



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY  
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS  
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 0431-5940-1  
CABLE: OENRATOM - TELEX 400893 - I

N4.SMR/193 - 10

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".  
(26 août - 11 septembre 1986).

CROISSANCE DE FILMS MINCES DE SiO<sub>2</sub> SOUS  
BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE  
CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER

B. SEPSAF, B. CARRIERE  
Laboratoire de Cristallographie, U.A. 795 du CNRS  
4, Rue B. Pascal  
67000 STRASBOURG, France

CROISSANCE DE FILMS MINCES DE SiO<sub>2</sub> SOUS  
BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE  
CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS AUGER

B. SEPSAF, B. CARRIERE  
Laboratoire de Cristallographie, U.A. 795 du CNRS  
4, Rue B. Pascal  
67000 STRASBOURG - France -

RESUME

L'obtention de films ultra-minces d'oxydes SiO<sub>2</sub> est réalisée par oxydation douce de surfaces de silicium monocristallin, à température ambiante, sous le bombardement électronique d'un spectromètre Auger.

Cette procédure permet de suivre la croissance de l'oxyde, et de caractériser, étape par étape, les interfaces ainsi formées.

Les cinétiques d'oxydation et les modifications de formes des raies Auger sont exploitées pour étudier la réactivité du silicium à l'oxygène selon le degré d'ordre en surface du matériau.

INTRODUCTION

Dans la période récente, les physiciens des surfaces ont développé, dans les conditions de l'ultra-vide, des études visant à corréler propriétés électriques de jonctions M-S, MIS ou MOS, et caractéristiques physico-chimiques des interfaces mises en jeu.

Un problème d'actualité réside dans la possibilité d'obtenir des couches minces de silice ( $\leq 50 \text{ \AA}$ ) en surface du silicium, sans modifier les propriétés diélectriques du matériau. L'un des procédés envisageables consiste à pratiquer l'oxydation, à température ambiante, en maintenant la surface sous bombardement électronique (1, 2).

L'utilisation du faisceau incident d'un analyseur Auger nous a permis de réaliser de telles oxydations, en accédant au mécanisme de croissance de l'oxyde. Les variations d'intensité des transitions L<sub>2,3</sub> VV du substrat en fonction de la durée de l'oxydation fournissent des cinétiques d'oxydation, dont l'analyse est complétée par l'examen des modifications de forme des raies Auger.

Nous décrivons dans cet article les principaux résultats de telles études développées sur des échantillons monocristallins de silicium. Une attention particulière a été portée à l'influence de l'ordre en surface.

En conclusion, nous présentons brièvement les différents éléments de discussion que suscitent ces études et les prolongements envisagés.

## MODE EXPERIMENTAL

L'ensemble du travail est développé dans une enceinte ultra-vide (vide optimum =  $2.10^{-10}$  Torr) équipée d'un analyseur Auger du type CMA et des différents accessoires permettant la préparation des surfaces et les expériences d'oxydation in situ.

Les échantillons (type N, 3 à 5  $\mu\text{m}^2$ ) sont des barreaux destinés à l'obtention de clivages (111) sous ultra-vide, ou des plaquettes préorientées (100). Le degré de propreté et d'ordre des surfaces considérées est caractérisé, a priori, par analyse Auger, diffraction d'électrons lents et spectroscopie de pertes caractéristiques.

Après clivage (pour les faces (111)) ou décontamination par bombardement ionique et recuits (pour les faces (100)), les oxydations sont réalisées à faible pression d'oxygène ( $10^{-7}$  Torr), sous le bombardement électronique de l'analyseur Auger ( $E_e = 1500$  eV, débit électron. =  $3 \mu\text{A}$  soit une dose de  $995 \text{ mA/cm}^2$ ).

L'enregistrement du spectre LVV de silicium (de 20 à 120 eV) est réalisé de façon continue durant l'oxydation. L'exploitation en est faite, semiquantitativement en suivant l'atténuation des raies du substrat silicium non oxydé en fonction de la durée d'oxydation, qualitativement en analysant l'évolution de la structure fine du spectre global.

Les mêmes expériences sont conduites sur des surfaces reconstruites ou désordonnées par bombardement ionique.

Le choix de conditions douces d'oxydation est motivé par le souci de pouvoir détailler les principales étapes du mécanisme de croissance, pour accéder à une description de l'interface formée.

## RESULTATS

La figure 1 présente le spectre Auger LVV d'une surface Si(111) 2x1, obtenue par clivage.

Ce spectre est caractéristique d'une surface propre et ordonnée avec notamment un pic principal à 92 eV, attribué à une transition  $L_{2,3}VV$  du silicium.

Nous avons établi des cinétiques d'oxydation (courbes A.S.T. : Auger Signal vs. Time) en suivant l'évolution de la grandeur  $I(\text{Si}) = h_{\text{Si}}^o / h_{\text{Si}}$  durant l'oxydation.  $h_{\text{Si}}^o$  est la hauteur initiale du pic de silicium,  $h_{\text{Si}}$  la hauteur du même pic à une phase de croissance donnée.

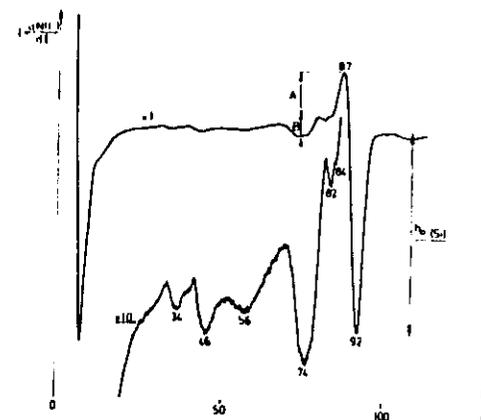


Figure 1 : Spectre Auger  $\text{Si } L_{2,3}VV$  d'une face de clivage (111)

La cinétique de croissance obtenue pour l'oxydation de cette surface Si(111)2x1 dans les conditions mentionnées plus haut est reproduite sur la figure 2.

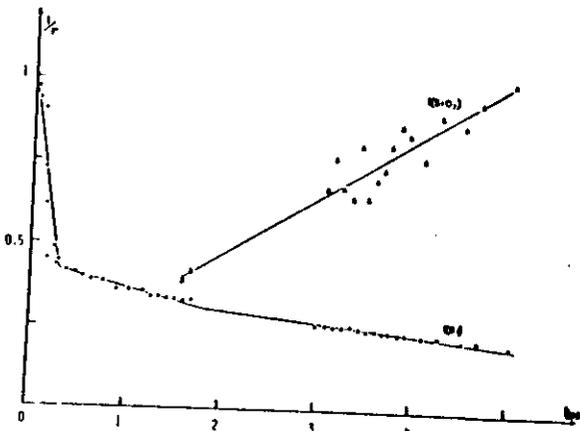


Figure 2 : Cinétique de croissance de l'oxyde formée sous bombardement électronique d'une surface ordonnée et propre de silicium

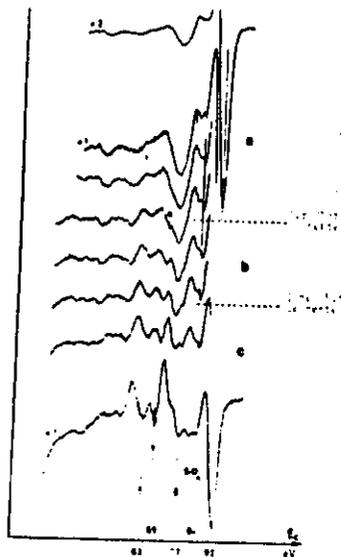


Figure 3 : Evolution de la structure fine du spectre LVV de silicium, lors de la croissance de l'oxyde mince formé à température ambiante, sous bombardement électronique.

La Figure 4 représente la cinétique d'oxydation obtenue dans les mêmes conditions d'oxydation sur une surface désordonnée au préalable par bombardement ionique, sous incidence rasante ( $E_{ions} = 6 \text{ keV}$ , débit =  $3 \mu\text{A}$ ).

Pour une durée identique d'oxydation, des différences importantes sont observées. D'une part quatre brisures sont notées, les deuxières intervenant pour les mêmes modifications de structure fine que sur la surface ordonnée. Les deux suivantes accompagnent la croissance de silice, qui démarre beaucoup plus tôt (cf. courbe  $\text{ISiO}_2$ ). Corrélativement, les épaisseurs obtenues sont plus importantes, atteignant 13 Å sur la surface désordonnée contre 8 sur la surface  $\text{Si}(111)2 \times 1$ , au stade final.

Aussi intéressants que soient ces résultats, notamment dans la possibilité d'obtenir des épaisseurs plus importantes, il conviendra de préciser le degré d'homogénéité des couches formées et l'influence du bombardement ionique sur leurs propriétés.

Un autre prolongement en cours vise à comparer les caractéristiques physicochimiques de tels oxydes obtenus à température ambiante, sous bombardement électronique, à celles d'oxydes thermiques d'épaisseurs équivalentes.

Sur cette courbe, nous observons deux brisures ou changements de pente. La première intervient pour  $I:0,43$ , soit pour une épaisseur équivalente d'oxyde de 5,5 Å, la deuxième pour  $I:0,28$ , soit pour une épaisseur de 8,3 Å. On admet, en analyse Auger, pour un processus de croissance couche par couche, une loi d'atténuation du type  $I = e^{-\lambda t}$  dans laquelle  $\lambda$  représente l'épaisseur du dépôt : le libre parcours moyen des électrons Auger du substrat.

Ces deux changements de pente sont accompagnés de modifications discrètes de structure fine dans le spectre LVV du silicium (Figure 3).

La première (apparition de la structure dite  $\alpha$ ) traduit le début de formation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ; la 2ème correspond à la croissance de la silice tridimensionnelle ( $\beta, \gamma, \delta$ ).

Au stade final considéré ici, toutes les structures caractéristiques de la silice massive sont présentes dans le spectre.

Pour apprécier l'efficacité du bombardement électronique, nous avons examiné, au terme de l'oxydation, l'état de la surface sur une plage non irradiée, pour la même durée d'oxydation. Dans ce cas, le degré d'oxydation atteint est caractérisé par les pics  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$  à 84 eV),  $\beta$  et  $\delta$ . On ne note pas la formation de silice ( $\beta$  pics  $\beta$  à 77 eV,  $\gamma$  et  $\delta$ ). Ce résultat correspond au premier changement de pente sur la cinétique d'oxydation.

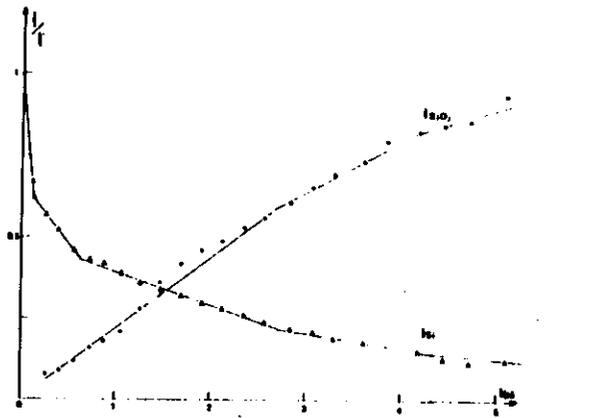


Figure 4 : Cinétique de croissance de l'oxyde formé sous bombardement électronique d'une surface désordonnée de silicium .

#### PERSPECTIVES

La finalité principale de ces études demeure la possibilité de faire croître des oxydes en couches minces atteignant 50 Å, à température ambiante. Au delà de la caractérisation physicochimique de l'oxyde formé, la question la plus importante est celle des propriétés diélectriques de ces couches d'oxyde. Ces mesures qui sont mises en oeuvre avec l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay, supposent la réalisation d'un dépôt métallique, en l'occurrence de Chrome sur la couche d'oxyde.

Dans cette perspective, la caractérisation des interfaces Cr/SiO<sub>2</sub>, revêt une grande importance. Nous en abordons l'étude, sous ultra-vide, pour différents types de couches d'oxydes, thermiques ou obtenus à l'ambiante sous bombardement électronique, en privilégiant l'examen des processus d'interaction chimique et d'interdiffusion mis en jeu.

#### REFERENCES

- (1) B.CARRIERE, A.CHOUYAKH et B.LANG -Surface Sc.126 (1983) 495
- (2) P.COLLOT, Thèse de 3ème cycle, Paris (1985)
- (3) B.LANG, P.SCHOLLER et B.CARRIERE - Surface Sc. 99 (1980) 87
- (4) A.EL MAACHI, Thèse de Doctorat de l'ULP, Strasbourg, (1985)
- (5) B.CARRIERE, J.P.DEVILLE et P.HUMBERT, J.Microsc.Spectr.Elec. 10(1985)29
- (6) G.HOLLINGER et J.HIMPSEL, J.Vac.Sc.Technol.A1 (1983) 640