



HAL
open science

Gravure et depots electrochimiques sur le silicium : application a la revelation de jonctions.

Corinne Dennig

► **To cite this version:**

Corinne Dennig. Gravure et depots electrochimiques sur le silicium : application a la revelation de jonctions.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 1991. Français. NNT : 1991PA066092 . tel-04217074

HAL Id: tel-04217074

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04217074v1>

Submitted on 25 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

spécialité : Electrochimie

présentée par

Corinne DENNIG

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris 6

sujet

GRAVURE ET DEPOT ELECTROCHIMIQUES SUR LE SILICIUM : APPLICATION A LA REVELATION DE JONCTIONS

soutenue le 13 septembre 1991

devant le jury composé de :

M. M. CHEMLA	Président
M. B. AGIUS	Rapporteur
M. C. SEBENNE	Rapporteur
M. M. FROMENT	Examineur
M. A. MAYEUX	Examineur
Mme E. SOUTEYRAND	Examineur

A E r i c
A ma famille

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Service d'Analyses Electriques et Structurales du Centre IBM France. Je remercie Monsieur G. LEGUET qui est à l'origine de cette étude.

Monsieur A. MAYEUX, Ingénieur à la Compagnie, a bien voulu guider ce travail et a permis une collaboration étroite avec le laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, UPR 15, du CNRS ; je le remercie pour ses conseils et l'attention constante qu'il m'a témoignée.

Ainsi, cette étude a été menée à mi-temps sur le site IBM France de Corbeil-Essonnes au laboratoire d'Analyses Electriques et Structurales et au sein du laboratoire UPR 15 du CNRS dirigé par Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche, à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir participé activement à ce travail, notamment pour la partie qui concerne la réalisation de dépôts métalliques sous éclairement ultra-violet.

A ce même titre, Monsieur H. CACHET m'a toujours encouragée, je le remercie pour nos nombreuses discussions et pour sa gentillesse de tous les instants.

Il m'est très agréable de pouvoir exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur P. ALLONGUE et Madame E. SOUTEYRAND qui m'ont initié à l'électrochimie des semi-conducteurs et m'ont constamment guidée et encouragée. Nos nombreuses discussions ont été très fructueuses.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur M. CHEMLA, Responsable de l'enseignement d'Electrochimie à l'Université Paris VI, qui a bien voulu présider cette thèse.

Messieurs B. AGIUS et C. SEBENNE ont accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie également tous les Chercheurs, Ingénieurs, Techniciens et Secrétaires qui, par leurs encouragements et leur sens de l'accueil, m'ont permis de passer d'agréables mois sur le site de Corbeil et au laboratoire de

Monsieur M. FROMENT. Plus particulièrement, j'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Messieurs R. VAESKEN, S. MAURO et Madame J. BRUNEAUX pour la réalisation pratique de ce manuscrit ; ainsi qu'à Madame J. SAUVINET et Mademoiselle F. PILLIER pour leur compétence technique en microscopie électronique et leur grande gentillesse. Je ne saurais oublier Messieurs P. BEAUSSART, L. CHEVALIER, G. DESCROIX et Madame V. VIGORITO, qui ont assuré mon apprentissage en microscopie électronique et "l'équipe SIMS" qui a réalisé les profils à la sonde ionique.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont moralement soutenue et encouragée au cours de ces années : Anne, Corinne, Didier, Gilles, Messad, Olivier, Patrick, Serge, Tina et Valérie.

GRAVURE ET DEPOT ELECTROCHIMIQUES SUR LE SILICIUM : APPLICATION A LA REVELATION DE JONCTIONS.

RESUME :

Ce travail s'intéresse à la compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt électrochimiques en circuit ouvert dans le but de trouver les conditions optimales pour la révélation de jonctions p/n dans le silicium.

L'étude de la gravure du silicium dans la solution de M. WRIGHT JENKINS modifiée (notée WE*) est traitée dans la première partie de la thèse. D'origine chimique et électrochimique, la gravure en circuit ouvert est indépendante du dopage et du type de conductivité jusqu'à une concentration de 10^{18} at/cm³. Ceci s'explique par un mécanisme de type réactionnel limité par la dissolution de l'oxyde formé. Au delà de 10^{18} at/cm³, la composante chimique de la gravure augmente. Le comportement cinétique de n- et p-Si 10^{15} peut s'expliquer par l'existence d'un courant thermoionique d'émission de porteurs majoritaires qui diminue la corrosion sur n-Si 10^{15} et l'augmente sur p-Si 10^{15} . L'état intermédiaire de corrosion E_g , situé à 0,52 eV au dessous de la bande de conduction de n-Si 10^{15} , est lié à la présence de chrome en surface; celui-ci permet l'injection d'un électron dans la bande de conduction de n-Si 10^{15} en déplétion. L'injection de deux trous entraîne celle d'un électron depuis E_g vers la bande de conduction. La reconstruction des diagrammes de bandes met en évidence une modification de la surface de Si sous polarisation. Quelques exemples de révélation de jonctions sont donnés.

La seconde partie de la thèse concerne la révélation de jonctions p/n par dépôt de platine ou de palladium à partir d'une solution contenant ou non de l'acide fluorhydrique. Dans l'obscurité le métal se dépose en circuit ouvert sur les substrats de type n ou p et sur les jonctions p/n en présence d'acide fluorhydrique. Sous radiations ultra-violettes, les électrons peuvent surmonter la barrière Si/SiO₂. Le métal est alors photodéposé sur les substrats de type p ou sur les zones de type n des jonctions p/n car les photoélectrons de la jonction court-circuitée sont drainés vers les zones de type n.

ELECTROCHEMICAL ETCHING AND PLATING ON SILICON : APPLICATION TO JUNCTION DELINEATION.

ABSTRACT :

This thesis deals with the understanding of the mechanisms of electrochemical etching and plating under open circuit conditions in order to find the best conditions for silicon p/n junction delineation.

In a first section, silicon etching in the modified M. WRIGHT JENKINS (noted WE*) solution is investigated. Under open circuit, chemical or electrochemical etching does not depend on doping and conductivity type up to a 10^{18} at/cm³ concentration. It is explained by a kinetically controlled mechanism. Beyond 10^{18} at/cm³, chemical etching is increased. The n-Si 10^{15} and p-Si 10^{15} kinetical behavior can be explained by a majority carrier emission thermoionic current which decreases the n-Si 10^{15} etching and increases the p-Si 10^{15} etching. The mechanism involves a surface state E_S ($E_C - E_S = 0.52$ eV), as a corrosion intermediate, which results from the presence of chromium at the surface; it allows the injection of electrons into the conduction band of the depleted n-Si 10^{15} . The injection of two holes leads to that of one electron from E_S to the conduction band. The study of band diagrams shows a modification of the silicon surface under polarization. Some examples of junction delineation illustrate this study.

In a second part, the p/n junction delineation by platinum or palladium plating from a HF-free or a HF containing solution is discussed. In the dark and under open circuit, the metal is plated from the HF containing solution on p or n-type substrates and on p/n junctions. Under ultra-violet radiations, electron can overcome the Si/SiO₂ barrier. Metal is then photoplated on p-type substrates or on n-type region of the p/n junctions because photoelectrons of the short-circuited junction are drained towards the n-type regions.

LEXIQUE

WE	Solution dite "Wright Etch".
WE*	Solution de Wright etch modifiée (p.67).
$\frac{WE^*}{x}$	Solution de WE* diluée x fois.
Black Wax	Enduit qui résiste aux solutions agressives telles que le WE.
SC	Semi-conducteur.
ZCE	Zone de charge d'espace.
El.	Electrolyte.
λ	Energie de réorganisation de la couche de solvation des ions en solution.
D _{Ox,Red}	Fonctions de distribution d'énergie du couple rédox lorsque les fluctuations thermiques sont prises en compte.
V _{bp}	Potentiel de bandes plates.
ESS	Electrode de référence au sulfate mercurieux, saturée au K ₂ SO ₄ . $0_{mV}/ESS = 414 mV/ECS.$
ECS	Electrode de référence au calomel saturée au KCl.
MEB	Microscope Electronique à Balayage.
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy.
SRP	Spreading Resistance Probe.
EBIC	Electron Beam Induced Current.
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy.
n-Si10 ¹⁵	Si dopé à 10 ¹⁵ at/cm ³ en arsenic.
p-Si10 ¹⁵	Si dopé à 10 ¹⁵ at/cm ³ en bore.

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie des semi-conducteurs, notamment celle du silicium, exige une haute qualité et une reproductibilité élevée des produits, des matériaux et des procédés. Pour contrôler l'ensemble, des outils de caractérisation tant électriques que chimiques sont employés. En ce qui concerne les semi-conducteurs eux-mêmes, le rapide développement de microstructures et bientôt de nanostructures implique de nouvelles contraintes sur l'analyse de construction et de défaillance. En effet les circuits intégrés modernes, fabriqués avec des densités spatiales de plus en plus élevées, consistent en de multiples jonctions p-n peu profondes (0,1 à 1 μm de profondeur). La nécessité d'une méthode précise (à 10 nm près) et rapide pour la détermination des niveaux de dopage, des profondeurs et des dimensions latérales de ces jonctions, demeure une préoccupation.

De nombreuses méthodes sont utilisées pour déterminer la localisation d'une jonction p-n dans un matériau semi-conducteur. Les techniques de spectroscopie électronique AUGER et de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), utiles pour la détermination d'une profondeur de jonction, ne donnent aucune information sur les dimensions latérales de celle-ci. D'autres techniques d'analyse telles que la sonde ionique (SIMS), la "spreading resistance" sur une surface biseautée avec un petit angle (SRP), la méthode EBIC ou encore les mesures par impulsion de type capacité-tension (C-V) peuvent être utilisées pour le profilage (latéral et vertical) d'une jonction (des exemples de structure sont donnés dans la figure 1). D'utilisation lourde, ces techniques ne permettent pas la visualisation directe du profil latéral et vertical (en dopants) d'une multitude de transistors. Les quelques techniques précédemment citées peuvent être qualifiées de "directes" puisqu'elles consistent à donner "une image" de la coupe de l'échantillon où le contraste résulte en partie des gradients de dopage.

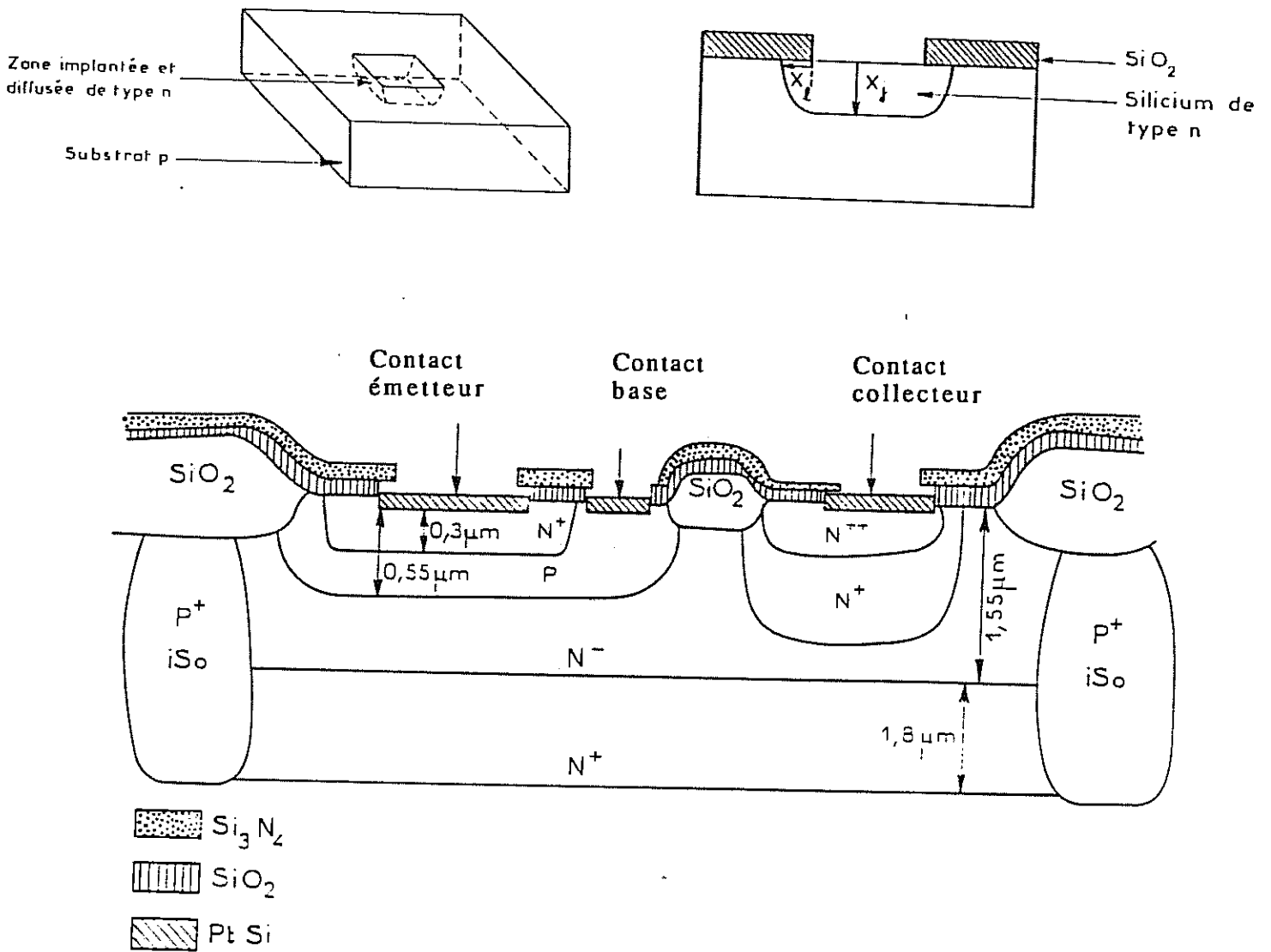


Figure 1 : (a) Représentation tridimensionnelle d'une zone diffusée ou implantée de type n dans un substrat de type p.

(b) Coupe verticale à travers la jonction p-n. X_j représente la profondeur de la jonction et X_l donne l'extension latérale de la jonction p-n. Notons que X_l est la mesure de la distance séparant le bord du masque (utilisé pour réaliser la zone dopée n dans ce cas de figure) de la limite de jonction latérale.

(c) Structure verticale d'un transistor (vue d'ensemble).

Néanmoins, il existe d'autres méthodes de révélation de jonctions, dites de type "indirect". Celles-ci consistent à créer pour chaque zone dopée un relief ou une couleur caractéristique de la zone dopée. L'échantillon ainsi révélé est ensuite examiné par les moyens classiques de microscopie optique ou encore par microscopie électronique. Il est à noter que ces techniques dites "indirectes" de visualisation des jonctions permettent d'accéder à la fois aux valeurs de X_j (profondeur de jonction) et de X_l (extension latérale de la jonction) sur une représentation bidimensionnelle de la jonction p-n.

Dans ce paragraphe nous envisageons les divers moyens mis en oeuvre pour visualiser toutes les zones dopées d'un transistor par microscopie optique ou électronique. Ces moyens sont la gravure, le dépôt métallique (décoration) ou même le couplage des deux. Le moyen est choisi en fonction de sa sélectivité vis-à-vis du dopage. La révélation par gravure ou par dépôt peut être réalisée par voie sèche ou humide. La figure 2 résume les moyens et les techniques mis en oeuvre. Par voie sèche, la gravure est réalisée à l'aide d'un plasma et le dépôt métallique par pulvérisation. Toutefois, ce procédé de métallisation étant indépendant du type de substrat, il ne permet pas de différencier les zones de dopage. De plus, la gravure plasma ne semble pas révéler de façon sûre les zones dopées dans un composant puisque la sélectivité en fonction du dopage est relativement aléatoire en raison des effets de l'échauffement. Plus généralement, l'effet du dopage sur la vitesse de gravure plasma est faible dans tous les cas. Les techniques de révélation par voie humide semblent beaucoup plus prometteuses.

La révélation de jonctions par voie humide, qu'elle soit réalisée par gravure ou dépôt sélectif, peut se faire en circuit ouvert dans la solution aqueuse choisie (technique dite "electroless"). Cette technique "electroless" paraît très alléchante du fait de sa simplicité d'emploi, à savoir une simple immersion de l'échantillon dans une solution adéquate. Elle ne nécessite pas de prise de contact électrique et peut donc être aisément utilisée sur des systèmes complexes comme des échantillons biseautés. Ainsi, la structure verticale d'un transistor est traditionnellement révélée par la coloration des échantillons biseautés et visualisée par microscopie interférentielle.

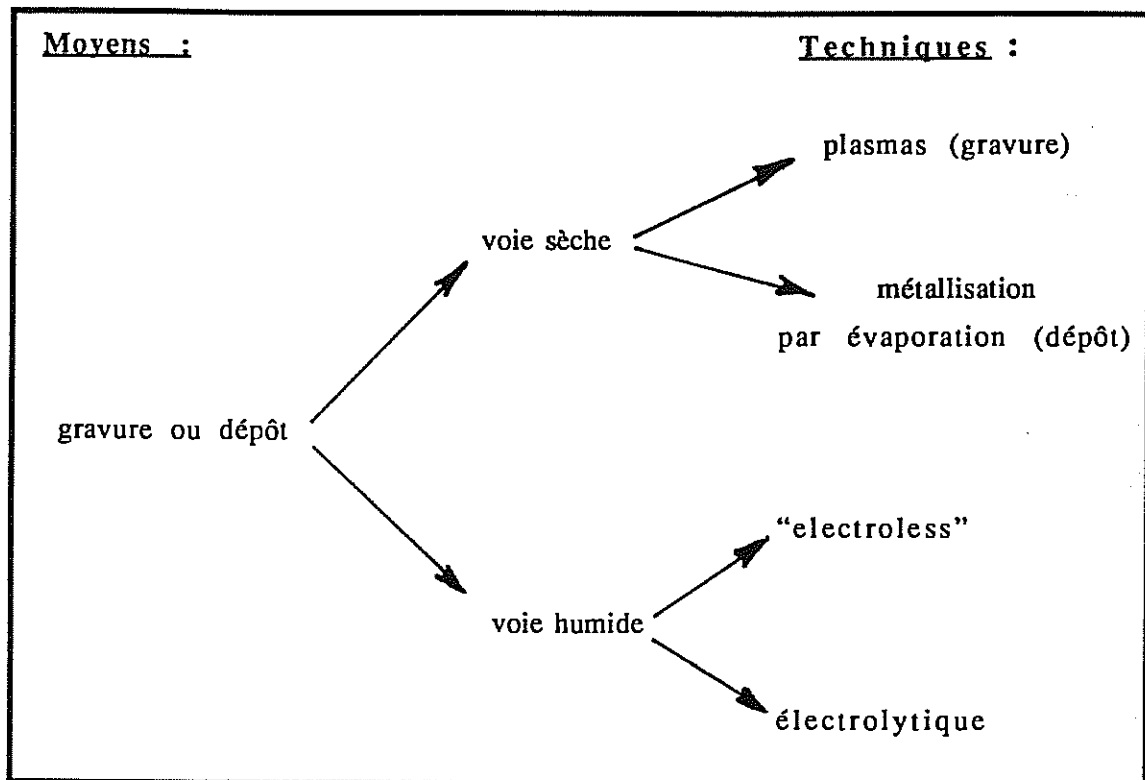


Figure 2 : Techniques de révélation de jonctions dites "indirectes". Utilisation d'une gravure ou d'un dépôt sélectif vis-à-vis du dopage (type de dopant et concentration).

Cette technique donne de bons résultats pour les jonctions profondes et à fortes concentrations [1-6]. Elle est cependant limitée par le dixième de l'interfrange dans le meilleur des cas (méthode Tolanski).

L'utilisation d'échantillons clivés à travers une jonction, gravés ou métallisés dans une solution sélective et observés au microscope électronique à balayage (MEB) améliore la résolution et donne une information sur l'extension latérale de la jonction (figure 1b). Néanmoins, l'information quantitative est limitée par la résolution du MEB et par la relation spatiale incertaine entre la délimitation chimique et la jonction (figure 3).

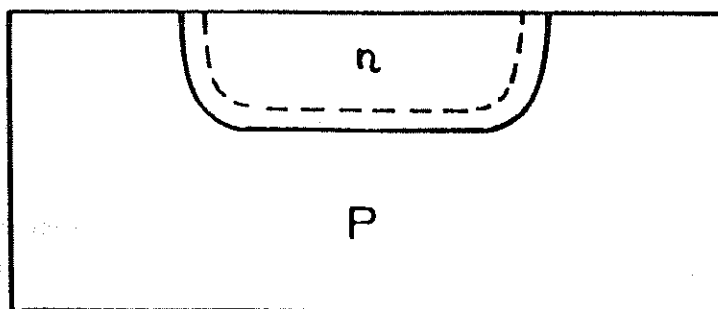


Figure 3 : Structure verticale d'une jonction n-p : la limite entre les deux zones n et p, qui résulte d'une opération de gravure ou de dépôt sélectif (traits pleins), coïncide rarement avec la limite de jonction métallurgique (plan où $C_n = C_p$, avec $C_{n,p}$ nombre de dopants de type n,p) (traits discontinus).

I. LA GRAVURE EN MILIEU AQUEUX

La littérature donne une multitude de solutions de gravure du silicium. Ces solutions agissent par oxydation de Si puis solubilisation des produits d'oxydation par complexation ; de nombreux oxydants ont été utilisés : H_3PO_4 [5,6], HNO_3 [3,5,7-19], CrO_3 [20,32], $KMnO_4$ [33], H_2O [34-36], H_2SO_4 [47] et des ions métalliques (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^{2+} , Au^{2+}) en présence de HF.

Il ne semble pas exister de "solution sélective miracle" adaptée à tous les problèmes actuels : microamincissement du silicium [40-51], formation de structures géométriques particulières [56-58], révélation [37-39,55-57] des défauts cristallins [13,19-22,27-31] et mise en évidence des jonctions p-n dans le silicium [2-6,9-12,18,23-26,52-54]. Bien qu'il n'y ait pas de "théorie sur la gravure", quelques principes généraux peuvent être développés. Dans un cas de comportement idéal, les solutions de gravure peuvent être classées dans deux groupes différents. Le premier concerne les solutions dites "polissantes". Ces solutions gravent à des vitesses indépendantes de l'orientation cristalline des contraintes et des hétérogénéités chimiques ; en somme les propriétés du solide n'ont aucune

influence sur la vitesse de gravure. De ce fait, elles sont presque toutes limitées par la diffusion des espèces du sein de la solution vers le solide, indépendante du solide.

Les solutions dites "sélectives" appartiennent au second groupe. Leurs vitesses d'attaque dépendent des propriétés du solide. Il est bien entendu qu'aucune solution existante ne possède ce comportement idéal. De plus, une solution de "gravure sélective" peut devenir "polissante" par simple chauffage de celle-ci. Un exemple est donné sur la figure 4. En effet, une solution dont la gravure est limitée par la réaction chimique peut, au-delà d'une température critique, être contrôlée par la diffusion [16].

Mis à part les oxydants alcalins, les oxydants les plus largement utilisés sont l'acide nitrique (HNO_3) et l'anhydride chromique (CrO_3). Le domaine d'application des solutions de gravure de type HNO_3 ou $\text{CrO}_3/\text{HF}/\text{diluant}$, englobe l'attaque préférentielle des défauts cristallins [13,20-23,28-32] (tableau I), ainsi que de nombreuses étapes dans le procédé de fabrication des circuits intégrés [10,18]. Toutes ces solutions, développées pour la mise en évidence de défauts cristallins, révèlent également les jonctions p-n présentes dans les circuits intégrés. Néanmoins, dans le cadre de la révélation de jonctions p-n, il subsiste actuellement quelques problèmes tels que le manque de reproductibilité, la non-révélation de zones de petites dimensions et fortement dopées (par exemple l'émetteur fortement dopé en As), la non-révélation de zones n/n⁺, ainsi que la détermination de la profondeur et de l'extension des jonctions.

La technique de gravure en circuit ouvert donne donc de bons résultats mais repose sur un savoir-faire empirique. Aussi, nous nous proposons d'en déterminer les mécanismes pour comprendre l'influence des différents paramètres expérimentaux, de définir la relation entre la délimitation chimique et la jonction (figure 3), en vue d'améliorer au maximum la résolution de délimitation de jonction.

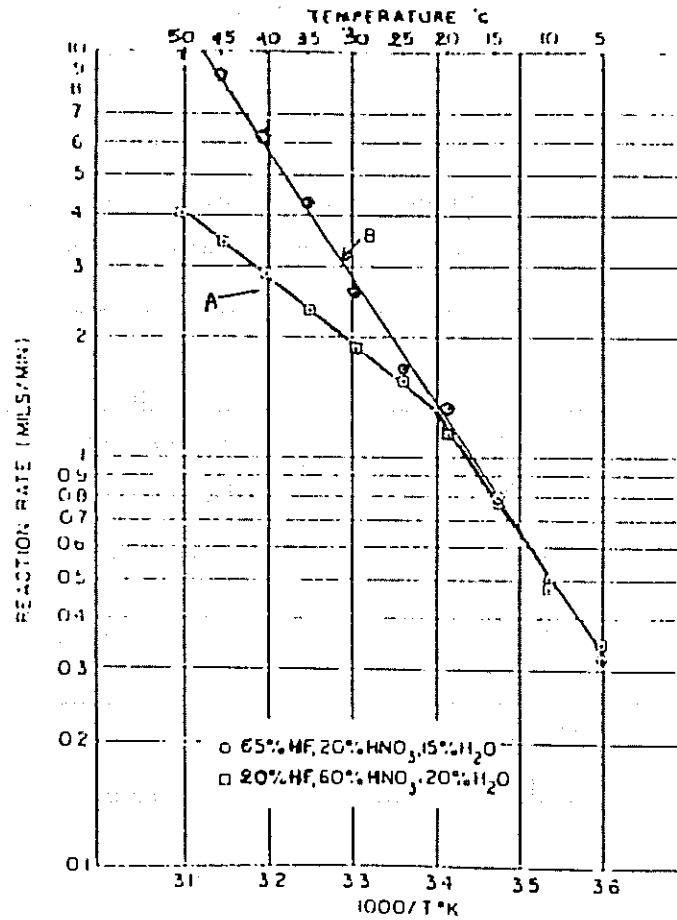


Figure 4: Représentation de la vitesse de gravure du silicium en fonction de la température de la solution d'attaque [17]. La loi de vitesse est de type Arrhénius : $V = K \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$, avec K une constante, R constante des gaz parfaits, T température, E_A énergie d'activation de la réaction et V la vitesse d'attaque. Sur ce diagramme les lois de vitesse de gravure du silicium sont données pour deux solutions différentes : A et B avec A : 20% HF, 60% HNO₃, 20% H₂O, et B : 65% HF, 20% HNO₃, 15% H₂O. La solution (A) est "sélective" (c'est-à-dire mécanisme de type réactionnel) en dessous de 20°C et devient polissante au-dessus de 20°C (contrôle diffusionnel). La solution (B), quant à elle, est "sélective" de 5°C à 50°C (contrôle réactionnel).

Nous avons donc entrepris une étude "électrochimique" (sous polarisation), ce qui permet de mieux dissocier les phénomènes intervenant à la jonction lors de la gravure en circuit ouvert. Pour ce faire, nous avons utilisé des échantillons à plat où la prise de contact électrique sur la face arrière de l'échantillon ne pose aucun problème.

Tableau 1 : Quelques solutions d'attaque préférentielle utilisées principalement pour la révélation de défauts cristallins.

	Solution	Vitesse d'attaque en $\mu\text{m}/\text{min}$ à 25°C	Réf.
Dash etch	1 HF 3 HNO ₃ 10 CH ₃ COOH	0,13 sur (100) Si 0,005 sur (111) Si	[13]
Sirtl etch	0,3 CrO ₃ 0,36 HF (à 100 X) 1 H ₂ O	3 sur (111) Si	[20]
Secco etch	1 K ₂ Cr ₂ O ₇ (0,15M) 2 HF (49%)	1,5 sur (100) + agitation	[21]
Schimmel etch	1 CrO ₃ (1M) 2 HF (49%) 1,5 H ₂ O	1,7 à 3,2 sur (100), sensible au dopage, à la densité et à l'agitation	[29]
Yang etch	1 CrO ₃ (1,5M) 1 HF (49%)	1,5 sur (100), (110) et (111)	[31]
Wright etch	60 ml HF (49%) 30 ml HNO ₃ (69%) 30 ml CrO ₃ (5M) 2 g Cu(NO ₃) ₂ 3H ₂ O 60 ml CH ₃ COOH	1 sur (100) Si	[58]

Nous nous sommes proposés d'étudier une solution de gravure largement utilisée dans les laboratoires d'analyse : la solution dite "Wright etch". Cette solution est réputée pour sa supériorité vis-à-vis d'autres solutions (Sirtl [20], Schimmel [29], Dash [13] et Secco [21] etches) pour la

mise en évidence de défauts cristallins. Nous avons, dans une première étape, étudié le mode d'action du "Wright etch" sur le silicium.

II. LE DEPOT EN MILIEU AQUEUX

Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés au dépôt sélectif des métaux sur jonctions p-n dans le silicium. Il faut rappeler que, dans la dernière décade, le dépôt métallique en circuit ouvert a vivement attiré l'attention pour son application en microélectronique, dans la fabrication de circuits imprimés et de contacts ohmiques [63]. Cette technique de dépôt a également été utilisée dans la révélation de jonctions sur des échantillons à section droite ou biseautés. J. Whoriskey (1958) [3], Wu et Douglas (1979) [5], entre autres, ont révélé des jonctions par simple immersion dans une solution diluée de sulfate (ou nitrate) de cuivre et d'acide fluorhydrique sous fort éclairage [1-6]. D'autres ions métalliques, tels que l'ion argent [2], l'ion or, ont été utilisés mais le dépôt sélectif de cuivre sur une zone de la jonction p-n est le plus couramment utilisé. D'une manière générale, les dépôts se forment soit sur la couche de silicium n, soit sur le silicium p, par une réaction de déplacement chimique ou par une réaction électrochimique. Le type de mécanisme dépend fortement des conditions d'éclairage, de préparation de la surface et de la concentration en ions métalliques. Compte tenu des mécanismes de l'électrocristallisation, il est difficile de révéler des zones n-n⁺ et p-p⁺ et quelquefois le dépôt recouvre toutes les zones [59]. Néanmoins, la technique de révélation de jonctions par dépôt sélectif de cuivre sur un échantillon biseauté, utilisée dans des conditions propres [5], permet une délimitation précise à $\pm 200 \text{ \AA}$ et reproductible. Les réactions mises en jeu sont relativement bien comprises et il reste à étudier la nucléation et la croissance. En effet, la compréhension de celles-ci devrait nous permettre d'améliorer la finesse du dépôt (taille des grains, densité de germes). Pour effectuer cette étude, nous avons choisi une autre solution de dépôt à base d'ions PtCl_6^{2-} et sans acide fluorhydrique, ce qui est original.

Les mécanismes de dépôt de platine sont assez bien connus sur carbone [60], sur GaAs et InP [61,62]. Nous pourrions ainsi comparer le dépôt

de platine sur divers semi-conducteurs; de plus, nous pourrons comparer divers dépôts métalliques (de platine, de cuivre, de nickel et éventuellement de palladium) réalisés sur un seul type de semi-conducteur, le silicium.

Ainsi, nous avons réalisé une étude chimique et électrochimique des dépôts de platine sur silicium en fonction du dopage et de l'éclairement afin de mieux comprendre la sélectivité du dépôt sur des jonctions p-n et de trouver les conditions opératoires optimales pour la délimitation de ces jonctions.

CHAPITRE I

RAPPELS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ET LES JONCTIONS

PARTIE I : LA JONCTION P-N

I. DOPAGE D'UN SEMI-CONDUCTEUR

II. LA JONCTION P-N

- II.1 La jonction p-n à l'équilibre thermique
- II.2 Rappels de quelques caractéristiques

- II.2.1 Le potentiel de diffusion
- II.2.2 La largeur de la ZCE

II.3 Influence de la polarisation

- II.3.1 Polarisation directe
- II.3.2 Polarisation inverse

II.4 Influence de l'éclairement

III. LE TRANSISTOR PNP (NPN)

PARTIE II : LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE

I. L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE A L'EQUILIBRE

- I.1 Distribution des charges
- I.2 Capacité interfaciale
- I.3 Existence d'une charge de surface

II. INFLUENCE DE LA POLARISATION

- II.1 Diagramme énergétique
- II.2 Relation de Mott-Schottky
- II.3 Transfert de charges dans l'obscurité

III. INFLUENCE DE L'ECLAIREMENT

PARTIE III : LA JONCTION SCHOTTKY

I. TRANSFERT DE CHARGES DANS L'OBSCURITE

II. ECLAIREMENT DE LA JONCTION

Dans ce chapitre nous rappelons des notions élémentaires sur les semi-conducteurs de type n, p, et sur les jonctions solides [64,65] ou solide/liquide [66].

PARTIE I : LA JONCTION P-N

I. DOPAGE D'UN SEMI-CONDUCTEUR

Les semi-conducteurs occupent sur l'échelle des résistivités des matériaux solides une position moyenne entre les métaux et les isolants :

	Métaux	Semi-conducteurs dopés	Isolants
Résistivité	$10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^{-3} \text{ à } 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$	$10^8 \Omega \cdot \text{cm}$

Dans les métaux la conduction électrique ne s'opère que par des électrons libres (10^{22} à 10^{23} cm^{-3}), alors que dans les semi-conducteurs la conduction électrique peut s'opérer par électrons libres (matériau de type n) ou/et par trous libres (matériau de type p). En diffusant dans le matériau certaines impuretés, la concentration en électrons libres ou en trous libres peut être modulée entre 10^{13} et 10^{19} cm^{-3} (soit une conductivité de 10^{-4} à $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Les semi-conducteurs dans lesquels des impuretés ont diffusé sont dits extrinsèques ou dopés. Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, sont utilisés pour obtenir du silicium de type n puisque ces impuretés, une fois diffusées, apportent des électrons libres au silicium. Par contre, le silicium dopé au bore (accepteur d'électrons) devient un semi-conducteur de type p. Il faut noter que les impuretés deviennent actives électriquement (i.e. cèdent ou acceptent des électrons) si elles passent en position substitutionnelle dans le réseau du silicium monocristallin. Il existe des cas (par exemple la sursaturation) où certaines impuretés ne passent pas en position substitutionnelle et donc ne participent pas à la conduction électrique du semi-conducteur.

La structure électronique du semi-conducteur, différente de celle du métal, présente deux bandes d'énergie, la bande de valence (pleine à 0°K) et la bande de conduction (vide à 0°K), séparées par un intervalle appelé "bande interdite" ou "gap" (E_g) du semi-conducteur (voir figure 1). Le niveau de Fermi (E_F), ou potentiel électrochimique des électrons, sépare les niveaux électroniques occupés (bande de valence) des niveaux vides (bande de conduction) et donc se situe dans la "bande interdite" du semi-conducteur.

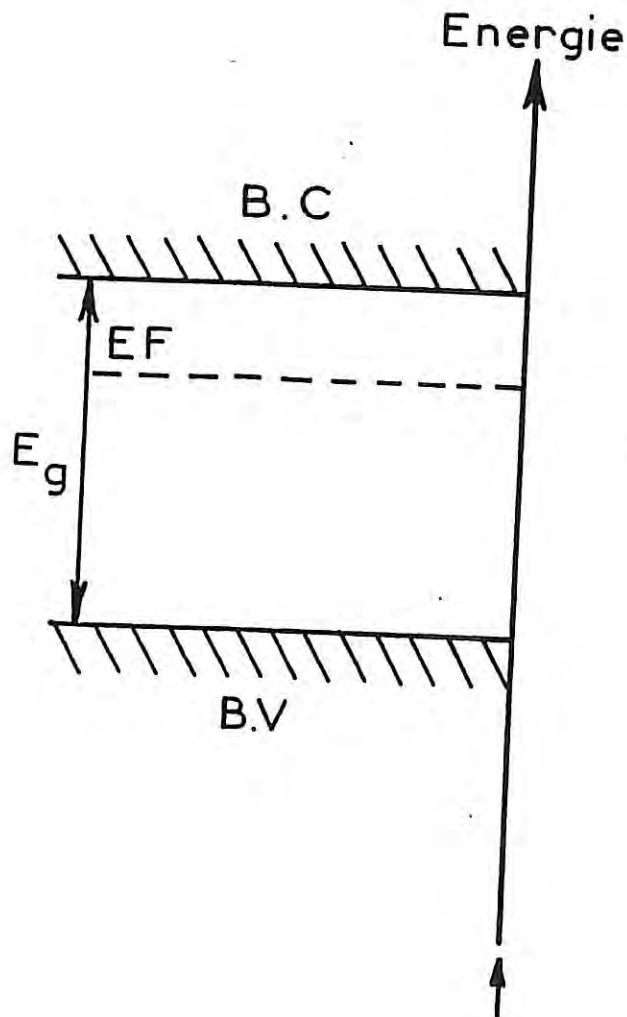
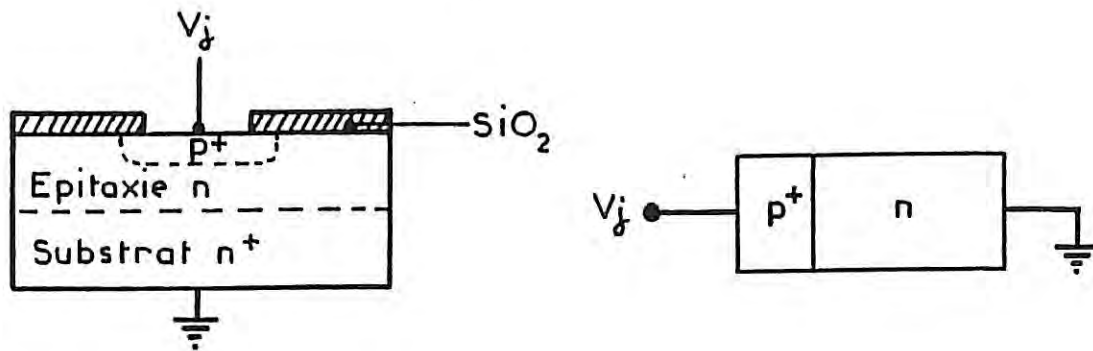


Figure 1 : Structure électronique d'un semi-conducteur. E_g représente la "bande interdite" et E_F le niveau de Fermi du semi-conducteur.

II. LA JONCTION P-N

La plupart des dispositifs à semi-conducteur comprennent un assemblage de type p et de type n. C'est la jonction entre ces deux régions de type différent qui est à la base du fonctionnement de tout dispositif électronique à semi-conducteur. On appelle "plan de jonction" ou "limite de jonction métallurgique" la frontière entre les deux régions. Pour des raisons de simplicité nous considérons des dispositifs idéalisés à une seule dimension :



(a) Structure réelle.

(b) Modèle simplifié à une seule dimension.

II.1. La jonction p-n à l'équilibre thermique

Lorsqu'on met en contact direct une zone dopée n et une zone dopée p, de par leurs potentiels électrochimiques différents, un flux d'électrons et un flux de trous commencent à diffuser dans les directions où ils sont minoritaires.

Ainsi, l'état d'équilibre thermique correspond pour une jonction à une polarisation nulle et à un éclairement nul et conduit à la formation d'une ZCE de part et d'autre du plan de jonction.

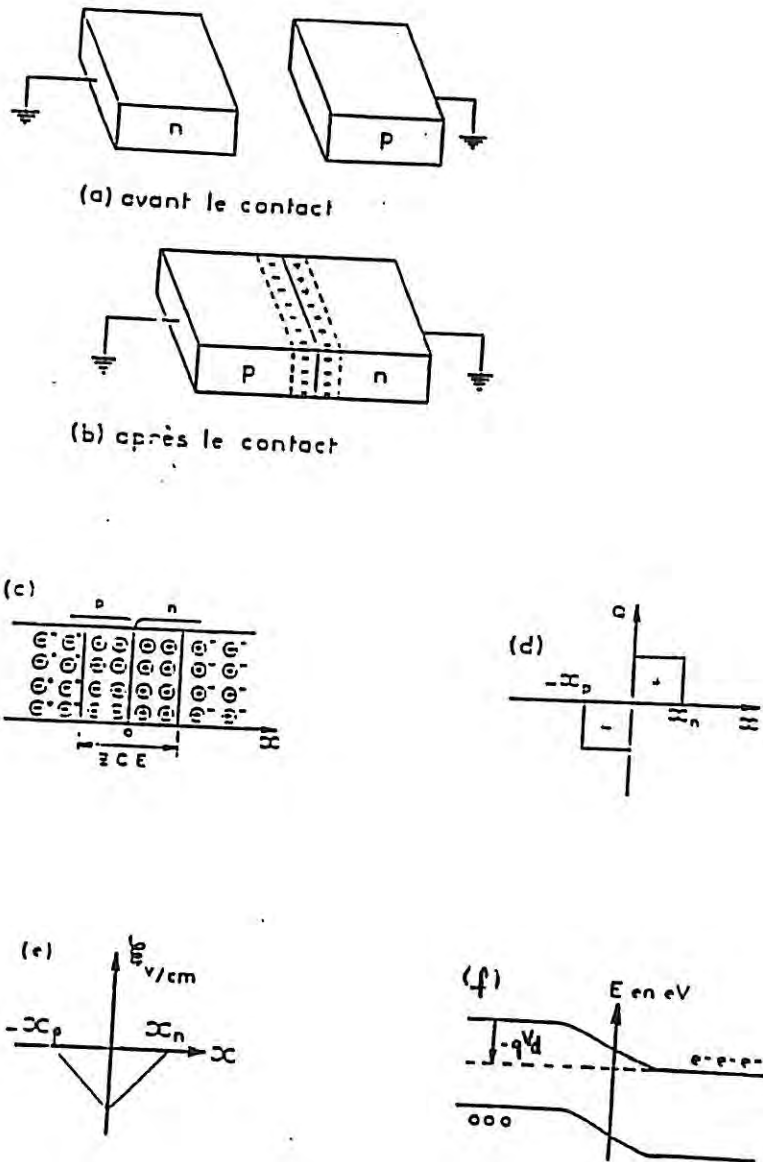


Figure 2 : Schéma d'une jonction p-n à l'équilibre : (a) semi-conducteur n et p avant le contact, (b) jonctions entre n et p, (c) et (d) répartition des charges, (e) répartition du champ électrique, (f) diagramme énergétique.
ZCE : Zone constituée par les impuretés ionisées ; absence presque totale de porteurs libres ; champ électrique élevé ($\approx 10^5$ V/cm). V_D : potentiel de diffusion de la jonction.

II.2. Rappels de quelques caractéristiques

II.2.1. Le potentiel de diffusion

(potentiel de courbure ou hauteur de barrière)

Nous avons vu qu'une jonction en équilibre thermique développe une ZCE qui provoque l'apparition d'un champ électrique (figure 2.c et e). L'intégration de ce champ électrique ξ le long de la ZCE entre $-x_p$ et x_n (figure 2.f) donne une différence de potentiel V_D , appelé potentiel de diffusion de la jonction :

$$V_D = \frac{kT}{q} \text{Log} \frac{N_D(x_n)N_A(-x_p)}{n_i^2} \quad (1)$$

avec, à 300°K : $\frac{kT}{q} = 0,026 \text{ V}$; n_i est la concentration en porteurs intrinsèques ni silicium = $1,5 \cdot 10^{10} \text{ at/cm}^3$; $N_D(x_n)$ est le nombre d'impuretés de type donneurs à x_n et $N_A(-x_p)$ est le nombre d'impuretés acceptrices à $-x_p$. Typiquement, $V_D = 0,75 \text{ V}$ pour une jonction Si à 300°K avec $N_A = 10^{18} \text{ at/cm}^3$ et $N_D = 10^{15} \text{ at/cm}^3$.

II.2.2. La largeur de la ZCE

Le calcul de la largeur de la charge d'espace nécessite la connaissance des profils de concentration en impuretés. Ces profils ont des allures différentes suivant le procédé technologique utilisé. Dans les échantillons fournis pour ce travail, deux procédés technologiques sont utilisés : l'implantation ionique et la diffusion. Les profils types d'impuretés $C(x)$ sont représentés à la figure 3.

A partir du profil de concentration obtenu pour une jonction, nous en déduisons les diagrammes de concentration en impuretés résultante, $N_A - N_D$, qui peuvent être rapportés à deux diagrammes différents : ceux de la figure 4.

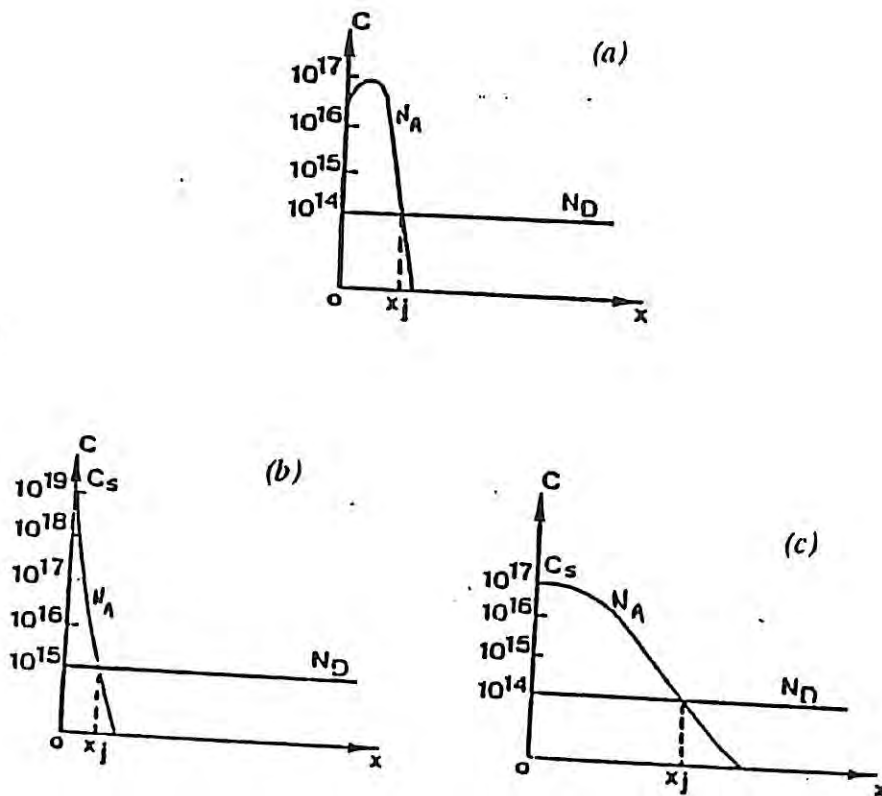


Figure 3 : Profils d'impuretés $N_A(x)$, $N_D(x)$, obtenus pour une jonction p-n réalisée par implantation ionique (a), par diffusion courte (b) ou longue (c).

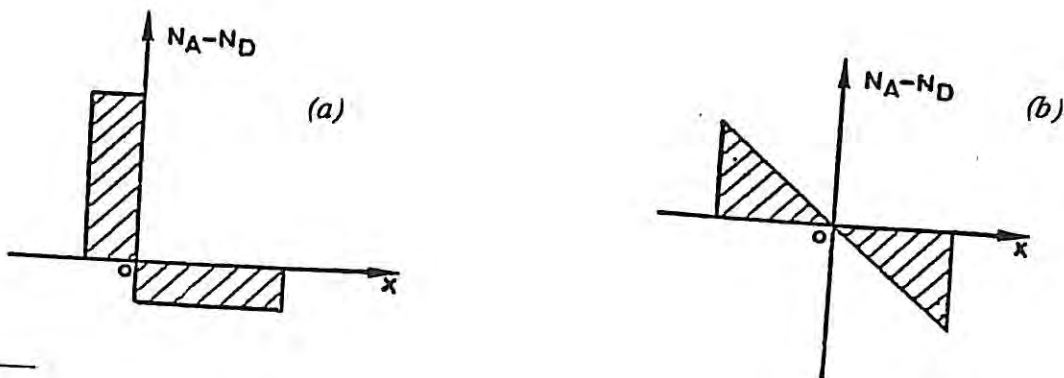


Figure 4 : Profils de concentration en impuretés résultante $C_B = N_A - N_D$, correspondant à l'approximation de (a) la jonction abrupte, (b) la jonction graduelle.

A partir de ces diagrammes, le calcul de ω , largeur de la ZCE, s'effectue selon deux approximations classiques : l'approximation de la jonction abrupte ou graduelle que nous utiliserons pour nos jonctions. Dans l'approximation de désertion (i.e. les concentrations en porteurs n et p dans la ZCE sont négligeables vis-à-vis des concentrations en impuretés sur la plus grande partie de la ZCE), une jonction est abrupte lorsque la concentration en impuretés est uniforme dans les régions p et n. Ainsi, à la limite de jonction métallurgique (pour $x = x_j$, figure 3), la pente $(\frac{dN_A}{dx})_{x=x_j}$ doit être très grande. Au contraire, si $(\frac{dN_A}{dx})_{x=x_j}$ est peu élevé, le profil obtenu ($N_A - N_D$) est celui de la figure 3.c qui peut être approché par le profil linéaire de la figure 4.b. C'est l'approximation de la jonction graduelle.

Dans le cas d'une jonction abrupte, la largeur de ZCE, ω , s'exprime en fonction du potentiel V_D , de N_A et de N_D :

$$\omega = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{sc}}{q} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D}\right) V_D} \quad (2)$$

avec : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$;
 $\epsilon_{sc} = 12$;
 $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
 V_D en volts et $N_A(N_D)$ en at/cm^3 .

A.N. Silicium à 300°K ;
 $N_A = 10^{18} \text{ at/cm}^3$; $N_D = 10^{15} \text{ at/cm}^3$;
 $\omega = 0,96 \text{ } \mu\text{m}$ et $x_p = 9,6 \text{ \AA}$; $x_n = 0,96 \text{ } \mu\text{m}$
sachant que :

$$\begin{cases} \omega = x_n + x_p \\ \frac{x_p}{x_n} = \frac{N_D}{N_A} \end{cases}$$

Dans le cas d'une jonction graduelle, les deux relations suivantes permettent de calculer ω puis V_D :

$$V_D = \frac{qa\omega^3}{12\epsilon_{sc}\epsilon_0} \quad (3)$$

$$V_D = \frac{kT}{q} \text{Ln} \frac{a^2\omega^2}{4n_i^2} \quad (4)$$

avec a gradient de concentration exprimé en cm^{-4} .

II.3. Influence de la polarisation (dans l'obscurité)

Nous avons vu que l'équilibre thermique d'une jonction p-n est caractérisé par l'apparition d'une charge d'espace au niveau de la jonction, laquelle est due à un champ électrique ξ et à une tension de diffusion interne V_D .

Cet équilibre peut être rompu en renforçant ou en diminuant l'action du champ électrique interne.

II.3.1. Polarisation directe

La barrière de potentiel V_D peut être diminuée en opposant à la tension de diffusion une tension extérieure V_F . Pour cela on polarise la région p positivement par rapport à la région n, ce qui revient à abaisser le diagramme d'énergie côté p et donc à réduire la barrière de potentiel, la largeur de ZCE et le champ électrique (figure 5).

Ce champ est alors incapable de s'opposer aux tendances à la diffusion des électrons de n vers p et des trous de p vers n. Il y a donc injection d'électrons de n vers p, recombinaison de ceux-ci avec les trous présents dans p, d'où circulation des trous de p vers n (figure 5.b). La densité de courant totale J parcourant la jonction est (figure 8) :

$$J = J_s * [\exp(\frac{qV}{kT}) - 1] \quad (5)$$

où : $q = 1,6.10^{-19}C$; $k = 1,38.10^{-23}J.K^{-1}$; T température de la jonction ($^{\circ}K$) ;
 V tension aux bornes de la jonction et J_s densité de courant de saturation :

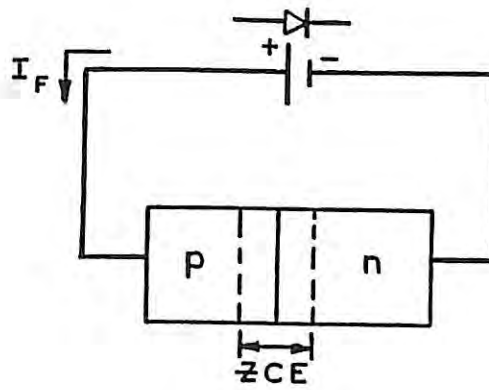
$$J_s = J_p \text{ due aux trous} + J_n \text{ due aux électrons}$$

II.3.2. Polarisation inverse

A partir d'une jonction à l'équilibre thermique, la barrière de potentiel peut être augmentée en ajoutant à la tension de diffusion une tension extérieure V_R , ceci en polarisant la région p négativement par rapport à la région n. On augmente ainsi l'amplitude du champ électrique au niveau de la jonction et l'épaisseur de la ZCE est augmentée en conséquence.

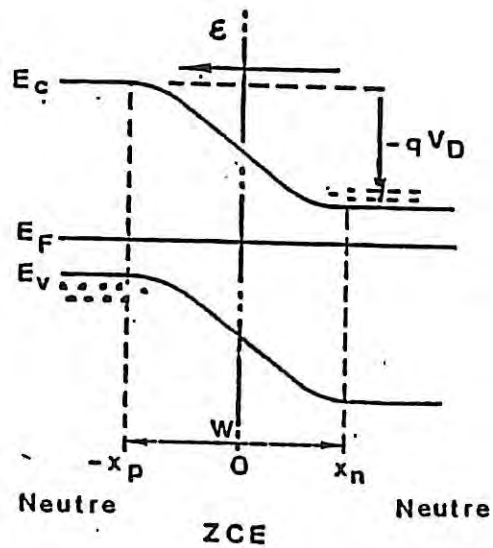
La résistance correspondante de la jonction est très élevée, les porteurs de charges ne peuvent pas traverser la jonction, et seulement un courant très faible, dit courant de fuite de la jonction, circule de la région n vers p. C'est un courant dû uniquement aux porteurs minoritaires (trous dans la région n et électrons dans la région p) (figure 6).

(a)



(b)

(1)



(2)

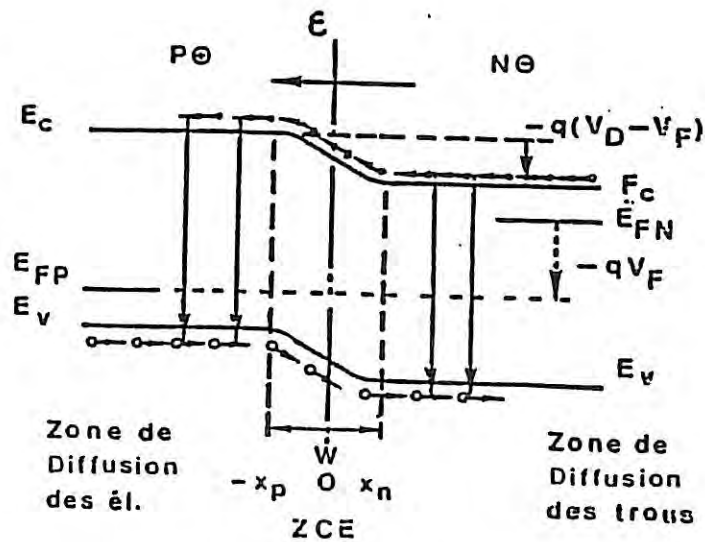
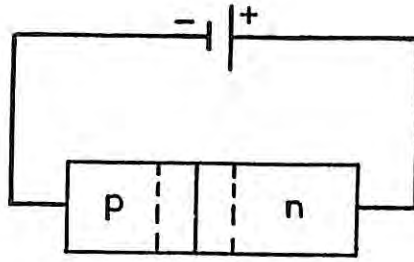
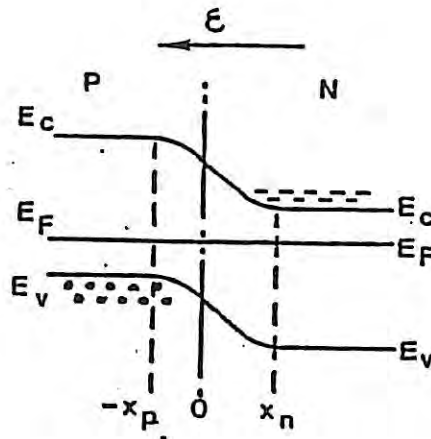


Figure 5 : Jonction p-n polarisée en direct. (a) Schéma du montage. (b) Diagramme énergétique : comparaison entre une jonction à l'équilibre (1) et polarisée en direct (2).

(1)



(2). (a)



(b)

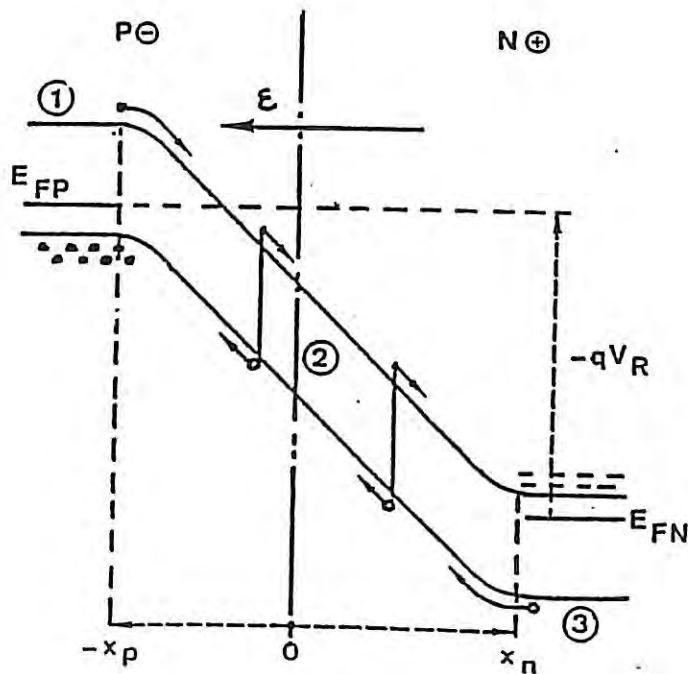


Figure 6 : Jonction polarisée en inverse. (a) Schéma du montage. (b) Comparaison des diagrammes énergétiques de la jonction p-n à l'équilibre (1) et en polarisation inverse (2).

II.4. Influence de l'éclairement

Par éclairement du semi-conducteur à une énergie $E = h\nu$ supérieure à la largeur de la bande interdite E_g ($h\nu > E_g$), des paires électrons-trous sont créées.

La relation $h\nu > E_g$ est équivalente à la relation $\lambda(\mu\text{m}) < \frac{1,24}{E_g(\text{eV})}$, avec λ la longueur d'onde des photons incidents. Ce qui signifie que les photons de longueur d'onde inférieure à $(1,24/E_g)$ possèdent une très forte probabilité d'être absorbés pour créer des paires électrons-trous. Le silicium est un matériau qui absorbe les ondes de longueurs d'onde inférieures à $1,1 \mu\text{m}$; il est par contre transparent aux infrarouges (figure 7).

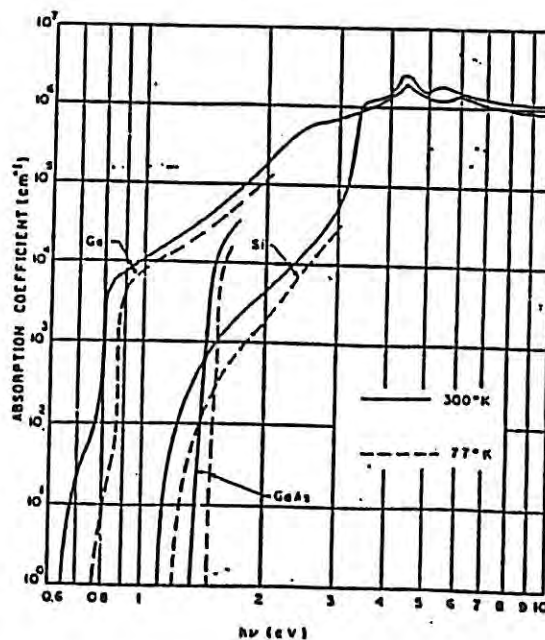


Figure 7 : Coefficient d'absorption $\alpha(\text{cm}^{-1})$ de la lumière en fonction de l'énergie du photon (en eV).

Loi de Beer-Lambert : $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$, avec I_0 intensité incidente, $I(x)$ intensité de la lumière à la profondeur x .

La profondeur de pénétration optique dans le silicium, $\alpha(\lambda)^{-1}$, vaut typiquement 50 à 200 μm dans la portion visible du spectre. Les caractéristiques courant-tension dans l'obscurité et sous lumière sont données à la figure 8. Sous lumière la caractéristique I-V d'une jonction p-n se trouve décalée vers le bas (ce n'est pas une translation) par rapport à la caractéristique dans l'obscurité. En effet, les paires électrons-trous (non recombinées) vont essentiellement augmenter le nombre de porteurs minoritaires et donc le courant inverse.

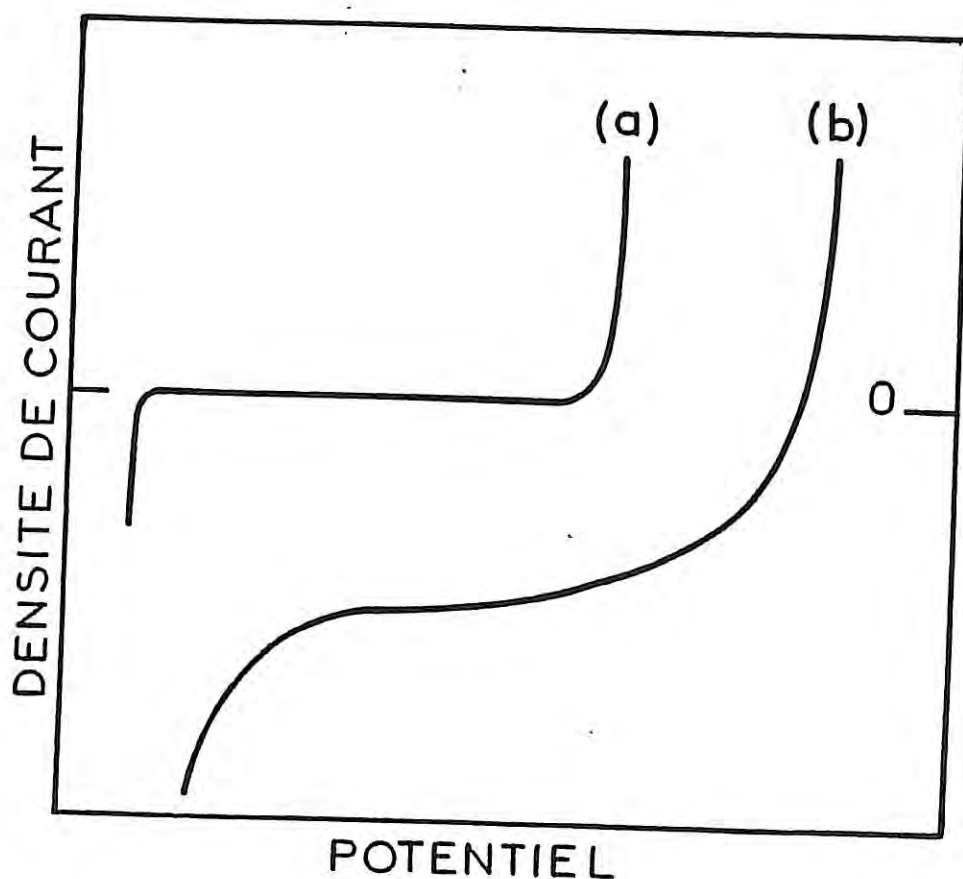


Figure 8 : Caractéristique I-V d'une jonction p-n (a) dans l'obscurité et (b) éclairée.

III. LE TRANSISTOR pnp (npn)

Le transistor se compose de deux jonctions avoisinantes dans le même monocristal. Les trois parties du transistor sont l'émetteur, la base et le collecteur (figure 9).

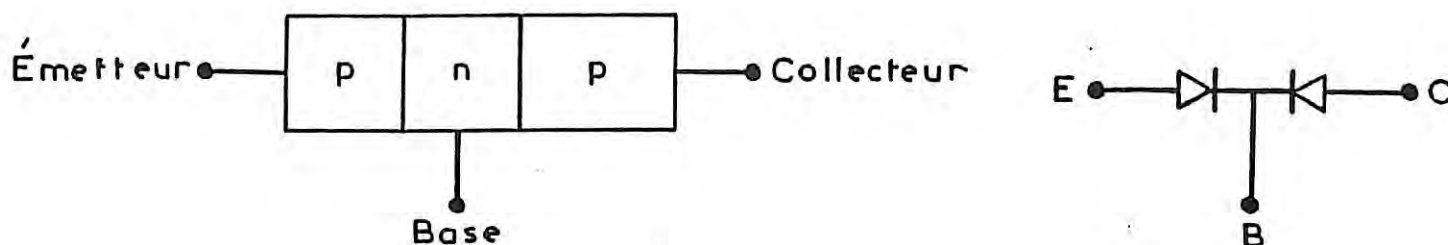


Figure 9 : Les transistors pnp et leur équivalent.

Le fonctionnement des transistors est basé sur la circulation des charges (h^+ ou e^- , trous ou électrons). L'émetteur émet des porteurs de charges majoritaires. La base est une électrode de commande; la jonction émetteur-base est polarisée en direct pour un fonctionnement normal (amplificateur). Dans le cas d'une jonction pnp (npn), les trous (électrons) de l'émetteur circulent vers la base. Une faible proportion de ces trous (électrons) se recombine avec les électrons (trous) de la base, ce qui correspond à un courant $I_B = I_E - I_C$ (figure 10).

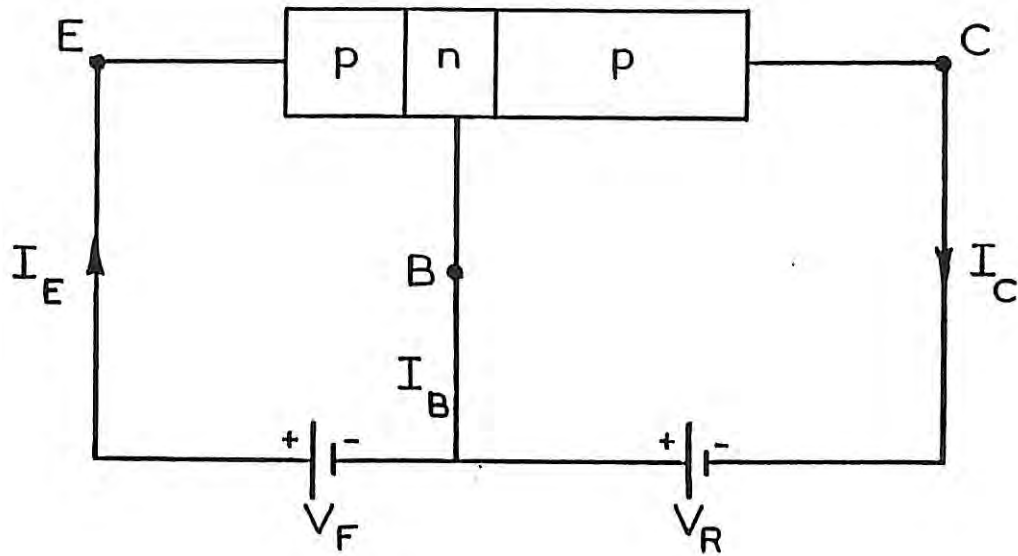


Figure 10 : Fonctionnement d'un transistor.

Le collecteur attire les porteurs de charges. Pour un fonctionnement normal, la jonction collecteur-base est polarisée en inverse. Afin d'éviter une recombinaison excessive des trous et des électrons dans la base, en général la surface de la jonction collecteur est plus grande que celle de l'émetteur. Pour un transistor pnp (npn) la majorité des trous (électrons) en provenance de l'émetteur diffusent à travers la base et sont absorbés par le collecteur.

Le diagramme énergétique d'un transistor pnp en fonctionnement est donné à la figure 11.

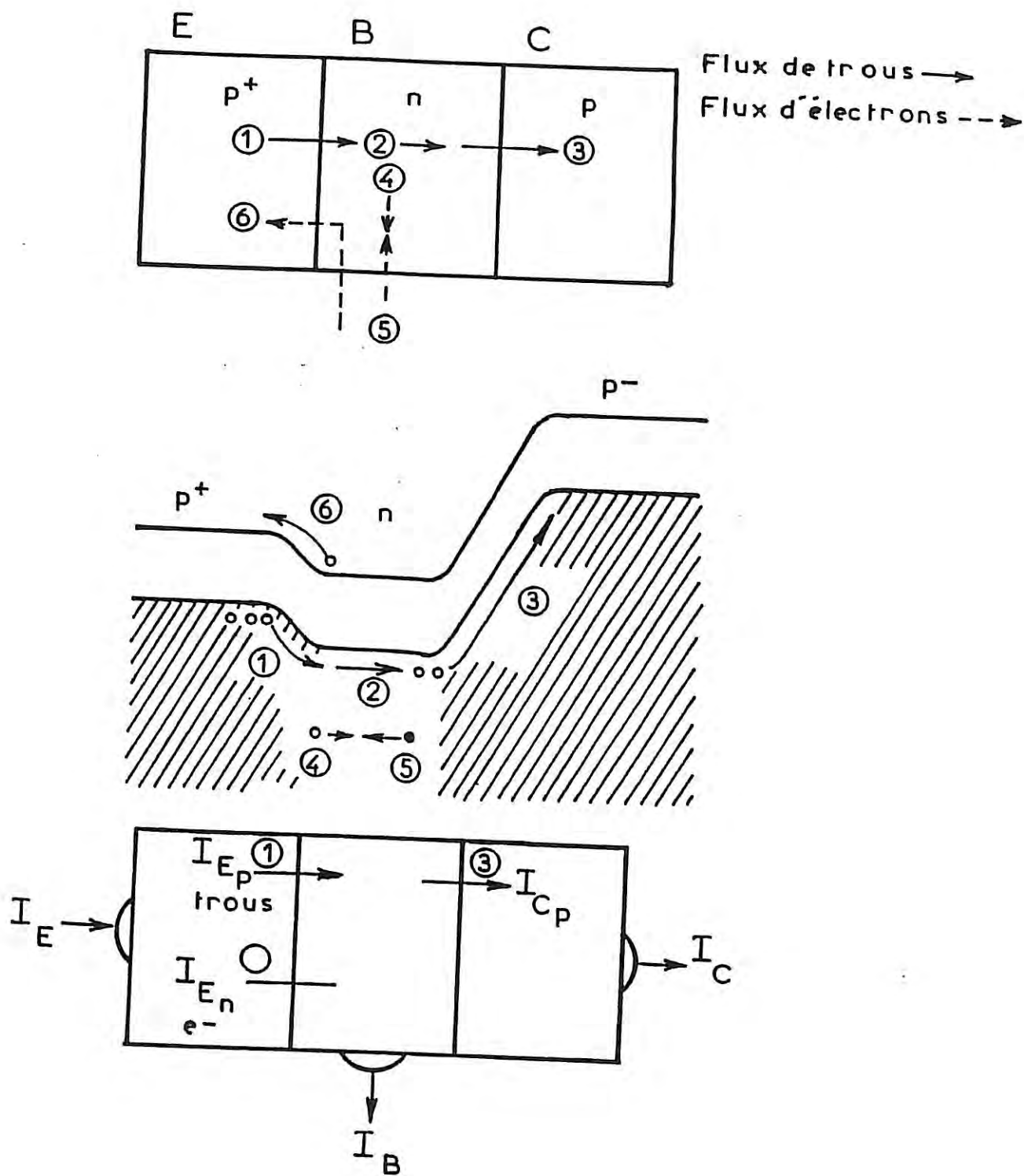


Figure 11 : Diagramme énergétique d'un transistor pnp en fonctionnement normal.

E : Emetteur ; B : Base ; C : Collecteur.

PARTIE II : LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE

I. L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE A L'EQUILIBRE

I.1. Distribution des charges

Lorsqu'on met en contact un semi-conducteur et un électrolyte le potentiel électrochimique des électrons des deux phases (le niveau de Fermi dans le semi-conducteur et le niveau rédox dans l'électrolyte) doit être égal à l'équilibre (figure 12). Il se crée spontanément entre le semi-conducteur et l'électrolyte une différence de potentiel électrostatique par accumulation de charges de part et d'autre de l'interface. La concentration en porteurs dans un semi-conducteur (10^{15} à 10^{18} cm^{-3}) étant très inférieure à celle dans un électrolyte (10^{21} cm^{-3}), les charges s'accumulent sur une distance beaucoup plus grande du côté semi-conducteur que du côté électrolyte. Cette accumulation de charges dans le semi-conducteur donne lieu à une ZCE et provoque la courbure des bords de bande de conduction et de valence à l'interface. Dans l'électrolyte, l'accumulation de charges se fait par accumulation d'ions au voisinage de la surface.

La structure électrostatique de l'électrolyte est en général décrite par le "modèle de la double couche" [67]. Quand il n'y a pas d'adsorption spécifique d'ions à la surface du semi-conducteur, les ions qui s'accumulent au voisinage de l'interface sont solvatés. Cela fixe une distance minimale d'approche entre les ions et la surface, égale à au moins une monocouche de molécules de solvant. Cette couche est la couche interne de Helmholtz ; les ions s'accumulent quant à eux sur une couche dite couche externe de Helmholtz. Entre la couche de Helmholtz et la masse de l'électrolyte, il existe une zone dite zone de Gouy-Chapman dont la contribution est négligeable pour les concentrations en espèces dissoutes supérieures à 0,1 M [66].

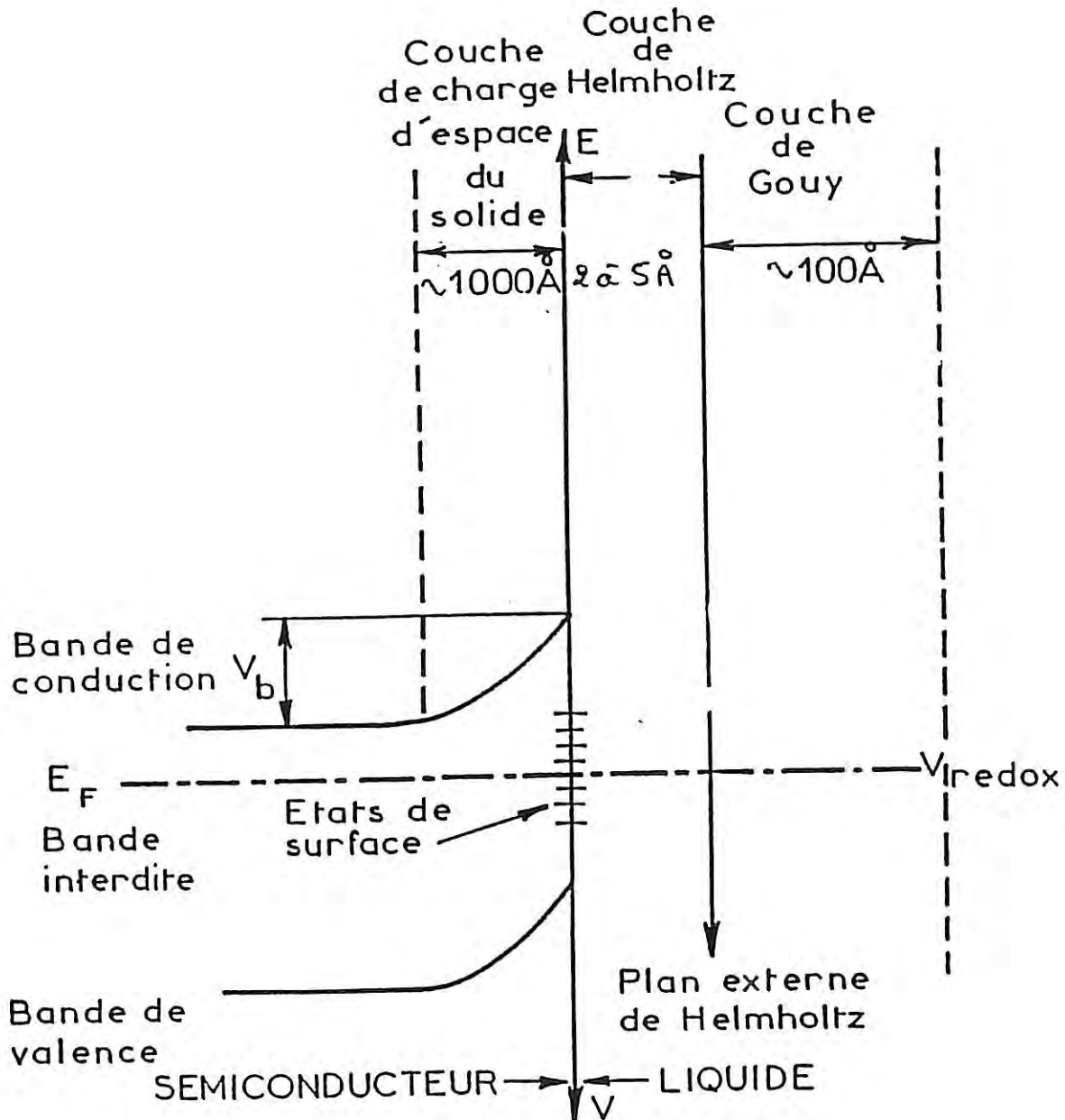


Figure 12 : Schéma énergétique de la jonction semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre.

L'électrolyte, qui est supposé contenir un couple oxydo-réducteur, est traité selon la théorie des niveaux fluctuants [66], illustrée à la figure 13. A chaque espèce, Red (réducteur) et Ox (oxydant), est associée une densité d'états d'énergie, centrée respectivement sur E_{red} et E_{ox} . Ces densités d'états, représentées par des fonctions gaussiennes, proviennent des fluctuations thermiques de l'énergie des espèces électroactives autour de sa valeur moyenne. L'écart entre les niveaux E^0_{red} et E^0_{ox} vaut 2λ (avec $E^0_{red} - E^0_{redox} = E^0_{redox} - E^0_{ox} = \lambda$).

λ est l'énergie de réorganisation de la couche de solvation des ions en solution. On a admis ici pour simplifier que l'énergie de réorganisation était la même pour les deux espèces du couple oxydo-réducteur. Typiquement, λ prend des valeurs comprises entre 0,3 et 1,6 eV [69].

1.2. Capacité interfaciale

D'un point de vue physique, l'interface semi-conducteur/électrolyte peut être considérée comme un condensateur plan séparé par une couche diélectrique, la couche de Helmholtz. Les deux plans du condensateur sont constitués d'une part de la charge d'espace du semi-conducteur et d'autre part de la couche de Gouy de l'électrolyte.

Néanmoins, le circuit électrique équivalent de l'interface (figure 14) est généralement représenté par la mise en série de trois capacités : la capacité de la couche de charge d'espace C_{sc} , la capacité de Helmholtz C_H et la capacité de Gouy C_G , cette dernière étant négligée pour des concentrations supérieures à 0,1 M en espèces dissoutes.

La capacité totale C_t peut s'écrire en Farad/cm², telle que :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \quad (6)$$

avec : $C_H = \frac{\delta Q_H}{\delta V^0_H}$; Q_H charge de la couche de Helmholtz.

$C_{sc} = \frac{\delta Q_{sc}}{\delta V_{sc}}$; Q_{sc} charge de la ZCE

où V_{sc} et V^0_H sont les chutes de potentiels respectivement aux bornes de la ZCE et de la couche d'HELMHOLTZ.

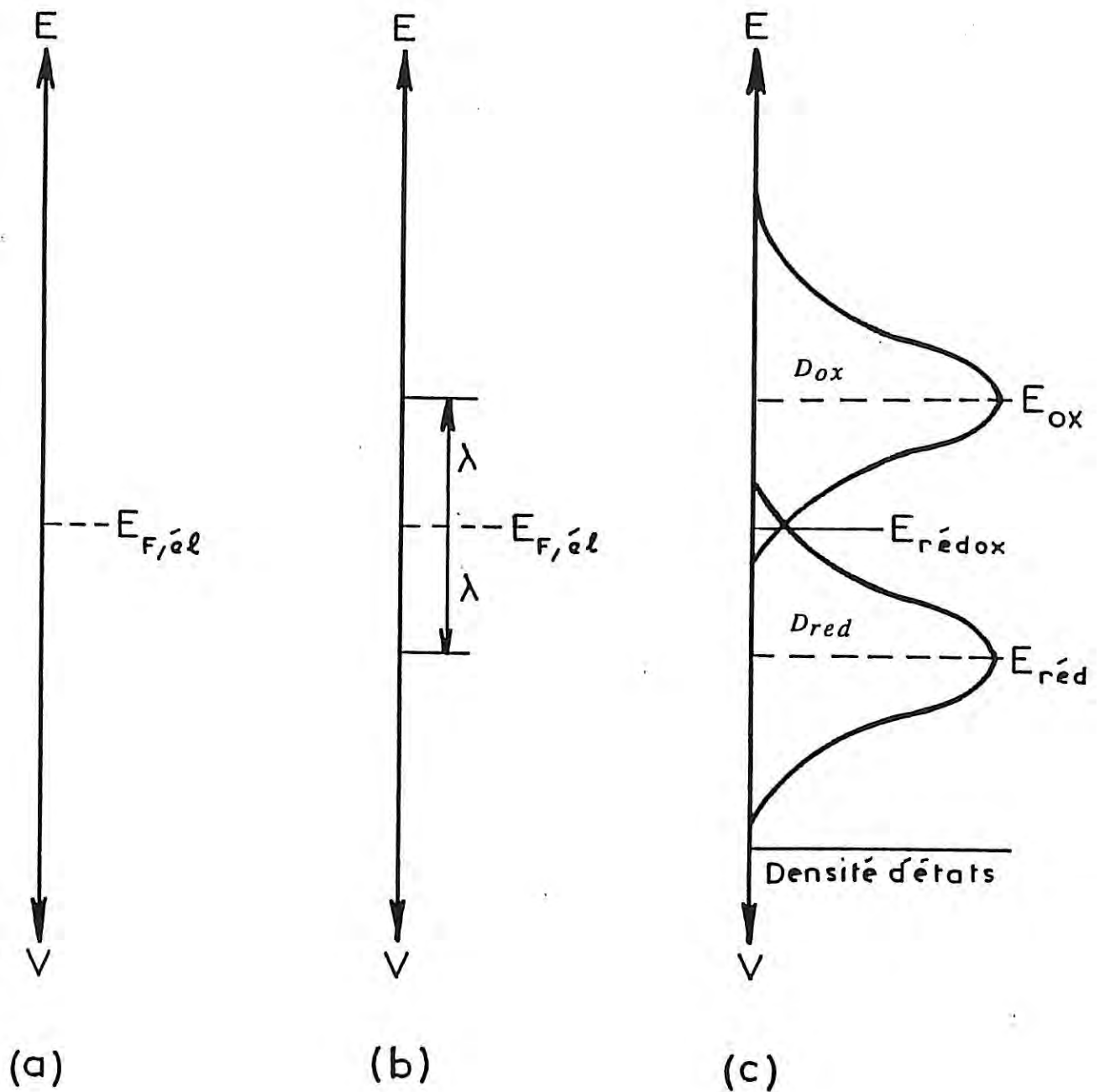


Figure 13 : Diagramme des énergies électroniques d'un système rédox.

(a) Un couple rédox en solution est caractérisé par son niveau de Fermi $E_{F,él}$ (ou son niveau rédox) :

$$E_{rédox} = E_{F,él} = - e.V_{rédox}.$$

(b) E_{red} et E_{ox} sont les niveaux d'énergie de Ox et Red. Ces énergies ne sont pas égales si l'on tient compte de la solvation des espèces.

(c) D_{ox} et D_{red} sont les fonctions de distribution d'énergie du couple rédox lorsque les fluctuations thermiques sont prises en compte.

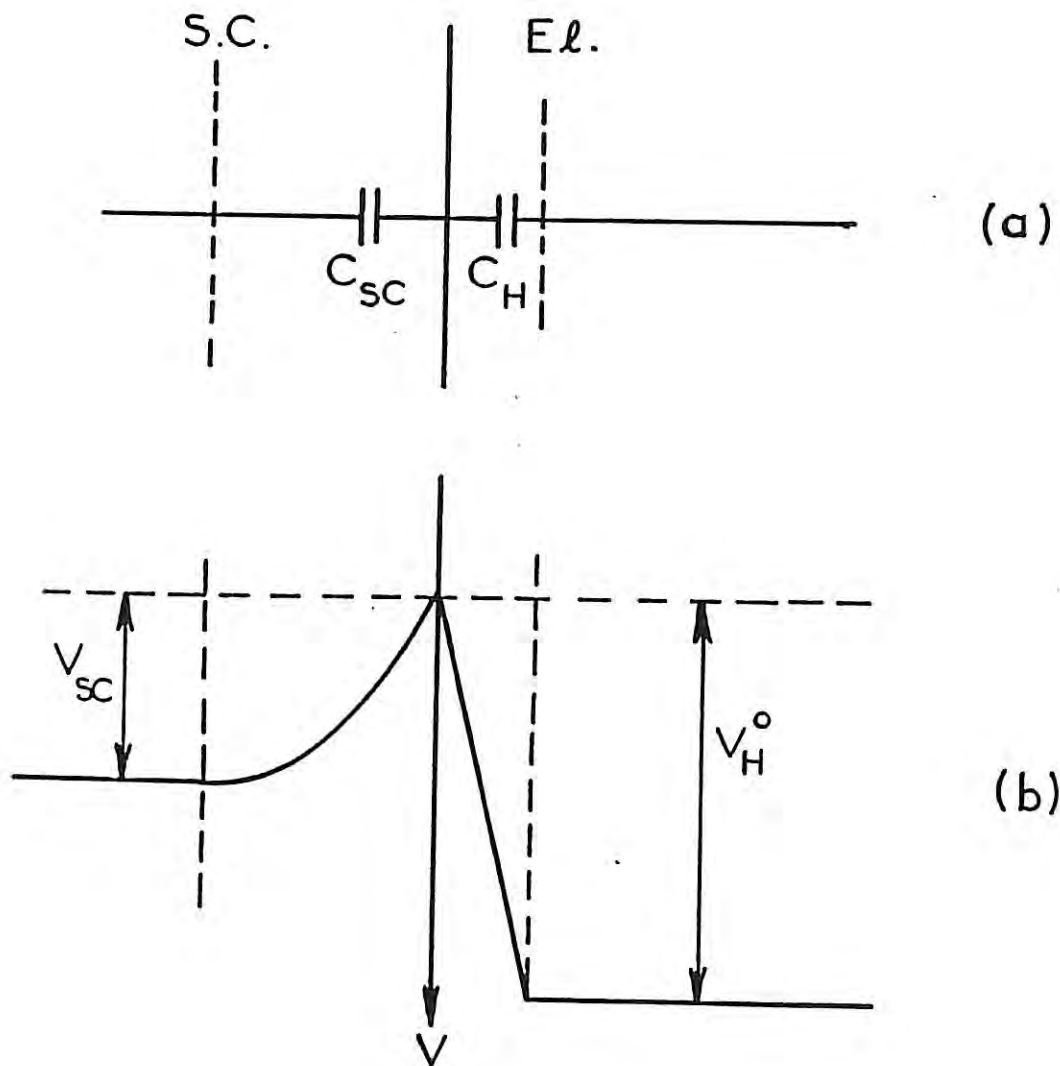


Figure 14 : Représentation schématique d'une interface semi-conducteur/électrolyte.

(a) Circuit électrique équivalent avec C_{SC} capacité de la charge d'espace du semi-conducteur et C_H capacité de Helmholtz de l'électrolyte.

(b) Distribution de potentiel à l'interface avec V_{SC} potentiel de la ZCE du solide et V_H^o potentiel de la couche de Helmholtz du liquide.

I.3. Existence d'une charge de surface

Lorsqu'on met en contact un semi-conducteur avec un liquide, des charges piégées à l'interface peuvent apparaître. Ces charges sont une conséquence de l'hétérogénéité introduite par la surface (interruption de la périodicité du cristal, passage d'un solide à un liquide). Il existe des charges "plutôt piégées" du côté semi-conducteur, on parle alors d'états de surface, et des charges "plutôt piégées" du côté électrolyte, il s'agit de l'adsorption spécifique.

L'adsorption spécifique résulte de l'interaction forte des liaisons non satisfaites des atomes de surface avec des espèces de l'électrolyte. La charge ainsi créée est de nature ionique et ne dépend pas du niveau de Fermi du semi-conducteur; elle ne dépend que de l'interaction chimique entre la surface et l'espèce adsorbée.

Les états de surface, quant à eux, résultent de la réorganisation des liaisons non satisfaites des atomes de surface avec les orbitales des molécules de solvant et donnent des bandes d'énergie (localisées sur la surface) situées dans la bande interdite du solide. Ils peuvent être donneurs ou accepteurs d'électrons. Si la surface n'est pas homogène (présence de défauts, de dépôt non homogène d'une espèce étrangère), ces états de surface peuvent prendre la forme de bandes d'énergie plus larges. Ces états, de nature électronique, se chargent et se déchargent suivant la position du niveau de Fermi du semi-conducteur.

La position des bords de bandes du semi-conducteur dépend de l'affinité électronique du matériau mais aussi de la présence éventuelle de ces charges ou d'une transformation chimique de la surface.

II. INFLUENCE DE LA POLARISATION

Nous supposons tout d'abord que toute variation du potentiel imposé au semi-conducteur n'intervient que du côté semi-conducteur dans la couche de charge d'espace. Cette hypothèse représente l'approximation de l'ancrage des bords de bandes en surface.

II.1. Diagramme énergétique

L'application d'une différence de potentiel entre le matériau et l'électrolyte fait varier la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface (V_{sc}) (figure 15).

Lorsqu'on applique une tension positive (figure 15.c) à un semi-conducteur de type n par rapport à un électrolyte, on accroît la barrière de potentiel. Le semi-conducteur est dit en régime de déplétion (ou d'appauvrissement). La variation de la hauteur de barrière se traduit principalement par une modification de la largeur de la ZCE dans le semi-conducteur.

Si on applique un potentiel négatif entre le semi-conducteur de type n et l'électrolyte, la barrière de potentiel est diminuée. Pour une certaine valeur du potentiel, appelé potentiel de bandes plates (V_{bp}), la hauteur de barrière est annulée (figure 15.d). Cette situation correspond à un état de charge nulle dans l'électrolyte et dans le semi-conducteur au voisinage de l'interface semi-conducteur/électrolyte. Pour des potentiels plus négatifs que V_{bp} , le semi-conducteur passe en régime d'accumulation (dans le cas où l'interface est bloquante) (figure 15.e) où la surface de celui-ci est enrichie en électrons.

Pour un matériau de type p, la situation de déplétion est obtenue à des potentiels plus négatifs que V_{bp} et la situation d'accumulation est atteinte à des potentiels plus positifs que V_{bp} .

II.2. Relation de Mott-Schottky

Dans l'approximation de l'ancrage des bords de bande en surface et en situation de déplétion ($V_{sc} > \frac{3kT}{q}$), la capacité de la ZCE, C_{sc} , est reliée à la chute de potentiel V_{sc} par la relation de Mott-Schottky [66] :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N} \left(V_{sc} - \frac{kT}{q} \right) \quad (7)$$

avec N concentration en dopants du matériau.

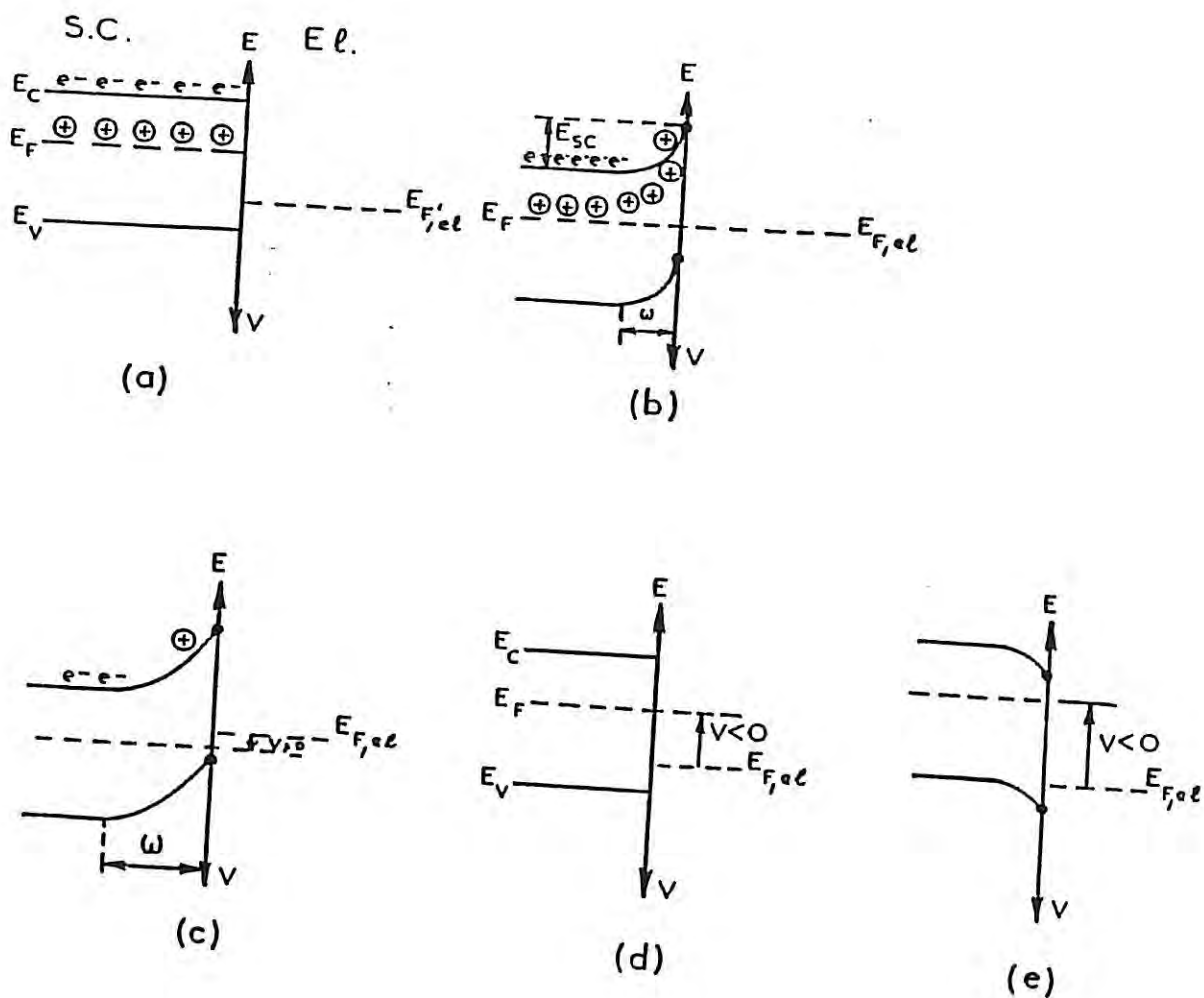


Figure 15 : Comportement d'une jonction semi-conducteur de type n/électrolyte en fonction du potentiel appliqué.

- (a) Avant le contact.
- (b) A l'équilibre.
- (c) Régime de déplétion (régime d'accumulation pour p-SC).
- (d) Interface au potentiel de bandes plates.
- (e) Régime d'accumulation (régime de désertion pour p-SC).

L'épaisseur de la ZCE, ω , est définie par l'épaisseur du condensateur plan de capacité C_{sc} , telle que : $C_{sc} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\omega}$. D'où l'expression de ω :

$$\omega = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon}{qN} \left(V_{sc} - \frac{kT}{q} \right)} \quad (8)$$

La capacité C_{sc} est également reliée au potentiel appliqué par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N q} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{q} \right) \quad (9)$$

Cette expression montre que la courbe $C^{-2}(V)$ permet d'accéder à la valeur de N et à V_{bp} par extrapolation en $C^{-2}(V) = 0$. Le potentiel de bandes plates, V_{bp} , est une mesure de la position du niveau de Fermi du semi-conducteur et ainsi permet de déterminer la position des bords de bandes à la surface.

Dans le cas réel où la charge de surface (décrite au paragraphe II.4.2.3) est non négligeable par rapport aux charges Q_{sc} et Q_H , la position énergétique des bandes en surface est entièrement contrôlée par la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz. :

$$V_H = \frac{Q_H + Q_S}{C_H} \quad (10)$$

En général Q_H est négligeable devant Q_S , d'où :

$$V_H \approx \frac{Q_S}{C_H} \quad (11)$$

Le potentiel de bandes plates devient :

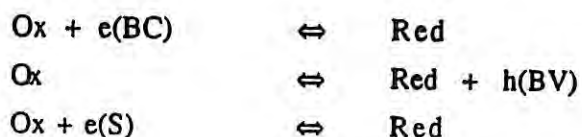
$$V_{bp} = V_{bp}^0 + \frac{Q_S}{C_H}$$

avec V_{bp}^0 potentiel de bandes plates lorsque la charge de surface Q_S est nulle (cas idéal).

Ainsi, tout phénomène susceptible de modifier la charge de surface Q_S telle qu'une adsorption d'ions, un piégeage de charge en surface, entraîne une modification de la position énergétique des bandes (glissement des bords de bande en surface) et donc du diagramme de Mott-Schottky qui est soit simplement translaté ou déformé par rapport au diagramme d'une jonction idéale. Dans le cas du piégeage des électrons dans des états en surface, la courbe $C^{-2}(V)$ est déformée (figure 16). Lorsque le remplissage des états de surface est contrôlé par le niveau rédox, la dépendance de Q_S avec le potentiel appliqué ne donne pas directement la position de E_F du matériau. Dans ce cas le niveau de Fermi est ancré sur les états de surface (figure 17).

II.3. Transfert de charges dans l'obscurité

Nous supposons dans ce paragraphe que l'électrolyte contient un couple d'oxydo-réduction. Le transfert de charges entre une électrode semi-conductrice et un électrolyte, contrairement à celui entre un métal et un électrolyte, ne se fait pas, dans des conditions d'équilibre ou pour de faibles surtensions, à un niveau d'énergie proche du niveau de Fermi. D'après le modèle de Gerischer [67], le transfert ne peut se faire qu'à des niveaux d'énergie égale : un niveau occupé, l'autre vacant. Le transfert peut donc se produire à des niveaux proches de ceux de la bande de conduction ou de la bande de valence. Un modèle plus complet suppose qu'il existe également des transferts de charges entre des états de surface (répartis sur toute la "bande interdite") et le couple rédox. Nous pouvons donc envisager les réactions suivantes :



où $e(\text{BC})$, $e(\text{S})$ et $h(\text{BV})$ désignent respectivement un électron de la bande de conduction, un électron de l'état de surface S (on suppose pour simplifier qu'il n'en existe qu'un) et un trou de la bande de valence.

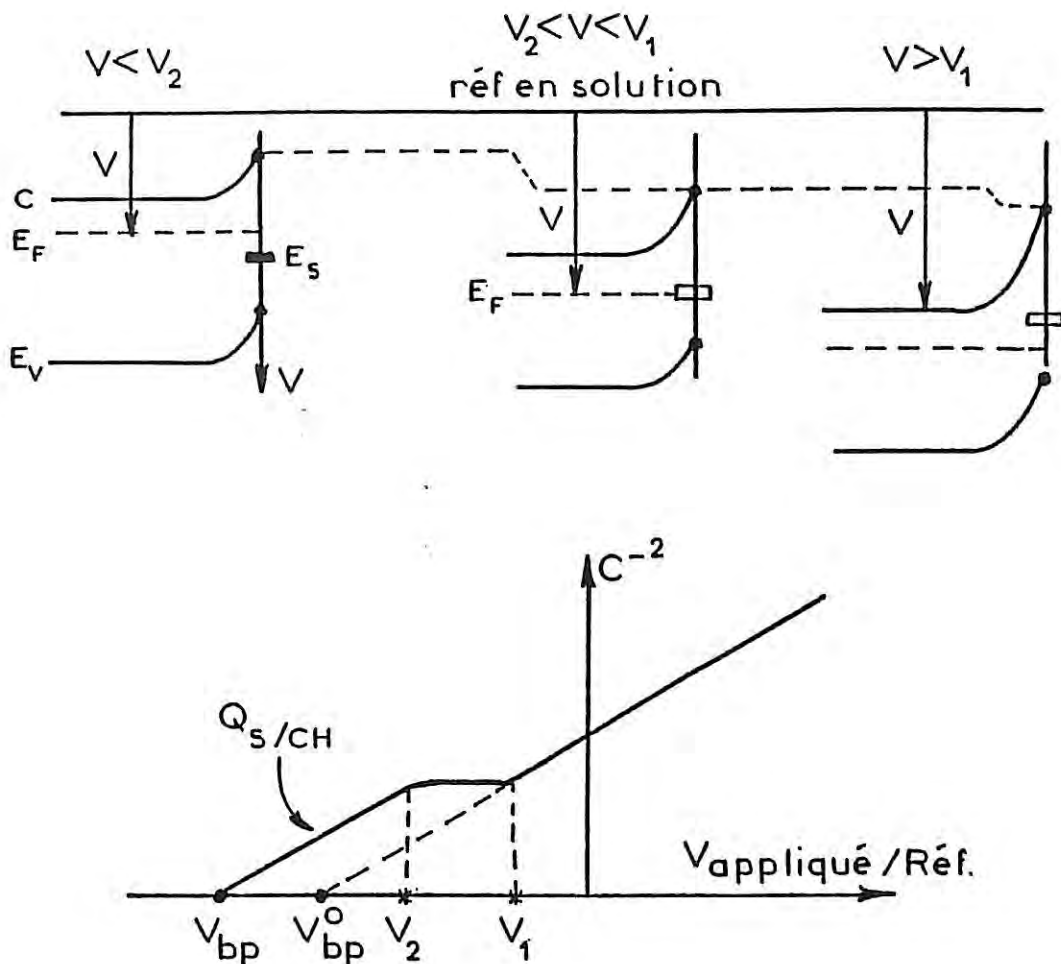


Figure 16 : Correspondance entre le diagramme énergétique et la courbe $C^{-2}(V)$ d'une interface semi-conducteur de type n/électrolyte dans le cas de l'existence d'un état de surface E_S localisé.

Tant que le potentiel est tel que E_S est au-dessus de E_F , le niveau de E_S est vide et la courbe $C^{-2}(V)$ est linéaire ($V > V_1$). De même, si E_S est au-dessous de E_F , E_S est plein et la courbe $C^{-2}(V)$ reste linéaire ($V < V_2$). Entre V_1 et V_2 , seul l'état E_S voit sa charge varier ; la charge du semi-conducteur n'est pas affectée par le potentiel : on observe alors un glissement des bandes (V_{sc} ne varie pas) et la courbe $C^{-2}(V)$ prend une valeur constante (pour $V_2 < V < V_1$).

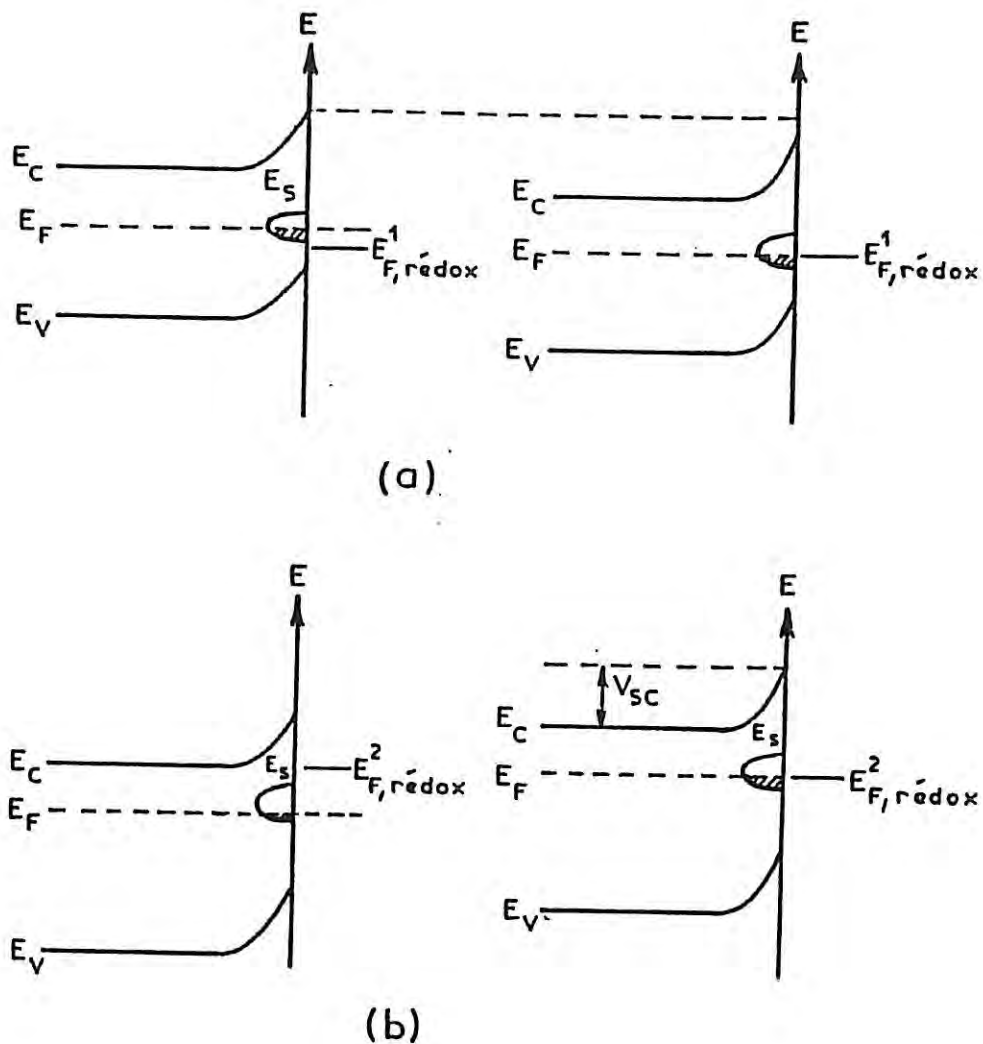


Figure 17 : Glissement des bords de bandes du semi-conducteur de type n dans l'obscurité sous l'influence du potentiel rédox en présence d'états de surface.
 (a) Le niveau rédox est sous E_S . Pour atteindre l'équilibre les bandes glissent vers le bas (en énergie) et V_{sc} reste constant.
 (b) Le niveau rédox se trouve au-dessus du niveau de Fermi du matériau. Les bandes glissent vers le haut, telles que V_{sc} reste constant, pour atteindre l'équilibre.

La densité de courant cathodique J^- est la somme des trois contributions : J^-_{BC} au niveau de la bande de conduction, J^-_{BV} au niveau de la bande de valence et J^-_S au niveau de l'état de surface :

$$J^- = J^-_{BC} + J^-_{BV} + J^-_S$$

$$J^-_{BC} = e k^-_{BC} [Ox] n_s D_{Ox}(E_{BC}) \quad (11)$$

$$J^-_{BV} = e k^-_{BV} [Ox] N_{BV} D_{Ox}(E_{BV}) \quad (12)$$

$$J^-_S = e k^-_S N_f [Ox] D_{Ox}(E_S) \quad (13)$$

où $[Ox]$ est la concentration en espèces oxydantes, n_s la concentration électronique en surface du semi-conducteur, $D_{Ox}(E)$ la densité d'états de l'espèce oxydante à l'énergie E , N_{BV} la densité effective d'états au sommet de la bande de valence, N la densité d'états de surface et f leur taux de remplissage ($0 < f < 1$).

Les paramètres k^-_{BC} , k^-_{BV} et k^-_S , sont des variables lorsque la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz varie et sont des constantes lorsque les bords de bande sont fixés en surface (la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz reste constante).

La densité de courant anodique J^+ s'exprime par :

$$J^+ = J^+_{BC} + J^+_{BV} + J^+_S$$

avec :

$$J^+_{BC} = e k^+_{BC} [Red] N_{BC} D_{Red}(E_{BC}) \quad (14)$$

$$J^+_{BV} = e k^+_{BV} [Red] p_s D_{Red}(E_{BV}) \quad (15)$$

$$J^+_S = e k^+_S [Red] N(1-f) D_{Red}(E_S) \quad (16)$$

où [Red] est la concentration en espèces réductrices, p_s la concentration de trous à la surface du semi-conducteur, $D_{Red}(E)$ la densité d'états de l'espèce réductrice à l'énergie E , N_{BC} la densité effective d'états au bas de la bande de conduction et k^+_{BC} , k^+_{BV} , k^+_S sont des constantes dans l'hypothèse de l'ancrage des bords de bande.

Si la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz est considérée constante, les densités d'états D_{Ox} et D_{Red} sont indépendantes du potentiel appliqué. Le courant dépend alors uniquement de la concentration en électrons n_s et en trous p_s à la surface du semi-conducteur avec :

$$n_s = n_0 \exp\left(-\frac{eV_{sc}}{kT}\right) \quad (17)$$

$$p_s = p_0 \exp\left(\frac{eV_{sc}}{kT}\right) \quad (18)$$

n_0 (p_0) concentrations en électrons (en trous) dans le volume du semi-conducteur, V_{sc} courbure des bande du solide.

Pour un semi-conducteur de type n (p), le transfert d'électrons (trous) du solide vers l'électrolyte dépend seulement de la concentration en électrons (trous) à la surface et l'injection d'électrons (trous) depuis le couple rédox vers le solide ne dépend que de la position énergétique de la bande de conduction (valence) par rapport aux niveaux d'énergie du couple d'oxydo-réduction. Autrement dit, seul le processus cathodique (anodique) est influencé par le potentiel appliqué dans la bande de conduction (valence).

Dans le cas contraire où la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz n'est pas négligeable devant la chute de potentiel dans le semi-conducteur, les transferts de charges deviennent très complexes [67].

Un exemple de transfert de charges via la bande de valence d'un semi-conducteur de type p en contact avec un couple d'oxydo-réduction dont le potentiel est situé dans "la bande interdite" près de la bande de valence est donné sur la figure 18. Le transfert de charges implique, dans ce cas, l'échange de trous entre le semi-conducteur et l'électrolyte.

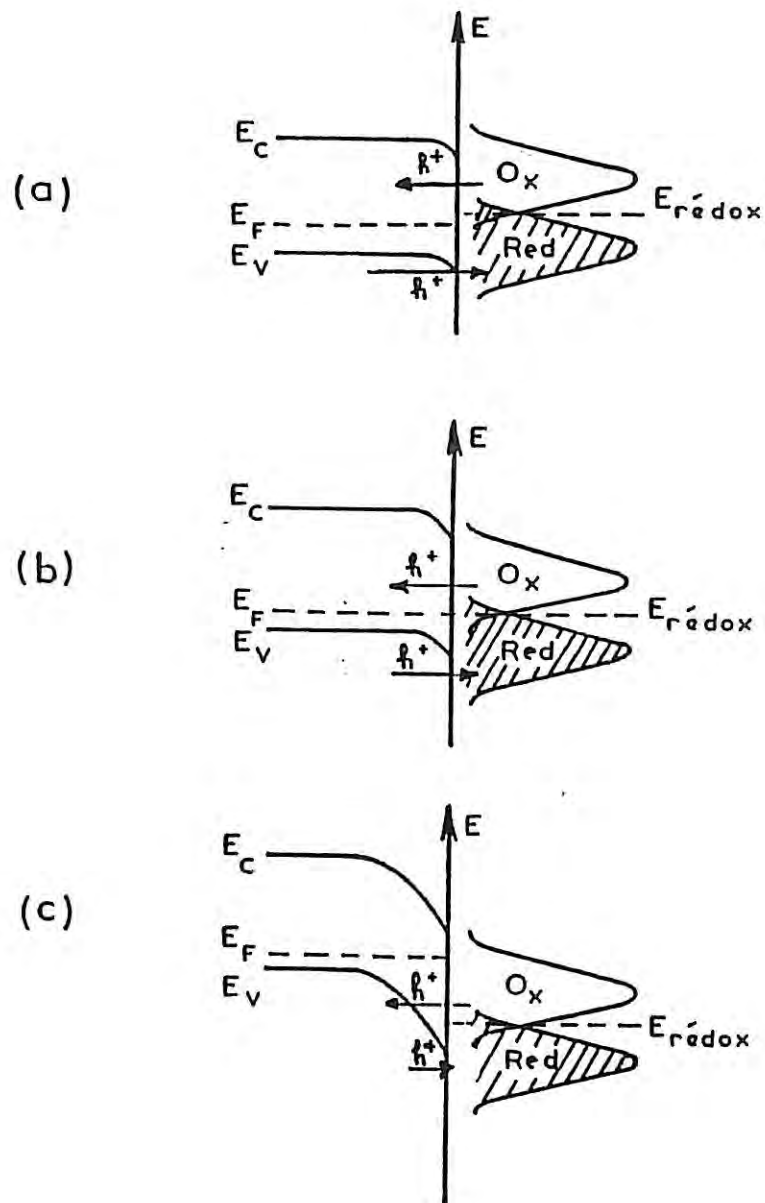


Figure 18 : Transfert de charges au niveau de la bande de valence d'un semi-conducteur de type p, (a) sous polarisation anodique, (b) à l'équilibre, et (c) sous polarisation cathodique.

Pour simplifier, on a supposé l'ancrage des bords de bandes à l'interface.

h^+
← représente un transfert de trous de l'espèce réductrice en solution vers le solide ; c'est un courant cathodique.

h^+
→ représente un transfert de trous de la bande de valence du solide vers l'espèce oxydante en solution ; c'est un courant anodique.

La figure 19 donne la situation énergétique d'un semi-conducteur (de type n ou p) à l'équilibre avec un couple d'oxydo-réduction dont le potentiel est situé dans "la bande interdite". Trois cas sont envisagés : 1) le potentiel d'oxydo-réduction est "loin" des bords de bande du semi-conducteur : la densité de courant d'échange est très faible, 2) le potentiel du couple d'oxydo-réduction est proche du bord de la bande de valence ou 3) de conduction : la densité de courant d'échange est importante.

Dans l'hypothèse de l'ancrage des bords de bande, les relations (14), (15), (17) et (18) s'expriment simplement par :

$$\begin{cases} J^+_{BC} = J^0_{BC} \text{ et } J^+_{BV} = J^0_{BV} \exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) \\ J^-_{BC} = J^0_{BC} \exp\left(-\frac{e\eta}{kT}\right) \text{ et } J^-_{BV} = J^0_{BV} \end{cases} \quad (19)$$

d'où :

$$\begin{cases} J_{BC} = J^0_{BC} \left(1 - \exp\left(-\frac{e\eta}{kT}\right)\right) \\ J_{BV} = J^0_{BV} \left(\exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) - 1\right) \end{cases} \quad (20)$$

avec η la polarisation, $J^0_{BV,BC}$ densité de courant d'échange à l'équilibre (pour $\eta = 0$) dans la bande de valence (de conduction).

Dans un cas général où l'hypothèse de l'ancrage des bords de bande n'est pas vérifiée, les caractéristiques courant-tension peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} J &= J_0 \left(\exp\frac{e\eta}{nkT} - 1\right) \text{ pour un semi-conducteur de type n,} \\ J &= J_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{e\eta}{nkT}\right)\right) \text{ pour un semi-conducteur de type p,} \end{aligned} \quad (21)$$

où n est le facteur d'idéalité.

La figure 20 montre les caractéristiques courant-tension d'une jonction semi-conducteur/électrolyte dans différents cas.

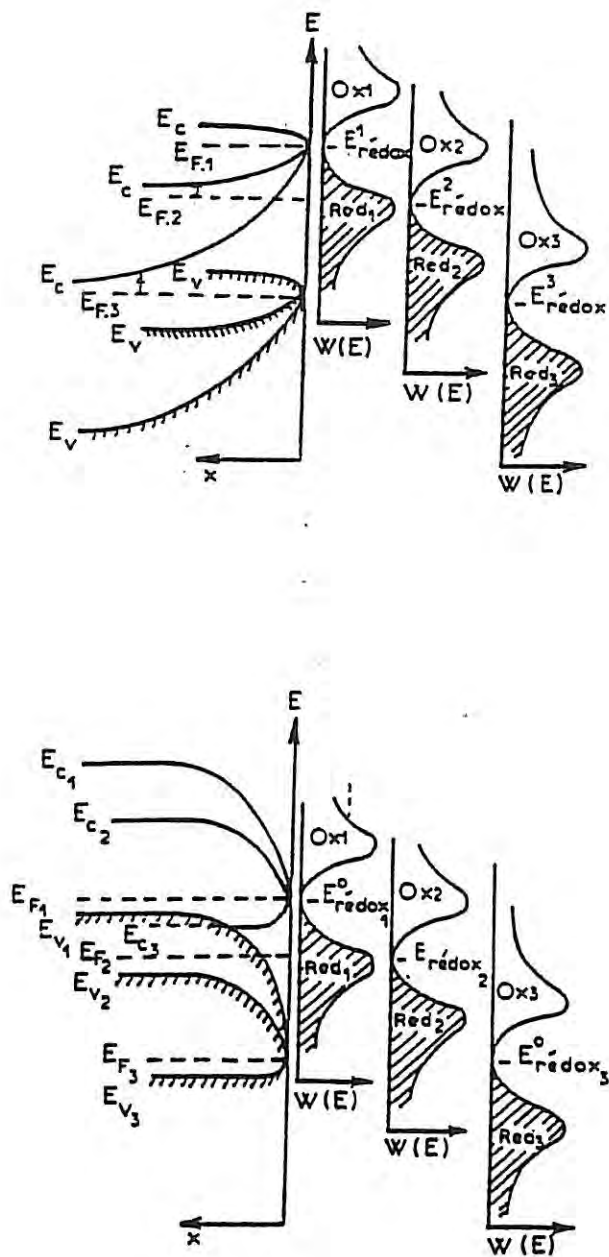


Figure 19 : Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre.

(a) Semi-conducteur de type n [70].

(b) Semi-conducteur de type p.

Trois couples d'oxydo-réduction de potentiel différent sont envisagés.

On a supposé pour simplifier que les bords de bandes du semi-conducteur sont fixés en surface.

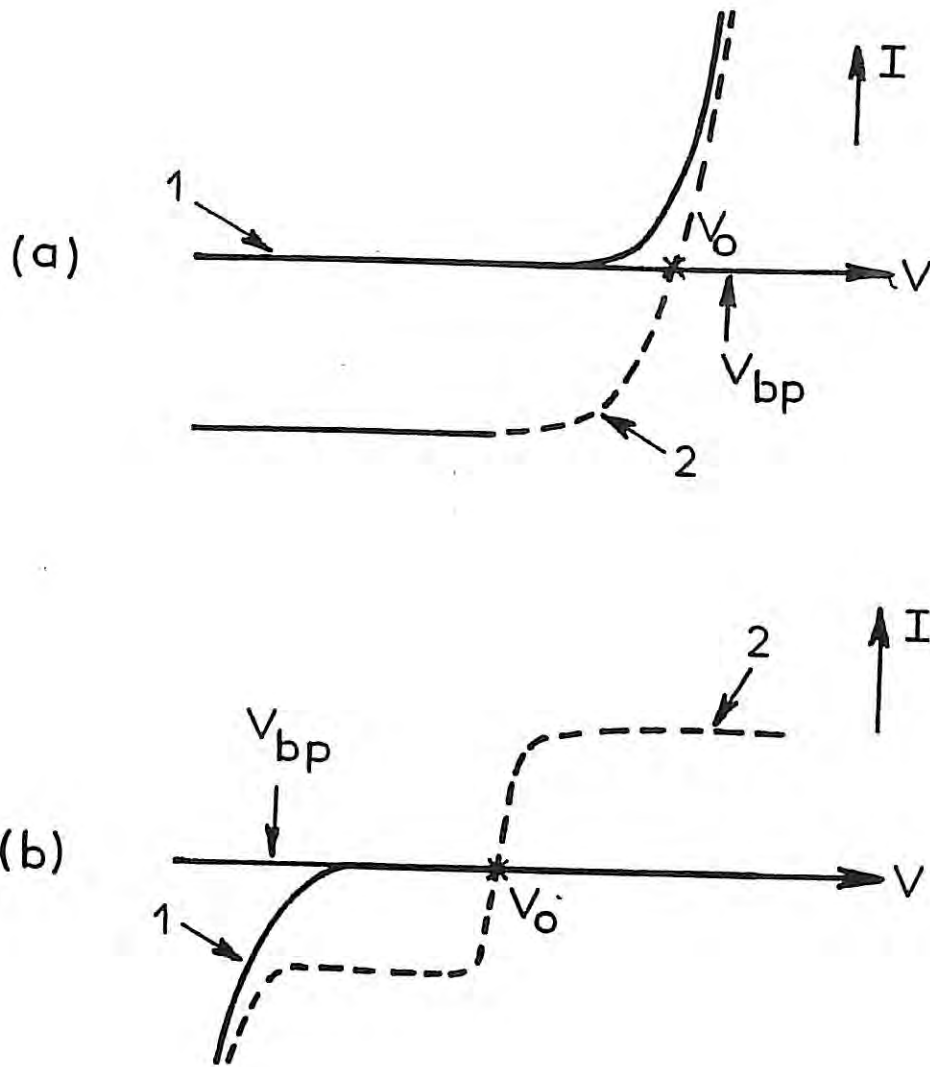


Figure 20 : Caractéristiques courant-tension (I-V) d'une jonction électrolyte/semi-conducteur de type p (a), de type n (b). La courbe 1 correspond à une jonction où l'électrolyte est indifférent ou peu oxydant. La courbe 2 est obtenue dans le cas où l'électrolyte est très oxydant. V_0 est le potentiel qui prend l'électrode immergée dans l'électrolyte (circuit ouvert).

Dans tous les cas, la consommation de porteurs minoritaires se traduit par un courant limite appelé courant de saturation. D'après les relations 17 et 18 (14 et 15), J^+_{BC} (J^-_{BV}) est une constante et J^+_{BV} (J^-_{BC}) dépend de la concentration en trous (électrons) à la surface du semi-conducteur. Pour une électrode de type n (p) où les trous (électrons) sont minoritaires, la densité de courant anodique (cathodique) J^+ (J^-) atteint une limite qui est la densité de courant de saturation.

III. INFLUENCE DE L'ECLAIREMENT

Dans ce paragraphe nous supposons que l'électrolyte est transparent à la lumière utilisée et reste dans un état stable. L'électrode semi-conductrice absorbe la lumière sous certaines conditions (§ II.4 de la Partie I) et la caractéristique courant-tension est modifiée par rapport à celle obtenue dans l'obscurité (voir Fig. 8).

L'absorption de lumière par un semi-conducteur photogénère des paires électrons-trous ; l'augmentation de la concentration en porteurs minoritaires est importante alors que celle en porteurs majoritaires est minime. Pour éviter la recombinaison immédiate des paires électrons-trous, le semi-conducteur est placé sous des conditions de déplétion telles qu'il se forme une ZCE et un champ électrique suffisant pour séparer les paires. Ceci revient à polariser anodiquement un semi-conducteur de type n et cathodiquement un semi-conducteur de type p. La figure 21 montre la génération d'un photocourant pour un potentiel maintenu constant. En circuit ouvert, la séparation des paires électrons-trous provoque la diminution de la courbure de bande de l'électrode (figure 22).

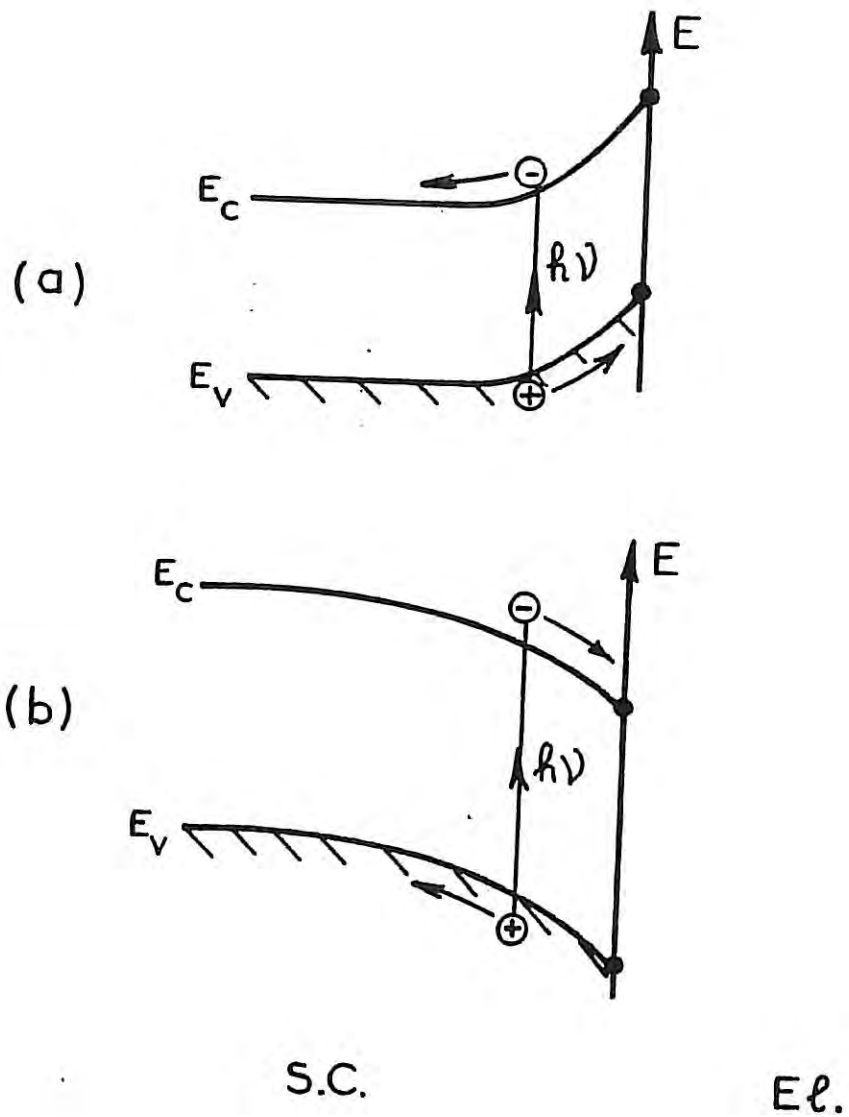
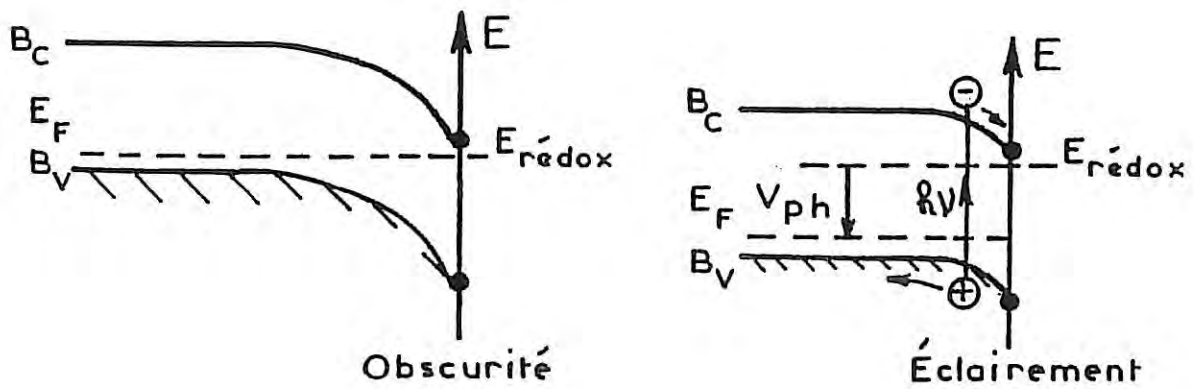
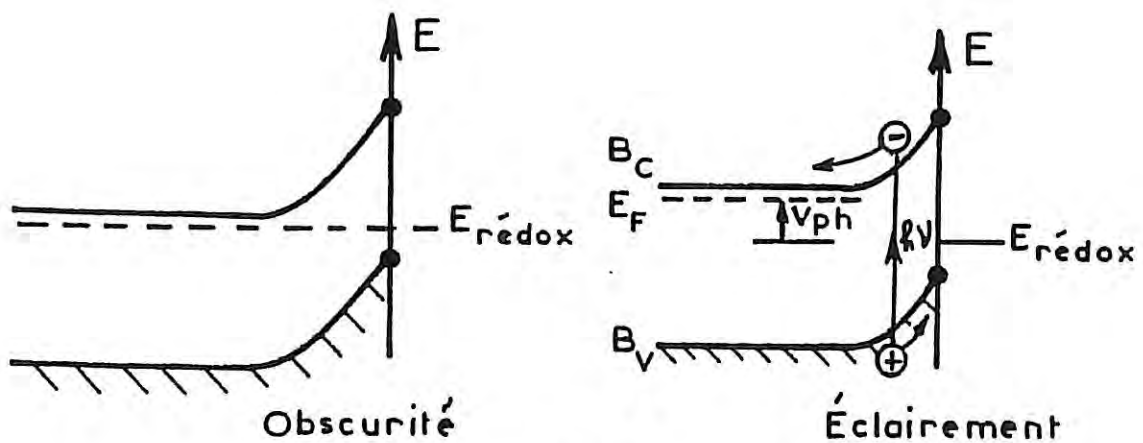


Figure 21 : Génération de photocourants par séparation de paires électrons-trous pour un semi-conducteur déplété (a) de type n, (b) de type p.



(a)



(b)

Figure 22 : Diagrammes énergétiques d'une jonction semi-conducteur/électrolyte dans l'obscurité et sous éclairément en circuit ouvert.

(a) Semi-conducteur de type p.

(b) Semi-conducteur de type n.

V_{ph} est le photopotential : valeur de la surtension pour laquelle la densité de courant est nulle.

PARTIE III : LA JONCTION DE SCHOTTKY

L'interface métal/semi-conducteur décrite par le modèle de Schottky [71] peut être considérée comme un cas particulier de l'interface électrolyte/semi-conducteur où le niveau rédox est remplacé par le niveau de Fermi du métal et la conduction ionique par une conduction électronique. Rappelons que les niveaux fluctuants liés au réducteur et à l'oxydant de l'électrolyte n'existent pas dans le métal; le modèle de transfert de charges au niveau de la jonction métal/semi-conducteur est simplifié par rapport à la jonction électrolyte/semi-conducteur.

I. TRANSFERT DE CHARGES DANS L'OBSCURITE

Le contact entre un métal et un semi-conducteur produit à son voisinage une réorganisation de la répartition des porteurs de charges. Les niveaux de Fermi s'équilibrent et provoquent le passage de porteurs majoritaires. Notons que le transport du courant dans les jonctions p-n est porté par les majoritaires de la zone la plus dopée, alors que pour les jonctions de Schottky (ou électrolyte/semi-conducteur) ce sont les majoritaires qui sont responsables du transport du courant. Tout comme l'électrolyte, le métal possède beaucoup plus de charges libres que le semi-conducteur; la mise à l'équilibre s'accompagne d'un appauvrissement en charges libres sur une distance plus grande du côté semi-conducteur que du côté métal. Il s'ensuit la formation d'une courbure des bandes (figure 1) et d'une barrière énergétique ϕ_B qui ne laisse passer les porteurs de charges que si la jonction est polarisée en direct. Dans ce cas, la courbure de bande est diminuée (figure 2) et la densité de courant net s'exprime, dans le cadre de la théorie de l'émission thermoionique [71], par :

$$J = A^* T^2 \exp(-q \phi_B / kT) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (22)$$

dans l'obscurité.

Avec : J densité de courant, ϕ_B hauteur de barrière, V potentiel appliqué, T température, k constante de Boltzman, q charge élémentaire et A^* constante de Richardson :

$$A^* = 30 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2} \text{ pour p-Si [72],}$$

$$A^* = 112 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2} \text{ pour n-Si [73].}$$

Le comportement idéal, décrit par l'équation (6), n'est jamais observé en pratique. L'expression de la densité de courant devient :

$$J = J_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \quad (23)$$

dans l'obscurité.

Avec : J_s densité de courant de saturation :

$$J_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (24)$$

et n facteur d'idéalité. n peut être obtenu expérimentalement à partir de la relation suivante :

$$\frac{1}{n} = \frac{kT}{q} \frac{d}{dV} \text{Log} \left[\frac{J}{1 - \exp(-qV/kT)} \right]$$

De plus, l'intersection de la droite $\text{Log} \left[\frac{J}{1 - \exp(-qV/kT)} \right]$ en fonction de V , avec l'axe des abscisses donne J_s .

II. ECLAIREMENT DE LA JONCTION

L'éclairement de la jonction par des photons d'énergie $h\nu > E_g$ se traduit par la création de paires électrons-trous (§ III de la Partie II). Au niveau de la jonction, le champ électrique, établi à l'interface par la courbure des bandes, sépare les électrons des trous et génère une différence de potentiel : c'est l'effet photovoltaïque. La compensation entre le champ électrique de l'interface et les charges photogénérées atténue la courbure des bandes et la hauteur de barrière de potentiel, jusqu'à un effet de saturation pour les forts éclaircements où les bandes sont plates (figure 3).

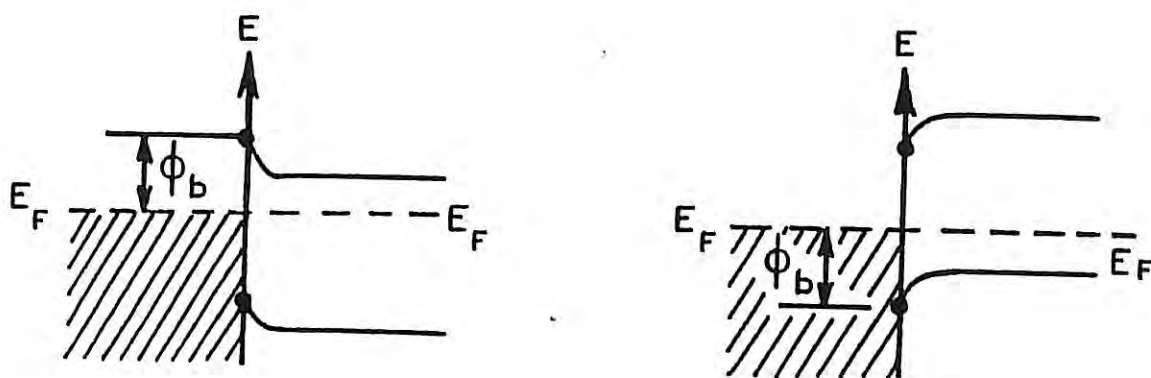
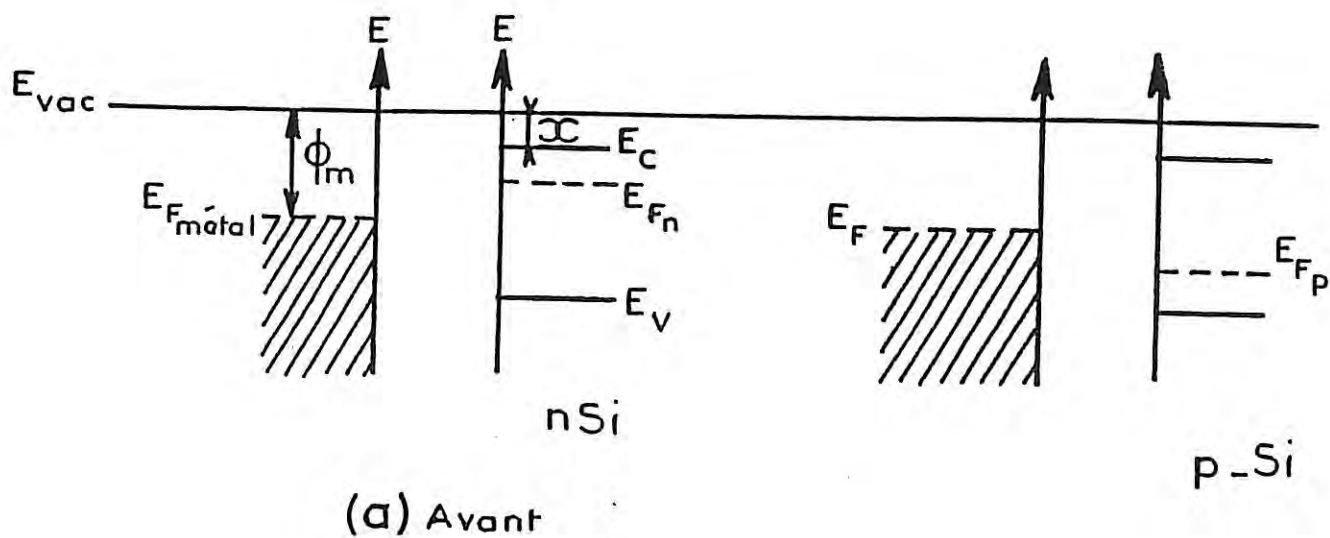


Figure 1 : Schéma énergétique de la jonction de Schottky dans l'obscurité.

E_{vac} : niveau de référence du vide.

ϕ_m : travail de sortie du métal.

χ : affinité électronique du semi-conducteur.

ϕ_b : hauteur de barrière due au potentiel de contact entre le métal et le semi-conducteur.

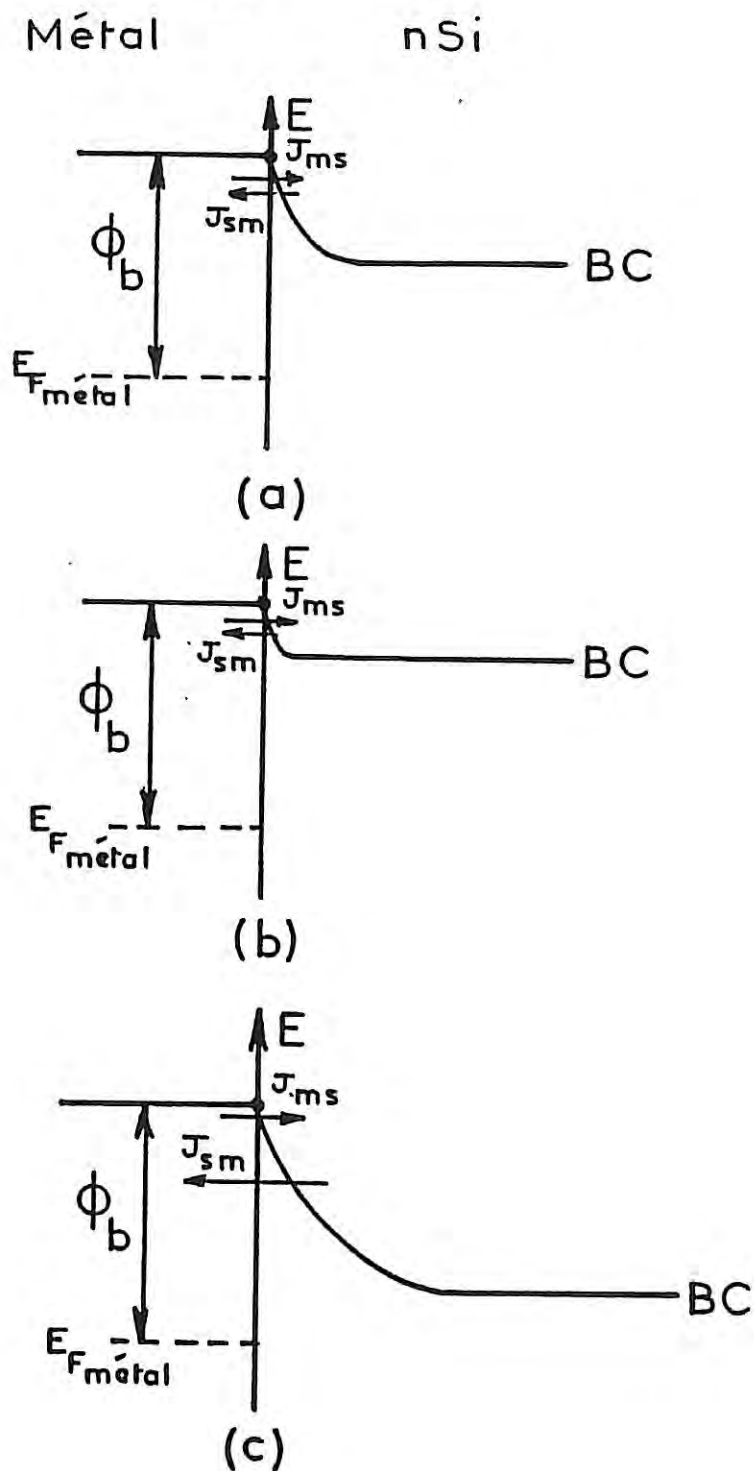


Figure 2 : La barrière de Schottky (a) à l'équilibre $J_{ms} = J_{sm}$, (b) sous polarisation directe, (c) sous polarisation inverse. J_{sm} représente le passage des porteurs du semi-conducteur vers le métal, J_{ms} représente le passage des porteurs de charges du métal vers le semi-conducteur.

N.B. La valeur du courant J_{ms} reste constante quel que soit le potentiel appliqué car ϕ_b , hauteur de barrière vue du métal, ne varie pas.

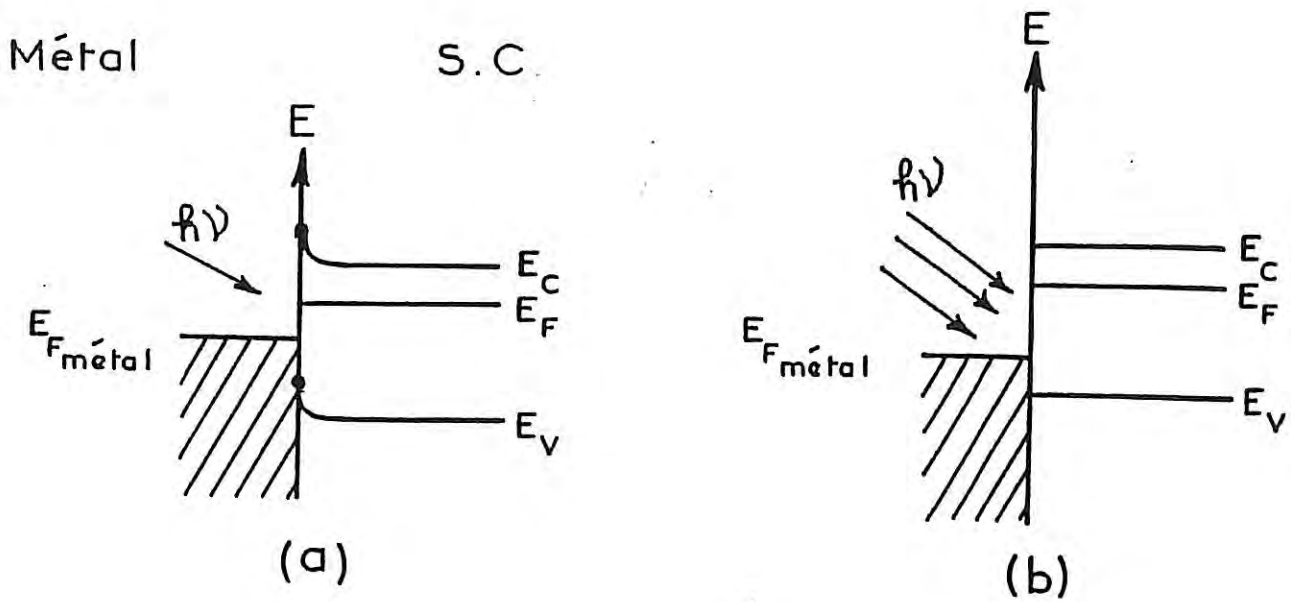


Figure 3 : Schéma énergétique de la jonction de Schottky sous éclairement :
 (a) sous faible éclairement, (b) sous fort éclairement (à saturation).

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

I. TECHNIQUES DE MESURES UTILISEES

- I.1 Relevé des caractéristiques courant-tension
- I.2 Mesures de capacité
- I.3 Transitoires courant-temps potentiostatiques
- I.4 Courbes vitesses de corrosion-tension
- I.5 Caractérisation structurale
- I.6 Techniques de validation
 - I.6.1 Délimitation de jonction par la "spreading resistance"
 - I.6.2 Sonde ionique (SIMS)
 - I.6.3 La technique EBIC

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

- II.1 Les solutions
 - II.1.1. Solution de gravure
 - II.1.2. Solution de dépôt
- II.2 Les substrats
 - II.2.1. Différents types de substrats.
 - II.2.2. Préparation des électrodes
- II.3 Conditions d'éclairement pour la formation des dépôts

INTRODUCTION

Comme nous l'avons décrit dans l'introduction générale, le travail de cette thèse peut être divisé en deux parties : la gravure et le dépôt par voie humide sur silicium. Néanmoins la démarche expérimentale suivie est globalement la même. La compréhension des mécanismes de gravure ou de dépôt sur silicium nécessite une étude en circuit ouvert et sous polarisation. L'étude en circuit ouvert (simple immersion de l'échantillon non polarisé dans la solution choisie) permet la détermination de la loi de vitesse de gravure mais ne nous donne aucune information sur les mécanismes responsables de cette gravure. En revanche, l'étude électrochimique, qui est un suivi des réactions interfaciales, permet d'explicitier les divers mécanismes de réaction en circuit ouvert et sous polarisation.

L'étude en circuit ouvert ne nécessite pas d'appareillage particulier mais uniquement une cellule d'électrolyse, une électrode de travail tournante ou, à défaut, un agitateur magnétique, enfin une électrode de référence qui sert à mesurer le potentiel d'électrode en circuit ouvert.

L'étude électrochimique englobe différentes mesures : relevé des caractéristiques courant-tension (I-V), mesures de la capacité interfaciale (C-V), de la vitesse de corrosion en fonction de la tension dans le cas de la gravure et du courant transitoire dans le cas du dépôt. Ces mesures constituent l'approche classique de la caractérisation des jonctions semi-conducteur/électrolyte.

I. TECHNIQUES DE MESURE UTILISEES

I.1. Relevé des caractéristiques courant-tension (I-V)

Lorsqu'une électrode de silicium est immergée dans une solution sans polarisation, aucun courant extérieur n'est détecté. Le potentiel pris par l'électrode est nommé potentiel mixte. A ce potentiel les courants d'échange à l'interface Si/électrolyte sont égaux en valeur absolue.

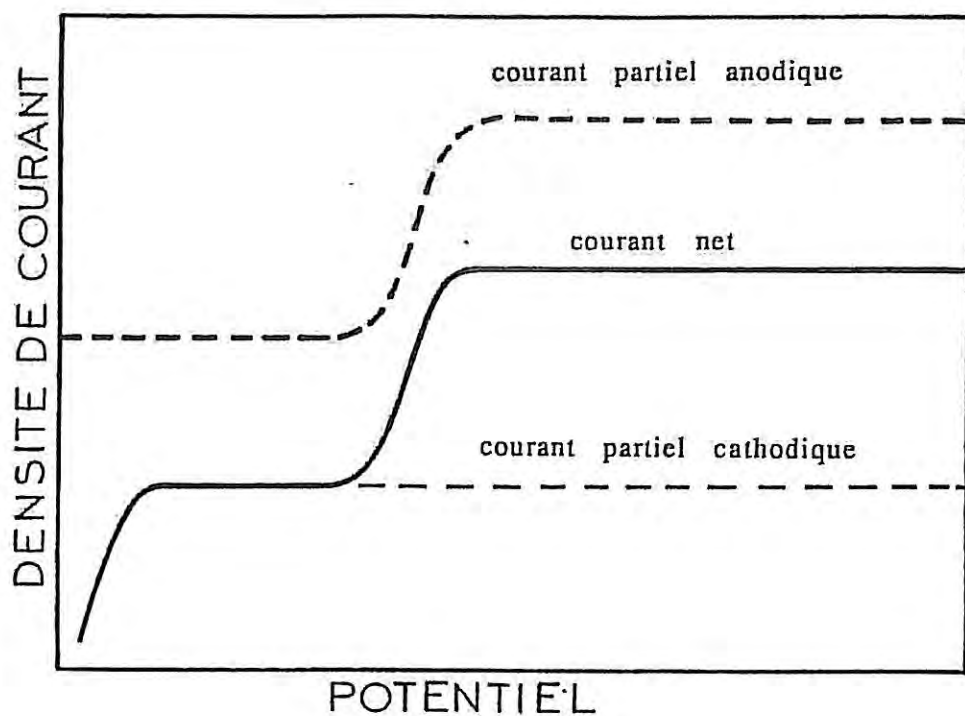


Figure 1 : Courbe I-V d'une électrode de silicium immergée dans une solution de gravure.

Ces courants d'échange peuvent être déterminés par des mesures I-V qui permettent de dissocier les phénomènes anodiques et cathodiques. La

figure 1 décrit la réponse en courant d'une électrode de silicium au contact d'une solution de gravure et les courants partiels anodique et cathodique.

La connaissance des courants partiels en fonction du potentiel et du courant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de silicium permet de déterminer le mécanisme dominant : réactionnel ou diffusionnel.

Les mesures ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux en solution saturée de sulfate de potassium (E.S.S.). La contre-électrode est une grille de platine dont la surface est très grande devant l'électrode de travail, cette dernière étant l'électrode de silicium. Le potentiel est fixé par un potentiostat. Le dispositif expérimental est celui de la figure 2 dans laquelle certains éléments utilisés pour l'étude des courants transitoires seront décrits dans la section I.3.

I.2. Mesures de capacité

Les mesures d'impédance sont effectuées au moyen d'un banc de mesure décrit à la figure 3. L'électrode de travail (T) est polarisée par rapport à la référence (REF) à une tension continue maintenue constante par le potentiostat (POT). A cette tension constante est superposée une tension alternative d'amplitude 10 mV fournie par l'analyseur de fonction de transfert (Solartron 1174). Notre fréquence de travail se situe généralement autour de 25 - 30 kHz. L'accès à la capacité de charge d'espace par mesure d'impédance nécessite le recours à un schéma électrique équivalent, $R // C$, de l'interface silicium/électrolyte, la résistance de l'électrolyte étant compensée. L'acquisition et le traitement des mesures selon le schéma équivalent est réalisé par un micro-ordinateur (Apple IIE). Le tracé d'un diagramme de Mott-Schottky $C(V)$ est obtenu en appliquant une rampe de potentiel en forme d'escalier générée par le micro-ordinateur. Les marches sont typiquement de 50 à 100 mV ; les mesures d'impédance sont effectuées sur chaque palier de potentiel, le temps d'acquisition étant de l'ordre de 2 s.

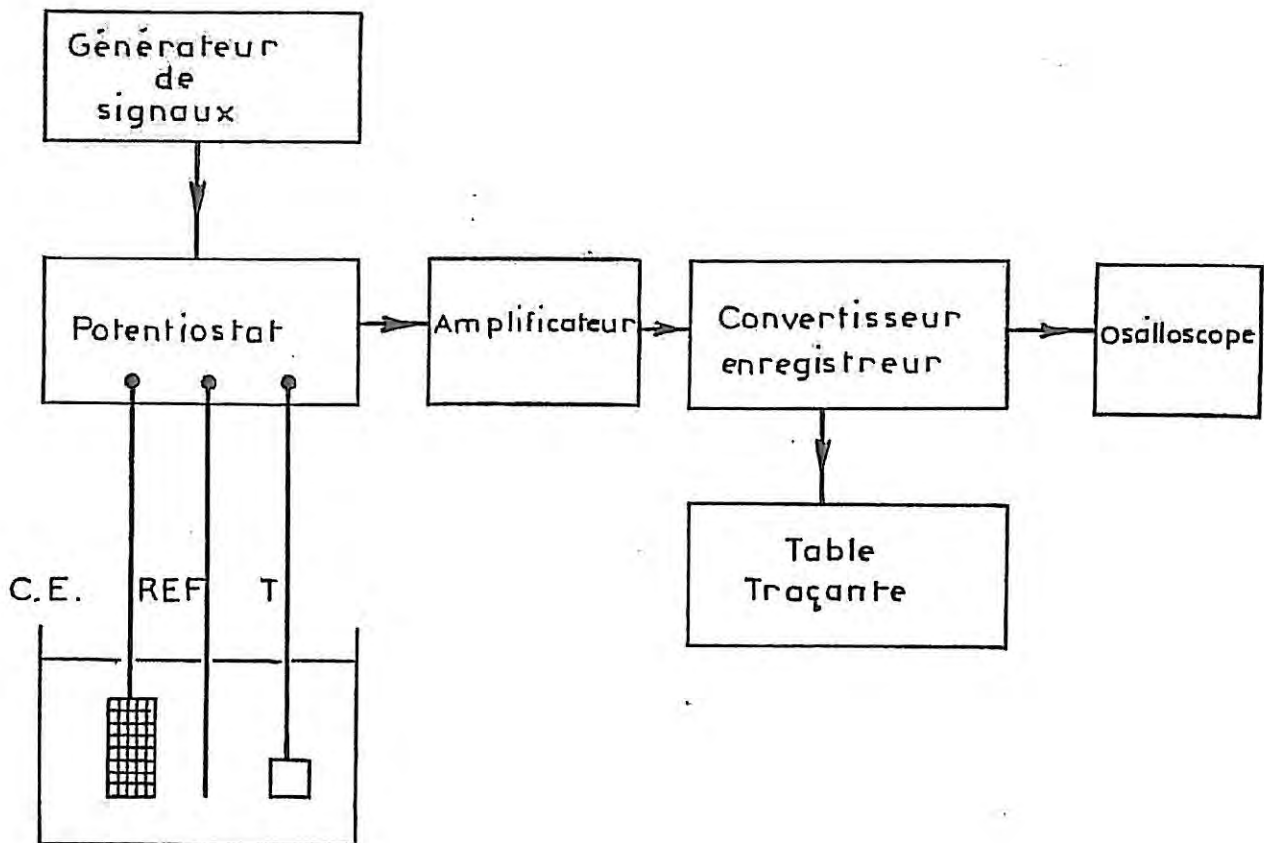


Figure 2 : Schéma du montage électrochimique.

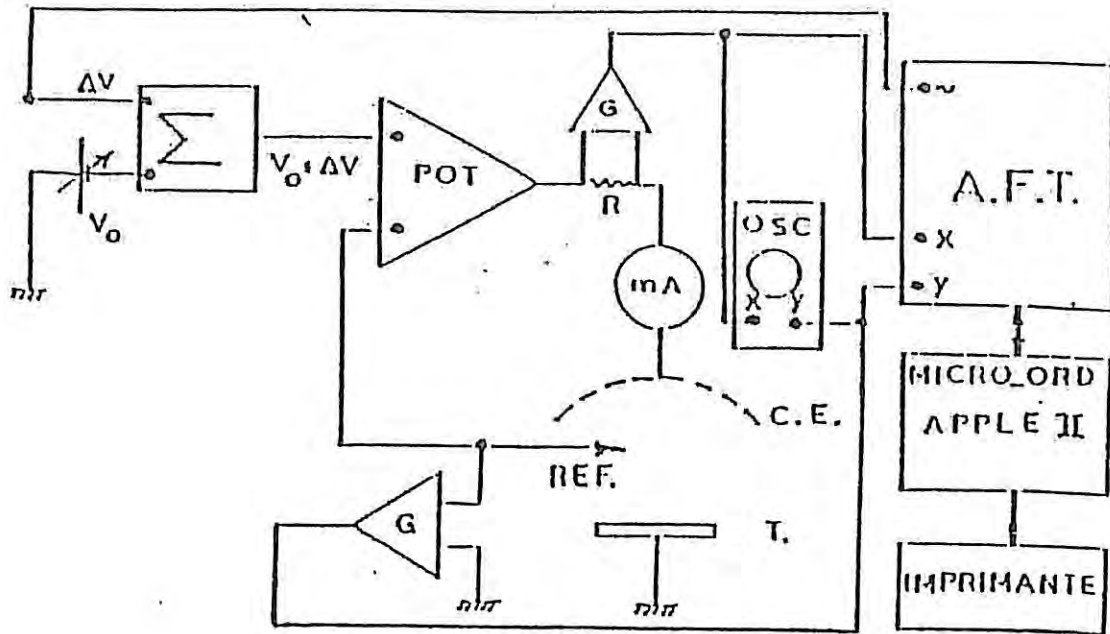


Figure 3 : Schéma de principe du banc de mesure d'impédance SOLARTRON.

AFT : Analyseur de fonction de transfert. OSC : Oscilloscope de contrôle. POT : Potentiostat comprenant un sommateur (Σ) et deux amplificateurs différentiels (G). R est la résistance pour la mesure du courant alternatif. mA : Mesure du courant continu. CE : Contre-électrode. REF : Electrode de référence. ET : Electrode de travail.

I.3. Transitoires courant-temps potentiostatiques

Dans le cadre de l'étude des tout premiers instants de l'électrocristallisation de platine sur silicium, nous avons utilisé un outil cinétique qui consiste à analyser la réponse en courant d'une électrode soumise à un échelon de potentiel, de hauteur et de durée déterminées. Ce créneau de potentiel sert à créer des germes de métal et à entretenir leur croissance jusqu'à obtenir des dimensions observables par microscopie. L'analyse de ces transitoires de courant, à partir de modèles élaborés, permet d'obtenir des informations sur le mode de nucléation et la croissance de métal sur le substrat [61,65].

La réponse transitoire en courant contient plusieurs termes correspondant aux différents phénomènes physico-chimiques ayant lieu au cours du dépôt : (1) courant dû à la charge de la capacité interfaciale, (2) courant provenant de l'adsorption sur la surface de l'électrode d'espèces en solution, (3) courant dû au dépôt métallique proprement dit et aux réactions annexes éventuelles telles que le dégagement d'hydrogène par exemple.

La cellule électrochimique est identique à celle utilisée pour le relevé des courbes courant-tension et des courbes de Mott-Schottky. Par l'intermédiaire d'un potentiostat le générateur d'impulsion (HITEK Instrument PPRI) impose à l'électrode de travail un créneau de potentiel pendant une durée déterminée. Le courant de dépôt est mémorisé et digitalisé par un enregistreur (DATA LAB), puis restitué sur une table traçante (figure 2). L'électrode retirée rapidement de la cellule dès la fin de l'impulsion est rincée à l'eau désionisée, séchée à l'argon puis observée au microscope électronique à balayage.

I.4. Courbes vitesse de corrosion-tension

Pour l'étude de la gravure du silicium, nous avons essayé de distinguer entre deux mécanismes possibles de gravure en circuit ouvert : un mécanisme "electroless" et un mécanisme chimique (cf. chapitre I). Une caractéristique importante de la dissolution chimique est l'importante vitesse de gravure du semi-conducteur même à des potentiels très négatifs où la concentration de trous en surface est très faible. Une façon de distinguer

entre les mécanismes chimique et "electroless" est de mesurer la vitesse de dissolution du silicium en fonction du potentiel appliqué à l'électrode dans un large domaine de potentiel et de corréler cette vitesse d'attaque avec la mesure de la densité de courant.

La mesure de la vitesse de corrosion est simple. A polarisation fixée par le potentiostat, le silicium masqué par une résine (Black Wax) inerte dans nos solutions d'attaque (HF, HNO₃, CrO₃) est gravé sous électrode tournante pendant un temps d'immersion donné. Après rinçage à l'eau désionisée, séchage à l'argon, le masque de résine est dissous par du trichloroéthane ou du trichloroéthylène. Il apparaît alors sur la surface du silicium une cuvette qui résulte de la gravure. La profondeur de la cuvette est mesurée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Hitachi 5800) ou dans la plupart des cas (hauteurs supérieures à 0,05 μm) à l'aide d'un Talysurf 5-120 (Taylor Hobson). Le principe de mesure du Talysurf est électromécanique. Une pointe de diamant directement posée sur la surface du silicium traverse une cuvette et donne une reproduction agrandie du relief sur papier thermique. Quelques exemples sont donnés dans la figure 4. L'incertitude maximale sur un "profil Talysurf" est de 2 %.

I.5. Caractérisation structurale

L'observation directe et non destructive des échantillons est réalisée sur un microscope à balayage Cambridge Instruments S250 (pouvoir de résolution 5 nm pour la plupart des dépôts) et sur un microscope à balayage Hitachi S800 équipé d'un canon à effet de champ (pouvoir de résolution 2 nm à hautes tensions et 15 nm à basses tensions) pour la globalité des échantillons gravés.

Dans le cas des échantillons gravés, nous observons le relief donné par l'attaque humide. En ce qui concerne les dépôts de métal sur silicium, l'observation microscopique permet de visualiser les germes, de les compter, de mesurer leur rayon et d'étudier leur répartition sur la surface. L'angle formé par la face visualisée et le plan horizontal est généralement de l'ordre de 72° dans le cas de la gravure et de 45° dans le cas des dépôts de métal.

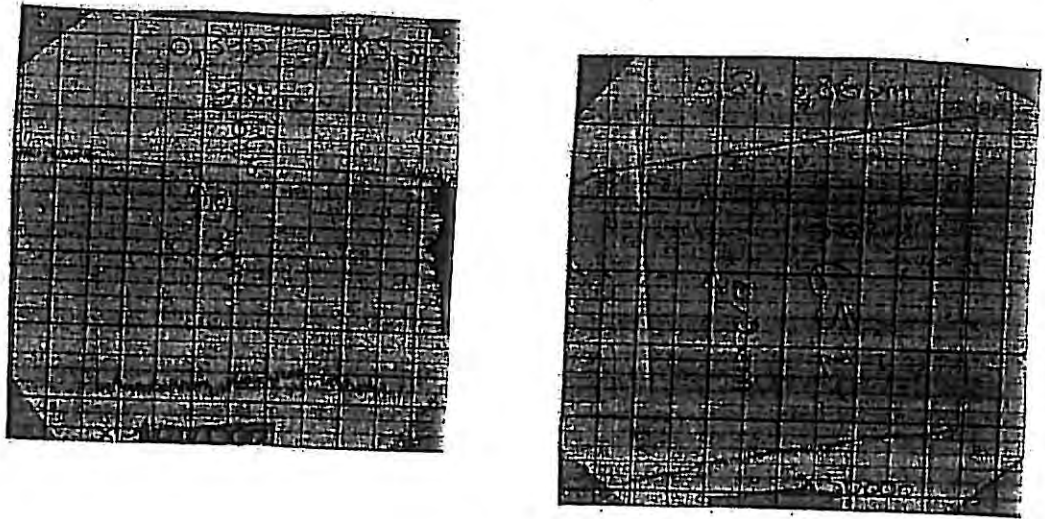


Figure 4 : Deux "profils Talysurf" relatifs à une gravure chimique (Wright etch) d'un échantillon de silicium (100). A gauche, la hauteur de marche mesure de 0,285 à 0,315 μm , échelle : $\times 100000$. A droite, échelle : $\times 50000$.

1.6. Techniques de validation

Dans ce paragraphe nous mentionnons les techniques d'analyse utilisées pour valider les mesures de profondeur et d'extension de jonction p-n trouvées sur les échantillons gravés ou métallisés.

1.6.1. Délimitation de jonction par la "spreading resistance" (SRP)

La technique de "spreading resistance" est la seule méthode d'analyse qui mesure des distributions de dopant actif électriquement (on obtient un profil électrique des dopants). C'est pourquoi elle est communément utilisée pour les profils de dopage et la localisation de jonction. Rappelons qu'elle permet d'accéder à la profondeur de jonction mais ne donne aucune information sur l'étendue de la jonction p-n.

La sonde de "spreading resistance" (SRP) nous fournit un profil en profondeur de résistance pour des échantillons biseautés avec une valeur d'angle faible. L'appareil est étalonné à l'aide d'une série d'étalons de résistivité connue. Les variations de résistance de surface, mesurées à l'aide de deux pointes le long du biseau, sont transformées par un logiciel en variations de résistivité. Le logiciel SUPREM III fait ensuite correspondre aux valeurs de résistivité les valeurs de concentration en impuretés (dopage). Il faut noter l'influence importante de la taille des pointes sur la résolution des mesures de résistance [74].

La difficulté notable liée à cette technique réside dans l'analyse de la transformation du profil brut de spreading resistance en profil de résistivité et de concentration. En effet, l'utilisation de l'équation de Laplace pour cette transformation suppose qu'il n'y a pas de charge d'espace dans le matériau à analyser. Cette approximation est donc valable pour des couches épaisses et des niveaux de dopage élevés (longueurs de Debye courtes). Dans le cas où l'effet de la charge d'espace n'est pas négligeable, la transformation peut être réalisée à l'aide de l'analyse de Poisson-Boltzmann (combinaison de l'équation de Poisson et de la statistique de Boltzmann [75,76], ou encore à l'aide de la méthode d'André [77].

Pour nos échantillons à jonctions abruptes, l'approximation de Laplace suffit. C'est pourquoi nous n'avons utilisé qu'un programme de

correction classique. Cependant, il faut mentionner que la profondeur de jonction donnée par "spreading" est toujours sous-estimée par rapport à la limite métallurgique vraie [77].

1.6.2. Sonde ionique (SIMS)

Le principe de la sonde ionique consiste en une pulvérisation de la surface de l'échantillon par des ions primaires (Ar^+ , Ne^+ , O_2^+ , O^+ , par exemple) de faible énergie (1 à 15 K eV) et une mesure par spectrométrie de masse des ions secondaires émis par la surface et caractéristiques de sa composition. La profondeur d'interaction ion incident - matière est de l'ordre de 5 nm.

Un profil de concentration en profondeur s'obtient par pulvérisation ionique de la surface et analyses successives. Dans le cas du silicium les impuretés et les dopants présents dans l'échantillon peuvent être identifiés et dosés. On obtient ainsi un profil chimique en dopants. Néanmoins l'analyse quantitative est difficile : l'étalonnage de la sonde ionique se fait par référence à des échantillons calibrés de composition aussi proche que possible de celle de l'échantillon à analyser, afin d'obtenir un rendement en ions secondaires (α) comparable (α = nombre d'ions 2daires produits / nombre d'ions 1aires incidents). On aura noté qu'une bonne sensibilité de détection exige une valeur importante de α .

La résolution en profondeur est, en pratique, limitée à 5, 10 nm, jusqu'à une profondeur de $0,1 \mu\text{m}$ et elle est de plus en plus mauvaise à mesure que la profondeur augmente. En général la résolution spatiale est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$; c'est pourquoi nous n'utilisons pas ces techniques pour obtenir des informations sur l'extension latérale de jonction.

Pour notre étude, nous utilisons les sondes CAMECA IMS 3F et 4F. En ce qui concerne les dopants du silicium, ces sondes permettent, dans les conditions les plus favorables, d'obtenir les limites de détection LD suivantes :

pour le bore,	$\text{LD} = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^3$
pour le phosphore,	$\text{LD} = 5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^3$ (sinon $3 \cdot 10^{17}$)
pour l'arsenic,	$\text{LD} = 3 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^3$

1.6.3. La technique EBIC

Par technique EBIC il est possible de localiser la région de charge d'espace et la jonction électrique p-n.

L'EBIC est une méthode de caractérisation des semi-conducteurs, basée sur l'observation du comportement des porteurs en excès créés par impact électronique. Ces porteurs diffusent dans le semi-conducteur et sont collectés grâce au champ électrique d'une jonction p-n ou d'une barrière Schottky. Des contacts électriques placés sur le matériau recueillent un courant proportionnel au nombre de porteurs de charge ainsi collectés. Le balayage du faisceau électronique incident (perpendiculaire à la surface) sur l'échantillon fournit un signal fonction de la distance à la jonction p-n. Cette dépendance entre signal et distance permet de remonter à la longueur de diffusion des porteurs en excès, caractéristique du semi-conducteur.

Par cette technique la jonction électrique est déterminée aux maximums de la fonction de probabilité de collection de charge. La résolution spatiale de la méthode EBIC est de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$ à 15 KeV, de plusieurs μm à 30 KeV. Pour améliorer cette résolution spatiale médiocre, il est nécessaire de diminuer l'énergie du faisceau incident. C'est pourquoi nous avons utilisé une tension d'accélération du faisceau incident de l'ordre de 10 KeV pour caractériser nos jonctions p-n.

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. Les solutions

II.1.1. Solution de gravure

Comme électrolyte de gravure, nous avons choisi la solution dite "Wright etch" [40], très largement utilisée pour la révélation des dislocations et des défauts d'empilement. Cette solution permet en effet de révéler beaucoup plus de défauts et d'une manière moins aléatoire que les autres solutions de gravure telles que le "Sirtl etch" [20], le Dasch etch [13] et le "Secco etch" [21]. Comparé aux trois solutions citées précédemment, le "Wright etch" met en évidence les défauts de tous les plans cristallins du silicium de type n et p pour un domaine de résistivité important : de 0,02 à 20 $\Omega \cdot \text{cm}$; par ailleurs, ceux-ci sont mieux définis par un environnement moins perturbé. A température ordinaire le "Wright etch" grave le silicium à une vitesse relativement faible (environ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$), ce qui permet un meilleur contrôle de la gravure. La durée de vie de cette solution, de l'ordre d'un mois, permet son stockage. La supériorité du "Wright etch" dans le domaine de la révélation des défauts cristallins nous a incités à choisir cette solution pour notre étude de révélation de jonctions p-n. La composition du "Wright etch" est la suivante :

- 60 cc HF (à 49 %), soit 7,17 M
- 30 cc HNO₃ (à 70 %), soit 1,94 M
- 30 cc CrO₃ (à 5 M), soit 0,625 M
- 60 cc CH₃COOH glacial, soit 4,37 M
- 2 g de Cu(NO₃)₂.3H₂O dans 60 cc d'eau désionisée, soit $3,3 \cdot 10^{-2}$ M

La solution que nous avons utilisée a une concentration en anhydride chromique (CrO₃) légèrement inférieure à celle de Margaret Wright Jenkins :

- 50 cc HF (à 49 %), soit 7,17 M
- 25 cc HNO₃ (à 70 %), soit 1,94 M
- 50 cc CH₃COOH glacial, soit 4,37 M
- 25 cc CrO₃ à 33 % (en poids), soit 0,41 M
- 50 cc de Cu(NO₃)₂.3H₂O à 32 g/l, soit $3,3 \cdot 10^{-2}$ M

Cette solution, de $\text{pH} = 0$, est celle utilisée depuis une dizaine d'années sur le site IBM Corbeil et nous la noterons WE*.

II.1.2. Solution de dépôt

Dans ce paragraphe nous justifions le choix du métal à déposer sur le silicium par voie humide. Dans notre étude, le but est de privilégier la formation de nombreux germes de métal sur silicium afin d'obtenir une bonne définition de la jonction à visualiser. L'idéal serait l'obtention d'un film continu formé de très petits germes coalescés d'un côté de la jonction et pas de dépôt de l'autre côté. Nous devons trouver les conditions expérimentales susceptibles de donner ce type de dépôt. Le processus de dépôt se fait en plusieurs étapes dont l'étape de diffusion des ions du sein de la solution vers la surface du substrat et la réduction de l'ion métallique [78,82].

Parmi les différents facteurs qui jouent sur la structure et la morphologie du dépôt, la cinétique de réduction est un facteur important. Si la réaction électrochimique est très rapide (cas de l'ion argent et du cuivre [78]) dès la nucléation des premiers germes de métal, la croissance se fera sur ces germes préférentiellement. Autour de chacun de ces germes se crée un gradient de concentration. Ce gradient inhibe la nucléation d'autres germes à la surface du silicium sur un certain rayon autour du germe initial [78]. Nous obtiendrons alors peu de germes et la croissance de ceux-ci sera importante.

Par contre, si la cinétique de réduction est lente (cas des ions ruthénium, nickel et platine par exemple [60]), le dépôt sera constitué de nombreux petits germes qui peuvent facilement coalescer. C'est ce dernier cas qui retient notre attention. Nous avons fait des essais avec les ions nickel, ruthénium et platine. L'étude la plus complète a été réalisée avec l'ion platine, celui-ci bénéficiant des études faites au laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (CNRS, UPR15, Paris).

Après avoir choisi l'ion métallique à déposer, il faut se placer à une température, à une concentration et à un pH particuliers. En effet, le pH va influencer la nucléation et la concentration de la solution doit être

suffisante pour que le transport ne soit pas une étape limitante. Nous avons choisi de travailler avec une solution à $2 \cdot 10^{-3}$ M ou 10^{-2} M de $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ dans l'électrolyte support : l'acide perchlorique molaire (HClO_4 1M à $\text{pH} = 0$) avec ou sans acide fluorhydrique. L'acide fluorhydrique dans la solution doit permettre d'enlever l'oxyde éventuel et empêcher sa reformation à la surface du silicium. Dans la solution de PtCl_6^{2-} à $2 \cdot 10^{-3}$ ou 10^{-2} M dans HClO_4 1 M ($\text{pH} = 0$) où l'on fait buller de l'argon, le potentiel d'une électrode de platine vaut environ 0,7 V/ECS.

La solution de nickel est celle dite de Watts [80], universellement employée dans le milieu industriel. La composition de cette solution est la suivante :

- 300 g/l de $[\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}]$, soit 1,07 M
- 35 g/l de $[\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, soit 0,15 M
- 40 g/l de $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, acide borique, soit 0,65 M

Le pH est ajusté à 4,5 avec de l'ammoniaque et la température de travail est 50°C.

Quelques essais sont également réalisés avec une solution d'ions palladium très utilisée comme solution d'activation des dépôts [90] :

- 0,3 g de PdCl_2 , soit $1,85 \cdot 10^{-3}$ M
- 9 ml de HCl
- 5 ml d'eau
- 864 ml d'acide acétique glacial
- 22 ml de HF (à 40 %)

La solution contenant des ions Cu^{2+} est la suivante :

- 8 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, soit $3,2 \cdot 10^{-2}$ M de Cu^{2+}
- 10 ml de HF à 49 %

II.2. Les substrats

II.2.1. Différents types de substrats

L'étude porte sur deux types de substrats orientés (100) : certains sont uniformément dopés dans le volume, d'autres présentent une ou plusieurs couches de jonctions. La plupart des échantillons sont utilisés selon la face (100) ; quelques-uns sont consacrés à une étude sur clivage. Les substrats de type p sont dopés au bore à 10^{15} at/cm³ (10-20 Ω .cm) et à 5.10^{18} at/cm³. Ceux de type n sont dopés au phosphore à 10^{15} at/cm³ (1-2 Ω .cm) ou à $3,5.10^{17}$ at/cm³. Les profils de ces tranches sont établis par SIMS (figure 5).

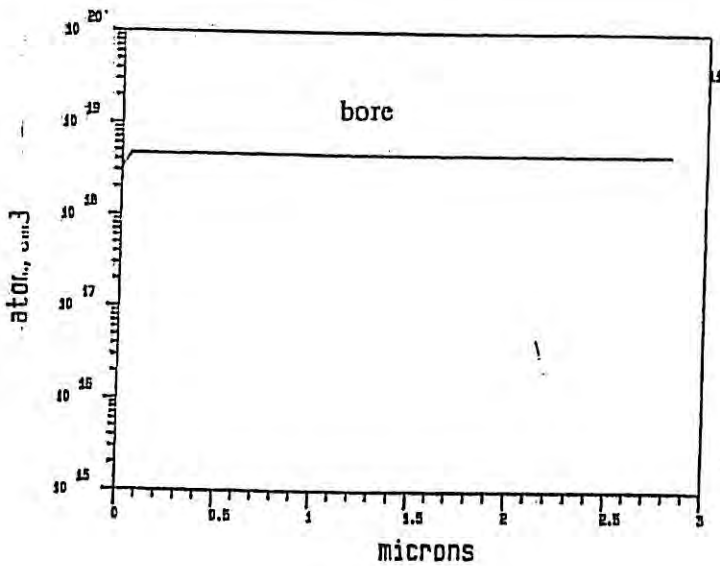
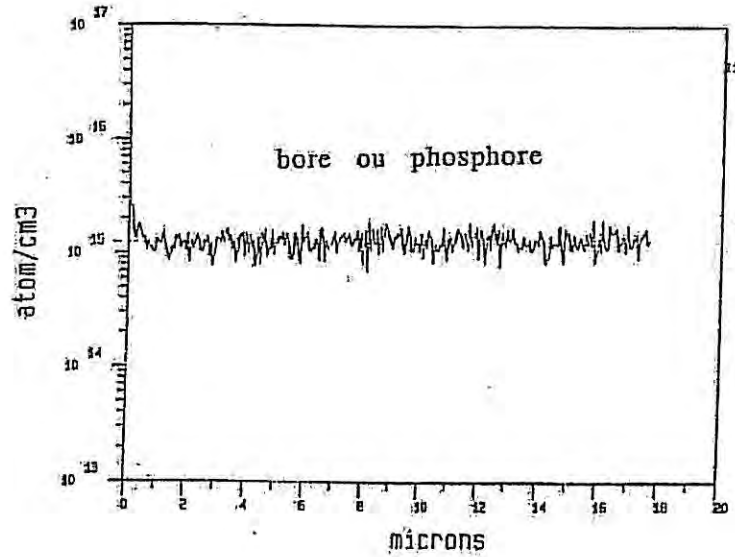
Nous avons également utilisé des tranches implantées sans masque de façon à obtenir une unique jonction en profondeur sur toute la tranche. Les conditions d'implantation et de recuit ainsi que le profil SIMS sont donnés dans la figure 6.

D'autres substrats de type n ou p-Si. 10^{15} at/cm³ ont été implantés à travers des ouvertures carrées (figure 7). Les tranches résultantes présentent ainsi plusieurs zones dopées de type différent. Les échantillons sont ensuite coupés de telle sorte que deux zones, n et p, soient accessibles sur le plan (100). Les types d'échantillon et leur profil en concentration apparaissent sur la figure 7.

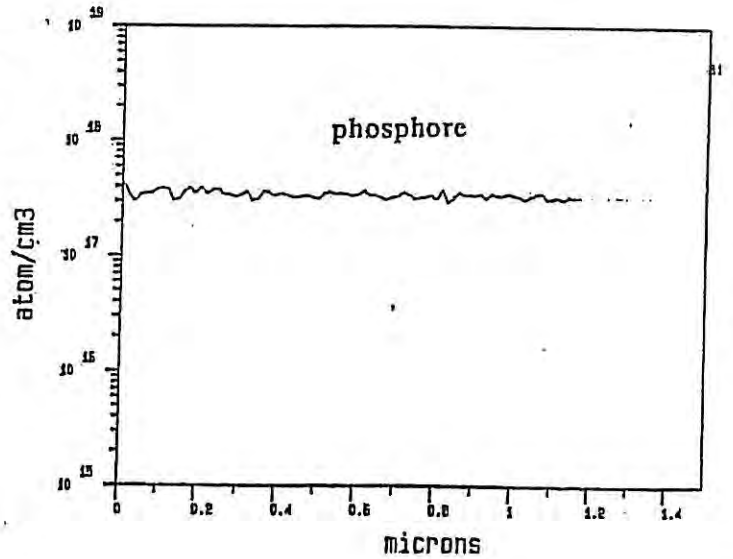
II.2.2. Préparation des électrodes

Tous les substrats de silicium mentionnés possèdent une finition de type "poli miroir". Les tranches réservées pour les expériences en circuit ouvert sont découpées soit en disques de 7 mm de diamètre, soit en carrés de dimension variable, puis dégraissés et décapés selon une procédure détaillée un peu plus loin.

(a)



(b)



(c)

Figure 5 : Profils de concentration obtenus à la sonde ionique (CAMECA IMS 4F) sur des tranches dopées de façon homogène :
 (a) $p\text{-Si}.10^{15}$ (silicium dopé au bore à 10^{15} at/cm^3) ou $n\text{-Si}.10^{15}$ (silicium dopé au phosphore à 10^{15} at/cm^3). (b) $p\text{-Si } 5.10^{18}$ (dopé au bore à $5.10^{18} \text{ at/cm}^3$), $n\text{-Si } 3,5.10^{17}$ (dopé au phosphore à $3,5.10^{17} \text{ at/cm}^3$).

Les tranches destinées aux mesures électrochimiques nécessitent la fabrication d'un contact ohmique sur la face arrière de la tranche. Ce contact est obtenu après implantation et recuit d'une forte dose de phosphore ou de bore, sur le silicium de type n ou p respectivement (le silicium est ainsi dégénéré). L'évaporation d'une couche d'aluminium (environ 4800 Å), recuite à 400°C pendant 1 h 30, termine le contact ohmique. Une vérification électrique par une méthode classique de mesure de résistance à quatre pointes sur des surfaces à demi dénudées nous permet de vérifier l'ohmicité du contact.

Les tranches de silicium sont alors découpées sous forme de disques (découpeuse à ultra-sons de type Annemasse) ou de carrés (découpeuse laser). Les échantillons, dépoussiérés à l'argon, dégraissés dans l'alcool isopropylique, sont décapés dans un B.E. 7:1 pendant au moins 30 s. La surface devenue hydrophobe est longuement rincée à l'eau désionisée puis séchée sous argon. Le B.E. 7:1 ou "buffer etch 7:1" est un mélange de 7 volumes de NH_4F à 40 % et de 1 volume de HF à 49 %. Cette solution permet d'enlever la couche d'oxyde qui recouvre la surface de l'échantillon sans attaquer le silicium.

Collé ou non sur un support à l'aide d'une laque à l'argent, chaque échantillon est masqué par un enduit spécial appelé "Black Wax". Bien sec, cet enduit a la propriété de résister au "Wright etch" même à des températures de l'ordre de 80°C. Le masquage est réalisé de telle sorte que les bords de l'échantillon soient bien isolés de la solution. Seule la face (100) ou encore la face clivée sont en contact direct avec la solution. Dans le cas des échantillons destinés aux mesures de vitesse de corrosion, le masque ne laisse apparaître qu'une petite surface carrée de la face (100) permettant la mesure d'une hauteur de marche entre un plan de référence non gravé et un plan gravé.

Lorsque le masque est bien sec, juste avant l'utilisation, l'électrode est de nouveau décapée dans le B.E. 7:1, rincée à l'eau désionisée et séchée sous flux d'argon.

VUES EN COUPE

p ⁺ -Si (bore implanté)
n-Si 10 ¹⁵ at/cm ³ (phosphore)

Implant de bore
à 3.10¹⁵ at/cm², 26 KeV.

Recuit à 1000°C

pendant 40 min.

(a)

n ⁺ -Si (arsenic implanté)
p-Si 10 ¹⁵ at/cm ³ (bore)

Implant d'arsenic

à 7,6.10¹⁵ at/cm², 60 KeV.

Recuit à 1000°C

pendant 40 min.

(b)

p ⁺ -Si (bore implanté)
n-Si 10 ¹⁵ at/cm ³ (phosphore)

Implant de bore

à 5.10¹⁵ at/cm², 90 KeV.

Recuit à 1100°C

pendant 90 min.

(c)

PROFILS DE CONCENTRATION

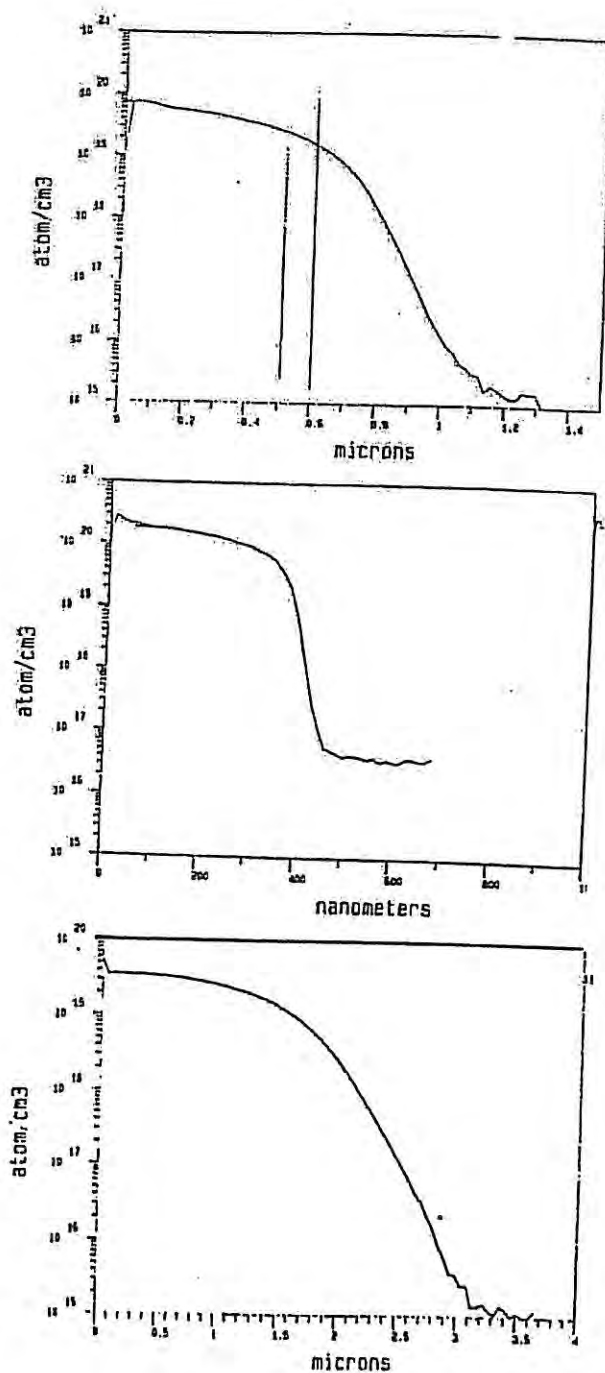
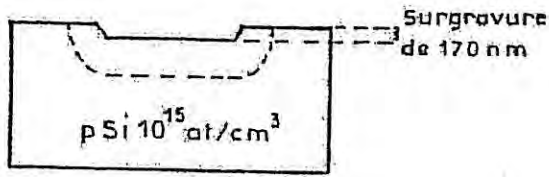


Figure 6: Profils de concentration obtenus à la sonde ionique (CAMECA IMS 4F) et vues en coupe de (a) p-Si 7.10¹⁹ (bore), (b) n-Si 1,8.10²⁰ (arsenic), (c) p-Si 6.10¹⁹ (bore).

N.B. Les vues en coupe ne sont pas à l'échelle.

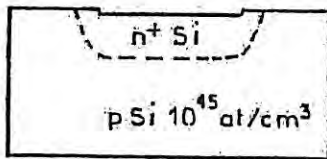
VUES EN COUPE

PROFILS



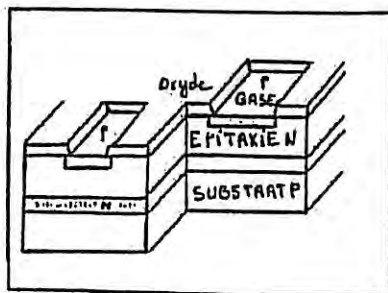
Diffusion de As dans un substrat p-Si 10^{15}

(a)



Implantation de As à 75 keV, 10^{16} at/cm³, dans un substrat p-Si 10^{15}

(b)



(c)

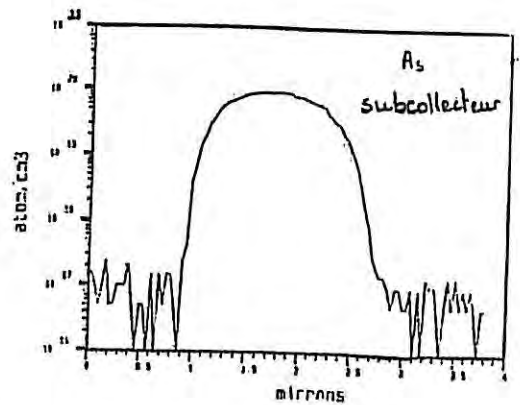
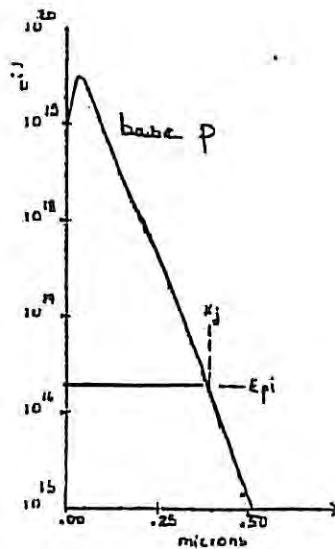
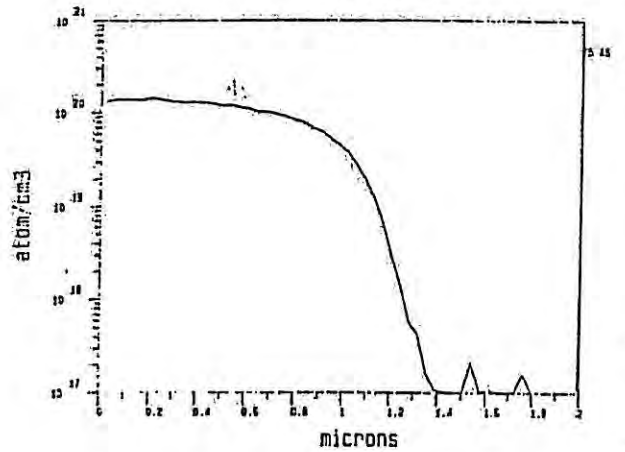
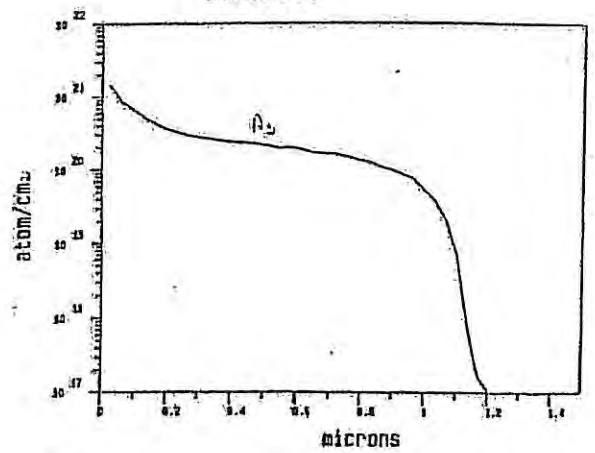


Figure 7 : Profils de concentration (CAMECA IMS 4F) sur (a) une jonction n⁺/p dite avec surgravure, (b) n⁺/p dite sans surgravure, et (c) jonction p/n 10¹⁶ dite PST.

II.3. Conditions d'éclairement pour la formation des dépôts

Dans le cadre de la révélation de jonction p-n par dépôt sélectif de métal, nous avons étudié l'influence de l'éclairage sur le dépôt. Le chapitre I rappelle les modifications de comportement d'un semi-conducteur à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

D'une manière générale les dépôts sont réalisés dans l'obscurité, sous lumière blanche ou encore ultraviolette. L'obscurité est obtenue par l'isolation de la cellule électrochimique de la lumière ambiante grâce à une cage noire complètement opaque aux rayons lumineux. Une lampe à quartz halogène et une lampe à xénon (spectre : 180 à 1400 nm) sont respectivement utilisées pour l'éclairage en lumière blanche et en lumière ultraviolette. Dans ce dernier cas, un miroir froid, placé à 45° sur le trajet optique de la lampe, filtre les longueurs d'onde et ne réfléchit en direction de la cellule électrochimique que les longueurs d'onde comprises entre 300 nm et 450 nm. La lumière est focalisée sur l'échantillon par des lentilles en quartz transparentes à la lumière UV. Le dépôt s'effectue alors sur une tache circulaire de 2-3 mm de diamètre.

CHAPITRE III

REVELATION DE JONCTIONS P-N PAR GRAVURE DANS LE WE*

INTRODUCTION

PARTIE I : DEFINITIONS

I. DISSOLUTION CHIMIQUE ET ELECTROLESS

II. INTERET DES ETUDES EN FONCTION DE LA POLARISATION

PARTIE II : RESULTATS ET DISCUSSION

I. SOLUTION DITE WE*

- I.1 Aspect thermodynamique
- I.2 Analyse chimique de Si gravé dans WE*
- I.3 Potentiel de repos de Si dans WE*

II. RESULTATS ET DISCUSSION

II.1 Résultats

- II.1.1 Influence de la température sur la vitesse de gravure
- II.1.2 Morphologie de la surface - Profil
- II.1.3 Analyse en fonction de la polarisation - Effet de la dilution

- II.1.3.1 Vitesse de gravure en fonction du potentiel
- II.1.3.2 Courant en fonction du potentiel
- II.1.3.3 Morphologie dans WE*
- II.1.3.4 Effet de la dilution

II.1.4 Mesure du potentiel de bandes plates

II.2 Discussion

- II.2.1 Vitesse de gravure en fonction de la température et du potentiel
 - II.2.1.1 Effet de la température
 - II.2.1.2 Effet du potentiel

II.2.2 Reconstruction des diagrammes d'énergie

II.2.2.1 Electrodes n- et p-Si10¹⁵

II.2.2.2 Effet du dopage

II.2.3 Effet de certains constituants

II.2.3.1 Effet de HNO₃

II.2.3.2 Effet de CrO₃

II.2.3.3 Effet de Cu

II.2.3.4 Effet de HF

II.3 Conclusion

III. APPLICATION A LA REVELATION DE JONCTIONS

III.1 Résultats

III.2 Discussion

ANNEXE 1

CHAPITRE III

REVELATION DE JONCTIONS P-N PAR GRAVURE DANS LE WE*

INTRODUCTION

La révélation d'une jonction p-n consiste à créer un relief visible, par microscopie optique ou électronique, au voisinage de la limite métallurgique de la jonction (chapitre I). Dans une solution de gravure, le relief peut résulter d'une différence de hauteur gravée ou de morphologie entre la zone de type n et celle de type p ou uniquement au voisinage de la jonction par effet de la charge d'espace.

La dissolution d'un semi-conducteur peut être d'origine chimique ou électrochimique ou éventuellement les deux à la fois.

Ce chapitre se compose de deux parties : la partie I donne les définitions des divers types de dissolution et montre l'intérêt de faire une étude sous polarisation pour distinguer les mécanismes de gravure ; la partie II est consacrée à l'étude des mécanismes et cinétiques de gravure du silicium orienté selon le plan (100) dans une solution largement utilisée pour la révélation des défauts et dont le mécanisme de gravure reste mal connu : la solution dite "Wright etch"*[58]. Par la suite, nous donnons quelques exemples d'application à la révélation de jonctions dans la solution WE*.

PARTIE I : DEFINITIONS

I. DISSOLUTION CHIMIQUE ET ELECTROLESS

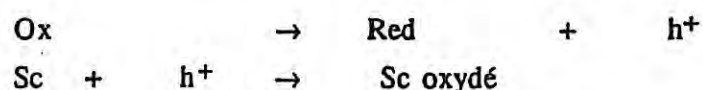
Selon S.Roy MORRISON (p.276 de [66]), la différence entre dissolution chimique et électrochimique provient de la source des porteurs qui sont à l'origine de la rupture des liaisons. D'après cet auteur, l'attaque chimique d'un semi-conducteur est relative à l'injection de porteurs depuis l'électrolyte entraînant la rupture de liaisons covalentes. La dissolution électrochimique concerne, quant à elle, des porteurs apportés par le semi-conducteur à l'interface.

Plus récemment, P.H.L. NOTTEN [81] reprend les résultats de GERISCHER [91] et utilise une autre définition de celle de S.Roy MORRISON: la corrosion électrochimique de semi-conducteurs en contact avec un électrolyte oxydant repose sur la présence ou l'injection de trous à l'interface où l'oxydant est réduit; la source de porteurs est ici indifférente. Lorsqu'aucune distinction ne peut être faite entre un transfert de charge et la formation simultanée de nouvelles liaisons chimiques, la corrosion est dite chimique[81,86].

Pour notre étude, nous retiendrons les définitions reprises par P.H.L. NOTTEN:

Dissolution "electroless"

La dissolution "electroless" d'un semi-conducteur est réalisée en circuit ouvert et en présence d'un couple d'oxydo-réduction (Ox/Red). Deux réactions électrochimiques distinctes (l'oxydation du SC et la réduction de l'espèce oxydante) ont lieu simultanément et sur la même surface; on peut les schématiser de la manière suivante:



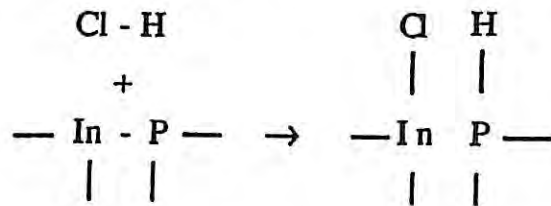
où h^+ est un trou libre injecté dans la bande de valence du semi-conducteur.

A l'état stationnaire, l'électrode se met à un potentiel stable et reproductible (potentiel de repos) correspondant à deux courants partiels, l'un anodique, l'autre cathodique de même intensité. Ce type de dissolution peut être mis en évidence à l'aide des courbes potentiel-courant total que l'on peut

ensuite décomposer en courants partiels anodique et cathodique. La vitesse de gravure est fonction du potentiel appliqué [81].

Dissolution chimique

La dissolution chimique est un processus dont la vitesse de gravure est indépendante de la polarisation tant que celle-ci ne transforme pas la surface du semi-conducteur. Le dégagement d'hydrogène, par exemple, est un phénomène qui peut gêner la dissolution chimique. Contrairement à la dissolution "electroless", la dissolution chimique ne peut pas être décrite par les courbes potentiel-courants partiels anodique et cathodique. L'attaque purement chimique d'un semi-conducteur signifie qu'aucun porteur libre n'est impliqué et que le transfert de charge est strictement localisé à la surface [92]; c'est pourquoi la dissolution chimique n'est pas affectée par un potentiel externe. Ce type de gravure est rencontré, par exemple, lors de la réaction de InP avec des solutions concentrées en HCl [92] :



La rupture des liaisons HCl et InP a probablement lieu simultanément pour donner de nouvelles liaisons Cl-In et H-P.

Il existe d'autres exemples de gravure chimique de semi-conducteurs tels que la dissolution de Ge dans une solution contenant H_2O_2 [91], l'attaque de GaAs dans une solution de brome Br_2 [81].

II. INTERET DES ETUDES EN FONCTION DE LA POLARISATION

Dans la pratique, la gravure d'une jonction est réalisée en circuit ouvert par simple immersion de celle-ci dans une solution de gravure. Cette gravure peut mettre en jeu de nombreux phénomènes complexes qui dépendent de la polarisation tels que les transferts de charge, les recombinaisons en volume et en surface. Nous pouvons donc espérer les distinguer avec la polarisation. D'autre part la polarisation agit uniquement sur la composante électrochimique de la dissolution (par modification de la population des trous injectés) ce qui nous permettra d'évaluer la composante chimique dans le processus global de la gravure.

PARTIE II : RESULTATS ET DISCUSSION

Nos observations par microscopie optique ou électronique de transistors clivés ayant été trempés dans une solution WE* révèlent des défauts cristallins et des limites de jonctions. Sur les planches photos 1 et 2, on distingue différentes zones "marquées" par la gravure différentielle. Malheureusement, cette méthode ne permet pas la mesure précise de profondeur de jonction puisqu'aucune corrélation n'a été faite entre la limite métallurgique et la limite de jonction définie par la gravure dans WE*.

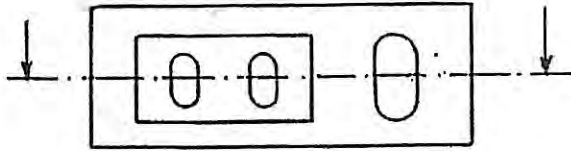
Avec la miniaturisation extrême des circuits intégrés, cette solution d'attaque semble être trop agressive vis-à-vis des zones de petites dimensions (0,1 à 1 μm de profondeur) et fortement dopées (10^{18} à 10^{19} at/cm³). Son agressivité peut être atténuée soit par diminution de la température du bain d'attaque, soit par dilution judicieuse de la solution.

De plus, des problèmes de reproductibilité subsistent lors de la révélation. En effet, il arrive que deux transistors jumeaux sur un même échantillon ne soient pas révélés de la même façon ou même que l'un soit "marqué" et l'autre non. Il faut noter que les transistors sont reliés à des zones métalliques (Pt, Cr, Ti, etc.) qui, si elles ne sont pas enlevées ou masquées avant la révélation dans WE*, peuvent modifier la figure d'attaque par effet de couplage galvanique.

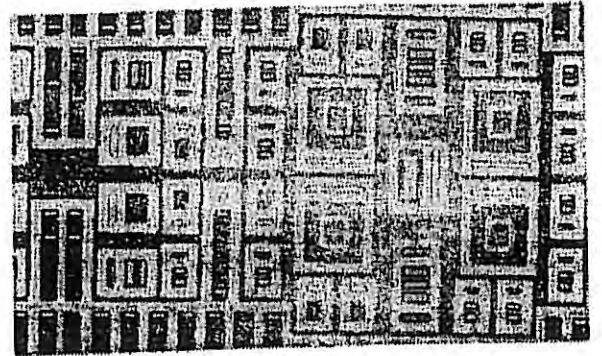
I. LA SOLUTION DITE "WE*"

I.1 Aspect thermodynamique

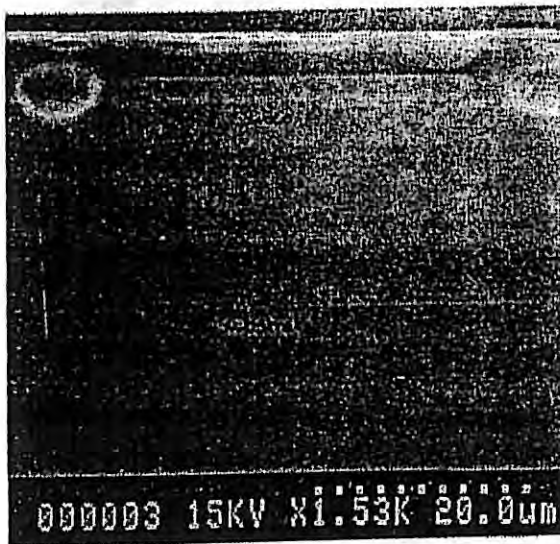
La solution dite "WE*", utilisée pour notre étude et décrite dans le chapitre II, possède de l'anhydride chromique en concentration (0,41 mol/l) inférieure à celle du WE (0,625 mol/l) (Chap. II, § II.1.1.). De plus, elle comporte trois oxydants différents : l'acide nitrique HNO₃, l'anhydride chromique CrO₃ et le nitrate de cuivre Cu(NO₃)₂. L'anhydride chromique, en milieu acide, se transforme principalement en Cr₂O₇²⁻, oxydant le plus fort de la solution [92] (figure 1).



(a)



(b)



(c)

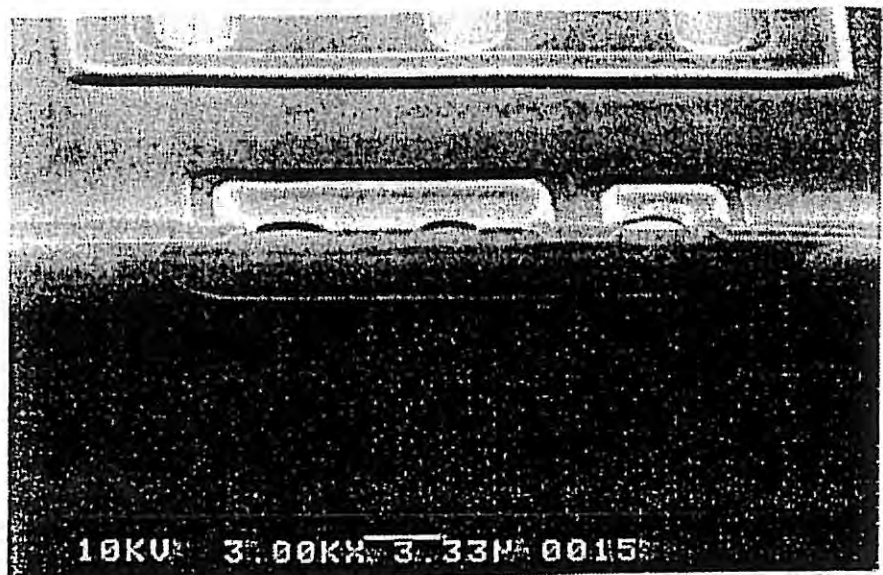


(d)

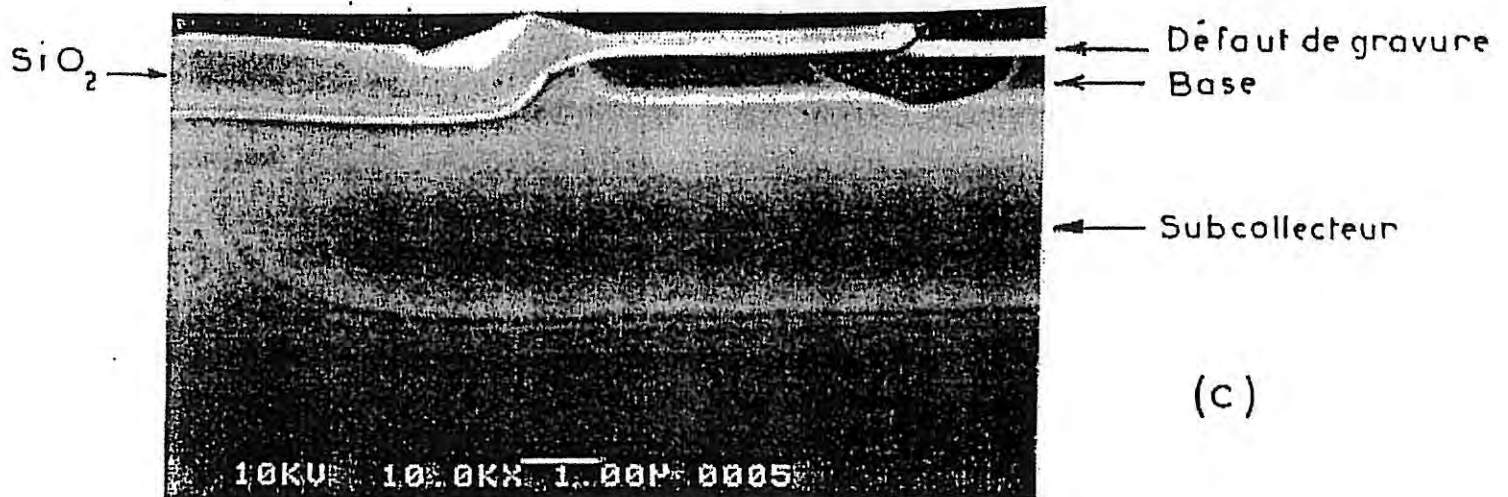
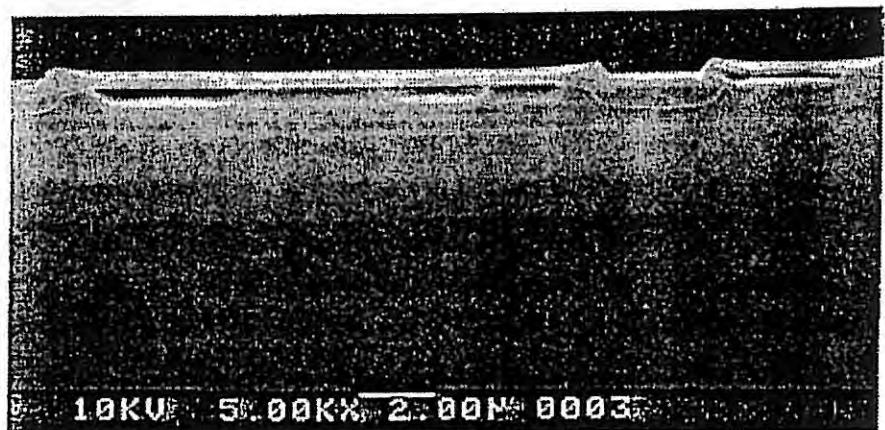
PLANCHE 1:

- (a) Représentation schématique d'un transistor vu de dessus.
 (b) Vue de dessus d'une série de transistors.
 (c) Révélation au WE* (15 s) d'un transistor clivé et vu à 90° (photo MEB).
 (d) Même transistor qu'en (c), mais vu sous un angle différent.

(a)



(b)



(c)

PLANCHE 2 : Visualisation au MEB d'un transistor clivé et révélé au WE.*

(a) Vue de dessus et vue clivée.

(b) Face clivée (voir schéma sur la figure 1 de l'introduction générale)

(c) Détail de la face clivée : au niveau de la base, nous observons "un trou noir" qui est un défaut de gravure.

Notons que l'émetteur ne peut être visualisé car il a été complètement dissous par la solution WE, solution de gravure très agressive.*

D'après nos mesures de potentiel d'oxydo-réduction, nous trouvons effectivement que le pouvoir oxydant de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est supérieur à celui de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et à celui de HNO_3 . En effet une solution (à $\text{pH}=0$) ne contenant que CrO_3 (0,41M), HF (7,17M), de l'acide acétique (4,37M) et de l'eau désionisée possède un potentiel d'oxydo réduction de l'ordre de 640 mV, très proche de celui de WE* qui vaut 700 mV/ESS ($\text{pH}=0$). De plus, si nous supprimons CrO_3 dans WE* en le remplaçant par de l'eau désionisée, le potentiel d'oxydo-réduction diminue à 387 mV/ESS. Ceci montre que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (CrVI) est l'espèce la plus oxydante de la solution. Notons que le potentiel d'oxydo-réduction est mesuré à l'aide d'un fil de platine immergé dans la solution étudiée.

Le rapport de concentration $[\text{HNO}_3]/[\text{CrO}_3]$ dans le WE, tel que le définit Margaret Wright Jenkins [58], permet, d'après l'auteur, l'obtention d'une gravure avec un relief peu prononcé. L'ajout d'une petite quantité de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans la solution augmente la définition des défauts cristallins. Les produits d'oxydation du silicium sont dissous par l'acide fluorhydrique. La présence d'acide acétique, agent mouillant et diluant, évite la formation de bulles (dues au dégagement d'hydrogène) sur la surface du silicium et de ce fait favorise une gravure plus uniforme et plus lente, donc mieux contrôlée.

I.2 Analyse chimique de Si gravé dans WE*

La gravure de divers types d'échantillons de silicium orientés (100) dans la solution WE* fait apparaître, même après un rinçage prolongé dans l'eau désionisée, une coloration rouge-orange sur les substrats de type p fortement dopés à $5 \cdot 10^{18}$ atomes de bore/cm³. Les autres substrats de type p ou n peu dopés à 10^{15} at/cm³ et ceux de type n dopés à 10^{17} at/cm³ ne changent pas de couleur après gravure. Il est probable que la surface du silicium de type p fortement dopé développe, après gravure, une couche de nature chimique ou d'épaisseur différente de celle formée sur les autres substrats. En accord avec les résultats de Margaret Wright Jenkins [58], nous avons détecté la présence de l'élément chrome sur les substrats de type n et p faiblement dopés gravés dans WE*.

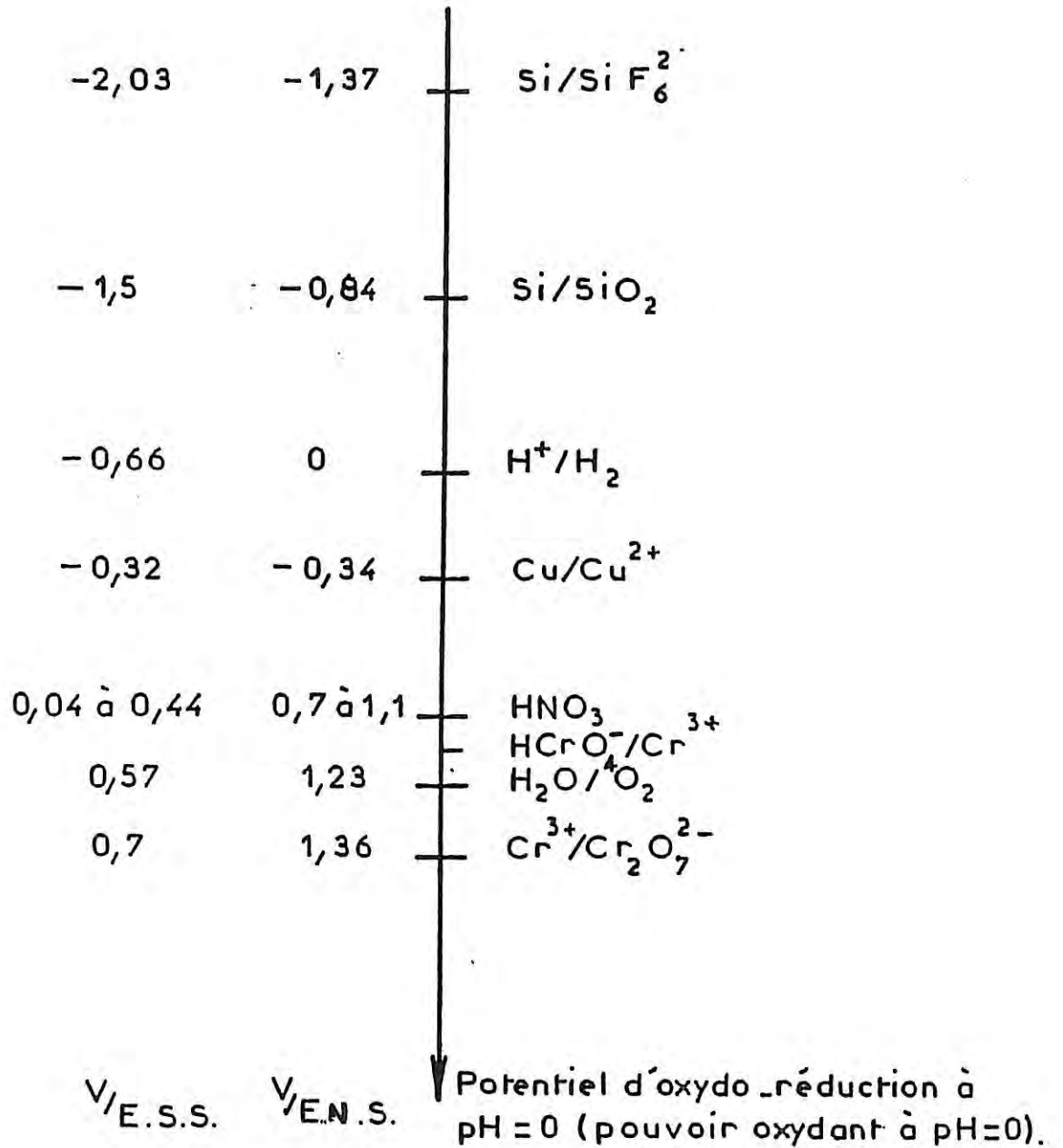


Figure 1 : Potentiels standards (pH=0) des couples d'oxydo-réduction pouvant intervenir lors de la gravure du silicium dans WE*. Les valeurs sont extraites de la réf.[93].

La figure 2 montre un spectre Auger obtenu sur la surface d'un substrat de silicium de type p faiblement dopé. Sur ce spectre, il apparaît en plus de l'élément carbone (contamination de l'échantillon par l'atmosphère et les emballages plastiques), les éléments fluor, oxygène, silicium et chrome. Le fluor, désorbe rapidement sous le faisceau électronique de l'Auger. Au bout de quelques cycles, le pic du fluor disparaît complètement (figure 3). C'est pourquoi il apparaît sous la forme d'un petit pic Auger (figure 2) non représentatif de la teneur initiale en fluor sur le substrat analysé. Les pics des éléments oxygènes et chrome s'enchevêtrent (figure 2); le pic principal de l'oxygène sort à 505 eV et le chrome apparaît sous la forme d'un épaulement. Si l'oxygène était lié à Si, son pic sortirait à 502-503 eV (figure 2.b), or il apparaît à 505 eV (figure 2.a). Ce déplacement chimique indique que l'oxygène est plutôt lié au chrome qu'au silicium. Après un décapage ionique de la surface, nous avons estimé l'épaisseur de la couche de chrome à 15 Å en épaisseur équivalente en SiO₂ (ie on suppose que la vitesse de décapage du chrome est la même que celle de SiO₂ faute de données complémentaires).

Après analyse Auger d'un échantillon de type p fortement dopé, nous avons également détecté du chrome plus ou moins oxydé sur une épaisseur de l'ordre de 15 Å. Par une analyse complémentaire en ESCA, qui donne une information sur les liaisons chimiques, nous trouvons sur la surface de tous les types de substrat du chrome oxydé qui tend vers un chrome métallique à l'interface Cr-Si. Les figures 4 et 5 montrent les spectres ESCA des énergies de liaison du silicium et du chrome en surface de l'échantillon avant et après un décapage ionique. En surface l'énergie de liaison du chrome correspond à celle d'un chrome oxydé plutôt qu'à celle d'un chrome métallique puisque pour un chrome métallique il faudrait obtenir une différence d'énergie de 9,3 eV entre les pics Cr 2p_{1/2} et Cr 2p_{3/2} (figure 4.c) alors que pour notre échantillon, cette différence est de 9,8 eV (figure 4.a), valeur proche de celle du composé Cr₂O₃. Après un décapage de la surface de notre échantillon, la différence d'énergie vaut 9,4 eV; le chrome est proche de l'état métallique. Notons que le chrome à l'état d'oxydation +VI est facilement réduit (figure 1) par de nombreux composés, il est donc possible qu'au cours du décapage le faisceau ionique réduise Cr VI en Cr 0.

Par une analyse en RBS, nous avons dosé 0.3 à 0.810¹⁵ at Cr/cm² sur n-Si 10¹⁵ et p-Si10¹⁵ gravés dans WE* de 30 sec à 2mn. Un dosage nucléaire montre que ces échantillons possèdent autant d'oxygène (2 à 810¹⁵ at/cm²) qu'un échantillon fraîchement décapé dans HF.

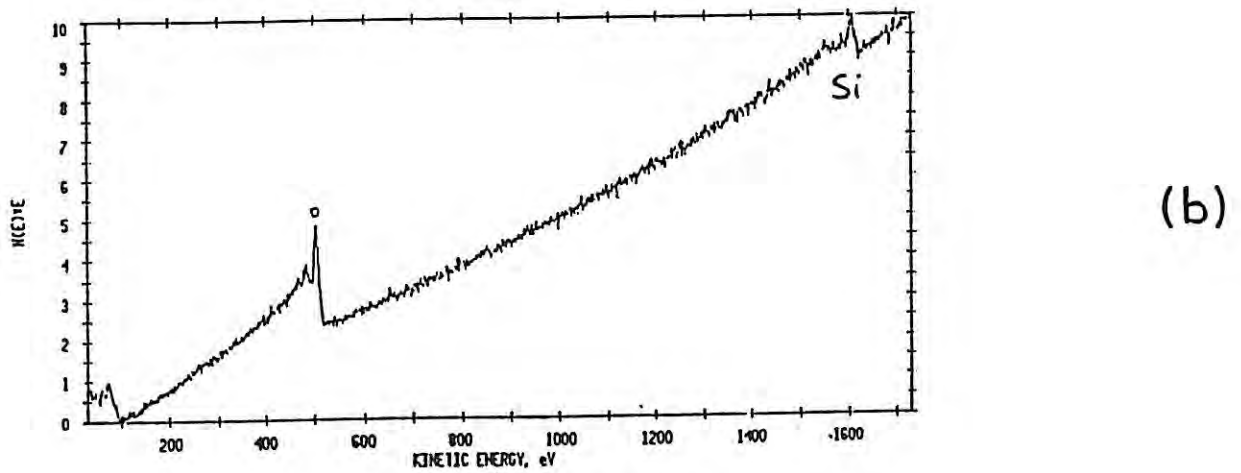
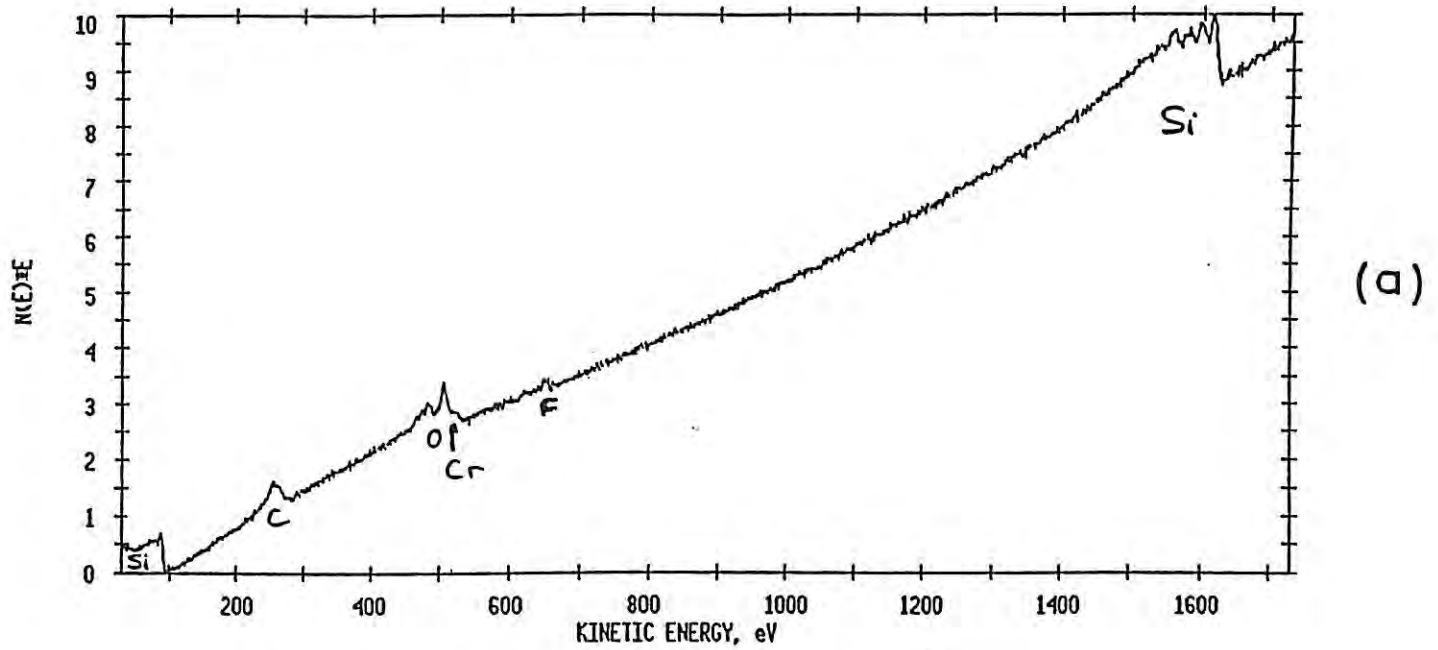
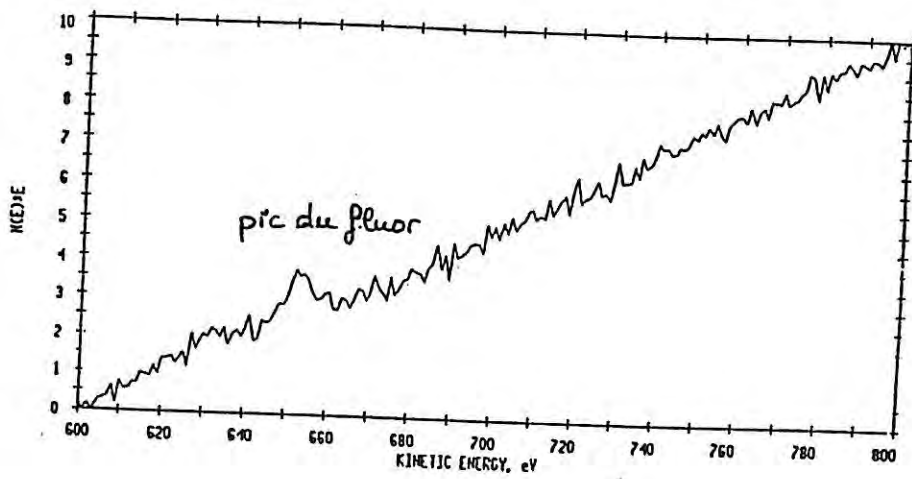
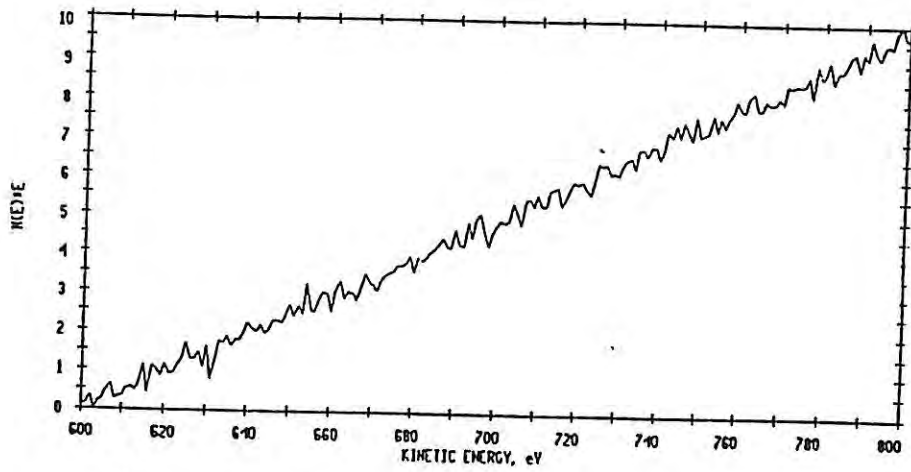


Figure 2 : Spectre Auger d'une surface de silicium de type p faiblement dopé (10^{15} at/cm³) gravée dans WE* pendant 30 sec et rincée à l'eau désionisée (a) et spectre d'un oxyde natif de silicium (b).



(a)



(b)

Figure 3 : Spectres du fluor après un cycle (a), trois cycles (b).

savons pas s'il y a changement de phase dans l'épaisseur de cette couche. De plus, nous avons estimé que l'épaisseur de la couche est la même pour tous les types de substrats. Nous ne sommes donc pas en mesure de déterminer l'origine de la coloration orange qui apparaît après gravure uniquement sur p-Si 5.10^{18} .

Nous pouvons remarquer qu'aucune trace de cuivre n'a été détecté par analyse Auger et ESCA (limite de détection pour l'ESCA de l'ordre de 0,1% atomique). L'étude thermodynamique le prévoyait (figure 1) puisque l'oxydant le plus fort, en l'occurrence Cr^{6+} , oxyde le réducteur le plus faible qui est le silicium. Nous pouvons alors nous demander quel rôle jouent les ions Cu^{2+} en solution lors de la gravure de Si dans WE*. Celui-ci sera examiné au § II.2.3.3 de ce chapitre.

1.3 Potentiels de repos du silicium dans WE*

A l'état stationnaire, dans l'obscurité et en circuit ouvert, l'électrode de silicium se met à un potentiel, appelé potentiel de repos. Ce potentiel est bien défini pour une électrode donnée mais varie en moyenne de ± 20 mV d'une électrode à une autre du même type.

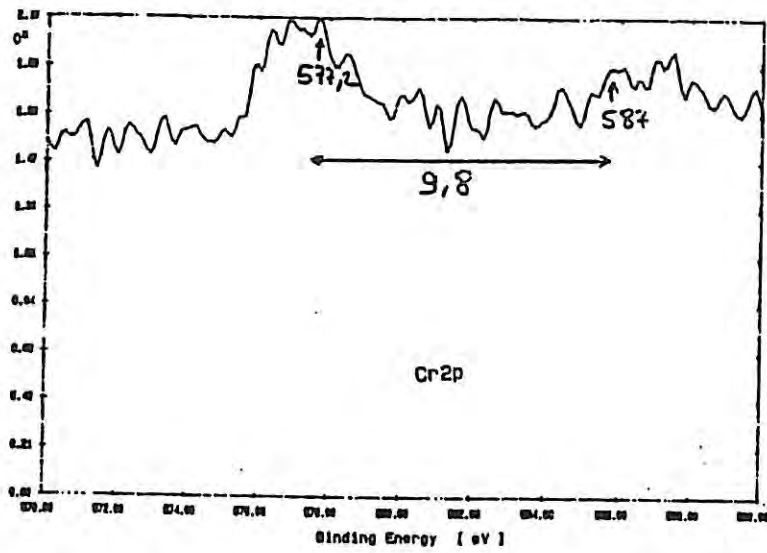
Le tableau 1 donne les valeurs moyennes des potentiels de repos des quatre types d'électrodes utilisées dans une solution appelée "blanc" et dans WE*. Le "blanc" est la solution de base de WE* sans oxydant soit 50cc HF: 50cc d'acide acétique: 100cc d'eau désionisée (soit HF à 7,17M).

Tableau 1

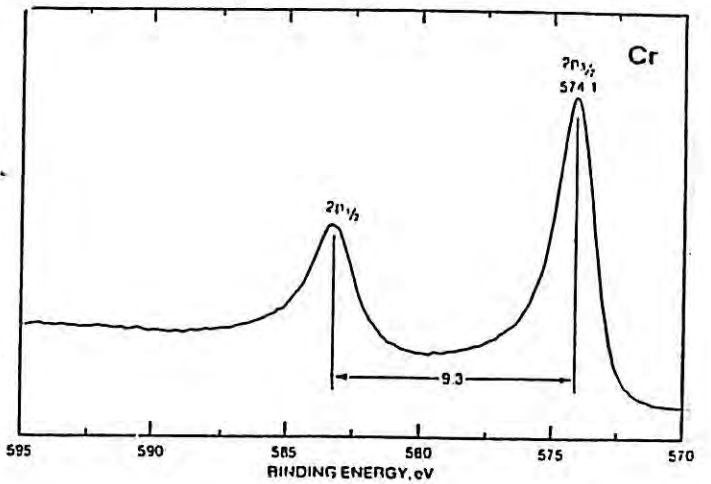
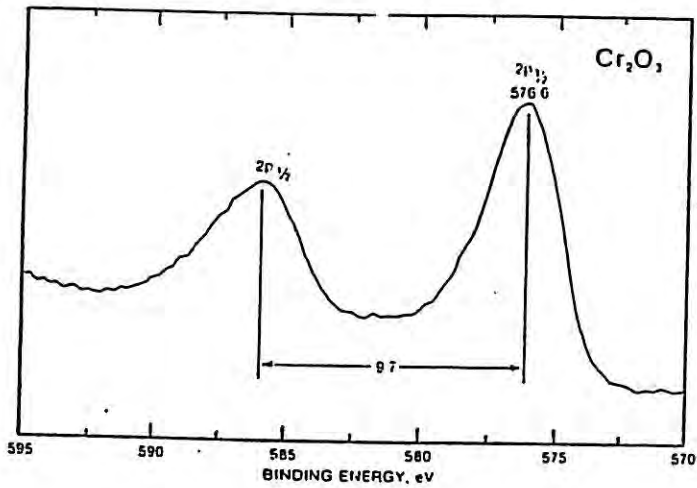
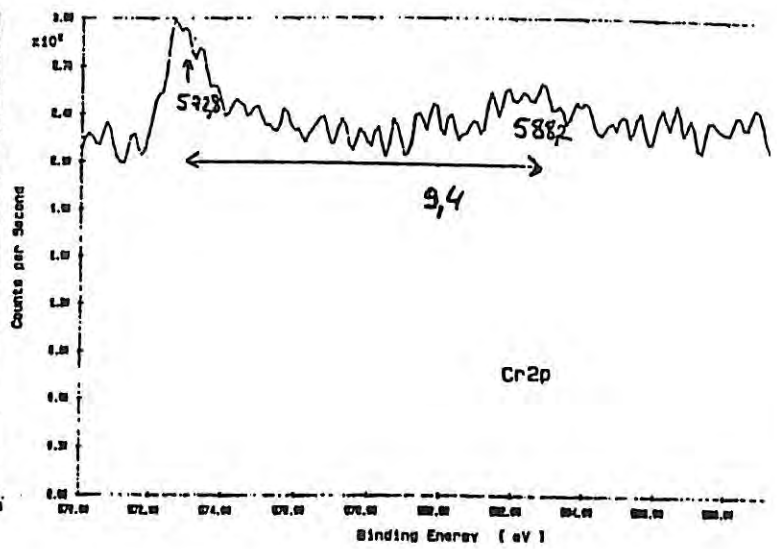
	$V_{\text{rédox}}$ en mV/ESS	V_{repos} en mV/ESS			
		n-Si 10^{15}	p-Si 10^{15}	n-Si $3,5.10^{17}$	p-Si 5.10^{18}
Blanc	075	-700	-580		
WE*	700	-770	-350	-550	-440

La valeur attribuée à $V_{\text{rédox}}$ dans le blanc correspond à la valeur de potentiel que prend un fil de platine immergé dans cette solution; cette valeur donne la position du niveau de Fermi du blanc par rapport à la référence en solution (ESS). L'analyse des $V_{\text{rédox}}$ indique que le WE* est très oxydant par rapport au blanc.

(a)



(b)



(c)

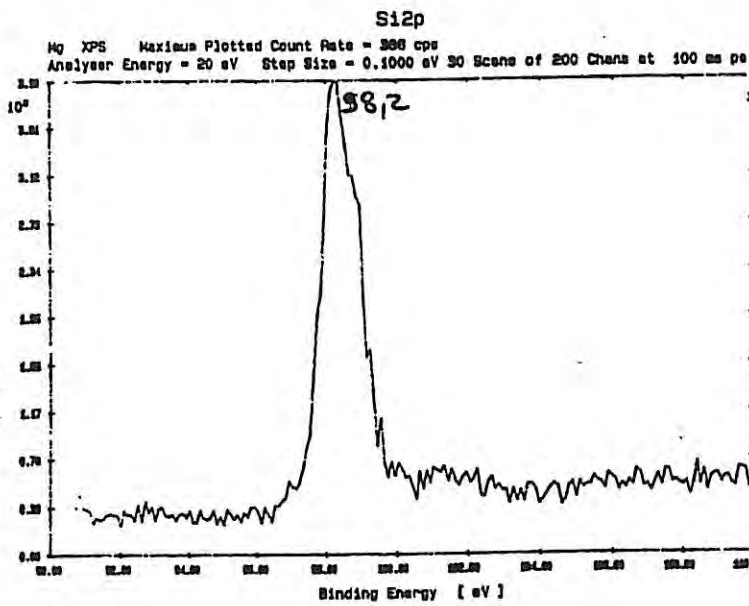
Figure 4 : Zoom sur le pic ESCA du chrome (Cr 2p)

(a) à la surface de p-Si1018 gravé dans WE* pendant 30 sec

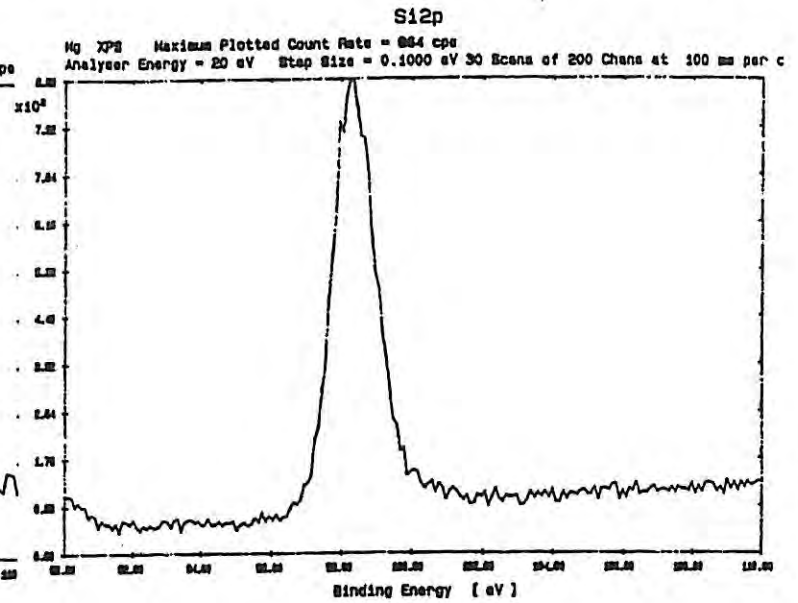
(b) après un décapage ionique de la surface

(c) références des pics Cr $2p_{1/2}$ et Cr $2p_{3/2}$ dans le chrome métallique et dans le composé Cr_2O_3 .

(a)



(b)



(c)

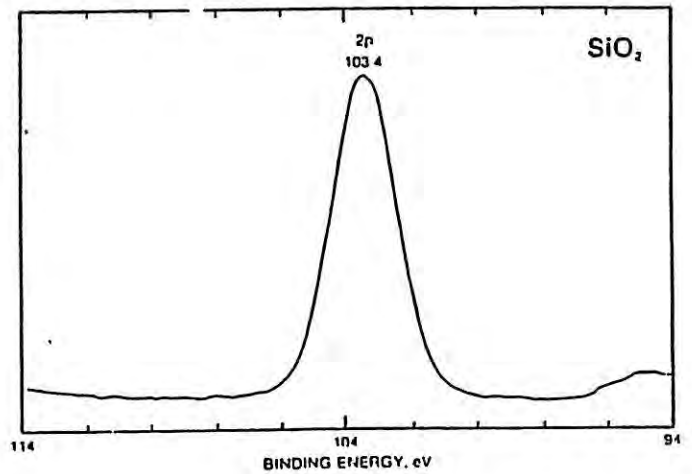
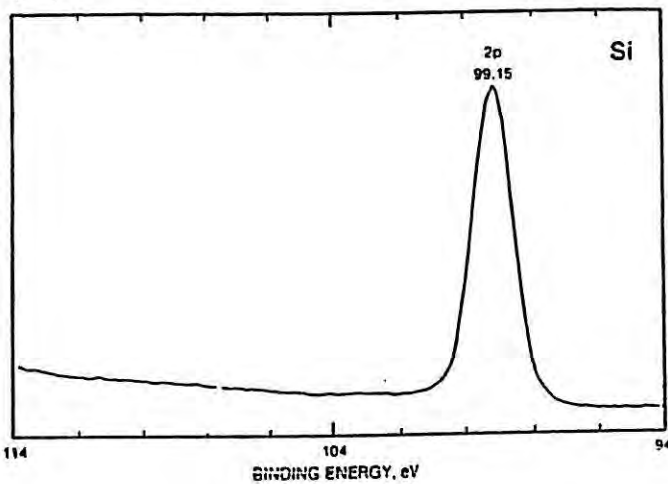


Figure 5 : Zoom sur le pic ESCA du silicium (Si2p)

(a) à la surface de p-Si 5.1018 gravé dans WE* pendant 30 sec

(b) après un décapage ionique de la surface

(c) références des pics (Si2p) du silicium et de SiO₂ d'après [79];

L'immersion de n-Si 10^{15} dans le blanc puis dans WE* diminue le potentiel de repos de 70 mV alors que le potentiel de repos de p-Si 10^{15} augmente de 230 mV dans WE* par rapport au blanc. La différence de potentiel de repos entre p-Si 10^{15} et n-Si 10^{15} vaut 120 mV dans le blanc et 420 mV dans WE*. Nous allons essayer d'expliquer cette augmentation.

Dans une situation idéale (obscurité, électrolyte indifférent vis à vis du semi-conducteur), l'équilibre est atteint lorsque les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte sont égaux. Le potentiel de repos est alors égal au potentiel noté $V_{\text{rédox}}$ de la solution. Le diagramme d'énergie de la figure 6.a décrit cette situation. Dans ce cas aucune différence de potentiel n'est trouvée entre n et p-Si 10^{15} . De nombreux systèmes atteignent l'équilibre en circuit ouvert: les jonctions de Schottky (cf. chapitre I, figure 1 de la partie II). les jonctions Sc/électrolyte contient un couple d'oxydo-réduction dont le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite du semi-conducteur ou encore les jonctions Sc/électrolyte où l'électrolyte contient un solvant organique et un couple d'oxydo-réduction[94].

Dans une situation où le niveau d'oxydo-réduction se situe, non plus dans la bande interdite mais en dessous de la bande de valence du Sc (figure 6.b), les niveaux de Fermi de chaque phase ne s'égalisent pas: le semi-conducteur se dissout dans la solution très oxydante. En supposant que le mécanisme est le même sur n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} , en particulier que la position des bords de bande est la même, le diagramme énergétique de l'interface Si/électrolyte est celui de la figure 6.b. L'injection de trous depuis l'électrolyte dans la bande de valence de Si fait apparaître un quasi-niveau de Fermi, E^*_{Fp} , situé plus bas énergétiquement que celui des électrons pour n-si 10^{15} . On considère que le niveau de Fermi des porteurs majoritaires est plat dans toute la ZCE. Il a été montré que E^*_{Fp} se situe en général au même niveau de Fermi des trous, E_{Fp} , de p-Si 10^{15} immergé dans la solution oxydante [95].

Ainsi l'écart entre les niveaux de Fermi (donc les potentiels de repos) de n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} est non nulle dans une solution très oxydante. Cet écart, qui est une mesure de la densité de trous responsable de la corrosion, est d'autant plus grand que la densité de courant de corrosion est importante. Notons que la différence de potentiels de repos entre n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} dans le blanc est attribué à la lente corrosion du silicium rendue possible par l'oxygène dissous. Nous remarquons également que n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} ne sont pas en équilibre dans le blanc puisque les potentiels de repos ne sont pas égaux au potentiel rédox du blanc.

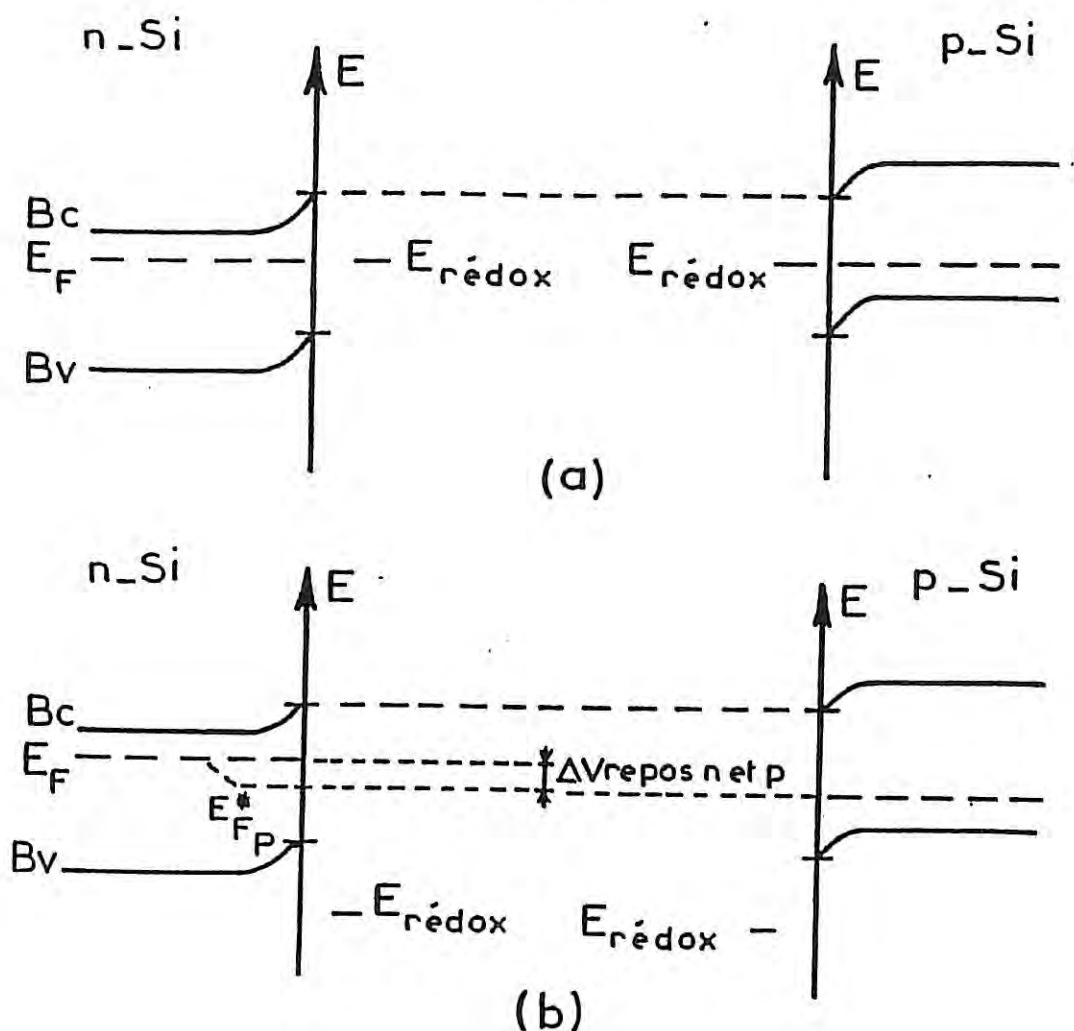


Figure 6 : Diagramme d'énergie de l'interface Si/électrolyte:

(a) dans une situation d'équilibre

(b) dans une situation de non équilibre en circuit ouvert.

En résumé, nous avons montré par une étude des potentiels de repos que le WE* est une solution très agressive vis à vis du silicium. De plus, l'immersion du silicium dans WE* entraîne l'adsorption d'une couche de chrome vraisemblablement oxydée.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de révélation dans WE*, il nous a paru intéressant de décomposer un transistor et de travailler sur des zones dopées d'une manière homogène. C'est ainsi que, pour contrôler l'attaque chimique ou électrochimique, nous avons essayés de comprendre les paramètres importants impliqués et leurs effets sur la cinétique de dissolution du silicium. Dans cette optique, nous avons réalisés conjointement une étude de la vitesse de gravure en fonction de l'influence de la température, de la composition de la solution et de l'agitation, et une étude électrochimique.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

II.1 Résultats

II.1.1 Influence de la température sur la vitesse de gravure

La dépendance de la vitesse de gravure électroless ou chimique du silicium en fonction de la température est mesurée pour quatre types de substrat homogénément dopés : du silicium dopé au bore à 10^{15} at/cm³ (p-Si 10^{15}) ou à 5.10^{18} at/cm³ (p-Si 5.10^{18}), ainsi que du silicium dopé au phosphore à 10^{15} at/cm³ (n-Si 10^{15}) ou à $3,5.10^{17}$ at/cm³ (n-Si $3,5.10^{17}$).

La température de la solution (préparée au maximum une semaine à l'avance), est relevée au 0,5°C près à l'aide d'un thermomètre recouvert d'une mince feuille de Téflon (résistant à l'HF) et placé au centre de la cellule. La température de l'interface Si/solution n'est pas connue.

Pour éviter la formation de dépôt et donc d'artefacts de gravure sur la surface de l'échantillon placé horizontalement, la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique aux environs de 500 tours/mn. De plus, la gravure est réalisée dans l'obscurité totale.

Pour une température donnée, nous avons vérifié que la vitesse d'attaque verticale ne dépend pas de l'aire immergée lorsque celle-ci varie de 1 mm² à 100 mm², ordre de grandeur des surfaces utilisées. Pour ces superficies, la vitesse de gravure latérale est négligeable devant la vitesse verticale. Nous nous sommes alors intéressés uniquement à la vitesse de gravure verticale (profondeur de gravure divisée par le temps d'immersion).

La figure 7 présente les variations de la hauteur gravée en fonction du temps d'immersion obtenues sur différents types de substrats Si à la température $T = 29^{\circ}\text{C}$.

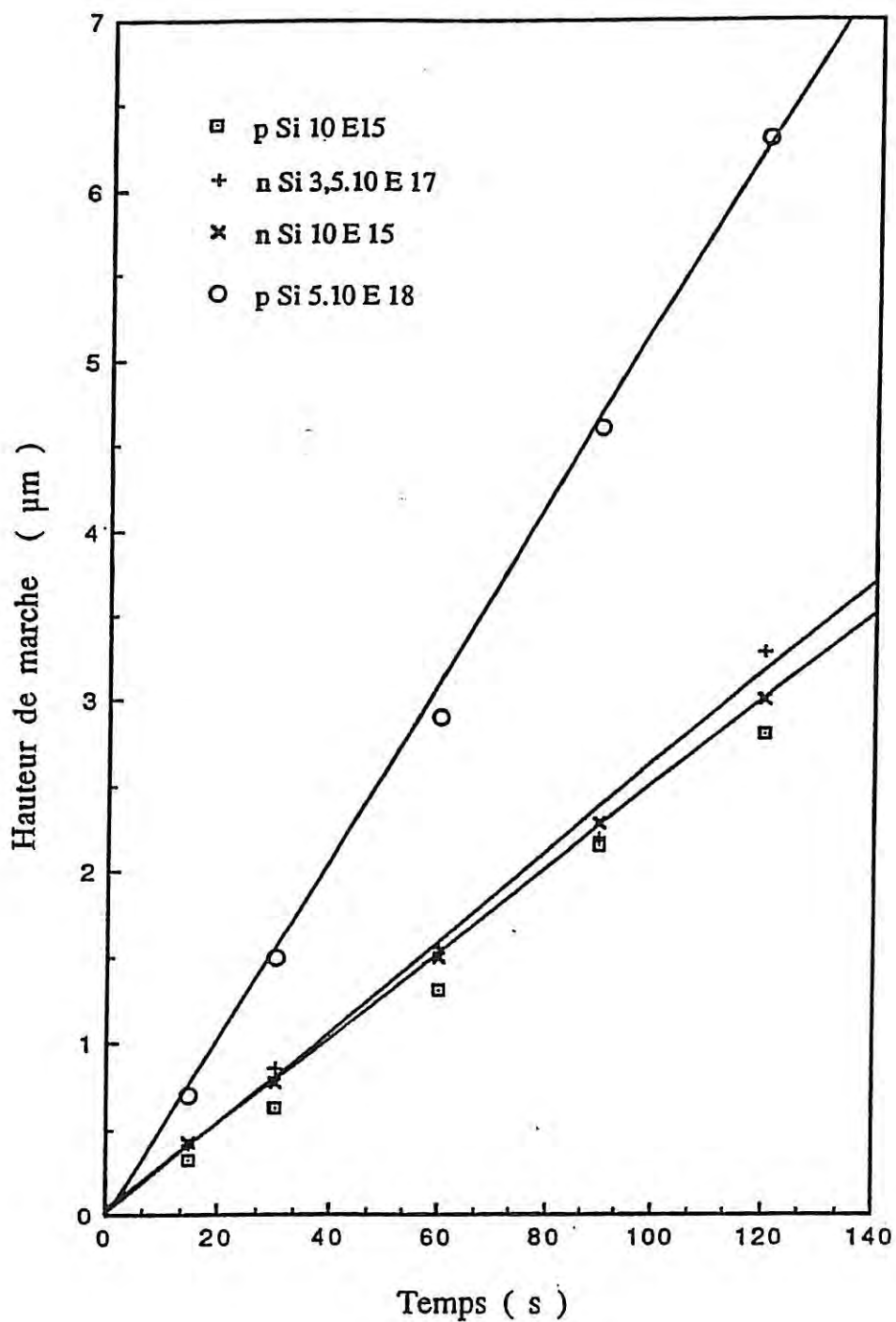


Figure 7 : Vitesses de gravure de p-Si 10^{15} n-Si 10^{15} n-Si $3,5 \cdot 10^{17}$ et p-Si $5 \cdot 10^{18}$ dans notre solution "WE*".

La mesure des hauteurs de marche est décrite au chapitre II.1.4. Pour un type de substrat et une température donnés, nous pouvons définir une vitesse de gravure car les courbes de la figure 7 sont des droites pour des temps d'immersion allant de 15 sec à 10 minutes. On note que, à 29°C, la vitesse de gravure de Si est pratiquement indépendante du substrat (entre 1,37 et 1,5 $\mu\text{m}/\text{mn}$) sauf pour le substrat de type p le plus fortement dopé (3 $\mu\text{m}/\text{mn}$). Nous avons reproduit ce type d'expérience pour différentes températures et l'ensemble des résultats est rassemblé sur le tableau 2.

Tableau 2 : Vitesses de gravure du silicium (n ou p) en $\mu\text{m}/\text{mn}$ selon la température du "WE*".

Température (°C)	Type de substrat			
	n-Si 10^{15}	p-Si 10^{15}	n-Si $3,5 \cdot 10^{17}$	p-Si $5 \cdot 10^{18}$
-5	0,17	0,17	0,32	0,5
-2		0,22		
6	0,27 (5 à 6°C)	0,31 (6,5°C)		0,7
7			0,34	
11			0,6	
23	1,1	1	1	2,26
29	1,5	1,37	1,5	3
34	2	2	2,2	3,7
43	3,6	4	4	5,7
50	5,8	5,2	5,8	6,4
57	7,8	6,4	7,8	9,8
66		9,6		11,7
75	13,3			

Les résultats sont analogues à ceux de la figure 7 : à une température donnée, la vitesse de gravure de p-Si $5 \cdot 10^{18}$ est toujours supérieure à celle des autres substrats utilisés. Compte tenu des erreurs de mesure, nous considérons que les vitesses de gravure de n-Si 10^{15} , p-Si 10^{15} et n-Si $3,5 \cdot 10^{17}$ sont identiques.

La figure 8 montre que la relation entre la vitesse de gravure V et la température T , pour chaque type de substrat est de la forme :

$$V = K \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (1)$$

où K est une constante, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$) et E_A une énergie d'activation apparente.

Cette relation correspond à la loi d'Arrhénius dans le cas où la concentration des réactifs en solution reste constante. Cette clause sera vérifiée par la suite. Le lecteur peut se reporter à l'annexe I pour avoir plus de détails sur la loi d'Arrhénius.

Les droites obtenues sur la figure 8 ont à peu près la même pente mais celle relative à p-Si 5.10^{18} est décalée par rapport aux autres. A partir des valeurs des différentes pentes, nous avons déterminé les valeurs de E_A regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Energies d'activation associées à la gravure du silicium dans le WE* pour divers substrats.

Substrat	E_A en eV/particule	E_A en kcal/mole
n-Si 10^{15}	0,479	11,00
p-Si 10^{15}	0,464	10,7
n-Si $3,5.10^{17}$	0,432	9,98
p-Si 5.10^{18}	0,381	8,8

(1 cal = 4,18 J. 23,1 kcal/mole = 1 eV/particule).

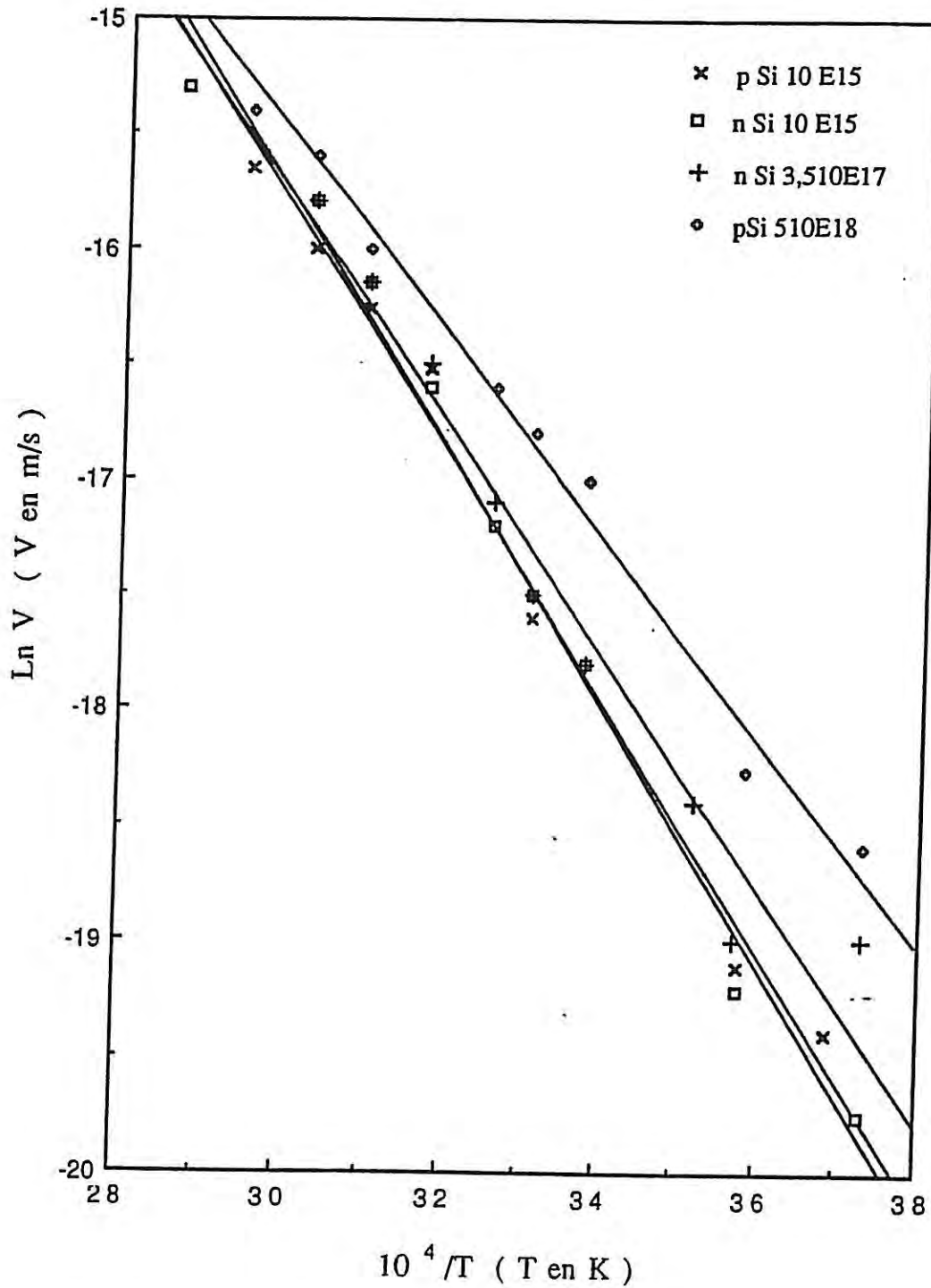


Figure 8 : Diagramme d'Arrhénius : relation entre la vitesse de gravure du silicium en circuit ouvert dans le WE* et la température.

II.1.2 Morphologie de la surface et profil

La planche 3 indique que la morphologie reste quasiment la même sur p-Si 10^{15} , n-Si 10^{15} et n-Si 10^{17} sur des hauteurs gravées de 2 à 4 μm , indépendamment de la température de la solution. Le silicium de type p fortement dopé présente, quant à lui, une morphologie très différente (planche 4) de celle des autres substrats (planche 3) et ce quelles que soient la hauteur gravée et la température de WE*.

Les profils d'attaque obtenus pour différentes conditions expérimentales, ont tous la même allure générale; seule la hauteur h varie en fonction des conditions d'attaque. Ce profil est présenté sur la planche 5. De plus, il faut remarquer qu'aucune surgravure en bordure de masque n'est observée, quels que soient la température du bain et le temps d'immersion.

II.1.3 Analyse en fonction de la polarisation/effet de la dilution

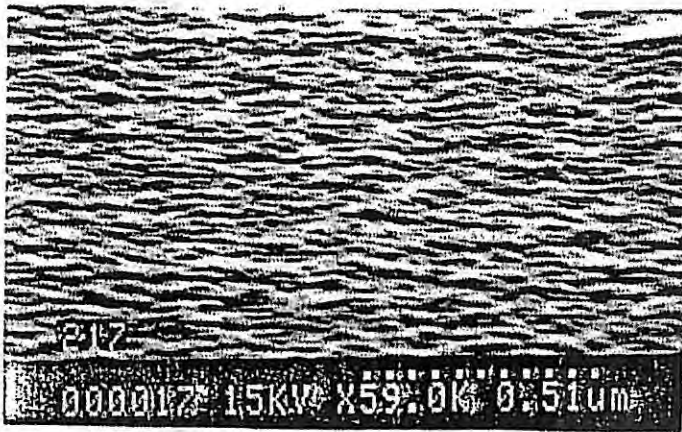
II.1.3.1 Vitesse de gravure en fonction du potentiel

L'étude de la vitesse de corrosion du silicium dans le WE* en fonction du potentiel appliqué doit nous permettre de déterminer si la gravure du silicium en circuit ouvert comporte une composante chimique (Partie I).

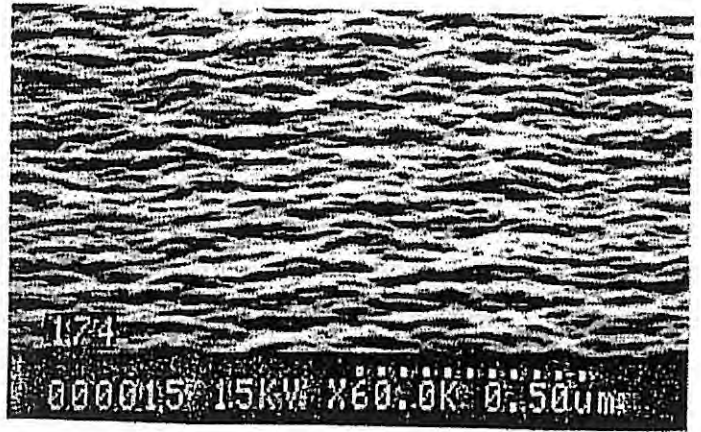
Dans le domaine anodique, la gravure de p-Si 10^{15} est classique, de type exponentielle. La corrosion anodique de n-Si 10^{15} est, quant à elle non négligeable, de l'ordre de 1,57 $\mu\text{m}/\text{mn}$, valeur supérieure à celle de 1 $\mu\text{m}/\text{mn}$, trouvée en circuit ouvert à 20-25°C.

L'existence d'un plateau pour la vitesse de corrosion, sur la figure 9, loin du domaine anodique indique que la gravure de p-Si 10^{15} et n-Si 10^{15} en circuit ouvert dans le WE* comporte une ou plusieurs étapes purement chimiques. La "vitesse de gravure chimique" est à peu près identique pour n, p-Si 10^{15} et n-Si $3,5 \cdot 10^{17}$; elle est de l'ordre de 0,06 - 0,07 $\mu\text{m}/\text{min}$ (figure 9). La composante chimique de la gravure ne doit donc pas dépendre de la conductivité.

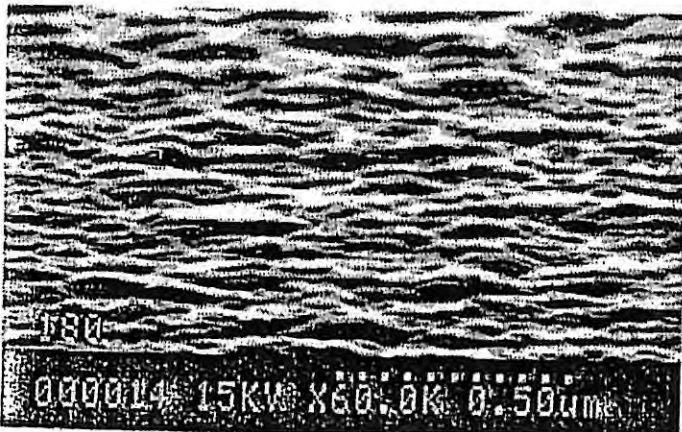
Pour p-Si $5 \cdot 10^{18}$, nous avons trouvé une vitesse constante dans le domaine cathodique de l'ordre de 0,46 à 0,85 $\mu\text{m}/\text{min}$. Cette vitesse de gravure d'origine chimique est plus importante que celle trouvée pour p et n-Si 10^{15} .



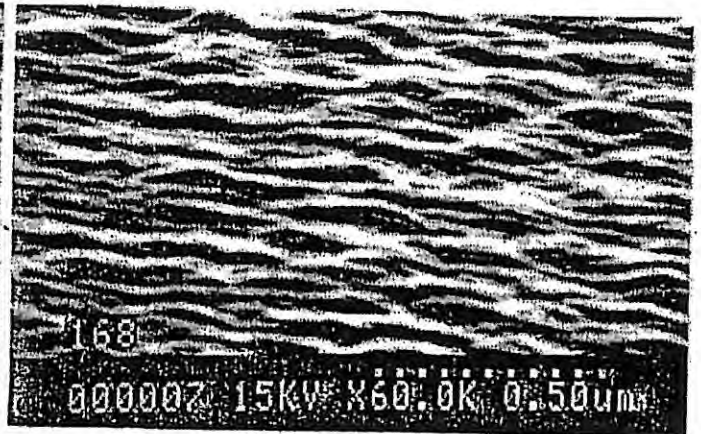
n Si 10^{17} , 34°C
h = 2,7 μm



p Si 10^{15} , 50°C
h = 3,2 μm



n Si 10^{15} , 50°C
h = 4,2 μm

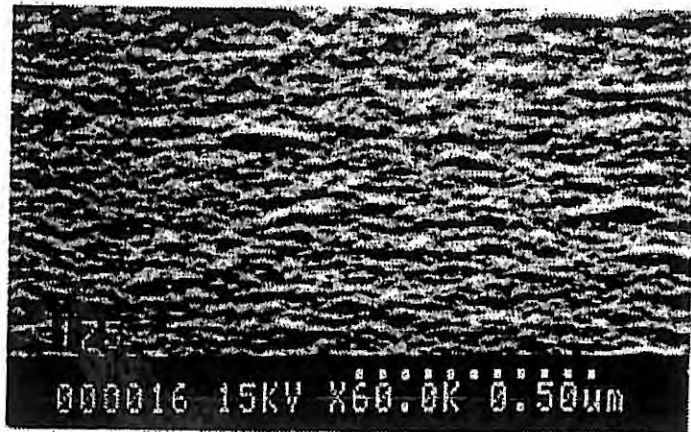


n Si 10^{17} , 50°C
h = 4,2 μm

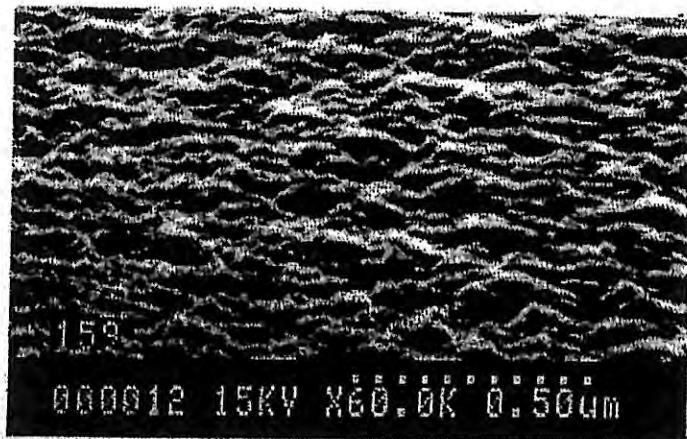
PLANCHE 3 : Morphologie du silicium gravé dans WE.*

N.B. Les échantillons sont inclinés à 72° par rapport à l'horizontale

34°C
h = 2,48 μm



50°C
h = 3,2 μm



50°C
h = 4,2 μm



PLANCHE 4 : Morphologie du silicium de type p fortement dopé ($pSi5.10^{18}$) gravé dans WE*.

N.B. Les échantillons sont inclinés à 72° par rapport à l'horizontale.

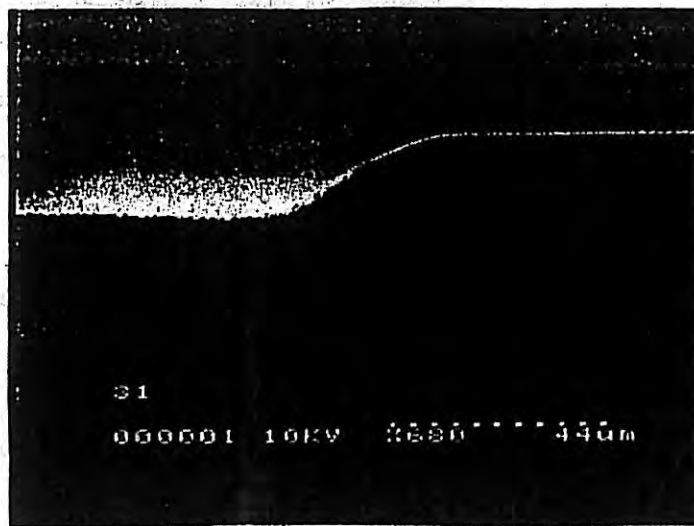


PLANCHE 5 : Profil de gravure typique du silicium obtenu après immersion dans WE en circuit ouvert.*

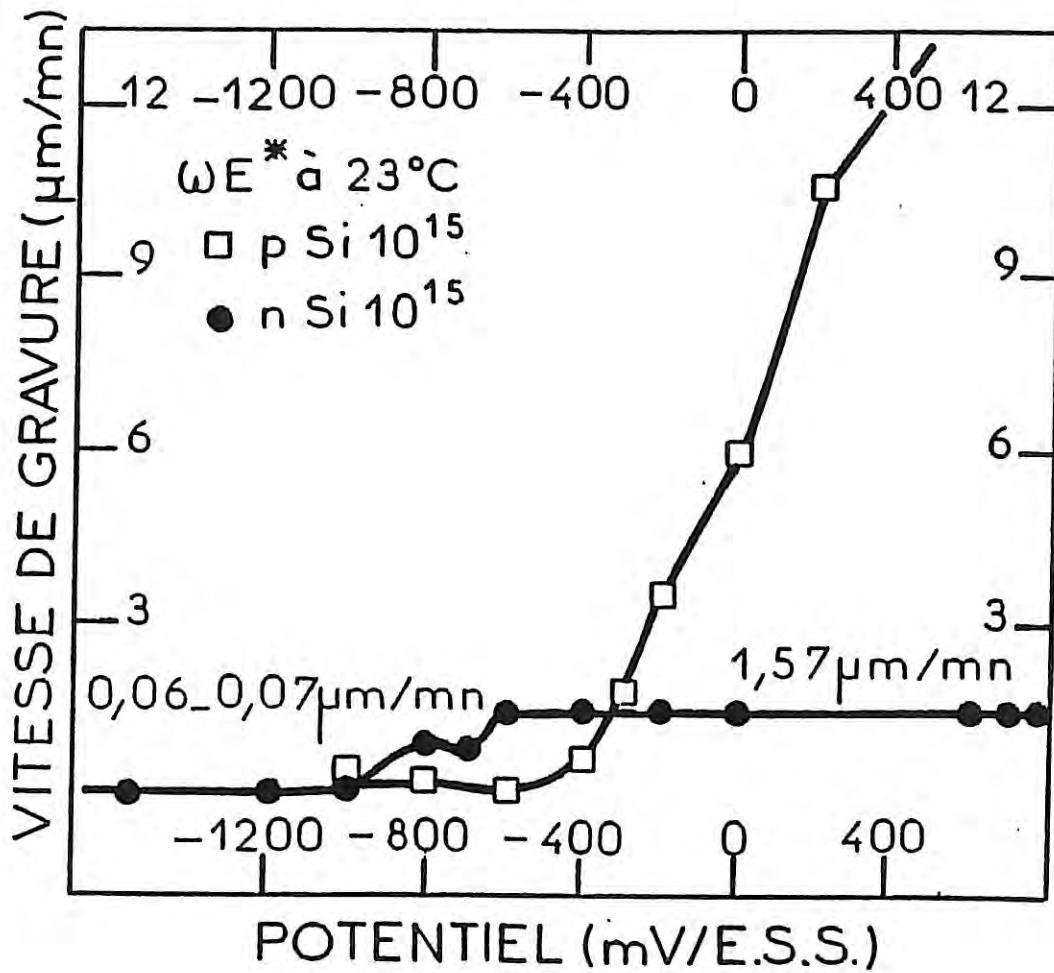


Figure 9 : Courbes de vitesse de gravure du silicium dans la solution WE à 20 - 25°C en fonction du potentiel appliqué.

Vitesse de rotation de l'électrode : 1360 tr/mn.

De plus, quel que soit le type de substrat, la vitesse de rotation de l'électrode de silicium n'a aucune influence sur la vitesse de gravure, sauf pour une vitesse de rotation nulle pour laquelle la vitesse de gravure tend à diminuer. La gravure du silicium en circuit ouvert se trouve plutôt sous contrôle réactionnel à 20-25°C. Nous venons donc de vérifier que la concentration des réactifs à l'interface Si/électrolyte reste constante (§ II.1.1).

II.1.3.2 Courant en fonction du potentiel

La figure 10 présente les courbes courant-tension typiques relevées pour n-Si 10^{15} , p-Si 10^{15} et pour le platine immergés dans la solution WE* à pH=0 et dans l'obscurité. Sous polarisation inverse, les densités de courant de saturation J_S , de l'ordre de 16 mA/cm 2 pour n-Si 10^{15} et - 20 mA/cm 2 pour p-Si 10^{15} , sont très importantes. Dans le domaine cathodique, H $_3$ O $^+$ se réduit en produisant H $_2$ dès - 650 mV/ESS (- 236 mV/ECS) sur l'électrode de platine, et dès - 1200 mV/ESS (- 786 mV/ECS) sur n-Si 10^{15} . Pour l'électrode (n-Si 10^{15}), il existe un creux cathodique vers - 1035 mV/ESS (- 620 mV/ECS) à environ - 33 mA/cm 2 . Nous remarquons que cette valeur correspond à peu près au double de $J_S = 16$ mA/cm 2 pour n-Si 10^{15} .

J_S ne varie pas avec la vitesse de rotation de l'électrode de 500 à 2500 tr/mn, ce qui implique que le processus anodique est contrôlé par la réaction et non par la diffusion des espèces.

La densité de courant de saturation d'une électrode de type n, J_S^n augmente avec la température. Pour trois températures différentes, 24, 30 et 37°C, les valeurs de J_S sont de l'ordre de 15,6., 20 et 32,5 mA/cm 2 respectivement, pour une même électrode n-Si 10^{15} . L'énergie d'activation apparente déduite de l'équation (1) dans laquelle la vitesse de gravure, V, est remplacée par J_S vaut environ 0,41 kcal/mol (soit $4,5 \cdot 10^{-3}$ eV/particule), valeur très petite devant la largeur de la bande interdite du silicium (1,1 eV à 300°K). A 37°C, J_S dépend très faiblement de la vitesse de rotation de l'électrode Ω . Le processus anodique est donc sous contrôle mixte à 37°C avec une prépondérance du processus réactionnel par rapport au processus diffusionnel. Si nous cessons toute agitation du système, J_S , qui vaut 32 mA/cm 2 à 2500 tr/mn, diminue et se stabilise à 9,7 mA/cm 2 . Il est possible que se forme alors une couche barrière (couche d'oxyde) empêchant le courant de passer.

Sur la figure 11, nous avons reporté les courbes courant-tension d'une électrode n ou p-Si 10^{15} immergée dans la solution de gravure WE* ou dans "le blanc". Le "blanc" est la solution de base de WE* (sans oxydant), soit 50 cc HF : 50 cc HAc : 100 cc eau désionisée (soit HF à 7,17 M). Les densités de courant de saturation obtenues dans le "blanc" ne sont pas nulles mais sont négligeables par rapport à celles obtenues dans WE*.

II.1.3.3 Morphologie dans WE*

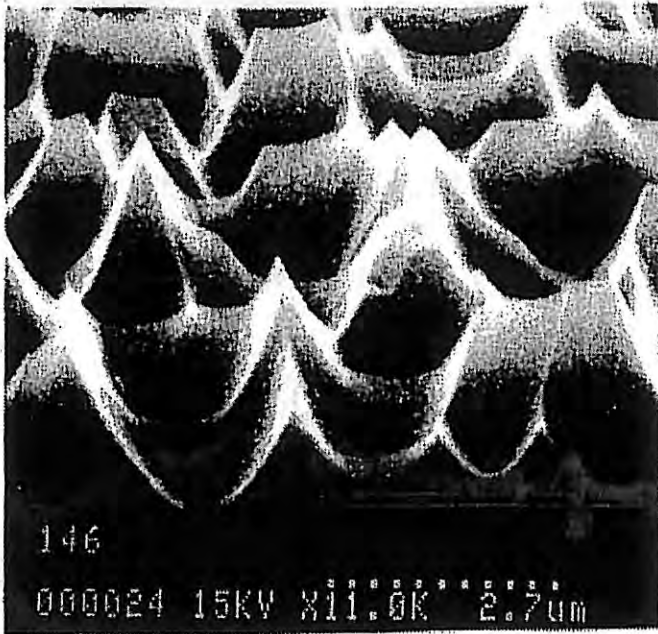
La planche 6 montre les divers reliefs obtenus sur p-Si 10^{15} sous polarisation. Dans le domaine anodique, le relief est important : de 200 à 600 mV/ESS, le relief est le même (photo VI.1 et profil sur la photo VI.2). A 0 V/ESS, la gravure est moins accentuée : Photo VI.3. Ce relief diminue au fur et à mesure que le potentiel devient de plus en plus cathodique.

II.1.3.4 Effet de la dilution

Nous examinons le rôle de chaque constituant lors de la gravure du silicium n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} à 19-25°C. Il est à noter qu'une dilution de la solution WE* est bénéfique dans le sens où cette dilution entraîne une diminution de la vitesse d'attaque du silicium et donc une meilleure maîtrise de la gravure.

Les solutions, dont la concentration en constituant X est variable, sont notées $\text{WE}^* - [(1-x)/x] X$. La concentration de tous les constituants sauf celle en X reste constante et égale à celle dans WE*. $[(\text{WE}^* + (x-1))/x] \text{HF}$ désigne une solution dont la concentration de tous les constituants, sauf celle de HF qui reste à 7,17 mol/l, est divisée par x. De même, WE^*/x désigne une solution dont la concentration de tous les constituants est divisée par x.

D'une manière générale l'allure de la courbe courant-tension est la même pour toutes les solutions utilisées (dont la solution WE*) et ce pour n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} . Un exemple est donné sur les figures 12 et 13. J_s , densité de courant de saturation démarre toujours vers -0,5V/ESS pour n-Si 10^{15} et vers -0,7V/ESS pour p-Si 10^{15} . Un exemple est donné sur les figures 12 et 13. J_s , densité de courant de saturation démarre toujours vers -0,5V/ESS pour n-Si 10^{15} et vers -0,7V/ESS pour p-Si 10^{15} .

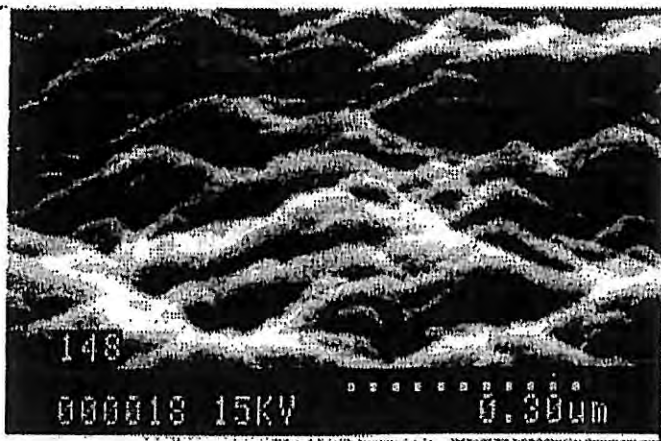


①

400mV/E.S.S.

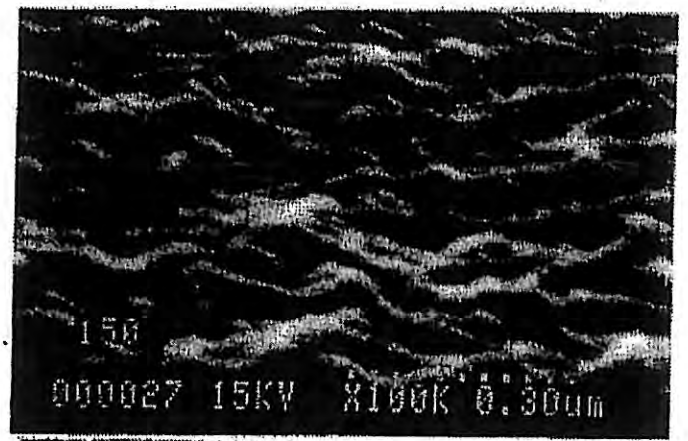


②



③

0V/E.S.S.



④

0,3V/E.S.S.

⑤

0,4V/E.S.S.



PLANCHE VI
 Gravure de p-SiO¹⁵ dans WE* (t_d = 2 min)

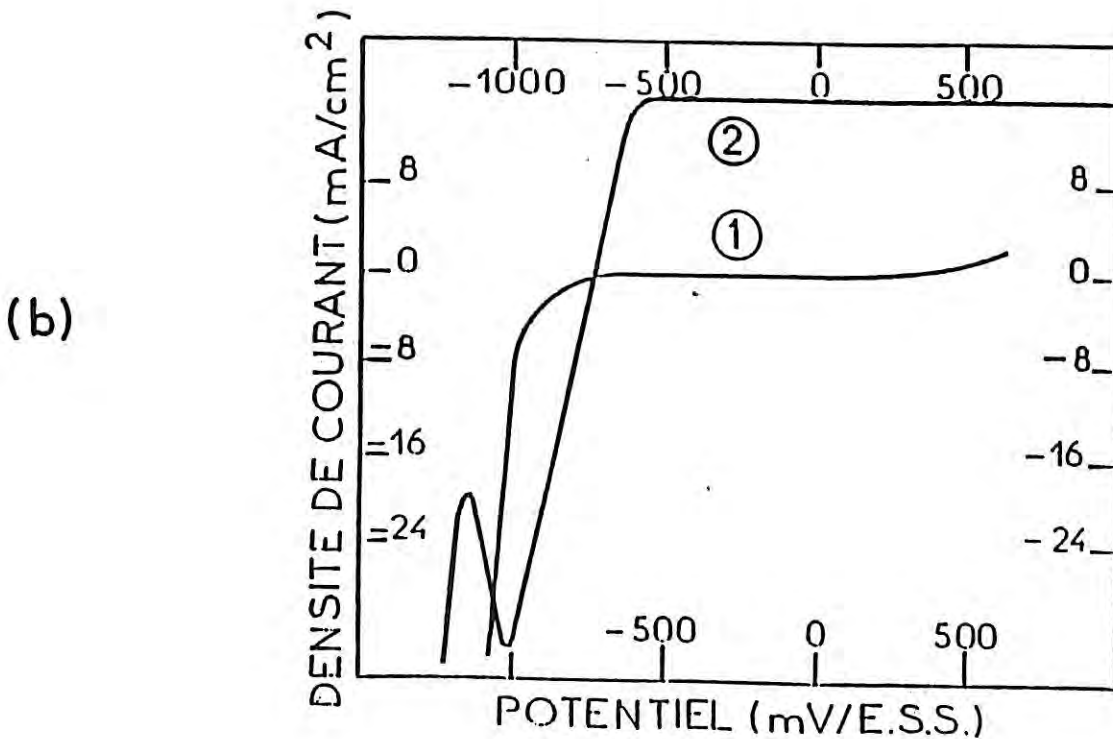
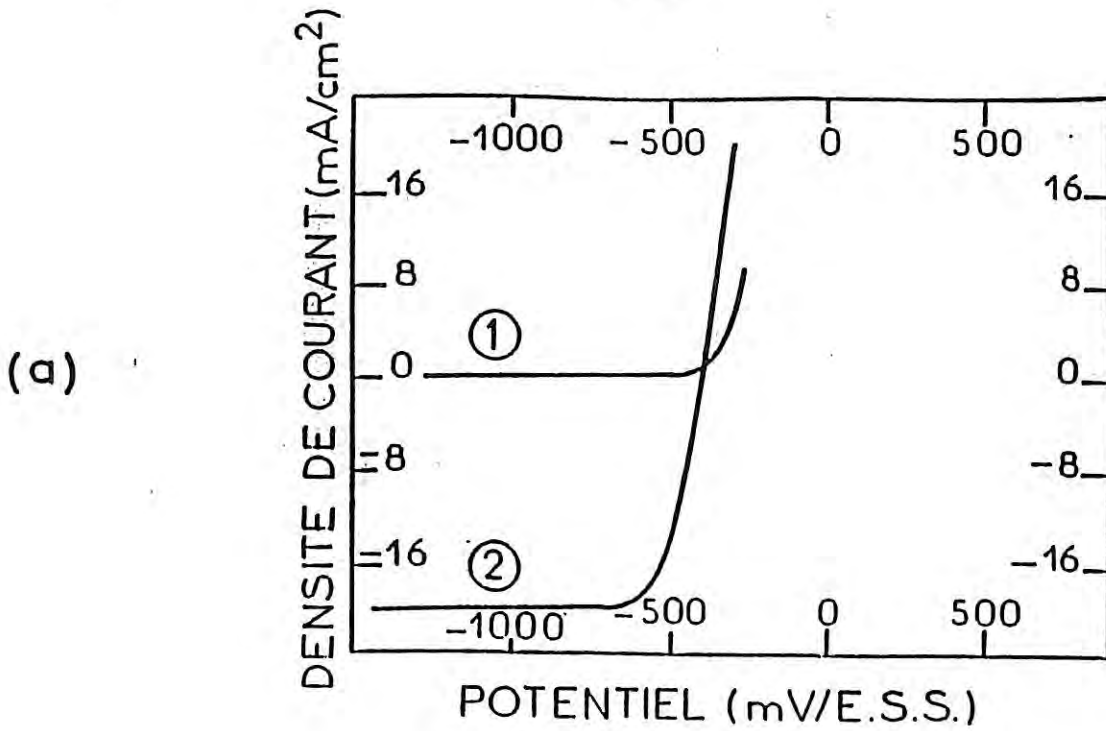


Figure 11 : Courbes potentiodynamiques courant-tension depuis les potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques (64 mV/s) d'une électrode de silicium de type n ($n\text{-Si} \cdot 10^{15}$) (a), de type p ($p\text{-Si} \cdot 10^{15}$) (b), immergée dans le "blanc" (1) ou dans WE* (2).

J_{S1} et J_{S2} représentent les densités de courant obtenues dans le blanc et dans WE* respectivement.

La similitude de comportement des électrodes de silicium dans les solutions diluées et la solution WE* nous a conduit à calculer uniquement deux vitesses de gravure caractéristiques pour chaque type de substrat : la vitesse de gravure en circuit ouvert V_{co} et la vitesse de gravure en déplétion V_d . Pour le substrat n-Si 10^{15} , une mesure de la vitesse de gravure en polarisation directe aurait confirmé l'égalité de la composante chimique de gravure pour les deux types de dopage n et p-Si 10^{15} (figure 9).

La mesure de la vitesse de gravure en déplétion est effectuée uniquement à un potentiel donné (0 V/ESS pour n-Si 10^{15} et -1,5 V/ESS pour p-Si 10^{15}); ceci suppose que V_d est constante sur un domaine de potentiel situé dans le domaine de désertion du silicium. Cette hypothèse semble raisonnable si l'on se réfère à la courbe vitesse de corrosion-potentiel dans WE* (figure 9).

Il faut noter que V_{co} et J_s ne dépendent pas de la vitesse de rotation de l'électrode; la corrosion en circuit ouvert ainsi que la corrosion anodique s'effectuent donc sous contrôle réactionnel.

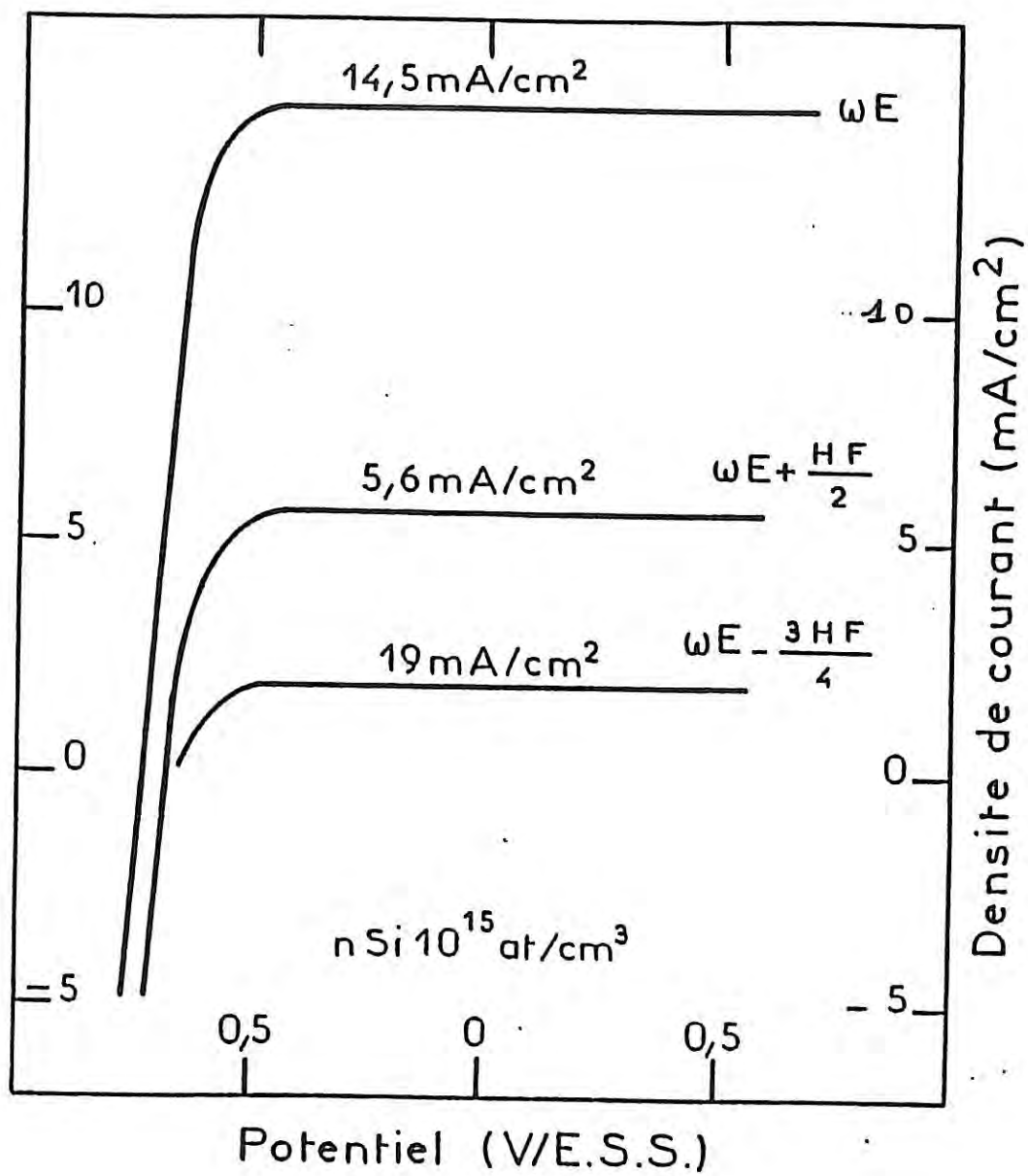


Figure 12 : Courbes courant-tension de $n\text{-Si } 10^{15}$ dans des solutions diluées en HF.

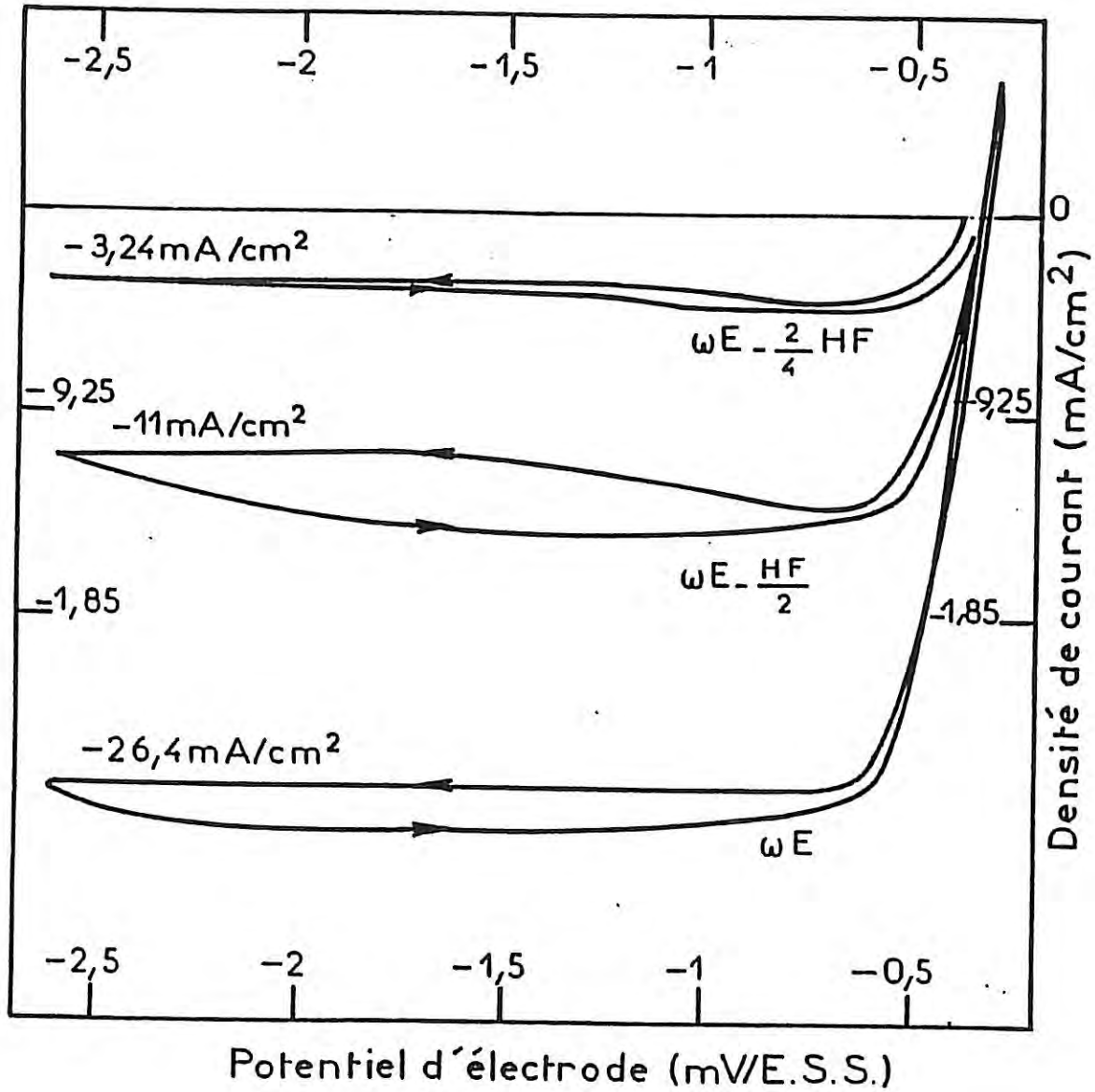


Figure 13: Courbes courant-tension de $p\text{-Si } 10^{15}$ dans des solutions diluées en HF.

Sur le tableau 5, nous avons regroupé les valeurs des densités de courant de saturation J_S , des vitesses de corrosion en circuit ouvert V_{CO} et en déplétion V_d .

Tableau 5 :

	V_{CO} en $\mu\text{m}/\text{mn}$		V_d en $\mu\text{m}/\text{mn}$		J_S en mA/cm^2	
	nSi10 ¹⁵	pSi10 ¹⁵	nSi10 ¹⁵	pSi10 ¹⁵	nSi10 ¹⁵	pSi10 ¹⁵
WE*	1,09		1,57	0,07	12,6	-25
WE*/2	0,37		0,45	0,03	2,5	-7
WE*/4	0,11		0,13	0,011	1,26	-2,17
WE*-HF/2	0,38		0,55	0,027	5,6	-11
WE*-3HF/4	0,11		0,16	0,008	1,85	-3,24
(WE*+HF)/2	0,7 à 1		0,97	0,06	10,55	-25,5
(WE*+3HF)/4	0,65		1,01	0,07	11,87	-23,6
(WE*+9HF)/10					1	-1,6
WE*-Cr/2	0,65		0,93	0,06	8	-14,76
WE*-3Cr/4	0,35		0,5	0,03	4,76	-9,5
WE*-Cu/2	1,69		2,43	0,18	12,6	-29,5
WE*-3Cu/4	0,84		1,12	0,08	9,6	-23,5
WE*-HNO ₃ /2	0,68		0,72	0,07	9,95	-20,6
WE*-3HNO ₃ /4	0,6		1	0,06	8,65	-14,8

A 10^{15} at/cm³ en dopant, la vitesse de gravure en circuit ouvert, V_{CO} ne dépend pas du type de conductivité. Nous constatons également sur ce tableau que la vitesse de gravure de n-Si10¹⁵ déplété est systématiquement plus élevée que la vitesse de gravure obtenue en circuit ouvert. Quant au courant de saturation sur p-Si10¹⁵, J_S^p , il vaut le double, en valeur absolue, de celui sur nSi10¹⁵ (figure 14).

Une analyse plus détaillée du tableau 5 met en évidence des résultats cinétiques identiques pour certaines solutions. Toutes les solutions à concentration constante en HF et à dilution globale des autres constituants présentent les mêmes résultats cinétiques (voir les lignes 2 et 4, les lignes 3 et 5, les lignes 1, 6 et 7 du tableau 5). En revanche, la variation de la concentration en HF, en gardant la concentration de tous les autres constituants constante modifie le comportement cinétique de la solution (voir les lignes 1, 4 et 5, les lignes 2 et 6, les lignes 3 et 4 du tableau 5).

Les paramètres V_{co} , V_d et J_s dépendent donc de la concentration en HF. La gravure ne semble pas dépendre de la dilution globale en oxidants et acide acétique lorsque cette dilution n'excède pas le dixième de la concentration initiale (ligne 8).

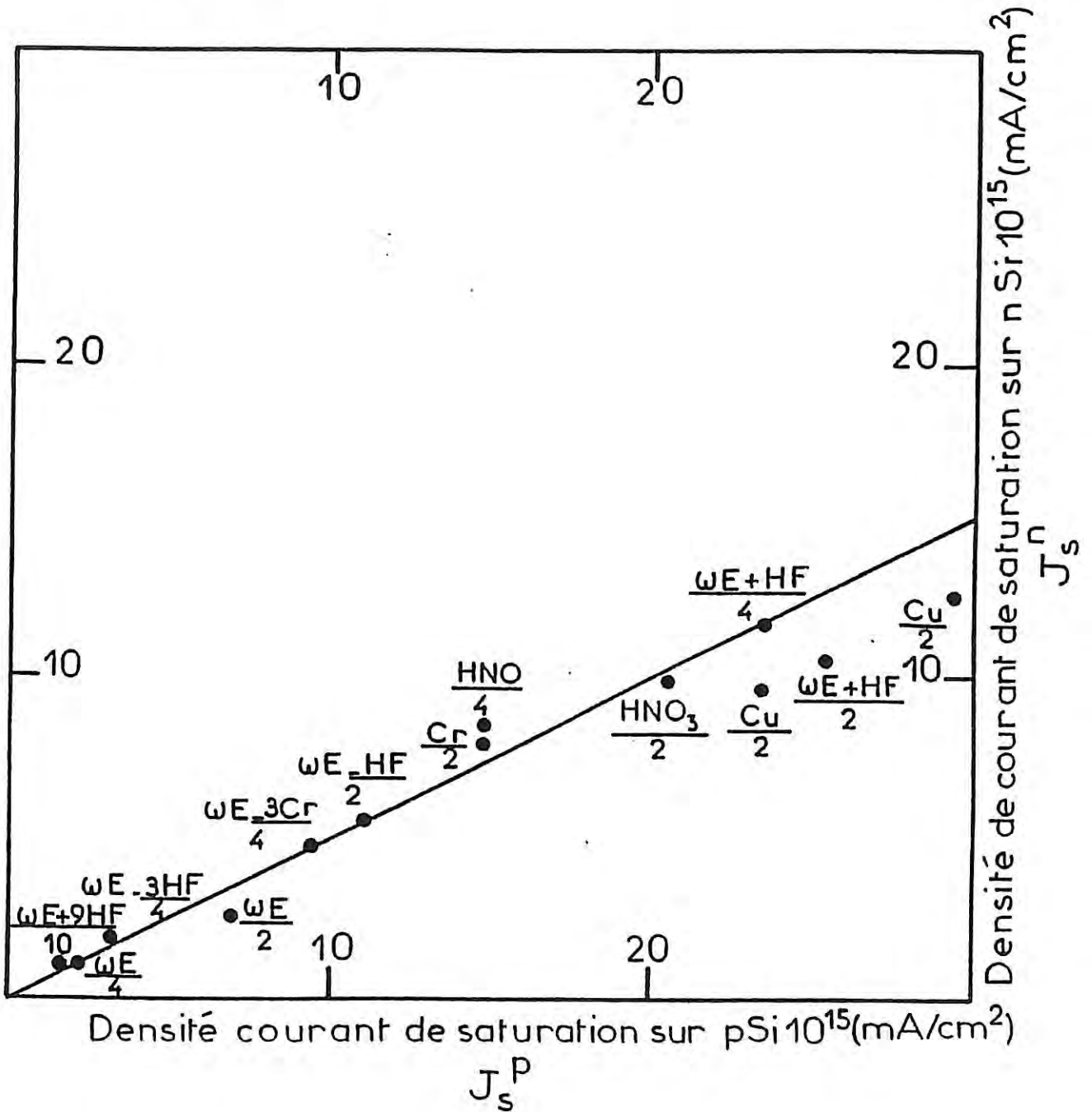


Figure 14 : Représentation de J_s^n pour toutes les solutions utilisées.

Pour les solutions diluées en HNO_3 , nous n'avons pas trouvé de loi simple. Les résultats de la ligne 11 sont étonnants : la dilution de la concentration des ions cuivreux par deux semble exalter les valeurs de V_{co} et V_d par rapport à celles obtenues dans WE^* .

A partir du tableau 5, nous avons déterminé des lois en fonction de la dilution d'un ou plusieurs constituants. La figure 15 fournit les relations qui relient les paramètres V_{co} , V_d ou J_S à la concentration en HF (ou encore à la concentration totale de tous les constituants) :

$$Z = K_{1z} [\text{HF}]^{1,68} \quad (2)$$

où Z correspond à V_{co} , V_d ou J_S ; K_{1z} est une constante qui dépend des conditions opératoires (circuit ouvert, déplétion), du type du dopage et du paramètre vitesse de gravure ou densité de courant de saturation; [HF] désigne la concentration en HF.

Les mêmes relations en fonction de la concentration en CrO_3 se déduisent de la figure 16 :

$$Z = K_{2z} [\text{Cr}]^{0,84} \quad (3)$$

où [Cr] désigne la concentration initiale en CrO_3 ; K_{2z} est une constante du même type que K_{1z} .

La figure 17 donne les courbes $\log V - \log [\text{Cu}]$ (V est la vitesse de gravure du silicium; $[\text{Cu}]$ est la concentration en ions cuivreux) et $\log J_S - \log [\text{Cu}]$. Pour des concentrations comprises entre 0,016M (correspondant à $\text{WE}^* - \text{Cu}/2$) et 0,008M ($\text{WE}^* - 3\text{Cu}/4$), la loi reliant V_{co} , V_d ou J_S en fonction de Cu s'écrit :

$$Z = K_{3z} [\text{Cu}]^{1,1} \quad (4)$$

où K_{3z} est une constante qui dépend des mêmes conditions que K_{1z} , K_{2z} .

Sur le tableau 6, nous avons regroupé les valeurs de potentiel rédox et des potentiels de circuit ouvert pour n et p-Si 10^{15} . Nous constatons que le pouvoir oxydant de toutes ces solutions reste important. La dilution de l'acide nitrique (jusqu'à une concentration de 0,48 mol/l) ne change rien quant au potentiel rédox de la solution et aux potentiels de repos de n et p-Si 10^{15} .

Bien que les résultats cinétiques de gravure dépendent de la dilution en ions cuivreux, $V_{\text{rédox}}$ et V_{co} ne varient pas avec cette dilution. L'ion cuivreux ne joue donc pas un rôle primordial sur le pouvoir oxydant de la solution mais semble inhiber la gravure.

Le potentiel rédox des solutions diluées en CrO_3 est égal à celui de la solution WE^* . De même, les potentiels de repos de n et p-Si 10^{15} dans ces solutions diluées sont similaires à ceux dans WE^* (lignes 1,4 et 5). Néanmoins la vitesse de gravure est différente suivant la solution utilisée (lignes 1, 9 et 10 du tableau 5).

Tableau 6 : Effect de la dilution sur les potentiels rédox ($V_{\text{rédox}}$) et potentiels de circuit ouvert pour n et p-Si 10^{15} (V_{co}).

	$V_{\text{rédox}}$ en mV/ESS	V_{co} en mV/ESS	
		n-Si 10^{15}	p-Si 10^{15}
WE^*	700	-700	-370
$\text{WE}^*/2$	670	-750	-370
$\text{WE}^*/4$	560	-750	-370
$\text{WE}^*-\text{HF}/2$	700	-600	-350
$\text{WE}^*-3\text{HF}/4$	660	-770	-370
$(\text{WE}^*+\text{HF})/2$	730	-780	-310
$(\text{WE}^*+3\text{HF})/4$	700	-790	-380
$(\text{WE}^*+9\text{HF})/10$	625	-700	-480
$\text{WE}^*-\text{Cr}/2$	670	-780	-370
$\text{WE}^*-3\text{Cr}/4$		-790	-390
$\text{WE}^*-\text{Cu}/2$	700	-790	-390
$\text{WE}^*-3\text{Cu}/4$	715	-760	-370
$\text{WE}^*-\text{HNO}_3/2$	655	-760	-380
$\text{WE}^*-3\text{HNO}_3/4$		-790	-330

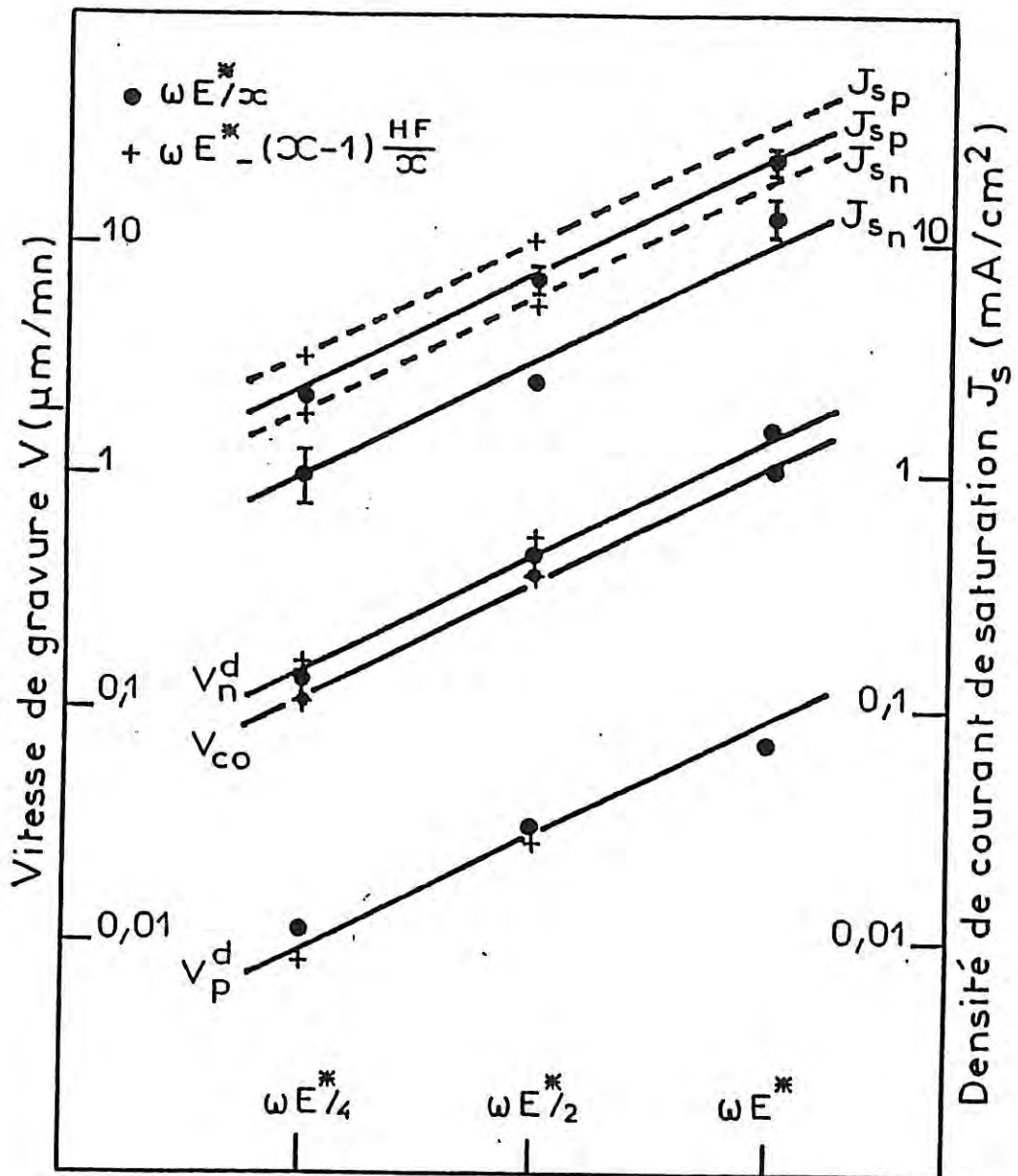


Figure 15 : Loi de la vitesse de gravure et de la densité de courant de saturation en fonction de la dilution en HF : $(\omega E^* - (x-1) \frac{HF}{x})$ ou de la dilution totale de $\omega E^* : \frac{\omega E^*}{x}$.

V_p^d (V_n^d) représente la vitesse de gravure de $n\text{-Si}10^{15}$ ($p\text{-Si}10^{15}$) en déplétion et V_{co} la vitesse de gravure en circuit ouvert.

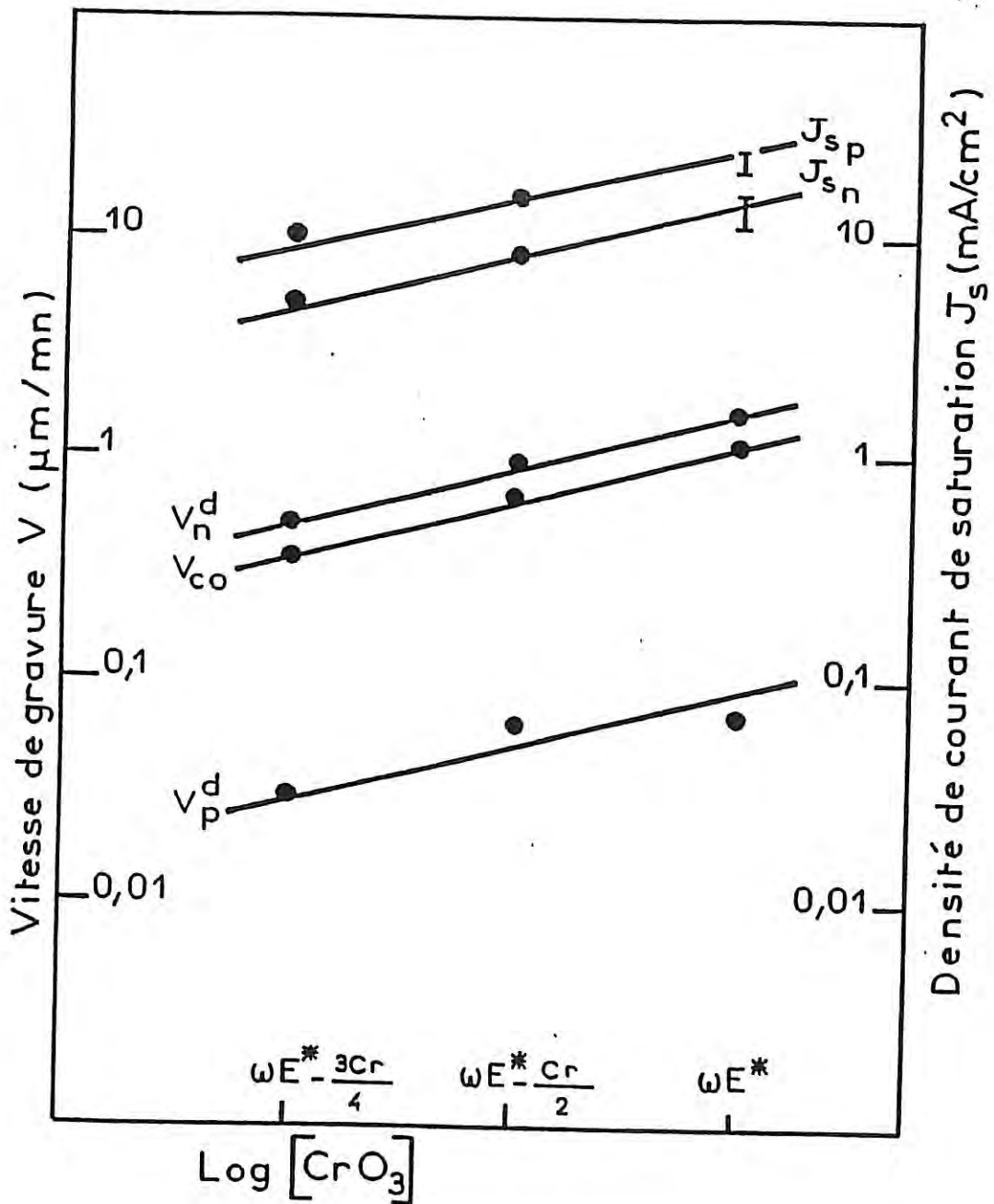


Figure 16 : Effet de la dilution de CrO_3 sur les paramètres V_{co} , V_d et J_s .

V_p^d (V_n^d) représente la vitesse de gravure de $n\text{-Si}10^{15}$ ($p\text{-Si}10^{15}$) en déplétion et V_{co} la vitesse de gravure en circuit ouvert.

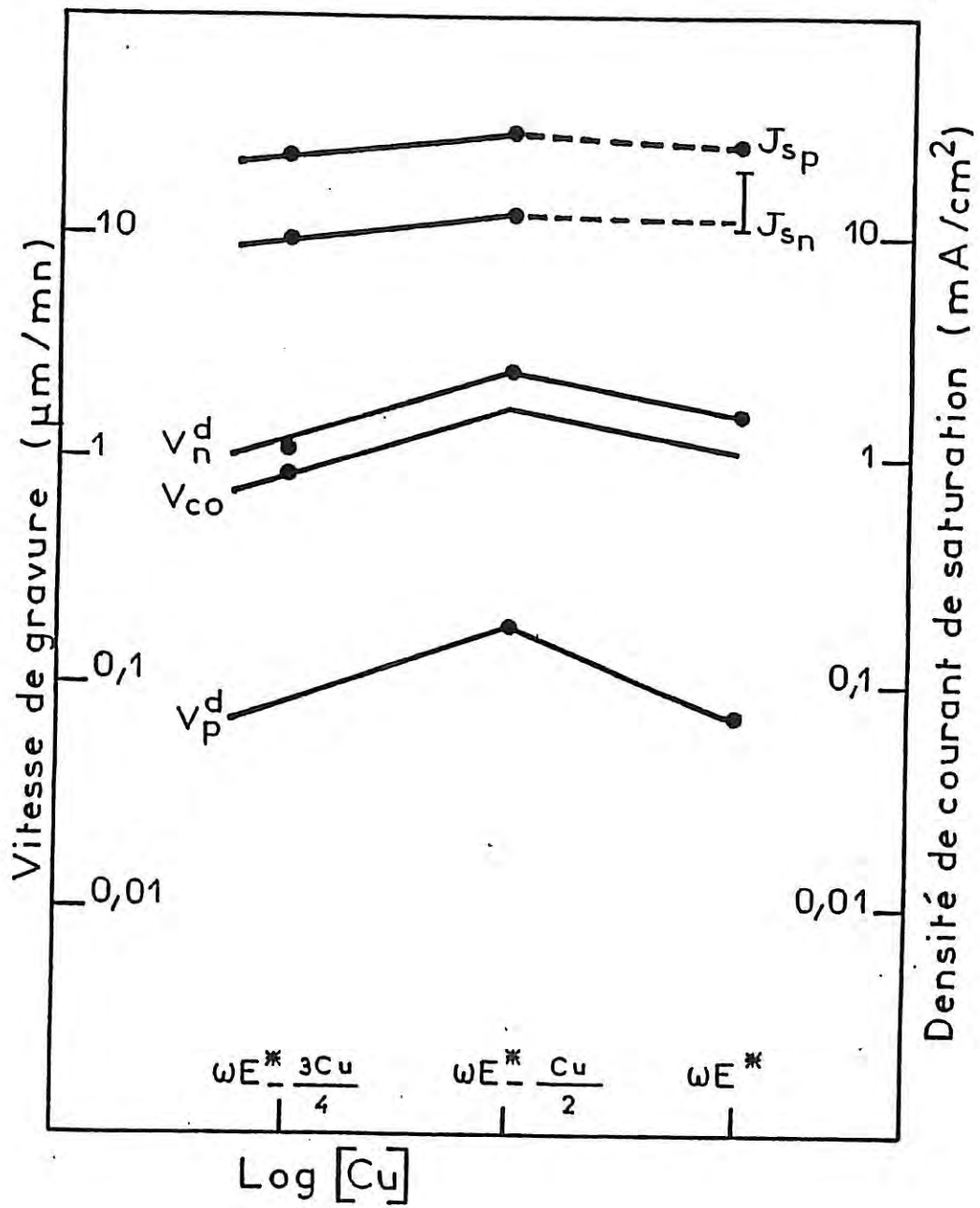


Figure 17 : Effet de la dilution des ions cuivreux sur les paramètres V_{co} , V_d et J_s .

II.1.3.5 Mesure du potentiel de bandes plates

Pour connaître la position des bords de bande du silicium par rapport au niveau d'oxydo-réduction de la solution, nous avons déterminé, par mesures capacitives, le potentiel de bandes plates, V_{bp} (voir chapitre I.II.2).

Les valeurs de V_{bp} , extrapolées sur l'axe des abscisses de la droite $\frac{1}{C^2} - V$, sont rassemblées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Valeurs de potentiel de bandes plates V_{bp} du silicium immergé dans WE*, à 20 - 25°C et dans l'obscurité

	n-Si10 ¹⁵	n-Si 3,5.10 ¹⁷	p-Si 5.10 ¹⁸	p-Si10 ¹⁵
V_{bp} en mV/ESS	- 770	non mesuré	- 100	- 100

Nous remarquons que les courbes de Mott-Schottky ($\frac{1}{C^2} - V$), présentées à la figure 18, présentent une hystérésis importante due à une évolution permanente de la surface corrodée par la solution. La valeur du potentiel de bandes plates est extrapolée sur la courbe aller, à potentiels croissants pour le silicium de type p et décroissants pour le type n.

A partir de V_{bp} et de V_{repos} (potentiel repos), nous avons décrit la situation énergétique de la jonction Si/WE* en circuit ouvert sur la figure 19 : les trois substrats étudiés, n-Si10¹⁵, p-Si10¹⁵ et p-Si 5.10¹⁸ se trouvent en régime de déplétion en bandes quasiment plates pour n-Si10¹⁵ et relativement forte courbure de bande pour p-Si10¹⁵ (250 mV) et p-Si 5.10¹⁸ (360 mV). La position des bords de bandes de n-Si10¹⁵ et p-Si10¹⁵ est identique; celle de p-Si 5.10¹⁸ est trouvée plus haut en énergie. Le meilleur recouvrement de l'enveloppe oxydante de WE* avec la bande de valence expliquerait la gravure plus importante sur p-Si 5.10¹⁸ que sur p-Si10¹⁵. Il faut souligner que les valeurs de V_{bp} sont obtenues à partir du régime de déplétion.

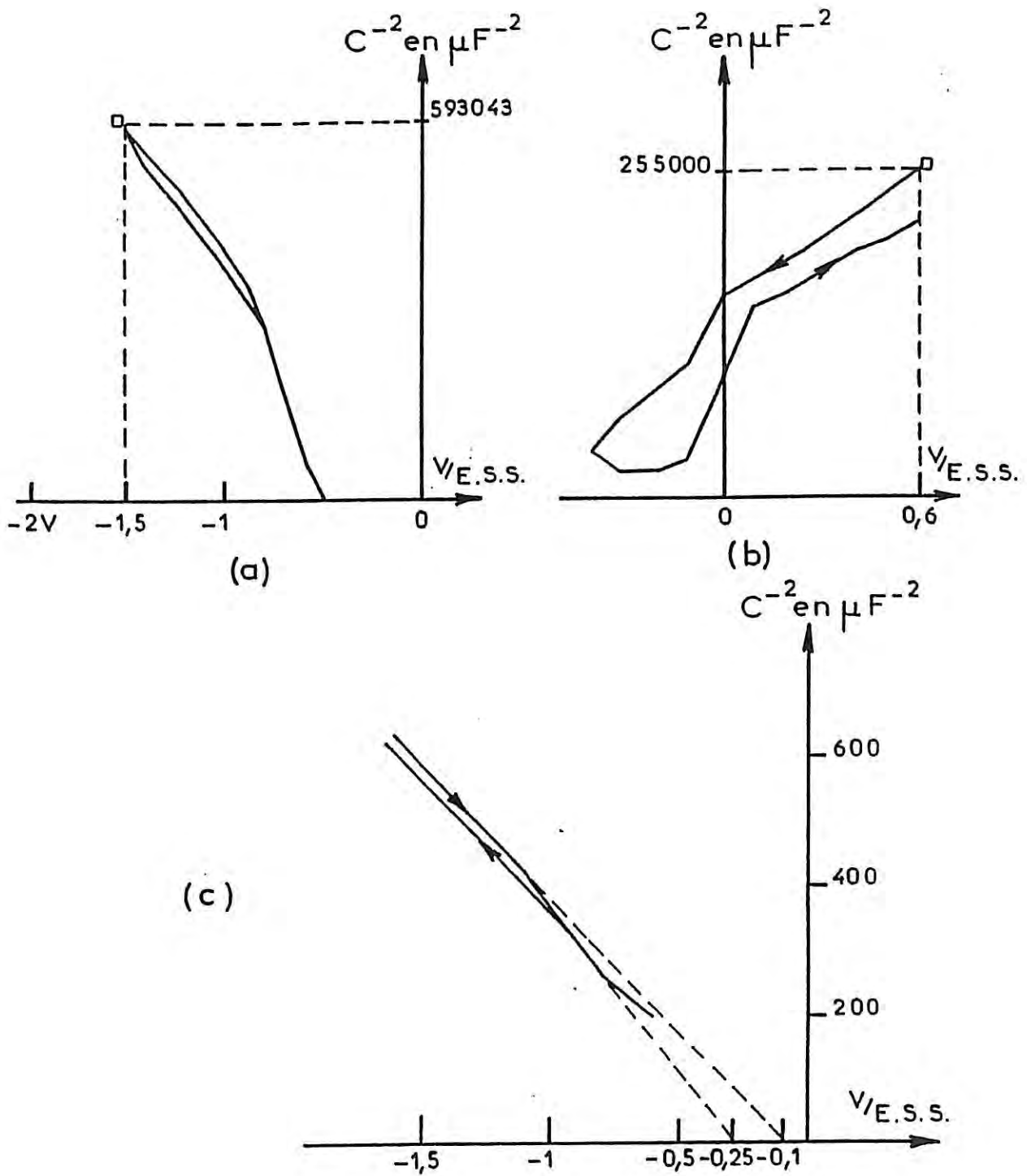


Figure 18 : Courbes de Mott-Schottky, $\frac{1}{C^2} - V$, réalisées dans l'obscurité, à 25 kHz de n-Si 10^{15} (a), de p-Si 10^{15} (b), de p-Si $5 \cdot 10^{18}$ (c), immergés dans la solution WE* à 20 - 25°C.

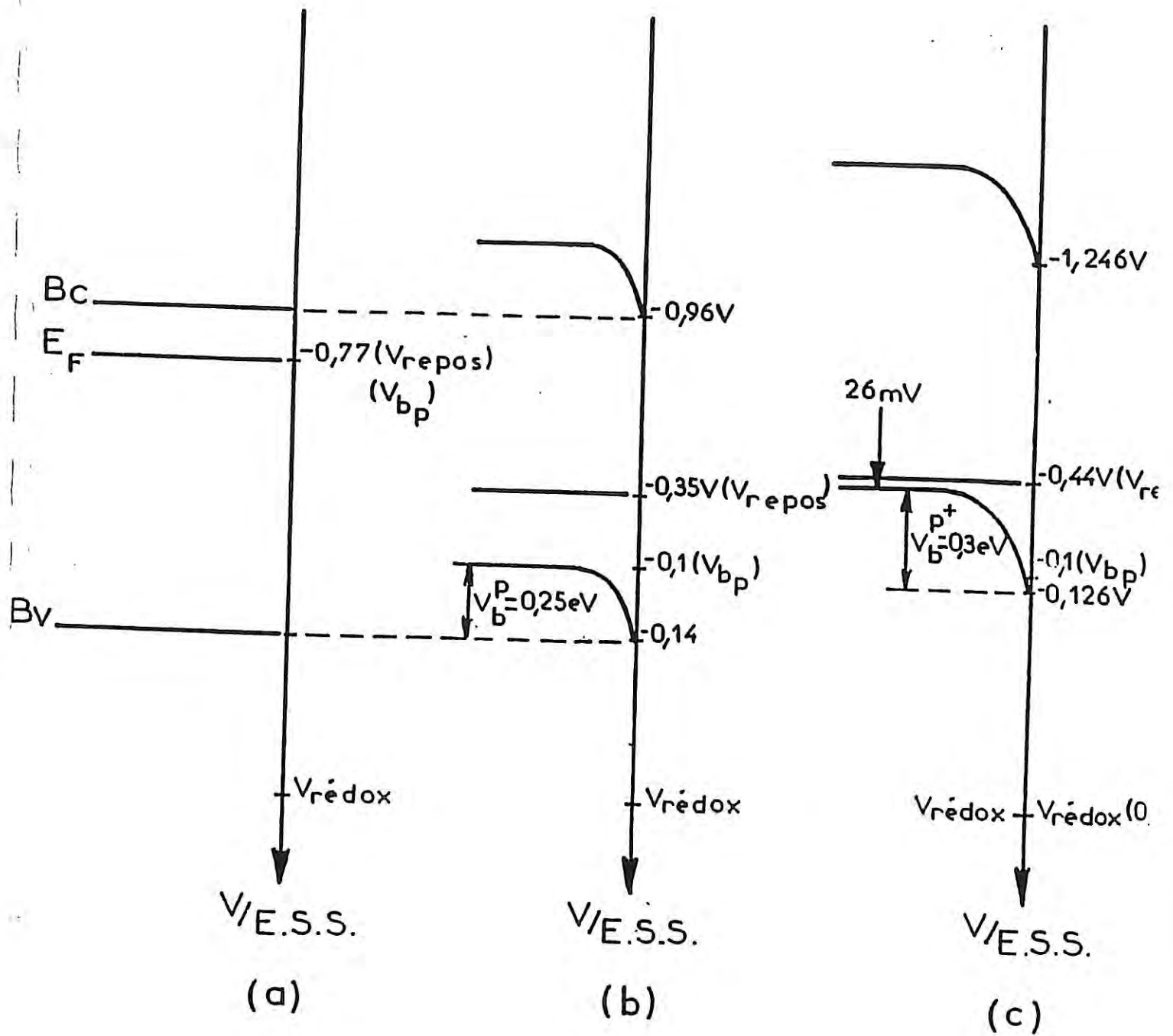


Figure 19 : Diagramme énergétique à l'interface Si/WE* en circuit ouvert, dans l'obscurité :

- (a) n-Si 10^{15}
- (b) p-Si 10^{15}
- (c) p-Si 510^{18}

II.2 Discussion










II.2.1 Vitesse de gravure en fonction de la température et du potentiel

II.2.1.1 Effet de la température

D'après la littérature [111,16,32], les processus limités par la diffusion possèdent des E_A de l'ordre de 0,2 - 0,3 eV/particule (4 à 7 kcal/mol), alors que les processus limités par la réaction chimique dépendent plus fortement de la température et possèdent des énergies d'activation de l'ordre de 0,3 - 0,5 eV/particule (7 à 12 kcal/mole).

Nous pouvons donc conclure que dans la gamme de température étudiée [- 2 à + 75°C], la réaction de dissolution du silicium dans le WE*, active thermiquement, est un processus limité par la réaction chimique. Ainsi, quel que soit le type de substrat utilisé, la dissolution du silicium, en circuit ouvert, dans WE* ne dépend pas de la diffusion des réactifs en solution ou des porteurs de charge à la surface du silicium. Nous avons confirmé ce résultat en vérifiant à température ambiante pour n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} seulement, que la vitesse de rotation de l'électrode n'a aucune action sur la vitesse de gravure ($\Omega = 500$ à 2500 tr/mn). Une autre confirmation provient de la comparaison de nos profils d'attaque avec ceux trouvés par NOTTEN [81] dans le cas de la gravure sur GaAs. Le tableau 8 donne la dépendance du profil d'attaque en fonction des cinétiques et mécanismes de gravure. Tous nos profils expérimentaux sont semblables à ceux obtenus dans le cas d'une gravure contrôlée par la cinétique réactionnelle. Par contre, nos résultats ne permettent pas de déterminer si le mécanisme de gravure est d'origine chimique ou "electroless". Néanmoins nous pouvons conclure que la réaction de gravure en circuit ouvert dans WE* est sous contrôle cinétique pour tous les substrats silicium utilisés, mais que compte tenu du décalage de la droite correspondant à p-Si $5 \cdot 10^{18}$, sur la figure 8, et de la différence de morphologie sur les planches 3 et 4, le mécanisme de gravure sur ce substrat doit être différent de celui des autres électrodes p-Si 10^{15} , n-Si 10^{15} et n-Si $3,5 \cdot 10^{17}$.

Tableau 8 : Dépendance du profil d'attaque (près du masque) sur les cinétiques et mécanismes de gravure d'après Notten (p. 273 de [81]).

Cinétique de gravure	Mécanisme de gravure		
	Chimique	Electroless	
		Contrôle cathodique	Contrôle anodique
Contrôle cinétique			
Contrôle diffusionnel			
Contrôle mixte			

II.2.1.2 Effet du potentiel

L'étude de V_{CO} , vitesse de gravure en circuit ouvert, en fonction du potentiel appliqué met en évidence l'existence d'une composante chimique de la gravure pour n-Si 10^{15} , p-Si 10^{15} et p-Si 5.10^{18} ; l'étude sur p-Si $3,5.10^{17}$ n'ayant pas été réalisée. La gravure d'origine chimique est identique sur n- et p-Si 10^{15} mais est plus importante sur p-Si 5.10^{18} .

L'augmentation de la vitesse de gravure de n-Si 10^{15} en régime de déplétion par rapport à une situation de circuit ouvert suggère qu'il existe des états de surface de corrosion qui injectent des électrons dans la bande de conduction de n-Si 10^{15} . Cette idée sera reprise dans la suite de notre discussion.

II.2.2 Reconstruction des diagrammes d'énergie

Nous considérons dans ce paragraphe que la corrosion de Si est d'origine chimique et d'origine électrochimique. Pour cela, nous nous appuyerons sur des mesures de vitesse d'attaque du matériau n et p-Si 10^{15} en circuit ouvert mais aussi sous différentes polarisations. L'allure générale des courbes courant-tension pour p et n-Si dans la solution de WE* est donnée sur la figure 10. Dans les solutions modifiées (par dilution d'un ou de plusieurs constituants) on retrouve qualitativement le même type de courbes.

L'oxydation et la dissolution du silicium de type n nécessitent la génération de trous par absorption de lumière ou par injection depuis des oxydants dans l'électrolyte [84]. Sous polarisation anodique, le semi-conducteur de type n ne comporte pas de trous en surface. S'il est mis en contact avec un électrolyte dont le couple rédox est proche de la bande de valence, celui-ci injecte des trous dans le solide. Dans le cas où aucun état de surface n'existe (i.e. pas d'injection d'électrons dans BC), la densité de courant anodique du solide est totalement compensée par la densité de courant de réduction cathodique de l'oxydant et aucun courant extérieur n'est détecté sous polarisation anodique (figure 20, courbe 1b, du Chap. I).

En revanche, l'existence d'états intermédiaires de l'oxydation, situés dans la bande interdite et à des énergies proches de l'énergie de la bande de conduction, permet l'injection d'électrons dans cette bande. Le courant

résultant n'est plus nul (figure 20, courbe 2b, du Chap. I) [84]. La figure 20 donne le schéma structural et énergétique du silicium de type n éclairé et polarisé anodiquement dans une solution d'acide fluorhydrique, proposé par H. Gerischer et M. Lübke [85].

L'interaction d'un nucléophile en solution avec un électron non apparié conduit à la formation d'une orbitale moléculaire liante (remplie par deux électrons) et d'une orbitale moléculaire antiliante (1 seul électron). L'électron de l'orbitale antiliante, s'il est assez proche de la bande de conduction de Si (type n), peut être injecté dans le silicium et créer ainsi un courant anodique non nul.

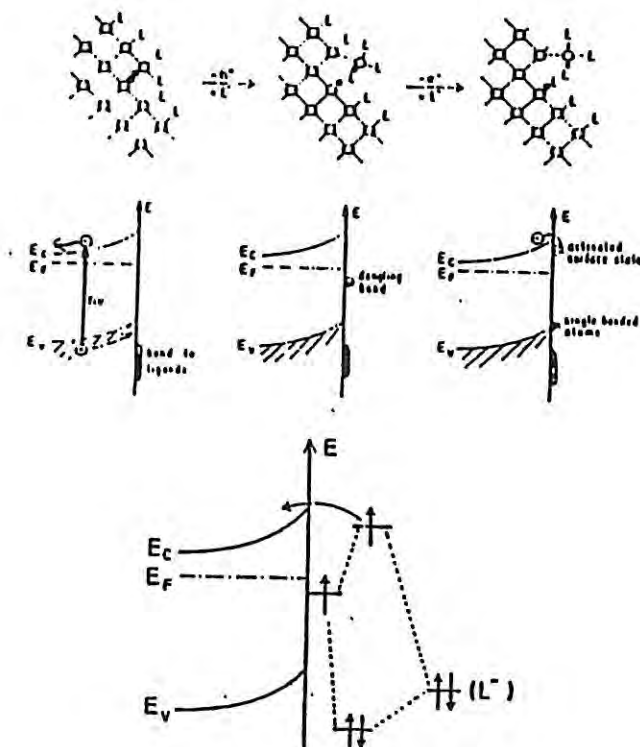


Figure 20 : Schéma structural (a) et énergétique (b) de la rupture de liaison Si-Si à la surface d'un échantillon de silicium de type n éclairé et polarisé anodiquement dans une solution contenant HF.

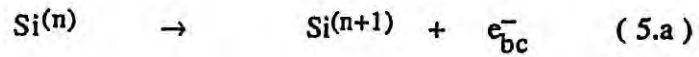
II.2.2.1 Electrodes n et p-Si 10^{15}

L'importance du courant anodique J_S^n , mesuré sur n-Si en régime de déplétion dans la solution WE*, correspond donc vraisemblablement à une injection d'électrons depuis la surface de Si dans la bande de conduction (figure 21). Un tel comportement a été observé pour de nombreux matériaux par différents auteurs [95,97,98] : l'amplitude de J_S^n dépend du matériau si l'on compare Si, GaAs et InP, par exemple. Il est à noter que dans notre cas J_S^n , est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode au contraire du cas de GaAs et InP en milieu Ce^{4+} par exemple [96]. Ce résultat s'accorde bien avec l'énergie d'activation apparente déduite des mesures de vitesse d'attaque en fonction de la température (tableau 3).

De plus nous avons constaté que $J = -33$ mA/cm² dans le creux cathodique de n-Si 10^{15} correspond à peu près au double de $J_S = 16$ mA/cm² sur n-Si 10^{15} . Ce phénomène apparaît notamment lors de la corrosion de n-Si 10^{15} dans une solution contenant Br₂, KBr et NH₄F [84]. Dans ce cas, H. GERISCHER, qui a fait cette étude, explique qu'en moyenne l'injection de deux trous dans la bande de valence conduit à l'émission d'un électron dans la bande de conduction du silicium. Ceci est en accord avec notre résultat puisque le rapport des courants de saturation sur n- et p-Si 10^{15} (i.e le rapport des courants d'injection d'électrons et de trous respectivement), vaut 1/2, soit un électron injecté pour deux trous injectés.

Le courant cathodique observé sur p-Si 10^{15} en forte déplétion provient de l'injection des trous depuis l'électrolyte dans la bande de valence (figure 21) : le niveau rédox étant plus bas que le haut de la bande de valence, les trous entrent dans le matériau sans rencontrer de barrière et sont évacués vers le sein de Si par le champ électrique existant dans la couche de déplétion. Ici encore, J_S^p est indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode.

J_S^p peut donc être considéré comme la mesure du taux d'injection de trous dans Si. Pour n-Si, le même phénomène existe également. Toutefois, au contraire de p-Si, les trous restent bloqués en surface du Sc et provoquent la corrosion de Si. Selon les références [95,98], le courant J_S^n correspond à une réaction de corrosion du type :



où $\text{Si}^{(n)}$ désigne le $n^{\text{ième}}$ intermédiaire de corrosion dans la décomposition de Si.

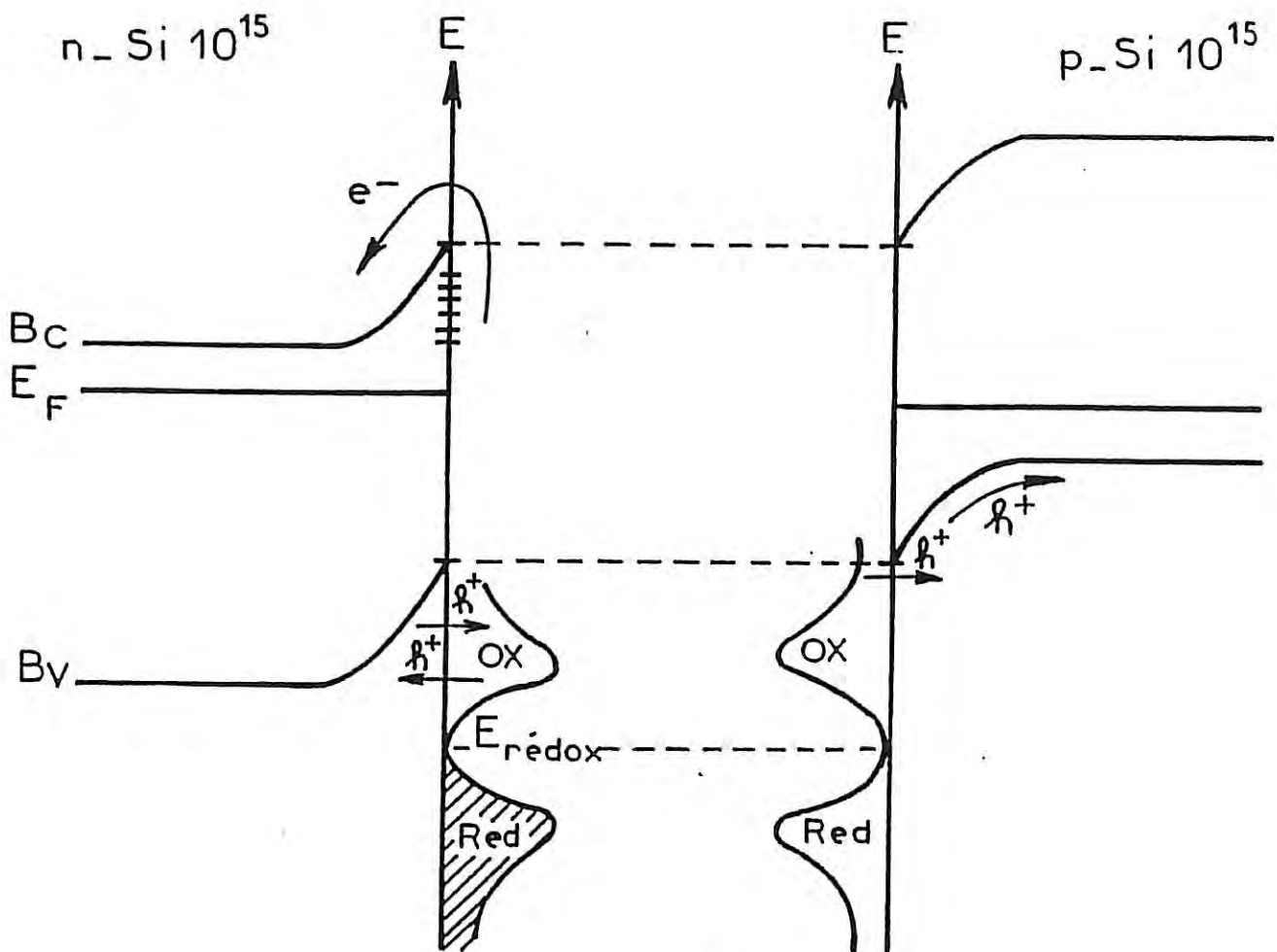


Figure 21 : Transfert de charges à l'interface Si/WE en situation de déplétion dans l'obscurité.*

La réaction (5.a) décrit l'injection d'un électron dans la bande de conduction. Selon PETER [99], n est compris entre 1 et 4, car il a été observé qu'un seul photon pouvait générer l'apparition de quatre charges (i.e. un trou photogénéré et trois électrons émis) dans des expériences de modulation de photocourant avec n-Si dans une solution de NH_4F à $\text{pH}=4,5$. Ces mesures ont confirmés d'autres travaux de MORRISON et al.[100].

La corrosion par les trous est classiquement décrite par l'équation :



C'est la compétition entre les réactions (5.a) et (5.b) qui va déterminer le rendement quantique observé ρ ($1 < \rho < 4$) [99].

D'après ce qui précède nous pouvons donc écrire, en régime de déplétion pour n et p-Si 10^{15} , que les courants de corrosion sont:

$$J_e^n(d) = J_c + J_S^p + J_S^n \quad (6.a)$$

$$J_e^p(d) = J_c \quad (6.b)$$

où l'indexation n, p désigne le type n ou p de l'électrode, J_c est la composante chimique de la corrosion, d désigne que ces courant de corrosion sont ceux relevés en régime de déplétion et correspond à "etching" (gravure).

En circuit ouvert, il faut prendre en compte un courant supplémentaire d'émission de porteurs majoritaires (J_{th}) depuis le silicium vers l'électrolyte dû à la réduction de la courbure de bandes dans le matériau (figure 22).

Ainsi :

$$J_e^n(co) = J_e^n(d) - J_{th}^n \quad (7.a)$$

$$J_e^p(co) = J_e^p(d) + J_{th}^p \quad (7.b)$$

Dans le cas de n-Si 10^{15} , les majoritaires sont des électrons, ils ne participent donc pas à la corrosion : ils la réduisent. Ceci est en accord avec la valeur inférieure de la corrosion en circuit ouvert par rapport à celle en déplétion

pour n-Si10¹⁵. Pratiquement J_{th}^n correspond sans doute à l'évolution de H₂ ou à la réduction de HNO₃. Au contraire, pour p-Si10¹⁵ les porteurs majoritaires participent à la corrosion du matériau.

Dans le cas d'une jonction Schottky Sc/métal ou d'une jonction Sc/électrolyte nous pouvons écrire respectivement pour une électrode de type n [95] :

$$J_{th}^n = A_n^* T^2 \frac{N_D}{N_C} \exp\left(-\frac{qV_b^n}{kT}\right) \quad (8.a)$$

$$J_{th}^n = q k_c C_{ox} N_D \exp\left(-\frac{qV_b^n}{kT}\right) \quad (8.b)$$

où C_{ox} est la densité d'états vides dans la solution, k_c est une constante cinétique, N_D est la densité effective des états au bas de la bande de conduction et V_b est la courbure de bandes.

Pour simplifier nous définissons le paramètre suivant :

$$\alpha = q k_c C_{ox} \frac{N_C}{A_n^* T^2} \quad (9)$$

α est sans dimension; il sera analysé dans la section suivante. Ainsi, l'expression de J_{th} devient :

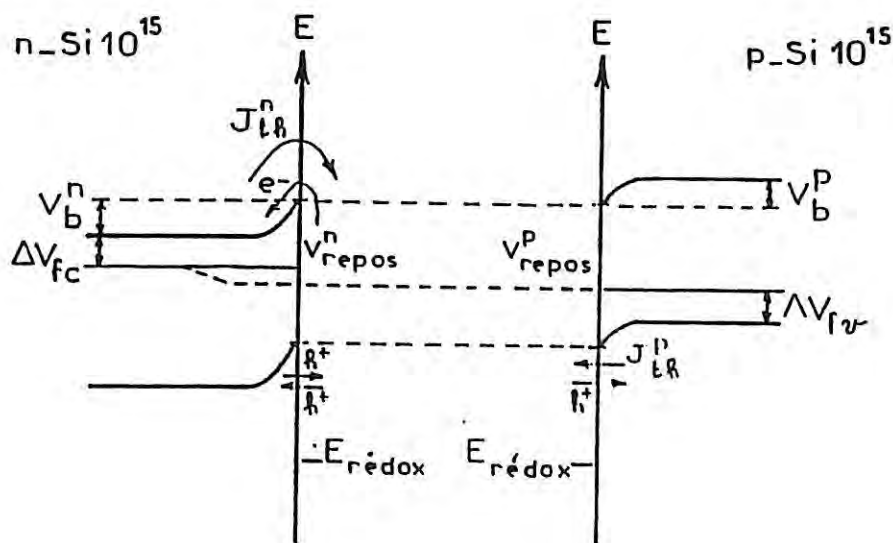
$$J_{th}^n = \alpha_n A_n^* T^2 \frac{N_D}{N_C} \exp\left(-\frac{q}{kT} V_b^n\right) \quad (10.a)$$

$$J_{th}^p = \alpha_p A_p^* T^2 \frac{N_A}{N_V} \exp\left(-\frac{q}{kT} V_b^p\right) \quad (10.b)$$

avec $\alpha=1$ pour la Schottky et $\alpha<1$ pour la jonction liquide. En effet la vitesse de transfert d'une jonction liquide est en général nettement inférieure à la vitesse thermique des charges que l'on trouve dans le cas des jonctions solides.

Pour reconstruire les diagrammes énergétiques, nous allons supposer que les électrodes de type n et p présentent des bords de bandes identiques en circuit ouvert. Compte tenu du principe de la comparabilité des électrodes n et p introduit par REINEKE et al. [101] et largement utilisé par d'autres, dans le cas de GaAs et InP [95], cette hypothèse semble raisonnable car les vitesses d'attaque de n et p-Si sont identiques dans cette seule situation (tableau 5). La figure 22 décrit la

situation énergétique pour des électrodes n et p-Si 10^{15} en circuit ouvert. On comprend immédiatement d'après cette figure, que la mesure du potentiel de circuit ouvert devient une information précieuse: V_{repos}^p par exemple donne la position du quasi-niveau de Fermi des trous dans n-Si. On s'attend aussi à ce que la différence entre V_{repos}^p et V_{repos}^n soit plus grande lorsque la vitesse d'attaque augmente (Partie II, §I.3). A l'opposé, si $V_{\text{repos}}^n = V_{\text{repos}}^p$ il y a équilibre thermodynamique, c'est à dire qu'il n'y a pas de corrosion. Dès que $V_{\text{repos}}^n \neq V_{\text{repos}}^p$, l'équilibre n'est plus thermodynamique car il coule des courants de sens contraire et égaux mais de nature différente; Plusieurs auteurs ont déjà introduit cette idée il y a plusieurs années [7].



Convention des signes:

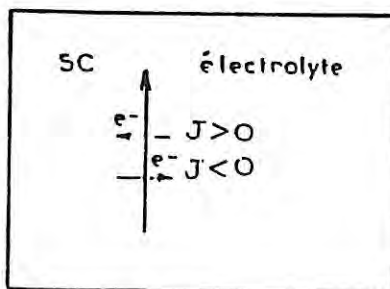


Figure 22 : Diagramme énergétique de n et p-Si 10^{15} en circuit ouvert dans WE*.

Lorsqu'on connaît les potentiels de circuit ouvert des électrodes, la figure 22 montre que le diagramme des bandes est entièrement déterminé si l'on connaît V_b^n et V_b^p . Nous allons nous appuyer sur les données de vitesse d'attaque,

pour déterminer les courbures de bandes. En effet, on peut écrire :

$$J_C = \frac{F}{M} \rho z V_d^p \quad (11.a)$$

$$J_{th}^n = \frac{F}{M} \rho z (V_d^n - V_{co}^n) \quad (11.b)$$

$$J_{th}^p = \frac{F}{M} \rho z (V_{co}^p - V_d^p) \quad (11.c)$$

où V_d^n, V_n^p désignent la vitesse d'attaque de n- et p-Si en déplétion ; V_{co}^n, V_{co}^p

désignent la vitesse d'attaque de n- et p-Si en circuit ouvert. La combinaison des équations (11) et des relations (10) permet d'accéder aux courbures de bandes. Les paramètres à fixer sont α , défini à la relation (9) et z , état de valence du silicium lors de la réaction de corrosion.

Une évaluation de z peut être rapidement faite en négligeant la composante chimique de dissolution (i.e., $V_d^n = V_d^p = 0,07 \mu\text{m}/\text{min}$, à 20 - 25°C) devant la composante électrochimique ($V_{co}^n = V_{co}^p = 1 \mu\text{m}/\text{min}$ et $V_d^n = 1,57 \mu\text{m}/\text{min}$ à 20 - 25°C) (voir tableau 5). Dans ces conditions :

$$V_d^n \# \frac{M}{\rho z F} (J_S^n + J_S^p)$$

avec M la masse molaire de Si ($M = 28 \text{ g/mol}$), F la constante de Faraday ($F = 96540 \text{ C}$) et ρ la masse spécifique de Si ($\rho = 2,33 \text{ g/cm}^3$).

Pour toutes les solutions nous trouvons que $z \equiv 2$; globalement la réaction de dissolution s'écrit :



avec $p - n = 2$. Il est connu que si le silicium se dissout à l'état de valence 4 dans les solutions riches en HNO_3 , il se dissout à l'état de valence 2 dans les solutions riches en HF [102]. De plus, d'après la figure 14 et conformément à GERISCHER

[84], l'injection de deux trous dans la bande de valence conduit à celle d'un électron dans la bande de conduction.

Les valeurs de J_{th} sont déterminées à partir des équations (11). On en déduit V_b^n et V_b^p d'après les équations (10) :

$$V_b^n = -\frac{kT}{q} \operatorname{Ln} \left[\frac{J_{th}^n}{\alpha_n A_n^* T^2} \frac{NC}{ND} \right] \quad (13.a)$$

$$V_b^p = -\frac{kT}{q} \operatorname{Ln} \left[\frac{J_{th}^p}{\alpha_p A_p^* T^2} \frac{NV}{NA} \right] \quad (13.b)$$

D'autre part, d'après la figure 22 on peut écrire :

$$V_b^n + V_b^p = E_g - (\Delta V_{fc} + \Delta V_{fv}) - (V_{repos}^n - V_{repos}^p) \quad (14)$$

où V_{repos}^n , V_{repos}^p désignent les potentiels de repos de n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} .

Pour $\alpha_n = \alpha_p = 1$, $A_n^* = 112 \text{ A/cm}^2/\text{K}^2$, et $A_p^* = 30 \text{ A/cm}^2/\text{K}^2$ [72,73],

nous trouvons, en prenant $z = 2$ dans les équations (11) : $J_c = 1,87 \text{ mA/cm}^2$;

$J_{th}^n = 12,8 \text{ mA/cm}^2$; $J_{th}^p = 27,3 \text{ mA/cm}^2$, et dans les équations (10) : $V_b^n = 0,264 \text{ V}$

et $V_b^p = 0,236 \text{ V}$, d'où $V_b^n + V_b^p = 0,5$ est supérieur au second membre de l'égalité

(14) égal à 0,25 (en prenant $\Delta V_{fc} = \Delta V_{fv} = 0,25 \text{ V}$ pour n- et p-Si 10^{15}). Sachant que $\alpha_n = \alpha_p = 1$ est improbable dans notre cas (émission thermoionique pure), on voit d'après (13) que réduire α_n et α_p d'un facteur 10 réduit V_b^n et V_b^p de 60 mV.

Compte tenu de la différence $0,5 - 0,25 = 0,25 \text{ V}$, si l'on prend $\alpha_n = \alpha_p \cong 10^{-2}$, les deux membres de l'égalité (14) sont égaux. On déduit les valeurs de V_b^n et V_b^p correspondantes (équations 13) : $V_b^n \cong 0,13$ et $V_b^p \cong 0,12 \text{ V}$.

Avec les valeurs des courbures de bandes V_b^n et V_b^p et celles des potentiels en circuit ouvert V_{repos}^n et V_{repos}^p , nous pouvons donc remonter à la position des bandes E_V et E_C . Nous trouvons dans la solution WE*: $E_C = -1,15$ V/ESS et $E_V = -0,03$ V/ESS. Ces valeurs correspondent à des potentiels de bandes plates, $V_{bp}^n = -0,9$ V/ESS et $V_{bp}^p = -0,22$ V/ESS pour n-Si10¹⁵ et p-Si10¹⁵. La comparaison avec les valeurs expérimentales (tableau 7) fait apparaître un décalage négatif d'environ 0,13 V pour n-Si et p-Si10¹⁵ ($V_{bp}^n = -0,77$ V/ESS et $V_{bp}^p = -0,1$ V/ESS, valeurs mesurées).

Si l'on se réfère aux travaux concernant la corrosion de GaAs et InP, nous constatons que les bords de bandes de ces deux matériaux se déplacent négativement en énergie si le courant de corrosion augmente [95,96], puisque la surface se charge en trous piégés par des états intermédiaires de corrosion : pour p et n-Si, les mesures de capacité sont donc affectées en forte déplétion. Compte tenu des équations (7), la corrosion en circuit ouvert est plus grande qu'en déplétion pour p-Si10¹⁵ ; c'est le contraire pour n-Si10¹⁵. Il en résulte que les bords de bande de n-Si doivent se trouver plus haut (en énergie) en circuit ouvert qu'en déplétion. C'est ce que montre notre calcul. Dans le cas de p-Si10¹⁵, on devrait trouver que les bandes sont plus basses que celles déduites de la détermination de V_{bp} par mesure de capacité. Pour l'électrode p-Si10¹⁵, la détermination de V_{bp} semble délicate compte tenu de la courbure manifeste de la courbe de Mott-Schottky.

La figure 23 présente le diagramme énergétique reconstruit selon notre approche pour n-Si10¹⁵/WE* et p-Si10¹⁵/WE* en circuit ouvert. Nous avons aussi figuré un état E_s , associé à l'injection des électrons dans la bande de conduction. En effet, les variations de courant J_S^n avec les températures s'accordent très bien avec la théorie de l'émission thermoionique d'électrons depuis cet état E_s . En effet, en prenant l'expression suivante :

$$J_S^n = A_n^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \quad (15)$$

où $\Phi_B = E_C - E_s$, on trouve que $\Phi_B = 0,52$ eV permet de bien représenter la variation $J_S^n(T)$. L'état de surface E_s se situe alors à $E_s = E_C - 0,52 = -0,55$ V/ESS.

n-Si 10^{15}

WE*

p-Si 10^{15}

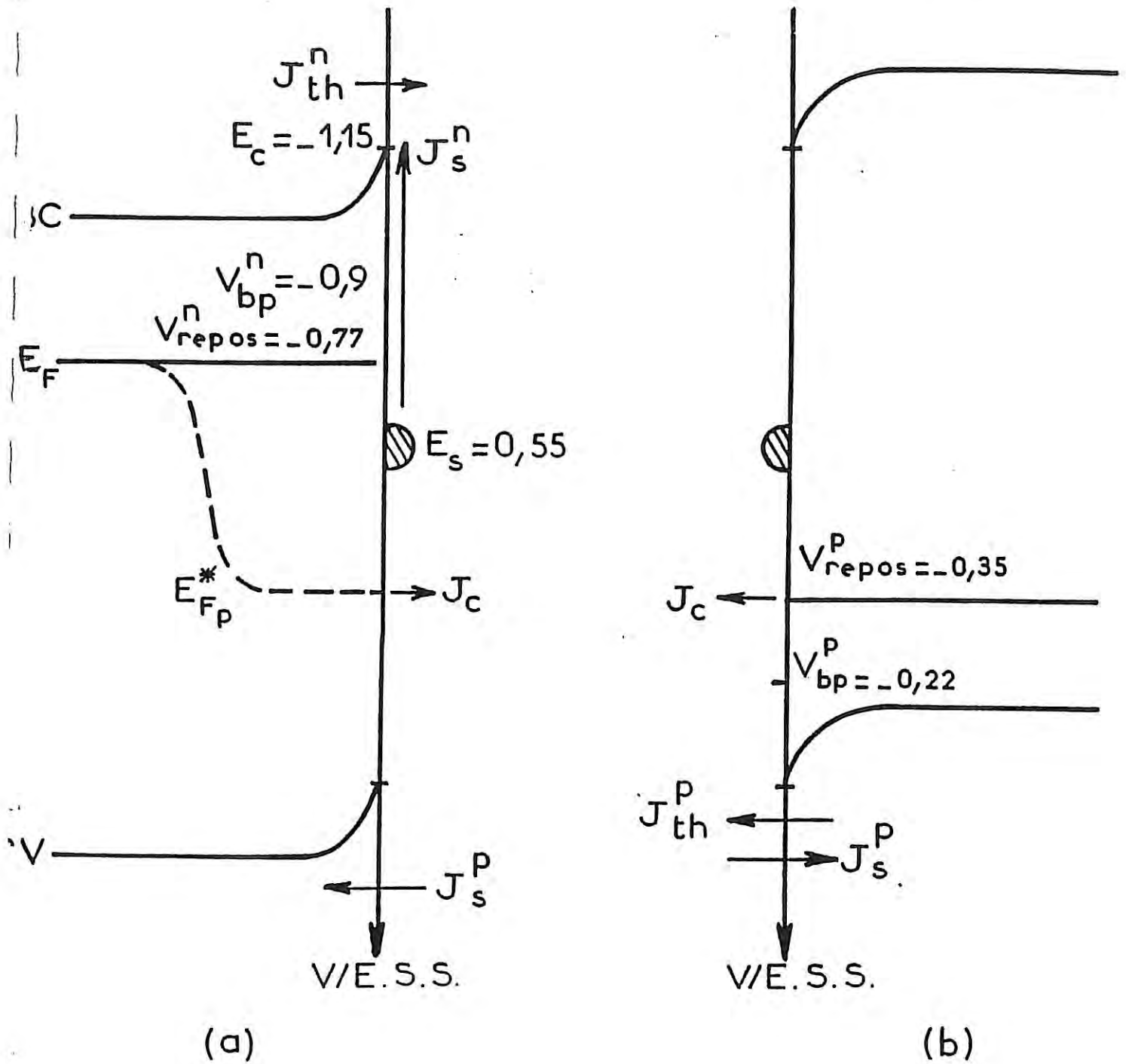


Figure 23 : Reconstruction du diagramme énergétique de n- (a) et p-Si 10^{15} (b) dans la solution WE* en circuit ouvert et dans l'obscurité.

Nous pouvons également vérifier que la contribution de E_s au courant de saturation sur p est négligeable. En effet, E_s conduit à un courant :

$$J_S^p = A_p^* T^2 \exp\left(-\frac{E_s - E_V}{kT}\right) = 2 \text{ mA/cm}^2,$$

valeur qui est très inférieure à celle mesurée sur p-Si 10^{15} en déplétion, de l'ordre de $\sim 20 \text{ mA/cm}^2$.

L'état de surface, que nous venons de mettre en évidence, semble être lié à la présence de chrome en surface (voir partie II, § I.2). En effet, la référence [64] mentionne la présence d'un état de surface $E_s = E_C - 0,57 \text{ eV}$ pour un siliciure de chrome formé à 450°C .

Pour terminer nous avons reporté dans le tableau 9 le résultat des calculs similaires à ceux présentés plus haut, pour toutes les solutions étudiées dans ce travail. Le tableau comporte la valeur des α , des courbures de bandes V_b^n et V_b^p et celle des bords de bandes. Ces résultats sont commentés dans le paragraphe suivant.

Tableau 9 : Calcul de la position des bords de bandes E_c , de la courbure de bandes V_b^n et V_b^p , ainsi que du paramètre α pour différentes solutions.

Solution	V_b^n en volt	V_b^p en volt	E_c en V/ESS	$\alpha_n = \alpha_p$
WE	0,162	0,134	- 1,107	0,019
WE/2	0,146	0,099	- 1,145	$1,7 \cdot 10^{-3}$
WE/4	0,152	0,093	- 1,151	$3,6 \cdot 10^{-4}$
WE-Cr/2	0,121	0,093	- 1,15	$2,23 \cdot 10^{-3}$
WE-3Cr/4	0,124	0,10	- 1,163	$1,58 \cdot 10^{-3}$
WE-Cu/2	0,126	0,097	- 1,165	$7,24 \cdot 10^{-3}$
WE-3Cu/4	0,131	0,1	- 1,143	$3,7 \cdot 10^{-3}$
WE-HNO ₃ /2	0,161	0,082	- 1,17	$1,54 \cdot 10^{-3}$
WE-3HNO ₃ /4	0,166	0,050	- 1,205	$3,9 \cdot 10^{-4}$
WE-HF/2	0,091	0,173	- 1,05	0,029
WE-3HF/4	0,127	0,099	- 1,146	$4,9 \cdot 10^{-4}$

Ce tableau 9 révèle des variations correctes de V_b^n avec la vitesse de gravure de n-Si10¹⁵ en circuit ouvert : à une vitesse de gravure croissante, V_{co}^n , correspond une diminution de la courbure des bandes, V_b^n . En effet, nous avons constaté (tableau 5) que la vitesse de corrosion de n-Si10¹⁵ est plus importante en déplétion qu'en circuit ouvert où la courbure de bandes $V_b^n(co)$ est inférieure à celle en déplétion $V_b^n(d)$.

En revanche, la colonne correspondant à V_b^p dans le tableau 9 est étonnante : à une vitesse de corrosion décroissante correspond une courbure de bandes décroissante. Or nous avons vu, d'après le tableau 5, que la vitesse de corrosion de p-Si10¹⁵ en déplétion, V_d^p , est plus faible que celle en circuit ouvert V_{co}^p (sachant que $V_b^p(d) > V_b^p(co)$).

L'hypothèse $\alpha_n = \alpha_p$ explique peut-être cette contradiction. Nous avons fait les mêmes calculs en prenant α_n égal à une constante et α_n variable. Le problème reste le même car si V_b^p augmente avec une vitesse de corrosion décroissante pour p-Si10¹⁵, alors V_b^n diminue avec une vitesse de corrosion croissante pour n-Si10¹⁵. Il est probable qu'une meilleure estimation des potentiels de repos dans l'égalité (14) fournirait une variation correcte de V_b^n et V_b^p avec la vitesse de gravure.

II.2.3.2 Effet du dopage

Compte tenu des travaux concernant GaAs, il semble que le taux de dopage joue un rôle significatif sur la cinétique de corrosion lorsque N_A ou N_D est supérieur à 10¹⁸ at/cm³. En effet, il y a peu de différence relevée entre des électrodes de GaAs de dopage 10¹⁶ et 10¹⁷ at/cm³ [95,96]. Cette remarque s'explique dans le cadre d'un modèle récent [95,96] qui implique l'existence d'un potentiel tridimensionnel à l'interface Sc/solution en régime de corrosion, à cause des intermédiaires de corrosion (positivement chargés). La densité de ces intermédiaires dépendant du dopage, lorsque la distance moyenne les séparant se rapproche notablement de l'épaisseur de la couche de déplétion, un effet se fait sentir au niveau de la cinétique de corrosion.

Dans ce paragraphe nous ne considérons que l'électrode p-Si 5.10^{18} . En prenant la valeur V_{repos}^{p+} , de $\alpha_p = 10^{-2}$, comme au paragraphe précédent, et les vitesses de corrosion et en appliquant le même calcul (tableau 10) on trouve $V_b^p = 0,326$ V, soit $E_v = - 0,054$ V/ESS.

Tableau 10 : Calcul de la position des bords de bande E_v , de la courbure de bande V_b^p pour n-Si 5.10^{18} en prenant $\alpha_p = 10^{-2}$ comme p- et n-Si 10^{15} dans WE* :

Solution	V_b^{p+} en mV/ESS	E_v
WE*	0,326	- 0,054

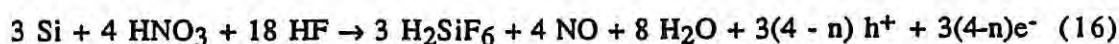
N.B. Le potentiel de repos de p-Si 5.10^{18} est de -0,44 V/ESS (tableau 1 de la partie I).

Les bords de bande de p-Si 5.10^{18} se retrouvent plus haut (en énergie) que ceux de p-Si 10^{15} . De plus le plus fort dopage, qui se corrode plus rapidement que le plus faible dopage présente la courbure de bandes la plus élevée. Des mesures complémentaires avec des électrodes de type n-Si 10^{18} seraient intéressantes. Malheureusement nous ne disposons pas d'échantillons dopés à plus que quelques 10^{17} at/cm 3 .

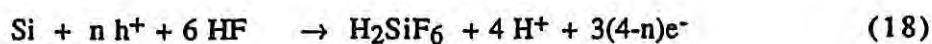
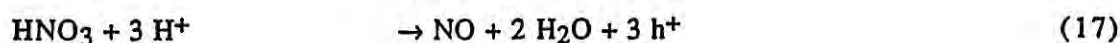
II.2.3 Effet de certains constituants

II.2.3.1 Effet de HNO₃

Selon TURNER [7] , la composition des solutions binaires (HF, HNO₃) joue un rôle cinétique vis à vis de la vitesse d'attaque du silicium. Celle-ci passe par un maximum pour un rapport molaire [HNO₃]/[HF] = 0,22. Selon cet auteur, ce maximum s'accorde bien avec la réaction de corrosion suivante:



où (16) est la combinaison des deux réactions suivantes:



La réaction (17) fait apparaître que la réduction de HNO₃ provoque une injection de trous dans la bande de valence ; ce qui explique que la vitesse de corrosion dépende de manière critique de [HNO₃]. Nos mesures sont en accord avec celles de TURNER : en particulier, la composition de la solution WE* correspond à l'optimum $\frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{HF}]} = 0,27$ très proche de celui (0,22) fournie par cet auteur. De plus, si nous considérons les résultats de dilution concernant HF et HNO₃ seuls, la variation de la vitesse de corrosion de Si en circuit ouvert suit une courbe "en cloche" comme dans le cas de [7] (figure 24).

Si nous nous reportons au tableau 5, nous constatons que J_S^n est pratiquement indépendant de [HNO₃], ce qui indique que la vitesse de corrosion est encore assez importante pour saturer la surface en intermédiaires de corrosion. Par contre J_S^P , qui correspond à l'injection de trous dans la bande de valence, diminue avec une concentration en HNO₃ plus faible. Il en est de même pour V_{CO} .

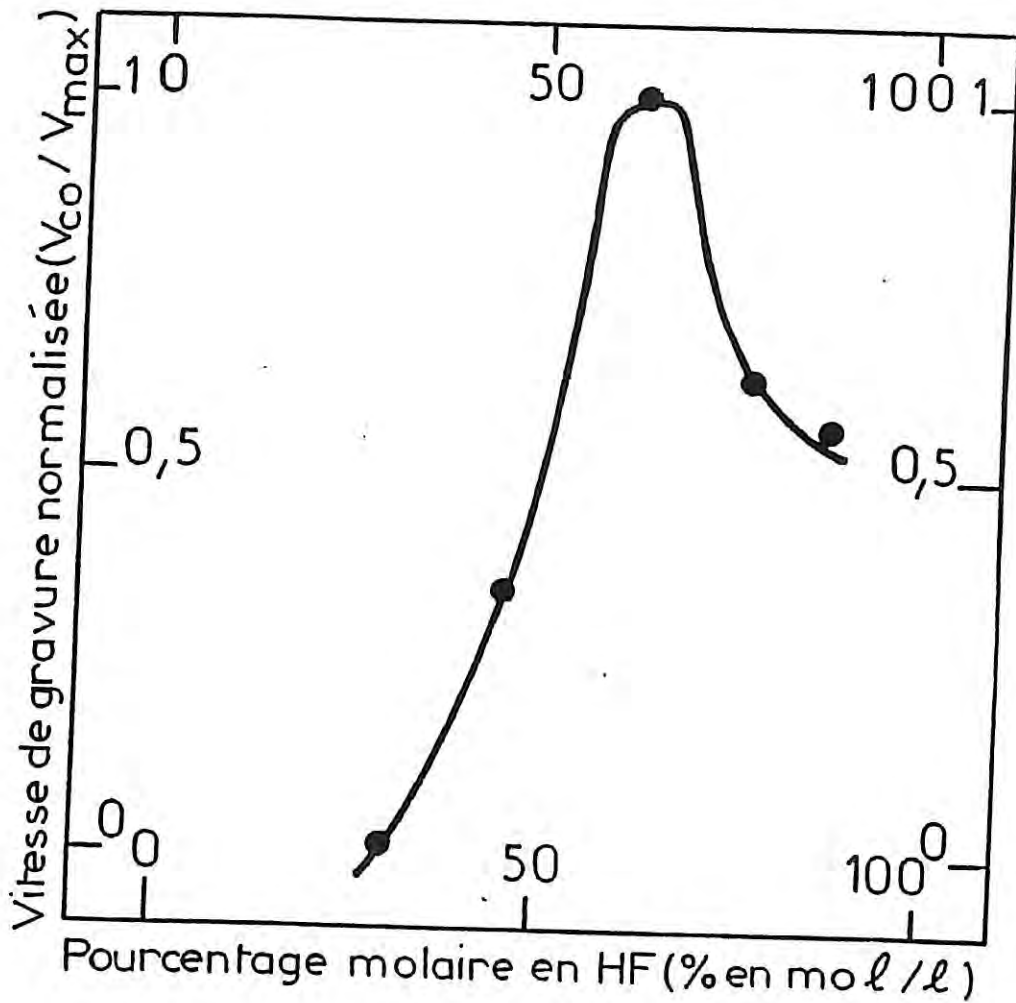
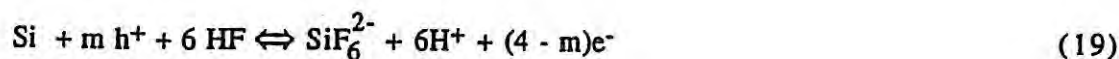


Figure 24 : Représentation de $\frac{V_{Co}}{V_{max}}$ en fonction du % en mol/l de HF ou de HNO_3 ($V_{max} = 1,09 \mu\text{ml}/\text{min}$ est la vitesse de gravure maximum obtenue en circuit ouvert; elle correspond à la solution WE. Nous avons considéré ici uniquement les constituants HF et HNO_3).*

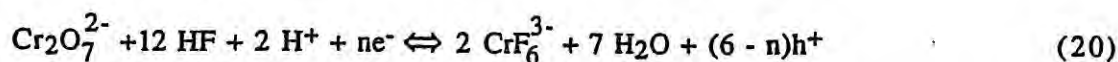
II.2.3.2 Effet de CrO₃

Selon CHU et GAVALER [104], la dissolution du silicium dans des solutions (HF, CrO₃) procède selon les deux réactions suivantes :

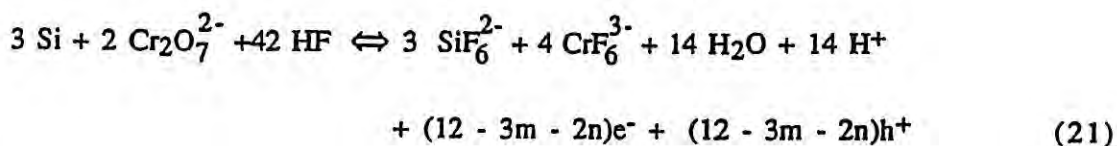
sur les sites anodiques de Si



sur les sites cathodiques de Si



Il faut noter que Cr₂O₇²⁻ est l'espèce prédominante dans la solution WE*. La réaction globale est la suivante:



L'injection de trous se fait lors de la réduction de Cr₂O₇²⁻ (réaction 20).

Le maximum de la vitesse de corrosion dans ces solutions binaires est observé à $\frac{[\text{Cr}^{6+}]}{[\text{HF}]} = 0,08$. Si nous nous reportons à la courbe " en forme de cloche " de CHU et al [104] représentant la vitesse de dissolution de Si en fonction du rapport molaire $\frac{[\text{Cr}^{6+}]}{[\text{HF}]}$, la solution WE*, avec un rapport $\frac{[\text{Cr}^{6+}]}{[\text{HF}]}$ égal à 0,057 ($\frac{0,41}{7,17}$), correspond à un contrôle diffusionnel dont l'oxydation est l'étape limitante. Il est évident que ce n'est pas le cas de la gravure de Si dans WE*. Il faut tenir compte de l'effet interactif des différents oxydants de WE*.

Selon ROBBINS et SCHWARTZ [14-17], HNO₃ possède un pouvoir d'injection de trous plus important que celui de CrO₃ : la dissolution de Si faiblement dopé est bien plus faible dans des solutions HF-Cr₂O₇²⁻ que dans des solutions HF-HNO₃ à des concentrations en oxydant et en HF équivalentes. Nous n'avons malheureusement pas assez dilué nos solutions pour confirmer ce résultat.

Jusqu'ici nous n'avons pu attribuer la coloration orange qui apparaît après gravure des échantillons fortement dopés dans la solution WE*, à l'un ou l'autre des oxydants. Selon R.B. HEIMANN [32], cette coloration résulte d'une

oxydation incomplète de Si en SiO_x avec $0,67 < x < 1$ lorsque la réaction de gravure procède via trois charges ou plus.

II.2.3.3 Effet de Cu

La dilution des ions cuivreux n'est pas sensible sur les valeurs de J_S^n , J_S^p ,

leur concentration est tellement faible dans la solution WE* que même s'ils étaient actifs (par injection de trous notamment) leur participation serait très petite devant celle des autres oxydants.

D'après TURNER [7], le cuivre joue le rôle de catalyseur dans la réduction de HNO_3 (réaction (17)). Le dépôt de cuivre en milieu HF et en circuit ouvert sur silicium étant connu ([5] et chapitre IV), il est probable que le cuivre se dépose initialement sur la surface de Si, catalysant ainsi la réaction (18). Par la suite, l'importante corrosion de Si due à la réduction de HNO_3 et de CrO_3 enlève tout dépôt de cuivre en surface. Il faut noter que nous n'avons pas détecté de traces de cuivre par analyse RBS et Auger (cf partie I; I.2).

II.2.3.4 Effet de HF

Le tableau 5 montre clairement que HF joue un rôle important sur tous les paramètres V_{CO} , V_d et J_S . La relation (2) donne la dépendance de ces paramètres sur [HF].

La corrosion du silicium dépend essentiellement de la concentration en HF et très peu, comme nous l'avons vu, de celles de tous les autres constituants. L'étape de dissolution par HF de l'oxyde formé par les oxydants est donc l'étape limitante de la réaction de gravure de Si. La surface de Si devrait donc être constamment couverte par un oxyde en surface. Or nos spectres ESCA (figure 5) indiquent que la surface de Si gravée dans WE* n'est pas oxydée en surface mais comporte un oxyde de chrome adsorbé. Il est probable que cette couche freine la dissolution de SiO_2 formé.

Néanmoins la limitation de la gravure par la dissolution de l'oxyde s'accorde bien avec nos mesures de vitesse : la vitesse d'attaque est indépendante du type de conductivité tant que l'apport des trous n'est pas l'étape limitante. Nous vérifions bien que la vitesse de gravure en circuit ouvert est identique sur n et p-Si10¹⁵.

II. 3 Conclusion

Notre étude du mécanisme de gravure du silicium dopé de manière homogène dans WE* conduit à un processus contrôlé par la cinétique réactionnelle. En circuit ouvert, la corrosion de Si est d'origine chimique et électrochimique. La composante d'origine chimique est de l'ordre de 6%.

L'étude sous polarisation met en évidence l'existence d'un état de surface de corrosion à 0,52 eV sous la bande de conduction, état intermédiaire qui peut injecter des électrons dans la bande de conduction de n-Si et ainsi augmenter la vitesse de corrosion lorsque le courant d'injection d'électrons n'est pas compensé par un courant d'émission thermoionique j_{th}^n . Au contraire sur p-Si, l'émission thermoionique de trous j_{th}^p tend à augmenter la corrosion.

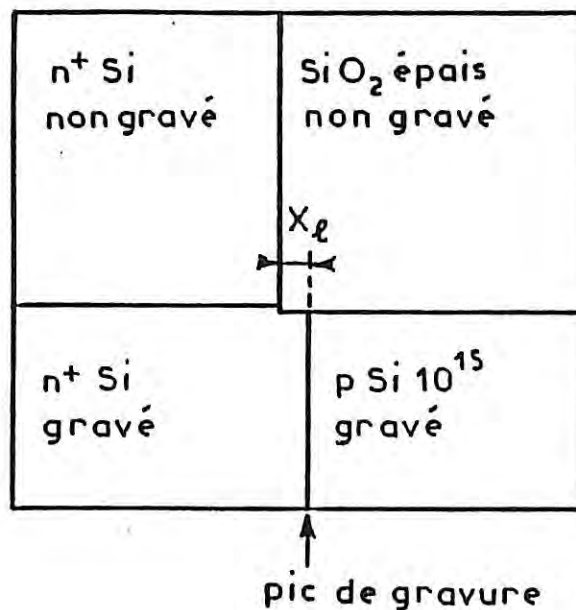
L'effet de la dilution de certains constituants a également été estimé. Le rapport de concentration $\frac{[HNO_3]}{[CrO_3]}$ en accord avec les résultats de R. TURNER [7], correspond à la vitesse de gravure optimale du silicium. Le cuivre semble ne jouer qu'un rôle catalytique dans la réduction de HNO_3 (et donc la création de trous); tout dépôt de cuivre est enlevé lors de la corrosion et seul un dépôt de Chrome plus ou moins oxydé subsiste.

III APPLICATION A LA REVELATION DE JONCTIONS

III.1 Résultats

Dans ce paragraphe, nous ne présentons que les résultats de gravure d'une jonction n^+/p décrite dans le chapitre II à la figure 7.b. Les résultats concernant les autres types de jonction étant similaires.

La planche VII donne un exemple d'une jonction n^+/p gravée dans la solution WE*. Sur les photos VII 1 et 2, seule la partie inférieure est gravée dans WE*; la partie supérieure ayant été masquée avant l'immersion. La figure 25 représente les différentes zones de ces photos; la jonction latérale est figurée.

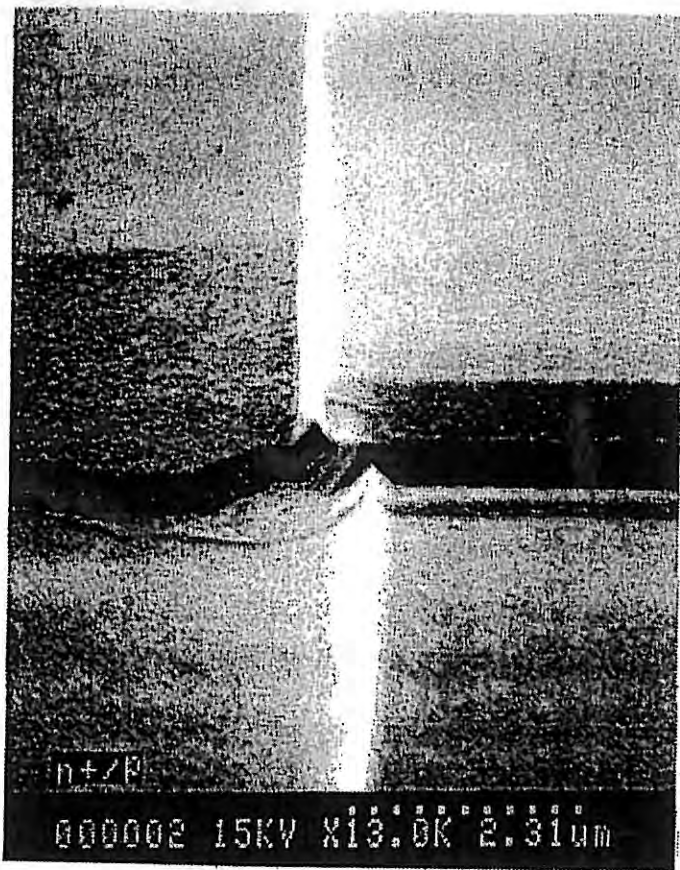


X_l : dimension de la jonction latérale

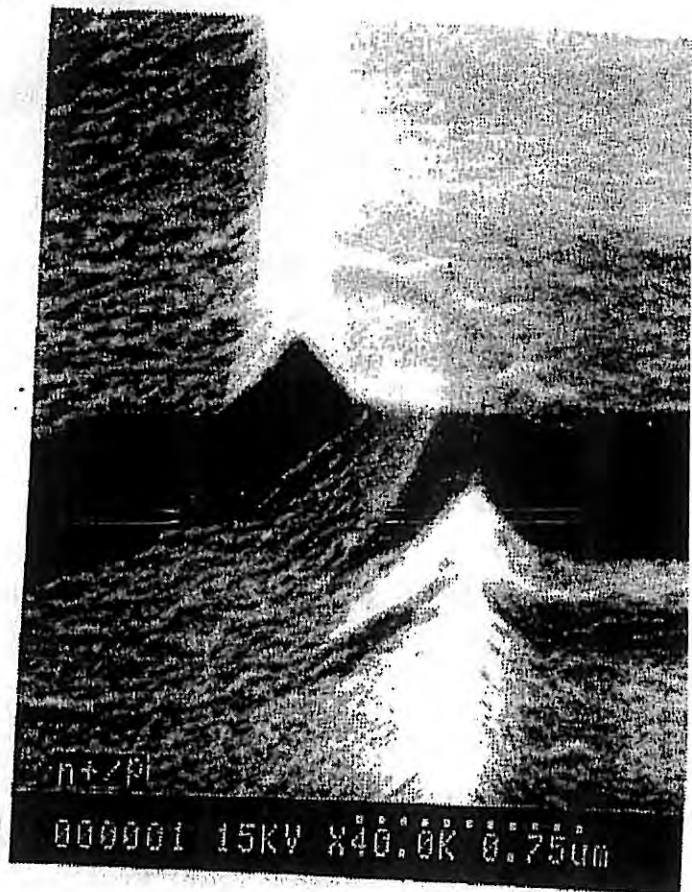
Figure 25

Sur la photo VII.3 présentant le profil de la jonction, nous observons nettement "un pic de gravure" délimitant les zones n et p. Nous avons vérifié que loin de ce pic, la hauteur gravée sur n^+Si est légèrement supérieure à celle trouvée sur $p-Si10^{15}$.

La photo VIII.1 présente une jonction clivée gravée selon deux plans et la photo VIII.2 donne un exemple de la gravure d'un clivage. Nous



①



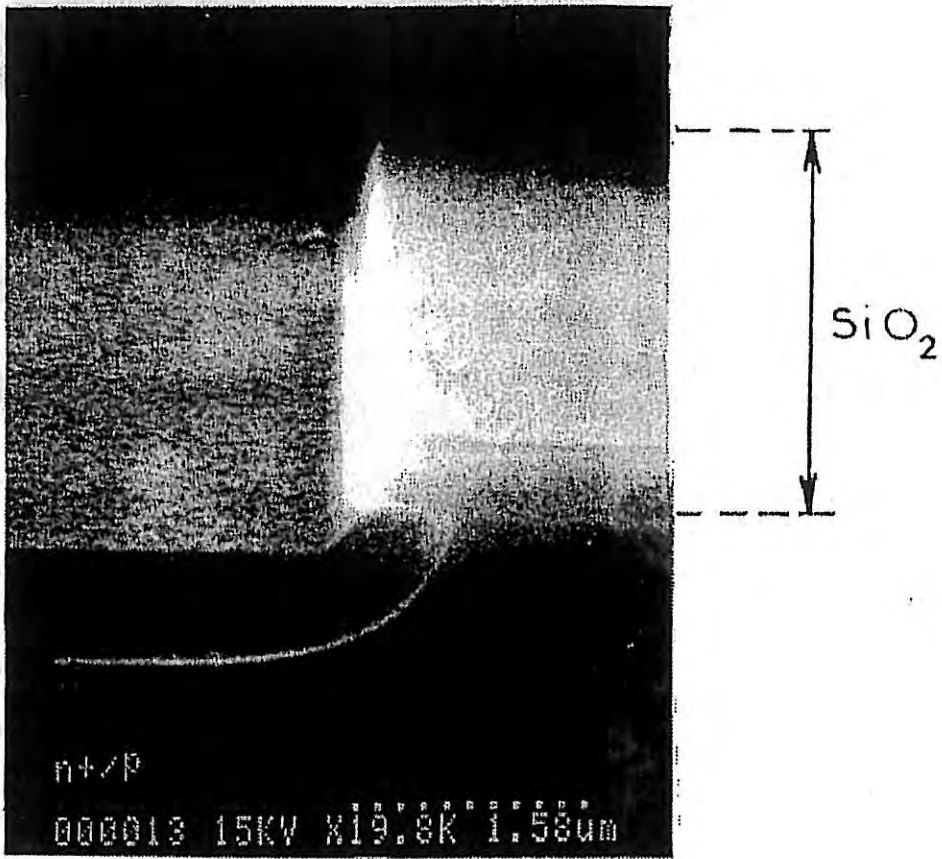
②



③

PLANCHE VII :

Gravure d'une jonction n^+/p par la solution ωE^*



①

②

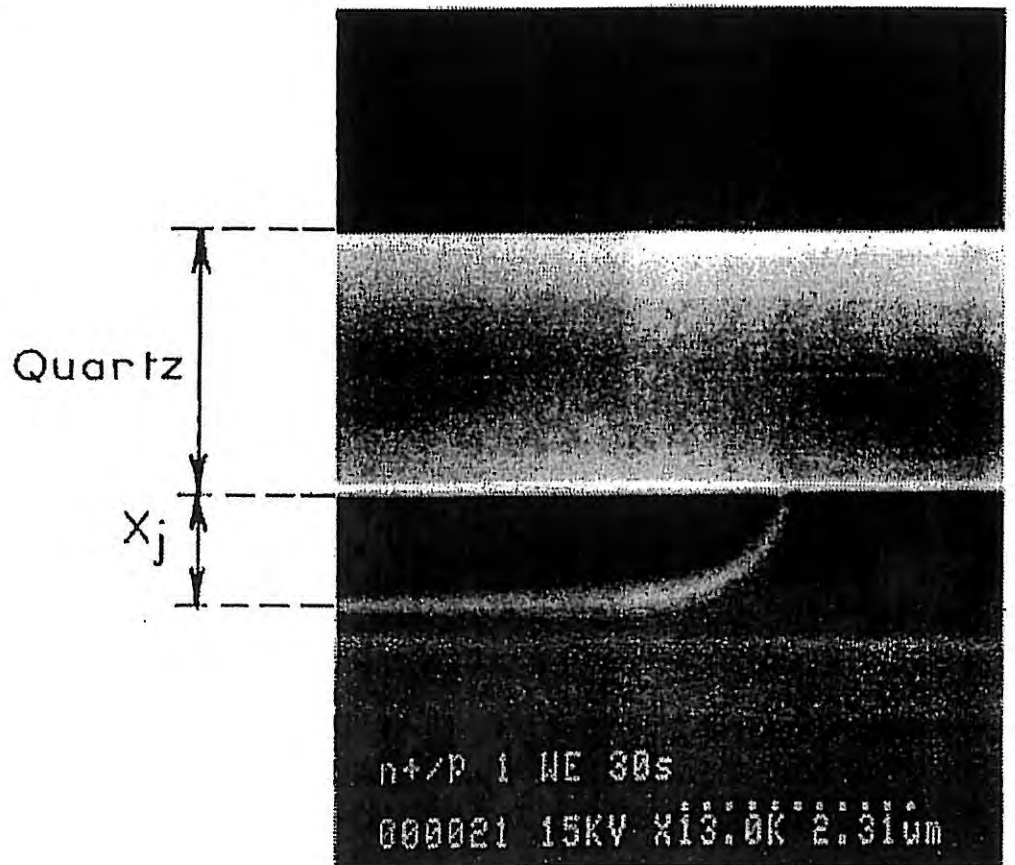


PLANCHE VIII:
Gravure dans ωE *

Les valeurs de X_j et X_l déterminées après gravure dans WE* sont fortement dépendantes du temps d'immersion; cet effet est accentué pour des temps de l'ordre de 10 à 30 secondes. Nous avons alors comparé ces valeurs à celles obtenues par d'autres techniques. Généralement, les techniques SIMS et Spreading Resistance fournissent un X_j quasiment identique mais supérieur à celui obtenu par gravure (pour des temps d'immersion de 10 à 30 secondes). De même les valeurs de X_l obtenues après gravure sont sous estimées par rapport à celles données par EBIC.

III.2 Discussion

Conformément aux résultats de gravure d'une jonction p/n dans des solutions (HNO_3 , HF) présentés par D.L.KLEIN et al [8], nous avons vérifié que loin de la jonction, la vitesse d'attaque de n et p-Si dans WE* est quasiment la même et égale à celle obtenue sur des zones homogènes. De plus, près de la jonction, nous avons mis en évidence un mécanisme de gravure différent qui résulte en "un pic de gravure".

Au niveau de la jonction, il faut tenir compte d'une composante de gravure supplémentaire due au champ électrique de cette jonction. Selon D.L. KLEIN [8] et d'autres, la zone de type p, site anodique (apport de trous par p-Si), est gravée plus rapidement que la zone de type n, site cathodique. La réaction $\text{Si} + 4 \text{h}^+ + 6 \text{F}^- \rightarrow \text{SiF}_6^{2-}$ serait donc favorisée sur p-Si alors que la réduction des oxydants aurait lieu sur n-Si. A priori, il n'est pas simple de prédire quel sera le site anodique puisque nos résultats montrent que la zone de type n est gravée préférentiellement. Dans ce cas, l'influence de la jonction sur le mouvement des porteurs de charges est important; il est vraisemblable que la zone de type n apporte les trous nécessaires à une corrosion plus rapide sur n plutôt que sur p.

ANNEXE 1

La vitesse d'une réaction chimique ($aA + bB \rightarrow$ produits) peut généralement être formulée sous la forme :

$$V = -\frac{d(A)}{adt} = -\frac{d(B)}{bdt} = k(A)^{a'} (B)^{b'} \quad (1)$$

où V est la vitesse de la réaction, k la constante de vitesse, (A) , (B) les concentrations en réactifs et a' , b' les ordres partiels de la réaction par rapport à A , B .

La constante de vitesse, k , est reliée à la température par la relation suivante :

$$k = c \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

où E_a est l'énergie d'activation du système (c'est-à-dire l'énergie à fournir aux réactifs pour qu'il y ait réaction), c une constante et R la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$).

La constante de vitesse, k , est reliée à la température par la relation suivante :

$$k = c \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

où E_a est l'énergie d'activation du système (c'est-à-dire l'énergie à fournir aux réactifs pour qu'il y ait réaction), c une constante et R la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$).

CHAPITRE IV

DEPOT DE METAL SUR SILICIUM : APPLICATION A LA REVELATION DE JONCTIONS

INTRODUCTION

I. SOLUTIONS AVEC HF

I.1 Résultats

I.1.1 Dépôt de cuivre

I.1.2 Dépôt de palladium

I.2 Discussion

II. SOLUTIONS SANS HF

II.1 Dépôts de Pt sur zones homogènes

II.1.1 Obscurité

II.1.1.1 Circuit ouvert

α) Résultats

β) Discussion

II.1.1.2. Polarisation

α) Morphologie du dépôt en fonction du potentiel

β) Mécanisme du dépôt sous polarisation

II.1.2 Eclairement UV

II.1.2.1. Résultats

α) Circuit ouvert

β) Polarisation

II.1.2.2. Discussion

α) Mécanisme du dépôt sous UV

α1) Circuit ouvert

α2) Polarisation cathodique

β) Bilan de l'étude sur les zones homogènes

II.2 Dépôts de Pt sur jonctions

II.2.1 Résultats

II.2.1.1. Obscurité

II.2.1.2. Eclairement UV

II.2.2 Discussion

II.2.2.1. Obscurité

II.2.2.2. Eclairement UV

II.2.3 Conclusion

INTRODUCTION

Dans l'optique de révéler des jonctions p-n dans le silicium, nous avons cherché à exploiter une technique autre que celle de la gravure en milieu aqueux, la technique de dépôt métallique à partir d'une solution aqueuse contenant un sel métallique. Ces dépôts peuvent être réalisés soit en circuit ouvert, soit sous polarisation. La technique de dépôt sous polarisation est intéressante car elle permet un meilleur contrôle de la réaction du dépôt en agissant sur le potentiel appliqué à l'électrode. Par contre, elle nécessite l'élaboration d'un contact ohmique sur l'électrode à révéler. Cette technique est délicate à mettre en oeuvre sur des circuits intégrés ; la répartition du potentiel appliqué dépend de la portion de circuit intégré prélevée pour fabriquer l'électrode. Tout circuit intégré peut être représenté par un circuit électrique équivalent dont les valeurs des éléments dépendent de la taille des zones dopées et par voie de conséquence de la localisation de la découpe de l'électrode.

Aussi, une première approche de notre étude consiste à réaliser des dépôts sur des zones homogènes monocristallines de silicium, de type et de conductivité définis, afin de comprendre les mécanismes de dépôts sur Si, en prévision du dépôt sur des jonctions. Par la suite, compte tenu des difficultés rencontrées avec les prises de contact électrique, nous avons, pour les jonctions p-n, opéré essentiellement en circuit ouvert.

Notre objectif étant d'optimiser la révélation d'une zone dopée à l'aide d'un dépôt métallique, les meilleurs résultats seront obtenus pour une germination intense et une faible croissance; en effet la formation de germes de diamètre inférieur à 200 Å améliorerait la résolution de la jonction à visualiser. Or, a priori, sous polarisation, le dépôt dont la vitesse est contrôlée par la diffusion des ions donnent "de gros germes"(78). Nous nous sommes alors tournés vers des systèmes dont la réaction cinétique est plus lente. Les solutions contenant Ni^{2+} [78] ou Co^{2+} répondent à ce critère mais le bain de Watts (Ni^{2+}) doit être maintenu à 50°C, ce qui est contraignant, et la solution d'ions Co^{2+} , de couleur foncée, n'est pas suffisamment transparente aux radiations UV pour notre étude sous éclairage. Nous avons alors choisi

une solution contenant des ions PtCl_6^{2-} dont la réduction semble être sous contrôle mixte [78,88] sous certaines conditions de dépôt, P. Allongue et E. Souteyrand ayant obtenu des germes de platine de 2 à 3 nm de diamètre sur GaAs (10^{12} germes/cm²) [89].

Les résultats de ce chapitre concernent la faisabilité des dépôts métalliques sur silicium, à partir de solutions contenant ou non de l'acide fluorhydrique (HF), en fonction des conditions de polarisation ou d'éclairement. Les caractéristiques morphologiques et structurales des dépôts sont étudiées par observation au MEB (forme, taille, densité de germes).

Un modèle de transfert de charges est ensuite proposé.

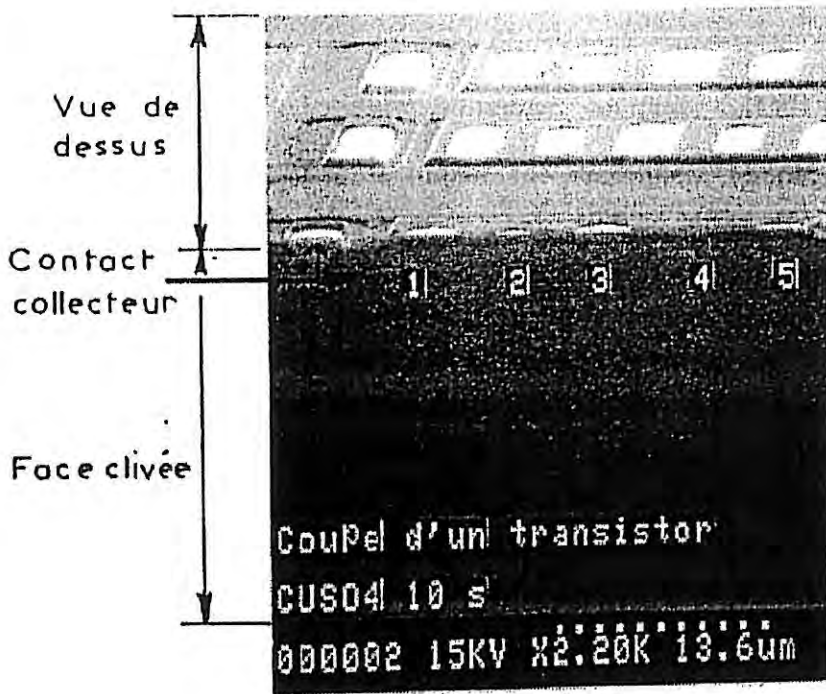
I. SOLUTIONS AVEC HF

I.1. Résultats

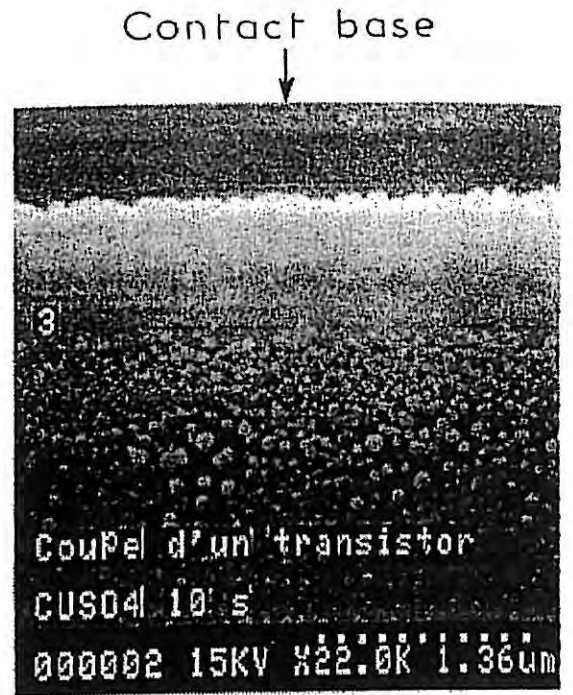
I.1.1. Dépôt de cuivre

Traditionnellement, la solution la plus utilisée pour la révélation de jonctions est une solution contenant un sel de cuivre et HF. Les conditions opératoires (éclairage, état de surface des échantillons) et les concentrations en ions Cu^{2+} et en HF ont été régulièrement ajustées et optimisées afin d'obtenir une précision suffisante de la localisation de la jonction dont les aires de type n et p ne cessent de diminuer. En 1979, Wu et al [5] réussissent à mettre en évidence par dépôt sélectif la limite métallurgique d'une jonction biseauté et polie à 200 Å près, et ce, en circuit ouvert. Notons que ce résultat n'a jamais été obtenu par la suite pour une jonction clivée et non polie. C'est pourquoi nous avons réalisé quelques essais, présentés sur les planches I et II, sur une portion de circuit intégré clivé.

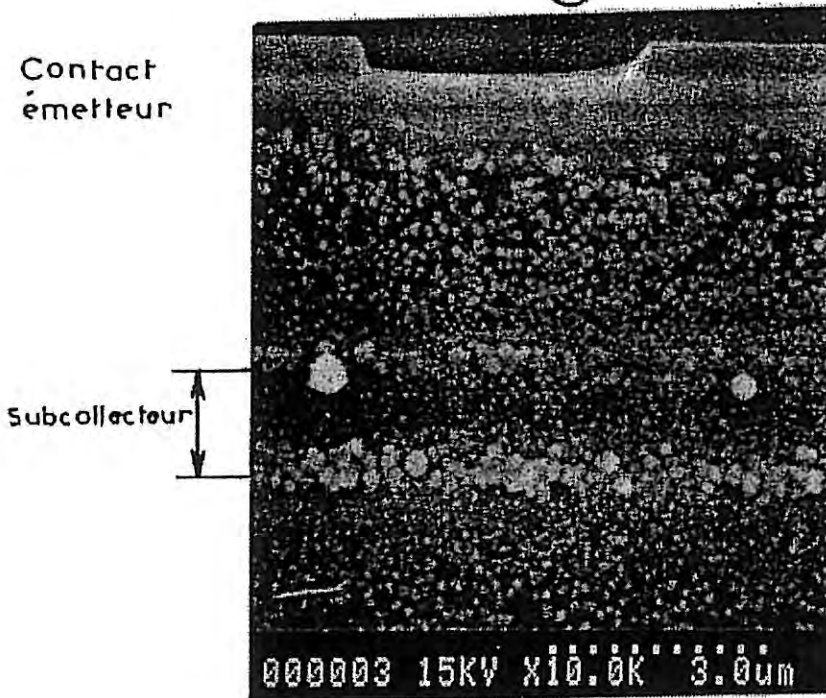
La photo 1 de la planche I (I.1) donne une vue générale du dépôt obtenu après 10 secondes d'immersion. A plus forts grossissements, on remarque qu'aucun dépôt n'a lieu sur le contact base de type n (photo I.2) et émetteur de type p (photo I.3). Par contre, sur le subcollecteur de type n fortement dopé ($\cong 10^{18}$ at/cm³), on compte une densité de germes de l'ordre



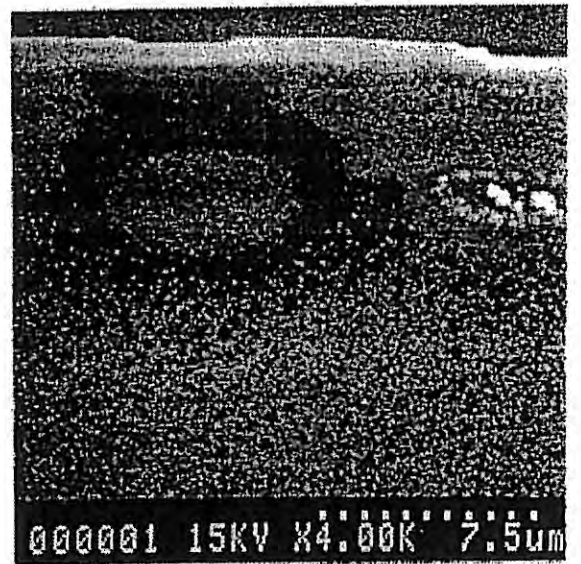
①



②



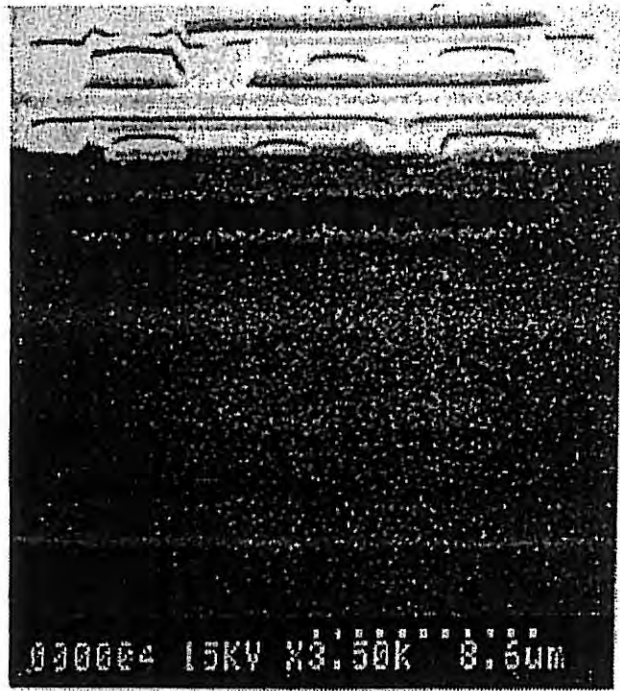
③



④

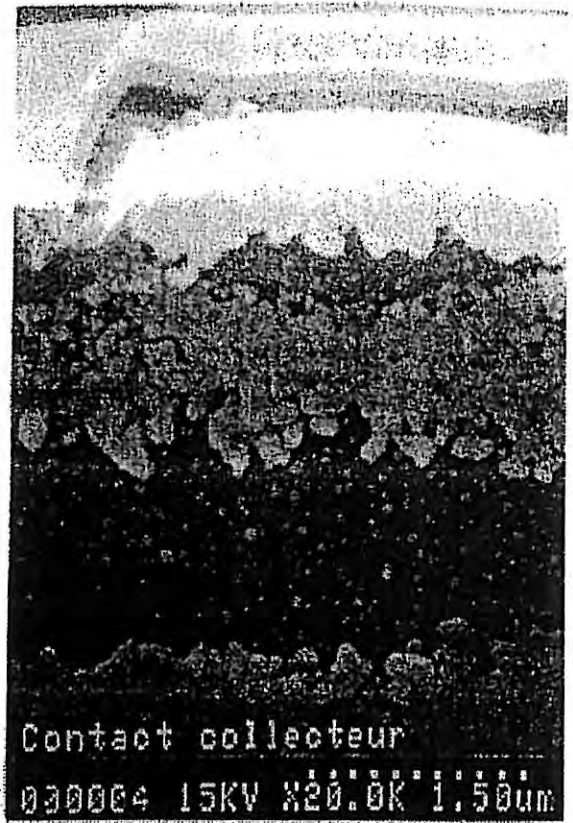
PLANCHE I : Dépôt de Cu ($t_d = 10$ s)

Dépôt de Cu ($t_d = 45s$)

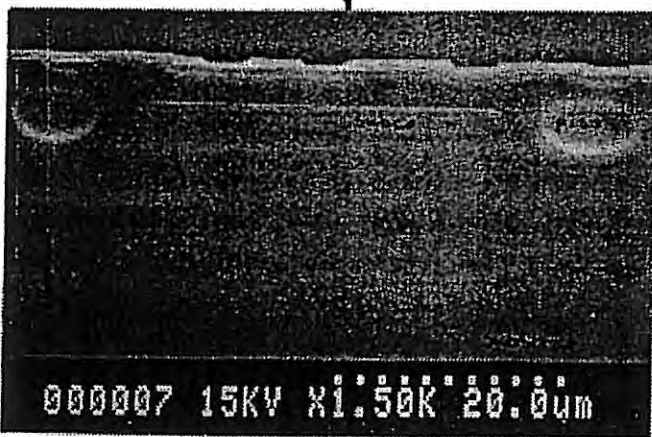


①

Subcollecteur



Gravure WE ($t_d = 15s$)



③



④

de $1,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ayant tous un diamètre d'environ 90 nm, tandis que sur le substrat p faiblement dopé (10^{15} at/cm^3) la densité de germes est de $2,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ avec un diamètre de 60 nm. Les tailles de germes obtenues à la jonction substrat/subcollecteur (photo I.3) sont malheureusement trop importantes, de l'ordre de 400 nm de diamètre, pour avoir une délimitation précise de la jonction. A 45 sec. d'immersion (photos 1 et 2 de la planche II), il apparaît un "surdépôt" sur le substrat p, et le p iso, visible à 10 sec. d'immersion (photo 4 de la planche I), ne l'est plus du tout. Ici encore l'émetteur et la base ne sont pas révélés.

Sur les photos 3 et 4 de la planche II, nous observons les détails d'une révélation par gravure humide (WE*, 15 s) sur un circuit identique à celui utilisé pour les révélations au cuivre. Toutes les zones dopées y sont révélées, moins nettement pour l'émetteur et la base. La méthode de révélation par gravure semble donner une délimitation plus fine que la révélation par dépôt de cuivre.

Ainsi cette solution contenant des ions Cu^{2+} ne semble pas être optimale pour obtenir des germes de diamètre inférieur à 200 Å à la limite de jonction. D'après le paragraphe II.1.2 du chapitre II, nous pouvons espérer diminuer la taille des germes en utilisant un ion métallique dont la cinétique est contrôlée par la réaction électrochimique, ce qui n'est pas le cas du dépôt de cuivre [78].

Ainsi nous avons réalisé quelques essais avec des ions ruthénium, platine et palladium mais ne présentons ici que les résultats de dépôt de palladium sur silicium qui nous semblent les plus spectaculaires.

I.1.2. Dépôt de palladium

La composition de la solution de palladium est rappelée dans le paragraphe II.1.2 du chapitre II. Tous les dépôts sont réalisés en circuit ouvert sous éclairage ambiant.

Dans ces conditions le dépôt de palladium s'effectue d'une façon identique sur des zones homogènes n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} . Ce résultat n'est pas étonnant puisque le palladium, utilisé comme activateur dans des bains de

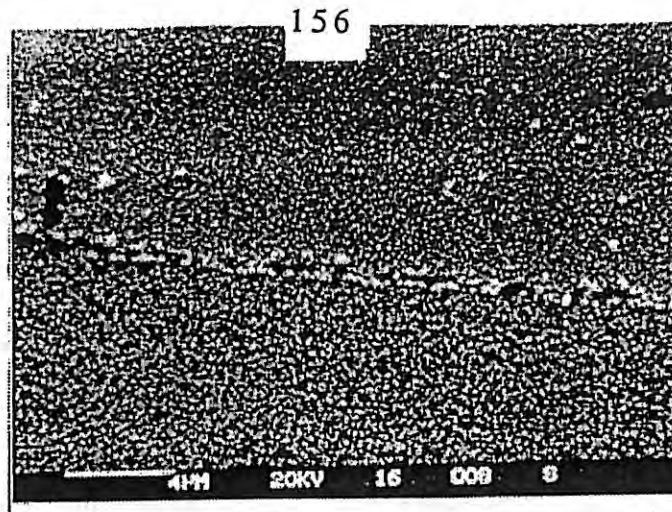
dépôts chimiques, se dépose indifféremment sur des métaux, des semi-conducteurs et des isolants [90].

Sur les planches III et IV, nous présentons les résultats de dépôts sur des jonctions n^+/p et p^+/n . Sur la vue générale de la planche III (photo 1), nous voyons que le dépôt de Pd, pour un temps d'immersion d'1 min, se dépose de manière homogène sur n^+ comme sur p. Néanmoins une délimitation très visible apparaît : un chapelet de gros germes sépare les deux zones n^+ et p. Les photos III.2 et 3 présentent les dépôts obtenus respectivement sur n^+ et sur p loin de la jonction. Une couche continue de palladium est nettement observée côté n^+ , celle-ci étant moins perceptible côté p. Au-dessus de cette couche nous observons sur chaque zone des "germes bien définis", de diamètre en moyenne plus grand, côté p. La densité des "germes bien définis" n'est pas très différente sur les deux zones n et p. Il faut noter que les dépôts de palladium obtenus sur des zones homogènes $n\text{-Si}10^{15}$ et $p\text{-Si}10^{15}$ sont quasiment les mêmes pour des temps d'immersion identiques. Sur la photo III.4 concernant un dépôt sur une jonction p^+/n , les germes sont également plus gros du côté p.

Si l'on prolonge le temps d'immersion, le dépôt de palladium coalesce sur n et sur p : sur la planche IV, les photos 1 (et 2), et 5, présentent la vue générale des jonctions n^+/p et p^+/n respectivement. La séparation entre n^+ et p est accentuée sur la jonction n^+/p pour des temps d'immersion plus longs ($t_d = 5$ min), mais la résolution n'en est pas améliorée (photo IV.2). Les photos IV.3 et 4 indiquent une morphologie très différente entre le dépôt sur n^+ et celui sur p loin de la jonction n^+/p . Les germes sur p-Si sont beaucoup plus gros et moins denses (photo IV.3) que ceux sur n^+ (photo IV.4). Pour la jonction p^+/n , il n'y a pas grande différence entre un dépôt à t_d faible (photo III.4) et un dépôt à t_d plus élevé (photo IV.5).

Ainsi, quel que soit le dopage, le dépôt de palladium présente aux faibles temps d'immersion une couche quasi continue de Pd sur n et sur p. Aux plus forts temps d'immersion, cette couche se recouvre de germes dont le diamètre est plus important et la densité est plus faible du côté p sur une jonction n^+/p ou p^+/n .

n^+/p



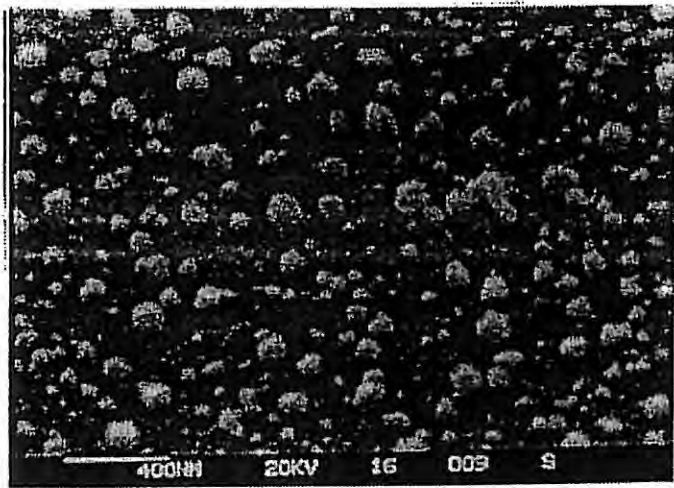
← p Si

← n^+ Si

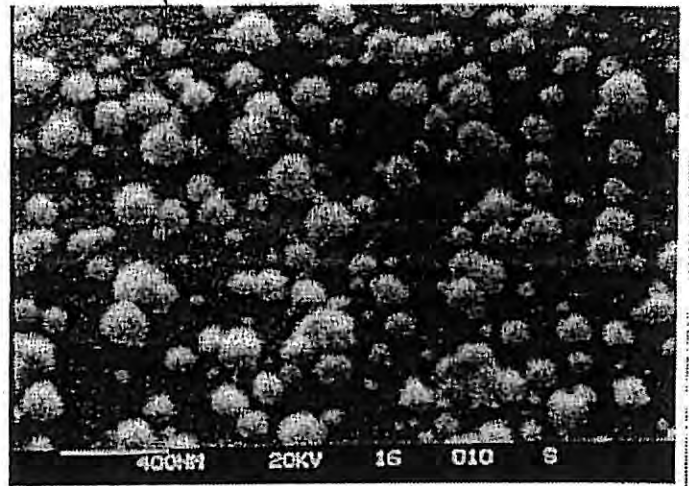
Côté n^+ : $\phi = 16 \text{ à } 130 \text{ nm}$
 $d = 8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$

①

Côté p: $\phi = 25 \text{ à } 150 \text{ nm}$
 $d = 7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$



②



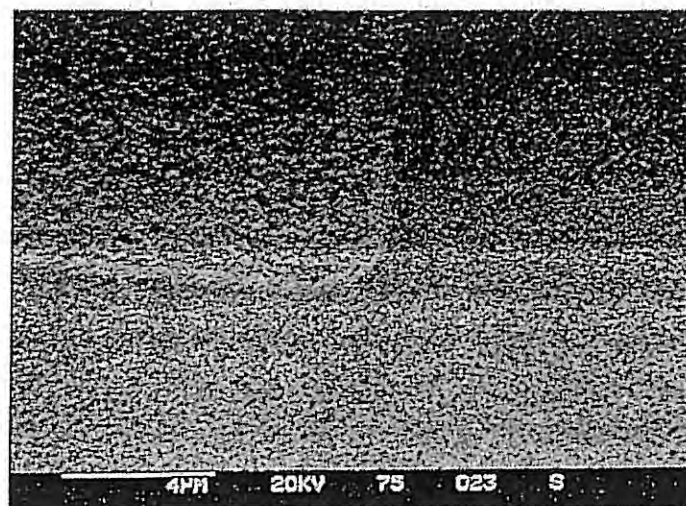
③

④

p^+/n

p^+ Si →

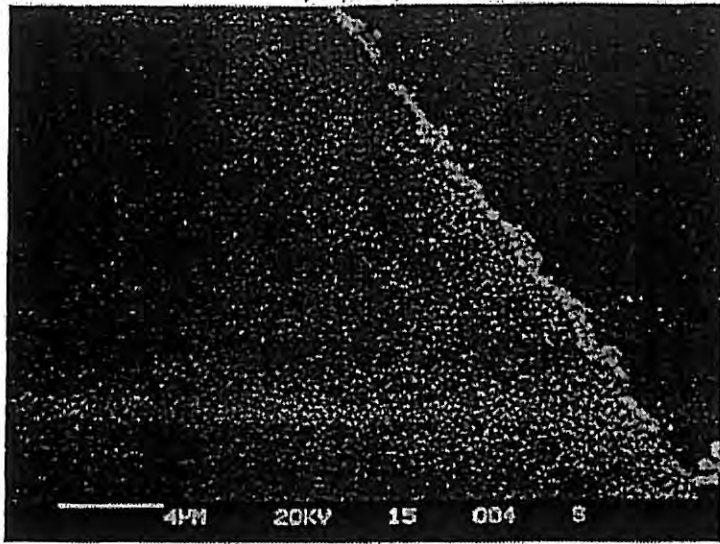
n Si →



①

n^+/p

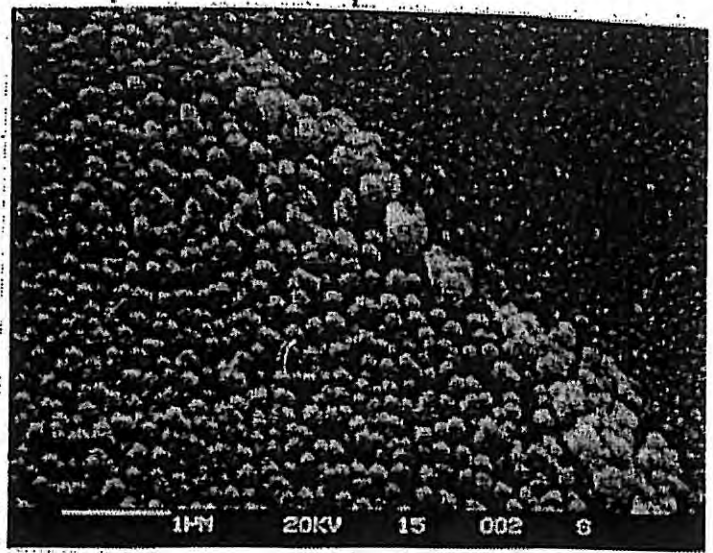
157



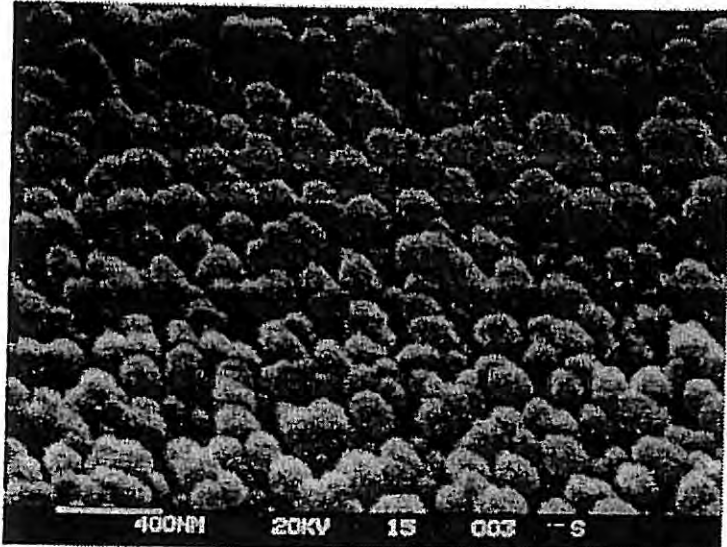
②

pSi

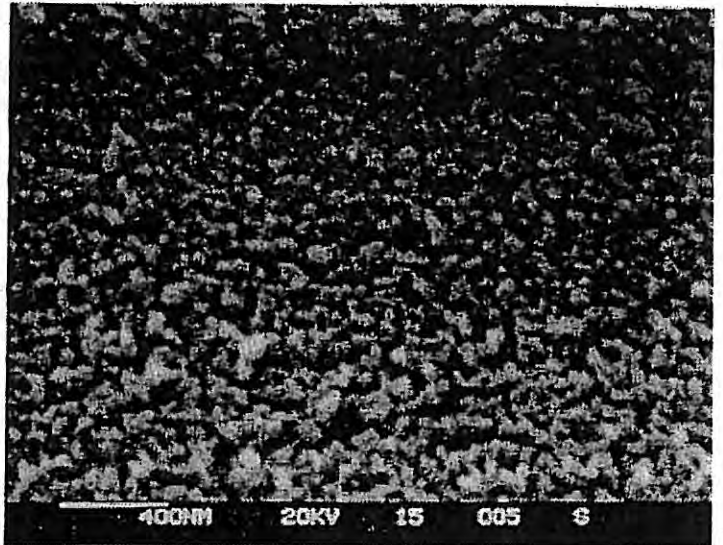
n⁺Si



③ côté p: $\phi = 200\text{nm}; d = 8.10^9\text{cm}^{-2}$

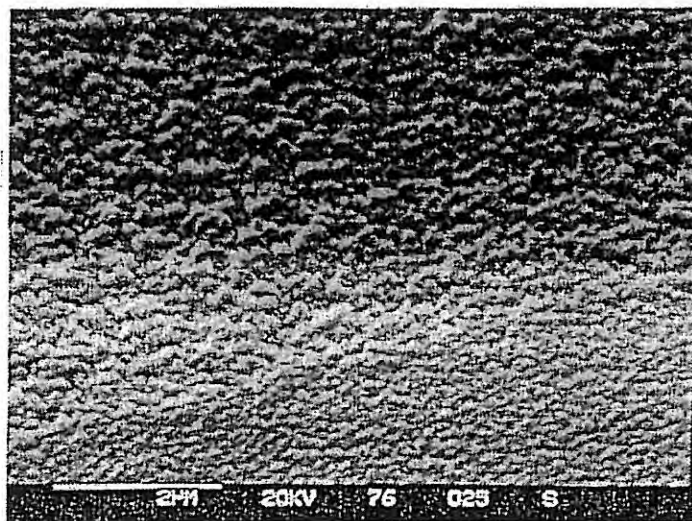


④ côté n⁺: $\phi = 60\text{nm}; d = 2,4.10^{10}\text{cm}^{-2}$



p^+/n

⑤



← p⁺ Si

← n Si

Les résultats tels que la densité de germes, le diamètre et le temps de dépôt sont rassemblés sur le tableau I.

Tableau I : Dépôt de palladium sur silicium en milieu HF.

- Sur n ou p-Si 10^{15} :

Temps d'immersion	$t_d \geq 2$ min
Densité de germes	5.10^{11} cm $^{-2}$
Diamètre des germes	130 nm

- Sur jonctions :

	t_d en min	Densité de germes en cm $^{-2}$		Diamètre en nm		Diamètre des germes à la jonction en nm
		n-Si	p-Si	n-Si	p-Si	
n $^+$ /p	1	8.10^9	7.10^9	16→130	25→150	150
	5	$2,4.10^{10}$	8.10^9	60	200	140
p $^+$ /n	5	$\cong 10^{10}$	$\cong 7.10^9$	100	260	

I.2. Discussion

Si l'on s'en tient à la comparaison des caractéristiques de dépôt de cuivre et de palladium sur les zones n et p de part et d'autre de la jonction, le dépôt de cuivre semble être le plus intéressant. En effet, avec le cuivre, la densité de germes est plus grande et leur taille est plus petite qu'avec le palladium. Néanmoins, à la limite entre les zones n et p, il apparaît un chapelet de germes, de taille plus élevée avec un dépôt de cuivre (diamètre des germes : 400 nm) qu'avec un dépôt de Pd (diamètre des germes : 140 nm). La limite de jonction est donc mieux définie par un dépôt sélectif de Pd.

L'existence d'une couche continue de Pd dès les premiers stades du dépôt, suivie de la formation de germes de grande dimension, est caractéristique d'un mécanisme de nucléation-croissance de type Stranski-Krastanov. Cela révélerait l'existence d'interactions relativement fortes entre le dépôt de Pd et le substrat.

II. SOLUTIONS SANS HF

En ce qui concerne les solutions de dépôt sans HF, nous nous restreignons au cas du dépôt de platine sur silicium. La composition de la solution est donnée au chapitre II, § II.1.2. Une première partie est consacrée à l'étude du dépôt sur zones homogènes en fonction des conditions de polarisation et d'éclairement. La seconde partie concerne les dépôts de platine sur des jonctions.

II.1. Dépôt de platine sur zones homogènes

Les zones homogènes sont des monocristaux de silicium, d'orientation (100), de type p ou n, faiblement ou "fortement" dopés. Ces substrats, décrits dans le paragraphe II.2.1 du chapitre II, sont notés n-Si 10^{15} , n-Si $3,5 \cdot 10^{17}$, pour les substrats de type n, et p-Si 10^{15} , p-Si $5 \cdot 10^{18}$, pour les substrats de type p. Les conditions opératoires -solution de dépôt, préparation des électrodes, conditions d'éclairement- sont également décrites dans le chapitre II.

II.1.1. Obscurité

II.1.1.1. Circuit ouvert

En circuit ouvert, les seuls paramètres accessibles qui peuvent influencer la morphologie et la densité du dépôt sont le potentiel d'oxydo-réduction, le temps d'immersion, l'agitation ou encore la température du bain. Pour notre étude nous fixons la solution de dépôt, donc le potentiel d'oxydo-réduction et la température, et agissons uniquement sur le temps d'immersion.

α) Résultats

En circuit ouvert et dans l'obscurité, aucun dépôt de platine ne s'initie sur un oxyde natif de silicium même pour une solution en ions PtCl_6^{2-} à 10^{-2}M . C'est pourquoi nous décapons systématiquement les électrodes avant toute expérience.

Dans une solution de PtCl_6^{2-} à 10^{-2}M ($\text{pH} = 0$), le platine ne se dépose pas sur $\text{p-Si}10^{15}$ même au bout d'une heure d'immersion, alors qu'il se dépose sur $\text{n-Si}10^{15}$. Pour 15 min d'immersion, le dépôt obtenu sur $\text{n-Si}10^{15}$ est montré sur la photo de la planche V. Les grains de platine, sphériques, possèdent en moyenne un diamètre de 150 nm et ont pratiquement atteint la coalescence.

Si nous diluons la solution jusqu'à obtenir $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ de PtCl_6^{2-} ($\text{pH} = 0$), le platine ne se dépose sur aucun substrat de type n ou p, faiblement ou fortement dopé. A ce stade, nous avons suivi l'évolution du potentiel de repos de chaque type d'électrode au cours du temps. Cette évolution est représentée sur la figure 1. Ce graphe indique un comportement pratiquement semblable pour tous les substrats, peu dépendant du type de conductivité et du dopage.

L'augmentation régulière du potentiel de repos de cette électrode est attribuée à un faible dépôt, inégalement réparti, comme le montre l'analyse X (EDAX). De plus, comme la solution utilisée ne contient pas de HF, nous pensons qu'il se forme une couche de SiO_2 natif qui empêche tout dépôt. De ce fait, nous avons fait quelques essais pour calculer la vitesse d'oxydation du silicium. Une électrode de silicium fraîchement décapée (donc désoxydée) et rincée à l'eau désionisée, est hydrophobe : toute goutte d'eau glisse sur sa surface. Lorsque cette électrode est immergée dans l'eau ou dans la solution à $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ PtCl_6^{2-} ($\text{pH} = 0$), la surface redevient hydrophile au bout de 5 min environ ; la surface du silicium est alors en partie recouverte d'un oxyde SiO_2 . Des dosages de l'oxygène par réaction nucléaire montrent, de même, qu'il se forme une couche d'oxyde natif sur une électrode de silicium .

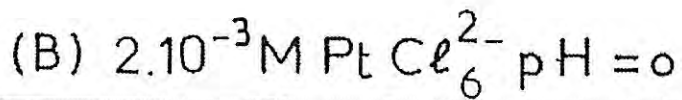
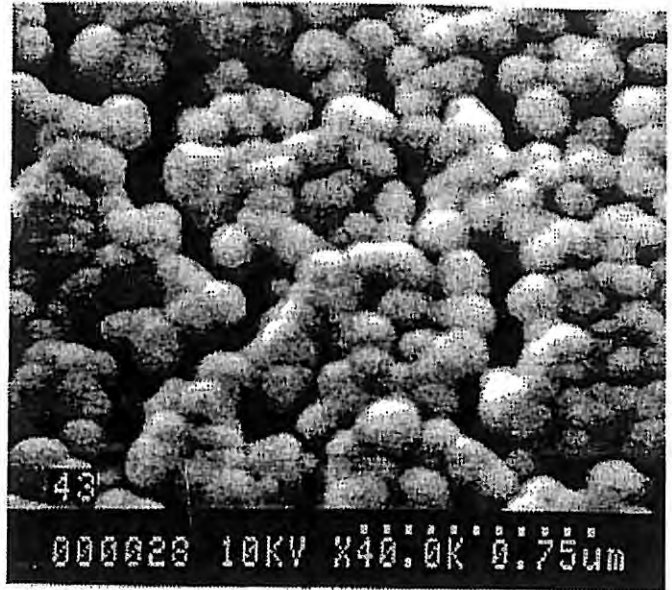


Pas de dépôt sur pSi 10^{15}
 Dépôt sur n Si 10^{15}

$$t_d = 15 \text{ min}$$

$$d = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

$$\phi = 120 \text{ à } 170 \text{ nm}$$



Pas de dépôt (observable au MEB) sur

p Si 10^{15}
 n Si 10^{15}
 p Si 10^{18}
 n Si 10^{17}

(de type n ou p), décapée et immergée dans une solution de PtCl_6^{2-} à 2.10^{-3}M : 2 à 8.10^{15} atomes d'oxygène par cm^2 sont dosés. Cette dose correspond effectivement à celle d'un oxyde natif.

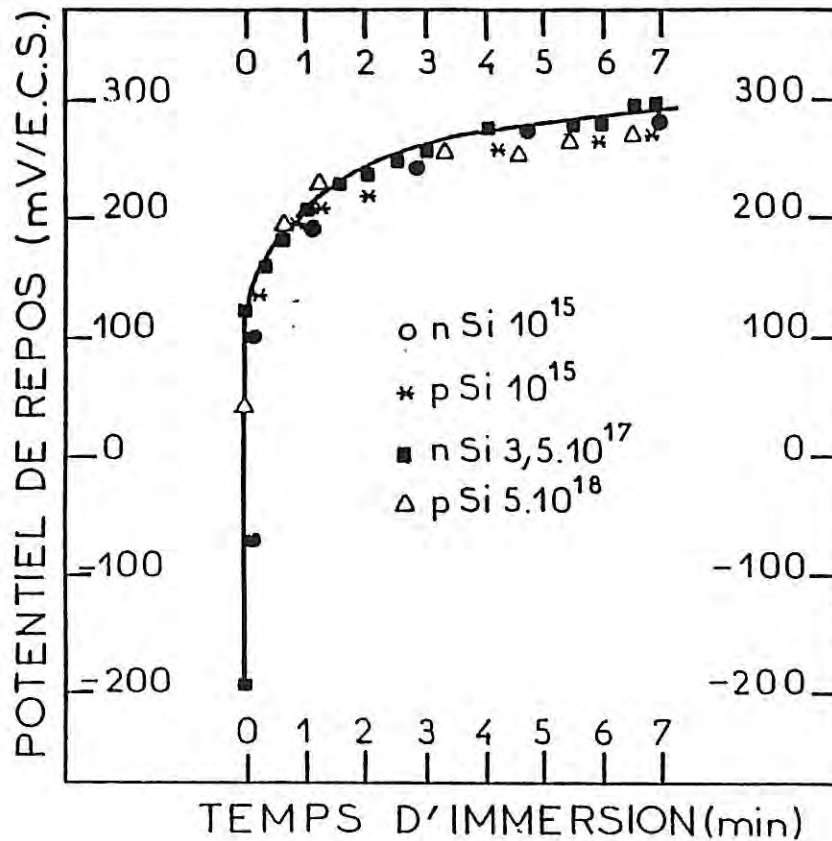


Figure 1

Le tableau II récapitule les possibilités de dépôt dans la solution PtCl_6^{2-} à 2.10^{-3}M dans l'obscurité et encircuit ouvert.

Tableau II :

PtCl_6^{2-}	Type d'électrode	Dépôt visible au MEB	Détection de Pt par analyse X
2.10^{-3}M	n ou p-Si 10^{15}	non	oui
10^{-2}M	n-Si 10^{15}	oui	oui
	p-Si 10^{15}	non	oui

β) Discussion

Aspect énergétique

Si l'on se réfère à la position des bords de bande de n-Si et p-Si donnée dans la littérature en milieu électrolytique à $\text{pH} = 0$ [81], le niveau rédox du couple $\text{Pt}/\text{PtCl}_6^{2-}$ se situe dans la bande interdite, très près de la bande valence de Si (voir figure 2). Il est d'ailleurs peu probable que le niveau rédox de $\text{Pt}/\text{PtCl}_6^{2-}$ se situe en dessous du niveau de valence du silicium. En effet, dans ce cas, le platine se déposerait indifféremment sur n et p-Si par injection de trous dans la bande de valence. Nous envisageons donc le cas où le niveau rédox se situe dans la bande interdite.

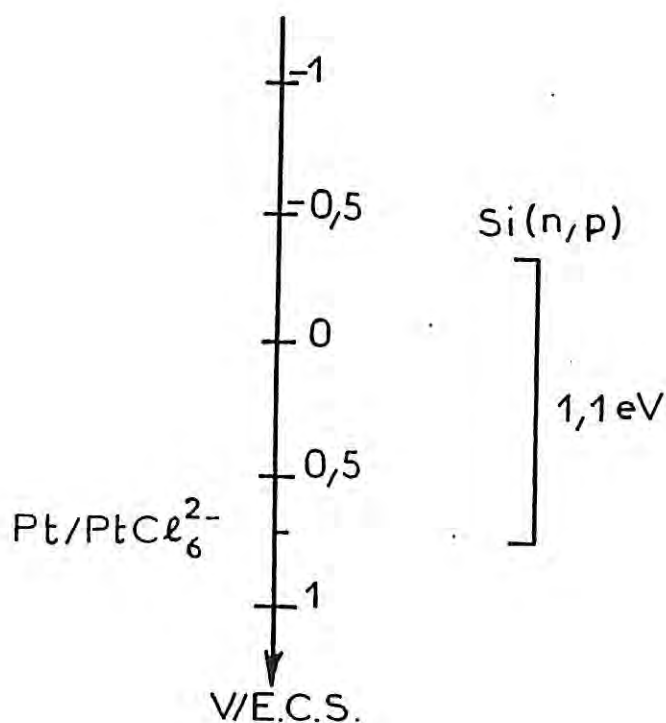


Figure 2 : Position des bords de bande de Si [81] vis-à-vis du potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{Pt}/\text{PtCl}_6^{2-}$ à $\text{pH} = 0$

($V_{\text{rédox}} = 0,7 \text{ V/E.C.S.}$).

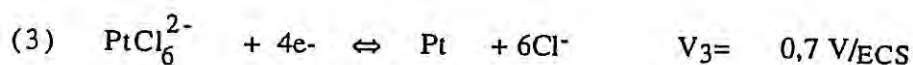
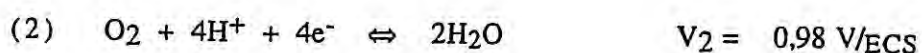
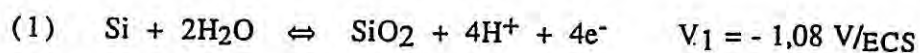
Pour rendre compte des résultats de dépôt sur n-Si dans la solution à 10^{-2}M , il faut situer le niveau rédox en dessous (en énergie) du niveau de Fermi de n-Si avant le contact (voir figure 3). Les deux niveaux de Fermi tendent alors à s'ajuster avec écoulement des électrons de n-Si vers les ions PtCl_6^{2-} , qui se réduisent sous forme métallique. Le peu d'électrons dans la bande de conduction de p-Si n'autorise pas un dépôt sur celui-ci. La réaction d'oxydation correspondante est vraisemblablement l'oxydation du silicium ($\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$).

Il est intéressant de déterminer l'équivalent en courant correspondant au dépôt de platine sur n-Si 10^{15} dans la solution à 10^{-2}M en PtCl_6^{2-} . Après 15 min d'immersion, la quantité de platine déposée est de l'ordre de $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ (Planche V) en prenant un diamètre moyen de germes de 150 nm et une densité de $2,3 \cdot 10^{10}$ germes/cm² (masse spécifique du Pt : $21,4 \text{ g/cm}^3$), ce qui correspond à une quantité d'électricité de 0,86 C. Si nous supposons une loi en courant de la forme : $I = \frac{Q}{t}$, avec Q la quantité d'électricité développée pendant le temps t, l'équivalent en courant est de l'ordre de 1 mA/cm^2 . Selon la théorie du potentiel mixte, ce courant de réduction de platine doit être égal en valeur absolue au courant d'oxydation (voir figure 4). Nous verrons lors de l'étude sous polarisation (§II.1.1.2.α), que ce courant équivalent correspond au courant de saturation mesuré sur l'électrode p-Si 10^{15} en polarisation inverse.

A concentration en ions PtCl_6^{2-} plus faible ($2 \cdot 10^{-3}\text{M}$), aucun dépôt de Pt n'est visible au MEB. Néanmoins, une faible quantité est détectée par analyse X (EDAX). Celle-ci, déposée au cours du temps d'immersion, se traduit par l'augmentation du potentiel d'électrode (voir figure 1). Lorsque les cristallites de platine possèdent un diamètre de quelques nm, ils constituent des contacts Schottky locaux où les niveaux de Fermi du silicium et du couple d'oxydo-réduction s'ajustent (voir figure 3). Le potentiel de chaque électrode locale Pt/Si prend la valeur $V_{\text{rédox}} = 0,7 \text{ V/ECS}$, potentiel d'un fil de platine en équilibre avec les ions PtCl_6^{2-} à $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ou 10^{-2}M (à $\text{pH} = 0$). Le niveau de Fermi des zones, où il n'y a pas de dépôt, et donc recouvertes par un oxyde SiO_2 natif, est différent de $V_{\text{rédox}}$. Le potentiel de

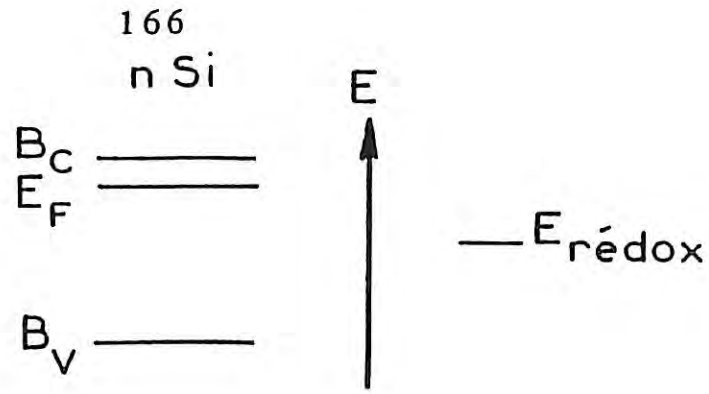
l'ensemble de l'électrode évolue donc au cours du dépôt et prend une valeur intermédiaire entre le potentiel de Si sans aucun germe de Pt ($V < -0,2$ V/ECS, voir figure 1) et celui d'une électrode complètement recouverte de platine ($0,7$ V/ECS). Il faut noter qu'une très petite quantité de platine déposée (non visible au MEB) suffit pour modifier le potentiel de repos.

La formation d'un dépôt sur un substrat quelconque nécessite notamment l'apport d'une surtension de cristallisation qui est une fonction décroissante de la concentration en ions métalliques. A la concentration de 2.10^{-3} M, la réaction de réduction des ions $PtCl_6^{2-}$ est cinétiquement ralentie; ceci expliquerait l'absence de dépôt de Pt, visible au MEB, sur silicium en circuit ouvert dans une solution de $PtCl_6^{2-}$ à 2.10^{-3} M. Il se forme alors un oxyde natif SiO_2 recouvrant la quasi-totalité de la surface de l'électrode. L'ensemble des réactions qui interviennent au potentiel de repos sont :



où V_1 est le potentiel d'équilibre du couple Si/SiO₂, V_2 est le potentiel d'équilibre du couple O₂/H₂O et V_3 le potentiel d'équilibre du couple $PtCl_6^{2-}$ /Pt.

A 2.10^{-3} M la réaction (3) est fortement ralentie par rapport à la réaction (2). Au contraire à 10^{-2} M la réaction (3) est prépondérante conduisant à un dépôt de Pt observable au MEB. De plus, dans ces conditions, la solution la plus concentrée est d'autant plus intéressante qu'elle permet d'obtenir des dépôts sélectifs : un dépôt est observé sur n-Si 10^{15} et non sur p-Si 10^{15} .



(a)

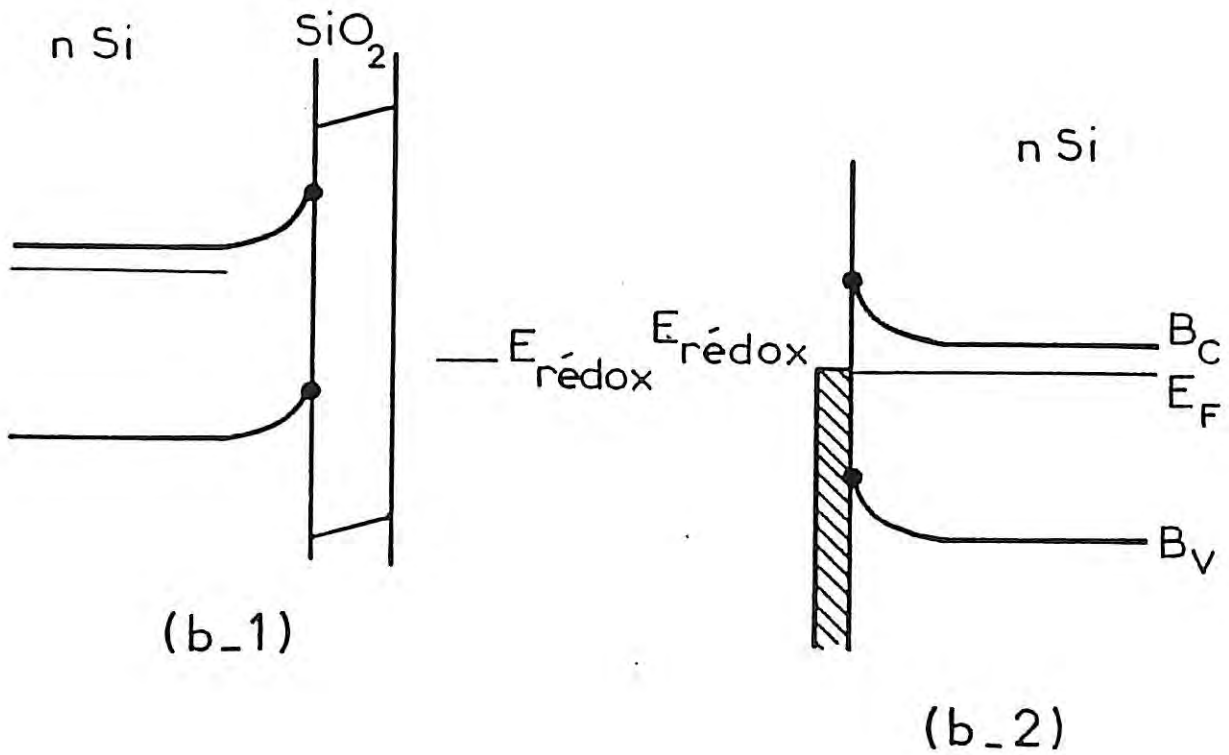


Figure 3 : Diagramme énergétique de l'interface n-Si/électrolyte :

(a) avant contact

(b) après contact :

b.1 : zones où il n'y a pas de dépôt

b.2 : diodes Schottky locale

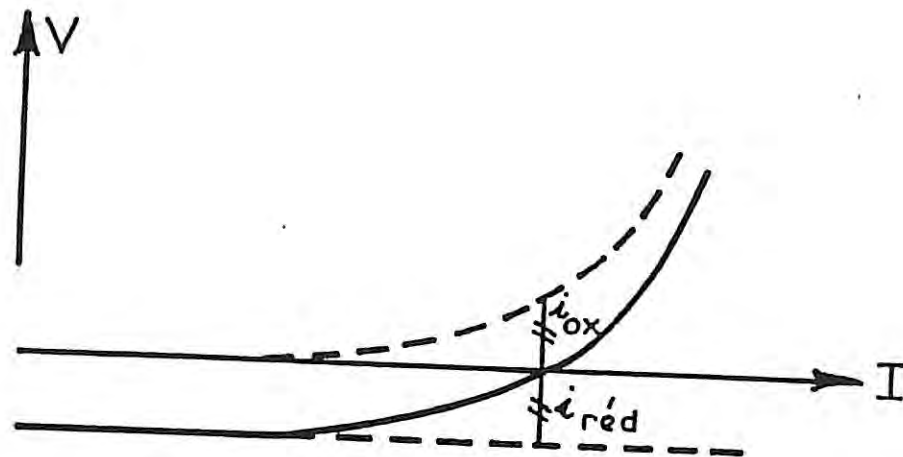


Figure 4

II.1.1.2. Polarisation

En circuit ouvert et dans l'obscurité, le platine ne se dépose pas sur le silicium à partir d'une solution à $2 \cdot 10^{-3} \text{M PtCl}_6^{2-}$ ($\text{pH} = 0$). Nous pouvons alors initier un dépôt sur des zones homogènes au moyen de la polarisation, ceci dans le but de délimiter des jonctions p/n soit par dépôt sur une seule zone, soit par un dépôt de morphologie différente sur les zones n et p. Sous polarisation, nous pouvons faire varier le potentiel de réduction à appliquer ainsi que le temps d'immersion.

α) Morphologie du dépôt en fonction du potentiel

Nous avons étudié les caractéristiques du dépôt de platine (taille de germes, densité et morphologie) sur n, p-Si 10^{15} et p-Si $5 \cdot 10^{18}$ en fonction du potentiel appliqué afin de déterminer les conditions qui permettent de dissocier les zones de type n de celles de type p.

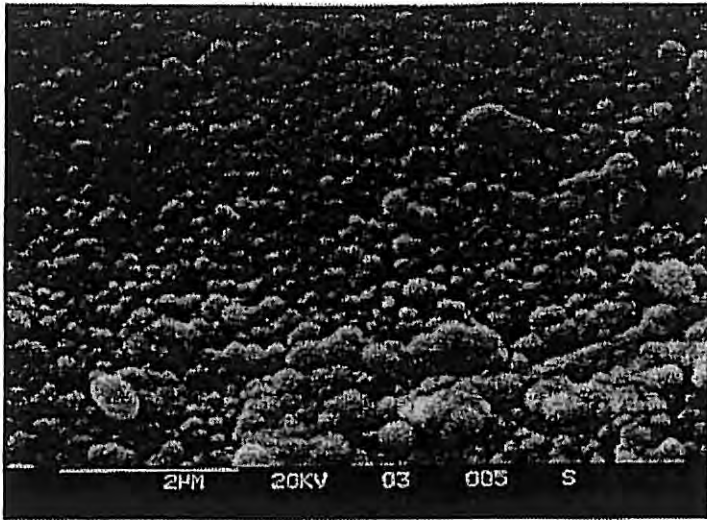
Le tableau III donne les caractéristiques de dépôt pour chaque substrat. Sur p-Si 10^{15} , le dépôt de platine, qui a coalescé, est le même sur un large domaine de potentiel. La photo 1 de la planche VI (VI.1) en donne un exemple. Sur n-Si 10^{15} et p-Si $5 \cdot 10^{18}$, la densité de germes augmente avec des

potentiels de plus en plus cathodiques. Jusqu'à environ $- 0,6 \text{ V/ECs}$, les germes de platine sont sphériques et lisses sur $n\text{-Si}10^{15}$. A partir de $- 0,6 \text{ V/ECs}$, la morphologie du dépôt est plus perturbée : de petits germes de platine adhèrent aux plus gros germes (voir photo VI.2). Curieusement, le diamètre des germes semble diminuer pour des potentiels plus cathodiques que $- 0,6 \text{ V/ECs}$ alors que les densités de germes restent constantes.

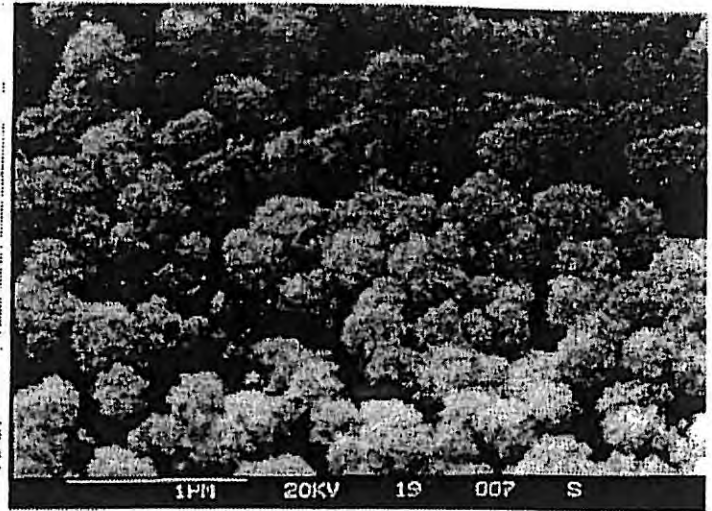
Sur $p\text{-Si } 5.10^{18}$, le dépôt change également de morphologie mais à un potentiel moins cathodique ($- 0,3 \text{ V/ECs}$) que celui de $n\text{-Si}10^{15}$ ($- 0,6 \text{ V/ECs}$). Jusqu'à $- 0,3 \text{ V/ECs}$, la taille des germes augmente en moyenne jusqu'à 600 nm et se stabilise à 200 nm environ pour des potentiels plus cathodiques. La photo VI.3 décrit un dépôt réalisé sur $p\text{-Si } 5.10^{18}$ à $- 0,3 \text{ V/ECs}$. Nous y observons des germes hémisphériques lisses et des germes à la structure plus perturbée.

Tableau III : Caractéristiques de dépôt de platine sur $p, n\text{-Si}10^{15}$ et $p\text{-Si } 5.10^{18}$ (ϕ diamètre maximum des germes, d densité des germes, t_d temps d'immersion : $t_d = 1 \text{ min}$ pour p et $n\text{-Si}10^{15}$, et $t_d = 30 \text{ s}$ pour $p\text{-Si } 5.10^{18}$).

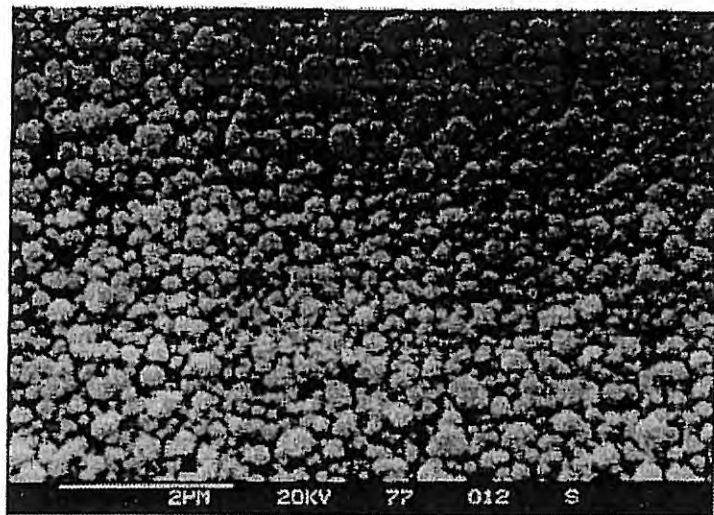
Substrat	Potentiel appliqué en V/ECs	ϕ en nm	d en cm^{-2}
$p\text{-Si } 10^{15}$	de $- 0,3$ à $- 1$	200	2.10^9
$n\text{-Si } 10^{15}$	0	130	$5,6.10^8$
	$- 0,4$	800	$1,5.10^9$
	$- 0,7$	500	$1,5.10^9$
	$- 0,8$	350	$1,5.10^9$
$p\text{-Si } 5.10^{18}$	0	450	2.10^8
	$- 0,2$	600	4.10^8
	$- 0,3$	200	$1,5.10^9$
	$- 0,4$	320	"
	$- 0,9$	250	"
	$- 1,2$	230	"



①



②



③

PLANCHE VI : Dépôt de Pt sur Si avec polarisation

Pour comprendre le passage de germes hémisphériques et lisses à une structure plus perturbée à partir d'un potentiel donné sur n-Si10¹⁵ et p-Si 5.10¹⁸, nous avons tracé, sur la figure 5, les caractéristiques tension-courant de réduction stationnaire dans PtCl₆²⁻ à 2.10⁻³ M (figure 5.a) et dans HClO₄ 1M (figure 5.b) pour quatre substrats différents : n-Si 10¹⁵, p-Si10¹⁵, p-Si10¹⁸ et Pt. Chaque point de mesure correspond donc à une électrode fraîchement décapée et immergée à un potentiel fixé V_d pendant t_d = 1 min (sauf pour p-Si 5.10¹⁸, t_d = 30 s) dans la solution. Dans le cas de p-Si 5.10¹⁸, le courant relevé ne correspond pas au courant stationnaire (l'électrode n'est pas complètement recouverte de platine). Nous pouvons constater sur la figure 5.a que le potentiel, de - 300 mV à - 1000 mV/ECS, n'a aucune influence sur le dépôt de platine sur p-Si10¹⁵ : le courant est pratiquement constant et vaut - 1,5 mA/cm². L'électrode p-Si 5.10¹⁸, dégénérée, a un comportement quasi métallique : la courbe I-V de p-Si 5.10¹⁸ en polarisation inverse ressemble à celle du platine (figure 5.a).

La figure 5.b nous permet de déterminer le potentiel de début de dégagement d'hydrogène, V_{H₂/Si}, sur chaque substrat (voir tableau IV). Notons que sur p-Si 5.10¹⁸, dégénéré, nous avons pu déterminer un potentiel, V_{H₂/Si}[103].

Tableau IV : Potentiels de début de dégagement d'hydrogène sur chaque substrat.

	Pt	n-Si 10 ¹⁵	p-Si 5.10 ¹⁸	p-Si ¹⁵
V _{H₂/Si}	- 250	- 600	≅ - 900	

Ainsi, à - 0,6 V/ECS, potentiel de changement de morphologie du dépôt sur n-Si10¹⁵, de l'hydrogène se dégage sur n-Si10¹⁵ empêchant les germes de croître (cf. φ du tableau III). Sur p-Si 5.10¹⁸, le changement de morphologie de dépôt à - 0,3 V/ECS ne s'accompagne pas d'un dégagement d'hydrogène sur le substrat (tableau IV).

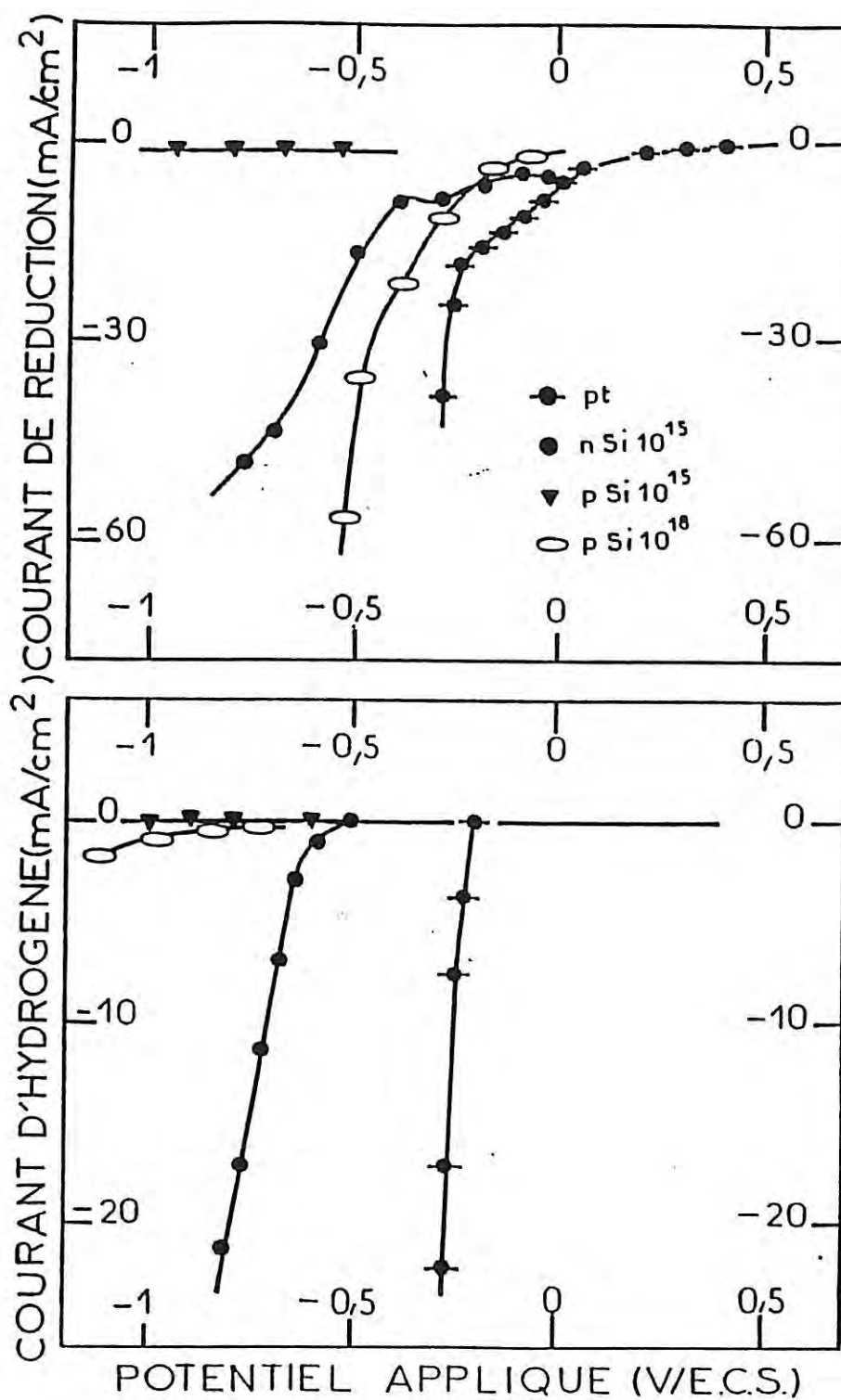


Figure 5 : Courbes potentiostatiques courant-tension

(a) dans $PtCl_6^{2-} \cdot 2 \cdot 10^{-3} M$ ($HClO_4$ 1M, $pH = 0$)

(b) dans $HClO_4$ 1M ($pH = 0$)

Il nous reste à déterminer la surtension de métal V_M au potentiel de changement de morphologie. Pour les temps d'immersion utilisés, le substrat se recouvre en partie d'un dépôt. Sur les contacts de Schottky, le diagramme énergétique est celui de la figure 6.

Le potentiel de barrière ϕ_B ne dépend pas du potentiel appliqué à l'électrode (sur n ou p-Si). A toute variation de ce potentiel, il s'ensuit donc une variation du potentiel du métal V_M , de la courbure de bandes, et donc un déplacement des bords de bandes. Si nous supposons que la surface occupée par le métal est égale à la surface du silicium, nous pouvons déterminer V_M sur la figure 5 à un potentiel V appliqué donné : V étant fixé, on en déduit le courant correspondant sur la courbe du silicium et pour ce même courant on en déduit V_M sur la courbe du métal. Sur le tableau V, nous avons rassemblé le potentiel de changement de morphologie V_{m0} , la surtension sur le métal V_M correspondante, et le potentiel de début de réduction d'hydrogène sur chaque substrat ($V_{H_2/Si}$ déjà donné sur le tableau IV).

Tableau V :

	n-Si 10^{15}	p-Si 5.10^{18}	p-Si 10^{15}
V_{m0} en V/ECS	- 0,6	- 0,3	
V_M en V/ECS	- 0,25	- 0,1	0,2
$V_{H_2/Si}$	- 0,6	- 0,9	

Sur p-Si 10^{15} , où aucun changement de morphologie n'est observé, on ne trouve ni dégagement d'hydrogène sur Si, ni dégagement d'hydrogène sur le platine formé. Par contre, le changement de morphologie sur n-Si 10^{15} et p-Si 5.10^{18} semble correspondre à un dégagement de H_2 sur le platine formé puisqu'au potentiel V_{m0} appliqué correspond une surtension de métal V_M quasiment égale sur n et p⁺-Si à $V_{H_2/Pt} = - 0,25$ V/ECS.

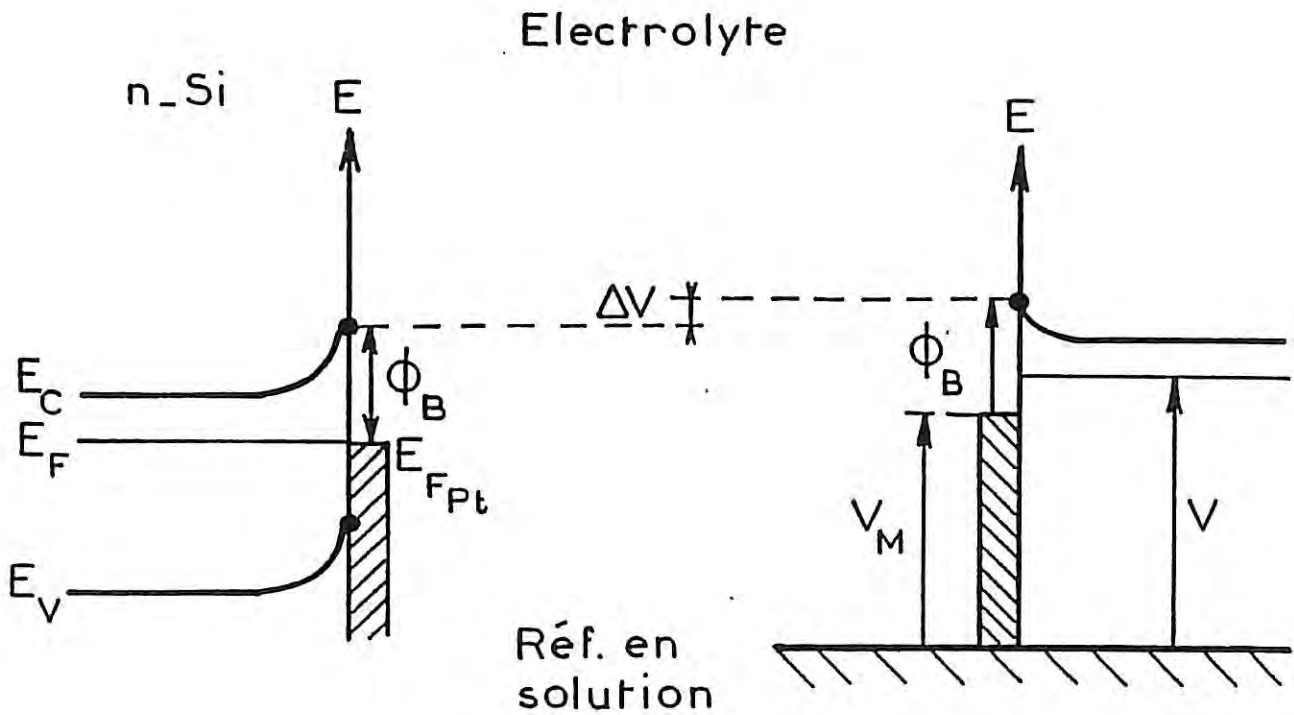


Figure 6 : Diagramme énergétique de l'interface n-Si/métal/électrolyte.

(a) à l'équilibre : $E_{redox} = E_F$

(b) sous polarisation cathodique

Dans le cadre de la révélation de jonctions, nous avons déterminé les domaines de potentiel pour lesquels les jonctions p/n, p⁺/n et p⁺/p peuvent être modifiées par un changement de morphologie de dépôt sur les zones n et p. Les résultats sont rassemblés sur le tableau VI.

Tableau VI :

	p / n	p ⁺ / n	p ⁺ / p
V en V/ECS	V ≤ - 0,6	- 0,3 ≤ V ≤ - 0,6	V ≤ - 0,3

Avant de passer à l'étude sous éclairage UV, il nous a paru intéressant de calculer la hauteur de barrière ϕ_B de n telle qu'elle est représentée sur la figure 6. La densité de courant J au niveau des îlots métalliques à partir de la relation (23) du chapitre I (partie III), selon la théorie de l'émission thermoionique, s'écrit :

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \exp\left(q \frac{V_M - V}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{q(V_M - V)}{kT}\right)\right]$$

Connaissant V, I, V_M , et en supposant n = 1, nous pouvons calculer ϕ_B^n d'après

(23) tel que :

$$\phi_B^n = (V_M - V) - \frac{kT}{q} \text{Log} \frac{J}{A^* T^2} \quad \text{pour } V_M - V > \frac{3kT}{q}$$

Dans un domaine de potentiel où il n'y a pas de dégagement d'hydrogène sur silicium ($V \geq -400$ mV/ECS, voir figure 5), le potentiel de barrière ϕ_B^n est de l'ordre de 0,75 à 0,8 V. Cette valeur est assez proche de celle donnée dans la littérature, 0,87 eV, pour un siliciure de platine [64]. L'électrode n-Si 10^{15} se comporte donc comme une diode Schottky, peu de temps après le démarrage du dépôt.

Nous déduisons alors la valeur de ϕ_B pour p-Si 10^{15} qui est de l'ordre de 0,3 à 0,4 eV ($\phi_B^P = 1,12 - \phi_B^n$). D'après le SZE [64] et selon la théorie thermoionique, $\phi_B^P \in [0,3 - 0,4]$ eV correspond à des courants de saturation de l'ordre de -2 à -20 A/cm 2 . La valeur trouvée sur p-Si 10^{15} , $i_{sat} = -1,5$ mA/cm 2 , (voir figure 5.a) serait due à une cinétique beaucoup plus faible pour le contact Si/électrolyte. Notons que i_{sat} est égal au courant équivalent de réduction de Pt en circuit ouvert (§ β de II.1.1.1).

Des travaux relativement récents [89] ont permis la comparaison de dépôts de platine dans une solution à $2 \cdot 10^{-3}$ M $PtCl_6^{2-}$ (pH = 0) sur divers substrats : carbone vitreux, n-GaAs et n-InP. Sur les courbes extraites de la réf. [89] nous avons retracé la courbe tension-courant de dépôt stationnaire à $t_d = 1$ min pour n-Si 10^{15} (voir figure 7). Il y apparaît nettement un plateau de diffusion. La courbe de n-Si 10^{15} ressemble à celle de n-GaAs mais est décalée à des potentiels plus anodiques.

β) Mécanisme du dépôt sous polarisation

Le mécanisme de dépôt sur p-Si 10^{15} dans $2 \cdot 10^{-3}$ M (ou 10^{-2} M) $PtCl_6^{2-}$ sous polarisation cathodique semble relativement simple. Lorsqu'on applique un potentiel cathodique au système p-Si/électrolyte, les bandes se courbent vers le haut (en énergie); le platine peut se réduire sur le silicium par injection de trous dans la bande de valence. Ces trous, drainés vers le volume du semi-conducteur, se retrouvent dans le circuit extérieur sous la forme d'un courant cathodique (voir figure 8).

A faible courbure de bande (Figure 8.b), peu de trous sont injectés dans la bande de valence. A partir d'une certaine courbure, le recouvrement de l'enveloppe oxydante avec la bande de valence est maximum : le courant de saturation par injection de trous est alors atteint (figure 5.a).

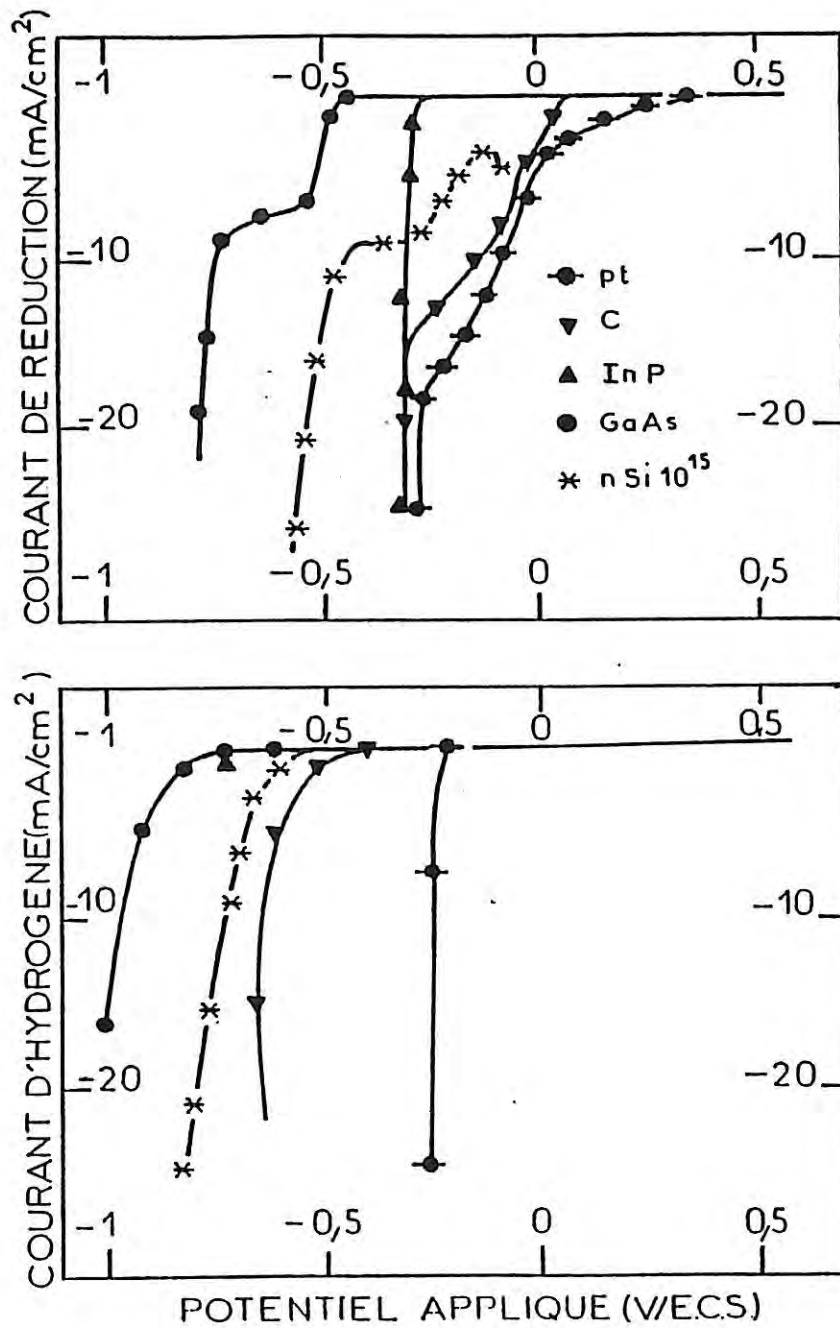


Figure 7 : Courbes tension-courant de dépôt stationnaire sur Pt, carbone, n-InP, n-GaAs [89] et n-Si10¹⁵.

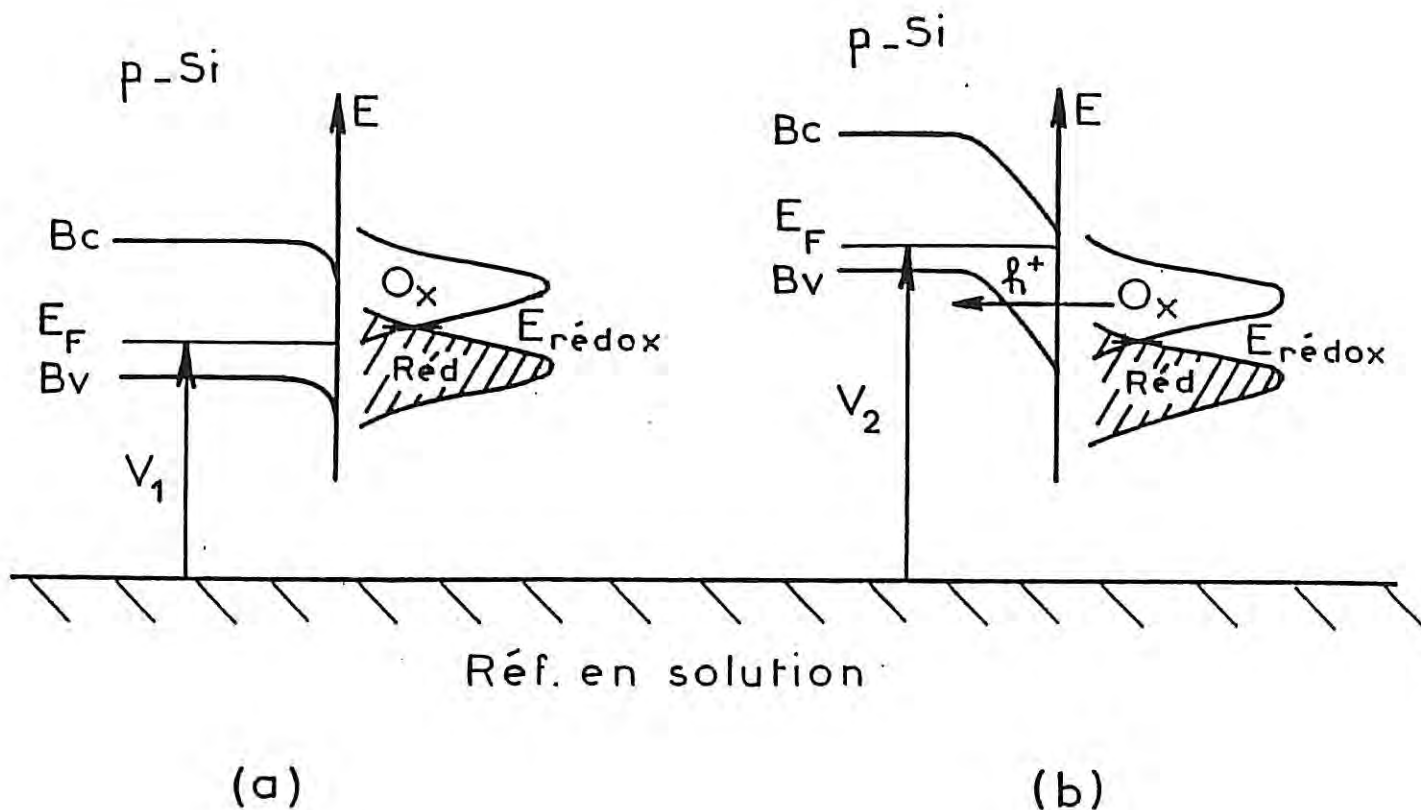


Figure 8 : Diagramme énergétique de l'interface $p\text{-Si}10^{15}$ /électrolyte dans PtCl_6^{2-} ($2 \cdot 10^{-3}$ ou 10^{-2}M) à $\text{pH} = 0$ en fonction du potentiel appliqué.

(a) à V_1 ; $V_1 < V_{co}$ (V_{co} , potentiel de circuit ouvert)

(b) à V_2 ; $V_2 < V_1$

Sur $n\text{-Si}10^{15}$, la polarisation cathodique diminue la barrière pour les électrons de la bande de conduction (diminution de la courbure de bande) (voir figure 9). A partir d'un potentiel, les électrons peuvent franchir cette barrière et réduisent les ions PtCl_6^{2-} . Le dépôt sur $n\text{-Si}10^{15}$ procède donc vraisemblablement par un mécanisme électronique.

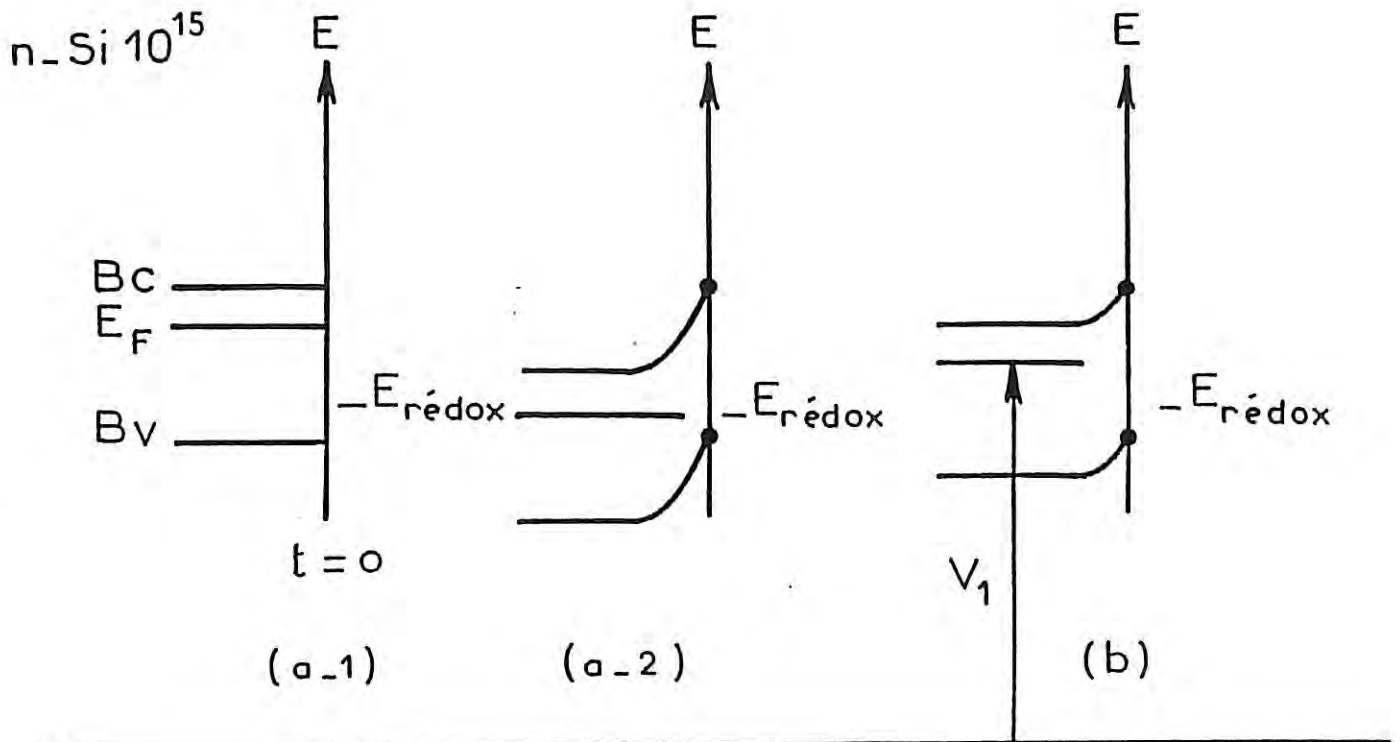


Figure 9 : Diagramme énergétique de l'interface $n\text{-Si}10^{15}$ /électrolyte dans PtCl_6^{2-} ($2 \cdot 10^{-3}$ ou 10^{-2}M) à $\text{pH} = 0$:

- en circuit ouvert
 - au moment de l'immersion à $t = 0$ (a.1)
 - à $t \neq 0$ au niveau des diodes Schottky locales (a.2)
- sous polarisation cathodique
 - au potentiel V_1 (b)
 - au potentiel V_2 (c) tel que $V_2 < V_1$

II.1.2. Eclairement UV

Sous éclairement nous avons utilisé uniquement deux types d'échantillon : n-Si 10^{15} et p-Si 10^{15} .

II.1.2.1. Résultats

α) Circuit ouvert

En circuit ouvert nous avons entrepris une étude en UV car dans l'obscurité et en lumière blanche, le platine ne se dépose pas sur le silicium dans une solution à 10^{-3} M (pH = 0).

Les conditions d'éclairement UV sont décrites dans le paragraphe II.3 du chapitre II. Il faut noter que le seuil de transparence pour une solution à 10^{-3} M PtCl_6^{2-} se situe à 300 nm. Pour une radiation de 350 nm, la transmission est de 50 % pour un trajet optique de 10 mm.

Sous UV, le platine se dépose exclusivement sur le silicium de type p à 10^{15} at/cm 3 . Au bout d'1 min d'immersion, la densité de germes reste très faible et les germes sont trop gros (voir tableau VII). Nous pouvons noter que, quelles que soient les conditions d'éclairement, le platine ne se dépose pas sur une électrode non décapée.

De plus, nous avons vérifié que la vitesse de dépôt varie comme l'intensité du rayonnement dans le domaine UV (\cong 400 nm) et est indépendante de l'intensité de la partie visible du spectre.

Tableau VII : Caractéristiques de dépôt sur silicium en circuit ouvert et sous éclairement UV.

	t_d	ϕ_{max}	Densité de germes
p-Si 10^{15}	1 min	700 nm	$6,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$
n-Si 10^{15}	Pas de dépôt		

β) Polarisation

La polarisation est utilisée dans le but d'obtenir une plus grande densité de germes que celle obtenue en circuit ouvert, celle-ci étant très faible. Sous éclairage UV, le platine ne se dépose pas sur n-Si10¹⁵ décapé ou non (c'est-à-dire avec ou sans oxyde natif au moment de l'immersion) jusqu'à - 1,3 V/ECS. Sur p-Si10¹⁵, le dépôt est possible sur une électrode non décapée mais la répartition sur l'ensemble de l'électrode est mauvaise. De plus, la densité de germes est plus importante sur une électrode décapée et les germes sont en moyenne plus petits (voir tableau VIII).

Tableau VIII : Dépôt de platine sur p-Si10¹⁵ sous UV et sous polarisation et pour un temps d'immersion $t_d = 1$ min.

Electrode décapée :

V en V/ECS	densité de germes en cm ⁻²	ϕ_{max} en nm	Morphologie
- 0,8	5,4.10 ⁹	280	sphères lisses
- 1,3	2,4.10 ⁹	440	id

Electrode non décapée :

V en V/ECS	Densité de germes en cm ⁻²	ϕ_{max} en nm	Morphologie
- 0,8	1,2.10 ⁸	600 nm	Sphères lisses

Sur p-Si10¹⁵ décapé, donc exempt de SiO₂ en surface juste avant l'immersion, le dépôt est possible dès le potentiel de circuit ouvert. Le tableau VIII rassemble les principaux résultats obtenus sous polarisation.

II.1.2.2. Discussion

α) Mécanisme du dépôt sous UV

L'éclairement laser induit des réactions chimiques sur un substrat en contact avec un liquide. Ces réactions sont en général attribuables à des effets thermochimiques et/ou photochimiques. Dans notre étude nous avons éliminé les rayonnements ayant un effet calorifique afin d'observer uniquement les effets photochimiques.

α.1) Circuit ouvert

Dans l'obscurité et en circuit ouvert, si nous supposons qu'il n'y a pas d'injection de trous depuis l'électrolyte dans le silicium, les seules réactions de transfert de charges qui peuvent avoir lieu sont celles impliquant les porteurs majoritaires puisque la concentration en minoritaires est très faible. Cette concentration en minoritaires peut être considérablement augmentée par un éclairage convenable (§ II.4, partie I du chap. I) du semi-conducteur. Ces minoritaires, s'ils sont drainés à l'interface solide/liquide, peuvent être transférés aux espèces en solution. Or, nous avons vu que le dépôt de platine s'effectue en circuit ouvert sur n-Si 10^{15} dans l'obscurité (à 10^{-2} M PtCl_6^{2-}) et sur p-Si 10^{15} sous éclairage UV (à 10^{-3} M PtCl_6^{2-}). Ce résultat incite à penser que ce sont les électrons qui sont mis en jeu dans le processus de dépôt.

De plus, le platine ne se dépose pas sur une électrode non décapée : le dépôt démarre donc sur une surface de silicium exempte de SiO_2 , selon le mécanisme proposé à la figure 10. En circuit ouvert, si l'on suppose que le silicium se trouve en déplétion, les électrons photogénérés sur p-Si 10^{15} sont drainés à l'interface et sont transférés à un niveau d'énergie où ils peuvent réduire les ions PtCl_6^{2-} sous forme métallique (figure 10.a). La réaction d'oxydation correspondante peut être l'oxydation du silicium en SiO_2 .

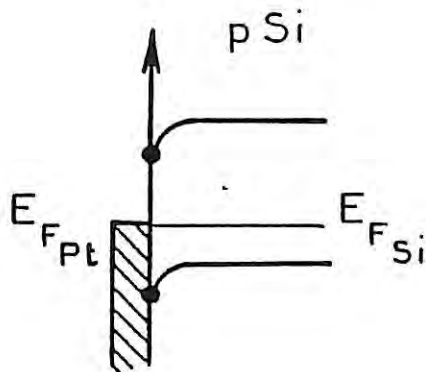
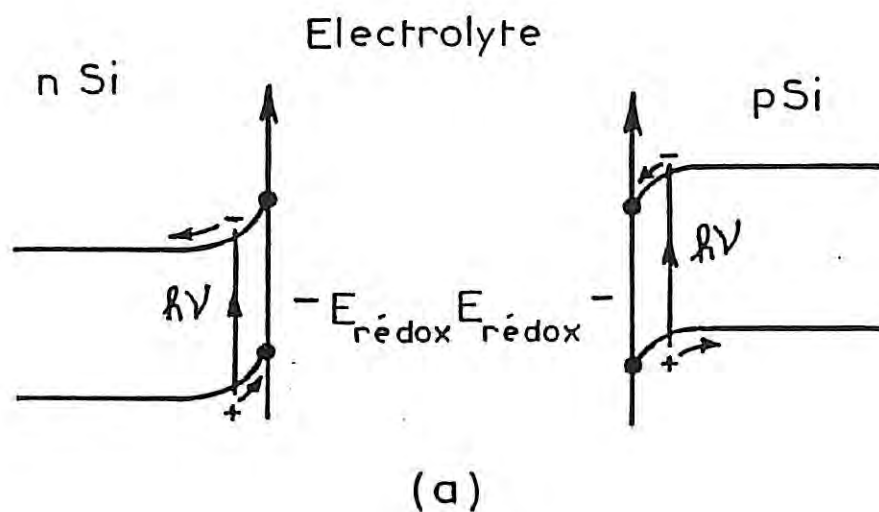


Figure 10 : Diagramme énergétique de l'interface silicium/électrolyte (PtCl_6^{2-} à 10^{-3} M).

(a) au démarrage du dépôt,

(b) après la formation de quelques contacts Schottky locaux.

L'oxyde ainsi formé n'empêche pas la création de paires électrons-trous dans le silicium. Les photoélectrons, créés par UV, sont alors suffisamment énergétiques pour franchir la barrière Si/SiO₂ de l'ordre de 3,2 eV (voir figure 11) et traverser la couche de SiO₂ pour réduire les ions PtCl₆²⁻.

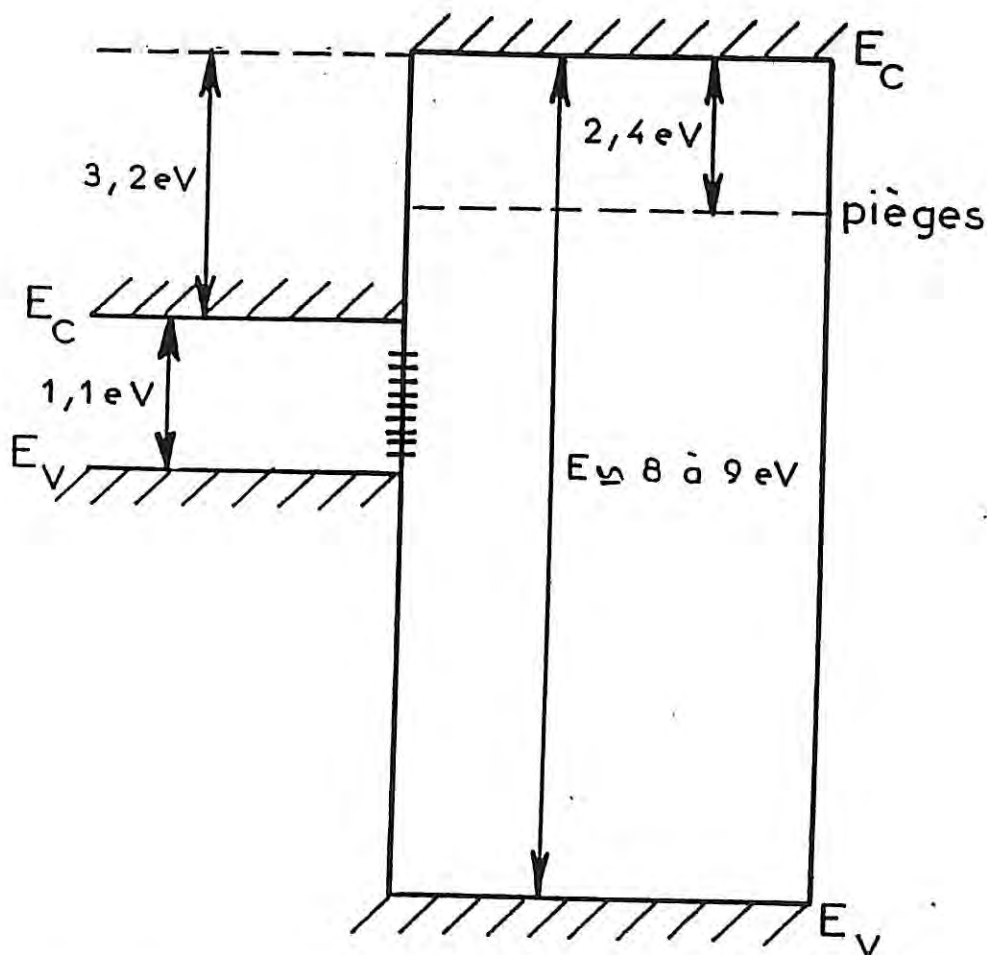


Figure 11 : Diagramme énergétique de l'interface Si/SiO₂
d'après S. Roy Morrison [66].

Ce mécanisme expliquerait la nucléation progressive du dépôt (taille de germes disparate).

Une fraction de photoélectrons peut également être transférée au niveau des Schottky locales (figure 10.b); les germes de platine continuent à croître jusqu'à ce que l'oxydation du silicium ne soit plus possible, c'est-à-dire pour une couche de SiO_2 d'une trentaine d'Angströms d'épaisseur (dosage nucléaire de d'O_2 : 2 à $9 \cdot 10^{15}$ at/cm²). En effet, en circuit ouvert, il suffit que la réaction d'oxydation (ou de réduction) s'arrête pour que la réaction de réduction (ou d'oxydation) soit bloquée. Ceci peut expliquer la faible densité et les gros germes obtenus sur p-Si 10^{15} en circuit ouvert (voir tableau VII).

Sur n-Si 10^{15} , les électrons drainés vers le volume du silicium ne sont pas disponibles pour un dépôt de platine. La surface du silicium s'oxyde donc complètement jusqu'à atteindre la couche limite de l'oxyde natif.

α.2) Polarisation cathodique

Sur p-Si 10^{15} , le dépôt de platine est initié dès le potentiel de circuit ouvert. La séparation des paires électrons-trous est plus efficace à des potentiels cathodiques; la germination est plus importante (voir figure 12.b).

Sur n-Si 10^{15} , l'utilisation simultanée de l'éclairement UV et de la polarisation cathodique n'est pas intéressante. Vraisemblablement, l'irradiation UV intense favorise initialement la formation d'une couche d'oxyde, liée à une forte densité de trous en surface (figure 12.a). L'expérience montre que l'interface ainsi modifiée ne permet plus la formation d'un dépôt, même à des polarisations aussi cathodiques que -1,3 V/ECS.

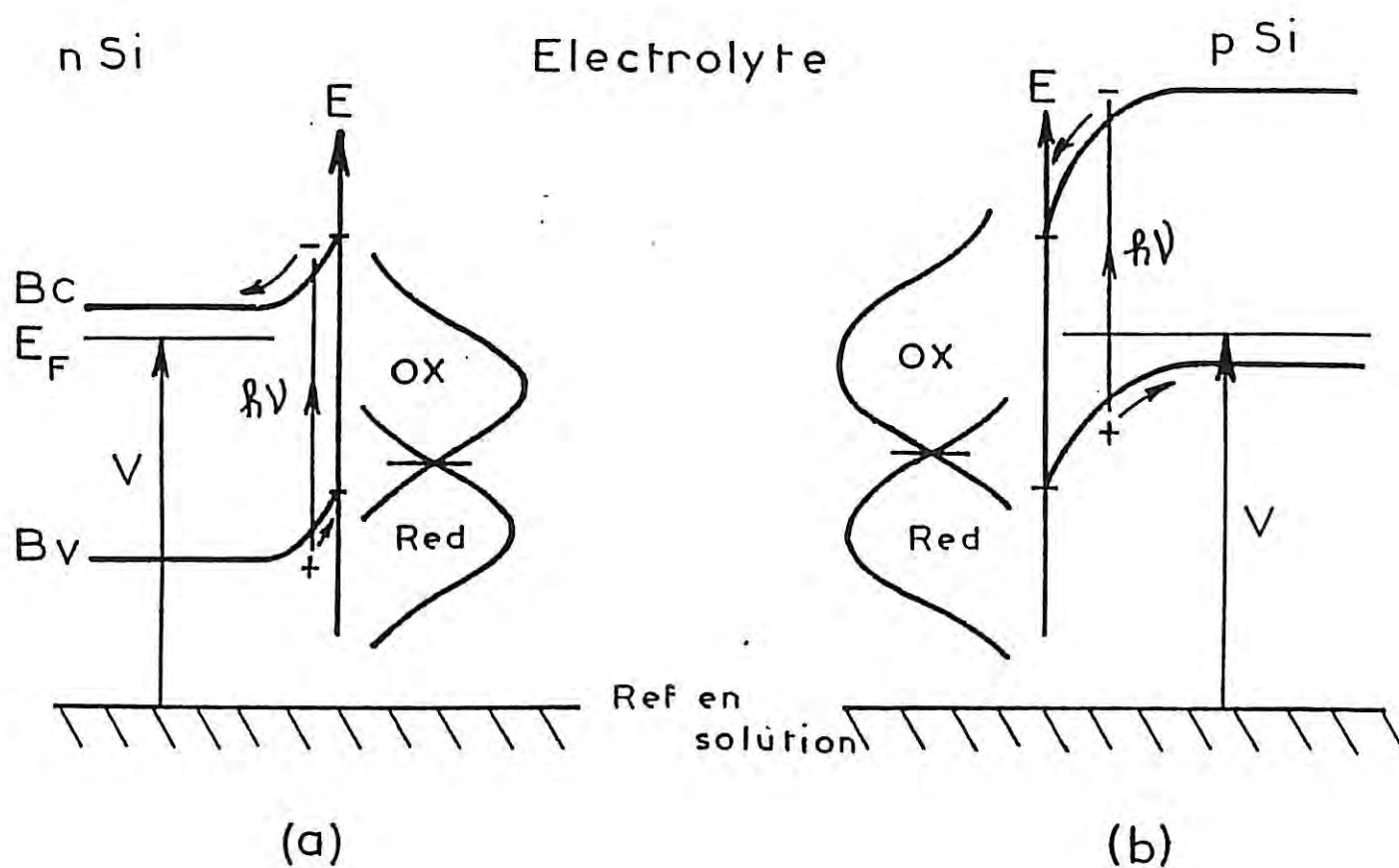


Figure 12 : Diagramme énergétique de l'interface silicium/électrolyte dans $\text{PtCl}_6^{2-} 10^{-3}\text{M}$ à $\text{pH} = 0$, sous polarisation cathodique et sous éclaircissement UV.

(a) $n\text{-Si}10^{15}$

(b) $p\text{-Si}10^{15}$

β) Bilan de l'étude sur les zones homogènes

En éclairement UV et en circuit ouvert, le platine se dépose exclusivement sur les zones de type p sous la forme de germes hémisphériques lisses relativement gros (700 nm de diamètre) et en faible densité. Il semble donc que cette méthode ne soit pas la plus adaptée dans le but d'améliorer la résolution au niveau de la jonction.

En éclairement UV, la densité et la taille des germes sont améliorés sur p-Si 10^{15} grâce à la polarisation (voir tableau IX). Le tableau X rassemble les meilleures caractéristiques (plus faible taille de germes) obtenues pour chaque zone dopée sous éclairement UV et dans l'obscurité selon la procédure utilisée.

Tableau IX : Caractéristiques de dépôt sous éclairement UV.

	p-Si 10^{15}	n-Si 10^{15}
Circuit ouvert	$\phi = 700$ nm $d = 6,6 \cdot 10^3$ cm $^{-2}$	Pas de dépôt*
Polarisation	- 0,8 V/ECS $\phi = 280$ nm $d = 5,4 \cdot 10^9$ cm $^{-2}$	Pas de dépôt* jusqu'à - 1,3 V/ECS

* visible au MEB.

Dans ce tableau, il n'apparaît pas de taille de germe inférieure à 100 nm. Par ailleurs, la densité de germes reste toujours inférieur à 10^{10} cm 2 . Il faudrait sans doute opérer à des temps d'immersion inférieurs à 1 min, en utilisant des sources UV beaucoup plus intenses [82].

Jusqu'ici, nous nous sommes intéressés au dépôt sur des zones homogènes; l'apparition d'une ZCE entre une zone de type n et une zone de type p risque de modifier le dépôt sur cette région de transition.

Tableau X : Meilleures caractéristiques de dépôt obtenues sur chaque type d'échantillon.

	Concentration en ions PtCl_6^{2-}	Circuit	ouvert
		p-Si 10^{15}	n-Si 10^{15}
OBSCURITE	10^{-2}M	P A S	$t_d = 15 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 180 \text{ nm}$ $d = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
	$2 \cdot 10^{-3}\text{M}$	DE	D E
UV	10^{-3}M	$t_d = 1 \text{ min}$ $\phi_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$ $d = 6,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$	P O T

	Concentration en ions PtCl_6^{2-}	POLARISATION ($t_d = 1 \text{ min}$)			
		Substrat	V/ECS	$\phi \text{ nm}$	d en germes/ cm^2
OBSCURITE	$2 \cdot 10^{-3}\text{M}$	p-Si 10^{15}	- 0,3	200	$2 \cdot 10^9$
		n-Si 10^{15}	. 0	130	$5,6 \cdot 10^8$
		p-Si 10^{18}	- 1,2	230	$1,5 \cdot 10^9$
UV	10^{-3}M	p-Si 10^{15}	- 0,8	280	$5,4 \cdot 10^9$
		n-Si 10^{15}	Pas de dépôt jusqu'à - 1,3 V/ECS		

avec t_d temps d'immersion, ϕ diamètre et d densité des germes.

II.2. Dépôts de platine sur jonctions

L'étude du dépôt de platine sur zones homogènes donne une idée du dépôt que l'on peut obtenir sur chaque zone dopée loin de la jonction. Il reste à étudier les phénomènes au niveau de la jonction entre la zone n et la zone p. Dans le cadre de la révélation de jonctions, nous avons choisi d'opérer en circuit ouvert, méthode la plus simple à mettre en œuvre. L'effet de l'éclairement UV a également été étudié.

Les jonctions utilisées sont du type n⁺/p (voir figure 7.a du Chap. II) et p⁺/n (voir figure 7.c du Chap. II). Pour cette étude, des jonctions clivées sont également considérées.

II.2.1. Résultats

II.2.1.1. Obscurité

Dans l'obscurité, le platine ne se dépose ni sur les jonctions de type p⁺/n, ni sur celles de type n⁺/p, dans les solutions à $2 \cdot 10^{-3}$ ou 10^{-2} M en PtCl_6^{2-} , même pour des temps d'immersion de l'ordre de l'heure.

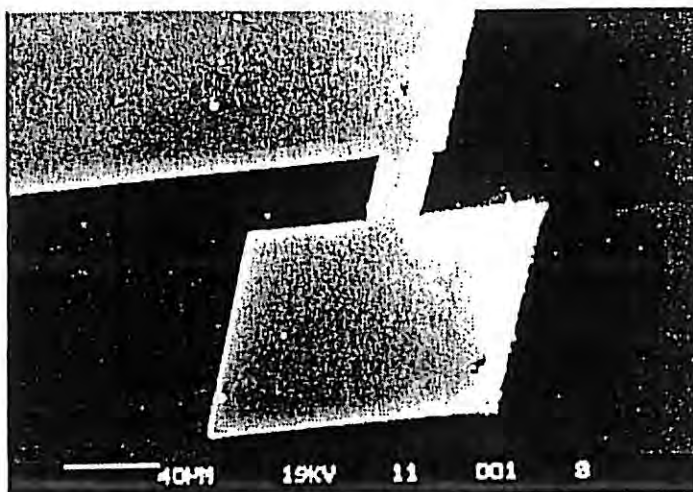
II.2.1.2. Eclairement UV

Sous éclairage UV et lorsque l'échantillon est complètement désoxydé avant immersion, nous observons systématiquement un dépôt du côté n et aucun dépôt du côté p. Ce résultat est valable pour les jonctions n⁺/p et p⁺/n. Dans le cas où un oxyde de 1000-2000 Å d'épaisseur est laissé sur la zone de type n et où la zone de type p est complètement désoxydée, le dépôt se fait uniquement sur la zone p. Un effet de surlignage avec une taille de germes plus importante est alors observé à la bordure de cette zone (voir planche VII).

Sur le tableau XI, nous présentons quelques caractéristiques de dépôt obtenues sur la zone dopée n dans une solution à 10^{-3} M PtCl_6^{2-} . Les meilleures caractéristiques de dépôt (forte densité et faible taille de germes);

Pas de dépôt
sur p^+ →

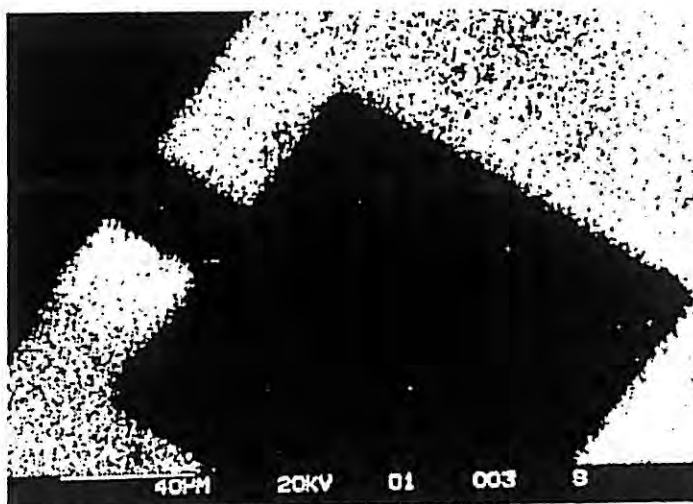
Dépôt sur
 n →



(1)

Pas de dépôt
sur n →

Dépôt sur
 p^+ →



(2)

(1) Jonction p^+/n désoxydée

(2) Jonction p/n avec un oxyde épais sur la zone n

PLANCHE VII : Dépôt de Pt sur jonction n^+/p et p^+/n en circuit ouvert et sous éclairage UV

correspondent à des éclaircements très intenses (densité de puissance UV de l'ordre de 30 W/cm^2).

Tableau XI : Caractéristiques de dépôt sur la zone n de jonctions n^+/p et p^+/n obtenues sous éclaircissement UV.

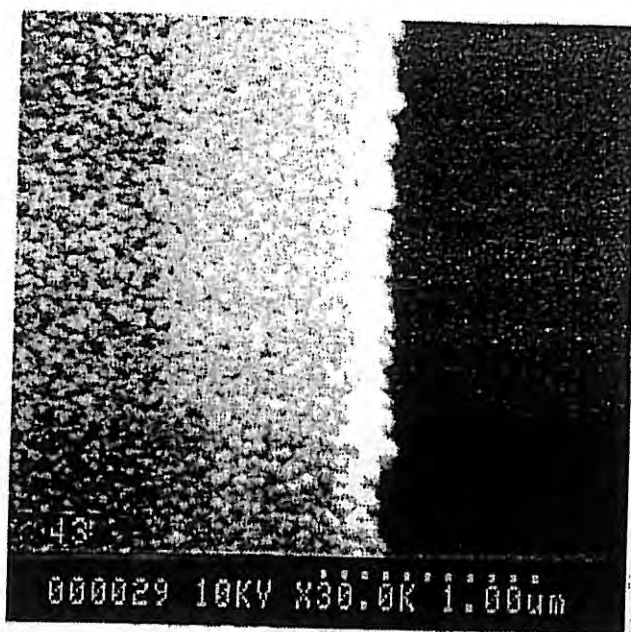
Jonctions	t_d en min	Loin de la jonction		A la jonction
		ϕ_{\max} en nm	d en cm^{-2}	ϕ_{\max} en nm
n^+/p	3	260	$8,8 \cdot 10^8$	300
	5	150*	coalescence*	200*
p^+/n	5	235*	$6,6 \cdot 10^9$ *	360*

* Sous éclaircissement très intense.

La planche VIII présente quelques photos de jonctions n^+/p (photo VIII.1) et p^+/n (photos VIII.2 et 3) décorées par un dépôt de platine. Les germes, hémisphériques et quasiment lisses, possèdent une taille plus élevée à la limite du dépôt. Sur la zone dopée de type p, la surface est très rugueuse (l'analyse X par EDAX détecte du silicium); il semble que des "amas" de SiO_2 se soient formés.

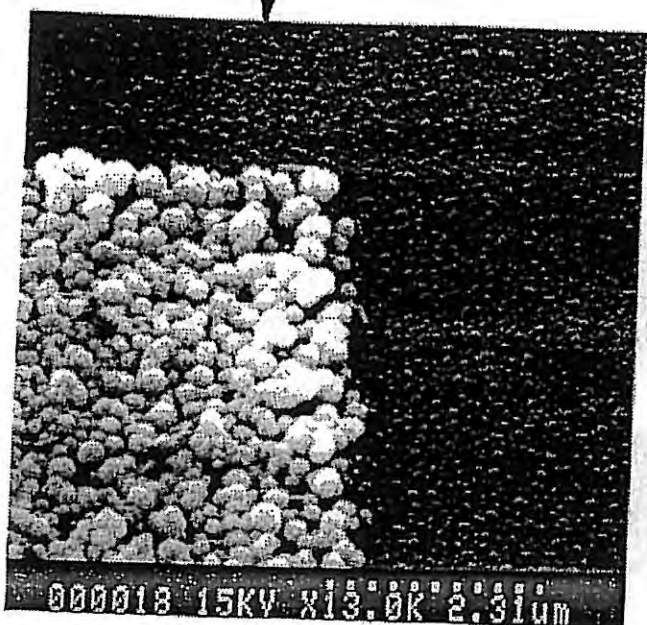
Sur la planche IX, nous donnons un exemple de révélation de jonctions sur un clivage. Sur la face (100) perpendiculaire à la face clivée (voir schéma 1 de la planche IX), le dépôt s'effectue uniquement sur la zone de type n (photos IX.2 et IX.3). Sur le clivage, un dépôt épais apparaît sur les zones de type n (épitaxie et subcollecteur). Seul un liséré de germes démarque la base de type p fortement dopée (voir photos IX.3 et IX.4); la zone p^+ n'est pas recouverte par un dépôt. En revanche, nous observons un dépôt sur le substrat de type p.

Jonction n⁺/p

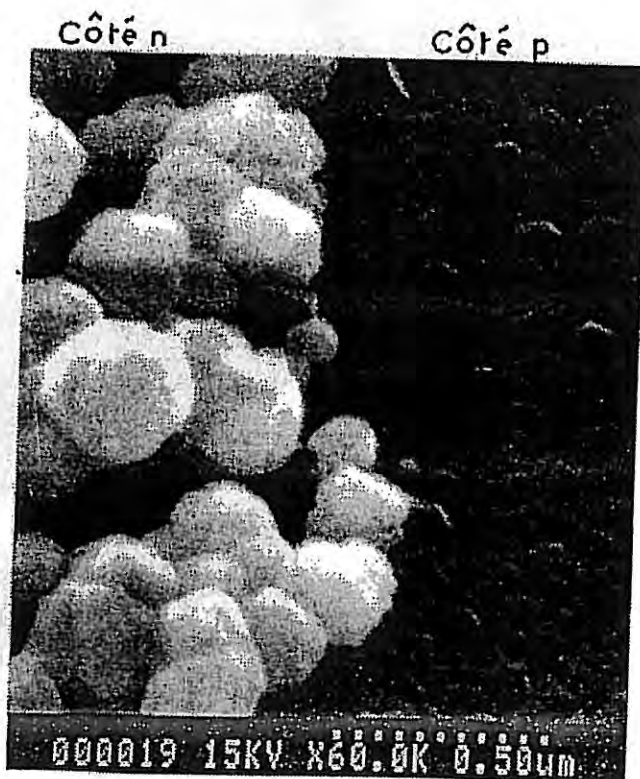


①

Jonction p⁺/n



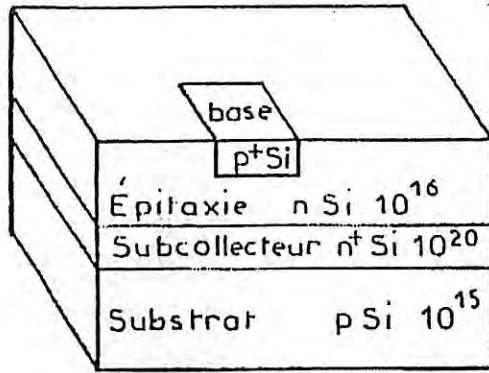
②



③

PLANCHE VIII : Dépôt de Pt sur jonctions n⁺/p et p⁺/n en circuit ouvert et sous éclairage UV

①

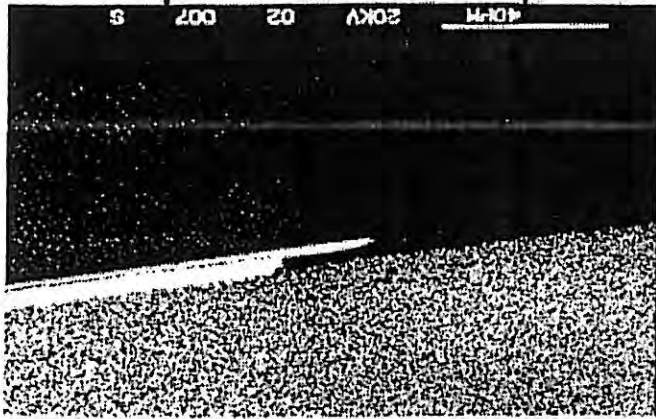


Face (100) perpendiculaire à la face clivée.

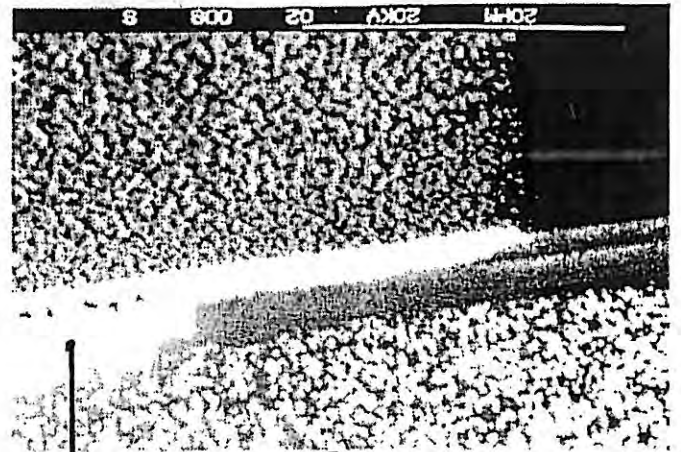
Face clivée

Dépôt sur n

Pas de dépôt sur p⁺



②

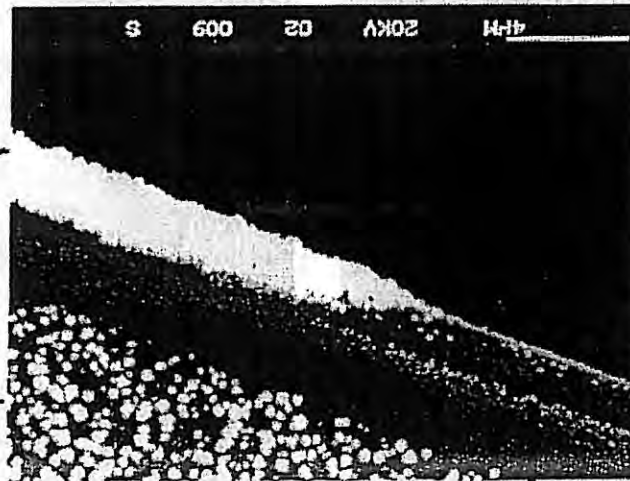


③

Dépôt sur le subcollecteur n⁺ Si · 10²⁰

Dépôt sur l'épitaxie n

Dépôt sur le substrat p Si 10¹⁵



Face perpendiculaire à la face clivée

Face clivée

④

Liseré de démarcation de la base

II.2.2. Discussion

II.2.2.1 Obscurité

Nous allons raisonner sur une jonction simple p/n, telle qu'elle est représentée sur la figure 13, et nous intéresser au diagramme énergétique des diverses interfaces.

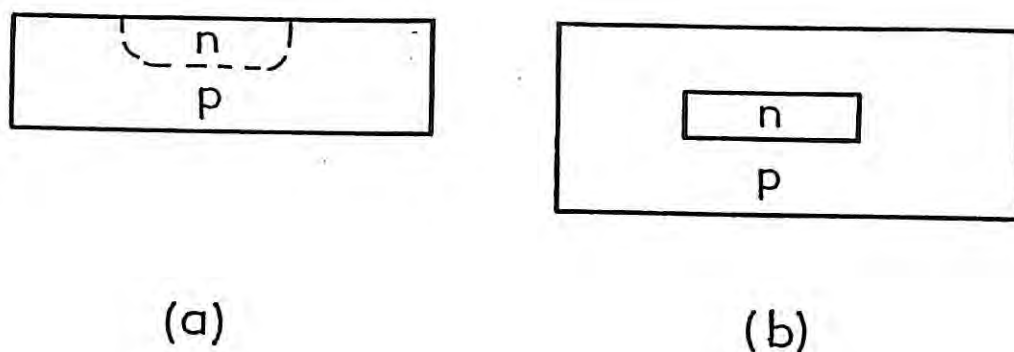


Figure 13 : Vue en coupe (a) et vue de face (b) d'un système p/n.

Par construction de la jonction, les niveaux de Fermi des zones de type n et p sont alignés (figure 14.a). Dans la solution d'ions PtCl_6^{2-} à $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, la surtension de cristallisation n'est pas atteinte ; le platine ne se dépose pas sur l'échantillon et la surface de ce dernier s'oxyde. Dans une solution en ions PtCl_6^{2-} à 10^{-2}M , les niveaux de Fermi de n-Si et p-Si doivent s'ajuster sur le niveau d'oxydo-réduction. Les diagrammes énergétiques de l'interface p-Si/électrolyte et n-Si/électrolyte sont donnés sur les figures 14.b et 14.c respectivement. Les électrons, majoritaires sur n-Si, ne peuvent s'écouler ni vers p-Si (figure 14.a), ni vers l'interface n-Si/électrolyte (figure 14.c). La hauteur de barrière pour les électrons est trop importante pour leur permettre de réagir avec les ions PtCl_6^{2-} ; le platine ne se dépose donc pas sur la jonction n/p.

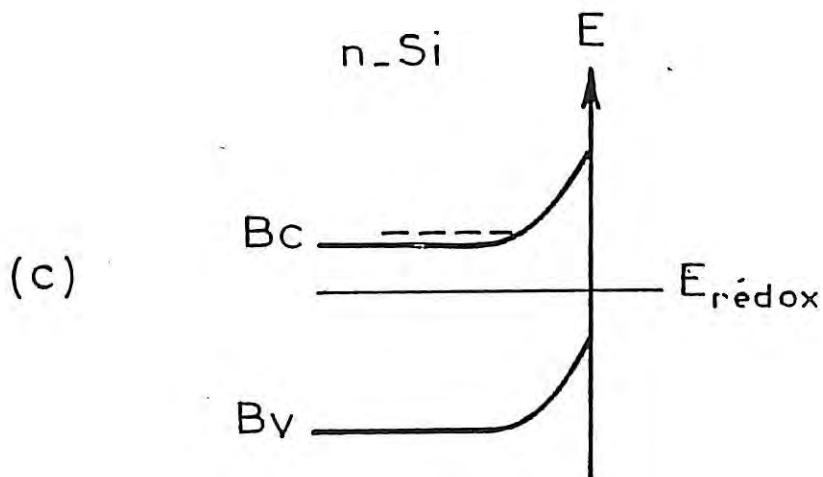
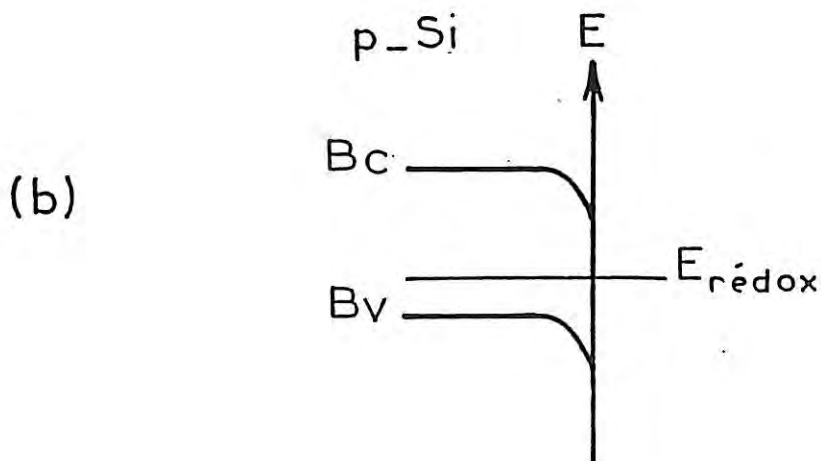
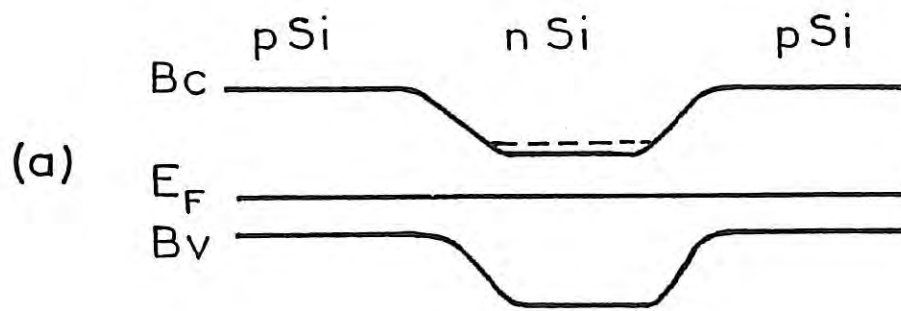


Figure 14 : Diagramme énergétique du système p/n/p (a) ; des jonctions p-Si/électrolyte (b) et n-Si/électrolyte (c) en circuit ouvert et dans l'obscurité..

II.2.2.2. Eclairement UV

Sous éclairage UV nous supposons qu'une fraction des paires électrons-trous créées est dissociée. Les photoélectrons, créés dans la zone dopée p et dans la ZCE, s'écoulent dans la bande de conduction de n-Si (figure 15.a). L'abaissement de la barrière pour les électrons à l'interface n-Si/électrolyte (figure 15.b) permet leur transfert vers les ions PtCl_6^{2-} . Le dépôt de platine s'effectue donc sur la zone de type n. Le "drainage" des photoélectrons vers la zone de type n est compensé par l'oxydation du silicium de type p (sortie de trous) (figure 15.c).

Lorsqu'une couche épaisse de SiO_2 (1000 - 2000 Å) recouvre les zones de type n, le dépôt est bloqué sur ces zones et s'effectue alors uniquement sur les zones de type p complètement désoxydées (photo VII.2). Tout se passe comme si on avait un échantillon homogène de type p. En effet, si les photoélectrons créés sur la zone p s'écoulent vers la zone de type n, ils restent bloqués à l'interface n-Si/ SiO_2 , car la couche de SiO_2 est trop épaisse, et ne peuvent réduire les ions PtCl_6^{2-} .

En revanche, les photoélectrons peuvent parvenir à l'interface p-Si/électrolyte (courbure de bande favorable) (figure 15.c) et réagir avec les ions PtCl_6^{2-} . Un dépôt de platine est ainsi initié sur la zone de type p. Le surlignage (formation d'une ligne de "gros germes") peut être attribué à la réponse de la région p qui a diffusé sous la couche d'oxyde (figure 16).

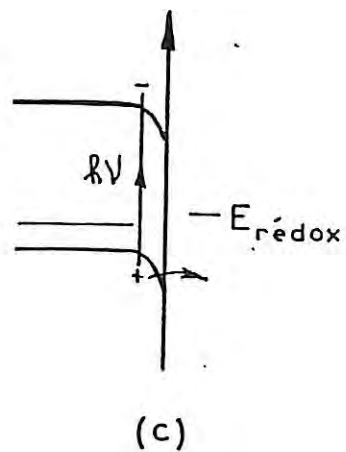
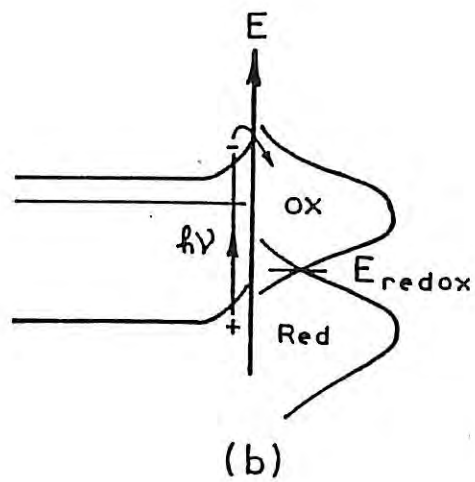
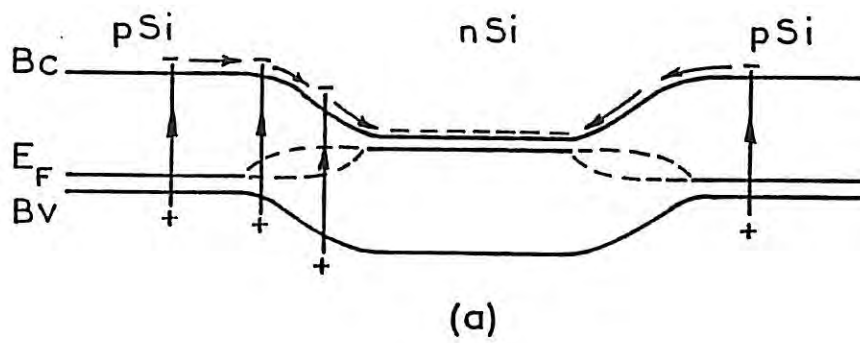


Figure 15 : Diagramme énergétique du système p/n/p (a) ; de n-Sil'électrolyte (b), p-Sil'électrolyte (c) en circuit ouvert et sous éclairment UV.

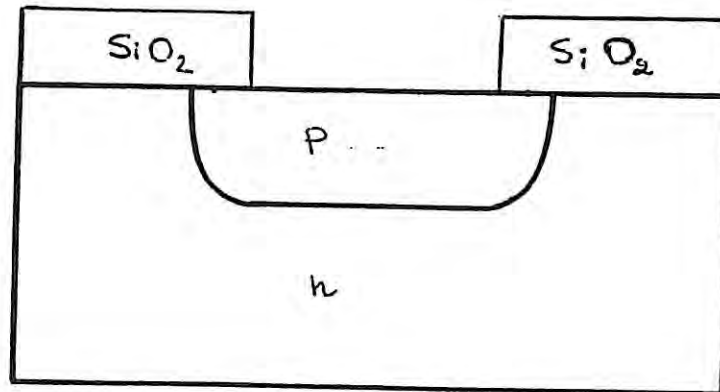


Figure 16 : Vue en coupe d'une diffusion de type p dans un substrat de type n.

II.2.3. Conclusion

Notre travail sur la révélation de jonctions en circuit ouvert et en milieu non fluorhydrique met en évidence l'intérêt et même la nécessité de l'utilisation des radiations UV. Dans l'obscurité ou en lumière blanche (sans les radiations UV), la jonction n'est pas décorée, quelle que soit la concentration en ions métalliques utilisée. Les radiations UV sont donc responsables du dépôt initié sur les jonctions.

Cette technique de décoration est avantageuse par sa simplicité de mise en oeuvre, l'absence de contacts électriques et pour son application même en présence d'oxyde natif.

On arrive à différencier le type de dopage dans des structures complexes. D'un point de vue pratique, la méthode que nous avons développée peut être améliorée sur le plan de la résolution spatiale : l'emploi d'une source UV, de densité de puissance encore plus élevée que celle de la source utilisée dans ce travail (par exemple, laser visible avec doubleur de fréquence laser excimer), permettrait d'obtenir des germes de plus petite taille en plus forte densité.

Un dernier point serait de comparer les limites de dépôt telles que nous les mettons en évidence avec celles données par d'autres méthodes classiques telles que l'EBIC, SIMS ou "spreading resistance".

CONCLUSION

Notre travail consacré à la gravure et au dépôt électrochimiques sur le silicium a pour but, à partir d'une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, de trouver les conditions optimales pour la révélation de jonctions p/n.

La première partie de la thèse concerne la gravure du silicium dans une solution très agressive et généralement utilisée pour la révélation de défauts cristallins, la solution de M. WRIGHT JENKINS modifiée, notée WE*. Sous contrôle réactionnel, la corrosion du silicium dans WE*, qui correspond à une succession d'étapes d'oxydation et de dissolution, est limitée par l'étape de dissolution de l'oxyde et non par l'apport de trous depuis le silicium. Ce résultat explique pourquoi la vitesse d'attaque est, pour une concentration en dopant équivalente, indépendante du type de conductivité en circuit ouvert.

Par une étude de la vitesse d'attaque en fonction de la polarisation, nous avons pu mettre en évidence l'existence de deux composantes pour la gravure en circuit ouvert : l'une d'origine chimique, l'autre d'origine électrochimique ; cette dernière étant prépondérante.

Un examen approfondi des courbes courant-tension fait apparaître un état de surface E_s ($E_c - E_s = 0,52$ eV), état intermédiaire qui peut injecter des électrons dans la bande de conduction du silicium de type n. Ce courant d'électrons peut augmenter la corrosion lorsqu'il n'est pas compensé par un courant d'émission thermoionique depuis le silicium de type n dopé à 10^{15} at/cm³ vers l'électrolyte. L'émission thermoionique de trous depuis la bande de valence du silicium de type p dopé à 10^{15} at/cm³ tend plutôt à augmenter la vitesse d'attaque.

Nous avons montré que les diagrammes d'énergie de l'interface (Si/solutions de WE* diluées) déduits de l'analyse des transferts de charges ne correspondaient pas aux diagrammes déduits des mesures de capacité en régime de déplétion. Cette différence peut résulter d'une modification de la surface de Si entre le régime de déplétion et celui de circuit ouvert.

La seconde partie de ce travail concerne la révélation de jonctions par dépôt de métal avec ou sans addition d'acide fluorhydrique. Après un rapide aperçu des limites de révélation obtenues dans des solutions fluorhydriques, traditionnellement utilisées, nous avons axé notre étude sur la réalisation de dépôts de platine en milieu non fluorhydrique.

A la suite d'une étude complète en circuit ouvert et sous polarisation donnant les possibilités de dépôt sur des zones homogènes, nous nous sommes limités à la révélation de jonctions en circuit ouvert ; cette méthode est de loin la plus simple à mettre en oeuvre pour des circuits complexes. Il apparaît alors que, quelle que soit la concentration en ions PtCl_6^{2-} utilisée, la jonction n'est pas décorée dans l'obscurité. Seule l'utilisation de radiations ultra-violettes permet une démarcation sélective des zones de type n et p. Un mécanisme de transfert de charges est proposé pour expliquer que la platine se dépose systématiquement sur la zone de type n de la jonction p/n. Il faut noter que le dépôt au niveau de la jonction comporte des germes de taille supérieure à ceux obtenus loin de celle-ci en présence ou non d'acide fluorhydrique. Néanmoins, il est possible de diminuer considérablement cette taille de germes grâce à l'utilisation de sources ultra-violettes très intenses.

Outre l'apport à la compréhension des mécanismes de gravure et de dépôt électrochimiques sur le silicium, nous avons montré la possibilité de révéler des jonctions soit par gravure, soit par dépôt et de les visualiser au microscope électronique à balayage. Il serait cependant intéressant de confronter les données de la microscopie électronique à balayage concernant les révélations de jonctions à celles fournies par des techniques telles que la "Spreading resistance", la sonde ionique "SIMS" et la méthode "EBIC".

Néanmoins, l'utilisation du microscope électronique à balayage dont la limite de résolution est de 50\AA risque d'être pénalisante pour la visualisation de zones dopées de dimensions de plus en plus petites. Par ailleurs, il semble également que l'on soit limité dans les possibilités de diminuer les tailles de germes pour améliorer la précision de la limite de jonctions. L'utilisation de sources laser dans l'ultra-violet et focalisées permettrait peut-être grâce à l'intensité de ces sources d'augmenter considérablement la densité de germes formés. Enfin, il apparaît que l'utilisation de la microscopie à effet tunnel soit très prometteuse pour l'observation à fort grandissement des jonctions.

REFERENCES

- [1] W.L. BOND and F.M. SMITS
The Bell System Technical Journal, 1209 (1956).
- [2] P.A. ILES and P.J. COPPEN,
Appl. Phys., **29**, 1514 (1958).
- [3] P.J. WHORISKEY
J. Appl. Phys., **29**, 867 (1958).
- [4] ASTM F-110, American Society of Testing Materials, Proposed Revision.
- [5] C.P. WU, E.C. DOUGLAS, C.W. MUELLER and R. WILLIAMS,
. Electrochem. Soc., **126**, 1982 (1979).
- [6] S.T. AHN and W.A. TILLER
ibid., **135**, 2370 (1988).
- [7] D.R. TURNER
J. Electrochem. Soc., **107**, 810 (1960).
- [8] D.L. KLEIN and D.J. D'STEFAN
J. Electrochem., **109**, 37 (1962).
- [9] T.T. SHENG and R.B. MARCUS
ibid, **128**, 881 (1981).
- [10] R. TAKIZAWA, T. Nakanishi, K. HONDA and A. OHSAWA
Extended Abstracts of the 20th (1988 International) Conference on
Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1988, pp. 475-478.
- [11] J.L. HOYT, E.F. CRABBE, R.F.W. PEASE and J.F. GIBBONS
J. Electrochem. Soc., **135**, 1773 (1988)
- [12] D. KNOESEN, F. ZHANG and G.A. ROZGONY
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **199**, 299 (1990)
- [13] W.C. DASH,
Appl. Phys., **27**, 1193 (1956).
- [14] H. ROBBINS and B. SCHWARTZ
J. Electrochem. Soc., **106**, 505 (1959).
- [15] H. ROBBINS and B. SCHWARTZ
J. Electrochem. Soc., **107**, 108 (1960).
- [16] H. ROBBINS and B. SCHWARTZ
J. Electrochem. Soc., **108**, 365 (1961).
- [17] H. ROBBINS and B. SCHWARTZ
J. Electrochem. Soc., **123**, 1903 (1976).

- [18] H. MURABKA, T. OHHASHI and Y. SUMITOMO
in "Semiconductor Silicon 1973", H.R. Huff and R.R. Burgess,
Eds, pp. 327-338, The Electrochemical Society, Princeton, NJ (1973).
- [19] W.F. TSENG and B.R. WILKINS
J. Electrochem. Soc., 134, 1258 (1987).
- [20] E. SIRTIL and A. ADLER,
Z. Metallk., 52, 529 (1961).
- [21] F. SECCO D'ARAGONA
J. Electrochem. Soc., 119, 948 (1972).
- [22] S.M. HU
J. Appl. Phys., 46 (4), 1465 (1975).
- [23] J.T. LU and O. MEYER
J. Appl. Phys., 54 (2), 1148 (1983).
- [24] J. VAN DEN VEN, J.E.A.M. van den Meerakker and J.J. KELLY,
J. Electrochem. Soc., 132, 3020 (1985) ; *ibid*, 133, 799 (1986).
- [25] J.E.A.M. VAN DEN MEERAKKER and J.H.C. VAN VEGCHEL
J. Electrochem. Soc., 136, 1949 (1989).
- [26] J.E.A.M. VAN DEN MEERAKKER and J.H.C. VAN VEGCHEL
J. Electrochem. Soc., 136, 1954 (1989).
- [27] T.L. CHO and J.R. GAVALER
Electrochim. Acta, 10, 1141 (1965).
- [28] G. WEIDNER
Phys. Stat. Sol. (a) 48, K105 (1978).
- [29] D.G. SCHIMMEL
J. Electrochem. Soc., 126, 479 (1979).
- [30] V.D. ARCHER
J. Electrochem. Soc., 129, 2074 (1982).
- [31] K.H. YANG
J. Electrochem. Soc., 131, 1140 (1984).
- [32] R.B. HEIMANN
J. of Materials Science, 19, 1314 (1984).
- [33] D.G. SCHIMMEL and M.J. ELKIND
J. Electrochem. Soc., 125, 152 (1978).
- [34] D.B. LEE
J. Appl. Phys., 40, 4569 (1969).

- [35] J.B. PRICE
in *Semiconductor Silicon 1973*", H.R. Huff and R.R. Burgess,
Eds, pp. 339-353, The Electrochemical Society, Princeton, NJ (1973).
- [36] H. SEIDEL, L. CSEPREGI, A. HEUBERGER and H. BAUMGARTEL
J. Electrochem. Soc., **137**, 3612 (1990) ; *ibid*, **137**, 3626 (1990).
- [37] M.J. DECLERCQ, L. GERZBERG, J.D. MEINDL
J. Electrochem. Soc., **122**, 545 (1975).
- [38] N.F. RALEY, Y. SUGIYAMA, T. VAN DUZER,
ibid, **131**, 161 (1984).
- [39] G. KAMINSKY
J. Vac. Sci. Technol. B3 (4), 1015 (1985).
- [40] D.R. TURNER,
J. Electrochem. Soc., **105**, 402 (1958).
- [41] R. MEMMING and G. SCHWANDT
Surface Science, **4**, 109 (1966).
- [42] H.H.A. VAN DIJK and J. DE JONGE
J. Electrochem. Soc., **117**, 553 (1970).
- [43] M.J.J. THEUNISSEN, J.A. APPELS and W.H.C.G. VERKUYLEN
ibid, **117**, 959 (1970).
- [44] R.L. MEEK
ibid, **118**, 1240 (1971).
- [45] R.L. MEEK
ibid, **118**, 437 (1971).
- [46] M.J.J. THEUNISSEN,
ibid, **119**, 351 (1972).
- [47] C.P. WEN and K.P. WELL
ibid, **119**, 547 (1972).
- [48] M.J. HILL
ibid, **120**, 142 (1973).
- [49] H. GERISCHER and M. LUBKE
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **91**, 394 (1987).
- [50] X.G. ZHANG, S.D. COLLINS and R.L. SMITH,
Electrochem. Soc., **136**, 1561 (1989).
- [51] P.C. SEARSON, X.G. ZHANG
ibid, **137**, 2539 (1990).
- [52] J.F. CASEY, J.W. MEREDITH and G.M. OLESZEK,
Electrochem. Soc., **129**, 354 (1982).

- [53] A. MANARA, A. OSTIDICH, G. PEDROLI and G. RESTELLI
Thin Solid Films, **8**, 359 (1971).
- [54] C.D. SHARPE and P. LILLEY
J. Electrochem. Soc., **127**, 1918 (1980).
- [55] O.J. GLEMOCKI, R.E. STAHLBUSH and M. TOMKIEWICZ
J. Electrochem. Soc., **132**, 145 (1985).
- [56] R.L. SMITH, B. KLOECK, N. DE ROOIJ, S.D. COLLINS
J. Electroanal. Chem., **238**, 103 (1987).
- [57] R.L. SMITH, B. KLOECK, S.D. COLLINS
J. Electrochem. Soc., **135**, 2004 (1988).
- [58] M. WRIGHT JENKINS,
Electrochem. Soc., **124**, 757 (1977).
- [59] I.F. NICOLAU
Solid State Electronics, **12**, 446 (1969).
- [60] E. TREVISAN-SOUTEYRAND
Thèse de doctorat d'Etat, Paris (1985).
- [61] P. ALLONGUE and E. SOUTEYRAND,
Electroanal. Chem., **269**, 361 (1989).
- [62] L. ALLEMAND
DEA d'Electrochimie, Paris (1987).
- [63] D. LAMOUCHE, J.R. MARTIN, P. CLECHET, G. HAROUTIOUNIAN,
J.P. SANDINO,
Solid-State Electronics, **29** (6), 625 (1986).
- [64] S.M. SZE
Physics of semiconductor devices.
- [65] A.S. GROVE
Physique et technologie des dispositifs à semiconducteur.
- [66] S.R. MORRISON, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York (1980).
- [67] H. GERISCHER, *Physical Chemistry : An advanced Treatise*, Vol. IX A/
Electrochemistry, p. 463, H. Eyring, D. Henderson, W. Jost Eds, Acad.
Press, New York (1970).
- [68] D. BOLMONT, P. CHEN, F. PROIX, C.A. SEBENNE, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **15**, 3639 (1982).
- [69] K.W. FRESE, Jr., *J. Phys. Chem.*, **85**, 3911 (1981).
- [70] H. GERISCHER
Electrochim. Acta, **35**, 1677 (1990).

- [71] E.H. RHODERICK
Metal-Semiconductor Contacts, Oxford University Press (1980).
- [72] G.A. ADEGBOYEGA, A. POGGI, E. SUSI, A. CASTALDINI and A. CAVALLINI,
Appl. Phys. A48, 391 (1989).
- [73] G.A. ADEGBOYEGA, Phys. State Sol. (a) **111**, K31 (1989).
- [74] N. GOLDSMITH, R.V. D'AIELLO, and R.A. SUNSHINE
in Proceedings of Spreading Resistance Symposium, Gaithersburg,
Maryland, June 13-14, 1974, NBS Special Publication 400-10, p. 223.
- [75] A. CASEL, and H. JORKE
Appl. Phys. Lett., **50** (15), 989 (1987).
- [76] W. VANDERVORST, and T. CLARYSSE,
"Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices",
T.J. Shaffner and D.K. Schroder, Eds., Electronics and Dielectrics and
Insulation Div. Proc., Vol. **88-20**, p.267, Electrochem. Soc., 1988.
- [77] E. ANDRE
The Electrochem. Soc. Proceedings, Volume **90-1**, 703 (1990).
- [78] L. ALLEMAND
Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI (1990).
- [79] C.D. WAGNER, W.M. RIGGS, L.E. DAVIS, J.F. MOULNER
Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy Physical Electronics,
ed. G.E. MUILENBERG, Perkin Elmer Corporation.
- [80] O.P. WATTS
Trans. Amer. Electrochem. Soc., **29**, 395 (1916).
- [81] P.H.L. NOTTEN
Thèse de l'Université Technique d'Eindhoven, Hollande (1989).
- [82] JACOBS
Thèse de l'Université de Utrecht, Hollande (1988).
- [83] A. UHLIR
Bell Syst. Tech. J., **35**, 333 (1956).
- [84] H. GERISCHER and M. LUBKE
J. Electrochem. Soc., **135**, 2782 (1988).
- [85] H. GERISCHER and M. LUBKE
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **91**, 394 (1987).
- [86] J.A. CHEN and S.-C. lee, T.-I. HO
J. Electrochem. Soc., **132**, 3016 (1985).
- [87] D.R. TURNER
ibid, **106**, 701 (1959).

- [88] P. ALLONGUE and E. SOUTEYRAND
J. Vac. Sci. Technol., B5 (6), 1644 (1987).
- [89] P. ALLONGUE and E. SOUTEYRAND
J. Electroanal. Chem., 286, 217 (1990) ; J. Electrochem. Soc., 136, 1027 (1989).
- [90] C.H. TING, M. PAUNOVIC and al
J. Electrochem. Soc., 136, 456 et 462 (1982).
- [91] H. GERISCHER and W. MINDT
Surf. Sci., 4, 440 (1966).
- [92] P.H.L. NOTTEN
J. Electrochem. Soc., 131, 2641 (1984).
- [93] A.J. BARD, R. PARSONS, J. JORDAN
Standard Potentials in aqueous solution.
- [94] J.N. CHAZALVIEL
J. Electrochem. Soc. 129, 963 (1982).
- [95] S. BLONKOWSKI
Thèse de l'université de Paris-Sud, centre d'Orsay (4 Octobre 1990).
- [96] Ph. ALLONGUE, S. BLONKOWSKI
"Comparative study of the corrosion of GaAs and InP I Experimental approach based on Tafel plot measurements ".A paraître
- [97] K.W. FRESE, J.S.R. MORRISON
J. Phys. Chem., 84, 3172 (1980) ; J. Electrochem. Soc., 128, 1527 (1981).
- [98] P. ALLONGUE, H. CACHET
J. Electrochem. Soc., 131, 2861 (1984).
- [99] L.M. PETER, A.M. BORAZIO, H.L. LEWERENZ
J. Electroanal. Chem., 290, 229 (1990).
- [100] M. MATSUMARA and S. ROY MORRISON
J. Electroanal. Chem. 147, 157-166 (1983).
- [101] R. REINEKE, R. MEMMING
"Photocorrosion Processes for Energy and Chemicals", D.O. Hall and G. Grassi Editeurs , Elsevier Applied Science (1989); 175^{ème} réunion de l'Electrochemical Society, Los Angeles (mai 1989), résumé 351
- [102] A. UHLIR
Bell System Tech. J., 35, 333 (1956); R.J. ARCHER,
J. Phys. Chem. Solids, In press
- [103] P. de MIERRY, A. ETCHEBERRY, and M. AUCOUTURIER
J. App. Phys. 69 (2), 1099 (1991).
- [104] T.L. CHU and J.R. GAVALER
Electrochimica Acta, 10, 1141 (1965).

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I.LA GRAVURE EN MILIEU AQUEUX

II.LE DEPOT EN MILIEU AQUEUX

CHAPITRE I

RAPPELS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ET LES JONCTIONS

PARTIE I : LA JONCTION P-N

I. DOPAGE D'UN SEMI-CONDUCTEUR

II. LA JONCTION P-N

- II.1 La jonction p-n à l'équilibre thermique
- II.2 Rappels de quelques caractéristiques

- II.2.1 Le potentiel de diffusion
- II.2.2 La largeur de la ZCE

II.3 Influence de la polarisation

- II.3.1 Polarisation directe
- II.3.2 Polarisation inverse

II.4 Influence de l'éclairement

III. LE TRANSISTOR pnp (npn)

PARTIE II : LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE

I. L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE A L'EQUILIBRE

- I.1 Distribution des charges
- I.2 Capacité interfaciale
- I.3 Existence d'une charge de surface

II. INFLUENCE DE LA POLARISATION

- II.1 Diagramme énergétique
- II.2 Relation de Mott-Schottky
- II.3 Transfert de charges dans l'obscurité

III. INFLUENCE DE L'ECLAIREMENT	47
PARTIE III : LA JONCTION SCHOTTKY	50
I. TRANSFERT DE CHARGES DANS L'OBSCURITE	50
II. ECLAIREMENT DE LA JONCTION	51
CHAPITRE II	
TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	55
INTRODUCTION	56
I. TECHNIQUES DE MESURES UTILISEES	56
I.1 Relevé des caractéristiques courant-tension	56
I.2 Mesures de capacité	58
I.3 Transitoires courant-temps potentiostatiques	61
I.4 Courbes vitesses de corrosion-tension	61
I.5 Caractérisation structurale	62
I.6 Techniques de validation	64
I.6.1 Délimitation de jonction par la "spreading resistance"	64
I.6.2 Sonde ionique (SIMS)	65
I.6.3 La technique EBIC	66
II. CONDITIONS EXPERIMENTALES	67
II.1 Les solutions	67
II.1.1. Solution de gravure	67
II.1.2. Solution de dépôt	68
II.2 Les substrats	70
II.2.1. Différents types de substrats	70
II.2.2. Préparation des électrodes	70
II.3 Conditions d'éclairement pour la formation des dépôts	75
CHAPITRE III	
REVELATION DE JONCTIONS P-N PAR GRAVURE DANS LE WE*	76
INTRODUCTION	78

PARTIE I : DEFINITIONS	79
I. DISSOLUTION CHIMIQUE ET ELECTROLESS	79
II. INTERET DES ETUDES EN FONCTION DE LA POLARISATION	80
PARTIE II : RESULTATS ET DISCUSSION	81
I. SOLUTION DITE "WE*"	81
I.1 Aspect thermodynamique	81
I.2 Analyse chimique de Si gravé dans WE*	84
I.3 Potentiel de repos de Si dans WE*	89
II. RESULTATS ET DISCUSSION	94
II.1 Résultats	94
II.1.1 Influence de la température sur la vitesse de gravure	94
II.1.2 Morphologie de la surface - Profil	99
II.1.3 Analyse en fonction de la polarisation - Effet de la dilution	99
II.1.3.1 Vitesse de gravure en fonction du potentiel	99
II.1.3.2 Courant en fonction du potentiel	104
II.1.3.3 Morphologie dans WE*	106
II.1.3.4 Effet de la dilution	106
II.1.4 Mesure du potentiel de bandes plates	119
II.2 Discussion	122
II.2.1 Vitesse de gravure en fonction de la température et du potentiel	122
II.2.1.1 Effet de la température	122
II.2.1.2 Effet du potentiel	124
II.2.2 Reconstruction des diagrammes d'énergie	124
II.2.2.1 Electrodes n- et p-Si 10^{15}	126
II.2.2.2 Effet du dopage	136
II.2.3 Effet de certains constituants	138
II.2.3.1 Effet de HNO ₃	138
II.2.3.2 Effet de CrO ₃	140
II.2.3.3 Effet de Cu	141
II.2.3.4 Effet de HF	141
II.3 Conclusion	142
III. APPLICATION A LA REVELATION DE JONCTIONS	143
III.1 Résultats	143
III.2 Discussion	146
ANNEXE 1	148

CHAPITRE IV

DEPOT DE METAL SUR SILICIUM : APPLICATION A LA REVELATION DE JONCTIONS	149
INTRODUCTION	150
I. SOLUTIONS AVEC HF	151
I.1 Résultats	151
I.1.1 Dépôt de cuivre	151
I.1.2 Dépôt de palladium	154
I.2 Discussion	156
II. SOLUTIONS SANS HF	159
II.1 Dépôts de platine sur zones homogènes	159
II.1.1 Obscurité	159
II.1.1.1 Circuit ouvert	159
α) Résultats	160
β) Discussion	163
II.1.1.2. Polarisation	167
α) Morphologie du dépôt en fonction du potentiel	167
β) Mécanisme du dépôt sous polarisation	175
II.1.2 Eclairage UV	179
II.1.2.1. Résultats	179
α) Circuit ouvert	179
β) Polarisation	180
II.1.2.2. Discussion	
α) Mécanisme du dépôt sous UV	181
α 1) Circuit ouvert	181
α 2) Polarisation cathodique	184
β) Bilan de l'étude sur les zones homogènes	186
II.2 Dépôts de platine sur jonctions	188
II.2.1 Résultats	188
II.2.1.1. Obscurité	188
II.2.1.2. Eclairage UV	188
II.2.2 Discussion	193
II.2.2.1. Obscurité	193
II.2.2.2. Eclairage UV	195
II.2.3 Conclusion	197