

Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel

**FABRICATION ET ETUDE DES PHENOMENES DE DERIVE DE
CAPTEURS DU TYPE pH-ISFET A MEMBRANE EN OXYDE
D'ALUMINIUM**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

par

ARNOUX Christian
diplômé en Electronique-Physique de
l'Université de Neuchâtel

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Fabrication et étude des phénomènes de
dérive des capteurs de type pH-ISFET à
membranes en oxyde d'aluminium

de Monsieur Christian Arnoux

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs N. de Rooij, A. Shah, M. Decroux
(Genève) et L. Bousse (Stanford)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 17 octobre 1988

Le doyen:



F. Persoz

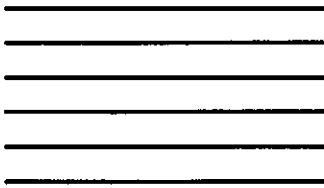
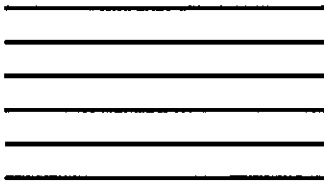


Table des matières



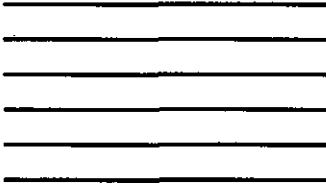
FABRICATION ET ETUDE DES PHENOMENES DE DERIVE DE CAPTEURS DU TYPE pH-ISFET A MEMBRANE EN OXYDE D'ALUMINIUM

par Ch. Arnoux
Août 1988

Table des matières.....	VII
1 Introduction	1
1.1 La mesure du pH	3
1.2 Les ISFETS en tant que dispositif électronique.....	4
1.3 Plan du rapport.....	5
1.4 Remarques.....	7
2 Rappels théoriques.....	9
2.1 Introduction	10
2.2 Structures MIS et EIS.....	10
2.3 Structures MOSFET, MAOSFET et ISFET.....	16
3 Techniques de mesures.....	21
3.1 Introduction	22
3.2 Mode de fonctionnement de l'ISFET.....	22
3.3 Banc de mesure pour ISFETs.....	23
3.4 Compensation software.....	26
3.5 Compensation hardware.....	31
4 Compatibilité CMOS.....	35
4.1 Pourquoi un capteur compatible CMOS	36
4.2 Technologie ISFET non compatible CMOS (méthode simple).....	37
4.3 Technologie ISFET compatible CMOS	38
4.4 Conclusions	42
5 La couche d'oxyde d'aluminium	43
5.1 Déposition	44
5.2 Modification des paramètres de déposition	46

5.3	Analyse des couches d'oxyde d'aluminium	48
5.4	Influence de la structure de la couche	51
6	Mesures sur des structures MAOS.....	53
6.1	Introduction	54
6.2	Système de mesure pour capacités MAOS.....	55
6.3	Mesure C-V quasi-statique et haute fréquence	57
6.3.1	Mesure C-V quasi-statique.....	58
6.3.2	Mesure C-V haute fréquence.....	60
6.4	Mesure de D_{it}	62
6.5	Mesure BTTS	65
6.5.1	Mesure BTTS standard	66
6.5.2	Améliorations à la mesure BTTS	68
6.6	Conclusions	70
7	Modélisation de la dérive de V_{FB}.....	73
7.1	Introduction	74
7.2	Ions traversant une barrière de potentiel	75
7.3	Ions H^+ dans un double puit de potentiel.....	78
7.4	Conclusions	83
8	Dérive de la couche d'oxyde d'aluminium.....	85
8.1	Introduction	86
8.2	Modélisation de la dérive	86
8.3	Influence de l'hydrogène	90
8.3.1	Comportement de la dérive en fonction du temps	90
8.3.2	Comportement de la dérive en fonction de la tension de contrainte.....	92
8.3.3	Comportement de la dérive en fonction de la température de contrainte ...	93
8.4	Modification de la concentration d'hydrogène	94
8.5	Effet d'un traitement thermique sous atmosphère ambiante	95
9	Conclusions	97
9.1	Fabrication des ISFETs et technique de mesure	98
9.2	La couche d'oxyde d'aluminium.....	99
9.3	Système et programmes de mesure.....	100
9.4	Etude de la dérive et modélisation	100
	Remerciements.....	103

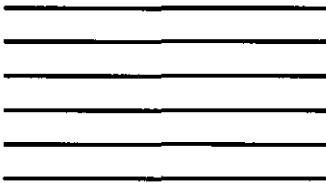
Annexes A	105
Annexes B	109
Annexes C	113
Bibliographie	117



Chapitre 1

Introduction

Ce chapitre rappelle les notions de capteur, de pH, afin de situer ce travail par rapport à l'état actuel de la recherche dans ce domaine et présente une vue d'ensemble du travail réalisé.



1 Introduction

Dans tous les domaines de la vie actuelle, il est nécessaire d'avoir recours à des moyens permettant de caractériser le monde qui nous entoure par la mesure de grandeurs physiques et chimiques.

Si pour beaucoup de ces grandeurs, les premiers "savants" ont développé des méthodes de mesures souvent fort astucieuses, beaucoup d'entre elles nécessitent la participation active de l'homme.

A l'heure actuelle où pour beaucoup de tâches, des automates "intelligents" remplacent une surveillance humaine, il est nécessaire de pouvoir disposer d'éléments pouvant établir le lien entre la "machine intelligente" et son environnement afin qu'elle puisse, à l'image d'un être humain, capter les informations dont elle a besoin pour ensuite agir sur le monde qui l'entoure.

Si la "machine intelligente" est déjà largement répandue dans le monde actuel sous l'appellation d'ordinateur, celle-ci ne peut encore souvent percevoir son environnement que par l'entremise plus ou moins large de l'homme car il lui manque la possibilité de capter les grandeurs physiques qui l'entourent.

Par conséquent, il est nécessaire de développer des capteurs qui permettent de mesurer une grandeur physique ou chimique en la convertissant en un signal électrique. Ceux-ci permettront alors à l'ordinateur de modifier le processus qu'il est chargé de contrôler en fonction des informations fournies sur le déroulement du processus.

Les capteurs jouent par conséquent un rôle de plus en plus important dans les processus automatisés et sont employés dans nombres d'applications appartenant à tous les domaines de la société actuelle tels que:

- l'industrie,
- la médecine,
- la gestion de l'énergie,
- les télécommunications,
- le contrôle de processus (industriels ou non),
- le contrôle de l'environnement (air, eau, sol,...),
- la bureautique,
- la robotique,
- ainsi que dans beaucoup de produits destinés au grand public.

Beaucoup de ces capteurs font appel à des technologies très traditionnelles, leur coût de production est donc souvent plus élevé que le prix de l'ordinateur qui leur est associé. L'utilisation (récente) des méthodes de fabrication microélectroniques (qui ont permis le développement de toute l'électronique et l'informatique actuelles) a permis le développement d'une nouvelle génération de capteurs se distinguant par:

- un faible coût,
- de très faibles dimensions,
- une faible consommation d'énergie,
- une production en grandes ou en très grandes séries.

Ces capteurs miniatures en silicium sont, par conséquent, appelés à jouer un rôle économique primordial durant les prochaines décennies.

1.1 La mesure du pH

Dans beaucoup de domaines (médecine, industries chimique, biologique et agro-alimentaire,...), il est nécessaire de déterminer la concentration ou l'activité des ions hydrogènes dans une solution. Cette grandeur est exprimée par une valeur liée au potentiel Hydrogène appelée pH et définie comme suit^[1.1]:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \quad (1.1)$$

où $a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$ = activité ionique de l'hydrogène
avec

f_{H^+} = coefficient d'activité
 $[\text{H}^+]$ = concentration d'ions H^+

Cette grandeur est généralement mesurée à l'aide d'une électrode de verre et d'une électrode de référence reliées à un pH-mètre.

L'électrode de référence est une électrode à hydrogène pour des mesures très précises ou une électrode de référence standard (au Calomel, au chlorure d'argent,...) pour des mesures courantes et le pH-mètre est un voltmètre à très haute impédance d'entrée ($> 10\text{M}\Omega$) suivi d'un circuit convertissant la tension mesurée en unités de pH^[1.1, 1.2]. La relation entre le potentiel mesuré et la valeur du pH est donnée théoriquement par l'équation de Nernst (1.2) donnée ci-dessous^[1.1].

$$E = E_x + \frac{2.3 RT}{nF} \log a_{\text{H}^+} \quad (1.2)$$

où E = potentiel total entre les électrodes (en mV)
 E_x = potentiel de l'électrode de référence (en mV)
et $2.3 RT/nF$ est le facteur de Nernst.

Les électrodes dont la sensibilité est très proche de la valeur du facteur de Nernst ont une réponse qualifiée de quasi nernstienne.

La mesure du pH avec ces électrodes présente de nombreux avantages tels que:

- réponse quasi nernstienne,
- domaine de réponse linéaire allant de 1.00 à 10^{-14} moles d'ions H^+ ,
- très grande sélectivité,
- bonne stabilité à court et moyen terme,

mais aussi des inconvénients tels que:

- temps de réponse lent,
- électrode fragile,
- recalibrage périodique nécessaire,
- coût élevé,
- l'impédance de l'électrode de verre est très grande,
- l'emploi d'électrode à hydrogène est peu aisé et très délicat,
- miniaturisation problématique.

Le fait que l'électrode de verre présente une très grande impédance nécessite l'emploi d'un voltmètre à très haute impédance d'entrée, ce qui pose de nombreux problèmes de blindage pour éviter les perturbations dues aux variations des champs électriques et magnétiques^[1.3].

L'utilisation de capteurs miniatures en silicium pour la mesure du pH du type ISFETs permettent de s'affranchir de ces inconvénients par les avantages suivants^[1.4,1.5]:

- dispositif "Solid-state", donc peu dégradable,
- très petites dimensions,
- permet une mesure à basse impédance,
- permet de prétraiter le signal directement sur le capteur,
- peut être compensé en température,
- permet la réalisation de multi-capteurs,
- peut être fabriqué en très grandes séries.

I.2 Les ISFETs en tant que dispositif électronique

De nouveaux dispositifs électroniques chimiquement sensibles ont été proposés en 1970 par Bergveld^[1.6]. Ces dispositifs, basés sur le principe de l'effet de champ et généralement appelés ISFET (pour Ion-Sensitive Field Effect Transistor), ont relancé la recherche sur des dispositifs électroniques permettant la mesure de grandeurs chimiques.

L'ISFET original proposé par Bergveld était un ISFET basé sur une interface SiO_2 /électrolyte, dont le principe consiste à déterminer les variations du pH d'une solution par la mesure des variations du potentiel à la surface de l'oxyde de grille d'un transistor à effet de champs dont la métallisation de la grille a été supprimée. Après ce premier dispositif, peu stable, peu sensible et dont la réponse au pH n'était pas linéaire, plusieurs ISFETs furent proposés. Le but premier de ces recherches était de démontrer la faisabilité de tels capteurs, et c'est pourquoi les premiers travaux portèrent essentiellement sur des aspects technologiques ainsi que sur la sensibilité de ces capteurs à différentes espèces ioniques^[1.7,1.8].

Beaucoup d'efforts ont également été réalisés pour développer de nouvelles membranes dans le but d'obtenir des capteurs sensibles à d'autres espèces ioniques que les ions H^+ . Actuellement, on trouve des ISFETs sensibles aux ions potassium^[1.7, 1.9], calcium^[1.10], sodium^[1.11] ainsi que des ISFETs à membranes organiques pour la mesure du glucose et de l'urée^[1.12] par exemple. Cependant, s'il est possible actuellement de mesurer une très large gamme d'espèces ioniques et de molécules organiques, ces dispositifs présentent encore quelques problèmes retardant leur industrialisation à grande échelle. Parmi ceux-ci, le problème de la stabilité de la réponse à long terme et ceux de la faisabilité d'une encapsulation fiable restent encore très actuels.

Par rapport aux premières structures ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) proposées, Abe et al.^[1.13] montrèrent que l'adjonction de membranes en Si_3N_4 et en Al_2O_3 sur un oxyde de grille standard (SiO_2) permettait d'obtenir une réponse quasi nernstienne et linéaire pour des pH variant de 2 à 12.

Très rapidement, un grand nombre de réalisations basées sur l'emploi de membranes en Si_3N_4 ont alors été publiées, car ce matériau est largement utilisé comme couche de passivation pour les circuits CMOS^[1.14] malgré qu'il soit démontré que les membranes en Al_2O_3 sont supérieures (du point de vue sensibilité, sélectivité, temps de réponse et stabilité à long terme) à celles en Si_3N_4 ^[1.13,1.15].

En 1982, des recherches sur les ISFETs commencèrent à l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel sous la direction du professeur N.F. de Rooij, et il fut décidé d'étudier le comportement d'ISFETs à grille en Al_2O_3 ainsi que les propriétés des couches d'oxyde d'aluminium utilisées comme membranes sensibles au pH.

1.3 Plan du rapport

Le présent chapitre donne un rapide aperçu du monde des capteurs et situe le présent travail par rapport à l'état actuel de la recherche sur les ISFETs, il rappellera les notions de capteurs, de pH ainsi que celle d'ISFET.

Le chapitre 2 permet de rappeler les principales équations gouvernant les structures MIS, EIS, MOSFET et ISFET. Il permettra également de définir les termes et notations utilisés dans ce rapport.

Le chapitre 3 décrit dans un premier temps la façon d'utiliser des ISFETs en tant que dispositifs électroniques. Il présente l'installation utilisée pour l'évaluation de ces éléments ainsi que les résultats obtenus sur la dérive des ISFETs. La dernière partie du chapitre est consacrée aux possibilités de compensation "software" et "hardware" de cette dérive.

Le chapitre 4 discute de la nécessité d'un capteur ISFET compatible avec la technologie CMOS standard et présente deux technologies de fabrication pour ISFET. L'une est simplifiée au maximum et l'autre est compatible CMOS. Cette dernière utilise une technologie CMOS à grille en silicium polycristallin développée au CEH (actuellement CSEM, Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique).

Le chapitre 5 présente la méthode de fabrication des couches d' Al_2O_3 ainsi que les résultats des différentes analyses effectuées sur ces couches. Il présente également une explication possible de la dérive observée au chapitre 3 en reliant celle-ci à la structure cristalline des couches d' Al_2O_3 .

Le chapitre 6 présente l'installation utilisée pour la mesure des caractéristiques des capacités MIS, il rappelle le principe des différentes mesures telles que les mesures QS-C-V et HF-C-V, la mesure de D_{it} et la mesure BTTS. Cette dernière mesure fait en outre l'objet d'une description détaillée, de quelques optimisations possibles et de leurs influences sur le résultat de la mesure.

Le chapitre 7 discute brièvement les modèles déjà publiés sur la dérive des structures MAOS et présente un nouveau modèle qui prédit bien les résultats obtenus pour les mesures de dérive des structures MAOS.

Le chapitre 8 présente les résultats obtenus sur la dérive en faisant varier la concentration d'hydrogène durant la déposition ainsi que ceux obtenus après un traitement thermique.

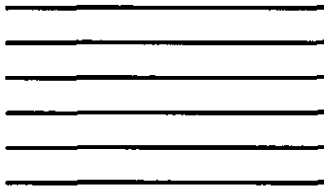
Le chapitre 9 donnera quelques considérations finales sur le travail effectué ainsi que quelques perspectives pour de futures recherches.

Suivent ensuite les références bibliographiques regroupées par chapitres ainsi que les différentes annexes dont il est fait mention dans les chapitres.

1.4 Remarques

Ce travail comporte plusieurs analogies, surtout au sujet des mesures de dérives sur ISFETs, avec celui présenté par H.H. van den Vlekkert en février 1988^[1.9]. Ceci provient du fait que les auteurs de ces deux travaux ont travaillé en étroite collaboration pour une grande part de ces recherches.

Le présent rapport est orienté vers la compatibilité CMOS de la technologie ainsi que vers les aspects physiques des couches d' Al_2O_3 et de la dérive des ISFETs tandis que celui de H.H. van den Vlekkert porte sur les problèmes de stabilité chimique, des problèmes d'encapsulation ainsi que sur des applications biomédicales spécifiques.



Chapitre 2

Rappels théoriques

Ce chapitre rappelle les définitions et les équations importantes caractérisant les structures MIS, MOS, MAOS, EIS, EOS et EAOS ainsi qu'un bref rappel sur les structures MOSFET, MAOSFET et ISFET.



2 Rappels théoriques

2.1 Introduction

Beaucoup d'auteurs^[2.1-2.7] ont donné des descriptions des structures MIS, EIS, MOSFET et ISFET. On trouve par conséquent une quantité de formules et de notations différentes utilisées pour décrire les mêmes phénomènes. C'est la raison pour laquelle ce chapitre définit les structures et notations utilisées dans ce rapport et rappelle les formules les plus importantes.

Le lecteur trouvera tout d'abord une brève description des structures MIS et EIS, suivie d'un rappel sur la structure et le fonctionnement des transistors MOSFET et ISFET.

2.2 Structures MIS et EIS

La structure de base des éléments utilisant l'effet de champ est la structure MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) (fig. 2.1a) ou, lorsque l'isolant est de l'oxyde de Silicium, la structure MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) (fig. 2.1b).

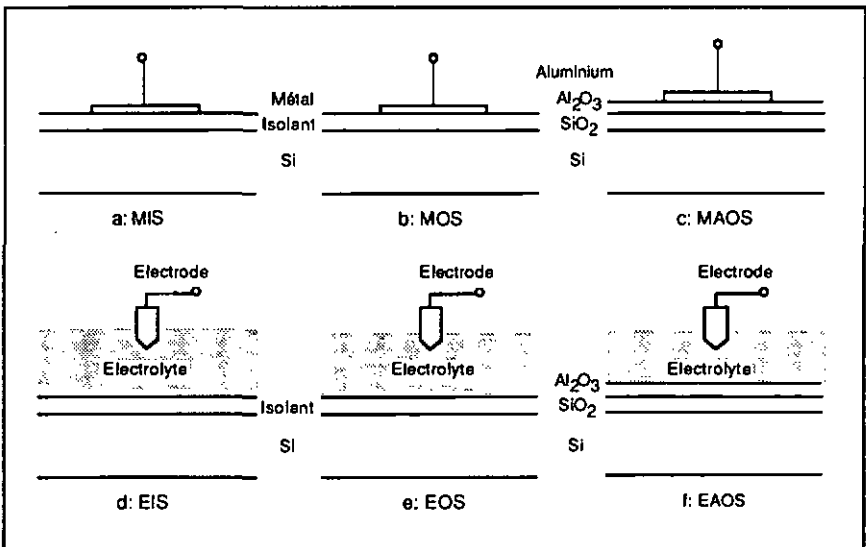


Figure 2.1: Structure des capacités

a) MIS

b) MOS

c) MAOS

d) EIS

e) EOS

f) EAOS

Lorsque l'isolant est constitué d'une couche d'oxyde de Silicium et d'une couche d'oxyde d'Aluminium, la structure portera le nom de MAOS (Metal-Alumine-Oxide-Semiconductor) (fig. 2.1c).

Finalement, lorsque la métallisation est remplacée par un électrolyte et une électrode de référence, la structure obtenue s'appellera EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor) (fig. 2.1d), plus particulièrement EOS (Electrolyte-Oxide-Semiconductor) (fig. 2.1e) ou EAOS (Electrolyte-Alumine-Oxide-Semiconductor) (fig. 2.1f) si la structure de départ était une structure MOS respectivement MAOS.

Pour la modélisation de ces structures, un schéma de bande est généralement utilisé^[2.1,2.2]. Celui-ci exprime, en terme d'énergie, le fonctionnement de ces structures et permet d'en déduire les paramètres importants qui les caractérisent. Les équations de la structure simple MOS (fig. 2.1b) seront étudiées ici et pourront être facilement adaptées aux autres structures.

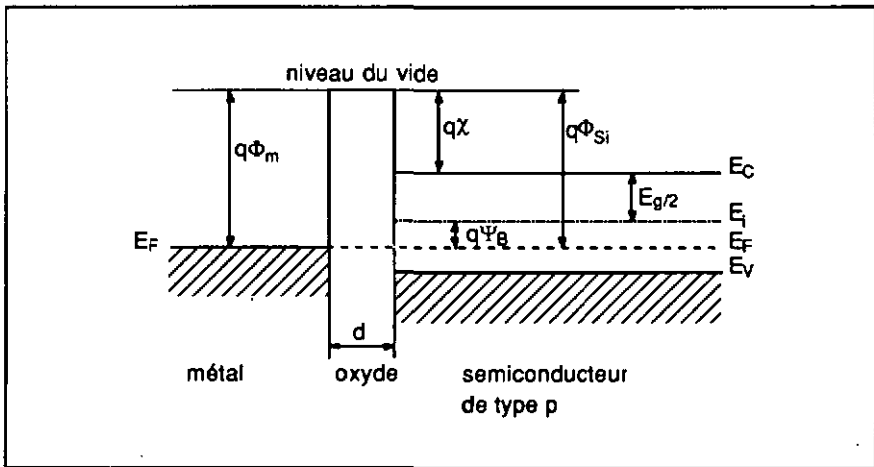


Figure 2.2: diagramme des bandes d'énergie d'une capacité MOS idéale (Si type p).

Le schéma de bandes (fig. 2.2) permet d'exprimer, dans le cas idéal (sans charges parasites dans l'oxyde et sans tension appliquée sur la structure), la différence d'énergie $q\Phi_{ms}$ par l'équation 2.1 (Silicium de type p):

$$q\Phi_{ms} \equiv (q\Phi_m - q\Phi_{Si}) = q\Phi_m - \left(q\chi + \frac{E_g}{2} + q\psi_B \right) = 0 \quad (2.1)$$

où:

- q = charge électronique,
- Φ_m = potentiel d'extraction du métal,

- Φ_{Si} = potentiel d'extraction du Silicium,
- χ = affinité électronique du Silicium.,
- $q\Psi_B$ = différence d'énergie entre le niveau de Fermi E_F et le niveau intrinsèque E_i ,
- E_g = largeur de la bande interdite.

Dans le cas où des charges se trouvent dans l'oxyde (charges fixes Q_f , mobiles Q_m) ou trappées à l'interface Si/SiO₂ (Q_{oi}), l'équation 2.1 ne sera plus vérifiée car la présence des charges courbera les bandes d'énergie du semiconducteur de telle façon qu'il sera nécessaire d'appliquer une tension V_{FB} sur la structure pour que celles-ci redeviennent plates.

Cette tension est appelée tension de bandes plates et est donnée par l'équation 2.2[2.1]:

$$V_{FB} = \Phi_{ms} - \frac{Q_f + Q_m + Q_{oi}}{C_{ox}} \quad (2.2)$$

où C_{ox} = capacité de la couche isolante par unité de surface.

Ce qui s'écrit plus généralement, si $Q_{ox} = Q_f + Q_m + Q_{oi}$:

$$V_{FB} = \Phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (2.3)$$

où Q_{ox} représente la charge, placée à l'interface, qui provoquera un décalage de la tension V_{FB} identique à celui provoqué par les différentes charges décrites précédemment (Q_f , Q_m et Q_{oi}).

Une autre façon de définir V_{FB} est de considérer le potentiel de surface Ψ_s à la surface du Silicium[2.1]. Lorsque les bandes sont plates on a $\Psi_s = 0$. Par conséquent V_{FB} sera la tension à appliquer sur la structure pour que $\Psi_s = 0$.

Lorsqu'une tension V_G plus petite que V_{FB} est appliquée sur une telle structure MOS, un excès de trous (manque d'électrons) se forme près de la surface du Silicium (type p); cet état est appelé régime d'accumulation (fig.2.3a). Si la tension V_G est plus grande que V_{FB} , la concentration de trous diminue à la surface ce qui donne le régime d'appauvrissement (fig. 2.3b) et finalement, si la tension V_G est beaucoup plus grande que V_{FB} (i.e. $\Psi_s < 2\Psi_B$), des électrons s'accumulent à la surface et forment une mince couche de silicium de type inverse: cet état s'appellera régime d'inversion (fig. 2.3c)[2.2]. La charge Q_s à la surface du semiconducteur (donnée par le nombre de porteurs majoritaires) va par conséquent varier en fonction du potentiel de surface Ψ_s et donc en fonction de la tension V_G appliquée aux bornes de la capacité MOS. Cette dépendance est donnée par les équations suivantes:

$$Q_s = \frac{\sqrt{2} \epsilon_s k T}{q L_D} F \left(\beta \Psi_s ; \frac{n_{p0}}{p_{p0}} \right) \quad (2.4)$$

où

- n_{po} = densité d'électrons à l'équilibre thermodynamique,
- p_{po} = densité de trous à l'équilibre thermodynamique,
- ϵ_s = constante diélectrique du silicium,
- k = constante de Boltzmann,
- $\beta \equiv kT/q$.

$$F(\beta\Psi_s; \frac{n_{po}}{p_{po}}) \equiv \sqrt{(e\beta\Psi_s + \beta\Psi_s - 1) + \frac{n_{po}}{p_{po}}(e\beta\Psi_s - \beta\Psi_s - 1)} \quad (2.5)$$

et

$$L_D \equiv \sqrt{\frac{k T \epsilon_s}{p_{po} q^2}} \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_s}{q p_{po} \beta}} \quad (2.6)$$

L_D = Longueur extrinsèque de Debye pour les trous

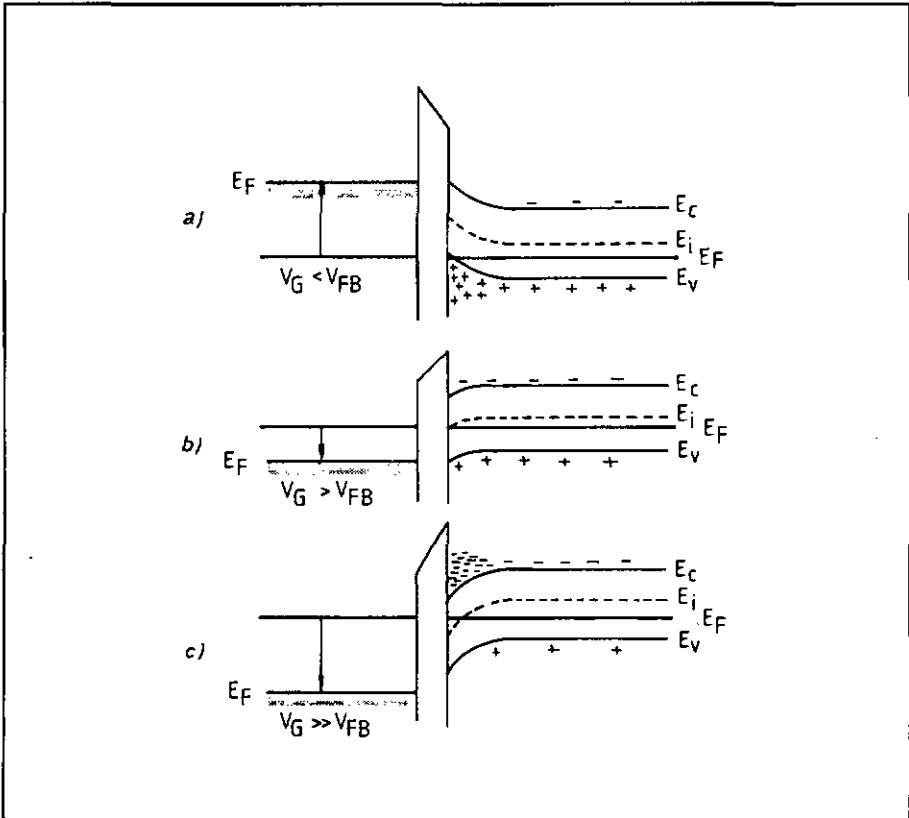


Figure 2.3: diagrammes des bandes d'énergie et de distribution de charges d'une capacité MOS idéale (Si type p): a) Accumulation, b) appauvrissement, c) inversion.

La capacité différentielle C_D de cette couche appauvrie à la surface du semiconducteur est donnée par:

$$C_D = \frac{\partial Q_s}{\partial \Psi_s} = \frac{\epsilon_s}{\sqrt{2} L_D} \frac{1 - e^{-\beta \Psi_s + \frac{n_{D0}}{p_{D0}} (e^{\beta \Psi_s} - 1)}}{F\left(\beta \Psi_s; \frac{n_{D0}}{p_{D0}}\right)} \quad (2.7)$$

qui donne lorsque $\Psi_s = 0$ (condition de bandes plates):

$$C_D \Big|_{\Psi_s = 0} = \frac{\epsilon_s}{L_D} \quad (2.8)$$

La relation entre la tension V_G et le potentiel de surface est donnée par l'équation 2.9:

$$V_G = V_{ox} + \Psi_s = \frac{|Q_s| d}{\epsilon_{ox}} + \Psi_s \quad (2.9)$$

La présence de liaisons non saturées et d'impuretés trappées à l'interface Si/SiO₂ peuvent être interprétées comme une capacité C_{it} en parallèle à C_D donnée par:

$$C_{it} = \frac{\partial Q_{it}}{\partial \Psi_s} \quad (2.10)$$

$$Q_{it} = q \int_{E_v}^{E_c} D_{it}(E) f(E) dE \quad (2.11)$$

où

$f(E)$ = fonction de distribution de Fermi,

$D_{it}(E)$ = densité de charges trappées à l'interface.

Les capacités C_D et C_{it} étant en série avec la capacité de la couche d'oxyde C_{ox} , la capacité totale C de la structure MOS sera donnée par:

$$C = \frac{C_{ox} (C_D + C_{it})}{C_{ox} + C_D + C_{it}} \quad (2.12)$$

Les différentes méthodes de mesure de cette capacité C en fonction de la tension V_G et les méthodes permettant la mesure des charges Q_{ox} et Q_{it} seront décrites en détail au chapitre 6.

La tension V_G nécessaire pour passer du régime d'appauvrissement au régime d'inversion est appelée tension de seuil V_T (threshold voltage). Cette tension est définie^[2.2] par l'équation 2.13:

$$V_T \equiv V_{FB} + 2\psi_B + \frac{\sqrt{4\epsilon_s q N_B \psi_B}}{C_{Ox}} \quad (2.13)$$

où:

ϵ_s = constante dielectrique du silicium,

N_B = concentration de donneurs.

Dans le cas d'une structure EOS ou EAOS, le potentiel Φ_M sera remplacé par le potentiel de l'électrode de référence E_{ref} , la différence de potentiel entre la surface de la couche isolante et le potentiel de la solution ψ_o et par le potentiel du dipôle à l'interface solvant/isolant χ^{sol} . Par conséquent, la tension V_{FB} sera donnée par l'équation 2.14[2.6]:

$$V_{FB} = E_{ref} - \psi_o + \chi^{sol} - \Phi_{Si} - \frac{Q_{Ox}}{C_{Ox}} \quad (2.14)$$

où:

E_{ref} = potentiel de l'électrode de référence par rapport au vide,

ψ_o = chute de potentiel dans l'électrolyte à l'interface isolant/électrolyte,

χ^{sol} = potentiel du dipôle à la surface du solvant.

La chute de potentiel ψ_o dans l'électrolyte à l'interface isolant/électrolyte va dépendre de la valeur du pH[2.6], c'est à dire de la concentration des ions Hydrogène, et est décrite par l'équation 2.15. Cette équation est uniquement valable si $q\psi_o/kT < \beta_I$:

$$\psi_o = 2.303 \frac{kT}{q} \frac{\beta_I}{\beta_I + 1} (pH_{pzc} - pH) \quad (2.15)$$

où:

k = constante de Boltzmann,

T = température absolue,

β_I = paramètre de sensibilité,

pH_{pzc} = concentration en ions H^+ pour assurer la neutralité électrique de la surface de l'isolant et est appelé point de charge nulle,

pH = concentration en ions H^+ .

Dans ce cas, la tension de seuil devient:

$$V_T = E_{ref} - \psi_o + \chi^{sol} - \Phi_{Si} - \frac{Q_{Ox}}{C_{Ox}} + 2\psi_B + \frac{\sqrt{4\epsilon_s q N_B \psi_B}}{C_{Ox}} \quad (2.16)$$

2.3 Structures MOSFET, MAOSFET et ISFET

La structure d'un transistor MOSFET (fig. 2.4a) est basée sur la structure MOS décrite précédemment et les structures MAOSFET et ISFET sont issues des structures MAOS et EAOS respectivement (fig. 2.4b et c). Elles permettent de faire passer entre la source et le drain un courant modulé par l'application d'un potentiel sur la grille ou sur l'électrode de référence. Les structures MOSFET et MAOSFET sont représentées par un même schéma électrique (fig. 2.5a) tandis que celui de l'ISFET est quelque peu différent (fig. 2.5b)[2.3].

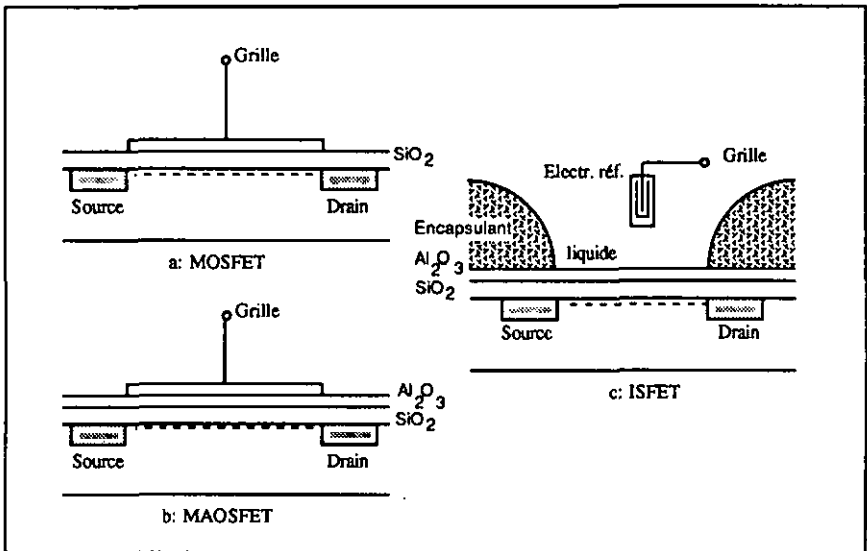


Figure 2.4: Structures de MOSFET, MAOSFET et ISFET.

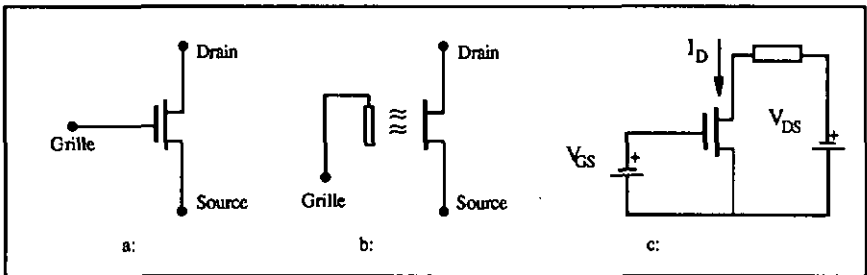


Figure 2.5: Schémas électriques et schéma équivalent

- a) MOSFET et MAOSFET
- b) ISFET
- c) schéma équivalent

Le schéma équivalent (fig. 2.5c) valable pour les trois structures mentionnées donne également la définition des tensions V_{GS} et V_{DS} ainsi que celle du courant de drain I_D ^[2.4].

Le domaine de fonctionnement d'un MOSFET se subdivise en deux sous-domaines, soit un domaine linéaire ou non saturé ($V_D < V_{DSsat}$) et un domaine saturé ($V_D \geq V_{DSsat}$)^[2.2,2.5] (fig. 2.6).

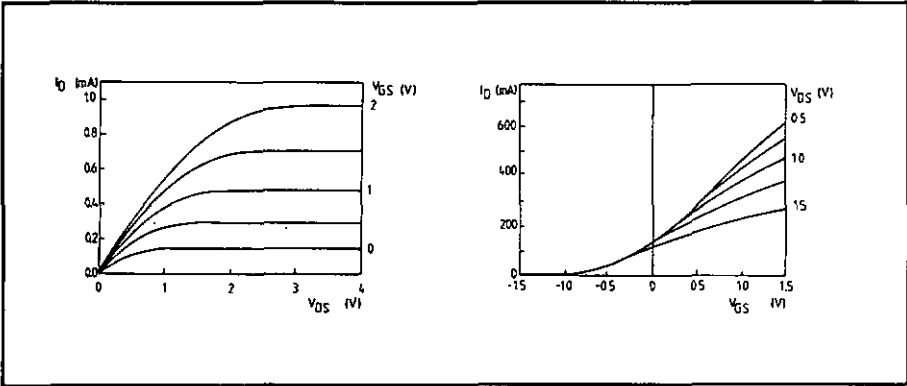


Figure 2.6: Caractéristiques I_D - V_{DS} et I_D - V_{GS} d'un MOSFET (canal n).

Au premier ordre, pour un MOSFET à canal n, la caractéristique tension-courant est donnée par:

• domaine linéaire:

$$I_D = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \left((V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad V_{DS} < V_{DSsat} \quad (2.17)$$

• domaine saturé:

$$I_D = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \frac{(V_{GS} - V_T)^2}{2} \quad V_{DS} > V_{DSsat} \quad (2.18)$$

avec:

- I_D = courant de drain,
- μ_n = mobilité des électrons,
- W = largeur du canal de grille,
- L = longueur du canal de grille,
- V_T = tension de seuil,
- V_{DSsat} = tension de drain pour laquelle le transistor passe du régime linéaire au régime saturé.

(La source et le substrat sont au même potentiel)

La tension V_{DSsat} pour laquelle le transistor passe d'un régime linéaire à un régime saturé est donnée par l'équation 2.19[2.2]:

$$V_{DSsat} \cong V_G - 2\Psi_B + K^2 \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2V_G}{K^2}} \right) \quad (2.19)$$

où $K \cong \frac{\sqrt{\epsilon_s q N_B}}{C_{ox}}$ (2.20)

La tension de seuil donnée par l'équation 2.13 peut être écrite comme suit:

$$V_{T_{MOSFET}} = \left(\Phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \right) + 2\Psi_B + \frac{\sqrt{4\epsilon_s q N_B \Psi_B}}{C_{ox}} \quad (2.21)$$

Dans le cas d'un ISFET, la tension de seuil donnée par l'équation 2.16 permet d'écrire l'équation du courant de drain pour le domaine linéaire (équation 2.22):

$$I_D = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \left((V_{GS} - V_{T_{ISFET}}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad V_{DS} < V_{DSsat} \quad (2.22)$$

et pour le domaine saturé:

$$I_D = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \frac{(V_{GS} - V_{T_{ISFET}})^2}{2} \quad V_{DS} > V_{DSsat} \quad (2.23)$$

La variation du pH de la solution dans laquelle est l'ISFET induit un changement de la tension de seuil de l'ISFET et modifiera la conduction du canal. Le chapitre 3 donnera les méthodes par lesquelles la valeur du pH pourra être extraite des variations de conduction du canal.

Deux paramètres peuvent encore être définis[2.1,2.2,2.5], soit la conductance du canal g_D et la transconductance g_m . Ces deux paramètres sont définis par les équations 2.24 et 2.25 pour le domaine linéaire:

$$g_D = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_{DS}} \right|_{V_{GS} = \text{const}} \cong \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T - V_{DS}) \quad (2.24)$$

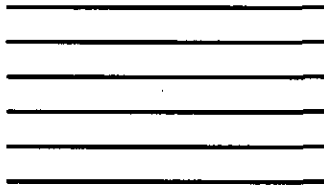
qui devient si $V_{DS} \ll V_{DSsat}$:

$$g_D = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T) \quad (2.25)$$

et

$$g_m = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS} = \text{const}} \cong \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} V_{DS} \quad (2.26)$$

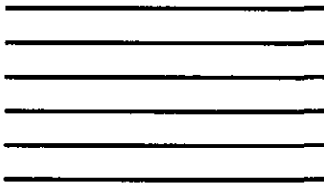
Les équations rassemblées dans ce chapitre doivent suffire à la compréhension des notions fondamentales des structures dont il sera question tout au long de ce rapport.



Chapitre 3

Technique de mesure

Ce chapitre résume les différents modes d'utilisation d'un ISFET ainsi que les différentes possibilités de compensation externes des dérives thermiques et temporelles.



3 Technique de mesure

3.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les différents modes de fonctionnement de l'ISFET ainsi que les moyens pouvant être mis en oeuvre pour compenser les instabilités de ce type de capteurs.

La sensibilité demandée, pour des mesures biomédicales spécialement ($\pm 0.01\text{pH}$)^[3.1], nécessite l'emploi d'un circuit électronique fixant le point de travail de l'ISFET de manière draconienne ainsi que la compensation des effets des dérives tant thermiques que temporelles. Cependant, l'emploi d'une bonne électronique de mesure ne permet pas de s'affranchir de la dérive de l'ISFET lui-même. Il faudra donc trouver un moyen de compenser cette dérive soit en corrigeant la valeur obtenue (compensation "software") soit en utilisant un circuit électronique dont la dérive est opposée à celle de l'ISFET (compensation "hardware"). Ces deux types de compensation seront également exposés dans ce chapitre.

3.2 Modes de fonctionnement de l'ISFET

Comme il est mentionné au chapitre précédent, les variations de la valeur du pH ont une influence directe sur le potentiel ψ_0 (équation 2.15). La variation de ce potentiel ψ_0 va modifier le potentiel à la surface du semiconducteur et, par conséquent, ces variations vont modifier la largeur du canal entre source et drain, ce qui va finalement modifier le point de travail.

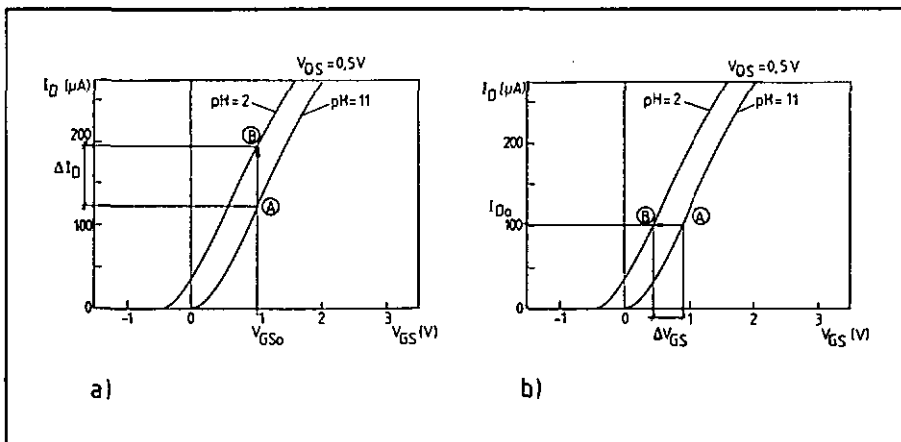


Figure 3.1: Modes de fonctionnement de l'ISFET.
a) tensions constantes, b) courant constant.

Comme ni la tension V_{FB} ni la tension V_T ne peuvent être mesurées directement, il est avantageux de choisir une grandeur variant de façon proportionnelle par rapport à l'une ou l'autre de ces deux tensions. Deux possibilités se présentent alors (équation 2.17) pour le domaine linéaire:

- maintenir constants les potentiels V_S et V_D , mesurer le courant I_D (fig. 3.1a).
- maintenir constants la tension V_{DS} et le courant I_D , mesurer la tension V_{GS} (fig. 3.1b).

Le premier mode de fonctionnement consiste à polariser de façon constante les contacts source drain et électrode de référence (grille) pour ensuite mesurer la variation de la densité de porteurs dans le canal entre source et drain. Dans ce cas, la variation ΔI_D mesurée est de même sens que la variation ΔV_{FB} (due soit à un changement de pH, soit à une dérive temporelle et/ou thermique de V_{FB}). Le choix de cette première possibilité implique que le courant passant à travers les résistances de contact (aux contacts source et drain) ne sera pas constant. Ce courant provoquera une chute de tension difficilement contrôlable à chacun des contacts source et drain car les contacts silicium/métal sont des contacts de type Schottky. La résistance de ceux-ci peut varier légèrement en fonction du courant traversant les contacts^[3.2] s'ils ne sont pas ohmiques. Dans ces conditions, la tension V_{DS} ne sera plus contrôlée correctement.

Le deuxième mode de fonctionnement consiste à modifier la polarisation des contacts source et drain de telle manière que la largeur du canal entre source et drain reste constante. Dans ce cas, la variation ΔV_{GS} mesurée est opposée à la variation ΔV_{FB} . Le choix de cette dernière possibilité permet de s'affranchir des problèmes de contact décrits ci-dessus. Le courant I_D étant constant, les chutes de tension apparaissant aux contacts source et drain sont également constantes, et ne font que déplacer de manière constante le point de travail de l'ISFET. Ce mode de fonctionnement est donc celui qui doit être utilisé.

Le maintien de V_{DS} et I_D constants se fait par la mise en oeuvre de circuits d'asservissement spécialement conçus pour cette application comme ceux proposés par Bergveld^[3.3].

Lorsque le circuit d'asservissement est prévu de telle façon que l'électrode de référence soit à la masse (les potentiels V_D et V_S sont alors flottants), il est possible de mettre plusieurs ISFETs dans la solution tout en utilisant une seule électrode de référence commune à tous les capteurs. Ceci est particulièrement utile lors de mesures comparatives ainsi que pour l'utilisation simultanée de plusieurs ISFETs dont la grille a été modifiée pour être sensible à d'autres espèces ioniques que H^+ comme proposé par van der Schoot^[3.4].

3.3 Banc de mesure pour ISFETs

Un appareil de mesure, utilisant deux modules d'asservissement d'ISFETs EMI (Electro Medical Instrumentation) a été développé dans le cadre de ce travail. Cette réalisation permettant

l'asservissement simultané de deux ISFETs, comprend, outre les deux modules précités, un module d'alimentation, un module d'affichage et deux sorties analogiques (fig. 3.2). Cet appareil a été intégré dans un banc de mesure comprenant un bain thermostatique contrôlant la température (Lauda RC20), un pH-mètre contrôlant le pH de la solution (Métrohm 654 + électrode de verre Métrohm 6.0102.002), un micro-ordinateur (HP9816) et un voltmètre digital servant d'interface entre l'électronique de mesure et l'ordinateur (Keithley 197) (fig. 3.3). L'électrode de référence employée (Métrohm 6.1103.000) sert simultanément pour la mesure de référence du pH par le pH-mètre et pour la mesure par l'ISFET. Un programme de mesure écrit en HP-BASIC (Vers. 4.0) contrôle les appareils du banc de mesure complet, effectue l'acquisition automatique des points de mesures et affiche les résultats sous forme de graphiques ou de "listings". Pour la plupart des mesures effectuées, les conditions standard suivantes ont été définies et sont les suivantes:

- $V_{DS} = 0.5$ Volts,
- $I_D = 100 \mu A$,
- pH = constant,
- T = constant.

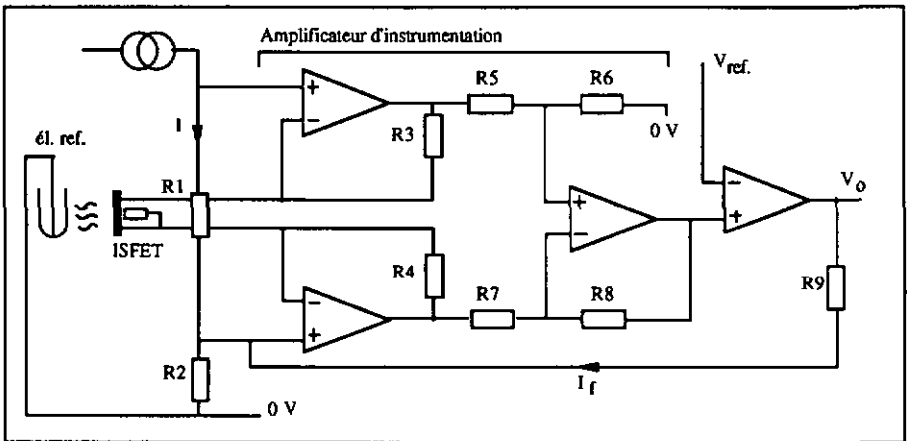


Figure 3.2: Principe de l'électronique de mesure pour ISFET.

Le pH de la solution est maintenu constant à l'aide de solutions tamponnées (Merck) ou à l'aide d'une solution Tris/HCl dont le pH peut être modifié par adjonction d'acide (HCl) ou de base (NaOH)[3.5]. Avec les conditions données ci-dessus, on observe une dérive de la tension V_{GS} au cours du temps.

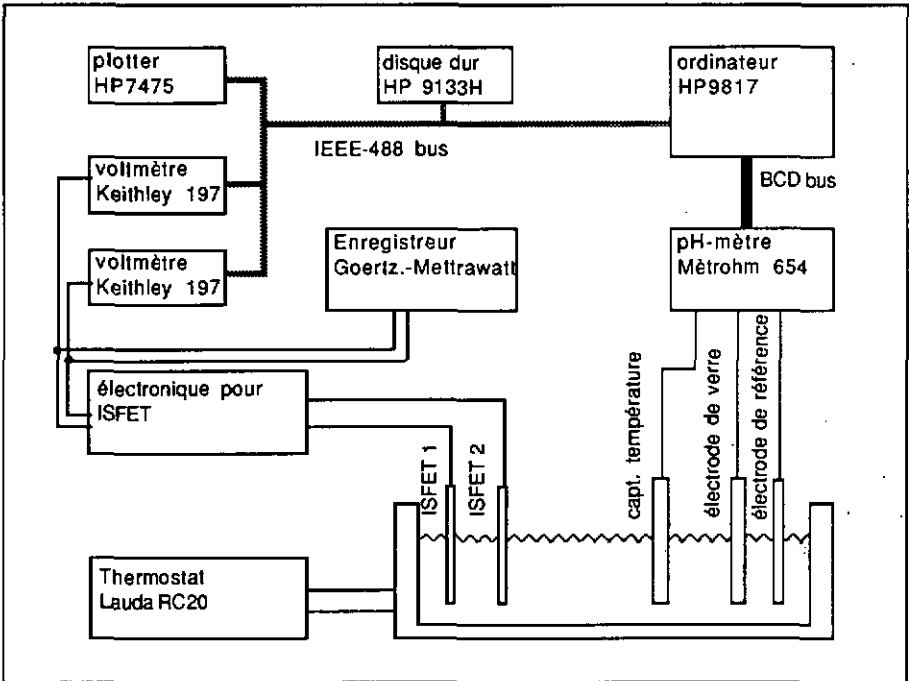


Figure 3.3: Schéma synoptique du banc de mesure pour ISFETs.

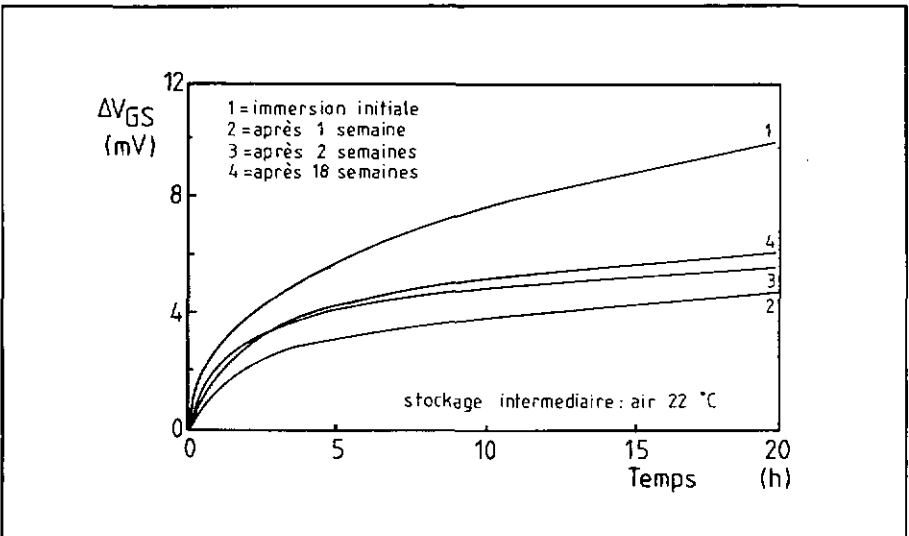


Figure 3.4: Dérives initiales d'un même ISFET lors de mesures répétitives.

Des mesures successives de cette dérive montrent que lors d'une première immersion l'ISFET dérive beaucoup plus que lors des immersions suivantes et, en plus, les mesures montrent que, après la première exposition, cette dérive devient reproductible après un temps de stabilisation de quelques heures (typiquement 4h) (fig.3.4)[3.6]. Cette dérive initiale peut s'expliquer par la combinaison d'une dérive provenant de la partie chimique de l'ISFET (interface électrolyte/ Al_2O_3) et d'une autre provenant de la partie physique du capteur (solid-state). Pendant la première exposition, un conditionnement chimique de la surface de l'oxyde d'aluminium se produit et de ce fait, lors des expositions suivantes, il ne reste plus que la partie "physique" de la dérive[3.7].

Si cette dérive n'est pas prise en compte, il est impossible de mesurer le pH d'une solution sans devoir recourir à une calibration avant chaque mesure et, en plus, la mesure obtenue ne permet pas de déterminer le pH de manière précise lors de mesures prolongées[3.6]. Il devient donc nécessaire d'étudier quels sont les moyens qui permettent de compenser cette dérive de façon à pouvoir utiliser les ISFETs existants et de comprendre quelle est la cause de celle-ci afin de disposer d'ISFETs ne dérivant plus grâce à l'optimisation du processus de fabrication.

La suite de ce chapitre présente deux possibilités de compensation de la dérive tandis que les chapitres suivants tenteront d'expliquer la cause de cette dérive et quels sont les "remèdes" possibles.

3.4 Compensation "software"

La première forme de compensation venant à l'esprit est de trouver une fonction f telle que:

$$pH_{\text{réel}} = f(pH_{\text{exp}}, t, T) \quad (3.1)$$

où t est le temps écoulé depuis le temps t_0 indiquant le début de la mesure,

et T est la température à laquelle la mesure a lieu,

qui permet de corriger par calcul la valeur du pH mesurée, ceci par l'utilisation d'un circuit à microprocesseur pouvant lire la valeur (analogique) de V_{GS} et qui peut ensuite évaluer la fonction f décrite ci-dessus.

Une telle fonction peut être approximée à l'aide d'un développement en série de Taylor de la fonction $V_{GS} = V_{GS}(pH, T, t)$ au point $V_{GS0}(pH_0, T_0, t_0)$ et en résolvant ensuite cette fonction par rapport au pH.

En limitant arbitrairement ce développement en série aux termes du premier et second ordre, V_{GS} est donnée par l'équation 3.2:

$$\begin{aligned}
 V_{GS} \equiv & V_{GS0} + \left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial pH}\right)_{T,t} (pH - pH_0) + \left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial T}\right)_{pH,t} (T - T_0) \\
 & + \left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial t}\right)_{pH,T} (t - t_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial pH^2}\right)_{T,t} (pH - pH_0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial T^2}\right)_{pH,t} (T - T_0)^2 \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial t^2}\right)_{pH,T} (t - t_0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial pH \partial T}\right)_{T,t} (T - T_0) (pH - pH_0) \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial T \partial pH}\right)_{T,t} (pH - pH_0) (T - T_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial t \partial pH}\right)_{T,t} (pH - pH_0) (t - t_0) \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial pH \partial t}\right)_{T,t} (t - t_0) (pH - pH_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial T \partial t}\right)_{pH,t} (t - t_0) (T - T_0) \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{GS}}{\partial t \partial T}\right)_{pH,t} (T - T_0) (t - t_0) \tag{3.2}
 \end{aligned}$$

où: pH_0, T_0 sont les conditions de calibration du point V_{GS0} au temps t_0 .

Il est possible de résoudre cette équation par rapport au pH, ce qui donne l'équation 3.3 si les termes du second degré sont également négligés.

$$pH(V_{GS},t,T) = pH_0 + \frac{(V_{GSmes} - V_{GS0}) - \left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial T}\right)_{pH,t} (T - T_0) - \left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial t}\right)_{pH,T} (t - t_0)}{\left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial pH}\right)_{T,t}} \tag{3.3}$$

Ce qui fournit finalement la fonction de compensation désirée.

La mise en oeuvre de cette compensation comporte deux étapes qui consisteront à:

- 1/ Déterminer expérimentalement la valeur des différents coefficients de l'équation 3.2 pour chaque ISFET et stocker ces valeurs dans la mémoire de l'ordinateur.
- 2/ Mesurer la tension V_{GS} de l'ISFET sous test en fonction du temps, et calculer la valeur du pH à l'aide de l'équation 3.3 en utilisant les différents coefficients stockés en mémoire à l'aide d'un programme permettant la mesure de V_{GS} et le calcul du pH par l'équation 3.3.

Pour l'évaluation de ce type de compensation, un programme écrit en HP-BASIC (Vers. 4.0) et chargé sur un micro-ordinateur (HP9816) a été développé. Celui-ci permet la réalisation des deux étapes mentionnées et lors de la seconde étape, permet l'affichage de la tension V_{GS} mesurée et de la valeur du pH en utilisant la fonction de compensation décrite par l'équation 3.3, les valeurs des différents termes utilisés étant stockés en mémoire lors de la première étape.

Coefficient	Valeur	Conditions
$\partial V_{GS}/\partial pH$ (sensibilité au pH)	53-57 mV/pH	Temp. 25°C
$\partial V_{GS}/\partial T$ (sensibilité en temp.)	± 2 mV/°C	Tris/HCl
$\partial V_{GS}/\partial t$ (dérivée temporelle)	0.1 – 0.2 mV/h	Temp. 25°C Tris/HCl
$\partial^2 V_{GS}/\partial T \partial pH$	0.20 – 0.25 mV/pH°C	Gamme temp. 15 – 35 °C Gamme pH 3 – 10
$\partial^2 V_{GS}/\partial pH \partial T$	0.20 – 0.25 mV/pH°C	Gamme temp. 15 – 35 °C Gamme pH 3 – 10
$\partial^2 V_{GS}/\partial T \partial t$	0.01 – 0.04 mV/h°C	Gamme temp. 15 – 35 °C Tris/HCl

Table 3.5: Valeurs typiques des coefficients pour un pH-ISFET
($V_{DS} = 0.5V$, $I_D = 100\mu A$).

Cette méthode a l'avantage d'être très simple et permet d'obtenir, lorsque la phase de stabilisation est terminée et pour autant que les coefficients aient été mesurés soigneusement, une précision de mesure de $\pm 0.01\%$ (fig. 3.6). Une telle précision permet d'utiliser les ISFETs pour des mesures biomédicales très précises telles que la mesure des variations de pH du sang par exemple^[3.6].

La table 3.5 résume les coefficients non nuls de l'équation 3.2 et donne des valeurs mesurées (indicatives) pour chacun d'eux.

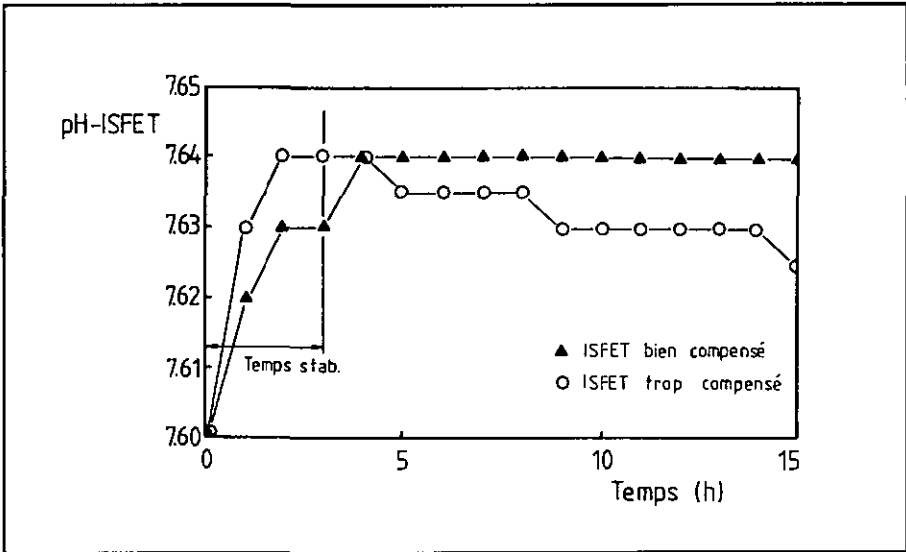


Figure 3.6: Valeurs compensées du pH pour deux ISFETs, calculées à partir de V_{GS} à l'aide de l'équation 3.3 ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7.60 \pm 0.005$ durant toute la mesure, mesuré à l'aide d'une électrode de verre).

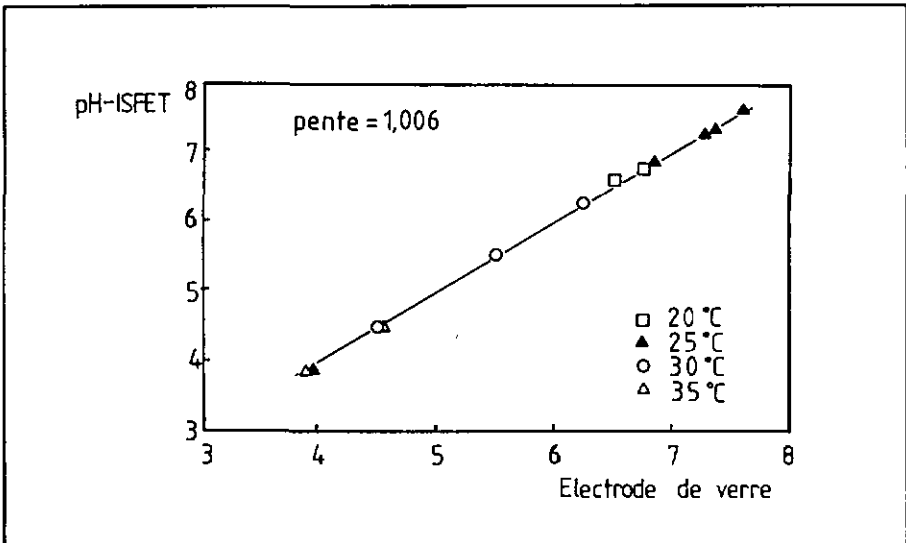


Figure 3.7: Comparaison entre la mesure par pH-IFET (compensée) et la mesure (standard) par électrode de verre (temps de mesure: 4 heures).

Les coefficients donnés ci-dessus sont également ceux publiés par H.H. van den Vlekkert^[3.7] (travail exécuté en commun à l'IMT-NE) et correspondent, pour ceux du premier ordre aux valeurs que donnent Abe et Al.^[3.8] et Dost et Al.^[3.9]

L'utilisation de cette méthode de compensation pour la mesure du pH montre une très bonne corrélation avec la mesure standard par électrode de verre^[3.6] (fig. 3.7).

L'emploi d'une fonction de correction utilisant une fonction logarithmique permettrait de diminuer la période de stabilisation pour autant que la première partie de la courbe de dérive soit reproductible, ce qui n'est pas toujours le cas.

Les comparaisons entre les dérives temporelles des ISFETs, des MAOSFETs et des MOSFETs sont données dans la table 3.9 et montrent que la dérive des ISFETs est comparable à celle des MAOSFET, mais est dix à vingt fois supérieure à celle des MOSFETs (fig. 3.8).

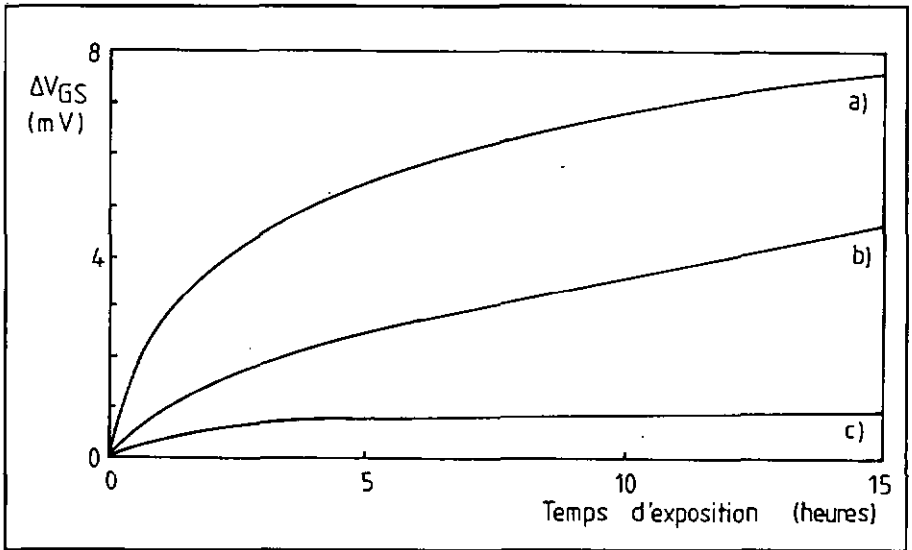


Figure 3.8: Comparaison des dérives d'un ISFET (a), d'un MAOSFET (b) et d'un MOSFET (c).

Le fait que la valeur de la dérive soit la même pour les structures ISFETs et MAOSFET et fortement réduite pour les structures MOSFET permet déjà d'affirmer que la couche d' Al_2O_3 est vraisemblablement responsable de la dérive des structures ISFETs et MAOSFETs, ceci sera développé plus en détail dans les chapitres suivants^[3.10].

ISFET	MAOSFET	MOSFET
0.1 – 0.2 mV/h	0.1 – 0.2 mV/h	10 μ V/h

Table 3.9: Valeurs du coefficient $\partial V_{GS}/\partial t$ pour les structures ISFETs, MAOSFETs et MOSFETs à 25°C.

Les principaux inconvénients de ce type de compensation sont:

- Les coefficients variant d'un ISFET à l'autre, ceux-ci doivent tous être mesurés de manière très précise pour chaque ISFET, ce qui est fortement limitatif pour une production à grande échelle.
- L'évaluation du pH réel par la formule 3.3 nécessite soit la réalisation d'un circuit arithmétique réalisant la fonction de manière analogique où les coefficients sont ajustés à l'aide de résistances "programmables", soit la conversion de la tension V_{GS} en un signal digital et l'utilisation d'un circuit à microprocesseur (les différents coefficients seront alors stockés en EPROM). Ces solutions sont technologiquement complexes et gourmandes en surface de silicium et la deuxième nécessite en plus la mise en œuvre d'un micro-processeur.
- L'utilisation de la fonction de correction limitée aux termes de premier et deuxième ordre comme donnée par l'équation 3.2 impose une période de stabilisation de l'ISFET de l'ordre d'une à quatre heures. Cette période pourrait être réduite fortement par l'utilisation d'un modèle de compensation logarithmique^[7,10] mais nécessiterait également que le début des courbes de dérive soit reproductible, ce qui n'est généralement pas le cas (fig. 3.7).

Il est aisé de constater que, même si cette méthode de compensation permet d'obtenir une précision de $\pm 0.01\%$ en laboratoire, son application à une production industrielle est très contraignante et pose encore de nombreux problèmes au niveau de la fiabilité et de l'utilisation pratique des ISFETs testés (durée de vie, temps de stabilisation,...).

3.5 Compensation "hardware"

La dérive d'un MAOSFET présentant les mêmes caractéristiques que celle de l'ISFET (fig. 3.8), il devient possible de concevoir un montage différentiel qui compense la dérive de l'ISFET par celle d'un MAOSFET (fig.3.10).

Le principe utilisé consiste à mesurer la différence entre les tensions de grille de l'ISFET et du MAOSFET. Cette différence de tension ne doit, en principe, plus dépendre de la température et des dérives "chimiques" de l'ISFET. A partir des équations 2.17 et 2.22, les tensions V_{GS} pour un ISFET et pour un MAOSFET sont alors données par:

$$V_{GS_{ISFET}} = \frac{I_D}{\mu_n \frac{W}{L} C_{ox} V_{DS}} + \frac{1}{2} V_{DS} + V_{T_{ISFET}} \quad (3.4)$$

$$V_{GS_{MAOSFET}} = \frac{I_D}{\mu_n \frac{W}{L} C_{ox} V_{DS}} + \frac{1}{2} V_{DS} + V_{T_{MAOSFET}} \quad (3.5)$$

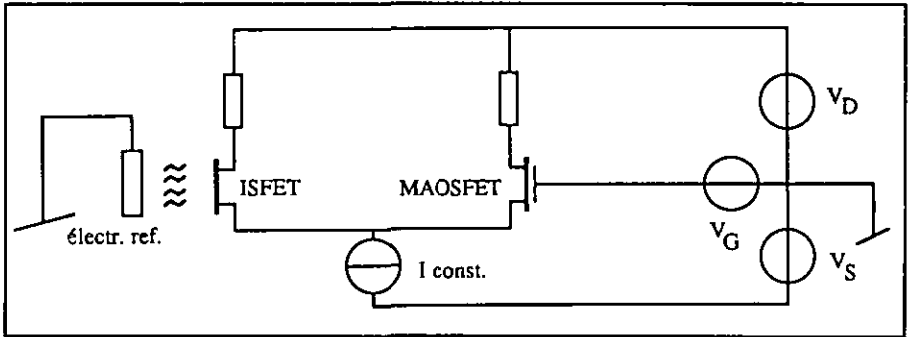


Figure 3.10: ISFET et MAOSFET montés en circuit différentiel.

La différence entre ces deux tensions donne dans le cas où μ_n , $\frac{W}{L}$, C_{ox} , I_D et V_{DS} sont identiques pour l'ISFET et le MAOSFET:

$$\Delta V_{GS} = V_{T_{ISFET}} - V_{T_{MAOSFET}} = E_{ref} - \psi_o + \chi^{Sol} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \Big|_{ISFET} - \Phi_m + \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \Big|_{MAOSFET} \quad (3.6)$$

où la partie "chimique" de la dérive peut agir sur les termes ψ_o et χ^{Sol} tandis que la partie "physique" de la dérive peut agir sur les termes $(\frac{Q_{ox}}{C_{ox}})_{ISFET}$ et $(\frac{Q_{ox}}{C_{ox}})_{MAOSFET}$.

En supposant que ces deux derniers termes soient égaux et dérivent de façon identique, la tension ΔV_{GS} ne devrait montrer que la partie "chimique" de la dérive et celle-ci devient très petite après la première immersion de l'ISFET (fig.3.4).

L'évaluation de cette méthode de compensation s'est faite sur le même banc de mesure que celui utilisé pour l'évaluation de la compensation "software" décrite précédemment. Des structures ISFETs et MAOSFET ayant été intégrées côte à côte sur la même plaquette de silicium, des couples ISFET-MAOSFET ont été encapsulés. Chaque structure fonctionnant dans les mêmes conditions (conditions standard), les tensions $V_{GS\text{ ISFET}}$ et $V_{GS\text{ MAOSFET}}$ ont été mesurées.

Le montage différentiel a été simulé par la fonction $\Delta V_{GS} = V_{GS\text{ ISFET}} - V_{GS\text{ MAOSFET}}$ programmée sur ordinateur et a permis de constater que:

- Ce type de compensation est efficace lorsque les couples ISFET-MAOSFET sont bien appariés. C'est à dire lorsque les deux termes $(Q_{ox}/C_{ox})_{\text{ISFET}}$ et $(Q_{ox}/C_{ox})_{\text{MAOSFET}}$ sont égaux et dérivent de la même façon, ceci n'est en général pas le cas au départ de la mesure car ces termes sont difficilement contrôlables et ne deviennent comparables qu'après une période de "stabilisation" (fig. 3.4, 3.11).
- La partie "chimique" de la dérive, même si elle est petite, n'est pas compensée par ce type de montage.
- Ce type de compensation ne permet pas de corriger les dérives dues à la température, surtout pour la partie "chimique" et impose un emploi à température fixe et un ajustage adéquat à la température de fonctionnement (fig. 3.12).

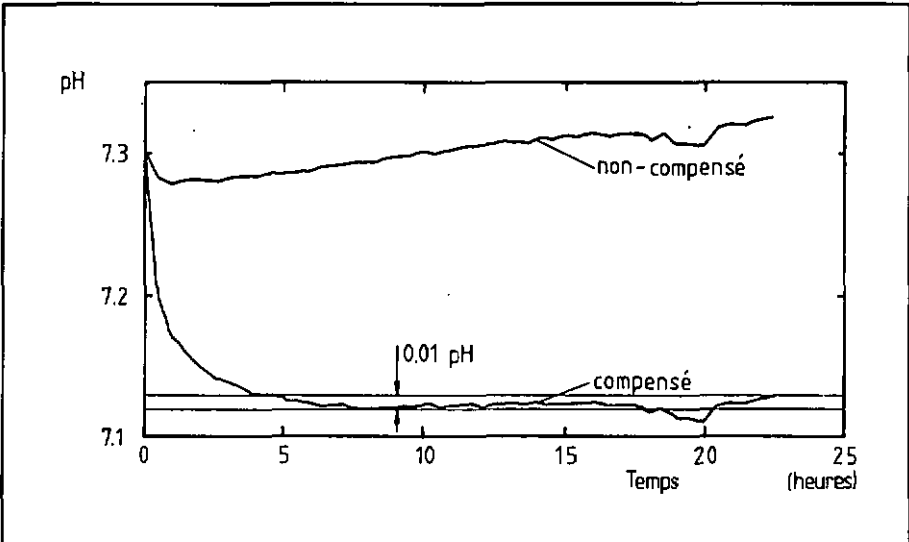


Figure 3.11: Mesure de pH avec: a) un ISFET (seul), b) une paire ISFET/MAOSFET bien appariés ($T = 25^{\circ}\text{C}$, solution: Tris/Tris HCl $\text{pH} = 7.3 \pm 0.01$)

L'adjonction d'un MAOSFET à un ISFET, malgré son aspect séduisant, n'apporte donc pas les résultats escomptés et ce type de compensation ne suffit pas à atteindre la précision de $\pm 0.01\%$ requise pour plusieurs applications biomédicales^[3.11].

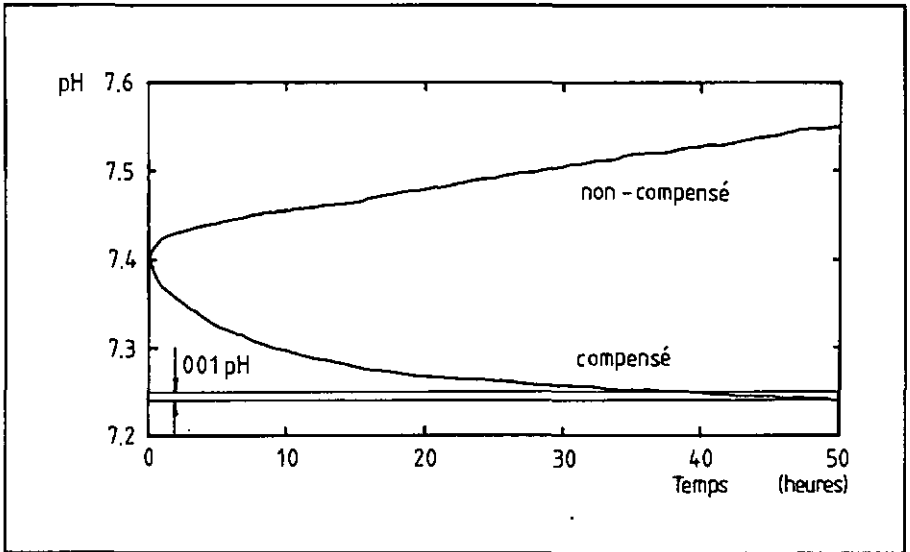
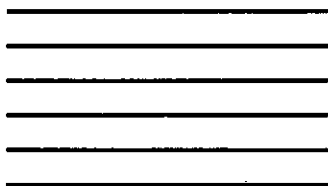


Figure 3.12: Mesure de pH avec: a) un ISFET (seul), b) une paire ISFET/MAOSFET mal appariés ($T = 24.6^{\circ}\text{C}$, solution: Tris/Tris HCl pH = 7.39 ± 0.01)

Les deux types de compensation présentés ici, même s'ils permettent d'améliorer dans une certaine mesure la précision d'une mesure de pH par ISFETs, ne peuvent, pour l'instant, être mises en oeuvre de manière économique dans un processus industriel, car si la fabrication de l'ISFET peut se faire en grande série, le test, la caractérisation et l'étalonnage de chaque ISFET est trop coûteuse pour que ce type de capteur soit vraiment concurrentiel sur le marché.

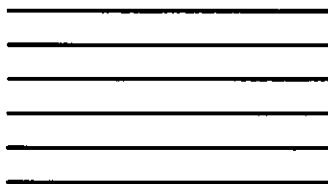
La seule possibilité existant alors est de parvenir à fabriquer des ISFETs ne présentant plus une telle dérive temporelle. Le but des prochains chapitres sera de présenter quelles sont les voies exploitables pour atteindre cet objectif.



Chapitre 4

Compatibilité CMOS

Dans ce chapitre, la possibilité d'une technologie ISFET compatible avec le procédé CMOS standard est discutée. Quelques problèmes expérimentaux sont également mis en évidence.



4 Compatibilité CMOS

4.1 Pourquoi un capteur compatible CMOS?

Si l'on appelle capteur uniquement l'élément qui va convertir la grandeur à mesurer en une grandeur électrique, on constate que la plupart des capteurs existant actuellement ne peuvent fonctionner sans un circuit électronique assurant l'alimentation du capteur (source de courant ou de tension) d'une part et la mise en forme du signal électrique dépendant de la grandeur à mesurer (amplificateur, correcteur, filtre...) d'autre part^[4.1,4.2]. Il est donc tentant, lorsque l'on développe des capteurs micro-électroniques, d'essayer de mettre sur la même puce le capteur et son électronique de contrôle.

Cette conception peut apporter plusieurs avantages comme^[4.3]:

- le capteur et son électronique sont fabriqués simultanément, ce qui réduit les frais de production,
- les effets parasites sur le signal de sortie peuvent être compensés directement (dérive en température, non linéarité,...), ce qui rend le signal de sortie directement utilisable (le signal peut même être normalisé ou directement interfaçable avec un ordinateur),
- le calibrage du capteur peut être automatique,
- l'alimentation du capteur peut varier dans une large gamme,
- la réalisation de multi-capteurs est possible,
- le prix de revient est bas et le capteur peut être produit en grandes quantités.

La réalisation de tels capteurs "intelligents" implique que le circuit électronique puisse être intégré sur la même puce que le capteur et nécessite donc la mise au point d'une technologie compatible avec les deux parties du "système".

De telles technologies existent déjà pour des 1SFETs à grille en Si_3N_4 ^[4.4,4.5], mais seules la technologie exposée ci-dessous et celle développée par le CSEM ont été présentées^[4.6].

Il existe de nombreuses technologies utilisées pour la réalisation des circuits micro-électroniques et pour certaines d'entre-elles comme la technologie CMOS, il existe des outils de conception (design, simulation, bibliothèques fonctionnelles,...) extrêmement puissants^[4.7]. Il sera donc très intéressant de concevoir une technologie pour la fabrication de capteurs qui puisse utiliser tous les outils de conception à disposition .

La technologie CMOS à grille en polysilicium, disponible au CSEM, est très intéressante pour la réalisation des circuits électroniques des capteurs car elle consomme peu et se contente de faibles sources de tension (typ.: $I = 1 \cdot 10^{-5}\text{A}$, $V_{cc} = 1.5\text{V}$)^[4.8]. Les caractéristiques de cette technologie la rendent donc parfaitement adéquate pour la réalisation de systèmes de mesure autonomes (à piles) et portables.

En parallèle à l'étude de la dérive des ISFETs, la réalisation de ces ISFETs en technologie CMOS à grille en silicium polycristallin a donc été étudiée. Cette technologie légèrement modifiée, mais restant compatible avec la technologie originelle, ainsi que les problèmes rencontrés seront exposés dans la suite de ce chapitre.

Lors de cette étude, deux technologies différentes ont été utilisées pour la réalisation des ISFETs. L'une simplifiée au maximum a permis la réalisation rapide d'ISFETs qui ont servi aux mesures de dérive essentiellement et l'autre, développée ci-dessous, a permis d'étudier la possibilité de réalisation simultanée d'ISFETs et de circuits électroniques CMOS.

4.2 Technologie ISFET non compatible CMOS (méthode simple)

La première technologie ISFET, dont le processus est très simple (fig. 4.1), utilise un substrat de silicium monocristallin de type p ($3 - 5 \Omega\text{cm}$). Une couche de SiO_2 dopée au bore est déposée sur la plaquette de silicium par déposition en phase gazeuse (CVD) et des fenêtres, correspondant aux zones source et drain, sont ensuite ouvertes par photolithographie (étape no 1).

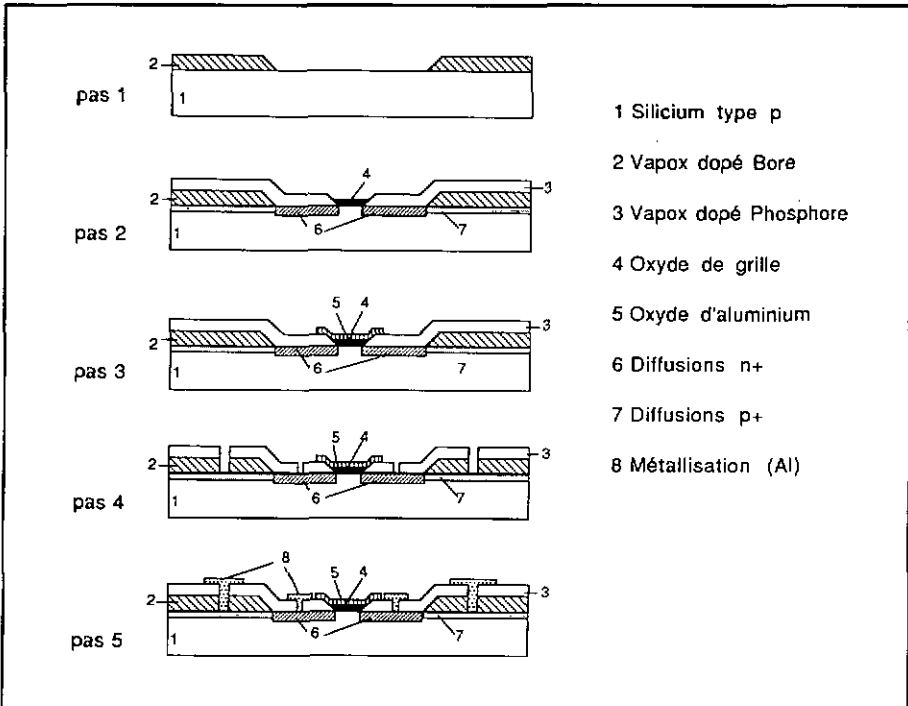


Figure 4.1: Technologie ISFET de base (non compatible CMOS).

Une couche de SiO_2 dopé au phosphore est ensuite déposée aussi par CVD et une fenêtre est ouverte pour la zone de grille (étape no 2).

L'étape suivante (no 3) consiste à faire croître l'oxyde de grille par oxydation thermique sèche (typ. 900Å); lors de l'oxydation, les régions source et drain diffusent dans le silicium. Une couche d' Al_2O_3 est déposée par CVD sur l'oxyde thermique (typ. 600Å) (étape no 4) et les fenêtres de contact sont ensuite ouvertes en utilisant une couche de SiO_2 non dopé déposée par CVD comme couche de masquage lors de l'attaque (étape no 5). Finalement, une couche d'aluminium est déposée par évaporation, le dernier masque permettant de définir les plots de contact et de créer des MAOSFET en laissant l'aluminium sur les grilles des ISFETs^[4.9].

4.3 Technologie ISFET compatible C-MOS

La technologie utilisée^[4.10] est dérivée des technologies CMOS diffusées no 1 et no 3 à grille de 5µm en polysilicium développées au CSEM et permet la réalisation de transistors à grille auto-alignée par rapport aux diffusions de source et drain.

Cette technologie consiste à créer les caissons de type p sur une plaquette de type n (15-35Ωcm) par implantation ionique de bore à travers une couche de SiO_2 (oxyde de champ, humide).

Les régions source, drain et grille sont ensuite ouvertes dans la couche de SiO_2 puis l'oxyde de grille des transistors CMOS est réalisé.

Une couche de silicium polycristallin est déposée par CVD (grille et connexions source et drain) suivi par la déposition des couches de vapox dopés pour créer les régions source et drain, l'oxydation de grille des ISFETs permettant en même temps de créer les diffusions source et drain. La couche d' Al_2O_3 est ensuite déposée et les ouvertures pour tous les contacts sont réalisées. La métallisation et la couche de passivation (SiO_2 CVD) terminent le procédé.

La figure 4.2 donne une représentation schématique de la technologie ISFET de base.

Pour cette technologie, un jeu de masques a été réalisé (10 masques) et la première partie du procédé (i.e. jusqu'à l'oxydation de grille des ISFETs) a été réalisée dans la ligne de fabrication du CSEM puisque la première partie correspond au procédé CMOS standard. La deuxième partie a ensuite été effectuée par nos soins.

Les différents essais réalisés avec l'unique jeu de masques à disposition ont permis de mettre en évidence plusieurs problèmes.

La plupart des problèmes rencontrés proviennent d'erreurs de manipulation lors de certains pas du procédé (tube d'oxydation pollué, sur ou sous attaques, contrôles des étapes quelquefois oubliés,...); le procédé comportant une soixantaine de pas différents, dont certains sont plus critiques que d'autres, il est absolument nécessaire de vérifier systématiquement qu'aucune manipulation ne soit ommise et que chaque étape soit contrôlée et corresponde bien avec les

spécifications prévues. Ceci est parfois difficile, surtout lorsque le travail est effectué par des personnes peu concernées par le projet, mais ne remet pas en cause le procédé.

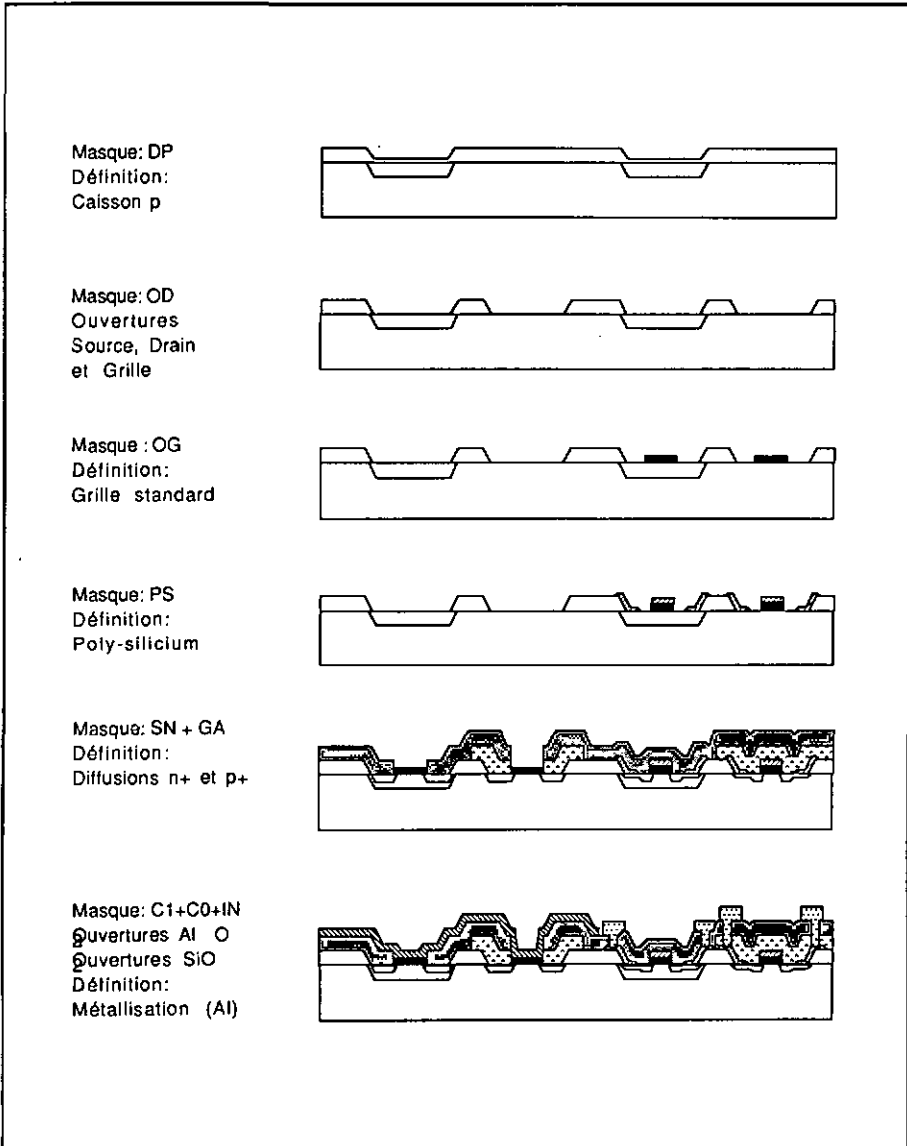


Figure 4.2: Technologie ISFET compatible CMOS.

Avec les masques utilisés, le procédé comporte quelques pas critiques. En effet, il est nécessaire d'utiliser une couche d'oxyde de silicium comme masque d'attaque pour la couche d'oxyde

d'aluminium et ce masque doit ensuite être enlevé pour dégager l'oxyde d'aluminium sur les grilles des ISFETs. Lors de l'attaque de ce masque de vapox dans une solution de BHF, les couches d'oxyde de silicium (vapox dopé et oxyde de silicium) se trouvant sous la couche d'oxyde d'aluminium sont sous-attaquées et l'oxyde de silicium des grilles des transistors CMOS à grille métallique sont amincies, ce qui pose deux nouveaux problèmes:

- 1/ les caractéristiques des transistors CMOS ne correspondent plus à celles prévues car l'oxyde de grille des transistors à grille métallique est trop mince, ce qui décale les valeurs des tensions de seuil V_T (MOSFET).
- 2/ la sous-attaque des couches d'oxyde de silicium se trouvant sous la couche d'oxyde d'aluminium peut provoquer, lorsque la métallisation est mince, des fissures dans les pistes métalliques aux bords des fenêtres de la couche d'oxyde d'aluminium (fig. 4.3).

Ces problèmes peuvent se résoudre facilement par une modification des masques C1 (ouverture des fenêtres dans l'oxyde d'aluminium), CB (ouverture des fenêtres de contact dans la couche de protection) et par l'adjonction d'un masque C2 permettant l'attaque de la couche de vapox utilisée comme masque pour l'attaque de l'oxyde d'aluminium (fig. 4.4).

Le masque C2 étant le masque C1 en négatif, mais avec les fenêtres de C1 légèrement plus grandes de façon à ce que le photorésist recouvre légèrement l'oxyde d'aluminium pour éviter l'attaque des couches d'oxyde de silicium qui se trouvent dessous l'oxyde d'aluminium.

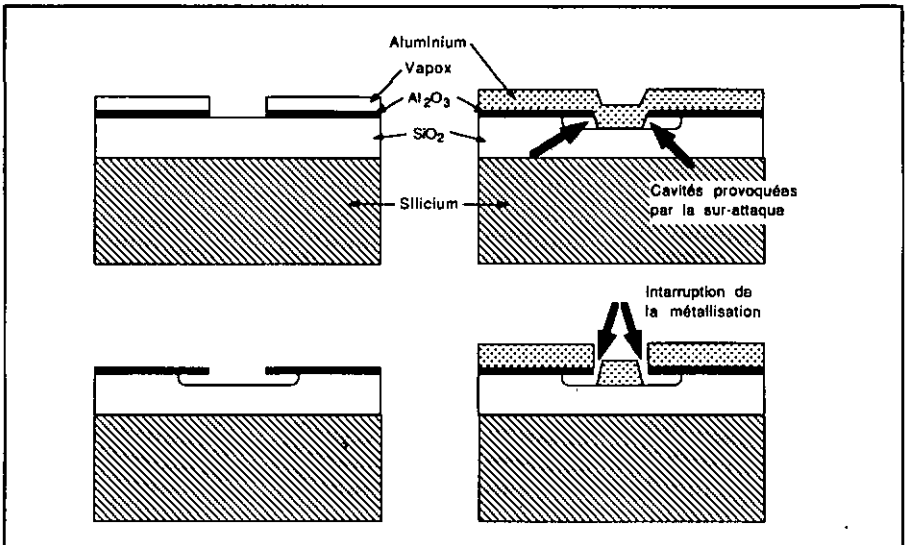


Figure 4.3: Problèmes de l'attaque de la couche de vapox servant de masque pour l'attaque de la couche d'oxyde d'aluminium.

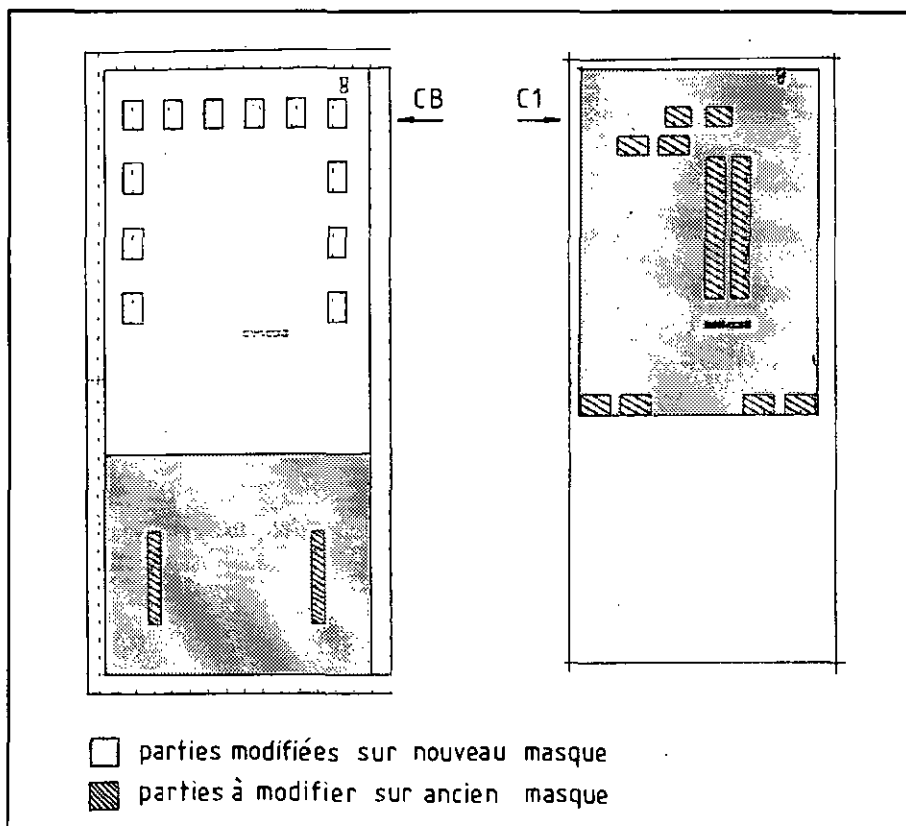


Figure 4.4: Modification du procédé au niveau des masques C1 et CB.

En outre, après le découpage des plaquettes en puces, il est nécessaire d'encapsuler soigneusement chaque puce sur un support adéquat (circuit imprimé,...) de façon à ce que tout le capteur, à l'exception de la grille sensible, soit isolé de l'électrolyte.

Pour éviter une hydratation des couches de vapoxy et ainsi des courants de fuite, la résine servant d'encapsulant doit recouvrir totalement ces couches pour que l'électrolyte ne puisse pas être en contact avec celles-ci.

L'encapsulation du capteur sur son support peut être réalisée par une couche de résine photosensible coulée du type Probimer 52 (Ciba-Geigy) dans laquelle des trous sont ouverts pour le soudage des fils par bonding et pour les grilles des ISFETs. Les fils de connexion peuvent finalement être encapsulés par une goutte de résine du type Globe-top (Ciba-Geigy). Ce type d'encapsulation a l'avantage de pouvoir réaliser facilement et de façon contrôlée l'encapsulation autour de la grille de l'ISFET.

4.4 Conclusions

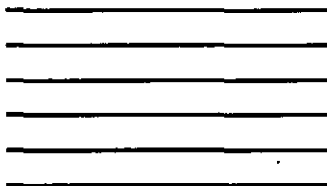
La réalisation d'ISEFT à grille en Al_2O_3 par un procédé compatible CMOS existe, même si celui-ci doit encore être revu et amélioré pour pouvoir être exploité industriellement. La réalisation d'ISFET à grille en Al_2O_3 au moyen d'un procédé non compatible CMOS ne pose pas de problèmes de réalisation et est parfaitement reproductible.

La technologie ISFET à grille en Al_2O_3 CMOS compatible présentée ici fonctionne, même si celle-ci nécessite la modification de certains masques. En effet, une série de plaquettes a été réalisée où les ISFETs et les circuits de test CMOS fonctionnaient correctement.

Les problèmes rencontrés n'ont pas remis en cause la technologie exposée ci-dessus et les quelques déviations des caractéristiques restantes peuvent être éliminées par l'ajustage de quelques paramètres du procédé (épaisseur de l'oxyde de grille des transistors MOS, temps de diffusion pour les régions source et drain, temps d'attaque pour l'ouverture des fenêtres de contact,...).

La réalisation d'un nouveau design permettrait de rendre le procédé plus fiable en éliminant les pas critiques du procédé et devrait permettre d'obtenir des ISFETs compatibles CMOS avec un rendement semblable à celui de circuits standard MOSFET.

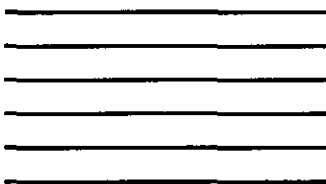
La mise au point de cette technologie compatible CMOS n'a pas été poussée plus avant car la technologie CMOS correspondante a été abandonnée dans la ligne de fabrication du CSEM au profit d'une technologie CMOS totalement implantée et non plus diffusée à partir d'oxyde de silicium dopé. La suite de cette étude basée sur une technologie implantée a été réalisée par R.L. Smith et D.C. Scott au CSEM^[4.6].



Chapitre 5

La couche d'oxyde d'aluminium

De la déposition de la couche d'oxyde d'aluminium à la structure de la couche, tout ce qui a trait à l'oxyde d'aluminium est regroupé ici.



5. La couche d'oxyde d'aluminium

5.1 Dépôt

Il existe plusieurs méthodes de dépôt de couches d'oxyde d'aluminium décrites dans la littérature. Parmi celles-ci, les plus courantes sont la fabrication:

- par évaporation réactive^[5.1],
- par sputtering^[5.2],
- par anodisation^[5.3],
- par décomposition pyrolytique de composé organique à basse température^[5.4],
- par décomposition pyrolytique de chlorure^[5.5] ou de bromure^[5.6] d'aluminium à haute température.

Le système de dépôt utilisé à l'Institut de Microtechnique de l'Université est basé sur la dernière technique mentionnée, soit la décomposition pyrolytique de bromure d'aluminium à haute température. La dépôt de la couche d'oxyde d'aluminium est une dépôt pyrolytique en phase gazeuse et à pression atmosphérique d'oxyde d'aluminium à partir de bromure d'aluminium hydrolysé (APCVD- Al_2O_3)^[5.6].

Le processus de la réaction comporte deux étapes:



pour la première phase et:



pour la deuxième, ce qui donne la réaction complète:



Le fait que la première réaction n'ait lieu qu'à partir d'une température de 700°C permet de mélanger d'abord les gaz à basse température et de les faire réagir ensuite dans le réacteur uniquement.

Le système utilisé (fig. 5.1) est basé sur un four à tube en quartz de 105mm de diamètre (Tempress Omega Junior) chauffé à 900°C, servant de réacteur, auquel a été ajouté une unité permettant le réglage du débit des gaz et le mélange de ceux-ci ainsi qu'une unité permettant de neutraliser les gaz de sortie.

Le bromure d'aluminium (AlBr_3) étant solide à température ambiante, celui-ci doit être chauffé pour être liquéfié. Deux fours de préchauffage sont utilisés. Le débit de AlBr_3 est fixé par la température qui détermine la pression de vapeur dans le barboteur. La température du premier four de préchauffage a été fixée à 118°C afin d'avoir une pression de vapeur de 10mmHg ^[5.7] tandis que la température du deuxième four de préchauffage est fixée à 125°C pour éviter une condensation des vapeurs de AlBr_3 avant que celles-ci ne rentrent dans le réacteur.

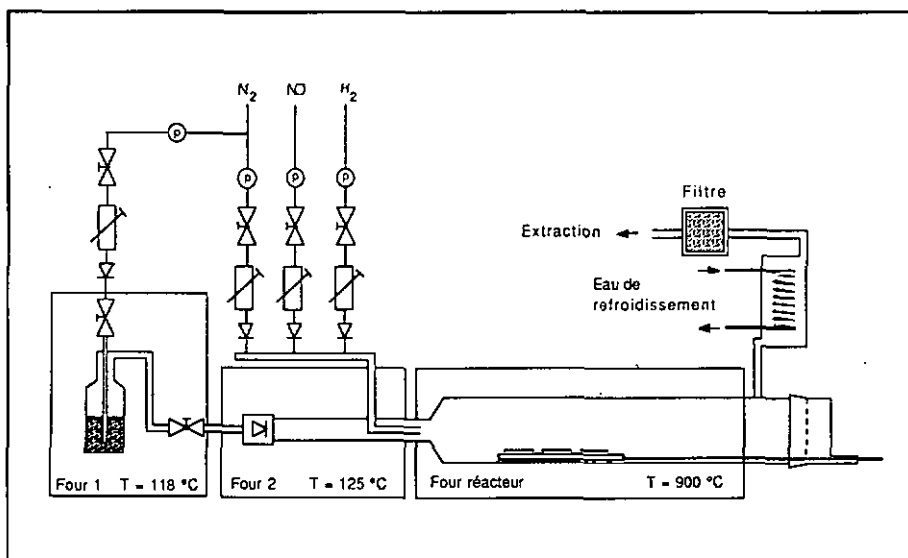


Figure 5.1: Système de déposition APCVD- Al_2O_3 .

La déposition se fait à pression ambiante et, pour obtenir un dépôt uniforme, les plaquettes de silicium doivent être disposées parallèlement au flux dans le réacteur. Pour l'installation utilisée, trois plaquettes au maximum peuvent être disposées horizontalement sur une plaque de quartz dans le bas du tube réacteur.

L'unité de neutralisation comporte une colonne de refroidissement pour condenser les vapeurs résiduelles de AlBr_3 ainsi qu'un filtre contenant de la chaux vive pour neutraliser les vapeurs de HBr . Le mode opératoire ainsi que les débits utilisés figurent dans l'annexe A.

La recette standard a été adaptée du processus de déposition utilisé par Stefany^[5.6]. Les tests effectués montrent que les mêmes vitesses de déposition peuvent être obtenues et que les couches d' Al_2O_3 résultantes ont les mêmes propriétés.

La mesure des couches déposées sur plaquettes de silicium a été faite par ellipsométrie (Gaertner L116B) et a permis de déterminer la vitesse de croissance des couches, l'uniformité et la reproductibilité de l'épaisseur des couches ainsi que l'indice de réfraction de celles-ci (table. 5.2). Ces valeurs sont données pour une déposition standard^[5.8].

paramètre	valeurs mesurées	valcur littérature ^[5.6]
Vitesse de croissance (Å/min)	61.0 ± 10.00	40 Å/min
uniformité sur 1 plaquette	2 %	----
reproductibilité	4 %	----
indice de réfraction	1.754 ± 0.07	1.75

Table 5.2: Caractéristiques de la déposition APCVD-Al₂O₃.

5.2 Modification des paramètres de déposition

Dans les conditions de déposition standard, la concentration d'hydrogène est supérieure à la concentration stoechiométrique, ceci pour favoriser la réaction 5.2. En effet, comme les équations 5.1 et 5.2 représentent des équilibres chimiques, une augmentation de la concentration d'hydrogène par rapport aux concentrations stoechiométriques va favoriser la formation d'oxyde d'aluminium (équ. 5.2), mais un trop grand déséquilibre va également favoriser la formation trop rapide des molécules d'eau au début du tube réacteur. Un excès d'hydrogène raisonnable est donc nécessaire pour obtenir la formation de couches d'oxyde avec une vitesse de croissance acceptable. De ce fait, l'hydrogène en excès peut être trappé dans la couche d'oxyde d'aluminium (c.f. § 5.3). D'autres conditions de déposition ont donc été essayées et le choix des débits de gaz s'est fait en fonction des critères suivants:

- le débit total des gaz doit être constant,
- les variations de débit de H₂ doivent être compensées par les variations de débit du gaz porteur (N₂).

En fonction de ces critères, quatre recettes ont été testées, soit :

- 1) *recette standard*,
- 2) 10x plus d'hydrogène que pour la recette standard,
- 3) 10x moins d'hydrogène que pour la recette standard,
- 4) 20x moins d'hydrogène que pour la recette standard.

Les essais utilisant les recettes mentionnées ci-dessus ont permis de mettre en évidence les points suivants:

- L'épaisseur de la couche déposée est bien uniforme avec les recettes #1 et #3 (2%), mais est très irrégulière avec les recettes #2 et #4, ceci étant dû au mauvais contrôle des débits de gaz d'une part et à la forme du flux des gaz réactifs dans le réacteur d'autre part pour ces deux recettes (des "trainées" sont nettement visibles sur certaines des plaquettes ayant servi aux essais des deux recettes précitées).
- La vitesse de déposition augmente lorsque la concentration en H₂ augmente, mais lorsque la concentration d'hydrogène est trop importante, toute l'eau réagit à l'entrée du réacteur et un dépôt inhomogène se forme sur les plaquettes (recette #2).

L'irrégularité et la non reproductibilité des couches obtenues avec les essais #2 et #4 proviennent principalement du fait que l'installation à disposition ne permet pas de faire varier le débit de H₂ dans une aussi large gamme (débitmètre en bout de course). Par conséquent ce débit ne peut être contrôlé de façon précise et reproductible.

Les recettes #2 et #4 ne donnant pas des résultats fiables ont donc dû être éliminées et seules les recettes #1 et #3 ont été conservées. De ce fait, les résultats des essais utilisant les recettes #2 et #4 ne figurent pas dans la table 5.3 et celle-ci ne résume que les résultats obtenus pour les recettes #1 et #3.

	recette standard (#1)	recette faible H ₂ (#3)
indice de réfraction	1.75 ± 0.04	1.75 ± 0.02
vitesse de croissance (Å/min)	61.4 ± 10.0	42.0 ± 10.0
uniformité (%)	2.0	2.0
reproductibilité (%)	4.0	6.0
densité de pin-holes (nb/cm ²)	0.4	6.5
grandeur de grains (nm)	50 ± 15	35 ± 10

Table 5.3: Caractéristiques des recettes de déposition #1 et #3.

Un test d'attaque dans une solution de KOH (40% en poids, 60°C) durant 12 heures a été réalisé sur des plaquettes de silicium comportant une couche d'oxyde d'aluminium servant de couche de protection (l'oxyde d'aluminium n'est pas attaqué par le KOH). La présence de trous dans la couche d'Al₂O₃ permet l'attaque du silicium et les trous deviennent alors très visibles. Les résultats de ce test ont permis de mettre en évidence la présence de "trous d'épingle" (pin-holes) dans la couche d'Al₂O₃. Le nombre de ces défauts est nettement plus élevé pour les dépôts à faible concentration de H₂ que pour les dépôts standards (table 5.3).

5.3 Analyse des couches d'oxyde d'aluminium

Les couches d'oxyde d'aluminium déposées ont été analysées à l'aide de différentes méthodes. Des observations au microscope optique (microscope Wild M3z, champ noir, grossissement 30x et microscope NIKON Optiphot 66, champ noir, grossissement 500x) n'ont pas permis de déceler la grosseur des grains, mais la présence de points non homogènes dans la couche a pu être observée (photo 5.4), ces points peuvent provenir d'impuretés ou d'irrégularités dans la croissance de la couche.



Photo 5.4: Vue de la couche au microscope optique (champ noir, grossissement 30x).

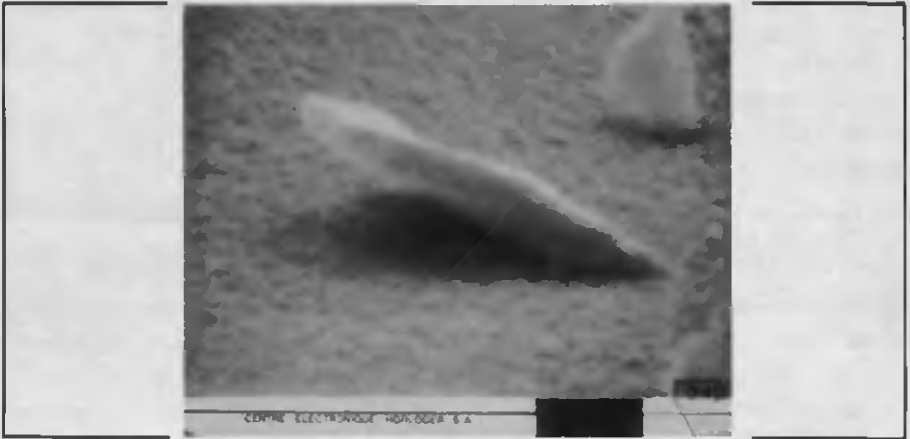


Photo 5.5: Vue de la couche d' Al_2O_3 au SEM (grossissement env. 40'000 x).

Des observations au SEM (microscope électronique à balayage, Cambridge stereoscan 600) ont permis de déceler une rugosité de 600-800Å env., ce qui laisse supposer que la couche n'est pas amorphe (photo 5.5) et montrent également la couche (partiellement cassée) au bord d'un "trou d'épingle" après l'attaque dans le KOH (photo 5.6).

Des observations au TEM (microscope électronique à transmission, Institut de Métallurgie Structurale, UNI-Neuchâtel) ont permis de déterminer que la couche est bien polycristalline avec une grosseur de grains de $50\pm 15\text{nm}$ pour la recette #1 et $30\pm 10\text{nm}$ pour la recette #3 (photo 5.7). Ces vues confirment également la présence d'irrégularités dans la grosseur des micro-cristaux expliquant les "points" obtenus lors des observations en champ noir au microscope optique (photo 5.4).



Photo 5.6: Vue d'un "trou d'épingle" après l'attaque dans le KOH (gross. env. 2'500x).

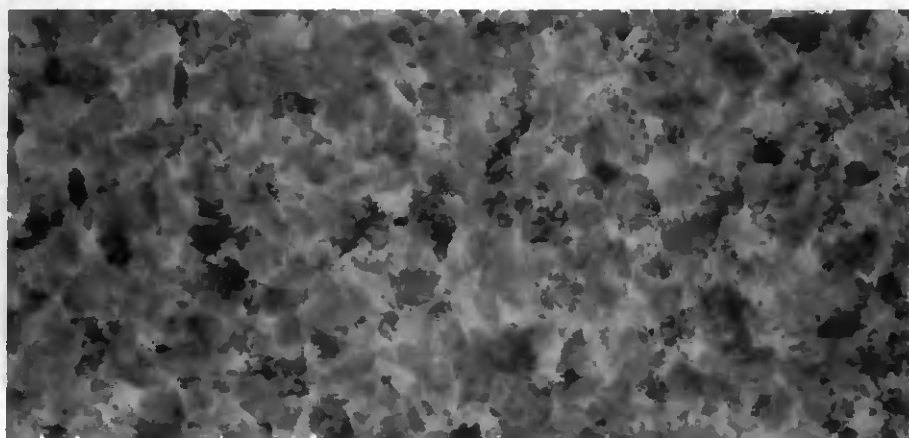


Photo 5.7: Vue de la couche d' Al_2O_3 au TEM (grossissement 60'000x).

L'image de diffraction des électrons obtenue permet d'affirmer que la couche peut présenter les structures $\gamma - Al_2O_3$ ou $\eta - Al_2O_3$ (photo 5.8) suivant les échantillons avec les constantes de réseau 7.90 et 7.94 respectivement^[5.6,5.9]. Les images de diffraction de ces deux phases ne diffèrent que par une raie supplémentaire (dans les petits angles, à $d=2.98\text{\AA}$) pour $\eta - Al_2O_3$ et, d'après certains auteurs, ces deux phases sont très proches l'une de l'autre et présentent quasiment les mêmes caractéristiques cristallographiques^[5.10].

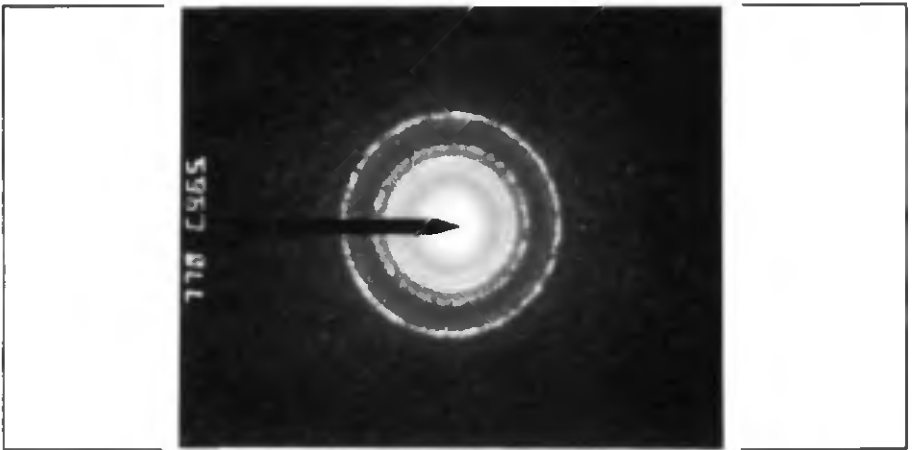


Photo 5.8: Image de diffraction des électrons sur la couche d' Al_2O_3 .

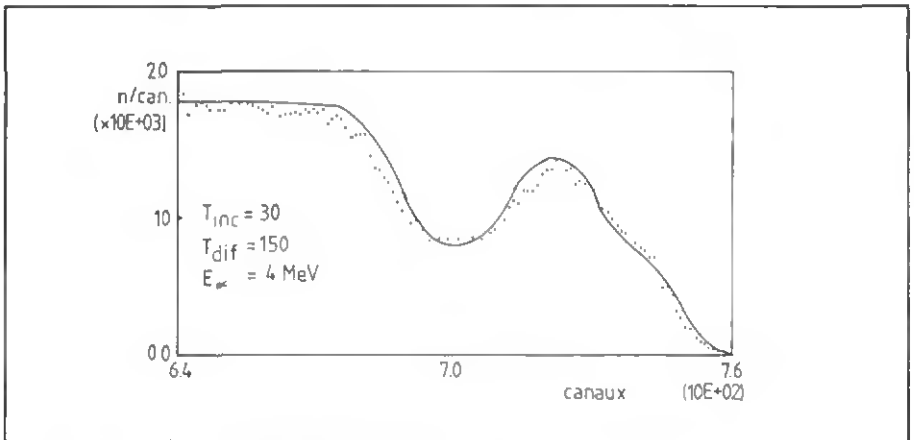


Figure 5.9: Spectres RBS obtenus sur les échantillons des recettes #1 et #3.

Une Analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) a montré qu'aucune hydratation de la couche n'est décelable après un vieillissement de 120 heures dans une solution tampon Tris/HCl. Cette analyse a également montré que le rapport Al:O à la surface de la couche d'oxyde est de 1:1.9

au lieu de 1:1.5 ce qui signifie qu'il y aurait un manque d'atomes d'aluminium à la surface de la couche.

Une analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy, Institut de Physique, UNI-Neuchâtel) a montré que le rapport Al:O à la surface de la couche d'oxyde n'est pas constant et peut changer dans des proportions allant de 1:1.4 à 1:1.8. Cette analyse suggère également que la quantité d'oxygène diminue en fonction de la profondeur (fig. 5.9).

5.4 Influence de la structure de la couche d' Al_2O_3 sur la dérive

La structure de la couche d' Al_2O_3 sur la dérive de l'ISFET peut être expliquée par l'hypothèse suivante:

En considérant les phases cristallographiques $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, il apparaît que ces deux structures se présentent comme un réseau cubique compact à faces centrées d'atomes d'oxygène où les atomes d'aluminium occupent une partie seulement des interstices octaédriques du réseau d'atomes d'oxygène. Dans cette structure, les plans se succèdent suivant une structure hélicoïdale du type ABC et appelée "spinel" (une même configuration se retrouvera donc tous les trois plans!) et comme tous les interstices octaédriques ne sont pas occupés par des atomes d'aluminium, il en restera certains inoccupés (fig. 5.10 et 5.11)[5.11,5.12].

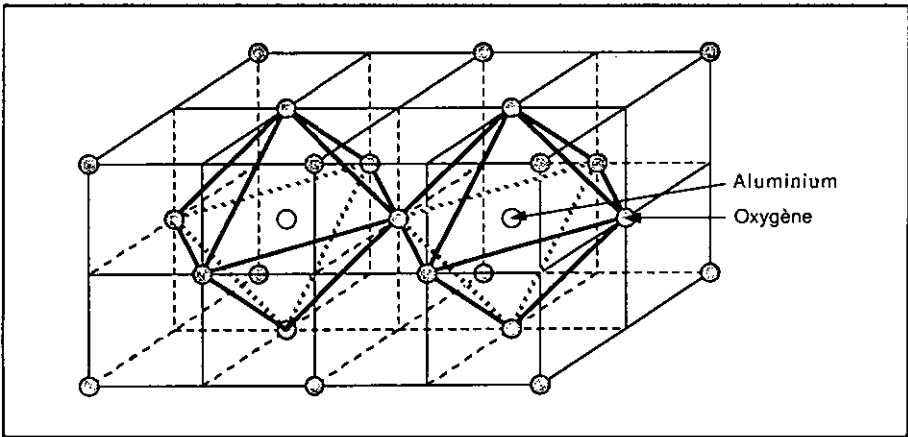


Figure 5.10: Structure spinel du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et du $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Comme en plus, la structure de la couche est poly-cristalline, les joints de grains augmentent encore le nombre d'interstices inoccupés. Il est donc possible que ces "trous" soient remplis par d'autres espèces ioniques que l'aluminium.

En comparant le diamètre ionique de l'atome d'aluminium avec les autres ions que l'on peut trouver durant le processus de déposition de l'oxyde d'aluminium, seul l'ion hydrogène présente un rayon ionique adéquat, c'est à dire suffisamment petit pour pouvoir occuper les interstices vacants (fig. 5.11) d'où les tests effectués en variant la concentration d'hydrogène durant la déposition de la couche d'oxyde d'aluminium.

Lors des diverses analyses effectuées, il a également été tenté d'essayer de vérifier cette hypothèse en détectant la quantité d'hydrogène trappée ainsi dans la couche, malheureusement aucune technique d'analyse à disposition ne permet de détecter une si petite quantité d'hydrogène. La seule analyse pouvant éventuellement donner une information sur la quantité d'hydrogène dans la couche est l'analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), cependant, comme la limite de détection est de $5 \cdot 10^{17}$ atomes/cm³ pour l'hydrogène sur un substrat de silicium^[5.13], il ne sera pas possible de détecter valablement une quantité maximale estimée à $2.4 \cdot 10^{17}$ atomes/cm³ (cf. détail dans l'annexe C).

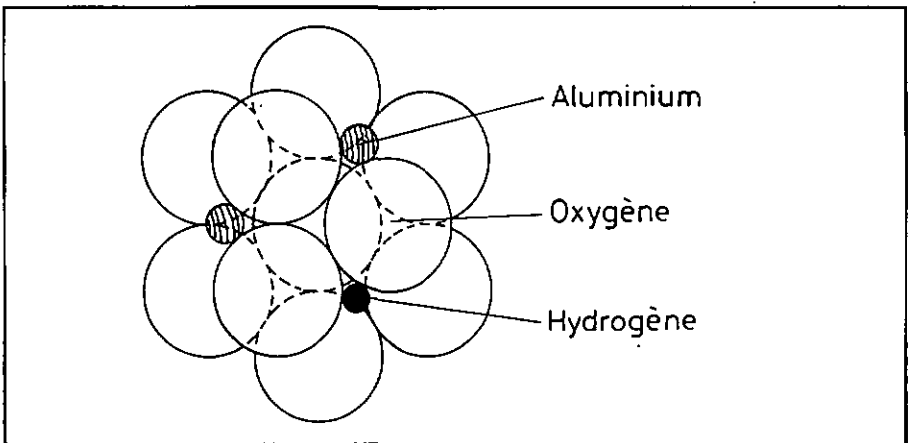
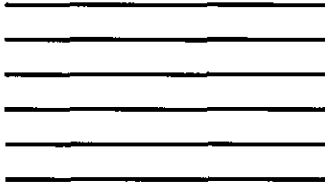


Figure 5.11: Structure du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec des ions H^+ trappés.

D'où la conclusion de ce chapitre qui donne l'hypothèse de base:

Les structures $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ peuvent trapper une quantité variable d'ions hydrogène dans les interstices inoccupés (des cristaux et/ou des joints de grains) durant la déposition de la couche, ce qui peut provoquer une modification de la tension de bandes plates V_{FB} lorsque ces ions se déplacent (cf. chap. 2, équ. 2.3).



Chapitre 6

Mesures sur des structures MAOS

Ce chapitre présente les méthodes de mesure utilisées pour étudier la dérive des structures MAOS.

Il décrit les méthodes de mesures standard C-V, G-V, D_{it} ainsi que la méthode BTTS.



6 Mesures sur des structures MAOS

6.1 Introduction

Comme cela a été mentionné dans les chapitres précédents, la dérive du MAOSFET est comparable à celle de l'ISFET.

Cela implique que des structures MAOSFET peuvent être utilisées pour l'étude de la dérive des ISFETs car la grande partie du drift est causée par des effets "solid-state".

Comme ces effets "solid-state" ont pu être localisés dans la couche isolante, la dérive n'est donc pas liée à la structure FET mais bien à la structure de la grille qui n'est rien d'autre qu'une capacité MAOS. Par conséquent, de simples structures MAOS peuvent être utilisées comme structures de test^(6.1) ce qui présente plusieurs avantages importants:

- La géométrie des structures de test est très simple et est donc simple à produire,
- Une capacité MAOS donne plus de liberté pour l'essai de paramètres de déposition et de recuit différents,
- La capacité d'une structure MAOS peut être conçue pour être largement plus grande que la capacité de grille d'une structure MAOSFET normale, ce qui permet de faire aisément des mesures C-V.

La structure MAOS utilisée (fig. 6.1) est équivalente à celle définie au chapitre 2 et est constituée de pavés circulaires en aluminium de 1 mm² de surface et répartis suivant une grille carrée de 7 mm sur la surface de la plaquette, ce qui donne un total de 100 capacités MAOS par plaquette. Les mesures utilisées sont présentées dans les paragraphes suivants.

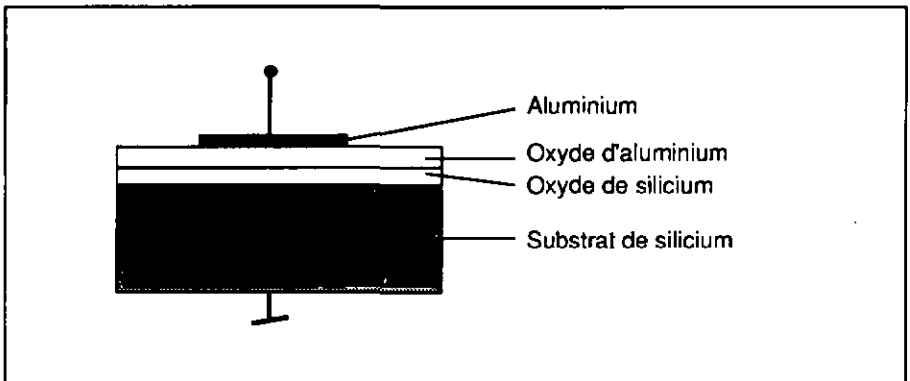


Figure 6.1: Structures de test MAOS.

6.2 Système de mesure pour capacités MIS

Le système de mesure utilisé (fig. 6.2) est basé sur un système Hewlett-Packard HP4061A et est constitué des éléments suivants:

- | | |
|---|----------|
| • Pico-ampèremètre et source de courant | HP4140B |
| • Pont LCR multifréquence | HP4275A |
| • Module de commutation | HP16057A |
| • Contrôleur de commutation | HP4083A |
| • Contrôleur de chauffage | TP 36A |
| • Testeur sous pointes manuel | KS-SOM4 |
| • Ordinateur technique | HP9836CS |
| • Imprimante à jet d'encre | HP2225 |
| • Traceur digital | HP7475A |

Tous les instruments sont reliés à l'ordinateur par une interface d'instrumentation IEEE-488.

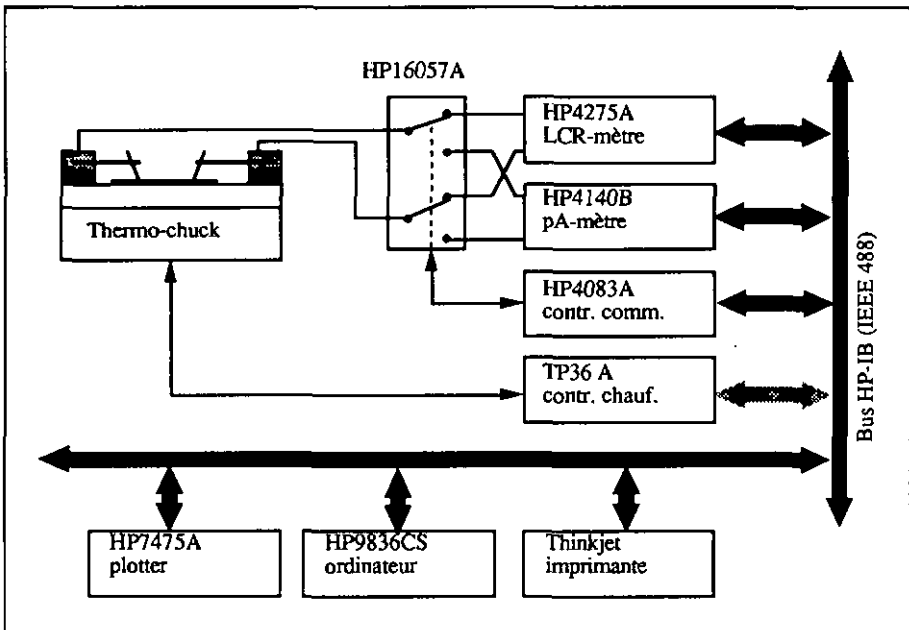


Figure 6.2: Diagramme schématique du système de test pour capacités.

Toutes les mesures effectuées sur ce système sont pilotées par l'ordinateur au moyen de programmes de test spécialisés^[6.1].

Les principales caractéristiques de ce système sont résumées dans la table 6.3^[6.2].

Mesures d'impédance (par le HP4275A via le HP16057A):

Paramètre mesuré:	C-G
Fréquence de mesure:	10 kHz ~ 1MHz
Gamme de mesure:	C: ≤ 2000 pF G: ≤ 12 mS
Précision de mesure:	C: ± 0.15 % (typique) G: ± 0.15 % (typique)
Signal de mesure:	1 mV ~ 1 V (rms)
Mode de mesure:	Auto, série ou parallèle
Temps de mesure:	140 ms ~ 210 ms (approximativement)
Source de tension:	$\pm (0.000 \sim 0.999)$ V: par pas de 1mV $\pm (1.00 \sim 9.99)$ V: par pas de 10mV $\pm (10.0 \sim 35.0)$ V: par pas de 100mV

Mesures de courant (par le HP4140B via le HP16057A):

Paramètre mesuré:	I
Gamme de mesure:	$\pm 0.001 \times 10^{-12}$ A ~ $\pm 1.900 \times 10^{-2}$ A
Précision de mesure:	± 0.75 % (typique)
Temps de mesure:	2.5 ms ~ 2.56 s (approximativement)
Source de tension:	gamme: $\pm 0.00 \sim 10.00$ V par pas de 10 mV $\pm 0.0 \sim 100.0$ V par pas de 100 mV
Modes (source V_A):	constant, escaliers, rampes
Vitesse de rampes:	0.001 V/s ~ 1.000 V/s par incréments de 0.001 V/s

Contrôle de la température (par le TP 36A):

Mode de contrôle:	cycles en température (bas-haut-bas)
Gamme de température:	point bas: 30 ~ 140 °C (continu) point haut: 130 ~ 300 °C (continu)
Stabilité en température:	± 1 °C (typique)
Précision du point haut:	± 6 °C
Temps au point haut:	.2 s ~ 60 h.

Table 6.3: Caractéristiques des appareils de mesure du système de test.

Les mesures utilisées pour l'étude des couches d'oxyde d'aluminium sont données dans la table 6.4 et seront décrites dans les paragraphes suivants.

Type de mesure	Caractéristiques
Mesures C-V quasi-statiques et haute fréquence	permet d'extraire plusieurs paramètres de fabrication tels que: type et dopage du substrat, épaisseur de l'oxyde, C_{FB} , V_{FB} , V_T , Q_{SS}/q et donne une idée de la qualité de la couche d'oxyde.
Mesures G-F en fonction de la tension de polarisation	permet d'examiner les variations de la conductance de la couche d'oxyde en fonction de la fréquence et pour une tension de polarisation donnée.
Mesures de D_{11}	permet de déterminer la distribution en fonction de l'énergie des charges trappées à l'interface silicium/oxyde.
Mesure BTTS	permet d'effectuer des contraintes en tension et en température sur des capacités MIS et de mesurer les variations de la tension V_{FB} en fonction du temps.

Table 6.4: Mesures utilisées pour l'étude des couches d'oxyde d'aluminium.

6.3 Mesures C-V quasi-statique et haute fréquence

La mesure de la capacité d'une structure MIS en fonction de la tension est largement utilisée pour déterminer la qualité des couches d'oxyde de grille des transistors MOS.

Dans le cas présent, cette mesure donne des indications quant aux différentes charges qui pourraient être trappées dans les couches d'oxyde des capacités MAOS étudiées ici.

Les mesures C-V se font typiquement de deux manières différentes soit:

- La tension de polarisation aux bornes de la capacité varie lentement de façon constante au cours du temps et le courant de charge de la capacité est mesuré. Les variations étant suffisamment lentes pour que la structure reste toujours à l'équilibre thermodynamique lors de la mesure, cette mesure est appelée "Mesure C-V quasi-statique"[6.3].
- Une tension alternative de faible amplitude et à haute fréquence est superposée à la tension de polarisation et permet la détermination de la capacité par la mesure de l'amplitude du courant (alternatif) traversant la capacité et du déphasage entre celle-ci et le courant mesuré. Dans ce cas, la mesure est appelée "Mesure C-V haute fréquence"[6.4, 6.5].

6.3.1 Mesure C-V quasi-statique

La mesure d'une caractéristique C-V quasi-statique d'une capacité MIS consiste à mesurer le courant de déplacement d'une structure MIS en réponse à une rampe de tension et est basée sur le principe suivant: si la tension appliquée aux bornes de la capacité MIS est de la forme $V(t) = At + V_0$ et que le courant $I(t)$ est mesuré, la valeur de la capacité sera donnée par:

$$C(V) = \frac{\partial Q(t)}{\partial V(t)} = \frac{\partial Q(t) / \partial t}{\partial V(t) / \partial t} = \frac{I(t)}{A} = \frac{1}{A} I(t) \tag{6.1}$$

où la constante A est la vitesse de variation de la tension $V(t)$ et la capacité mesurée $C(V)$ sera constituée de la capacité C_{ox} de la couche d'oxyde et de la capacité C_D de la couche appauvrie à la surface du semiconducteur (depletion capacitor) (fig. 6.5).

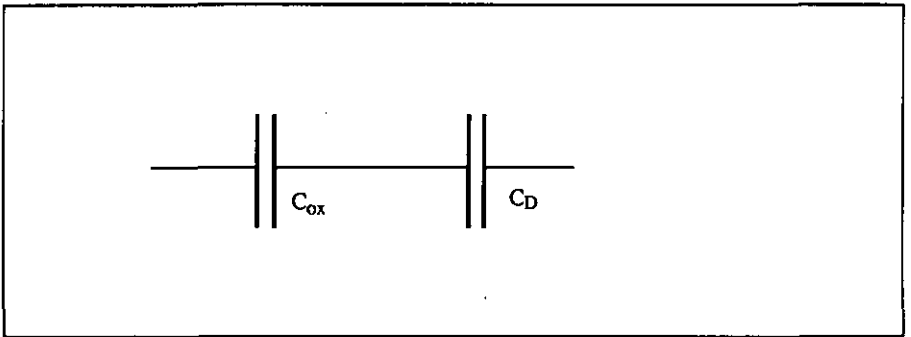


Figure 6.5: Schéma équivalent de la structure MIS pour des basses fréquences.

Les capacités C_{ox} et C_D sont données par les équations 6.2 et 6.3[6.6]. La courbe caractéristique d'une mesure C-V quasi-statique (fig. 6.6) donnera des informations sur la présence de charges mobiles telles que Na^+ se trouvant dans l'oxyde et provenant d'impuretés lors de la déposition[6.7] (équations données pour une structure MOS constituée par le sandwich Al / SiO_2 / Si type p) (cf. chap. 2).

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{d} \tag{6.2}$$

$$C_D = \frac{\partial Q_s}{\partial \Psi_s} = \frac{\epsilon_s}{\sqrt{2} L_D} \frac{1 - e^{-\beta \Psi_s} + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} (e^{\beta \Psi_s} - 1)}{F(\beta \Psi_s; \frac{n_{p0}}{p_{p0}})} \tag{6.3}$$

où:

$$F(\beta \Psi_s; \frac{n_{p0}}{p_{p0}}) = \sqrt{(e^{\beta \Psi_s} + \beta \Psi_s - 1) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} (e^{\beta \Psi_s} - \beta \Psi_s - 1)} \tag{6.4}$$

et
$$L_D = \sqrt{\frac{k T \epsilon_s}{p p_0 q^2}} = \sqrt{\frac{\epsilon_s}{q p p_0 \beta}} \quad (6.5)$$

L_D = Longueur extrinsèque de Debye pour les trous.

Le circuit de mesure utilisé est donné à la figure 6.7.

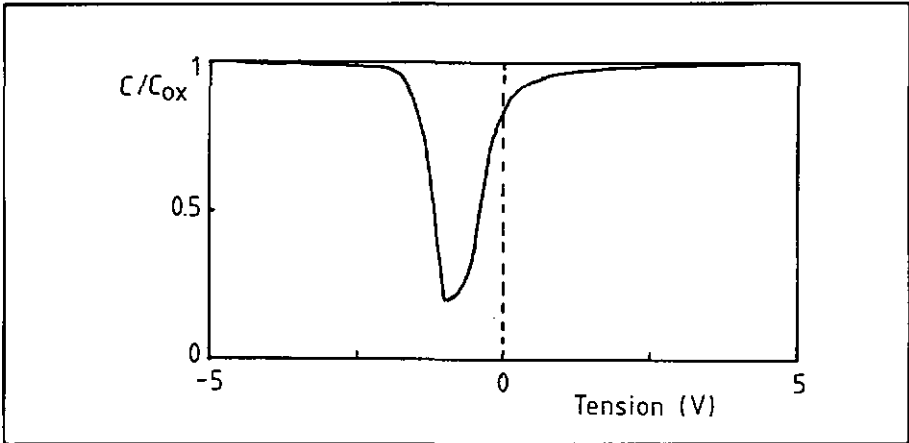


Figure 6.6: Courbe caractéristique d'une mesure C-V quasi-statique.

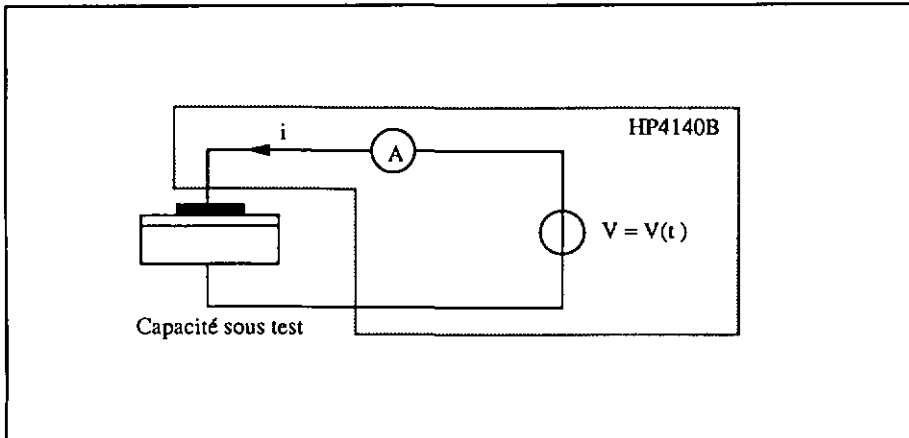


Figure 6.7: Circuit de mesure pour la mesure C-V quasi-statique.

6.3.2 Mesure C-V haute fréquence

La mesure de la caractéristique C-V haute fréquence se fait par l'application aux bornes de la capacité MIS d'une tension de polarisation sur laquelle est superposée une faible tension à haute fréquence . Le courant traversant la capacité est mesuré en phase et en amplitude, ce qui permet de déterminer la valeur de la capacité (fig. 6.8). La caractéristique obtenue est illustrée à la figure 6.9. Contrairement à la mesure C-V quasi-statique, la capacité C_D reste minimale en régime d'inversion car les porteurs de charges n'arrivent plus à se générer et à se recombiner suffisamment rapidement pour pouvoir suivre les variations du signal de mesure HF[6.6].

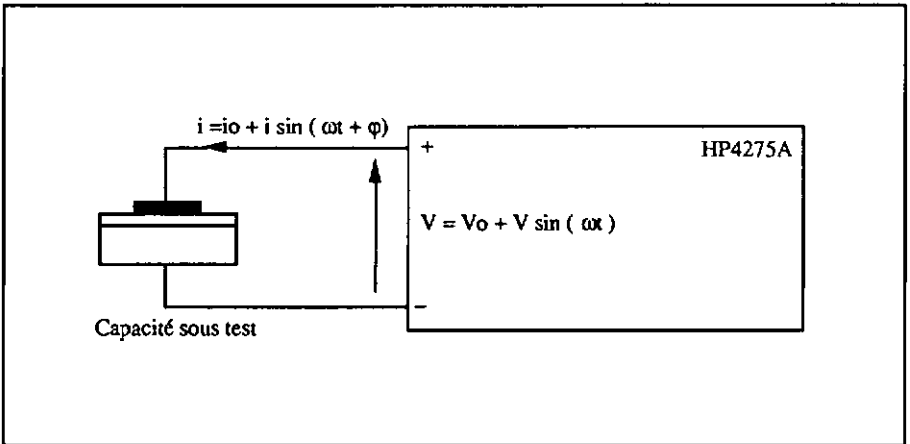


Figure 6.8: Circuit de mesure pour la mesure C-V haute-fréquence.

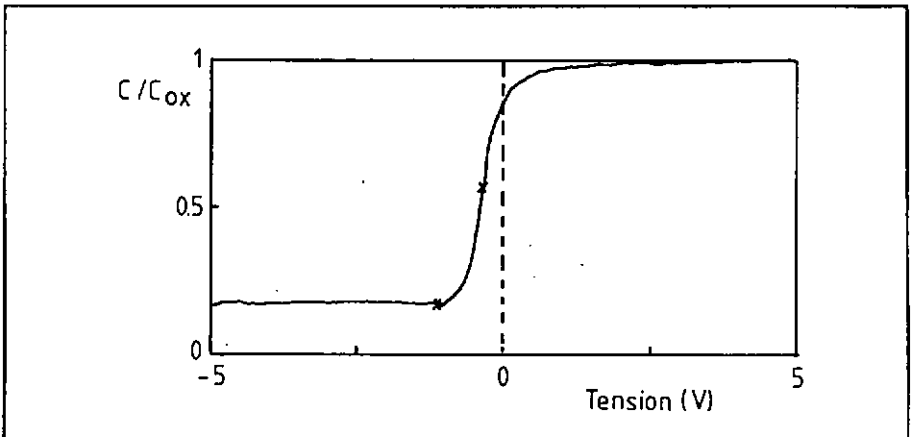


Figure 6.9: Courbe caractéristique d'une mesure C-V haute fréquence.

De cette caractéristique, les paramètres suivants peuvent être extraits (équations données pour une structure MOS constituée par le sandwich Al / SiO₂ / Si type p):

La capacité de la couche d'oxyde est donnée par la valeur maximum mesurée en régime d'accumulation, soit:

$$C_{ox} = C(V)_{max} \quad (6.6)$$

La concentration du substrat N_B ($\cong p_{po}$ pour un substrat de type p) est déterminée par:

$$N_B = \frac{4 \Phi_F}{q \epsilon_s} \left(\frac{C_{smin}}{A} \right)^2 \quad (6.7)$$

où

$$C_{smin} = \frac{C_{ox} C(V)_{min}}{C_{ox} - C(V)_{min}} \quad (6.8)$$

$C(V)_{min}$ = valeur minimale de la capacité, mesurée en régime d'inversion,
et A est la surface de la capacité,

$$\Phi_F = \pm \frac{k T}{q} \ln \left(\frac{N_B}{n_i} \right) \quad (6.9)$$

$$\text{et } n_i = 3.9 \cdot 10^{16} T^{3/2} e^{-\frac{1.21 q}{2 k T}} \quad (6.10)$$

La capacité de bandes plates est donnée par:

$$C_{FB} = \frac{C_{ox} C_{sFB}}{C_{ox} + C_{sFB}} \quad (6.11)$$

$$\text{où } C_{sFB} = \frac{A \epsilon_s}{L_D} \quad (6.12)$$

$$\text{et } L_D = \sqrt{\frac{k T \epsilon_s}{q^2 p_{po}}} \cong \sqrt{\frac{k T \epsilon_s}{q^2 N_B}} \quad (6.13)$$

La tension V_{FB} est définie par interpolation sur la caractéristique mesurée comme la tension dont la capacité correspond à la valeur de C_{FB} .

Les charges se trouvant dans l'oxyde sont déterminées par l'équation 2.3, ce qui donnera:

$$\frac{Q_{ox}}{q} = \frac{C_{ox}}{A q} (\phi_{ms} - V_{FB}) \quad (6.14)$$

La tension de seuil est déterminée à partir de V_{FB} suivant l'équation 6.15:

$$V_T = V_{FB} + 2\Phi_F - \frac{A Q_b}{C_{ox}} \quad (6.15)$$

où Q_b est la charge par unité de surface de la couche appauvrie à la surface du silicium et est donnée par:

$$Q_b = - \frac{N_B q \epsilon_S}{C_{smin}} \quad (6.16)$$

Finalement, l'épaisseur de la couche d'oxyde d est donnée par:

$$d = \frac{A \epsilon_{ox}}{C_{ox}} \quad (6.17)$$

Les équations 6.2, 6.11, 6.14, 6.15 et 6.17 seront modifiées pour tenir compte de la double couche diélectrique Al_2O_3/SiO_2 lors de la mesure d'une structure MAOS. Dans ce cas, l'épaisseur d devient:

$$d = d_{ox} + \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{al}} d_{al} \quad (6.18)$$

où d_{ox} = épaisseur de la couche d'oxyde de silicium,
 d_{al} = épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium,
 ϵ_{ox} = constante diélectrique de l'oxyde de silicium,
 ϵ_{al} = constante diélectrique de l'oxyde d'aluminium.

6.4 Mesure de D_{it}

Cette mesure, mentionnée par Goetzberger et al. [6.8], permet de déterminer la densité de charges D_{it} trappées à l'interface Si/SiO₂ en fonction de l'énergie le long de la bande interdite. Elle nécessite la mesure préalable des courbes C-V quasi-statique et haute fréquence. Ces courbes seront stockées dans des fichiers sur disquette. La figure 6.10 résume l'enchaînement des programmes de mesure permettant de déterminer la courbe $D_{it}(E)$.

Lors d'une mesure C-V quasi-statique, la tension de polarisation appliquée sur la capacité varie dans une gamme suffisamment large pour pouvoir déplacer le potentiel de Fermi pratiquement d'un bout à l'autre de la bande interdite (band gap). Comme le balayage en tension provoque un déplacement des charges trappées à l'interface, un courant supplémentaire s'ajoutera au courant créé par les variations de charges dans les couches d'appauvrissement et d'inversion. Ce courant supplémentaire est interprété comme une capacité supplémentaire C_{it} en parallèle à la capacité de la couche d'appauvrissement C_D (fig. 6.11). En déterminant la capacité constituée de C_D et de cette capacité supplémentaire C_{it} en fonction du potentiel de surface Ψ_s , il sera possible de déterminer la densité de charges $D_{it}(E)$ trappées dans la bande interdite.

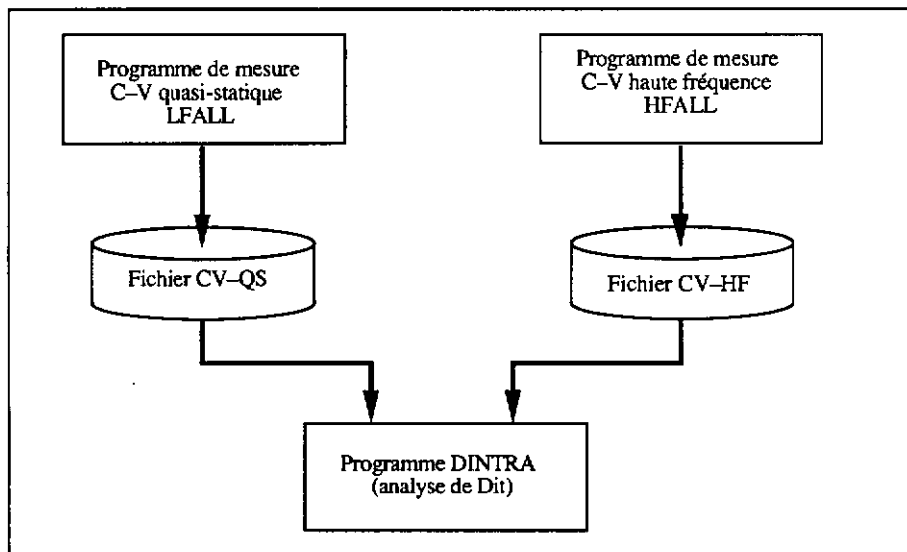


Figure 6.10: Organisation des programmes de mesure pour la mesure de D_{it} .

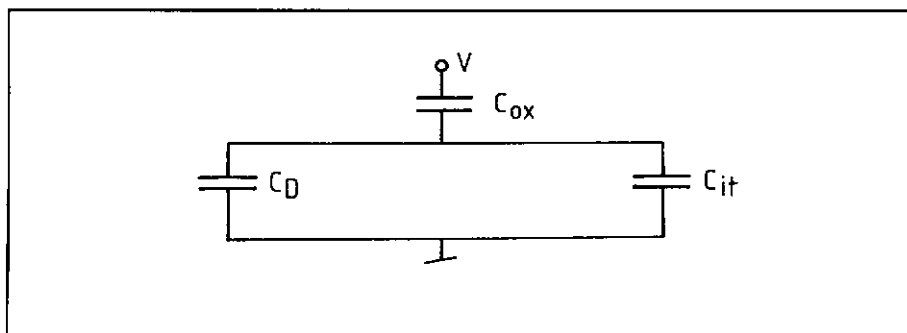


Figure 6.11: Schéma équivalent de la structure MIS tenant compte de la capacité C_{it} .

Pour calculer la densité de charges $D_{it}(E)$, les courbes $C(\Psi_s)$ expérimentale et théorique doivent être déterminées.

La détermination de la courbe expérimentale $C(\Psi_s)$ est basée sur la mesure de la capacité $C(V)$ par la méthode quasi-statique. Le calcul de Ψ_s consiste à évaluer l'expression 6.18 donnant la tension différentielle $\partial\Psi_s$ aux bornes de la capacité d'appauvrissement C_D en fonction de la tension différentielle ∂V appliquée sur la structure MOS:

$$\partial\Psi_s = \frac{1}{1 + C_D/C_{ox}} \partial V = \left(1 - \frac{C(V)}{C_{ox}}\right) \partial V \tag{6.19}$$

où $C(V)$ est la valeur mesurée de la capacité pour une tension V .

En intégrant cette équation, il vient:

$$\Psi_s(V) - \Psi_{s0} = \int_{-V_{max}}^V \left(1 - \frac{C(V)}{C_{ox}}\right) \partial V \tag{6.20}$$

Ce qui revient à intégrer la courbe $C-V$ quasi-statique en fonction de la tension appliquée sur la structure.

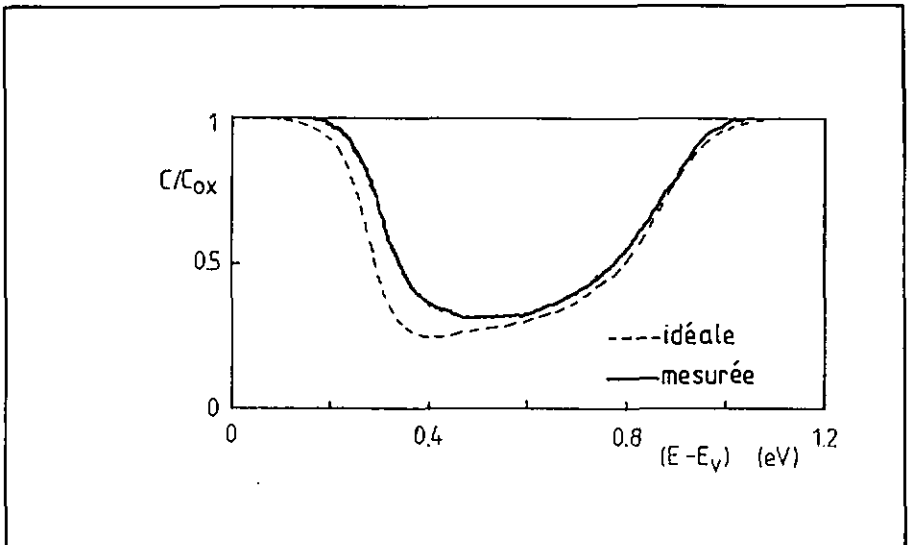


Figure 6.12: Exemple de courbes $C(\Psi_s) = C(E)$ expérimentale et théorique.

La différence entre les deux courbes indique la présence de charges trappées à l'interface.

La valeur de Ψ_{s0} est déterminée en sachant que $\Psi_s(V_{FB}) = 0$ et peut donc être fixée par une mesure C-V haute fréquence.

Finalement, la courbe $C(\Psi_s)$ est déterminée à l'aide des courbes $C(V)$ et $\Psi_s(V)$ (fig. 6.12).

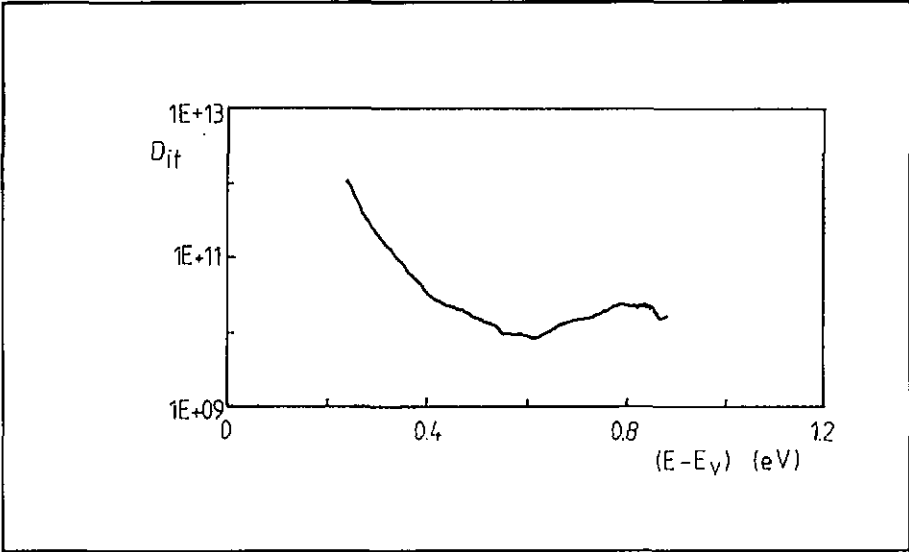


Figure 6.13: Résultat du calcul de la densité de charges trappées à l'interface D_{it} en fonction de l'énergie.

La courbe $C(\Psi_s)$ théorique est donnée par l'équation 2.7 où les différents paramètres n_{p0} , p_{p0} et L_D sont déterminés par la mesure C-V haute fréquence (fig. 6.9).

Du fait de la présence des charges trappées à l'interface, il faut que $C(\Psi_s)_{mes.} \geq C(\Psi_s)_{th.}$ et par conséquent D_{it} sera donné par (fig. 6.13)

$$D_{it} = \frac{C_{it}(\Psi_s)}{q} = \frac{C(\Psi_s)_{mes.} - C(\Psi_s)_{th.}}{q} \tag{6.21}$$

6.5 Mesure BTTS (Bias-Temperature-Time-Stress measurement)

La mesure BTS (Bias-Temperature-Stress) est utilisée de manière standard pour le contrôle de la qualité des couches diélectriques dans l'industrie micro-électronique. Développée pour mettre en évidence la présence de charges mobiles, telles que Na^+ par exemple, dans la couche d'oxyde, elle

consiste à appliquer, après une première mesure C-V haute fréquence, une contrainte en tension et en température durant un certain temps sur une capacité MIS et de mesurer l'effet de cette contrainte par une nouvelle mesure C-V haute fréquence[6.9].

Pour pouvoir mesurer la dérive d'une capacité MAOS sur laquelle une contrainte en tension et en température est appliquée, il faut pouvoir suivre l'évolution d'un paramètre caractéristique de la structure MIS au cours du temps. Le paramètre le plus important de la structure MIS est la valeur de la tension de bandes plates V_{FB} , c'est donc cette tension là qu'il est nécessaire de mesurer.

La mesure de V_{FB} ne peut se faire de manière directe, mais est déterminée facilement par une mesure C-V haute fréquence. La mesure BTTS consistera donc en l'application cyclique d'une contrainte en tension et en température suivie chaque fois d'une mesure C-V haute fréquence pour déterminer la variation de V_{FB} .

6.5.1 Mesure BTTS standard

La mesure BTTS (Bias-Temperature-Time-Stress) est dérivée de la mesure BTS et a été utilisée par H.C.G. Ligtenberg également pour l'étude de la dérive d'ISFETs[6.1].

Elle consiste à :

- 1/ effectuer une mesure C-V haute fréquence pour déterminer la valeur initiale de V_{FB} ,
- 2/ chauffer l'échantillon sous test à la température de contrainte choisie tout en appliquant une tension sur la structure,
- 3/ lorsque la température de contrainte est atteinte, maintenir la température et la tension de contrainte durant le temps de contrainte choisi,
- 4/ refroidir rapidement l'échantillon jusqu'à la température ambiante et couper la tension de contrainte,
- 5/ effectuer une mesure C-V haute fréquence pour déterminer la variation de V_{FB} ,
- 6/ répéter 100 fois les points 2/ à 5/,
- 7/ dessiner le graphe de $\Delta V_{FB} = \Delta V_{FB}(t)$.

La figure 6.14 illustre le déroulement d'une mesure BTTS au cours du temps en visualisant l'évolution de la tension appliquée aux bornes de la capacité MAOS ainsi que les différents cycles en température.

Les courbes obtenues (fig. 6.15) montrent la variation de la tension V_{FB} en fonction du temps de contrainte, pour une tension de contrainte et une température de contrainte données. Cette mesure permet donc de déterminer l'influence de la tension de contrainte et de la température de contrainte sur la dérive de V_{FB} pour des structures MAOS.

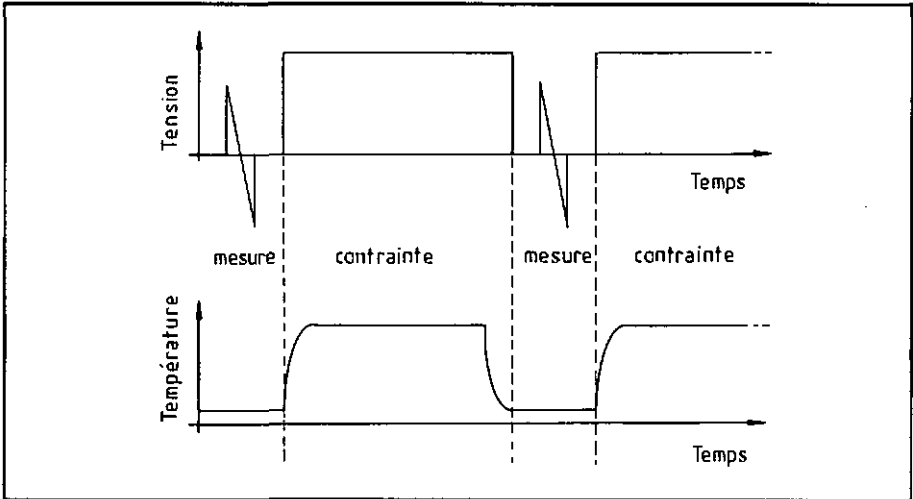


Figure 6.14: Visualisation de la tension appliquée aux bornes de la capacité MAOS et des cycles en température lors d'une mesure BTTS.

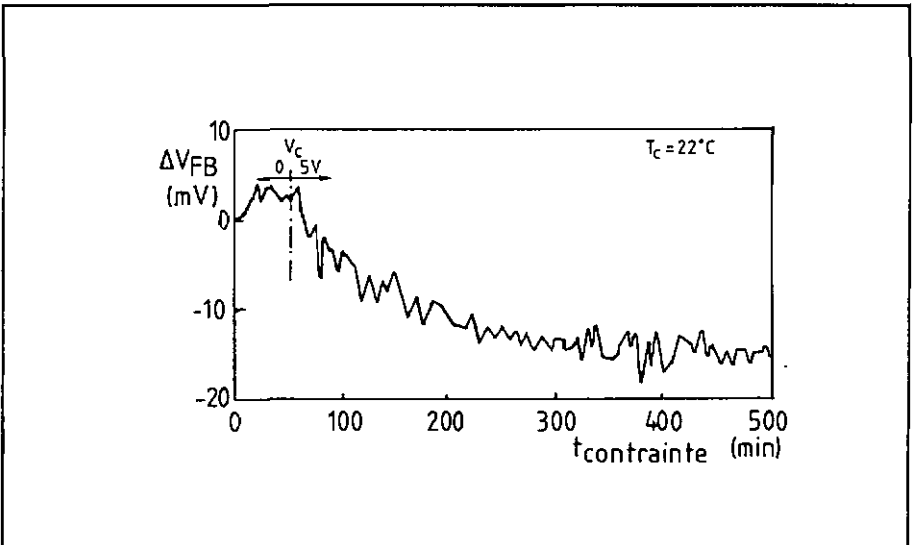


Figure 6.15: Courbe BTTS typique obtenue sur une structure MAOS.

Pour que cette mesure présente des résultats fiables, il faut que le temps de contrainte soit "beaucoup" plus grand que le temps nécessaire pour effectuer la mesure C-V haute fréquence. Un temps de contrainte de 5 minutes minimum a été choisi comme limite inférieure et donne de bons résultats.

Lorsque une contrainte en température est exécutée, la tension de contrainte est appliquée dès le début du cycle de chauffage pour se terminer lorsque la plaquette a de nouveau atteint la température ambiante. De ce fait, lorsqu'une contrainte en température est appliquée, le temps de contrainte doit être corrigé pour tenir compte des temps de chauffage et de refroidissement, la correction apportée est donnée par la formule:

$$t_{\text{contrainte eff.}} = t_{\text{contrainte th.}} + A (T_c - T_{\text{amb.}}) \quad (6.22)$$

où $t_{\text{contrainte eff.}}$ = temps de contrainte effectif,
 $t_{\text{contrainte th.}}$ = temps de contrainte théorique,
 T_c = température de contrainte,
 $T_{\text{amb.}}$ = température ambiante,
 A = $0.025 \text{ min./}^\circ\text{C}$ = facteur de correction.

6.5.2 Améliorations à la mesure BTTS

La méthode de mesure exposée ci-dessus peut provoquer des effets parasites sur les résultats mesurés lorsque les paramètres de mesure ne sont pas contrôlés de façon précise. Deux améliorations peuvent être apportées à la méthode de mesure BTTS pour rendre celle-ci plus "réaliste".

Le but de cette mesure est de pouvoir suivre l'évolution de la tension V_{FB} lorsqu'une contrainte électro-thermique est appliquée sur la capacité et, plus précisément, de pouvoir déterminer l'influence de chacun des différents paramètres de mesure.

Lorsqu'une tension de contrainte est appliquée sur la capacité, un champ électrique se crée dans les couches diélectriques et la valeur de ce champ va dépendre du potentiel Ψ_S à la surface du silicium, donc de la tension V_{FB} . Comme V_{FB} varie au cours du temps, ce champ électrique va également varier. Par conséquent, c'est le champ dans les couches diélectriques qui doit être choisi comme paramètre et gardé constant. La tension de contrainte appliquée est alors calculée en fonction du champ électrique désiré et de la tension de bande plate V_{FB} . L'influence de cette modification est illustrée à la figure 6.16.

Lors d'une mesure C-V haute fréquence, une tension de polarisation V_{\min} est appliquée pendant quelques secondes (typ. 10 s.) pour mettre la capacité en régime d'inversion avant d'effectuer le balayage en tension jusqu'à la tension V_{\max} où la capacité est en régime d'accumulation. Le temps nécessaire à une mesure C-V HF complète est de deux minutes environ. Le fait de débiter la mesure C-V en régime d'accumulation plutôt qu'en régime d'inversion modifie la dérive de V_{FB} . Celle-ci peut même être annulée si la tension de départ V_{\min} correspond à un régime d'accumulation et est du même ordre de grandeur mais de signe opposé à la tension de contrainte (fig. 6.17).

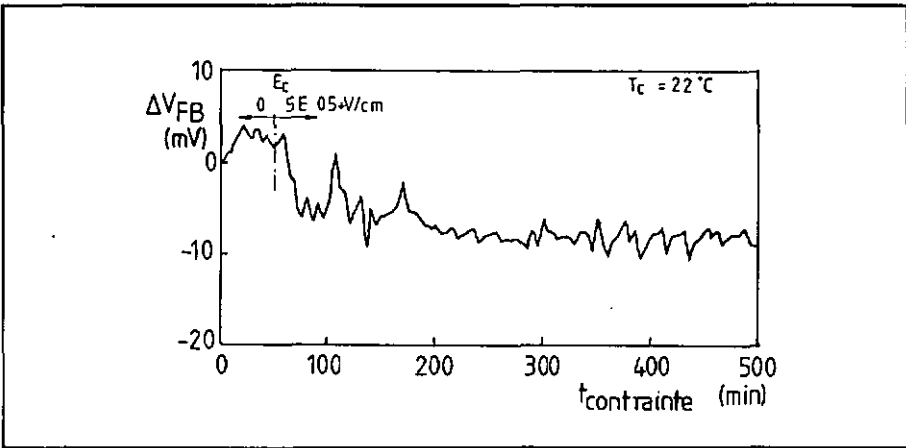


Figure 6.16: Effet de l'application d'un champ constant.

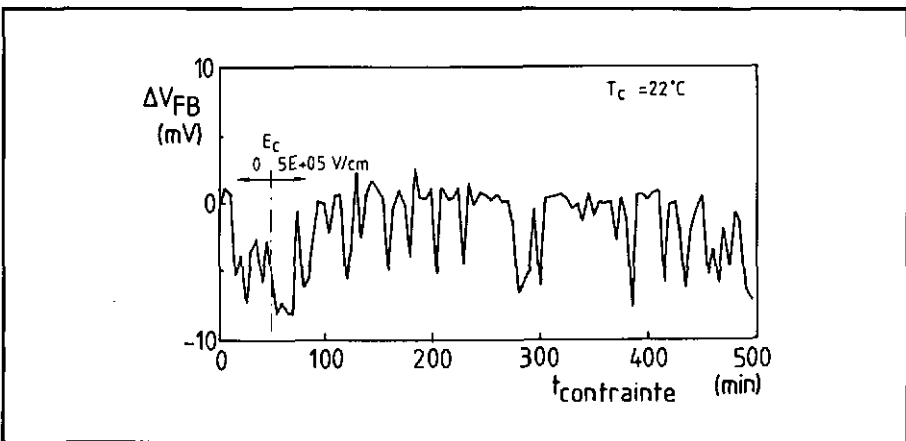


Figure 6.17: Effet de la modification du sens de balayage lors d'une mesure C-V HF.

Pour éliminer ce problème, il faut réduire le temps de mesure et limiter le plus possible le balayage en tension autour de V_{FB} . Ceci peut être réalisé en observant que la variation de la tension V_{FB} n'affecte pas la valeur de $C_{série} = (C_{FB} C_{ox} / C_{FB} + C_{ox})$, la variation de V_{FB} ne produit qu'une translation horizontale de la courbe C-V HF.

Il est alors possible de déterminer la variation de la valeur de V_{FB} après une contrainte donnée en ne mesurant que quelques points de la courbe C-V autour de la valeur précédente de V_{FB} . La tension pour laquelle la capacité mesurée est égale à $C_{série}$ est déterminée par interpolation quadratique sur cinq points. Cette amélioration permet de déterminer efficacement V_{FB} dans un minimum de temps et avec des tensions de polarisation négligeables par rapport à la tension de contrainte. L'effet de cette modification est illustré sur la figure 6.18.

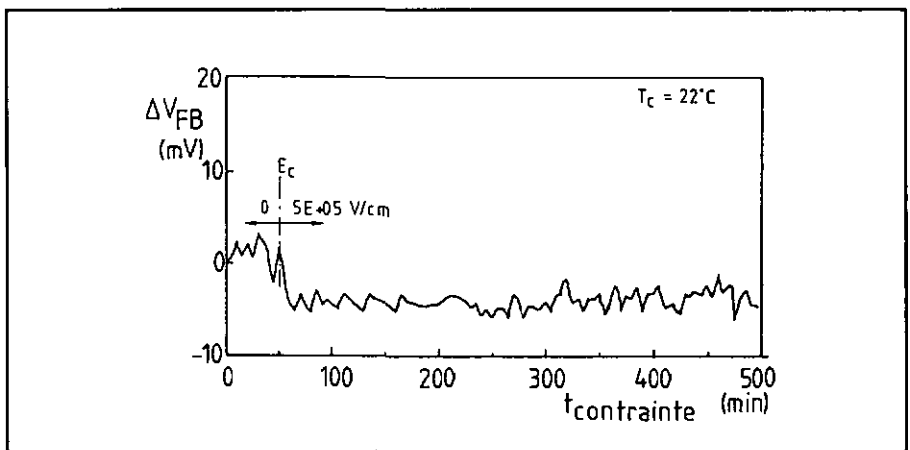


Figure 6.18: Effet d'une mesure courte sur la mesure de la dérive de V_{FB} .

Un programme gérant la mesure BTTS a été développé et permet d'effectuer des mesures dans différentes conditions et tient compte des améliorations décrites ci-dessus.

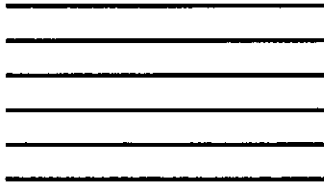
6.6 Conclusions

Les mesures décrites ci-dessus sont des outils puissants pour l'étude des couches diélectriques déposées sur silicium.

Si les mesures C-V quasi-statique et haute fréquence permettent d'obtenir des informations sur les paramètres de fabrication, les mesures de D_{it} et les mesures BTTS donnent des informations très complètes sur les charges parasites se trouvant dans les couches diélectriques.

Les phénomènes de dérive étant très fins, il a été nécessaire d'optimiser la méthode de mesure afin de ne pas trop perturber le système testé.

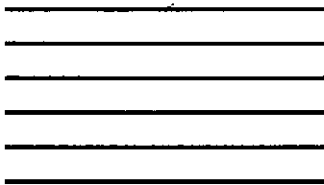
Les résultats obtenus pour les couches d'oxyde d'aluminium déposées seront présentés et discutés dans le chapitre 8.



Chapitre 7

Modélisation de la dérive de V_{FB} .

Ce chapitre discute quelques modèles proposés dans la littérature et présente un modèle nouveau pouvant expliquer les mécanismes des dérives observées.



7 Modélisation de la dérive de V_{FB}

7.1 Introduction

Quelques auteurs ont proposé des modèles pouvant décrire les mécanismes provoquant les dérives observées. Ces modèles invoquent tous des phénomènes de polarisation de la couche d'oxyde d'aluminium [7.1, 7.2, 7.3].

Les mécanismes invoqués peuvent être classés en trois catégories:

- déplacement de ions mobiles.
- modification des densités de charges trappées à l'interface (D_{it}).
- polarisation des couches d'oxydes.

Le mécanisme de déplacement d'ions proposé par Snow et al.[7.3] prédit que l'amplitude de la dérive atteint une valeur de saturation lorsque la tension de contrainte appliquée est grande. Du fait que les dérives observées répondaient symétriquement à des tensions de contraintes positives ou négatives et que l'amplitude de ces dérives était proportionnelle à la tension de contrainte appliquée, ce mécanisme a été éliminé d'emblée par Ligtenberg[7.4].

Le mécanisme de dérive faisant intervenir les charges trappées à l'interface ne fut pas non plus retenu par Ligtenberg car il n'a observé aucune modification de D_{it} [7.4] dans les échantillons qu'il a étudiés.

Plusieurs auteurs ont également proposé des modèles basés sur des courants de transport électroniques à travers les structures MAOS.

Walden et al.[7.5] ont étudiés les courants pouvant apparaître dans des structures MAOS et ont montré que deux types de courant pouvaient intervenir: un courant de polarisation et un courant électronique dépendant de façon exponentielle du champ électrique à travers l'oxyde. Ces auteurs affirment que le courant est créé par émission d'électrons trappés résultant de champs électriques intenses.

D'autres modèles faisant intervenir des phénomènes de conduction électronique ont encore été présentés[7.6, 7.7, 7.8], mais ceux-ci comme les modèles cités précédemment ne sont pas ou que partiellement en accord avec les résultats obtenus par les mesures BTTS.

Les deux modèles proposés ici essaient de tenir compte au maximum des résultats expérimentaux décrits dans les chapitres 3 et 5 ainsi que de ceux qui seront présentés dans le chapitre 8. Ils tiennent compte du fait que la dérive tant sur les ISFETs que sur les capacités MAOS est principalement un effet "solid-state" localisé dans la couche d'oxyde d'aluminium et est

probablement due à un mécanisme de déplacement d'ions par effet tunnel stimulé par phonons (phonon induced tunneling of ions)^[7.9, 7.10].

7.2 Ions traversant une barrière de potentiel

Ce premier modèle décrit un déplacement de charges mobiles et essaie d'estimer le coefficient de transmission de différents ions à travers une barrière de potentiel de hauteur V_0 et de largeur a (fig. 7.1). Dans ce modèle, les ions mobiles se déplacent à travers la couche d'oxyde d'aluminium d'une interface à l'autre.

Le coefficient de transmission à travers la barrière de potentiel est estimé pour quelques ions en prenant des valeurs raisonnables pour V_0 et a , basées sur les résultats obtenus lors de l'étude de la structure de la couche déterminée précédemment (c.f. chap .5).

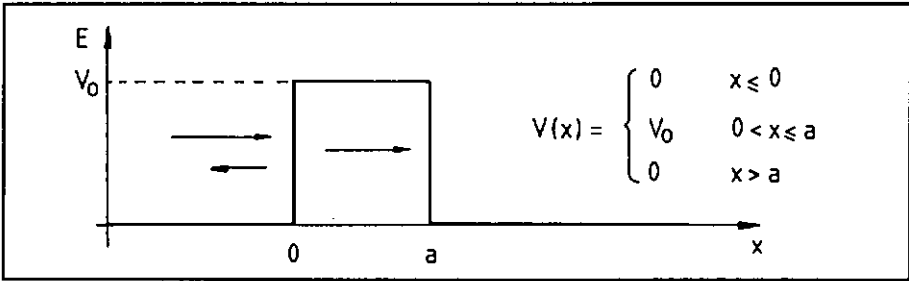


Figure 7.1: Barrière de potentiel de hauteur V_0 et de largeur a .

La densité de probabilité des ions est donnée par l'équation de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (7.1)$$

Dont les solutions sont:

$$\begin{aligned} x \leq 0: \quad \psi(x) &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ k &= \sqrt{2mE} / \hbar \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} 0 < x \leq a: \quad \psi(x) &= Ce^{\rho x} + De^{-\rho x} \\ \rho &= \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$x > a: \quad \psi(x) = E e^{ikx} \quad (7.4)$$

Le coefficient de transmission de la barrière est donné par:

$$T = |E|^2 / |A|^2$$

$$T = \frac{4 E (V_0 - E)}{4 E (V_0 - E) + V_0^2 \operatorname{sh}^2(\rho a)} \quad (7.5)$$

Dans le cas où $\rho a \gg 1$ alors:

$$T \cong \frac{16 E (V_0 - E)}{V_0^2} \exp(-2\rho a) \quad (7.6)$$

En appliquant ce résultat à différents ions, avec les valeurs ci-dessous:

$$E \cong kT \cong 26 \text{ meV}$$

$$V = 1 \text{ eV}$$

$$a = 1 \text{ \AA}$$

$$m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

T devient donc:

$$T \cong 0.42 e^{-2\rho a} \quad (7.7)$$

ce qui donne pour les ions:

H^+	: $\rho a = 22$;	$T = 3 \cdot 10^{-20}$
Li^+	: $m_{Li} \cong 7 m_{H^+}$;	$T \cong 10^{-51}$
Na^+	: $m_{Na} \cong 39 m_{H^+}$;	$T < 10^{-120}$

Ces valeurs montrent que la possibilité qu'un ion traverse une telle barrière de potentiel peut être possible pour des ions H^+ , ce qui renforce l'hypothèse d'une conduction par tunneling d'ions H^+ énoncée précédemment (c.f. chap. 5).

En considérant une quantité de $10^{18} H^+/cm^3$, soit 1 ppm d'ions trappés dans la couche d'oxyde d'aluminium (ce qui représente un courant de l'ordre de 10^5 charges/s cm^2 et correspond à une dérive de l'ordre de 1 mV/heure), ainsi qu'une distance $a \approx 0.7 \text{ \AA}$, la valeur correspondante pour T devient^[7.9]:

$$T \cong 10^{-14} \quad (7.8)$$

Il est à noter qu'une distribution de la valeur de a d'environ $\pm 50\%$ conduit donc à une variation de six ordres de grandeurs pour T .

En admettant encore que les ions H^+ ont une énergie comprise entre E et $E + dE$ et suivent une distribution de Boltzmann, le nombre de particules possédant l'énergie comprise entre ces deux limites est donné par:

$$dN = \frac{1}{kT} \exp(-E/kT) dE \quad (7.9)$$

ce qui donne pour un cas classique:

$$N \sim \int_V \frac{1}{kT} e^{-E/kT} dE \quad (7.10)$$

et pour un cas quantique:

$$T = \int_0^V T(E) \frac{1}{kT} e^{-E/kT} dE \quad (7.11)$$

avec $T(E)$ donné par l'équation 7.7.

L'évaluation de cette équation par la méthode de Gauss (approx. numérique) permet de trouver que^(7.9):

$$T \sim e^{-A/kT} \quad (7.12)$$

sur un relativement grand intervalle de température 300 – 700 °K

En considérant une barrière de potentiel de hauteur $V = 1$ eV, il vient par approximation numérique:

$$\begin{array}{ll} \text{pour } a = 1 \text{ \AA} & : \quad A \sim 0.95 \text{ eV} \\ a = 0.5 \text{ \AA} & : \quad A \sim 0.08 \text{ eV} \end{array}$$

ce qui correspond bien avec l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux trouvés ($E_a = 200 \pm 40$ meV) et confirme la dépendance exponentielle en fonction de la température (cf. chap. 8).

Ce modèle conduit également à un courant de polarisation interfacial de la forme^[7.1] $j(t) \approx 1/t$, ce qui donne une dérive ΔV_{FB} telle que:

$$\Delta V_{FB} \approx \Delta Q \approx \int_0^1 \frac{1}{t + t_0} dt \approx \ln \left[\frac{1}{t_0} + 1 \right] \quad (7.13)$$

Ceci indique que la tension V_{FB} dérive suivant une loi logarithmique en fonction du temps, ce qui est conforme aux résultats des mesures BTTS (c.f. chap. 8).

7.3 Ions H^+ dans un double puits de potentiel

Le deuxième modèle proposé décrit un déplacement d'ions H^+ limité dans l'espace et correspond donc à une "polarisation locale". En admettant que les ions H^+ sont piégés dans les interstices vacants de la structure d'oxyde d'aluminium (c.f. chap. 5) et que ces ions ne peuvent se déplacer que d'un interstice à l'autre, il est possible de considérer les ions piégés dans un double puits de potentiel (fig: 7.2) où la distance 2λ entre les deux puits est la distance d'un site énergétiquement favorable à l'autre séparés par une barrière dont l'épaisseur est de l'ordre de l'angström^[7.10]. Dans ce modèle, les ions peuvent traverser la barrière de potentiel par effet tunnel. Sans tenir compte de la température, ce double puits est décrit par le modèle:

$$V(x) = \begin{cases} \gamma (x + \lambda)^2 & \text{pour } x \leq 0 \\ \gamma (x - \lambda)^2 & \text{pour } x > 0 \end{cases} \quad (7.14)$$

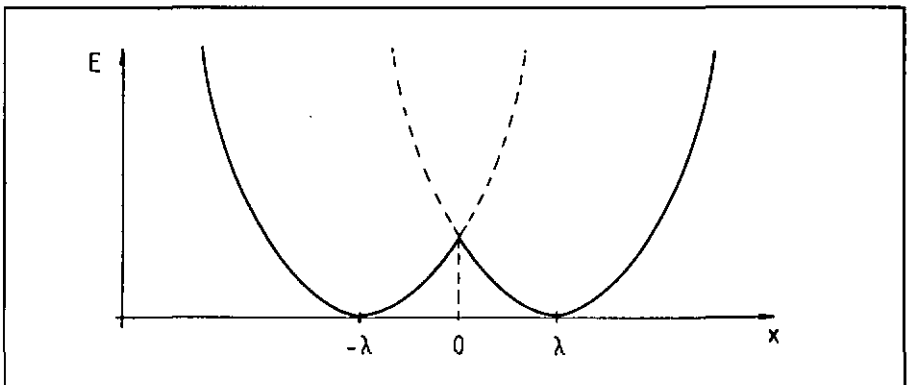


Figure 7.2: modèle à double puits de potentiel.

Pour chaque puits de potentiel indépendant, l'équation de Schrödinger s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \gamma(x + \lambda)^2 \psi(x) = E x \quad (7.15)$$

avec $\alpha = \sqrt{\frac{2m\gamma}{\hbar^2}}$ et $y = x + \lambda$,

il vient:

$$-\frac{d^2\psi}{dy^2} + \alpha^2 y^2 \psi = \frac{2mE}{\hbar^2} \psi \quad (7.16)$$

dont les solutions harmoniques sont:

$$\psi_n(x) = A_n H_n(\sqrt{\alpha} y) e^{-\frac{\alpha}{2} y^2} \quad (7.17)$$

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega \quad \text{avec } \omega^2 = 2 \frac{\gamma}{m} \quad (7.18)$$

dans l'état fondamental $n = 0$

$$E_0 = \frac{\gamma}{\alpha} \equiv \frac{V_0}{\alpha \lambda^2} \quad \text{avec } V_0 = \gamma \lambda^2 \quad (7.19)$$

$$\psi_1^0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{\alpha}{2} (x + \lambda)^2\right] \quad (7.20)$$

$$\psi_2^0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{\alpha}{2} (x - \lambda)^2\right] \quad (7.21)$$

Lorsque les deux puits de potentiel sont couplés, le recouvrement des deux fonctions d'onde impose que:

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^0(x) H(x) \psi_2^0(x) dx \quad (7.22)$$

mais comme

$$H(x) \psi_2^0(x) = \frac{\hbar}{2} \omega \psi_2^0(x) \tag{7.23}$$

il vient:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2} \omega \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^0(x) \psi_2^0(x) dx \tag{7.24}$$

$$= \frac{\hbar}{2} \omega \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2 + \lambda^2)} dx$$

$$= \frac{\hbar}{2} \omega e^{-\alpha \lambda^2}$$

ce qui donne le système à deux niveaux:

$$H \psi_1^0 = E_0 \psi_1^0 + \Delta E \psi_2^0 \tag{7.25}$$

$$H \psi_2^0 = E_0 \psi_2^0 + \Delta E \psi_1^0 \tag{7.26}$$

dont les solutions propres ψ_+ et ψ_- telles que $H\psi_{\pm} = E_{\pm}\psi_{\pm}$, sont données par:

$$\begin{vmatrix} E_0 - E_{\pm} & \Delta E \\ \Delta E & E_0 - E_{\pm} \end{vmatrix} = 0 \tag{7.27}$$

d'où les valeurs propres $E_{\pm} = E_0 \pm \Delta E$

et les fonctions propres:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^0 - \psi_2^0)$$

vrai si $\Delta E \ll E_0$ (7.28)

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^0 + \psi_2^0)$$

ce qui donne les solutions:

$$\psi(t) = \psi_+ \exp\left(\frac{-i E_+ t}{\hbar}\right) \pm \psi_- \exp\left(\frac{-i E_- t}{\hbar}\right) \tag{7.29}$$

Ces solutions indiquent que le système oscille entre les deux états ψ_+ et ψ_- avec une fréquence f donnée par:

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (7.30)$$

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{E_+ - E_-}{\hbar} = 2 \Delta E / \hbar \\ &= \sqrt{2 \frac{\gamma}{m}} \exp(-\alpha \lambda^2) \end{aligned} \quad (7.31)$$

qui peut être identifiée à $f_0 \equiv f$ en admettant une barrière carrée entre les deux puits de largeur λ et de hauteur V_0 donné par:

$$V_0 = \gamma \lambda^2 \exp(-2 \alpha \lambda^2) \quad (7.32)$$

et avec f_0 donné par:

$$f_0 \equiv \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{2 \frac{V_0}{m}}}{\lambda} = 2 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \quad (7.33)$$

où f_0 correspond à la fréquence de vibration des ions dans le potentiel.

avec

$$\begin{aligned} V_0 &= 1 \text{ eV} \\ m &= m_{H^+} \\ \lambda &= 1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les particules oscillent donc du puits ① vers ② et réciproquement de sorte que les taux d'occupations moyens P_1 et P_2 de chaque puits sont identiques.

Sous l'action d'un champ électrique, un décalage d'énergie $\delta E = 2q\lambda E$ se forme entre les deux puits et le potentiel devient asymétrique et conduit à une "polarisation locale". Ce cas est discuté par Dissado et al.[7.11] et dans le cas où la différence d'énergie entre les deux puits ne dépend que du champ électrique externe, la polarisation qui en découle est donnée par:

$$P = q \lambda \tanh\left(\frac{\delta E}{2kT}\right)n \quad (7.34)$$

où n est le nombre de ions H^+ trappés dans la couche d'oxyde d'aluminium.

En prenant: $E = 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ et $\lambda = 1 \text{ \AA}$ alors $\delta E \cong 10 \text{ meV}$

La fonction $\tanh(x)$ peut donc être évaluée pour des $x < 1$ par:

$$\tanh(x) = x + \frac{x^3}{3} + \dots \quad (7.35)$$

où le terme $\frac{x^3}{3}$ peut encore être négligé car $x \leq \frac{\delta E}{2kT} \cong 0.38$, ce qui donne:

$$P \cong q \lambda \frac{\delta E}{2kT} = q \lambda \frac{2q\lambda E}{2kT} \quad (7.36)$$

comme:

$$\Delta V_{FB} = \frac{\partial P}{\partial t} \quad (7.37)$$

il en découle que la dérive est bien proportionnelle au champ électrique appliqué pendant la contrainte.

L'effet de la température n'a pas encore été pris en considération dans le mécanisme de "tunneling" décrit ci-dessus.

En réalité, les mouvements des ions dans les solides sont mieux décrits par un effet tunnel induit par les phonons tel que discuté par Sussmann^[7.10]. Dans le cas où l'ion considéré est à l'équilibre thermodynamique avec le cristal, la probabilité de transition d'un puits à l'autre est approchée par^[7.10]:

$$W = f_0 e^{-\frac{V_0}{kT}} \quad (7.38)$$

Ce comportement indique un phénomène activé en température, ce qui correspond bien aux résultats obtenus (cf. chap. 8).

La forme de cette probabilité permet, en supposant une distribution des valeurs de W (c.f. § 7.2), d'affirmer, selon Kliem et al.^[7.11], que ce mécanisme de "tunneling" conduit à un courant de relaxation de la forme $j(t) \approx 1/t$, ce qui provoque une dérive ΔV_{FB} identique à celle de l'équation 7.13.

Ce modèle correspond donc en tous points aux résultats expérimentaux qui sont développés dans le chapitre suivant.

7.4 Conclusions

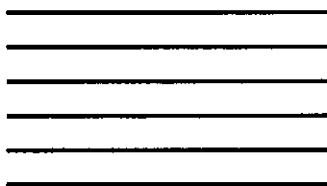
Chacun des deux modèles présentés permet de donner une description possible du phénomène de dérive observé.

Le premier modèle se base sur un déplacement d'ions à travers la couche d'oxyde d'aluminium où les ions H^+ , provenant soit de la couche ou soit de l'électrolyte, traversent la couche d'oxyde d'aluminium et sont bloqués à l'interface Al_2O_3/SiO_2 lors de l'application d'un champ électrique. Ce processus est fort semblable à la charge d'un condensateur plan où la charge accumulée varie exponentiellement en fonction du temps.

L'inversion du sens du champ électrique permet de faire migrer ces ions en sens inverse jusqu'à l'interface Al_2O_3 /électrolyte où ils peuvent se distribuer dans l'électrolyte car cette interface n'est pas "bloquante". Il n'y aura dans ce cas pas accumulation de charges et de ce fait, le processus n'est pas symétrique par rapport au champ électrique.

Le deuxième modèle, basé sur un déplacement très limité de ions mobiles, correspond à une polarisation locale de la couche d'oxyde d'aluminium en présence d'un champ électrique. Les prédictions de ce second modèle correspondent très bien avec les résultats obtenus et présentés dans le chapitre 8. Par conséquent le processus de tunneling de ions H^+ induit par des phonons est le mécanisme principal gérant les dérives observées et est le plus probable.

Le fait que la dérive semble s'approcher plus d'un modèle linéaire que d'un modèle logarithmique après un long temps de fonctionnement indique cependant que la cause de la dérive observée n'est pas unique et que d'autres mécanismes (secondaires) doivent se superposer au processus principal. Le mécanisme de conduction d'ions à travers l'oxyde d'aluminium pourrait peut-être expliquer partiellement la déviation observée car le mécanisme de polarisation locale ne tient en effet pas compte des déplacements pouvant intervenir le long des joints de grains.

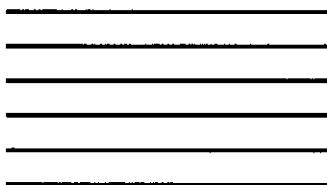


Chapitre 8

Dérive de la couche d'oxyde d'aluminium

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des mesures C-V et D_{it} ainsi que les dérives mesurées sur des structures MAOS.

L'influence de la concentration d'hydrogène lors de la fabrication des couches d'oxyde d'aluminium est également présentée.



8 Dérive de la couche d'oxyde d'aluminium

8.1 Introduction

Des capacités MOS (Al-SiO₂-Si), MAS (Al-Al₂O₃-Si) et MAOS (Al-Al₂O₃-SiO₂-Si) ont été réalisées sur des plaquettes de silicium type n (dopage $2 \cdot 10^{14}$ at/cm³, orientation <100>). Les pastilles d'aluminium de 1mm² définissent chacune une capacité et sont au nombre de 100 par plaquette (cf. chap. 6).

La couche d'oxyde est formée par oxydation sèche à 1100°C suivie d'un recuit standard (N₂/H₂O, 450°C, 30').

La couche d'oxyde d'aluminium est déposée suivant les recettes décrites au chapitre 5 et la métallisation est réalisée par évaporation d'une source d'aluminium chauffée par bombardement électronique (E-beam).

La réalisation des pastilles d'aluminium est faite par lithographie standard et un traitement thermique standard (N₂, 450°C, 30') est finalement réalisé.

8.2 Résultats des mesures C-V et D_{it} sur structures MOS, MAS et MAOS

La mesure des courbes C-V quasi-statiques et hautes fréquences sur les capacités MOS, MAS et MAOS ont permis de déterminer les constantes diélectriques des couches d'oxyde qui montrent de faibles déviations par rapport aux valeurs tabulées dans la littérature (table 8.1). Les valeurs reportées ici ont été mesurées dans le cas statique et à une fréquence de 1 MHz.

Couche	const. diél. mesurée	const. diél. théorique
Oxyde de silicium	3.5 ± 0.1	3.9 (8.1)
Oxyde d'aluminium	10.2 ± 0.2	9.0 (8.2)

Table 8.1: Valeurs des constantes diélectriques des couches d'oxydes utilisées.

Ces mesures ont également permis de mettre en évidence la haute résistivité des couches d'oxyde utilisées ($\rho_{ox} = 5 \cdot 10^{16}$ Ωcm, $\rho_{AlOx} = 2 \cdot 10^{16}$ Ωcm) ainsi que l'absence de charges mobiles dans les couches d'oxydes.

Les tensions de bandes plates V_{FB} mesurées pour les trois types de structures peuvent être considérées comme normales pour les structures MOS et MAOS (-0.35 V et -1.5 V respectivement) (fig. 8.2, 8.3). Pour les structures MAS, V_{FB} est trop positive (13.6 V) (fig. 8.4), ce qui indique qu'une relativement grande quantité de charges fixes négatives se trouve piégée dans la couche d'oxyde d'aluminium. La quantité de charges fixes Q_{ox}/q mesurée pour la structure MAS est de $5 \cdot 10^{12}$ at./cm². Ces charges sont nettement moins nombreuses pour les structures

MAOS et MOS ($2 \cdot 10^{11}$ at./cm² et $5 \cdot 10^9$ at./cm² respectivement). Cet excès de charges peut provenir d'un manque d'ions aluminium en défaut dans la couche d'oxyde d'aluminium (cf. chap. 5).

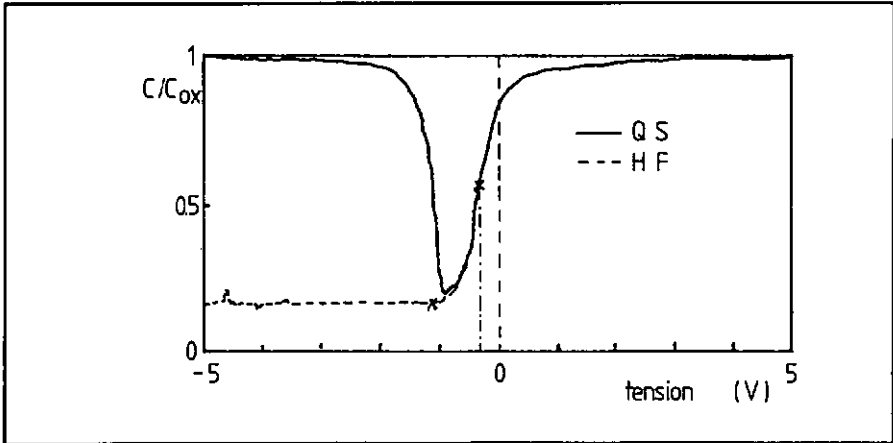


Figure 8.2: Courbes C-V quasi-statique et haute fréquence d'une structure MOS.

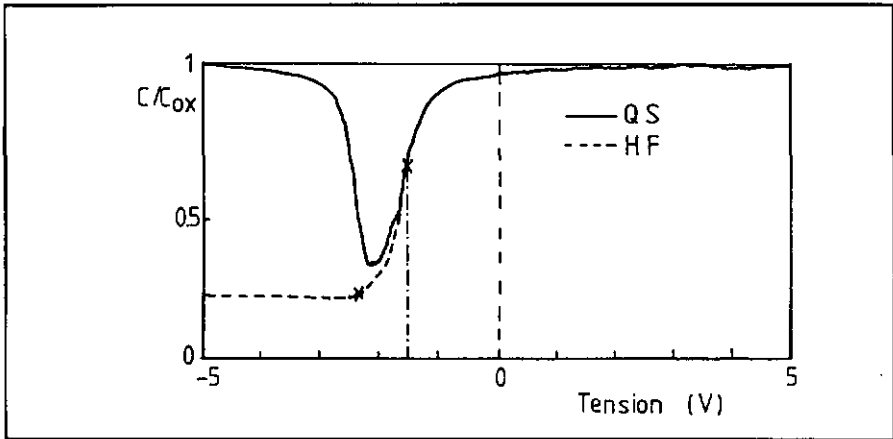


Figure 8.3: Courbes C-V quasi-statique et haute fréquence d'une structure MAOS.

La quantité de charges trappées à l'interface oxyde/silicium des structures MAS est également largement supérieure à celles des structures MAOS et MOS (fig. 8.5, 8.6 et 8.7).

La cause de ces quantités de charges excessives mises en évidence dans les structures MAS proviennent du fait que le silicium peut réagir de façon non contrôlée avec les gaz présents dans le réacteur pendant la déposition APCVD de l'oxyde d'aluminium et ainsi provoquer la formation

d'une couche d'oxyde de composition variable $Al_xSi_yO_z$ à l'interface. Cette couche mal définie stoechiométriquement contient un grand nombre de liaisons non saturées qui sont interprétées comme autant de charges fixes ou trappées à l'interface Si/SiO₂. Dans le cas d'une structure MAOS, l'oxydation thermique du silicium permet d'une part la réalisation d'une interface Si/SiO₂ de très bonne qualité et, d'autre part, la couche d'oxyde de silicium empêche le silicium de réagir. Par conséquent, cette couche évite la formation d'une couche mal définie et ainsi les charges fixes et trappées à l'interface SiO₂/Al₂O₃ ne peuvent exister.

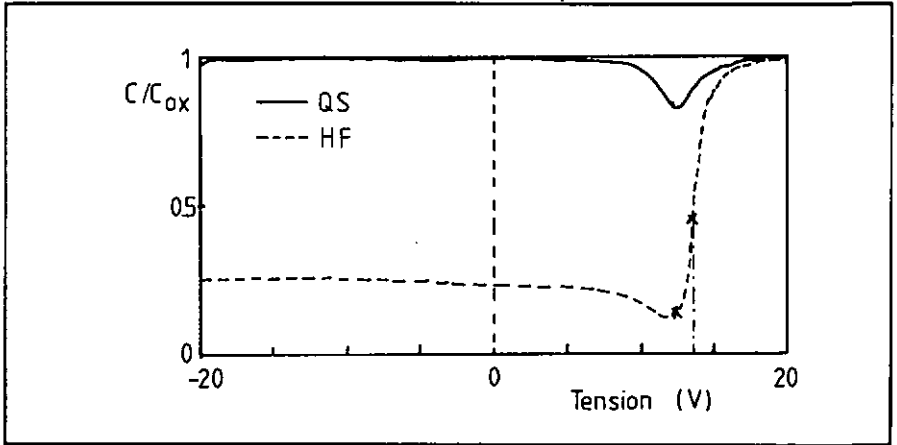


Figure 8.4: Courbes C-V quasi-statique et haute fréquence d'une structure MAS.

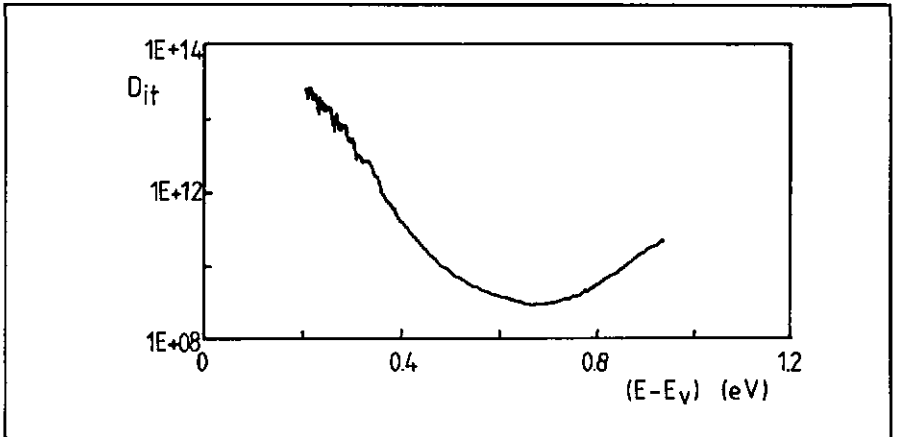


Figure 8.5: Courbe D_{it} d'une structure MAS.

Les excès de charges constatés sur les structures MAS ne se retrouvent donc pas sur les structures MAOS, ce qui fait que la qualité des capacités MAOS est comparable à celle des capacités MOS.

Ces structures permettent donc la mesure de V_{FB} par une mesure C-V haute fréquence et permet l'utilisation de ces capacités pour des mesures BTTS.

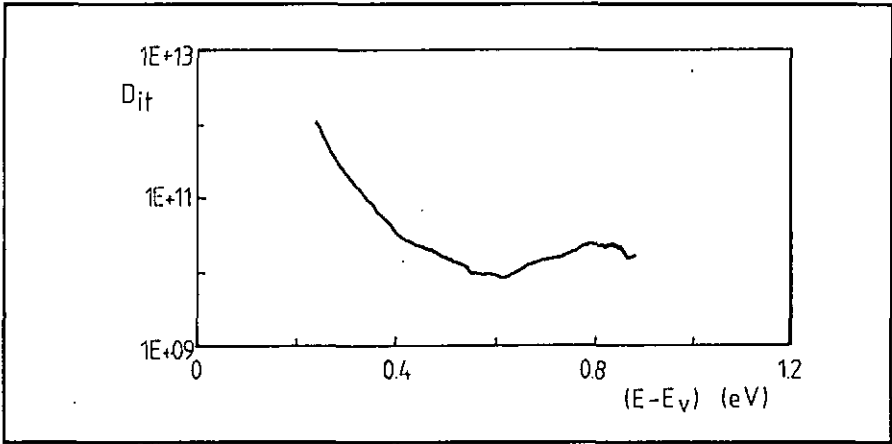


Figure 8.6: Courbe D_{it} d'une structure MAOS.

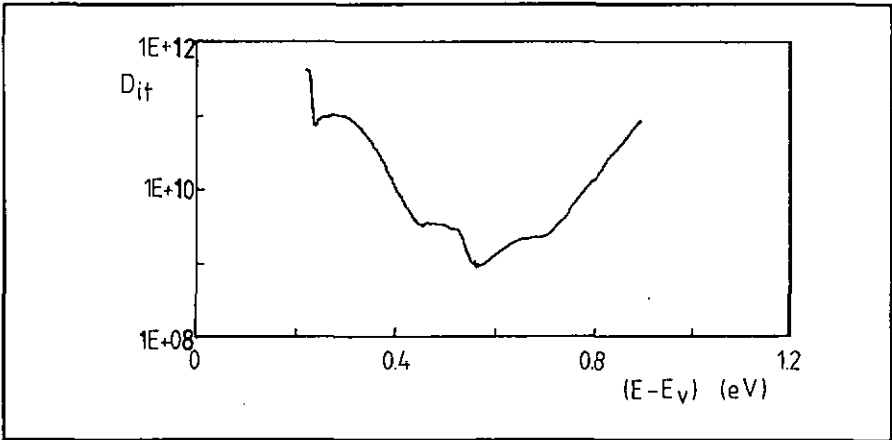


Figure 8.7: Courbe D_{it} d'une structure MOS.

8.3 Résultats des mesures BTTS sur les structures MAOS

Les mesures BTTS effectuées ont permis, outre le comportement de la dérive au cours du temps, de déterminer l'influence de la température et de la tension de contrainte sur le comportement de la dérive.

Pour toutes les mesures, le temps (effectif) de contrainte est de 5 minutes. Le temps de contrainte total est de 500 minutes, ce qui correspond à 100 cycles de mesure. Ces conditions correspondent à celles utilisées par Ligtenberg^[8.3].

Les premières séries de mesures BTTS ont été faites à tension de contrainte constant et V_{FB} a été déterminé chaque fois par une mesure C-V haute fréquence normale.

Les séries suivantes ont été réalisées à champ électrique constant et la détermination de V_{FB} s'est faite en ne mesurant que quelques points autour de la valeur précédente de V_{FB} (mesure courte) après avoir déterminé C_{FB} par une mesure C-V haute fréquence complète au début de la mesure (cf. chap. 6).

8.3.1 Comportement de la dérive en fonction du temps

Le comportement de la dérive des structures MAOS en fonction du temps a été étudié.

La mesure consiste à appliquer une tension de contrainte constante pendant de courtes périodes de façon à pouvoir déterminer V_{FB} après chaque cycle, ceci à plusieurs températures.

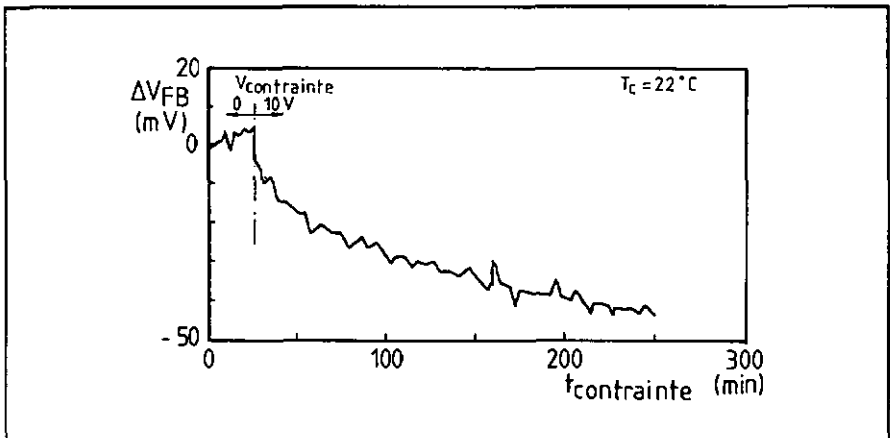


Figure 8.8: Courbe typique d'une mesure de ΔV_{FB} en fonction du temps par la méthode BTTS.

Les dérives de la tension de bandes plates V_{FB} mesurées sur les capacités MAOS ont le même comportement que celles trouvées pour les ISFETs (cf. chap. 3); ceci confirme donc bien que la dérive est causée par des effets physiques dans les couches diélectriques.

La figure 8.8 montre une courbe typique d'une telle dérive et illustre également que la tension de contrainte a été gardée à 0 V pour les dix premiers cycles avant l'application de la tension prévue, ceci afin d'éviter qu'une dérive résiduelle ne puisse troubler la mesure.

Pour éviter la mesure de dérives résiduelles lors de mesures successives de la même capacité, les mesures sur la même capacité ont été espacées de plus de 24 heures afin que la capacité puisse revenir à l'équilibre thermodynamique.

Les courbes de dérives obtenues peuvent être ajustées en première approximation sur un modèle du type [8.3, 8.4]:

$$\Delta V_{FB}(t) = A \log \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right) \quad (8.1)$$

La figure 8.9 montre la courbe de la figure 8.8 en représentation log-lin sur laquelle un ajustage est fait en utilisant le modèle exposé ci-dessus.

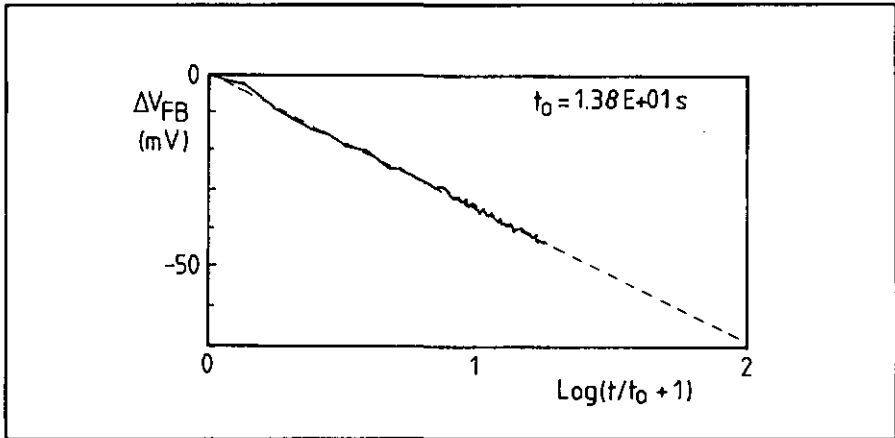


Figure 8.9: Ajustage de la dérive temporelle de V_{FB} avec le modèle décrit par l'équation 8.1.

Les nombreuses mesures de dérive effectuées montrent quelquefois des écarts par rapport au modèle donné ci-dessus. Pour plusieurs mesures, la dérive suit d'abord un modèle logarithmique et après quelques 300 minutes de contrainte (à température ambiante) celle-ci devient linéaire. Il semble alors nécessaire de distinguer la dérive à court terme qui peut toujours être décrite par un

modèle logarithmique et la dérive à long terme qui semble obéir à un autre mécanisme. Si la dérive à court terme peut être décrite par un déplacement microscopique de ions H^+ dans les micro-cristaux d'oxyde d'aluminium, la dérive à long terme peut être provoquée par le déplacement d'ions le long des joints de grains. Cette hypothèse sera très difficile à vérifier car l'amplitude de ce phénomène est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure sur V_{FB} .

La mesure de V_{FB} par la méthode normale (longue) ou courte et l'application d'une tension constante ou d'un champ électrique constant vont modifier les dérives obtenues. Cependant, la mesure de V_{FB} par la méthode normale et à tension constante avec les paramètres utilisés ne modifie pas le comportement de la dérive mais amplifie les amplitudes mesurées (cf. chap .6).

8.3.2 Comportement de la dérive en fonction de la tension de contrainte

Des mesures faites à différentes tensions de contrainte montrent que l'amplitude de la dérive est en général directement proportionnelle à la tension appliquée pendant le temps de contrainte.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par plusieurs auteurs [8.3, 8.4, 8.5] (fig. 8.10).

L'amplitude de la dérive, ne pouvant être déterminée par une valeur de saturation, est définie comme étant l'amplitude de la dérive après un certain temps de contrainte à température constante. Pour les mesures à température ambiante, ce temps a été fixé à 250 minutes.

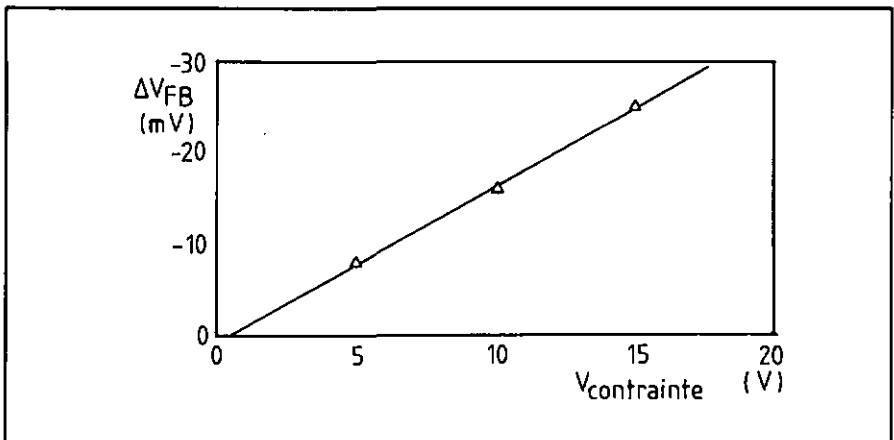


Figure 8.10: Influence de la tension de contrainte sur la dérive de V_{FB} .

Les mesures effectuées montrent cependant que cette proportionnalité n'est pas toujours présente.

En effet, si l'amplitude de la dérive est bien proportionnelle pour des tensions de contraintes positives, elle ne l'est généralement plus pour des tensions de contraintes négatives. Cet effet

semble être lié à l'utilisation de la méthode de mesure longue et disparaît lors de l'utilisation de la méthode courte pour la détermination de V_{FB} .

8.3.3 Comportement de la dérive en fonction de la température de contrainte

Le comportement de la dérive en fonction de la température a été déterminé en mesurant l'amplitude de la dérive pour différentes températures de contrainte tout en gardant la tension de contrainte constante.

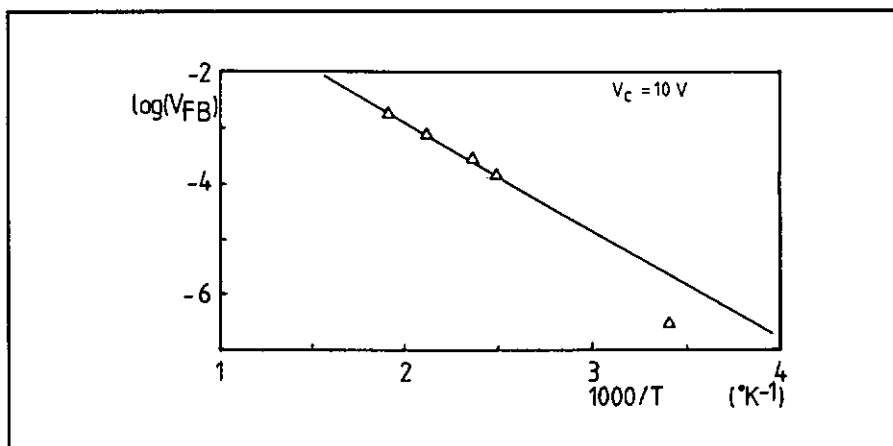


Figure 8.11: Influence de la température de contrainte sur la dérive de V_{FB} .

La détermination de l'amplitude de la dérive est basée sur les mêmes critères que pour la mesure de l'influence de la tension de contrainte (cf. 8.3.2).

Ces mesures montrent que l'amplitude de la dérive en fonction de la température peut être décrite par le modèle:

$$\Delta V_{FB} = A e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (8.2)$$

avec une énergie d'activation $E_a = 200 \pm 40$ meV (fig.8.11).

La faible valeur de cette énergie indique que la dérive ne dépend que faiblement de la température, ce qui renforce l'hypothèse de conduction par tunneling des ions H^+ (cf. chap. 5).

8.4 Modification de la concentration d'hydrogène

Pour vérifier les modèles exposés au chapitre 7, la concentration d'hydrogène utilisée pendant la déposition APCVD des couches d'oxyde d'aluminium a été modifiée (cf. chap.5) et une série de plaquettes composées de capacités MAOS a été réalisée.

Des mesures BTTS effectuées sur ces plaquettes[8.6] montrent que l'amplitude de la dérive de V_{FB} diminue lorsque le rapport $[H_2] / [AlBr_3]$ diminue (fig. 8.12).

La dérive à long terme, c'est-à-dire la pente de la dérive pour des temps supérieurs à 250 minutes, est également influencée par le rapport $[H_2] / [AlBr_3]$ de telle sorte que la dépendance semble être linéaire (fig. 8.13).

Les résultats obtenus permettent donc de confirmer l'hypothèse de dérive par déplacement de ions H^+ par effet tunnel et montrent qu'il est possible d'optimiser le procédé de déposition de la couche d'oxyde d'aluminium pour diminuer la dérive de V_{FB} .

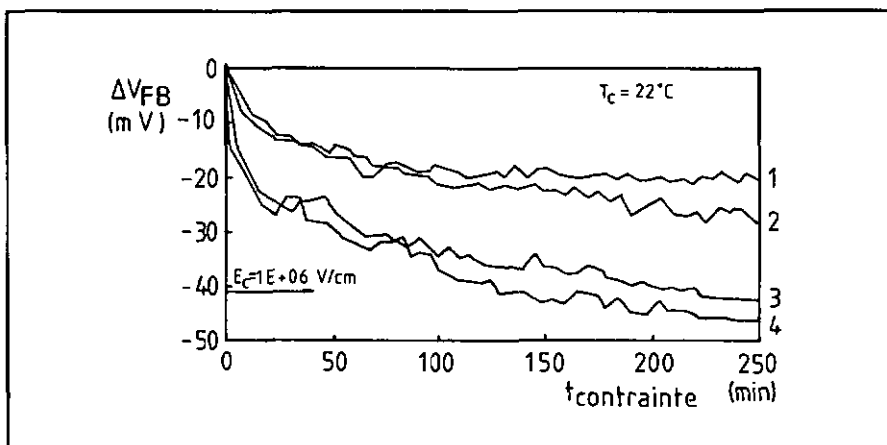


Figure 8.12 Influence du rapport $[H_2] / [AlBr_3]$ sur l'amplitude de la dérive de V_{FB} .

- 1) $[H_2] / [AlBr_3] = 30$
- 2) $[H_2] / [AlBr_3] = 150$
- 3) $[H_2] / [AlBr_3] = 300$
- 4) $[H_2] / [AlBr_3] = 625$

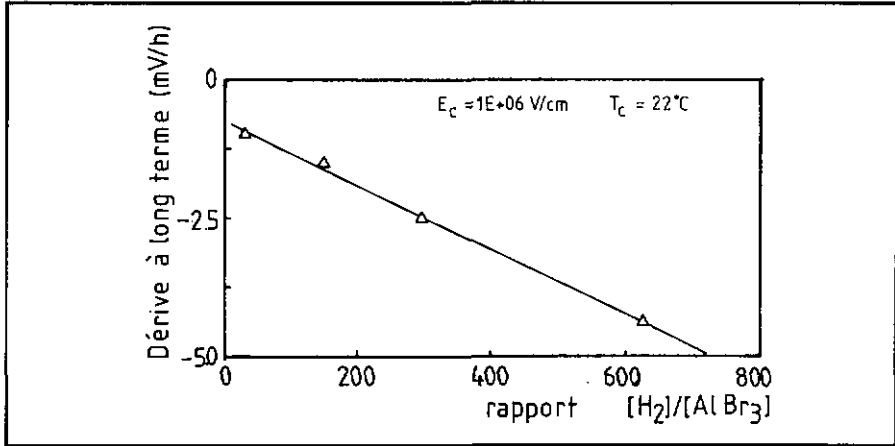


Figure 8.13: Dérive à long terme de V_{FB} en fonction du rapport $[H_2]/[AlBr_3]$.

La couche d'oxyde d'aluminium étant polycristalline, le déplacement des ions peut se faire soit par les joints de grains soit à travers les micro-cristaux. Les résultats obtenus ne permettent pas de quantifier la part relative à chacune de ces possibilités.

8.5 Effet d'un traitement thermique sous atmosphère ambiante

L'application d'un traitement thermique tel que celui décrit par van den Vlekkert^[8.7] montre que la dérive à long terme peut être fortement réduite.

Les résultats de mesures BTTS effectuées sur des capacités ayant subi un tel traitement thermique montrent que si l'amplitude de la dérive diminue d'un facteur 2, la dérive à long terme diminue d'un facteur 3 à 4 (fig. 8.14). Cela laisse supposer que le traitement thermique a pour effet principal de diminuer la quantité d'ions H^+ trappés dans les joints de grains tandis qu'il ne modifie que peu la quantité d'ions H^+ trappés dans les micro-cristaux.

La dérive de la tension V_{FB} serait donc provoquée par deux processus de déplacement d'ions H^+ , l'un faisant intervenir les ions trappés dans les joints de grains tandis que l'autre a lieu à l'intérieur des micro-cristaux. Cette nouvelle hypothèse reste encore à vérifier. Cette vérification reste cependant problématique dans la mesure où il n'est pas possible de faire varier la grosseur des grains avec le système APCVD à disposition. L'utilisation d'un système de déposition à basse pression permettrait peut être de pouvoir modifier la taille des grains et ainsi de privilégier un type de déplacement aux dépens de l'autre.

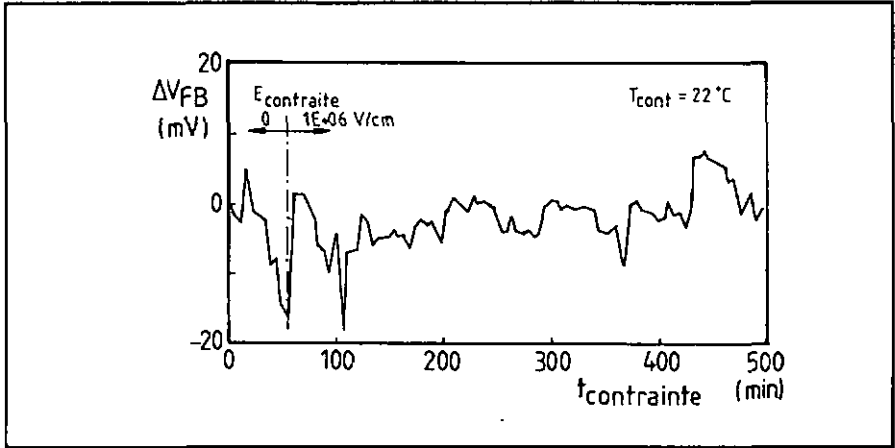
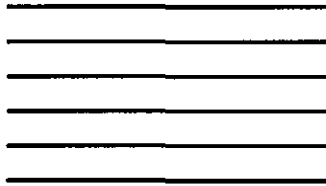


Figure 8.14: Dérive de V_{FB} sur des capacités MAOS ayant subi un traitement thermique (mesure courte).

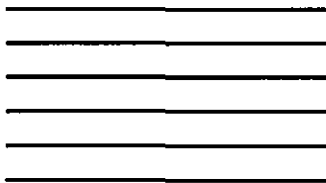
En plus, la résolution nécessaire pour obtenir des informations supplémentaires sur ces dérives est du même ordre de grandeur que les erreurs de mesure de V_{FB} , celles-ci étant limitées par les instruments de mesure utilisés.



Chapitre 9

Conclusions

Pour conclure ce rapport, les points principaux de ce travail sont ici rappelés et quelques suggestions pour une éventuelle poursuite de cette étude sont données.



9 Conclusions

9.1 Fabrication des ISFETs et technique de mesure

Plusieurs technologies peuvent être utilisées pour la fabrication d'ISFETs à grille en oxyde d'aluminium. Deux technologies ont été présentées ici: l'une simple et standard, l'autre compatible avec la technologie CMOS diffusée à partir d'oxydes dopés.

Si la première des technologies est très proche des technologies ISFETs mentionnées dans la littérature, la faisabilité d'ISFETs par une technologie compatible CMOS n'avait pas encore été démontrée. Les résultats obtenus permettent d'affirmer qu'une telle technologie existe et qu'il est tout à fait possible de réaliser simultanément des ISFETs et un circuit CMOS qui fonctionnent sur la même puce de silicium.

La technologie CMOS diffusée à partir d'oxydes dopés utilisée lors de cette étude n'est plus disponible actuellement dans les laboratoires du CSEM, celle-ci ayant été remplacée par une technologie CMOS totalement implantée. L'utilisation d'une nouvelle technologie de ce genre ne devrait pas poser d'importants problèmes s'il est tenu compte des remarques exposées dans ce rapport (le problème principal qui resterait à résoudre serait de déterminer l'épaisseur de la couche de "photoresist" nécessaire pour protéger les oxydes de grille pendant l'implantation ionique. Ce problème est cependant déjà suffisamment connu pour pouvoir être résolu sans difficultés).

La poursuite de cette étude pourra être divisée en deux volets. Le premier portera principalement sur la conception d'un nouveau jeu de masques pour la réalisation des ISFETs. Celui-ci tiendra compte des remarques exposées au chapitre 4 et devra être adapté à la nouvelle technologie CMOS implantée.

La deuxième phase sera la conception et la réalisation d'un circuit CMOS permettant l'utilisation de l'ISFET de manière indépendante d'un système électronique spécialisé externe. L'avantage d'une telle réalisation serait de pouvoir disposer d'un "capteur intelligent" facile à mettre en oeuvre. Le circuit à développer pourrait contenir non seulement l'électronique nécessaire au fonctionnement de l'ISFET, mais également une unité de correction qui rendrait la mesure indépendante du temps et de la température.

Les méthodes de compensation exposées au chapitre 3 permettent d'approcher et même d'atteindre les précisions requises pour des applications biomédicales lorsque l'étalonnage ou l'appariement (suivant le type de compensation utilisé) sont fait très soigneusement. Ces compensations peuvent encore être affinées, spécialement en ce qui concerne la compensation "hardware" dont l'étude devrait être approfondie. L'importance d'une compensation est cependant moindre dans la mesure où l'optimisation des conditions de déposition de la couche d'oxyde d'aluminium et un traitement

thermique adéquat rendent celle-ci superflue pour une utilisation courante de l'ISFET où une précision de ± 0.01 pH n'est pas requise.

D'autres travaux, visant à développer différentes méthodes d'encapsulation (encapsulation par enrobage de résine, encapsulation par soudage anodique du verre,...) ainsi que l'étude des phénomènes transitoires (stabilisation de la réponse de l'ISFET à l'enclenchement, temps de réponse,...) sont également nécessaires pour l'obtention d'un capteur utilisable pour des applications industrielles et biomédicales. De telles études sont actuellement en cours à l'Institut de Microtechnique de l'Université.

9.2 La couche d'oxyde d'aluminium

L'étude de la couche d'oxyde d'aluminium a porté sur plusieurs aspects: la fabrication de la couche et l'usinage chimique de celle-ci, sa caractérisation physico-chimique et l'étude de sa structure cristalline.

Le principe de fabrication retenu pour la réalisation des couches d'oxyde d'aluminium est basé sur l'hydrolyse du bromure d'aluminium en phase gazeuse. Le système de déposition APCVD utilisé a permis, après calibration, de déposer des couches d'oxyde d'aluminium de façon homogène et reproductible.

Les propriétés optiques (indice de réfraction) et physiques (vitesse de croissance, vitesse d'attaque,...) des couches déposées sont bien contrôlées et correspondent à celles mentionnées dans la littérature.

L'étude de la structure cristalline de ces couches a permis de montrer que celles-ci sont polycristallines avec des grains de 30 - 50 nm, que la structure (spinel) est du γ - Al_2O_3 , et que des ions H^+ peuvent être trappés dans les interstices vacants présents dans la structure γ - Al_2O_3 .

Cette étude a permis également de confirmer les résultats publiés dans la littérature.

Toutes les couches étudiées ont été déposées avec le même système APCVD et les essais réalisés montrent que le changement de température influence la phase cristalline des couches obtenues ainsi que leur vitesse d'attaque dans l'acide phosphorique.

La modification des concentrations de gaz pendant la déposition montre que la vitesse de croissance peut fortement changer mais n'a que peu d'influence sur la grosseur des grains. La taille de ces grains pourrait être contrôlée plus efficacement par l'utilisation d'un système de déposition CVD à basse pression, installation qui devrait bientôt être opérationnelle au CSEM.

Le travail effectué a permis de bien caractériser les couches déposées par CVD à 900°C et à pression atmosphérique ambiante. La suite de cette étude consisterait à pouvoir déterminer quelle est la phase cristalline optimale lors d'une utilisation de l'oxyde d'aluminium comme membrane sensible pour des ISFETs (sensibilité, sélectivité, dérive, temps de réponse,...) et de déterminer l'influence de la taille des grains sur les dérives observées. L'étude de la dérive des couches d'oxyde d'aluminium en fonction de la taille des grains pour la structure γ -Al₂O₃ pourrait permettre d'éclaircir quelques points encore obscurs, notamment en ce qui concerne une conduction éventuelle par les joints de grains.

9.3 Système et programmes de mesure

Le système de mesure utilisé comporte des instruments de mesure très sophistiqués, qui permettent la mesure de très petits courants et de très faibles impédances. L'utilisation de ces appareils au mieux de leurs performances n'est possible que si tous les paramètres expérimentaux peuvent être contrôlés de manière efficace.

Des programmes permettant d'effectuer automatiquement les mesures décrites précédemment ont été réalisés et ont permis de bien contrôler un maximum de paramètres expérimentaux. Ces programmes de mesures très spécialisés ont également permis d'affiner les modèles proposés et permettent d'accélérer l'étude d'autres couches diélectriques semblables à celles étudiées par l'utilisation des ces programmes de mesure.

L'adjonction systématique de nouveaux modules simulant le comportement des structures testées aux programmes de mesure réalisés permettrait de mettre en évidence et peut-être de comprendre certains phénomènes secondaires qui sont encore peu clairs aujourd'hui.

Le confort d'utilisation du système de test pourrait également être optimisé par une conception plus unifiée des programmes de mesure (emploi d'écrans et de commandes standardisés), ce qui éviterait un certain nombre d'erreurs de manipulation et de pertes de temps mais qui n'apporterait pas d'améliorations réelles au niveau des résultats.

9.4 Etude de la dérive et modélisation

L'étude de la dérive par l'utilisation de la méthode BTTS a permis de déterminer le comportement en fonction du temps, de la tension de contrainte appliquée ainsi qu'en fonction de la température. Ces résultats, complétés par ceux de l'étude sur la couche d'oxyde d'aluminium, ont permis la mise au points de deux modèles différents. Ceux-ci expliquent de façon très complète les mécanismes provoquant la dérive observée.

Le premier modèle est basé sur le déplacement d'ions H^+ mobiles à travers la couche d'oxyde d'aluminium tandis que le second est fondé sur un déplacement très local d'ions H^+ dans la couche d'oxyde d'aluminium ("polarisation locale" de la couche d'oxyde d'aluminium).

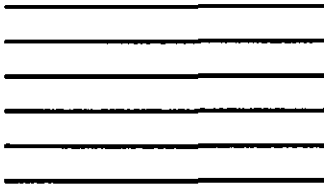
Si les résultats décrits au chapitre 8 ne sont que partiellement en accord avec les implications du premier modèle (proportionalité de la dérive en fonction de la tension de contrainte), ils concordent presque parfaitement avec les déductions découlant du second modèle proposé. Le phénomène de dérive s'explique donc mieux par un mécanisme de "polarisation locale" de la couche d'oxyde d'aluminium (i.e. déplacement d'ions par un effet tunnel induit par phonons) plutôt que par un phénomène de "conduction" à travers la couche d'oxyde d'aluminium.

Le fait que des divergences entre les résultats obtenus et les prédictions du deuxième modèle peuvent apparaître après de long temps de fonctionnement semble indiquer que la dérive est provoquée par plusieurs mécanismes secondaires superposés à celui décrit par le second modèle. En effet, celui-ci étant limité à des déplacements d'une maille élémentaire à l'autre ne considère pas le déplacement de ions le long des joints de grains. Ces déplacements pourraient être tenus responsables des déviations observées.

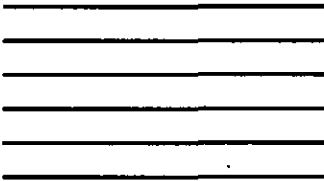
Ces déviations sont cependant si faibles qu'il est difficile, voire impossible, de pouvoir les déterminer de façon suffisamment précise et d'en tirer une information utilisable malgré l'utilisation de méthodes d'analyse et d'un équipement de mesure très sophistiqués. Ceci met bien en évidence les limites des analyses et instruments de mesures utilisés.

L'étude réalisée a permis de bien comprendre le mécanisme provoquant la majeure partie de la dérive observée. Il a donc été possible de réduire fortement cette dérive par l'optimisation des conditions de déposition de la couche d'oxyde d'aluminium et par l'application d'un traitement thermique approprié. La dérive résiduelle ne pouvant être totalement éliminée, celle-ci peut encore être compensée par les méthodes décrites au chapitre 3 ce qui permet d'obtenir la précision requise pour l'utilisation de pH-ISFETs dans le domaine biomédical.

Une étude plus approfondie de la dérive, spécialement en fonction de la grosseur des grains de la couche d'oxyde d'aluminium, pourrait peut-être permettre de comprendre les mécanismes provoquant cette dérive résiduelle.



Remerciements



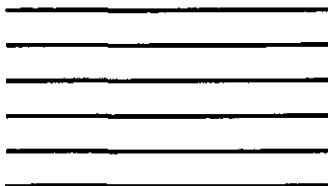
Le présent travail a été réalisé dans les laboratoires de l'Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel (IMT) et en partie dans les laboratoires du Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique (CSEM). Je remercie les directeurs de ces deux institutions d'avoir mis à disposition l'équipement nécessaire à la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse le professeur N.F. de Rooij pour sa disponibilité et son soutien constant durant toute la durée du travail, je remercie aussi les experts L.Bousse, M.Decroux et A. Shah qui pour leur disponibilité, leurs remarques pertinentes, les discussions (parfois longues) et/ou pour l'aide constructive qu'ils m'ont apportée, ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleurs délais.

Je remercie chaleureusement tous mes collègues de l'IMT ainsi que les collaborateurs du CSEM qui de près ou de loin ont collaboré à la réalisation de ce travail, pour leurs conseils, leur aide et leur disponibilité.

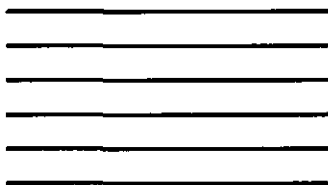
Je remercie également MM. J. Weber (IPH-NE) et Prof. D. Morris (IMS-NE) qui ont effectué les analyses des couches d'oxyde d'aluminium.

Je remercie finalement le Fond National pour la Recherche en Suisse (FNRS) et la Fondation Suisse pour la Recherche en Microtechnique (FSRM) pour leur soutien financier.



Annexe A

Description détaillée du processus de fabrication ISFET compatible CMOS par technologie Vapox.



Annexe A**Introduction**

Le processus de fabrication décrit ci-dessous est basé sur les technologies 1 à 3 du CEH^[A.11] (Centre Electronique Horloger, actuellement, CSEM, Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique à Neuchâtel). Ces technologies utilisant du vapox dopé pour la création des zones diffusées ne sont plus utilisées actuellement. Elles ont été remplacées par des technologies CMOS entièrement basées sur l'implantation ionique.

Technologie ISFET compatible CMOS

Matériau de base : Silicium monocristallin dimensions: plaquettes de 3" de diamètre
 orientation: <100>
 résistivité: 15 – 35 Ω cm
 dopage: $3 \cdot 10^{14}$ – $1.2 \cdot 10^{14}$ atomes/cm³

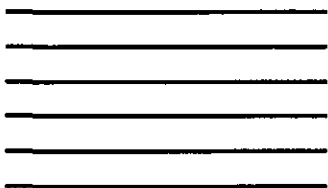
pas no	description
01	Nettoyage HNO ₃
02	oxydation 1, 1050 °C, 80', O ₂ sec (1000 Å)
03	implantation substrat: Q = $9 \cdot 10^{11}$ at/cm ³ , phosphore, 180 keV
04	nettoyage H ₂ SO ₄
05	oxydation 2, 1200°C, 30' N ₂ + 85' O ₂ humide + 15' O ₂ sec
06	photolithographie masque DP (caisson p)
07	attaque BHF, oxyde 1+2
08	nettoyage H ₂ SO ₄
09	oxydation 3, 1200 °C, 20' O ₂ sec (1000 Å)
10	implantation caisson: Q = $8.5 \cdot 10^{12}$ at/cm ³ , bore, 80 keV
11	nettoyage H ₂ SO ₄
12	diffusion 1, 1200 °C, 1410' N ₂
13	amincissement de l'oxyde à 5000 Å, HF 5%
14	oxydation 4, 1200 °C, 105' O ₂ humide + 35' O ₂ sec
15	photolithographie masque OD (diffusion)
16	attaque BHF, oxyde 3+4
17	nettoyage H ₂ SO ₄
18	oxydation 5, 1050 °C, 110' O ₂ sec (oxyde de grille)
19	photolithographie masque OG (définition de l'oxyde de grille)
20	attaque BHF, oxyde 5
21	nettoyage HNO ₃
22	ajustage oxyde 5 (HF+HNO ₃)

23	Si-poly LPCVD, 4500 Å
24	nettoyage mécanique+H ₂ SO ₄
25	photolithographie masque PS (définition Si-poly)
26	attaque plasma IPC, Si-poly
27	stripping resist
28	attaque BHF, oxyde 5
29	nettoyage HNO ₃
30	vapox bore 1000 Å + pur 1500 Å
31	photolithographie masque SN (diffusion n ⁺)
32	attaque BHF, vapox
34	vapox phosphore 3200 Å + pur 1500 Å
35	photolithographie masque GA (définition des grilles ISFET)
36	attaque BHF, vapox
37	nettoyage H ₂ SO ₄ + dip HF dilué
38	oxydation 6, programme ISF 04
39	ajustage oxyde 6 (HF+HNO ₃) (800 Å)
40	CVD-Al ₂ O ₃ , 900 °C, 600 Å
41	vapox pur, 3000 Å (masque d'oxyde)
42	photolithographie masque C1 (ouverture de contacts dans Al ₂ O ₃)
43	attaque BHF, vapox pur
44	nettoyage H ₂ SO ₄
45	attaque H ₃ PO ₄ bouillant, couche Al ₂ O ₃
46	attaque BHF, 3000 Å, vapox pur
47	photolithographie masque Co (ouverture des contacts dans SiO ₂)
48	attaque BHF, vapox bore+phosphore
49	Nettoyage H ₂ SO ₄ , nettoyage NH ₄ F + (NH ₄) ₂ HPO ₄
50	métallisation Al, 1.2 µm, 80 °C
51	photolithographie masque IN (définition plages de contact)
52	attaque alu-etch, métal
53	stripping resist
54	traitement thermique, N ₂ /H ₂ , 430 °C, 60'
55	vapox pur, 6000 Å (oxyde de protection)
56	photolithographie masque CB (ouverture plages de contact)
57	traitement thermique, 160 °C, 10'
58	attaque DP5, vapox
59	stripping resist
60	observation finale

Programme ISF04:

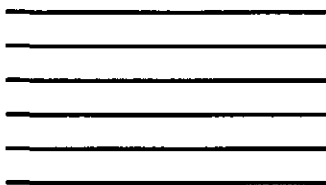
pas	description
01	entrée, 900 °C, N ₂ +0.1 SLM O ₂ , 6'30"
02	oxydation basse température, O ₂ , 1.6 l/min, 5'
03	rampe 900 → 1100 °C, N ₂ , 13' (2' diff.)
04	diffusion, 1100 °C, N ₂ , 20'
05	rampe 1100 → 1050 °C, N ₂ , 10' (6' diff.)
06	oxydation 1050 °C, O ₂ sec, 60'
07	rampe 1050 → 900 °C, N ₂ , 25'
08	sortie 900 °C, N ₂ , 6'30"

Tous les pas sont effectués par le CSEM à l'exception des pas marqué en gras.



Annexe B

Processus de déposition des couches d'oxyde d'aluminium par
déposition chimique en phase gazeuse et à pression
atmosphérique.



Annexe B:

Ce processus est basé sur le processus de déposition utilisé par F. Stefany^(B.1).

pas	description
01	purge continue du réacteur, N_2 , 7 l/min.
02	purge réacteur, N_2 , 30', α l/min.
03	début flux H_2 , β l/min.
04	attente 5'
05	début flux NO , δ l/min.
06	attente 2'
07	arrêt flux NO
08	attente 3'
09	arrêt flux H_2
10	attente 1'
11	chargement des plaquettes
12	attente température stable
13	début flux H_2 , β l/min.
14	attente 3'
15	début flux NO , δ l/min.
16	attente 2'
17	début flux N_2 dans barboteur AlBr_3 , γ l/min.
18	déposition suivant temps désiré
19	arrêt N_2 dans barboteur
20	attente 2'
21	arrêt NO
22	attente 3'
23	arrêt H_2
24	attente 1'
25	déchargement des plaquettes
26	purge continue, N_2 , 7 l/min.

Température des fours:

Four 1:	118 °C
Four 2:	125 °C
Réacteur:	900 °C

Débits des gaz:

gaz	noté	recette #1	recette #3
N_2 direct	α	22.50 l/min.	25.35 l/min.
H_2	β	3.75 l/min.	0.90 l/min.
NO	δ	0.45 l/min.	0.45 l/min.
N_2 bubbler	γ	0.45 l/min.	0.45 l/min.

Annexe C

Estimation de la quantité maximale d'hydrogène pouvant être trappé dans la couche d'oxyde d'aluminium.

Annexe C

La couche d'oxyde d'aluminium peut trapper des ions H^+ dans les micro cristaux ou aux joints de grains (cf. §§ 5.4). La quantité maximale de ions trappés peu être estimée en fonction des considérations suivantes:

- les variations de V_{FB} sont de 2 mV/h pour une tension de contrainte de 10 V,
- l'épaisseur des couches de SiO_2 et d' Al_2O_3 est de 800\AA pour chacune,
- la variation maximale de V_{FB} est égale à la tension de contrainte appliquée sur la capacité MAOS soit 10 V.

En reprenant l'équation 2.3, il vient:

$$V_{\text{FB}} = \Phi_{\text{ms}} - \frac{Q_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}} \quad (\text{C.1})$$

une variation de V_{FB} ne va modifier que $Q_{\text{ox}}/C_{\text{ox}}$, et comme C_{ox} est constitué des capacités C_{SiO_2} et $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ en série, il vient:

$$C_{\text{ox}} = \frac{C_{\text{SiO}_2} C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (\text{C.2})$$

en introduisant l'épaisseur d de chaque couche et les constantes ϵ_0 , ϵ_{ox} et ϵ_{al} , il vient pour une capacité de 1 mm^2 :

$$C_{\text{ox}} = \left(\frac{\epsilon_{\text{ox}} \epsilon_{\text{al}}}{\epsilon_{\text{ox}} + \epsilon_{\text{al}}} \right) \frac{\epsilon_0 S}{d} = 300 \cdot 10^{-12} \text{ F} \quad (\text{C.3})$$

où:

ϵ_0	$= 8.859 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$	constante d'influence,
ϵ_{ox}	$= 3.9$	constante diélectrique de l'oxyde de silicium ^[C.1] ,
ϵ_{al}	$= 9$	constante diélectrique de l'oxyde d'aluminium ^[C.2] ,
S	$= 1 \text{ mm}^2$	surface de la capacité MAOS.

Ceci donne, après une heure, une charge accumulée à l'interface Si/SiO_2 pour une capacité de 1 mm^2 de:

$$Q_{\text{ox}} = \Delta V_{\text{FB}} C_{\text{ox}} \approx 600 \cdot 10^{-15} \text{ C} = 3.75 \cdot 10^6 \text{ ions } \text{H}^+ \quad (\text{C.4})$$

ce qui donne si $t = 1 \text{ heure} = 3600 \text{ s}$, un courant, créé par les ions H^+ se déplaçant jusqu'à l'interface Si/SiO_2 , de:

$$I_{\text{ox}} = \frac{Q_{\text{ox}}}{t} \approx 0.2 \cdot 10^{-15} \text{ A} \approx 1000 \text{ ions H}^+/\text{s} \quad (\text{C.5})$$

En admettant une dérive maximale de 10 V (atteinte théoriquement après 5000 heures), la charge correspondante Q_{max} est de:

$$Q_{\text{max}} = 50'000 Q_{\text{ox}} \approx 1.9 \cdot 10^{10} \text{ ions H}^+ \quad (\text{C.6})$$

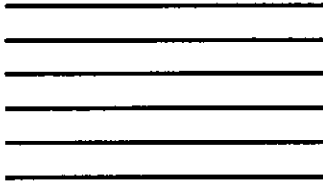
Si les ions H^+ ne proviennent pas de l'électrolyte, cette charge est donc trappée dans la couche d'oxyde d'aluminium dont le volume est donné par:

$$V = S d = 80 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \quad (\text{C.7})$$

ce qui donne une densité maximale de charges de:

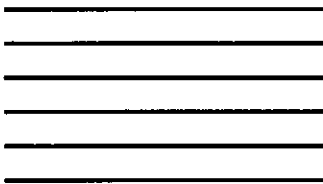
$$D_{\text{max}} = \frac{Q_{\text{max}}}{V} \approx 2.4 \cdot 10^{17} \text{ ions H}^+ \text{ cm}^{-3} \quad (\text{C.8})$$

Cette concentration maximale de charges est légèrement inférieure à la limite de résolution qu'il est possible d'obtenir par analyse SIMS ($5 \cdot 10^{17}$ atomes cm^{-3}) pour des ions H^+ dans un substrat de silicium^[C.3]. Par conséquent, une analyse SIMS ne peut détecter les ions H^+ pouvant être trappés dans la couche d'oxyde d'aluminium.



Bibliographie

Cette section regroupe la totalité des références bibliographiques, classées par chapitres et par ordre d'apparition.



Références bibliographiques**Chapitre 1:**

- 1.1 C. Clark Westcott, *pH Measurements*, Academic Press, New York, 1978.
- 1.2 G. Germain, R. Mari, D. Burnel, *Abrégé de chimie*, vol.1: chimie générale, 2ème édition, Masson, Paris, 1977.
- 1.3 G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Dunod Bordas, Paris, 1963.
- 1.4 J.M. Giachino, *Smart sensors*, Sensors and Actuators, vol. 10, 1986, p. 239.
- 1.5 A. Sibbald, *Chemical-sensitive field-effect transistors*, IEEE proceedings, Vol 130, no. 5, 1983, p. 233.
- 1.6 P. Bergveld, *Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements*, IEEE Trans. Biomed. Eng., Vol. BME-17, 1970, p. 70.
- 1.7 P. Bergveld, *Development, operation and application of the ion-sensitive field-effect transistor as a tool for electrophysiology*, IEEE Trans. Biomed. Eng., Vol. BME-19, 1972, p. 342.
- 1.8 T. Matsuo, K.D. Wise, *An integrated field-effect electrode for biopotential recording*, IEEE Trans. Biomed. Eng., Vol. BME-21, 1974, p. 485.
- 1.9 H.-H. van den Vlekkert et al., *Glass encapsulation of chemical solid-state sensors based on anodic bonding*, proc. of Transducers'87, Tokyo, 1987, p. 730.
- 1.10 H. Blennmann et al., *Silicon chemical sensors with microencapsulation of ion-selective membranes*, proc. of Transducers'87, Tokyo, 1987, p. 723.
- 1.11 Byung-Ki Sohn et al., *Development of FET-type sensors for in-vivo measurements*, Proc. of the 2nd int. meeting on chemical sensors, Bordeaux, 1986, p. 411.
- 1.12 T. Morizumi, M. Sriyudthsak., *ISFET with Langmuir-Blodgett film*, Proc. of the 2nd int. meeting on chemical sensors, Bordeaux, 1986, p. 431.
- 1.13 H. Abe, M. Esashi, T Matsuo, *ISFETs Using Inorganic Gate Thin Films*, IEEE Trans. of Electron Devices, vol. ED-26, no 12, 1979, p. 1939.

- 1.14 A. Sibbald, *Chemical-sensitive field-effect transistors*, IEEE proceedings, Vol 130, no. 5, 1983, p. 233.
- 1.15 C.F Chan, M.H. White, *Characterisation of surface and buried channel ion sensitive field effect transistors (ISFET's)*, Proceedings of International Electron Devices Meeting, Washington DC, 1983, p.651.

Chapitre 2:

- 2.1 S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition, Wiley & Sons, New York, 1981.
- 2.2 S.M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and technology*, Wiley & Sons, New York, 1985.
- 2.3 E.H. Nicollian and J.R. Brews, *MOS Physics and Technology*, Wiley & Sons, New York, 1982.
- 2.4 J. Zemel and P. Bergveld, *Chemically sensitive electronic devices, Principles and Applications*, Elsevier Sequoia, Lausanne, 1981.
- 2.5 R.S. Muller, Th. J. Ramins, *Device Electronics for Integrated Circuits*, Wiley & Sons, New York, 1977.
- 2.6 L. Bousse, *The chemical sensitivity of electrolyte/insulator/silicon structures*, Thèse de doctorat, Université de Twente (NL), 1982.
- 2.7 A. Sibbald, *Recent Advances in Field Effect Chemical Microsensors*, J. of Molecular Electronics, 25, Vol .1, 1986.

Chapitre 3:

- 3.1 P.C. Meier, D. Ammann, H.F. Osswald, W. Simon, *Ion-Selective Electrodes in Clinical Chemistry*, Med. Progr. Technol., vol. 1, 1977, p. 1.
- 3.2 S.M Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2ème édition, John Wiley & Sons, 1981, New-York, p. 304.
- 3.3 P. Bergveld, *The Operation of an ISFET as an Electronic Device*, Sensors and Actuators, vol.1, 1981, p.17.
- 3.4 B.H. van der Schoot, *Coulometric Sensors*, thèse de doctorat, Université de Twente (NL), 1986.
- 3.5 C.Clark Westcott, *pH Measurements*, Academic Press, New York, 1978.

- 3.6 H.H. van den Vlekkert, Ch. Amoux, Ph. Lomazzi, N.F. de Rooij, *A Practical Approach to the Application of ISFET's as Accurate Ion-sensors*, Proceeding of the 2nd international meeting on Chemical Sensors, Bordeaux, France, 1986, p. 462.
- 3.7 H.H. van den Vlekkert, *Some Fundamental and Practical Aspects of "CHEMFET's"*, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (CH), 1988.
- 3.8 H. Abe, M. Esahi, T. Matsuo, *ISFET's Using Inorganic Gate Thin Films*, IEEE Trans. Electron Devices, Vol ED-26, 1979, p.1939.
- 3.9 L. Dost, H.H. van den Vlekkert, G. Koning, J. Feijen, *A Comparison of ISFET pH Measurements in Buffer and Plasma*, Proc. of the 4th. European Conf. on Biomaterials, Leuven, 1983, p.234.
- 3.10 H.C.G. Ligtenberg, *Base line drift mechanism of SiO₂/Al₂O₃ pH ISFETs and some improvements by pulsed excitation*, proc. of Transducers'87, Tokyo, Japon, 3-5 juin 1987, p. 747.

Chapitre 4:

- 4.1 W. Heywang, *Sensorik, série Halbleiter-Elektronik*, vol. 17, 2ème édition, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- 4.2 J.N. Zemel, *Physics and chemistry of microfabricated solid-state sensors*, cours troisième cycle, éditeurs: Troisième Cycle de la Physique en Suisse Romande et Fondation Suisse pour la Recherche en Microtechnique, Lausanne, 1987.
- 4.3 J.M. Giachino, *Smart sensors, Sensors and Actuators*, State of the art of sensor research and development, Editeurs: S.Middelhoek and J. Van der Spiegel, Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, 1987, p. 239.
- 4.4 A. Sibbald, *A Chemical-Sensitive Integrated-Circuit: the Operational Transducer*, Sensors and Actuators, vol. 7, 1985, p. 23.
- 4.5 L. Bousse, J. Shott, J.D. Meindl, *A Process for the Combined Fabrication of Ion Sensors and CMOS Circuits*, IEEE electron devices letters, vol ED-9, no. 1, 1988, p.44.
- 4.6 R.L Smith, D.C. Scott, *An Integrated Sensor for Electrochemical Measurement*, IEEE Trans. on Biomed. Eng., Vol. BME-33, no. 2, 1986, p. 83.

- 4.7 G. Zimmer, *CMOS-Technologie*, R. Oldenbourg Verlag, München, 1982.
- 4.8 B. Gerber, *Technologie CMOS à grille en silicium polycristallin: technologie aux ressources multiples pour les circuits horlogers*, Société Suisse de Chronométrie, 51ème congrès, Berne 8-9 octobre 1976, communication no 21.
- 4.9 H.H. van den Vlekkert, *Some fundamental and practical aspects of CHEMFETs*, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1988.
- 4.10 N.F. de Rooij, A. Haemmerli, *Miniaturized Silicon Sensors for Biomedical Applications*, Proceedings of the 6th. General Conference of the European Physical Society, Prague, 1984, p. 597.

Chapitre 5:

- 5.1 E. Ferrieug, B. Pruniaux, *Preliminary Investigations of Reactively Evaporated Aluminium Oxide Films on Silicon*, J. of Electrochemical Soc.: Solid State Science, vol. 116, 1969, p.1008.
- 5.2 R.G. Frieser, *Phase Changes in Thin Reactively Sputtered Alumina Films*, J. of Electrochemical Soc., vol. 113, 1966, p.357.
- 5.3 F.M. Nazar, N. Ahmad, *Electrical Properties of Anodic Aluminium Oxide Films*, Int. J. Electronics, vol. 47, 1979, p. 81.
- 5.4 M.T. Duffy, W. Kern, *Chemical Vapor Deposition of Aluminium Oxide Films from Organo-Aluminium Compounds*, RCA Review, décembre 1970, p.754.
- 5.5 S.K. Tung, R.E. Caffrey, *The Deposition of Oxide on Silicon by the Reaction of a Metal Halide with a Hydrogen-Carbon Dioxide Mixture*, Trans. Metallurgical Soc. of AIME, vol. 233, 1965, p. 572.
- 5.6 F. Stephany, *Untersuchung zur ladungsspeicherung in MAOS Strukturen*, Thèse de RWTH-Aachen FRG, 1979.
- 5.7 Landolt-Börnstein, *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*, 6ème édition, 2ème partie, tome a, Springer-Verlag, Berlin, 1960, p.51.
- 5.8 Ch. Arnoux et al., *Couches minces d'oxyde d'aluminium et structures MOS, MAOS et EAOS*, rapport interne FSRM no.6, Neuchâtel, 1984.

- 5.9 Powder Diffraction File, *Inorganic Phases Index 1985*, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1985.
- 5.10 Thaddeus B. Massalski, *Binary alloys*, Phase Diagrams Vol.1, American Soc. for Metals, Ohio, USA, 1986, p.145.
- 5.11 W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, VEB Verlag Technik, Berlin, 1956, p.143.
- 5.12 Ralph W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, 2ème édition, volume 3, Interscience Publishers, John Wiley, New York, 1965, pp. 68...
- 5.13 E. Zinner, *Sputter Depth Profiling of Microelectronic Structures*, J. Electrochemical Soc., Reviews and news, mai 1983, p. 199C.

Chapitre 6:

- 6.1 H.C.G. Ligtenberg, Solutions for some Basic Problems of ISFET's Sensors, Université Technique de Twente, Pays-Bas, 1987, p. 14.
- 6.2 Manuels du système de test HP4061A, Vol. 1, 1981, Hewlett-Packard Company.
- 6.3 M. Kuhn, *A Quasi-static Technique for MOS C-V and Surface State Measurements*, Solid-State Electronics, Vol. 13, 1970, p.873.
- 6.4 A.S. Grove, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1967, p.263, p. 334.
- 6.5 L.M. Terman, *An Investigation of Surface States at a Silicon/Silicon Dioxide Interface Employing Metal-Oxide-Silicon Diodes*, Solid-State Electronics, Vol. 5, 1962, p. 285.
- 6.6 S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2ème édition, John Wiley & Sons, New York, 1981, p. 366.
- 6.7 M. W. Hillen, *Charge Trapping near the Si/SiO₂ Interface in Semiconductor Devices*, thèse de doctorat, Rijksuniversiteit te Groningen, 1981, p. 10.
- 6.8 A. Goetzberger, E. Klausmann, M.J. Schultz, *Interface traps on semiconductor/insulator surfaces*, CRC Critical Review in Solid State Science, 1976/1, p. 1.

Bibliographie

- 6.9 E.H. Snow, A.S. Grove, B.E. Deal, C.T. Sah, *Ion Transport Phenomena in Insulating Films*, Journal of Applied Physics, vol. 36(5), 1965, p.1664.

Chapitre 7:

- 7.1 H. Kliem, G. Arlt, *Transient Reversible Current in MAOS structures*, Proc. INFOS conférence 1983, Eindhoven, Insulating Films on Semiconductors, North-Holland, Amsterdam, 1983, p. 211.
- 7.2 A.P. Gnadinger, W. Rosenzweig, *Polarization and Charge Motion in Metal-Al₂O₃-SiO₂-Si Structures*, Jour. of Electrochemical Society, vol. 121, 1974, p.700.
- 7.3 E.H. Snow, A.S. Grove, B.E. Deal, C.T. Sah, *Ion Transport Phenomena in Insulating Films*, Jour. of Applied Physics, vol. 36(5), 1965, p. 1664.
- 7.4 H.C.G. Ligtenberg, *Solutions for some Basic Problems of ISFET's Sensors*, Université Technique de Twente, Pays-Bas, 1987.
- 7.5 R.H. Walden, R.J. Strain, *Conduction in films of pyrolytic Al₂O₃*, Proceedings, Reliability Physics, 1970, p. 23.
- 7.6 J.J. Curry, H.E. Night, *Bias Instability in Two-Layers MIS Structures*, Proceedings, Reliability Physics, 1970, p. 29.
- 7.7 M.T. Duffy, A.G. Revesz, *Interface Properties of Si-(SiO₂)-Al₂O₃ Structures*, Jour. of Electrochem. Society, vol. 117(3), 1970, p. 372.
- 7.8 H. Kampshoff, F. Stephany, P. Balk, *Conduction and Charging Behaviour in MA(O)S-Systems*, Jour. of Electrochem. Society, vol. 124(11), 1977, p. 1761.
- 7.9 M. Decroux, Communication personnelle, février 1986.
- 7.10 J.A. Sussmann, *Phanon Induced Tunneling of Ions in Solids*, Phys. Kondens. Materie, vol. 2, 1964, p.146.
- 7.11 L.A. Dissado, R.M. Hill, *Dielectric behaviour of material undergoing dipole alignment transitions*, Philosophical Magazine B, vol. 41(6), 1980, p.625.

- 8.1 S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2ème édition, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 8.2 F.Stephany, *Untersuchung zur ladungsspeicherung in MAOS Strukturen*, Thèse de RWTH-Aachen FRG, 1979.
- 8.3 H.C.G. Ligtenberg, *Solutions for some Basic Problems of ISFETs Sensors*, Université Technique de Twente, Pays-Bas, 1987.
- 8.4 R.H. Walden, R.J. Strain, *Conduction in films of pyrolytic Al_2O_3* , Proceedings, Reliability Physics, 1970, p. 23.
- 8.5 H. Kliem, G. Arlt, *Transient Reversible Current in MAOS structures*, Proc. INFOS conférence 1983, Eindhoven, Insulating Films on Semiconductors, North-Holland, Amsterdam, 1983, p. 211.
- 8.6 Ch. Arnoux, R. Buser, M. Decroux, H.H. van den Vlekkert, N.F. de Rooij, *Analysis of the structure and drift of Al_2O_3 layers used as pH-sensitive material for pH-ISFETs*, proceedings, Transducers 1987, Tokyo, juin 1987, Japon, p. 753.
- 8.7 H.H van den Vlekkert, *Some fundamental and practical aspect of 'CHEMFETs'*, thèse de doctorat, Institut de Microtechnique de l'Université de Neuchâtel (CH), 1988.

Annexes A:

- A.1 Catalogue CEH, Neuchâtel, 1976-1980.

Annexe B:

- B.1 F.Stephany, *Untersuchung zur ladungsspeicherung in MAOS Strukturen*, Thèse de RWTH-Aachen FRG, 1979.

- C.1 S.M Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition, Wiley & Sons, New York, 1981.
- C.2 F.Stephany, *Untersuchung zur ladungsspeicherung in MAOS Strukturen*, Thèse de RWTH-Aachen FRG, 1979.
- C.3 E. Zinner, *Sputter Depth Profiling of Microelectronic Structures*, J. Electrochemical Soc., Reviews and news, mai 1983, p. 199C.

Bibliographic