

Source VUV pour les dépôts photochimiques de couches minces diélectriques

Y.I. Nissim, J. Flicstein, Y. Vitel*, O. Dulac, C. Debauche et C. Licoppe

France Telecom/PAB/CNET, Laboratoire de Bagneux, 196 avenue H. Ravera, BP. 107, 92225 Bagneux cedex, France

**Laboratoire de Physique des Plasmas Denses, Université Pierre et Marie Curie, Tour 12 E5, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France*

Les techniques de dépôt de couches minces assistées par rayonnement UV et VUV ont été étudiées afin de développer une technologie à faible budget thermique pour l'optoélectronique. Une lampe Kr à éclairs de forte puissance émettant dans l' VUV-UV-VIS-IR a été optimisée pour permettre grâce à son spectre étendu et plus particulièrement grâce aux longueurs d'ondes VUV comprises entre 170 et 250 nm de décomposer efficacement les précurseurs gazeux conduisant à la formation de diélectriques à base de silicium. La luminance de ces lampes au taux de répétition de 1 Hz dans cette région VUV est de $42 \text{ mw/cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$. Grâce à cette source, il est possible de déposer la silice et le nitrure de silicium à des températures proche de l'ambiante. L'interaction de ce rayonnement avec une phase solide et non plus gazeuse a été également étudiée. L'irradiation d'une couche mince diélectrique contenant des liaisons hydrogène a conduit à la disparition lente de ces liaisons. Cette irradiation réalisée à froid a été dénommée "recuit UV" car elle provoque une évolution des propriétés structurales de ces couches minces diélectriques équivalente à celle qu'un recuit thermique provoquerait.

1. INTRODUCTION

L'attrait de la micro-opto électronique pour les technologies à faible budget thermique a permis le développement de la photochimie UV et par ce biais, le développement des sources UV sous forme de lampes pour pouvoir couvrir de grandes surfaces. En terme de traitement de surface ou de dépôt de couches minces, ces nouvelles sources doivent avoir un spectre d'émission recouvrant le spectre d'absorption des gaz précurseurs de la réaction, et une forte intensité lumineuse dans cette zone de recouvrement, de façon à obtenir des rendements de réaction suffisants. Les premiers développements ont été réalisés avec des lampes mercure à basse pression ayant de faibles raies d'émission à 254nm et à 185 nm [1]. Les rendements de réaction étant trop faible, des lampes excimer ont été développées [2,3], qui à notre sens propose des raies dans un UV trop profond. Dans le but de répondre aux critères énoncés ci dessus, nous avons développer une lampe pulsée émettant dans la région spectrale comprise entre 160 et 260 nm et

permettant le réglage de ses paramètres d'émission afin de s'accorder photochimiquement au système de gaz précurseurs utilisé [4]. Cette source a déjà été utilisée pour déposer des couches minces diélectriques [5]. Après avoir décrit la source et le système CVD dans lequel elle est montée, nous présenterons les résultats obtenus pour le dépôt de couches minces de nitrure de silicium. Ce diélectrique est extrêmement important en technologie des semiconducteurs III-V pour ses propriétés d'encapsulant et de couche passivante. De plus il correspond à une bonne illustration de l'efficacité du système que nous avons développé, car les autres tentatives de dépôt photochimique décrites dans la littérature décrivent des vitesses de dépôt trop lentes pour une quelconque application. Puis nous verrons que cette source VUV est suffisamment puissante pour venir guérir un certain nombre de défauts sur des couches minces déjà formées. Enfin cette technologie de dépôt photochimique étant "intégrable" avec un certain nombre d'autres technologies, nous présenterons une application faite sur le transistor bipolaire à hétérojonction GaAs/GaAlAs utilisant un procédé intégré incluant une étape de photochimie UV.

2. LA SOURCE VUV ET LE SYSTEME EXPERIMENTAL

La lampe est constituée d'un tube en silice synthétique très pure (laissant passer les UV profonds) qui est rempli d'un gaz rare (Kr, Xe ou Ar) à une pression relativement basse (50 à 100 Torr) comparée aux pressions utilisées dans ce type de lampe (450 à 1500 Torr). Des décharges électriques de courte durée et de forte intensité de courant sont produites de façon à obtenir un plasma de température et de densité électronique importantes fournissant une forte émission dans l'UV lointain. Deux alimentations électriques sont nécessaires pour provoquer ces décharges lumineuses. Une première alimentation très haute tension est appliquée autour de l'enveloppe provoquant la pré-ionisation du mélange gazeux. La seconde tension, appliquée aux bornes de la lampe, assure l'ionisation et la décharge lumineuse. Cette seconde tension est modulable en fréquence et permet d'obtenir des décharges lumineuses d'intensité variable et contrôlable. La décharge électrique a une durée d'environ 30 μ s et

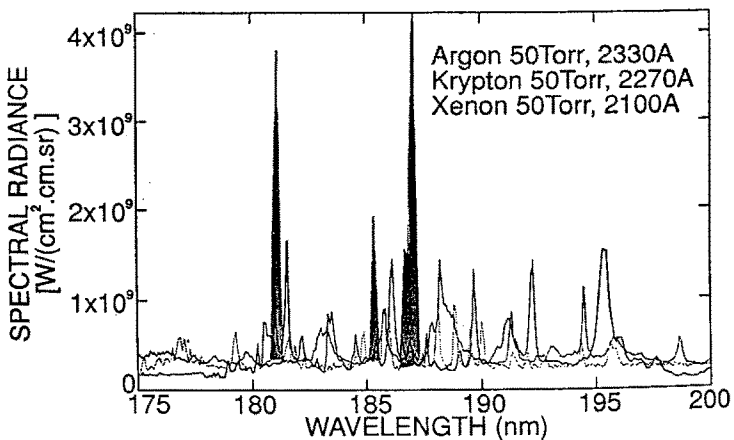


Figure 1: Comparaison de spectres d'émission de lampes pulsées avec une énergie de 51 J, pour 3 gaz de remplissage différents: l'Argon, le Krypton et le Xénon

correspond à une énergie pouvant aller jusqu'à 60 J. Les caractéristiques spectrales de ces lampes ont été mesurée sur un monochromateur à réseaux, calibré par une lampe deutérium. Les spectres s'étalent de 160 à 5000 nm, les coupures étant celle de l'enveloppe en silice. Les spectres d'émission de lampes Kr, Xe, et Ar dans la gamme spectrale de photochimie (175 - 250 nm) sont tracés à la figure 1 pour une énergie d'excitation de 51 J.

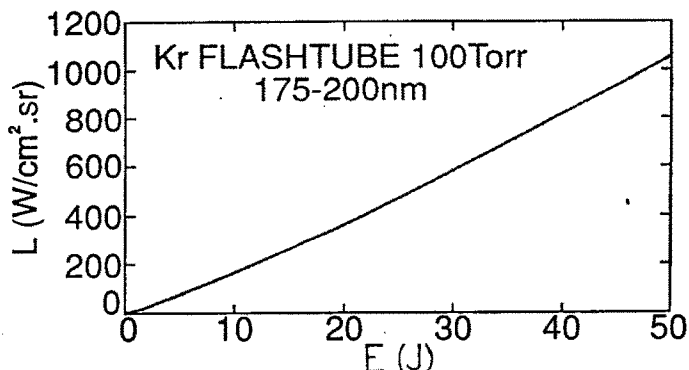


Figure 2: Variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'énergie de décharge électrique pour une lampe Krypton

Ces spectres sont une illustration du type de variations d'émission que l'on peut induire en changeant de gaz de remplissage des lampes. Des variations de spectre d'émission et d'intensité lumineuse peuvent également être contrôlées par l'intensité du courant induit. Ainsi à la figure 2 on peut voir la variation d'intensité lumineuse (par unité de surface, d'angle solide et de longueur d'onde) obtenue en fonction de l'intensité de courant. Les rendements de photochimie sont directement extractibles de cette courbe. De l'étude de ces caractéristiques nous avons essentiellement retenu la lampe Kr pour sa supériorité d'intensité dans le domaine VUV, et pour l'intensité respective de chacune de ces raies.

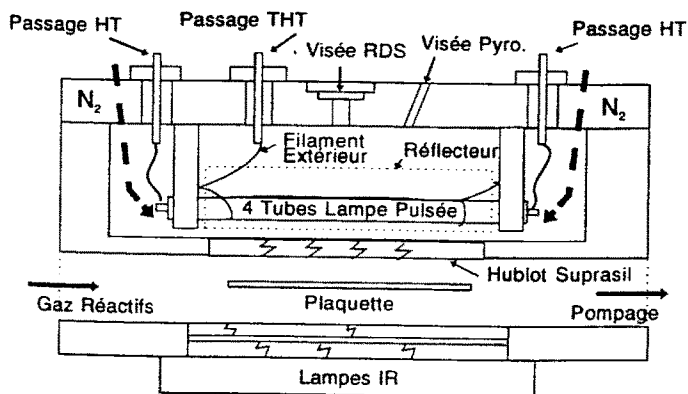
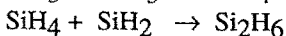
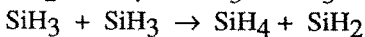
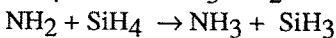
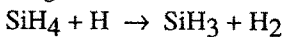
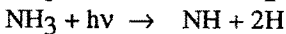
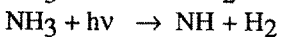
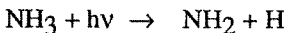


Figure 3: Coupe du réacteur tout optique

Afin de pouvoir couvrir de façon uniforme de grandes surfaces, nous avons monté quatre de ces lampes Kr dans un réacteur industriel de dépôt CVD de couches minces. Dans ce réacteur les réactions sont obtenues par thermie rapide au moyen d'une batterie de lampes halogènes. Le prototype ainsi réalisé devient un réacteur de dépôt de couches minces tout optique tel que l'on peut le voir à la figure 3 [6].

LE DEPOT DE COUCHES MINCES DIELECTRIQUES: Si_3N_4

De nombreuses couches minces diélectriques ont pu être déposées utilisant ce système [5]. A titre d'illustration, nous présentons ici le cas du nitrure de silicium [7] qui nous paraît être le plus représentatif de l'efficacité des lampes à éclair. La réaction photochimique met en jeu le craquage de l'ammoniac (NH_3) et du silane (SiH_4). La difficulté provient du fait que le silane n'est pas photo-dissociable à des longueurs d'onde supérieures à 160 nm et que les réactions de décomposition photochimique de l'ammoniac sont extrêmement lente. Entre 80 et 220 nm la molécule d'ammoniac possède quatre niveaux d'absorption électronique. Ces transitions correspondent à des pics d'absorption centrés respectivement à 118, 130, 151, et 190 nm. Les conditions d'émission de la lampe Kr peuvent s'ajuster de façon à favoriser l'émission à la longueur d'onde de 190 nm et obtenir ainsi une interaction forte entre la source UV et le précurseur gazeux. Les principales réactions obtenues en phase gazeuse sont décrites ci-dessous:



Cette liste est loin d'être complète mais elle souligne avec les trois premières réactions l'interaction avec la source UV et suggère l'évolution des interactions gazeuses pour permettre la décomposition du deuxième précurseur SiH_4 . Il existe de nombreuses autres réactions possibles en phase gazeuse. Cependant la formation de la couche mince de Si_3N_4 est régie par l'adsorption des principaux radicaux libérés en phase gazeuse (SiH_3 , SiH_2 , NH_2 et H) sur le substrat semiconducteur.

Expérimentalement nous avons obtenus des films de Si_3N_4 dont la structure et la vitesse de dépôt ont été optimisées au moyen de trois paramètres expérimentaux: la température induite par la lampe sur le substrat, la pression partielle de silane et la pression totale dans le réacteur [7]. Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés à la figure 4, où l'on peut voir que des vitesses de dépôt allant jusqu'à 95 Å/min sont atteintes, ce résultat étant un ordre de grandeur plus élevé que les résultats publiés sur ces dépôts photochimiques utilisant d'autres sources UV. L'analyse de l'indice de réfraction de ces couches que l'on peut également lire à la figure 4 nous indique par un indice élevé que la structure des films est proche de la stoechiométrie. La diminution d'indice par rapport à la valeur de référence ($n = 2$) est en général attribué à une richesse en Silicium dans la composition des films. Enfin les propriétés électroniques de ces films et des surfaces semiconductrices couvertes par ces films ont été étudiées grâce à la fabrication de structures MIS sur InP ($\text{TiAu}/\text{UVCVD } \text{Si}_3\text{N}_4/\text{InP}$ non dopé).

La résistivité de ces couches est de $3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, et la tension de claquage de 4MV/cm. Des mesures capacitives effectuées à 1MHz sur ces structures montre que les régimes d'accumulation et d'appauvrissement du semiconducteur sont facilement atteint, que l'hystérésis de la courbe C(V) est réduite à 2V. Enfin par la méthode quasi statique, la densité d'état d'interface obtenue sur une structure n'ayant pas subit de nettoyage spécifique de surface est de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. L'ensemble de ces résultats sont à "l'état de l'art" pour des couches minces déposées à basse température.

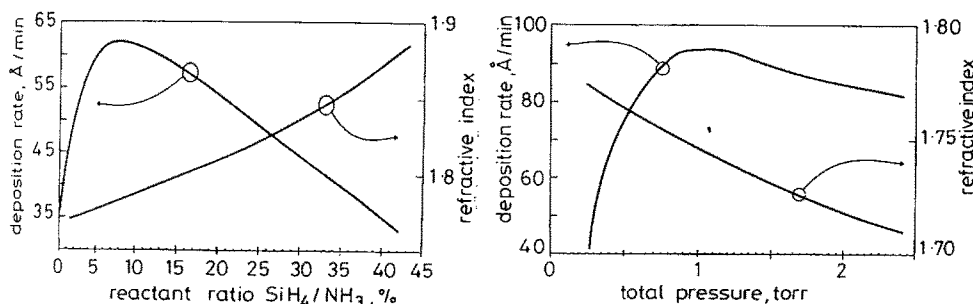


Figure 4: Variation de la vitesse du dépôt et de l'indice de réfraction de Si_3N_4 déposé par photochimie UV en fonction du rapport de gaz réactifs et de la pression totale

LE RECUIT UV DE COUCHES MINCES

Le dépôt de couches minces à très basse température entraîne forcément l'incorporation dans ces films de radicaux non complètement dissociés. Par exemple les couches de silice déposées au moyen de notre lampe Kr contiennent une quantité importante d'hydrogène sous forme de radicaux tels que: SiH , Si-OH , sous forme de traces de H_2O et également sous forme de groupements CH ou CH_3 si l'on utilise des précurseurs carbonés. Si les divers groupements OH sont facilement éliminés par un traitement thermique modéré, ce n'est pas le cas des liaisons Si-H , toujours présentes en quantité significative pour des films déposés en dessous de 300°C [8]. Cet hydrogène indésirable rend les films diélectriques déposés à très basse température incompatibles avec de nombreuses applications opto et micro-électronique.

L'utilisation d'un traitement thermique trop violent nous ferait perdre le bénéfice de la technologie froide développée ici. Nous allons voir qu'un traitement UV de nos films par la même lampe Kr permet l'élimination des liaisons Si-H . Une des façons d'observer la quantité de liaisons Si-H est de mesurer l'absorption IR dans la région spectrale comprise entre 700 et 1000 cm^{-1} . Dans cette région, les pics d'absorption dominant sont attribués aux vibrations de modes de courbure des liaisons Si-O (810 cm^{-1}) et Si-H (880 cm^{-1}). Le traitement UV sous flux d'azote permet la réduction continue du pic Si-H en fonction du temps d'exposition au profit du pic Si-O . Comme on peut le voir à la figure 5, 210 min d'exposition avec une température de substrat imposée de 100°C permet l'élimination des liaisons Si-H , ce pour un film ayant au départ une épaisseur de 930 \AA . Parallèlement, le pic attribué à la liaison Si-O a significativement augmenté. Les mécanismes étudiés dans la référence [9] permettent de prédire que la liaison Si-H se brisant sous l'effet de l'irradiation UV, la liaison Si-O se forme au détriment de l'oxygène contenu dans les liaisons OH .

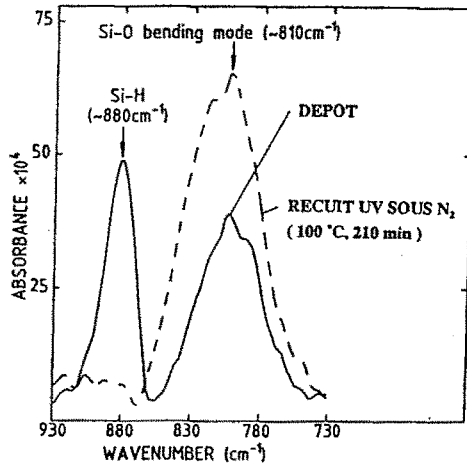


Figure 5: Spectres d'absorption IR reportés dans la région du mode de courbure des liaisons Si-H et Si-O d'un film de SiO_2 , avant et après recuit UV. Le film est déposé par UVCVD à une température de 100°C .

LA PHOTOCHEMIE UV DANS UN PROCÉDE INTEGRE: LA PASSIVATION DE GAAS:

Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction toute technologie froide est intégrable car elle n'induit pas de risque de contaminations, les processus de diffusion étant inexistant. Pour illustrer ce dernier point, nous avons intégré le dépôt de nitrure de silicium avec un procédé de nettoyage de la surface de GaAs afin d'étudier la passivation de cette surface. Des études faites sous ultravide montrent en analyse Auger et XPS qu'il est possible d'éliminer, les traces d'oxygène et de carbone à la surface de GaAs par exposition de la surface à l'hydrogène atomique [10]. Le problème est que la surface de GaAs est alors extrêmement réactive et sa sortie à l'air provoque sa contamination. Afin de conserver le bénéfice du traitement de réduction de la surface de GaAs et d'en exploiter ses propriétés électroniques, nous avons intégré dans un même bâti composé de deux chambres, un procédé de nettoyage au moyen d'un plasma multipolaire micro-onde [6] nous permettant de générer des ions d'hydrogène atomique pas trop énergétiques, et la chambre UVCVD décrite précédemment. Ainsi la surface nettoyée est encapsulée in-situ sans changement significatif de ses propriétés électroniques. Le résultat obtenu sur une structure MIS ainsi fabriquée sur GaAs ($\text{TiAu}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{n-GaAs}$) est représenté à la figure 6. Chose exceptionnelle sur GaAs, on arrive à commander le semiconducteur par effet de champ à travers le Si_3N_4 UVCVD. Comme on peut le voir dans cette figure, on obtient un plateau d'accumulation et un plateau de pseudo inversion. Ces résultats médiocres en tant que comportement en effet de champ correspondent toutefois aux meilleurs résultats publiés sur GaAs qui en général garde son niveau de Fermi bloqué en surface empêchant toute commande du semiconducteur par effet de champ.

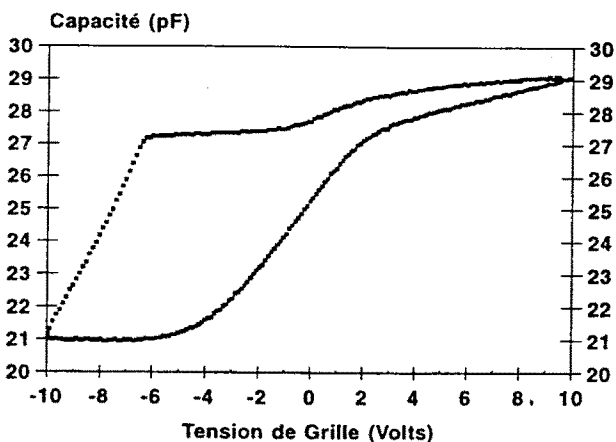


Figure 6: Caractéristique capacité/tension d'une structure MIS sur GaAs de type n ($2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) passivée par plasma d'H pendant une heure et encapsulée par un Si_3N_4 UVCVD.

CONCLUSIONS

Une source VUV a été développée pour réaliser des dépôts photochimiques. Son intensité lumineuse entre 160 et 260 nm et la possibilité d'ajustement de son spectre d'émissivité par rapport à l'absorption du système de précurseurs gazeux permettent de mettre la photochimie UV au rang des technologies froides. Des couches de nitrure de silicium ayant de bonnes qualités structurales ont été obtenues par cette technique avec des vitesses de dépôt proche de $100 \text{Å}/\text{min}$. Nous avons aussi montré que l'on pouvait encapsuler par ce type de couches minces une surface traitée telle que celle de GaAs sans en détériorer ses propriétés électroniques. Enfin nous avons démontré que grâce à la forte intensité lumineuse de ces lampes à éclair, il était possible de guérir des défauts à l'intérieur d'un film solide de façon similaire à un recuit thermique à haute température.

Beaucoup d'efforts expérimentaux et fondamentaux restent à faire pour comprendre les processus fins d'interaction entre le rayonnement UV et des sources gazeuses ou solides, mais les lampes développées pour ce travail peuvent déjà servir au développement d'équipements de photochimie UV, eux même pouvant entrer dans la fabrication d'un équipement de procédés intégrés (Cluster Tool).

REMERCIEMENTS

Les auteurs voudraient remercier Christelle Mériadec et François Sartoris dont l'aide technique a été indispensable à la réalisation de ce travail.

REFERENCES

[1] Nissim Y.I., Regolini J.L., Bensahel D. and C. Licoppe, *Electron. Lett.* **24**(1988) 488-489

[2] Kogelschatz U. *Appl. Surf. Sci.* **54**(1992) 410-417

- [3] Bergonzo P., Patel P., and Boyd I.W. *Appl. Surf. Sci.* **54**(1992) 424-4
- [4] a) Flicstein J., Nissim Y.I., Licoppe C., Vitel Y. *French patent* 91 03964 (1991)
b) Flicstein J., Vitel Y., Dulac O. Debauche C., Nissim Y.I., Licoppe C. to be published in *Appl. Surf. Sci.*
- [5] Debauche C. Thèse de l'université de Paris VII, Mai 1993
- [6] Dulac O. and Nissim Y.I. *Microelectron. Engineering* **25**(1994) 265-275
- [7] Dulac O. and Nissim Y.I. *Electron. Lett.* **30**(1994) 602-603
- [8] Licoppe C., Wattine F., Mériadec C., Flicstein J., and Nissim Y.I. *J of Appl. Phys.* **68** (1990) 5636-5640
- [9] Debauche C., Licoppe C., Mériadec C., Sartoris F., and Flicstein J. *Appl. Surf. Sci.* **54**(1992) 435-439
- [10] Petit E., Houzay F. and Moison J.M. *J. of Vac. Sci. Tech.* **A10**(1992) 72-76