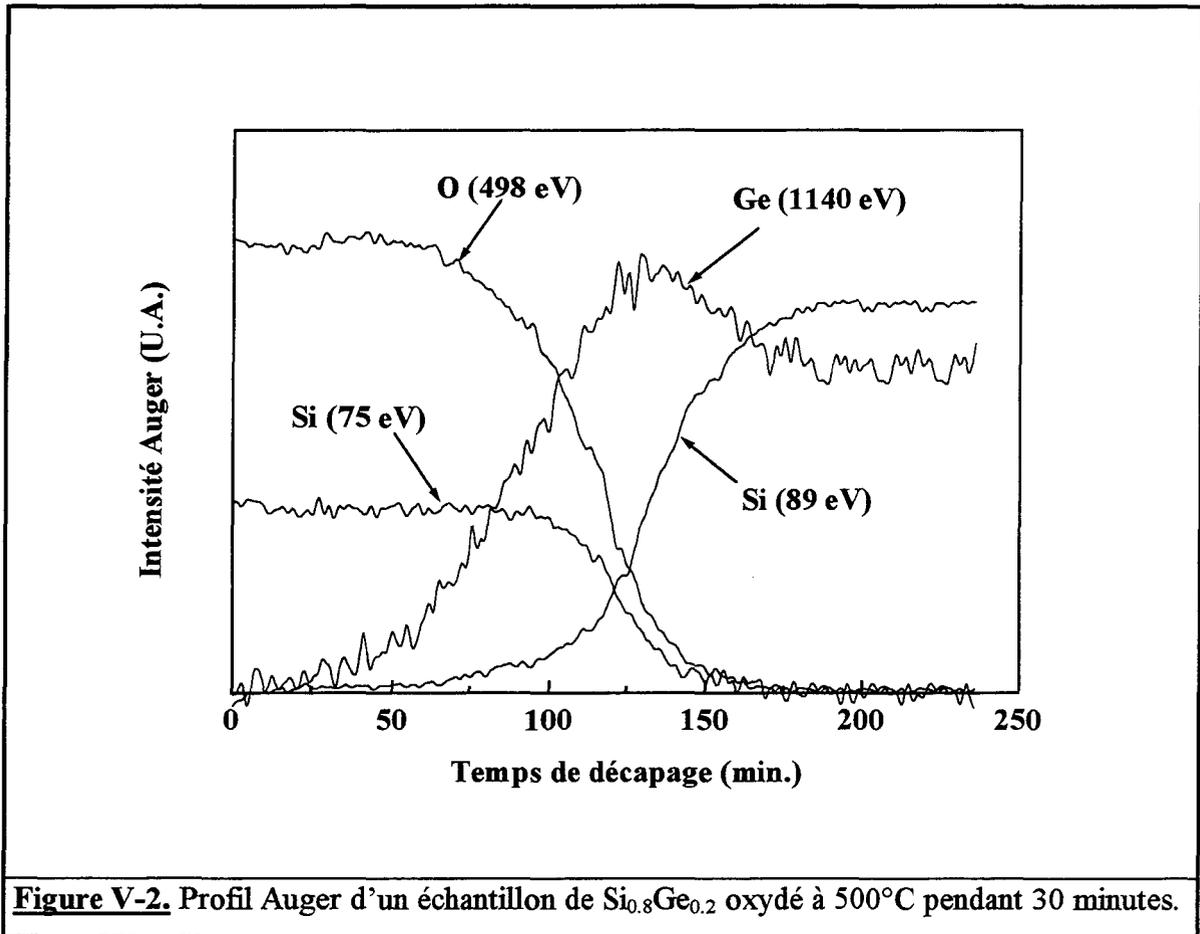
Cette absence de germanium en surface est en accord avec le fait que l'intensité de la transition  $Si_{L_{VV}}$  à 75 eV est identique à celle mesurée sur un échantillon de  $SiO_2$  pur. Ainsi, la surface de l'oxyde formé dans cette première étape d'oxydation est constitué de dioxyde de silicium pur.

L'absence de germanium à la surface de l'oxyde peut s'expliquer de deux manières. Soit le germanium s'est évaporé au fur et à mesure de la réaction d'oxydation, soit il a diffusé vers le substrat. Un profilage ionique combiné à des mesures Auger a donc été entrepris afin de connaître la répartition des différents éléments et notamment du germanium en fonction de la profondeur décapée.



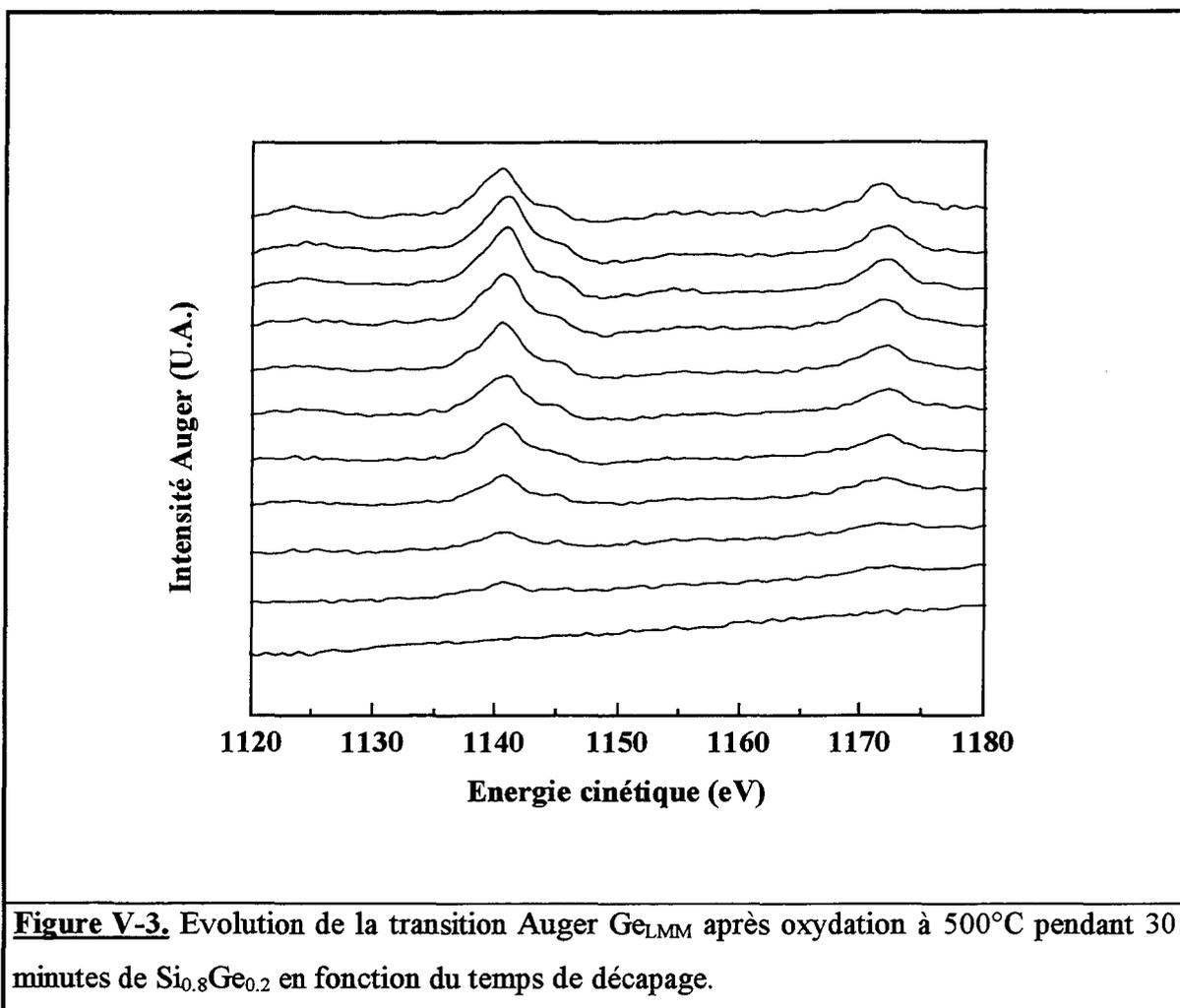
La figure V-2 représente le profil Auger d'un échantillon de  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  après une oxydation de trente minutes à  $500^{\circ}C$ . L'évolution des intensités des transitions  $Si_{LVV}^{Ox}$  (75 eV),  $Si_{LVV}^{Si}$  (89 eV),  $O_{KLL}$  (498 eV),  $Ge_{LMM}^{Ox}$  (1132 eV) et  $Ge_{LMM}^{Ge}$  (1140 eV) est représentée en fonction du temps de décapage. Ce profil peut être divisé en trois parties. La première partie, près de la surface externe de l'échantillon, est constituée de dioxyde de silicium pur. Une deuxième partie correspond à l'interface entre le  $SiO_2$  et le substrat de SiGe. Dans cette zone, l'intensité de la transition Auger du germanium est supérieure à celle enregistrée dans le substrat de SiGe. De plus, l'énergie cinétique de cette transition est de 1140 eV et aucune trace de la transition  $Ge_{LMM}^{Ox}$  à 1132 eV n'a été décelée lors du profilage ionique (figure V-3). Ainsi, lors de la réaction d'oxydation, le germanium reste dans son état chimique non oxydé et s'accumule à l'interface entre le  $SiO_2$  et le substrat. Enfin, la troisième zone de ce profil représente le substrat de SiGe où les intensités des transitions

$Si_{L_{VV}}$  (89 eV) et  $Ge_{L_{MM}}$  (1140 eV) correspondent à celles mesurées à la surface d'un échantillon de  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  avant



oxydation. Les caractéristiques du profil Auger de la figure V-2 ont été également observées lors de l'oxydation des alliages  $Si_{0.9}Ge_{0.1}$  et  $Si_{0.95}Ge_{0.05}$  à température ambiante et à  $500^{\circ}C$ . Nous pouvons donc conclure que pour les échantillons  $Si_{1-x}Ge_x$  étudiés ( $x=0.05$ ,  $0.1$  et  $0.2$ ), l'oxydation à température ambiante ou à  $500^{\circ}C$  mène dans un premier temps à la formation de  $SiO_2$  pur et à une accumulation du germanium à l'interface oxyde/substrat. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus lors de l'oxydation thermique d'alliages SiGe. La littérature fait état soit de la formation de  $SiO_2$  avec une ségrégation du germanium à l'interface oxyde/substrat (1-8) soit de l'incorporation du germanium dans l'oxyde (4,5,7,8). Un de ces deux comportements est observé suivant que les facteurs thermodynamiques ou cinétiques dominent la réaction. Il est généralement accepté que les facteurs thermodynamiques favorisent la formation de  $SiO_2$  et l'exclusion du germanium de l'oxyde (2,4,5,8). Il a été proposé qu'une transition entre l'incorporation du germanium dans l'oxyde et la ségrégation arrive lorsque le flux de silicium à travers l'interface riche en

germanium devient trop faible par rapport à la vitesse d'oxydation. Le germanium est alors oxydé et se trouve incorporé dans l'oxyde.



**Figure V-3.** Evolution de la transition Auger  $\text{Ge}_{\text{LMM}}$  après oxydation à  $500^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  en fonction du temps de décapage.

Dans notre cas, le flux de silicium à l'interface oxyde/substrat est toujours suffisant afin de permettre la formation de  $\text{SiO}_2$ . Le facteur thermodynamique domine donc toujours la réaction d'oxydation. Néanmoins, afin de comprendre précisément le rôle du flux de silicium à l'interface oxyde/substrat sur la formation de  $\text{SiO}_2$  et l'accumulation du germanium, il est nécessaire de mieux connaître la nature exacte de l'interface. La littérature apporte très peu de réponses sur la composition de cette interface ainsi que sur son extension. Nous allons donc à présent tenter de la caractériser avec précision afin de mieux comprendre son rôle dans les réactions physico-chimiques liées à l'oxydation des alliages SiGe.

### *β) L'interface oxyde/substrat*

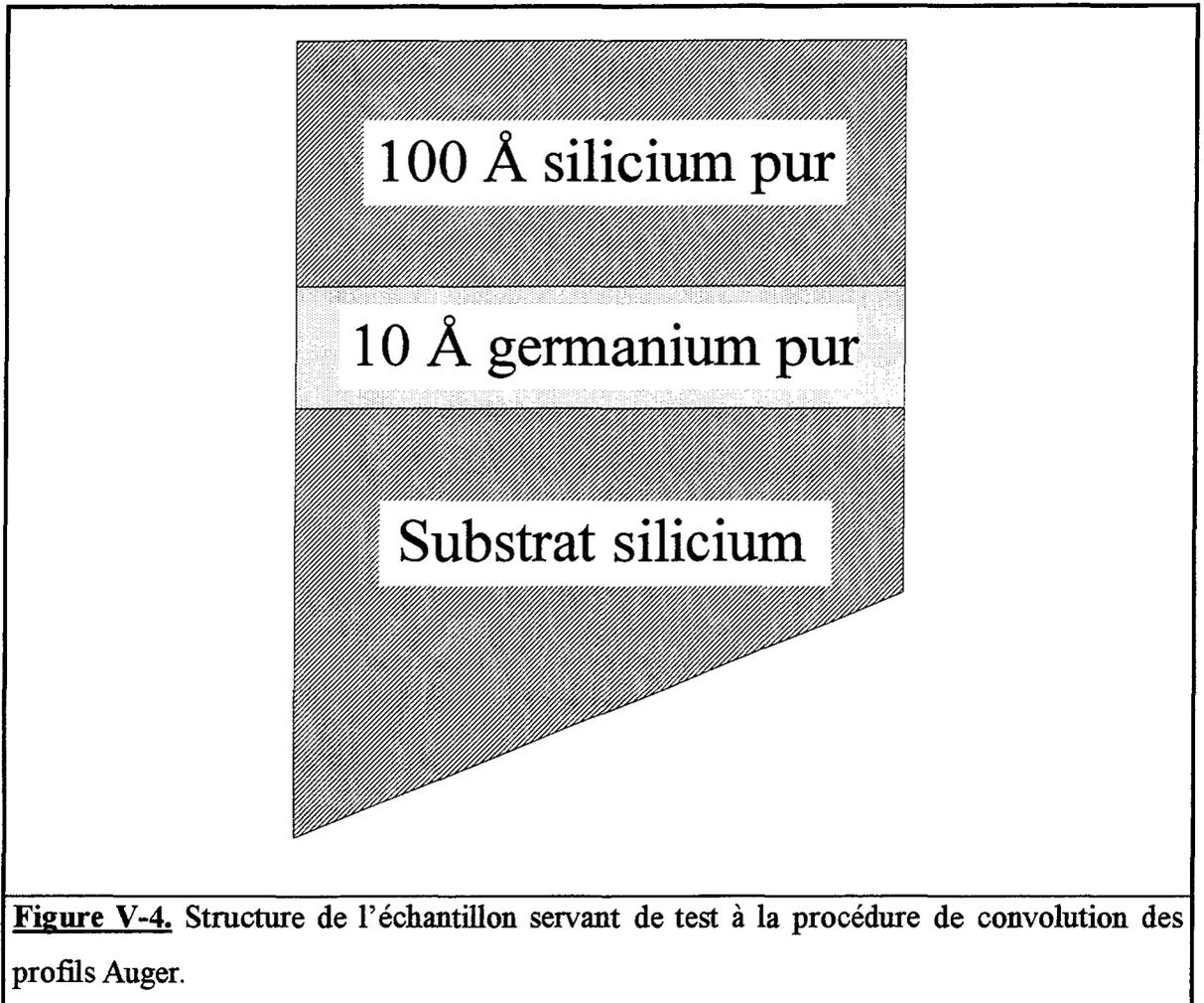
Afin de caractériser précisément l'interface oxyde/substrat, nous disposons des mesures d'intensité des transitions Auger enregistrées pendant un profilage ionique. Nous avons vu dans le chapitre II que le profil de concentration mesuré à l'aide de cette technique pouvait être relativement éloigné du véritable profil de concentration. Les effets de distorsion les plus visibles sont les effets d'élargissement qui affectent l'allure générale du véritable profil. Dans notre étude, compte tenu de la gamme d'épaisseur d'oxyde que nous avons étudiée par cette méthode (entre 80 et 200Å), de l'énergie et de l'angle du faisceau d'ion d'argon, nous n'avons conservé que deux facteurs d'élargissement : la longueur d'atténuation des électrons Auger et le mélange des éléments. Ainsi, la résolution en profondeur totale,  $\Delta z(z)$ , qui devra être introduite dans la fonction de résolution gaussienne  $g(z)$  par l'intermédiaire de l'équation II-22 est définie par :

$$\Delta z(z) = 2 \cdot \sigma = \sqrt{(1,6 \cdot \lambda)^2 + k^2 \cdot z} \quad \text{Eq. V-1}$$

De manière à déterminer le paramètre  $k$ , un échantillon constitué d'une couche de  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  de 730Å épitaxiée sur un substrat de silicium (100) a été utilisé. Cet échantillon a été choisi car il présente une interface abrupte entre la couche de SiGe et le substrat de Si. Ainsi, la résolution en profondeur totale correspondant à une épaisseur décapée de 730Å a pu être mesurée. En calculant la profondeur d'échappement des électrons de la transition Auger  $\text{Ge}_{\text{LMM}}$  à 1440 eV à travers un substrat de SiGe grâce à la formule de Seah et Dench (10), la valeur du paramètre  $k$  a pu être déterminée ( $k = 4 \text{ \AA}^{1/2}$ ). Cette valeur de  $k$  montre que dans la gamme d'épaisseur d'oxyde étudiée (entre 80 et 200 Å), les contributions à la résolution en profondeur totale de la longueur d'atténuation d'un électron Auger de la transition  $\text{Ge}_{\text{LMM}}$  et du mélange des éléments sont du même ordre de grandeur. Ceci nous conforte dans le choix d'une fonction de résolution gaussienne (cf. chapitre II).

Lorsqu'une bonne approximation de la résolution en profondeur totale obtenue, un modèle estimé du véritable profil de concentration en germanium est construit. La validité de ce modèle est alors testée en faisant la convolution de ce profil estimé avec la fonction de résolution gaussienne appropriée. Le résultat de cette convolution est alors comparé au profil Auger mesuré. Avant d'appliquer cette méthode de convolution au profil

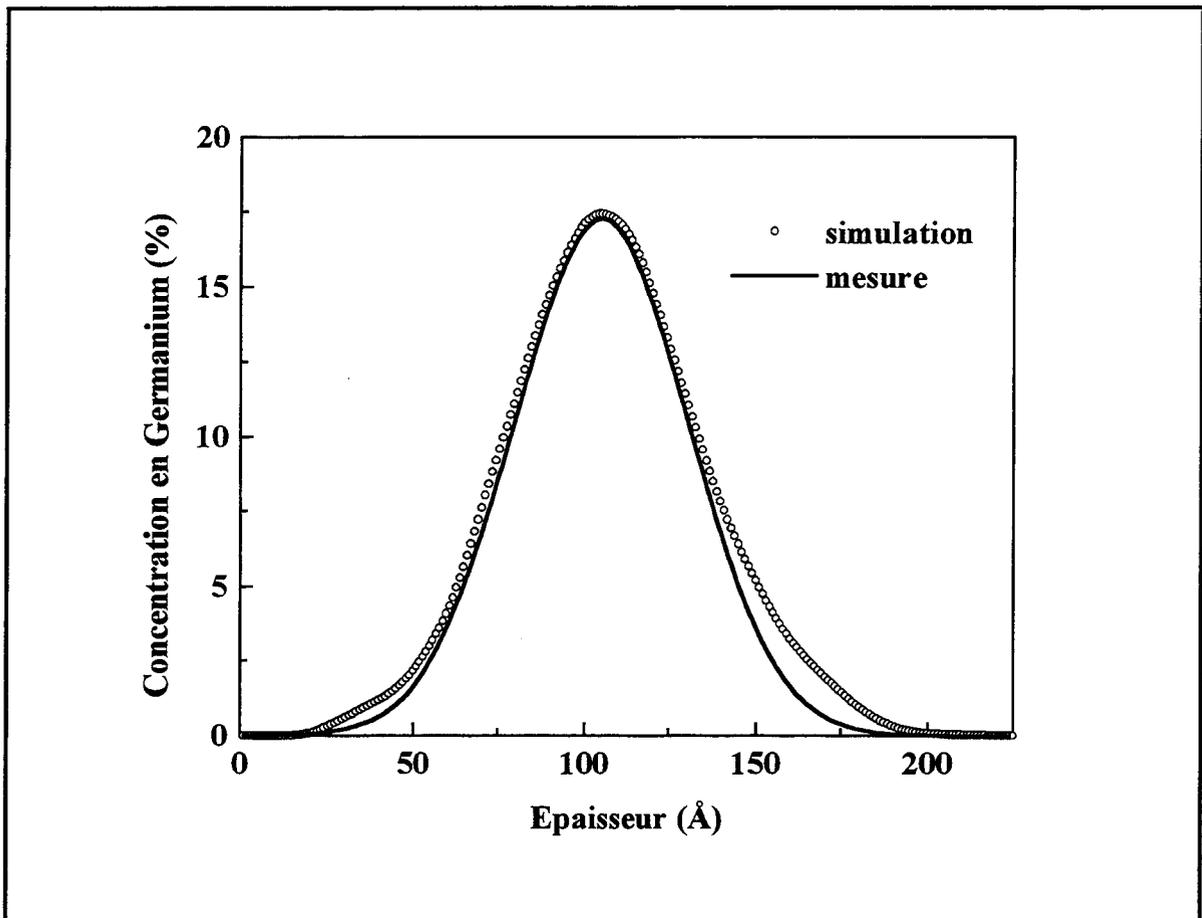
de germanium mesuré sur des échantillons de SiGe oxydés dans le cas de formation de  $\text{SiO}_2$  pur et d'accumulation du germanium à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{SiGe}$ , nous l'avons testée sur un échantillon ayant une structure connue et proche de celle estimée pour les alliages SiGe oxydés. Cette structure est représentée sur la figure V-4.



**Figure V-4.** Structure de l'échantillon servant de test à la procédure de convolution des profils Auger.

Elle consiste en une couche de germanium pur de  $10\text{\AA}$  d'épaisseur épitaxiée sur un substrat de silicium (100). Cette couche de germanium est recouverte d'une couche de silicium de  $100\text{\AA}$  d'épaisseur. La fonction de concentration réelle en germanium,  $c(z)$ , dans cet échantillon est donc la fonction en marche d'escalier suivante avec les trois paramètres (connus)  $x_1$ ,  $x_2$  et  $c$  : pour  $0\text{\AA} < z < x_1=100\text{\AA}$  et  $z > x_2=110\text{\AA}$ ,  $c(z)=0$ , pour  $100\text{\AA} < z < 110\text{\AA}$ ,  $c(z)=c=1$ . Cette fonction a été convoluée avec une gaussienne dont l'écart-type a été estimé grâce à l'équation V-1 ( $\sigma = 26\text{\AA}$ ). Le programme informatique mis au point pour ce calcul de convolution fait varier automatiquement les paramètres de la fonction de concentration réelle ( $x_1$ ,  $x_2$  et  $c$ ) ainsi que la valeur de l'écart-type  $\sigma$  de la gaussienne. Pour

chaque quadruplet de paramètres, le profil reconstruit est comparé au profil Auger expérimental mesuré. Le programme renvoie finalement le quadruplet de paramètres pour lequel l'accord entre le profil reconstruit et le profil mesuré est le meilleur par rapport au test du  $\chi^2$ . La figure V-5 représente le profil expérimental mesuré sur la structure Si/Ge/Si test ainsi que le meilleur profil reconstruit par le programme de convolution.



**Figure V-5.** Comparaison entre le profil Auger mesuré sur la structure de la figure V-4 et un profil théorique reconstruit par convolution de la véritable fonction de concentration  $c(z)$  avec une fonction de résolution gaussienne.

Nous pouvons remarquer que le profil Auger expérimental a une allure générale symétrique. Ceci renforce le choix d'une fonction de résolution  $g(z)$  symétrique gaussienne. Une deuxième remarque concerne les effets d'élargissement dus à la technique de mesure. A cause de la longueur d'atténuation des électrons Auger, une intensité non nulle de la transition  $Ge_{LMM}$  est mesurée alors que l'interface Si/Ge est à 75Å de profondeur. Symétriquement, alors que l'interface Ge/Si est dépassée de plus de 75Å, une intensité non

nulle de la transition  $Ge_{LMM}$  est encore mesurée à cause du mélange d'éléments dû au profilage ionique. Il est donc important de tenir compte de ces effets lors du profil Auger effectué sur les échantillons SiGe oxydés. Enfin, une troisième remarque concerne l'intensité maximum mesurée de la transition  $Ge_{LMM}$ . Celle-ci est en effet très éloignée de la réalité puisqu'elle ne dépasse pas les 20% alors que la concentration réelle en germanium dans la couche est de 100%. En ce qui concerne la validation du modèle théorique de convolution, nous pouvons remarquer le bon accord entre le profil Auger expérimental mesuré et la simulation. Cet accord a été trouvé par le programme en utilisant les paramètres suivants :

- écart-type de la gaussienne :  $\sigma = 25,2 \text{ \AA}$
- position de l'interface Si/Ge :  $x_1 = 100 \text{ \AA}$
- position de l'interface Ge/Si :  $x_2 = 111 \text{ \AA}$
- concentration en germanium :  $c = 100 \%$

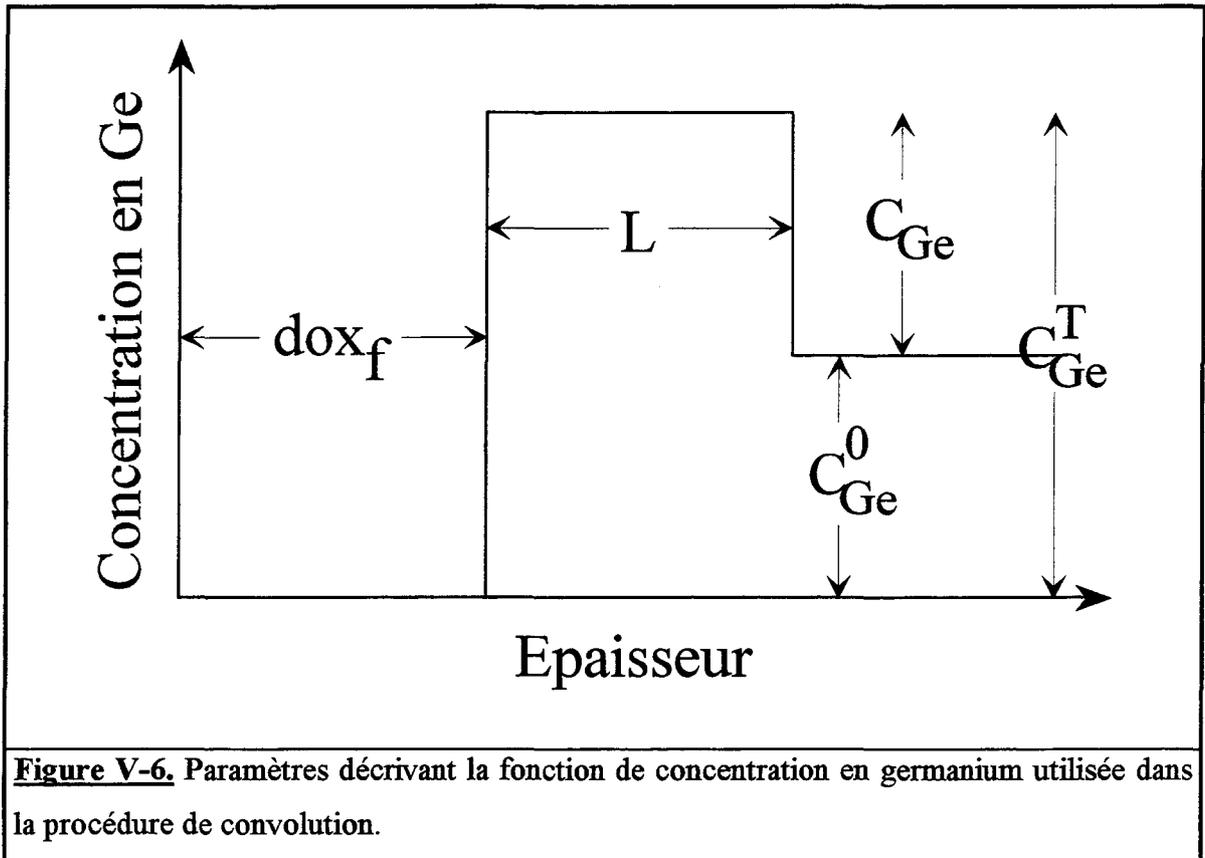
Ces paramètres sont très proches de ceux estimés ( $\sigma = 26 \text{ \AA}$ ,  $x_1 = 100 \text{ \AA}$ ,  $x_2 = 110 \text{ \AA}$  et  $c = 100\%$ ). Les effets de longueur d'atténuation des électrons Auger et de mélange d'éléments sont donc suffisants pour décrire complètement la résolution en profondeur et donc la fonction de résolution dans la gamme d'épaisseur étudiée.

Cette méthode de reconstruction de profils Auger a donc été appliquée aux cas des alliages SiGe oxydés. Le but est de retrouver le profil de concentration en germanium réel.

Afin de reconstruire un profil Auger par convolution d'une fonction de concentration réelle avec une fonction de résolution gaussienne, une fonction de concentration en germanium réelle en forme de marche d'escalier a été utilisée. Les paramètres qui doivent être pris en compte dans ce type de fonction sont représentés sur la figure V-6. Ainsi, quatre paramètres sont à déterminer par le programme informatique : l'écart-type  $\sigma$  de la fonction de résolution gaussienne, l'épaisseur  $dox_f$  de la couche de  $SiO_2$  pur, l'épaisseur  $L$  de la couche d'interface riche en germanium et  $C_{Ge}$  l'augmentation de la concentration en germanium dans cette couche d'interface par rapport à  $C_{Ge}^0$ , la concentration en germanium dans l'alliage SiGe. Cependant, si durant l'oxydation des alliages SiGe, il n'y a pas d'évaporation de germanium sous une forme quelconque, alors, la quantité de germanium consommée durant l'oxydation et se retrouvant à l'interface oxyde/substrat et la quantité  $Q_{Ge} = C_{Ge} \cdot L$  estimée dans le profil de concentration réel doivent être égales. Ceci mène à l'équation de conservation du germanium suivante :

$$C_{Ge} \cdot L = dox_f \cdot 0,44 \cdot \frac{C_{Ge}^0}{1 - C_{Ge}^0} \quad \text{Eq. V-2}$$

où le facteur 0,44 représente la variation entre le volume molaire du silicium et le volume molaire du silicium oxydé ( $SiO_2$ ). Ainsi, nous passons de quatre paramètres à déterminer à trois paramètres puisque les valeurs de  $C_{Ge}$ ,  $L$  et  $dox_f$  ne sont plus indépendantes.



Le programme de simulation fait donc varier les valeurs de  $dox_f$  et de  $\sigma_f$  autour des valeurs estimées  $dox_m$  et  $\sigma_e$ . La valeur  $dox_m$  représente l'épaisseur d'oxyde mesurée grâce à la combinaison du profilage ionique et de la spectroscopie Auger et  $\sigma_e$  est estimé grâce à l'équation V-1. En ce qui concerne les valeurs de  $C_{Ge}$ , le programme explore toutes les valeurs comprises entre 0 et  $1 - C_{Ge}^0$ , par pas de 0,1. Une synthèse de tous les paramètres utilisés dans ce travail est présentée dans le Tableau V-1.

| Notation                       | Signification   |
|--------------------------------|---|
| $C_{Ge}^0$                     | Concentration en germanium dans l'alliage SiGe  |
| $C_{Ge}^T$                     | Concentration totale en germanium à l'interface SiO <sub>2</sub> /SiGe (calculée grâce au programme de simulation)                      |
| $C_{Ge} = C_{Ge}^T - C_{Ge}^0$ | Augmentation de la concentration en germanium à l'interface SiO <sub>2</sub> /SiGe (calculée grâce au programme de simulation)          |
| L                              | Largeur de la zone d'interface (calculée grâce au programme de simulation)  |
| dox <sub>f</sub>               | Epaisseur de la couche de SiO <sub>2</sub> (calculée par le programme de simulation)  |
| dox <sub>m</sub>               | Epaisseur de la couche de SiO <sub>2</sub> (mesurée expérimentalement à partir des intensités des transitions Auger et du profil Auger) |
| $\sigma_f$                     | Ecart-type de la fonction de résolution gaussienne (calculée par le programme de simulation)  |
| $\sigma_e$                     | Ecart-type de la fonction de résolution gaussienne (estimée à partir de l'équation V-1)   |

**Tableau V-I.** Synthèse des paramètres et de leurs notations utilisés dans ce travail

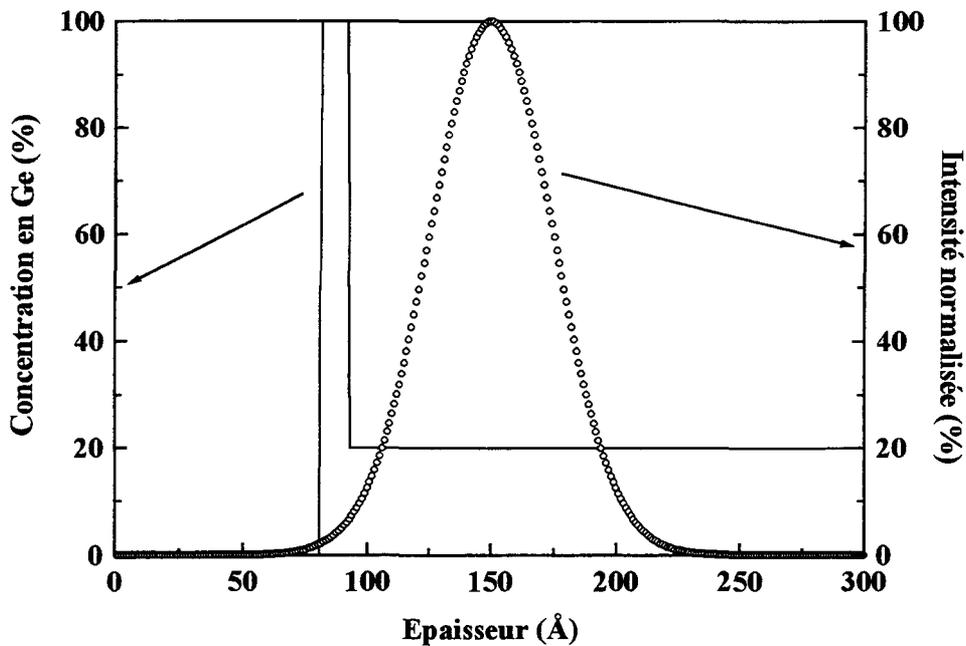
De manière à comparer les profils Auger reconstruits à ceux mesurés expérimentalement, l'échelle des temps de décapage doit d'abord être transformée en échelle des épaisseurs. Dans cette partie, les échantillons étudiés peuvent être divisés en trois régions de composition différente (figure V-2). La première région, à la surface externe de l'échantillon, est constituée de dioxyde de silicium pur. Dans cette région, les concentrations des éléments ne varient pas avec la profondeur. La région suivante est une région de transition (interface oxyde/substrat) dans laquelle toutes les concentrations varient. Enfin, la troisième région représente le substrat de SiGe. Comme les compositions ne varient pas dans la première et la troisième région, les vitesses de décapage sont constantes (cf. chapitre II). Grâce à des échantillons de référence, ces vitesses ont été mesurées. Le premier échantillon consiste en une couche de SiO<sub>2</sub> de 500Å d'épaisseur obtenue par oxydation thermique d'un substrat de silicium (100). Le second échantillon est formé d'une couche d'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> de 730Å d'épaisseur épitaxiée sur un substrat de silicium (100). Les vitesses de décapage sont les suivantes :

$$V_{\text{SiO}_2} = 0,64 \text{ \AA min}^{-1}$$

$$V_{\text{SiGe}} = 0,71 \text{ \AA min}^{-1}$$

En ce qui concerne la région de transition, comme sa largeur n'est pas très importante et comme les vitesses de décapage du  $\text{SiO}_2$  et du  $\text{SiGe}$  ne sont pas très éloignées, nous avons choisi d'appliquer une variation linéaire de la vitesse de décapage dans cette région. La vitesse varie donc de  $V_{\text{SiO}_2} = 0,64 \text{ \AA min}^{-1}$  au début de la région d'interface à  $V_{\text{SiGe}} = 0,71 \text{ \AA min}^{-1}$  à la fin de cette région.

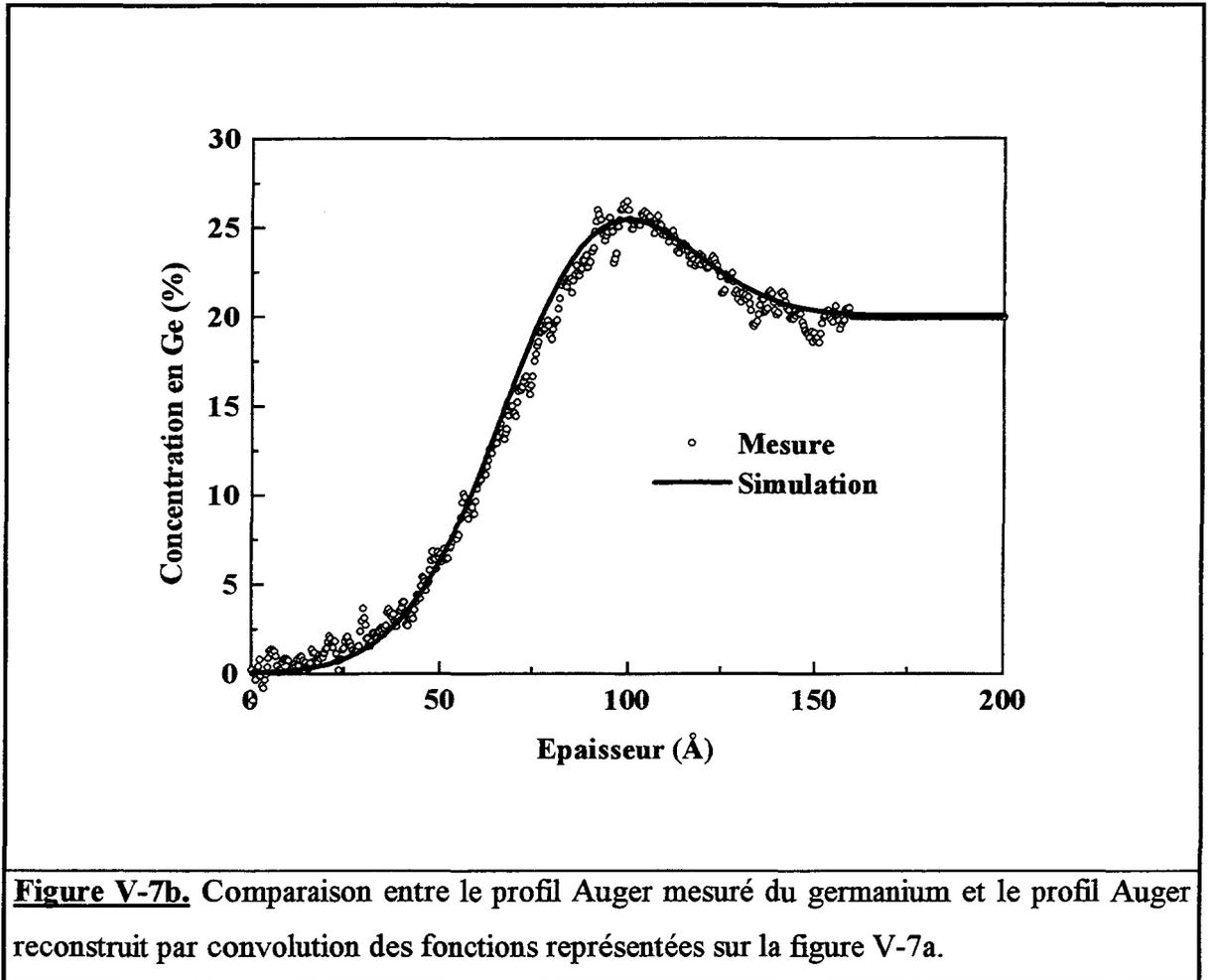
Considérons le cas d'un oxyde obtenu par oxydation assistée par plasma d'un échantillon de  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  à  $500^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Le profil Auger mesuré sur cet échantillon est celui représenté sur la figure V-2. La figure V-7a montre la fonction en escalier correspondant au profil de concentration en germanium ainsi que la fonction de résolution gaussienne utilisées afin d'obtenir le profil reconstruit de la figure V-7b.



**Figure V-7a.** Représentation de la fonction de résolution gaussienne et de la fonction de concentration en germanium utilisées dans la méthode de convolution

Le bon accord observé entre le profil Auger mesuré du germanium et le profil reconstruit se retrouve pour tous les autres échantillons  $\text{SiGe}$  oxydés quelque soit le

pourcentage de germanium de l'alliage (5%, 10% ou 20%) et pour les deux températures d'oxydation étudiées (20°C et 500°C). La supposition concernant l'allure de la fonction de concentration réelle en germanium (fonction en marche d'escalier) est donc validée par le bon accord trouvé entre les profils mesurés et reconstruits.



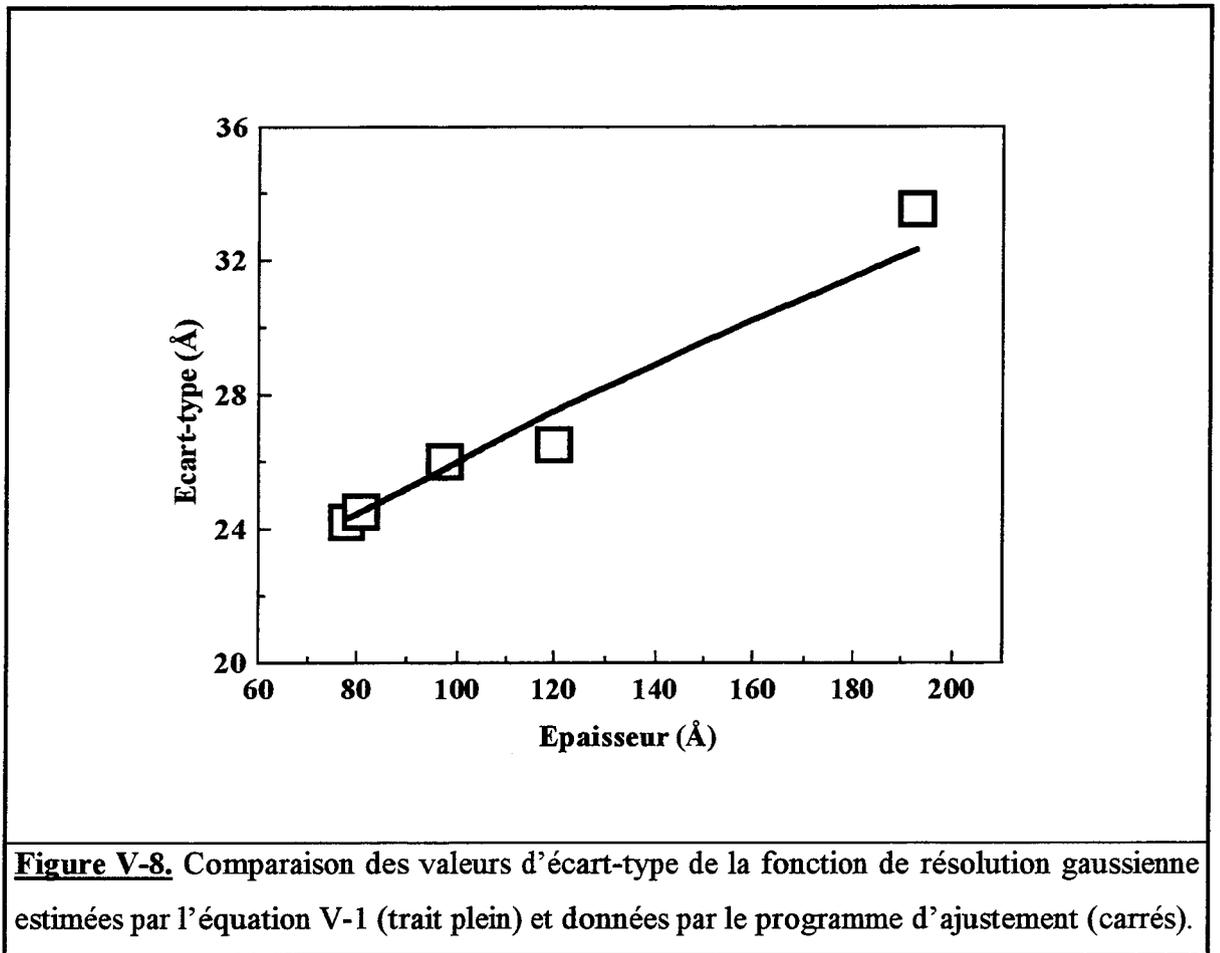
En appliquant cette méthode aux autres échantillons SiGe oxydés, nous trouvons les résultats présentés dans le Tableau V-2.

| Echantillon                           | $dox_m$ (Å) | $dox_f$ (Å) | $C_{Ge}^T$ | L (Å) | $\sigma_f$ (Å) |
|---------------------------------------|-------------|-------------|------------|-------|----------------|
| Si <sub>0,9</sub> Ge <sub>0,1</sub>   | 81          | 78          | 1          | 4,5   | 24,2           |
| Si <sub>0,95</sub> Ge <sub>0,05</sub> | 81          | 84          | 1          | 2     | 24,6           |
| Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub>   | 79          | 81          | 1          | 11    | 24,5           |
| Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub>   | 100         | 98          | 1          | 13    | 26             |
| Si <sub>0,9</sub> Ge <sub>0,1</sub>   | 124         | 120         | 1          | 6,5   | 26,5           |
| Si <sub>0,95</sub> Ge <sub>0,05</sub> | 174         | 176         | 1          | 4     | 31             |
| Si <sub>0,9</sub> Ge <sub>0,1</sub>   | 201         | 193         | 1          | 10,5  | 33,5           |

**Tableau V-2.** Résultats obtenus par ajustement des profils Auger expérimentaux de germanium avec les profils théoriques reconstruits

Dans le Tableau V-2,  $dox_m$  est l'épaisseur d'oxyde (SiO<sub>2</sub>) mesurée grâce aux intensités des transitions Auger et du profil Auger expérimental alors que les autres paramètres ( $dox_f$ ,  $C_{Ge}^T$ , L et  $\sigma_f$ ) sont déterminés par le programme d'ajustement.

D'après ces résultats, nous pouvons tout d'abord noter le bon accord trouvé entre les valeurs de  $dox_m$  et  $dox_f$ . Ceci tend à dire que d'après l'équation V-2, la quantité de germanium accumulée à l'interface oxyde/substrat correspond bien à l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> formée et qu'il n'y a pas de perte de germanium durant l'oxydation. Ces valeurs de l'écart-type,  $\sigma$ , de la fonction de résolution gaussienne peuvent également être discutées. Sur la figure V-8, les valeurs de  $\sigma_f$  données par le programme d'ajustement sont comparées aux valeurs de  $\sigma_e$  estimées par l'équation V-1. Le bon accord entre ces deux séries de valeurs indique qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte d'autres effets d'élargissement que les deux choisis (longueur d'atténuation des électrons Auger et mélange des éléments) pour décrire totalement la fonction de résolution dans la gamme d'épaisseur étudiée. Lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente, la valeur de  $\sigma_f$  trouvée par le programme d'ajustement augmente également comme prévu par l'équation V-1. De plus, dans le cas d'oxydes ayant la même épaisseur mais formés à partir d'alliages SiGe différents, le programme d'ajustement donne des valeurs identiques de  $\sigma_f$ .



Enfin, ce bon accord valide les valeurs de  $C_{Ge}^T$  et de  $L$  trouvées par le programme. En effet, si une valeur du couple  $(C_{Ge}^T, L)$ , différente de celle donnée dans le Tableau V-2, est utilisée afin de reconstruire le profil de germanium, il faudra changer la valeur de  $\sigma_f$  afin de retrouver un accord entre la largeur du profil mesuré et du profil reconstruit. Cette valeur ne sera donc plus identique à celle estimée par l'équation V-1. Nous pouvons d'ailleurs insister sur le fait que le programme d'ajustement étudie une très large gamme de quadruplets  $(\sigma_f, C_{Ge}^T, L, dox_f)$  et que seules les valeurs listées dans le Tableau V-2 permettent de trouver un profil reconstruit identique en tout point à celui mesuré.

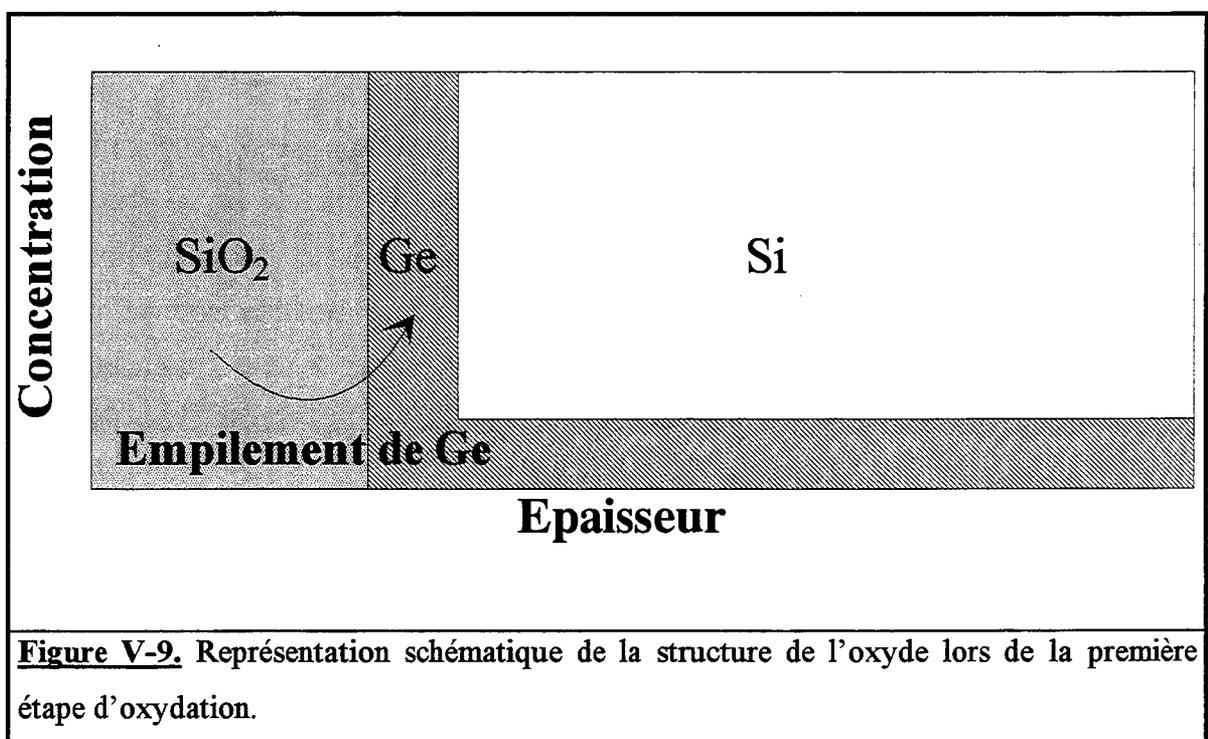
En ce qui concerne l'oxydation des alliages SiGe, les plus importants résultats du Tableau V-2 sont les valeurs de  $C_{Ge}^T$ . En effet, quelque soit l'échantillon étudié, la concentration en germanium à l'interface oxyde/substrat est supérieure à 95%. Ceci veut dire que lorsqu'une couche de  $SiO_2$  pur est formée, dont l'épaisseur est inférieure à 200Å, l'accumulation du germanium à l'interface oxyde/substrat mène à la formation d'une

couche de germanium pur. Ce résultat est d'un intérêt primordial afin d'expliquer les éventuelles différences de cinétique d'oxydation entre le silicium (100) et les alliages SiGe en régime linéaire. En effet, dans ce régime, la vitesse d'oxydation est limitée par les réactions d'interface. La présence d'une couche de germanium pur à l'interface peut donc très certainement modifier ces réactions par rapport au cas du silicium (100).

En conclusion, cette étude a montré que durant l'oxydation assistée par plasma des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ) à température ambiante et à  $500^\circ\text{C}$ , un oxyde constitué de  $\text{SiO}_2$  pur est formé dans un premier temps. Cette formation est accompagnée de l'accumulation du germanium à l'interface oxyde/substrat. Le Tableau V-3 donne les bornes temporelles pour l'observation de cette première étape de l'oxydation des alliages SiGe. La figure V-9 représente schématiquement la structure de l'oxyde formé.

| Echantillon                        | Température ambiante | $500^\circ\text{C}$ |
|------------------------------------|----------------------|---------------------|
| $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$   | $t \leq 4$ heures    | $t \leq 30$ minutes |
| $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$   | $t \leq 4$ heures    | $t \leq 2$ heures   |
| $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ | $t \leq 4$ heures    | $t \leq 4$ heures   |

**Tableau V-3.** Bornes temporelles pour l'observation de la première étape d'oxydation en fonction de l'alliage SiGe étudié et de la température d'oxydation.



**Figure V-9.** Représentation schématique de la structure de l'oxyde lors de la première étape d'oxydation.

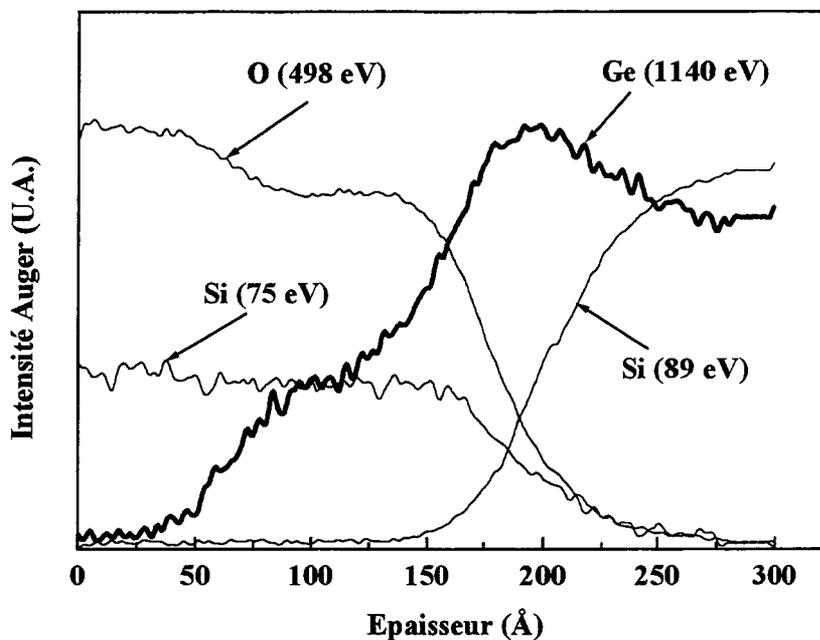
En utilisant des échantillons de référence et des traitements adaptés, l'influence des effets d'élargissement sur les profils Auger a pu être assez précisément estimée. En prenant ces effets en compte, il a été possible de retrouver le véritable profil de concentration en germanium. Ceci permet de conclure que l'accumulation du germanium à l'interface oxyde/substrat provoque la formation d'une couche de germanium pur à cette interface.

### b) Deuxième étape de l'oxydation

La partie précédente a montré que la première étape de l'oxydation assistée par plasma des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0.05, 0.1$  et  $0.2$ ) mène à la formation d'un oxyde constitué de dioxyde de silicium pur ainsi qu'à la formation d'une couche de germanium pur à l'interface. A  $500^\circ\text{C}$ , pour des temps d'oxydation plus longs, des différences notables par rapport à cette structure ont pu être observées. La figure V-10 représente un profil Auger mesuré sur un échantillon de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  oxydé à  $500^\circ\text{C}$  pendant une heure. Cette fois-ci, quatre zones de composition différente peuvent être distinguées. Comme dans le cas précédent, les spectres Auger montrent que la première zone consiste en une couche formée de dioxyde de silicium pur ( $\text{SiO}_2$ ). Encore une fois, aucune trace de germanium n'a pu être détectée dans cette zone. Une seconde région est formée d'un mélange de dioxyde de silicium et de germanium. Cette région est absente lors des premiers temps d'oxydation des alliages SiGe.

Les spectres de la transition Auger  $\text{Ge}_{LMM}$  montrent que le germanium contenu (environ 10%) dans cette partie de l'oxyde se trouve dans un état non oxydé. Une troisième partie représente l'interface oxyde/substrat. Comme dans le cas précédent (temps d'oxydation courts) une accumulation de germanium à cette interface est visible. Enfin la dernière zone représente l'alliage SiGe qui n'a pas été oxydé. Il nous a été impossible de reconstruire par convolution d'une fonction de résolution gaussienne et d'une fonction de concentration réelle en germanium telle que celle décrite sur la figure V-6, le profil Auger du germanium de la figure V-10. Afin de modéliser ce profil Auger, le type de fonction de concentration réelle en germanium suivant devrait être utilisé :

$$c(z) = c_1 \cdot \chi_{[z_1, z_2]} + c_2 \cdot \chi_{[z_2, z_3]} + C_{\text{Ge}}^0 \cdot \chi_{[z_3, +\infty[} \quad \text{Eq. V-}$$



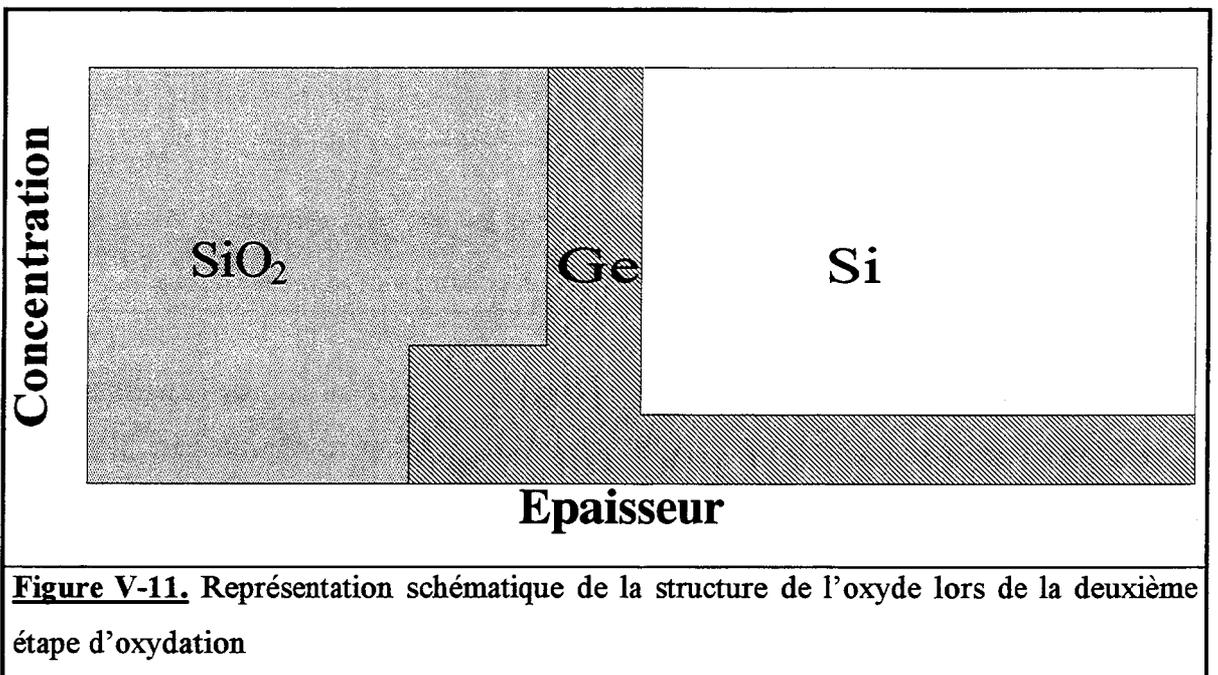
**Figure V-10.** Profil Auger d'un échantillon  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  oxydé à  $500^\circ\text{C}$  pendant une heure. L'axe des temps de décapage a été transformé en axe des épaisseurs décapées par la méthode exposée au paragraphe V.1.1

où  $\chi_A$  est la fonction caractéristique de l'ensemble A,  $c_1$  et  $c_2$  des concentrations en germanium entre les épaisseurs  $z_1$  et  $z_2$  d'une part et  $z_2$  et  $z_3$  d'autre part. L'utilisation d'une telle fonction implique que le programme d'ajustement peut jouer sur 6 paramètres afin de trouver un profil reconstruit identique au profil mesuré. Ce nombre élevé de paramètres remet en question l'unicité de la solution proposée. La forme générale de fonction de concentration réelle en germanium telle que celle décrite sur la figure V-6 a donc été conservée. Nous ne nous sommes donc attachés qu'à la caractérisation de la zone d'interface où s'accumule le germanium. Ceci permet de conclure que, comme dans le cas des temps d'oxydation courts, cette zone est composée d'une couche de germanium pur. La différence est que dans ce régime d'incorporation de germanium dans l'oxyde, l'épaisseur de cette couche reste constante même si l'épaisseur globale d'oxyde formé augmente. Ce même changement de morphologie de l'interface (incorporation de

germanium dans le  $\text{SiO}_2$ ) a été également observé pour des alliages SiGe contenant 10% de germanium mais n'a pu être observé ni pour des alliages  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ , ni pour aucun alliage SiGe à température ambiante du fait des faibles épaisseurs d'oxyde formé dans ce cas. Le Tableau V-4 synthétise les bornes temporelles pour lesquelles cette deuxième étape de l'oxydation a été observée. La figure V-11 représente schématiquement la structure de l'oxyde lors de cette deuxième étape.

| Echantillon                        | Température ambiante | 500°C                     |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------|
| $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$   | non observée         | 30 minutes < t ≤ 2 heures |
| $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$   | non observée         | 2 heures < t ≤ 4 heures   |
| $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ | non observée         | non observée              |

**Tableau V-4.** Bornes temporelles pour l'observation de la deuxième étape d'oxydation en fonction de l'alliage SiGe étudié et de la température d'oxydation

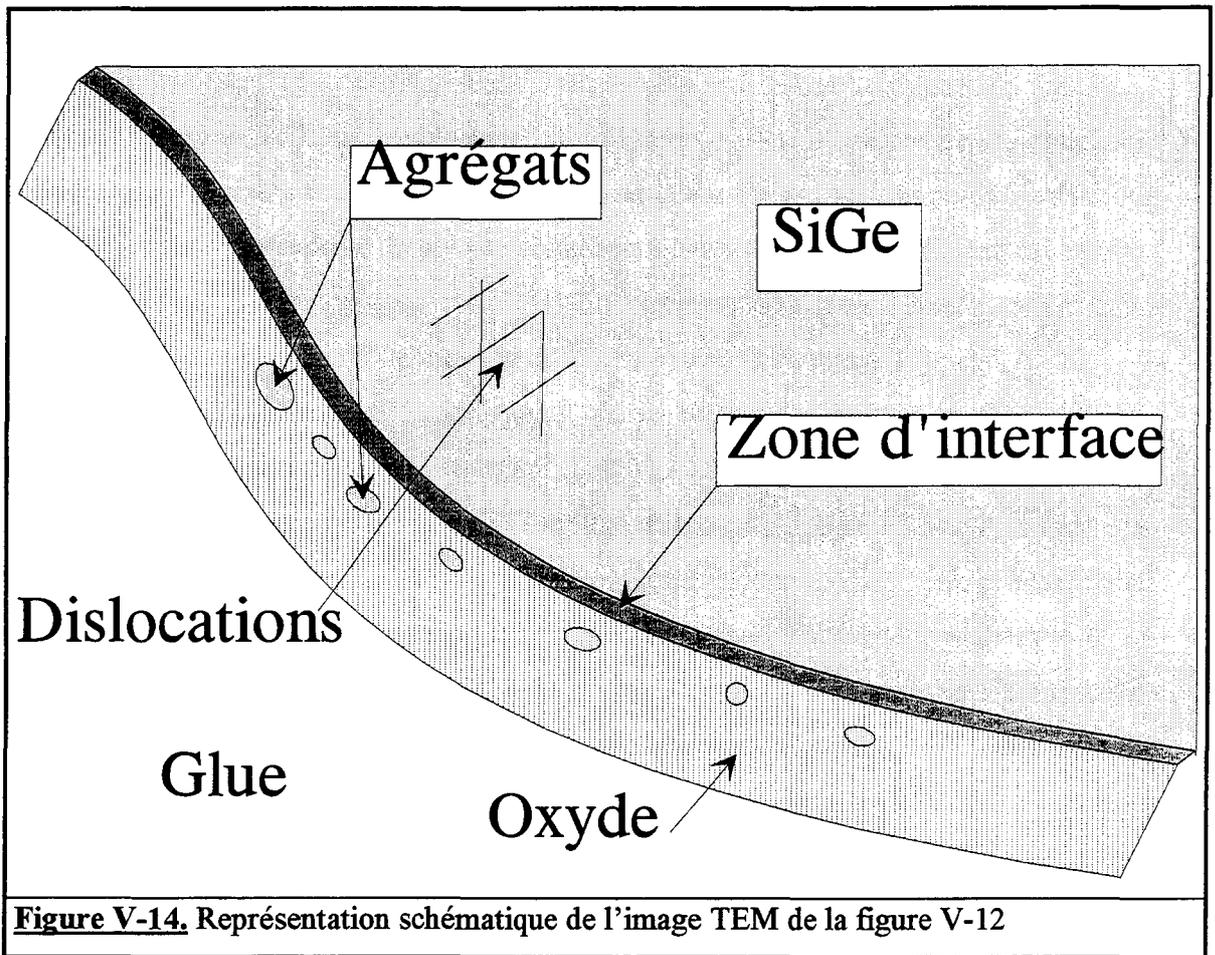


Nous avons remarqué que cette transition n'intervient pas à épaisseur d'oxyde formé fixe. En effet, pour un échantillon de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ , une incorporation de germanium dans l'oxyde intervient pour une épaisseur de  $\text{SiO}_2$  de 165Å. Par contre pour des échantillons de  $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$  des oxydes de plus de 200Å d'épaisseur ont été étudiés sans incorporation de germanium dans le  $\text{SiO}_2$ . Ce n'est donc pas à cause de l'épaisseur d'oxyde formé que le germanium commence à être incorporé dans le  $\text{SiO}_2$ . Nous avons observé que l'épaisseur de

la couche de germanium pur gardait une largeur constante (entre 11 et 12Å) après incorporation de germanium dans l'oxyde même en augmentant l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> formé. Ceci semble indiquer que la transition entre l'accumulation complète du germanium à l'interface oxyde/substrat et l'incorporation du germanium dans l'oxyde intervient lorsque la couche de germanium pur atteint une épaisseur critique. La valeur de cette épaisseur critique est environ de 12Å et semble être indépendante de la concentration en germanium des alliages SiGe oxydés dans cette étude.

Des mesures en microscopie électronique en transmission (TEM) ont été effectuées sur ces échantillons. La figure V-12 représente l'image TEM en haute résolution d'un échantillon de Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> oxydé à 500°C. Une première remarque concerne la planéité des substrats de SiGe utilisés. La présence d'îlots à la surface externe de la couche SiGe est clairement visible. Ces îlots ont un diamètre d'environ 1000 à 1500 Å et une hauteur de 250 Å. La présence de dislocations à l'intérieur de ces îlots est visible. Ces images de microscopie électronique en transmission ont été obtenues après oxydation d'une couche de Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> de 730 Å d'épaisseur épitaxiée sur un substrat de silicium (100) par CVD (Chemical Vapour Deposition) à 700°C. L'épaisseur de cette couche de SiGe est très proche de l'épaisseur critique et il est probable qu'il y ait un début de relaxation. Ceci expliquerait la présence de ces îlots. La figure V-13 représente une image obtenue en TEM du même échantillon que sur la figure V-12 mais pour un grandissement moins important. La structure, ainsi que l'épaisseur de l'oxyde formé, ne semble pas varier selon que l'oxyde se forme sur ces îlots ou pas. La présence de ces îlots ne semble donc pas remettre en cause les principaux résultats de ce travail. Une deuxième remarque concerne le fait que l'épaisseur d'oxyde mesurée grâce aux images de TEM correspond à celle obtenue par la combinaison de la spectroscopie Auger et du profilage ionique. Ceci est un résultat très important car il valide notre méthode de mesure des épaisseurs d'oxyde utilisée dans ce travail.

La figure V-14 représente schématiquement les zones de contraste observées sur l'image TEM de la figure V-12 permettant ainsi une meilleure lecture de la photo.



Sur la figure V-12, une ligne de contraste différent de celui du substrat SiGe est clairement visible à l'interface oxyde/substrat. Cette différence de contraste peut être due soit à la présence de dislocations à l'interface oxyde/substrat soit à une différence de composition entre une couche d'interface et le substrat de SiGe. L'épaisseur de cette couche contrastée est comprise entre 9 et 14 Å ce qui correspond à l'évaluation de la couche de germanium pur détectée par combinaison de la spectroscopie Auger et du profilage ionique. Cette zone correspond donc vraisemblablement à une couche de germanium pur formée lors de l'oxydation de l'alliage SiGe. D'autres régions contrastées sont présentes à l'intérieur de l'oxyde. Ces régions correspondent à des particules dont la composition est différente de celle du  $\text{SiO}_2$ . Ces particules ont un diamètre variant de 20 à



**Figure V-12.** Image TEM de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  oxydé à  $500^\circ\text{C}$ . 1 cm représente 77 Å.



**Figure V-13.** Image TEM de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  oxydé 500 C. 1 cm représente 250 Å.

35 Å. Il est possible de relier ces observations aux mesures effectuées en spectroscopie Auger. Ainsi, l'incorporation de germanium dans l'oxyde pourrait se faire sous forme d'agrégats. Malgré l'emploi de la haute résolution, il n'est pas possible de conclure quant à la cristallinité éventuelle de ces agrégats. Cette formation d'agrégats est néanmoins très intéressante. En effet, de tels agrégats ont déjà été observés lors de la réduction d'un oxyde mixte (mélange de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{GeO}_2$ ) par recuit thermique à environ  $800^\circ\text{C}$  (16-22). Il est remarquable que dans ce travail, ces agrégats aient pu être formés directement à  $500^\circ\text{C}$ .

Des résultats similaires ont été observés par F.K. LeGoues et al. (11) dans le cas de l'oxydation thermique des alliages SiGe avec formation de  $\text{SiO}_2$  et accumulation du germanium à l'interface oxyde/substrat. LeGoues et al. (11) ont démontré par des mesures en microscopie électronique en transmission (TEM) que la couche riche en germanium à l'interface était épitaxiée au substrat de SiGe dans le cas de faibles épaisseurs de  $\text{SiO}_2$ . Dans le cas où l'épaisseur de cette couche d'interface augmente, ils supposent qu'il devient alors énergétiquement plus favorable de générer des dislocations à l'intérieur de cette couche.

Dans un travail plus récent, Craciun et al. (12) ont étudié l'oxydation basse température ( $550^\circ\text{C}$ ) assistée par rayonnement U.V. d'alliages  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ . Comme dans le cas de LeGoues et le notre, ils observent la formation de  $\text{SiO}_2$  pur avec la formation d'une couche riche en germanium à l'interface oxyde/substrat. Ils concluent, grâce à des mesures en TEM, que même à une température d'oxydation si basse, la couche d'interface est épitaxiée au substrat de SiGe. En utilisant une technique de profilage ionique associée à la spectroscopie Auger, ils observent que pour des temps d'oxydation relativement longs, une certaine quantité de germanium s'incorpore à l'oxyde. Des mesures en TEM haute résolution montrent que, comme dans notre cas, l'incorporation de germanium se fait sous forme d'agrégats très probablement cristallins.

### c) Troisième étape de l'oxydation

Les deux parties précédentes ont montré que l'oxydation assistée par plasma des alliages SiGe mène à la formation d'une couche de dioxyde de silicium pur. Le germanium contenu dans l'alliage s'accumule alors à l'interface oxyde/substrat sous forme d'une couche de germanium pur. Au fur et à mesure que l'épaisseur d'oxyde augmente, l'épaisseur de cette couche de germanium augmente également jusqu'à une valeur critique

d'environ 12Å. Une fois cette épaisseur atteinte, la couche de germanium pur reste à l'interface oxyde/substrat mais n'augmente plus en épaisseur et le germanium supplémentaire consommé par l'oxydation de l'alliage SiGe s'incorpore dans le SiO<sub>2</sub> en restant non oxydé. Une étude des temps d'oxydation plus longs a donc été effectuée. Le Tableau V-5 donne les bornes temporelles pour lesquelles cette troisième étape d'oxydation a été observée.

| Echantillon                           | Température ambiante | 500°C        |
|---------------------------------------|----------------------|--------------|
| Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub>   | non observée         | t ≥ 2 heures |
| Si <sub>0,9</sub> Ge <sub>0,1</sub>   | non observée         | non observée |
| Si <sub>0,95</sub> Ge <sub>0,05</sub> | non observée         | non observée |

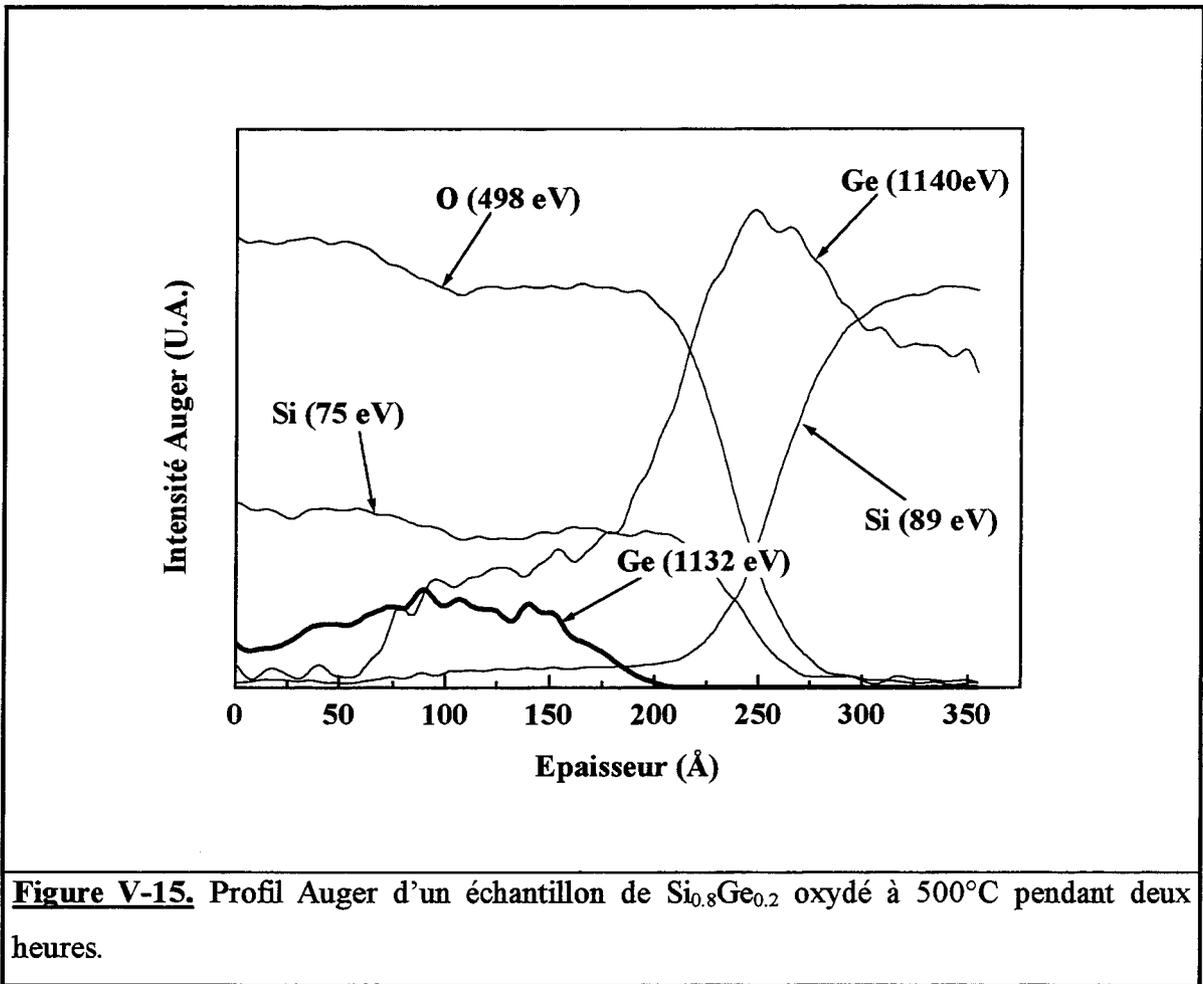
**Tableau V-5.** Bornes temporelles pour l'observation de la troisième étape d'oxydation en fonction de l'alliage SiGe étudié et de la température d'oxydation

La figure V-15 représente le profil Auger d'un alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> oxydé à 500°C pendant deux heures. Comme sur le profil représenté sur la figure V-10, une couche de dioxyde de silicium pur est présente à la surface externe de l'échantillon. Le germanium s'accumule à l'interface oxyde/substrat et forme une couche de Ge pur d'une douzaine d'angströms et une incorporation de germanium dans le SiO<sub>2</sub> proche de l'interface est à nouveau visible. La principale différence entre les profils des figures V-10 et V-15 est que les spectres Auger de la transition Ge<sub>LMM</sub> indiquent que le germanium piégé dans le SiO<sub>2</sub> commence à être oxydé.

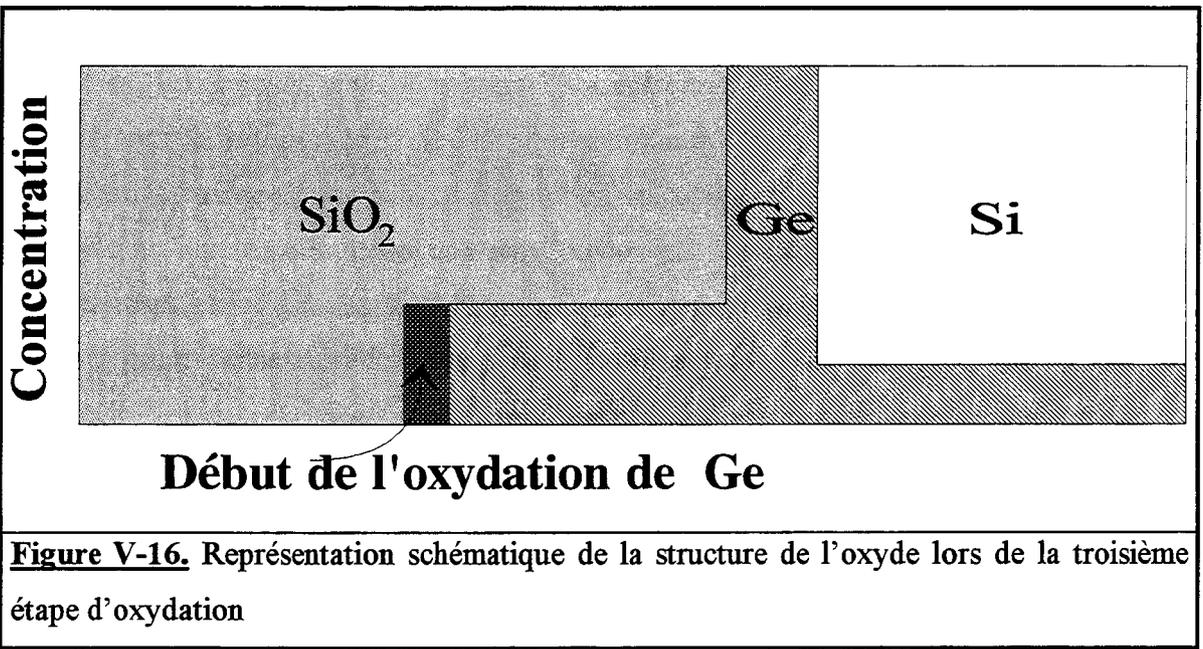
La figure V-16 représente schématiquement la structure de l'oxyde lors de cette troisième étape d'oxydation.

La figure V-17 représente l'évolution de la transition Ge<sub>LMM</sub> au cours du décapage ionique. La présence d'un décalage de l'énergie cinétique des électrons Auger de la transition Ge<sub>LMM</sub> d'environ 8 eV vers les basses énergies indique la présence dans l'échantillon d'atomes de germanium dans un état totalement oxydé (GeO<sub>2</sub>). L'oxyde formé ne contient donc plus uniquement du dioxyde de silicium mais un mélange de SiO<sub>2</sub> et de GeO<sub>2</sub>. Grâce à une étude des concentrations utilisant des échantillons de référence de SiO<sub>2</sub> et de GeO<sub>2</sub> purs, nous avons observé que la stoechiométrie de ce mélange ne

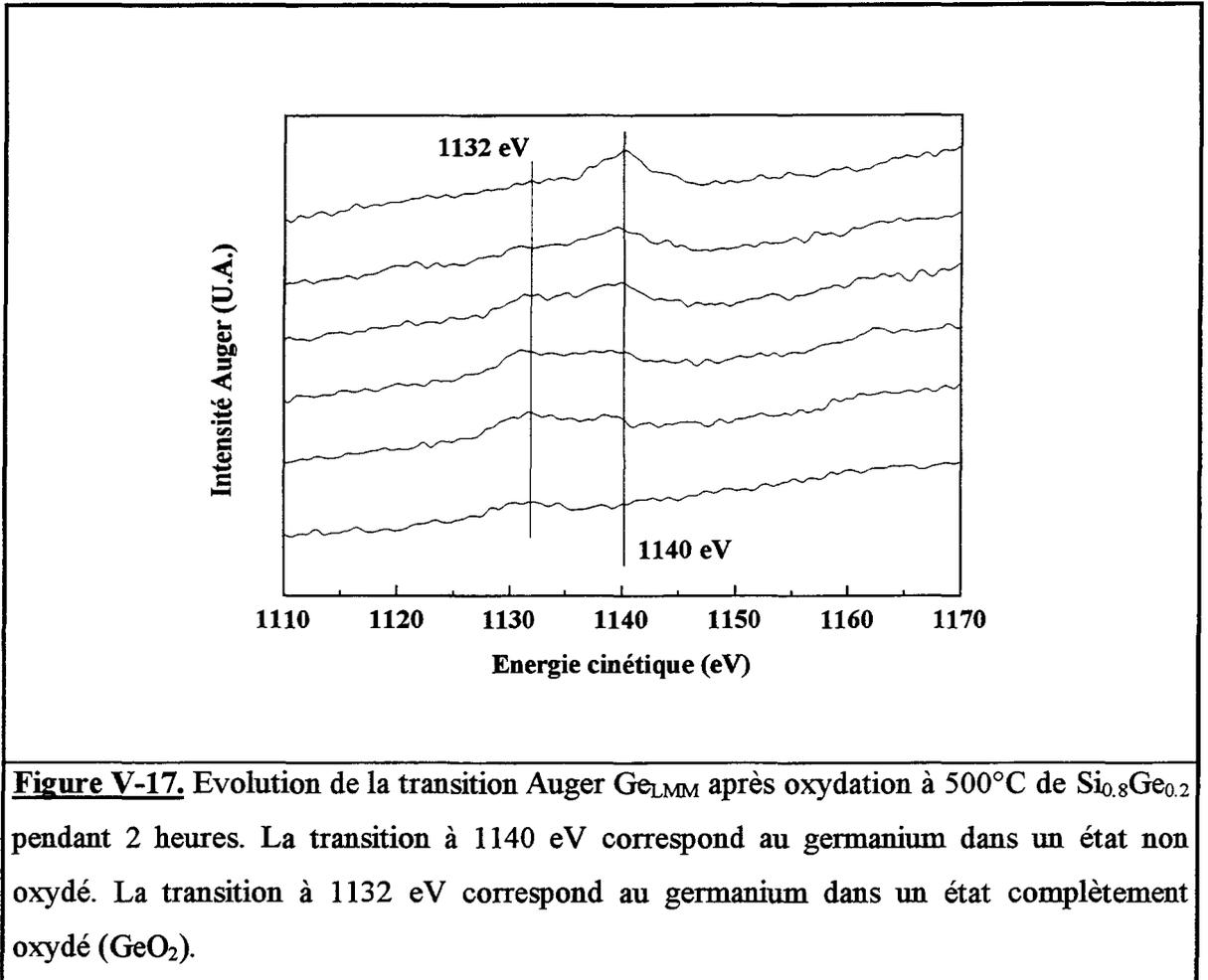
correspond pas à la stoechiométrie de l'alliage SiGe  $\left( \frac{[\text{GeO}_2]}{[\text{SiO}_2]} < \frac{[\text{Ge}]}{[\text{Si}]} \right)$ .



**Figure V-15.** Profil Auger d'un échantillon de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  oxydé à 500°C pendant deux heures.



**Figure V-16.** Représentation schématique de la structure de l'oxyde lors de la troisième étape d'oxydation



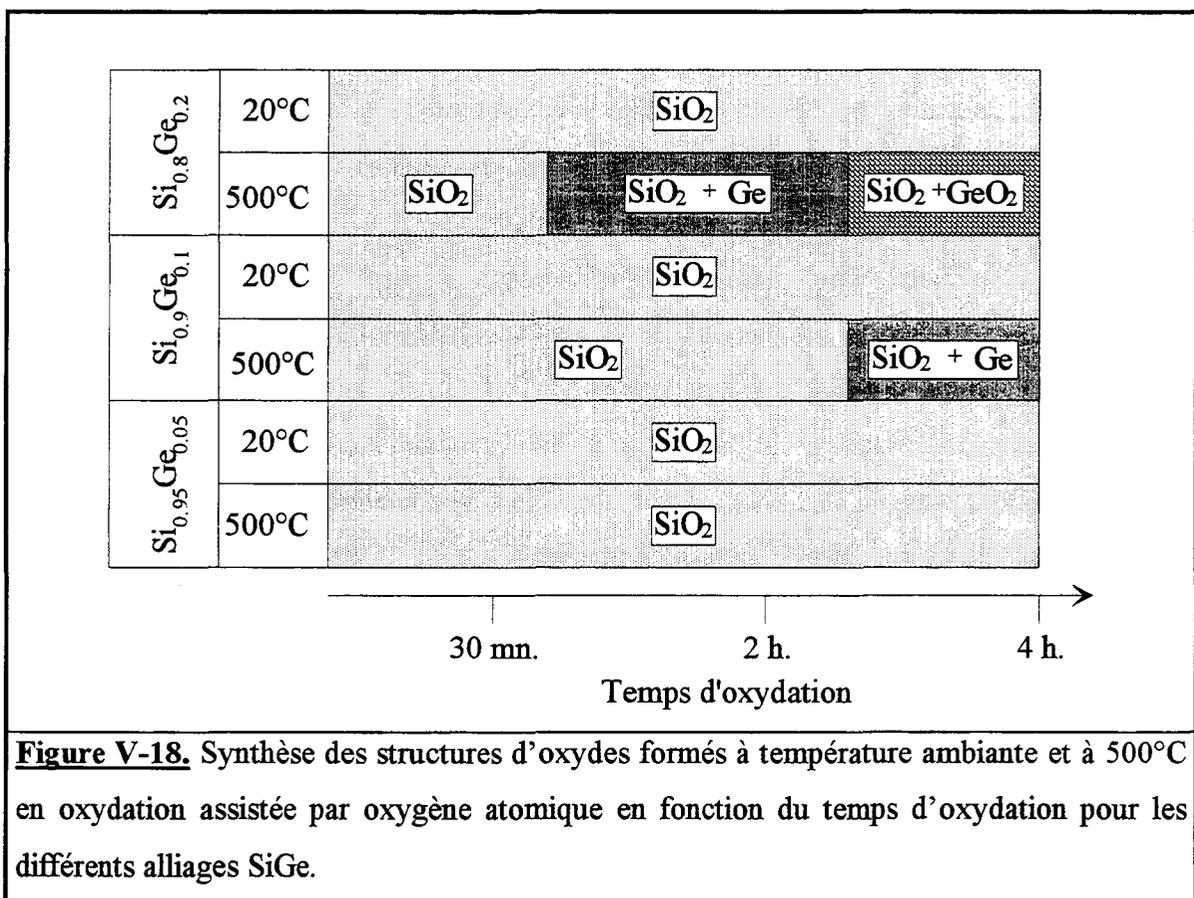
**Figure V-17.** Evolution de la transition Auger  $Ge_{LMM}$  après oxydation à  $500^{\circ}C$  de  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  pendant 2 heures. La transition à 1140 eV correspond au germanium dans un état non oxydé. La transition à 1132 eV correspond au germanium dans un état complètement oxydé ( $GeO_2$ ).

Ceci peut-être expliqué de la manière suivante. Dans la première étape de l'oxydation des alliages  $SiGe$ , les agents oxydants peuvent réagir avec les atomes de silicium et/ou avec les atomes de germanium. Comme il est énergétiquement plus favorable de former  $SiO_2$  que  $GeO_2$  ( $-234,5$  kcal/mole pour  $SiO_2$  et  $-153,2$  kcal/mole pour  $GeO_2$  (8)), l'oxyde formé dans un premier temps est du dioxyde de silicium. Le germanium s'accumule alors à l'interface oxyde/substrat. Cependant, pour des temps d'oxydation plus longs, des atomes de germanium s'incorporent à la couche de  $SiO_2$ . Ainsi, l'agent oxydant, diffusant à travers l'oxyde formé, peut alors réagir avec ces atomes de germanium avant d'atteindre l'interface oxyde/substrat et de pouvoir réagir avec les atomes de silicium de l'alliage  $SiGe$ .

#### d) Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré que durant l'oxydation assistée par plasma des alliages  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $x = 0.05, 0.1$  et  $0.2$ ) entre la température ambiante et  $500^{\circ}C$ , une

couche formée de dioxyde de silicium pur était formée entraînant la réjection du germanium à l'interface oxyde/substrat. En utilisant des échantillons de référence et des traitements adaptés, l'influence des effets d'élargissement sur les profils Auger a pu être assez précisément estimée. En prenant ces effets en compte, il a été possible de retrouver le véritable profil de concentration en germanium dans les échantillons. Ceci permet de conclure que le germanium de l'alliage SiGe s'accumule à l'interface oxyde/substrat pour former une couche de Ge pur. A 500°C, pour les alliages  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  et  $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ , nous avons pu observer que pour des temps d'oxydation plus longs, cette couche d'interface atteint une épaisseur critique ( $\approx 12\text{\AA}$ ). Cette épaisseur est indépendante de la concentration en germanium dans l'alliage SiGe oxydé. Une fois cette épaisseur atteinte, la couche d'interface conserve cette épaisseur et le germanium supplémentaire consommé par l'oxydation du substrat s'incorpore au  $\text{SiO}_2$  sous forme d'agrégats très probablement cristallins. Ces atomes de germanium pris dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  commencent alors à être oxydés par le flux d'agents oxydants traversant l'oxyde. La figure V-18 représente la nature des oxydes formés à 500°C et à température ambiante en fonction du temps d'oxydation et de la composition de l'alliage SiGe.

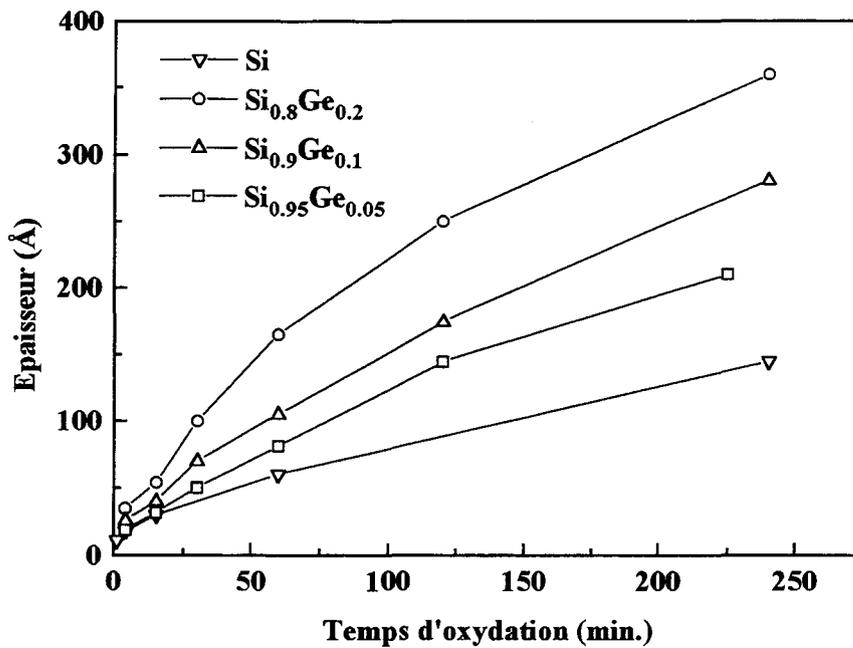


## V.1.2 CINETIQUES D'OXYDATION

Dans la partie précédente, la nature chimique de l'oxyde formé par oxydation assistée par plasma des alliages SiGe a été étudiée. Un deuxième aspect fondamental du processus d'oxydation est les cinétiques d'oxydation. Les épaisseurs d'oxyde formé ont donc été mesurées en fonction du temps d'oxydation. Tout d'abord, nous présenterons une étude réalisée à 500°C pour trois compositions d'alliages SiGe (5, 10 et 20% de Ge). Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'effet de la température sur les cinétiques d'oxydation de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ . Tous les résultats seront comparés à ceux obtenus sur des substrats de silicium (100) présentés au chapitre IV. Nous tenterons alors d'expliquer d'éventuelles différences grâce à notre connaissance de la nature de l'oxyde formé sur SiGe.

### a) Cinétiques d'oxydation à 500°C

Dans les conditions d'oxydation assistée par oxygène atomique décrites dans la partie IV.2, nous avons effectué un relevé des épaisseurs d'oxyde formé en fonction du temps d'oxydation pour trois types d'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0.05, 0.1$  et  $0.2$ ) à 500°C. Ces cinétiques sont représentées sur la figure V-19. Comme dans le cas du silicium (100), nous avons décidé d'interpréter ces cinétiques à l'aide de la théorie développée par Deal et Grove (13). Dans cette théorie, les cinétiques sont divisées en trois régimes. Un premier régime est limité aux temps d'oxydation très courts ( $< 1$  minute). Dans ce régime la croissance d'oxyde est très rapide. Ce régime n'existe principalement qu'à cause des liaisons insatisfaites existant à la surface des échantillons. Un deuxième régime correspond à la partie des cinétiques dans laquelle l'épaisseur d'oxyde formé varie linéairement avec le temps d'oxydation. Enfin le troisième régime apparaît pour les temps d'oxydation les plus longs. L'épaisseur d'oxyde formé varie alors linéairement avec la racine carrée du temps d'oxydation. Nous allons à présent détailler séparément les régimes linéaire et parabolique.



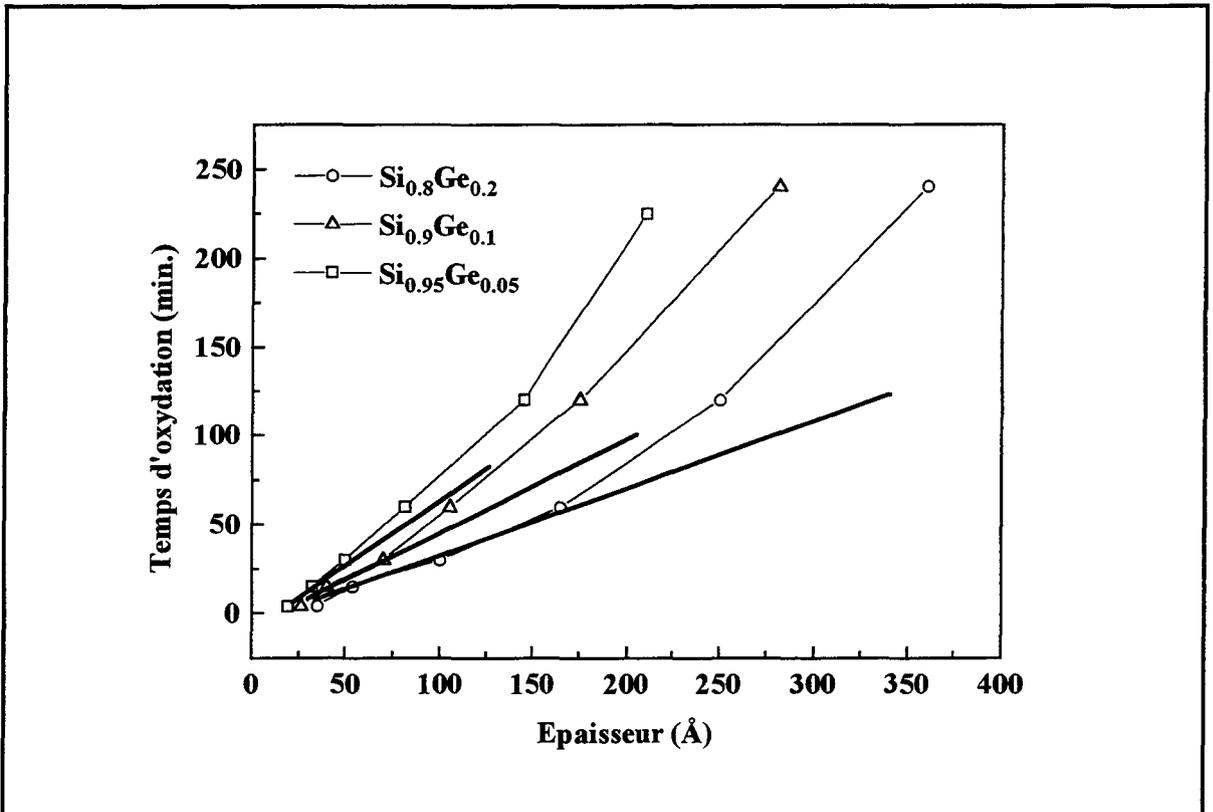
**Figure V-19.** Cinétiques d'oxydation des alliages SiGe comparées au silicium (100) pour une température d'oxydation de 500°C.

### *α) Régime linéaire*

Dans le cas où une cinétique d'oxydation présente une partie linéaire, elle peut être décrite par l'équation théorique développée par Deal et Grove (13) (cf. chapitre I)

$$t = \frac{A}{B} x - \tau \quad \text{Eq. V-4}$$

Dans l'équation V-4,  $t$  est le temps d'oxydation,  $x$  est l'épaisseur d'oxyde formé après un temps  $t$  d'oxydation,  $B/A$  est la constante linéaire et  $\tau$  est la constante de temps synthétisant le premier régime rapide d'oxydation. Sur la figure V-20, le temps  $t$  d'oxydation est représenté en fonction de l'épaisseur d'oxyde,  $x$ , afin de mesurer la constante linéaire  $B/A$ . Les résultats sont synthétisés dans le Tableau V-6.

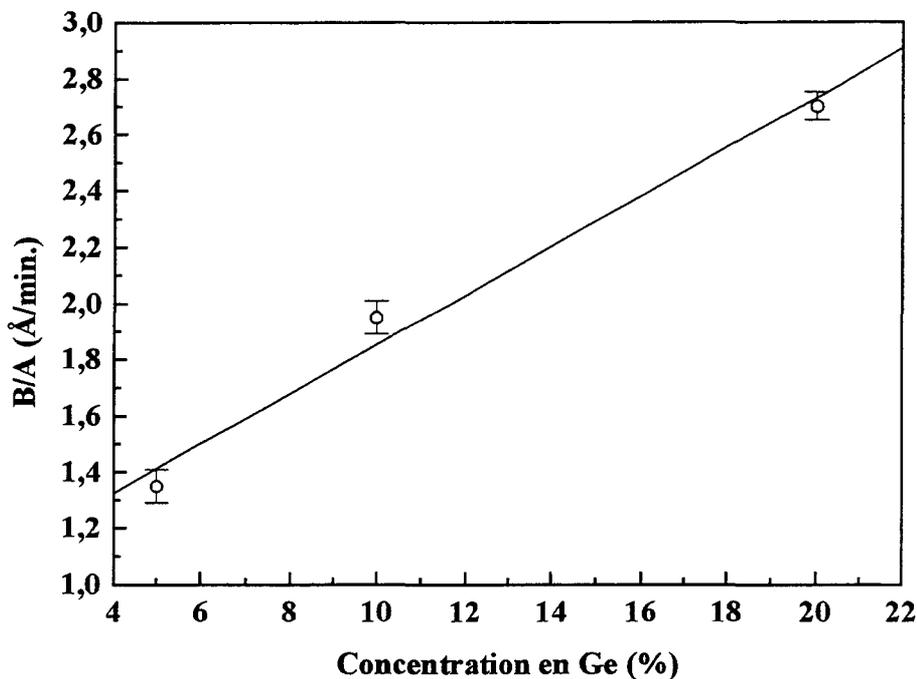


**Figure V-20.** Cinétique d'oxydation des alliages SiGe à 500°C. Les traits gras représentent les parties linéaires des cinétiques.

| Echantillon                           | B/A (Å/min.) |
|---------------------------------------|--------------|
| silicium                              | 1,27 ± 0,05  |
| Si <sub>0,95</sub> Ge <sub>0,05</sub> | 1,35 ± 0,06  |
| Si <sub>0,9</sub> Ge <sub>0,1</sub>   | 1,95 ± 0,06  |
| Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub>   | 2,70 ± 0,05  |

**Tableau V-6.** Valeur des coefficients linéaires pour une oxydation assistée par plasma du silicium et des alliages SiGe à 500°C.

Nous pouvons remarquer que la vitesse d'oxydation en régime linéaire augmente avec le pourcentage de germanium présent dans l'alliage. La figure V-21 représente la variation de cette vitesse en fonction de la concentration en germanium dans l'alliage. Lorsque la concentration en germanium dans l'alliage est multipliée par un facteur 2, la vitesse est multipliée par un facteur d'environ 1,4. Dans la gamme de concentration en



**Figure V-21.** Variation de la vitesse d'oxydation en régime linéaire à 500°C des alliages SiGe en fonction de la concentration en germanium. Le trait plein ne représente qu'un guide pour la lecture de ce graphe.

germanium étudiée, nous pouvons donc conclure que l'augmentation de la vitesse d'oxydation des alliages SiGe en régime linéaire est liée à l'augmentation de la concentration en germanium dans ces alliages. Ce résultat est important car une telle augmentation de la vitesse d'oxydation en régime linéaire n'a, à notre connaissance, été observée que dans le cas d'une oxydation thermique humide. Seule l'équipe de D.K. Nayak (3) a présenté les résultats de cinétique d'oxydation en fonction de la concentration en germanium dans le SiGe. Ces études ont été menées pour deux concentrations en germanium différentes, mais aucune relation entre le taux de germanium et l'augmentation de la vitesse d'oxydation n'a été donnée. Les études menées par oxydation thermique sèche n'ont quant à elles montré aucune différence entre la vitesse d'oxydation du silicium et celle des alliages SiGe. Enfin, dans le cas d'une oxydation assistée par plasma de SiGe, les études publiées montrent la formation d'un oxyde mixte.

D'après la théorie développée par Deal et Grove (13), une variation de la vitesse d'oxydation en régime linéaire ne peut s'expliquer que par des variations de la réaction d'oxydation à l'interface oxyde/substrat. Généralement, cette réaction est divisée en trois étapes. La première étape est la rupture de la molécule d'agent oxydant. La deuxième étape est la rupture d'une liaison Si-Si ou Si-Ge suivant le type de substrat. Enfin, une troisième étape est la relaxation de contrainte entre l'oxyde formé et le substrat. En ce qui concerne notre étude, il est clair que la première étape n'intervient pas puisque l'agent oxydant utilisé est de l'oxygène atomique. Il n'y a donc pas de molécule à briser comme dans le cas de l'oxydation thermique. Ainsi, la différence de vitesse d'oxydation observée entre les substrats de silicium et de SiGe peut-être expliquée de deux manières suivant le phénomène limitant la réaction d'interface.

Supposons tout d'abord que la réaction d'oxydation soit limitée par la rupture des liaisons du substrat. Dans ce cas, l'oxydation du silicium requiert la rupture d'une liaison Si-Si alors que l'oxydation de SiGe requiert la rupture des liaisons Si-Si et Si-Ge. L'énergie d'une liaison Si-Si est de 76 kcal/mole (14) alors que l'énergie d'une liaison Si-Ge est de 46 kcal/mole (15). Ainsi, plus il y a de germanium dans l'alliage, plus le nombre de liaisons Si-Ge est important ce qui facilite la réaction d'interface et augmente la vitesse d'oxydation. Ceci reste vrai pour des concentrations en germanium dans l'alliage SiGe inférieures à 50%. En effet, pour un alliage contenant autant de silicium que de germanium, le nombre de liaisons Si-Ge est maximum et diminue si la concentration en germanium devient supérieure à 50%.

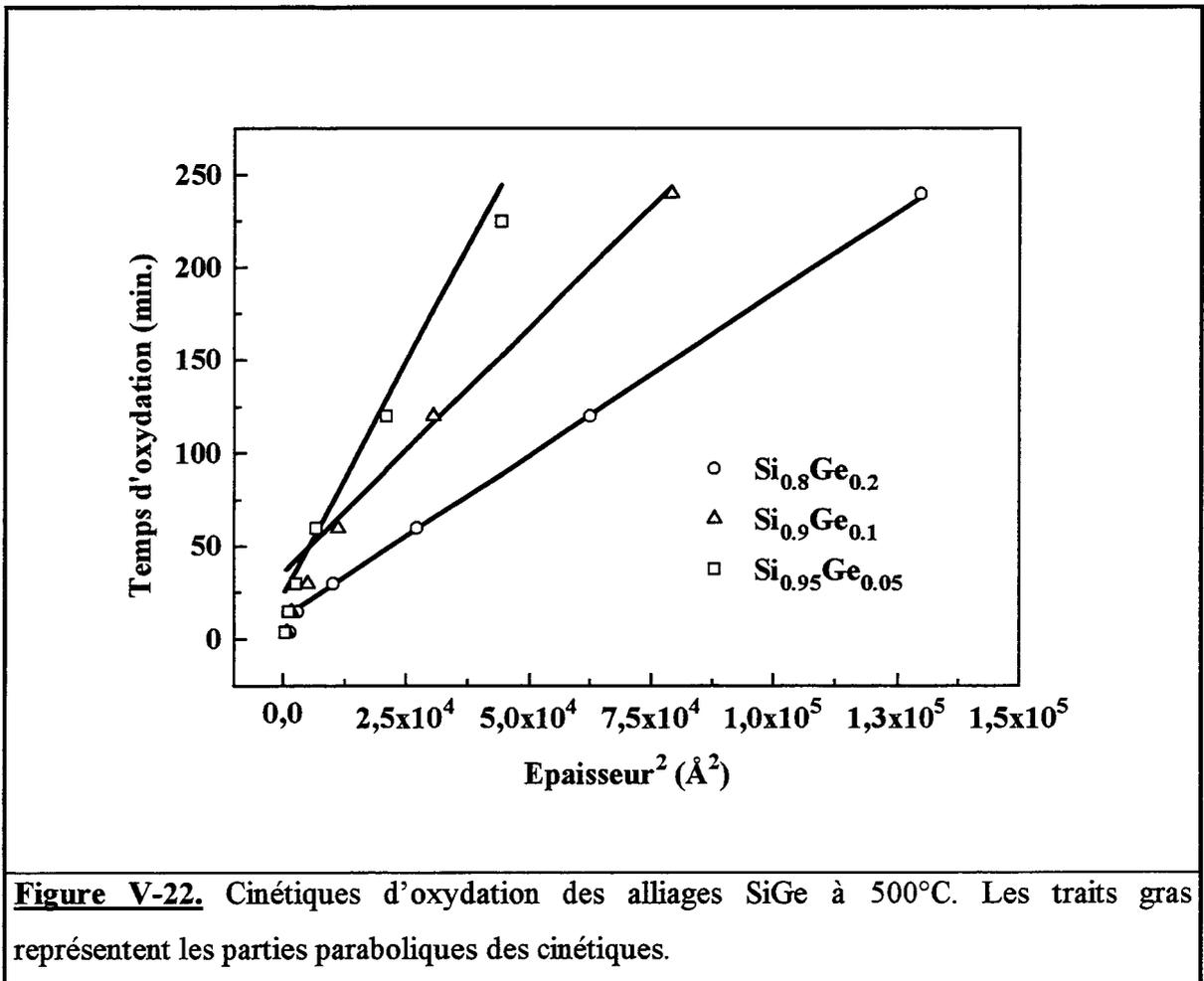
Supposons à présent le cas où la réaction d'oxydation est limitée par la relaxation de contrainte. Dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe, une couche de germanium pur est formée à l'interface  $\text{SiO}_2$ /substrat. Cette couche peut représenter un tampon entre l'oxyde et le substrat et ainsi diminuer la contrainte entre ces deux milieux. L'oxydation des alliages SiGe peut donc être facilitée par rapport au cas du silicium (100). Pour une épaisseur d'oxyde donnée, la largeur de la couche de germanium pur dépend bien sûr de la composition de l'alliage. Si nous supposons que la diminution de contrainte entre le  $\text{SiO}_2$  et le substrat est d'autant plus grande que la couche d'interface est épaisse, alors, plus l'alliage contiendra de germanium, plus l'oxydation sera facilitée. Il est à noter que ce type d'explication a également été proposé par l'équipe de F.K. LeGoues dans le cas de l'oxydation thermique humide (11). Contrairement au cas précédent, aucune limitation n'interviendrait si la concentration en germanium dans le SiGe dépassait 50% puisque pour

une épaisseur de  $\text{SiO}_2$  donnée, la largeur de la couche d'interface de germanium serait toujours plus importante.

Afin de déterminer lequel de ces deux phénomènes est responsable de la variation de vitesse en oxydation assistée par oxygène atomique en régime linéaire, nous avons imaginé une étude originale qui sera décrite dans la partie V.1.3.

### *β) Régime parabolique*

Dans le cas où le temps d'oxydation devient important, les cinétiques d'oxydations représentées sur la figure V-19 deviennent paraboliques et plus ou moins parallèles. Néanmoins, nous ne pouvons pas en conclure que les coefficients paraboliques soient identiques pour les différents alliages SiGe. Afin de mesurer ces constantes, il est nécessaire de représenter le temps  $t$  d'oxydation en fonction du carré de l'épaisseur d'oxyde formé durant ce temps  $t$ . La figure V-22 illustre ce type de représentation.



La valeur du coefficient parabolique pour chaque type de substrat SiGe a donc pu être déterminée. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau V-7.

| Echantillon                           | B ( $\text{\AA}^2/\text{min.}$ ) |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| silicium                              | 153,8 ± 4                        |
| Si <sub>0.95</sub> Ge <sub>0.05</sub> | 200 ± 8                          |
| Si <sub>0.9</sub> Ge <sub>0.1</sub>   | 380 ± 32                         |
| Si <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub>   | 574 ± 23                         |

**Tableau V-7.** Valeurs des coefficients paraboliques pour une oxydation assistée par plasma du silicium et des alliages SiGe à 500°C.

Le coefficient parabolique augmente avec le pourcentage de germanium présent dans l'alliage. Néanmoins, il faut être très prudent quant aux conclusions que nous pourrions tirer d'une telle variation. En effet, dans la théorie développée par Deal et Grove (13), la constante parabolique du modèle dépend non seulement du type d'agent oxydant mais également de la nature physico-chimique de l'oxyde formé. Dans notre cas, l'agent oxydant est le même pour toutes les cinétiques d'oxydation présentées dans cette partie. Cependant, comme nous l'avons montré dans la partie V.1.1 et synthétisé sur la figure V-18, suivant la concentration en germanium dans l'alliage SiGe et le temps d'oxydation, la nature de l'oxyde formé peut être différente. Nous allons donc considérer à présent le cas de chaque alliage SiGe séparément.

Dans le cas des alliages Si<sub>0.95</sub>Ge<sub>0.05</sub>, l'oxyde formé est du dioxyde de silicium. Pour toutes les épaisseurs d'oxyde étudiées, aucune trace de germanium, oxydé ou non, n'a été décelée par spectroscopie Auger. Si l'oxyde est le même que lorsque nous oxydons un échantillon de Si(100), la diffusion des agents oxydants à travers cet oxyde devrait être identique. Or, la constante parabolique mesurée sur Si<sub>0.95</sub>Ge<sub>0.05</sub> est légèrement supérieure à celle du silicium (100) (154  $\text{\AA}^2/\text{min.}$  pour Si et 200  $\text{\AA}^2/\text{min.}$  pour Si<sub>0.95</sub>Ge<sub>0.05</sub>). Cette légère supériorité de la constante parabolique de l'alliage SiGe peut s'expliquer en terme de qualité physique de l'oxyde formé. Des études concernant cette qualité ont été menées par l'équipe de F.K. LeGoues (11). Si les indices de réfraction des oxydes formés à partir de silicium et de SiGe sont identiques, F.K. LeGoues et al. ont remarqué que la dilution dans l'acide fluohydrique du SiO<sub>2</sub> formé à partir du SiGe était 1,1 fois plus rapide que pour du SiO<sub>2</sub> formé à partir du Si. Cette différence de la vitesse de dilution peut être expliquée par

une différence de la densité des oxydes. Ainsi, le faible écart entre les coefficients paraboliques mesurés pourrait s'expliquer par le fait que les oxydes ont des densités différentes.

Dans le cas des alliages  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ , le problème est plus délicat à traiter. En effet, dans le régime parabolique de la cinétique, la nature de l'oxyde formé varie. Pour les premiers temps de ce régime, l'oxyde formé est, comme dans les cas du  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$  et du silicium, du dioxyde de silicium pur. Par contre, pour les derniers temps d'oxydation étudiés une certaine quantité de germanium commence à être incorporée dans le  $\text{SiO}_2$ . Pour les premiers points de la cinétique d'oxydation en régime parabolique, où l'oxyde formé est encore du dioxyde de silicium pur, nous pouvons estimer une constante parabolique. La valeur de cette constante est d'environ  $250 \text{ \AA}^2/\text{min.}$  et se rapproche de celle mesurée sur le  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ . Nous pouvons remarquer que cette valeur est inférieure à celle, mentionnée dans le Tableau V-7, qui correspond aux derniers points de la cinétique pour lesquels l'oxyde formé contient du germanium. Ainsi, nous pouvons conclure que l'incorporation du germanium dans le  $\text{SiO}_2$  modifie la nature de l'oxyde et ainsi, la diffusion de l'agent oxydant à travers cet oxyde.

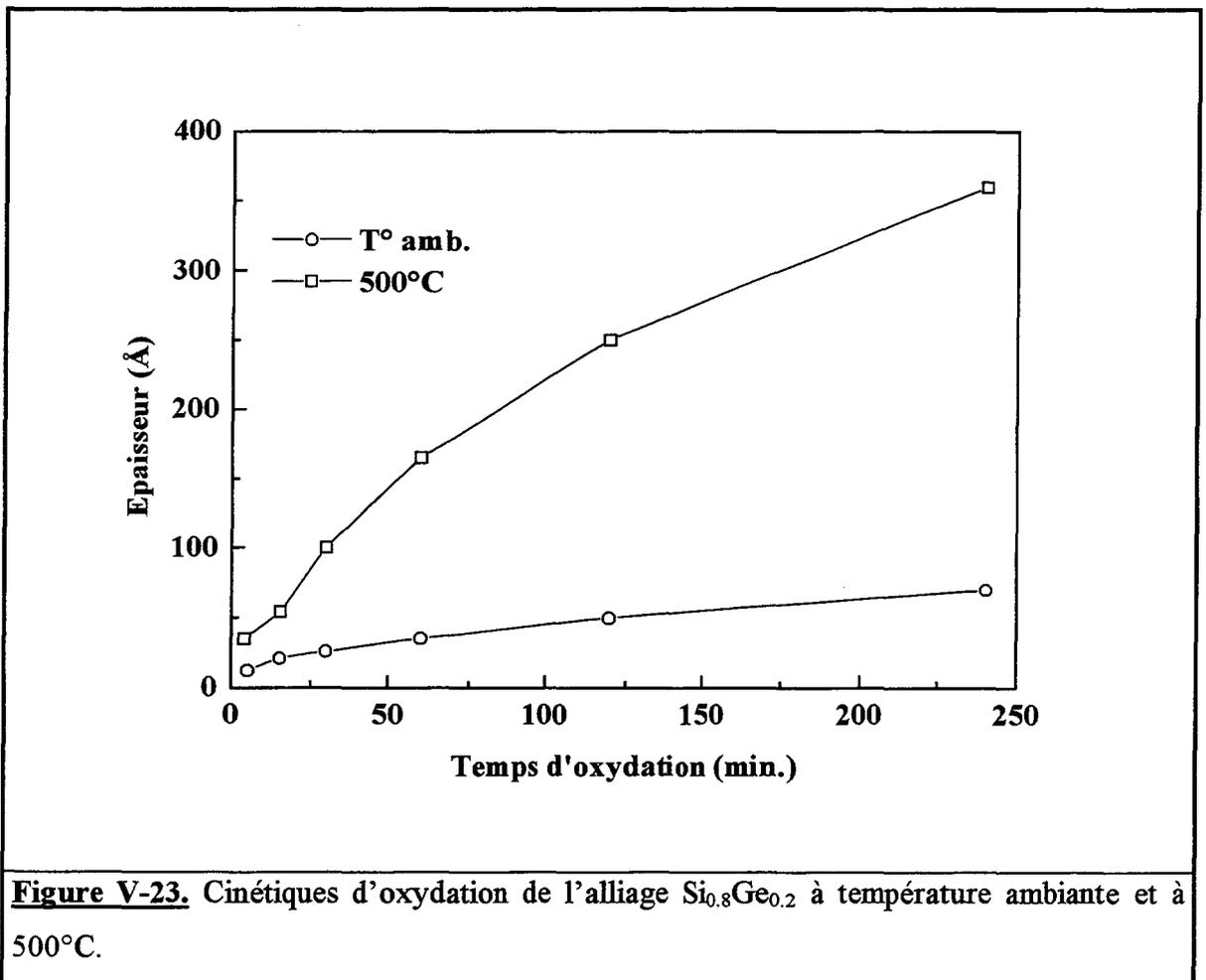
En ce qui concerne les alliages  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ , le régime parabolique observé sur la cinétique intervient pour des épaisseurs d'oxyde pour lesquelles l'oxyde formé contient toujours une certaine quantité de germanium (environ 10%). De plus, pour les derniers points de la cinétique, nous avons établi que ce germanium commençait à être oxydé. La constante parabolique mesurée est alors beaucoup plus élevée que pour les autres échantillons étudiés. Cette augmentation de la vitesse d'oxydation en régime parabolique a été également observée par l'équipe de W.S. Liu (5) dans le cas de la formation d'un oxyde mixte par oxydation thermique humide. La valeur de la constante parabolique qu'ils mesurent augmente avec la concentration en germanium dans l'oxyde. Ceci peut-être attribué au fait que la diffusion de l'agent oxydant ou sa solubilité dans l'oxyde est augmentée par la présence du germanium.

En conclusion, le coefficient parabolique des cinétiques d'oxydation des alliages SiGe dépend de la nature de l'oxyde formé et nous pouvons distinguer trois types de comportement. Dans le cas où cet oxyde est du  $\text{SiO}_2$  pur ( $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ ), la constante parabolique mesurée est très proche de celle obtenue sur silicium (100) (entre  $150$  et  $200 \text{ \AA}^2/\text{min.}$ ). Si l'oxyde contient du germanium ( $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ ), le coefficient parabolique mesuré est alors supérieur au cas du  $\text{SiO}_2$  pur ( $\approx 380 \text{ \AA}^2/\text{min.}$ ). Enfin, lorsque le germanium présent

dans l'oxyde commence à être oxydé, un oxyde mixte ( $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ ) est formé et la constante parabolique est supérieure aux deux précédentes ( $\approx 570 \text{ \AA}^2/\text{min.}$ ).

### b) Effet de la température

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la température d'oxydation sur les cinétiques d'oxydation des alliages  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ . Cette étude a été menée à deux températures différentes : à  $500^\circ\text{C}$  et à température ambiante. La figure V-23 représente les cinétiques d'oxydation obtenues pour ces deux températures.



Elles peuvent être comparées à celles obtenues sur silicium (100) et représentées sur la figure IV-4 du chapitre IV. Comme dans la partie précédente pour des oxydations effectuées à  $500^\circ\text{C}$ , les coefficients linéaires et paraboliques de la cinétique d'oxydation de

$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à température ambiante peuvent être estimés. Le Tableau V-8 regroupe les résultats obtenus en les comparant au cas de l'oxydation du silicium (100).

| Echantillon                      | B/A (Å/min.) | B (Å <sup>2</sup> /min.) |
|----------------------------------|--------------|--------------------------|
| Si (100)                         | 0,43 ± 0,05  | 15,9 ± 0,4               |
| $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ | 0,9 ± 0,08   | 20,0 ± 0,6               |

**Tableau V-8.** Valeurs des coefficients paraboliques et linéaires pour une oxydation à température ambiante de Si (100) et  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ .

Le rapport des vitesses d'oxydation en régime linéaire (B/A) de Si et  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  est identique à température ambiante et à 500°C (2,09 et 2,12 respectivement). Ceci veut dire que l'effet de la présence de germanium durant l'oxydation sur la vitesse d'oxydation en régime linéaire est identique à température ambiante et à 500°C. Néanmoins, nous ne pouvons pas conclure quant à la raison pour laquelle le germanium augmente la vitesse d'oxydation en régime linéaire. Si, comme dans le cas du Si (100), le coefficient linéaire de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  suit une loi d'Arrhénius en température, nous pouvons estimer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction entre 500°C et la température ambiante. Le calcul de cette énergie d'activation donne alors :

$$E_{B/A}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}) = 0,042 \text{ eV} \pm 0,005 \text{ eV}$$

Cette énergie d'activation est identique à celle trouvée pour un substrat de Si (100) (cf. chapitre IV). Ce résultat est tout à fait prévisible puisque les rapports des vitesses d'oxydation en régime linéaire entre Si (100) et  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à température ambiante et à 500°C sont identiques. Ainsi, la différence entre la vitesse linéaire d'oxydation de Si (100) et  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  se retrouve totalement dans le terme préexponentiel de la constante linéaire.

En ce qui concerne les coefficients paraboliques du Tableau V-8, nous pouvons remarquer que les valeurs mesurées sur silicium et sur  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  sont du même ordre de grandeur. Ceci peut-être expliqué par le fait que pour les deux types de substrat, la nature de l'oxyde formé est la même ( $\text{SiO}_2$ ). Ce type de résultat peut-être comparé à celui trouvé lors de l'oxydation de  $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$  à 500°C. Dans ce cas, il y avait également formation d'un oxyde composé de  $\text{SiO}_2$  pur et le coefficient parabolique trouvé était comparable à celui du Si (100) (cf. Tableau V-7). Comme dans le cas du silicium (100), nous pouvons supposer que le coefficient parabolique de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  suit une loi d'Arrhénius en température entre 500°C et la température ambiante. Néanmoins, ces données ne nous permettent pas

d'évaluer l'énergie d'activation. En effet, dans le cas de l'oxydation à température ambiante, l'oxyde formé à partir de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  est du dioxyde de silicium sans trace détectable de germanium. Par contre, à  $500^\circ\text{C}$ , l'oxyde formé contient à la fois du  $\text{SiO}_2$ , du Ge et du  $\text{GeO}_2$ . Ainsi, la différence entre les coefficients paraboliques mesurés à  $500^\circ\text{C}$  et à température ambiante n'est pas uniquement due à cette différence de température d'oxydation. Il est donc impossible de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de la constante parabolique.

### c) Conclusion

Nous avons donc déterminé les cinétiques d'oxydation des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0.05$ ,  $0.1$  et  $0.2$ ). Le coefficient parabolique dépend non seulement de la température d'oxydation (probablement une dépendance de type Arrhénius) mais également de la nature de l'oxyde (en accord avec la théorie de Deal et Grove (13)). Dans le cas où l'oxyde formé à partir des alliages SiGe ne contient que du dioxyde de silicium ( $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à température ambiante), la constante parabolique mesurée est très proche de celle observée à partir de substrats de Si (100). Si l'oxyde formé contient du germanium non oxydé (derniers points de mesure de la cinétique de  $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$  à  $500^\circ\text{C}$ ), la nature de l'oxyde est modifiée et une augmentation de la constante parabolique par rapport au Si (100) a été observée. Enfin, dans le cas où l'oxyde est un mélange de  $\text{SiO}_2$ , Ge et  $\text{GeO}_2$  ( $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$ ), la constante parabolique est encore plus importante. Un résultat analogue a été observé par W.S. Liu (5) dans le cas de la formation d'un oxyde mixte par oxydation thermique humide.

En ce qui concerne la partie linéaire des cinétiques d'oxydation des alliages SiGe, nous avons mis en évidence une dépendance de la vitesse d'oxydation avec le pourcentage de germanium contenu dans l'alliage. C'est, à notre connaissance, la première fois qu'un tel résultat est observé pour une technique d'oxydation différente de l'oxydation thermique humide. De plus, nous avons montré que l'augmentation de la vitesse d'oxydation est directement reliée à la composition en germanium de l'alliage SiGe (dans la gamme des compositions étudiées dans ce travail). Une étude en température sur l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  a permis de montrer que l'augmentation de vitesse d'oxydation est indépendante de la température et qu'ainsi, les énergies d'activation de formation de  $\text{SiO}_2$  à partir de Si (100) ou  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  sont les mêmes. Les deux raisons principales qui pourraient être à l'origine de

cette différence de vitesse d'oxydation en régime linéaire sont soit la relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat, soit la différence d'énergie de liaison d'un atome de silicium dans un substrat de Si et un substrat de SiGe. Afin de déterminer lequel de ces deux phénomènes physiques est à l'origine de la variation de vitesse d'oxydation, nous avons imaginé une étude dont nous allons à présent donner la description.

### V.1.3 OXYDATION DES STRUCTURES Ge/Si

L'analyse des cinétiques d'oxydation des alliages SiGe a montré que la vitesse d'oxydation en régime linéaire est plus grande dans le cas de l'oxydation de ces alliages que dans le cas de l'oxydation de substrats de Si (100). Cette augmentation de vitesse ne peut être due, d'après la théorie de Deal et Grove (13) qu'à une variation de la réaction d'interface. Comme dans les deux cas (Si (100) ou SiGe), l'agent oxydant est identique, nous avons, dans la partie précédente, isolé les deux causes possibles de la différence de vitesse. Dans le cas où c'est la fragilité des liaisons Si-Ge qui est responsable de l'augmentation de la constante linéaire, nous devrions observer un changement de comportement pour des alliages contenant plus de 50% de germanium. En effet, jusqu'à 50% de germanium dans l'alliage, le nombre de liaisons Si-Ge doit augmenter avec le pourcentage de germanium. Par contre, si le pourcentage de germanium dans l'alliage devient supérieur à 50%, le nombre de liaisons Si-Ge diminue. Ainsi, dans le cas où du dioxyde de silicium est formé, la vitesse d'oxydation en régime linéaire doit atteindre un maximum pour le  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ .

Dans le cas où c'est la relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat qui limite la réaction d'interface, la formation d'une couche de germanium pur à cette interface dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe pourrait être responsable d'une partie de la relaxation de contrainte. Ainsi, cette couche peut aider la réaction d'interface et permettre une augmentation de la vitesse d'oxydation.

Afin de connaître avec certitude lequel de ces deux phénomènes est responsable de l'augmentation de la vitesse d'oxydation en régime linéaire des alliages SiGe par rapport au silicium (100), deux types d'expérience peuvent être menés. Le premier consiste à relever les cinétiques d'oxydation d'alliages SiGe contenant plus de 50% de germanium afin de savoir si la constante linéaire diminue ou non par rapport à celles mesurées pour des alliages contenant moins de 50% de germanium. Le second consiste à mesurer les cinétiques

d'oxydation de structure Ge/Si. Dans ce cas, une couche de germanium pur est déposée sur un substrat de silicium (100) et joue le rôle de celle formée naturellement lors de l'oxydation des alliages SiGe. Ainsi, l'oxydation de ces structures requiert comme dans le cas du silicium (100) la rupture de liaisons Si-Si mais peut-être aidée par la présence de cette couche d'interface.

Le premier type d'expérience peut poser quelques problèmes de mise en oeuvre. En effet, il est assez difficile de faire croître de façon épitaxiale sur des substrats de silicium (100) des couches de SiGe contenant plus de 50% de germanium. De plus, nous avons vu dans la partie V.1.1 concernant la nature des oxydes formés que le germanium commençait à être incorporé dans le SiO<sub>2</sub> et oxydé lorsque l'épaisseur de la couche de germanium pur à l'interface atteignait environ 12Å. Pour des alliages SiGe contenant 50% de germanium, si le même mécanisme se produit, cette épaisseur critique est atteinte dès qu'environ 30 Å de SiO<sub>2</sub> sont formés. La mesure de la vitesse linéaire d'oxydation se fera donc dans une gamme d'épaisseurs pour laquelle un oxyde mixte est formé. Dans ce cas, il serait impossible de discerner l'effet, sur la vitesse de réaction, de la variation du nombre de liaisons Si-Ge de celui de la formation d'un oxyde mixte. C'est pour ces raisons que nous avons décidé de procéder au deuxième type d'expérience.

#### a) Echantillons utilisés

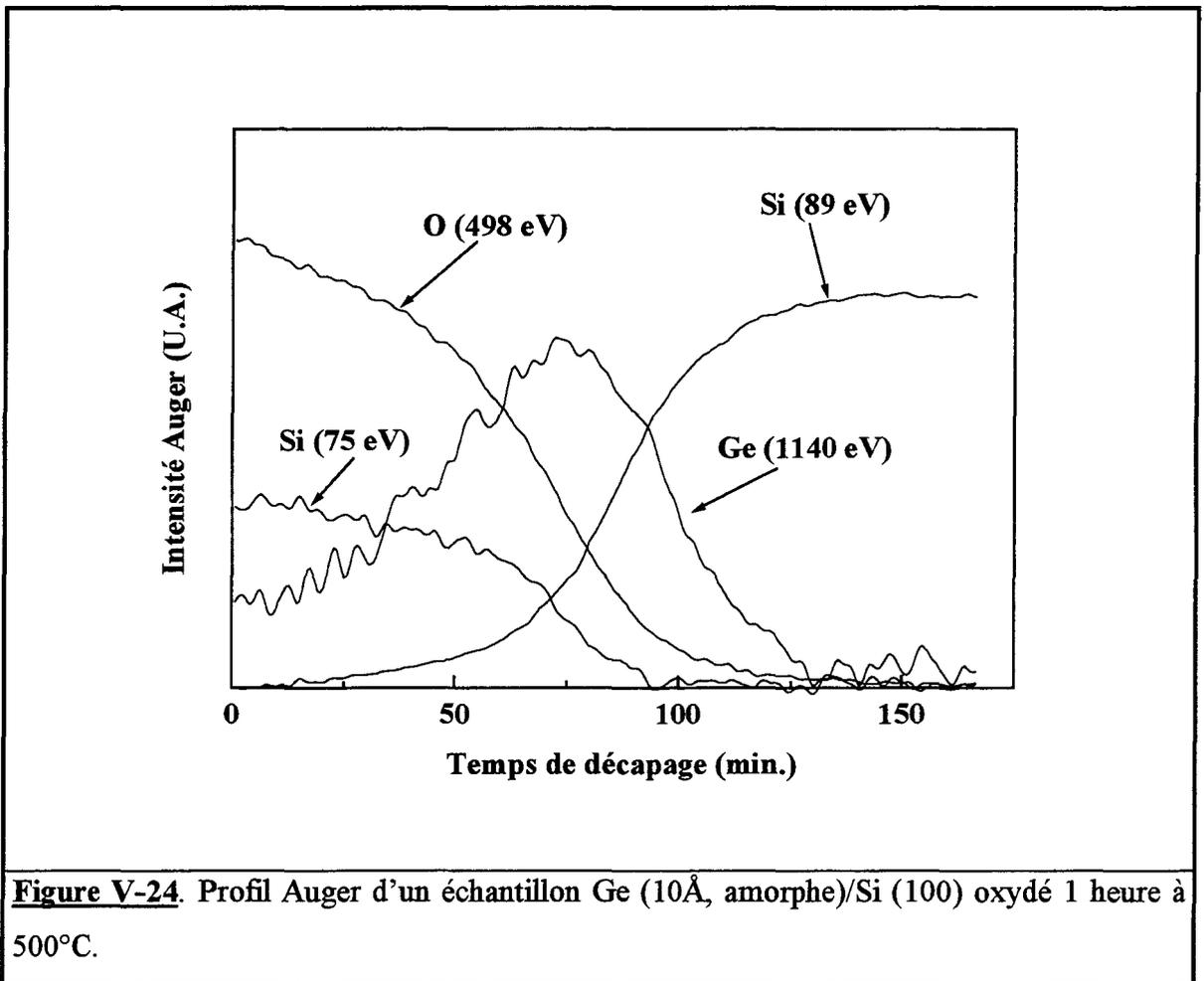
Lors de l'oxydation d'alliages SiGe, une couche de germanium pur est formée à l'interface SiO<sub>2</sub>/substrat. Grâce à la microscopie électronique en transmission, nous avons pu observer que cette couche est vraisemblablement épitaxiale au substrat de SiGe. Néanmoins, afin de ne laisser subsister aucun doute, nous avons décidé d'étudier l'oxydation de deux types de structures Ge/Si (100) différents par la cristallinité de la couche de germanium. Le premier type d'échantillon a été élaboré au laboratoire par évaporation in-situ de germanium sur un substrat de silicium (100) à température ambiante. Le résultat de cette évaporation est la formation d'une couche de germanium amorphe présentant une interface abrupte avec le substrat de silicium. Le deuxième type d'échantillon a été préparé par Monsieur D. Gravesteijn au laboratoire Philips à Eindhoven. Ce type d'échantillon consiste en une couche de germanium pur de 10 Å épitaxiale par MBE (Molecular Beam Epitaxy) sur un substrat de silicium (100). Afin que cette couche ne soit pas polluée avant son introduction dans notre système ultra-vide, une couche de protection

de silicium, épitaxiée également, a été redéposée sur le germanium. Cette couche de silicium de protection a été supprimée dans notre bâti d'ultra-vide par bombardement ionique. Afin que ce bombardement ionique ne perturbe pas la couche de germanium pur épitaxiée, une dizaine d'angströms de silicium a été laissée à la surface externe avant l'oxydation. Cette couche de silicium ne gêne pas les mesures de la cinétique puisque les temps d'oxydation ont été choisis de telle manière à ce que le silicium soit entièrement consommé et que l'interface réactive atteigne la couche de germanium. Ainsi, nous avons procédé à l'étude de l'oxydation de ces deux types d'échantillons et les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur les alliages SiGe et sur le silicium (100).

### b) Résultats

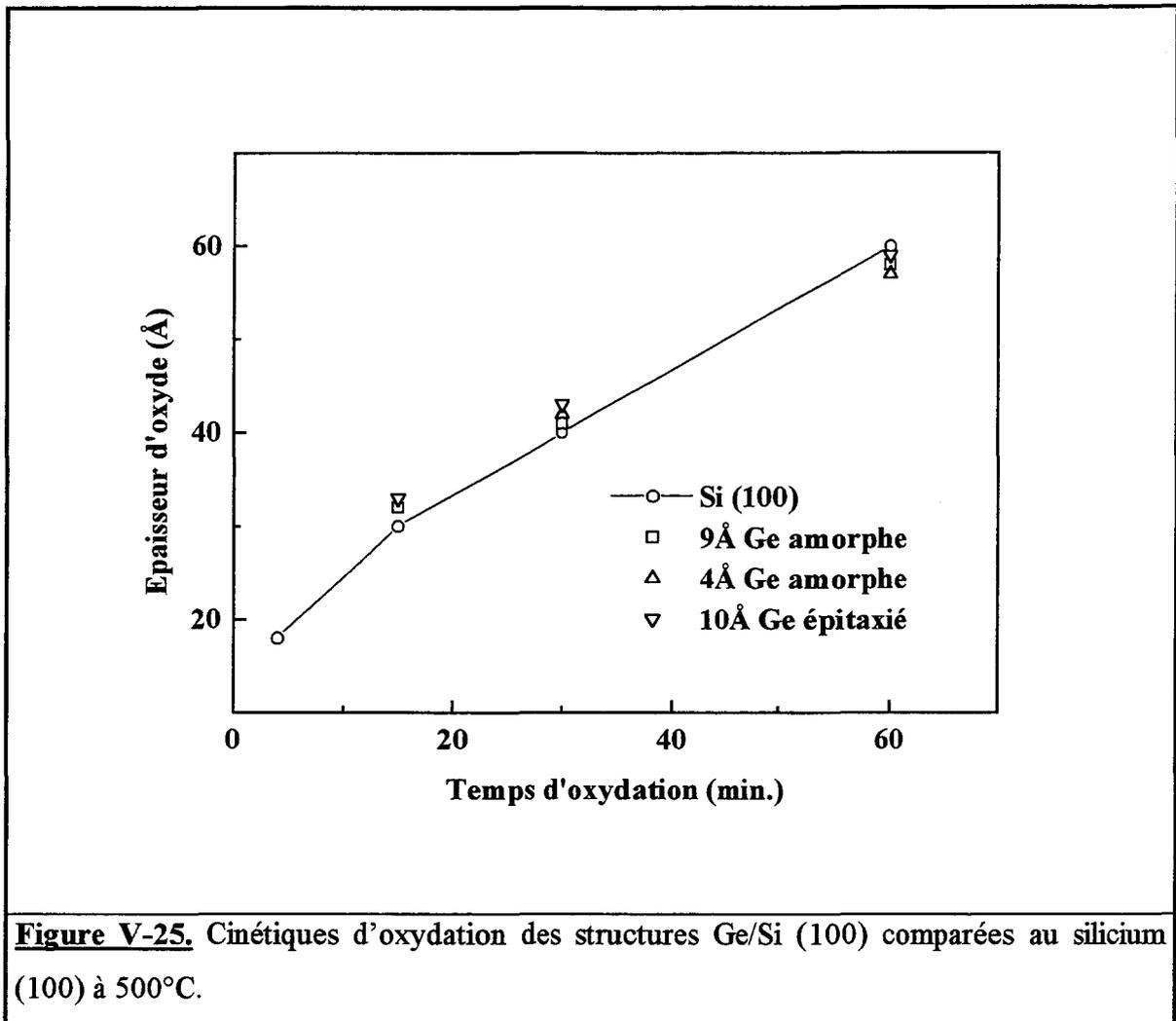
Les deux types d'échantillons présentés dans la partie précédente ont donc été oxydés à une température de 500°C. Avant de s'intéresser à une éventuelle différence entre la vitesse d'oxydation des structures Ge/Si (100) et des échantillons de silicium (100), nous avons analysé la nature de l'oxyde formé. En effet, afin de pouvoir conclure sur le rôle de la couche de germanium sur l'augmentation de la vitesse d'oxydation des alliages SiGe par rapport au silicium (100), il faut s'assurer de deux choses. La première concerne la nature de l'oxyde formé. Comme dans le cas des alliages SiGe, l'oxydation des structures Ge/Si (100) doit mener à la formation de dioxyde de silicium. La seconde concerne l'interface oxyde/substrat. Durant l'oxydation des structures Ge/Si (100), la couche de germanium doit rester inchangée, c'est-à-dire qu'il ne doit pas y avoir de diffusion du germanium à l'intérieur du substrat de silicium. De plus, le germanium doit rester dans un état non oxydé et se trouver à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Ainsi, si ces conditions sont satisfaites, nous aurons, dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe comme dans le cas de l'oxydation des structures Ge/Si (100), la formation de dioxyde de silicium avec la présence à l'interface oxyde/substrat d'une couche de germanium pur. La seule différence entre ces deux oxydes résidera dans la nature du substrat (Si ou SiGe).

La figure V-24 représente le profil Auger d'un échantillon Ge/Si (100) oxydé 1 heure à 500°C. Ce profil peut-être divisé en trois parties. La première partie représente le dioxyde de silicium formé en surface. Dans cette région, aucune trace de germanium n'a été détectée par spectroscopie Auger comme dans le cas des premiers temps d'oxydation des alliages SiGe. Une seconde région représente l'interface SiO<sub>2</sub>/substrat. La présence de la



couche de germanium est facilement détectable. Sa largeur, ainsi que l'intensité maximum de la transition  $Ge_{LMM}$  (1140 eV) dans cette zone indique que la couche de germanium initiale n'a subi quasiment aucune déformation lors de l'oxydation. Ainsi, l'interface oxyde/substrat est formée d'une couche de germanium pur, dans un état non oxydé, comme dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe. Les caractéristiques générales du profil Auger présenté sur la figure V-24 sont communes aux différents échantillons Ge (épitaxié ou amorphe)/Si (100) utilisés dans cette étude.

La figure V-25 représente les cinétiques d'oxydation des structures Ge/Si (100) obtenues à 500°C. Ces cinétiques sont comparées à celle obtenue par oxydation du silicium (100) à la même température. Quel que soit le type d'échantillon Ge/Si (100) (couche de germanium amorphe de 4 ou 10 Å d'épaisseur ou couche de germanium épitaxié de 10 Å d'épaisseur), les épaisseurs d'oxyde mesurées sont très proches de celles mesurées sur silicium (100) et ce, que ce soit dans le régime linéaire ou en début de régime parabolique. Il semble donc évident que la présence d'une couche de germanium pur à l'interface  $SiO_2/Si$



ne modifie en rien, ni la nature de l'oxyde formé ( $\text{SiO}_2$ ), ni la vitesse d'oxydation. Ainsi, si cette couche de germanium d'interface joue un rôle de relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat comme le laisse supposer l'étude menée par F.K. LeGoues (11) dans le cas d'une oxydation thermique humide, son rôle n'est pas apparent dans une oxydation assistée par oxygène atomique. Nous pouvons donc en conclure que dans notre cas, la relaxation de contrainte n'est certainement pas le phénomène limitant la réaction d'oxydation en régime linéaire.

Cette étude sur les cinétiques d'oxydation des structures Ge/Si (100) permet donc de mieux comprendre les différences existant entre les parties linéaires des cinétiques d'oxydation du silicium (100) et des alliages SiGe. En effet, les oxydes formés à partir de ces structures ou à partir d'alliages SiGe ne se différencient que par la nature du substrat (Si ou SiGe) mais l'oxyde formé et l'interface oxyde/substrat sont identiques. Comme les cinétiques d'oxydation mesurées sur ces structures sont identiques à celle mesurée sur

silicium (100), nous pouvons conclure que la différence de vitesse d'oxydation observée entre le silicium (100) et les alliages SiGe ne vient ni de l'oxyde, ni de l'interface oxyde/substrat mais du substrat lui-même. Avec le type d'oxydation utilisé et dans la gamme des compositions d'alliages SiGe étudiée, c'est donc bien le fait que les liaisons Si-Ge sont plus faibles que les liaisons Si-Si qui est responsable des différences de vitesse d'oxydation en régime linéaire entre les deux types de substrat.

#### V.1.4 CONCLUSION

Dans cette partie, l'oxydation assistée par plasma des alliages SiGe contenant entre 5 et 20% de germanium a été étudiée. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la nature de l'oxyde formé à partir de ces alliages. Dans un premier temps, et ce pour les trois alliages SiGe étudiés, l'oxyde formé est du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Le germanium présent dans l'alliage est alors exclu de l'oxyde et s'accumule à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{SiGe}$ . Ceci indique que même pour une oxydation effectuée à température ambiante, c'est le facteur thermodynamique (formation de  $\text{SiO}_2$ ) qui domine le facteur cinétique (formation d'un oxyde mixte). Grâce à un traitement approprié des effets d'élargissement présents dans la technique de combinaison de bombardement ionique avec la spectroscopie Auger, le véritable profil de concentration en germanium à l'interface oxyde/substrat a pu être déterminé. Il en ressort que lors des oxydations assistées par plasma, le germanium accumulé à l'interface forme une couche de Ge pur dans un état non oxydé. L'épaisseur de cette couche de germanium augmente au fur et à mesure de l'oxydation et atteint une valeur critique d'environ 12 Å qui semble indépendante de la température d'oxydation ainsi que du pourcentage de germanium présent dans l'alliage étudié. Une fois cette épaisseur critique atteinte, le germanium commence à être incorporé dans le  $\text{SiO}_2$  avant d'être à son tour oxydé. Une étude de l'oxyde par microscopie électronique en transmission (TEM) à haute résolution a montré que l'incorporation de germanium dans l'oxyde se faisait très vraisemblablement sous forme d'agrégats de germanium. La cristallinité de ces agrégats n'a pu être déterminée, mais comme la couche de germanium pur à l'interface semble épitaxiée sur le substrat de SiGe, il est fort possible que ces agrégats de germanium pris dans l'oxyde soient également cristallins. Cette question ne doit pas rester sans réponse car de tels agrégats de germanium pris dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ , s'ils étaient cristallins, pourraient présenter d'intéressantes propriétés de photoluminescence (12,16-22).

Nous avons montré que les cinétiques d'oxydation des alliages SiGe sont différentes de celles obtenues sur silicium (100). Dans la gamme de concentration en germanium étudiée, l'oxyde formé dans les parties linéaires de ces cinétiques est toujours du  $\text{SiO}_2$  pur. La vitesse d'oxydation dépend de la concentration en germanium dans l'alliage SiGe. Ce résultat est intéressant car une telle variation de la vitesse d'oxydation en régime linéaire n'a, à notre connaissance, été observée que lors des oxydations thermiques humides. Des études concernant l'oxydation de structures Ge/Si (100) ont permis de séparer le rôle éventuel de la couche de germanium pur située à l'interface oxyde/substrat de celui du substrat lui-même. Nous avons montré que si cette couche de germanium pur peut avoir un effet sur la relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat, cette relaxation n'est pas, dans le type d'oxydation utilisé dans ce travail, le facteur limitant la réaction d'interface. Cette différence de vitesse entre le silicium (100) et les alliages SiGe vient donc de la nature du substrat et très vraisemblablement de la différence d'énergie entre les liaisons Si-Ge et Si-Si. Une expérience supplémentaire, consistant à mesurer les cinétiques d'oxydation des alliages SiGe contenant plus de 50% de germanium, pourrait être entreprise afin d'assurer cette conclusion.

En ce qui concerne le régime parabolique des cinétiques d'oxydation, le rôle de l'incorporation de germanium dans le  $\text{SiO}_2$  sur la vitesse d'oxydation parabolique a été mis en évidence. Le germanium pris dans l'oxyde sous forme oxydée ou non augmente la diffusion ou la solubilité de l'agent oxydant (oxygène atomique) dans cet oxyde. Afin de déterminer le rôle exact de la composition de l'oxyde sur les constantes paraboliques des cinétiques, il serait intéressant de connaître précisément le mécanisme de diffusion de l'agent oxydant à travers l'oxyde grâce à des expériences de traçage isotopique par exemple (23).

## V.2 ANODISATION

Nous avons vu au chapitre IV que la source plasma peut être utilisée de manière à ce que le plasma ne soit plus créé entre les deux électrodes de platine situées à l'intérieur du tube de quartz, mais entre une électrode faisant office de cathode et l'échantillon. Dans ce cas, l'oxydation est beaucoup plus rapide et les cinétiques d'oxydation du silicium (100) ne présentent plus de régime parabolique dans la gamme d'épaisseur étudiée ( $< 200\text{\AA}$ ). Nous allons donc, dans cette partie, appliquer ce type d'oxydation à l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ . Comme pour le cas des oxydations assistées par oxygène atomique, nous nous intéresserons dans un premier temps à la nature de l'oxyde formé. Nous essayerons de mettre en évidence les différences éventuelles entre une oxydation assistée par oxygène atomique et l'anodisation. Dans un second temps, nous présenterons la cinétique d'anodisation de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  obtenue à  $500^\circ\text{C}$ . Nous discuterons de l'effet du germanium sur la vitesse d'oxydation en comparant ces résultats à ceux obtenus dans les mêmes conditions sur silicium (100).

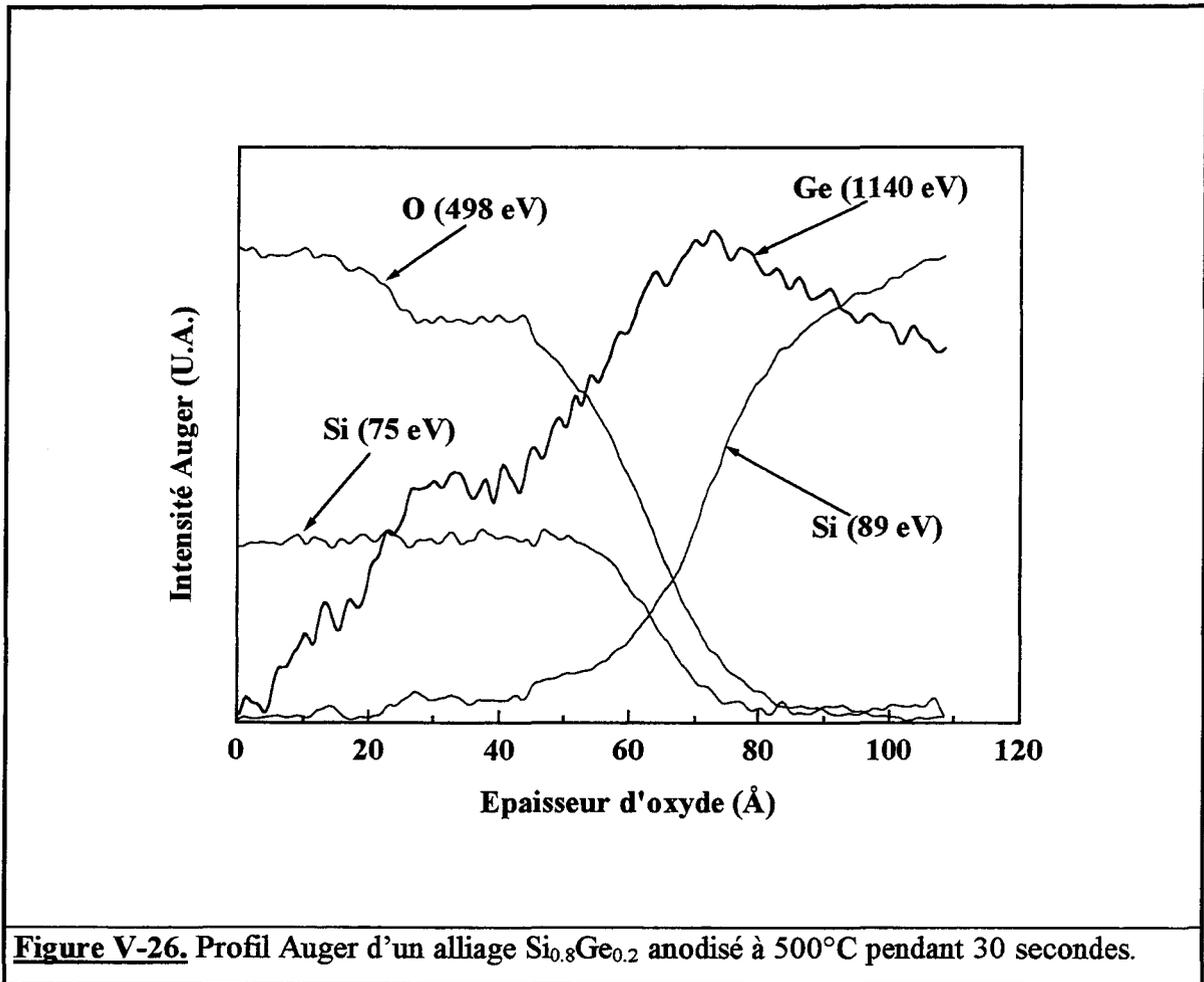
### V.2.1 NATURE DE L'OXYDE FORME

Comme dans la partie V.1.1, la nature de l'oxyde formé par anodisation de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  a été étudiée par combinaison de la spectroscopie Auger et de la spectroscopie Auger associée à profilage ionique. Les résultats obtenus montrent, comme dans le cas de l'oxydation par oxygène atomique, que la nature de l'oxyde formé dépend du temps d'oxydation. Ainsi, trois étapes dans la formation d'un oxyde par anodisation de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  ont pu être distinguées. Nous allons les détailler à présent.

#### a) Première étape de l'oxydation

La figure V-26 représente le profil Auger enregistré après anodisation à  $500^\circ\text{C}$  de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  pendant 30 secondes. Ce profil peut-être divisé en quatre régions. Les spectres Auger, ainsi que le profil de la figure V-26 indiquent que la première région, située à la surface externe de l'échantillon, est formée de dioxyde de silicium pur. La seconde

région est, quant à elle, constituée d'un mélange de  $\text{SiO}_2$  et de germanium (entre 10 et 15%)



dans un état non oxydé. L'interface entre l'oxyde et le substrat (troisième région) fait apparaître une concentration en germanium supérieure à celle du substrat de  $\text{SiGe}$  (quatrième région du profil). Les caractéristiques du profil de germanium à l'interface (intensité maximum de la transition Auger  $\text{Ge}_{\text{LMM}}$  (1140 eV) et extension apparente de cette enrichissement) sont semblables à celles observées lors de l'oxydation par oxygène atomique. L'utilisation de ces caractéristiques dans le programme de convolution présenté dans la partie V.1.1 indique que l'interface est constituée d'une couche de germanium pur dont l'épaisseur est environ 6 à 7 Å.

Une première remarque concerne le fait que, dans un premier temps, du dioxyde de silicium est formé sans présence de germanium oxydé et ce, malgré la vitesse d'oxydation importante et la faible température d'oxydation. E.C. Frey et al. (24) ont proposé une théorie prédisant la transition entre la formation de  $\text{SiO}_2$  pur et l'incorporation de

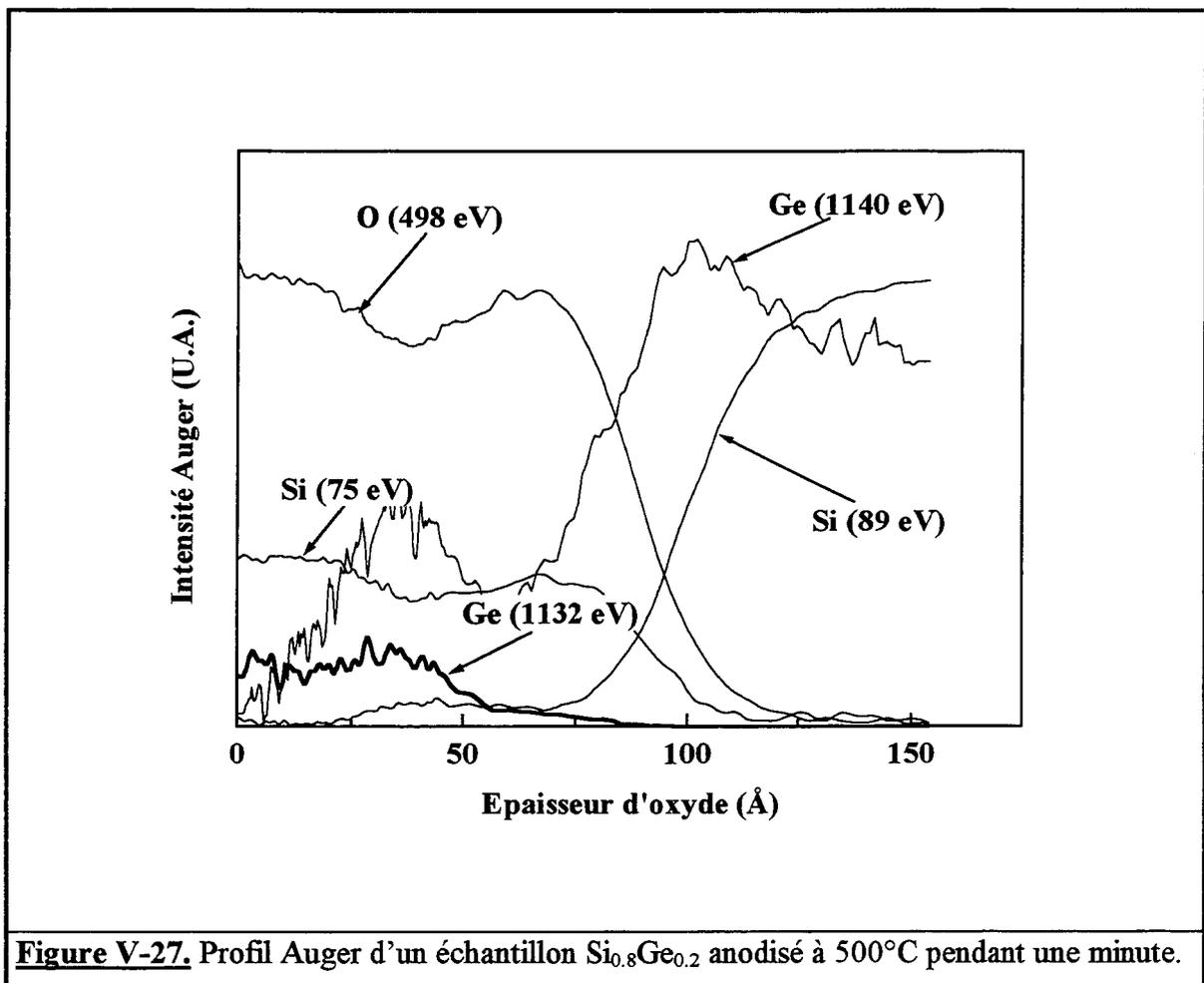
germanium dans cet oxyde. Cette théorie est basée sur la compétition entre le facteur thermodynamique et le facteur cinétique. Si le flux d'agents oxydants est supérieur au flux de silicium à l'interface réactive, alors, le germanium sera incorporé dans l'oxyde. Le paramètre clé de cette théorie est donc le coefficient de diffusion du silicium à travers la couche de germanium pur à l'interface. E.C. Frey et al. utilisent le coefficient proposé par J. Räisänen et al. (25) ( $D = 0,327 \exp\left(\frac{-2,95 \text{ eV}}{k T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Si ces calculs sont appliqués au type d'oxydation utilisée dans ce travail, une incorporation du germanium dans l'oxyde devrait être observée dès les premiers instants de l'oxydation. Afin que la théorie développée par E.C. Frey et al. soit en accord avec nos observations, il faudrait que le coefficient de diffusion du silicium soit  $10^5$  fois plus grand que celui proposé par Räisänen et al. Une étude menée par N.E.B. Cowern et al. (26) a montré l'existence d'une augmentation exponentielle du coefficient de diffusion du germanium à travers le silicium en fonction de la contrainte. Ceci implique que l'énergie d'activation du coefficient de diffusion varie linéairement avec la contrainte. Dans notre cas, le silicium du substrat SiGe doit diffuser à travers une couche de germanium pur présente à l'interface oxyde/substrat afin d'être oxydé. Il n'est donc pas improbable, qu'à  $500^\circ\text{C}$  et à plus forte raison à température ambiante, cette couche de germanium soit contrainte et que par conséquent la diffusion du silicium à travers cette couche soit facilitée. Ainsi, l'incorporation du germanium dans l'oxyde serait retardée par rapport à la prédiction faite en utilisant le coefficient de diffusion proposé par Räisänen et al. La valeur de l'énergie d'activation du coefficient de diffusion du silicium à travers le germanium a été calculée de manière à ce que la théorie développée par E.C. Frey et al. prédise les résultats expérimentaux observés. Cette valeur a été calculée en estimant que le facteur préexponentiel du coefficient de diffusion de Räisänen reste valable. La valeur ainsi trouvée est de 2,1 eV au lieu de 2,95 eV. La probable contrainte appliquée à la couche de germanium pur présente à l'interface oxyde/substrat peut donc être responsable de l'augmentation du coefficient de diffusion du silicium à travers cette couche et ainsi permette la formation de  $\text{SiO}_2$  malgré la température et la vitesse d'oxydation utilisée.

Ainsi, l'anodisation de l'alliage  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  à  $500^\circ\text{C}$  pendant 30 secondes mène à la formation d'un oxyde et d'une interface oxyde/substrat ayant des caractéristiques semblables à celles observées lors d'une oxydation assistée par oxygène atomique effectuée à la même température mais pendant une heure. La principale différence est que pour une oxydation assistée par oxygène atomique, l'incorporation de germanium dans l'oxyde

début quand une couche de germanium pur d'environ 12 Å est formée à l'interface. Il semble que dans le cas d'une anodisation, cette incorporation commence alors que la couche d'interface ne dépasse pas 7 Å d'épaisseur. Cette différence de l'épaisseur critique de la couche de germanium qu'il faut atteindre afin d'obtenir l'incorporation de germanium dans l'oxyde peut être expliquée par la théorie développée par E.C. Frey et al. (24). En effet, plus la vitesse d'oxydation est lente, plus le flux de silicium à l'interface réactive nécessaire à la formation de  $\text{SiO}_2$  est faible. Ainsi, pour une température d'oxydation donnée, plus la vitesse d'oxydation sera faible, plus l'épaisseur de la couche de germanium pur que doit traverser le silicium pourra être importante.

### b) Deuxième étape de l'oxydation

La figure V-27 représente le profil Auger d'un échantillon  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  oxydé par anodisation à 500°C pendant une minute.



**Figure V-27.** Profil Auger d'un échantillon  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  anodisé à 500°C pendant une minute.

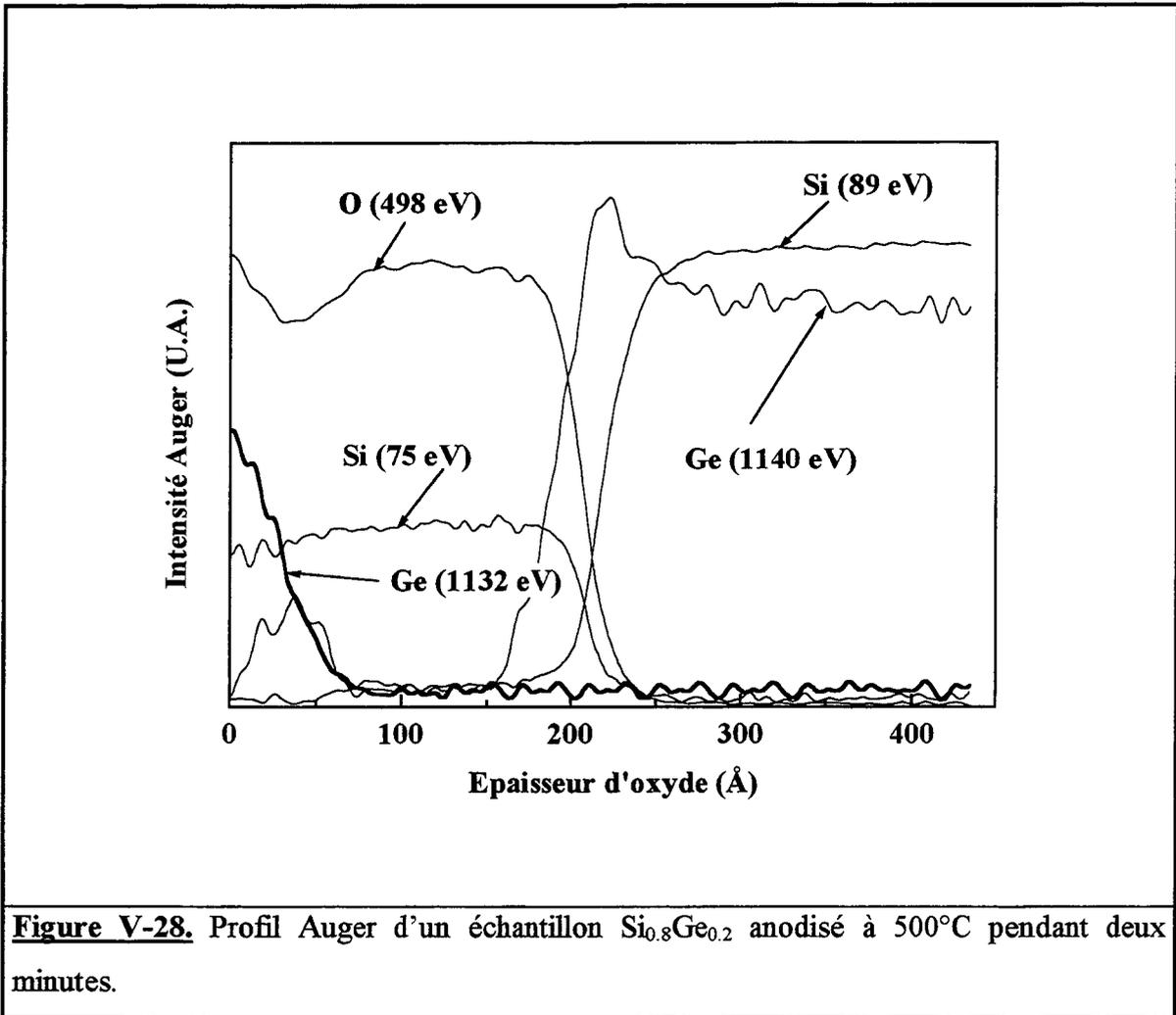
Le profil peut être décomposé en cinq régions. La première région représente l'oxyde situé à la surface externe de l'échantillon. Les spectres Auger des transitions  $\text{Si}_{L_{VV}}$  (75 eV) et  $\text{Ge}_{L_{MM}}$  (1132 eV) indiquent que l'oxyde contient majoritairement du  $\text{SiO}_2$ , mais également du  $\text{GeO}_2$  (environ 5%). La seconde zone, située entre la surface externe de l'échantillon et l'interface oxyde/substrat, contient, quant à elle, un mélange de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{GeO}_2$  et de germanium dans un état non oxydé. Une troisième région est formée de dioxyde de silicium pur. Le fait que les intensités mesurées des transitions  $\text{Ge}_{L_{MM}}$  (1140 eV) et  $\text{Ge}_{L_{MM}}$  (1132 eV) ne soient pas nulles dans cette région vient très certainement des phénomènes d'élargissement propres au profil Auger plutôt qu'à une réelle présence de germanium dans cette région. Enfin, nous retrouvons une couche formée de germanium pur (environ 7 Å) (quatrième région) située à l'interface oxyde/substrat (cinquième région du profil).

Le profil de la figure V-27 montre donc que l'incorporation de germanium dans l'oxyde observée lors de la première étape d'oxydation, mène à la formation de  $\text{GeO}_2$ . Ce phénomène est identique à celui observé lors de l'oxydation assistée par oxygène atomique (cf. partie V.1.1). Ces étapes sont identiques à celles observées lors de l'oxydation assistée par oxygène atomique (cf. partie V.1.1). Dans un premier temps, l'oxyde formé est du dioxyde de silicium et le germanium s'accumule à l'interface oxyde/substrat. Lorsque l'épaisseur de la couche de germanium devient plus importante, l'incorporation de germanium dans le  $\text{SiO}_2$  débute. Ces atomes de germanium pris dans le  $\text{SiO}_2$  peuvent alors être oxydés. La différence entre les deux types d'oxydation réside dans le fait que l'épaisseur de la couche de germanium pur à l'interface oxyde/substrat est plus faible dans le cas de l'anodisation que dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique.

### c) Troisième étape de l'oxydation.

La figure V-28 représente le profil Auger d'un échantillon  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  anodisé à 500°C pendant deux minutes. Ce profil peut être divisé en quatre zones. La première région correspond à la surface externe de l'échantillon. Elle est formée d'un mélange de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{GeO}_2$  et de germanium dans un état non oxydé. Il est intéressant de noter que la présence de  $\text{GeO}_2$  est maximum à la surface de l'oxyde (environ 20%). Comme la première étape de

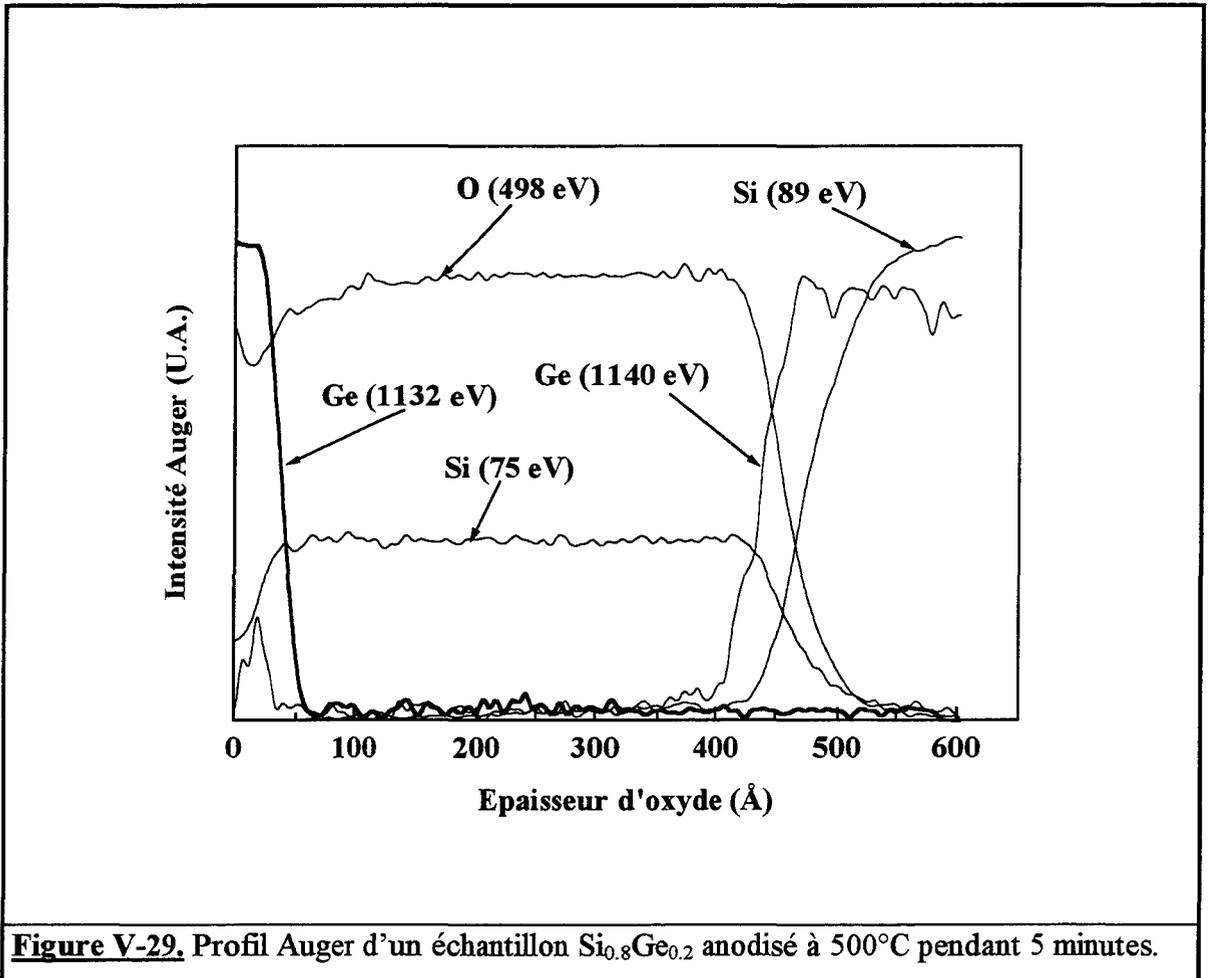
l'anodisation de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  mène à la formation de  $\text{SiO}_2$  pur (figure V-26), nous devons donc conclure que l'oxyde de germanium formé dans la deuxième étape de l'oxydation ne reste



pas dilué dans le  $\text{SiO}_2$  mais s'accumule à la surface externe de l'oxyde. Ce résultat est confirmé par le fait qu'une deuxième région de l'oxyde, située entre la surface externe et l'interface oxyde/substrat soit totalement formée de dioxyde de silicium pur, sans aucune trace détectable de germanium. L'interface oxyde/substrat (troisième région du profil) est quant à elle toujours formée d'une couche de germanium pur dont l'épaisseur ne semble pas évoluer durant l'oxydation. La dernière région du profil représente bien sûr le substrat de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ .

La figure V-29 représente le profil Auger d'un échantillon  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  anodisé à  $500^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes. Les caractéristiques générales de ce profil sont identiques à celles du profil de la figure V-28. Néanmoins, la ségrégation du dioxyde de germanium à la surface externe de l'échantillon observée sur la figure V-28 a abouti à la formation d'une

couche riche en  $\text{GeO}_2$  (environ 80%) où quelques traces de germanium non oxydé sont encore visibles. En ce qui concerne l'interface oxyde/substrat, le profil de la figure V-29 ne laisse



apparaître qu'un très faible enrichissement en germanium. Néanmoins, nous supposons que la couche de germanium pur d'environ  $7 \text{ \AA}$  observée sur les profils précédents est toujours présente à cette interface. Les effets d'élargissement dus au profilage ionique deviennent trop importants à la profondeur de l'interface ( $450 \text{ \AA}$ ) pour permettre une résolution de  $7 \text{ \AA}$  et empêchent ainsi de détecter la couche de germanium pur.

#### d) Conclusion

L'anodisation de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  mène à la formation d'un oxyde dont la nature chimique varie en fonction du temps d'oxydation. Dans un premier temps, l'oxyde formé

est du dioxyde de silicium pur et le germanium s'accumule à l'interface oxyde/substrat. En prenant en compte les effets d'élargissement dus au profilage ionique combiné à la spectroscopie Auger, nous pouvons estimer que l'accumulation de germanium mène à la formation d'une couche de germanium pur à l'interface. Lorsque l'épaisseur de cette couche atteint environ 7 Å, une certaine quantité de germanium est alors incorporée dans l'oxyde et commence à être oxydée. Ces différentes étapes dans la formation de l'oxyde sont identiques à celles observées lors de l'oxydation assistée par oxygène atomique (cf. partie V.1.1). La principale différence entre ces deux types d'oxydation réside dans la valeur de l'épaisseur de la couche de germanium présente à l'interface à partir de laquelle le germanium s'incorpore dans l'oxyde. A 500°C, dans le cas des oxydations assistées par oxygène atomique, cette épaisseur est d'environ 12 Å alors qu'elle est d'environ 7 Å pour les anodisations. Cette différence peut venir du fait que dans le cas de l'anodisation, la vitesse d'oxydation est beaucoup plus élevée (environ un facteur 30) que dans le cas d'une oxydation assistée par oxygène atomique. Or, le silicium nécessaire à la formation de SiO<sub>2</sub> pur doit diffuser à travers la couche de germanium présente à l'interface. Ainsi, pour une température donnée, plus la vitesse d'oxydation sera importante, plus l'épaisseur maximum de la couche de germanium pur que pourra traverser le silicium avant l'incorporation de germanium dans l'oxyde sera faible.

La vitesse d'oxydation par anodisation étant plus importante que celle des oxydations assistées par oxygène atomique, nous avons pu étudier les étapes suivantes de la formation d'oxyde sur les alliages Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>. Cette étude a montré que le GeO<sub>2</sub> formé après incorporation du germanium dans le SiO<sub>2</sub> ne reste pas dilué dans le dioxyde de silicium mais s'accumule à la surface externe de l'échantillon. Cette accumulation mène finalement à la formation d'un oxyde constitué de deux régions distinctes. La première, située près de la surface externe de l'échantillon contient un mélange de SiO<sub>2</sub> et de GeO<sub>2</sub>. La seconde, adjacente à l'interface oxyde/substrat est uniquement formée de dioxyde de silicium. Une telle structure d'oxyde a déjà été observée dans le cas de l'oxydation thermique des alliages SiGe (4,7,24). L'explication généralement donnée est que lors des premières étapes de l'oxydation, la vitesse d'oxydation est telle que le silicium et le germanium sont oxydés simultanément. Dans un second temps, la vitesse d'oxydation diminue et le flux de silicium à l'interface réactive devient alors suffisant pour former du dioxyde de silicium pur avec accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat. Dans notre cas, l'étude détaillée de la nature de l'oxyde formé dès les premiers temps d'oxydation a permis de mettre en

évidence un autre type de mécanisme de la formation de tels oxydes et propose une alternative à l'explication donnée dans le cas de l'oxydation thermique.

## V.2.2 CINETIQUES

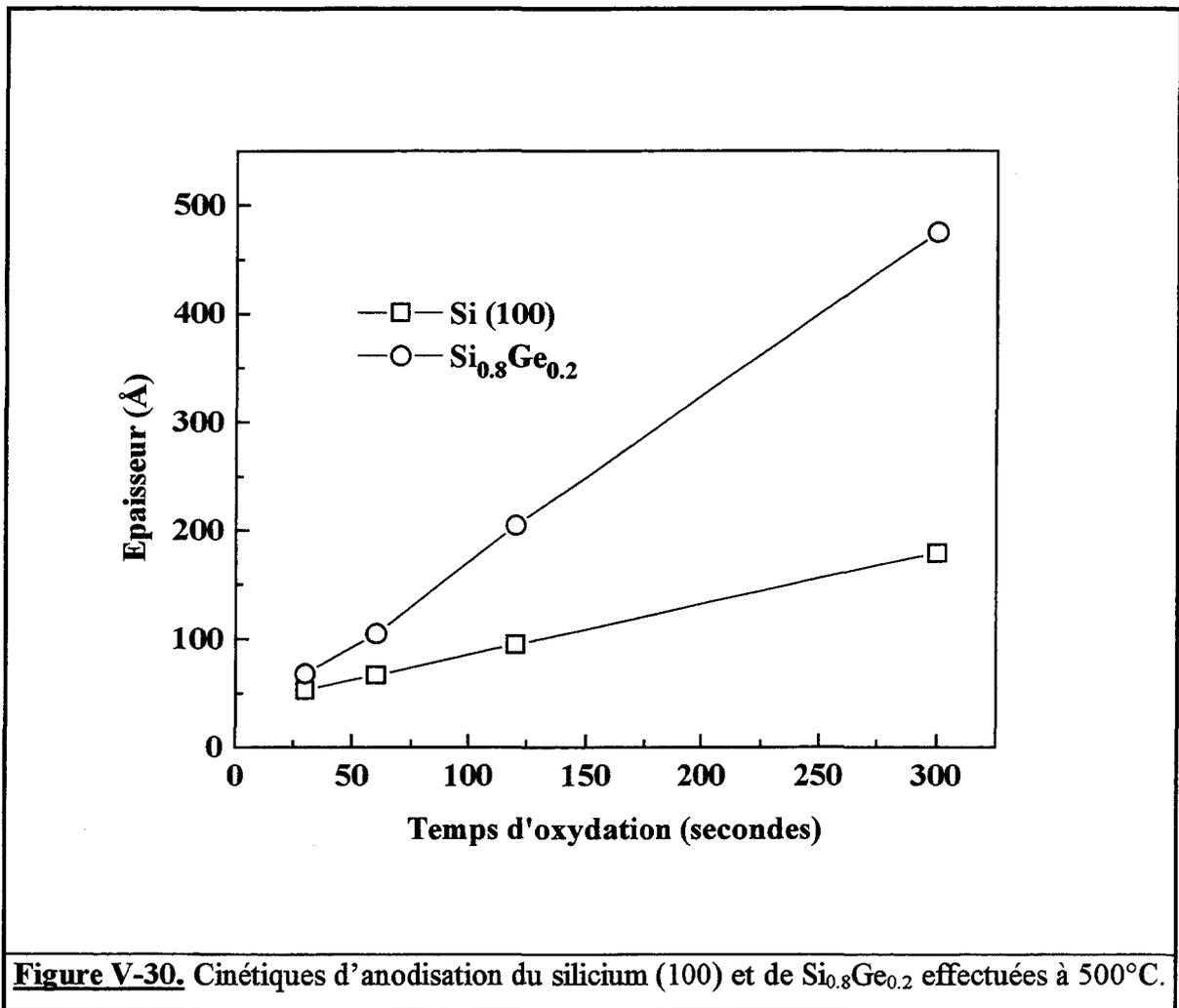
Dans la partie précédente, nous avons étudié la nature chimique de l'oxyde formé par anodisation de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$ . Un deuxième aspect important du processus d'oxydation est la cinétique d'oxydation. L'épaisseur d'oxyde formé a donc été mesurée en fonction du temps d'oxydation. Les résultats de ces mesures seront comparés à ceux obtenus lors de l'anodisation du silicium (100). L'étude concernant la nature de l'oxyde ainsi que l'interface oxyde/substrat sera utile afin de déterminer le ou les phénomènes physiques limitant la réaction d'oxydation ainsi que les éventuelles différences entre le silicium (100) et l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ .

### a) Résultats

Les résultats de la mesure de l'épaisseur d'oxyde, formé à partir des alliages  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ , en fonction du temps d'oxydation sont représentés sur la figure V-30. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur silicium (100) et présentés dans la partie IV.2.3. Dans le cas du silicium (100) comme dans le cas de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ , l'épaisseur de l'oxyde formé varie de façon linéaire avec le temps d'oxydation. Nous pouvons donc conclure immédiatement que dans la gamme des épaisseurs étudiées, la formation d'oxyde n'est pas limitée par la diffusion de l'agent oxydant à travers l'oxyde formé. C'est donc un phénomène physique lié à la réaction à l'interface oxyde/substrat qui limite la vitesse de formation de l'oxyde. Le Tableau V-9 résume les constantes linéaires des cinétiques obtenues par anodisation à  $500^\circ\text{C}$  du silicium (100) et de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ .

| Echantillon                      | B/A (Å/min.) |
|----------------------------------|--------------|
| Si (100)                         | $28 \pm 3$   |
| $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ | $85 \pm 8$   |

**Tableau V-9.** Valeurs des coefficients linéaires pour une anodisation du silicium (100) et de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$ .



Nous pouvons remarquer que la vitesse d'anodisation de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$  est trois fois plus importante que celle du silicium (100). Dans la partie V.1.2 concernant l'oxydation assistée par oxygène atomique des alliages SiGe, la vitesse d'oxydation en régime linéaire de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$  était 2,1 fois plus élevée que celle du silicium (100) dans les mêmes conditions. Grâce à des expériences d'oxydation de structures Ge/Si (100), nous avons pu déduire que pour l'oxydation assistée par oxygène atomique, la vitesse d'oxydation en régime linéaire est limitée par la rupture des liaisons Si-Si. Le fait que dans le cas des alliages SiGe, les liaisons Si-Ge sont plus faibles que les liaisons Si-Si est donc très certainement à l'origine de l'augmentation de la vitesse d'oxydation en régime linéaire.

Dans le cas des expériences d'anodisation du silicium (100) et de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$ , une augmentation similaire de la vitesse d'oxydation en régime linéaire a été observée. La raison de cette augmentation ne peut très certainement plus être la fragilisation des liaisons du substrat SiGe par rapport à celles du substrat de silicium (100). En effet, lors

d'une oxydation assistée par oxygène atomique, nous avons montré que la vitesse d'oxydation en régime linéaire du silicium (100) est limitée par la rupture des liaisons Si-Si. Nous avons également montré dans le chapitre IV que dans le cas de l'anodisation, le phénomène limitant la réaction d'oxydation n'est vraisemblablement pas le même que lors d'une oxydation assistée par oxygène atomique. Ainsi, dans le cas de l'anodisation, la rupture des liaisons Si-Si ne peut plus être responsable de la limitation de vitesse d'oxydation en régime linéaire. La faiblesse des liaisons Si-Ge par rapport aux liaisons Si-Si, qui est l'argument permettant d'expliquer les différences de vitesse d'oxydation dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique entre le SiGe et le silicium (100), ne peut donc plus être avancé dans le cas de l'anodisation.

Dans des études concernant l'oxydation thermique humide des alliages SiGe, F.K. LeGoues et al. (2,11) montrent que la vitesse d'oxydation linéaire de ces alliages est plus importante que celle du silicium (100). Grâce à l'oxydation, dans des conditions identiques, d'une couche très fine de SiGe déposée sur un substrat de silicium F.K. LeGoues et al. montrent que la rupture des liaisons du substrat ne peut pas être le phénomène limitatif de la réaction d'oxydation. Ils expliquent alors que la différence de vitesse d'oxydation entre Si (100) et SiGe peut s'expliquer par la présence, dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe, d'une couche enrichie en germanium à l'interface oxyde/substrat. Le phénomène physique limitant la réaction d'oxydation serait alors la relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat. En effet, il a été montré (35-39) que lors de sa croissance, le dioxyde de silicium subissait une forte contrainte en compression. Cette contrainte est due au changement de volume molaire du silicium sous l'effet de l'oxydation. Sa valeur est comprise entre  $10^4$  et  $10^6$  N/cm<sup>2</sup> suivant la température d'oxydation (39). Lors de l'oxydation du silicium (100), l'injection dans le substrat d'atomes de silicium en position interstitielle serait un des moyens possibles de réduire la contrainte entre l'oxyde et le substrat. Dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe, la présence de la couche enrichie en germanium à l'interface oxyde/substrat réduirait la contrainte entre ces deux milieux et supprimerait ainsi tout ou partie de l'injection d'atomes de silicium en position interstitielle dans le substrat. La disparition de ce phénomène, dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe, permettrait à la vitesse d'oxydation de ces alliages d'être plus importante que celle du silicium (100).

Dans le cas des études menées sur l'anodisation du silicium (100) à 500°C, nous avons vu que la vitesse d'oxydation en régime linéaire est de 28 Å/min. Cette vitesse est comparable à celle obtenue par oxydation thermique humide à 900°C utilisée dans les

études de F.K. LeGoues et al. (2,11) (2,5 nm/min.). Or, dans le cas de l'anodisation, le phénomène limitant la réaction d'oxydation n'est très certainement plus la rupture des liaisons du substrat. Ainsi, les différences de vitesse d'oxydation entre le silicium (100) et l'alliage  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  ne peut plus s'expliquer grâce à la différence entre l'énergie des liaisons d'un substrat de silicium et celles d'un substrat de SiGe. Comme, les vitesses d'oxydation du silicium et de l'alliage  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  en oxydation thermique humide à 900°C et en anodisation à 500°C sont très proches, nous pouvons supposer que le phénomène limitant la réaction d'oxydation est le même (relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat). L'explication de la différence de vitesse d'oxydation entre le silicium (100) et les alliages SiGe dans le cas des expériences d'anodisation pourrait alors être la même que celle proposée par F.K. LeGoues et al. (2,11).

### b) Conclusion

Les cinétiques d'anodisation du silicium et de l'alliage  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  sont linéaires dans la gamme d'épaisseur étudiée. Nous pouvons donc en conclure que la réaction d'oxydation est limitée par un phénomène lié à l'interface oxyde/substrat. Une augmentation d'un facteur 3 de la vitesse d'oxydation de l'alliage  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  par rapport à celle du silicium (100) a été observée (85 Å/min. et 28 Å/min. respectivement). Un écart de vitesse d'oxydation entre ces deux substrats, du même ordre de grandeur, a été observé dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique. Des études menées sur l'oxydation de structures Ge/Si (100) ont alors permis de conclure que la réaction d'oxydation en régime linéaire est, dans ce cas, limitée par la rupture des liaisons du substrat. La différence d'énergies de ces liaisons entre le silicium et les alliages SiGe permettent alors d'expliquer la différence de vitesse dans ce régime. Dans le chapitre IV, nous avons montré que l'anodisation du silicium n'est très certainement pas limitée par le même phénomène qu'en oxydation assistée par oxygène atomique c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-Si. La différence de vitesse d'oxydation, observée en anodisation, entre le silicium (100) et l'alliage  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  ne peut donc plus s'expliquer en terme de différence entre les énergies des liaisons d'un substrat de silicium et celles d'un substrat de SiGe.

Dans des études publiées par F.K. LeGoues et al (2,11) concernant l'oxydation thermique humide des alliages SiGe, la différence de vitesse d'oxydation en régime linéaire entre le silicium (100) et ces alliages est expliquée en terme de relaxation de contrainte

entre l'oxyde et le substrat modifiée par la présence d'une couche riche en germanium à l'interface oxyde/substrat. F.K. LeGoues et al. supposent que lors de l'oxydation thermique humide c'est l'injection d'atomes de silicium dans le substrat, responsable d'une partie de la relaxation de contrainte, qui est le phénomène limitant la vitesse d'oxydation en régime linéaire. La couche riche en germanium présente à l'interface oxyde/substrat dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe, supprimerait donc l'injection de ces atomes en position interstitielle et faciliterait la réaction d'oxydation. Par conséquent, la vitesse d'oxydation en régime linéaire des alliages SiGe serait plus grande que celle observée pour le silicium (100). Dans le cas des expériences concernant l'anodisation du silicium (100), nous avons remarqué que la vitesse d'oxydation est semblable à celle obtenue par oxydation thermique humide (2,8 nm/min. et 2,5 nm/min. respectivement). Nous avons donc supposé que dans ce cas, la réaction d'oxydation est également limitée par la relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat. Ainsi, la différence de vitesse d'oxydation entre le silicium (100) et l'alliages  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  observée en anodisation peut être expliquée par le même phénomène que celui proposé par F.K. LeGoues et al. dans le cas de l'oxydation thermique humide.

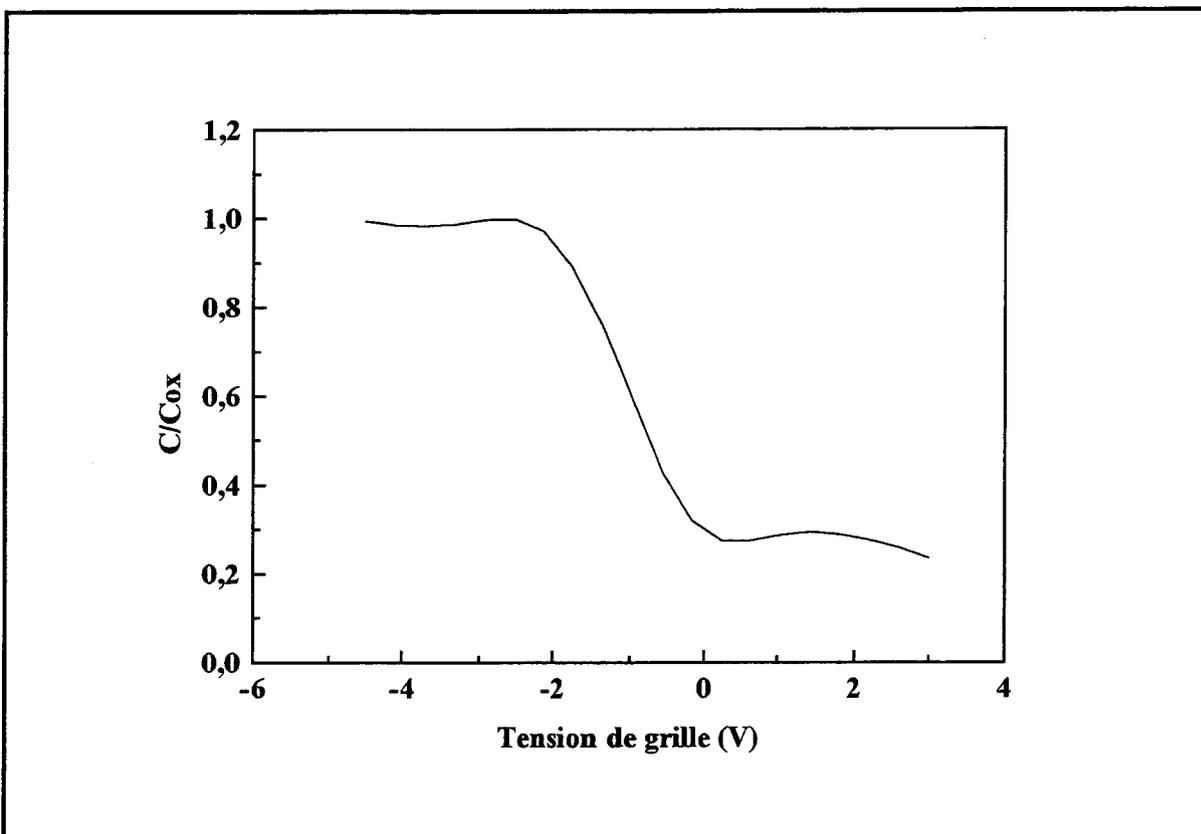
### V.3 - CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

A partir des oxydes formés par oxydation assistée par oxygène atomique à 500°C des alliages SiGe, des capacités MOS ont été formées grâce à l'évaporation *in-situ* de plots d'aluminium de 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et d'une surface de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Les caractérisations électriques (C(V) et G(V) à 1 MHz) ont, quant à elles, été effectuées *ex-situ*. Il est important de noter que toutes les mesures présentées dans cette partie ont été réalisées sur des oxydes n'ayant subi aucun traitement thermique post-oxydation. De plus, suivant le pourcentage de germanium présent dans l'alliage, l'épaisseur d'oxyde formé est toujours telle qu'il n'y a pas d'incorporation de germanium dans le  $\text{SiO}_2$ . La structure des oxydes étudiés dans cette partie est donc  $\text{SiO}_2/\text{Ge}/\text{SiGe}$ .

Dans le cas des alliages  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ , aucune variations de la capacité en fonction de la tension appliquée à la grille d'aluminium n'a pu être observée, et ce, quelle que soit l'épaisseur d'oxyde formé (entre 50 et 100Å). De tels résultats ont également été observés dans le cas de l'alliage  $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$  lorsque l'épaisseur d'oxyde dépasse 50Å. Ceci peut être expliqué par la présence d'une densité importante de défauts à l'interface oxyde/substrat ( $D_{it} > 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1}$ ) qui empêcherait toute variation de la position du niveau de Fermi lors de la mesure. Nous reviendront plus en détail, dans la suite de cette partie, sur les raisons possibles de telle densité de défauts.

Les figures V-31 et V-32 représentent respectivement les variations de la capacité et de la conductance d'une structure MOS ayant un oxyde de 45Å, formé par oxydation assistée par oxygène atomique d'un alliage  $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$  de type p ( $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). La forme générale de ce C(V) haute fréquence (1 MHz) est commune aux autres échantillons étudiés et aucun hystérésis n'a été observé. En utilisant la méthode décrite au chapitre II, les valeurs idéales et réelles des tensions  $V_{mg}$  et  $V_{fb}$  permettant d'obtenir respectivement les conditions de milieu de bande interdite et bandes plates ont pu être estimées. Le Tableau V-10 synthétise ces valeurs pour les différents échantillons étudiés.

Les épaisseurs d'oxyde ( $d_{ox}$ ) données dans le Tableau V-10 ont été calculées à partir de la valeur de la capacité d'oxyde ( $C_{ox}$ ) mesurée grâce aux C(V) dans la zone d'accumulation et de la valeur de la constante diélectrique du  $\text{SiO}_2$  thermique ( $\epsilon_r = 3,9$ ). Ces valeurs sont comparables à celles estimées à l'aide du temps d'oxydation et des cinétiques présentées dans la partie V.1.2.

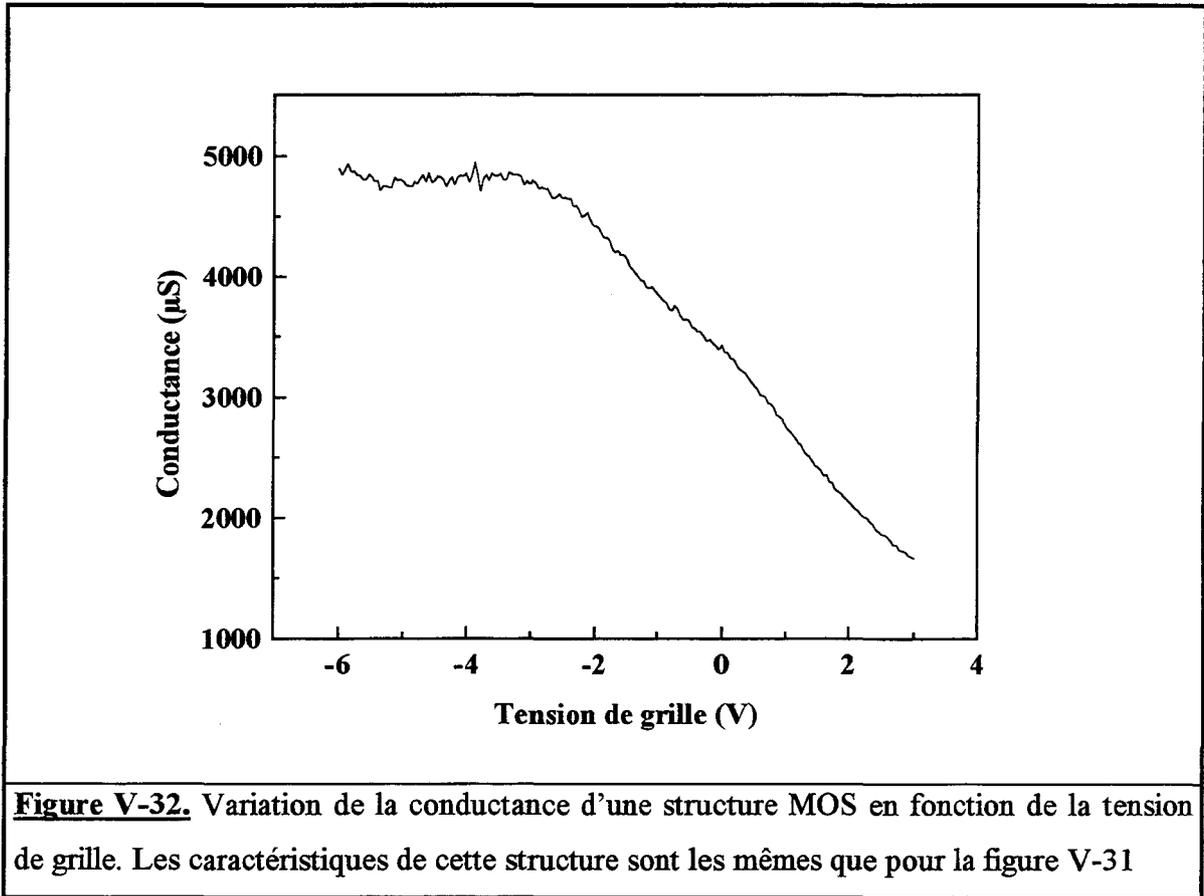


**Figure V-31.** Variation de la capacité d’une structure MOS en fonction de la tension de grille. L’oxyde a une épaisseur de 45Å et a été formé à partir d’un substrat de Si<sub>0,95</sub>Ge<sub>0,05</sub> de type p ( $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

| Echantillon | % Ge | d <sub>ox</sub> (Å) | V <sub>mg</sub> (idéal)<br>(V) | V <sub>mg</sub> (réel)<br>(V) | V <sub>fb</sub> (idéal)<br>(V) | V <sub>fb</sub> (réel)<br>(V) |
|-------------|------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| S7C01       | 5    | 45                  | -1,325                         | -1,625                        | -1                             | -1,9                          |
| S7D03       | 5    | 78                  | -1,325                         | -1,94                         | -1                             | -3,17                         |
| S3G07       | 5    | 98                  | -1,325                         | -1,285                        | -1                             | -3,05                         |
| S8B02       | 10   | 47                  | -1,426                         | -0,356                        | -1                             | -1,01                         |

**Tableau V-10.** Valeurs des tensions V<sub>mg</sub> et V<sub>fb</sub> idéales et réelles pour les différents échantillons étudiés.

En utilisant les formules (10) et (11) développées dans le chapitre II, il est possible d’obtenir un ordre de grandeur des deux quantités de défauts d’oxyde et d’interface. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau V-11.



**Figure V-32.** Variation de la conductance d'une structure MOS en fonction de la tension de grille. Les caractéristiques de cette structure sont les mêmes que pour la figure V-31

$$V_{fb} - \varphi_{ms} = \frac{-Q_{it}(\varphi_b) - Q_{ox}}{C_{ox}} \quad \text{Eq. V-5}$$

$$V_{mg} - \varphi_b - \varphi_{ms} = \frac{-Q_{sc}(\varphi_b) - Q_{ox}}{C_{ox}} \quad \text{Eq. V-6}$$

L'équation V-6 donnant la valeur de  $V_{mg}$  n'est valable que si nous supposons que la densité de défauts d'interface ( $Q_{it}$ ) est répartie de façon identique au dessus et en dessous du milieu de la bande interdite (il y a autant de défauts d'interface de type donneur que de type accepteur).

| Echantillon | % Ge | $d_{ox}$ (Å) | L (Å) | $Q_{ox}$ (cm <sup>-2</sup> ) | $D_{it}$ (cm <sup>-2</sup> eV <sup>-1</sup> ) |
|-------------|------|--------------|-------|------------------------------|---|
| S4G02       | 0    | 100          | 0     | + 2,7 10 <sup>12</sup>       | + 2,2 10 <sup>9</sup>                         |
| S7C01       | 5    | 45           | 1     | + 1,44 10 <sup>12</sup>      | + 1,5 10 <sup>13</sup>                        |
| S7D03       | 5    | 78           | 1,8   | + 1,7 10 <sup>12</sup>       | + 2,25 10 <sup>13</sup>                       |
| S3G07       | 5    | 98           | 2,27  | - 8,7 10 <sup>10</sup>       | + 2,4 10 <sup>13</sup>                        |
| S8B02       | 10   | 47           | 2,3   | - 4,9 10 <sup>12</sup>       | + 2,4 10 <sup>13</sup>                        |

**Tableau V-11.** Valeurs des densités de défauts d'oxyde et d'interface.

Dans le Tableau V-11, la colonne L représente l'épaisseur de la couche de germanium pur présente à l'interface SiO<sub>2</sub>/SiGe. Quel que soit l'échantillon étudié, cette épaisseur est bien en dessous de l'épaisseur critique à partir de laquelle le germanium s'incorpore au dioxyde de silicium. Ainsi, la structure de l'oxyde étudié est bien SiO<sub>2</sub>/Ge/SiGe.

Concernant les valeurs des densités d'états d'interface ( $D_{it}$ ), nous pouvons remarquer que dans le cas d'un substrat de SiGe, quelle que soit l'épaisseur d'oxyde et le pourcentage de germanium étudié, les valeurs observées sont supérieures à 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup> et supérieures au cas du silicium (100) (échantillon S4G02). La valeur de cette densité augmente régulièrement avec l'épaisseur de la couche de germanium pur présente à l'interface SiO<sub>2</sub>/SiGe. Dans le cas des oxydes formés à partir de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> ainsi que dans le cas des oxydes de plus de 50Å formés à partir de l'alliage Si<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>, l'épaisseur de cette couche est supérieure à 3Å. Si nous supposons que la valeur de  $D_{it}$  est directement reliée à cette épaisseur, nous devrions observer dans ce cas des densités de défauts d'interface supérieures à 3 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup>. Avec une telle densité de défauts d'interface, le niveau de Fermi pourrait être bloqué dans la bande interdite, ce qui empêcherait d'atteindre les régimes d'accumulation et d'inversion. Ceci permet donc d'expliquer pourquoi, pour de tels oxydes, aucune variation de capacité en fonction de la tension de grille n'a pu être observée.

Nous pouvons également comparer les densités de charges fixes d'oxyde,  $Q_{ox}$ , avec l'épaisseur de la couche de germanium pur présente à l'interface SiO<sub>2</sub>/SiGe. Dans le cas du silicium (100) de type p, la charge fixe d'oxyde est positive. Ce signe est en accord avec les résultats obtenus par oxydation thermique d'un substrat de même nature (33). Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche d'interface de germanium pur augmente, la densité de

défauts d'oxyde diminue et change de signe. Un tel changement de signe, dans le cas des alliages SiGe a déjà été observé dans le cas de l'oxydation thermique (3,11) sans que les raisons d'un tel changement par rapport au silicium (100) aient pu être expliqués. Il semble donc que l'oxydation des alliages SiGe provoque la formation d'un type de défaut d'oxyde dont le signe est opposé à celui du silicium (100). Dans un premier temps, ces défauts compensent ceux rencontrés dans le cas du silicium (100). Ceci explique la faible valeur de  $Q_{ox}$  observée pour l'échantillon S3G07 ( $-8,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). Lorsque l'épaisseur de la couche de germanium pur devient plus importante, les défauts dus au substrat de SiGe deviennent prédominants et la charge fixe d'oxyde mesurée devient globalement négative.

Afin de mieux expliquer ces résultats, il serait intéressant de connaître avec plus de précision la localisation des défauts à l'intérieur de l'oxyde (mesures DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy)) ainsi que la nature exacte de ces défauts (mesures de RPE (Electron Paramagnetic Resonance)).

Nous pouvons remarquer que la méthode d'oxydation utilisée dans ce travail donne des résultats comparables à ceux obtenus par oxydation thermique suivie de passivation (3,11,34). Ces résultats peuvent vraisemblablement être améliorés par des recuits thermiques sous atmosphère neutre ou passivante. Néanmoins, il semble que quelle que soit la méthode d'oxydation utilisée, les oxydes formés à partir des alliages SiGe soient d'une qualité électrique inférieure à celle des oxydes formés à partir de silicium (100). Nous pouvons envisager deux moyens possibles d'utiliser les alliages SiGe dans une structure MOS. Le premier consiste à déposer du dioxyde de silicium sur un substrat de SiGe. Le second consiste à oxyder des structures du type Si/SiGe. Les temps d'oxydation seraient alors calculés de manière à oxyder complètement la couche de silicium présente à la surface sans que le substrat de SiGe soit lui-même oxydé. Ainsi, il serait possible d'obtenir la structure  $\text{SiO}_2/\text{SiGe}$  sans accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat. Les avantages d'un oxyde formé à partir de silicium (100) et d'un substrat de SiGe pourraient alors être combinés.

## V.4 - CONCLUSION

L'étude concernant l'oxydation assistée par plasma des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0.05, 0.1$  et  $0.2$ ) à basse température s'est intéressée à deux aspects fondamentaux de ce processus à la fois pour l'oxydation assistée par oxygène atomique et pour l'anodisation à courant constant. Dans un premier temps, notre attention s'est portée sur la nature chimique de l'oxyde formé ainsi que sur la caractérisation la plus précise possible de l'interface oxyde/substrat. De telles études nous ont paru indispensables afin de mieux comprendre le deuxième aspect fondamental du processus d'oxydation de ces alliages : les cinétiques d'oxydation.

Dans ce travail, nous avons montré que la formation d'oxyde peut-être décomposée en quatre étapes.

La première étape est la formation de dioxyde de silicium pur. Le germanium présent dans l'alliage oxydé s'accumule alors à l'interface  $\text{SiO}_2$ /substrat. La raison pour laquelle seul le silicium de l'alliage  $\text{SiGe}$  s'oxyde peut très certainement s'expliquer par des considérations thermodynamiques. En effet, l'enthalpie de formation du dioxyde de silicium est plus négative que celle du dioxyde de germanium (31). En ce qui concerne l'interface oxyde/substrat, une étude détaillée des profils Auger a permis de mettre en évidence le fait que l'accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat durant l'oxydation mène à la formation d'une couche de germanium pur. Ce résultat peut-être expliqué par la faible température utilisée lors de l'oxydation ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) qui empêche le germanium de diffuser vers le substrat de  $\text{SiGe}$ . Une étude en microscopie électronique en transmission (TEM) à haute résolution a confirmé la présence de cette couche d'interface et a permis d'observer qu'elle est épitaxiée au substrat de  $\text{SiGe}$ . Des résultats similaires concernant la cristallinité de la couche d'interface ont été observés lors de l'oxydation thermique des alliages  $\text{SiGe}$  (11,32) mais également dans le cas d'oxydations effectuées à  $550^\circ\text{C}$  (12,30).

Dans une seconde étape de l'oxydation, la couche de germanium pur présente à l'interface atteint une épaisseur critique. Dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique, cette épaisseur est d'environ  $12 \text{ \AA}$  alors qu'elle n'est que d'environ  $7 \text{ \AA}$  dans le cas de l'anodisation. Une fois cette épaisseur critique atteinte, le germanium supplémentaire consommé par l'oxydation du substrat de  $\text{SiGe}$  s'incorpore au  $\text{SiO}_2$ . Les études en microscopie (TEM) ont confirmé cette incorporation. Celle-ci se fait sous forme d'agrégats

de germanium dont le diamètre est environ 30 Å. Malgré l'utilisation de TEM en haute résolution, il est impossible de conclure quant à la cristallinité de ces agrégats. De tels résultats peuvent être intéressants car dans le cas où ces agrégats présenteraient une structure cristalline, ils pourraient donner naissance à des phénomènes de photoluminescence (12,16-22). Le fait que l'épaisseur critique de la couche de germanium dépende du type d'oxydation utilisé, a pu être expliqué grâce aux différences de vitesse d'oxydation.

La troisième étape de l'oxydation des alliages SiGe est l'oxydation du germanium incorporé dans le SiO<sub>2</sub>. Dans les études menées par oxydation thermique, ce phénomène apparaît généralement dès le début de l'oxydation, c'est-à-dire lorsque la vitesse d'oxydation est la plus importante (4,7,10). Dans notre étude, l'oxyde de germanium n'est pas formé dans les premières étapes de l'oxydation mais uniquement après qu'une certaine fraction de germanium soit incorporée dans le SiO<sub>2</sub>.

Grâce à la vitesse d'oxydation importante observée lors de l'anodisation, une quatrième étape de l'oxydation des alliages SiGe a pu être observée. Comme les trois premières étapes sont communes aux deux types d'oxydation utilisés, nous supposons que cette quatrième étape existe également lors de l'oxydation assistée par oxygène atomique mais pour des temps d'oxydation beaucoup plus importants. Dans cette quatrième étape, le dioxyde de germanium, formé lors de la troisième étape, s'accumule à la surface externe de l'échantillon. Cette accumulation mène à la formation d'un oxyde constitué de deux couches distinctes. La première, proche de la surface externe, est formée d'un mélange de SiO<sub>2</sub> et de GeO<sub>2</sub>. la seconde, adjacente à l'interface oxyde/substrat ne contient que du dioxyde de silicium. Une telle structure a déjà été observée lors de l'oxydation thermique des alliages SiGe (4,7,24). Comme l'oxyde mixte se trouve à la surface externe de l'échantillon, il est généralement admis que cet oxyde est formé dès les premiers temps d'oxydation. Dans un second temps, la vitesse d'oxydation diminue et le flux de silicium à l'interface réactive devient alors suffisant afin de former du dioxyde de silicium pur avec accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat. Notre étude de l'oxydation basse température propose une alternative à l'explication donnée dans le cas de l'oxydation thermique.

L'étude de la composition de l'oxyde formé par oxydation basse température (assistée par oxygène atomique ou anodisation à courant constant) a été d'un grand intérêt

lors de l'étude des cinétiques d'oxydation des alliages SiGe. Ces cinétiques ont été comparées à celles obtenues sur silicium (100) afin de connaître l'effet de la présence de germanium sur les différentes vitesses d'oxydation.

Dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique, deux régimes d'oxydation ont pu être mis en évidence que ce soit pour l'oxydation du silicium (100) ou des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0.05, 0.1$  et  $0.2$ ). Dans un premier régime, l'épaisseur d'oxyde formé présente une dépendance linéaire avec le temps d'oxydation. Dans ce cas, la vitesse d'oxydation est d'autant plus rapide qu'il y a de germanium dans l'alliage SiGe. Des expériences d'oxydation de structures Ge/Si (100) nous ont permis de conclure que la différence de vitesse en régime linéaire entre les alliages SiGe et le silicium (100) ne peut venir que de la différence de nature des substrats. Ainsi, la réaction d'oxydation est limitée par la rupture des liaisons du substrat. Le fait que les liaisons Si-Ge soient plus faibles que les liaisons Si-Si, explique alors pourquoi la vitesse d'oxydation des alliages SiGe est plus importante que celle du silicium (100) et qu'elle est d'autant plus importante qu'il y a de germanium dans l'alliage SiGe.

Un deuxième régime d'oxydation des alliages SiGe et du silicium (100) a été observé pour des temps d'oxydation plus longs. Dans ce régime, le carré de l'épaisseur d'oxyde formé varie linéairement avec le temps d'oxydation. La formation d'oxyde est alors limitée par la diffusion de l'agent oxydant à travers l'oxyde formé. Dans le cas où l'oxyde formé durant le régime parabolique, à partir des alliages SiGe, est constitué uniquement de dioxyde de silicium la vitesse d'oxydation est identique à celle observée sur silicium (100). Durant le régime parabolique de l'oxydation de l'alliage  $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$  à  $500^\circ\text{C}$ , le germanium commence à être incorporé au dioxyde de silicium initialement formé. Nous avons alors observé une augmentation de la vitesse d'oxydation. Enfin, lorsque l'oxyde contient un mélange de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{GeO}_2$ , la constante parabolique est encore plus importante. Un résultat analogue a été observé par W.S. Liu et al.(5) dans le cas de la formation d'un oxyde mixte par oxydation thermique humide. Les raisons pour lesquelles la solubilité ou la diffusion de l'agent oxydant est modifiée par la composition de l'oxyde n'ont pas pu être identifiées. Il serait intéressant de connaître précisément le mécanisme de diffusion de l'agent oxydant à travers l'oxyde grâce à des expériences de traçage isotopique par exemple (23).

Dans le cas de l'anodisation du silicium (100) et de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$ , les cinétiques d'oxydation ne présentent qu'un régime d'oxydation linéaire. Dans la gamme

des épaisseurs d'oxyde étudiées, la diffusion de l'agent oxydant n'est donc plus un phénomène limitant la croissance d'oxyde. Ceci peut-être expliqué par la présence d'un champ électrique constant dans l'oxyde durant la croissance de celui-ci. Le sens de ce champ est tel que les agents oxydants chargés négativement sont aidés dans leur diffusion à travers l'oxyde vers l'interface réactive oxyde/substrat.

La vitesse d'anodisation de l'alliage  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  à  $500^\circ\text{C}$  est environ trois fois plus élevée que celle du silicium (100) dans les mêmes conditions d'oxydation. De plus, les vitesses d'oxydation observées dans ce cas sont plus importantes que celles mesurées dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique. Nous avons montré que dans le cas de l'anodisation, le facteur limitant n'est plus la rupture des liaisons du substrat. Un rapprochement des vitesses d'anodisation observées dans notre étude avec celles rapportées par F.K. LeGoues et al. (2,11) en oxydation thermique à  $900^\circ\text{C}$  nous fait alors supposer que le phénomène limitant la réaction d'oxydation est le même dans les deux cas, c'est-à-dire la relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat. Dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe, la présence de la couche enrichie en germanium à l'interface oxyde/substrat réduirait la contrainte entre ces deux milieux ce qui faciliterait la réaction d'oxydation et expliquerait la différence observée entre l'oxydation du silicium (100) et des alliages SiGe.

L'étude des cinétiques d'oxydation des alliages SiGe à basse température a donc permis de mettre en évidence deux rôles différents du germanium dans le régime linéaire de l'oxydation des alliages SiGe. Cette étude permet de plus de connaître, suivant le mode d'oxydation utilisé, le phénomène limitant la réaction d'oxydation du silicium (100). Dans le cas d'une oxydation assistée par oxygène atomique (oxydation lente), la réaction d'oxydation du silicium est limitée par la rupture des liaisons du substrat. Dans le cas de l'anodisation à courant constant (oxydation rapide), le phénomène limitant la réaction est très certainement, comme dans le cas de l'oxydation thermique humide, la relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat. Enfin, le fait qu'en oxydation thermique sèche, les vitesses d'oxydation du silicium (100) et des alliages SiGe sont identiques peut s'expliquer de la façon suivante. Nous avons montré que le fait que les liaisons Si-Ge sont plus faibles que les liaisons Si-Si peut jouer un rôle sur la vitesse d'oxydation des alliages SiGe. Ainsi, la rupture des liaisons du substrat n'est certainement pas le phénomène limitant la réaction d'oxydation thermique sèche. De même, la présence d'une couche de germanium pur à l'interface peut modifier la relaxation de contrainte et jouer un rôle sur la vitesse d'oxydation. La réaction d'oxydation thermique sèche n'est donc pas non plus limitée par

la relaxation de contrainte. Finalement, le seul phénomène possible limitant la réaction est la rupture des molécules d'oxygène. Ce phénomène est bien sûr indépendant de la nature du substrat et de la présence ou non d'une couche de germanium à l'interface oxyde/substrat ce qui permet d'expliquer que les vitesses d'oxydation du silicium (100) et des alliages SiGe sont identiques.

Des mesures électriques ont été effectuées sur des oxydes formés à partir de silicium (100) et d'alliages SiGe, tous deux de type p, par oxydation assistée par oxygène atomique à 500°C. Les densités de charges fixes d'oxyde ainsi que les densités de défauts d'interface ont pu être estimées par une méthode de calcul approché. Quels que soient les épaisseurs d'oxyde et le type d'alliage SiGe utilisé, les qualités électriques des oxydes formés à partir de SiGe sont moins bonnes que celles des oxydes formés à partir de silicium (100). Dans le cas des alliages SiGe, les deux densités de défauts semblent être reliées à l'épaisseur de la couche de germanium pur présente à l'interface SiO<sub>2</sub>/SiGe. La densité de défauts d'interface augmente régulièrement avec l'épaisseur de cette couche. Cette densité devient telle que la mesure de C(V) est impossible dans le cas des alliages Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> et dans le cas des oxydes de plus de 50Å formés à partir de Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>. Nous avons également remarqué que la densité de charges fixes d'oxyde est reliée à l'épaisseur de la couche de germanium pur présente à l'interface SiO<sub>2</sub>/SiGe. L'oxydation des alliages SiGe semble créer des défauts d'oxyde dont le signe est opposé à ceux formés dans le cas de l'oxydation du silicium (100). Dans un premier temps, les deux types de charges se compensent et au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche de germanium pur augmente, les charges négatives deviennent prédominantes. Les densités, comparables à celles mesurées sur des oxydes formés par oxydation thermique, pourraient être réduites par des traitements thermiques sous atmosphères neutres et passivantes. Afin de mieux comprendre la nature et le mécanisme de formation de ces défauts, il serait intéressant de prolonger l'étude par des mesures de type DLTS (Deep Level transient Spectroscopy) et de RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) afin de connaître plus précisément la localisation et la nature de ces charges.

**BIBLIOGRAPHIE**

- (1) D. FATHY, O.W. HOLLAND, C.W. WHITE  
*Appl. Phys. Lett.* **51**, 1337 (1987)
- (2) F.K. LeGOUES, R. ROSENBERG, B.S. MEYERSON  
*Appl. Phys. Lett.* **54**, 644 (1989)
- (3) D.K. NAYAK, K. KAMJOO, J.S. PARK, J.C.S. WOO, K.L. WANG  
*Appl. Phys. Lett.* **57**, 369 (1990)
- (4) J. EUGENE, F.K. LeGOUES, V.P. KESAN, S.S. IYER, F.M. d'HEURLE  
*Appl. Phys. Lett.* **59**, 78 (1991)
- (5) W.S. LIU, E.W. LEE, M.A. NICOLET, V. ARBET-ENGELS, K.L. WANG, M. ABUHADBA, C.R. AITA  
*J. Appl. Phys.* **71**, 4015 (1992)
- (6) A.R. SRIVATSA, S. SHARAN, O.W. HOLLAND, J. NARAYAN  
*J. Appl. Phys.* **65**, 4028 (1989)
- (7) H.K. LIOU, P. MEI, U. GENNSER, E.S. YANG  
*Appl. Phys. Lett.* **59**, 1200 (1991)
- (8) D.C. PAINE, C. CARAGIANIS, A.F. SCHWARTZMAN  
*J. Appl. Phys.* **70**, 5076 (1991)
- (9) S. HOFMANN  
*Prog. in Surf. Sci.* **36**, 35 (1991)
- (10) M.P. SEAH, W.A. DENCH  
*Surf. Int. An.* **1**, 2 (1979)
- (11) F.K. LeGOUES, R. ROSENBERG, T. NGUYEN, F. HIMPEL, B.S. MEYERSON  
*J. Appl. Phys.* **65**, 1724 (1989)
- (12) V. CRACIUN, I.W. BOYD, A.H. READER, W.J. KERSTEN, F.J.G. HAKKENS, P.H. OOSTING, D.E.W. VANDENHOUDT  
*J. Appl. Phys.* **75**, 1972 (1994)
- (13) B.E. DEAL, A.S. GROVE  
*J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965)
- (14) J. DROWART, R.E. HONIG  
*J. Phys. Chem.* **61**, 980 (1957)
- (15) J. DROWART, G. DeMARIA, M.G. INGRAM

- J. Chem. Phys. **29**, 1015 (1958)
- (16) David C. PAINE, Christine CARAGIANIS, Yuzo SHIGESATO  
Appl. Phys. Lett. **60**, 2886 (1992)
- (17) D.C. PAINE, C. CARAGIANIS, T.Y. KIM, Y. SHIGESATO, T. ISHAHARA  
Appl. Phys. Lett. **62**, 2842 (1993)
- (18) W.S. LIU, J.S. CHEN, M.-A. NICOLET, V. ARBET-ENGELS, K.L. WANG  
Appl. Phys. Lett. **62**, 3321 (1993)
- (19) R. HAYASHI, M. YAMAMOTO, K. TSUNETOMO, K. KOHNO, Y. OSAKA, H. NASU  
J. J. Appl. Phys. **29**, 756 (1990)
- (20) Y. MAEDA, N. TSUKAMOTO, Y. YAZAWA, Y. KANEMITSU, Y. MASUMOTO  
Appl. Phys. Lett. **59**, 3168 (1991)
- (21) M. FUJII, S. HAYASHI, K. YAMAMOTO  
J. J. Appl. Phys. **30**, 687 (1991)
- (22) Y. KANEMITSU, H. UTO, Y. MASUMOTO, Y. MAEDA  
Appl. Phys. Lett. **61**, 2187 (1992)
- (23) J. PERRIERE, J. SIEJKA, R.P.H. CHANG  
J. Appl. Phys. **56**, 2716 (1984)
- (24) E.C. FREY, N. YU, B. PATNAIK, M.L. SWANSON, W.K. CHU  
J. Appl. Phys. **74**, 4750 (1993)
- (25) J. RÄISÄNEN, J. HIRVONEN, A. ANTTILA  
Solid-State Electron. **24**, 333 (1981)
- (26) N.E.B. COWERN, P.C. ZALM, P. VAN DER SLUIS, D.J. GRAVESTIJN, W.B. de BOER  
Phys. Rev. Lett. **72**, 2585 (1994)
- (27) O.W. HOLLAND, C.W. WHITE, D. FATHY  
Appl. Phys. Lett. **51**, 520 (1987)
- (28) D. NAYAK, K. KAMJOO, J.C.S. WOO, J.S. PARK, K.L. WANG  
Appl. Phys. Lett. **56**, 66 (1990)
- (29) W.S. LIU, E.W. LEE, M.-A. NICOLET, V. ARBET-ENGELS, K.L. WANG  
J. Appl. Phys. **71**, 3626 (1992)
- (30) Ian W. BOYD, Valentin CRACIUN, Asghar KAZOR  
J. J. Appl. Phys. **32**, 6141 (1993)

- (31) I. BARIN, O. KNACKE  
*Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Springer, Berlin 1977)
- (32) A.K. RAI, S.M. PROKES  
J. Appl. Phys. **72**, 4020 (1992)
- (33) D.A. CARL, D.W. HESS, M.A. LIEBERMAN, T.D. NGUYEN, R. GRONSKY  
J. Appl. Phys. **70**, 3301 (1991)
- (34) C. CARAGIANIS, Y. SHIGESATO, D.C. PAINE  
J. Electronic Mat. **25**, 883 (1993)
- (35) E.P. EERNISSE  
Appl. Phys. Lett. **30**, 290 (1979)
- (36) W.A. TILLER  
J. Electrochem. Soc. **127**, 619 (1980)
- (37) E.A. IRENE, D.W. DONG, R.J. ZETO  
J. Electrochem. Soc. **127**, 396 (1980)
- (38) A. FARGEIX, G. GHIBAUDO, G. KAMVINOS  
J. Appl. Phys. **54**, 2878 (1983)
- (39) E.A LEWIS, E.A. IRENE  
J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 916 (1986)

**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Les résultats expérimentaux présentés dans ce rapport ont fourni quelques éléments de réponse aux questions posées dans le premier chapitre. Si l'oxydation thermique sèche ou humide est la technique employée en microélectronique pour la fabrication d'oxydes de grille en technologie silicium, il semble que cette technique ne soit pas appropriée dans le cas des alliages SiGe contraints à un substrat de silicium. En effet, la température utilisée dans ce processus d'oxydation (de 700 à 1000°C) peut engendrer une relaxation de ces couches et ainsi détériorer les caractéristiques électriques attendues. De plus, nous avons montré que ces traitements thermiques impliquent des variations de la composition et de la morphologie de surface de ces alliages.

Nous nous sommes donc intéressés à une technique d'oxydation basse température (<500°C) basée sur l'utilisation d'une source plasma d'oxygène atomique. Dans un chapitre consacré à l'oxydation du silicium (100), nous avons montré que cette technique pouvait produire des oxydes dont les performances électriques sont comparables à celles des oxydes de silicium obtenus par oxydation thermique.

L'étude de l'oxydation des alliages SiGe a donc été entreprise et nous nous sommes intéressés à deux aspects particuliers de ce processus : la nature de l'oxyde formé et les cinétiques d'oxydation.

Nous avons montré que quel que soit la composition de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0.05, 0.1$  et  $0.2$ ), la température d'oxydation ( $25^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ ) et le type d'oxydation (oxydation assistée par oxygène atomique ou anodisation), l'oxyde formé est dans un premier temps du dioxyde de silicium pur. Le germanium présent dans l'alliage avant l'oxydation s'accumule alors à l'interface oxyde/substrat et forme une couche de germanium pur. Lorsque cette couche atteint une épaisseur critique, le germanium supplémentaire consommé par l'oxydation du substrat de SiGe s'incorpore à l'oxyde. Une fois piégé dans l'oxyde sous forme d'agrégats, il s'oxyde et diffuse vers la surface externe de l'oxyde. Ces différentes étapes mènent finalement à la formation d'un oxyde composé des deux couches distinctes. La première, proche de la surface externe contient un mélange de dioxyde de silicium et de dioxyde de germanium. La seconde, proche de l'interface oxyde/substrat est composée uniquement de dioxyde de silicium. L'étude de la nature

chimique de l'oxyde formé en fonction du temps d'oxydation a permis de mieux comprendre les résultats obtenus lors de l'étude des cinétiques d'oxydation.

Dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique, ces cinétiques d'oxydation ont pu être décomposées en deux régimes. Pour les temps d'oxydation courts, l'épaisseur de l'oxyde formé varie linéairement avec le temps d'oxydation. La vitesse d'oxydation des alliages SiGe, dans ce régime, est plus importante que celle observée dans le cas de l'oxydation du silicium (100). Des résultats comparables ont été observés dans le cas de l'oxydation thermique humide mais pas dans le cas de l'oxydation thermique sèche. Pour des temps d'oxydation plus importants, le temps d'oxydation varie cette fois linéairement avec le carré de l'épaisseur d'oxyde formé. La formation d'oxyde est alors limitée par la diffusion de l'agent oxydant à travers l'oxyde. Dans le cas où l'oxyde n'est formé que de dioxyde de silicium, la vitesse d'oxydation mesurée est comparable à celle observée dans le même régime pour le silicium (100). Par contre, nous avons mis en évidence une augmentation de la vitesse d'oxydation en régime parabolique sur les alliages SiGe par rapport au silicium (100) lorsque le germanium est incorporé au dioxyde de silicium initialement formé.

Dans le cas de l'oxydation par anodisation des alliages SiGe, les cinétiques d'oxydation sont purement linéaires. Ceci peut être expliqué par le fait que lors de l'anodisation, un champ électrique est appliqué à travers l'oxyde durant sa croissance. Ce champ augmente alors la diffusion des agents oxydants chargés négativement vers l'interface réactive. Cette augmentation de la diffusion des agents oxydants explique pourquoi ce phénomène ne limite plus la croissance d'oxyde, dans la gamme des épaisseurs que nous avons étudiée. Comme dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique, nous avons observé une augmentation de la vitesse d'oxydation des alliages SiGe en régime linéaire par rapport à celle mesurée sur le silicium (100). La différence réside dans le fait que pour une même température d'oxydation, les vitesses d'oxydation du silicium et des alliages SiGe sont plus importantes dans le cas de l'anodisation que celles mesurées dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique.

Grâce à la comparaison des cinétiques d'oxydation obtenues à la fois en oxydation assistée par oxygène atomique et par anodisation, nous avons pu proposer une explication aux différences de vitesses linéaires observée dans les deux cas entre le silicium (100) et les alliages SiGe.

Dans le cas de l'oxydation assistée par oxygène atomique, la raison pour laquelle les alliages SiGe s'oxydent plus vite réside dans le fait que les liaisons Si-Ge sont plus fragiles que les liaisons Si-Si.

Dans le cas de l'anodisation, les alliages SiGe s'oxydent également plus vite, mais la raison est différente. Cette fois-ci, c'est très certainement le fait qu'il y ait formation d'une couche de germanium pur à l'interface oxyde/substrat qui est responsable de cette différence de vitesse entre les alliages SiGe et le silicium (100).

Ainsi, bien que l'étude de l'oxydation des alliages SiGe soit plus complexe que celle de l'oxydation du silicium (100), elle permet de conclure sur les phénomènes limitant la réaction d'oxydation, aussi bien en oxydation thermique qu'en oxydation basse température. Dans le cas de l'anodisation et de l'oxydation thermique humide, les vitesses d'oxydation linéaires du silicium sont comparables. Le phénomène limitant la réaction est alors l'injection d'atomes dans le substrat en position interstitielle permettant la relaxation de contrainte entre l'oxyde et le substrat. Dans le cas de l'oxydation des alliages SiGe, la présence d'une couche de germanium pur à l'interface diminue la contrainte. Ceci permet d'augmenter la vitesse d'oxydation. En ce qui concerne l'oxydation assistée par oxygène atomique, la vitesse d'oxydation est plus faible et nous avons montré que la réaction est limitée par la rupture des liaisons du substrat. Enfin, dans le cas de l'oxydation thermique sèche, le fait que les vitesses d'oxydation du silicium (100) et des alliages SiGe soit identiques implique que l'oxydation est alors limitée par la rupture des molécules d'oxygène.

Des caractérisations électriques des oxydes formés à basse température à partir des alliages SiGe ont été menées en utilisant la technique de mesure des  $C(V)$  et  $G(V)$  haute fréquence sur des structures MOS. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux densités de défauts à l'interface oxyde/substrat et charges fixes d'oxyde. Nous avons montré que la présence d'une couche de germanium pur à l'interface oxyde substrat est directement responsable de l'importante densité de défauts d'interface ( $D_{it} > 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  avant recuit thermique). De même, la présence de cette couche provoque l'apparition de charges fixes d'oxyde dont le signe est opposé à celui généralement rencontré sur les oxydes formés à partir de silicium (100).

Il semble donc que l'oxydation des alliages SiGe, que ce soit par oxydation thermique ou par oxydation basse température, mène à la formation d'un oxyde dont les qualités électroniques sont moins intéressantes que celles des oxydes obtenus à partir du

silicium. Néanmoins, afin de pouvoir réduire les densités de défauts observées par d'éventuels recuits thermiques, il semble indispensable que le travail que nous présentons soit suivi d'une étude plus complète de la localisation et de la nature exacte de ces défauts. Dans le cas où la guérison de ces défauts serait impossible, nous pouvons néanmoins envisager deux moyens possibles d'utiliser les alliages SiGe dans une structure MOS. Le premier consiste à déposer du dioxyde de silicium sur un substrat de SiGe. Le second consiste à oxyder des structures du type Si/SiGe. Les temps d'oxydation seraient alors calculés de manière à oxyder complètement la couche de silicium pur présente à la surface sans que le substrat de SiGe soit lui-même oxydé. Ainsi, il serait possible d'obtenir la structure SiO<sub>2</sub>/SiGe sans accumulation de germanium à l'interface oxyde/substrat. Nous combinerions alors les avantages d'un oxyde formé à partir de silicium pur et d'un substrat de SiGe.

