



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

VB 120 692



UNIVERSITE DE METZ

Laboratoire  
Interfaces Composants et Microélectronique  
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides



Supélec

# THÈSE

Présentée à l'Université de Metz par  
**Olivier BAEHR**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ  
EN ÉLECTRONIQUE**

**École Doctorale: PROMEMA**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19970785
Cote	S/M3 97/37
Loc	Magasin

**ÉLABORATION PAR DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE  
VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA (PECVD)  
DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE (BN) SUR  
PHOSPHURE D'INDIUM (InP)**

Soutenue le 7 novembre 1997,  
devant la Commission d'Examen composée de:

<b>B. AGIUS</b>	Professeur à l'Université de Paris-Sud	Rapporteur
<b>J. TARDY</b>	Chargé de Recherches au CNRS, Ecole Centrale de Lyon	Rapporteur
<b>P. ALNOT</b>	Professeur à l'Université Henry Poincaré Nancy I	Examineur
<b>B. LEPLEY</b>	Professeur à l'Université de Metz	Examineur
<b>P. VAN DER PUT</b>	Professeur associé à l'Université Technologique de Delft	Examineur
<b>J. SCHOONMAN</b>	Professeur à l'Université Technologique de Delft	Examineur
<b>A. BATH</b>	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse

---

## REMERCIEMENTS

La préparation et la rédaction de ce travail de recherche ont été réalisées en parallèle au Laboratoire Interfaces Composants et Microélectronique (LICM) du Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides (CLOES) de Metz et au Laboratory of Inorganic Chemistry (LIC) de l'Université technologique de Delft aux Pays-Bas.

Je remercie en priorité G. Kugel directeur du CLOES et B. Lepley directeur du LICM, ainsi que A. Bath directeur de Thèse, pour le soutien, la confiance et l'encadrement qu'ils m'ont prodigués tout au long de ces années de travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Messieurs les rapporteurs, B. Agius professeur à l'Université de Paris-Sud et J. Tardy chargé de Recherches au CNRS, Ecole Centrale de Lyon, qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail, ainsi qu'à Monsieur le président du jury P. Alnot, professeur à l'Université Henry Poincaré Nancy I.

Je remercie également les professeurs et examinateurs J. Schoonman directeur du LIC et P. Van Der Put, ainsi que tous les membres du LIC pour leur aimable coopération lors de mes séjours aux Pays-Bas.

Mes remerciements s'adressent à tous les collègues du LICM, en particulier P. Thévenin, M. Barrada, A. Koukab, E. Losson pour leur aide précieuse et leur contribution à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse également toute ma reconnaissance aux personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier:

- D. Fousse, ingénieur de recherche à SOLLAC-LEDEPP/CRFB Florange, pour les analyses XPS,

- R. Kleim et L. Johann, Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz, pour les mesures ellipsométriques,

-D. Bagrel et T. Oster, Centre de Recherches Ecologiques de l'Université de Metz pour les mesures UV-visible,

- C. Laruelle, Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériaux de l'Université de Metz, pour les analyses de diffraction RX.

ainsi que

- Le Département de Mesures Physiques de l'Institut Universitaire de Technologie de l'Université de Metz, pour les analyses Infra-rouge,

Enfin je remercie tous les membres du CLOES, et plus particulièrement J. Zayer, secrétaire et J. C. Petit, technicien, pour la sympathie et l'ambiance amicale apportées au sein du laboratoire, ainsi que tous les témoins de ce travail, parents et amis qui ont été à mes côtés durant ces dernières années.

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

1

## CHAPITRE I: SITUATION GÉNÉRALE

### 1. LE TRANSISTOR MISFET

<b>1.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT</b>	6
<b>1.2. LES DÉFAUTS</b>	6
1.2.1. Dans l'isolant	6
1.2.2. À l'interface	7
<b>1.3. PHÉNOMÈNES INDUITS PAR LES ÉTATS D'INTERFACE</b>	7
1.3.1. Blocage du niveau de Fermi	7
1.3.2. Piégeage, dépiégeage et recombinaison	8
1.3.3. Diffusion de porteurs	9
<b>1.4. CONCLUSION</b>	9

### 2. LA PASSIVATION DE L'InP-ÉTAT DE L'ART

<b>INTRODUCTION</b>	10
<b>2.1. LES OXYDATIONS DE L'InP</b>	11
2.1.1. Oxydation thermique	11
2.1.2. Oxydation anodique	12
2.1.3. Oxydation plasma	13
2.1.4. Conclusion	14
<b>2.2. LES ISOLANTS CLASSIQUES</b>	15
2.2.1. $\text{SiO}_2$	15
2.2.2. $\text{Si}_3\text{N}_4$	16
2.2.3. $\text{Al}_2\text{O}_3$	17
<b>2.3. LES ISOLANTS A ÉLÉMENTS COMMUNS</b>	17
2.3.1. Le phosphore amorphe	18
2.3.2. $\text{P}_x\text{N}_y$	18
2.3.3. $\text{P}_x\text{O}_y\text{N}_z$	19
2.3.4. $\text{InP}_x\text{O}_y$	19
<b>2.4. CONCLUSION</b>	20

**3. LE NITRURE DE BORE**

<b>INTRODUCTION</b>	22
<b>3.1. PHASES CRISTALLINES DU NITRURE DE BORE</b>	22
<b>3.2. PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DU NITRURE DE BORE</b>	24
<b>3.3. CROISSANCE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE</b>	25
3.3.1. Croissance de c-BN	25
3.3.1.1. Les dépôts CVD	26
3.3.1.2. Les dépôts PVD	26
3.3.1.3. Conclusion	27
3.3.2. Croissances de h-BN	27
3.3.3. Les précurseurs de BN	29
3.3.3.1. Pour les procédés PVD	29
3.3.3.2. Pour les procédés CVD	29
<b>3.4. CONCLUSION</b>	30

**4. LES PROCÉDÉS PECVD**

<b>INTRODUCTION</b>	32
<b>4.1. GÉNÉRALITES SUR LES PLASMAS</b>	32
4.1.1. Les plasmas	32
4.1.2. Grandeurs caractéristiques	33
4.1.2.1. Densité électronique	33
4.1.2.2. Température électronique	33
4.1.2.3. Potentiel plasma - Potentiel flottant	33
4.1.2.4. Longueur de Debye - Fréquence plasma	34
<b>4.2. MÉCANISMES DE CROISSANCE DANS LES PLASMAS RÉACTIFS</b>	35
4.2.1. Les collisions	35
4.2.2. Les étapes de croissance	35
<b>4.3. PRODUCTION DES PLASMAS</b>	37
4.3.1. Les plasmas Radio-Fréquence	38
4.3.1.1. Décharges capacitives ( diodes )	38
4.3.1.2. Décharges inductives	38
4.3.2. Les plasmas microondes	40
4.3.2.1. Couplage ECR	40
4.3.2.2. Couplage par onde de surface	41
<b>4.4. CONCLUSION</b>	42

## **CHAPITRE II: OUTILS DE CARACTÉRISATION**

### **INTRODUCTION**

#### **1. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES**

<b>1.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE</b>	<b>45</b>
<b>1.2. SPECTRE UV-VISIBLE</b>	<b>49</b>
<b>1.3. ANALYSE XPS</b>	<b>51</b>
<b>1.4. ELLIPSOMÉTRIE</b>	<b>52</b>
<b>1.5. ANALYSE STRUCTURALE: DIFFRACTION RX</b>	<b>52</b>

#### **2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES**

<b>2.1. PRÉPARATION DES STRUCTURES</b>	<b>54</b>
2.1.1. <u>Origine des cristaux</u>	54
2.1.2. <u>Métallisations</u>	54
<b>2.2. BANC DE MESURES CAPACITE-TENSION</b>	<b>55</b>
2.2.1. <u>Mesures C(V)</u>	55
2.2.2. <u>Analyse de Terman</u>	56
<b>2.3. BANC DE MESURES COURANT-TENSION</b>	<b>57</b>
2.3.1. <u>Principe</u>	57
2.3.2. <u>Banc de mesures</u>	57
<b>2.4. SPECTROSCOPIE TRANSITOIRE DE NIVEAUX PROFONDS: DLTS</b>	<b>58</b>
2.4.1. <u>Principe de la méthode DLTS</u>	58
2.4.2. <u>Méthode à détection synchrone</u>	59

## **CHAPITRE III: ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DE FILMS MINCES DE BN RÉALISÉS PAR PECVD RADIO-FRÉQUENCE**

### **INTRODUCTION**

#### **1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE**

<b>1.1. LE RÉACTEUR DE DÉPÔT</b>	<b>62</b>
<b>1.2. LE SYSTÈME DE POMPAGE</b>	<b>64</b>
<b>1.3. LES PRODUITS RÉACTIFS</b>	<b>65</b>

---

<b>2. <u>CONDUITE EXPÉRIMENTALE</u></b>	
<b>2.1. <u>TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS</u></b>	67
2.1.1. <u>Échantillons de Silicium</u>	67
2.1.2. <u>Échantillons de l'InP</u>	68
2.1.3. <u>Traitement <i>in-situ</i></u>	68
<b>2.2. <u>PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE</u></b>	68
2.2.1. <u>Étapes préliminaires</u>	68
2.2.2. <u>Le dépôt</u>	69
2.2.3. <u>Nettoyage du réacteur</u>	69
<b>3. <u>ÉTUDE DES FILMS MINCES DE BN RÉALISÉS PAR PECVD-RF</u></b>	
<b>3.1. <u>CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE DÉPÔT</u></b>	70
<b>3.2. <u>ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES</u></b>	71
3.2.1. <u>Spectres IR</u>	71
3.2.2. <u>Analyse XPS</u>	71
3.2.3. <u>Discussion</u>	75
<b>3.3. <u>PROPRIÉTÉS OPTIQUES</u></b>	76
3.3.1. <u>Épaisseur et indice</u>	76
3.3.2. <u>Bande interdite optique</u>	76
<b>3.4. <u>ÉTUDE ÉLECTRIQUE</u></b>	78
3.4.1. <u>Caractéristiques <math>I-V_g</math> et <math>C-V_g</math></u>	78
3.4.2. <u>Étude des caractéristiques <math>C-V_g</math></u>	80
3.4.2.1. <u>Phénomène d'hystérésis</u>	80
3.4.2.2. <u>Dispersion fréquentielle</u>	81
3.4.3. <u>Détermination de la densité d'états d'interface</u>	83
3.4.3.1. <u>Méthode DLTS</u>	83
3.4.3.2. <u>Méthode de Terman</u>	83
3.4.4. <u>Conclusion</u>	85
<b>4. <u>CONCLUSION</u></b>	

# CHAPITRE IV: ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DE FILMS MINCES DE BN RÉALISÉS PAR PECVD MICROONDE

## INTRODUCTION

### 1. DESCRIPTION DU MATÉRIEL

<b>1.1. L'ENCEINTE DE DÉPÔT</b>	88
1.1.1. <u>La source microonde</u>	88
1.1.2. <u>Le porte-substrats</u>	91
1.1.3. <u>Le sas d'introduction</u>	92
<b>1.2. LE BÂTI DE CONTRÔLE</b>	92
<b>1.3. LE SYSTÈME DE POMPAGE</b>	92
<b>1.4. LES LIGNES À GAZ</b>	92
1.4.1. <u>Les gaz</u>	93
1.4.2. <u>L'injection</u>	93

### 2. CONDUITE EXPÉRIMENTALE

<b>2.1. ÉTAPES PRÉLIMINAIRES</b>	93
2.1.1. <u>Le banc de dépôt</u>	93
2.1.2. <u>Préparation des échantillons</u>	94
2.1.2.1. <u>Traitement des échantillons</u>	94
2.1.2.2. <u>Mise en place</u>	94
<b>2.2. PROCÉDURE DE DÉPÔT</b>	94
<b>2.3. NETTOYAGE DU RÉACTEUR</b>	95

### 3. ÉTUDE DE FILMS MINCES DE BN DÉPOSÉS PAR PECVD MICROONDE

<b>3.1. ÉTUDES EXPOLORATOIRES</b>	96
3.1.1. <u>Paramètres de dépôt</u>	96
3.1.2. <u>Premiers résultats</u>	97
3.1.2.1. <u>Stabilité dans le temps</u>	97
3.1.2.2. <u>Spectres IR</u>	97
3.1.2.3. <u>Discussion</u>	99
3.1.2.4. <u>Conclusion</u>	99



3.1.3. Modifications de l'injection	100
3.1.3.1. Utilisation de l'injecteur n°2	100
3.1.3.2. Utilisation de l'injecteur n°3	102
<b>3.2. PROPRIÉTÉS DES FILMS DE BN</b>	<b>103</b>
3.2.1. Conditions expérimentales	103
3.2.2. Propriétés optiques	104
3.2.2.1. Analyse infra-rouge	104
3.2.2.2. Analyse UV-Visible	107
3.2.2.3. Étude comparative de la qualité des films	110
3.2.3. Analyse chimique	113
3.2.3.1. Analyse XPS	113
3.2.3.2. Structure cristalline	119
3.2.4. Propriétés électriques	120
3.2.4.1. Caractéristiques $C-V_g$	120
3.2.4.2. Caractéristiques $I-V_g$	124

#### **4. CONCLUSION**

<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>
-----------------------------------

126
-----

<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>
------------------------------------

<b><u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I</u></b>	<b>130</b>
<b><u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II</u></b>	<b>136</b>
<b><u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III</u></b>	<b>138</b>
<b><u>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV</u></b>	<b>139</b>

# **INTRODUCTION**

L'intérêt croissant porté ces dernières années sur la notion de "rapidité" et de miniaturisation en microélectronique et optoélectronique, a permis de mettre en évidence les limites de la technologie et des performances des composants à base de silicium.

Le récent développement des semiconducteurs composés III-V, a montré que ces matériaux possèdent des propriétés intrinsèques plus intéressantes que celles du silicium. Nous présentons à titre de comparaison quelques caractéristiques significatives de certains de ces composés III-V ( Tableau 1, Figure 1 ).

Leur mobilité électronique et leur vitesse pic ( Figure 1 ), plus élevées que dans le silicium, ouvrent un large champ d'applications dans des domaines tels que la microélectronique rapide, analogique et digitale, les télécommunications hyperfréquences. Par exemple, Armand *et al.*,<sup>1</sup> ont montré que l'InP est un matériau idéal pour l'amplification de puissance en hyperfréquence.

De plus, avec leurs structures de bande à transition directe, et donc la possibilité d'émission de lumière, ils s'associent au développement de systèmes et de composants optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes, les lasers, ou les photodétecteurs.

Les semiconducteurs III-V de la filière InP, sont également compatibles avec les fenêtres optiques où les pertes de propagation de lumière dans les fibres optiques sont minimales.

	Bande Interdite à 300 K (eV)	Type de Bande	Mobilité (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )		Structure cristalline	Paramètre cristallin (Å)	Conductivité thermique W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
			électrons	trous			
Si	1,12	Indirecte	1430	450	Diamant	5,43	1,5
InP	1,35	Directe	4600	150	Blende	5,87	0,68
GaAs	1,42	Directe	8500	400	Blende	5,65	0,46
InAs	0,36	Directe	33000	460	Blende	6,06	0,273
InSb	0,17	Directe	80000	1250	Blende	6,48	0,166

**Tableau 1** - Propriétés du silicium et de quelques composés III-V.2-4

Le GaAs est le semiconducteur III-V qui a permis le développement des transistors à effet de champ (TEC) pour des applications électroniques en hyperfréquence ainsi que dans le domaine des circuits logiques rapides.

Mais, malgré une mobilité électronique plus faible que celle de GaAs (Tableau 1), l'InP apparaît comme un matériau favorable à la réalisation de TEC à grille isolée (TECMIS ou MISFET) en raison de sa vitesse de pic nettement supérieure (Figure 1), d'un champ de claquage plus grand et d'une meilleure conductivité thermique (Tableau 1).

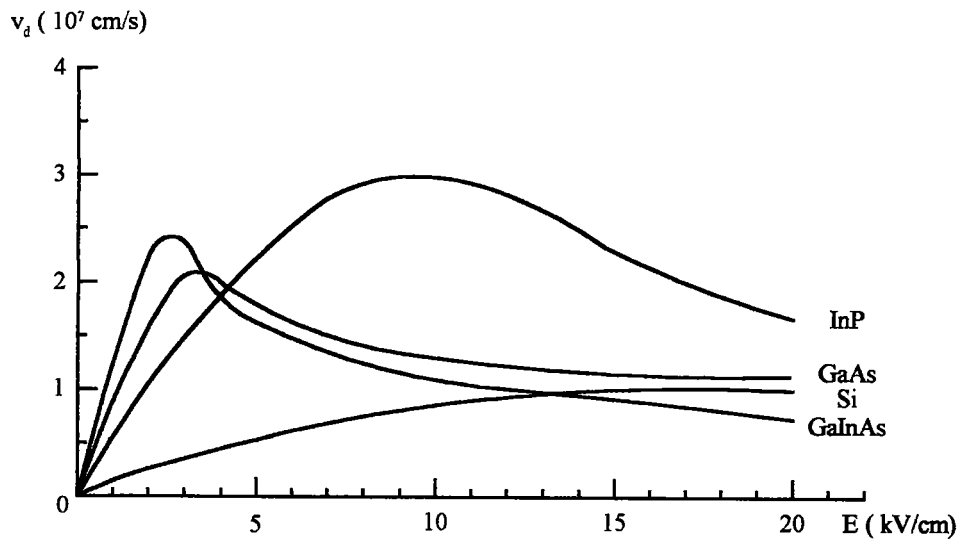


Figure 1 - Vitesse électronique dans l'InP, GaAs, GaInAs et Si.

De plus, différentes études ont montré l'impossibilité d'obtenir sur GaAs, des structures MISFET à canal de conduction de type n. Ce phénomène est lié à la forte densité d'états d'interface qui règne à proximité de la bande de conduction, et qui tend à bloquer le niveau de Fermi. Typiquement l'allure générale de la distribution des états d'interface présente un profil en U, avec un minimum de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  situé à 0,8 eV en dessous du bord de la bande de conduction. Au contraire pour l'InP, on trouve en général "naturellement" une densité d'états d'interface 10 fois moins importante que pour GaAs, de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  à 0,4 eV de la bande de conduction (Figure 2). Ceci rend donc possible la réalisation de transistors MISFET à canal de conduction de type n, sur des substrats d'InP dopés p.<sup>5,6</sup>

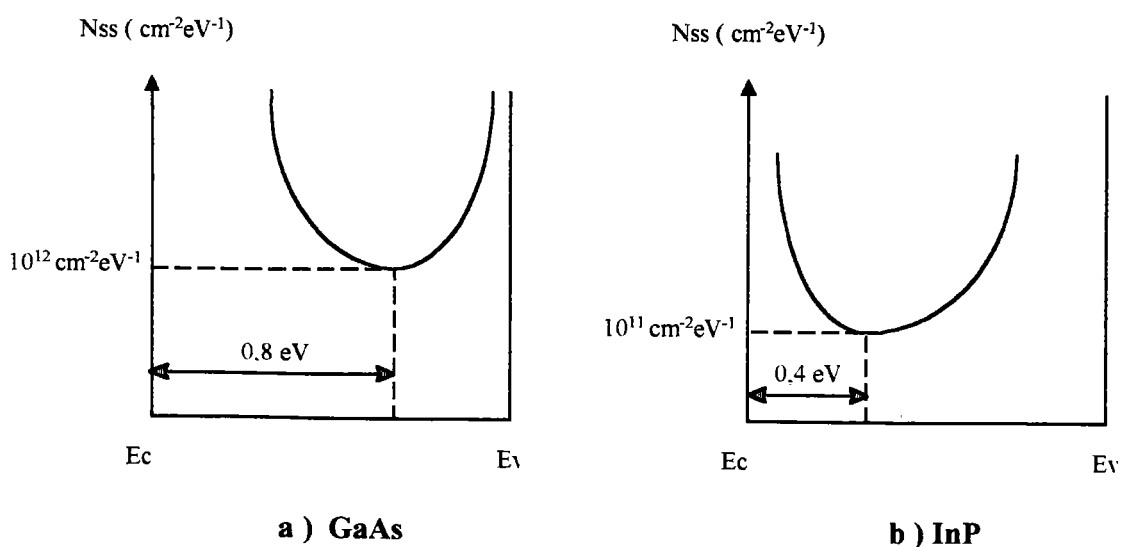


Figure 2 - Allures générales de la distribution de la densité d'états d'interface dans le cas de GaAs et d'InP.<sup>7</sup>

Cependant la fabrication d'un transistor à effet de champ sur InP, impose un certain nombre de contraintes tant au niveau du choix de l'isolant de grille, qu'au niveau du processus technologique mis en oeuvre pour déposer cet isolant. Afin de mieux cerner ces problèmes, nous présentons dans le premier chapitre de ce manuscrit les différents points qui nous ont amenés à étudier le nitrure de bore comme isolant de grille et à nous tourner vers les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma (PECVD). Le second chapitre présente les techniques d'analyses physico-chimiques et électriques employées pour caractériser nos échantillons. Les chapitres III et IV concernent l'étude des films minces de BN réalisés respectivement par dépôt PECVD radio-fréquence et microonde.

**CHAPITRE I :**  
***SITUATION GÉNÉRALE***

Afin de mieux cerner les problèmes qui se posent à la réalisation d'un transistor MISFET sur InP, nous débutons ce premier chapitre par une présentation succincte du principe de fonctionnement de ce transistor ainsi que ses limitations technologiques.

## **1. LE TRANSISTOR MISFET**

### **1.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT**

Le fonctionnement du transistor à effet de champ est issu de la superposition de trois matériaux, une grille Métallique, une couche Isolante et un matériau Semiconducteur. Son principe est basé sur la création dans le semiconducteur, près de l'interface Isolant/Semiconducteur (IS), d'un canal de porteurs dont l'épaisseur est contrôlée par la variation de potentiel appliquée sur la grille métallique. Les charges libres induites dans le canal sont transportées de la source vers le drain par l'application d'une différence de potentiel (Figure I-1 ).

Deux principaux phénomènes peuvent entraver le fonctionnement du transistor et diminuer ses performances. Il s'agit d'une part des pertes électroniques à travers la grille dues à un isolant de mauvaise qualité ( faible résistivité ), et d'autre part de la capture des porteurs de charge par des pièges localisés à proximité de l'interface IS ( Figure I-1 ). Ces phénomènes auront pour conséquence de réduire le nombre de porteurs dans le canal de conduction et donc de diminuer l'intensité du courant de drain ainsi que la mobilité des charges.<sup>1-3</sup>

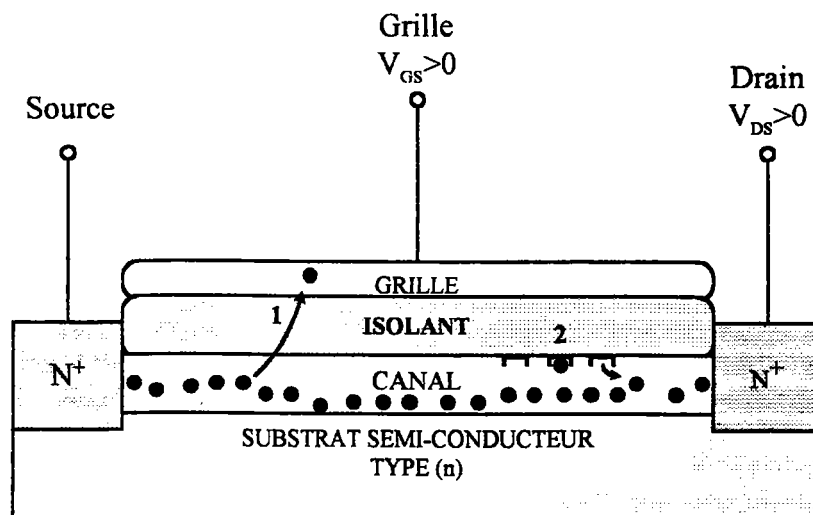
La réalisation technologique d'un tel composant nécessitera, par conséquent, la croissance d'un isolant de grille hautement résistif, avec au niveau de l'interface isolant/semiconducteur, un minimum de pièges et de défauts électroniques.

### **1.2. LES DÉFAUTS**

#### **1.2.1. Dans l'isolant**

Les défauts de volume dans l'isolant se manifestent en général sous forme de charges mobiles et/ou de charges fixes. Ils peuvent être introduits lors de la croissance de l'isolant ou provenir d'une diffusion d'atomes issus de la grille métallique ou du substrat semiconducteur.

Les charges fixes ont la particularité de ne pas échanger de porteurs avec les bandes de conduction et de valence du semiconducteur. Ce sont les charges mobiles qui perturbent de façon importante le fonctionnement des dispositifs en modifiant les propriétés électriques des structures.



**Figure I-1** - Représentation schématique d'un MISFET.  
 1 : Perte de charges à travers la grille  
 2 : Piégeage des porteurs par les états d'interface

### 1.2.2. L'interface

La transition entre deux milieux de nature différente ne se fait pas de façon abrupte. Il existe une zone de discontinuité dont les propriétés dépendent des matériaux en contact, mais qui possède également des caractéristiques qui lui sont propres.

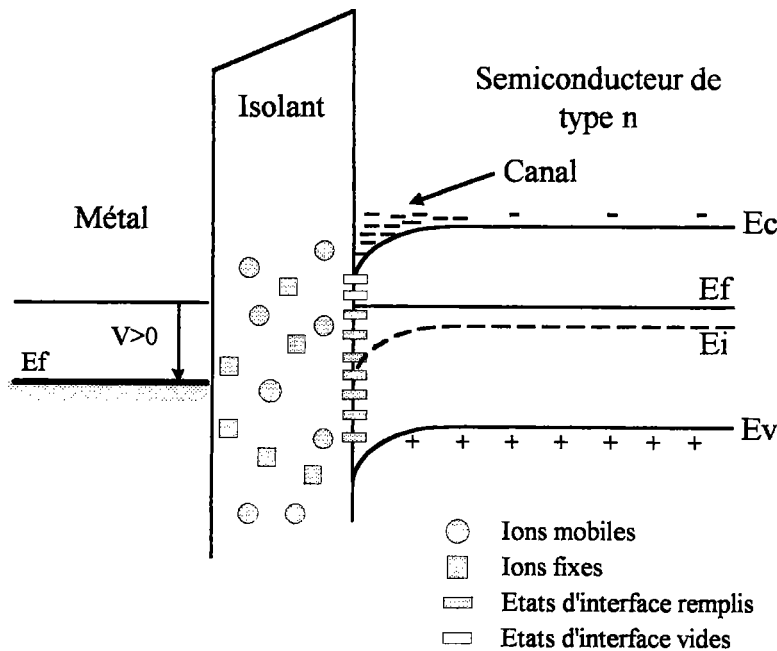
On y trouve en général de nombreux défauts dus à des contaminations par impuretés, des liaisons pendantes ou déformées, des désordres liés à la rupture de périodicité du réseau. La présence de ces défauts d'interface peut avoir des effets très importants et généralement néfastes, sur le fonctionnement des dispositifs.

## 1.3. PHÉNOMÈNES INDUITS PAR LES DÉFAUTS D'INTERFACE

### 1.3.1. Blocage du niveau de Fermi

La présence de défauts à l'interface isolant/semiconducteur se traduit par l'apparition de nouveaux états électroniques, dont l'énergie pourra être située dans la bande interdite du semiconducteur. Lors de la polarisation de la structure, ces états seront susceptibles d'être balayés par le niveau de Fermi et pourront ainsi modifier leur charge ( Figure I-2 ). Ils vont donc contrôler en partie la position du niveau de Fermi à l'interface, et de façon d'autant plus influente que leur densité sera élevée.<sup>4</sup> C'est ce que l'on appelle le blocage du niveau de Fermi.





**Figure I-2** - Schéma de bande d'une structure MIS sur substrat semiconducteur de type n polarisée positivement.

On évalue le taux de blocage du niveau de Fermi à partir de la quantité  $dQ_{SS}/dE_{fS}$ , où  $dQ_{SS}$  est la quantité de charges par  $cm^2$  qu'il faut transférer sur les états d'interface, pour réaliser un déplacement  $dE_{fS}$  du niveau de Fermi  $E_{fS}$  à la surface du semiconducteur. Cette quantité  $dQ_{SS}/dE_{fS}$  représente la capacité  $qN_{SS}$  de ces états perturbateurs, où  $q$  est la charge de l'électron en valeur absolue et  $N_{SS}$  la densité des états d'interface en  $E_{fS}$ , par  $cm^2$  et par eV. Le blocage de  $E_{fS}$  devient effectif lorsque  $qN_{SS}$  excède la capacité du semiconducteur  $C_{SC}$ , ce qui correspond par exemple, à une densité  $N_{SS}$  supérieure à  $10^{12} cm^{-2}.eV^{-1}$  pour un matériau de dopage  $10^{16} cm^{-3}$ . Il sera impossible dans ce cas d'obtenir une couche d'accumulation ou d'inversion à l'interface IS, et donc la formation du canal de conduction du transistor MISFET.

### **1.3.2. Piégeage, dépiégeage et recombinaison**

D'une manière générale, le fonctionnement des dispositifs électroniques est fondé sur la rupture de leur équilibre thermodynamique par illumination ou polarisation. Ceci a pour effet de modifier la concentration des porteurs libres près de l'interface IS.

Mais en raison des défauts localisés à l'interface, des charges initialement libres vont être piégées par ces états perturbateurs. Elles ne seront donc plus disponibles pour le fonctionnement du dispositif, temporairement ou définitivement, selon qu'il s'agisse de centres de capture et d'émission ou de centres de recombinaison. L'intensité de ces

phénomènes est non seulement fonction de la densité des états d'interface, mais dépend également de leur cinétique de capture et d'émission de porteurs avec les bandes permises du semiconducteur.

### **1.3.3. Diffusion de porteurs**

Les imperfections de surface et d'interface induisent localement une variation du champ électrique. Ces fluctuations de potentiel seront susceptibles de perturber le déplacement des charges électriques dans le canal de conduction du transistor MISFET. On observera par conséquent une mobilité de porteurs libres plus faible à proximité de l'interface que dans le volume du semiconducteur. Il est fréquent d'observer pour des transistors MISFET sur InP, des mobilités électroniques qui n'excèdent pas les  $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>2,5</sup>

## **1.4. CONCLUSION**

Il ressort de cette étude que les deux points importants pour le bon fonctionnement du transistor à effet de champ sont:

- la qualité de l'isolant.
- les propriétés électriques de l'interface.

La couche diélectrique doit en effet posséder d'excellentes propriétés isolantes pour éviter la fuite des porteurs de charge à travers la grille. Les qualités de l'isolant dépendent principalement des conditions de dépôt, du dispositif expérimental et du processus chimique de réaction (choix des paramètres de dépôt et des matériaux précurseurs, présence d'impuretés dans l'enceinte, ...).

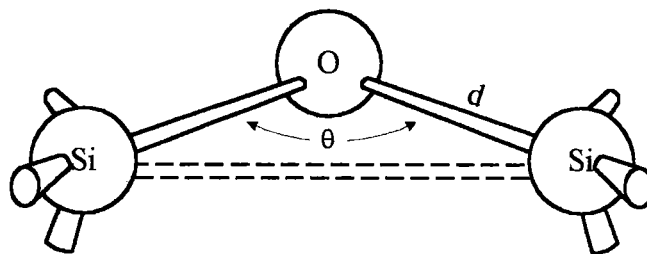
En ce qui concerne l'interface, il est primordial de stabiliser ses propriétés électriques afin de prévenir des phénomènes de dérive du courant drain, consécutifs à un processus de piégeage lent des porteurs du canal. La qualité de l'interface est essentiellement conditionnée par l'état de surface du semiconducteur ( présence d'oxyde, de défauts, de lacunes,...), mais dépend également des premières minutes du dépôt.

## 2. LA PASSIVATION DE L'InP- ÉTAT DE L'ART

### INTRODUCTION

Le transistor MISFET sur InP trouve son origine dans la technologie MOSFET sur silicium, en raison des propriétés excellentes fournies par la structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .<sup>6</sup> En matière de passivation, cette structure est considérée comme étant une référence technologique. Ces propriétés tiennent d'une part des qualités intrinsèques remarquables de la silice, mais aussi et principalement de son processus de croissance.

D'un point de vue structural, la silice présente de nombreuses variétés allotropiques dont l'arrangement de base est le tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . La particularité de la structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est que la formation de la couche  $\text{SiO}_2$  se fait par diffusion thermique des atomes d'oxygène dans le silicium, par le biais de sites interstitiels. L'oxygène forme des liaisons pontantes entre les atomes de silicium, avec rupture des liaisons Si-Si ( Figure I-3 ).



**Figure I-3** - Modèle de configuration interstitielle de l'oxygène dans le silicium: liaison pontante.  $\theta$  est compris entre  $120$  et  $180^\circ$  et  $d$  varie de  $1.52$  à  $1.69 \text{ \AA}$ .

Ce processus de croissance limite considérablement l'introduction d'impuretés dans le film. De plus, la formation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  se fait sans distorsion du réseau cristallin silicium qui garde sa configuration tétraédrique  $\text{SiSi}_4$ . Les propriétés de la couche diélectrique et de l'interface obtenues pour le couple  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sont typiquement un champ de claquage et une résistivité supérieurs à  $10^7 \text{ V.cm}^{-1}$  et  $10^{16} \text{ \Omega.cm}$  respectivement, et une densité d'états d'interface inférieure à  $10^{10} \text{ cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$ .<sup>6,7</sup>

Le problème majeur rencontré avec InP, est que ce matériau possède une surface très fragile qui tend à se dégrader rapidement lors de traitements chimiques ou physiques trop violents ( décapages chimiques, bombardements ioniques, ...) ou sous haute température ( $> 350^\circ\text{C}$ ). La réalisation d'une couche diélectrique sur InP doit se faire en préservant la qualité de sa surface, afin de réduire au mieux la densité des états d'interface, élément primordial pour le bon fonctionnement des dispositifs MISFET.

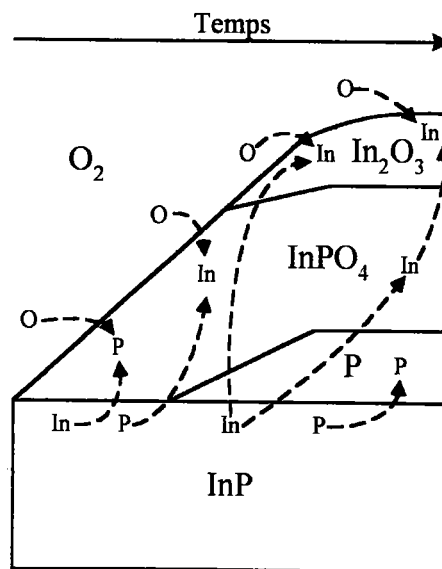
## 2.1. LES OXYDATIONS DE L'InP

### 2.1.1. Oxydation thermique

Compte tenu des performances technologiques du couple  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , il apparut évident de réaliser dans un premier temps, une oxydation du substrat InP, et d'étudier les caractéristiques des structures MIS obtenues. Mais de nombreux travaux effectués dans ce sens ont montré que les mécanismes d'oxydation de l'InP étaient beaucoup plus complexes que pour Si.

En effet, Wager et Wilmsen<sup>8</sup> ont montré que la couche formée par oxydation thermique de l'InP était constituée en volume de 70-75 % d' $\text{In}_2\text{O}_3$  et de 25 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , avec pour les films très épais, un excès de phosphore à l'interface Oxyde/InP.

Ils ont pu mettre en évidence par la suite, les différentes étapes de croissance de la couche d'oxyde de l'InP.<sup>9</sup> La première étape est constituée par la formation d'une couche d' $\text{InPO}_4$  d'environ 30 Å. Cette couche crée alors une barrière de diffusion aux atomes de phosphore issus du substrat d'InP qui favorise la formation d'un composé riche en indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), le phosphore s'accumulant à l'interface  $\text{InPO}_4/\text{InP}$ . L'oxyde résultant est finalement constitué d'une couche inhomogène d' $\text{In}_2\text{O}_3$ , d' $\text{InPO}_4$  et de P. Ces différentes étapes sont illustrées sur la figure I-4.



**Figure I-4** - Evolution de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation.

Des travaux effectués par Schwartz<sup>10</sup> ont montré que parmi les différents oxydes d'InP existant ( $\text{InPO}_4$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ), c'est  $\text{InPO}_4$  qui s'avère être le plus

stable. Geib *et al*<sup>2</sup> ont avancé l'hypothèse que c'est la couche  $\text{In}_2\text{O}_3$  qui pourrait être responsable des instabilités électriques de l'oxyde, en créant des sites de piégeage pour les porteurs libres du semiconducteur.

Toutefois, l'utilisation de températures élevées ( $> 600^\circ\text{C}$ ) favorise la formation d'un oxyde homogène, mais au détriment du substrat dont la qualité de la surface tend à se dégrader.<sup>11</sup>

### **2.1.2. Oxydation anodique**

L'oxydation anodique, et l'oxydation par plasma dont nous ferons état dans le paragraphe 2.1.3, permettent de réduire considérablement les températures de dépôt, limitant ainsi la formation de défauts au sein de l'interface oxyde/semiconducteur.

Les premières couches d'oxyde anodique réalisées sur InP par Lile *et al*<sup>12</sup> ont été obtenues à partir d'une solution d'alcool et sodium salicylate. L'analyse de la couche par spectroscopie Auger indique, comme pour les oxydes thermiques, la présence d'une couche externe d' $\text{In}_2\text{O}_3$ , avec une concentration de phosphore à l'interface oxyde/InP.

Le principal inconvénient de ces oxydes est la sensibilité des couches face à l'humidité. Une exposition de plusieurs heures à l'air modifie considérablement la valeur de la permittivité diélectrique de l'oxyde. De plus, une dispersion fréquentielle importante de cette permittivité diélectrique est observée (11 à 100 Hz et 4,4 à 1 MHz).

L'analyse électrique des structures MIS montre que la résistivité des couches dépasse  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  à 80 K, par contre, à température ambiante, cette valeur n'excède pas  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ . Le champ de claquage est de l'ordre de  $10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  et la densité d'états d'interface  $N_{\text{SS}}$  inférieure à  $3,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ . Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Pande et Roberts<sup>13</sup> avec une solution de pentaborate d'ammonium diluée dans du glycol éthylène de pH 6.

Yamamoto *et al*<sup>14</sup> ont mis en évidence le rôle primordial du pH de l'électrolyte sur la composition de l'oxyde. Pour un pH 2 le film est plutôt riche en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , alors que pour un pH 12 c'est un oxyde riche en  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Les études ont montré qu'un recuit de la structure permet une déshydratation importante de l'oxyde qui se traduit par une diminution de l'épaisseur du film, et surtout par une amélioration des caractéristiques capacité-tension des structures MIS (diminution de la largeur d'hystérésis et de la dispersion fréquentielle en accumulation). Les meilleures courbes C-V ont été obtenues avec des oxydes réalisés dans des solutions de pH 5 à 7 et ayant subi un recuit à  $200^\circ\text{C}$ . La densité d'états d'interface obtenue est de  $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  au milieu de la bande interdite et de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  à 0,1 eV en dessous de la bande de conduction.

Hollinger *et al*<sup>15</sup> ont constaté que sous des conditions spécifiques de traitements chimiques ou électrochimiques, il était possible de faire croître des oxydes riches en phosphore, identifiés comme étant des phosphates condensés  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ . Ce matériau qui possède une bande interdite supérieure à 5,5 eV, constitue un meilleur isolant qu' $\text{InPO}_4$ , dont la bande interdite n'est que de 4,5 eV. De plus, la flexibilité de ses liaisons P-O-P limite l'apparition de défauts structuraux au niveau de l'interface. L'étude électrique a montré que l'on pouvait obtenir, après suppression de la couche d'oxyde riche en indium, des structures MIS de très bonne qualité, avec une densité minimale d'états d'interface de l'ordre de  $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ .

### **2.1.3 Oxydation plasma**

Les premières oxydations de InP assistées par plasma ont été réalisées par Kanazawa *et al*<sup>16</sup> à l'aide d'un plasma d'oxygène couplé capacitivement à deux électrodes RF (13,56 MHz), avec une puissance électrique de 80 W.

Le profil de la couche déposée, établi par spectroscopie Auger, indique que l'oxyde est pauvre en phosphore, ce dernier étant accumulé à l'interface oxyde/InP. L'analyse électrique a permis d'évaluer la résistivité de l'oxyde à seulement  $6 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , et la densité d'états d'interface à  $1-3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  à 0,6 eV du bord de la bande de conduction.

Au vu des résultats, il semble que ce sont les mêmes phénomènes de croissance que ceux étudiés précédemment,<sup>8,9,11</sup> qui régissent le processus d'oxydation assisté par plasma.

Face aux problèmes liés à l'oxydation de l'InP et à l'inhomogénéité de la couche, certains auteurs ont néanmoins tenté de tirer parti des propriétés intéressantes fournies par certains oxydes d'InP (grande résistivité, stabilité, bonne compatibilité avec le substrat d'InP), en réalisant des structures bicouches par la croissance contrôlée d'un oxyde natif stable de quelques angströms d'épaisseur, suivie par le dépôt d'un film diélectrique classique tel que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,... Différents travaux<sup>15,17</sup> ont montré que cette méthode permet d'améliorer les qualités électriques de l'interface et tend à réduire les instabilités induites par un isolant de qualité médiocre.

Par oxydation anodique assistée par plasma, Fuyuki *et al*<sup>18</sup> ont réalisé des structures bicouches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /oxyde/InP. Ils ont obtenu pour certains films une résistivité équivalente à  $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , une densité d'états d'interface de  $2,5-5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  et un champ de claquage de  $1,5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Pour des structures semblables Bouchikhi *et al*<sup>19</sup> ont obtenu des résultats comparables à ceux de Kanazawa<sup>16</sup> (résistivité:  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , densité d'états d'interface: de

l'ordre de  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ). Des mesures effectuées par XPS ont montré la présence d'un oxyde riche en indium qui expliquerait la faible résistivité des couches réalisées.

Plus récemment, Matsuda *et al*<sup>20</sup> ont oxydé leur substrat à l'aide d'un plasma ECR (résonance cyclotronique électronique) et d'une source UV. Les caractéristiques capacité-tension mesurées sont de très bonne qualité avec une faible hystérésis. La densité d'états d'interface a été évaluée à  $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ .

Dans cette même optique Hu *et al*<sup>21,22</sup> ont élaboré par oxydation plasma des structures  $\text{SiO}_2/\text{oxyde}/\text{InP}$ . La particularité de leur dispositif expérimental est qu'il est équipé d'un volet qui permet de protéger les échantillons d'une exposition directe au plasma. Les échantillons réalisés à l'abri du volet ne présentent pas d'excès de phosphore à l'interface oxyde/InP. Les mesures électriques montrent qu'un recuit rapide d'une minute à  $500^\circ\text{C}$  réduit notablement la largeur d'hystérésis des courbes capacité-tension.

#### **2.1.4. Conclusion**

La formation contrôlée d'une couche d'oxyde sur InP possédant des propriétés passivantes excellentes s'avère être très délicate. En effet, l'InP est un alliage constitué de deux éléments, l'indium et le phosphore, qui possèdent, en raison de leur nature différente, des propriétés de diffusion, de dissolution, des propriétés thermodynamiques différentes. C'est pourquoi lors du processus d'oxydation il se forme une couche inhomogène constituée, comme nous l'avons vu, de plusieurs oxydes. D'après les travaux que nous venons de présenter, la faiblesse de la couche d'oxyde est à imputer essentiellement à la présence d'un oxyde riche en indium,  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Une autre voie de recherche s'est donc développée pour la passivation de l'InP, orientée vers la croissance de films diélectriques possédant des propriétés intrinsèques remarquables. Nous avons choisi ici de présenter ces matériaux en les regroupant sous deux catégories :

- les isolants dits classiques, tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ..., qui ont largement montré leur efficacité dans les dispositifs électroniques.
- les isolants à éléments communs, contenant soit du phosphore soit de l'indium ( $\text{P}_x\text{N}_y$ ,  $\text{P}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ,  $\text{InP}_x\text{N}_y$  ...)

## 2.2. LES ISOLANTS CLASSIQUES

### 2.2.1. $\text{SiO}_2$

Le couple  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ayant donné d'excellents résultats sur silicium, il était intéressant d'étudier les caractéristiques et les propriétés de la structure  $\text{SiO}_2/\text{InP}$ .

Les différents travaux effectués par Messick *et al*<sup>23,24</sup> ont montré qu'il était possible d'obtenir sur InP une couche  $\text{SiO}_2$  de très bonne qualité. L'analyse électrique de ces structures MIS a permis d'estimer le champ de claquage entre  $5 \times 10^6$  et  $1 \times 10^7$   $\text{V.cm}^{-1}$ . La résistivité et la densité d'états d'interface ont été évaluées respectivement à  $10^{15}$   $\Omega.\text{cm}$  et  $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$ .

Cependant, des mesures électriques effectuées sur des transistors MISFET  $\text{SiO}_2/\text{InP}$ , montrent qu'il se produit sous polarisation constante, des instabilités qui se traduisent par une décroissance du courant de drain en fonction du temps.<sup>1</sup> De même, les mobilités électroniques effectives mesurées dans le canal de conduction sont relativement faibles, de l'ordre de  $1000\text{-}2000$   $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,<sup>2</sup> alors que théoriquement on pourrait obtenir avec InP, des valeurs supérieures à  $4000$   $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (cf. Introduction générale: Tableau 1 ).

Plusieurs hypothèses sont invoquées pour expliquer ces instabilités et la faible mobilité des porteurs dans le canal de conduction. Certains auteurs attribuent ces phénomènes à la présence d'un oxyde natif à l'interface isolant/semiconducteur. En effet, Wager *et al*<sup>9,25</sup> ont montré dans leurs travaux que la suppression de cet oxyde par un traitement chimique (KOH/méthanol), permet de réduire considérablement la densité d'états d'interface et améliore les caractéristiques électriques des structures.

D'autres travaux associent ces phénomènes de dérive à une dégradation de la surface de l'InP lors des premières étapes de croissance. Le développement récent des techniques de croissance dites "douces", telles que les techniques de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) basse température, ont donné des résultats encourageants. Ainsi, Firon *et al*<sup>26</sup> ont réalisé par plasma ECR et DECR (ECR répartie) des structures MIS  $\text{SiO}_2/\text{InP}$  possédant des qualités électriques remarquables ( $\rho=1\text{-}2 \times 10^{16}$   $\Omega.\text{cm}$ ,  $E=5\text{-}6,5 \times 10^6$   $\text{V.cm}^{-1}$ , densité d'états d'interface au milieu du gap  $D_{it}=2,5 \times 10^{10}$   $\text{cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$ ).

Besland *et al*<sup>27</sup> ont par cette même méthode, obtenu des résultats intéressants (minimum d'états d'interface de  $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$  ). Leur travail a permis en outre d'optimiser les propriétés électriques de l'interface isolant/InP par un contrôle rigoureux de la chimie interfaciale lors des premières étapes de croissance.

Parallèlement, il est courant de trouver dans la littérature des procédés PECVD par *plasma indirect*, dans lesquels les échantillons sont soit éloignés de la zone intense du plasma soit protégés par un cache. Cette configuration de dépôt permet de limiter en partie



les dégradations de la surface de l'InP et donc d'améliorer les qualités de la couche interfaciale isolant/InP.<sup>21,22,28-30</sup>

Des travaux ont également démontré l'influence bénéfique de l'utilisation, pendant les premières phases de croissance, d'une surpression en phosphore visant à combler les vacances éventuelles à la surface de l'InP. Kulish *et al*<sup>28</sup> ont obtenu par cette technique des densités d'états d'interface comprises entre  $1-4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ .

Dans cette même optique, Iyer *et al*<sup>31,32</sup> ont étudié l'influence d'un prétraitement chimique des échantillons dans des solutions soufrées. Les transistors MISFET  $\text{SiO}_2/\text{InP}$ , réalisés avec de l'InP traité par sulfuration à base de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , affichent une transconductance du canal de conduction cinq fois plus élevée que ceux réalisés avec de l'InP non traité ( respectivement  $12 \text{ mS} \cdot \text{mm}^{-1}$  et  $2,3 \text{ mS} \cdot \text{mm}^{-1}$  pour une grille de  $40 \mu\text{m}$  ). De plus, pour les structures sulfurées, on observe une dérive du courant de drain inférieure à 5 % sur une période test de 12 heures.

### 2.2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4$

Le nitrure de silicium possède tout comme  $\text{SiO}_2$ , des propriétés isolantes remarquables. Différents travaux de passivation de l'InP ont ainsi été réalisés avec ce matériau.

Par un procédé PECVD, Woodward *et al*<sup>33</sup> ont obtenu des films  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hautement résistifs, la résistivité pouvant atteindre  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ , avec un champ de claquage de  $3-5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cependant, une étude électrique réalisée sur des structures  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a démontré que la transconductance du canal de conduction était plus faible avec la couche  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( respectivement  $500 \mu\text{S} \cdot \text{mm}^{-1}$  pour  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $5 \text{ mS} \cdot \text{mm}^{-1}$  pour  $\text{SiO}_2$  ). Cette différence, en faveur de  $\text{SiO}_2$ , peut être attribuée à la technique de dépôt elle-même. En effet le milieu oxydant utilisé lors de la croissance du film  $\text{SiO}_2$  limite la volatilisation des atomes de phosphore lors des premières étapes du dépôt. En revanche pour le dépôt de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , l'hydrogène ionisé issu du plasma  $\text{NH}_3 + \text{SiH}_4$ , tend à dégrader la surface de l'InP par réduction de celle-ci en In et  $\text{PH}_3$ .<sup>34</sup>

Pour parer au déficit en P, Commère *et al*<sup>35</sup> ont utilisé lors des dépôts, des surpressions en  $\text{AsH}_3$  ou  $\text{PH}_3$ , As étant un élément de la colonne V du tableau périodique. L'étude réalisée montre que les meilleures densités d'états d'interface ( $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ) ont été obtenues avec  $\text{AsH}_3$ , qui possède un taux de décomposition plus élevé que  $\text{PH}_3$ . Néanmoins, les propriétés électriques des films semblent être indépendantes du type de traitement, la résistivité et le champ de claquage ayant été respectivement évalués à  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $3 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Landheer *et al*<sup>36</sup> ont étudié l'effet d'un prétraitement chimique de la surface de l'InP par une solution soufrée. Ce traitement a permis une amélioration des caractéristiques électriques des structures, se traduisant par une bonne modulation de la capacité en fonction de la tension. La densité minimum d'états d'interface reste malgré tout supérieure à  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ .

Les films réalisés par Sitbon *et al*<sup>37</sup> à l'aide d'une technique CVD assistée par plasma DECR, présentent une résistivité de  $2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ , un champ de claquage de  $2,3 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  et une densité d'état d'interface de  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ . Le point remarquable est que ces films ont été réalisés sans chauffage intentionnel du substrat.

### 2.2.3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les potentialités offertes par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la passivation de InP (résistivité:  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ , champ de claquage:  $5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), ont donné lieu à des études comparables à celles effectuées précédemment, à savoir suppression de l'oxyde natif indésirable<sup>38,39</sup> ou encore utilisation de surpression en éléments de la colonne V du tableau périodique.<sup>40</sup> Les améliorations obtenues sur les structures sont évidentes, et se manifestent d'une part, par un déblocage du niveau de Fermi à l'interface isolant/semiconducteur et d'autre part, par une meilleure stabilité des structures au court du temps.

Matsuda *et al*<sup>20</sup> ont évalué sur leurs structures Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InP la densité d'états d'interface à  $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ , en procédant préalablement à une oxydation contrôlée par rayonnement Ultra-Violet. Cet oxyde-UV semble stabiliser de façon conséquente l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InP.

## 2.3. LES ISOLANTS Á ÉLÉMENTS COMMUNS

Les isolants à éléments communs, en particulier les éléments phosphorés, présentent un très grand intérêt dans la mesure où ils nécessitent l'utilisation d'une atmosphère riche en phosphore, qui permet de prévenir et de compenser les vacances éventuelles de P à la surface de l'InP. En outre, ces matériaux présentent des propriétés isolantes remarquables et possèdent une bonne compatibilité cristallographique avec l'InP.

### 2.3.1. Le phosphore amorphe

Le phosphore amorphe est un matériau qui possède une forte résistivité électrique et dont la longueur et l'angle des liaisons P-P lui permettent de bien s'accommoder au substrat InP.

Schachter *et al*<sup>41</sup> ont obtenu avec ce matériau des couches résistives de  $10^{12}$   $\Omega$ .cm, un champ de claquage de  $5 \times 10^5$ - $10^6$  V.cm<sup>-1</sup> et une densité d'états d'interface de  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup>.eV<sup>-1</sup>.

Néanmoins, une étude électrique réalisée sur un transistor à effet de champ, phosphore amorphe/InP, montre une décroissance du courant de drain en fonction du temps,<sup>3</sup> ainsi qu'une mobilité effective dans le canal de conduction de  $1800$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ces faibles performances: présence d'impuretés résiduelles ou de défauts dans l'isolant de grille; vacances en phosphore à l'interface isolant/InP.

### 2.3.2. P<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

Hirota *et al*<sup>42,43</sup> ont déposé thermiquement du nitrure de phosphore par dépôt chimique en phase vapeur. Bien que la température de croissance ait été relativement élevée ( $\approx 500$  °C), les caractéristiques des films obtenus sont encourageantes. La résistivité a été estimée à  $3 \times 10^{15}$   $\Omega$ .cm, la densité d'états d'interface à  $2 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>.eV<sup>-1</sup> et la mobilité électronique effective est comprise entre  $1000$ - $1640$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. En revanche, pour des températures de traitement inférieures à  $500$  °C, les films ne sont plus stoechiométriques et deviennent très sensibles à l'humidité.

Avec ce matériau Jeong *et al*<sup>44</sup> ont obtenu, après un décapage de la surface InP dans un mélange gazeux PCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>, une densité minimum d'états à l'interface de  $2 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>.eV<sup>-1</sup>. La résistivité et le champ de claquage ont été évalués respectivement à  $10^{14}$   $\Omega$ .cm et  $10^7$  V.cm<sup>-1</sup>. De plus les caractéristiques C-V présentent, sous certaines conditions de dépôt, une largeur d'hystérésis minimale de  $0.17$  V ainsi qu'une faible dispersion fréquentielle en accumulation ( dispersion évaluée à  $3.3\%$  entre  $10$  KHz et  $1$  MHz ).

Récemment, ces mêmes auteurs<sup>5</sup> ont amélioré les performances d'un transistor MISFET en sulfurant préalablement la surface de l'InP dans une solution (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>.H<sub>2</sub>O de rapport 1:1 à  $40$  °C. La densité d'états d'interface a ainsi été réduite à  $2,6 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>.eV<sup>-1</sup>. La mobilité électronique effective obtenue est de  $2300$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Les transistors présentent une très bonne stabilité au cours du temps, avec une dérive du courant de drain de seulement  $2,9\%$  après une durée de  $10^4$  s.

Iwase *et al*<sup>45</sup> ont étudié les effets que pouvait avoir la température de dépôt sur les qualités d'un transistor à effet de champ. La dérive du courant de drain est minimale pour les films déposés entre 400-500°C (inférieure à 2% pour un temps de 10<sup>3</sup> s). Cependant, la mobilité électronique effective semble décroître en fonction de la température de dépôt.

Astato *et al*<sup>29</sup> ont montré qu'il était possible de réaliser des films polymères de structure voisine de celle de P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> par dépôt PECVD. Les couches P<sub>x</sub>N<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> obtenues sont stables et présentent de bonnes propriétés isolantes, puisque leur résistivité et leur champ de claquage sont supérieurs à 10<sup>13</sup> Ω.cm et 5×10<sup>7</sup> V.cm<sup>-1</sup> respectivement. La densité minimale d'états d'interface a été évaluée à 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>.eV<sup>-1</sup>.

### 2.3.3. PxOyNz

Quan *et al*<sup>46</sup> ont obtenu des résultats encourageants avec des structures MIS P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>/InP, la densité d'états d'interface étant de l'ordre de 5×10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>.eV<sup>-1</sup>. La particularité de ce travail, est que la couche mince d'oxynitride de phosphore a été préparée à partir du produit massif PON. Cette méthode a permis d'utiliser des températures de traitement plus faibles, d'environ 290°C. Mais bien que la densité d'états d'interface soit du même ordre de grandeur que celle rencontrée en général pour InP, la résistivité n'est que de 10<sup>9</sup> Ω.cm, valeur faible par rapport à celle du PON massif (> 10<sup>14</sup> Ω.cm). Ce phénomène est attribué à la présence dans le film d'impuretés issues du PON massif.

Des travaux plus récents, effectués par ce même groupe de recherche,<sup>47</sup> ont montré que la stœchiométrie des couches dépend de la température de dépôt. Les films déposés en dessous de 350°C sont du type PO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, alors que ceux réalisés à des températures supérieures à 350°C sont plutôt du type PO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>In<sub>z</sub>. La résistivité et le champ de claquage obtenus sont de l'ordre de 10<sup>11</sup> Ω.cm et 10<sup>6</sup> V.cm<sup>-1</sup> respectivement, et varient selon la composition du film.

### 2.3.4. InPxOy

Pour synthétiser cet oxyde d'InP, Chang *et al*<sup>30</sup> ont utilisé du triéthylindium (TEI) et PH<sub>3</sub> excités dans un plasma RF d'oxygène. Les propriétés électriques du film dépendent fortement du rapport TEI/PH<sub>3</sub>. Les résistivités des couches déposées varient entre 10<sup>13</sup> et 10<sup>15</sup> Ω.cm, tandis que la valeur minimale de la densité d'états d'interface a été évaluée à 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>.eV<sup>-1</sup>.

Ces résultats montrent que  $\text{InP}_x\text{O}_y$  présente toutes les qualités isolantes requises pour une technologie MISFET. Ceci est lié aux propriétés intrinsèques de  $\text{InP}_x\text{O}_y$  et surtout à sa structure cristalline qui présente une très bonne compatibilité avec celle du substrat InP.

## 2.4. CONCLUSION

Dans cette partie nous venons de présenter, de façon non exhaustive, différentes techniques et différents matériaux mis en oeuvre pour la réalisation d'un isolant de grille sur InP. Nous avons regroupé dans le tableau I-1 les résultats qui nous ont parus les plus intéressants.

Technique de dépôt	Isolant	Résistivité $\Omega.\text{cm}$	Champ de claquage $\text{V.cm}^{-1}$	Densité d'états d'interface $\text{cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$	Référence
Oxydation anodique	oxyde	$10^{13}$	$10^6$	$3,6 \times 10^{11}$	12
		/	/	$4 \times 10^{10}$	15
Oxydation plasma	oxyde	$6 \times 10^9$	/	$1-3 \times 10^{11}$	16
Oxydation plasma	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{oxyde}$	$10^{11}$	$1,5 \times 10^6$	$2,5-5 \times 10^{12}$	18
Oxydation plasma et UV	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{oxyde}$	/	/	$6 \times 10^{10}$	20
PECVD-DECR	$\text{SiO}_2$	$1-2 \times 10^{16}$	$5-6,5 \times 10^6$	$2,5 \times 10^{10}$	26
PECVD-ECR		$1-2 \times 10^{16}$	$5-5,5 \times 10^6$	$5 \times 10^{10}$	
PECVD-ECR		$10^{17}$	$1,7 \times 10^6$	$10^{11}$	27
PECVD	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$10^{17}$	$3 \times 10^6$	/	35
PECVD-ECR		$2 \times 10^{14}$	$2,3 \times 10^6$	$5 \times 10^{10}$	37
Epitaxie	P amorphe	$10^{12}$	$5 \times 10^5-10^6$	$10^{11}$	41
CVD	$\text{P}_x\text{N}_y$	$10^{14}$	$10^7$	$2 \times 10^{11}$	44
PECVD-indirect	$\text{P}_x\text{N}_y\text{Cl}_z$	$10^{13}$	$5 \times 10^7$	$10^{11}$	29
CVD	$\text{PO}_x\text{N}_y$	$10^{11}$	$10^6$	/	47
PECVD	$\text{P}_x\text{N}_y\text{Cl}_z$	$10^{13}-10^{15}$	/	$10^{10}$	30

Tableau I-1 - Tableau récapitulatif des propriétés électriques de différents films diélectriques.

Il ressort de cette étude que l'oxydation de l'InP semble compromise, compte tenu de la complexité des mécanismes de croissance intervenant lors de la formation de la couche d'oxyde.<sup>9</sup> C'est pourquoi la recherche s'est orientée vers la croissance de matériaux "classiques" possédant de très bonnes propriétés diélectriques.

Mais le problème majeur rencontré avec ces matériaux "classiques" concerne l'interface isolant/semiconducteur. A l'heure actuelle les techniques de croissance ne permettent pas d'obtenir une interface de qualité comparable à celle fournie par le couple SiO<sub>2</sub>/Si. Plusieurs techniques ont été développées afin de stabiliser et de réduire les défauts à la surface de l'InP. Certains auteurs ont montré qu'il était possible d'améliorer les propriétés de l'interface en supprimant l'oxyde natif d'InP et en stabilisant la surface soit dans une atmosphère riche en élément de la colonne V du tableau périodique (P, As,...),<sup>28,35,40</sup> soit par sulfuration<sup>48,31,32</sup> ou encore par nitruration.<sup>42</sup>

Parallèlement, d'autres groupes de recherche semblent être plutôt favorables à la croissance contrôlée d'une couche d'oxyde natif stable de quelques angströms d'épaisseur, entre l'isolant et le semiconducteur. Les oxydes natifs de l'InP possèdent une bonne compatibilité avec le substrat InP, et permettent donc de réduire les défauts à l'interface isolant/InP. Ces structures bicouches ont permis d'obtenir des résultats relativement encourageants.<sup>2,15,17,19,38,39</sup>

En ce qui nous concerne, nous sommes plutôt favorables à la suppression de cet oxyde natif. Il est par conséquent important après désoxydation de la surface de l'InP, de protéger les échantillons de tout milieu oxydant. Le choix du matériau diélectrique s'est donc porté sur le nitrure de bore (BN) qui ne contient pas d'oxygène et qui possède potentiellement d'excellentes propriétés isolantes. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de ce matériau et de ses applications potentielles.

### **3. LE NITRURE DE BORE**

#### **INTRODUCTION**

Le nitrure de bore est un matériau qui possède intrinsèquement d'excellentes propriétés physico-chimiques. Ses principales qualités sont sa bonne conductivité thermique, sa forte résistivité électrique, sa faible densité. Sous sa forme cubique, il est considéré comme étant le matériau le plus dur après le diamant, et possède l'avantage d'être chimiquement inerte. C'est également un excellent conducteur thermique (Tableau I-2).

Ces différents aspects rendent ce composé particulièrement intéressant pour de nombreuses applications technologiques. On peut dégager deux grands axes d'utilisation du nitrure de bore, selon qu'il soit cristallisé sous une structure dite "douce" (hexagonale) ou sous sa forme "dure" (cubique).

Nous allons dans cette partie présenter les diverses qualités et applications du nitrure de bore ainsi que les différentes techniques de croissance reportées dans la littérature.

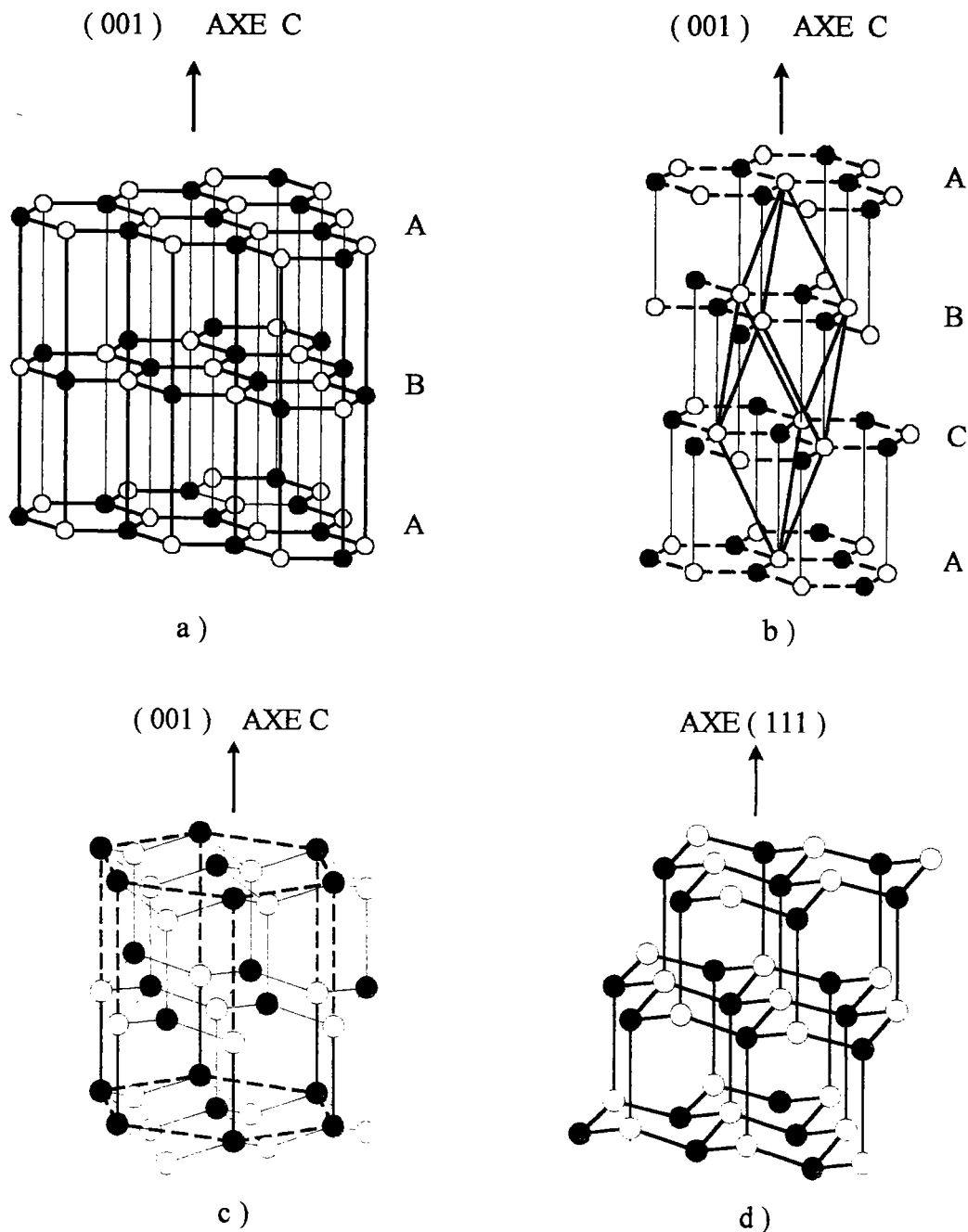
#### **3.1. PHASES CRISTALLINES DU NITRURE DE BORE**

On peut classer les différentes phases cristallines de BN en deux catégories, la première regroupant les structures considérées comme étant douces, la seconde englobant les phases dures de BN.

Parmi les structures douces de BN se trouve la phase hexagonale ( h-BN ) dont la séquence des plans cristallins suit le schéma ABAB... comme le montre la Figure I-5 (a). La structure rhomboédrale ( r-BN ) proche de la structure hexagonale, suit quant à elle un arrangement ABCABC...( Figure I-5-(b) ). On trouve encore d'autres variétés quelque peu différentes telles que la phase turbostratique ( t-BN ) constituée d'un empilement aléatoire de plans cristallins. Enfin BN existe aussi sous une forme amorphe appelée communément a-BN.

A l'intérieur de chaque plan, l'hybridation entre les orbitales atomiques est de type  $sp^2$ , ce qui assure un lien fort entre les atomes d'un même feuillet (liaisons covalentes). Par contre, entre chaque couche cristalline, les liaisons sont de type Van Der Waals et donc relativement faibles, ce qui explique la plus grande compressibilité de ces structures selon l'axe c.

En tant que matériau super-dur, le nitrure de bore existe sous une phase wurtzite (w-BN: Figure I-5-(c)) et cubique zinc-blende (c-BN: Figure I-5-(d)). Ces structures peuvent être décrites comme un empilement de tétraèdres dont les liaisons entre chaque atome sont de type  $sp^3$ . Les phases cristallines w-BN et c-BN sont obtenus par transition de phase, dans des conditions haute température et haute pression, à partir des structures h-BN et r-BN ( h-BN  $\rightarrow$  w-BN et r-BN  $\rightarrow$  c-BN ).<sup>49</sup>



**Figure I-5** - Structures cristallines du nitrure de bore;  
 (a) h-BN; (b) r-BN; (c) w-BN; (d) c-BN



### 3.2. PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DU NITRURE DE BORE

Les publications décrivant les propriétés physico-chimiques du nitrure de bore sont nombreuses.<sup>50-54</sup> Dans ce paragraphe nous présentons une synthèse des caractéristiques et des applications essentielles de ce matériau. Une partie de ces propriétés est regroupée dans le tableau I-2 en comparaison avec celles du diamant.

		h-BN	w-BN	c-BN	Diamant
a (Å)		2,494	2,536	3,615	3,567
c (Å)		6,66	4,199	/	/
Densité (g/cm <sup>3</sup> )		2,271	3,485	3,450	3,5
Bande Interdite	Type	Indirecte	Indirecte	Indirecte	Indirecte
	Largeur ( eV)	3,5-6,2*	5,81**	≥ 6,4*	5,5
Conductivité thermique W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Direction-a	0,625	0,60	2 à 9 *	10 *
	Direction-c	0,017		13 **	à 20 **

\* valeurs expérimentales

\*\* valeurs théoriques

**Tableau I-2** - Tableau récapitulatif de quelques propriétés physiques de BN.<sup>50-55</sup>

Dans sa phase cristalline cubique, le nitrure de bore possède des propriétés proches de celles du diamant ( conductivité thermique, dureté ). Mais en raison de sa faible réactivité chimique et de sa grande stabilité thermique, il peut remplacer le diamant dans des environnements haute température où ce dernier présente des problèmes liés au transfert de carbone. Son extrême dureté permet d'envisager des applications dans des domaines industriels, en particulier avec les métaux ferreux, comme outils abrasifs, outils de découpage, de sciage, ou encore de broyage. Il s'adapte également très bien à l'usinage de superalliages à base de nickel et de cobalt.<sup>56-58</sup>

La phase cubique de BN possède une structure cristalline proche de celle du diamant, avec une différence de paramètre de maille de 1,4 %, des coefficients de dilatation thermique très voisins, et une énergie d'adhésion très forte. Le c-BN constitue par conséquent un substrat adéquat pour la croissance épitaxiale de films minces de diamant. Ces dernières années, en raison de ses propriétés semiconductrices intéressantes, de nombreuses études ont été consacrées à la croissance de films de diamant pour des applications en électronique rapide, haute température et de puissance.<sup>59-62</sup>

Les propriétés de c-BN dans le domaine de l'électronique sont tout aussi prometteuses. Contrairement au diamant, dont le dopage usuel n'est que de type p, le nitrure de bore peut être dopé indifféremment n ou p, avec respectivement du silicium ou du

béryllium. Il possède également une résistivité élevée en raison de sa large bande interdite ( $\approx 6,4$  eV pour c-BN et 5,45 eV pour le diamant ).

Sa forte conductivité thermique lui permet de s'intégrer dans des systèmes électroniques tels que les lasers à semiconducteurs, les dispositifs de puissance ou haute fréquence, qui nécessitent une dissipation importante de chaleur (jonctions p-n,<sup>63,64</sup> détecteur UV<sup>65</sup>).

Sous sa forme hexagonale, une application importante de BN concerne les techniques de lithographie. Ce matériau étant transparent aux rayons X et dans le visible, il peut être utilisé comme masque dans les procédés de gravure.<sup>66,67</sup> Il peut constituer une source de diffusion d'atomes de bore pour la réalisation de jonction p-n sur silicium dopé n.<sup>68,69</sup> Pour des applications en microélectronique, des études récentes montrent également la possibilité d'obtenir des cathodes froides émettrices d'électrons, en dopant ce matériau avec du carbone.<sup>70,71</sup>

### **3.3. CROISSANCE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE**

#### **3.3.1. Croissance de c-BN**

La première synthèse de nitrure de bore cubique fut annoncée par Wentorf<sup>72</sup> en 1957. Par la suite Bundy et Wentorf<sup>73</sup> ont obtenu ce produit à partir de sa phase hexagonale par un traitement haute température et haute pression (  $P \approx 10$  GPa et  $T \approx 2000$  K ). Depuis le début des années 1980, les besoins technologiques en miniaturisation nécessitant la croissance de films de plus en plus minces n'ont cessé de s'accroître. C'est ainsi que les procédés de dépôt *en phase vapeur basse pression* ont fait leur apparition. On peut en distinguer deux types: les procédés de *dépôt chimique en phase vapeur* (CVD) et les procédés de *dépôt physique en phase vapeur* (PVD).

Les films minces obtenus par technique CVD sont issus d'un processus de réactions chimiques entre différents gaz précurseurs à proximité de la surface du substrat. L'activation des réactions est généralement thermique entre 500 et 1500°C, mais avec le développement récent des techniques assistées par plasma les températures de dépôt ont pu être réduites.

Dans les dispositifs PVD, on procède par évaporation ou pulvérisation d'une source massive de bore ou de h-BN, à des pressions inférieures à  $10^{-2}$  mBar. Le dépôt du film peut être obtenu directement lors de la mise en vapeur du composé, mais il est courant d'améliorer la croissance en polarisant le substrat ou en irradiant sa surface par différentes méthodes.

### 3.3.1.1. Les dépôts CVD

Dans les systèmes CVD, le mélange gazeux peut être activé thermiquement,<sup>74-77</sup> par filament chauffant,<sup>78-80</sup> ou encore par plasma Radio Fréquence (RF)<sup>81-86</sup> ou microonde.<sup>87-92</sup>

Les résultats obtenus ont montré que les procédés de croissance par activation thermique fournissent des films pauvres en BN cubique.<sup>75-77</sup> Pour les systèmes assistés par filament, les films obtenus sont polycristallins avec une part plus ou moins importante de c-BN,<sup>78,80</sup> mais en couplant ce procédé avec un plasma inductif la proportion de BN cubique peut être augmentée.<sup>79</sup>

En ce qui concerne les dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma (PECVD), il est généralement nécessaire de polariser le substrat pour faire apparaître des cristallites de phase cubique.<sup>81,87,92</sup>

### 3.3.1.2. Les dépôts PVD

Pour réaliser la croissance du film BN, Rother *et al*<sup>93</sup> ont utilisé une source solide de bore vaporisée à l'aide d'un canon à électrons dans une atmosphère de  $\text{NH}_3$ . Les ions issus du plasma sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique vers le substrat. Cette méthode de dépôt ionique (*ion plating*) produit des films assez pauvres en nitrure de bore cubique. Par contre, assisté d'un plasma à arc, Ikeda *et al*<sup>94</sup> ont obtenu des films riches en c-BN, mais possédant un coefficient d'adhésion relativement faible.

Afin d'augmenter les processus d'excitation des particules, Watanabe *et al*<sup>95</sup> ont ajouté à leur système de dépôt ionique deux aimants permanents. Les films déposés par cette méthode contiennent une grande proportion de c-BN et sont de très bonne qualité.

Les dépôts assistés par faisceaux d'ions constituent une autre technique PVD utilisée pour la croissance de BN. La source de bore étant pulvérisée dans les mêmes conditions que précédemment, les réactions chimiques à la surface du substrat sont par contre activées par irradiation ionique ( $\text{N}_2$ , Ar). Selon les paramètres de croissance les dépôts obtenus peuvent être de très bonne qualité et riches en c-BN.<sup>96-98</sup> Ikeda<sup>99</sup> a cependant montré que l'on pouvait améliorer la qualité et la proportion de c-BN dans les couches en polarisant le substrat.

Le second matériau massif couramment utilisé en PVD est le nitrure de bore hexagonal pyrolytique. Une technique de vaporisation de cette source consiste à polariser la cible h-BN dans une atmosphère adéquate ( $\text{N}_2$ , Ar) à l'aide d'un magnétron Radio Fréquence (*RF Magnetron Sputtering*). Les particules excitées émises par la cible vont conduire à la

formation du film. Cette technique permet de réaliser des couches BN de structure essentiellement hexagonale.<sup>100,101</sup> Mais en associant ce procédé à un plasma<sup>102</sup> ou en polarisant le substrat,<sup>103,104</sup> il est possible d'obtenir des cristallites de phase cubique.

On rencontre également dans la littérature, des systèmes de pulvérisation à double faisceau ionique. Un canon à ions est utilisé pour décomposer la source h-BN, alors que le second permet d'irradier la surface du substrat. Xia *et al*<sup>105</sup> utilisent des ions Ar pour décomposer leur cible h-BN et des ions  $N_2^+$  pour irradier la surface du substrat, alors que Pacaud *et al*<sup>106</sup> activent le processus de croissance à l'aide d'ions  $Xe^+$ . Compte tenu des différents résultats obtenus, ces techniques semblent assez bien adaptées à la croissance de nitrure de bore cubique.

Enfin, tirant parti des progrès effectués dans le domaine des lasers, l'ablation de la cible h-BN par faisceau laser fait aujourd'hui l'objet de nombreux travaux. Les plus utilisés sont les lasers excimères KrF ( $\lambda=248$  nm),<sup>107-109</sup> mais on peut également rencontrer des lasers  $CO_2$ ,<sup>110</sup> Nd-YAG (Néodyme-Yttrium Aluminium Grenat),<sup>111,112</sup> ou encore des lasers à Rubis ( $\lambda=694$  nm).<sup>113</sup> Afin d'augmenter la proportion de c-BN dans le film, certains auteurs associent à leur dispositif expérimental, une irradiation ionique ( $N_2^+$ ,  $Ar^+$ ) du substrat. La proportion de c-BN obtenue par ces techniques, peut atteindre les 90%.<sup>107</sup>

### 3.3.1.3. Conclusion

Il ressort de cette étude que le bombardement du substrat par des particules d'énergie cinétique élevée favorise la formation de BN cubique. Ainsi l'ajout d'une polarisation<sup>81,87,103,104</sup> ou d'une irradiation<sup>86,93,107</sup> du substrat permet d'augmenter de façon significative la proportion de c-BN dans les films.

Des études spécifiques dans ce domaine ont été effectuées afin de comprendre les phénomènes intervenant lors de la croissance. Il a été démontré qu'il existe une valeur seuil de quantité de mouvement transférée au film, au-dessus de laquelle on favorise la formation de la structure cubique.<sup>114</sup>

## 3.3.2. Croissance de h-BN

Notre objectif est d'étudier la faisabilité d'un transistor MISFET sur InP, avec pour isolant de grille du nitrure de bore. Comme nous l'avons souligné précédemment, l'InP est un matériau qui possède une surface très fragile. Les techniques de dépôt haute température et utilisant des flux de particules hautement énergétiques sont donc à proscrire. La réalisation

d'une structure BN/InP possédant un minimum de défauts d'interface nous impose de privilégier les procédés CVD basse température. Les systèmes CVD assistés par plasma (PECVD), qui seront décrits plus en détail ultérieurement, satisfont à ces contraintes.

Schmolla et Hartnagel<sup>115,116</sup> ont réalisé les premières structures BN/InP à l'aide d'une technique PECVD à double-plasma RF (13,56 MHz). La température du substrat étant comprise entre 200 et 350 °C, ils ont obtenu pour les meilleurs films BN, un champ de claquage de  $3 \times 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$  et une constante diélectrique relative comprise entre 3 et 4,2. On note cependant la présence d'oxygène dans certains films, qui provoquerait d'après les auteurs, une augmentation du courant de fuite à travers l'isolant.

Le premier transistor MISFET BN/InP réalisé par Schmolla<sup>116</sup> a donné des résultats prometteurs. La transconductance du canal a été évaluée à  $2,5 \text{ mS.mm}^{-1}$  et la mobilité électronique effective à  $350 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Le point remarquable dans ces travaux est que les instabilités du courant de drain se manifestent par l'augmentation de celui-ci en fonction du temps.

Cette famille de procédés PECVD regroupe également les techniques de croissance par plasma indirect (*remote plasma CVD*) utilisées par Smirnova *et al.*<sup>117</sup> Dans cette configuration de dépôt, l'exposition directe des échantillons au plasma est réduite. Ces techniques ont déjà montré leur efficacité sur InP en améliorant les propriétés électriques de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{InP}$ .<sup>22,28-30</sup>

Une autre perspective qui paraît des plus intéressantes est l'utilisation de plasmas microondes. Ce type de plasma possède des propriétés remarquables et ouvre de nouvelles possibilités dans le domaine des traitements et des dépôts de films minces.<sup>118</sup>

L'excitation microonde utilisée par Maya<sup>119</sup> a permis de réduire les températures de traitement entre 200 et 300 °C. Les films BN obtenus sont de phase hexagonale et contiennent une grande quantité de carbone, issu semble-t-il, du matériau précurseur de bore, le cyanure de bore polymérique (  $(\text{CNBH}_2)_n$  où  $n=4-9$  ).

Eddy *et al.*<sup>87</sup> ont obtenu par dépôt CVD, assisté par plasma ECR microonde (*Electron Cyclotron Resonance*), à partir d'une source solide de borane ammonia et sans apport supplémentaire de gaz, des films de BN stoechiométriques.

Par un procédé CVD thermique basse température, Yamaguchi *et al.*<sup>120</sup> ont déposé du nitrure de bore dopé au phosphore. Le mélange gazeux utilisé est composé de  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PH}_3$  et  $\text{NH}_3$ . La résistivité et le champ de claquage ont été évalués respectivement à  $10^{16} \Omega.\text{cm}$  et  $3 \times 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ , et la densité d'états d'interface à  $10^{10} \text{ cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$ . Cette valeur est comparable avec celle obtenue sur les dispositifs  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

En activant par filament chaud des molécules de Borazole ( $B_3N_3H_6$ ), Rye<sup>121</sup> a démontré qu'il est possible de réaliser des couches de structure hexagonale avec très peu d'impuretés. L'utilisation d'un filament chauffant a permis de baisser la température du substrat à 100 °C.

Enfin Paul *et al*<sup>113</sup> ont réalisé des structures MIS BN sur InP à température ambiante par ablation laser d'une cible polycristalline de nitrure de bore. Les propriétés électriques des couches déposées sont une résistivité de  $10^{11} \Omega.cm$ , un champ de claquage entre  $0,3-1 \times 10^6 V.cm^{-1}$  et une densité d'états d'interface de  $6,2 \times 10^{10} cm^{-2}.eV^{-1}$ . Dans le cas présent, un recuit à 200°C sous argon semble dégrader les qualités des structures. L'analyse par microscopie à balayage électronique montre l'apparition de micropores sur la surface des films. La densité d'états d'interface après recuit est évaluée à  $4,1 \times 10^{11} cm^{-2}.eV^{-1}$ .

### **3.3.3. Les précurseurs de BN**

#### **3.3.3.1. Pour les procédés PVD**

Les matériaux précurseurs de bore utilisés pour les procédés PVD sont exclusivement des matériaux massifs. Les plus usités sont le bore et le nitrure de bore pyrolytique, mais on trouve également des matériaux tels que le carbure de bore  $B_4C$ .<sup>122</sup> L'apport d'azote est généralement réalisé par  $N_2$  ou  $NH_3$ .

#### **3.3.3.2. Pour les procédés CVD**

Pour les procédés CVD, les choix sont multiples et la sélection du produit peut se faire selon de nombreux critères: le coût, la facilité d'utilisation, la composition, la toxicité ...

Le plus utilisé est le diborane ( $B_2H_6$ ) associé à  $N_2$  ou  $NH_3$ .<sup>81,123-126</sup> Ce gaz permet la croissance de films de bonne qualité mais nécessite d'importantes précautions d'utilisation et de manipulation en raison de sa forte toxicité.

De ce point de vue, les produits organiques tels que  $BH_3HN(CH_3)_2$ ,  $BH_3N(C_2H_5)_3$ ,<sup>115</sup> ou le borane ammonia ( $BH_3-NH_3$ ),<sup>82,87</sup> le décaborane ( $B_{10}H_{14}$ ),<sup>85,88</sup> donnent une certaine souplesse d'utilisation. Ces produits sont en effet solides ou liquides à température ambiante et possèdent un seuil de liquéfaction ou de sublimation relativement faible. En contre partie, on rencontre avec ces précurseurs des problèmes liés à l'incorporation dans le film de carbone et d'hydrogène.

D'autres produits cycliques tels que le borazole  $B_3N_3H_6$ ,<sup>84,89,121,127</sup> possèdent l'avantage de contenir du bore et de l'azote dans des proportions stoechiométriques, et d'intégrer dans leur composition des liaisons B-N. La synthèse de film BN à partir de tels matériaux ne nécessite donc qu'une réorganisation et non pas une création de liaisons B-N. Dans la même famille, on trouve le N-triméthylborazole ( $B_3N_3H_3(CH_3)_3$ ), employé par Weber *et al.*<sup>128</sup> C'est un précurseur stable facile à synthétiser, mais qui a l'inconvénient de contenir du carbone et une forte proportion d'hydrogène.

Les halogénures tels que des fluorures ( $BF_3$ )<sup>91,129</sup> ou des chlorures ( $BCl_3$ )<sup>77,130</sup> peuvent être également utilisés. Mais lorsqu'ils sont employés avec  $NH_3$ , l'injection doit se faire séparément pour éviter la formation intempestive de produits solides tels que  $BF_3NH_3$ ,  $BF_4NH_4$ , ou  $H_3N:BCl_3$ ,  $NH_4Cl$ , qui risquent de colmater les lignes à gaz.

Cette liste de précurseurs de bore est loin d'être exhaustive, et on pourrait encore citer des produits tels que les polymères  $(CNBH_2)_n$  (où  $n=4-9$ ),<sup>119</sup> le triéthylbore ( $B(C_2H_5)_3$ ),<sup>131</sup> ou encore  $NaBH_4$ .<sup>90</sup> Mais quelques soient les matériaux utilisés, l'examen des différents résultats ne nous permet pas de privilégier l'un ou l'autre de ces précurseurs, chacun d'eux pouvant produire des films de qualité satisfaisante. La sélection doit se faire au choix de l'utilisateur, avec éventuellement l'accent sur les produits les moins toxiques et faciles d'emploi.

### 3.4. CONCLUSION

Le nitrure de bore est un matériau qui offre une multitude d'applications potentielles dans plusieurs domaines technologiques. Face à cette diversité, les méthodes d'élaboration et de croissance de BN doivent être adaptées en fonction de chaque application.

Ainsi, par exemple, la fabrication d'outils de découpage, en c-BN est réalisée à partir de la phase hexagonale, par des traitements à haute pression et haute température. En revanche, les travaux ont montré que la croissance de films minces de c-BN par des méthodes "douces" (pour des applications comme couche protectrice, support diamant...), dépend de la quantité de mouvement transférée au film par le milieu environnant.<sup>114</sup> L'apport supplémentaire d'une polarisation ou d'une irradiation ionique du substrat produit des films dont la proportion de c-BN peut atteindre les 90%.

Mais pour des applications en microélectronique, ces conditions de traitement sont généralement incompatibles avec les propriétés des substrats. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers les procédés de croissance CVD basse température assistés par plasma.

La littérature montre que la réalisation de structures MIS BN/InP par techniques PECVD donne des résultats tout à fait encourageants. Un large champ d'investigation est ouvert en raison de la multitude des précurseurs existants, des différents modes de plasma disponibles et des nombreux paramètres de dépôt.

Ces procédés permettent également d'envisager pour le futur la croissance de films de structure cubique. Les travaux reportés dans la littérature montrent clairement qu'il est possible de réaliser par dépôt PECVD des films contenant du nitrure de bore de structure cubique.



## **4. LES PROCÉDÉS PECVD**

### **INTRODUCTION**

La réalisation d'une grille isolante de BN sur un substrat semiconducteur d'InP, impose certaines contraintes technologiques. Il est nécessaire d'adopter une technique de dépôt, qui préserve non seulement la surface du substrat d'InP, mais qui permette également la croissance d'un film de BN de très bonne qualité. Il ressort de la littérature que les techniques de dépôt en phase vapeur assistées par plasma (PECVD) semblent satisfaire ces deux conditions.

Comme leur nom l'indique, les procédés PECVD sont des procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), mais dans lesquels on a remplacé l'énergie d'activation thermique par une activation sous champ électrique. Ces techniques permettent de réduire de façon significative les températures de traitement. Typiquement les températures utilisées pour les procédés CVD classiques varient de 500°C à 1500°C, alors que pour les dispositifs PECVD elles peuvent ne pas excéder les 200°C.<sup>132</sup>

Nous nous proposons dans ce paragraphe de présenter plus en détail ces techniques de dépôt en introduisant dans un premier temps quelques généralités sur les plasmas de décharge. Nous présenterons ensuite les mécanismes de croissance associés à ces phénomènes, ainsi que leurs différents modes de production.

### **4.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS**

#### **4.1.1. Les plasmas**

Dans leur état normal les gaz sont des isolants. Si on leur applique un champ électrique intense, ils s'ionisent et deviennent par conséquent conducteurs: c'est ce que l'on appelle un plasma.

La décharge est amorcée lorsqu'un électron isolé acquiert suffisamment d'énergie sous l'effet du champ électrique, pour ioniser un atome ou une molécule. Un phénomène d'avalanche apparaît alors dans le volume du gaz pour donner naissance au plasma.

## 4.1.2. Grandeurs caractéristiques

### 4.1.2.1. Densité électronique

Le plasma est un gaz ionisé globalement neutre dans lequel coexistent des électrons, des ions et des neutres avec des densités respectives  $n_e$ ,  $n_i$ ,  $n_n$ . À partir de ces densités on définit le degré d'ionisation  $\alpha$  comme étant le rapport:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (\text{I-1})$$

Les plasmas intéressants pour la croissance ont un degré d'ionisation généralement compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$ . Typiquement dans ces plasmas, où les pressions varient de quelques mTorr à quelques Torr, la concentration des espèces est de l'ordre de  $10^{13}$ - $10^{17}$  molécules par  $\text{cm}^3$ , et la densité électronique de l'ordre de  $10^7$  et  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>133</sup>

### 4.1.2.2. Température électronique

Dans les plasmas, on définit le terme de température à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules. Ainsi, pour chaque espèce  $j$  on associe une température  $T_j$  à partir de la relation :

$$\frac{1}{2} m \overline{V_j^2} = \frac{3}{2} k T_j$$

L'énergie moyenne étant caractérisée par le terme  $kT$ , la température électronique associée à une énergie de 1 eV est de 11600 K. On peut distinguer deux types de plasma selon la température des espèces:<sup>134</sup>

- les plasmas chauds où  $T_e \approx T_i \approx T_n$  et  $P > P_{\text{atm}}$   
 $\Rightarrow$  torche à plasma.
- les plasmas froids où  $T_e > T_i \approx T_n$  et  $P < 100 \text{ Torr}$   
 $\Rightarrow$  plasma de décharge.

### 4.1.2.3. Potentiel plasma - Potentiel flottant

Le plasma est un système globalement neutre. Mais tout objet isolé placé dans la décharge crée une perturbation. Les électrons étant en moyenne plus rapides que les ions, l'objet va se polariser négativement par rapport au plasma jusqu'à l'équilibre des flux électroniques et ioniques. L'objet sera donc polarisé négativement par rapport au plasma, à un potentiel  $V_f$  appelé potentiel flottant. Il y aura par conséquent apparition d'une chute de potentiel (gaine) entre l'objet et le plasma. Pour des décharges à des électrodes capacitatives il apparaîtra de façon similaire une gaine au niveau de la cathode et de l'anode ( Figure I-6 ).

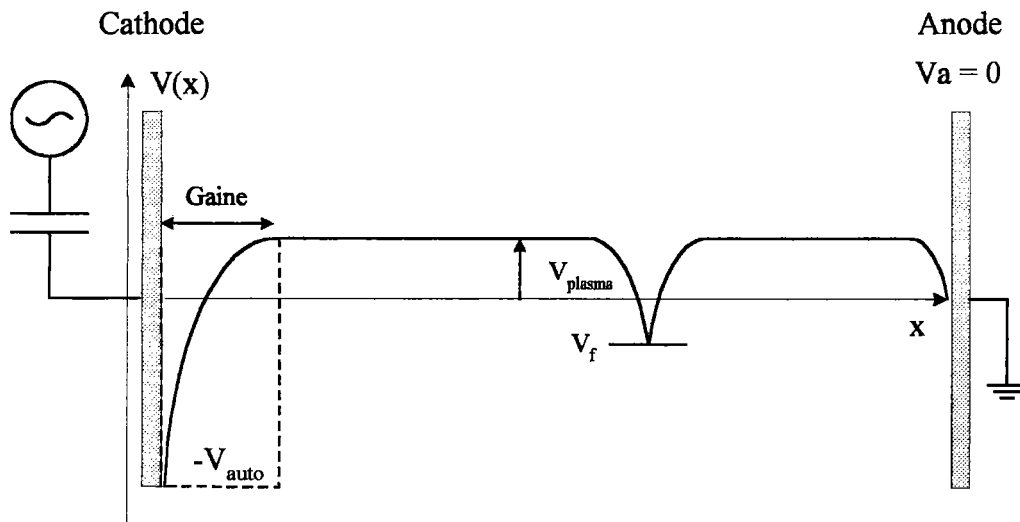


Figure I-6 - Répartition des potentiels dans la décharge

#### 4.1.2.4. Longueur de Debye - Fréquence plasma

On définit la longueur de Debye  $L_d$  comme étant la distance au-delà de laquelle une perturbation est atténuée et où le plasma retrouve sa quasi-neutralité. De même, on exprime pour chaque espèce une fréquence plasma  $f_p$  qui traduit le temps de réponse de ces particules face à une perturbation. Ces grandeurs sont exprimées à l'aide des relations suivantes :

$$L_d = \sqrt{\frac{kT_e \epsilon_0}{n_e q^2}} \qquad f_p = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{nq^2}{\epsilon_0 m} \right) \qquad (I-2)$$

avec  $k$  : constante de Boltzmann  
 $T_e$  : température électronique  
 $\epsilon_0$  : permittivité du vide

$n$  : densité de l'espèce  
 $q$  : charge de l'espèce  
 $m$  : masse de l'espèce

## **4.2. MÉCANISMES DE CROISSANCE DANS LES PLASMAS RÉACTIFS**

### **4.2.1. Les collisions**

Si l'on s'intéresse au mouvement d'une particule (A) dans un gaz (B), cette particule va subir un certain nombre de collisions  $\nu_{AB}$ , qui correspond à un nombre moyen de collisions par seconde. On définit le libre parcours moyen  $\lambda_{AB}$ , comme étant la distance moyenne parcourue entre deux collisions par la particule (A) dans le gaz (B). Ce paramètre dépend de la section efficace de collision des particules, de la pression et de la température.

Dans les plasmas faiblement ionisés ( $\alpha < 10^{-4}$ ), les espèces neutres étant majoritaires, ce sont les collisions électrons-neutres qui dominent la physico-chimie du milieu. On distingue deux types de collisions: les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Lorsqu'elles sont inélastiques, elles induisent les phénomènes suivants :

- excitations rotationnelles et vibrationnelles
- excitations des niveaux électroniques des molécules:  $M + e^- \rightarrow M^* + e^-$
- ionisations:  $M + e^- \rightarrow M^+ + e^- + e^-$
- dissociations de molécules:  $M_2 + e^- \rightarrow 2M + e^-$   
 $MN_x + e^- \rightarrow MN_{x-1} + e^- + N$
- attachement d'un électron:  $M + e^- \rightarrow M^-$
- relaxation:  $M^* \rightarrow M + h\nu$
- recombinaison:  $M^+ + N^- \rightarrow MN$

ainsi que l'ensemble des combinaisons possibles de ces diverses réactions.

Ces collisions ont un rôle primordial car elles gèrent la réactivité des plasmas et la production des espèces réactives (neutres excités, radicaux libres, ions, électrons) à la base des phénomènes de croissance.

### **4.2.2. Les étapes de croissance**

Les plasmas utilisés dans les procédés de dépôt PECVD sont faiblement ionisés. Ce sont par conséquent les espèces neutres et excitées qui vont principalement contribuer à la croissance du film.<sup>135</sup> Le processus de croissance peut être décomposé en quatre étapes ( Figure I-7):

- 1 : génération des espèces actives, ions, neutres, électrons.
- 2 : migration des particules vers le substrat.
- 3 : adsorption des espèces par la surface.
- 4 : croissance du film par phénomènes de diffusion et de réorganisation réactive des espèces adsorbées.

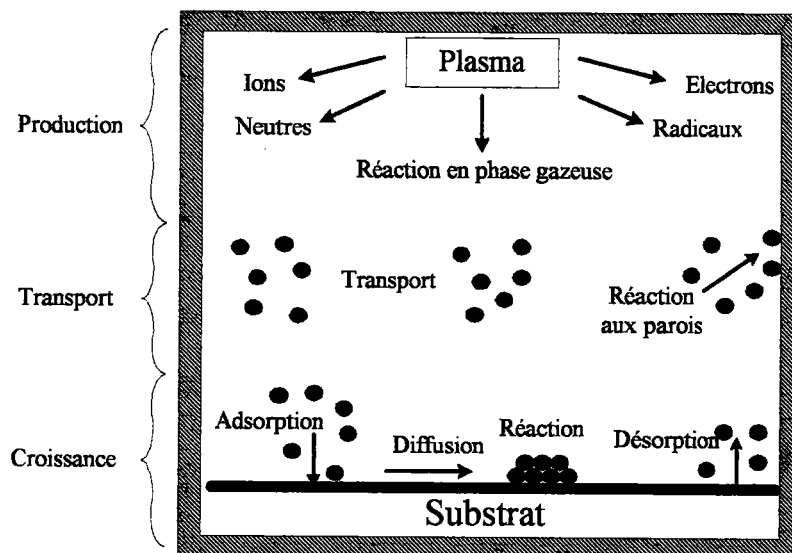


Figure I-7 - Schéma de principe du procédé de dépôt PECVD

L'action des ions sur la croissance se traduit par un bombardement du film, induit par la chute de potentiel au niveau de la gaine ( cf. paragraphe 4.1.2.3.). Les effets du bombardement sur la qualité de la couche sont généralement néfastes (création de charge, contraintes élevées dans le film), mais ils peuvent permettre, sous certaines conditions, une densification de la couche ou comme dans le cas du nitrure de bore favoriser la formation de la phase cubique de BN. Le Tableau I-3 résume l'action des particules incidentes sur la croissance d'un film en fonction de leur énergie.<sup>135</sup>

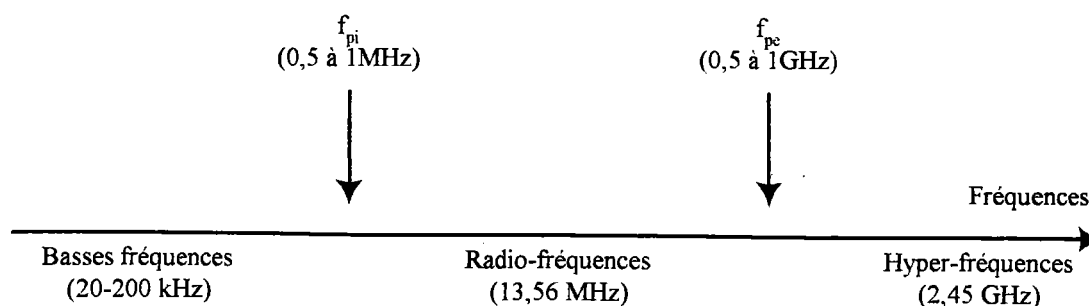
Dans les procédés PECVD on estime l'énergie des particules incidentes entre 1 et 30 eV.<sup>136</sup> Pour réduire le bombardement de la surface du substrat, il est courant d'utiliser des procédés de dépôt en *post-décharge* (*plasma indirect*) dans lesquels les échantillons sont isolés de la zone réactive, soit en les éloignant de la zone réactive intense, soit en intégrant au système un volet de protection.

Energie des particules incidentes	Effet sur la croissance
$E < 1 \text{ eV}$	Activation de l'adsorption
$1 \text{ eV} < E < 10 \text{ eV}$	Activation de la désorption et de la diffusion des espèces adsorbées
$E > 30 \text{ eV}$	Création de sites d'adsorption et dissociation de molécules adsorbées ⇒ Phénomène primordial pour la croissance
$E > 100 \text{ eV}$	Pulvérisation possible du matériau en croissance. Pénétration des espèces de forte énergie dans le substrat ou la couche en croissance, avec éventuellement déplacement des atomes du réseau.

**Tableau I-3** - Effet du bombardement sur la croissance en fonction de l'énergie des particules incidentes. <sup>135</sup>

### 4.3. PRODUCTION DES PLASMAS

Pour les plasmas de dépôt, on utilise généralement une source d'excitation alternative, dont les fréquences varient typiquement entre 20 kHz à 2,45 GHz. Cependant, la réponse des particules au champ électrique, et donc leur densité, diffèrent selon leur nature et la gamme de fréquence utilisée. La figure I-8 positionne la fréquence d'excitation par rapport aux fréquences caractéristiques du plasma  $f_{pi}$  des ions et  $f_{pe}$  des électrons (cf. équation (I-2)).



**Figure I-8** - Position des fréquences plasma ioniques et électroniques par rapport aux fréquences d'excitation.

Ainsi si :

$f < f_{pi}$  : Les électrons et les ions peuvent suivre les variations du champ électrique.

$f_{pi} < f < f_{pe}$  : Les ions plus lourds sont "immobiles". Seuls les électrons suivent le signal.

$f_{pe} < f$  : Les électrons et les ions sont immobiles par rapport au champ électrique.

Les courants dans la décharge sont des courants de déplacement.

### **4.3.1. Les plasmas Radio-Fréquence**

On distingue principalement deux méthodes pour coupler une énergie RF à un plasma:

- le couplage capacitif (Figures I-9-a) et I-9-b))
- le couplage inductif ( Figure I-9-c ) )

Le couplage est réalisé par l'intermédiaire d'une boîte d'adaptation d'impédance (self, capacité ...) qui permet un transfert maximal de l'énergie du générateur vers le plasma et qui minimise la puissance réfléchie.

#### **4.3.1.1. Décharges capacitives ( diodes )**

Dans les systèmes de types planaires ( Figure I-9 a ) ) les électrodes sont localisées à l'intérieur du réacteur. La chute de potentiel (gaine) au niveau de ces électrodes induit un bombardement ionique constant de ces dernières pendant le dépôt. Il y a donc risque de pulvérisation du film ainsi que des électrodes, pouvant entraîner une pollution du milieu gazeux ainsi qu'une dégradation du film en croissance.

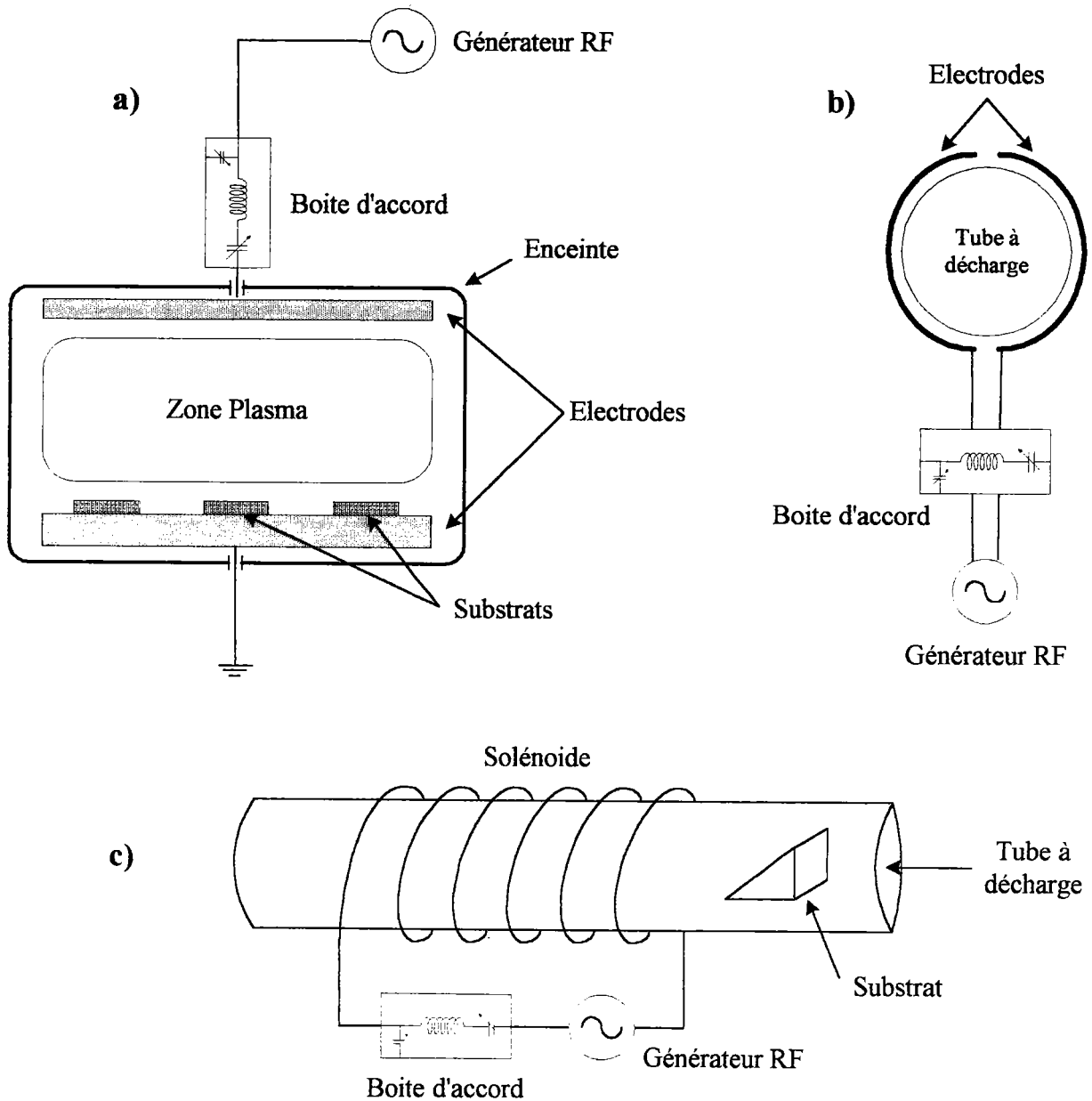
L'utilisation de réacteurs tubulaires équipés d'électrodes externes ( Figure I-9 b ) ) permet de remédier à ces problèmes. Dans ces systèmes il est aisé d'éloigner les échantillons de la zone intense du plasma.

#### **4.3.1.2. Décharges inductives**

Dans ce type de configuration le tube à décharge est entouré d'un solénoïde qui peut être polarisé à basse ou radio-fréquence ( Figure I-9 c ) )

Malgré des pressions de travail de quelques centaines de Torr, les densités de plasma obtenues sont peu élevées (  $n_e < 10^9 \text{ cm}^{-3}$  ) et le nombre d'espèces réactives limité. Comme pour le couplage capacitif tubulaire, l'absence d'électrodes internes diminue les risques de pollution et permet la réalisation de dépôt en post-décharge.

Enfin des systèmes à confinement par résonance ionique (Hélicon) qui associent un champ électromagnétique H.F. et un champ magnétique constant, permettent d'atteindre des densités électroniques proches de celles obtenues par plasma microonde ( $n_e > 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ), pour des pressions de travail de l'ordre du mTorr.<sup>137</sup>



**Figure I-9** - Schéma des différents types de réacteur RF:  
 (a) réacteur à décharge capacitive plan  
 (b) réacteur à décharge capacitive tubulaire  
 (c) réacteur à décharge inductive



### **4.3.2. Les plasmas microondes**

Les plasmas microondes sont significativement différents des autres types de plasma et offrent des perspectives intéressantes pour le traitement et la croissance de films minces. Les principales raisons qui ont stimulé l'essor de ces techniques sont d'une part le degré d'ionisation élevé dans ce type de plasma, mais également la forte concentration des espèces actives (atomes, radicaux, molécules excitées), et surtout l'absence d'électrodes internes. Musil décrit dans une publication<sup>138</sup> les différents systèmes utilisés pour générer ce type de plasma. Nous présentons dans ce paragraphe la base des dispositifs microondes rencontrés dans la littérature pour la croissance de films minces.

#### **4.3.2.1. Couplage ECR**

Pour réaliser un couplage à résonance cyclotronique électronique (ECR), on superpose une onde microonde et un champ magnétique (Figure I-10-a)). L'absorption d'énergie par le gaz sera maximale lorsque la pulsation de l'onde excitatrice sera égale à la pulsation électronique. Ainsi pour une fréquence excitatrice de 2,45 GHz, le champ magnétique doit être de 875 G. Cette méthode a pour effet d'augmenter le nombre de collisions et donc la densité électronique qui atteint dans ce type de plasma  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Il est toutefois nécessaire que les électrons acquièrent entre deux collisions, une énergie suffisante pour permettre l'ionisation des molécules et des atomes. C'est pourquoi les pressions de travail doivent être relativement basses, typiquement inférieures à 1 mTorr, ce qui impose une forte capacité de pompage.

Il existe également des dispositifs à résonance cyclotronique électronique répartie (DECR), où le couplage est réalisé par l'association d'une cage multipolaire et d'antennes microondes (Figure I-10 b)). Les lignes de champ produites par l'alternance des aimants permanents sont parallèles au plan du substrat. Par rapport aux procédés ECR classiques, où le champ magnétique est perpendiculaire au substrat, les dommages induits par le mouvement des particules chargées selon l'axe du champ seront par conséquent réduits. L'homogénéité de ces plasmas est excellente, mais les pressions de travail, inférieures à 1 mtorr nécessitent également une capacité de pompage importante. De plus, la présence d'antennes internes augmente le risque de pollution de l'enceinte par pulvérisation de celles-ci.

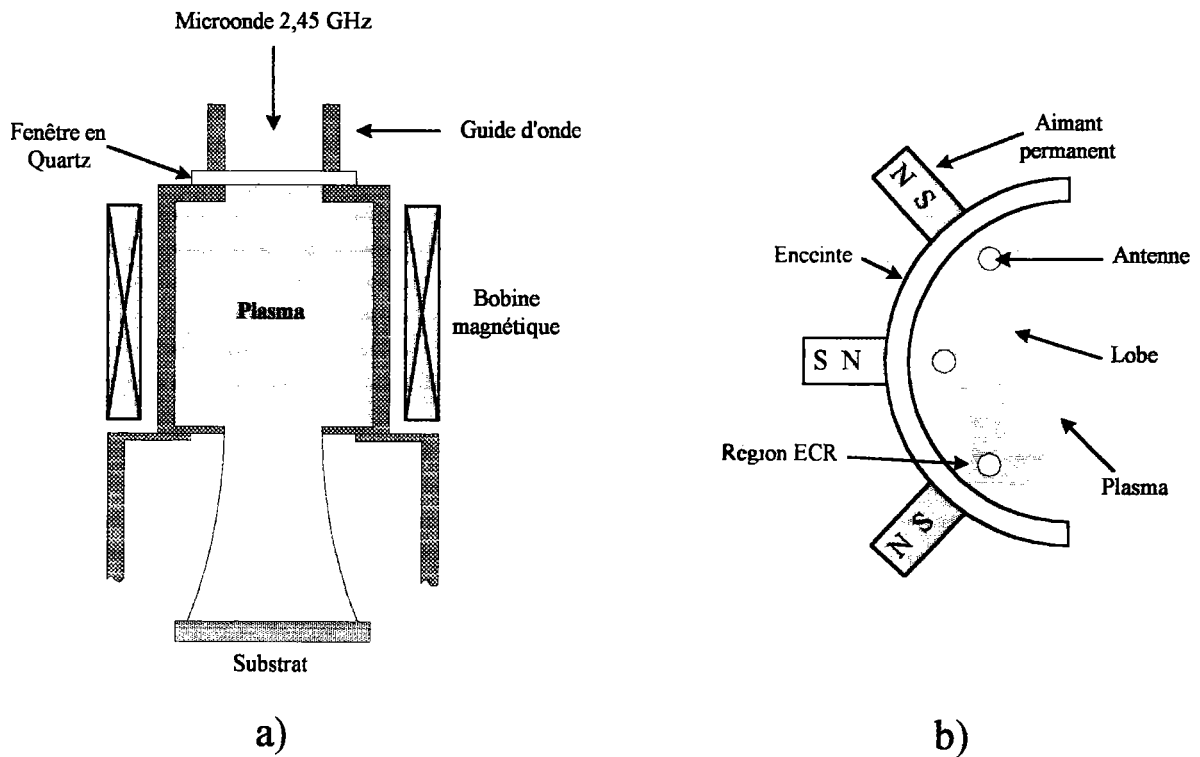
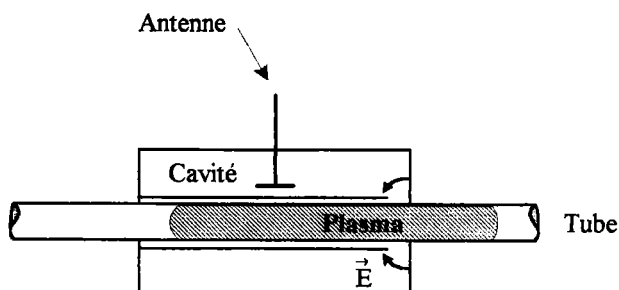


Figure I-10 - Schéma d'un réacteur microonde ECR (a) et DECR (b)

#### 4.3.2.2. Couplage par onde de surface

Le couplage par onde de surface ne peut être réalisé qu'en présence du plasma. Pour créer la décharge on injecte une onde microonde dans une cavité résonante (ou guide d'onde). Par effet de pointe il apparaît localement un champ électrique intense (Figure I-11), qui va permettre d'amorcer le phénomène d'avalanche électronique. L'onde va alors utiliser le plasma comme support de propagation et transférer de proche en proche son énergie au milieu, tant que la densité électronique du plasma sera supérieure à une valeur critique au-dessous de laquelle la décharge ne pourra plus s'entretenir.

Ce type de couplage permet, selon le diamètre du tube, l'utilisation d'une large gamme de pression, de  $10^{-5}$  Torr à la pression atmosphérique. Ces décharges sont très stables avec un transfert de près de 90% de l'énergie microonde pour des fréquences comprises entre 200 MHz et 10 GHz.<sup>139</sup> L'absence dans ce dispositif d'électrodes internes reste un avantage important pour la croissance de films minces.



**Figure I-11** - Phénomène de couplage par onde de surface: cas de la décharge surfatron

#### **4.4. CONCLUSION**

Les modes de production des plasmas sont très diversifiés. En ce qui concerne leur utilisation dans les procédés PECVD, les plasmas RF ont fait l'objet de nombreuses études. Nous avons pu bénéficier à cet effet, d'une collaboration avec les Pays-Bas qui nous a permis de réaliser de films minces de BN par technique PECVD-RF. La présentation du matériel de dépôt, ainsi que l'exploitation des différents résultats seront l'objet du chapitre III.

Pour des objectifs tels que la croissance de films minces de diamant ou de nitrure de bore cubique, qui nécessitent un apport énergétique important, les procédés microondes ECR et par onde de surface semblent être mieux adaptés. En effet, ces plasmas possèdent une densité électronique plus élevée ( $n_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ), ainsi qu'une forte concentration d'espèces réactives.

Néanmoins les plasmas de type ECR, DECR, RIPE nécessitent une forte capacité de pompage en raison de leur pression de travail relativement faible ( Figure I-12 ). Ceci a pour effet de limiter le flux des gaz dans le réacteur et par conséquent la vitesse de croissance. Le couplage par onde de surface, dont les pressions de travail s'étendent de  $10^{-5}$  Torr à l'atmosphère, devrait donc permettre des vitesses de dépôt plus élevées, associées à un moindre coût du dispositif expérimental. Nous nous sommes donc tournés vers ce type de matériel que nous avons récemment acquis au sein du laboratoire. L'ensemble du dispositif expérimental ainsi que les différents résultats obtenus seront présentés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

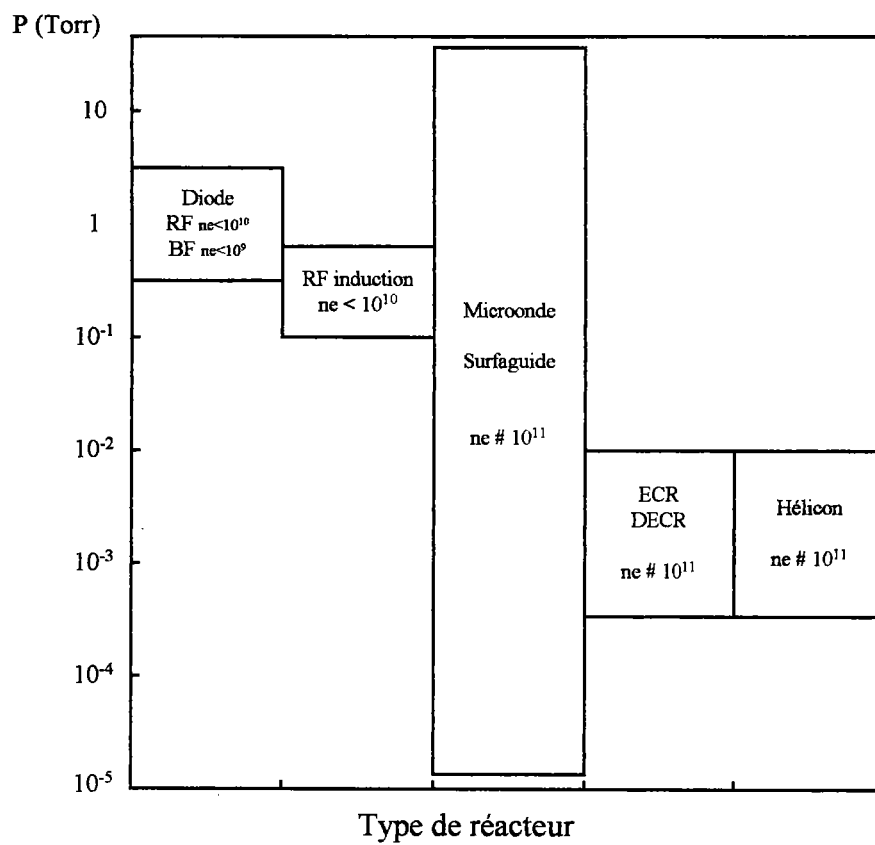


Figure I-12 - Classification des réacteurs selon leur pression de travail. <sup>139,140</sup>

**CHAPITRE II:**  
***OUTILS DE CARACTÉRISATION***

## **INTRODUCTION**

La caractérisation des échantillons constitue une étape décisive dans les technologies d'élaboration de films minces. La première phase est constituée généralement d'une étude physico-chimique, qui renseigne sur la composition chimique ( présence d'impuretés, stoechiométrie, structure... ) et physique ( épaisseur, indice ) du film réalisé. Cette étape permet l'ajustement des différents paramètres de dépôt: elle est à la base des procédés expérimentaux de croissance.

Le second point, plus spécifique, est d'étudier le comportement du matériau en tant qu'élément intégré dans un dispositif. Notre objectif étant la réalisation d'une couche diélectrique sur InP pour la fabrication d'un transistor MISFET, il est nécessaire de déterminer les qualités diélectriques du film BN déposé, ainsi que les propriétés de l'interface BN/InP. Nous disposons à cet effet au sein du laboratoire, de plusieurs bancs de caractérisation électrique (C-V, I-V, DLTS) qui permettent d'évaluer ces propriétés électriques.

Nous allons présenter dans ce chapitre les différents outils de caractérisation utilisés pour déterminer les propriétés physico-chimiques et électriques de nos échantillons.

## **1. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES**

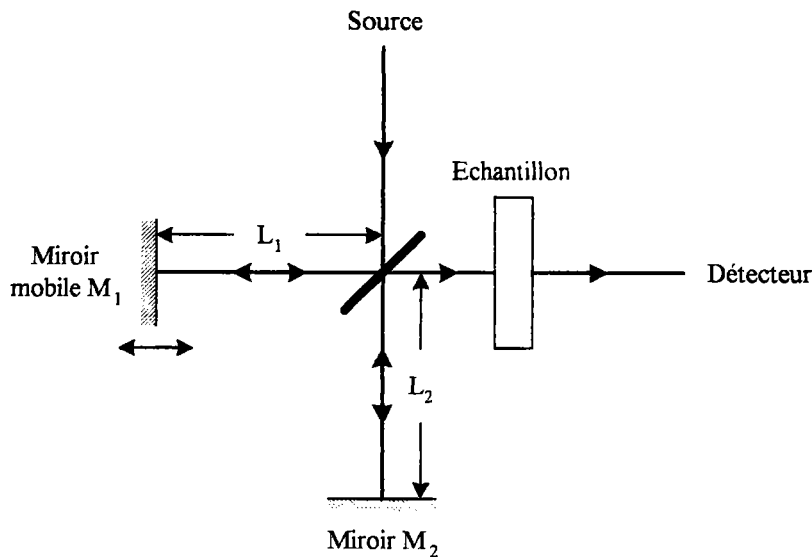
### **1.1. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE**

L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une méthode non-destructive, qui permet d'obtenir une appréciation rapide de la composition des films déposés.

Le système optique du spectromètre de type Unicam Mattson 3000 FTIR est constitué d'un interféromètre de Michelson. Son principe est schématisé sur la figure II-1. Une lame semi-transparente divise la source lumineuse en deux faisceaux qui, après réflexion sur les miroirs  $M_1$  et  $M_2$ , se recombinent sur la séparatrice, donnant lieu à une figure d'interférence. Le miroir mobile  $M_1$  permet de sélectionner la longueur d'onde analysée.

Les films minces réalisés pour cette analyse, sont déposés sur des substrats de silicium. L'interférogramme contient non seulement des informations concernant la source et le substrat, mais surtout les caractéristiques de transmission du film déposé. Pour supprimer les composantes "source" et "substrat" dans l'interférogramme, on réalise un étalonnage de l'appareil sur un échantillon de silicium vierge ( *Background* ).

La transformée de Fourier de l'interférogramme final permet d'obtenir la réponse spectrale du film, avec les différents pics d'absorption associés aux transitions entre niveaux d'énergie vibrationnels, caractéristiques du matériau déposé.



**Figure II-1-** Schéma de principe du spectromètre Infra-Rouge à transformée de Fourier.

Pour déterminer les pics d'absorption IR caractéristiques du nitrure de bore hexagonal, nous avons réalisé le spectre de transmission IR d'un échantillon de h-BN commercial mélangé à du KBr (Figure II-2). Les positions des pics relevées dans le cas présent ( $1370$  et  $815\text{ cm}^{-1}$ ) sont très voisines de celles rapportées par Nyquist *et al*<sup>1</sup> ( $1375$  et  $815\text{ cm}^{-1}$ ). Ces pics sont associés respectivement aux vibrations dans le plan et hors du plan des liaisons B-N ( liaisons de type  $sp^2$  ).

Lorsque l'on établit le spectre d'absorption IR d'un film mince de BN il est généralement observé un léger décalage des pics par rapport à ceux du h-BN commercial. Un spectre IR représentatif d'un film déposé sur silicium est présenté sur la figure II-3. Les positions des pics IR observés sont ici  $1385$  et  $775\text{ cm}^{-1}$ .

En ce qui concerne la phase cubique de BN (hybridation de type  $sp^3$ ), le c-BN monocristallin présente un mode actif à  $1065\text{ cm}^{-1}$ . Pour les films minces de c-BN, cette valeur peut varier entre  $1080$  et  $1110\text{ cm}^{-1}$ .<sup>2,3</sup>

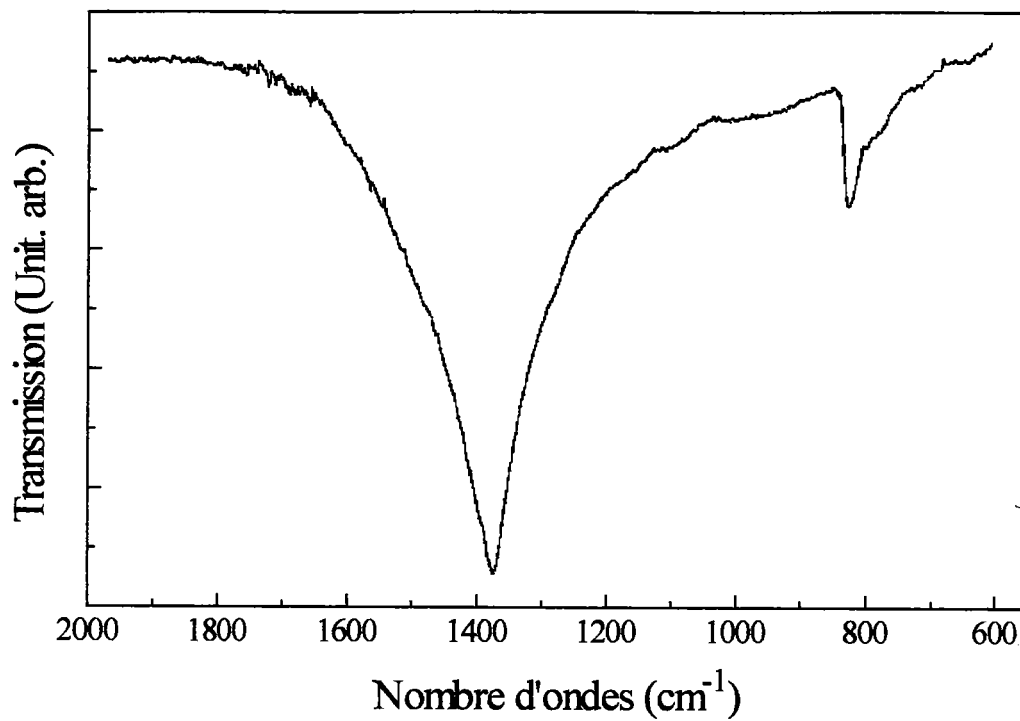


Figure II-2 - Spectre IR du h-BN commercial.

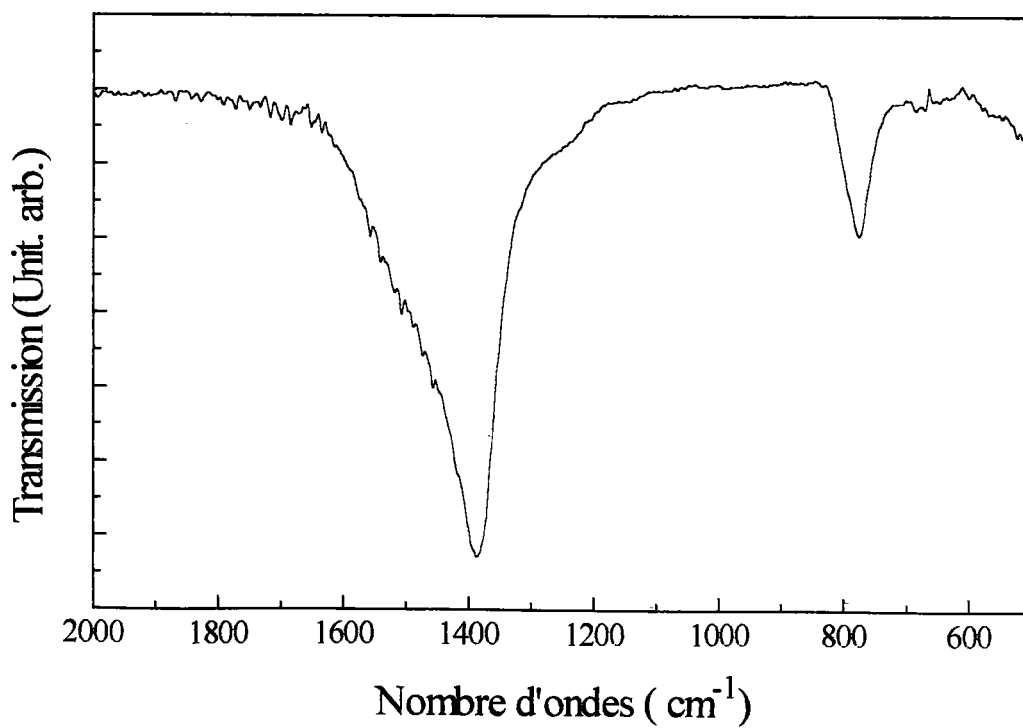


Figure II-3 - Spectre IR typique d'un film de h-BN.



Nombre d'ondes $\text{cm}^{-1}$	Liaisons chimiques	Référence
648	B-B élongation	5
720	B-O cisaillement	6
780	<b><i>h-BN</i></b> déformation	7
800	B-O déformation	5
810	Si-O-Si déformation	8
840-870	N-O	9
880	B-C élongation	5
900	N-H	10
1060	Si-O-Si élongation	8
	C-H	11
1080	<b><i>c-BN</i></b>	12
1100	B-C	13,19
1106	Si-O-Si	14
1175	C-O-C	11
1190	B-O-H dans $\text{B}(\text{OH})_3$ déformation	6
1270	B-O dans $\text{BO}_3$ élongation	6
1340	$\text{B}_4\text{C}$	15
1350	C-N	16
1380	<b><i>h-BN</i></b> élongation	7
1460	B-O dans $\text{B}(\text{OH})_3$ élongation	5
1500	C=N/C-C	16,17
1550	$\text{NH}_3$	18
1600	C=C/C=O	11
1700	B-H-B	19
2200	$\text{C}\equiv\text{N}/\text{C}-\text{N}$	16,20
2220-1540	B-H-B	9
2510	B-H	21
2900	C-H	13
3200	B-O-H	5
3400	N-H	22
	$\text{H}_2\text{O}$	23

**Tableau II-1** - Fréquences IR exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  et attribution possible des pics d'absorption.

L'analyse FTIR permet également de détecter la présence éventuelle d'impuretés telles que l'hydrogène, l'oxygène, le carbone. La littérature fournit de nombreuses informations quant à l'attribution possible de certains pics d'absorption infra-rouge. Les résultats qui nous ont parus les plus utiles pour la caractérisation de nos films, sont reportés dans le tableau II-1.

Il est à noter sur le plan pratique que l'analyse s'effectuant à l'atmosphère ambiante, il apparaît de façon quasi-systématique sur les spectres IR, un pic à  $2360 \text{ cm}^{-1}$  lié à l'absorption du  $\text{CO}_2$  ambiant.<sup>4</sup>

## 1.2. SPECTRE UV-VISIBLE

La mesure du spectre de transmission UV-visible en fonction de l'énergie d'excitation  $h\nu$ , permet d'évaluer la bande interdite optique des films de BN. En effet, le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un film mince d'épaisseur  $d$  est relié au coefficient de transmission  $T$  et à la réflectance  $R$  par la relation:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (\text{II-1})$$

où  $I$  et  $I_0$  sont respectivement l'intensité transmise et incidente.

Si on néglige les effets liés aux réflexions, l'expression se réduit à :

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (\text{II-2})$$

Connaissant l'épaisseur  $d$  du film, il est alors possible de déduire à partir du spectre de transmission les valeurs de  $\alpha$  en fonction de l'énergie.

L'absorption étant un processus lié à la transition d'un électron d'un état de basse énergie vers un état excité, lorsque l'énergie sera suffisamment élevée pour permettre à un électron de passer au niveau excité supérieur, il apparaîtra au niveau du spectre de transmission UV-VIS un bord d'absorption.

En ce qui concerne les films minces de BN, deux théories sont utilisées pour déterminer la bande interdite optique à partir de  $\alpha$ . Nakamura<sup>18</sup> considère le BN comme un matériau à *bande interdite directe*, et dans ce cas le coefficient d'absorption  $\alpha$  est décrit à proximité du bord d'absorption par la relation:

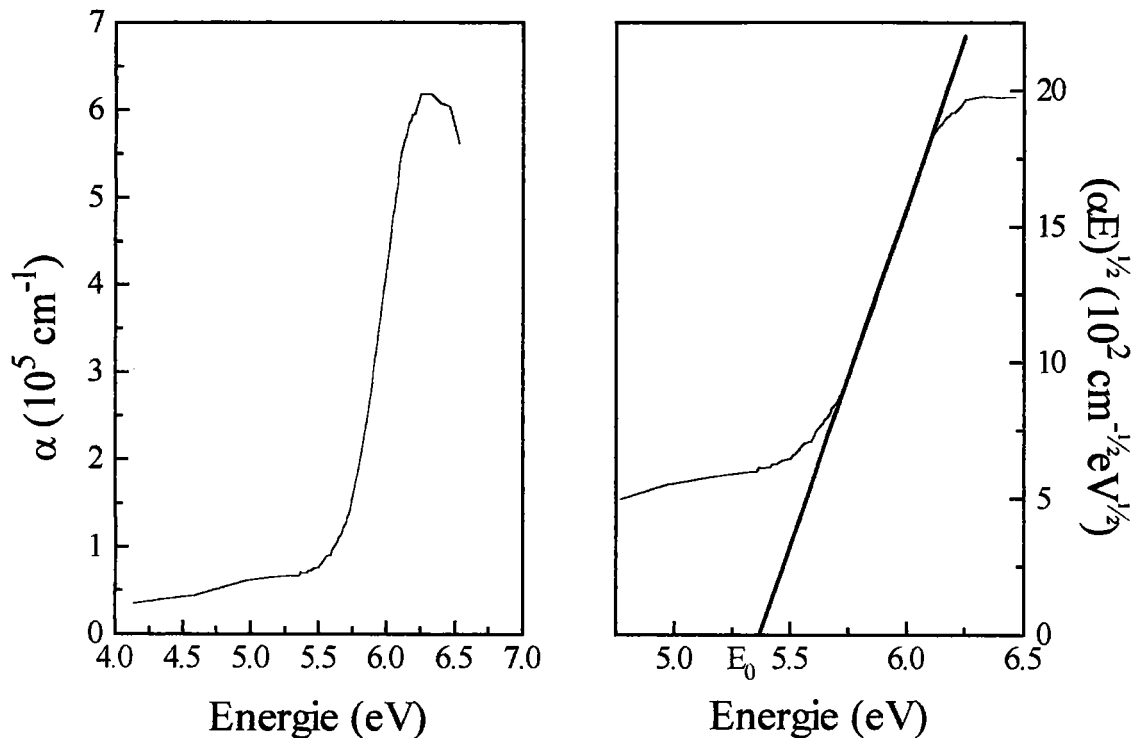
$$\alpha \propto \frac{(E_0 - h\nu)^{1/2}}{h\nu} \quad (\text{II-3})$$

En revanche Ren *et al*<sup>24</sup> considèrent leurs films comme étant de *forme amorphe*, et dans ce cas le coefficient d'absorption obéit à la relation établie par Tauc *et al*<sup>25</sup>:

$$\alpha \propto \frac{(E_0 - h\nu)^2}{h\nu} \quad (\text{II-4})$$

où  $h\nu$  est l'énergie du photon.

Si on trace respectivement pour chacun des modèles  $(\alpha h\nu)^2$  et  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$ , on constate par extrapolation de la partie linéaire de cette fonction sur l'axe des abscisses, qu'il est possible de déterminer la bande interdite optique ( $E_0$ ) du film (Figure II-4).



**Figure II-4** - Coefficient d'absorption  $\alpha$  déduit des mesures de T, et détermination de la largeur de la bande interdite optique  $E_0$ , d'un film d'épaisseur  $d \approx 45 \text{ nm}$ .

Le problème se pose donc de déterminer quel modèle paraît le plus approprié pour nos échantillons. Nous pouvons préalablement faire deux remarques:

- \* En ce qui concerne le modèle à bande interdite directe, des études théoriques ont montré que pour h-BN l'énergie minimale de transition correspond à une transition indirecte de 4.07 eV ( transition de H→M ),<sup>26</sup> mais avec une transition directe à 4.2 eV ( H→H ). Des calculs plus récents<sup>27</sup> ont conduit à des résultats similaires, à savoir une transition indirecte à 4.0 eV ( H→M ) et directe à 4.4 eV ( M→M ). Les énergies de bande interdite directe et indirecte étant relativement proches, les phénomènes d'absorptions UV pourraient être largement dominées par ceux à transition directe.
- \*\* La validité du modèle des couches amorphes peut être déterminée par une analyse structurale du film. Il est à noter qu'en général ce modèle est également utilisé dans le cas de couches polycristallines.<sup>28</sup>

Compte tenu de cette ambiguïté, nous ne pourrions pas donner à nos résultats un caractère purement quantitatif, les deux approches conduisant à des différences de quelques dixièmes d'eV pour la valeur de  $E_0$ . Ces résultats seront essentiellement utilisés à titre comparatif par rapport aux différentes valeurs de  $E_0$  présentées dans la littérature.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à double faisceau ( 941 UVIKON, KONTRON Instruments ). Les films élaborés à cet effet ont été déposés sur des substrats de quartz amorphe. Ce matériau étant transparent dans l'UV, il nous permet d'avoir accès uniquement aux caractéristiques du film BN dans ce domaine de longueur d'onde. La gamme de mesures offerte par le spectromètre varie de 190 nm à 900 nm.

### 1.3. ANALYSE XPS

La spectroscopie de photoélectrons-X ( XPS ou ESCA ) consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons photoémis par un échantillon. Son principe est basé sur l'éjection d'un électron d'une orbite quelconque d'un atome à condition que son énergie de liaison soit inférieure à celle des photons X incidents. L'énergie cinétique  $E_c$  de l'électron éjecté, mesurée par le spectromètre, est reliée à son énergie de liaison  $E_l$  par la formule:

$$E_l = h\nu - E_c - \Phi_{sp}$$

où  $h\nu$  est l'énergie du photon initial et  $\Phi_{sp}$  la fonction de travail du spectromètre.

La connaissance de  $E_l$  et son déplacement chimique nous permettent par l'intermédiaire de tables de référence, une identification des espèces chimiques présentes dans les films ainsi que leur environnement cristallin. Mais le BN étant un matériau isolant, l'émission d'électrons issus de l'échantillon fait apparaître une charge statique positive qui a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des électrons photoémis, produisant un décalage global du spectre XPS. Il est courant d'évaluer cet effet de charge par rapport au pic du carbone donné à 284,6 eV.

En évaluant l'aire de chacun des pics, et en tenant compte de la section efficace de photo-ionisation de chaque élément ( Tableau II-2 ), il est possible d'avoir une estimation quantitative de la composition chimique de la couche.

Elément	Liaison	Coefficient
B	1s	0,486
C	1s	1
N	1s	1,80
O	1s	2,93

Tableau II-2 - Section efficace de photo-ionisation normalisée par rapport au carbone.<sup>29</sup>

Cette méthode d'analyse non destructive permet d'identifier tous les éléments chimiques sauf l'hydrogène dont l'électron unique est le plus souvent en combinaison chimique avec d'autres électrons. Dans le cas des solides, le faible libre parcours moyen des électrons dans la matière restreint la profondeur d'analyse à quelques angströms d'épaisseur ( $\approx 50 \text{ \AA}$ ). En abrasant la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions énergétiques, il est néanmoins possible d'établir un profil de la composition du film en volume .

Les études ont été réalisées sur des échantillons BN/Si, au Centre de Recherche du Fer Blanc (CRFB), à l'aide d'un spectromètre VG ESCALAB MK1 équipé d'une source non monochromatisée de photons-X ( raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium,  $E_{K_{\alpha}}=1486,6 \text{ eV}$  ). La largeur de la raie d'émission est de l'ordre de 0.8 eV, ce qui fournit, compte tenu de la fonction d'appareil, des pics photoélectriques dont les largeurs à mi-hauteur sont comprises entre 2 et 3 eV.

#### 1.4. ELLIPSOMÉTRIE

Cette méthode est basée sur l'évaluation du changement d'état de polarisation d'un faisceau monochromatique après réflexion sur un substrat. Le rapport des coefficients de réflexion complexes est donné par l'expression suivante:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{E_p}{E_s} \times \frac{e^{j\delta_p}}{e^{j\delta_s}} = \tan(\Psi)e^{j\Delta}$$

où  $R_p$  et  $R_s$  sont respectivement les coefficients de réflexion complexes de la composante parallèle et perpendiculaire du champ. Le rapport des amplitudes  $\tan(\Psi)$  et le déphasage  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  du champ parallèle et perpendiculaire sont déterminés expérimentalement. Connaissant l'indice complexe du substrat et en effectuant des mesures pour deux angles d'incidence différents, les films de BN étant supposés non absorbants ( $k \approx 0$ ), on peut déterminer pour chaque couple  $\Psi$  et  $\Delta$ , l'épaisseur  $d$  et l'indice  $n$  du film.

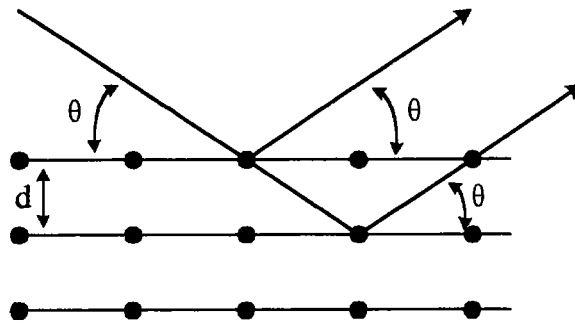
Les films de BN déposés sur des substrats de silicium (  $n_{Si}=3,858$  et  $k_{Si}=0,018$  ) ont été caractérisés à l'aide d'un laser à 632,8 nm sous un angle d'incidence habituel de  $70^\circ$ , l'épaisseur des films ayant été estimée approximativement lors du dépôt.

#### 1.5. ANALYSE STRUCTURALE: DIFFRACTION RX

Nous avons également réalisé de la diffraction par rayons X. Cette méthode d'analyse est basée sur les lois classiques d'interférences. Deux rayons diffractés par deux plans consécutifs ( Figure II-5 ) présenteront une frange constructive s'ils vérifient la relation de Bragg:

$$k\lambda = 2d \sin \theta$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des RX,  $\theta$  l'angle d'incidence,  $k$  l'ordre d'interférence et  $d$  la distance entre les deux plans réticulaires.



**Figure II-5** - Dédution de la formule de Bragg-Wulf.

En déterminant l'angle  $\theta$  à partir du cliché de la figure de diffraction, il est possible de calculer la distance  $d$  entre les plans réticulaires et en comparant ces valeurs avec les tables de référence ASTM de remonter à l'indice  $(h,k,l)$  de chaque plan cristallin.

## 2. CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES

### INTRODUCTION

Comme nous l'avons indiqué au début de ce mémoire, un des objectifs est la réalisation d'un transistor MISFET sur InP. Mais avant la phase de réalisation technologique des contacts "source" et "drain" du transistor, il est judicieux d'étudier dans un premier temps la structure test simplifiée, formée par l'ensemble Métal/Isolant/Semiconducteur ( structure MIS, Figure II-6 ). Ces résultats seront essentiels pour déterminer à la fois la qualité de l'isolant BN ainsi que celle de l'interface BN/InP.

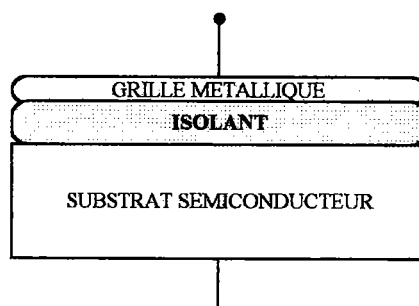


Figure II-6 - Schéma de la capacité MIS formée par l'ensemble Grille/Isolant/ Semiconducteur

### 2.1. PRÉPARATION DES STRUCTURES

#### 2.1.1. Origine des cristaux

Les échantillons d'InP de type n, non intentionnellement dopés, d'orientation (100), ont subi un polissage mécanique et chimique de la face supérieure. Ils proviennent de deux fabricants: CrystaComm et Crismatec InPact.

#### 2.1.2. Métallisations

La première étape consiste à réaliser le contact ohmique sur la face arrière des échantillons d'InP. Au préalable, on effectue un traitement chimique des substrats par trempage dans une solution d'HCl (2N) pendant 5 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée et d'un rinçage à l'éthanol pur. On procède ensuite à une évaporation sous vide ( $2$  à  $5 \times 10^{-6}$  Torr) de l'eutectique or-germanium ( 0,06 g de Ge pour 0,4 g d'Au). La couche formée est finalement protégée par une couche d'or, évaporée dans les mêmes conditions de vide, dont l'épaisseur est comprise entre 400 et 500 nm. Cette couche permet de protéger le contact Au-Ge des traitements chimiques ultérieurs. Les substrats InP sont alors prêts à recevoir le film BN.

La réalisation de la capacité MIS Au/BN/InP est achevée par le dépôt de la grille en or sur la surface de l'isolant BN. L'évaporation est effectuée à travers un masque dans les mêmes conditions que précédemment. On obtient ainsi une série de plusieurs capacités, chaque plot ayant une surface d'environ  $0,0063 \text{ cm}^2$ . La structure finale est schématisée sur la figure II-7.

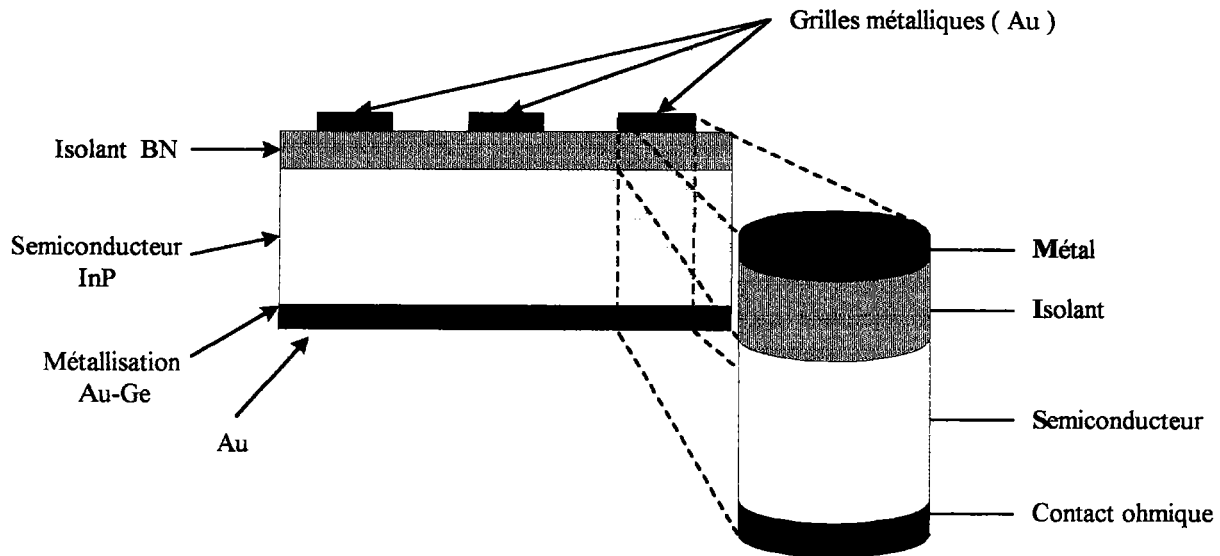


Figure II-7 - Schéma des structures MIS Au/BN/InP.

## 2.2. BANC DE MESURE CAPACITÉ-TENSION

### 2.2.1. Mesures C-V

Les mesures capacité-tension (C-V) effectuées sur nos structures MIS, fournissent un grand nombre d'information sur la qualité de l'isolant et de l'interface. L'interprétation des courbes C-V permet de faire une évaluation rapide de grandeurs telles que la capacité de l'isolant, la constante diélectrique du film, la densité d'états d'interface.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance Hewlett Packard 4192 A. Les paramètres de mesure sont la tension de polarisation et la fréquence d'oscillation, dont les domaines de variation sont:

- tension continue: entre - 35 V et +35 V.
- signal d'oscillation: fréquence entre 5 Hz et 13 MHz et amplitude entre 5 mV et 1,1 V.



Les régimes petits signaux supposent une modulation alternative faible, en référence à la valeur de  $kT/q$  à température ambiante qui est d'environ 26 mV. Nous avons donc opté pour une amplitude de 20 mV. Pour ces faibles signaux, les mesures effectuées en-dessous de 200 Hz s'avèrent être assez peu précises. Ainsi toutes nos mesures ont été généralement effectuées à des fréquences supérieures à 1 kHz.

Le pont de mesure est connecté à un micro-ordinateur à travers une interface IEEE-7007 qui permet le pilotage de l'appareil, ainsi que l'acquisition et le traitement des données ( Figure II-8 ).

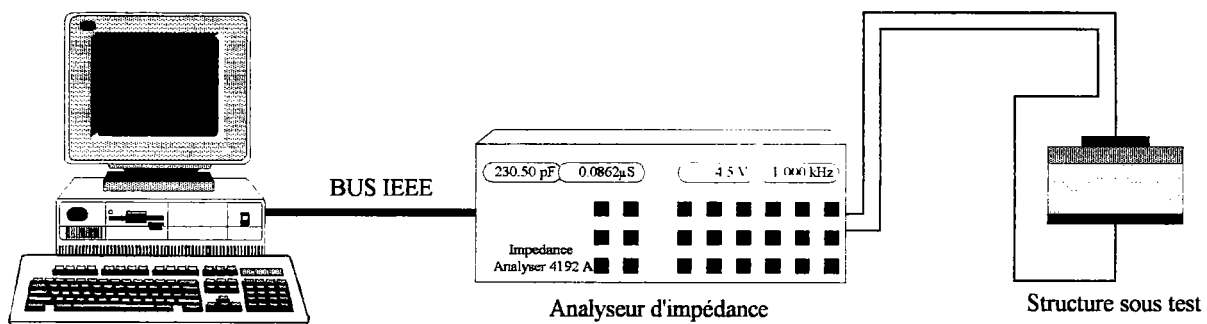


Figure II-8 - Banc de mesure Capacité-Tension.

### 2.2.2. Analyse de Terman<sup>30</sup>

Nous ne ferons ici qu'une description très simplifiée du principe d'évaluation des états d'interface par l'analyse de Terman. Cette méthode exploite les mesures C-V effectuées à haute fréquence. Dans cette configuration de mesure, les états d'interface sont supposés ne plus répondre au signal alternatif HF. La capacité totale de la structure est alors considérée comme étant la capacité de l'isolant en série avec la capacité du semiconducteur. Il est possible de déduire à partir des courbes C-V la densité d'états d'interface par la formule:

$$N_{ss} = -\frac{1}{q} \frac{dQ_{ss}}{d\psi_s} = \frac{1}{q} \left[ C_i \left[ \frac{dV_g}{d\psi_s} - 1 \right] - C_{sc} \right] \quad (\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1})$$

où  $C_i$ ,  $C_{sc}$  sont respectivement la capacité de l'isolant et du semiconducteur,  $\psi_s$  le potentiel de surface,  $V_g$  la tension de polarisation appliquée,  $q$  la charge de l'électron, et  $Q_{ss}$  la densité totale de charges localisées à l'interface.

Il est à noter que cette méthode nécessite quelques précautions d'utilisation en ce qui concerne la fréquence de mesure, les conditions d'équilibre thermodynamique, la détermination de la capacité de l'isolant et la densité de dopage.

## **2.3. BANC DE MESURES COURANT-TENSION**

### **2.3.1. Principe**

L'exploitation de ce type de mesure permet d'évaluer la résistivité ainsi que le champ de claquage du film isolant. En effet, lorsque l'on polarise la structure sous une tension  $V_g$ , cette tension se répartie entre l'isolant ( $V_i$ ) et le semiconducteur ( $\psi_s$ ). Dans la zone linéaire de la caractéristique  $I$ - $V_g$  en polarisation directe, la structure est en régime d'accumulation, et on peut dans ces conditions négliger les variations de potentiel du semiconducteur devant celles de l'isolant. À partir de deux points de mesures ( $V_{g1}, I_1$ ) et ( $V_{g2}, I_2$ ) de ce régime ohmique, il est possible d'estimer la résistance de l'isolant  $R_i$  :

$$V_g = V_i + \Psi_s$$

$$R_i = \frac{\Delta V_i}{\Delta I} = \frac{\Delta V_g - \Delta \Psi_s}{\Delta I} \approx \frac{\Delta V_g}{\Delta I}$$

où  $\Delta$  représente la variation entre l'état 1 et l'état 2.

Connaissant les caractéristiques géométriques de la structure MIS testée, on peut évaluer la résistivité  $\rho_i$  de l'isolant grâce à la relation :

$$\rho_i = \frac{R_i S}{L} \quad (\Omega \cdot \text{cm})$$

S étant la surface de la diode et L l'épaisseur de l'isolant.

### **2.3.2. Banc de mesures**

L'appareil de mesure ( S.M.U. KEITHLEY 236 ) est piloté par un micro-ordinateur interfacé IEEE-7007 ( Figure II-9 ). Deux modes d'utilisation sont possibles :

- source de courant (  $10^{-13}$ -  $10^{-1}$ A ) et voltmètre.
- source de tension (  $10^{-4}$ - 110 V ) et ampèremètre.

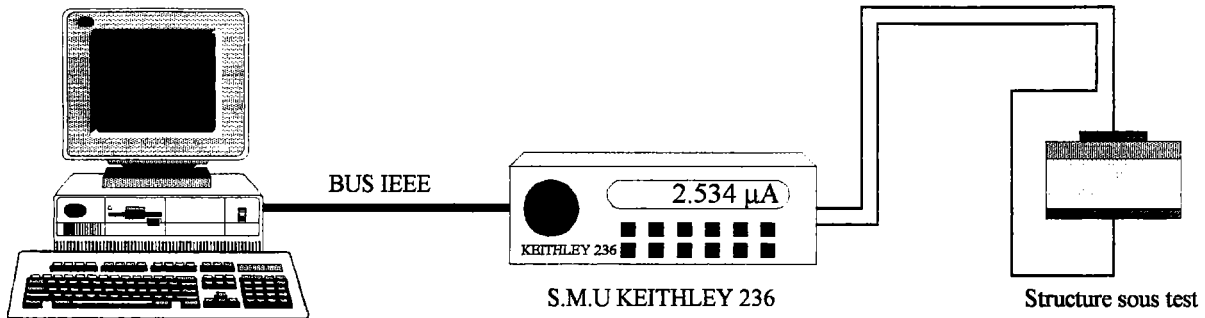


Figure II-9 - Banc de mesure Courant-Tension.

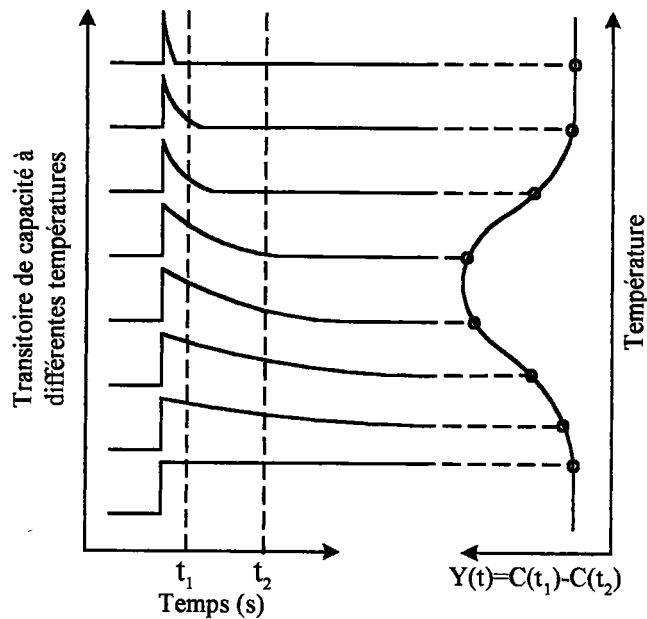
## **2.4. SPECTROSCOPIE TRANSITOIRE DE NIVEAUX PROFONDS (DLTS)**

### **2.4.1. Principe de la méthode DLTS**

La spectroscopie des niveaux profonds par transitoire de capacité a été mise au point par Lang<sup>31</sup> en 1974 pour l'étude de défauts ponctuels de volume dans les semiconducteurs. À l'origine cette méthode a été utilisée sur des jonctions p-n et métal-semiconducteur, puis s'est étendue à l'étude des capacités MOS pour la détermination des états d'interface et des défauts de volume, grâce essentiellement aux travaux de Yamasaki *et al*<sup>32</sup> qui ont permis de différencier de façon simple les deux types de réponse, en volume ou à l'interface.

Cette méthode est basée sur l'évolution du coefficient d'émission des électrons  $e_n$  d'un centre profond en fonction de la température. La spectroscopie DLTS consiste à analyser les régimes transitoires de la capacité induits par la variation de ce coefficient d'émission.

Lors d'un balayage en température, le signal DLTS extrait des mesures va passer par un maximum, comme le montre la figure II-10 pour la méthode de Lang ou double Boxcar moyenneur.<sup>31</sup> En étudiant de façon approfondie la position du pic DLTS, il sera possible d'obtenir des informations sur la nature du piège: section efficace de capture, pièges en volume ou en surface, densité d'états, position des pièges dans la bande interdite..



**Figure II-10** - Evolution du transitoire de capacité en fonction de la température par la méthode Boxcar.

Au sein du laboratoire, nous utilisons préférentiellement la méthode à détection synchrone qui améliore la qualité du signal DLTS. Dans ces conditions de mesure, la densité d'états d'interface est donnée en fonction du signal DLTS  $Y(T)$  par:<sup>33</sup>

$$N_{ss}(E) = -\frac{Y(T)C_i N_D S q}{C_0^3 k T 0.559}$$

où  $S$  est la surface de la diode considérée,  $C_i$  la capacité de l'isolant,  $N_D$  la concentration de donneurs, et  $C_0$  la capacité au repos sous polarisation inverse.

### 2.4.2. Méthode à détection synchrone

Le dispositif expérimental utilisé, de type DLS-82 de Semitrap ( Hongrie ), est schématisé sur la figure II-11. Il comporte:

- un générateur d'impulsion de fréquence et de tension variables, respectivement de 0,25 Hz à 2,5 kHz et de -20 V à +20 V, la largeur des impulsions variant entre 100 ns et 50 ms.
- un capacimètre rapide à 1 MHz ( capacité maximale de 1000 pF et temps de réponse de 5  $\mu$ s ).
- un système de compensation de la composante continue de la capacité.
- une détection synchrone.

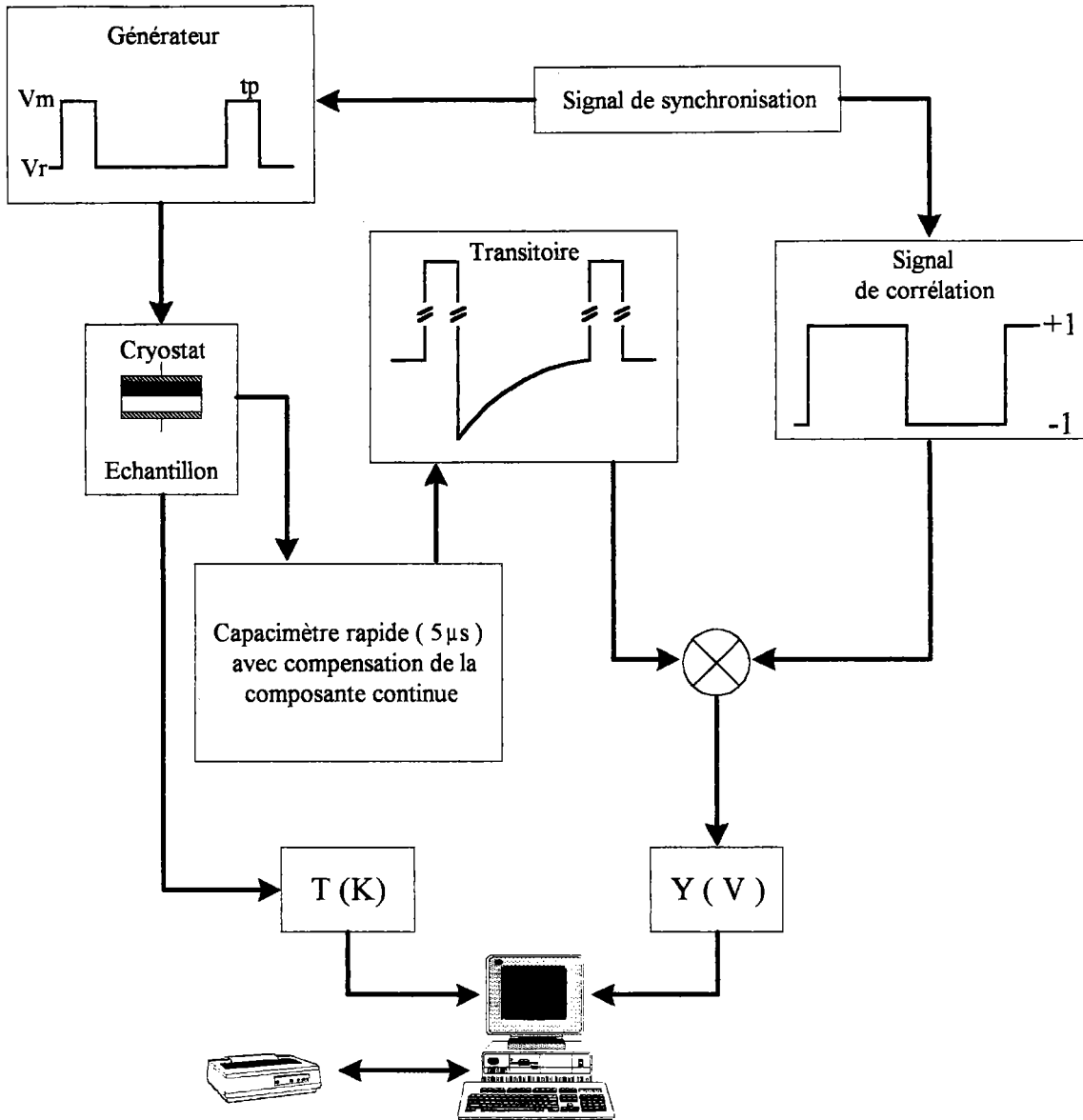


Figure II-11 - Schéma synoptique de la méthode DLTS à détection synchrone.

**CHAPITRE III:**  
***ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DE FILMS***  
***MINCES DE BN RÉALISÉS***  
***PAR PECVD RADIO-FRÉQUENCE***

## **INTRODUCTION**

Le troisième chapitre de ce manuscrit concerne l'étude de films minces de BN réalisés par une technique CVD assistée d'un plasma *radio-fréquence*. Le dispositif expérimental de dépôt a été développé aux Pays-Bas, au "*Laboratory for Inorganic Chemistry*" (Dir. Prof J. Schoonman).

La première partie du chapitre est consacrée à la description du bâti de dépôt PECVD. La seconde partie concerne toute la phase expérimentale de dépôt qui comprend le nettoyage des échantillons, la préparation du réacteur et la croissance du film. Enfin, dans la dernière partie, nous présentons des résultats concernant les propriétés physico-chimiques et électriques des films minces de BN réalisés avec ce procédé de dépôt.

### **1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE**

Une description schématique de l'ensemble du matériel de dépôt PECVD est présentée sur la figure III-1.

#### **1.1. LE RÉACTEUR DE DÉPÔT**

##### i. L'enceinte de dépôt

Elle est constituée d'un tube en Pyrex de 6 cm de diamètre et 70 cm de long.

##### ii. Le générateur de puissance

Le générateur utilisé est un générateur Radio-Fréquence (RF) 13,56 MHz de type Eni Power Systems ACG-5 d'une puissance maximale de 600 W. Son couplage avec le plasma est réalisé par le biais d'une boîte d'adaptation d'impédance constituée d'un ensemble de bobines et de capacités ajustables.

La puissance RF est transmise à la décharge par l'intermédiaire de quatre électrodes capacitives (dimensions:  $2,5 \times 10 \text{ cm}^2$ ) (Figure III-2). Le porte-substrats étant un élément fixe de notre appareillage, les électrodes, mobiles le long du tube en Pyrex, permettent de modifier la position de la zone intense du plasma et donc la distance entre le plasma et les échantillons.

## iii. Modes de chauffage des échantillons

La température des échantillons est contrôlée à l'aide d'une résistance chauffante insérée dans le suscepteur en graphite. Nous avons également la possibilité d'utiliser un four externe disposé autour du tube de réaction (Figure III-1). Ces deux modes de chauffage permettent de réaliser des dépôts avec un réacteur soit à paroi froide, soit à paroi chaude.

Le contrôle et la régulation de la température s'effectuent de façon manuelle, à l'aide d'un thermocouple et d'une alimentation. Ce dispositif nous impose un suivi régulier de la température au cours du dépôt et le cas échéant un réajustement de la tension d'alimentation.

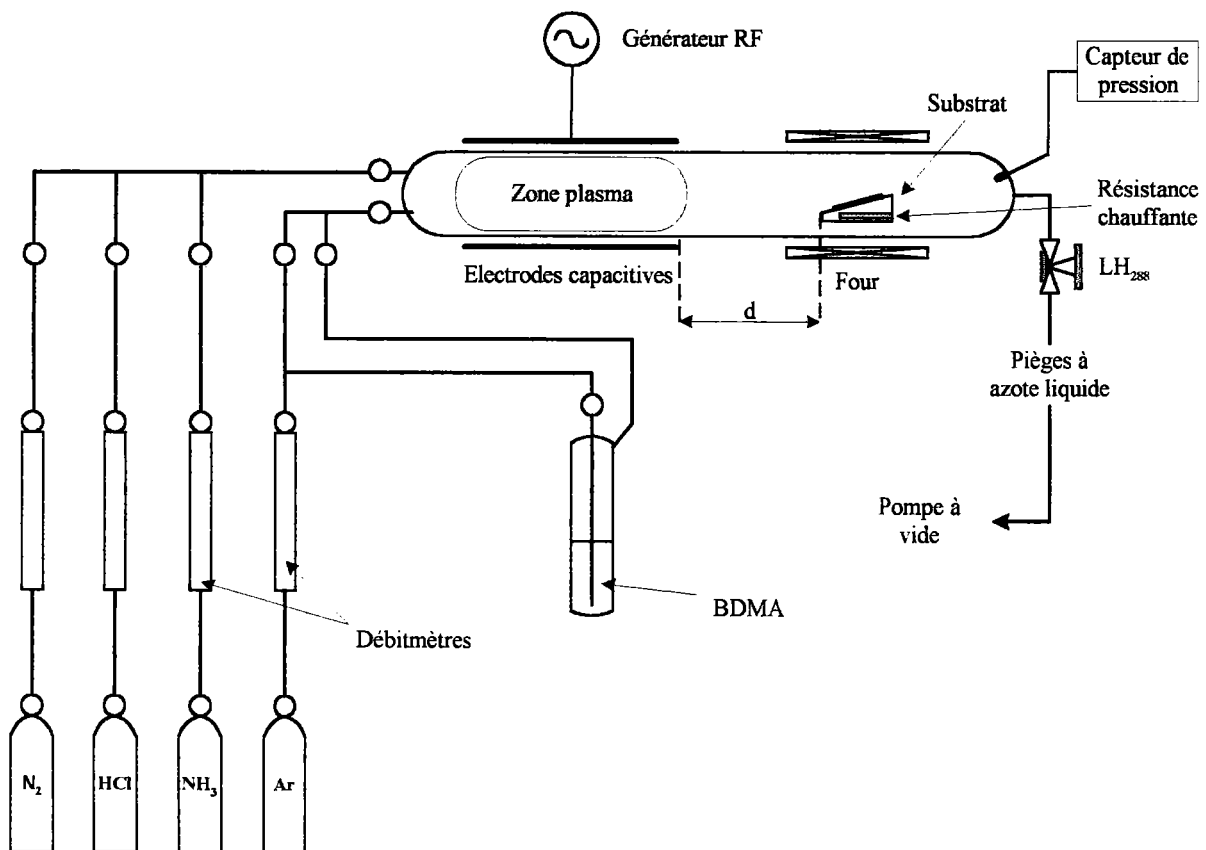


Figure III-1 - Schéma synoptique du réacteur PECVD Radio-Fréquence.



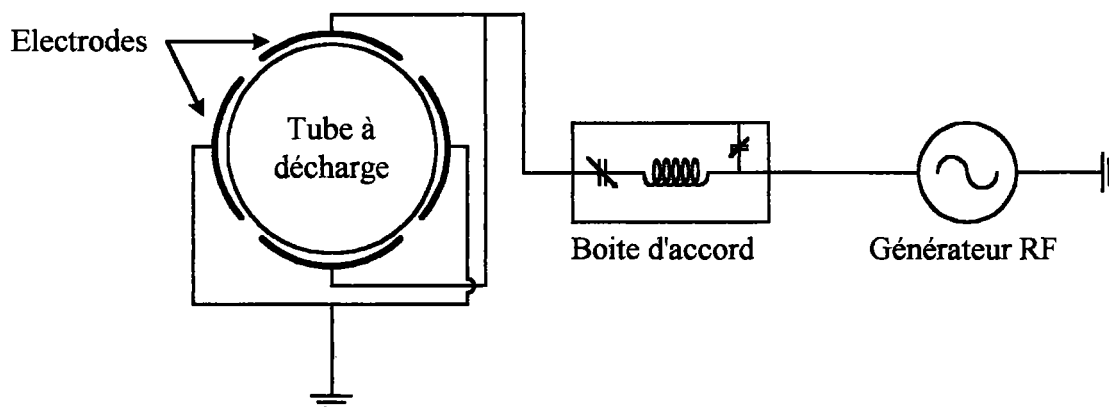


Figure III-2 - Description schématique des électrodes RF.

## 1.2. LE SYSTÈME DE POMPAGE

Le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes de type Leybold Trivac-B D8B en série avec des pièges à azote liquide. Ces pièges permettent de collecter les produits résiduels issus des réactions ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ) afin d'empêcher leur passage à travers la pompe (Figure III-3). Le piège proche de la pompe est utilisé pour  $\text{HCl}$  lors de traitement *in-situ* des échantillons et le second pour  $\text{NH}_3$  lors du dépôt de BN.

Un robinet (Leybold Heraeus 288 02 V2: LH<sub>288</sub>) permet d'ajuster manuellement la pression dans l'enceinte. Elle est mesurée à l'aide d'une jauge de type Membranovac MV 110 S2 (Figure III-1).

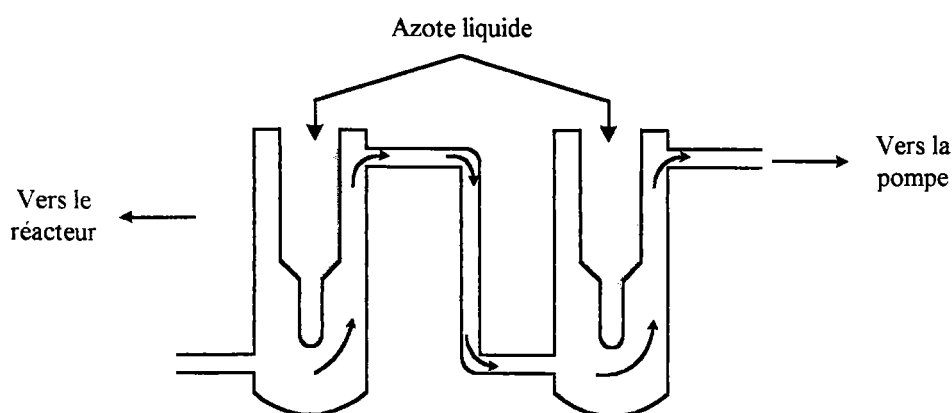


Figure III-3 - Pièges à azote liquide.

### 1.3. LES PRODUITS RÉACTIFS

Les gaz utilisés pour le traitement *in situ* et le dépôt des films BN sont fournis par "Air Products" et ont les spécificités suivantes:

- HCl: pureté > 99.9995 %
- Ar: pureté > 99.9995 %
- NH<sub>3</sub>: pureté > 99.999 %
- N<sub>2</sub>: pureté technique

HCl et NH<sub>3</sub> sont utilisés tels quels alors que Ar/H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont séchés et désoxygénés à l'aide de filtres de type "Chrompack".

Le matériau précurseur de bore est le borane diméthylamine (BDMA: BH<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, produit "Alfa"), en raison de son confort d'utilisation. En effet, ce produit est solide à température ambiante, sa température de liquéfaction étant de 36°C. L'inconvénient est qu'il contient du carbone et de l'hydrogène. Nous sommes donc confrontés à des risques de contamination du film par des atomes C ou H.

Le BDMA est contenu dans un barboteur en Pyrex, l'ensemble étant chauffé au bain-marie à une température constante de 45°C. Ses vapeurs sont transportées dans la zone de réaction par un flux d'hydrogène ou d'argon. Afin d'éviter la condensation intempestive du réactif dans les conduites, la ligne BDMA est maintenue à une température avoisinant les 70°C.

Le gaz utilisé pour la production du plasma est l'ammoniac gazeux (NH<sub>3</sub>). Ce gaz très réactif et facilement ionisable constitue une source supplémentaire d'azote. En effet, bien que notre précurseur contienne de l'azote et du bore dans des proportions stoechiométriques, il a été constaté que les films réalisés avec du BDMA seul présentent un faible rapport N/B.<sup>1</sup>

Les produits réactifs NH<sub>3</sub> et BDMA sont introduits dans le tube de réaction par l'intermédiaire de deux lignes indépendantes. On évite ainsi les réactions prématurées et le risque de colmatage des conduites.

Une ligne de contournement (*by-pass*) permet de purger la conduite BDMA en fin de manipulation. Elle est également utilisée pour l'équilibrage des pressions en amont et en aval du barboteur ( Figure III-4 ).

La pression dans les lignes à gaz, contrôlée par l'intermédiaire de manomètres mécaniques, est maintenue à une valeur légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Les débits sont mesurés à l'aide de rotamètres *Brooks*, dont on dispose des courbes d'étalonnage. Deux robinets de dosage à réglage micrométrique, de type Leybold Heraeus 283 41 V2 ( notés LH<sub>NH<sub>3</sub></sub> et LH<sub>Ar</sub> sur la Figure III-4 ) permettent d'ajuster le débit des gaz dans le tube de réaction.

Avant la phase de dépôt, les échantillons sont soumis à un décapage *in-situ* à base d'acide chlorhydrique gazeux (HCl) et de N<sub>2</sub>, la dilution s'effectuant au niveau des conduites.

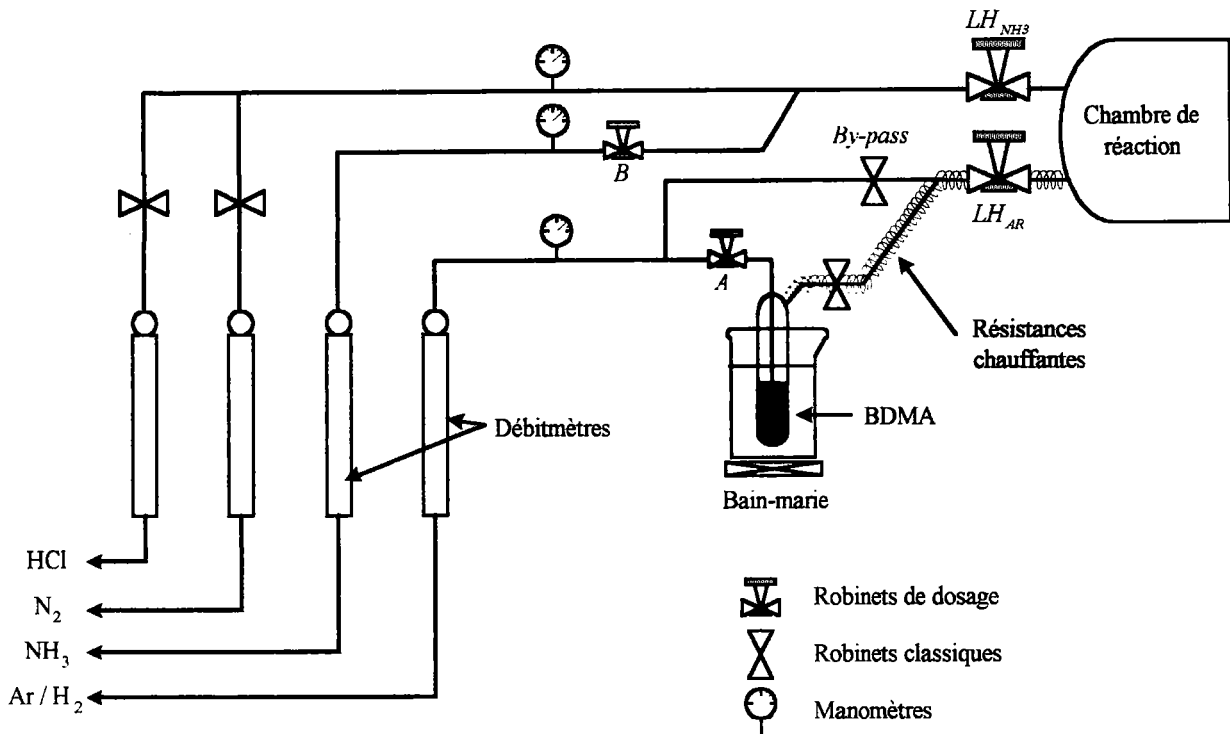
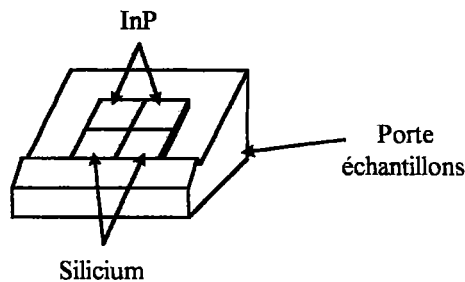


Figure III-4 - Lignes à gaz

## **2. CONDUITE EXPÉRIMENTALE**

### **2.1. TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS**

De façon générale, les dépôts sont réalisés sur deux substrats de silicium et deux substrats d'InP. Les échantillons de silicium sont destinés à la caractérisation physico-chimique des films (IR, XPS,...), alors que les substrats d'InP sont utilisés pour la réalisation de structures MIS Au/BN/InP. La disposition des échantillons sur le suscepteur est représentée sur la figure III-5.



**Figure III-5** - Disposition des échantillons lors du dépôt.

Comme il a été souligné au chapitre I, les propriétés électriques de l'interface Isolant/Semiconducteur (IS) sont fortement conditionnées par l'état de surface du semiconducteur. Il est par conséquent impératif pour InP, de maîtriser les étapes initiales de traitement afin d'obtenir une surface propre et exempte de dommage.

En ce qui concerne le silicium, le traitement de surface est moins critique et a essentiellement pour but la suppression de l'oxyde natif.

#### **2.1.1. Échantillons de Silicium**

Les échantillons, d'environ 1 cm<sup>2</sup>, sont découpés dans une plaquette de silicium de 10 cm de diamètre. Les séquences de nettoyage sont les suivantes:

- rinçage à l'eau désionisée.
- 15 minutes dans une solution d'acide nitrique fumant sous ultrasons.
- 30 secondes dans une solution d'acide fluorhydrique à 5% sous ultrasons.
- rinçage à l'eau désionisée.

### **2.1.2. Échantillons d'InP**

La désoxydation de la surface d'InP s'effectue de la manière suivante:

- rinçage à l'eau désionisée.
- 5 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique 2N.
- rinçage à l'eau désionisée.
- rinçage et stockage dans du méthanol.

### **2.1.3. Traitement *in-situ***

Après leur insertion dans le réacteur, les échantillons sont soumis à un décapage *in-situ* à base de vapeur d'HCl. Le traitement s'effectue pendant environ 10 minutes dans un mélange N<sub>2</sub>:HCl de rapport 10:1. La température et la pression totale sont fixées à 180°C et 1,5 mBar respectivement. Cette étape a pour but d'éliminer les traces d'oxyde natif apparues lors de la mise en place des échantillons.

## **2.2. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE**

La première étape concerne la préparation du matériel et des échantillons suivie de la phase cruciale du dépôt du film. La procédure expérimentale est achevée par le nettoyage du réacteur.

### **2.2.1. Étapes préliminaires**

- i. mise sous tension des éléments de chauffage afin d'obtenir une bonne stabilité des températures et mise en marche de la pompe à palettes.
- ii. nettoyage chimique en phase liquide des échantillons.  
(cf. paragraphe 3.1.)
- iii. introduction des échantillons dans le réacteur et mise sous vide de l'enceinte.
- iv. dernières vérifications relatives à la bonne étanchéité du réacteur.
- v. décapage *in-situ* en phase gazeuse des échantillons.  
(cf. paragraphe 3.1.)

### **2.2.2. Le dépôt**

La procédure de dépôt s'effectue en deux temps:

- i- réglage des paramètres de dépôt: débits, pression, température.
- ii- allumage de la décharge et minimisation de la puissance réfléchie.

Afin de limiter les dégradations éventuelles de la surface d'InP, on réalise un pré-dépôt de 15 minutes à une puissance plasma de 30 W, la puissance étant ensuite fixée à 50 W. Pendant toute la phase de croissance, on effectue un suivi régulier des différents paramètres de dépôt ( température du substrat, pression, débits ). Pour cela il est nécessaire de couper quelques secondes le plasma, ce dernier interférant avec les appareils électroniques de mesure, malgré la présence d'une cage de Faraday autour du réacteur.

Pour conclure le dépôt, on éteint le générateur RF ainsi que les différents éléments de chauffage. Après la purge des lignes BDMA et  $\text{NH}_3$ , le réacteur est isolé par l'intermédiaire du robinet LH288. Les pièges à azote liquide sont alors déconnectés du système de pompage et placés sous hotte. Les échantillons sont maintenus dans une atmosphère d'azote jusqu'à leur refroidissement.

### **2.2.3. Nettoyage du réacteur**

Après chaque dépôt, on procède au démontage et au nettoyage du réacteur et des pièges à azote liquide. Les différentes pièces sont dégraissées à l'acétone, puis nettoyées à l'eau désionisée et rincées à l'éthanol.

### **3. ÉTUDE DES FILMS MINCES DE BN, RÉALISÉS PAR PECVD-RF**

Parmi les nombreux dépôts effectués, nous avons sélectionné ceux qui nous ont paru les plus représentatifs. Nous limitons ainsi l'exposé des résultats à ceux concernant les échantillons indiqués dans le tableau ci-dessous (Tableau III-1).

#### **3.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE DÉPÔT**

Paramètres de dépôt standards:

Température du substrat	: 320°C
Puissance plasma	: 50W
Pression	: 1,5 mBar
Précurseur de bore	: BDMA
Gaz porteur	: H <sub>2</sub>
Débits NH <sub>3</sub>	: 100 cm <sup>3</sup> /min
Temps de dépôt	: 2 Heures

Dépôt	Débit du gaz porteur (cm <sup>3</sup> /min)	Paroi	Position
A	100	Froide	HP (+6cm)
B	16	Chaude	HP (+6cm)
C	2,6	Chaude	HP (+5cm)
D1	5	Froide	HP (+5cm)
D2	5	Froide	DP (-3cm)

**Tableau III-1 - Conditions expérimentales.**

La dénomination des échantillons se fera de la manière suivante:

nom du dépôt / type de substrat.

Ainsi, une structure réalisée sur un substrat de silicium lors du dépôt D1 sera notée, "D1/Si". Dans le cas d'un substrat d'InP l'écriture sera "D1/InP". On pourra également distinguer sur les structures MIS-Au/BN/InP, la diode utilisée pour effectuer les mesures électriques. On introduira alors dans la notation "d"+ n° de la diode (exemple: A/InP-d3, pour la diode 3).

Les termes HP (+5cm) et DP (-3cm) indiquent la position des échantillons lors du dépôt:

- \* HP  $\equiv$  Hors de la zone intense du Plasma ( signe +).
- \* DP  $\equiv$  Dans la zone intense du Plasma ( signe -).
- \* 5cm représente la distance entre les électrodes et le suscepteur (Figure III-1).

## **3.2. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES**

### **3.2.1. Spectres IR**

Les spectres infra-rouges des échantillons A/Si, B/Si et C/Si sont visualisés sur la figure III-6. Les deux pics caractéristiques du nitrure de bore hexagonal apparaissent de façon évidente à  $1380\text{ cm}^{-1}$  et  $785\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes d'absorption associées aux liaisons N-H ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ), O-H ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ) et B-H ( $2200\text{ cm}^{-1}$ ) observées parfois pour quelques échantillons, ne sont pas présentes sur ces spectres.

En revanche, on détecte une légère absorption à  $1100\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée, d'après le tableau II-1 du chapitre II, à plusieurs types de liaison: c-BN, B-C, C-O-C, C-H, B-O, Si-O-Si. Il nous est impossible dans l'immédiat de favoriser l'une ou l'autre de ces hypothèses. Néanmoins, la présence de nitrure de bore de phase cubique semble ici à exclure, compte tenu des conditions thermodynamiques requises pour la croissance de c-BN ( cf. Chapitre I ).

Un spectre infra-rouge réalisé 2 ans après le dépôt montre également que nos films possèdent une assez bonne stabilité au cours du temps (Figure III-7). Malgré la présence de légers pics d'absorption à  $1100$  et  $680\text{ cm}^{-1}$ , on constate que l'on retrouve les deux pics caractéristiques des modes de vibration du nitrure de bore hexagonal.

### **3.2.2. Analyse XPS**

Le spectre XPS général, obtenu sur un échantillon issu du dépôt A (A/Si) sans abrasion ionique, est présenté sur la figure III-8. L'effet de charge statique est calculé à partir du pic photoélectrique à  $283,3\text{ eV}$  attribué au carbone. En comparant cette valeur avec celle fournie par les tables XPS ( $284,6\text{ eV}$  pour C), on constate un décalage global du spectre de  $1,3\text{ eV}$ . Après correction, les valeurs énergétiques obtenues pour les différents pics sont  $190,3$ ,  $398,8$  et  $533,1\text{ eV}$  et sont attribuées respectivement au bore, à l'azote et à l'oxygène.<sup>2</sup>



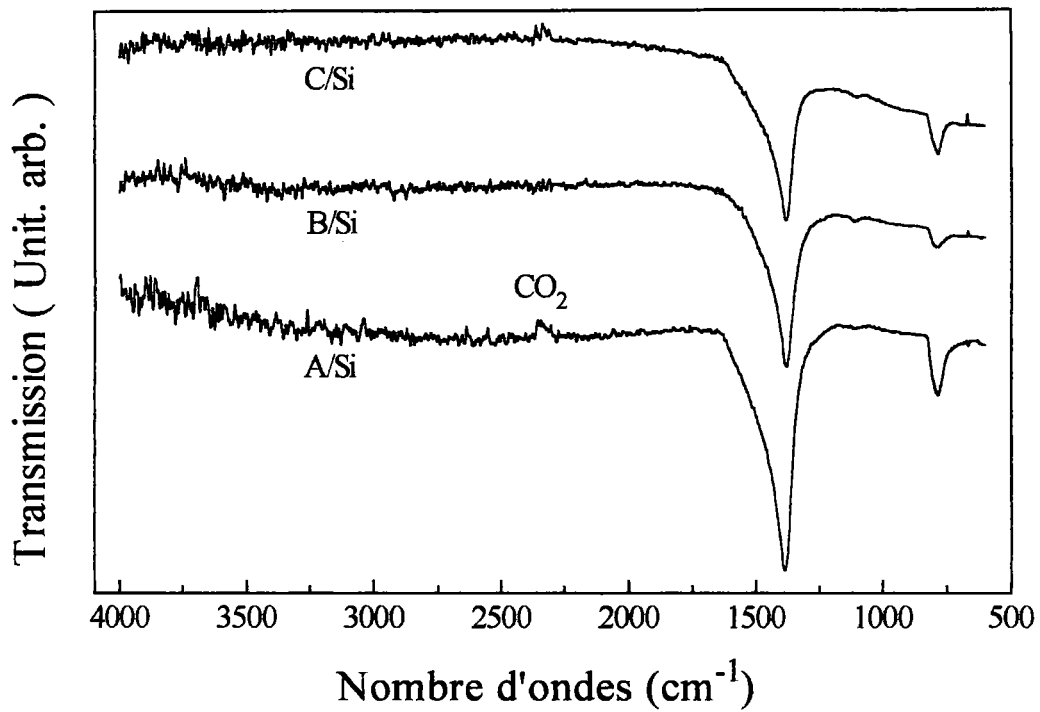


Figure III-6 - Spectres IR des échantillons A/Si, B/Si, C/Si.

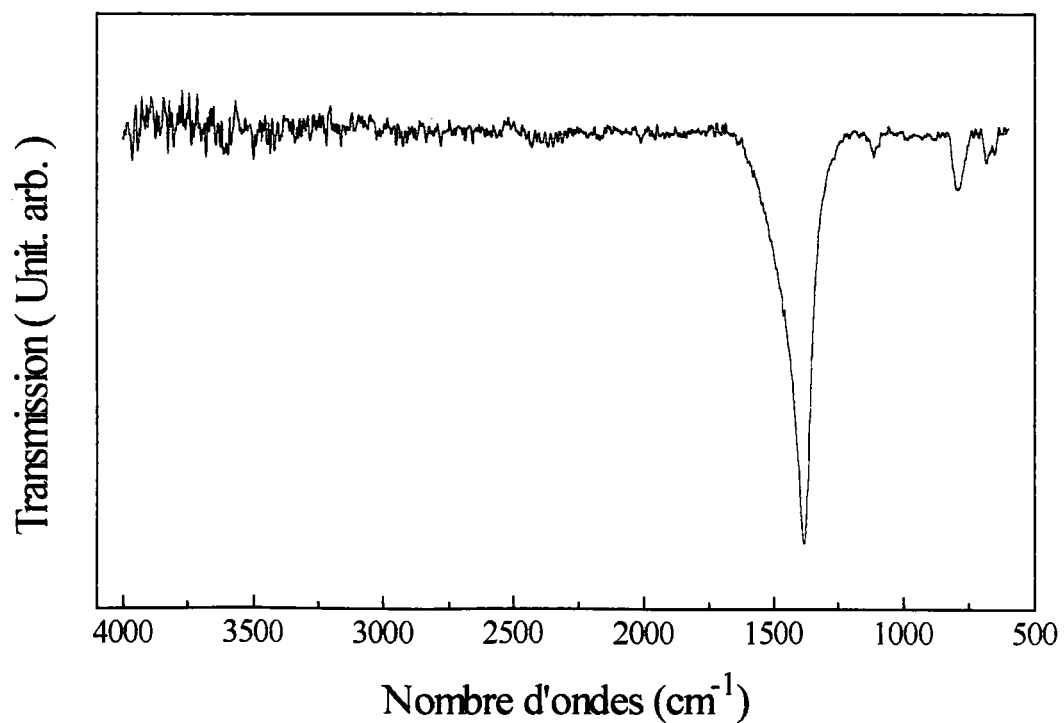
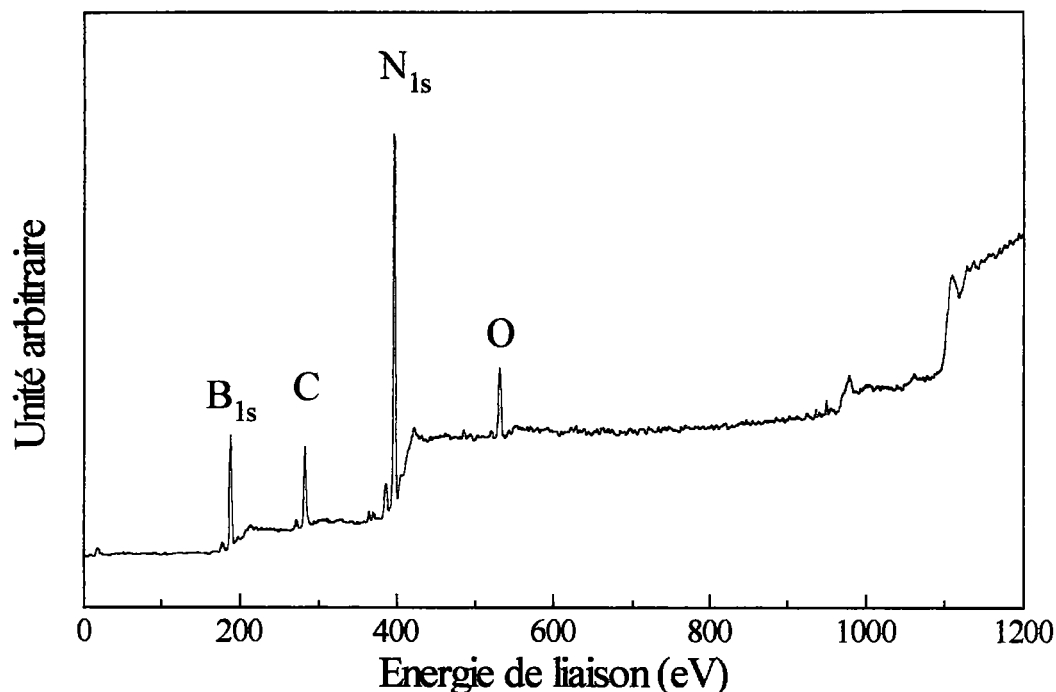


Figure III-7 - Spectre IR deux ans après le dépôt.



**Figure III-8** - Spectre XPS de l'échantillon A/Si

La proportion des éléments chimiques présents dans le film a été calculée à partir de l'aire des différents pics, en tenant compte de la section efficace de photo-ionisation de chaque atome (cf. Tableau II-2, chapitre II). On obtient ainsi pour cet échantillon des concentrations de l'ordre de 36 % pour N, 43 % pour B, 16 % pour C et 5 % pour O. Les spectres obtenus après abrasion ionique n'ont pas conduit à des modifications significatives de ces valeurs, en particulier pour la concentration de carbone.

Afin de déterminer plus précisément l'environnement chimique de chaque espèce, nous avons décomposé l'ensemble des pics XPS en plusieurs composantes ( Figure III-9 ). Compte tenu de la fonction d'appareillage du système d'analyse, nous avons utilisé des gaussiennes de largeur à mi-hauteur comprise entre 2 et 3 eV. L'identification des liaisons est réalisée en étudiant le décalage énergétique des pics secondaires par rapport au pic principal (Tableau III-2).

Mais la procédure de décomposition est basée essentiellement sur le choix de l'opérateur qui définit lui même le nombre, la nature, la largeur des fonctions décrivant chaque composante ainsi que les paramètres de ces fonctions. Ces choix n'étant pas univoques, les résultats doivent être analysés de façon critique en tenant compte des processus technologiques mis en oeuvre. La position, la largeur, l'aire des pics sont ainsi à considérer avec une certaine réserve.

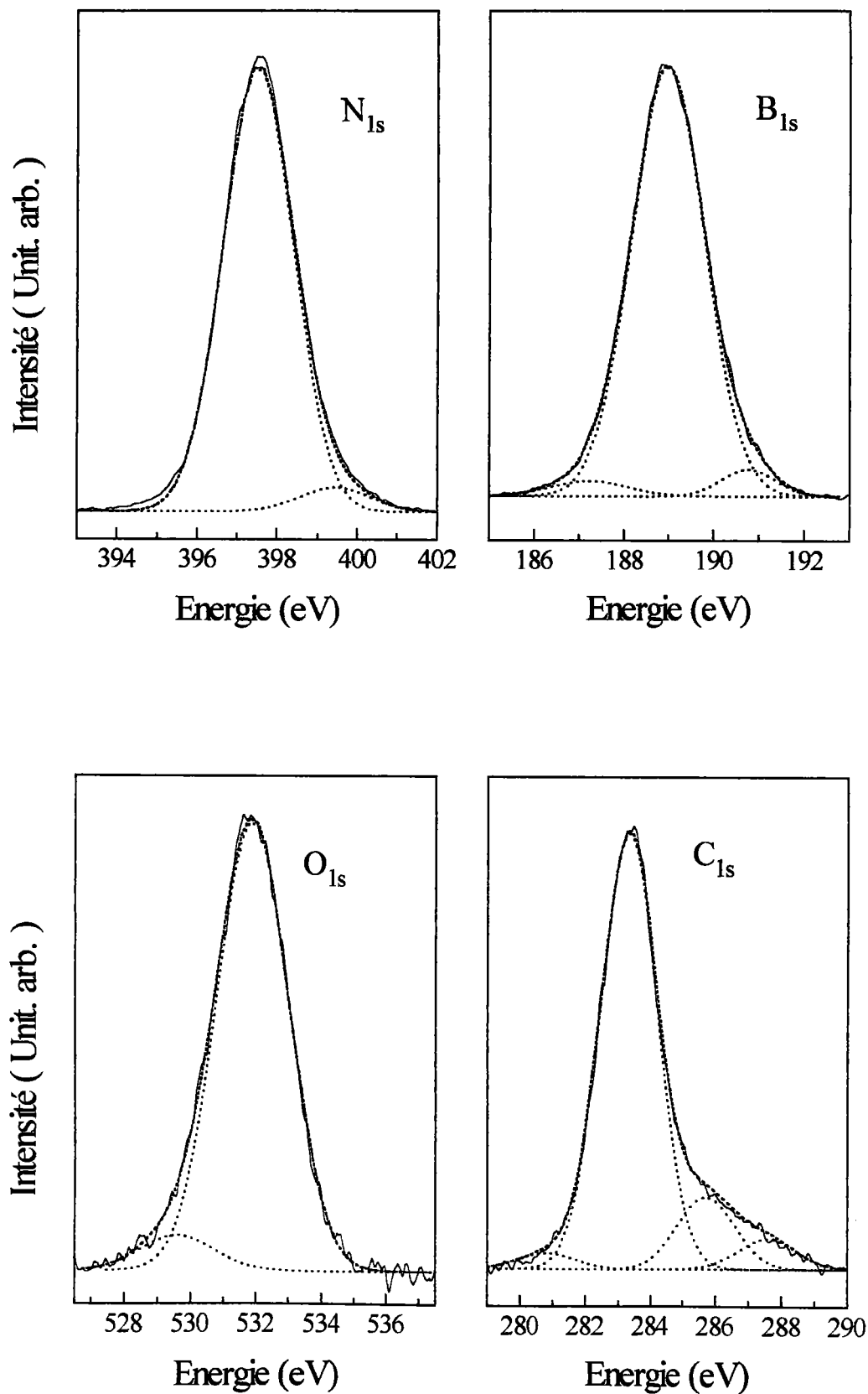


Figure III-9 - Déconvolution des pics XPS. Echelle des énergies non corrigée du décalage induit par l'effet de charge statique.

### 3.2.3. Discussion

Les mesures XPS montrent que la couche est composée en majorité d'azote et de bore, liés sous forme de nitrure de bore, mais avec un certain déficit en N ( $N/B \approx 0,82$ ). On constate également que le film contient une proportion non négligeable de carbone ainsi que de l'oxygène.

La décomposition des pics nous a permis d'établir un certain nombre d'hypothèses sur la composition du film. Ces résultats sont présentés dans le tableau III-2, en parallèle avec une estimation quantitative de la répartition des liaisons, représentative de cette décomposition. Il nous est très difficile de préciser d'avantage l'environnement chimique du film. Néanmoins, la seule remarque qui retient ici notre attention est que la composante à 192,1 eV mise en évidence lors de la décomposition du pic du bore, est associée à la liaison B-O d'un composé ternaire de type  $BN_xO_y$ ,<sup>3</sup> et non pas à la liaison B-O dans  $B_2O_3$  dont le pic photoélectrique est plutôt situé à 193,2 eV.<sup>4</sup>

Raie	Energie* eV	$\Delta$ ** (eV)	Attribution envisagée	% d'atomes	Référence
N	<b>398,8</b>		B-N	34 %	2
	400,8	2	N-O/C-N/C=N	2 %	4-6
B	188,0	-2,3	B-B	< 1 %	4
	<b>190,3</b>		B-N	41 %	2
	192,1	1,8	B-O	2 %	4
C	282,3	-2,3		< 1 %	
	<b>284,6</b>		C-H/C-C	13 %	7-8
	287,0	2,4	C-O/C=O/C-N/C=N	2 %	7-8
	288,9	4,3	CH=O	$\leq 1$ %	9
O	530,9	2,3	O=	< 1 %	7
	<b>533,2</b>		O-	4 %	7

\* En gras sont indiquées les positions des pics les plus intenses.

\*\* Décalage par rapport au pic principal

**Tableau III-2** - Possibilité d'attribution des différents pics de décomposition.

En conclusion, les résultats de l'analyse XPS sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode IR. Les films déposés sont composés majoritairement de liaisons B-N sous forme de nitrure de bore hexagonal. L'analyse XPS démontre l'absence de liaisons de type B-C (186.7 eV)<sup>4</sup> qui ne pouvaient être exclues à partir de l'analyse IR seule.

La présence possible de liaisons C-O et C-C ne peut pas être confirmée par l'analyse IR, car leurs modes de vibrations IR sont en partie masqués par le pic intense du BN à  $1380 \text{ cm}^{-1}$ . De même, aucune absorption associée à C-N et N-O n'est visible sur les spectres infra-rouges. Par contre le pic IR observé pour certains films à  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , pourrait être attribué à des liaisons C-H, compte-tenu de la teneur non négligeable en carbone.

### 3.3. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

#### 3.3.1. Épaisseur et indice

L'épaisseur des films a été déterminée par ellipsométrie, en supposant nos couches non absorbantes ( $k \approx 0$ ). L'indice de réfraction obtenu varie entre 1,71 et 1,77, ce qui est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature.<sup>10</sup> Les vitesses de dépôt déduites de ces mesures varient typiquement entre 20 et  $50 \text{ nm.h}^{-1}$  (Tableau III-3) selon les conditions expérimentales de dépôt.

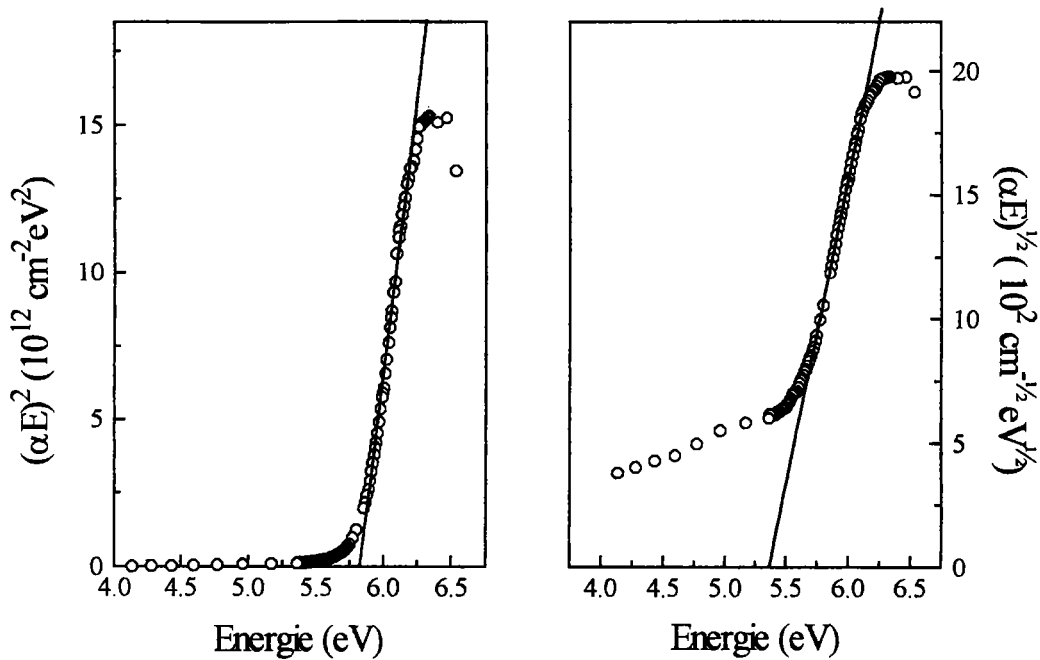
Echantillons	Epaisseur (Å)	Vitesse de dépôt (nm/h)	Indice de réfraction
A/Si	910	45,5	1,77
B/Si	620	31,0	1,71
C/Si	615	30,7	1,76

Tableau III-3 - Epaisseur, indice de réfraction et vitesse de dépôt des films de BN.

#### 3.3.2. Bande interdite optique

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 1.2. du chapitre II, deux méthodes de calcul sont utilisées pour déterminer la bande interdite optique des films de BN. Nous présentons à titre de comparaison sur la figure III-10, le tracé de  $(\alpha E)^2$  et  $(\alpha E)^{1/2}$  en fonction de E. Les différentes valeurs ont été calculées à partir du spectre de transmission UV-Visible, pour un film d'épaisseur 45 nm. L'extrapolation de la partie linéaire de ces deux fonctions sur l'axe des abscisses permet d'évaluer la largeur de la bande interdite optique  $E_0$ .

On estime dans le premier cas  $E_0$  à 5,8 eV, valeur comparable à celle de Nakamura<sup>11</sup> qui obtenait par cette méthode  $E_0=5,9 \text{ eV}$ . En revanche, le tracé de  $(\alpha E)^{1/2}$  en fonction de E donne une largeur de bande interdite plus faible de 0,4 eV environ, soit  $E_0=5,4 \text{ eV}$ . Cette valeur est toutefois plus élevée que celle évaluée de la même manière par Ren *et al*<sup>12</sup> ( $E_0=4,39 \text{ eV}$ ).

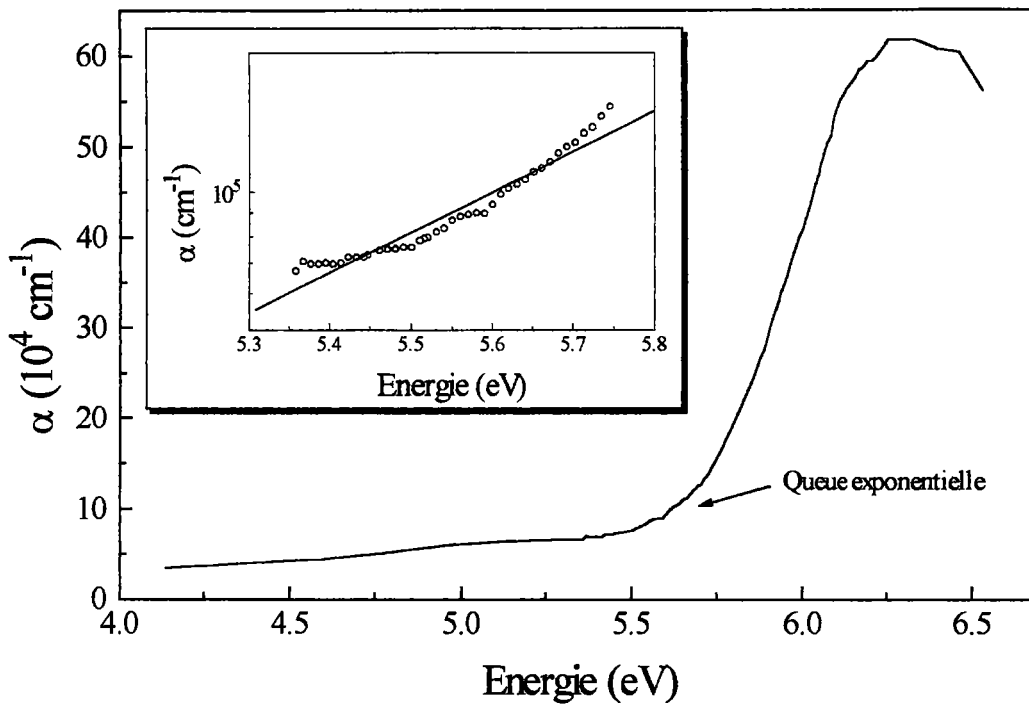


**Figure III-10** -Détermination par extrapolation linéaire de la bande interdite optique selon les deux types de tracé.

Il est cependant difficile de déterminer quel modèle (structure amorphe ou bande interdite directe) est le mieux approprié pour caractériser la bande interdite optique de nos films. D'après la littérature, les couches de BN déposées à basses températures sont généralement de structure amorphe. De plus, il a été constaté que pour les matériaux amorphes, le tracé du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie présente une "queue" à caractère exponentielle (queue d' "Urbach" ) ( Figure III-11).<sup>13</sup>

En ce qui concerne nos échantillons, le tracé de  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $E$  n'étant pas tout à fait linéaire (Insert Figure III-11), nous ne pouvons pas réellement conclure que nos couches sont complètement amorphes.

Des analyses de structure par diffraction RX ont été tentées sur certains films. Le bore et l'azote étant des éléments légers, seuls les films d'épaisseur supérieure à  $3 \mu\text{m}$  présentent des figures de diffraction. Ces figures sont caractérisées par trois larges bandes centrées autour de  $3,4 \text{ \AA}$ ,  $2,1 \text{ \AA}$  et  $1,2 \text{ \AA}$  qui peuvent correspondre à la structure turbostratique de BN.<sup>14</sup> Il est à noter cependant que ces films épais ont été déposés avec des conditions expérimentales très différentes de celles utilisées dans le présent travail (substrat placé dans la zone intense du plasma, avec une température comprise entre  $300$  et  $700^\circ\text{C}$  et une puissance RF variant de  $50$  à  $100 \text{ W}$ ).<sup>14</sup>



**Figure III-11** - Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, d'un film BN déposé sur un substrat de quartz.

### 3.4. ÉTUDE ÉLECTRIQUE

#### 3.4.1. Caractéristiques I- $V_g$ et C- $V_g$

Nous avons obtenu sur l'ensemble de nos structures MIS Au/BN/InP, des caractéristiques électriques relativement satisfaisantes. Une courbe I- $V_g$ , représentative de certaines diodes de l'échantillon D1/InP est présentée sur la figure III-12.

Les résistivités déduites de ces mesures sont pour les meilleurs films de l'ordre de  $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ . Des travaux concernant la croissance de BN sur InP ont donné des résultats similaires, avec des résistivités n'excédant pas les  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ .<sup>18,19</sup> Ces valeurs restent faibles par rapport aux valeurs obtenues pour des matériaux tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InP}_x\text{O}_y$ ..., où la résistivité peut être supérieure à  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ .<sup>15-17</sup> Les meilleurs résultats obtenus avec le nitrure de bore sont de l'ordre de  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ .<sup>20</sup>

Les caractéristiques capacité-tension de l'ensemble des structures étudiées, présentent une bonne modulation de la capacité en fonction de la tension appliquée  $V_g$  et une pente relativement élevée. La capacité maximale est constante avec la tension de polarisation. ce qui laisse supposer que le régime d'accumulation est atteint. L'hystérésis des

caractéristiques  $C-V_g$ , évaluée à température ambiante de  $-5V$  à  $+5V$  avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , n'excède généralement pas  $2V$  ( Figure III-13 ). La constante diélectrique établie à partir de ces mesures est comprise entre 3,5 et 5,2.

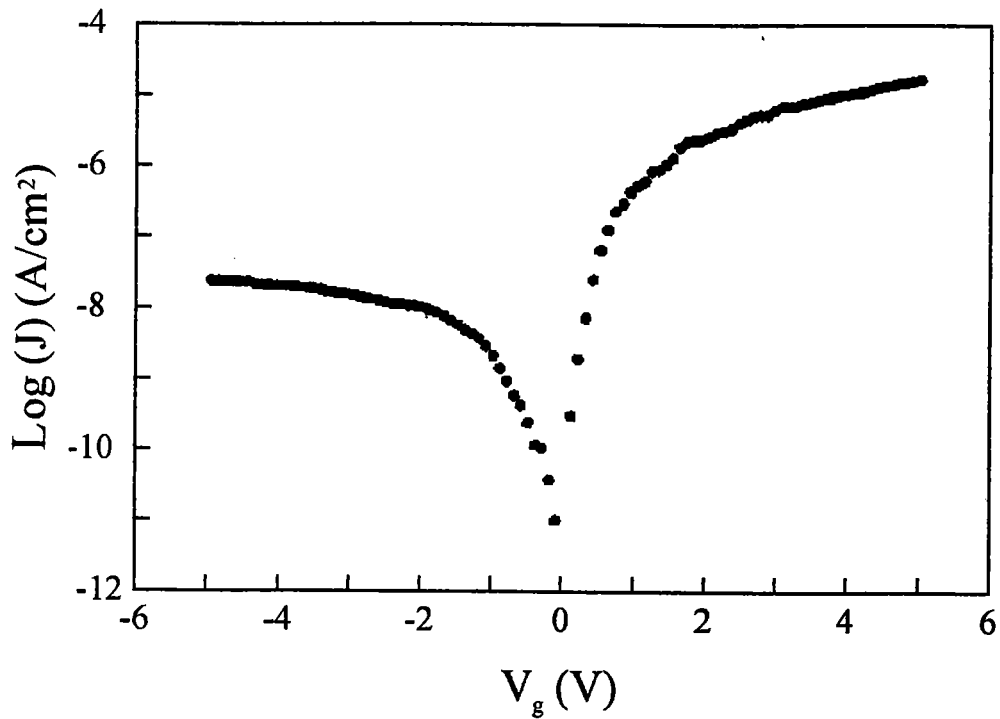


Figure III-12 - Caractéristique  $J-V_g$  directe et inverse à 300K de la structure D1/InP-d2.

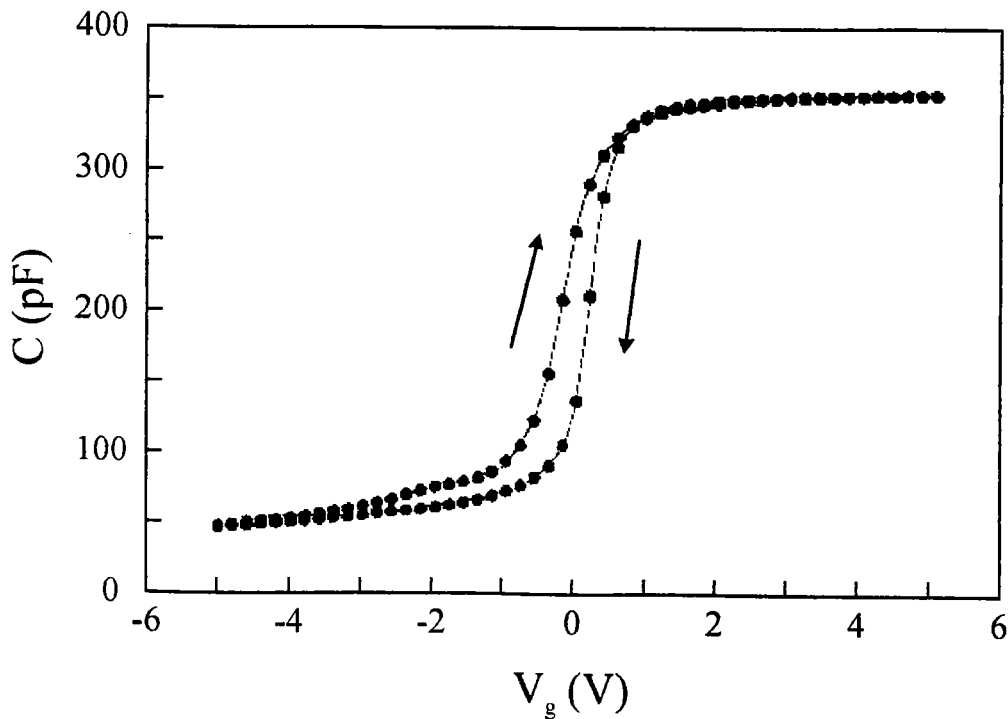


Figure III-13 - Caractéristique  $C-V_g$  à 1 MHz de la structure D1/InP-d2.



### 3.4.2. Étude des caractéristiques C-V<sub>g</sub>

Cette partie ayant fait l'objet au laboratoire du travail de thèse de Barrada,<sup>21</sup> nous ne donnerons ici que les grandes lignes et les conclusions concernant la qualité électrique des structures MIS Au/BN/InP étudiées. Les conditions expérimentales de dépôt relatives aux échantillons étudiés, D1/InP et D2/InP, peuvent être retrouvées dans le tableau III-1.

#### 3.4.2.1. Phénomènes d'hystérésis

La présence d'instabilités électriques peut se traduire par l'apparition d'une hystérésis sur les caractéristiques C-V<sub>g</sub>, lors d'un balayage aller-retour en tension. Un certain nombre de facteurs sont proposés pour expliquer ce phénomène:<sup>21</sup>

- piégeage par effet tunnel
- absence d'équilibre entre le semiconducteur et les états d'interface
- absence d'équilibre dans la zone de charge d'espace du semiconducteur
- présence d'ions mobiles

Nous avons comparé les caractéristiques C-V<sub>g</sub> des structures dont les films isolants ont été réalisés hors plasma (D1/InP; Figure III-13) et dans le plasma (D2/InP; Figure III-14). On constate pour l'échantillon D1/InP une augmentation de la largeur d'hystérésis, dont le sens des aiguilles d'une montre (*clockwise*) nous laisse penser que nous sommes confrontés comme dans le cas de la structure D1/InP, à un phénomène de piégeage des porteurs par des états d'interface et/ou de pièges dans l'isolant.

Nous devons néanmoins émettre quelques réserves, car les phénomènes de piégeage peuvent être compensés par un mouvement de charges dans l'isolant (charges mobiles). Afin de bien mettre en évidence les agents responsables de cette hystérésis, il a donc été nécessaire de réaliser des études plus approfondies. Nous avons analysé l'évolution de la caractéristique C-V<sub>g</sub> en fonction de la vitesse de balayage, ainsi que l'influence de contraintes en tension et en température (méthode BTS: *Bias Thermal Stress*) sur le décalage des courbes C-V<sub>g</sub>. De façon générale, l'étude de ces résultats nous a conduit aux conclusions suivantes:<sup>21,22</sup>

- \* Présence dans les films de pièges lents avec des constantes de temps relativement élevées;
- \* Présence d'ions mobiles à 400 K;

- \* A température ambiante, les mécanismes de piègeage-dépiégeage des porteurs de charge par les états d'interface ou proches de l'interface sont prépondérants par rapport à la migration des ions mobiles. A 400 K ces effets sont inversés;
- \* On note également la présence de charges fixes dans les couches BN.

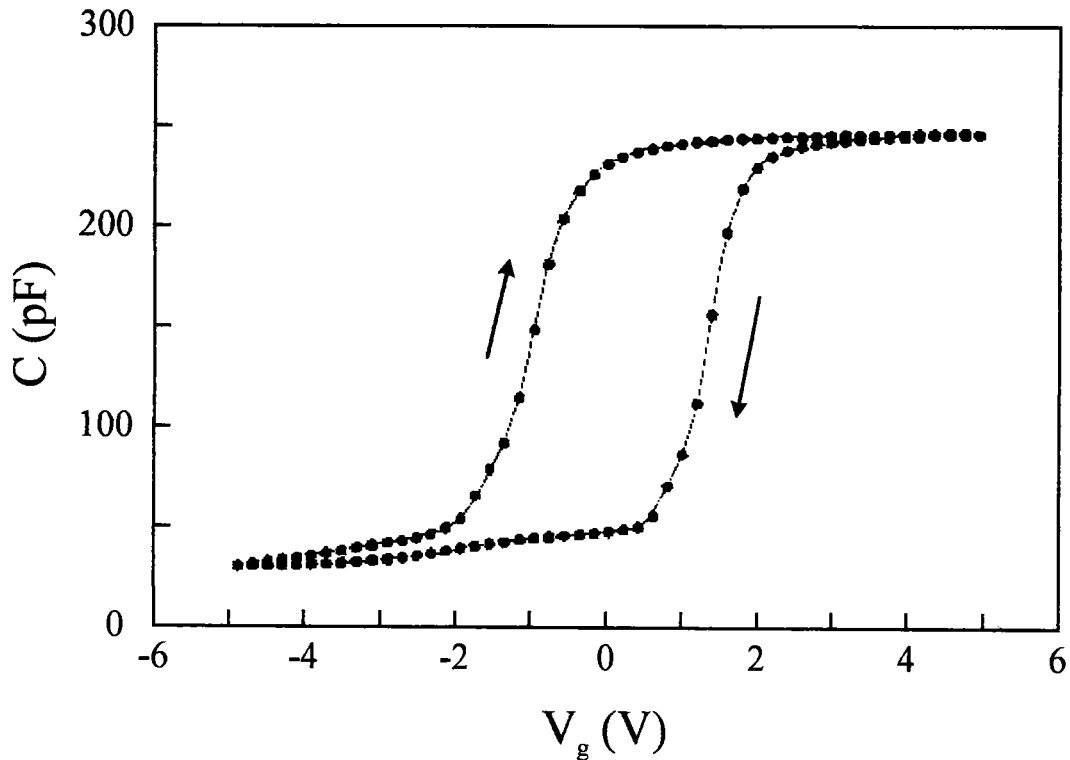


Figure III-14 - Caractéristique  $C(V_g)$  à 1 MHz de la structure D2/InP-d3.

#### 3.4.2.2. Dispersion fréquentielle

L'origine de la dispersion fréquentielle observée sur les caractéristiques  $C-V_g$  (Figures III-15 et III-16) peut être multiple:

- dispersion de la permittivité du diélectrique
- résistance série
- conductance de fuite
- forte densité états d'interface
- piègeage dans l'isolant par effet tunnel

Chaque modèle a été appliqué à nos échantillons afin de déterminer leur validité quant à l'origine possible de cette dispersion.<sup>21,22</sup>

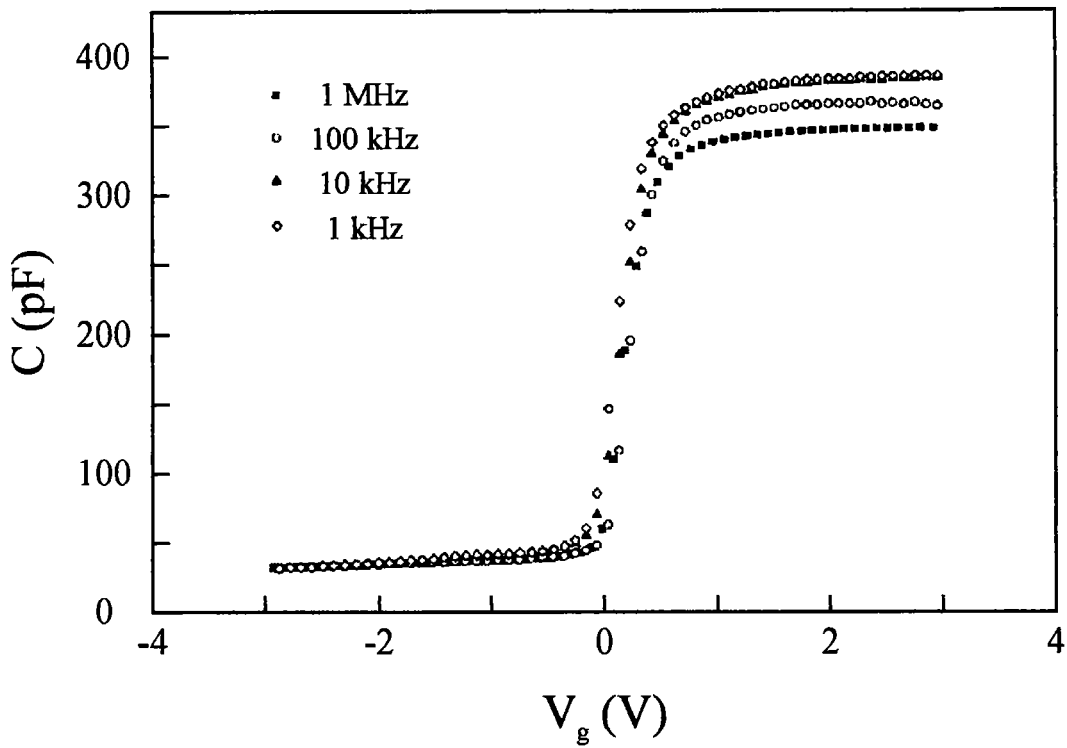


Figure III-15- Mise en évidence de la dispersion fréquentielle pour le structure D1/InP réalisée hors plasma.

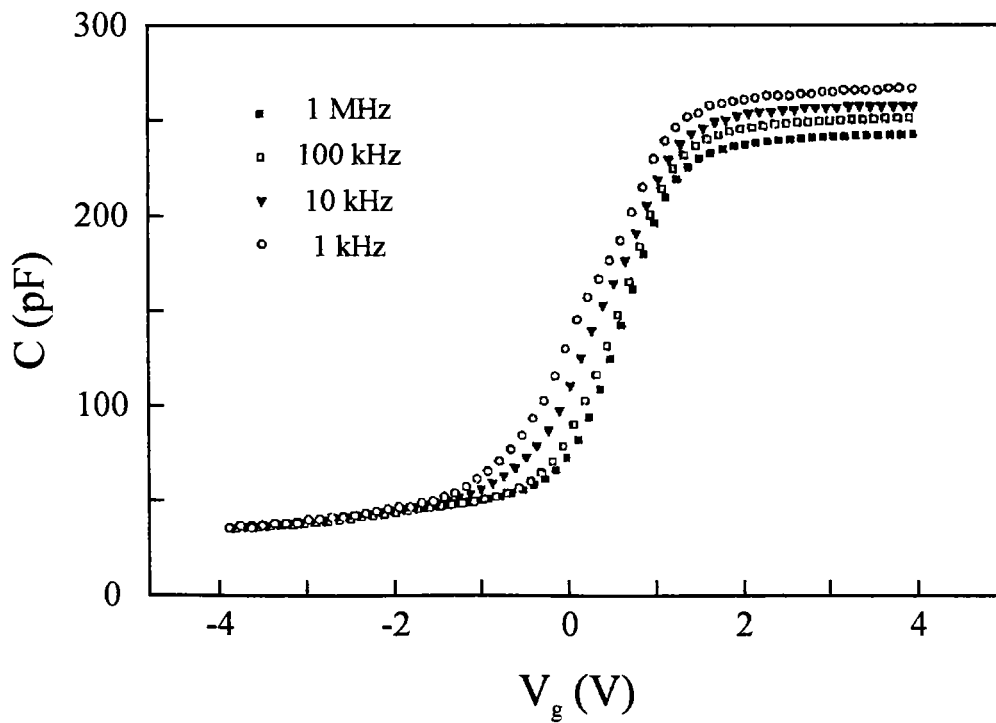


Figure III-16 - Mise en évidence de la dispersion fréquentielle pour le structure D2/InP réalisée dans le plasma.

Il ressort de ces études que la dispersion fréquentielle en déplétion a pour origine la présence de pièges localisés dans l'isolant, à proximité de l'interface IS, qui échangent des électrons par effet tunnel indirect, avec la bande de conduction du semiconducteur.

En accumulation, deux mécanismes semblent responsables de cette dispersion. Pour la structure réalisée dans le plasma, elle semble liée à une conductance de fuite élevée à travers l'isolant. En revanche pour la structure réalisée hors plasma, ce sont les pièges dans l'isolant, dont la charge varie par effet tunnel direct, qui sont incriminés.

### **3.4.3. Détermination de la densité d'états d'interface**

La densité des états d'interface  $N_{ss}$  a été évaluée par la méthode de Terman et la méthode DLTS.

#### **3.4.3.1. Méthode de Terman**

Afin d'approcher au mieux l'équilibre thermodynamique de la structure, les mesures  $C-V_g$  ont été réalisées à une fréquence de 1 MHz, avec des vitesses de balayage faibles allant jusqu'à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  et une plage de tension de polarisation  $V_g$  de -2 V à +2 V.

La distribution de  $N_{ss}$  tirée de ces mesures laisse apparaître, pour l'échantillon D1/InP, un minimum d'états d'interface de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$  (Figure III-17, courbe 1). Nous avons également appliqué cette méthode à la structure réalisée dans le plasma ( D2/InP) et reporté les variations de  $N_{ss}$  sur le même graphe ( Figure III-17, courbe 2). La densité minimale d'états d'interface est évaluée à  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$ .

#### **3.4.3.2. Méthode DLTS**

Le signal DLTS observé sur la structure D2/InP est visualisé sur la figure III-18. On note sur ce spectre la présence de quatre pics. Nous avons analysé séparément ces pics afin d'en déterminer l'origine.

Le pic désigné  $B_1$ , est attribué à un défaut de volume discret, avec une énergie d'activation de 0,153 eV et une section de capture  $\sigma$  de  $2,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . L'origine précise de ce défaut n'a pas pu être établie, néanmoins ce piège ayant déjà été observé dans d'autres travaux, il a été possible d'établir un certain nombre d'hypothèses dont on trouvera une présentation dans la thèse de Barrada.<sup>21</sup>

En ce qui concerne les pics  $B_2$  et  $B_3$ , aucune analyse significative n'a pu être faite en raison du comportement inattendu de ces pics.

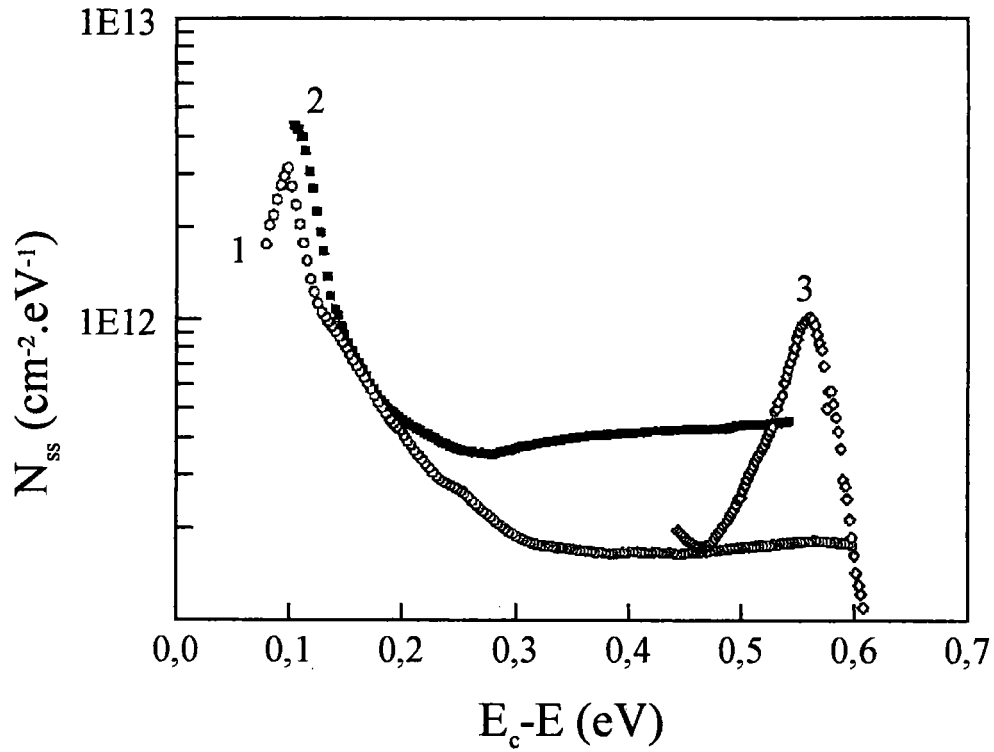


Figure III-17 - Distribution de la densité d'états d'interface; (1) obtenue par Terman sur la structure D1/InP-d3; (2) obtenue par Terman sur la structure D2/InP-d3; (3) obtenue par DLTS sur la structure D2/InP-d3.

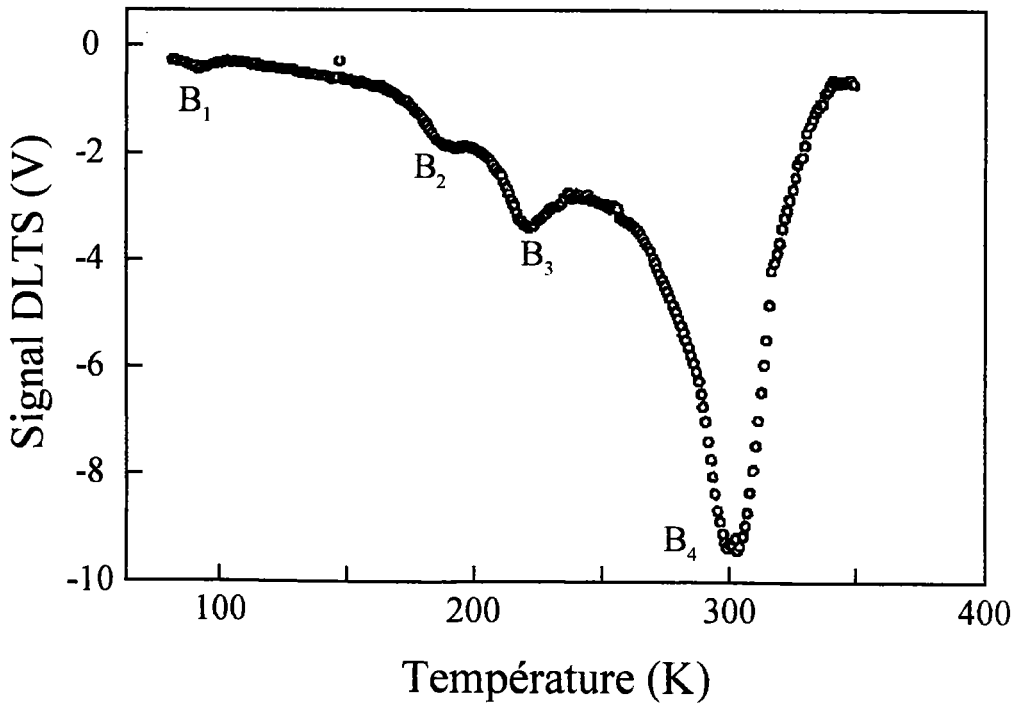


Figure III-18- Spectre DLTS observé sur la structure D2/InP-d3.

Enfin le pic B<sub>4</sub> est attribué à la présence d'états d'interface. Son analyse a permis d'évaluer la densité d'états d'interface qui présente un maximum de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  à 0,55 eV en dessous du bord de la bande de conduction ( Figure III-17, courbe 3 ). Il est intéressant de constater que ces mesures qui permettent d'estimer  $N_{ss}$  entre (  $E_c-0,45$  ) et (  $E_c-0,6$  ) eV, sont complémentaires à celles réalisées par méthode de Terman dont l'estimation de  $N_{ss}$  est faite entre (  $E_c-0,1$  ) et (  $E_c-0,5$  ) eV.

### 3.4.4. Conclusion

D'un point de vue technologique, la comparaison des résultats obtenus sur les échantillons D1/InP et D2/InP, montre que la technique de croissance par *plasma indirect* conduit à une amélioration de la qualité de l'interface isolant/semiconducteur. Nous avons reporté dans le tableau III-4 quelques valeurs significatives de cette amélioration. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature qui montrent également une altération de la surface de l'InP lors des procédés de dépôt par *plasma direct*.

	Echantillons	
	D1/InP	D2/InP
$N_{ss}$ minimale par la méthode de Terman ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ )	$1 \times 10^{11}$	$4 \times 10^{11}$
charges fixes positives dans l'isolant ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ )	$1,1 \times 10^{10}$	$4,8 \times 10^{11}$
ions mobiles à 400 K ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ )	$8 \times 10^{11}$	$9,6 \times 10^{11}$

**Tableau III-4** - Résultats significatifs démontrant l'amélioration des qualités de l'isolant et de l'interface IS.

## 4. CONCLUSION

Bien que la reproductibilité des dépôts n'ait pas été totalement maîtrisée, le banc de dépôt par plasma RF indirect nous a permis de réaliser des films minces de BN de qualité comparable à celle de la littérature.

Les analyses physico-chimiques nous révèlent que les films BN sont de structure hexagonale, les impuretés étant exclusivement présentes sous forme de carbone et d'oxygène avec des concentrations respectives de l'ordre de 15 % et 5 %. Les films apparaissent de façon assez générale déficitaires en azote (  $N/B \approx 0,82$  ), malgré l'utilisation de  $\text{NH}_3$ .

L'indice de réfraction des films est compris entre 1,71 et 1,77, et la bande interdite optique entre 5,4 et 5,8 eV en fonction du modèle utilisé. Ces valeurs sont comparables à celles que l'on trouve en général dans la littérature.

Les films présentent une résistivité électrique relativement faible ( $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ) par rapport aux potentialités offertes par le nitrure de bore et par rapport aux autres matériaux diélectriques tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ... Une étude détaillée de la largeur de l'hystérésis des caractéristiques  $C-V_g$  de structures Au/BN/InP permet de mettre en évidence la présence de pièges lents avec des constantes de temps relativement élevées, ainsi que la présence dans nos films d'ions mobiles et d'ions fixes. La dispersion fréquentielle en accumulation est vraisemblablement liée à la présence de pièges dans l'isolant dont la charge varie par effet tunnel direct avec la bande de conduction du semiconducteur. Les densités d'états d'interface ont été évaluées par la méthode de Terman et présentent un minimum de  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ .

La comparaison entre les échantillons réalisés dans le plasma et hors plasma a mis en évidence la meilleure qualité des structures dont le film a été déposé par *plasma indirect*. Ces résultats vont dans le sens des observations reportées dans la littérature.

**CHAPITRE IV:**  
***ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DE FILMS MINCES***  
***DE BN RÉALISÉS PAR PECVD MICROONDE***



## **INTRODUCTION**

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation et la mise en oeuvre du matériel de dépôt assisté par plasma microonde. L'acquisition récente de cet appareillage nous a contraint dans un premier temps à réaliser un certain nombre de dépôts à titre exploratoire, afin de cerner les possibilités offertes par ce matériel. Nous avons pu ainsi déterminer les conditions de dépôt favorables à la réalisation de films de nitrure de bore de qualité satisfaisante.

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble du banc de dépôt assisté par plasma microonde, ainsi que les modifications que nous avons dû y apporter, au vu de nos premières expériences.

Les résultats des différentes analyses physico-chimiques sont présentés en parallèle avec ceux obtenus pour les films BN déposés par PECVD-RF, afin de comparer les caractéristiques et les qualités respectives de chaque type de film.

Nous terminerons ce chapitre par une description sommaire des propriétés électriques des structures BN/InP réalisées par PECVD-microonde, ces phénomènes n'ayant pas été pour l'instant étudiés de façon approfondie.

## **1. DESCRIPTION DU MATÉRIEL**

Le schéma synoptique du réacteur microonde est représenté sur la figure IV-1. La description de l'appareillage sera divisée en quatre parties, l'enceinte de dépôt, le bâti de contrôle, le système de pompage et les lignes à gaz.

### **1.1. L'ENCEINTE DE DÉPÔT**

#### **1.1.1. La source microonde**

L'énergie microonde est délivrée à travers un guide d'onde par un générateur SAIREM de type GMP 12 K/SM de fréquence 2,45 GHz, d'une puissance maximale de 1200 W, et un magnétron SAIREM de type YJ 1540. L'adaptation d'impédance entre le générateur et le plasma est obtenue par l'intermédiaire de pistons d'accord et de vis  $\lambda/4$  ( Figure IV-2 ).

L'amorçage de la décharge est assuré par le champ électrique entre le guide d'onde et le manchon. L'intensité du champ varie en fonction de la hauteur du *gap*, dont la valeur idéale pour l'amorçage est comprise entre 2 et 3 mm ( Figure IV-3 ).

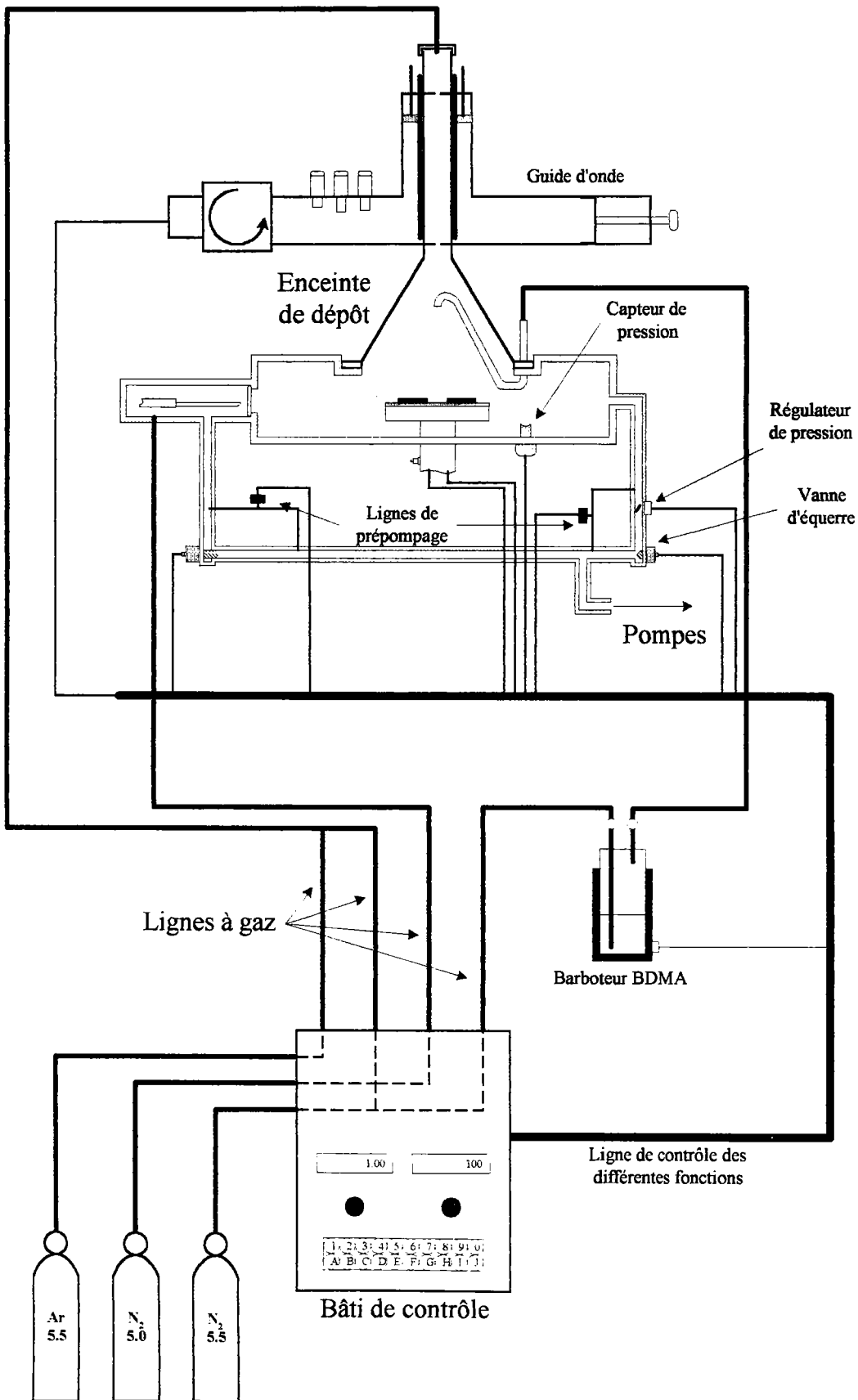


Figure IV-1 - Schéma synoptique du banc de dépôt PECVD-microonde.

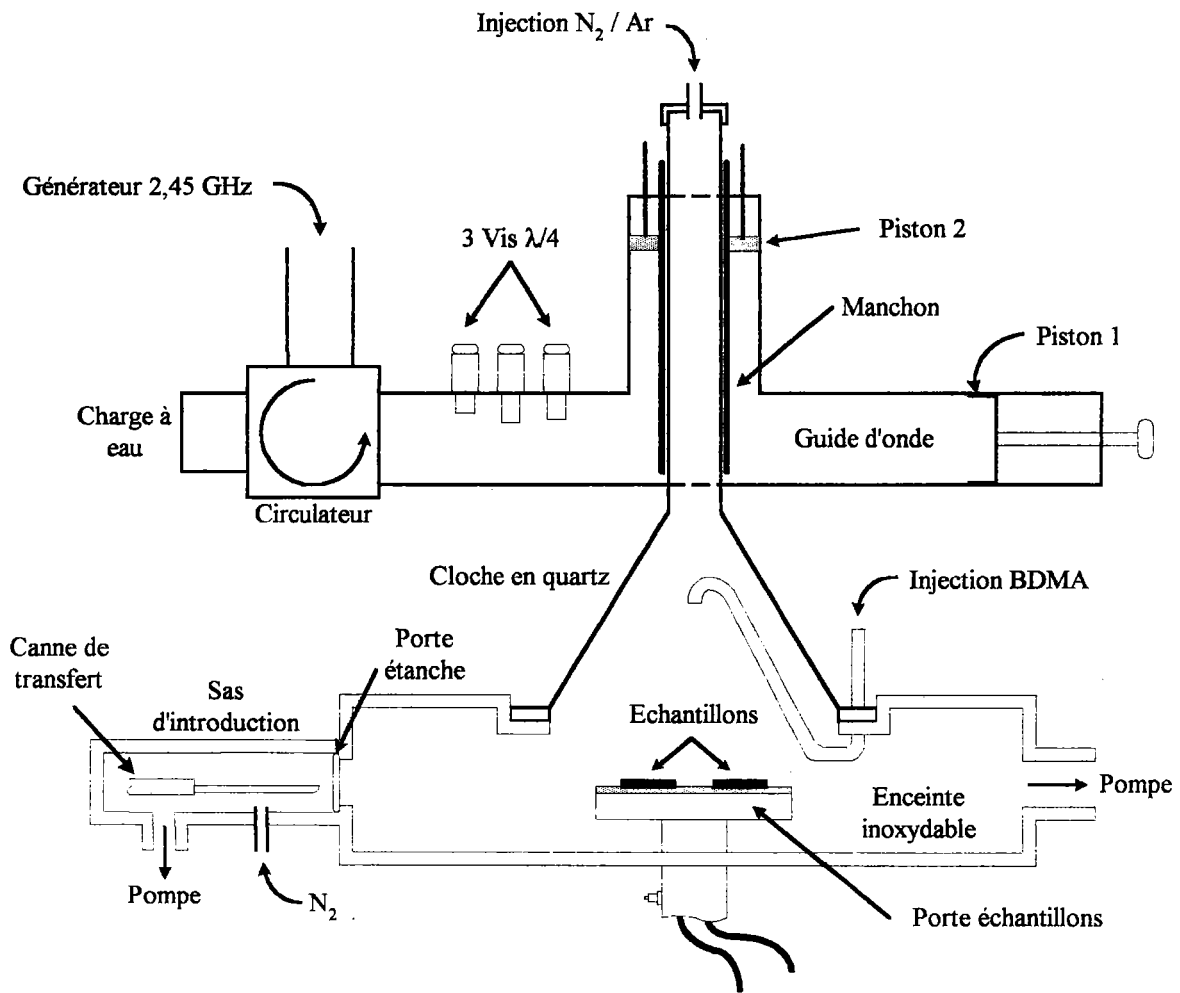


Figure IV-2 - Schéma synoptique de l'enceinte.

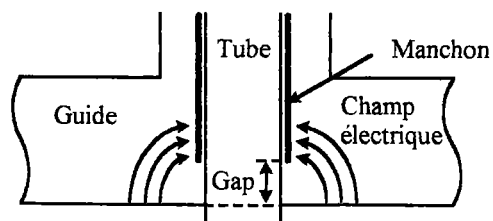


Figure IV-3 - Gap entre le manchon et le guide d'onde.

### 1.1.2. Le porte-substrats

Le porte-substrats, mobile selon son axe vertical, est composé d'un socle en alumine, d'un élément chauffant, le tout étant surmonté d'une platine en acier inoxydable et d'un anneau de centrage. Le diamètre utile est de 10 cm ( Figure IV-4 ).

L'élément chauffant est constitué d'une résistance en graphite recouverte d'un revêtement de nitrure de bore. Sa température est contrôlée par un régulateur de température PID digital, associé à un thermocouple de type K. La température maximale fournie par la résistance est de 800°C.

Le porte-échantillons peut être connecté à un générateur RF afin de polariser éventuellement les substrats.

Les dépôts sont réalisés sur des échantillons dont la surface est typiquement de l'ordre de 1 cm<sup>2</sup>. Pour permettre leur chargement sur la platine, ils sont déposés sur une plaquette de silicium de 10 cm de diamètre, dont le positionnement et le maintien sur le porte-substrats sont assurés par l'anneau de centrage ( Figure IV-4 ).

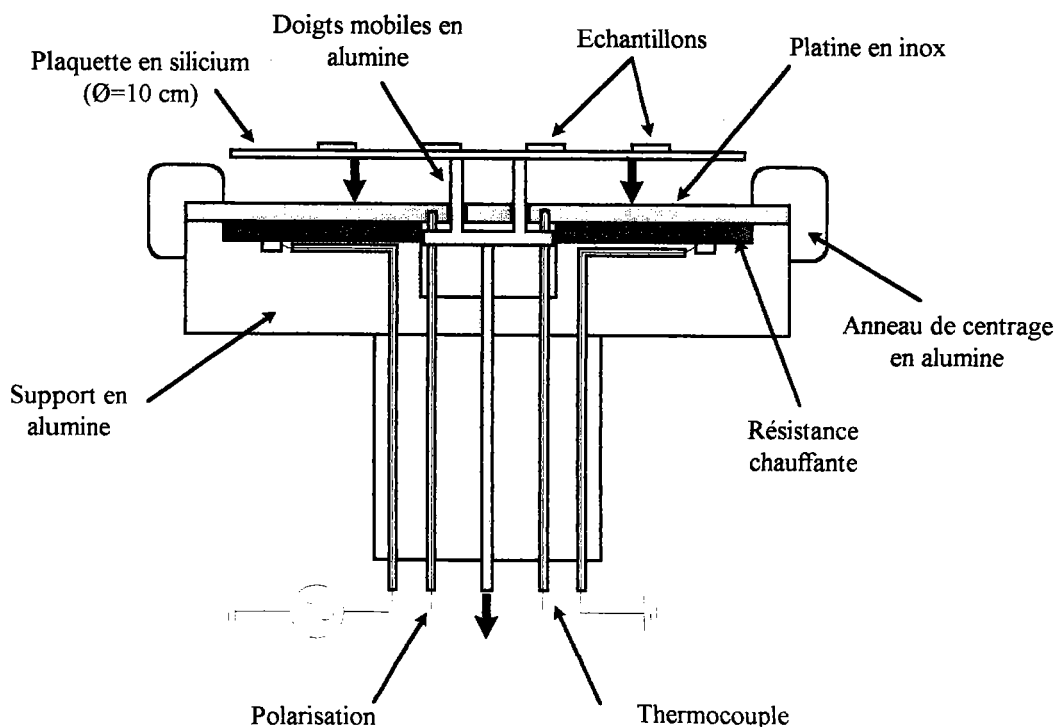


Figure IV-4- Coupe de l'ensemble porte-échantillons/résistance chauffante.

### **1.1.3. Le sas d'introduction**

L'introduction des échantillons dans le réacteur s'effectue par l'intermédiaire d'un sas isolé. Il permet de préserver la qualité du vide au niveau de l'enceinte et diminue ainsi les risques de contamination des films.

Les échantillons sont transférés du sas vers le réacteur à l'aide d'une canne mobile. Des doigts en alumine, incorporés au porte-substrats, permettent leur chargement et leur déchargement sur la platine.

## **1.2. LE BÂTI DE CONTRÔLE**

Le bâti de contrôle est le centre de commande des diverses fonctions de l'appareil (régulation des débits, contrôle de la pression, commandes de vannes d'équerre). Il contient un microprocesseur programmable (MICON III) qui offre la possibilité d'automatiser entièrement la procédure de dépôt. L'acquisition des paramètres expérimentaux est effectuée et supervisée à l'aide d'un clavier et d'un afficheur alphanumérique.

## **1.3. LE SYSTÈME DE POMPAGE**

Le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes en série avec une pompe Roots. Deux vannes d'isolement pneumatiques permettent de contrôler indépendamment le pompage sur l'enceinte et sur le sas. Des lignes de prépompage sont à notre disposition pour éviter une dépressurisation trop rapide de l'enceinte et du sas (Figure IV-1).

La régulation de pression est effectuée par un capteur de type MKS Baratron, et une valve de régulation commandée à l'aide d'un moteur pas-à-pas (*Type 252 Exhaust Valve Controller*). Les pressions de travail peuvent varier typiquement entre 100 mTorr et 2,5 Torr.

## **1.4. LES LIGNES À GAZ**

Chaque ligne à gaz est équipée d'une vanne pneumatique et d'un débitmètre massique qui permettent une régulation précise des flux gazeux. L'état de fonctionnement des vannes et des débitmètres est visualisé sur l'afficheur numérique du bâti de contrôle.

### **1.4.1. Les gaz**

Le précurseur de bore utilisé est le borane diméthylamine (BDMA). Le produit est placé dans un barboteur en acier inoxydable dont le chauffage est assuré par un contrôleur de température STC 560 et un thermocouple en platine/platine rhodié.

Le plasma est constitué d'un mélange d'argon et d'azote. L'argon étant un gaz facilement ionisable, il facilite l'amorçage de la décharge. L'apport supplémentaire d'azote lors du dépôt permet de parer à un éventuel déficit en atomes N dans le film.

Nous avons également à notre disposition une ligne d'azote technique utilisée pour la mise à l'air de l'enceinte et du sas, et la purge des conduites d'amenée du BDMA.

Les spécificités des gaz utilisés sont les suivantes:

- Ar: pureté > 99,9995 %
- N<sub>2</sub>: pureté > 99,9995 %
- N<sub>2</sub>: pureté technique

### **1.4.2. L'injection**

L'injection des gaz (Ar/N<sub>2</sub>) et du BDMA se fait par l'intermédiaire de deux circuits distincts (Figure IV-1).

L'injection des gaz Ar/N<sub>2</sub> s'effectue au niveau supérieur du tube de réaction. En revanche, les vapeurs saturantes de BDMA sont transportées dans la zone de réaction par un flux d'argon ou d'azote et sont injectées à proximité du substrat par l'intermédiaire d'un coude en pyrex, mobile selon son axe vertical (Figure IV-2). Il nous est donc possible d'ajuster la hauteur d'injection par rapport au porte-échantillons et/ou par rapport au plasma. L'ensemble de la ligne en aval du barboteur est chauffé à environ 70°C pour éviter la condensation du produit à l'intérieur de la conduite.

## **2. CONDUITE EXPÉRIMENTALE**

### **2.1. ÉTAPES PRÉLIMINAIRES**

#### **2.1.1. Le banc de dépôt**

La première étape de la procédure expérimentale est constituée par la mise en marche des pompes et des divers éléments de chauffage, afin d'atteindre une bonne stabilité des températures (BDMA et les lignes à gaz) lors du dépôt. On procède également à la mise

sous vide de l'enceinte, en ayant pris soin d'isoler hermétiquement le sas en vue de l'introduction ultérieure des échantillons dans le réacteur.

## **2.1.2. Préparation des échantillons**

### **2.1.2.1. Traitement des échantillons**

Les séquences de traitement des substrats de silicium sont:

- rinçage à l'eau désionisée.
- 15 minutes dans une solution d' $\text{HNO}_3$  à 65 % sous ultrasons.
- 5 minutes dans  $\text{HCl}$  2N sous ultrasons.
- rinçage à l'eau désionisée et au méthanol.
- séchage sous azote.

La désoxydation de la surface d'InP s'effectue de la manière suivante:

- rinçage à l'eau désionisée.
- 5 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique 2N.
- rinçage à l'eau désionisée.
- rinçage et stockage dans du méthanol.

### **2.1.2.2. Mise en place**

Les traitements chimiques achevés, les échantillons sont disposés sur la plaquette de silicium et placés à l'intérieur du sas. On procède alors au prépompage de celui-ci, afin d'éviter une variation trop brutale de la pression qui pourrait provoquer un déplacement intempestif des échantillons. Le pompage principal est activé aux environs de 1 Torr, jusqu'à l'équilibre des vides entre l'enceinte et le sas. Les échantillons sont alors introduits dans le réacteur et déchargés sur le porte-substrats à l'aide de la canne de transfert et des doigts mobiles en alumine.

## **2.2. PROCÉDURE DE DÉPÔT**

Après la mise en place des échantillons, nous pouvons débiter la procédure de croissance qui se divise en plusieurs étapes:

i. *réglage des paramètres de dépôt*

Les paramètres de dépôt ( température du substrat, position de l'injecteur et débit des gaz BDMA, N<sub>2</sub>, Ar ) sont réglés au choix de l'opérateur. Le point délicat concerne la pression de travail. Elle est initialement fixée à 700 mTorr, car en-dessous de cette valeur l'allumage du plasma s'avère difficile. <sup>à corr</sup>

ii. *allumage du plasma*

Le générateur microonde est paramétré de façon à délivrer une puissance initiale de 1200 W pendant 1/10 de seconde. Lors de cette étape, nous prenons la précaution d'éloigner le porte-substrats de la zone plasma afin de protéger la surface des échantillons d'InP. Le plasma est accordé à l'aide des courts-circuits et des vis  $\lambda/4$ .

iii. *le dépôt*

Après l'allumage du plasma, la pression et la position du porte-échantillons sont fixées à la consigne souhaitée pour le dépôt. Afin de préserver la surface d'InP, la puissance microonde est augmentée progressivement pendant les premières minutes de dépôt

iv. *arrêt du dépôt*

Le dépôt est arrêté en coupant le plasma et le flux de BDMA. Les échantillons sont maintenus dans l'enceinte sous atmosphère de N<sub>2</sub> jusqu'à leur refroidissement. Ils seront ensuite conservés dans le sas afin d'éviter une contamination du film par l'air ambiant.

### **2.3. NETTOYAGE DU RÉACTEUR**

Après une dizaine d'heures de manipulation, nous sommes confrontés à des difficultés croissantes d'amorçage de la décharge en raison d'un dépôt sur les parois du réacteur et de l'injecteur.

À l'heure actuelle notre équipement ne nous permettant pas d'effectuer un nettoyage *in-situ* de l'enceinte, nous effectuons régulièrement un démontage et un nettoyage manuel du réacteur. Pour permettre l'ouverture de l'enceinte, il est nécessaire de désaccoupler les lignes à gaz, le guide d'onde et le système de refroidissement du reste du réacteur. La cloche en quartz ainsi que l'injecteur sont nettoyés à l'eau chaude, puis rincés à l'acétone et à l'éthanol, et séchés sous flux d'azote. Dans le cas d'un dépôt persistant l'injecteur peut être nettoyé dans une solution HNO<sub>3</sub>+ultrasons.



### 3. ÉTUDE DE FILMS MINCES DE BN DÉPOSÉS PAR PECVD MICROONDE

#### 3.1. ÉTUDES EXPLORATOIRES

##### 3.1.1. Paramètres de dépôt

Dans sa configuration initiale, notre appareillage était équipé d'un injecteur de type "douche" en acier inoxydable (injecteur n°1), schématisé sur la figure IV-5. L'objectif était d'obtenir une répartition uniforme du produit précurseur, afin de réaliser des couches homogènes sur l'ensemble du porte-échantillons.

Les premières études exploratoires ont été réalisées en faisant varier les paramètres de dépôt dans une large gamme de valeur. Ces paramètres sont reportés dans le tableau IV-1.

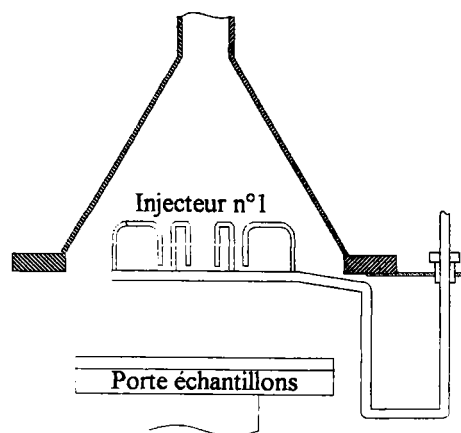


Figure IV-5 - Schéma de l'injecteur de type "douche".

Débit d'azote	Entre 0 et 100 cm <sup>3</sup> /min
Débit d'argon	Entre 0 et 200 cm <sup>3</sup> /min
Débit dans le barboteur	Entre 0,5 et 10 cm <sup>3</sup> /min
Température du substrat	Entre 300 et 350 °C
Température du BDMA	45°C
Pression	Entre 0,1 et 2 Torr
Puissance plasma	De 200 à 500 Watts

Tableau IV-1- Gamme des paramètres de dépôt.

### 3.1.2. Premiers résultats

#### 3.1.2.1. Stabilité dans le temps

Les premiers films réalisés se sont avérés fragiles et instables au cours du temps indépendamment des paramètres de dépôt. En effet, après quelques jours d'exposition à l'air ambiant, nous avons constaté visuellement une évolution de la couche déposée, de par sa coloration et son aspect. Par ailleurs, ces films ont pu être totalement décapés et dissous simplement à l'eau chaude (70°C).

#### 3.1.2.2. Spectres IR

Afin d'étudier plus précisément la qualité et l'évolution des films déposés, nous avons effectué sur une échelle de plusieurs mois, une série de mesures par spectroscopie FTIR. La figure IV-6 présente trois spectres IR bruts typiques de l'un de ces échantillons appelé par commodité BN- $\mu$ onde. Pour plus de clarté les spectres ont été translatés selon l'axe des ordonnées. On observe sur le spectre IR initial (Figure IV-6) le pic caractéristique du nitrure de bore hexagonal à 1380  $\text{cm}^{-1}$ , le pic à 780  $\text{cm}^{-1}$  n'étant pas ici discernable. On constate également une légère absorption à 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

L'ensemble des spectres montre une évolution évidente du film, qui se manifeste par une diminution du pic BN à 1380  $\text{cm}^{-1}$ , la formation d'une série de pics secondaires à 1664, 1574, 1090  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que par l'augmentation de l'absorption à 3400  $\text{cm}^{-1}$  et l'apparition très nette d'un pic voisin à 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous avons également comparé le spectre IR initial de l'échantillon BN- $\mu$ onde avec celui d'un échantillon réalisé par plasma RF, noté BN-RF. Pour ce faire, nous avons préalablement rectifié la ligne de base et normalisé les spectres (Figure IV-7).

Les différences majeures observées sur le spectre de l'échantillon BN- $\mu$ onde sont la présence d'un pic à 3400  $\text{cm}^{-1}$ , l'élargissement du pic à 1380  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande d'absorption entre 680 et 1150  $\text{cm}^{-1}$ .

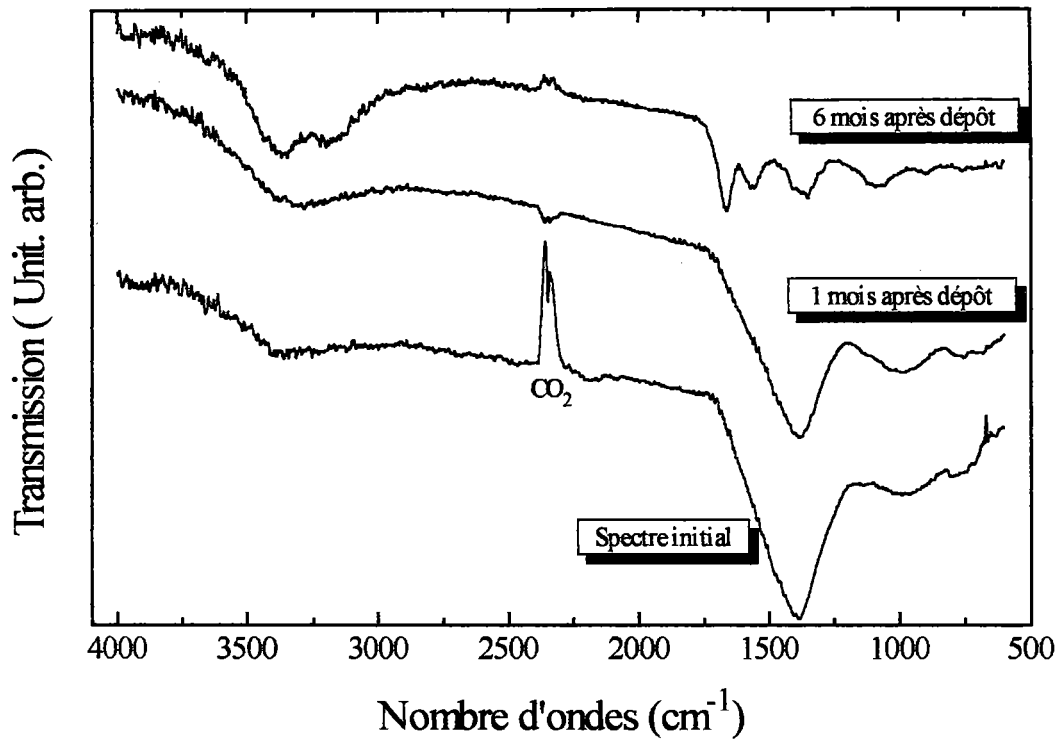


Figure IV-6 - Évolution du spectre IR de l'échantillon BN- $\mu$ onde en fonction du temps.

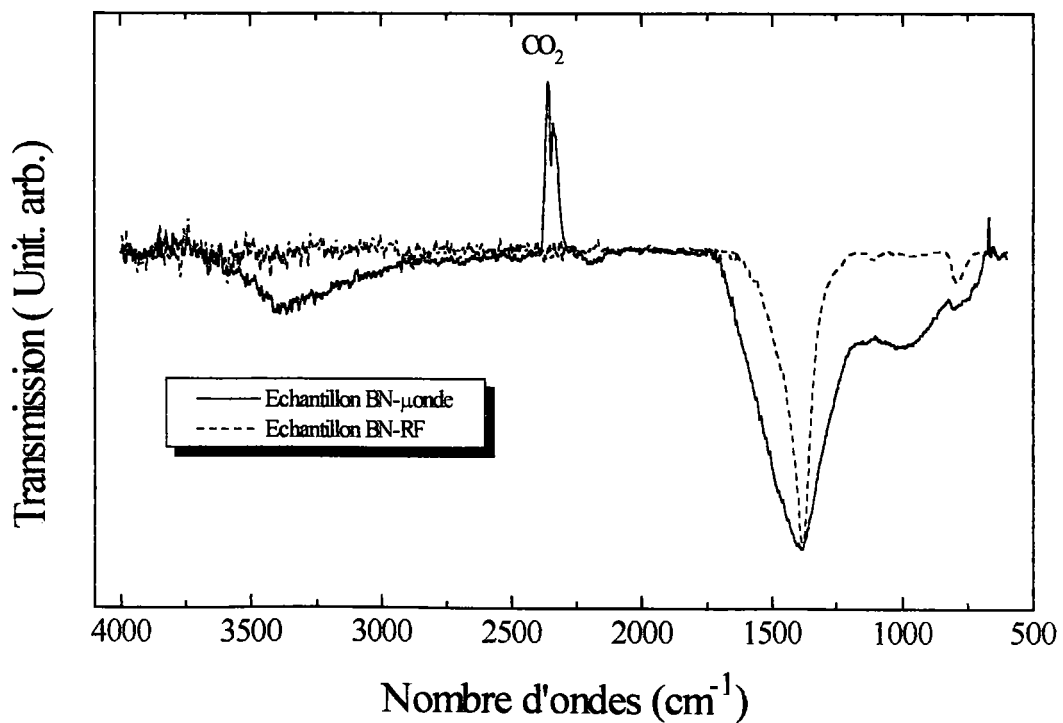


Figure IV-7 - Comparaison entre les spectres IR normalisés d'un film déposé par PECVD-RF (BN-RF) et par PECVD-microonde (BN- $\mu$ onde).

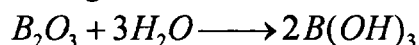
### 3.1.2.3. Discussion

L'absorption IR à  $3400\text{ cm}^{-1}$  visible sur nos spectres a été observée dans plusieurs travaux et est attribuée à la présence de liaisons N-H.<sup>1,2</sup>

En revanche, l'élargissement du pic BN à  $1380\text{ cm}^{-1}$  et l'épaule entre  $1200$  et  $680\text{ cm}^{-1}$  sont plus délicats à interpréter. En effet des liaisons chimiques telles que N-O, B-C, N-H, C-H, C-O, B-N, B-O..., possèdent une absorption localisée entre  $1345$  et  $680\text{ cm}^{-1}$  (Tableau II-1, p. 48). Il nous est donc très difficile de déterminer de façon certaine, la présence ou non dans nos couches de l'une ou l'autre de ces liaisons.

Une hypothèse avancée pour expliquer cet épaulement, est que nous sommes confrontés à des problèmes de décomposition du précurseur de bore. En effet compte tenu de sa composition chimique,  $(\text{BH}_3\text{-NH}(\text{CH}_3)_2)$ , la mauvaise dissociation de cette molécule pourrait faire apparaître dans le film des liaisons de type N-H, C-H..., qui se traduiraient au niveau du spectre IR par des absorptions localisées entre  $1200$  et  $680\text{ cm}^{-1}$ .

En ce qui concerne les instabilités des films de BN, certains travaux ont démontré que ces phénomènes pouvaient être attribués à la présence d'oxygène sous forme de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .<sup>2-4</sup> Ce composé sensible à l'humidité réagit selon la réaction chimique suivante:



Or d'après nos observations, l'évolution du film se traduit entre autres par l'apparition d'un pic localisé à  $3200\text{ cm}^{-1}$ , que nous avons attribué à l'absorption IR d'une liaison de type B-OH.<sup>4,5</sup> On peut également observer l'apparition de pics aux alentours de  $1410$  et  $1190\text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être associés à des liaisons B-O dans  $\text{B}(\text{OH})_3$ .<sup>5</sup>

Ces considérations pourraient traduire la formation de  $\text{B}(\text{OH})_3$ , consécutive à la présence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans le film. Toutefois nous n'avons pas réalisé d'analyse XPS qui aurait pu éventuellement corroborer cette hypothèse.

### 3.1.2.4. Conclusion

Face à ces considérations nous nous sommes fixés deux objectifs:

- i. améliorer la qualité du vide afin de réduire la concentration d'oxygène dans l'enceinte: la révision complète du matériel et des éléments d'étanchéité à permis effectivement d'améliorer le vide limite au niveau du réacteur.
- ii. améliorer la décomposition du BDMA en modifiant la configuration de l'injecteur. Cette étude sera l'objet du paragraphe suivant.

### 3.1.3. Modifications de l'injection

Afin d'améliorer la décomposition du précurseur de bore, nous avons modifié l'injecteur de manière à introduire le produit précurseur directement dans la zone intense et réactive du plasma. Les deux injecteurs en pyrex employés successivement sont schématisés sur la figure IV-8 et seront appelés par la suite *injecteur n°2* et *injecteur n°3*.

La mise en oeuvre de l'injecteur n°2, nous a conduit à modifier entièrement les passages étanches au sommet du tube réacteur. Le bouchon usiné à cet effet a été réalisé en téflon, en raison du faible coût et de la facilité d'usinage de ce matériau. L'intérêt principal de cette configuration est que le BDMA *traverse toute la zone intense* du plasma.

Dans la seconde configuration (injecteur n°3), l'injection du produit s'effectue en aval du plasma, directement dans la zone plasma intense. Aucune modification technique au niveau du réacteur n'a été nécessaire pour cette configuration d'injection.

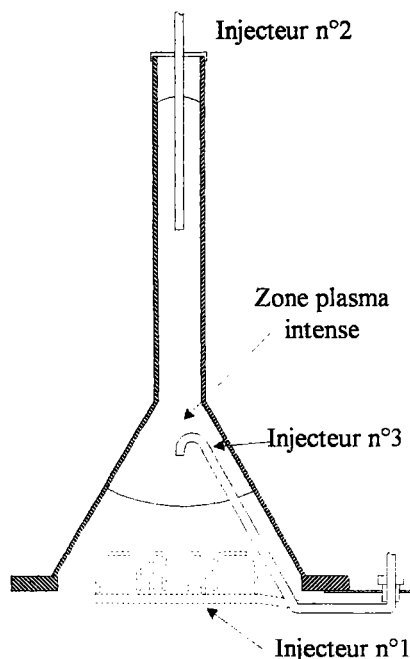
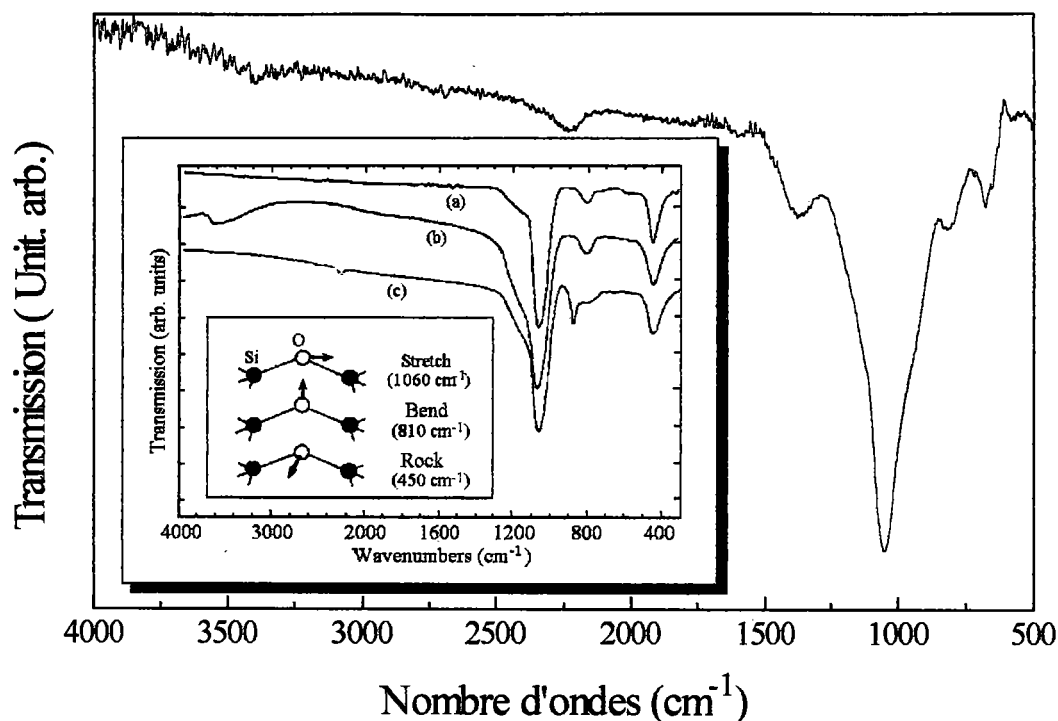


Figure IV-8 - Schéma des différents injecteurs.

#### 3.1.3.1. Utilisation de l'injecteur n°2

Le spectre IR typique d'un film réalisé avec l'injecteur n°2 est présenté sur la figure IV-9. Il apparaît sur ce spectre un pic intense à  $1050\text{ cm}^{-1}$  qu'il est possible d'attribuer, compte tenu des matériaux précurseurs utilisés, à l'absorption IR du nitrure de bore cubique (cf. Tableau II-1, Chapitre II). On détecte également la présence de plusieurs pics secondaires à  $680, 810, 1375, 2220\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV-9** - Spectre IR d'un film réalisé avec l'injecteur n°2. En insert, les spectres IR de films SiO<sub>2</sub> selon Lukovsky *et al.*<sup>6</sup>

Mais une analyse complémentaire par spectroscopie XPS, dont le spectre est visualisé sur la figure IV-10, fait apparaître cinq pics photoélectriques attribués respectivement au silicium (97 et 148 eV), au carbone (280 eV), à l'azote (394 eV) et à l'oxygène (528 eV). Le résultat inattendu est l'absence du pic caractéristique du bore, localisé aux environs de 200 eV. La couche est donc de toute évidence totalement dépourvue de liaison B-N. D'après l'analyse XPS, il semblerait que le film soit essentiellement composé de silice (SiO<sub>x</sub>), la concentration des différents éléments étant approximativement de 37% pour l'oxygène, 33% pour le silicium, 19% pour le carbone et 11% pour l'azote.

En étudiant de façon plus approfondie le spectre IR des échantillons, et en comparant ces résultats avec le spectre d'un film SiO<sub>2</sub> (Insert Figure IV-9),<sup>6</sup> nous pouvons effectivement constater certaines similitudes entre les spectres, en particulier pour les pics à 1060 et 810 cm<sup>-1</sup>.

L'explication qui nous a paru la plus probable est que lors du dépôt, sous l'effet conjugué de la chaleur et du plasma, le bouchon en téflon a libéré de l'acide fluorhydrique qui aurait réagi avec le quartz de l'enceinte produisant des espèces Si et O.

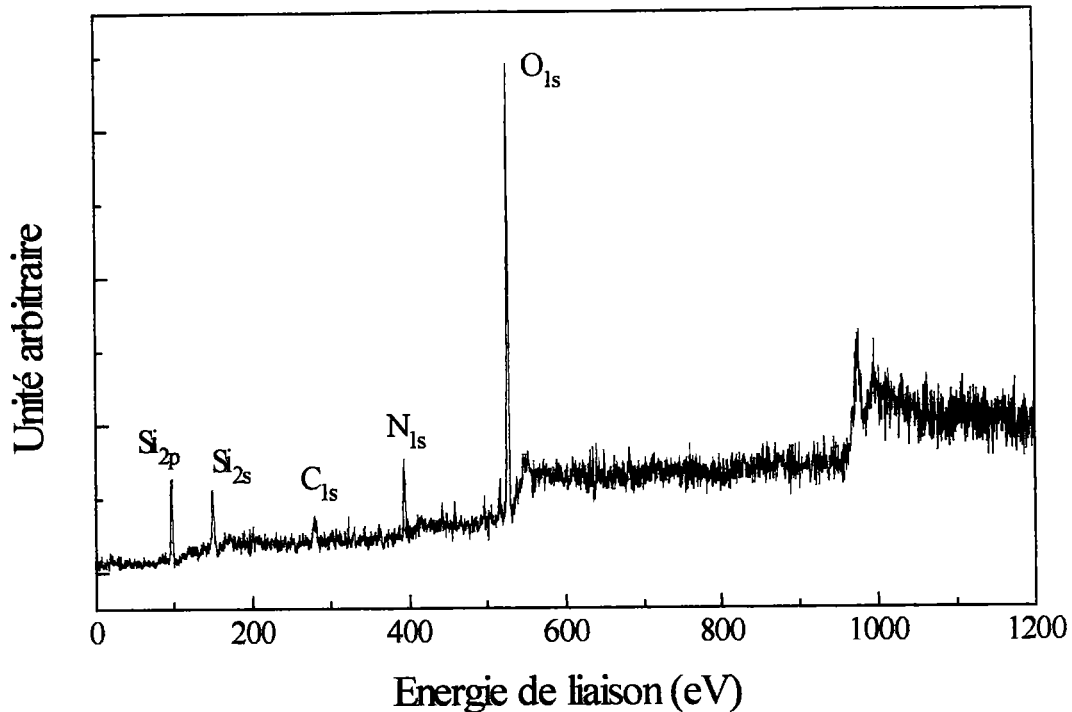


Figure IV-10 - Spectre XPS d'un film réalisé avec l'injecteur n°2.

De nouvelles expériences ont donc été tentées avec un bouchon en acier inoxydable. L'analyse IR des échantillons a démontré l'absence totale de dépôt. Il semblerait dans ce cas que tout le produit précurseur de bore réagisse avant d'atteindre la surface du substrat et se dépose sur les parois de l'enceinte et de l'injecteur. Nous avons pu en effet constater après les dépôts un encrassement important de ces éléments.

Face à ces résultats peu concluants, nous avons abandonné pour le moment ce type d'injection au bénéfice de l'injecteur n°3, qui comme nous allons le voir nous a permis d'améliorer la qualité des films déposés.

### 3.1.3.2. Utilisation de l'injecteur n°3

Nous nous proposons d'étudier plus en détail ces résultats, dans le paragraphe 3.2. de ce chapitre.

### 3.2. PROPRIÉTÉS DES FILMS DE BN

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie concerne des films réalisés avec l'injecteur n°3 schématisé sur la figure IV-8.

#### 3.2.1. Conditions expérimentales

Dans le tableau IV-2 nous présentons une sélection des différents échantillons exploités dans ce paragraphe, ainsi que les conditions expérimentales associées à chaque dépôt.

n° de dépôt	Débits (cm <sup>3</sup> /min)			Pression (mTorr)	Température °C		Puissance (Watt)	Durée du dépôt	Injecteur (cm)
	N <sub>2</sub>	Ar	Barboteur*		Substrat	Barboteur			
100	20	100	0,5 (Ar)	120	320	45	400	2 h	0
101	100	/	0,5 (Ar)	100	320	45	400	2 h 10 mn	0
102	20	40	0,5 (Ar)	100	320	45	400	2 h	0
109	20	60	0,5 (Ar)	100	320	38	500	3 h	0
110	20	100	0,5 (Ar)	120	320	38	500	2 h 30 mn	0
111	20	60	0,5 (Ar)	100	350	38	500	3 h	0
112	20	60	2,5 (Ar)	140	350	38	500	2 h 30 mn	0
113	20	60	0,5 (Ar)	100	320	38	500	1 h	-4,0
120	20	100	0,5 (Ar)	120	320	38	500	9 h	-1,0
128	20	100	0,5 (Ar)	120	320	38	600	3 h	0
129	20	100	0,5 (Ar)	120	320	38	500	2 h 15 mn	0
132	20	100	0,5 (Ar)	120	320	38	500	19 h	0

\* Entre parenthèses est indiqué le type de gaz porteur utilisé pour le BDMA.

Tableau IV-2 - Conditions expérimentales de dépôt.

La valeur indiquée dans la colonne "injecteur", précise la position de l'injecteur lors du processus de croissance, la hauteur maximale étant prise pour origine. La valeur "- 4 cm" indiquera que l'injecteur a été translaté verticalement de 4 cm en dessous de son origine.

La colonne "Débit Barboteur" précise le débit et le type de gaz porteur utilisé pour le dépôt. Pour des raisons de commodité, ces valeurs seront appelées dans la suite le *débit de BDMA*.



La dénomination des échantillons se fera en indiquant la nature du substrat sur lequel les dépôts ont été réalisés (Si=silicium, InP, Q=quartz), suivie du numéro de dépôt. (exemple: Si-100, InP-101, Q-120).

### 3.2.2. Propriétés optiques

#### 3.2.2.1. Analyse infra-rouge

La figure IV-11 présente les spectres IR normalisés de plusieurs films réalisés par PECVD-microonde. On observe sur chacun des spectres les deux pics caractéristiques du nitrure de bore hexagonal à 1380 et 780  $\text{cm}^{-1}$ .

Aucune absorption à 3200 et 2200  $\text{cm}^{-1}$  associée respectivement à N-H et B-H, n'est détectée sur ces spectres. On note parfois, comme pour les films réalisés par PECVD-RF, l'apparition d'un léger pic aux environs de 1060  $\text{cm}^{-1}$  qui pourrait être attribué à des liaisons carbonées de type C-H, C-O ou encore B-C.<sup>7-9</sup> Le nitrure de bore de structure cubique présente également une absorption à ce nombre d'ondes, mais cette hypothèse paraît ici encore quelque peu prématurée.

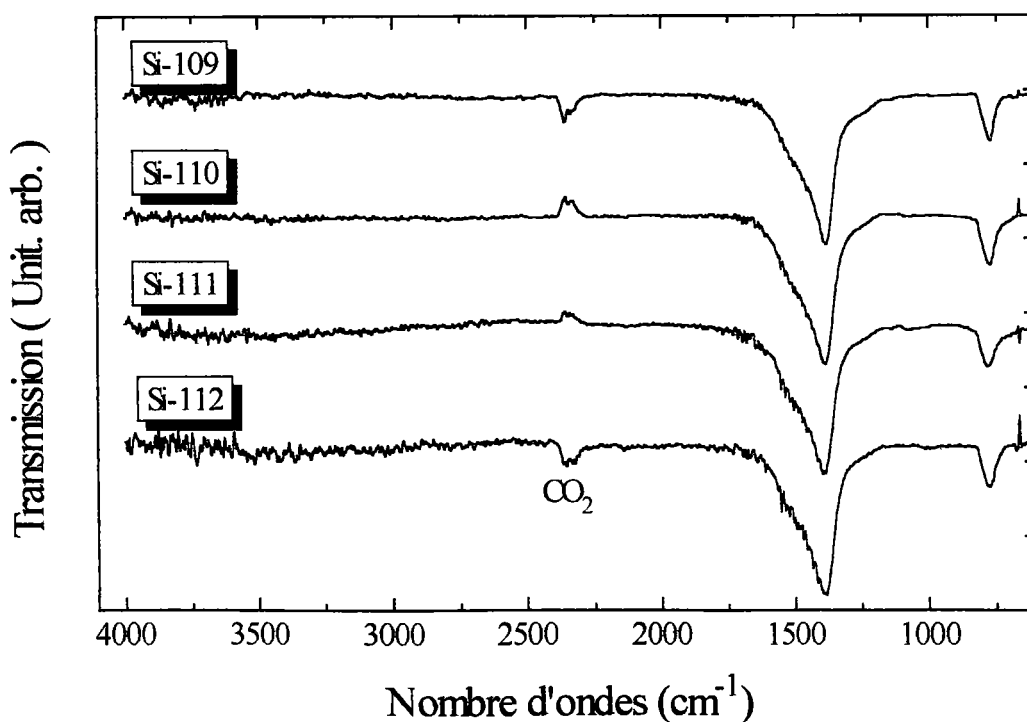


Figure IV-11 - Comparaison des spectres IR normalisés de 4 échantillons différents.

Une série d'analyse IR, échelonnée sur plusieurs mois, nous a permis également de mettre en évidence une certaine stabilité des films au cours du temps. En effet, aucune évolution significative n'apparaît entre les spectres présentés sur la figure IV-12.

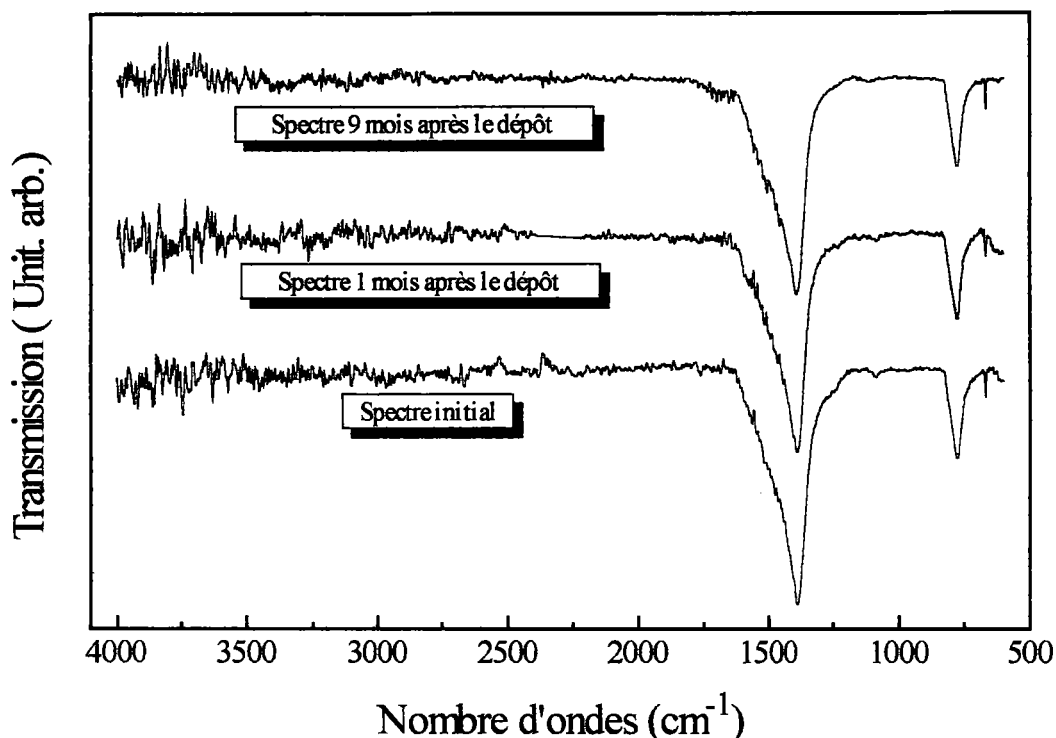
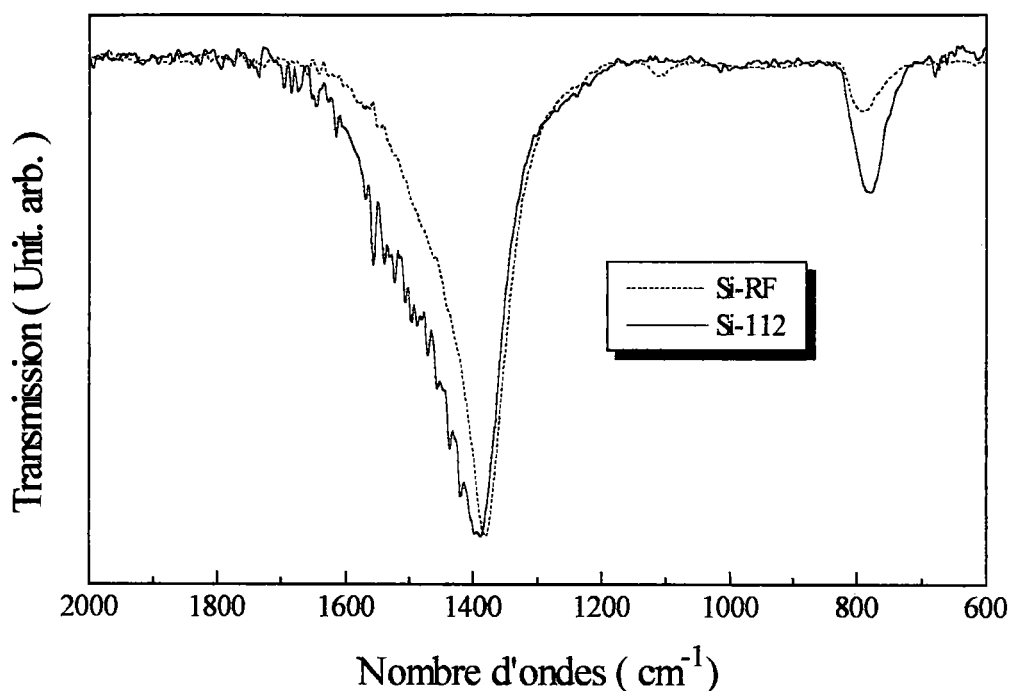


Figure IV-12 - Evolution typique du spectre IR d'un film BN déposé sur Si.

Afin de comparer ces résultats avec ceux des films déposés par PECVD-RF, nous avons superposé sur un même graphe (Figure IV-13), le spectre IR normalisé d'un échantillon réalisé par PECVD-microonde (Si-112) et celui d'un échantillon réalisé aux Pays-Bas (Si-RF). Les différences marquantes pour l'échantillon Si-112 sont respectivement l'élargissement du pic à  $1380\text{ cm}^{-1}$ , l'augmentation de l'amplitude du pic à  $780\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'un léger décalage en fréquence des pics (Tableau IV-3).

	$1380\text{ cm}^{-1}$	$780\text{ cm}^{-1}$
Si-112	1390	780
Si-RF	1380	790

Tableau IV-3 - Position des pics infra-rouges des films Si-112 et Si-RF.



**Figure IV-13** - Superposition du spectre IR d'un échantillon réalisé par PECVD-RF (Si-RF) et PECVD-microonde ( Si-112 ).

Ces phénomènes, observés par plusieurs auteurs,<sup>10,11</sup> pourraient être liés à la structure cristalline des couches. En effet, Geick *et al*<sup>12</sup> ont montré qu'il existe deux modes actifs de vibration (un mode fort et un mode faible) pour chaque direction de propagation de la lumière ( $E//c$  et  $E\perp c$ ) (Tableau IV-4). Les modes légèrement différents ( $1367\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$  et  $783\text{-}767\text{ cm}^{-1}$ ) doivent être considérés comme un seul mode normal, les modes faibles à  $1510$  et  $767\text{ cm}^{-1}$  étant probablement dus, selon Geick *et al*, à une augmentation du désordre dans le film BN polycristallin.

	$E//c$	$E\perp c$
Modes forts	<b><math>783\text{ cm}^{-1}</math></b>	<b><math>1367\text{ cm}^{-1}</math></b>
Modes faibles	$1510\text{ cm}^{-1}$	$767\text{ cm}^{-1}$

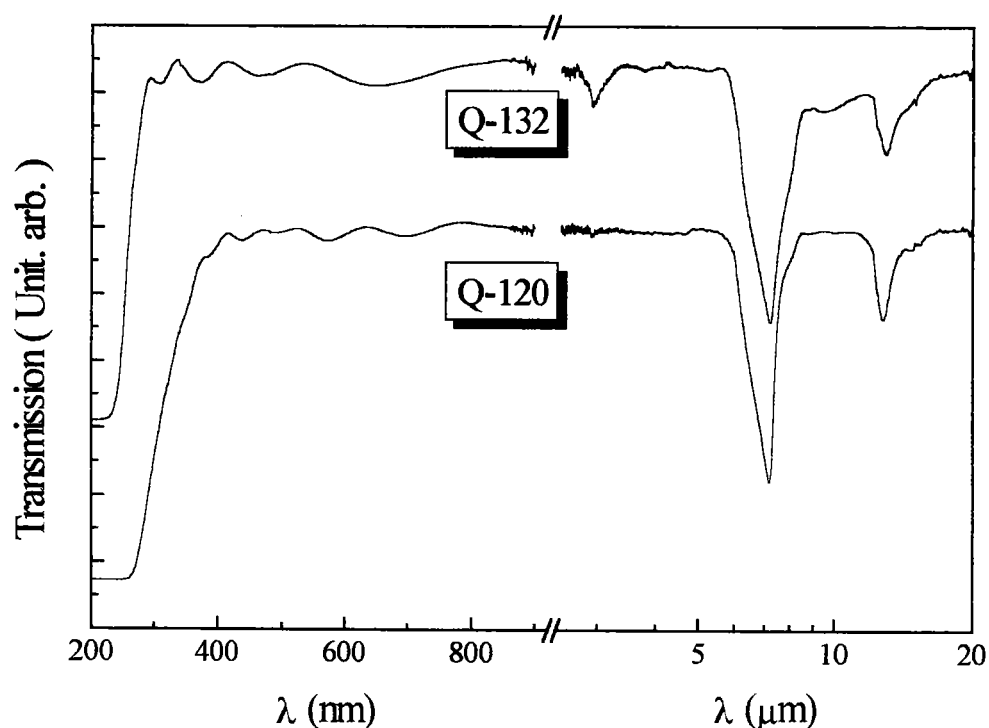
**Tableau IV-4** - Prépondérance des modes de vibration selon la polarisation de la lumière IR incidente.<sup>12</sup>

Ainsi la présence d'un mode fort à  $780\text{ cm}^{-1}$  et le décalage du pic vers les faibles nombres d'ondes pourraient de la même manière signifier l'augmentation du désordre dans la couche Si-112. Les conclusions tirées de l'étude du pic à  $1380\text{ cm}^{-1}$  (élargissement du pic et décalage vers les grands nombres d'ondes) vont dans le même sens.

Toutefois, nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse de la présence possible dans le film d'impuretés. Certaines liaisons, C=O, C-C, C-H ou C-N, possèdent effectivement des absorptions IR très proches de celles de h-BN, respectivement à 1600, 1500, 1345/1070 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  (cf. Tableau II-1, Chapitre II) qui pourraient partiellement expliquer l'élargissement du pic h-BN à 1380  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.2.2. Analyse UV-Visible

L'ensemble du spectre de transmission UV-VIS-IR, des échantillons Q-132 et Q-120 est visualisé sur la figure IV-14.



**Figure IV-14** - Spectre de transmission du nitrure de bore de l'UV à l'IR.  
Echantillons Q-120 et Q-132.

Les deux spectres IR présentent les pics d'absorption IR caractéristiques du nitrure de bore hexagonal, respectivement à 1380  $\text{cm}^{-1}$  (7,24  $\mu\text{m}$ ) et 780  $\text{cm}^{-1}$  (12,8  $\mu\text{m}$ ). On observe cependant pour le film Q-132 un pic à 3400  $\text{cm}^{-1}$  (3,1  $\mu\text{m}$ ) attribué à des liaisons N-H, ainsi qu'une légère absorption entre 8 et 10  $\mu\text{m}$ . Les films sont transparents dans tout le visible et possèdent un bord d'absorption localisé dans le proche UV.

Les méthodes proposées pour évaluer la bande interdite optique ont été présentées dans le paragraphe 1.2 du chapitre II. Afin de préciser le modèle le mieux approprié pour les films Q-120 et Q-132, nous avons tracé le coefficient d'absorption sur une échelle semi-logarithmique (Figures IV-15 et IV-16). Les courbes présentent pour chaque échantillon, une *queue* à caractère exponentielle (Insert Figures IV-15 et IV-16 ) qui pourrait justifier le choix du modèle des couches amorphes et l'utilisation de la formule proposée par Tauc:<sup>13</sup>  $(\alpha h\nu) \propto (E_0 - h\nu)^2$ . (cf. paragraphe 3.3.2 du chapitre III)

Les valeurs de la bande interdite, obtenues par extrapolation de la partie linéaire de la quantité  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ , sont respectivement 3,7 eV pour Q-120 et 4,5 eV pour Q-132 ( Figure IV-18 ). Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature,<sup>14</sup> mais inférieures à celles obtenues pour les films déposés par PECVD-RF (5,4 eV avec le modèle de Tauc). On note également une légère différence de quelques dixièmes d'eV entre les résultats obtenus pour le film Q-120 et Q-132, à mettre en relation avec la présence probable d'impuretés dans le film Q-132.

Ces résultats montrent qu'il n'existe pas pour l'instant de corrélation évidente entre la qualité de nos couches et la largeur de la bande interdite optique. Le tableau IV-5 présente à titre comparatif, l'ensemble des valeurs obtenues par la méthode de Tauc et la méthode qui suppose une Bande Interdite Directe (B.I.D.).

	Q-120	Q-132	BN-RF
Tauc	3,7 eV	4,5 eV	5,4 eV
B.I.D.	4,5 eV	5 eV	5,9 eV

**Tableau IV-5-** Bande interdite optique selon le modèle utilisé.

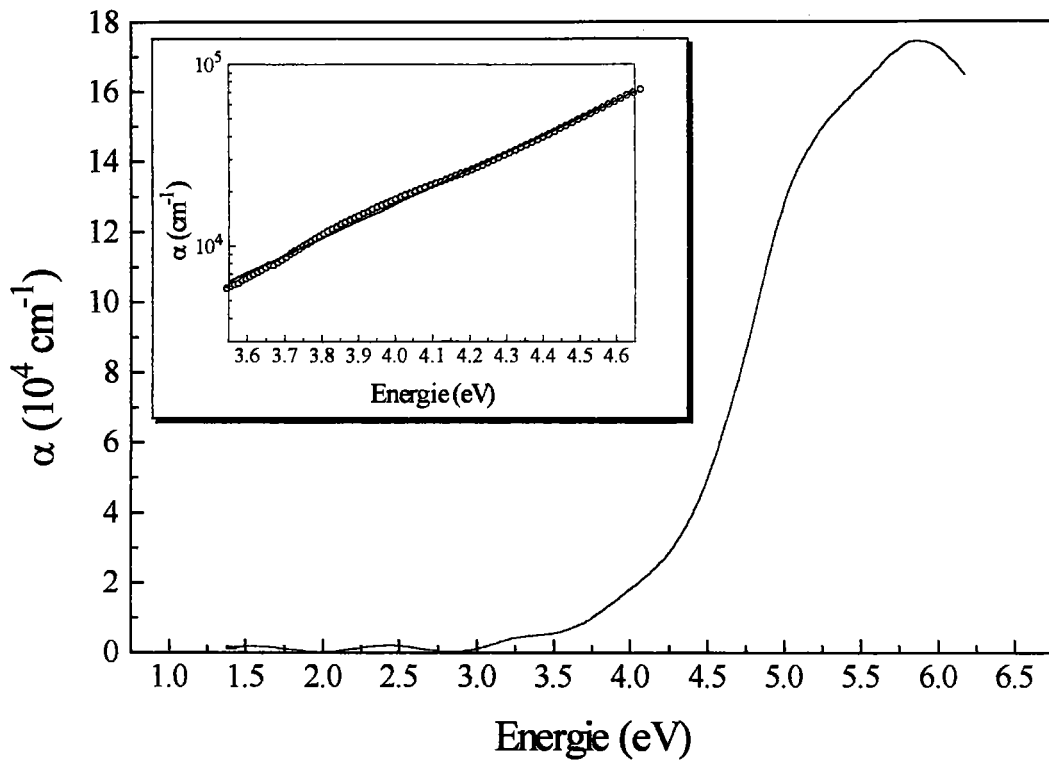


Figure IV-15 - Coefficient d'absorption de l'échantillon Q-120 en fonction de l'énergie.

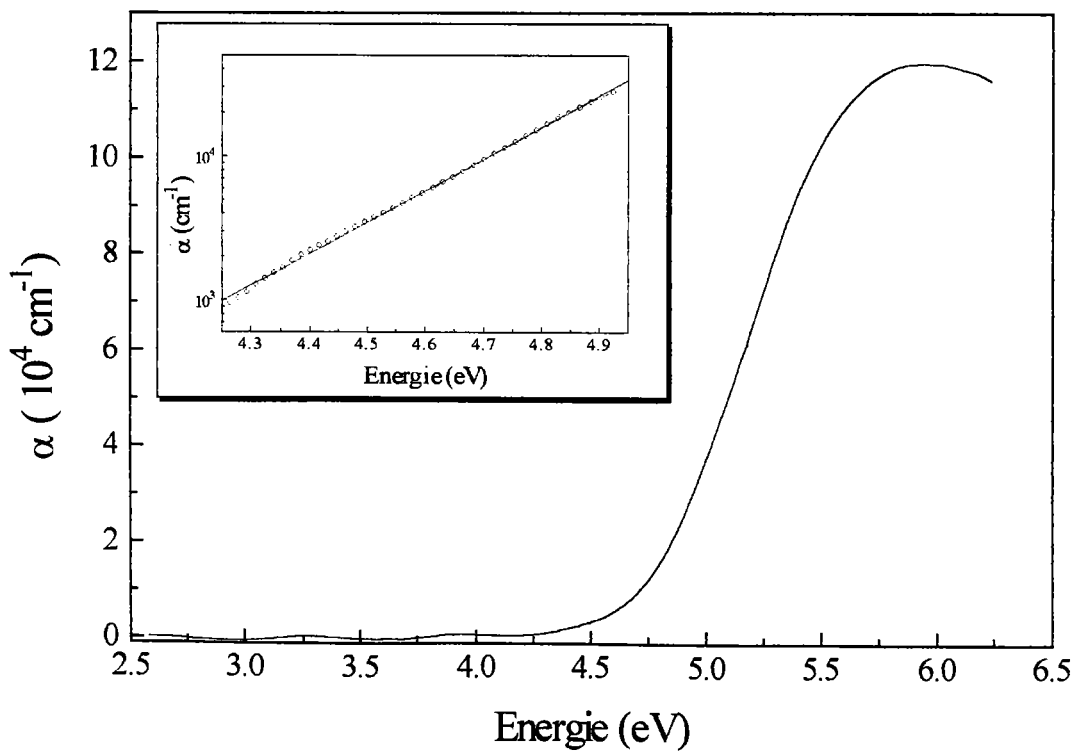


Figure IV-16 - Coefficient d'absorption de l'échantillon Q-132 en fonction de l'énergie.

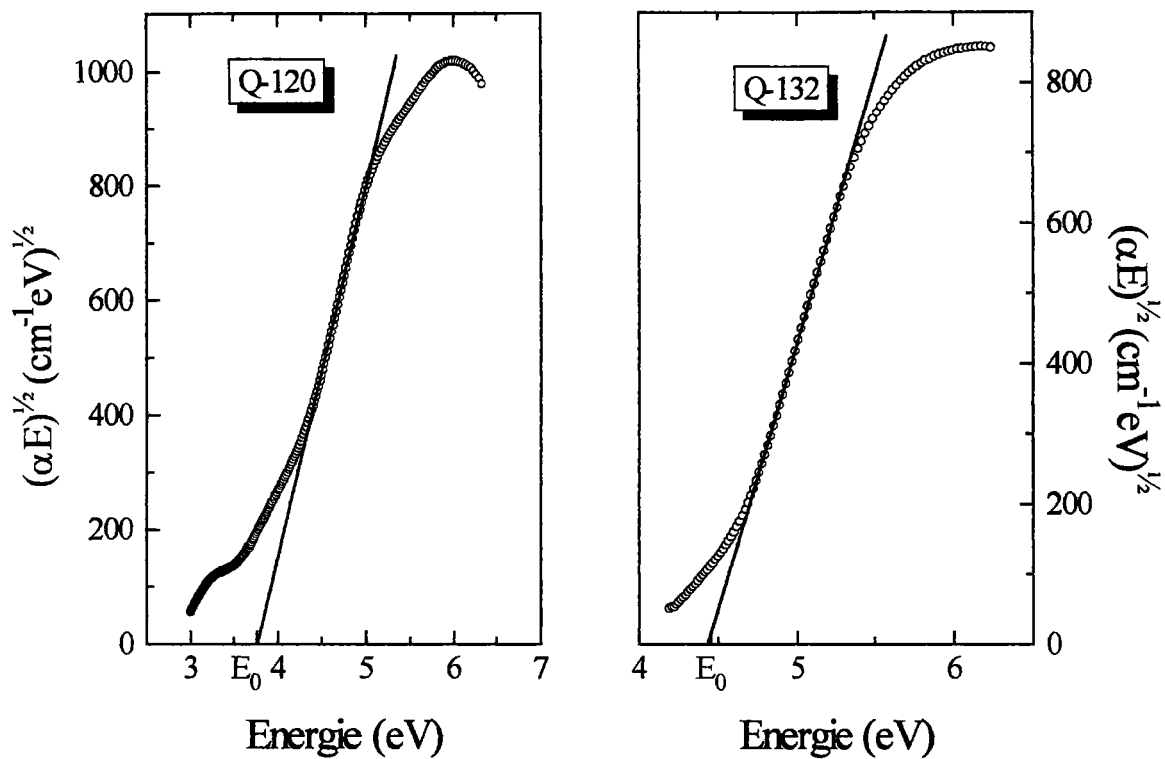


Figure IV-17 -Détermination du gap optique à partir du tracé de Tauc.

### 3.2.2.3. Étude comparative de la qualité des films

Dans le souci d'obtenir des informations complémentaires de l'influence de la qualité des films sur les spectres IR, nous avons analysé de manière plus approfondie le pic d'absorption IR à  $1380\text{ cm}^{-1}$  des différents échantillons présentés dans ce manuscrit.

Dans le tableau IV-6 nous avons regroupé pour chaque film étudié, l'absorbance, l'indice, l'épaisseur, le coefficient d'absorption à  $1380\text{ cm}^{-1}$  ainsi que leur stabilité.

L'absorbance  $A$  est calculée à partir du spectre du coefficient de transmission  $T$ , déterminé par spectroscopie IR et de la relation:  $A = \log(T)$ . L'épaisseur et l'indice du film ont été déterminés par ellipsométrie à  $632,8\text{ nm}$ . Le coefficient d'absorption  $\alpha$  à  $1380\text{ cm}^{-1}$ , a été évalué à partir du spectre de transmission IR d'après la relation:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d)$$

où  $T$  est le coefficient de transmission,  $I$  l'intensité incidente,  $I_0$  l'intensité transmise et  $d$  l'épaisseur du film. Nous avons négligé dans cette expression le terme lié aux réflexions multiples dans la couche. Enfin, nous avons établi un critère de stabilité grâce à une série de mesures par spectroscopie IR étalée sur plusieurs mois. Sont considérés comme stables les

films dont le spectre IR n'a pas évolué; ils sont indiqués dans le tableau par la lettre S et sont écrits sur fond gris.

a. Classification des films

Le tracé de l'absorbance en fonction de l'épaisseur est représenté sur le figure IV-18. On constate qu'il est possible par régression linéaire d'obtenir trois droites distinctes, qui divisent l'ensemble de nos échantillons en trois catégories:

- Type I : Si-( 109, 110, 111, 112, 120,128,129 ) ( droite I )
- Type II : Si-( 100, 101, 102, 113, 132 ) ( droite II )
- Type RF : A/Si, B/Si, C/Si ( droite RF )

Ce classement se retrouve au niveau des coefficients d'absorption, dont les valeurs moyennes estimées pour chaque catégorie de film sont:

- Type I  $\alpha \approx 2,1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- Type II  $\alpha \approx 1,25 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- Type RF  $\alpha \approx 3,15 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature.<sup>11,15</sup>

Echantillons Si-	Absorbance ( 1380 cm <sup>-1</sup> )	Indice	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/h)	$\alpha$ ( 1380 cm <sup>-1</sup> ) ( 10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup> )	Stabilité
100	0,0616	1,67	103	51	1,38	I
101	0,0354	1,64	80	37	1,01	I
102	0,0342	1,65	82	41	0,96	I
109	0,0562	1,73	52	17	2,47	S
110	0,0697	1,75	76	30	2,11	S
111	0,0573	1,75	63	21	2,08	S
112	0,0502	1,74	57	22	2,02	S
113	0,113	1,57	184	184	1,41	I
120	0,318	1,62	395	44	1,86	S
128	0,0488	1,71	49	16	2,29	S
129	0,0605	1,73	63	28	2,22	S
132	0,291	1,50	465	24	1,43	I
SiA	0.126	1,77	910	45	3,1	S
SiB	0.090	1,71	620	31	3,3	S
SiC	0.083	1,76	615	31	3,1	S

Tableau IV-6 - Présentation de quelques résultats expérimentaux.



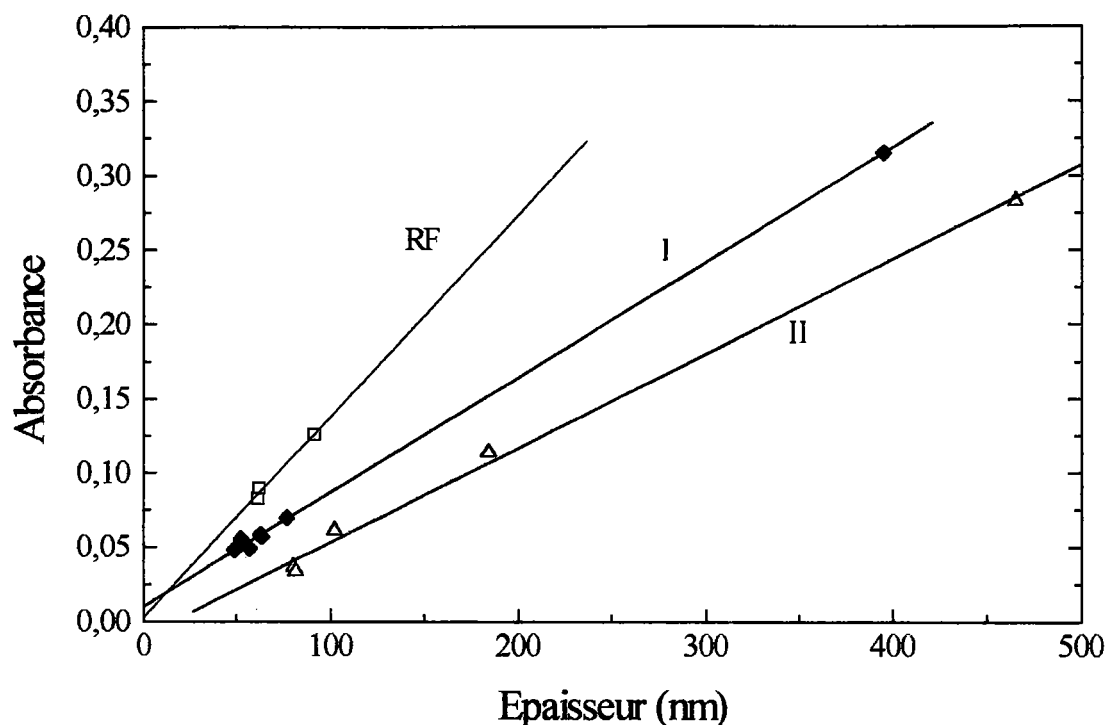


Figure IV-18 - Tracé de l'absorbance à  $1380\text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'épaisseur.

#### b. Indice de réfraction

Les valeurs moyennes de l'indice de réfraction sont pour chaque type de films:

- Type I      ☞       $n \approx 1,72$
- Type II     ☞       $n \approx 1,60$
- Type RF    ☞       $n \approx 1,75$

De façon générale pour BN, les valeurs reportées dans la littérature varient de 1,6 jusqu'à 2,8 selon la composition et la structure de la couche.<sup>14,16</sup> Cependant, pour les films de BN de structure hexagonale proche de la stoechiométrie, cette valeur est typiquement comprise entre 1,7 et 1,8.<sup>3</sup>

#### c. Vitesses de dépôt

L'examen des tableaux IV-2 et IV-6, nous fournit plusieurs informations concernant l'influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance.

La comparaison des dépôts 100, 101 et 102, montre que le débit des gaz Ar et  $N_2$  n'influence pas de façon significative la vitesse de dépôt. En revanche lors du dépôt 109, nous avons diminué la température de chauffage du BDMA, afin de réduire la quantité de produit

injectée dans le réacteur. On constate par rapport au dépôt 102 que la vitesse de croissance a chuté d'un facteur 2 bien que la puissance plasma ait été augmentée de 25%. Enfin, en comparant les dépôts 112 et 113, on peut observer une dépendance très nette de la vitesse de dépôt en fonction de la position de l'injecteur.

Il est intéressant de constater que dans la configuration de dépôt actuelle, les films stables sont obtenus typiquement pour des vitesses de croissance inférieures à 30 nm/h.

#### d. Conclusion

Nous avons regroupé l'ensemble des résultats présentés ici, dans le tableau IV-7. On constate que le coefficient d'absorption à  $1380\text{ cm}^{-1}$  et l'indice de réfraction sont maximums pour les films stables. Ces valeurs sont légèrement supérieures pour les couches déposées par plasma RF, ce qui tendrait à montrer que ces films sont sensiblement de meilleure qualité.

Il ressort également de cette étude que la stabilité des films, réalisés par PECVD-microonde, est fortement conditionnée par les paramètres d'injection du BDMA. Dans la configuration actuelle, les paramètres de dépôt optimaux sont l'injecteur n°3 en position haute, et avec un apport minimum de BDMA ( $T=38^{\circ}\text{C}$ , débit minimum avec notre matériel:  $0,5\text{ cm}^3/\text{min}$ ).

	Qualité du film	$\alpha_{\text{moyen}}$ à $1380\text{ cm}^{-1}$ ( $10^4\text{ cm}^{-1}$ )	Indice de réfraction à 632,6 nm	Type de plasma
Type I	Films <b>stables</b>	2,1	1,72	microonde
Type II	Films <b>instables</b>	1,25	1,60	microonde
Type RF	Films <b>stables</b>	3,15	1,75	RF

**Tableau IV-7** - Classification des films selon leur qualité et le type de dépôt

### 3.2.3. Analyse chimique

#### 3.2.3.1. Analyse XPS

##### a. Résultats

Pour des raisons techniques, liées au fonctionnement du canon à ions, les mesures ont toutes été réalisées sans abrasion ionique. Le spectre XPS typique obtenu sur l'un de nos échantillons stables ( Si-112 ) est présenté sur la figure IV-19. Les attributions et les positions

des pics photoélectriques sont respectivement, compte tenu du décalage induit par les effets de charge statique ( $\approx 0,8$  eV) :

- bore : 190,8 eV
- carbone : 284,6 eV
- azote : 398,2 eV
- oxygène : 530,1 eV.

Bien que d'après le spectre IR le film semble être de qualité satisfaisante (Insert Figure IV-19), l'analyse XPS révèle la présence en surface d'une concentration non négligeable de carbone et d'oxygène. La proportion des différents éléments a été estimée pour le bore à 33%, l'azote à 36%, le carbone à 26% et l'oxygène à 5%. En comparant ces résultats avec ceux établis sur les échantillons réalisés aux Pays-Bas, on constate que la couche contient en surface une quantité nettement plus importante de carbone. Le film possède une stoechiométrie proche de l'unité ( $N/B \approx 1,1$ ), contrairement aux films réalisés par PECVD-RF où le rapport  $N/B$  était d'environ 0,82.

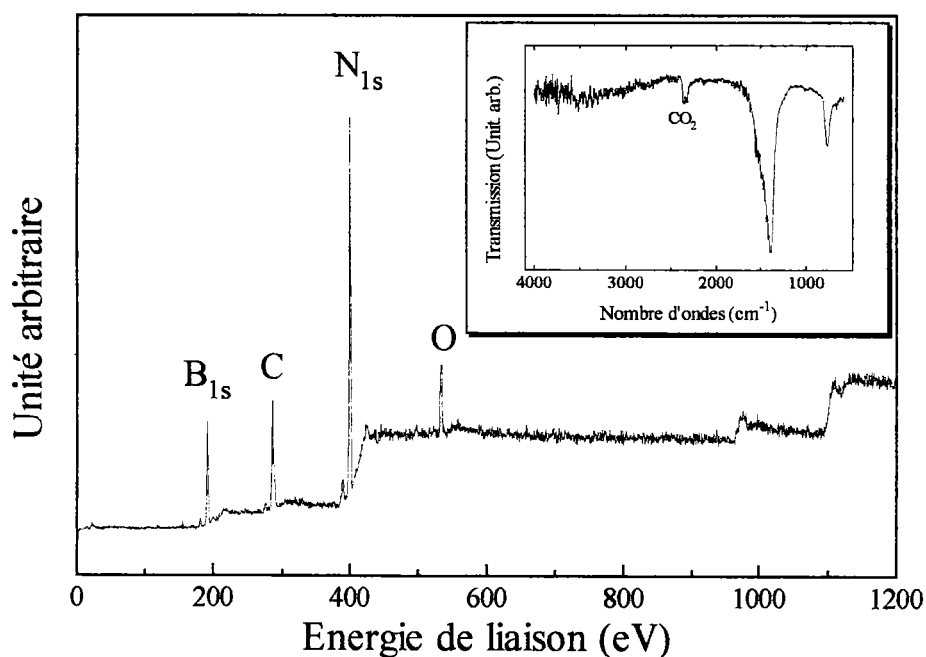


Figure IV-19 - Spectres XPS et IR de l'échantillon Si-112

Afin d'étudier plus précisément l'environnement chimique de chaque espèce, nous avons décomposé les différents pics photoélectriques à l'aide de gaussiennes de largeur à mi-hauteur comprise entre 2 et 3 eV. Les résultats de cette décomposition sont reportés dans le tableau IV-8, et visualisés sur la figure IV-20.

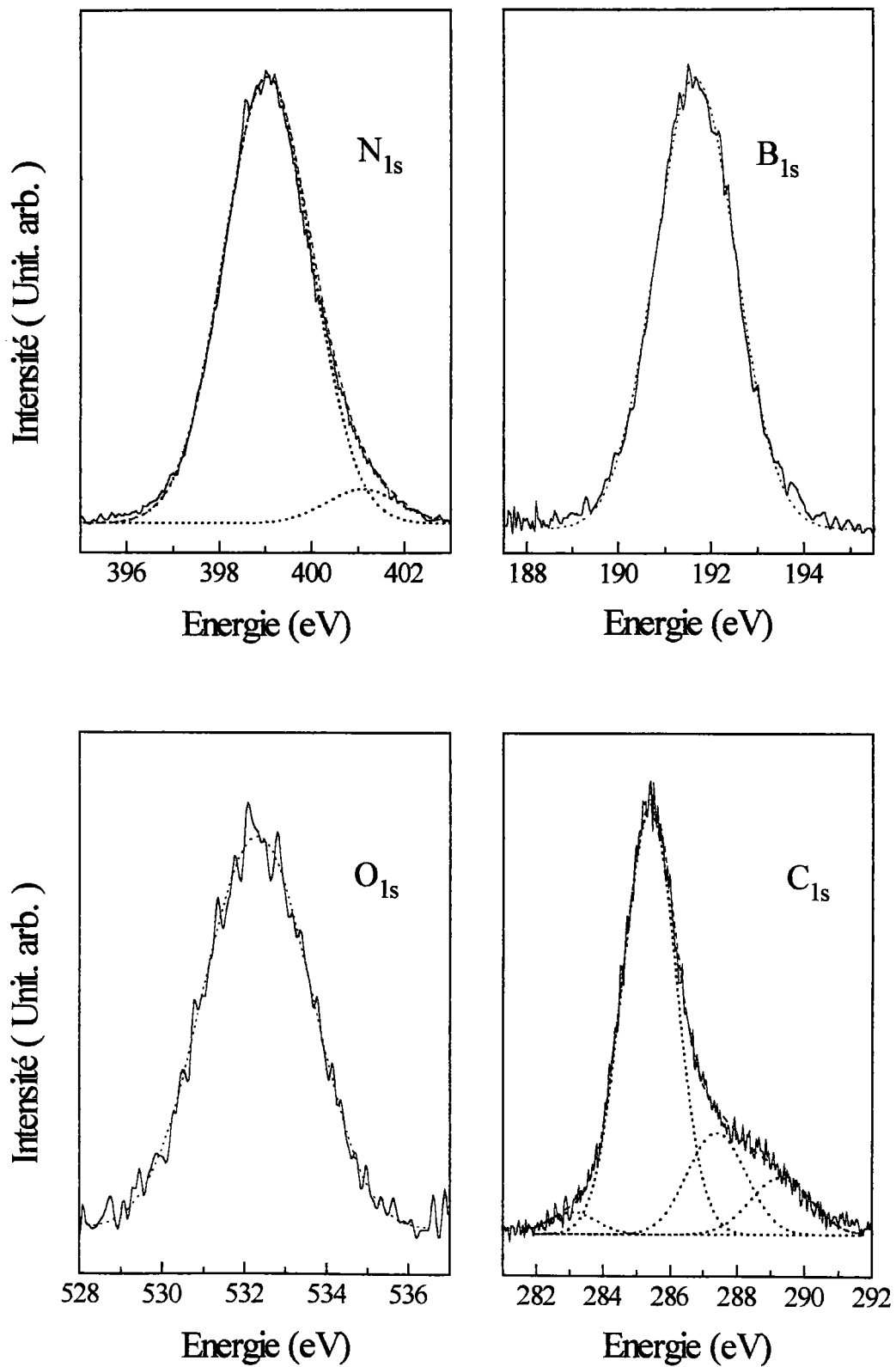


Figure IV-20 - Déconvolution des différents pics XPS

On constate que le pic du bore peut être parfaitement décrit par une gaussienne unique, dont la position (190,8 eV) correspond à l'énergie photoélectrique du bore lié à l'azote (Figure IV-15). Ceci exclut la présence de liaison B-C dont on pouvait supposer l'existence lors de l'analyse IR. On constate également l'absence de composante associée à la liaison B-O dans  $B_2O_3$ . En ce qui concerne le carbone et l'azote, les résultats (Tableau IV-8) sont similaires à ceux obtenus sur nos films réalisés par PECVD-RF (Tableau III-2).

Raie	Energie * eV	$\Delta$ ** (eV)	Attribution envisagée	% dans le film	Référence
N	<b>398,2</b>		B-N	34 %	17
	400,2	2	N-O/C-N	2 %	18,19
B	<b>190,8</b>		B-N	33 %	17
C	281,8	-2,8		1 %	
	<b>284,6</b>		C-H/C-C	19 %	17
	286,9	2,3	C-O/C=O/C-N	4 %	20,21
	288,7	4,1	CH=O	2 %	22
O	<b>531,5</b>	2,3	O=	5 %	20

\*En gras sont indiquées les positions des pics les plus intenses.

\*\* Décalage par rapport au pic principal

**Tableau IV-8** - Attribution des pics de déconvolution.

### b. Discussion

Les analyses XPS et IR montrent que la surface des films obtenus est composée en majorité de B et de N, liés sous forme de nitrure de bore hexagonal. Dans le cas présent tout le bore semble lié à l'azote, contrairement aux échantillons réalisés aux Pays-Bas où il apparaissait des liaisons de type B-O. Les modes de vibration associés à N-O et C-N ne sont pas détectés sur les spectres IR, de même que les pics caractéristiques de C-C et C-O dont les absorptions IR sont en partie masquées par le pic intense de BN à  $1380\text{ cm}^{-1}$ .

Les échantillons réalisés par PECVD-microonde contiennent en surface une proportion de carbone (26 %) nettement plus importante que les films déposés par PECVD-RF (16 %). Nous avons donc tenté de déterminer s'il existait une corrélation entre la concentration de carbone et les spectres infra-rouges. Comme nous l'évoquons au paragraphe 3.2.2.1, les seules différences observables au niveau de l'analyse IR sont l'augmentation de la largeur du pic à  $1380\text{ cm}^{-1}$  et de l'amplitude du pic à  $780\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-13).

Or Weber *et al*<sup>23</sup> ont montré que la largeur du pic IR à 1380 cm<sup>-1</sup> est fonction de la concentration de carbone dans la couche. Cette hypothèse est confirmée par Maya *et al*<sup>24</sup> qui montrent qu'un traitement NH<sub>3</sub> des échantillons réduit simultanément la proportion de carbone dans le film et la largeur à mi-hauteur du pic IR à 1380 cm<sup>-1</sup>. L'apport de NH<sub>3</sub>, pendant la croissance, permettrait également de prévenir et de diminuer l'incorporation de carbone dans le film.<sup>25,26</sup>

Ces observations pourraient donc s'appliquer à nos propres résultats, où l'on observe pour le film Si-112, une forte proportion de carbone couplée à une grande largeur à mi-hauteur du pic à 1380 cm<sup>-1</sup>. L'utilisation de NH<sub>3</sub> lors des dépôts PECVD-RF pourrait expliquer la plus faible concentration de carbone dans ces films.

Cependant, ces considérations ne sont justifiées que dans la mesure où la composition de nos films est approximativement identique en surface et en volume, ce qui n'a pu être vérifié pour ces échantillons.

Toutefois, une étude XPS effectuée sur un échantillon plus récent (Si-170), avec un dispositif ESCA PHI 5500 à source d'aluminium monochromatisée, a montré une nette diminution de la concentration de carbone, en fonction du temps d'abrasion ionique (Figures IV-21 et IV-22). Afin d'étudier l'élargissement du pic IR à 1380 cm<sup>-1</sup>, nous avons superposé sur la figure IV-23 les spectres IR normalisés des échantillons Si-RF, Si-112 et Si-170. On constate d'après cette figure, que la qualité du film Si-170 est similaire à celle du film Si-112.

### c. Conclusion

Les premières analyses XPS sans abrasion ionique montrent que les films stables, déposés avec l'injecteur n°3, sont constitués essentiellement de bore et d'azote liés sous forme de nitrure de bore hexagonal, avec un rapport B/N proche de la stœchiométrie, mais contiennent une concentration importante de carbone. L'état de liaison des éléments N et C semble assez similaire à celui déterminé pour les films réalisés par plasma RF. Quant au bore et à l'oxygène, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de composante associée aux liaisons B-O et O-, respectivement.

Une abrasion ionique de la surface d'un échantillon récent (Si-170), a conduit à une très nette diminution en volume, de la concentration en carbone, le spectre IR restant quant à lui très similaire à celui du film Si-112 (Figure IV-23). Contrairement à Weber *et al*<sup>23</sup> il semblerait donc que la concentration de carbone ne soit pas ici un facteur significatif de l'élargissement du pic BN à 1380 cm<sup>-1</sup>. L'hypothèse établie au paragraphe 3.2.2.1., concernant la possibilité d'une augmentation du désordre dans le film, pourrait être plus appropriée à l'interprétation de ce phénomène. Ces résultats devront néanmoins être vérifiés par des analyses plus complètes sur d'autres échantillons.

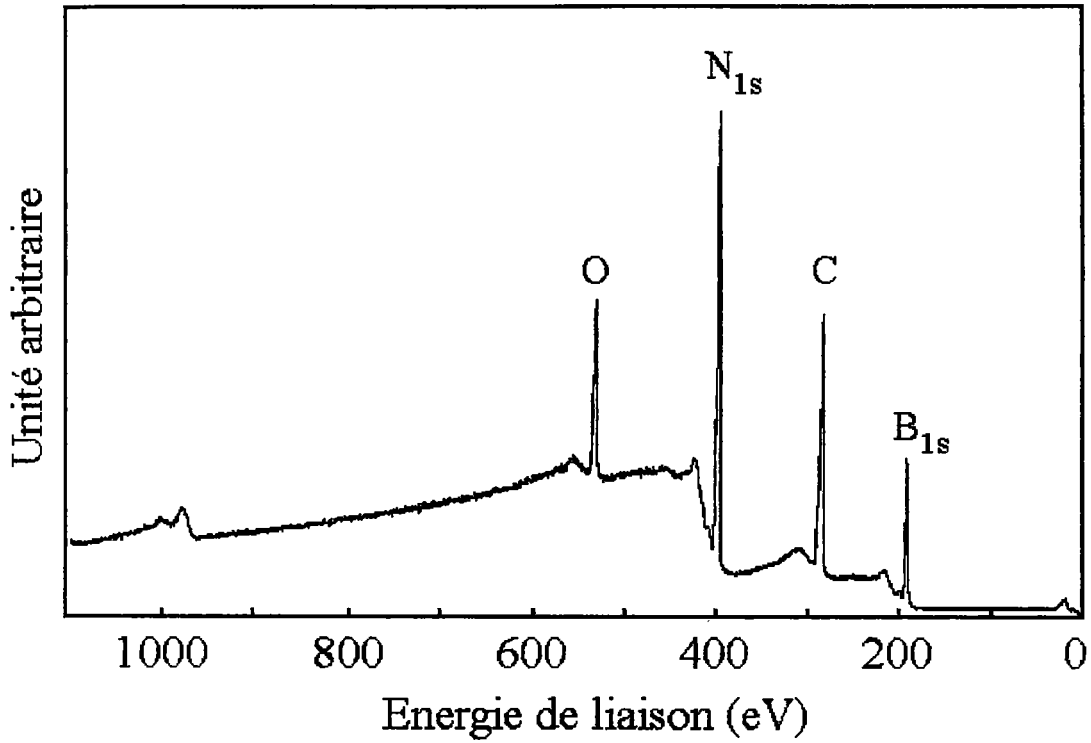


Figure IV-21 - Spectre XPS général avant abrasion ionique.

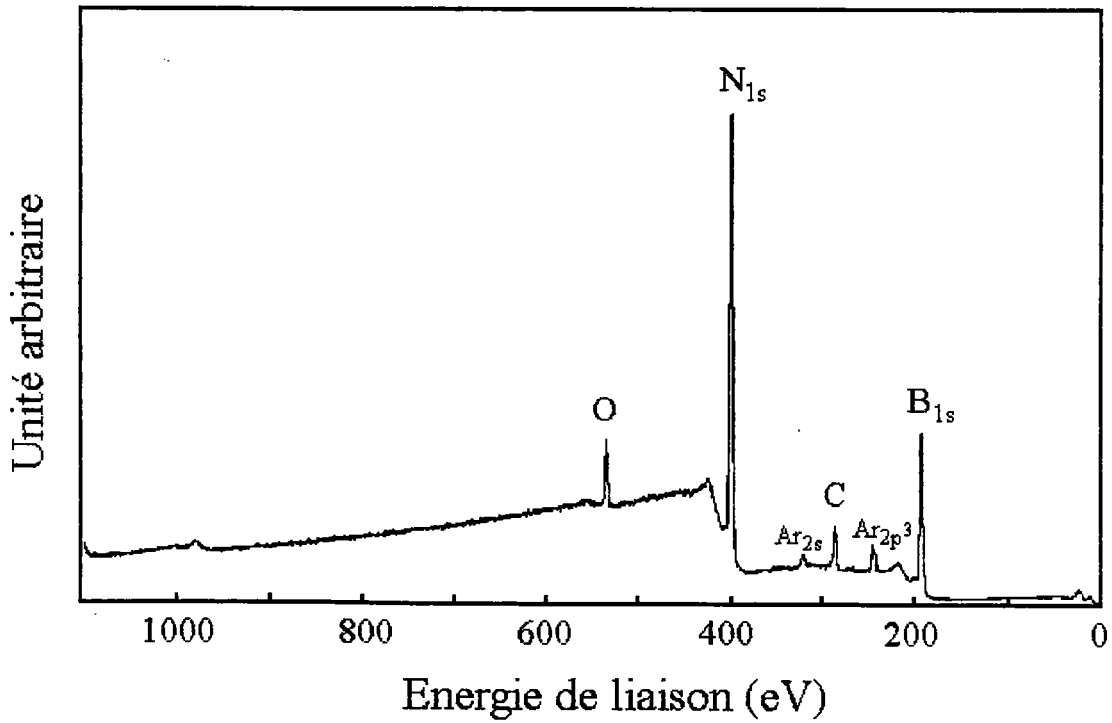


Figure IV-22 - Spectre XPS général après abrasion ionique à 2 KV pendant 1 mn 10 s.

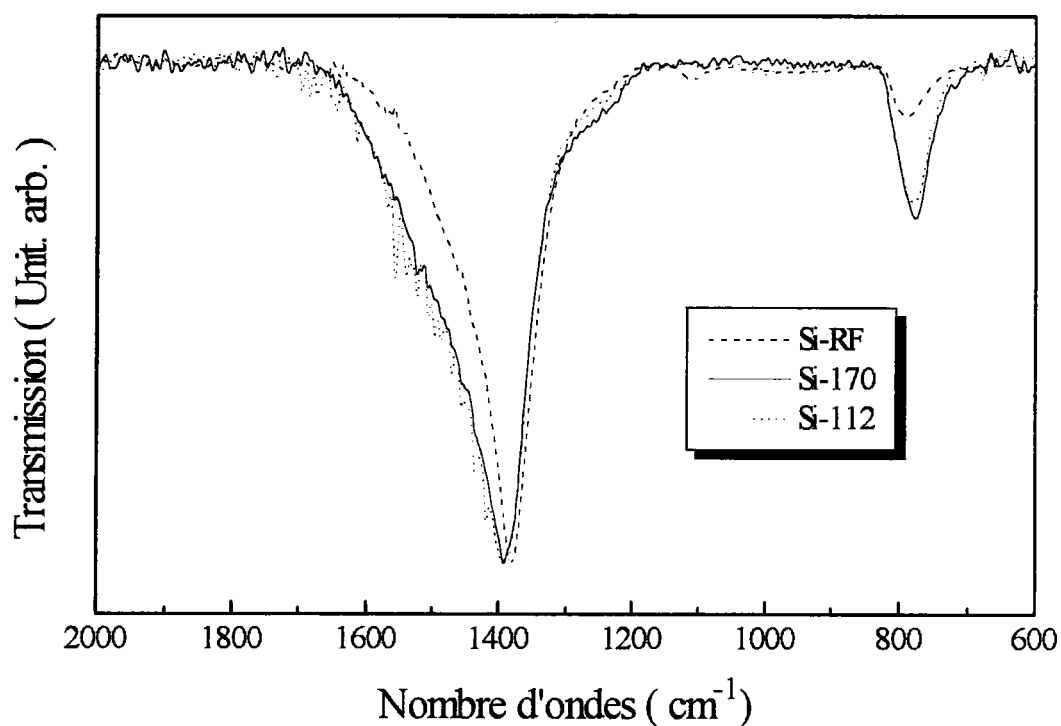


Figure IV-23 - Comparaison des spectres IR des films Si-RF, Si-170 et Si-112.

### 3.2.3.2. Structure cristalline

Afin de déterminer la structure cristalline des films déposés nous présentons sur la figure IV-24 un spectre de diffraction RX obtenu sur l'échantillon Q-120. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre de texture et intégrées sur la sphère des pôles (goniomètre universel INEL avec un détecteur à localisation spatiale CPS 120, raie  $K_{\alpha_{moyen}}$  du fer: 1,9373 Å). A l'exception du large pic à  $2\theta \approx 22^\circ$  qui est attribué à la diffraction RX du substrat en verre de silice fondue, aucun autre pic n'est visible sur le spectre. Il est toutefois possible d'observer des bandes de très faible intensité centrées autour de  $2\theta \approx 35^\circ$ ,  $54^\circ$  et  $103^\circ$  qui pourraient correspondre à des distances entre les plans réticulaires  $d \approx 3,22$  Å, 2,13 Å et 1,24 Å. Ces valeurs quoiqu'un peu faibles suggèrent la présence de BN de forme désordonnée turbostratique.<sup>27</sup> Mais étant donnée la faible intensité de ces bandes, des analyses sur des films BN plus épais seront nécessaires afin de mieux préciser la structure des couches déposées.



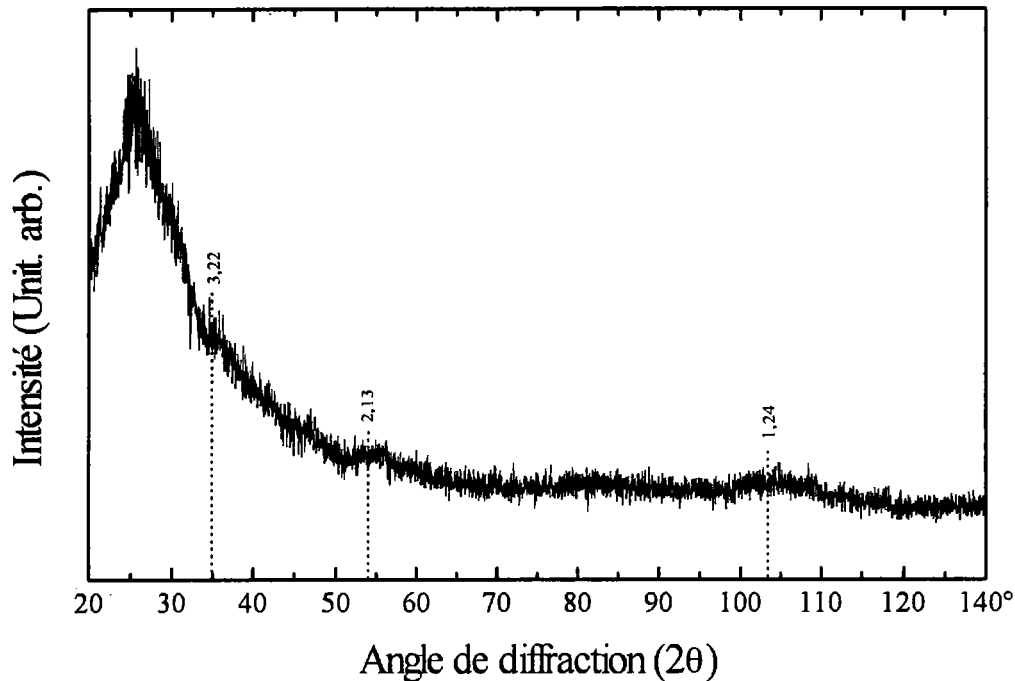


Figure IV-24 - Diffraction RX

### 3.2.4. Propriétés électriques

Nous présentons dans cette partie les propriétés électriques des structures MIS Au/BN/InP réalisées par PECVD-microonde. Parmi les échantillons réalisés, les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les films déposés lors des dépôts 100 et 101 (structures MIS notées respectivement InP-100 et InP-101). Si l'on se rapporte au paragraphe 3.3. de ce chapitre, on pourra constater que ces dépôts appartiennent à la catégorie des films instables. En effet par la suite, de nombreux dépôts ont été effectués uniquement sur des substrats de silicium par souci d'économie, car les films n'avaient pas à notre sens une stabilité suffisante pour poursuivre la réalisation de structures MIS Au/BN/InP.

#### 3.2.4.1. Caractéristiques C-V

Au niveau des caractéristiques C-V, les facteurs qui déterminent la qualité de l'isolant et de l'interface, sont les suivants:

- la pente de la courbe C-V,
- la largeur de l'hystérésis,

Nous avons ainsi comparé la courbe C-V expérimentale obtenue pour l'échantillon InP-101, avec la courbe C-V théorique établie à partir des lois classiques de calcul de la capacité sur les structures MIS ( Figure IV-25 ).<sup>28</sup>

Il ressort de ces observations que la caractéristique C-V présente une bonne modulation de la capacité avec une pente relativement proche de celle de la courbe théorique, et une saturation de la capacité en accumulation.

En ce qui concerne la largeur de l'hystérésis, deux phénomènes agissent de façon antagoniste. Les états d'interface produisent une hystérésis dans le sens des aiguilles d'une montre (*clockwise*), alors que la présence d'ions mobiles se manifeste par une hystérésis dans le sens inverse (*anticlockwise*). Pour nos mesures, le sens *clockwise* de l'hystérésis indique par conséquent une prépondérance des effets liés aux états d'interface.

On peut également noter sur le graphe un décalage vers les tensions négatives de la courbe expérimentale par rapport à la courbe théorique. La différence des travaux de sortie étant pour nos structures de l'ordre de +0,4 eV,<sup>29</sup> nous pouvons conclure que ce phénomène traduit la présence dans la couche diélectrique, d'ions fixes chargés positivement.

Il est également intéressant d'étudier le comportement des caractéristiques C-V, en fonction de la fréquence de mesures. Les figures IV-26 et IV-27 présentent respectivement pour les échantillons InP-101 et InP-100, les courbes C-V obtenues pour différentes fréquences. La dispersion fréquentielle observée en accumulation pour InP-100 est faible au-dessus de 400 kHz, mais atteint 22% à 1 kHz (par rapport à 1 MHz). En revanche pour l'échantillon InP-101, la dispersion est nettement plus faible entre 2 kHz et 4 MHz.

La constante diélectrique déterminée à partir des mesures C-V à 1 MHz a été évaluée à 4,7 pour InP-101 et 6,2 pour InP-100.

Nous pouvons conclure au vu de ces premières observations que l'interface IS et le film diélectrique présentent un certain nombre de défauts, sous forme d'états d'interface, d'ions mobiles et d'ions fixes. Des mesures sous Stress en Tension et en Température ( *BTS* ) ont permis de donner une première approximation de la concentration des états d'interface, évaluée dans le cas présent à  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .<sup>30,31</sup>

La densité des états d'interface a également été évaluée par la méthode de Terman. Les mesures C-V exploitées à cet effet ont été effectuées à 1 MHz (Figure IV-25), la structure étant supposée à l'équilibre thermodynamique dans ces conditions de mesure. La distribution des états d'interface visualisée sur la figure IV-28, montre que la densité minimum obtenue est de l'ordre de  $3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  entre 0,4 et 0,65 eV sous la bande de conduction. Cette valeur est comparable à celle obtenue précédemment par la méthode BTS. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus pour les structures réalisées par PECVD-RF.

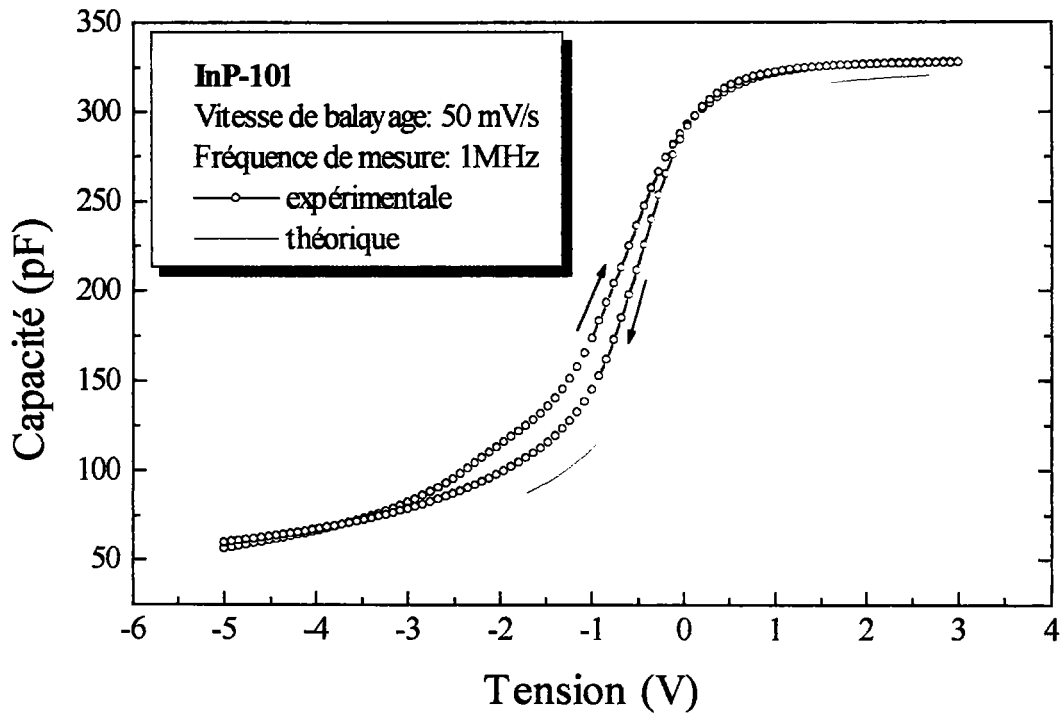


Figure IV-25 - Caractéristique capacité-tension d'une structure MIS BN/InP.

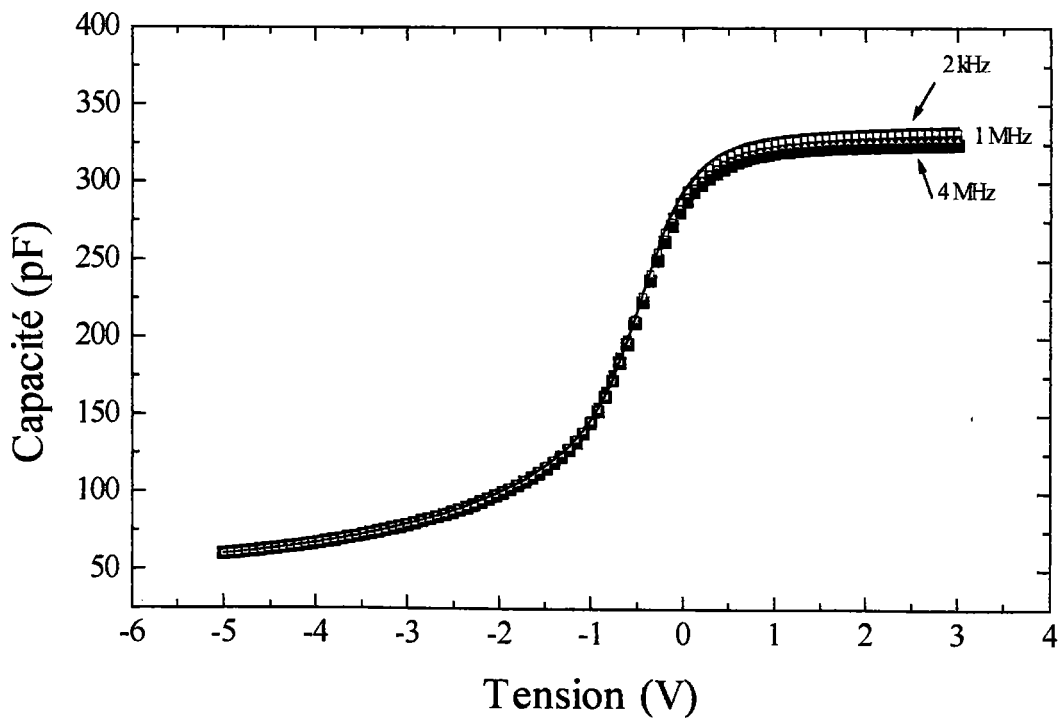


Figure IV-26 - Dispersion fréquentielle observée sur l'échantillon InP-101.

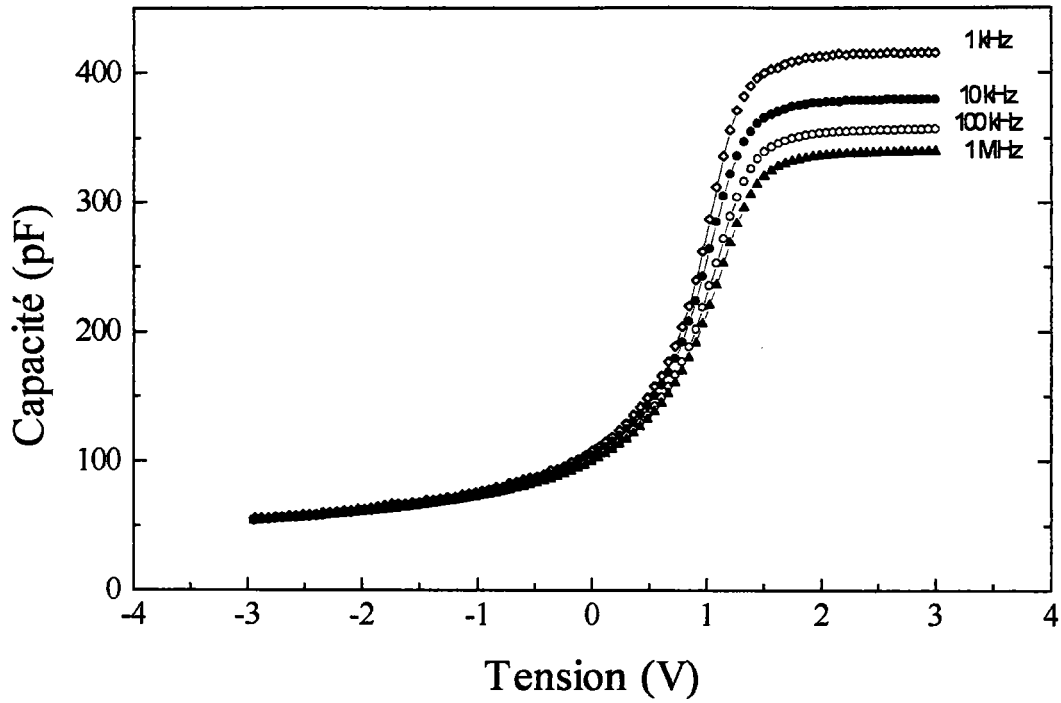


Figure IV-27 - Dispersion fréquentielle observée sur l'échantillon InP-100.

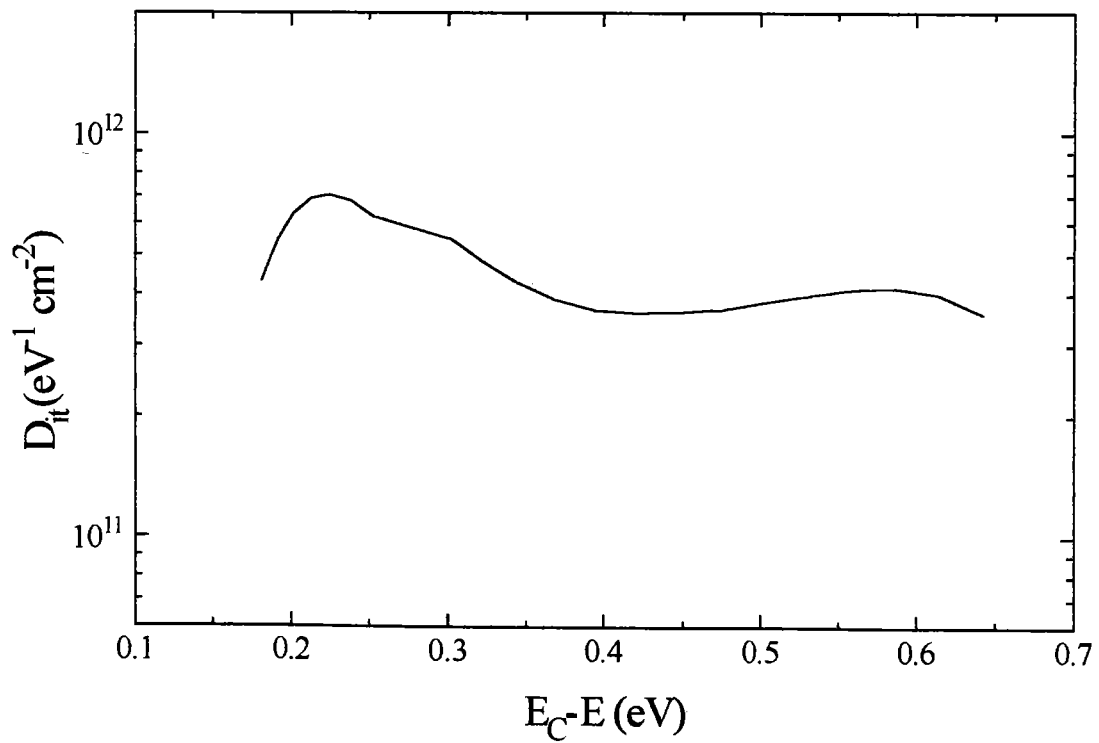


Figure IV-28 - Profil de la densité d'états d'interface établi par la méthode de Terman sur la structure InP-101.

### 3.2.4.2. Caractéristiques I-V

Nous avons déterminé la résistivité de la couche diélectrique à partir des caractéristiques I-V des structures InP-101 et InP-100, dont les courbes respectives sont présentées sur les figures IV-29 et IV-30. Les résistivités déduites de ces mesures sont de l'ordre  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  pour la structure InP-101 et de  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  pour InP-100. Cette dernière valeur est supérieure à celle que nous obtenions habituellement pour les films déposés par PECVD-RF (cf. paragraphe 3.4., Chapitre III)

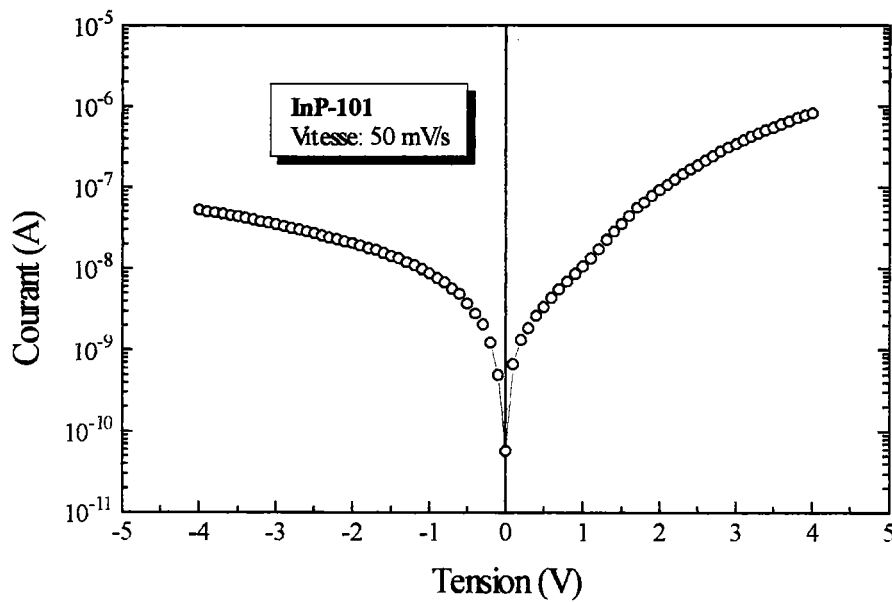


Figure IV-29 - Caractéristique I-V de l'échantillon InP-101.

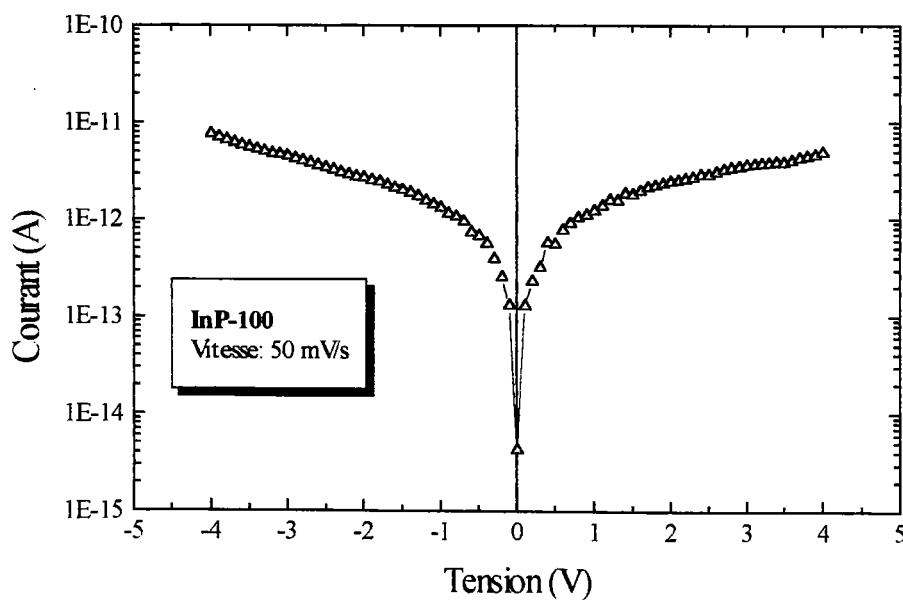


Figure IV-30 - Caractéristique I-V de l'échantillon InP-100.

## **4. CONCLUSION**

L'étude des films minces de BN réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde, a montré que le facteur essentiel pour la croissance de films stables est lié à la position de l'injecteur et à la quantité de BDMA introduite dans le réacteur. La modification de la configuration de l'injection, nous a permis de réaliser des films de nitrure de bore hexagonal comparables à ceux de la littérature.

Les analyses IR et XPS montrent que les films stables sont constitués en majorité de bore lié à de l'azote, avec cependant une forte proportion de carbone en surface.

Le gap optique ainsi que l'indice de réfraction des films ( $E_0=3,5-4,5$  eV et  $n\approx 1,72$ ) sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature.

Les premières caractérisations électriques montrent que les films possèdent des propriétés intéressantes avec des résistivités maximales de l'ordre de  $10^{14}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ . Les caractéristiques C-V des structures MIS Au/BN/InP présentent une bonne modulation de la capacité en fonction de la tension de polarisation, avec une densité d'états d'interface évaluée à  $3,5\times 10^{11}$   $\text{cm}^{-2}\cdot\text{eV}^{-1}$  entre 0,4 et 0,65 eV sous la bande de conduction.

# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le phosphore d'indium est un matériau qui possède des propriétés adéquates pour le développement de transistors MISFET à hautes performances. Nous nous sommes focalisés dans ce travail sur la croissance de la grille isolante, avec toutes les analyses physico-chimiques (structure, composition du film,...) et électriques (qualité de l'isolant et de son interface...) que cela impose.

Le choix d'une technique de dépôt CVD assistée par plasma, basse température, est basé sur une volonté de préserver au mieux les propriétés de la surface d'InP, inhérentes à une interface de qualité. De nombreux travaux ont également montré que ce type de procédé permet d'obtenir des résultats satisfaisants quant à la croissance de nitrure de bore.

Nous avons pu bénéficier dans un premier temps d'une collaboration avec les Pays-Bas, où un banc de dépôt CVD assisté par plasma radio-fréquence (PECVD-RF) a été développé par A. Bath. Les films réalisés lors de ces dépôts (environ une cinquantaine) ont donné lieu à quelques résultats intéressants, et ont permis d'acquérir une certaine expérience des techniques de croissance, et de caractérisation des structures, pour le développement de notre propre matériel de dépôt.

En effet, l'acquisition récente d'un banc dépôt PECVD-microonde au sein du laboratoire a ouvert de nouvelles perspectives de développement. Une partie essentielle de ce manuscrit est donc consacrée à la présentation des résultats représentatifs de l'ensemble des films BN réalisés par PECVD-microonde.

Après un certain nombre de dépôts infructueux et quelques modifications techniques, nous avons pu déterminer les paramètres favorables à la réalisation de films stables. Bien que les couches soient composées majoritairement de bore et d'azote, les analyses chimiques XPS montrent toutefois la présence d'une concentration, au moins en surface, non négligeable de carbone. Les propriétés électriques des structures Au/BN/InP sont intéressantes et méritent d'être explorées de façon plus approfondie.

Ces premiers dépôts, environ 180 à ce jour, ne sont que les premières étapes d'un travail qu'il s'agit maintenant d'optimiser. Ce développement passe par une amélioration de la qualité du film BN lui-même, en particulier de sa composition chimique (réduction de la concentration de carbone). Une solution envisagée est l'utilisation d'un précurseur dépourvu de carbone tel que le borane ammonia ( $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ ) ou le borazole ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ). Des analyses spectroscopiques complémentaires (ERDA: *Energy Recoil and Detection Analysis*, NRA: *Nuclear Reaction Analysis*) seraient également utiles afin de préciser la concentration des différents éléments présents dans nos couches.

Une meilleure connaissance des processus réactionnels présents dans notre plasma microonde permettrait également de mieux cerner les phénomènes de croissance.



L'analyse du plasma par spectroscopie d'émission est à l'heure actuelle l'un de nos objectifs importants.

Parallèlement, il est primordial de compléter et d'approfondir les analyses électriques, par l'étude de structures Au/BN/InP réalisées avec un isolant "stable" dans le temps. Il s'agira ensuite d'optimiser au mieux les propriétés de l'interface BN/InP. Un large champ d'investigation est ouvert dans ce domaine. En effet, plusieurs travaux ont montré qu'il était possible de stabiliser cette interface, par sulfuration de la surface d'InP, par désoxydation ou encore par croissance contrôlée d'un oxyde stable entre l'isolant et le semiconducteur.

Compte tenu des potentialités offertes par le nitrure de bore, nous envisageons également l'utilisation de ce matériau dans d'autres applications technologiques. Des études de films BN pour du guidage optique sont en cours, en collaboration avec le laboratoire Matériaux Optiques aux Propriétés Spécifiques (MOPS).

De même, avec le développement récent de la croissance de films minces de matériaux superdurs tels que le diamant ou le c-BN, il serait intéressant d'étudier la croissance de ce type de film avec notre banc de dépôt PECVD-microonde, en ajoutant éventuellement une polarisation du porte-substrats.

---

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I</b>
------------------------------------

- 1 D. L. Lile et M. Taylor, *J. Appl. Phys.* 54(1), 260 (1983).
- 2 K. M. Geib, S.M. Goodnick, D. Y. Lin, R.G. Gann, C. W. Wilmsen, J.F. Wager, *J. Vac. Sci. Technol.* B2(3), 516 (1984).
- 3 H. B. Serreze, R. Schachter, D. J. Olego, et M. Viscogliosi, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-34(4), 931 (1987).
- 4 P. Viktorovitch, *Revue Phys. Appl.*, 25, 895 (1990).
- 5 Y. H. Jeong, S. K. Jo, B. H. Lee et T. Sugano, *IEEE Electron Device Lett.*, 16(3), 109, (1995).
- 6 P. Balk, *The Si-SiO<sub>2</sub>*, *Materials Science Monographs*, 32, Elsevier.
- 7 D. S. Mui, Z. Wang et H. Morkoç, *Thin Solids Films*, 231, 107, (1993).
- 8 J. F. Wager et C. W. Wilmsen, *J. Appl. Phys.*, 51(1), 812 (1980).
- 9 J. F. Wager et C. W. Wilmsen, *J. Appl. Phys.*, 53(8), 5789 (1982).
- 10 G. P. Schwartz, *Thin Solids Films*, 103, 3 (1983).
- 11 J. J. McLaren, III, A. Nelson, K. Geib, R. Gann et C. W. Wilmsen, *J. Vac. Sci. Technol.* A1(3), 1486, (1983).
- 12 D. L. Lile et D. A. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, 28(9), 554, (1976).
- 13 K. P. Pande et G. G. Roberts, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(5), 1470, (1979).
- 14 A. Yamamoto, M. Yamaguchi et C. Uemura, *J. Electrochem. Soc.*, 129(12), 2795, (1982).
- 15 G. Hollinger, J. Joseph, Y. Robach, E. Bergignat, B. Commère, P. Viktorovitch et M. Froment, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5 (4), 1108, (1987).
- 16 K. Kanazawa et H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20(3), L211, (1981).
- 17 S. Krawczyk, B. Sautreuil et P. Viktorovitch, *Revue Phys. Appl.*, 18, 763, (1983).
- 18 T. Fuyuki, S. Moriuchi et H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(10), 1574, (1983).
- 19 B. Bouchikhi, C. Michel, C. Boutrit et B. Lepley, *Revue Phys. Appl.*, 22, 881, (1987).
- 20 T. Matsuda, H. Yoshida, N. Nara, H. Niu et S. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 5894, (1994).
- 21 Y. Z. Hu, M. Li, Y. Wang, E. A. Irene, M. Rowe et H. C. Casey, Jr, *Appl. Phys. Lett.*, 63(8), 1113, (1993).
- 22 Y. Z. Hu, J. Joseph et E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.*, B12(2), 540, (1994).
- 23 L. Messick, *J. Appl. Phys.*, 47(11), 4949, (1976).
- 24 D. L. Lile, D. A. Collins, L. G. Meiners, L. Messick, *Electron. Lett.*, 14(20), 657, (1978).
- 25 J. F. Wager, M. D. Clark et R. A. Jullens, *J. Vac. Sci. Technol.*, B2(3), 584, (1984).

- 26 M. Firon, M. C. Hugon, B. Agius, Y. Z. Hu, Y. Wang et E. A Irene, *J. Vac. Sci. Technol.*, B(14), 2543, (1996).
- 27 M. P. Besland, S. Jourba, M. Lambrinos, P. Louis et P. Viktorovitch, *J. Appl. Phys.*, 80(5), 3100, (1996).
- 28 W. Kulisch et R. Kassing, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5(2), 523, (1987).
- 29 A. Astito, A. Foucaran, G. Bastide, M. Rouzeyre, J.L. Leclercq, et J. Durand, *J. Appl. Phys.*, 70(5), 2584, (1991).
- 30 H. L. Chang, L. G. Meiners et C. J. Sa, *Appl. Phys. Lett.*, 48(5), 375, (1986).
- 31 R. Iyer, R. R. Chang et D. L. Lile, *Appl. Phys. Lett.*, 53(2), 134, (1988).
- 32 R. Iyer et D. L. Lile, *Appl. Phys. Lett.*, 59(4), 437, (1991).
- 33 J. Woodward, D. C. Cameron, L. D. Irving et G. R. Jones, *Thin Solids Films*, 85, 61, (1981).
- 34 L. G. Meiners, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(3), 373, (1981).
- 35 B. Commère, M. C. Habrard, S. K. Krawczyk et J. C. Bruyère, *Appl. Phys. Lett.*, 51(25), 2142, (1987).
- 36 D. Landheer, G. H. Yousefi, J. B. Webb, R. W. M. Knork et W. M. Lau, *J. Appl. Phys.*, 75(7), 3516, (1994).
- 37 S. Sitbon, M. C. Hugon, B. Agius, F. Abel, J. L. Courant et M. Puech, *J. Vac. Sci. Technol.*, A(13)6, 2900, (1995)
- 38 M. Okamura et T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19(11), 2143, (1980).
- 39 M. Okamura et T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19(11), 2151, (1980).
- 40 R. Blanchet, P. Viktorovitch, A. Choujaa, J. Chave et C. Santinelli, *Revue Phys. Appl.*, 22, 279, (1987).
- 41 R. Schachter, D. J. Olego, J. A. Baumann, L. A. Bunz, P. M. Racciah et W. E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, 47(3), 272, (1985).
- 42 Y. Hirota et T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.*, 53(7), 5037, (1982)
- 43 Y. Hirota, T. Kobayashi et Y. Furukawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, 22, 385, (1983)
- 44 Y. H. Jeong, S. Takagi, F. Arai et T. Suganu, *J. Appl. Phys.*, 62(6), 2370, (1987).
- 45 Y. Iwase, F. Arai et T. Sugano, *Appl. Phys. Lett.*, 52(17), 1437, (1988).
- 46 D. T. Quan, A. Le Bloa, H. Hbib, O. Bonnaud, J. Meinel, A. Quemerais et R. Marchand, *Revue Phys. Appl.*, 24, 545, (1989).
- 47 H. Hbib, O. Bonnaud, A. Quemerais, M. Gaumeau, J. L. Adam et R. Marchand, *J. Phys. III France* 6, 1489, (1996).
- 48 P. Klopfenstein, G. Bastide, M. Rouzeyre, M. Gendry et J. Durand, *J. Appl. Phys.*, 63(1), 150, (1988).
- 49 R. M. Wentzcovitch, S. Fahy, M. L. Cohen et S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, 38(9), 6191, (1988).
- 50 S. P. S. Arya et A. D'Amico, *Thin Solids Films*, 157, 267, (1988).
- 51 L. Vel, G. Demazeau et J. Etourneau, *Mater. Sci. Eng. B* 10, 149, (1991).

- 52 R. F. Davis, *Proceedings IEEE*, 79(5), 702, (1991).
- 53 Y.-N. Xu et W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* 44, 15, 7787, (1991).
- 54 J. H. Edgar, *J. Mater. Res.*, 7(1), 235, (1992).
- 55 C. White, *Nucl. Instr. and Meth. A* 351, 217, (1994).
- 56 H. Pastor, *Matériaux et Techniques*, 350, septembre 1987
- 57 C. F. Gardinier, *Ceram. Bulletin*, 67(6), 1006, (1988)..
- 58 Lettre Trimestrielles des Techniques de L'Ingénieur, *Instantanés Techniques*, automne 1994, n°32, 29.
- 59 A. Argoitia, J. C. Angus, J. S. Ma, L. Wang, P. Pirouz et W. R. L. Lambrecht, *J. Mater. Res.*, 9(7), 1849, (1994).
- 60 W. P. Chai, Y. S. Gu, M. Li, Z. H. Mai, Q. Z. Li, L. Yuan et S. P. Pang, *Appl. Phys. Lett.*, 64(15), 1941, (1994).
- 61 T. A. Friedmann, L. J. Bernadez, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. K. Ottesen, H. A. Johnsen et W. M. Clift, *Appl. Phys. Lett.*, 63(10), 1342, (1993).
- 62 L. Wang, P. Pirouz, A. Argoitia, J. S. Ma et J. C. Angus, *Appl. Phys. Lett*, 63(10), 1336, (1993).
- 63 Technotes Bilans Technologiques Innovations, Centre de Prospectives et d'Etudes ( Ministère de la Recherche et de la Technologie ), 128 (607), 131, (1988).
- 64 O. Mishima, K. Era, J. Tanaka et S. Yamaoka, *Appl. Phys. Lett.*, 53(11), 962, (1988).
- 65 N. Ahmad et D. Lichtman, *Sens. Actuators*, 18(3-4), 398, (1989)
- 66 P. L. King, L. Pan, P. Pianetta, A. Shimkunas, P. Mauger et D. Seligson, *J. Vac. Sci. Technol. B*(6), 162, (1988).
- 67 R. A. Levy, D. J. Resnick, R. C. Frye, A. W. Yanof, G. M. Wells et F. Cerrina, *J. Vac. Sci. Technol. B*(6), 154, (1988).
- 68 M. J. Rand et J. Roberts, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 423, (1968).
- 69 M. Hirayama et K. Shohno, *J. Electrochem. Soc.* 122, 1671, (1975).
- 70 R. W. Pryor, *Appl. Phys. Lett.*, 68(13), 1802, (1996).
- 71 T. Sugino, K. Tanioka, S. Kawasaki et J. Shirafuji, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L463, (1997).
- 72 R. H. Wentorf Jr., *J. Chem. Phys.*, 26, 956, (1957).
- 73 F. P. Bundy et R. H. Wentorf Jr., *J. Chem. Phys.*, 38, 1144, (1963).
- 74 C. Gómez-Aleixandre A. Essafti, M. Fernández, J. L. G. Fierro et J. M. Albella, *J. Phys. Chem.*, 100, 2148, (1996).
- 75 A. Ratna Phani, S. Roy, V. J. Rao, *Thin Solid Films*, 258, 21, (1995).
- 76 A. Essafti, C. Gómez-Aleixandre et J. M. Albella, *Vacuum*, 45(10-11), 1029, (1994).
- 77 N. Patibandla et K. L. Luthra, *J. Electrochem. Soc.*, 139(12), 3558, (1992).
- 78 A. Ratna Phani, G. N. Chaudhari et S. Manorama, *J. Solid State Chem.*, 118, 99, (1995).

- 79 H. Saitoh, T. Hirose, T. Ohtsuka et Y. Ichinose, *Appl. Phys. Lett.*, 64(13), 1638, (1994).
- 80 H. Saitoh, K. Yoshida et W. A. Yarbrough, *J. Mater. Res.* 8(1), 8, (1993).
- 81 T. Ichiki et T. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.*, 64(7), 851, (1994).
- 82 D. C. Cameron, M. Z. Karim et M. S. J. Hashmi, *Thin Solid Films*, 236, 96, (1993).
- 83 J. M. Mendez, S. Muhl, M. Farias, G. Soto et L. Cota-Araiza, *Surf. Coat. Technol.*, 41, 422, (1991).
- 84 J. Kouvetakis, V. V. Patel, C. W. Miller et D. B. Beach, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(6), 3929, (1990).
- 85 Y. G. Kim, P. A. Dowben, J. T. Spencer et G. O. Ramseyer, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7(4), 2796, (1989).
- 86 S. Shanfield et R. Wolfson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1(2), 323, (1983).
- 87 C. R. Eddy, Jr. et B. D. Sartwell, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(4), 2018, (1995).
- 88 Y. Ito, N. Kanazawa, T. Arakawa, M. Saidoh et M. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 4251, (1994).
- 89 M. J. Paisley, L. P. Bourget et R. F. Davis, *Thin Solid Films*, 235, 30, (1993).
- 90 H. Saitoh et W. A. Yarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, 58(20), 2228, (1991).
- 91 S. Y. Shapoval, V. T. Petrashov, O. A. Popov, A. O. Westner, M. D. Yoder, Jr. et C. K. C. Lok, *Appl. Phys. Lett.*, 57(18), 1885, (1990).
- 92 A. Chayahara, H. Yokoyama, T. Imura et Y. Osaka, *Appl. Surf. Sci.*, 33/34, 561, (1988).
- 93 B. Rother, H. D. Zscheile, C. Weissmantel, C. Heiser, G. Holzhüter, G. Leonhardt and P. Reich, *Thin Solid Films*, 142, 83, (1986).
- 94 T. Ikeda, T. Satou et H. Satoh, *Surf. Coat. Technol.*, 50, 33, (1991).
- 95 S. Watanabe, S. Miyake, W. Zhou, Y. Ikuhara, T. Suzuki et M. Murakawa, *Appl. Phys. Lett.*, 66(12), 1478, (1995).
- 96 D. J. Kester, K. S. Ailey, D. J. Lichtenwalner et R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12(6), 3074, (1994).
- 97 D. Bouchier et W. Möller, *Surf. Coat. Technol.*, 51, 190, (1992).
- 98 N. Yamashita, T. Wada, M. Ogawa, T. Kobayashi, H. Tsukamoto et T. Rokkaku, *Surf. Coat. Technol.*, 54/55, 418, (1992).
- 99 T. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.*, 61(7), 786, (1992).
- 100 M. Elena, L. Guzman, L. Calliari, L. Moro, A. Steiner, A. Miotello, M. Bonelli, R. Capelletti et P. M. Ossi, *Thin Solid Films*, 253, 78, (1994).
- 101 C. Mitterer, P. Rödhammer, H. Störi et F. Jeglitsch, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7(4), 2646, (1989).
- 102 S. Kidner, C. A. Taylor II et R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.*, 64(14), 1859, (1994).
- 103 S. Jäger, K. Bewilogua et C. P. Klages, *Thin Solid Films*, 245, 50, (1994).
- 104 M. Mieno et T. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(7), L1175, (1990).

- 105 Z. Xia, W. L. Lin et G. L. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, 48, 237, (1991).
- 106 Y. Pacaud, J. P. Rivière, M. F. Denanot, M. Jaouen, A. Le Roy et G. Hug, *Thin Solid Films*, 207, 131, (1992).
- 107 P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, J. C. Bardour, *Appl. Phys. Lett.*, 66(21), 2813, (1995).
- 108 T. A. Friedmann, K. F. McCarty, E. J. Klaus, J. C. Barbour, W. M. Clift, H. A. Johnsen, D. L. Medlin, M. J. Mills et D. K. Ottesen, *Thin Solid Films*, 237, 48, (1994).
- 109 S. L. Ren, A. M. Rao, P. C. Eklund et G. L. Doll, *Appl. Phys. Lett.*, 62(15), 1760, (1993).
- 110 S. Mineta, M. Kohata, N. Yasunaga et Y. Kikuta, *Thin Solid Films*, 189, 125, (1990).
- 111 E. Millon, N. Lobstein, J. F. Muller, M. Alnot, *Analisis*, 23, 35, (1995).
- 112 S. Becker, H. J. Dietze, G. Keßler, H. D. Bauer et W. Pompe, *Z. Phys. B - Condensed Matter*, 81, 47, (1990).
- 113 T. K. Paul, P. Bhattacharya et D. N. Bose, *Appl. Phys. Lett.*, 56(26), 2648, (1990).
- 114 D. J. Kester et R. Messier, *J. Appl. Phys.*, 72(2), 504, (1992).
- 115 W. Schmolla et H. L. Hartnagel, *Solid-St. Electron.*, 26, 931, (1983).
- 116 W. Schmolla, *Int. J. Electronics*, 58(1), 35, (1985).
- 117 T. P. Smirnova, L. V. Jakovkina, I. L. Jashkin, N. P. Sysoeva et Ju. I. Amosov, *Thin Solid Films*, 237, 32, (1994).
- 118 J. Musil, *Vacuum*, 47(2), 145, (1996).
- 119 L. Maya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(7), 1985, (1992).
- 120 E. Yamaguchi et M. Minakata, *J. Appl. Phys.*, 55(8), 3098, (1984).
- 121 R. Rye, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9(3), 1099, (1991).
- 122 H. Lüthje, K. Bewilogua, S. Daaud, M. Johansson et L. Hultman, *Thin Solid Films*, 257, 40, (1995).
- 123 S. N. Nguyen, T. Nguyen, H. Treichel et O. Spindler, *J. Electrochem. Soc.*, 141(6), 1633, (1994).
- 124 H. Saitoh, H. Morino et Y. Ichinose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, L1684, (1993).
- 125 M. Okamoto, Y. Utsumi et Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 3455, (1992).
- 126 Y. Osaka, A. Chayahara, H. Yokoyama, M. Okamoto, T. Hamada, T. Imura et M. Fujisawa, *Mater. Sci. Forum*, 54/55, 277, (1990).
- 127 A. N. Korshunov, M. L. Kosinova, E. G. Salman, Yu. M. Romyantsev, N. I. Fainer, N. P. Sysoeva et Z. L. Akkerman, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 133, K57, (1992).
- 128 A. Weber, U. Bringmann, C. P. Klages, K. Taube, G. Döllein, H. Meyer et G. Weidenbach, *J. Phys. III France*, 2, 1391, (1992).
- 129 S. Prouhet, A. Guette et F. Langlais, *J. Phys. IV, colloque C2, supplément au Journal de Physique II*, 1, C2-119, (1991).
- 130 K. Sugiyama et H. Itoh, *Mater. Sci. Forum*, 54/55, 141, (1990).
- 131 K. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1120, (1986).

- 132 H. Freller, *Vacuum*, 45(10/11), 997, (1994)
- 133 J. L. Cecchi, *Handbook of Plasma Processing Technology*, Edité par S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo et W. Westwood, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., (1990)
- 134 M. Konuma, *Springer Series on Atoms and Plasmas*, vol 10, *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag, (1992).
- 135 Y. Catherine, *Interactions plasmas froids matériaux*, Journées d'Etudes "Oléron 87", Les Editions de Physique, 319, (1987).
- 136 R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Second Edition, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., (1994)
- 137 M. A. Liberman, G. S. Selwyn et M. Tuszewski, *MRS Bulletin*, 21(8), 32, (1996).
- 138 J. Musil, *Vacuum*, 47(2), 145, (1996).
- 139 M. Moisan, C. M. Ferreira, Y. Hajlaoui, D. Henry, J. Hubert, R. Pantel, A. Ricard et Z. Zakrzewski, *Revue Phys. Appl.*, 17, 707, (1982).
- 140 J. J. Bessot, *Interactions plasmas froids matériaux*, Journées d'Etudes "Oléron 87", Les Editions de Physique, 357, (1987).



<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II</b>
-------------------------------------

- 1 R. A. Nyquist et R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, p 114, Academic Press, N. Y., (1971).
- 2 T. A. Friedmann, L. J. Bernadez, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. K. Ottesen, H. A. Johnsen et W. M. Clift, *Appl. Phys. Lett.*, 63(10), 1342, (1993).
- 3 S. Y. Shapoval, V. T. Petrashov, O. A. Popov, A. O. Westner, M. D. Yoder, Jr. et C. K. C. Lok, *Appl. Phys. Lett.*, 57(18), 1885, (1990).
- 4 H. Saitoh et W. A. Yarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, 58(20), 2228, (1991).
- 5 H. T. Tsou et W. Kowbel, *Surf. Coat. Technol.*, 79, 139, (1996)
- 6 S. Komatsu, T. Yoshida et K. Akashi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 51, (1985)
- 7 R. Geick, C. H. Perry et G. Rupprecht, *Phys. Rev.*, 146(2), 543, (1966).
- 8 G. Lukovsky, D. V. Tsu, S. S. Kim, R. J. Markunas et G. G. Fountain, *Appl. Surf. Sci.*, 39, 33, (1989).
- 9 Colthup, E. Wiberley, Daly, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*.
- 10 J. Kouvetakis, V. V. Patel, C. W. Miller et D. B. Beach, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(6), 3929, (1990).
- 11 Z. Sun, Y. Sun, Q. Yang, X. Wang et Z. Zheng, *Surf. Coat. Technol.*, 79, 108, (1996)
- 12 P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis et L. C. Mansur, *Phys. Rev.*, 155(3), 1039, (1967).
- 13 K. Shirai, S. Emura, S. I. Gonda et Y. Kumashiro, *J. Appl. Phys.*, 78(5), 3392, (1995).
- 14 T. K. Paul, P. Bhattacharya et D. N. Bose, *Appl. Phys. Lett.*, 56(26), 2648, (1990).
- 15 J. G. M. Becht, A. Bath, E. Hengst, P. J. Van Der Put et J. Schoonman, *J. Phys. (Paris) IV*, 1, C2-617, (1991).
- 16 Z. J. Zhang, S. Fan, J. Huang et C. M. Lieber, *J. Electron. Mater.*, 25(1), 57, (1996).
- 17 A. Weber, U. Bringmann, C. P. Klages, K. Taube, G. Döllein, H. Meyer et G. Weidenbach, *J. Phys. III France*, 2, 1391, (1992).
- 18 K. Nakamura, *Mater. Sci. Forum*, 54/55, 111, (1990).
- 19 K. Montasser, S. Morita et S. Hattori, *Mater. Sci. Forum*, 54/55, 295, (1990).
- 20 L. Maya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(7), 1985, (1992).
- 21 H. Miyamoto, M. Hirose et Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(4), L216, (1983).
- 22 A. N. Korshunov, M. L. Kosinova, E. G. Salman, Yu. M. Rumyantsev, N. I. Fainer, N. P. Sysoeva et Z. L. Akkerman, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 133, K57, (1992).
- 23 R. Ashokan, R. Singh, V. Gopal et M. Anandan, *J. Appl. Phys.*, 73(8), 3943, (1993).
- 24 S. L. Ren, A. M. Rao, P. C. Eklund et G. L. Doll, *Appl. Phys. Lett.*, 62(15), 1760, (1993).
- 25 J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, 15, 627, (1966).

- 26 Y. N. Xu et W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 44(15), 7787, (1991).
- 27 G. Loupiau, R. Wentzovitch, L. Bellaïche, J. Moscovici et S. Rabbii, *Phys. Rev.*, 49(19), 13342, (1994).
- 28 D. Davazoglou, Thèse, Montpellier, (1987).
- 29 J. H. Scofield, *J. Electron. Spectros. Related Phenom.*, 8, 129, (1976).
- 30 L. M. Terman, *Solid-State Electron.*, 5, 285, (1962).
- 31 D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, 45, 3023, (1974).
- 32 K. Yamasaki, M. Yoshida et T. Sugano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18, 113, (1979).
- 33 M. El Bouaddellati, Thèse de Doctorat, Université de Metz, (1994).

<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III</b>
--------------------------------------

- 1 D. M. Schleich, W. Y. F. Lai et A. Lam, Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation, NATO ASI Ser. E, edited by R. M. Laine ( Martinus Nijhoff, 1988 ), Vol. 148, 178.
- 2 C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder et G. E. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Published by Perkin-Elmer Corporation.
- 3 M. Greco, C. Guimon, M. Loudet, G. Pfister-Guillouzo, J. Chim. Phys., 91, 1711, (1994).
- 4 C. Gómez-Aleixandre, A. Essafti, M. Fernández, J. L. Fierro et J. M. Albella, J. Phys. Chem., 100, 2148, (1996).
- 5 F. Rossi, B. Andre, A. van Veen, P. E. Mijnders, H. Schut, F. Labohm, M. P. Delplancke, H. Dunlop et E. Anger, Thin Solids Films, 253, 85, (1994).
- 6 H. Sjöström, I. Ivanov, M. Johansson, L. Hultman, J. E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page et L. R. Wallenberg, Thin Solids Films, 246, 103, (1994).
- 7 D. J. Pawson, A. P. Ameen, R. D. Short, P. Denison et F. R. Jones, Surf. Interface Anal., 18, 13, (1996).
- 8 M. Diani, A. Mansour, L. Kubler, J. L. Bischoff et D. Bolmont, Diamond Relat. Mater., 3, 264, (1994).
- 9 D. Fousse, Communication privée.
- 10 S. P. S. Arya et A. D'Amico, Thin Solids Films, 157, 267, (1988).
- 11 K. Nakamura, Mater. Sci. Forum, 54/55, 111, (1990).
- 12 S. L. Ren, A. M. Rao, P. C. Eklund et G. L. Doll, Appl. Phys. Lett., 62(15), 1760, (1993).
- 13 N. F. Mott et E. A. Davis, Electronics Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, (1971).
- 14 J. G. M. Becht, A. Bath, E. Hengst, P. J. Van Der Put et J. Schoonman, J. Phys., (Paris) IV, 1, C2-617, (1991).
- 15 L. Messick, J. Appl. Phys, 47(11), 4949, (1976).
- 16 R. Blanchet, P. Viktorovitch, A. Choujaa, J. Chave et C. Santinelli, Revue Phys. Appl., 22, 279, (1987).
- 17 H. L. Chang, L. G. Meiners et C. J. Sa, Appl. Phys. Lett., 48(5), 375, (1986).
- 18 T. K. Paul, P. Bhattacharya et D. N. Bose, Electron. Lett., 25(23), 1602, (1989).
- 19 T. K. Paul, P. Bhattacharya et D. N. Bose, Appl. Phys. Lett., 56(26), 2648, (1990).
- 20 E. Yamaguchi et M. Minakata, J. Appl. Phys., 55(8), 3098, (1984).
- 21 M. Barrada, Thèse de doctorat, Université de Metz, (1995)
- 22 O. Baehr, M. Barrada, A. Bath, B. Lepley, P. Thévenin et J. Schoonman, J. Non-Crystal. Solids, 187, 409, (1995).

<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV</b>
-------------------------------------

- 1 J. Kouvetakis, V. V. Patel, C. W. Miller et D. B. Beach, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(6), 3929, (1990).
- 2 P. K. Banerjee, B. Chatterjee, J. S. Kim, M. Platek, Y. Zhang et S. S. Mitra, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 140, 145, (1993).
- 3 M. Rand et J. F. Roberts, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 4, (1968).
- 4 S. Komatsu, T. Yoshida et K. Akashi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 51, (1985).
- 5 H. T. Tsou et W. Kowbel, *Surf. Coat. technol.*, 79, 139, (1996).
- 6 G. Lukovsky, D. V. Tsu, S. S. Kim, R. J. Markunas et G. G. Fountain, *Appl. Surf. Sci.*, 39, 33, (1989).
- 7 Z. Sun, Y. Sun, Q. Yang, X. Wang, Z. Zheng, *Surf. Coat. Technol.*, 79, 108, (1996)
- 8 K. Montasser, S. Morita et S. Hattori, *Mater. Sci. Forum*, 54/55, 295, (1990).
- 9 K. Shirai, S. Emura, S. I. Gonda et Y. Kumashiro, *J. Appl. Phys.*, 78(5), 3392, (1995).
- 10 Y. Osaka, N. Nakagawa et K. Kohno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L334, (1997)
- 11 H. Miyamoto, M. Hirose et Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(4), L216, (1983).
- 12 R. Geick, C. H. Perry et G. Rupprecht, *Phys. Rev.*, 146(2), 543, (1966).
- 13 J. Tauc, R. Grigorovici et A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, 15, 627, (1966).
- 14 S. P. S. Arya et A. D'Amico, *Thin Solids Films*, 157, 267, (1988).
- 15 S. Jäger, K. Bewilogua et C. P. Klages, *Thin Solid Films*, 245, 50, (1994).
- 16 E. G. Sal'man, M. L. Kosinova, A. N. Korshunov, A. M. Badalyan, O. V. Polyakov, Y. M. Rumyantsev, N. P. Sysoeva et N. I. Fainer, *Inorg. Mat.*, 31(12), 1400, (1995)
- 17 C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Published by Perkin-Elmer Corporation.
- 18 F. Rossi, B. Andre, A. van Veen, P. E. Mijnen, H. Schut, F. Labohm, M. P. Delplancke, H. Dunlop, E. Anger, *Thin Solids Films*, 253, 85, (1994).
- 19 H. Sjöström, I. Ivanov, M. Johansson, L. Hultman, J. E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page et L. R. Wallenberg, *Thin Solids Films*, 246, 103, (1994).
- 20 D. J. Pawson, A. P. Ameen, R. D. Short, P. Denison et F. R. Jones, *Surf. Interface Anal.*, 18, 13, (1996).
- 21 M. Diani, A. Mansour, L. Kubler, J. L. Bischoff et D. Bolmont, *Diamond Relat. Mater.*, 3, 264, (1994).
- 22 D. Fousse, Communication privée.
- 23 A. Weber, U. Bringmann, C. P. Klages, K. Taube, G. Döllein, H. Meyer et G. Weidenbach, *J. Phys III France* 2, 8, 1391, (1992).
- 24 L. Maya et H. L. Richards, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(2), 406, (1991).
- 25 R. A. Levy, E. Mastromatteo, J. M. Grow, V. Paturi, W. P. Kuo, H. J. Boeglin et R. Shalvoy, *J. Mater. Res.*, 10(2), 320, (1995).

- 26 E. A. Balabanova, A. I. Vargunin, E. M. Orlova, I. D. Kolli, E. B. Sokolov et L. S. Sukhanova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 25, 1793, (1980).
- 27 D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, P. Rez, M. J. Mills et K. F. McCarty, *J. Appl. Phys.*, 76(1), 295, (1994).
- 28 A. Vapaille et R. Castagné, *Dispositifs et Circuits Intégrés Semiconducteurs*, Bordas Paris, 1987.
- 29 M. Barrada, Thèse de doctorat, Université de Metz, (1995).
- 30 A. Koukab, Thèse de doctorat, Université de Metz, (1997).
- 31 O. Baehr, P. Thévenin, A. Bath, A. Koukab, E. Losson et B. Lepley, *Mat. Sci. Eng. B45*, 101, (1997).

## Résumé

Le nitrure de bore (BN) est un matériau chimiquement et thermiquement stable qui possède d'excellentes propriétés isolantes. Ce travail de thèse concerne l'étude de ce matériau en tant qu'isolant de grille sur du phosphure d'indium (InP), pour la réalisation de transistors à effet de champ Métal-Isolant-Semiconducteur (MISFET).

Le caractère fragile de la surface de l'InP impose l'utilisation d'un procédé de dépôt à basse température, afin de réduire les défauts de surface et préserver ainsi les caractéristiques électriques des structures Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS).

Nous avons réalisé des dépôts de BN à la fois par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radio-fréquence (PECVD-RF) et par PECVD-microonde. Les films obtenus ont été caractérisés par diverses techniques, spectroscopie IR et UV-visible, spectroscopie de photoélectrons X, ellipsométrie, diffraction RX. Les propriétés électriques ont été déterminées par des mesures Capacité-Tension, Courant-Tension et par spectroscopie transitoire de niveaux profonds (DLTS).

Les films déposés sont constitués majoritairement de bore et d'azote dans une configuration hexagonale, avec néanmoins une certaine concentration en carbone, issu du précurseur de bore. L'indice de réfraction et la bande interdite optique ont été évalués respectivement entre 1,50-1,77 et 3,7-5,9 eV, selon le procédé PECVD utilisé. La qualité des couches déposées est similaire aux résultats reportés dans la littérature, ce qui justifie l'utilisation de ce type de procédé pour la croissance de films minces de BN.

La comparaison des caractéristiques électriques des structures MIS Au/BN/InP réalisées dans le présent travail avec celles présentées dans la littérature concernant l'emploi sur InP d'isolants plus classiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ...), montre que nos structures MIS ne présentent pas une amélioration notable des propriétés électriques. A l'heure actuelle, il semble en effet que la réduction significative de la densité d'états d'interface sur InP, et donc la production industrielle de transistors MISFET-InP, soient compromises.

## Abstract

In the present work, Boron Nitride (BN) thin films, which are known as being electrically insulating, chemically and thermally stable, have been proposed as gate insulator on Indium Phosphide (InP) for the realisation of Metal-Insulator-Semiconductor field effect transistor (MISFET).

The important requirement for the deposition process on InP, is the use of a low substrate temperature in order to reduce surface damage and therefore to maintain good electrical Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) characteristics.

In this way, we have developed both Radio-Frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) and microwave-PECVD. The films were characterized by several techniques, infrared and ultraviolet-visible spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, ellipsometry, X-ray diffraction. The electrical properties of the Au/BN/InP MIS structures have been evaluated by Capacitance-Voltage, Current-Voltage measurements and deep level transient spectroscopy (DLTS).

The deposited layers were identified as being essentially hexagonal-BN, with a certain amount of carbon, resulting from the boron precursor. The optical index and the optical band gap have been evaluated in the 1.50-1.77 and 3.7-5.9 eV ranges respectively, according to the PECVD technique. The BN films deposited by both RF and microwave PECVD techniques, are consistent with the results reported in the literature. These considerations show that the PECVD processes are well adapted for the growth of BN thin films.

The electrical Au/BN/InP MIS characteristics have not been improved significantly, the results being very similar to those obtained in the literature, with more classical materials ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ...) as gate insulator on InP. To date, the effective reduction of the interface state density on InP and consequently the industrial InP-MISFET production, seem to be compromised in a general way.