

Année : 2001

THESE

**Préparée au
Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS**

**En vue de l'obtention du
Doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III**

**Spécialité :
Conception de Circuits Microélectroniques et Microsystèmes**

**par Laurent JALABERT
Maître ès Sciences**

Ingénierie de grille pour application à la micro-électronique MOS sub-micronique.

Soutenue le 24 octobre 2001, devant le jury:

Président	G. ABLART
Rapporteurs	J.L. AUTRAN M. JOURDAIN
Examineurs	K. BARLA J.J. GANEM F. MARTIN A. PEYRE-LAVIGNE
Directeurs de thèse	G. SARRABAYROUSE P. TEMPLE-BOYER

INTRODUCTION GENERALE

Les progrès technologiques dans le domaine de la micro-électronique permettent de répondre à la demande croissante du marché en circuits intégrés rapides, consommant peu, et offrant la possibilité d'intégrer des fonctions électroniques de plus en plus complexes.

L'évolution de la technologie CMOS consiste à réduire la longueur de canal et l'épaisseur de l'isolant de grille selon des règles de réductions des dimensions, qui se sont avérées inadaptées à partir des « technologies 0,5 μ m » pour plusieurs raisons liées aux effets de canal court. Pour réduire ces effets, une solution consiste à réduire l'épaisseur de l'isolant pour renforcer le couplage capacitif entre la grille et le substrat. Cette réduction conduit rapidement vers les limites physiques de l'oxyde, et au delà d'une épaisseur de 1 nm prévue en 2011, des solutions nouvelles doivent être trouvées.

Ainsi, la fiabilité de l'isolant de grille est une priorité d'étude puisqu'elle permet de définir les conditions de fonctionnement du transistor garantissant une durée de vie de 10 ans. Le problème majeur posé par la réduction de l'isolant de grille concerne la conduction par effet tunnel direct à travers l'oxyde pour des épaisseurs inférieures à 4 nm. Cet effet se traduit par une augmentation rapide du courant pour de très faibles tensions appliquées. Pour satisfaire les critères de fiabilité des transistors sub-microniques, la tension d'alimentation et la tension de seuil doivent être réduites. Or la tension de seuil dépend essentiellement des paramètres technologiques qui constituent la cellule CMOS, comme le dopage du substrat, les défauts dans l'isolant (charges fixes ...) ou encore le dopage de la grille de type P ou de type N selon le type de transistor considéré, ... et par conséquent il est difficile de la contrôler de façon précise notamment lorsqu'elle se situe en dessous de 0,25V pour des tensions appliquées de 1V. Par conséquent il apparaît une réelle difficulté technologique pour d'une part améliorer la fiabilité de l'isolant en réduisant les défauts présent dans celui ci (charges ...), et pour d'autre part réduire les instabilités de la tension de seuil liées cette fois à des fluctuations de dopants dans le canal. Ces effets sont particulièrement limitatifs puisqu'ils conditionnent le fonctionnement même du transistor ultime.

L'origine de ces instabilités provient essentiellement de l'activation du dopant de la grille. Cette grille, élaborée en silicium polycristallin, permet de symétriser les tensions de seuil des transistors par implantation de dopants de types différents, ce qui définit les transistors NMOS et PMOS. L'épaisseur de l'isolant étant très faible, les dopants peuvent facilement diffuser de la grille vers le substrat. Ce phénomène apparaît essentiellement lorsque le dopant est de faible dimension, ce qui est notamment le cas du bore (type P). Une solution consiste à effectuer un recuit en réduisant le budget thermique, mais elle se heurte à un nouvel effet lié à une mauvaise activation du dopant à l'interface grille/oxyde (effet de déplétion de grille).

Ainsi, le dopage de type P de la grille pose un double problème : d'une part la présence incontrôlée de bore dans le substrat de type N des transistors PMOS n'est pas souhaitable car elle induit des instabilités de la tension de seuil, et d'autre part la présence de bore dans l'oxyde tend à augmenter le nombre de défauts, ce qui dégrade la fiabilité du transistor.

En conséquence, il apparaît nécessaire de s'intéresser au développement d'une ingénierie de grille dopée bore (PMOS) permettant d'assurer un bon dopage de la grille tout en préservant l'intégrité de l'isolant.

Cette problématique fait l'objet de cette thèse qui sera abordée en quatre étapes.

Un premier chapitre permettra de positionner le problème dans le contexte actuel, en étudiant notamment quels sont les avantages et les inconvénients des solutions technologiques actuelles répondant aux problèmes de la déplétion de grille, de la pénétration du bore dans l'isolant et de sa fiabilité. A partir de cette synthèse, nous proposerons une alternative susceptible d'améliorer l'efficacité de barrière à la diffusion du bore dans l'oxyde.

Pour cela, nous nous intéresserons à l'interface grille/oxyde et plus particulièrement au développement d'une structure bi-couche élaborée par LPCVD à basse température. Il s'agit de coupler les avantages d'une grille amorphe et ceux relatifs à la présence d'azote dans la structure (dans l'oxyde, ou dans la grille ...) afin de répondre technologiquement au problème de la pénétration du bore dans le substrat. Il s'agit de développer des films de silicium dopé azote in-situ (appelés NIDOS ou SiN_x) à partir d'un mélange de disilane et d'ammoniac à basse température.

Un second chapitre sera consacré à l'élaboration et à la caractérisation des films de silicium non dopé et de silicium dopé azote. Nous montrerons qu'il est possible de relier empiriquement les paramètres de dépôt avec la concentration d'azote dans les films de NIDOS, ce qui nous permettra d'étudier l'influence de l'azote sur la microstructure de la grille. Nous serons amenés à étudier les propriétés électriques et mécaniques des couches non dopées bore.

Un troisième chapitre portera sur le dopage de la grille par implantation ionique de bore suivie d'un recuit. Il s'agira d'une part d'évaluer les coefficients de diffusion du bore dans le silicium polycristallin et dans le NIDOS en fonction de la concentration d'azote afin de montrer que la diffusion du bore est fortement réduite dans le NIDOS, et d'autre part de définir des conditions technologiques optimales permettant de réduire la résistivité de la grille.

Un dernier chapitre sera donc consacré à l'intégration d'une telle grille dans une structure capacitive. Nous étudierons l'influence de cette grille bi-couche sur la fiabilité de l'isolant de grille ultra-mince de 4,5nm d'épaisseur.

Nous terminerons cette étude par une synthèse des principaux résultats établis dans cette thèse, ainsi que sur les perspectives à donner à cette étude.

CHAPITRE I

POSITION DES PROBLEMES

I.1 EVOLUTION DES CIRCUITS INTEGRES

La micro-électronique silicium subit une évolution continue depuis plus de trente ans à la base d'un développement socio-économique sans précédent. En tant que vecteur de progrès, son importance est largement reconnue et la poursuite de son développement figure parmi les priorités du 5^e PCRD en matière de Recherche Européenne pour les années 1998-2002, notamment dans le cadre d'un « société de l'information conviviale » où l'accent est mis sur le développement des matériaux et des technologies de mise au point et d'essai de composants et circuits électroniques.

Ce développement est piloté par une demande toujours croissante de fonctionnalités nouvelles, synonymes de complexité et de rapidité des circuits aboutissant à la notion de « système sur puce ».

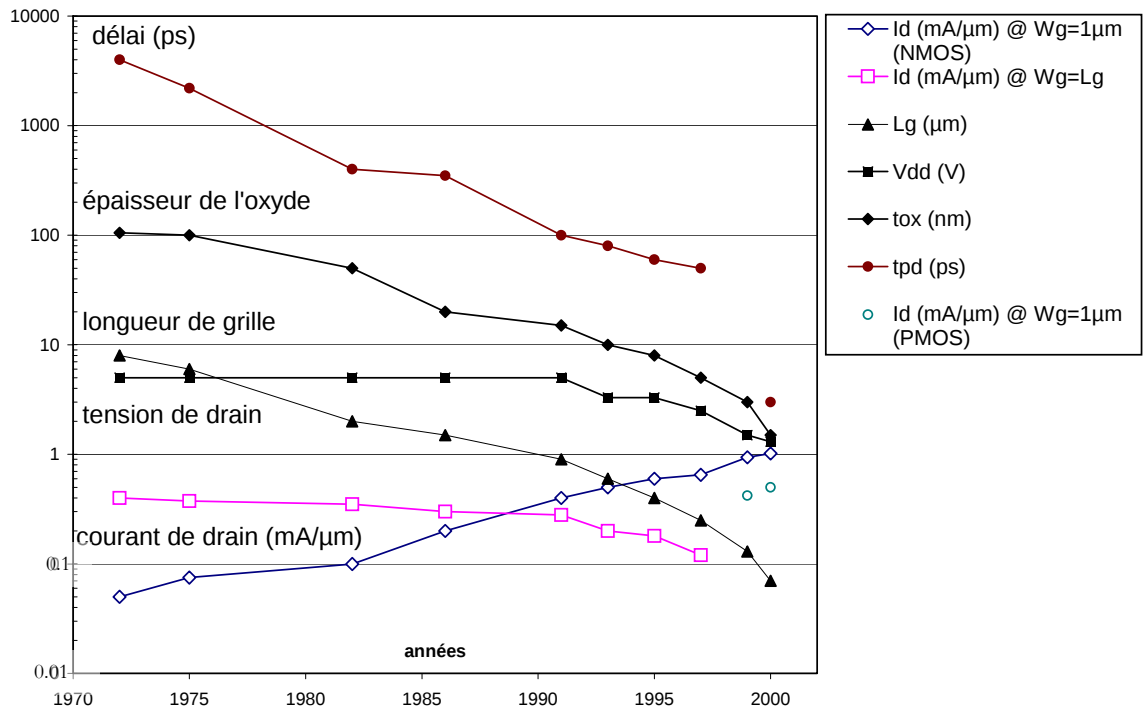


Figure I- 1. Evolution des principaux paramètres des transistors MOS depuis 1970 [I-1, 2].

Chaque saut technologique, correspondant à la réduction de la longueur de canal L_g conformément à la loi de Moore, se traduit par une nouvelle génération de composants : on parle par exemple de « technologie 0,18 μ m » pour désigner $L_g=0,18\mu$ m.

La figure I-1 permet d'identifier cette évolution sur trois décennies [I-1, 2] en particulier en ce qui concerne les dimensions, comme la longueur de grille du transistor NMOS L_g et l'épaisseur de l'oxyde de grille t_{ox} , le courant de drain I_d normalisé par la largeur de la grille W_g

dans le cas du NMOS et du PMOS, et le délai minimum t_{pd} (temps de propagation) traduisant la rapidité locale du composant.

Le courant I_d pour $W_g=1\mu m$ dans le cas des PMOS actuels [I-2] est inférieur à celui des NMOS en raison d'une plus faible mobilité des porteurs (écart d'un facteur 3 environ [I-2]), ce qui conduit à un délai de 3.78ps pour le PMOS et 1.65ps pour le NMOS (soit des fréquences locales de 26.5GHz et 60GHz respectivement¹). Cependant, les performances locales des transistors sont fortement nuancées par les pertes dans les interconnexions du fait de l'augmentation des niveaux de métallisation et de façon générale, du fait de l'accroissement de la complexité des circuits intégrés par unité de surface.

La réduction des dimensions offre la possibilité d'augmenter la rapidité et la complexité des circuits, mais les paramètres impliqués étant interdépendants, la maîtrise de la miniaturisation doit s'appuyer sur des règles de réduction que nous présentons à présent.

1.1 COMMENT REDUIRE LES DIMENSIONS : LES DIFFERENTES APPROCHES.

L'augmentation des performances des transistors MOS par la miniaturisation a été montrée par R.Dennard dans les années 70 [I-4], par une approche à champ électrique constant afin de supprimer les effets de canal court relatif à la réduction de la longueur de canal L_g . D'autres approches théoriques à tension constante et mixte ont été proposées par la suite.

1.1.1 CHAMP CONSTANT

Cette approche consiste à réduire les dimensions (les longueur L_g et largeur W_g de la grille, l'épaisseur de l'oxyde t_{ox} , la profondeur de jonction x_j , l'extension de la zone de charge d'espace $W_{dep} \approx \sqrt{V/N_{dop}}$) et les tensions (la tension appliquée V_d , et la tension de seuil V_{th}) d'un facteur λ . Pour réduire W_{dep} , le dopage du substrat doit augmenter de ce même facteur. L'avantage de cette approche réside dans l'augmentation de la fréquence en maintenant constante la densité de puissance.

1.1.2 TENSION CONSTANTE

La dégradation de l'isolant de grille doit être considérée avec d'autant plus d'attention qu'elle dépend fortement du champ électrique dans le diélectrique : le maintien d'une tension élevée à mesure que t_{ox} diminue sous entend une utilisation du composant à plus forts champs électriques. Les phénomènes d'ionisation par impact (oxydes épais), de claquage dépendant du temps (TDDB), de porteurs chauds injectés dans l'isolant du fait de forts champs parallèles dans le canal, rendent ce modèle de réduction des dimensions à tension constante difficilement applicable. D'autre part, la non dégénérescence du substrat est indispensable pour créer une zone d'inversion, et l'augmentation de N_{dop} d'un facteur λ^2 et de la puissance dissipée de λ limitent rapidement les perspectives de miniaturisation selon cette approche bien que les fréquences augmentent de λ^2 à chaque génération de composant².

¹ Certains auteurs [1-3] peuvent définir la fréquence maximale comme $f_c = 1/(2t_{pd})$

² Une génération de composant correspond à un « saut technologique » en terme de réduction de la longueur de canal. On parle alors des technologies 10 μm , 5 μm , 1 μm , 0,5 μm , 0,18 μm , 0,13 μm , 0,1 μm , et maintenant 0,07 μm .

1.1.3 APPROCHE MIXTE

Baccarani & al [I-5] ont proposé une approche généralisée appliquée aux transistors sub-microniques, combinant les deux approches discutées précédemment. Les tensions sont réduites d'un facteur κ compris entre 1 et λ . Le tableau ci-dessous résume les conséquences théoriques de ces différentes approches.

Paramètres	Expression	Règles de réduction		
		E=cte	Mixte	V=cte
Dimensions	$W, L, t_{ox}, x_j, W_{dep}$	$1/\lambda$		
Tensions	V_{DD}, V_{th}	$1/\lambda$	$1/\kappa$	1
Champ électrique	$E_{ox}, E_{//}$	1	λ/κ	λ
Dopage du substrat	N_{dop}	λ	λ^2/κ	λ^2
Capacité C_{ox}	$C_{ox} \approx S/t_{ox}$	$1/\lambda$		
Courant de drain	$I_d \approx W/L \times V_{DD}^2 / t_{ox}$	$1/\lambda$	λ/κ^2	λ
Temps de propagation	$\tau_{pd} \approx C_{ox} V_{DD} / I_d$	$1/\lambda$	κ/λ^2	$1/\lambda^2$
Densité de puissance	$f \times n \times C_{ox} \times V_{DD}^2$	1	λ^3/κ^3	λ^3
Puissance dissipée	$V_{DD} \times I_d$	$1/\lambda^2$	λ/κ^3	λ

Tableau I- 1. Règles de réduction des dimensions. Les paramètres n et f représentent le nombre de transistors et la fréquence d'horloge respectivement.

1.1.4 REELLE

Pour des raisons de compatibilité avec d'autres types de circuits logiques au niveau de l'alimentation en tension, la tension est restée constante à 5 volts jusqu'au début des années 90, alors que la réduction des dimensions conduisait à une augmentation du champ dans l'isolant, reporté sur la figure I-2, et calculé à partir de la relation V_{DD}/t_{ox} . Cet accroissement du champ a pour conséquence l'augmentation de l'énergie des porteurs qui traversent l'isolant par effet tunnel. Or la densité de défauts générés par leur passage augmente avec l'énergie des porteurs, jusqu'à la destruction de l'oxyde par claquage. Par conséquent, la durée de vie du composant se base essentiellement sur la fiabilité de l'isolant, elle même dépendant des conditions de fonctionnement du MOS et donc du champ dans l'oxyde. Les travaux sur la compréhension du claquage de l'isolant ont permis d'établir des limites sur le champ à appliquer dans l'oxyde pour garantir la fiabilité du composant sur 10 ans à une tension donnée.

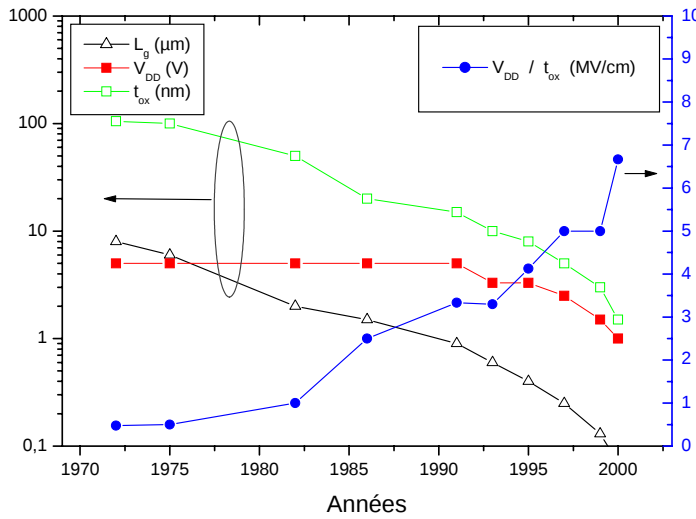


Figure I- 2. Evolution du champ dans l'oxyde, calculé par la relation V_{dd}/t_{ox} à partir des données de la figure I-1.

Ce champ maximal étant fixé à 4-5 MV/cm, cette limite a rapidement été approchée au milieu des années 90, ce qui a initié la réduction des tensions de 5V à 3,3V. Parallèlement, pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 4nm, le passage des porteurs par effet tunnel direct (TD) devient prépondérant, alors que l'effet tunnel Fowler-Nordheim (FNT) caractérise la conduction dans les oxydes plus épais à partir d'un seuil de tension qui dépend de t_{ox} . Dans le cas de l'effet TD, le passage des électrons a lieu lorsque la tension appliquée est très faible, ce qui conduit à diminuer les tensions à des valeurs proches de 1V actuellement, et à repousser les limites des tensions de seuil des transistors à des valeurs inférieures (ce dernier point représente un enjeu technologique de taille que nous discuterons dans le paragraphe I-2 relatif aux limites de la miniaturisation). Les champs électriques atteints actuellement sont supérieurs à 6MV/cm pour des oxydes de 1,5nm, ce qui pose de sérieux problèmes du point de vue des courants de fuite, de la fiabilité de l'oxyde et du process.

Concernant la réduction des tensions, il est difficile de réduire et de contrôler la tension de seuil des transistors car elle dépend de paramètres liés à la différence de travaux de sortie entre la grille et le substrat, aux défauts dans l'oxyde comme la densité de charges fixes dans l'isolant et les densités d'états à l'interface Si-SiO₂, et à d'éventuelles fluctuations de dopage du substrat. La tension de seuil, donnée par $V_{th} = V_{fb} + 2\phi_f + K_B \sqrt{2\phi_f - V_B}$, doit être corrigée pour tenir compte des effets de canal court ($V_{th}=f(1/L_g^2)$) et des fluctuations de dopants ($V_{th}=f(1/L_g)$) [I-6]. Entre 1972 et 1992, la longueur de canal L_g est passée de 6 μm à 0.1 μm , V_g de 5 V à 1.5 V et V_{th} de 0.8 à 0.4 V, soit un rapport $\lambda=60$ pour les dimensions, et seulement de 2 à 3.3 pour les tensions. En appliquant la règle de réduction à champ constant, ou mixte, ces tensions seraient de l'ordre de 0.08 V et 0.013 V respectivement [I-1].

Nous avons présenté la miniaturisation en considérant l'oxyde et les tensions appliquées, alors que le problème est beaucoup plus complexe, du fait des effets de canal court consécutifs à la réduction de la longueur du canal. Aussi, il faut se poser la question

de comment réduire les dimensions en ayant connaissance de l'inter-corrélation des phénomènes impliqués. La réponse est de nature empirique, comme le montre le tableau I-2, dans lequel sont présentées les relations entre les différents paramètres entre chaque génération de composants [I-7, 8].

$t_{ox} \approx L_g / 40 \text{ à } 45$	$x_j \approx L_g / 2 \text{ à } 3$	$W_{dep} \approx L_g / 2 \text{ à } 3$	$V_{th} \approx V_d / 3 \text{ à } 5$
---	------------------------------------	--	---------------------------------------

Tableau I- 2. Relations empiriques entre les paramètres du MOS.

1.2 EVOLUTION DE STRUCTURE CMOS A GRILLE DUALE

1.2.1 HISTORIQUE DES PRINCIPALES INNOVATIONS TECHNOLOGIQUES

L'évolution de la structure MOS, dans ce contexte de réduction des dimensions et d'intégration, a été émaillée d'innovations majeures soit au niveau technologique, soit dans l'architecture du transistor.

L'architecture des circuits intégrés de première génération dans les années 60-70, réalisée sur la base de transistors à canal N (NMOS), était limitée par une puissance dissipée élevée et des temps de commutation importants. Ces limites ont conduit au développement de la technologie CMOS dans les années 80, comprenant des transistors à canal N et P (PMOS). Les circuits intégrés actuels ont certes évolués grâce aux progrès technologiques, mais ils restent basés sur ce type d'architecture.

Au niveau de l'évolution technologique autour des procédés, l'implantation ionique a permis de développer dans les années 70, le dopage du silicium par des impuretés de type N et P, remplaçant ainsi le procédé de diffusion de dopants à partir de sources solides. Actuellement, l'implantation est largement utilisée dans le canal submicronique du transistor, notamment dans la réalisation d'extensions faiblement dopées (N) des zones de source et de drain sous la grille (Lightly Doped Drain) afin de réduire le champ électrique latéral et par là même les effets de porteurs chauds. D'autres exemples d'innovations dans le canal sont reportés sur la figure I-3.

Au niveau de l'élaboration des matériaux, le développement du silicium polycristallin par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) dans les années 70 pour remplacer la grille métallique (Aluminium), a permis l'autoalignement des zones de source et de drain avec la grille et une amélioration significative de la tenue au claquage du diélectrique. Actuellement, de nouveaux diélectriques à forte permittivité sont étudiés pour remplacer l'oxyde SiO_2 . Le problème incontournable de l'effet de déplétion de la grille polycristalline conduit à nouveau vers le développement de grilles métalliques, ou du moins vers des procédés visant à réduire les effets de résistance série.

1.2.2 STRUCTURE CMOS ACTUELLE

La figure I-3 identifie les principaux problèmes de la structure CMOS, au niveau de la grille, du diélectrique, des jonctions et des innovations dans le canal des transistors. La suppression de la pénétration du bore, la réduction des défauts et l'amélioration de la fiabilité de l'oxyde sont de tout premier plan actuellement.

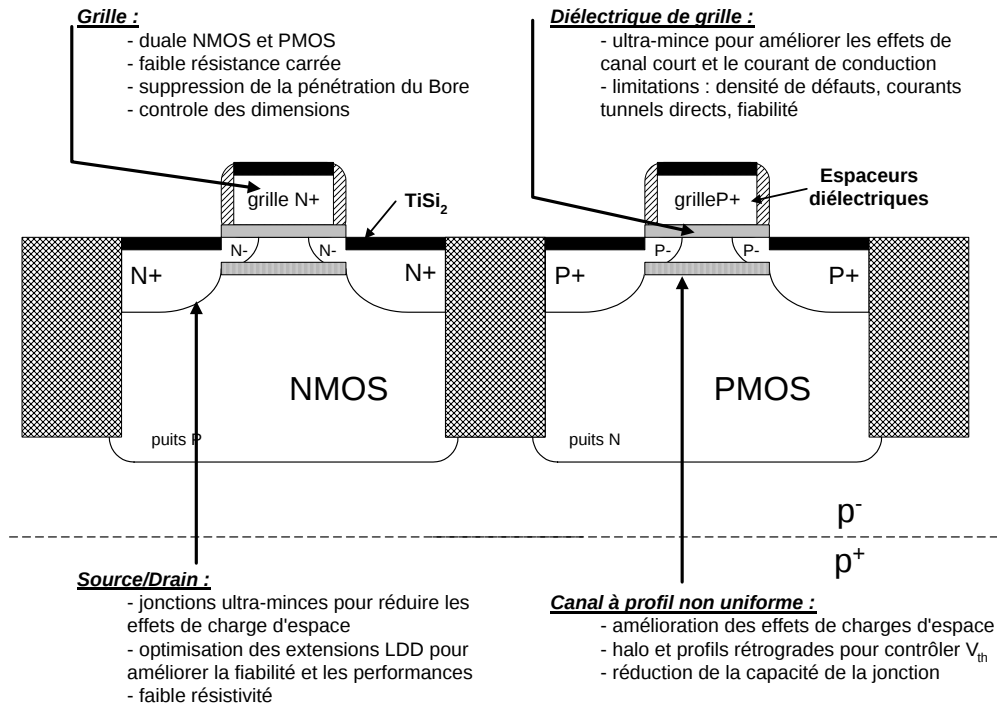


Figure I- 3: Evolution de la structure CMOS, et identification des enjeux technologiques. [I-9, 10].

1.3 LES PREVISIONS

La miniaturisation du transistor et des mémoires doit perdurer pour continuer l'intégration de fonctions de plus en plus complexes sur la puce, dont la taille ne cesse d'augmenter. Pour réduire les coûts de fabrication, le diamètre des plaquettes, actuellement de 300mm, devrait atteindre 450mm en 2008 [I-11].

Le tableau ci-dessous montre les prévisions et les limites technologiques jusqu'en 2014 pour les mémoires DRAM et les transistors établies par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) en 1999 [I-11] avec les propositions pour l'ITRS 2001 entre parenthèses.

<i>Paramètres / Années</i>		<i>1997</i>	<i>1999</i>	<i>2002</i>	<i>2005</i>	<i>2008</i>	<i>2011</i>	<i>2014</i>
<i>Longueur effective de canal L_g (nm)</i>	<i>Transistor</i>	200	140 (120)	100 (90)	70 (60)	50	35	25
	<i>1/2 cellule DRAM</i>	250	180	130 (115)	100 (80)	70 (60)	50 (40)	35 (30)
<i>Tension minimale V_{dd} (V)</i>		1.8-2.5	1.5-1.8	1.2-1.5	0.9-1.2	0.6-0.9	0.5-0.6	0.37-0.42
<i>Surface DRAM (mm²)</i>		280	400	560	790	1120	1580	2240
<i>DRAM : taille mémoire en Bits</i>		256M	1G	4G	16G	64G	256G	1T
<i>Diamètre du substrat (mm)</i>		200	300	300	300	450	450	450
<i>Epaisseur d'oxyde équivalente $t_{ox, equiv}$ (nm)</i>	<i>Transistor</i>	4-5	3-4 (1.5-1.9)	2-3 (1.5-1.9)	1.5-2 (1.0-1.5)	<1.5	<1.0	?
	<i>DRAM</i>	6-7	5.5-6	4-5	3-4	<3	<2	?
<i>Epaisseur de la grille (nm)</i>		200	144	104	80	56	40	?
<i>Profondeur des jonctions x_j (nm)</i>		100-200	70-140	50-100	40-80	15-30	10-20	?
<i>Extension des zones de source et de drain (LDD)(nm)</i>		50-100	36-72	26-52	20-40	15-30	10-20	?
<i>Dopage du substrat (pour $W_{dep} < 1/4 L_{g, eff}$)</i>		10^{18}	2.10^{18}	3.10^{18}	4.10^{18}	8.10^{18}	$1.4.10^{19}$	?

Tableau I- 3. Prévisions issues de la SLA 1999, concernant la miniaturisation. Les points d'interrogation, caractéristiques des limites ultimes du MOS, ouvrent le champ à la nano-électronique ou à des solutions alternatives au transistor.

1.2 PROBLEMES ET LIMITES DE LA MINIATURISATION.

La réduction de la longueur de canal doit s'accompagner d'une réduction de l'épaisseur de l'oxyde afin de renforcer le couplage capacitif entre la grille et le substrat, et contribuer à la réduction des effets de canalage court. De toute évidence, la réduction des dimensions est une solution encore envisageable aujourd'hui, mais la miniaturisation conduit inévitablement à des limites liées à la structure du dispositif, ou bien à des limites d'ordre technologique.

2.1 LES LIMITES LIEES A LA STRUCTURE.

Les limites sont liées à :

- i) l'abaissement des tensions de seuil par un effet de **partage de charge** à faible tension de drain appliquée, puis l'effet **DIBL** (Drain Induced Barrier Lowering) consécutif à l'augmentation de V_d appliquée qui se traduit par une chute plus importante de V_{th} . Ces deux dégradations sont liées aux extension des zones de

charge d'espace sous la grille, puis à leur possibilité de recouvrement dans une zone suffisamment profonde du substrat (**effet de perçage**), donnant lieu à des **courants de fuite sous le seuil** importants.

- ii) **l'effet de porteurs chauds**, consécutifs à l'augmentation de la composante latérale du champ électrique qui accélère les porteurs dans le canal entraînant la création de paires électrons/trous réinjectés dans l'oxyde lorsqu'une tension V_g est appliquée. L'injection d'électrons à travers l'oxyde crée des pièges à l'interface qui dégradent les performances électriques du transistor [I-12-14].
- iii) **les effets quantiques dans le substrat** sont à prendre en compte notamment dans le cas d'isolants inférieurs à 4nm. Ils concernent la répartition des porteurs dans le substrat résultant de la discrétisation des niveaux d'énergie près de l'interface. Il est montré que la concentration maximale des porteurs n'est pas localisée à l'interface Si/SiO₂, mais à une distance dans le substrat comprise entre 0.5 et 1 nm [I-15-21]. Cet effet quantique se traduit par une augmentation de l'épaisseur électrique de l'isolant [I-22-25], des modifications de la tension de seuil [I-26-29] et des états d'interface [I-30, 31].

2.2 LES LIMITES LIEES A LA TECHNOLOGIE

2.2.1 DANS LE CANAL

- iv) les effet liés à la réduction de la largeur de la grille : il s'agit de **l'effet NCE** (Narrow-width Channel Effect) [I-32] et **RNCE** (Reverse NCE) [I-33] qui dépendent du procédé d'isolation latérale des transistors, respectivement par STI (Shallow Trench Isolation) et LOCOS (LOCAl Oxidation of Silicon), avec des conséquences qui peuvent s'interpréter comme des variations de V_{th} .
- v) **l'effet GIDL** (Gate Induced Drain Leakage) consécutif à la diffusion des dopants sous la grille lors de l'activation des zones de source et de drain [I-34]. Dans le cas d'une forte polarisation de drain et d'une faible tension de grille, le champ latéral est suffisamment intense pour créer une zone de déplétion dans la zone de recouvrement grille/drain. Les paires électrons/trous créées dans cette zone donnent lieu à une augmentation des courants de fuite sous le seuil.
- vi) **l'effet de canal court inverse** (RSCE, Reverse Short Channel Effect), qui se traduit par une augmentation anormale de la tension de seuil lorsque la longueur de canal diminue, ce qui va à l'encontre des effets de canal court dans les transistors sub-microniques décrits précédemment. Cet effet dépend des propriétés de l'isolant, de la grille et de la réalisation des espaceurs [I-35-38].
- vii) **l'effet des résistances de source et drain**, provenant des extensions sous la grille des zones faiblement dopées (LDD) et permettant de réduire le champ latéral près des jonctions, diminue le courant à l'état passant avec la longueur de canal L_g .
- viii) **la diffusion de dopants depuis la grille vers le substrat** modifie la tension de seuil du composant et la mobilité des porteurs dans le canal. Les atomes de bore se comportent alors comme des charges fixes négatives mais ne contribuent pas à l'augmentation des états d'interface [I-39, 40]. Ces charges dans l'oxyde peuvent

se comporter comme des pièges causant des instabilités de la tension de seuil V_{th} [I-41], et aussi une dégradation de la mobilité des porteurs dans le canal en modifiant le champ électrique local [I-42].

- ix) **des fluctuations de dopants** dans le canal à l'origine des instabilités de la tension de bandes plates [I-43-45].

2.2.2 DANS LA GRILLE POLYCRISTALLINE

Dans le cas des grilles duales, l'autoalignement des jonctions source et drain avec la grille est un avantage technologique indéniable. Cependant, la réduction des profondeurs de jonctions par des techniques comme l'implantation à très basse énergie et la préamorphisation du substrat, pose le problème du dopage au niveau de la grille polycristalline. L'ajustement des recuits d'activation pour limiter la pénétration de dopants dans le substrat conduit à d'autres effets limitatifs concernant la grille, comme :

2.2.2.1 *L'effet de déplétion de grille*

Cet effet est lié à une activation insuffisante des dopants près de l'interface grille/oxyde (non dégénérescence). L'impact sur la déplétion de grille est d'autant plus fort que t_{ox} diminue [I-46-49]. L'existence de cette zone peu dopée entre la grille et l'oxyde augmente l'épaisseur électrique de l'isolant et diminue la capacité de l'oxyde en

inversion. Elle s'exprime selon [I-50] $G(\%) = \left| \frac{C_{acc} - C_{inv}}{C_{inv}} \right|$. L'existence d'une solubilité limite dans le polysilicium limite la dégénérescence de la grille.

2.2.2.2 *La résistance série*

Les résistances série dans le transistor MOS concernent généralement les résistances de source, de drain et la résistance dans le canal [I-51]. Dans le cas des grilles non dégénérées, une faible activation des dopants dans la grille polycristalline peut influencer sur la résistance série totale de la structure. La non prise en compte de ces effets sur la fiabilité de l'oxyde conduit à une surestimation du champ électrique, et à une possible réduction de la capacité en accumulation [I-52, 53].

2.3 L'ISOLANT DE GRILLE.

Pour satisfaire les perspectives définies par la SIA roadmap, les courants de fuite depuis la grille doivent rester inférieurs à un seuil de $1A/cm^2$ pour les transistors, et de $0.001A/cm^2$ pour les circuits intégrés (LSI, Large Scale Integration) [I-11]. Ces limites en densité de courant découlent de l'effet tunnel direct à travers l'oxyde atteignant ces densités limites pour des épaisseurs inférieures à 1 nm. D'autre part, une autre limitation concerne la détermination des tensions maximales appliquées sur la grille pour garantir une durée de vie de l'isolant de 10 ans, évaluées par des tests de vieillissement accélérés de l'oxyde.

2.3.1 CAHIER DES CHARGES DE L'ISOLANT DE GRILLE

Les principaux critères auxquels doit satisfaire le diélectrique de grille dans la structure MOS sont : i) la reproductibilité et l'uniformité d'épaisseur avec un contrôle des vitesses de croissance ou de dépôt, ii) la compatibilité avec les procédés technologiques standards, iii) une composition structurale stable thermiquement et temporellement, iv) assurer un rôle de barrière à la diffusion de dopants, v) un gap important pour éviter les fuites de porteurs entre la grille et le substrat sous contrainte électrique nulle, vi) un champ de claquage supérieur à 10 MV/cm, vii) être quasiment exempt de défauts (charges fixes, mobiles, états d'interface, pièges électriquement actifs...).

L'oxyde de grille SiO_2 satisfait la plupart de ces critères, notamment en terme de qualité de l'interface Si-SiO_2 et de stabilité thermique, mais il n'assure pas une barrière efficace à la diffusion de dopants depuis la grille, notamment dans le cas de grilles PMOS dopées Bore. La réduction des épaisseurs à quelques nanomètres et la difficulté de réduire les tensions dans le même rapport que les dimensions se traduit par une augmentation du champ électrique dans l'oxyde. En conséquence, l'amélioration des paramètres de claquage du diélectrique (champ/charge/temps au claquage, $E_{BD}/Q_{BD}/t_{bd}$) est indispensable pour assurer un fonctionnement sur 10 ans.

2.3.2 FIABILITE DE L'OXYDE DE SILICIUM

L'étude de la fiabilité de l'oxyde est basée depuis 30 ans sur l'étude du claquage destructif de l'isolant soumis à de fortes contraintes électrique et thermique (tests de vieillissement). Par extrapolation, il est alors possible de définir des conditions d'utilisation garantissant une durée de vie du composant de 10 années minimum.

La réduction de l'épaisseur de l'oxyde se traduit non seulement par le passage d'une conduction de type Fowler-Nordheim à travers l'oxyde, à une conduction de type tunnel direct, mais aussi par l'apparition de nouveaux phénomènes de dégradation de l'isolant. La dépendance exponentielle du courant tunnel avec l'épaisseur du diélectrique impose une forte contrainte technologique quant à l'uniformité et l'homogénéité de l'oxyde. Aussi, les rugosités à l'interface Si/SiO_2 et grille/ SiO_2 doivent être faibles pour assurer une bonne reproductibilité des caractéristiques électriques.

2.3.2.1 *L'effet tunnel*

Pour des oxydes d'épaisseur supérieure à environ 4nm, l'application d'un champ électrique dans l'oxyde permet aux électrons, au delà d'un certain seuil énergétique, d'avoir une probabilité non nulle de franchir la barrière de potentiel grille/oxyde ou oxyde/substrat : il s'agit du passage par effet tunnel Fowler-Nordheim à travers une barrière triangulaire, ou en d'autres termes, les porteurs « voient » une épaisseur d'oxyde inférieure à t_{ox} . En deçà des 4 nm, l'effet tunnel direct est dominant à faible champ pour des épaisseurs supérieures à 3nm, et à faible et fort champ lorsque $t_{ox} < 3\text{nm}$. Dans ce cas, la barrière qu'ils franchissent est trapézoïdale, et la distance tunnel est réellement t_{ox} .

2.3.2.2 *La rugosité des interfaces*

La rugosité de l'interface Si/SiO₂ est un paramètre qui conditionne la reproductibilité des caractéristiques du composant. Des inhomogénéités d'épaisseur d'oxyde ont des conséquences sur les propriétés électriques des oxydes ultra-minces (variation des courants tunnel, atténuation des oscillations [I-54-59]. Ces variations de courant sont d'autant plus dramatiques qu'elles se reportent sur les statistiques de claquage [I-60].

Plusieurs origines possibles sont avancées, comme des effets de contraintes mécaniques [I-61], des effets microscopiques lors de la croissance (décomposition des gaz, influence du substrat « consommé ») [I-62]. Par conséquent, elle dépend des conditions d'oxydation [I-62] et des réactions chimiques impliquées [I-63], et du nettoyage précédant l'oxydation de grille [I-64-66].

Une dégradation du champ et des charges au claquage [I-57, 64], mais aussi de la mobilité des porteurs dans le canal est observée en raison de l'augmentation du champ local (effet de pointe) [I-64, 67, 68].

La rugosité de l'interface grille/SiO₂ est un paramètre important dans le cas d'oxydes ultra-minces. A la différence du dépôt polycristallin [I-69], il est montré que la rugosité de l'interface grille/oxyde et la tension de claquage sont meilleures lorsque le silicium est déposé amorphe, et cela même après la cristallisation du film [I-70]. Chin et al [I-71] montrent que la rugosité de l'interface polysilicium/oxyde peut contribuer à une variation du champ électrique local. La mobilité des électrons et des trous décroît avec le champ effectif en E_{eff}^{-2} et E_{eff}^{-1} respectivement dans la zone d'inversion à fort champ [I-71]. Enfin, dans le cas de structures à grilles flottantes utilisées pour les mémoires, une augmentation de la rugosité des interfaces diminue la hauteur de barrière et facilite la conduction Fowler-Nordheim quelle que soit la polarité [I-72].

2.3.2.3 *Le claquage*

L'étude des mécanismes de dégradation de l'isolant de grille est complexe du fait de la structure désordonnée de l'isolant, et du désaccord structural avec le substrat cristallin. Il est admis que l'injection de porteurs à travers l'oxyde génère une densité de défauts à l'origine du claquage. Depuis 30 ans, aucun consensus n'a pu clairement être établi sur la nature des défauts impliqués [I-73-75]. L'évolution des travaux portant sur les mécanismes qui conduisent au claquage de l'isolant sont détaillés dans des articles de synthèse [I-75-78]. Des tests de vieillissement accéléré de l'oxyde obtenus pour différentes valeurs du champ électrique dans des conditions proches du claquage (ce qui justifie la dénomination de vieillissement accéléré) permettent, par interpolation, de définir pour quelles valeurs de tensions appliquées, l'oxyde peut garantir une durée de vie de 10 ans. Aussi, plusieurs modèles d'évolution du temps au claquage en fonction du champ appliqué sont reportés dans la littérature.

Dans le modèle dit « en 1/E », le temps au claquage dépend exponentiellement de l'inverse du champ dans l'oxyde ($1/E_{ox}$) [I-79-83]. Les mécanismes impliqués concernent l'injection de trous par l'anode et/ou la présence d'hydrogène dans l'oxyde. Le claquage de l'isolant a lieu lorsque une densité critique de trous est atteinte. Pour des épaisseurs

d'isolant inférieures à 2-3 nm, un modèle de percolation est utilisé : des pièges (défauts) sont créés par l'injection de porteurs dans l'isolant. La formation de ces défauts est aléatoire, et la présence de défauts rapprochés constitue des clusters pouvant réaliser un chemin de conduction entre la grille et le substrat (claquage) lorsqu'une densité critique de défauts (modèle de percolation) dépasse un certain seuil [I-78, 84, 85].

Basé sur une approche thermodynamique et thermochimique, le modèle dit « en E » rend compte d'une évolution du temps au claquage exponentiellement avec le champ électrique dans l'oxyde [I-79, 86]. Les recherches portent sur la nature physique de défauts potentiellement précurseurs du claquage : il s'agit principalement de défauts liés à la cassure de liaisons Si-Si à l'interface [I-87-90] ou de la présence d'oxygènes vacants (centres E') [I-91, 92] et/ou de transformations structurales de SiO₂ [I-86] lors de l'injection de porteurs.

Le modèle de création de pièges a été proposé dans les années 90 par Suñé [I-93]. L'idée originale consiste à représenter l'oxyde par une matrice composée de N cellules de surface élémentaire s comportant une densité moyenne de pièges $\langle \rho \rangle = n/(s \times t_{ox})$, où n est le nombre moyen de défauts par cellule. Ce modèle a été relié au modèle d'injection de trous par l'anode [I-78] dans le cas d'oxydes ultra-minces (modèle de percolation).

Les 2 approches présentées pour prédire la durée de vie du composant sont basées sur des résultats expérimentaux permettant d'évaluer le claquage dépendant du temps (TDDDB, time dependent dielectric breakdown) sur une large gamme de champ électrique dans l'isolant. La complémentarité de ces approches permet de couvrir cette gamme de champ appliqué [I-79, 94] : à faible champ, l'injection de porteurs étant faible, le modèle en E est pertinent car il fait intervenir des défauts de l'oxyde [I-78, 79], alors qu'à fort champ, la génération de pièges induits par la contrainte électrique est décrite par le modèle d'injection de trous par l'anode et un modèle en 1/E [I-78]. Par conséquent, la compréhension du claquage est plus complexe que le modèle en E ou 1/E, d'autant que les modèles actuels appliqués aux oxydes d'épaisseur inférieure à 3-4 nm, se basent sur une approche probabiliste de création de défauts et d'agrégats (clusters) de défauts [I-77] : les liaisons dégradées dans l'isolant (représentant ces défauts) ne sont pas les mêmes dans le cas de faibles et de forts champs appliqués [I-79].

D'autre part, la durée de vie du composant résulte d'une estimation à partir de statistiques dans le plan de Weibull [I-95, 96]. Les projections en terme de fiabilité sont basées sur la pente β de Weibull qui décrit la statistique du claquage et permet d'extrapoler les résultats obtenus avec des surfaces de composants de test données, pour des surfaces plus importantes correspondant à la somme des surfaces de chaque grille des transistors du circuit intégré. Ces estimations dépendent fortement de la détermination de la valeur de β (mesure de Q_{BD} ou t_{bd}, nombre de composants testés, échelle log-log ou log-normale, influence de la rugosité de SiO₂ ...) [I-97].

D'autre part, des études originales sur l'analyse des courants après claquage [I-98-103] pourraient contribuer à la caractérisation des défauts impliqués dans le claquage.

2.3.2.4 Les nouveaux phénomènes de dégradation

2.3.2.4.a Le SILC

Les courants de fuite induits par une contrainte électrique (SILC) se caractérisent par une augmentation du courant de fuite à faible champ, en général après l'application d'une contrainte à fort champ. L'injection par effet tunnel Fowler-Nordheim ou l'injection de porteurs chauds donne lieu à la création de pièges dans l'isolant [I-77, 86, 104, 105]. L'augmentation du courant de fuite serait due à un mécanisme de conduction assisté par pièges [I-105-110]. Il est observé dans des études récentes que le SILC comprend plusieurs composantes [I-111] liées à l'activité électrique complexe des défauts impliqués, mais dont la nature exacte reste à définir. Il est établi que les défauts ne sont pas des états d'interfaces, mais des pièges neutres dans le volume de l'oxyde [I-77, 86, 112]. Il est montré que l'application d'un recuit permet de « guérir » l'oxyde des pièges induits [I-105], ce qui soulève un débat sur la réversibilité ou non du phénomène, de même que sur le caractère élastique ou non des mécanismes mis en jeu. Le lien entre les 3 modes de dégradation que sont le SILC, le quasi claquage et le claquage, reste une question ouverte importante dans la compréhension du claquage du diélectrique : les pièges créés par SILC seraient à l'origine du claquage selon certains auteurs [I-77, 85, 86, 105, 113, 114], cette idée n'étant pas partagée par d'autres [I-115-117].

Etant donné la grande diversité des résultats observés dans la littérature sur une gamme d'épaisseur allant de 2 à 15 nm environ, il apparaît légitime de se poser la question de la dépendance du SILC avec le procédé de fabrication du composant, notamment l'impact de la gravure par plasmas [I-118]. De plus, ce phénomène dépend des conditions de mesure [I-104, 119, 120] ce qui complique toute comparaison de résultats.

L'importance des défauts présents dans le volume de l'oxyde sur le SILC étant bien identifiée, il apparaît de tout premier plan d'en limiter la densité pour réduire ces courants de fuite responsables des problèmes de rétention de données dans les mémoires EEPROM et Flash notamment.

La présence d'azote dans l'oxyde, comme nous le montrerons dans le paragraphe I-7, peut conduire à une amélioration de la fiabilité de l'oxyde. A partir de là, son influence sur le SILC doit être discutée. En comparant un oxynitride de 6.5 nm obtenu à partir du protoxyde d'azote N_2O , et un oxyde SiO_2 pur, Ahn & al [I-121] montrent une réduction de la densité de pièges créés, notamment près de l'interface Si/SiO_2 , et l'explique par la présence de liaisons Si-N plus énergétiques que les liaisons Si-O. Ces résultats sont nuancés par Arakawa & al [I-122] qui montrent que le SILC est réduit lorsque la quantité d'azote dans le volume de l'oxyde et à l'interface Si/SiO_2 est la plus faible. L'influence de la distribution spatiale de l'azote dans l'oxyde, et la nature des pièges induits par les différents procédés d'incorporation d'azote jouent un rôle important sur l'observation du SILC. Ainsi, dans le cas de la nitruration de l'oxyde sous NH_3 , Nguyen & al [I-123] observent des courants de fuite plus importants pour des épaisseurs inférieures à 5 nm, ce qui n'est pas mis en évidence dans le cas de la nitruration sous N_2O à 950°C pendant 80 secondes [I-124]. Ces résultats sont en contradictions avec De Blawe & al [I-112] où il est montré que la nitruration sous N_2O à 950°C pendant 30 secondes réduit la densité de pièges au claquage, contrairement à l'oxydation sous N_2O . En conclusion, l'effet de l'azote sur le SILC est sujet à controverse en raison de la diversité des procédés technologiques de nitruration.

Bien que le SILC soit très largement étudié depuis 10 ans, très peu de travaux concernent l'influence du bore sur le SILC. En comparant le SILC sur des grille P^+ et N^+ , Jahan & al [I-125] montrent d'une part que le SILC est 10 à 30% plus important dans le cas de grilles dopées bore, et que d'autre part, il dépend de la source de bore utilisée lors de l'implantation ionique (BF_2 ou B) : une augmentation significative du SILC est observée dans le cas du BF_2 [I-126], connu pour accélérer la diffusion du bore [I-127]. L'utilisation de germanium dans le polysilicium réduit la diffusion du bore [I-128], ce qui permet de comparer, à recuit constant, l'influence de la pénétration du bore dans l'oxyde sur le SILC : en injection substrat, il est montré que le SILC est inférieur à celui relatif à la grille polycristalline standard, ce qui d'après les auteurs est dû à une réduction de la pénétration du bore dans l'isolant [I-119].

Par conséquent, l'influence de l'azote et du bore sur le SILC nécessite des études complémentaires afin de déterminer l'origine des défauts responsables du phénomène.

2.3.2.4.b Le quasi-claquage

Pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 5 nm, un phénomène de dégradation non destructif est observé avant le claquage définitif du diélectrique [I-129]. Il s'agit du phénomène de quasi-claquage (soft-breakdown), précédant le claquage du diélectrique, et dont la non prise en compte dans les études de fiabilité pourrait conduire à une surestimation de la durée de vie du composant [I-130]. Lors de l'injection d'électrons à tension constante (CVS) ou à courant constant (CCS), après remplissage des pièges natifs et observation du piégeage d'électrons dans l'oxyde SiO_2 (dérive stable du signal), de faibles variations du signal électrique sont observées sous forme de signal télégraphique, jusqu'à l'apparition d'une variation brutale du signal correspondant au claquage destructif.

L'observation du phénomène dépend du procédé de fabrication des composants [I-131], et des techniques utilisées pour le caractériser [I-132], ce qui représente une difficulté majeure pour déterminer l'origine physique des défauts impliqués.

Les principales questions qui émergent actuellement concernent la prise en compte ou non du quasi-claquage comme le critère de défaillance majeur (et non le claquage), et s'il existe un lien entre les défauts impliqués dans le SILC, le quasi-claquage et le claquage [I-133-136].

2.3.2.5 Localisation des zones de défaillance.

Ainsi, la localisation spatiale des zones de claquage et de quasi-claquage est de plus en plus étudiée dans l'analyse de défaillance [I-115]-[I-137-140]. Il apparaît que les observations de quasi-claquage sont réparties sur toute la surface [I-139] alors que le claquage n'apparaît pas nécessairement dans une zone de forte concentration en quasi-claquage [I-141], mais au voisinage de la périphérie de la grille, dans des régions où le champ électrique local est plus important [I-138]. Des zones d'amincissement latéral près des zones d'isolation pourraient être impliquées, d'une part, en raison effectivement d'une réduction de l'épaisseur de l'oxyde, mais aussi parce que ces zones sont très contraintes [I-142]-[I-143, 144]. Par conséquent, l'effet des contraintes mécaniques peut contribuer à une fragilisation de l'isolant.

I.3 SYNTHÈSE DES PROBLÈMES SOULEVÉS PAR LA MINIATURISATION

La miniaturisation apparaît comme une solution inéluctable pour augmenter la complexité et la rapidité des circuits. La course aux performances ne peut se baser sur les règles théoriques de réduction des dimensions car elle devient d'une part limitée par des paramètres non réductibles comme la tension de seuil, et d'autre part par la fiabilité de l'isolant de grille ultra-mince. Aussi, il apparaît que pour satisfaire aux prévisions d'évolution mentionnées précédemment, de nombreux problèmes soient encore à résoudre et des compromis technologiques à établir. Parmi ceux-ci, le contrôle du potentiel dans le canal par la grille est certainement le plus crucial actuellement, car la limite d'un « oxyde tunnel » est en passe d'être atteinte. De plus, de très nombreux paramètres liés entre eux interviennent, nécessitant une véritable ingénierie de la grille en vue de trouver une solution aux quatre problèmes essentiels que sont :

- 1- la réduction de l'épaisseur effective de l'oxyde t_{ox}
- 2- la réduction de la pénétration du bore
- 3- la réduction de la déplétion de grille
- 4- l'amélioration de la fiabilité de l'isolant de grille.

I.4 ÉLÉMENTS DE RÉPONSE AUX PROBLÈMES POSES

Face aux quatre points évoqués ci-dessus, des solutions sont proposées dans la littérature. Nous présentons ici une discussion sur les liens entre les problèmes majeurs identifiés précédemment, en donnant des éléments de solutions possibles.

- Réduction de l'épaisseur de l'oxyde

La limite physique de l'oxyde étant pratiquement atteinte, avec des épaisseurs de l'ordre de 1 nm, il apparaît que les matériaux high K puissent apporter une solution intéressante à la réduction de l'épaisseur équivalente de l'oxyde (EOT ou $t_{ox,equiv}$),

$$t_{ox,equiv} = \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_i} t_i$$

où t_i et ϵ_i sont respectivement l'épaisseur et la permittivité du matériau high K. Le tableau I-5 recense les principaux matériaux à forte permittivité envisagés pour remplacer l'oxyde de silicium SiO_2 . Une telle solution permettrait une amélioration des effets de canal court et de la fiabilité de la structure. Cependant, elle reste une solution à long terme, compte tenu des difficultés de mise au point des procédés et de l'état d'avancement des recherches.

A plus court terme, la réduction de l'épaisseur t_{ox} à seulement quelques nanomètres rend plus critique le phénomène de déplétion de grille (dans le cas d'un faible recuit d'activation) et la pénétration des dopants (dans le cas de forts recuits d'activation).

MATERIAUX	CONSTANTE DIELECTRIQUE	RÉFÉRENCES
SiO ₂ /Si ₃ N ₄ /SiO ₂	5-8 (a)	[I-145]
Si ₃ N ₄	7-8 (a)	[I-146]
ZrO ₂	22 (a)	[I-147]
HfO ₂	21 (a)-40	[I-148]
Al ₂ O ₃	9-11 (a)	[I-148, 149]
Y ₂ O ₃	15	[I-148]
ZrO ₂	25(a)	[I-148]
ZrO ₂ -SiO ₂	12 (c)	[I-150, 151]
HfO ₂ -SiO ₂	11 (a)	[I-152]
Pr ₂ O ₃	30 (c)	[I-153]
(Ba,Sr)TiO ₃	200 (c)	[I-154, 155]
Ta ₂ O ₅	25(a)-60(c)	[I-110, 152, 154, 156]
TiO ₂	80 (c)	[I-154, 157]

Les structures amorphes ou cristallisées sont respectivement notées (a) et (c).

Tableau I- 4. Matériaux à fortes permittivités (high-K) pouvant remplacer l'oxyde de silicium pour poursuivre la miniaturisation.

- Pénétration du bore dans le substrat :

L'incorporation d'azote dans la structure MOS est une solution à court terme intéressante. La présence de faibles quantités d'azote dans l'oxyde de grille permet de réduire la pénétration du bore dans le substrat, alors que la présence de nitrure entre l'oxyde et la grille permet de supprimer cet effet au détriment d'une augmentation de l'épaisseur équivalente de l'oxyde. Le nitrure seul n'est pas une solution intéressante en raison d'une très mauvaise qualité de l'interface avec le substrat.

- L'effet de déplétion de grille :

L'effet de déplétion de grille est inhérent à la grille en polysilicium, du fait de l'existence d'une solubilité limite de dopants dans le matériau. Son remplacement par des grilles métalliques a un impact non négligeable sur le procédé technologique : l'auto-alignement des zones de source et de drain (S/D) avec la grille ne peut être obtenue que si la grille est déposée puis photogravée avant l'implantation S/D et les traitements thermiques, ce qui restreint dans ce cas le choix des métaux. D'autre part, les résistances séries peuvent être réduites en réalisant des siliciurations à base de cobalt, de titane, de tungstène ou de nickel [I-158]-[I-159, 160]

- La fiabilité de l'oxyde :

La fiabilité de l'oxyde est liée d'une part à l'effet tunnel, qui apparaît pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 4 nm, et d'autre part à la présence d'une densité de défauts critique conduisant à des dégradations pouvant être destructrices (claquage). Le remplacement de l'isolant par des matériaux à forte permittivité pourrait être une solution

intéressante. En effet, pour une valeur de capacité donnée pour un oxyde de silicium, les diélectriques à fortes permittivités permettent d'atteindre cette valeur en augmentant leur épaisseur physique, ce qui s'apparente à une réduction de l'épaisseur effective de l'oxyde de silicium. Aussi, dans la mesure où les diélectriques autorisent des épaisseurs physiques plus importantes par rapport à l'oxyde pour atteindre une même valeur de capacité, cette solution permettrait de s'affranchir du SILC et des quasi-claquages qui affectent la fiabilité des isolants ultra-minces, repoussant ainsi la transition vers une conduction éventuelle de type tunnel direct. Or, dans le cas de l'oxyde d'hafnium HfO_2 dont l'épaisseur équivalente d'oxyde SiO_2 qu'ils étudient est de 1,04nm, Lee et al [I-161] n'excluent pas l'apparition possible de SILC et de quasi-claquages pour des champs supérieurs à 20MV/cm. De plus, du point de vue des grilles dopées bore, les auteurs montrent que le problème de la pénétration du bore dans le substrat n'est pas résolu pour des recuits de 1000°C-30sec ($t_{\text{poly}}=160\text{nm}$, $E=50\text{keV}$, $D=5.10^{15}/\text{cm}^2$), caractérisée par une variation de l'ordre du volt de la tension de bandes plates, ce qui traduit une forte pénétration du bore dans le diélectrique à forte permittivité malgré une épaisseur physique plus importante par rapport à celle de l'oxyde de silicium (pour une même valeur de capacité).

En d'autres termes, dans le cas des grilles dopées bore, le problème de la pénétration du bore dans le diélectrique reste de tout premier plan dans les perspectives à long terme visant à remplacer l'oxyde de silicium par des matériaux à forte permittivité.

A plus court terme, la nitruration de l'oxyde répond aux exigences en matière de fiabilité (SILC, claquage) et de barrière à la diffusion du bore, mais elle ne s'inscrit pas dans des perspectives à long terme pour poursuivre la réduction des dimensions. Il en est de même pour le nitrure (empilement oxyde/nitrure) de trop faible permittivité (ϵ compris entre 7 et 8) par rapport aux matériaux « high-K » (tableau I-5), mais il permet de stopper complètement la diffusion du bore. L'association de diélectriques multicouches conduit à une somme de capacités en série à l'avantage des plus faibles rapports permittivité/épaisseur : la présence d'oxyde SiO_2 n'est donc pas souhaitable de ce point de vue, ce qui représente un enjeu technologique majeur puisqu'il s'agit d'éviter tout contact avec l'oxygène (suppression de l'oxyde natif).

- Compétition entre la déplétion de grille et la pénétration de dopants.

La transconductance est un des paramètres les plus importants du transistor MOS. Il dépend à la fois de la capacité en inversion, et de la mobilité des porteurs dans le canal. Or, l'effet de déplétion de grille fait chuter la transconductance du transistor. Réduire la pénétration de dopants dans le canal permet d'augmenter la mobilité des porteurs. Il semble que, dans cette compétition, l'effet le plus pénalisant soit la pénétration des dopants : en effet, il est montré que 20% de déplétion de grille n'engendre pas de dégradation significative de g_m [I-106] - [I-6].

CONCLUSION SUR L'EVOLUTION DES CIRCUITS INTEGRES

Dans le cas d'isolants ultra-minces ($t_{\text{ox}} < 10 \text{ nm}$), les principaux problèmes émergeant de la littérature concernent la réduction de l'épaisseur de l'oxyde pour poursuivre la miniaturisation, la réduction de la pénétration du bore dans le canal, la réduction de l'effet de déplétion de grille et enfin l'amélioration de la fiabilité de l'oxyde.

Le point d'achoppement de la grille duale se situe au niveau du transistor PMOS, et plus précisément dans les choix technologiques au niveau de la grille en silicium. En effet, le problème de la déplétion de grille et de la pénétration de dopants dans le canal sont étroitement liés par le procédé de dopage de la grille. La réduction de ces deux effets contribue à l'amélioration de la fiabilité de l'isolant et des propriétés électriques du transistor comme la transconductance ou la tension de seuil.

Ces deux paramètres du transistor dépendent fortement de la pénétration des dopants dans le canal et, dans une moindre mesure, de l'effet de déplétion de grille si ce dernier reste inférieur à 20%.

A court et moyen terme, pour poursuivre la haute intégration en améliorant la fiabilité du MOS, le renforcement du diélectrique trouve une solution intéressante et rapidement intégrable dans l'incorporation d'azote dans l'oxyde dont l'efficacité dépend des conditions de nitruration.

Ainsi, il apparaît nécessaire de s'intéresser à l'amélioration de la fiabilité de la structure PMOS par le développement d'une ingénierie de grille permettant de réduire la pénétration du bore dans le substrat, et d'autre part d'utiliser efficacement l'azote pour améliorer la structure PMOS du point de vue de l'intégrité de l'oxyde.

I.5 LA GRILLE FACE A LA REDUCTION DES DIMENSIONS

5.1 DIFFUSION DE DOPANTS

La réduction des dimensions se traduit par une diminution des profondeurs de jonction des zones de source et de drain et par une réduction de l'épaisseur de la grille qui reste supérieure à la profondeur de jonction x_j du fait de la diffusion plus rapide des dopants à travers les joints de grains d'une structure poly-cristalline.

La ségrégation à l'interface grille/oxyde dépend de la taille des impuretés implantées. Dans le cas de dopants de type N, comme l'arsenic, le phosphore ou l'antimoine, l'oxyde joue un rôle de barrière à la diffusion et, par conséquent, la réduction de t_{ox} n'est pas contraignante de ce point de vue. En revanche dans le cas de dopage de type P par implantation de bore suivie d'un recuit, la diffusion du dopant à travers l'oxyde est possible du fait de la faible taille des atomes de bore (le coefficient de ségrégation du bore à l'interface avec l'oxyde est inférieur à 1, contrairement aux dopants de type N précédemment cités). En conséquence, la présence de bore dans l'oxyde introduit des charges fixes négatives [I-162, 163] et perturbe la tension de bandes plates du MOS d'autant plus fortement que t_{ox} diminue. Comme le montre la figure I-4, la symétrie de la tension de bandes plates V_{fb} pour des épaisseurs t_{ox} inférieures à 15 nm n'est plus respectée du fait de la pénétration du bore à travers l'oxyde dans le cas des PMOS seulement.

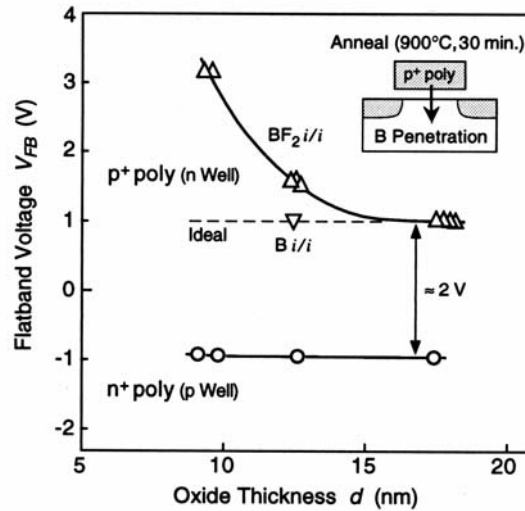


Figure I- 4. Tension de bandes plates en fonction de l'épaisseur de l'oxyde de grille [I-163].

La réduction de l'épaisseur de la grille et des jonctions S/D impliquent de réduire l'énergie d'implantation ou de trouver des alternatives pour réduire la profondeur de la zone implantée (R_p) avant recuit d'activation. Les **effets de canalisation** dans le polysilicium lors de l'implantation sont très complexes du fait de la structure en grains du matériau [I-164]. Les solutions recherchées s'orientent vers :

- i) **la réduction de la profondeur d'implantation** par des techniques d'implantation à très basse énergie (quelques keV) à partir de sources de dopants de type BF_2 dont la masse est 5 fois supérieure à celle du Bore B^+ . Ainsi, l'implantation de BF_2 à 50keV ou de dodecaborane $B_{10}H_{14}$ à 10keV ($1.10^{13}/cm^2$) sont équivalentes (énergétiquement) à une implantation B^+ à 10keV et 0.87 keV ($1.10^{14}/cm^2$) respectivement [I-165].
- ii) **la structure du silicium** : la structure du polysilicium dépend du procédé de dépôt, de la source de gaz utilisée pour le dépôt, de la température et de la pression. Pour des températures supérieures à 600°C, le silicium est *déposé polycristallin*, alors qu'une *structure amorphe* est obtenue pour des températures inférieures. Les techniques de dépôt en phase vapeur (CVD) sont les plus utilisées. Les procédés RTCVD (silane-750°C-4 Torr) ont montré de bons résultats en terme de pénétration du bore pour $t_{ox} < 8nm$ [I-166]. De fortes températures de dépôt (RTCVD ou LPCVD) augmentent, cependant, la rugosité de l'interface poly/oxyde, ce qui peut conduire à une dégradation de la fiabilité de l'isolant ultra-mince du fait d'une augmentation locale du champ électrique par effet de « pointe ». Les dépôts par LPCVD sont largement utilisés dans l'industrie, à des températures de l'ordre de 625°C. Des structures colonnaires sont alors obtenues, avec des tailles de grains plus petites par rapport aux dépôts de silicium amorphe recristallisés, mais un nombre de joints de grain plus important.

5.2 INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE LA GRILLE.

5.2.1 COMPARAISON DES STRUCTURES AMORPHE ET POLYCRISTALLINE.

Des recherches au LAAS-CNRS sur le dépôt de silicium par LPCVD à partir de silane entre 520°C et 750°C ont été menées depuis une dizaine d'années [I-167]. Les conditions de dépôt et de cristallisation permettent de distinguer plusieurs structures de polysilicium après recuit thermique à 600°C. La vitesse de cristallisation du silicium suit une loi d'Arrhenius [I-168]: $V_c (nm / min) = 1.610^{15} \exp\left(-\frac{2.5(eV)}{kT}\right)$.

Lorsque la vitesse de dépôt V_d est supérieure à la vitesse de cristallisation V_c , ce qui correspond à des températures de dépôt supérieures à 580°C, le dépôt est partiellement cristallisé. La structure, dite alors semi-cristalline comme le montre la figure I-5, peut présenter une contrainte compressive ou tensile. Après recuit, la cristallisation en volume fait apparaître une structure polycristalline aléatoirement distribuée, et la contrainte devient en tension ($\sigma > 0$).

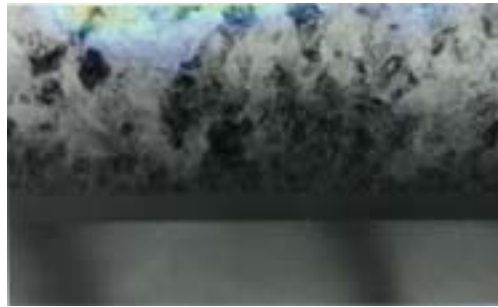


Figure I- 5. Structure semi-cristalline obtenue après un recuit d'un dépôt de silicium initialement amorphe élaboré à partir de silane à 580°C.

Pour des vitesses de dépôt et de cristallisation très proches ($T_d \sim 600^\circ\text{C}$), la couche obtenue après recuit est un mélange entre la structure semi-cristalline et la structure polycristalline décrite ci-après. La contrainte, initialement en tension, transite rapidement vers une contrainte compressive ($\sigma < 0$).

Lorsque $V_d < V_c$ ($T_d > 600^\circ\text{C}$), le silicium est déposé polycristallin et la contrainte est compressive ($\sigma \cong -500 \text{ MPa}$). La cristallisation en surface, dès l'adsorption du silicium, conduit à une structure colonnaire caractéristique (Figure I-6).

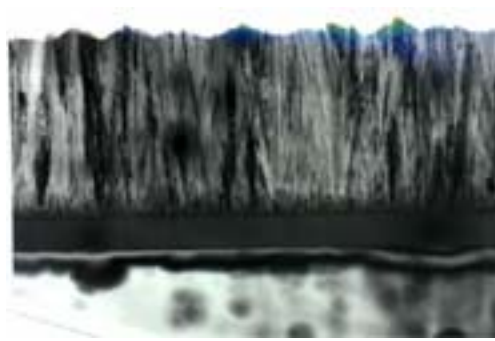


Figure I- 6. Structure polycristalline colonnaire obtenue par LPCVD à partir de silane à 620°C (cristallisation « surfacique » lors du dépôt) .

Une comparaison entre un dépôt amorphe et polycristallin est étudiée dans [I-50]. Il est montré, dans le cas des PMOS, que la structure amorphe ne donne pas lieu à une dégradation significative des effets de déplétion de grille et de la tension de seuil. Dans le cas de forts recuits d'activation ($>1000^{\circ}\text{C}$ en RTA), et par conséquent pour une bonne activation des dopants, la déplétion de grille reste inférieure à 10%. D'autre part, l'implantation de dopants dans une structure amorphe réduit les effets de canalisation lors de l'implantation [I-169]. L'analyse par TEM montre une plus faible rugosité de l'interface poly/ SiO_2 dans le cas d'une interface déposée amorphe. Par effet de « pointes », des interfaces rugueuses, peuvent causer des claquages précoces des composants [I-72].

5.2.2 COUCHE D'OXYDE SiO_2 INTERCALEE ENTRE DEUX COUCHES DE POLYSILICIUM.

En déposant du polysilicium en deux étapes [I-170, 171], il est possible de former une fine couche d'oxyde (2nm) intercalée entre 2 couches de polysilicium. La présence de cette couche d'oxyde à la surface du polysilicium permet de piéger le fluor (la source d'implantation du bore étant BF_2^+) responsable de l'accélération de la diffusion du bore, ce qui permet de réduire la pénétration du bore dans l'oxyde de grille [I-170]. L'épaisseur de cet oxyde doit être très mince pour ne pas perturber les caractéristiques électriques des composants. D'autre part, la présence de cet oxyde proche de l'interface poly/ SiO_2 est la plus efficace du point de vue des charges au claquage en relaxant les contraintes dans le polysilicium [I-170].

5.2.3 STRUCTURE MULTICOUCHES.

Tseng & al [I-172] ont étudié des structures bi-couches de silicium par LPCVD. Un premier **dépôt polycristallin (p-Si)** de 50nm (625°C), suivi de 275nm de **silicium amorphe (a-Si)** à 550°C ou bien polycristallin à 625°C . Après implantation bore et recuit, ils montrent que la diffusion du bore est réduite dans le cas a-Si et la tension de bandes plates reste constante après recuit à 900°C . Cet effet n'est pas observé dans le cas p-Si. Les mesures $V(t)$ montrent une réduction de densité de pièges créés lors de l'injection dans le cas a-Si. La taille des grains et la structure du polysilicium, obtenu soit directement polycristallin après dépôt ou bien après recuit du dépôt amorphe, est un paramètre important. Dans le cas de sources BF_2 , la diffusion du fluor dans le p-Si se produit à travers les joints de grains du poly. Cette diffusion est réduite dans le cas du a-Si, car le recuit de cristallisation permet de réduire le nombre de joints de grains, les grains étant plus volumineux dans ce cas. [I-172, 173].

Lorsque le premier dépôt est amorphe (550°C), et le second polycristallin (620°C), les effets de déplétion de grille, l'effet de pénétration du bore, ainsi que le piégeage de charges sont réduits [I-171].

La structure multi-couche polycristalline augmente cependant la résistance série de la grille [I-172]. Des recuits plus importants peuvent pallier ces inconvénients mais il est montré que la structure amorphe permet de réduire de façon significative la résistivité de la grille dopée bore [I-171]. Des structures multi-couches amorphes améliorent les charges au claquage par rapport au dépôt amorphe monocouche. En injection substrat à 10mA/cm², pour $t_{ox}=8\text{nm}$, les charges au claquage Q_{BD} sont de 35 C/cm² contre 28 C/cm² et 10 C/cm² pour a-Si monocouche et p-Si monocouche respectivement. [I-174].

L'inconvénient majeur de cette technique se situe au niveau des conditions de dépôt : rampes de température et stabilisation, contrôle des vitesses de dépôt ...

5.2.4 STRUCTURE A BASE DE GERMANIUM

D'autres techniques permettent de réduire la diffusion du bore dans la grille. Il s'agit de dépôt de polyGe_xSi_{1-x} ($x\sim 0.3$) à partir de germane GeH₄ à 460°C, ou bien l'introduction d'atomes de carbone en position substitutionnelle dans le polyGe_xSi_{1-x} pour réduire le coefficient de diffusion du bore [I-175]. En comparant avec une structure polycristalline colonnaire (620°C-silane), la taille des grains est plus importante dans le cas du polyGe_xSi_{1-x}. La solubilité limite du bore dans SiGe est supérieure à p-Si, ce qui donne une plus importante quantité de trous. La conductivité et la mobilité sont ainsi supérieures à p-Si. [I-128]. Une taille de grains plus importante permet d'expliquer ces écarts avec le polysilicium. Au niveau électrique, la hauteur de barrière de la structure polyGe_xSi_{1-x} varie en fonction de la quantité de germanium (x), et aucune différence en terme d'amélioration des courants de fuite entre SiGe et p-Si n'est mise en évidence [I-176].

L'idée de densifier la grille en utilisant du germanium (et du carbone) complique les conditions de dépôt pour réaliser des structures reproductibles et homogènes. L'obtention de tailles de grains importantes permet de limiter la diffusion du bore.

CONCLUSION SUR LA GRILLE AMORPHE

Nous avons présenté quelques exemples de solutions technologiques basées sur une ingénierie de grille dopées bore et permettant de réduire la pénétration de dopants dans le substrat. Les avantages d'une grille amorphe concernent :

- 1) la conservation d'une interface grille/oxyde peu rugueuse,
- 2) la réduction de la diffusion de dopants (possibilité de réduire la pénétration du bore dans l'isolant) du fait d'une taille de grains plus importante,
- 3) l'amélioration de la fiabilité (V_{fb} , Q_{BD}).

En revanche, du fait de la réduction de la diffusion du dopant, la plus grande résistivité de la grille déposée amorphe peut devenir limitative. Pour conserver les avantages de ce type de structure, des recuits d'activation plus importants sont nécessaires, au détriment de la réduction de la pénétration du dopant dans le substrat.

Par conséquent, la grille amorphe seule ne peut être envisagée pour réduire la présence du bore dans le substrat. L'incorporation d'azote dans la structure MOS peut apporter un complément de réponse dans la mesure où elle permet de conserver, voire d'améliorer les avantages apportés par la structure amorphe.

I.6 L'AZOTE DANS LA GRILLE DU TRANSISTORS MOS

L'idée visant à incorporer de l'azote dans le MOS date des années 60 [I-177]. Cependant, aucun des procédés technologiques développés depuis 30 ans n'a fait l'unanimité sur la scène internationale. Le développement de mémoires basées sur l'injection tunnel (EEPROM, Flash) dans les années 93-94 a motivé de façon accrue les recherches sur l'amélioration de la fiabilité de l'oxyde et de la stabilité de l'interface Si/SiO₂ à partir de procédés de nitruration apportant un « remède » au problème de la rétention de donnée (SILC) apparu pour des oxydes d'épaisseur inférieure à 15 nm.

Nous présentons, à présent, différentes techniques utilisées pour incorporer de l'azote dans le MOS, et nous discutons des avantages et des inconvénients qu'apportent chaque distribution d'azote vis à vis de la réduction de la pénétration du bore et de la fiabilité de l'oxyde.

6.1 MODE D'INTRODUCTION DE L'AZOTE DANS L'OXYDE

L'incorporation d'azote dans la structure MOS permet, selon les procédés utilisés, d'améliorer certains paramètres cités précédemment. Il existe deux types de procédés : 1) par voie thermique, par RTP (Rapid Thermal Processing) ou bien par recuit et/ou croissance dans un four horizontal à murs chauds, 2) par dépôt chimique ou physique. Parmi ces procédés, plusieurs techniques sont utilisées, comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt CVD assisté par plasmas (PECVD), le dépôt par jet supersonique (JVD), le dépôt de couches atomiques (ALD), ou encore l'utilisation de sources d'azote ionisé.

Lorsque la croissance de l'isolant est réalisée en présence d'une source gazeuse d'azote (NH₃, N₂O, NO), le diélectrique est qualifié d'oxynitride. Lorsque ces sources sont utilisées après la croissance de l'oxyde SiO₂ dans des étapes de recuit thermique, il porte la dénomination d'« oxyde nitruré ».

Ces différents procédés conduisent à des différences de concentrations et de distributions d'azote dans l'isolant et près des interfaces, offrant ainsi plusieurs axes de recherche sur les mécanismes de croissance des oxynitrides, sur la génération de défauts, sur leur microstructure et les interactions entre l'azote et la structure Si-O, mais aussi sur les techniques permettant de détecter et de quantifier la présence de ces atomes ou complexes azotés (AES, XPS, FTIR, ...). L'indice de réfraction, la constante diélectrique et la hauteur de barrière de la bande de conduction du diélectrique, dépendent de la proportion d'oxygène et d'azote présents dans cet isolant : empiriquement, X.Guo&al [I-178] montrent que si α représente le pourcentage d'oxygène présent dans l'oxynitride (100% pour SiO₂ et 0% pour Si₃N₄), la constante diélectrique de l'oxynitride ϵ_{ON} , et la hauteur de barrière de l'oxynitride ϕ_{ON} , respectivement augmente/diminue avec le taux d'azote selon :

$$\epsilon_{ON} = 3,9 \times (2 - \alpha)$$

$$\phi_{ON}=3,15-(1-\alpha)\times 1,05$$

6.1.1 PROCÉDES THERMIQUES

6.1.1.1 *L'ammoniac NH₃*

- Localisation de l'azote

L'utilisation de NH₃ permet d'incorporer de grandes quantités d'azote dans SiO₂. Il est montré par XPS, AES, RBS, que l'azote est présent à la fois à la surface (sur 2 à 3 nm, ou encore à l'interface poly/SiO₂) et à l'interface Si/SiO₂. Une augmentation de la durée de nitruration donne une distribution uniforme d'azote dans le volume de l'isolant, ce qui augmente la densité de défauts. [I-179, 180]. Ces défauts peuvent être des pièges d'électrons ou de trous, des états d'interface ou des charges fixes.

- Pénétration du bore

La formation d'une couche riche en azote à l'interface supérieure [I-179, 181, 182] constitue une barrière à la diffusion d'azote, de bore ou de fluor dans l'oxyde [I-170, 180, 183, 184], mais elle demande de fortes températures de nitruration. Ce procédé permet d'incorporer de l'azote à l'interface Si/SiO₂ qui joue un rôle de barrière à la diffusion de dopants. La diffusion du bore dans les oxynitrures élaborés à partir de NH₃ est nettement inférieure à celle du bore dans SiO₂, ce qui permet de réduire la présence de bore dans le substrat [I-183].

- Fiabilité de l'oxyde

L'azote à l'interface Si/SiO₂ contribue à la réduction des états d'interface [I-33, 181]. L'inconvénient majeur réside dans la présence d'hydrogène, responsable d'une augmentation des états d'interface [I-33, 181], des charges fixes positives [I-185]-[I-186], des pièges à électrons [I-187, 188] et de la dégradation des charges au claquage [I-33, 189]. La réoxydation du diélectrique permet de réduire la quantité d'hydrogène [I-33] et améliore les charges au claquage [I-33].

6.1.1.2 *Le protoxyde d'azote N₂O*

- Localisation de l'azote

Les quantités d'azote incorporées dans ce cas restent nettement inférieures à celles obtenues dans les procédés utilisant NH₃, et sont de l'ordre de quelques pourcent selon les procédés [I-121, 187, 190-193].

La décomposition du protoxyde d'azote donne du monoxyde d'azote, qui est le principal réactif, selon : $N_2O \rightarrow N_2 + O$, puis $N_2O + O \rightarrow 2 NO$ ou encore $N_2O + O \rightarrow N_2 + O_2$ [I-194].

Selon les conditions [I-195], l'azote peut se répartir dans le volume de l'isolant en décroissant, depuis un maximum à l'interface Si/SiO₂ sur environ 2nm représentant une

zone de silicium riche en azote, vers la surface [I-174, 193, 195-198]. Les procédés thermiques rapides permettent d'incorporer l'azote à l'interface Si/SiO₂ principalement [I-121, 187, 199, 200]

- Pénétration du bore

La présence d'azote à l'interface Si/SiO₂ [I-174, 190, 200] agit comme une barrière à la diffusion de dopants comme le bore, ce qui permet de réduire les instabilités de la tension de seuil des transistors ou encore V_{th} . [I-199, 201]. Le coefficient de diffusion du bore dans les oxynitrures élaborés à partir de N₂O est inférieur à celui du bore dans l'oxyde.

- Fiabilité de l'isolant

La nitruration d'oxyde sous N₂O, ou la croissance en présence de protoxyde d'azote N₂O permettent d'améliorer les propriétés électriques et la fiabilité des composants par rapport à SiO₂ suivant la distribution d'azote dans l'isolant (lié au procédé technologique)[I-196].

De fortes températures et des temps très courts sont nécessaires pour améliorer les charges et temps au claquage Q_{BD} et t_{bd} [I-121, 187, 190, 193, 198, 199, 202, 203]. Ainsi, en RTP, l'utilisation de N₂O permet de réduire la densité de pièges initialement présents (avant contrainte électrique), et limite la création d'états d'interface ou de pièges d'électrons lors d'injections de porteurs à courant constant ou à fort champ [I-78, 121, 187, 197, 199, 200]. Les liaisons Si-N qui remplacent des liaisons Si-O [I-195, 197] à l'interface, sont à l'origine de l'amélioration des charges au claquage ainsi que des paramètres électriques des transistors, comme la transconductance, la résistance aux porteurs chauds, le comportement sous irradiation [I-121, 193, 199, 204-206], et limitent les dommages créés lors de procédés plasmas (gravure ...) [I-207].

Pour les isolants minces, les courants de fuite induits par une contrainte électrique (SILC) à fort champ, par exemple, sont nettement réduits [I-198, 199, 201, 202]. Les procédés RTP donnent de meilleurs résultats en Q_{BD} par rapport aux fours classiques [I-121, 190, 191, 208] du fait d'une différence de distribution d'azote dans l'oxyde.

Il est montré une dépendance de la génération de pièges avec le type d'injection de porteurs. Une dissymétrie des charges au claquage est observée en raison de la dissymétrie de distribution d'azote dans l'isolant, et les valeurs sont supérieures en injection substrat par rapport à l'injection grille [I-78, 190, 209].

6.1.1.3 Le monoxyde d'azote NO

- Localisation de l'azote

La connaissance de la décomposition de N₂O a permis de mettre en évidence le rôle de NO dans ce processus, motivant l'utilisation directe de NO lors de la croissance de l'oxynitrure, ou bien pour nitrurer SiO₂ en utilisant des procédés RTP ou classiques. Le principal avantage de NO réside dans l'incorporation de plus grandes quantités d'azote à l'interface Si/SiO₂ [I-193] avec de plus faibles bilans thermiques, comparés à N₂O. Cependant, il est montré que l'azote peut être présent dans le volume de l'isolant

pour des RTP à 1000°C [I-210], ce qui motive l'utilisation du monoxyde d'azote à faible température. Ainsi, un recuit sous N_2O à 950°C pendant 28 minutes est équivalent à un recuit sous NO à 800°C pendant 1 heure ou 850°C pendant 28 minutes [I-193].

La distribution d'azote, dans le cas d'oxydes nitrurés, est différente de celle observée avec N_2O . D'une part, à 950°C (température optimale pour N_2O), le maximum du pic d'azote à l'interface est légèrement plus grand, et la largeur du pic plus faible : l'azote est donc fortement concentré sur une zone plus étroite que dans le cas du protoxyde d'azote N_2O . D'autre part, la principale différence entre NO et N_2O réside dans le fait que le pic d'azote est présent de façon plus importante dans le substrat de silicium [I-193, 210-213], alors que ce même pic est détecté dans le SiO_2 , dans le cas de N_2O . La composition de l'interface diffère de celle obtenue avec N_2O [I-214].

Dans le cas d'oxynitrures élaborés à partir de NO, il est montré que l'azote peut se répartir uniformément dans le volume de l'isolant [I-215].

- Pénétration du bore

Comme précédemment, la présence d'azote à l'interface Si/ SiO_2 réduit la diffusion du bore dans le substrat [I-216] et de fortes concentrations d'azote sont observées à l'interface, ou bien dans le substrat. Plus récemment, Sapjeta & al [I-217] ont montré l'intérêt et la faisabilité d'incorporer l'azote à la fois aux interfaces avec le substrat et la grille. Le procédé complexe utilisé à partir de deux étapes d'oxynituration sous NO (Figure I-7) séparées par une réoxydation sous O_2 est limité par l'apparition d'une forte rugosité de l'interface Si/ SiO_2 , due à la première oxynituration sous NO, au détriment de la fiabilité de l'isolant.

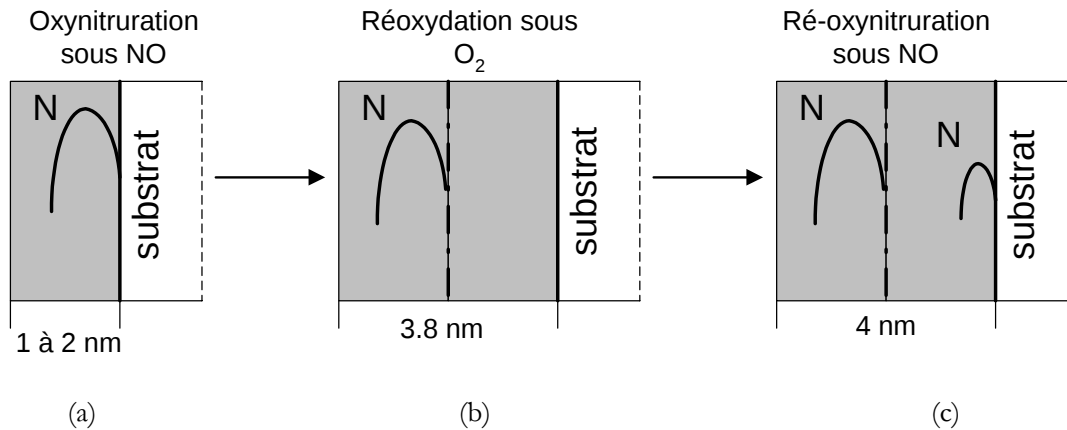


Figure I- 7. Méthode d'incorporation de l'azote près de l'interface grille/oxyde [I-217] par une première oxynituration sous NO (a), puis une réoxydation sous oxygène (b) et enfin une seconde oxynituration sous NO (c).

- Fiabilité de l'oxyde

L'utilisation du monoxyde d'azote et du protoxyde d'azote permettent aussi sous certaines conditions technologiques, d'améliorer la résistance aux porteurs chauds et la transconductance des transistors [I-193, 210] par rapport à l'oxyde SiO_2 . De faibles courants de fuite et de faibles taux de piégeage de charge sont aussi mis en évidence, mais

de trop fortes concentrations d'azote à l'interface Si/SiO₂ peuvent réduire la mobilité dans le canal [I-210, 211]-[I-218].

Le piégeage de bore dans la zone riche en azote présente à l'interface Si/SiO₂ est responsable de la dégradation des Q_{BD} d'autant plus que la durée de nitruration est importante [I-216] et de la dissymétrie observée selon le type d'injection (grille ou substrat). La fiabilité peut être améliorée selon les conditions de réoxydation sous O₂ qui permet de "déplacer" le pic d'azote vers le centre de l'isolant [I-210, 211, 219, 220]. D'autre part, les propriétés de l'interface (stabilité des états d'interface) restent supérieures à celles de SiO₂ si la rugosité est faible [I-217].

6.1.2 PROCÉDES PHYSIQUES OU CHIMIQUES

6.1.2.1 *Dépôt d'oxynitrures par LPCVD*

Ce type d'oxynitrure est obtenu par procédé chimique en phase vapeur à partir, par exemple, de mélange de silane, d'ammoniac NH₃ et de protoxyde d'azote N₂O. Cette liste n'est pas exhaustive, mais elle recense les principales espèces gazeuses utilisées dans le cas des oxydes ultra-minces pour les transistors sub-microniques. Selon la composition de ce mélange et la température de dépôt, la décomposition des réactifs favorise le dépôt de silicium, d'azote ou d'oxygène. L'ensemble des réactions possibles sont détaillées dans [I-221]. La distribution d'azote et d'oxygène dans la couche est stable et constante dans le volume, avec une diminution aux interfaces dans le cas de l'azote, contrairement à l'oxygène. Elle dépend du mélange NH₃/N₂O et de la température de dépôt [I-189].

L'intérêt des dépôts CVD réside principalement en l'obtention d'oxyde de bonne qualité isolante avec de faibles bilans thermiques à 800°C par LPCVD [I-222], ou LPRTCVD (Low Pressure Rapid Thermal CVD) [I-223]. Cependant, il est montré que l'hydrogène incorporé lors du procédé LPCVD est à l'origine de la diffusion accélérée du bore dans l'oxyde [I-183]. Il est montré d'autre part, une augmentation de la densité de pièges, près de l'interface avec le substrat, avec la concentration d'azote [I-224]

6.1.2.2 *Dépôt de nitrure*

Le nitrure de silicium est la base des structures MNS (Métal/Nitrure/Semiconducteur), et MNOS (Métal/Nitrure/Oxyde/Semiconducteur) dont les propriétés de piégeage de charges (ou de transfert de charges) ont donné naissance aux premières mémoires. Aujourd'hui, des structures de type ON (Oxyde/Nitrure) [I-145, 225-229] ou ONO (Oxyde/Nitrure/Oxyde) sont de plus en plus étudiées [I-230-234]. Les mécanismes de transferts de charges dans des diélectriques bi-couches NO, abordés théoriquement dans [I-235]-[I-236]-[I-233], mettent en évidence des phénomènes de conduction par pièges de type Poole Frenkel ou par effet tunnel résonnant [I-234]. L'utilisation de nitrure seul présente de nombreux inconvénients par rapport à l'oxyde SiO₂ : densité d'états d'interfaces, courants de fuites, charges fixes positives dans le volume [I-231] ... La qualité du nitrure dépend fortement des procédés utilisés : four thermique [I-237], RTP [I-225], RPECVD [I-145, 229, 231], LPCVD [I-232], RTCVD [I-226].

La densité du nitrure étant supérieure à celle de l'oxyde [I-236], une importance particulière doit être portée sur le rôle des liaisons aux interfaces, ou dans le matériau de façon à mieux identifier les défauts (liés à l'azote) présents à l'interface et responsables de la dégradation de la mobilité des porteurs dans le canal des transistors. Ces liaisons dépendent aussi du procédé utilisé. Ainsi, par procédé LPCVD à des températures supérieures à 500°C, il est mis en évidence une majorité de liaisons pendantes de type Si- ou N-. Un recuit sous O₂ permet la recombinaison de ces liaisons avec des atomes d'oxygène, réduisant ainsi la densité de défauts. Cependant ce recuit entraîne une diminution de la constante diélectrique du nitrure. Pour des températures inférieures à 500°C, les nitrures obtenus contiennent de fortes densités d'hydrogène (30%) dans le volume qui passivent des défauts en créant des composés de type SiH/SiNH, avec des paires SiNH/SiNH, ou encore SiNH libres. Lorsque la température dépasse 500°C (recuit par exemple), les liaisons hydrogène peuvent se briser, libérant l'hydrogène pour former des défauts, mais des températures élevées permettent de créer des liaisons Si-N dans le volume à partir de ces défauts, ce qui diminue la densité de charges fixes positives [I-238]. D'autre part, des liaisons $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ à l'interface Si₃N₄/SiO₂ peuvent donner des charges fixes positives après réoxydation sous O₂ [I-232].

6.1.2.3 Dépôt de nitrures ou nitruration assistés par plasma

L'utilisation de procédés PECVD à 300°C permet de contrôler l'interface Si/SiO₂ d'une part, en réalisant un oxyde interfacial de 0.5nm par plasmas He/O₂, puis de nitrurer cet oxyde par plasma He/N₂, pour enfin réaliser un oxyde sous He/O₂/SiH₄. Le remplacement de O₂ par NH₃ permet d'obtenir du nitrure de 0.8nm [I-239]. L'argon peut aussi être utilisé avec O₂ et N₂ pour déposer des tri-couches ONO [I-240], ou N₂O [I-241].

Dans les structures PMOS (grilles dopées bore) à oxydes ultra-minces, l'obtention par PECVD de bi-couches oxyde/nitrure ultra-minces de 0.4/0.8 nm suffit à bloquer totalement le bore, et à améliorer la fiabilité (Q_{BD}) [I-145] par l'absence de bore dans le volume de l'isolant (peu de liaisons B-O [I-238]). La nitruration sous plasma He/N₂ du substrat avant oxydation permet d'incorporer de l'azote à l'interface d'autant plus que la durée de traitement augmente. Le bore, piégé à l'interface Si/SiO₂ crée des complexes B-N [I-174] qui peuvent dégrader la mobilité et se comporter comme des précurseurs de défauts. La présence de nitrure améliore fortement les caractéristiques : 1) en diminuant les densités de courants tunnel en injection substrat et grille, 2) sans dégrader la mobilité des porteurs, et 3) en augmentant la charge au claquage.

La nitruration d'oxyde par plasma de diazote N₂, suivie d'un recuit rapide avant le dépôt du polysilicium, permet d'incorporer de l'azote (sans hydrogène) à l'interface poly/SiO₂, et de faibles bilans thermiques sans dégrader l'isolant [I-242]. D'autres techniques plus récentes permettent d'introduire de grandes quantités d'azote dans l'oxyde (50% d'atomes d'oxygène remplacés par l'azote) par un procédé plasma assisté par ECR (Electron cyclotron resonance) [I-243] avec de meilleurs résultats de rugosité d'interface que le procédé plasma standard.

6.1.2.4 *Implantation d'azote dans le substrat*

- Localisation de l'azote

L'implantation d'azote dans le substrat s'effectue à travers un oxyde sacrificiel [I-220, 244], puis l'oxydation s'effectue après avoir gravé cet oxyde. Une épaisseur d'oxyde sacrificiel importante limite les défauts induits par l'implantation [I-220]. En optimisant la dose implantée dans le substrat, il est possible d'améliorer la rugosité de l'interface Si/SiO₂ [I-245].

- Pénétration du bore

Le taux de croissance de l'oxyde est inférieur à celui de SiO₂ ce qui permet de réduire la croissance d'oxyde natif [I-246]. L'azote diffuse dans SiO₂ pendant l'oxydation, et sa présence aussi à l'interface agit comme une barrière à la diffusion du bore [I-244].

- Fiabilité de l'isolant

Le procédé d'implantation dans le substrat crée des défauts [I-247] qui ne sont pas totalement éliminés par des recuits à très fortes températures (1050°C). Pour limiter ces défauts, impliqués dans la fiabilité de l'isolant, de faibles énergies et doses sont nécessaires [I-248].

L'augmentation de la dose permet une meilleure uniformité en épaisseur de l'isolant, réduit les courants de fuite induits par la contrainte électrique (SILC) et le piégeage de charge. En contre-partie, peu d'améliorations des charges au claquage Q_{BD} et du champ au claquage [I-245] sont mises en évidence par rapport à SiO₂, voire même des dégradations pour de fortes doses implantées à 50keV en raison des dommages créés dans le substrat lors de l'implantation, et non totalement éliminés par un recuit à 1050°C. De faibles énergies sont nécessaires pour limiter ces défauts induits [I-248].

6.1.2.5 *Implantation d'azote dans la grille*

- Localisation

L'azote implanté dans la grille, diffuse dans le volume. Il est montré par SIMS une ségrégation de l'azote à l'interface grille/oxyde [I-106, 249-252].

- Pénétration du bore

L'implantation d'azote dans la grille en polysilicium permet de réduire la pénétration du bore depuis la grille vers le substrat [I-249, 250] d'autant plus que la dose d'azote implantée est importante [I-106, 174, 252]. Cette technique permet la diffusion dans le volume du polysilicium et la ségrégation de l'azote à l'interface grille/oxyde [I-249, 251].

De plus, il est montré que la réduction de la pénétration du bore dans l'oxyde est principalement due à la présence d'azote dans le volume de la grille plutôt qu'à l'interface grille/oxyde [I-106, 249]. Cependant, la détection de l'azote à l'interface grille/oxyde (4.5 nm) n'est pas clairement mise en évidence contrairement à une forte mobilité de l'azote

dans la structure [I-106]. L'augmentation de la dose d'azote implantée et la présence d'azote dans le volume [I-252] augmente l'effet de déplétion de grille, mais les conséquences sur la dégradation de la transconductance du transistor sont peu contraignantes.

- Fiabilité de l'isolant

Même si une optimisation du procédé (dose, énergie, recuit) peut conduire à une amélioration des charges au claquage pour les faibles doses [I-106, 250, 252], le principal inconvénient de cette technique reste la présence d'azote dans le volume de la grille, responsable de l'augmentation de la résistance série de la grille [I-106, 174, 251, 252], comme il est montré dans le tableau I-5 : les valeurs de résistances par carré augmentent avec la dose d'azote implanté. Cette augmentation est expliquée par la possibilité de création de complexes bore-azote inactifs électriquement [I-174], ou encore par la présence d'une zone d'inversion permanente à l'interface grille/oxyde du fait de la ségrégation de l'azote [I-253].

Azote		Bore		grille	recuit		Rs (Ω /carré)	Ref
E' (keV)	D' (/cm ²)	E (keV)	D (/cm ²)	A / P	T (°C)	t (sec)		
30	10^{13} à 10^{16}	40	5.10^{15}	A	1000	30	100 à 3000	[I-106]
30	10^{13} à 10^{16}	40	5.10^{15}	P	1000	30	200 à 8.10^4	[I-106]
80	10^{13} à 10^{16}	50	5.10^{15}	P	900	1800	300 à 4800	[I-174]
40	10^{13} à 5.10^{15}	30	2.10^{15}	P	1000 à 1070	5 à 10	396 à 884	[I-251]
40	10^{15} à 10^{16}	40	2.10^{15}	A et P	1000 à 1050	?	270 à 380	[I-252]

Tableau I- 5. Synthèse des résistances par carré (R_s), obtenues par des procédés d'implantation ionique d'azote et de bore dans la grille amorphe (A) ou polycristalline (P) avec des énergies E' et E et aux doses D' et D .

D'autre part, le problème de la résistance série de la grille peut être résolu en réalisant une siliciuration [I-160, 252, 254] : des résistances de 1000 Ω /carré obtenue pour des doses de 1.10^{16} /cm² peuvent être réduites à seulement 20 Ω /carré. Pour le polysilicium sans azote, la résistance par carré passe de 200 à 10 Ω /carré.

Les résultats de fiabilité obtenus par Kuroi en 1994 [I-249] ne mettent pas en évidence une amélioration significative des charges au claquage pour un oxyde de 8 nm et pour une dose d'azote implantée de 4.10^{15} /cm², c'est à dire pour une forte ségrégation d'azote à l'interface grille/oxyde.

En revanche, un résultat très intéressant est obtenu par Herden et al en 2000 [I-251] sur des oxydes de 3.3 nm ($S=0.02\text{mm}^2$). Ils montrent, pour de fortes doses d'azote

implantées ($5.10^{15} / \text{cm}^2$), une apparition très rapide de quasi-claquages caractérisés par une augmentation significative du courant pour les faibles tensions appliquées (environ deux ordres de grandeur), le claquage n'étant pas atteint après 10 heures de test. Ce résultat n'est cependant pas argumenté, alors que les distributions d'azote et de bore dans le volume de la grille se démarquent du cas des faibles doses d'azote implantées, notamment en raison d'une forte accumulation d'azote à l'interface grille/oxyde.

Par ailleurs, les distorsions des courbes C-V à 1MHz qu'obtiennent Herden et al [I-251] sont similaires à celles obtenues par Lo et al [I-255] pour des grilles non implantées azote. Les auteurs n'attribuent pas ces distorsions seulement à la présence de fluor (implantation BF_2) mais à la formation de complexes B-F à l'interface grille/oxyde. Leur influence sur la fiabilité de l'oxyde n'est cependant pas étudié.

6.1.3 AUTRES PROCEDES

Il existe d'autres types de procédés (cf. Tableau I-6) qu'il n'est pas utile de détailler, dans la mesure où ces travaux concernent avant tout la faisabilité de couches de nitrure ou d'oxynitrure par des techniques originales, offrant des solutions alternatives à celles que nous avons présentées. Toutefois, dans la mesure où différentes structures azotées peuvent être obtenues selon les méthodes, elles peuvent contribuer à une meilleure compréhension du rôle de l'azote dans le silicium ou dans l'oxyde, notamment en analysant les différentes hybridations possibles entre les atomes d'azote, de silicium, d'oxygène ... Le tableau I-6 regroupe ces différents procédés et les références bibliographiques correspondantes.

Alternatives technologiques	Références
Recuit sous diazote à haute température	[I-256, 257]
ALD (Atomic Layer Deposition)	[I-258]
JVD (Jet Vapor Deposition)	[I-259, 260]
LPD (Liquid Phase Deposition)	[I-261]
Azote très réactif	[I-262]

Tableau I- 6. Autres procédés de dépôt ou de nitruration.

CONCLUSION SUR L'INTERET DE L'AZOTE DANS LA STRUCTURE MOS

La présence d'azote dans la structure MOS apporte un élément de réponse aux problèmes de la pénétration du bore dans le substrat via l'isolant et sur l'amélioration de la fiabilité de l'isolant.

Les procédés de nitruration présentés permettent d'incorporer l'azote principalement à l'interface Si/SiO₂ créant une barrière à la diffusion du bore du fait d'une plus grande densification locale de l'isolant [I-263]. Dans une moindre mesure, l'azote permet d'améliorer la fiabilité de l'oxyde dès lors qu'il n'induit pas de créations de pièges dans le volume de l'oxyde, ce qui dépend essentiellement des conditions de nitruration.

Cependant, le contrôle de la localisation et de la quantité d'azote près du substrat est rendue difficile par la possibilité de nitrurer l'oxyde dans le volume. La présence d'azote (dopant de type N) dans le volume de la grille dopée bore n'est pas souhaitable du point de vue de la résistivité de la grille même si des procédés existent pour la réduire [I-160, 264]. La stabilité de l'azote dans les couches d'oxynitride [I-265] peut être mise à profit pour placer l'azote aux interfaces, mais ces procédés complexes nécessitent de forts bilans thermiques [I-217].

Le nitrure, en tant que diélectrique présent à l'interface grille/oxyde, est une solution au problème de la pénétration du bore dans l'isolant [I-266]. Par conséquent, la présence d'azote à l'interface grille/oxyde peut s'avérer plus efficace qu'à l'interface oxyde/substrat pour assurer un rôle de barrière à la diffusion de bore dans le substrat.

Cependant, il apparaît une réelle difficulté technologique pour localiser une quantité d'azote à l'interface grille/oxyde à partir de procédés thermiques de nitruration ou bien des procédés d'implantation d'azote, qui offrent des solutions alternatives à une structure diélectrique multi-couches (de type nitrure/oxyde ...). Cette difficulté technologique doit être relevée dans la mesure où de récents travaux mettent en évidence une amélioration de la fiabilité du diélectrique lorsque l'azote est présent à l'interface grille/oxyde [I-267, 268]. Cependant, ces procédés sont complexes car ils demandent plusieurs étapes de nitruration, d'oxydation ... augmentant ainsi le bilan thermique sur les plaquettes.

1.7 SYNTHÈSE ET POSITION DES PROBLEMES

Il apparaît ainsi nécessaire de s'intéresser au développement d'une ingénierie de grille permettant d'améliorer la fiabilité de l'oxyde. Cette ingénierie doit permettre :

- la réduction de la présence de bore dans l'oxyde (et a fortiori dans le substrat),
- l'amélioration de la qualité des interfaces, en particulier de l'interface grille/oxyde dans la mesure où la réduction de l'épaisseur de l'isolant rend plus critiques les problèmes d'uniformité des couches nanométriques, et par là même leur fiabilité.

Dans cette perspective, le développement d'une grille déposée amorphe apporte un élément de réponse à la réduction de la diffusion de dopants dans la grille et à la qualité de l'interface grille/oxyde, mais on peut s'attendre à des effets de déplétion de grille et d'augmentation de résistance série conséquents. Pour les limiter, la solution d'augmenter le budget thermique pour l'activation du dopant n'est pas adéquat dans la mesure où elle conduit à une aggravation de la pénétration de dopants dans le substrat. Par conséquent, la grille amorphe, seule, ne peut apporter de solution efficace à ce compromis. Des approches complémentaires s'avèrent indispensables, notamment en renforçant l'immunité de l'isolant de grille.

Une solution alternative au problème de la pénétration du bore dans le substrat doit s'appuyer sur l'augmentation de la densité des matériaux près de l'interface grille/oxyde. L'idée consiste non pas à faire varier l'épaisseur d'une telle couche, mais à faire varier la quantité d'azote qui la constitue. Pour cela, cette interface entre la grille et l'oxyde doit être plus proche de celle du silicium que celle du nitrure, ce qui conduit au développement d'un matériau, le silicium dopé azote (ou NIDOS). A partir de là, il est possible d'aborder le problème non plus par un empilement de diélectriques, mais par

une ingénierie de grille possédant une interface d'épaisseur constante et de densité variable selon le dopage azote.

Des études antérieures menées au laboratoire ayant montré l'intérêt d'utiliser le disilane comme source gazeuse pour les dépôts de couches amorphes par LPCVD, nous avons choisi d'étudier une telle structure élaborée à partir de disilane Si_2H_6 et d'ammoniac NH_3 à très basse température (entre 450°C et 480°C).

L'utilisation du disilane est motivée par :

- 1- la possibilité de réaliser des dépôts homogènes avec de faibles bilans thermiques,
- 2- les vitesses de dépôt à 480°C-200mTorr comparables à celles du silane à 580°C-200mTorr
- 3- la limitation des effets de contraintes thermiques sur les couches,
- 4- la séparation de la phase « amorphe » (dépôt), de la phase de cristallisation (recuit) permettant d'obtenir des tailles de grains importantes, et une faible rugosité de l'interface grille/oxyde.

A partir de là, il serait intéressant de poursuivre cette étude sur des grilles dopées bore en optimisant le dopage azote du NIDOS pour contrôler la diffusion du bore. Cette approche « ingénierie de grille (amorphe) » doit prendre en compte les éventuels effets de déplétion de grille et de résistance série que la présence de NIDOS pourrait induire. Ces considérations doivent nous conduire à une optimisation du dopage azote, et donc de la densité de la couche, pour trouver un compromis entre les effets précédemment évoqués, l'efficacité de la barrière à la diffusion du bore, et leurs conséquences sur la fiabilité de l'oxyde. A la différence des structures diélectriques duales, l'approche grille duale déposée amorphe est plus complexe dans la mesure où interviennent des changements de structure de la grille lors de la cristallisation. Par conséquent, il est essentiel de s'intéresser à d'éventuels effets de cristallisation du NIDOS en fonction de la concentration d'azote, et dans cette éventualité, à leurs conséquences sur la fiabilité de la structure MOS (charges au claquage, SILC ...).

Bibliographie du chapitre I

- [I-1] H.Iwai, IEEE Journal of Solid State Circuits, march 1999. 34(3): pp. 357-366.
- [I-2] T.Ghani, S.Ahmed, P.Aminzadeh, J.Bielefeld, P.Charvat, C.Chu, M.Harper, P.Jacob, C.Jan, J.Kalieros, C.Kenyon, R.Nagisetty, P.Packan, J.Sebastian, M.Taylor, J.Tsai, S.Tyagi, S.Yang, M.Bohr, IEDM, 1999, pp415-418.
- [I-3] G.Baccarani, S.Reggiani, C.R.Acad.Sci.Paris, 2000. t1(serie IV): pp. 843-873.
- [I-4] R.H.Dennard, F.H.Gaensslen, H-N.Yu, V.L.Rideout, E.Bassous, A.R.LeBlanc, IEEE Journal of Solid State Circuits, 1974. sc 9(8): pp. 256-268.
- [I-5] G.Baccarani, M.R.Wordeman, R.H.Dennard, IEEE Trans.Electron.dev, 4 april. ED-31(4): pp. 452-462.
- [I-6] E.Josse,
- [I-7] G.Ghibaudo, R.Clerc, E.Vincent, S.Bruyère, J.L.Autran, C.R.Acad.Sci.Paris, t.1, Série IV, 2000, pp911-927.
- [I-8] S.Thompson, P.Packan, M.Bohr, Intel Technology Journal Q'3, 1998.
- [I-9] E.C.Jones, E.Ishida, Mat.Sci.Eng, R24, 1998, pp1-80.
- [I-10] P.M.Solomon, Annu.Rev.Mater.Sci, vol 30, 2000, pp681-697.
- [I-11] ITRS-1999, http://public.itrs.net/files/1999_SIA_Roadmap/Home.htm.
- [I-12] B.Sagnes, J.M.Moragues, K.Yckache, R.Jerisian, J.Oualid, J.Appl. Phys, 1996. 80(9): pp. 5469-5477.
- [I-13] D.J.DiMaria, J.W.Stasiak, J.Appl. Phys, 1989. 65(6): pp. 2342-2356.
- [I-14] S.Ogawa, T.Kobayashi, S.Nakayama, Y.Sakakibara, Jpn.J.Appl.Phys., 1997. 36(Part 1 No:3B): pp. 1398-1406.
- [I-15] F.Stern, CRC Critical Reviews in Solid State Sciences, may 1974: pp. 499-514.
- [I-16] F.Stern, Physical review B, 15 june 1972. 5(12): pp. 4891-4899.
- [I-17] G.Chindalore, W.-K? Shih, S.Jallepalli, S.A.Hareland, A.F.Tasch, C.M.Maziar, IEEE Transactions on Electron Devices, 2000 march. 47(3): pp. 643-646.
- [I-18] R.Rios, N.D.Arora, C.-L.Huang, N.Khalil, J.Farcelli, L.Gruber, IEDM, 1995: pp. 937-940.
- [I-19] S.Jallepalli, J.Bude, W.-K.Shih, M.R. Pinto, C.M.Maziar, A.F.Tasch, IEEE Transactions on Electron Devices, 1997 february. 44(2): pp. 297-302.
- [I-20] Y.-C.King, H.Fujioka, S.Kamohara, K.Chen, C.Hu, Semicond.Sci. Technol, 1998. 13: pp. 963-966.

- [I-21] Y.-C.King, H.Fujioka, S.Kamohara, W.-C.Lee, C.Hu, Proc Int Symp VCSI Technology systems and application, june 1997: pp. 245-249.
- [I-22] C.-Y.Hu, D.L.Kencke, S.Banerjee, B.Bandyopadhyay, E.Ibok, S.Garg, Appl.Phys.Lett, 1995 27 march. 66(13): pp. 1638-1640.
- [I-23] E.Vincent, G.Ghibaudo, G.Morin, C.Ppadas, Proc.IEEE Int. Conference on Microelectronic Test Structures, 1997 march. 10: pp. 105-110.
- [I-24] K.Dmowski, A.Halimaoui, J.Ournal of Non-Crystalline Solids, 1997. 216: pp. 185-191.
- [I-25] R.Rios, N.D.Arora, IEDM 94, 1994: pp. 613-616.
- [I-26] A.Pacelli, A.S.Spinelli, L.M.Perron, IEEE TED, february 1999. 46(2): pp. 383-387.
- [I-27] G.Chindalore, S.A.Hareland, S.Jallepalli, A.F.Tasch, C.M.Maziar, V.K.F.Chia, S.Smith, IEEE Electron Device Letter, 1997 may. 18(5): pp. 206-208.
- [I-28] X.Liu, J.Kang, X.Guan, R.Han, Y.Wang, SSE, 2000. 44: pp. 1435-1439.
- [I-29] Y.Ma, Z.Li, L.Liu, Z.Yu, Solid State Electr., 2001. 45: pp. 267-273.
- [I-30] K.S.Krisch, J.D.Bude, L.Manchanda, IEEE Electron Device Letters, 1996 november. 17(11): pp. 521-523.
- [I-31] Y.Omura, Y.Nakajima, Solid State Electr., 2000. 44: pp. 1511-1514.
- [I-32] U.Schwalke, M.Kerber, K.Koller, H.J.Jacobs, IEEE Trans.Electron.dev, vol 44 n°11, nov 1997.
- [I-33] T.Hori, " Gate dielectrics and MOS ULSIs, Principles, Technologies, and Applications " Springer Series in Electronics and Photonics 34, 1997.
- [I-34] A.Touhami, A.Bouhdada, Journal of Applied Physics, 1 February 2001. 89(3).
- [I-35] B.Cheng, M.Cao, R.Rao, A.Inani, P.Vande Voorde, W.M.Greene, J.M.C.Stork, Z.Yu, P.M.Zeitsoff, J.C.S.Woo, IEEE Trans.Electron.dev, vol 46, n°7, jul 1999, pp1537-1542.
- [I-36] B.Leroy, P.H.Albarede, P.Martin, Journal of non crystalline solids, vol 245, 1999, pp79-84.
- [I-37] B.Szelag,
- [I-38] N.Arora, IEEE.Electr.Dev.Lett, vol 13, 1992, pp92.
- [I-39] S.Peterström, Appl.Phys. Lett, 1993 2 august 1993. 63(5): pp. 672-674.
- [I-40] Y.Hiruta, H.Iwai, F.Matsuoka, K.Hama,K.Maeguchi, K.Kanzaki, IEEE Transactions on Electron Devices, 1989 september 1989. 36(9): pp. 1732-1738.
- [I-41] G.Ghibaudo, Solid State Electr., 1989 1989. 32(7): pp. 563-565.
- [I-42] S.Mudanai, G.L.Chindalore, W.-K.Shih,H.Wang, Q.Ouyang, Al F.Tasch, C.M.Maziar, S.K.Barnerjee, IEEE Trans.Electron.dev, August 1999. 46(8).
- [I-43] A.H.Marshak, R.Shrivastana, Solid State Electr., 1983 1983. 26(4): pp. 361-364.

- [I-44] S.D.Brotherton, P.Burton, Solid State Electr., 1970 1970. 13: pp. 1591-1595.
- [I-45] Wiele, F.V.D.: pp. 824-826.
- [I-46] B.Ricco, R.Versari, D.Esseni, IEEE Electron Devices Letters, 1996 march., 17(3): pp. 103-105.
- [I-47] P.Habas, S.Selberherr, ESSDERC 90, sept 1990: pp. 161-164.
- [I-48] P.Habas, J.V.Faricelli, IEEE Trans.Electron.dev, june 1992., 39(6): pp. 1496-1500.
- [I-49] P.Habas, S.Selberherr, Solid State Electr., 1990. 33(12): pp. 1539-1544.
- [I-50] J.Schmitz, H.P.Tuinhout, A.H.Montree, Y.V.Ponomarev, P.A.Stolk, P.H.Woerlee, ESSDERC'99: pp. 156-159.
- [I-51] J.Otten,
- [I-52] J.-L.Zhang, J.S.Yuan, Y.Ma, A.S.Oates, Solid State Electr., 2001. 45: pp. 373-377.
- [I-53] W.K.Henson, K.Z.Ahmed, E.M.Vogel, J.J.Wortman, R.D.Venables, M.Xu, D.Venables, IEEE Elect.Device.Letters, 4 April 1999. 20(4): pp. 179-181.
- [I-54] E.A.Irene, Microelectronics Reliability, 2000. 40: pp. 563-565.
- [I-55] H.-C.Lin, J.-F.Ying, T.Yamanaka, S.J.Fang, C.R.Helms, J.Vac.Sci.Technol, may/jun 1997. A 15(3): pp. 790-795.
- [I-56] H.Katto, Solid State Electr., 2001. 45: pp. 101-105.
- [I-57] M.Houssa, T.Nigam, P.W.Mertens, M.M.Heyns, Solid State Electr., 1999. 43: pp. 159-167.
- [I-58] O.Brière, K.Barla, A.Halimaoui, G.Ghibaudo, Solid State Electr., 1997. 41(7): pp. 987-990.
- [I-59] O.Maida, N.Okada, T.Kanashima, M.Okuyama, Jpn.J.Appl.Phys., April 1999. 38(Part 1 No:4B): pp. 2341-2344.
- [I-60] E.Y.Wu, E.J.Nowak, R.-P.Vollertsen, L.-K.Han, IEEE Trans.Electron.dev, december 2000. 47(12): pp. 2301-2309.
- [I-61] M.C.V.Lopes, S.G.Dos Santos F., C.M.Hasenack, V.Baranauskas, J.Electr.Soc, march 1996. 143(3): pp. 1021-1025.
- [I-62] S.J.Fang, W.Chen, T.Yamanaka, C.R.Helms, J.Electr.Soc, august 1997. 144(8): pp. 2886-2893.
- [I-63] L.Lai, E.A.Irene, J.Appl. Phys, august 1999. 86(3): pp. 1729-1735.
- [I-64] B.Garrido, F.Gessinn, J.L.Prom, J.R.Morante, J.Samitier, G.Sarrabayrouse, The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interfaces 2., 1993: pp. 215-222.
- [I-65] H.F.Schmidt, M.Meuris, P.W.Mertens, A.L.P.Rotondaro, M.M.Heyns, T.Q.Hurd, Z.Hatcher, Jpn.J.Appl.Phys., february 1995. 34(part 1 N : 2B): pp. 725-731.

- [I-66] T.Ohmi, M.Miyashita, M.Itano, T.Imaoka, I.Kawanabe, IEEE Trans.Electron.dev, march 1992. 39(3): pp. 537-544.
- [I-67] A.Pirovano, A.L.Lacaita, G.Ghidini, G.Tallarida, IEEE Elect.Device.Letters, january 2000. 21(1): pp. 34-36.
- [I-68] M.M.Miyashita, T.Tusga, K.Makihara, T.Ohmi, J.Electr.Soc, august 1992. 139(8): pp. 2133-2142.
- [I-69] K.Yoneda, Y.Fukuzaki, K.Satoh, Y.Todokoro, M.Inoue, Mat.Res.Soc.Symp.Proc, 1990. 182: pp. 321-326.
- [I-70] T.Kamins, *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuit Applications*. Vol. Chap 2. 1991, Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [I-71] A.Chin, W.J.Chen, T.Chang, R.H.Kao, B.C.Lin, C.Tsai, J.C-M.Huang, IEEE Elect.Device.Letters, 9 sept 1997. 18(9): pp. 417-419.
- [I-72] L.Faraone, G.Harbeke, J.Electr.Soc, july 1986. 133(7): pp. 1410-1413.
- [I-73] B.K.Ridley, Journal of Appl.Phys vol 46 n°3, mar 1975, pp998-1007.
- [I-74] C.Svensson, A.Shumka, Int.J.Electronics, vol 38, n°1, 1975, pp69-80.
- [I-75] P.Solomon, J.Vac.Sci.Technol., vol 14 n°5, sep/oct 1977, pp1122-1130.
- [I-76] D.J.DiMaria, J.H.Stathis, Appl.Physics.Lett. vol 70 n°20, 19 may 1997, pp2708-2710.
- [I-77] R.Degraeve, G.Groeseneken, R.Bellens, M.Depas, H.E.Maes, IEDM 1995, pp863-866.
- [I-78] T.Brozek, A.Jakubowski, Microelec&Reliab. vol 33 n°11/12, 1993, pp1637-1656.
- [I-79] D.J.Dumin, S.Mopuri, S.Vanchinathan, R.S.Scott, R .Subramoniam, IEEE IRPS 1994, pp143-153.
- [I-80] I.C.Chen, S.E.Holland, C.Hu, IEEE Trans.Elect.Dev. vol ED-32, n°2, feb 1985, pp413-422.
- [I-81] J.C.Lee, I.C.Chen, C.Hu, IEEE Trans.Elect.Dev. vol 35 n°12, dec 1988, pp2268-2277.
- [I-82] J.W.McPherson, D.A.Baglee, IEEE IRPS 1985, pp1-4.
- [I-83] P.R.Vollertsen, Microelec&Reliab. vol 33 n°11/12, 1993, pp1665-1677.
- [I-84] A.Toriumi, H.Satake, N.Yasuda, T.Tanamoto, Appl.Surf.Sci. vol 117/118, 1997, pp230-236.
- [I-85] J.H.Stathis, Microelec.Eng, vol 36, 1997, pp325-328.
- [I-86] M.Kimura, IEEE IRPS 1997, pp190-200.
- [I-87] A.Stesmans, V.V.Afanas'ev, J.Appl. Phys, march 1998. 83(5): pp. 2449-2457.
- [I-88] E.Cartier, J.H.Statis, Microelectronic Engineering, 1995. 28: pp. 3-10.

- [I-89] G.Lucosvsky, Z.Jing, D.R.Lee, J.Vac.Sci.Technol, jul/aug 1996. B 14(4): pp. 2832-2839.
- [I-90] Z.Jing, G.Lucovsky, J.L.Whitten, J.Vac.Sci.Technol, Jul/Aug 1995. B 13(4): pp. 1613-1617.
- [I-91] C.Kaneta, Jpn.J.Appl.Phys., February 1996. 35(Part 1 No. 2B): pp. 1540-1543.
- [I-92] E.H.Paindexter, W.L.Warren, J.Electrochem.Soc., july 1995. 142(7): pp. 2508-2516.
- [I-93] J.Suné, I.Placencia, N.Barniol, E.Farres, F.Martin, X.Aymerich, Thin solid films, 1990. 485: pp. 347.
- [I-94] A.Ghetti, C.T.Liu, M.Mastrapasqua, E.Sangiorgi, Solid.State.Electr. vol 44, 2000, pp1523-1531.
- [I-95] D.R.Wolters, J.J.Van Der Schoot, Philips Journal of Research J.Res, vol 40, 1985, pp137-192.
- [I-96] Y.Yaw, R.S.Muller, Solid.State.Electr. vol 32 n°7, 1989, pp541-546.
- [I-97] E.Wu, J.H.Stathis, L-K.Han, Semi, cond.Sci.Technol, 15, 2000, pp425-435.
- [I-98] E.Miranda, J.Suné, R.Rodriguez, M.Nafria, X.Aymerich, Microelectronics Reliability, 2000. 40: pp. 687-690.
- [I-99] E.Miranda, J.Suné, Microelectronics Reliability, 2000. 40: pp. 1599-1603.
- [I-100] E.Miranda, J.Sune, R.Rodriguez, M.Nafria, X.Aymerich, MRS. 592: pp. 93-98.
- [I-101] H.Satake, A.Toriumi, IEEE Trans.Electron.dev, april 2000. 47(4): pp. 741-745.
- [I-102] H.Satake, A.Toriumi, Semicond.Sci.Technol., 2000. 15: pp. 471-477.
- [I-103] M.Nafria, J.Suné, X.Aymerich, J.Appl.Phys., january 1993. 73(1): pp. 205-215.
- [I-104] H.Satake, A.Toriumi, Appl.Phys.Letters, vol 67 n°23, 4 dec 1995, pp3489-3490.
- [I-105] P.Riess, G.Ghibaud, G.Pananakakis, J.Brini, Appl.Phys.Letters, vol 72 n°23, 8 jun 1998, pp3041-3043.
- [I-106] A.I.Chou, C.Lin, K.Kumar, P.Chowdhury, M.Gardner, M.Gilmer, J.Fulford, J.C.Lee, IEEE IRPS 1997, p174-177.
- [I-107] B.Ricco, G.Gozzi, M.Lanzoni, IEEE Trans.Electron.dev, vol 45 n°7, jul 1998, pp1554-1560.
- [I-108] E.Rosenbaum, L.F.Register, IEEE Trans.Electron.dev, vol 44 n°2, feb 1997, pp317-322.
- [I-109] G.B.Alers, L.A.Stirling, R.B.Vandover, J.P.Chang, D.J.Werder, R.Urdahl, R.Rajopalan, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.567, pp391-395, (1999).
- [I-110] S.Kamohara, D.Park, C.Hu, 36th IRPS, Reno, Nevada, 1998, pp57-61.
- [I-111] A.Meinertzhagen, C.Petit, M.Jourdain, F.Mondon, D.Gogenheim, WODIM 98, Toulouse.

- [I-112] J.De Blauwe, J.Van Houdt, D.Wellekens, G.Groeseneken, H.E.Maes, IEEE Trans.Electron.dev, vol 45 n°8, aug 1998, pp1745-1760.
- [I-113] M.Depas, M.M.Heyns, ME vol 36, 1997, pp21-24.
- [I-114] S.Bruyère, E.Vincent, G.Ghibaudo, WODIM 98 Toulouse.
- [I-115] J.Wei, L.Mao, M.Xu, C.Tan, X.Duan, Solid State Electr. Vol 44, 2000, pp977-980.
- [I-116] K.Sakakibara, N.Agika, H.Miyoshi, IEEE Trans.Electron.dev, vol 45 n°6, jun 1998, pp1336-1341.
- [I-117] R.Rodriguez, M.Nafria, E.Miranda, J.Suñé, X.Aymerich, IEEE Elect.Dev.Lett. vol 20 n°7, july 1999, pp317-319.
- [I-118] S.U.Kim, IEEE Trans.Electron.dev, vol 45, n°3, mar 1998, pp731-736.
- [I-119] A.Cester, A.Paccagnella, G.Ghidini, MR vol 40, 2000, pp715-718.
- [I-120] V.E.Houtsma, J.Holleman, C.Salm, F.P.Widdershoven, P.H.Woerlee, IEEE.Electr.Dev.Lett, vol 20 n°7, jul 1999, pp314-316.
- [I-121] J.Ahn, J.Kim, G.Q.Lo, D.L.Kwong, Appl.Phys.Letters, vol 60 n°22, 1 jun 1992, pp2809-2811.
- [I-122] T.Arakawa, R.Matsumoto, Appl.Surf.Sci, vol 113/114, 1997, pp605-609.
- [I-123] T.Nguyen, D.D.Carl, S.V.Nguyen, D.M.Dobuzinsky, Appl.Phys.Letters, vol 63 n°14, 4 oct 1993, pp1972-1974.
- [I-124] K.Lai, W.M.Chen, M.Y.Hao, J.Lee, Appl.Phys.Letters, vol 67 n°5, 31 jul 1995, pp673-675.
- [I-125] C.Jahan, K.Barla, G.Ghibaudo, MR vol 37 n°10/11, 1997, pp1529-1532.
- [I-126] C.Jahan, K.Barla, Journal of Non-Crystalline Solids., 1999. 245: pp. 33-40.
- [I-127] K.Suzuki, A.Sotoh, T.Aoyama, I.Namura, F.Inoue; Y.Katoaka, Y.Tada, T.Sugii, J.Electr.Soc, august 1995. 142(8): pp. 2786-2789.
- [I-128] C.Salm, D.T.Van Veen, D.J.Gravesteijn, J.Holleman, P.H.Woerlee, J.Electrochem.Soc. vol 144 n°10, oct 1997, pp3665-3673.
- [I-129] S.-H.Lee, B.-J.Cho, J.-C.Kim, S.-H.Choi, IEDM, 1994: pp. 605-608.
- [I-130] M.Depas, T.Nigam, M.M.Heyns, IEEE Trans.Electron.dev, september 1996. 43(9): pp. 1499-1504.
- [I-131] C.-H.Huang, J.-G.Hwu, Solid State Electr., 2000. 44: pp. 1405-1410.
- [I-132] A.Cacciato, S.Evseev, Microelectronics Reliability, 1999. 39: pp. 903-907.
- [I-133] A.Halimaoui, O.Brière, G.Ghibaudo, Microelectronic Engineering, 1997. 36: pp. 157-160.

- [I-134] D.Goguenheim, A.Bravaix, D.Vuillaume, F.Mondon, P.Candelier, M.Jourdain, A.Meinertzhagen., Microelectronics Reliability, 1999, 39(2), pp 165-169
- [I-135] J.Suné, G.Mura, E.Miranda, IEEE Elect.Device.Letters, april 2000. 21(4): pp. 167-169.
- [I-136] S.Bruyère, D.Roy, E.Vincent, G.Ghibaudo, Microelectronics Reliability, 1999. 39: pp. 815-820.
- [I-137] E.S.Daniel, J.T.Jones, O.J.Marsh, T.C.McGill, J.Vac.Sci.Technol, 1997 1997. B 15(4): pp. 1089-1096.
- [I-138] H.J.Wen, R.Ludeke, J.Vac.Sci.Technol, 1998 1998. A 16(3): pp. 1735-1740.
- [I-139] S.Huth, O.Breitenstein, A.Huber, U.Lamber, J.Appl. Phys, 2000. 88(7): pp. 4000-4003.
- [I-140] W.S.Lau, D.S.H.Chan, J.C.H.Phang, K.W.Chow, K.S.Pey, Y.P.Lim, J.Appl. Phys, 1995. 77(2): pp. 739-746.
- [I-141] O.Brière, thèse de doctorat, 1996, Univ J.Fourier, Grenoble
- [I-142] J.L.Prom, thèse de doctorat, 1989, Univ. P.sabatier, Toulouse
- [I-143] G.Badenes, R.Rooyackers, S.K.Jones, D.Bazley, R.Beanland, I.De Wolf, L.Deferm, J.Electr.Soc, May 1998. 145(5): pp. 1653-1659.
- [I-144] P.Bellutti, N.Zorzi, J.Electr.Soc, July 1998. 145(7): pp. 2595-2601.
- [I-145] Y.Wu, G.Lucowsky, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.567, pp101-106, (1999).
- [I-146] Y.C.Yeo, Q.Lu, W.C.Lee, T-J.K, C.Hu, X ;Wang, X.Guo, T.P.Ma, IEEE.Electr.Dev.Lett, vol 21 n°11, nov 2000, pp540-542.
- [I-147] G.D.Wilk, R.M.Wallace, J.M.Anthony, , J.Appl.Phys, 2000, 87, p484
- [I-148] B.E. Weir, G.D.Wilk, M.A.Alam, P.J.Silverman, F.Baumann, D.Monroe, J.D.Bude, G.L.Timp, A.Hamad, Y.Ma, M.M.Brown, D.Hwang, T.W.Sorsch, A.Ghetti, Proc.ULIS'2000 workshop, january 20/21, 2000, Grenoble, France pp69-76.
- [I-149] L.A.Ragnarsson, E.Aderstedt, P.Lundgren, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.567, pp451-456, (1999).
- [I-150] D.Wolfe, K.Flock, R.Therrien, R.Johnson, R.Rayner, L.Günther, N.Brown, B.Claflin, G.Lucowsky, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.567, pp343-348, (1999).
- [I-151] G.Lucowsky, B.Rayner, R.Johnson, 11th workshop on dielectrics in microelectronics, Nov 13th -15th 2000, Munich, Germany, pp6-7.
- [I-152] J.L.Autran, R.Devine, C.Chaneliere, B.Balland, IEEE Elec.Dev.Lett, 18, 447 (1997).
- [I-153] H.J.Osten, J.P.Liu, H-J.Müssig, P.Zaumseil, 11th workshop on dielectrics in microelectronics, Nov 13th -15th 2000, Munich, Germany , pp30-31.
- [I-154] M.C.Gilmer, T-Y.Luo, H.R Huff, M.D.Jackson, S.Kim, G.Bersuker, P.Zeitsoff, L.Vishnubhotla, G.A.Brown, R.Amos, D.Brady, V.H.C.Watt, G.Gale, J.Guan, B.Nguyen,

- G.Williamson, P.Lysaght, K.Torres, F.Geyling, C.F.H.Gondran, J.A.Fair, M.T.Schulberg, T.Tamagawa, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.567*, pp323-341, (1999).
- [I-155] R.McKee, F.Walker, M.Chisholm, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.567*, pp415-425, (1999).
- [I-156] Y.Nishioka, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.567*, pp361-369, (1999).
- [I-157] Y.Ma, Y.Ono, S.T.Hsu, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.567*, pp355-360, (1999).
- [I-158] T.Ohguro, M.Saito, E.Morifuji, T.Yoshitomi, T.Morimoto, H.S.Momose, Y.Katsumata, H.Iwai, *IEEE Trans.Electron.dev*, november 2000. 47(11): pp. 2208-2213.
- [I-159] B.Lee, S.Kim, J.Kim, J.Om, *Solid State Electr.*, 2000. 44: pp. 189-192.
- [I-160] C.L.Gan, K.L.Pey, W.K.Chim, S.Y.Siah, *Solid State Electr.*, 2000. 44: pp. 1837-1845.
- [I-161] S.J.Lee, H.F.Luan, W.P.Bai, C.H.Lee, T.S.Jeon, Y.Senzaki, D.Roberts, D.L.Kwong, *IEDM*, 2000: pp. 31-34.
- [I-162] C.Y.Lu, J.M.Sung, *Electronics Letters*, 1989. 25(25): pp. 1685-1687.
- [I-163] J.R.Pfiester, F.K.Baker, T.C.Mele, H.-H.Tseng, P.J.Tobin, J.D.Hayden, J.W.Miller, C.D.Gunderson, L.SC.Parrillo, *IEEE Trans.Electron.dev*, august 1990. 37(8): pp. 1842-1851.
- [I-164] G.Hobler, J.Bevk, A.Agarwal, *IEEE Elect.Device.Letters*, july 1999. 20(7): pp. 357-359.
- [I-165] K.-I.Goto, J.Matsuo, Y.Tada, T.Sugii, I.Yamada, *IEEE Trans.Electron.dev*, april 1999. 46(4): pp. 683-688.
- [I-166] X.Ren, M.C.Ozturk, J.J.Wortman, C.Blat, E.Niccolian, *Journal of Electronic Materials*, vol 20, n°3, 1991, pp251-259.
- [I-167] P.Taurines, thèse de doctorat, 1996, INSA, Toulouse.
- [I-168] Guillemet J.P, De Mauduit B, Pieraggi B, Campo E, Scheid E, *J.Mater.Sci*, 12 (1993) pp910-912.
- [I-169] K.Suzuki, R.Sudo, *Solid State Electr.* Vol 44, 2000, pp1043-1047.
- [I-170] C.Y.Lin, F.M.Pan, P.F.Chou, C.Y.Chang, *JES*, vol 142, n°7, july 1995, pp2434-2437.
- [I-171] Y.H.Lin, C.L.Lee, T.F.Lei, T.S.Chao, *Jap.Journal.Appl.Phys*, vol 34, 1995, pp752-756.
- [I-172] H.H.Tseng, M.Orlowski, P.J.Tobin, R.L.Hance, *IEEE.Electr.Dev.Lett*, vol 13, n°1, jan 1992, pp14-16.
- [I-173] S.L.Wu, C.L.Lee, T.F.Lei, *IEEE.Electr.Dev.Lett*, vol 43 n°2, feb 1996, pp303-310.
- [I-174] T.S.Chao, M.C.Liaw, C.H.Chu, C.Y.Chang, C.H.Chien, C.P.Hao, T.F.Lei, *Appl.Phys.Lett*. vol 69 n°12, 16 sept 1996, pp1781-1782.
- [I-175] K.Rajendran, W.Schoenmaker, *Solid State Electr.*, 2001. 45: pp. 229-233.

- [I-176] M.Y.A.Yousif, M.Friesel, M.Willander, P.Lundgren, M.Caymax, Solid.State.Electr. vol 44, 2000, pp1425-1429.
- [I-177] T.Hori, G.d.a.M.U., Principles, Technologies, and Applications " Springer Series in Electronics and Photonics 34, 1997.
- [I-178] X.Guo, T.P.Ma, IEEE Elect.Dev.Lett. vol 19 n°6, jun 1998, pp207-209.
- [I-179] F.H.P.M.Habraken, A.E.T.Kuiper, Y.Tamminga, Philips Journal of Research, vol 38 n°1/2, 1983, pp19-36.
- [I-180] R.P.Vasquez, A.Madhukar, F.J.Grunthaner, M.L.Naiman, Journal of Appl.Phys vol 59 n°3, 1 Feb 1986, pp 972-975.
- [I-181] D.K.Shih, S.K.Lee, Y.H.Ku, D.L.Kwong, S.Lee, Mat.Res.Soc.Symp.Proc vol 92, 1987, pp121-125.
- [I-182] M.M.Moslehi, K.C.saraswat, S.C.Shatas, Appl.Physics.Lett. vol 47 n°10, 15 nov 1985, pp-1113-1115.
- [I-183] T.Aoyama, K.Suzuki, H.Tashiro, Y.Tada, Y.Kataoka, H.Arimoto, K.Horiuchi, Jpn.Journal of Appl.Phys vol 38, Part1 n°4B, apr 1999, pp2381-2384.
- [I-184] T.Ito, T.Nozaiki, H.Ishikaw, J.Electrochem.Soc. vol 127 n°9, sept 1980, pp2053-2057.
- [I-185] J.Nulman, J.P.Krusius, Appl.Physics.Lett. vol 47 n°2, 15 jul 1985, pp148-150.
- [I-186] G.A.Ruggles, J.R.Monkowski, J.Electr.Soc, April 1986. 133(4): pp. 787-793.
- [I-187] C.T.Chen, F.C.Tseng, C.Y.Cahng, M.K.Lee, J.Electrochem.Soc. vol 131 n°4, apr 1984, pp875-877.
- [I-188] H.Fukuda, T.Arakawa, S.Ohno, Electr.Lett, vol 26 n°18, 30th Aug 1990, pp 1505-1506.
- [I-189] A.E.T.Kuiper, F.H.P.M.Habraken, A.Van Oostrom, Y.Tamminga, Philips Journal of Research Journal of Research, vol 18 n°1/2, 1983, pp1-18.
- [I-190] G.W.Yoon, A.B.Joshi, J.Kim, G.Q.Lo, D.L.Kwong, IEEE Elect.Dev.Lett. vol 13 n°12, dec 1992, pp606-608.
- [I-191] G.Weidner, D.Krüger, Appl.Physics.Lett. vol 62 n°3, 18 jan 1993, pp294-296.
- [I-192] Y.Okada, P.J.Tobin, V.Lakhotia, W.A.feil, S.A.Ajuria, R.I.Hedge, Appl.Physics.Lett. vol 63 n°2, 12 jul 1993, pp194-196.
- [I-193] Z.Liu, H.J.wann, P.K.Ko, C.Hu, Y.C.Cheng, IEEE Elect.Dev.Lett. vol 13 n°8, aug 1992, pp 402-404.
- [I-194] J.M.Grant, Z.Karim, Mat.Res.Soc.Proc.vol 429, 1996, pp257-263.
- [I-195] H.T.Tang, W.N.Lennard, N.Zinke-Allmang, I.V .Mitchell, L.C.Feldman, M.L.Green, D.Brasen, Appl.Physics.Lett. vol 64 n°25, 20 jun 1994, pp3473-3475.
- [I-196] A.Teramoto, H.Umeda, H.Tamura, Y.Nishida, H.Sayama, K.Terada, K.Kawase, Y.Ohno, A.Shigetomi, J.Electrochem.Soc., vol 147 n°5, 2000, pp1888-1892.

- [I-197] E.C.Carr, R.A.Buhrman, Appl.Physics.Lett. vol 63 n°1, 5 jul 1993, pp54-56.
- [I-198] T.Y.Chu, W.Ting, J.H.Ahn, S.lin, D.L.Kwong, Appl.Physics.Lett. vol 59 n°12, 16 sep 1991, pp1412-1414.
- [I-199] H.Hwang, W.Ting, D.L.Kwong, J.Lee, IEDM 1990, pp421-424.
- [I-200] W.Ting, H.Kwang, J.Lee, D.L.Kwong, Appl.Physics.Lett. vol 57 n°26, 24 dec 1990, pp2808-2810.
- [I-201] D.A.Buchanan, S.H.Lo, Microelec.Eng, vol 36, 1997, pp13-20.
- [I-202] M.Yasuda, H.Fukuta, T.Iwabuchi, S.Ohno, Jpn.Journal of Appl.Phys vol 30 n°12B, dec 1991, pp3597-3600.
- [I-203] P.Lange, H.Bernt, E.Hartmannsgruber, F.Naumann, J.Electrochem.Soc. vol 141, n°1 jan 1994, pp259-263.
- [I-204] D.Bouvet, P.A.Clivaz, M.Dutoit, C.Coluzza, J.Almeda, G.Margaritondo, F.Pio, Journal of Appl.Phys vol 79 n°9, 1 may 1996, pp7114-7122.
- [I-205] D.M.Fleetwood, N.S.Saks, Journal of Appl.Phys vol 79 n°3, 1 feb 1996, pp1583-1594.
- [I-206] K.Kobayashi, A.Teramoto, T.Nakamura, H.Watanabe, H.Kurokawa, Y.Matsui, M.Hirayama, IEDM 1996, pp335-338.
- [I-207] C.C.Chen, H.C.Lin, C.Y.Chang, M.S.Liang, C.H.Chien, S.K.Hsien, T.Y.Huang, IEEE Elect.Dev.Lett. vol 21 n°1, jan 2000, pp15-17.
- [I-208] A.B.Joshi, G.Yoon, J.Kim, G.Q.lo, D.L.Kwong, IEEE Trans.Elect.Dev. vol 40 n°8, aug 1993, pp1437-1445.
- [I-209] R.Wrixon, A.Twoney, P.O'Sullivan, A.Mathewson, J.Electrochem.Soc. vol 142 n°8, aug 1995, pp2738-2742.
- [I-210] M.Bhat, L.K.Han, D.Wristers, J.Yan, D.L.Kwong, J.Fulford, Appl.Physics.Lett. vol 66 n°10, 6 mar 1995, pp1225-1227.
- [I-211] I.Sagnes, D.Laviale, R.Regache, F.Glowacki, L.Deutschmann, B.Blanchard, F.Martin, Mat.Res.Soc.Symp.Proc vol 429, 1996, pp251-256.
- [I-212] R.I.Hedge, B.Maiti, P.J.Tobin, J.Electrochem.Soc. vol 144, n°3, mar 1997, pp1081-1086.
- [I-213] Z.Q.Yao, H.B.Harrison, S.Dimitrijevic, D.Sweatman, Y.T.Yeow, Appl.Physics.Lett. vol 64 n°26, 27 jun 1994, pp3584-3586.
- [I-214] A.P.Caricato, F.Cazzaniga, G.F.Cerofolini, B.Crivelli, M.L.Polignano, G.Tallarida, S.Valeri, R.Zonca, MRS, 1999. 567: pp. 135.
- [I-215] E.P.Gusev, H.C.Lu, T.Gustafsson, E.Garfunkel, M.L.Green, D.Brasen, JAP, 15 july 1997. 82(2): pp. 896-898.
- [I-216] D.Wristers, L.K.Han, T.Chen, H.H.Wang, D.L.Kwong, M.Allen, J.Fulford, Appl.Physics.Lett. vol 68 n°15, 8 apr 1996, pp2094-2096.

- [I-217] J.Sapjeta, M.L.Green, J.P.Chang, P.J.Silverman, T.W.Sorsch, B.E.Weir, W.Gladden, Y.Ma, C.Y.Sung, W.N.Lennard, MRS 99, 1999. 567: pp. 289.
- [I-218] Y.Y.Chen, M.Gardner, J.Fulford, D.Wristers, A.B.Joshi, D.L.Kwong, MRS, 1999. 567: pp. 283.
- [I-219] C.Lin, A.I.Chou, P.Choudhury, J.C.Lee, K.Kumar, B.Doyle, H.R.Soleimani, Appl.Physics.Lett. vol 69 n°24, 9 dec 1996, pp3701-3703.
- [I-220] P.J.Wright, A.Kermani, K.C.Saraswat, IEEE Trans.Elect.Dev. vol 37 n°8, aug 1990, pp1836-1841.
- [I-221] T.Takahashi, K.Hagiwara, H.Komiyama, Y.Egashira, J.Electrochem.Soc. vol 145 n°3, mar 1998, pp1070-1075.
- [I-222] B.Maiti, M.Y.Hao, I.Lee, J.C.Lee, Appl.Physics.Lett. vol 61 n°15, 12 oct 1992, pp1790-1792.
- [I-223] X.L.Xu, T.Kuehn, J.J.Wortman, M.C.Öztürk, Appl.Physics.Lett. vol 60 n°24, 15 jun 1992, pp3063-3065.
- [I-224] J.L.Autran, P.Masson, G.Ghibaudo, MRS. 592: pp. 275-288.
- [I-225] G.Lucovsky, Y.Wu, H.Niimi, V.Misra, J.C.Philips, APL, 1999. 74(14): pp. 2005-2007.
- [I-226] H.Sasaki, T.Morimoto, Y.Ozawa, K.Yamabe, H.Iwai, IEEE Trans.Electron.dev, april 1995. 42(4): pp. 704-712.
- [I-227] L.K.Han, G.W.Yoon, J.Kim, J.Yan, D.L.Kwong, IEEE Trans.Electron.dev, august 1995. 16(8): pp. 348-350.
- [I-228] Y.Wu, G.Lucovsky, IEEE Trans.Electron.dev, october 1998. 19(10): pp. 367-369.
- [I-229] Z.Wang, C.G.Parker, D.W.Hodge, R.T.Croswell, N.Yang, V.Misra, J.R.Hauser, IEEE Elect.Device.Letters, 2000. 21(4): pp. 170-172.
- [I-230] B.De Salvo, G.Ghibaudo, G.Pananakakis, G.Reibold, Microelectronics Reliability, 1999. 39: pp. 235-239.
- [I-231] K.Yoneda, Y.Todokoro, M.Inoue, J.Electr.Soc, 1993. 140(10): pp. 2975-2981.
- [I-232] N.Matsuo, T.Miura, H.Fujiwara, T.Miyoshi, Solid State Electr., 1999. 43: pp. 653-657.
- [I-233] V.A.Gritsenko, S.N.Svitassheta, I.P.Petrenko, Y.N.Novikov, Y.N.Morokov, H.Wong, R.W.M.Kwok, R.W.M.Chan, Microelectronics Reliability, 1998. 38: pp. 745-751.
- [I-234] Y.Ma, G.Lucovsky, J.Vac.Sci.Technol, jul/aug 1993. B 11(4): pp. 1533-1537.
- [I-235] A.V.Ferris-Prabhu, IBM J.Res.Develop., 1973: pp. 125-134.
- [I-236] J.J.Chang, IEEE Trans.Electron.dev, may 1977. ED24(5): pp. 511-518.
- [I-237] T.Ito, T.Nozaki, H.Arakawa, M.Shinoda, APL, march 1978. 32(5): pp. 330-331.

- [I-238] K.I.Takeda, K.Hinode, I.Odake, N.Oohashi, H.Yamaguchi, IEEE 36th IRPS, Reno, Nevada, 1998, pp36-41.
- [I-239] G.Lucovsky, H.Niimi, Y.Wu, C.R.Parker, J.R.Hauser, J.Vac.Sci.Technol. A vol 16 n°3, may/jun 1998, pp1721-1729.
- [I-240] S.Kimura, H.Ikoma, Journal of Appl.Phys vol 85 n°1, 1 jan 1999, pp551-557.
- [I-241] B.C.Smith, A.Khandelwal, H.H.Lamb, J.Vac.Sci.Technol. B vol 18 n°3, may/jun 2000, pp1757-1763.
- [I-242] S.V.Hattangady, R.Kraft, D.T.Grider, M.A.Douglas, G.A.Brown, P.A.Tiner, J.W.Kuehne, P.Nicollian, M.F.Pas, IEDM 1996, pp495-496.
- [I-243] A.Raveh, J.Brewer, E.Irene, JVST A, jan/feb 2001. 19(1): pp. 17-24.
- [I-244] C.T.Liu, E.J.Lloyd, Y.Ma, M.Du, R.L.Opila, S.J.Hillenius, IEDM, 1996, pp499-501.
- [I-245] I-H.Nam, S .I.Hong, J.S.Sim, B-G.Park, J.D.Lee, S-W..Lee, M-S.Kang, Y-W.Kim, K-P.Suh, JVST B, jan/feb 2001. 19(1): pp. 299-304.
- [I-246] R.Nieh, W.-J.Qi, Y.Jeon, B.H.Lee, A.Lucas, L.Kang, J.C.Lee, M.Gardner, M.Gilmer, Mat.Res.Soc.Symp.Vol., 521-527 1999. 567.
- [I-247] M.E.Law, H.Saleh, K.S.Jones, ESSDERC'99: pp. 135-141.
- [I-248] I.J.R.Baumvol, T.D.M.Salgado, F.C.Stedile, C.Radtke, C.Krug, Journal of Appl.Phys vol 83 n°10, 15 may 1998, pp5579-5581.
- [I-249] A.Yasuoka, T.Kuroi, S.Shimizu, M.Shirahata, Y.Okumura, Y.Inoue, M.Inuishi, T.Nishimura, H.Miyoshi, Jpn.Journal of Appl.Phys vol 36 Part1 n°2, feb 1997, pp617-622.
- [I-250] B.Yu, D.H.Ju, W.C.lee, N.Kepler, T.J.King, C.Hu, IEEE Trans.Elect.Dev. vol 45 n°6, jun 1998, pp1253-1261.
- [I-251] M.Herden, A.J.Bauer, H.Ryssel, Microelec&Reliab. vol 40, 2000, pp633-636.
- [I-252] T.Kuroi, S.Kusunoki, M.Shirahata, Y.Okumura, M.Kabayashi, M.Inuishi, N.Tsubouchi, Symp.VLSI.Techn.Digest of Technical papers, 1994, pp107-108.
- [I-253] M.Beichele, A.J.Bauer, H.Ryssel, Microelectronics Reliability, 2000, vol 40, pp723-726
- [I-254] M.H.Juang, H.C.Cheng, W.K.Lai, C.J.Yang, Solid State Electr., 1998. 42(3): pp. 389-392.
- [I-255] G.Q.Lo, D.L.Kwong, S.Lee, Appl.Phys. Lett, 1990 10 dec 1990. 57(24): pp. 2573-2575.
- [I-256] M.L.Green, T.Sorsch, L.Feldman, W.N.Lennard, E.P.Gusev, E.Garfunkel, H.C.Lu, T.Gustafsson, Appl.Phys.Letters, vol 71, 2978, 1997.
- [I-257] S .I.Raider, R.A.Gdula, J.R.Petrak, Appl.Phys.Letters, vol 27 n°150,1975.
- [I-258] A.Nakajima, T.Yoshimoto, T.Kidera, K.Obata, S.Yokoyama, H.Sunami, M.Hirose, Appl.Physics.Lett. vol 77 n°18, 30 oct 2000, pp2855-2857.

- [I-259] A.Karamcheti, V.H.C.Watt, T.Y.Luo, D.Brady, F.Shaapur, L.Vishnubhotla, G.Gale, H.R.Huff, M.D.Jackson, K.Torres, A.Diebold, J.Guan, M.C.Gilmer, G.A.Brown, G.Bersuker, P.Zeitsoff, T.Tamagawa, X.Guo, X.W.Wang, T.P.Ma, MRS, 1999. 592: pp. 307-315.
- [I-260] T.P.Ma, IEEE Trans.Elect.Dev. vol 45 n°3, mar 1998, pp680-690.
- [I-261] M.K.Lee, S.Y.Lin, J.M.Shyr, J.Electrochem.Soc. vol 148 n°1, 2001, F1-F4.
- [I-262] A.G.Schrott, Q.X.Xu, S.C.Fain, Surf.Sci, vol 123, 1982, pp223-230.
- [I-263] J.-L.Cantin, H.J.von Bardeleben, MRS. 592:, 1999, pp. 245-256.
- [I-264] J.A.Kittl, Q.Z.Hong, M.Rodder, T.Breedijk, IEEE Elect.Device.Letters, may 1998. 19(5): pp. 151-153.
- [I-265] I.Trimaille, J.-J.Ganem, L.G.Gosset, O.Bailly, S.Rigo, J.-L.Cantin, H.J.Von Bardeleben, MRS, 1999. vol 592: pp. 269-274.
- [I-266] H.Reisinger, A.Spitzer, J.Appl. Phys, march 1996. 79(6): pp. 3028-3034.
- [I-267] C.S.Lai, T.F.Lei, C.L.Lee, T.S.Chao, IEEE Elect.Device.Letters, nov 1995. 16(11): pp. 470-472.
- [I-268] C.S.Mian, I.S-Y.Floria, Solid State Electr., 1999. 43: pp. 1997-2003.

CHAPITRE II

DEPOTS A PARTIR DE DISILANE

II.1 INTRODUCTION

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est utilisé depuis les années 60 dans l'industrie micro-électronique. Ses avantages répondent aux exigences industrielles : le rendement est important en raison de la possibilité de traiter plusieurs plaquettes simultanément sur la nacelle, garantissant un rapport charge/temps de cycle élevé. L'utilisation de basses pressions (LPCVD) permet de réduire la vitesse de dépôt par rapport à la pression atmosphérique, au profit d'une meilleure uniformité en épaisseur sur la charge et sur chaque plaquette. Aussi les conditions de dépôt doivent être parfaitement contrôlées pour garantir une bonne reproductibilité des dépôts. Outre les caractéristiques du système LPCVD (four, pompage ...), pour chaque dépôt, il convient de préciser les paramètres suivants : la température de dépôt, la pression, la nature et les débits des gaz injectés, le diamètre des plaquettes et la distance les séparant (distance inter-plaquette).

A partir du moment où l'on souhaite élaborer une première couche dopée azote à partir d'un mélange de disilane et d'ammoniac (NIDOS), il convient de s'interroger sur le choix des paramètres de dépôt pour conserver les avantages évoqués précédemment (température, uniformité, vitesse de dépôt...).

Par conséquent, il convient d'étudier l'influence à la fois de la concentration d'azote et de la température, sur la vitesse de dépôt du NIDOS. Cependant, la concentration en azote dans le matériau n'étant pas a priori contrôlable directement à partir des paramètres de dépôt, une étude théorique basée sur la théorie de Bruggeman nous permettra de relier l'indice de réfraction n à la stœchiométrie x dans les films de silicium dopés azote et à la concentration d'azote $[N]$. Puis nous montrerons comment, à partir de ces résultats, nous avons finalement abouti à une relation empirique entre la concentration d'azote $[N]$ et les paramètres de dépôt (rapports de débits ammoniac/disilane).

Dans la mesure où cette structure bi-couche sera implantée bore, puis recuite à des températures permettant l'activation du dopant, il convient de s'interroger sur l'influence de la température de recuit et de la concentration d'azote, sur

- la microstructure du NIDOS
- sur la résistivité de ces films dopés azote.

En effet, la stœchiométrie étant intermédiaire entre celle du silicium déposé amorphe ($x=0$), qui cristallise après recuit, et celle de la structure isolante du nitrure de silicium ($x=1,33$), qui conserve une structure amorphe après recuit, il est nécessaire d'étudier dans quelles conditions de recuit et à partir de quelles concentrations d'azote dans le NIDOS peut apparaître un changement de microstructure.

En premier lieu, afin d'appréhender ces changements structuraux en fonction de la concentration d'azote, nous nous sommes appuyés sur les connaissances acquises au laboratoire en matière de caractérisation mécanique des matériaux. En particulier ces études ont montré que la cristallisation des films à base de silicium s'accompagne d'une variation des contraintes mécaniques. Cette technique constituera une première base de résultats.

En second lieu, l'influence de la température de recuit sur les changements de la microstructure du NIDOS seront caractérisés par des variations de résistivité. Lu et al [II-1] ont étudié l'influence de l'épaisseur des films polycristallins sur leur résistivité. Ils montrent que la résistivité du polysilicium augmente lorsque l'épaisseur du polysilicium est faible et ils attribuent cet effet à une réduction de la taille des grains avec l'épaisseur des films. Ainsi, les effets de microstructure (évolution de la taille des grains ...) dans le silicium et dans le NIDOS peuvent influencer sur les propriétés électriques de la grille bi-couche.

Ce chapitre est donc consacré à l'élaboration et à la caractérisation des films de silicium et de NIDOS de 200 nm d'épaisseur.

Une première partie du chapitre II est consacrée :

- aux conditions de dépôt de silicium et de silicium dopé azote élaborés à partir de disilane et d'ammoniac et aux mécanismes réactionnels impliqués
- à la quantification de l'azote dans le silicium dopé azote (SiN_x).

Dans une seconde partie de ce chapitre, nous étudierons :

- l'influence de l'azote sur la microstructure des films de NIDOS à partir des mesures de contraintes mécaniques
- les propriétés électriques du silicium et du NIDOS à partir de la mesure de la résistivité de ces films, qui nous permettront de définir dans quelles conditions de recuit la résistivité est minimale.

II.2 ELABORATION DU SILICIUM AMORPHE ET DU NIDOS

2.1 PRESENTATION DU FOUR LPCVD

L'ensemble LPCVD développé au LAAS-CNRS comprend 4 fours horizontaux à murs chauds, dont les diamètres intérieur et extérieur du tube en quartz sont de 135/141 mm pour une longueur de 1970 mm. Ils sont prévus pour accueillir des plaquettes de 4 pouces (100 mm de diamètre). Comme illustré sur la figure II-1, chaque tube comprend un système de régulation en température, constitué de thermocouples de type R (Platine/Platine-Rhodium 10%), couvrant trois zones : la zone centrale est contrôlée à ± 0.5 °C sur une longueur de 70 cm, et la température maximale est de 1150°C.

Le groupe de pompage ROOTS d'Alcatel (RSV250) assure l'évacuation par l'arrière du tube des gaz résiduels issus des différentes réactions, avec un débit supérieur à 150 m³/h dans une gamme de pression s'échelonnant entre 0.02 et 7 mbars. Une vanne papillon permet de régler la pression dans le tube par l'intermédiaire de 2 capteurs de pression capacitifs (jauges BARATRON) couvrant une gamme de 1,3 à 13,33 mbars.

Les gaz impliqués dans le procédé étant particulièrement nocifs, toxiques, inflammables et/ou corrosifs, l'entrée du four (qui est aussi l'entrée des gaz) comporte une porte hermétique en acier inox, et la sortie quant à elle, est équipée d'un piège à particules (issues notamment de la pyrolyse des gaz réactants) qui permet de protéger les

pompes.

Enfin, l'évacuation des gaz refoulés par les pompes est assurée par un extracteur antidéflagrant et résistant aux gaz corrosifs.

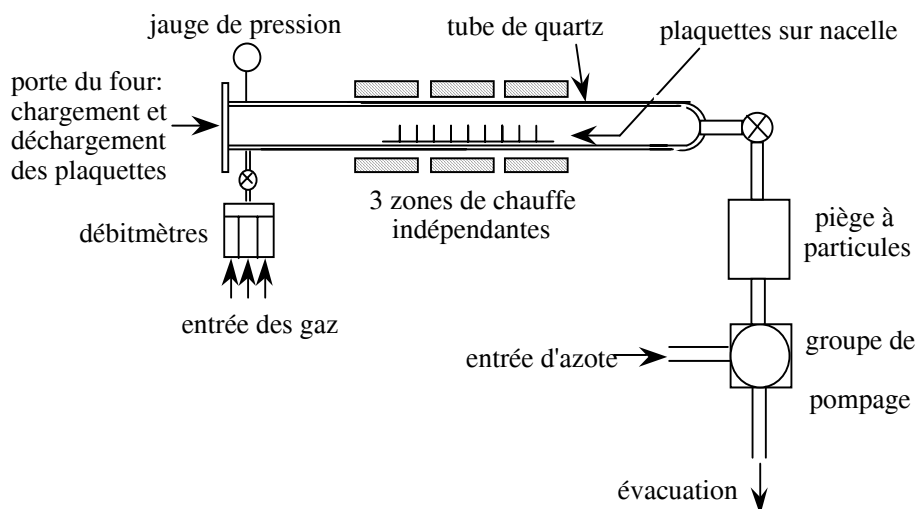


Figure II- 1 Schéma de principe du four LPCVD développé au LAAS.

Des débitmètres massiques TYLAN peuvent délivrer les débits maximums suivants :

Silane	SiH_4	: 200 sccm
Disilane	Si_2H_6	: 200 sccm
Ammoniac	NH_3	: 200 sccm.

Le contrôle en température précis de la zone centrale impose une charge de 15 à 20 plaquettes avec un espacement minimal de 5 mm.

2.2 CONDITIONS DE DEPOT

Le protocole expérimental permettant de déposer du NIDOS par LPCVD comprend plusieurs étapes, que nous présentons succinctement.

Les plaquettes sont placées en position verticale sur la nacelle en quartz, leur face polie vers l'entrée du four pour recevoir le flux de gaz, avec un espace inter plaquette constant de 20 mm pour permettre une meilleure répartition des gaz sur chaque plaquette, et une meilleure homogénéité en épaisseur sur la charge [II-2]. Des écrans (3 plaquettes) sont placés de part et d'autre des plaquettes à traiter pour prévenir des éventuelles variations de température en dehors de la zone centrale, et contribuer à une répartition homogène du flux de gaz au centre (« homogénéité » des turbulences).

La nacelle est placée manuellement dans la zone centrale sous un flux de gaz neutre (N_2) et laissée quelques minutes à la température choisie pour le dépôt, afin d'atteindre un équilibre thermique, le four ayant été préalablement calibré en température.

Plusieurs cycles de pompage et de remplissage d'azote (purges) sont réalisés pour atteindre la pression souhaitée, avant l'introduction de l'ammoniac NH_3 suivie de l'ouverture du disilane Si_2H_6 . Quelques secondes sont allouées à la stabilisation des débits et de la pression (durée totale inférieure à 10 sec) et par suite l'influence de ce régime transitoire sera négligeable.

Les débits de disilane et d'ammoniac utilisés pour réaliser les dépôts de silicium dopé azote sont résumés dans le tableau II-1.

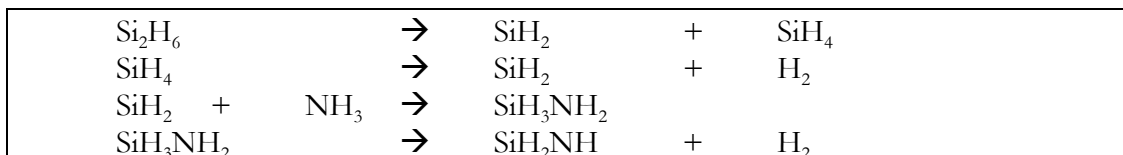
$d(\text{Si}_2\text{H}_6)$ (cm^3/min)	$d(\text{NH}_3)$ (cm^3/min)	$R=d(\text{NH}_3)/d(\text{Si}_2\text{H}_6)$	$1/(1+R)$
100	0	0	1
100	1	0.01	0.99
100	6	0.06	0.943
100	18	0.18	0.847
100	25	0.25	0.8
100	26	0.26	0.794
100	36	0.36	0.735
100	50	0.5	0.667
50	50	1	0.5
50	100	2	0.333
25	70	2.8	0.263
50	150	3	0.25
30	120	4	0.2
20	120	6	0.143

Tableau II- 1 Débits de disilane $d(\text{Si}_2\text{H}_6)$, et d'ammoniac $d(\text{NH}_3)$ utilisés pour l'élaboration de silicium dopé azote.

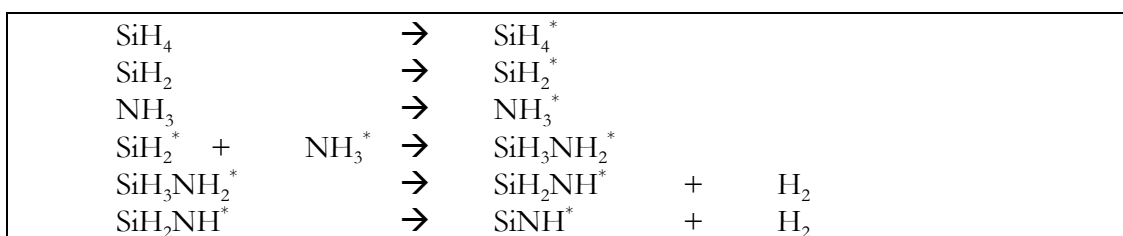
Avant de présenter les résultats concernant les vitesses de dépôt des films de silicium dopé azote en fonction du rapport des débits de gaz R (tableau II-1), il convient de s'intéresser aux différents mécanismes réactionnels impliqués dans l'élaboration du silicium dopé azote. Ceci nous permettra de mieux comprendre, d'une part, l'intérêt d'utiliser le disilane à la place du silane pour réaliser de tels dépôts, et d'autre part d'évaluer le rôle de l'ammoniac par rapport à celui du disilane.

II.3 MECANISMES REACTIONNELS

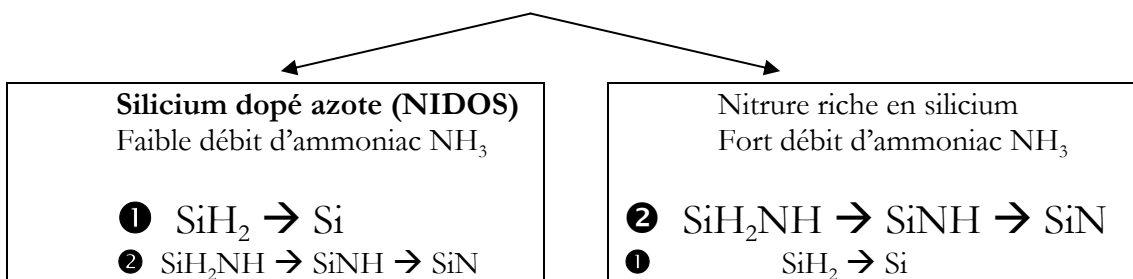
La décomposition des espèces en phase gazeuse est décrite par les réactions suivantes [II-3]:



Les produits de ces réactions sont adsorbés à la surface des plaquettes (matérialisé par une astérisque « * ») et à ce niveau, se produit une réaction entre le **silylène** SiH_2 et l'ammoniac pour former finalement le composé SiH_2NH^* .



Deux mécanismes sont en compétition puisque le silylène SiH_2 peut favoriser le dépôt de silicium, ou bien réagir avec l'ammoniac pour donner un composé azoté.



Ainsi, pour de faibles débits d'ammoniac par rapport au débit de disilane, la réaction 1 est prépondérante, et il devient possible d'incorporer de faibles quantités d'azote lors du dépôt de silicium (dopage in-situ), ce qui correspond au cas du NIDOS.

Dans le cas de forts débits d'ammoniac, l'azote inhibe fortement la réaction 1 au profit de la réaction 2 pour former des couches allant du nitrure de silicium Si_3N_4 , au silicium dopé azote que nous étudions, en passant par des couches intermédiaires appelées « nitrure riche en silicium ».

La réactivité du silylène ne peut être mise à défaut que pour de plus forts rapports R, c'est à dire pour des nitrures riches en silicium [II-4]. Dans [II-5], de fortes dispersions en épaisseur sont observées dès lors que l'ammoniac est mélangé avec le silane pour l'élaboration de nitrure, ce qui n'est pas le cas pour le silane seul (dépôt de silicium

standard). Ces travaux, mettent en avant le rôle de l'ammoniac (fort débit) en tant qu'inhibiteur de l'adsorption de silane. De ce point de vue, le disilane a l'avantage de se décomposer en silane et silylène, favorisant le dépôt de silicium. La grande réactivité de ces produits autorise des dépôts à très basses températures avec des vitesses de dépôt élevées.

En conclusion, l'analyse des mécanismes réactionnels met en avant le rôle essentiel du silylène dans le dépôt de silicium. Aussi, dans la mesure où le NIDOS résulte d'une proportion plus importante de silicium que d'azote (stœchiométrie SiN_x avec x proche de 0), l'utilisation de disilane à la place du silane pour réaliser du NIDOS est avantageuse du fait d'une présence plus abondante de silylène, ce qui autorise des vitesses de dépôts du NIDOS suffisamment élevées malgré la présence d'ammoniac qui tend, dans une moindre mesure, à la diminuer.

Le disilane offre la possibilité de réaliser différents types de matériaux entre le nitrure de silicium et le silicium amorphe. Il convient de rappeler ici les différentes terminologies que nous utilisons afin de différencier les matériaux selon leur teneur en azote, représentée par la stœchiométrie x du composé SiN_x :

- pour $x < 0,7$, le matériau est appelé NIDOS, ou SiN_x , ou encore « silicium dopé azote ».
- pour $0,7 < x < 1,33$, le matériau est un intermédiaire entre le NIDOS et le nitrure, et nous parlerons de « nitrure riche en silicium ».
- $x = 1,33$, le matériau est précisément du nitrure de silicium.

Nous nous intéresserons uniquement à des dépôts de NIDOS sur de l'oxyde, dans la mesure où la stœchiométrie se rapproche de celle du silicium amorphe qui constitue la partie supérieure de la grille bi-couche. Ainsi, nous pouvons espérer conserver les avantages du silylène, notamment en présence d'ammoniac. Pour vérifier cela, nous allons caractériser les dépôts de NIDOS notamment en nous intéressant aux vitesses de dépôts dans la mesure où l'on souhaite envisager des applications industrielles à cette structure bi-couche élaborée à basse température.

II.4 CARACTERISATION DU DEPOT

Les dépôts sont réalisés sur des plaquettes de silicium de 4 pouces préalablement oxydées (120 nm). La caractérisation des épaisseurs et de l'indice de réfraction s'effectue par deux techniques couplées :

- non destructive : l'ellipsométrie (présentée dans le paragraphe suivant).
- destructive : la profilométrie (TENCOR).

4.1 MESURE D'ÉPAISSEUR PAR PROFILOMETRIE

Pour la mesure d'épaisseur par profilométrie, de la cire apiézon est étalée sur la plaquette laissant à nu plusieurs zones (centre, haut, bas, gauche, droite).

La gravure chimique du silicium et du NIDOS est réalisée comme suit : de la cire apiézon est étalée sur les zones que l'on souhaite protéger, puis une solution sélective à base d' $\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$ (1/20/50) permet de graver le silicium (ou le NIDOS) avec une bonne sélectivité vis à vis de l'oxyde.

Après attaque chimique, un bras de levier muni d'une pointe micrométrique balaye la surface de l'échantillon autour de la marche sur une distance et avec une vitesse de déplacement définies par l'opérateur. La déflexion du levier dans le plan perpendiculaire à la surface se traduit par une modification du champ électrique dans une ferrite, solidaire au levier, placée entre deux bobines. Les variations de courant qui en résultent sont directement corrélées à la déflexion, la force de contact étant par ailleurs maintenue constante pendant le déplacement : la planéité, la rugosité, et les épaisseurs peuvent ainsi être évaluées. Cependant la mesure de rugosité par profilométrie est limitée en résolution (± 5 nm).

4.2 VITESSES DE DEPOT

Les résultats de vitesses de dépôt de silicium v_0 sont obtenus à des températures de dépôt T_d de 450°C, 465°C, et 480°C pour une pression p maintenue constante à 200 mTorr pour l'ensemble des dépôts. La distance inter-plaquette $d_{\text{inter-plaq}}$ est de 20 mm.

Les valeurs de v_0 extraites pour trois températures de dépôt sont données dans le tableau II-2. Ces résultats mettent en avant le fait que le dépôt de silicium amorphe à partir de disilane à des températures inférieures à 500°C, peut atteindre des valeurs très importantes lorsque la température de dépôt passe de 450°C à 480°C, soit un gain de vitesse de dépôt d'environ 15% par unité de variation de température.

Température T_d (°C)	450	465	480
v_0 (nm/min)	1,5	3,4	7,3
$1/v_0$ (sec/nm)	40	17,65	8,22

Tableau II- 2. Vitesse de dépôt du silicium v_0 , en fonction de la température de dépôt T_d .

Dans la mesure où nous avons choisi d'élaborer une grille dont l'épaisseur totale est de 200 nm, il apparaît que le dépôt à 480°C soit le plus à même de réduire la durée de dépôt à seulement 27 min, contre près de 2h pour le dépôt à 450°C. D'autre part ce choix est d'autant plus valable que l'augmentation du débit d'ammoniac réduit la vitesse de dépôt comme le montre l'équation II-1. Cependant, dans la mesure où la couche de silicium dopé azote doit être mince (environ 5 nm) dans la grille bi-couche, le paramètre « température de dépôt » est principalement choisi pour limiter la durée de dépôt de silicium d'épaisseur 195 nm.

Bien qu'il soit intuitif de présenter des résultats de proportionnalité entre la vitesse de dépôt et des débits de gaz utilisés, en l'occurrence au travers du rapport $1/(1+R)$, il nous a paru plus opportun de présenter ces résultats en fonction de l'inverse de la vitesse de dépôt $1/v_d$ comme le montre la figure II-2 pour différentes températures de dépôt T_d . En effet, nous montrerons par la suite, que le lien que nous cherchons à établir entre les paramètres de dépôt et la stœchiométrie du NIDOS peut s'établir à partir de l'inverse de la vitesse de dépôt, ce dernier étant directement proportionnel au rapport des débits d'ammoniac et de disilane. D'après les courbes présentées sur la figure II-2, nous obtenons une relation de la forme suivante :

$$\frac{1}{v_d} = \frac{1}{v_0} \times (1 + R) \quad \text{Equation II- 1}$$

où v_d représente la vitesse de dépôt dans le cas du NIDOS (Tableau II-2) et v_0 celle dans le silicium.

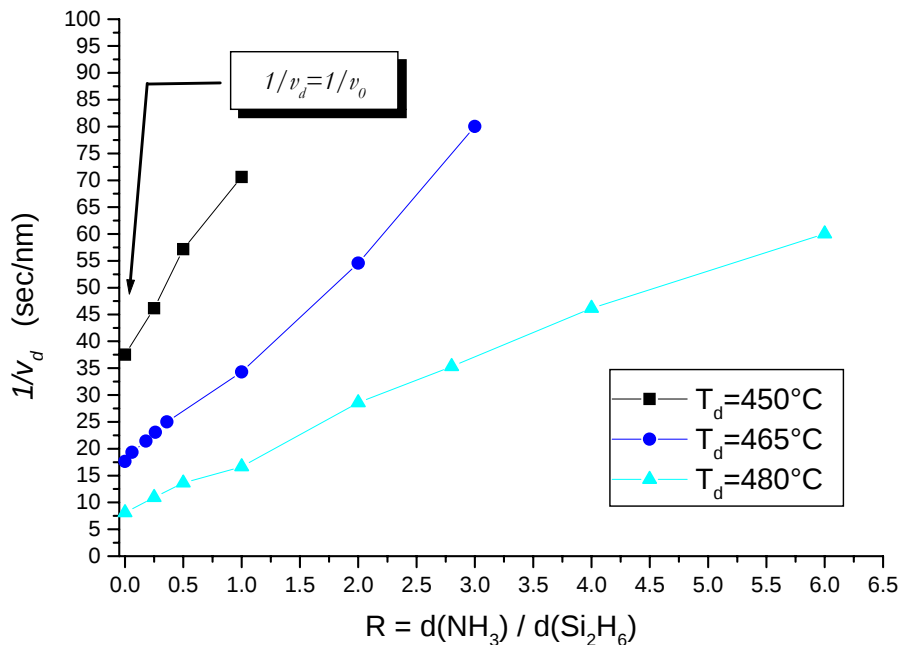


Figure II- 2. Inverse de la vitesse de dépôt v_d en fonction du rapport des débits d'ammoniac NH_3 et de disilane Si_2H_6 pour trois températures de dépôt.

Des études antérieures menées au LAAS ont permis d'aboutir à une optimisation des températures de dépôt et des pressions de manière à obtenir une bonne uniformité en

épaisseur des couches [II-6 à II-8]. D'après les résultats que nous obtenons, il semble que la température de dépôt optimale permettant d'obtenir des vitesses de dépôt du NIDOS supérieures à 1nm/min (ce qui correspond aux plus forts rapports de débits R), soit 480°C, ces vitesses étant d'autant plus importantes que le taux d'azote est faible.

Nous allons à présent déterminer quel est le rôle de l'ammoniac lors du dépôt de NIDOS. Il est légitime de se poser cette question, puisque parmi les paramètres de dépôts que nous avons fait varier (température et débits des gaz), nous n'obtenons pas de valeurs identiques concernant les pentes des droites reportées sur la figure II-2. Or nous avons vu que la vitesse de dépôt du silicium v_0 , dépend précisément de la température de dépôt, ce qui explique l'écart entre les trois courbes pour $R=0$. Par conséquent, ces écarts de pente ne peuvent être interprétés uniquement en se basant sur des effets de température de dépôt. Aussi, le volume, la température et la pression totale dans l'enceinte étant constantes, et dans l'hypothèse où les rapports des pressions partielles d'ammoniac P_{NH_3} et de disilane $P_{Si_2H_6}$ normalisées par la pression totale, peuvent être considérées comme les rapports des débits d'ammoniac d_{NH_3} et de disilane $d_{Si_2H_6}$ nous pouvons écrire que :

$$P_{NH_3} = d_{NH_3} / (d_{NH_3} + d_{Si_2H_6}) \quad \text{Equation II- 2}$$

et

$$P_{Si_2H_6} = d_{Si_2H_6} / (d_{NH_3} + d_{Si_2H_6}) \quad \text{Equation II- 3}$$

de sorte qu'en combinant les équations II-2 et II-3 avec II-1, la vitesse de dépôt peut se mettre sous la forme suivante :

$$v_d / v_0 = P_{Si_2H_6} / P_{totale} \quad \text{Equation II- 4}$$

Notre hypothèse permet alors d'interpréter la proportionnalité entre la vitesse de dépôt et le rapport $1/(1+R)$ comme étant le résultat de la diminution linéaire de la pression partielle de disilane en présence d'ammoniac dans l'enceinte. Par conséquent, l'ammoniac agit comme un gaz neutre pour l'obtention de films de silicium dopé azote.

Pour confirmer le fait que la vitesse de dépôt v_d ne dépend de la température qu'au travers de v_0 , nous avons tracé sur la figure II-3, la vitesse de dépôt dans le plan d'Arrhénius. Les vitesses de dépôt v_0 sont obtenues pour des températures de dépôt comprises entre 450°C et 480°C et pour différents rapports R, à une pression totale de 200mTorr et une distance inter-plaquette de 20mm.

Les énergies d'activation E_a que nous obtenons correspondent aux pentes des courbes reportées sur la figure II-3. Nous constatons que ces énergies sont pratiquement identiques quels que soient les rapports de débits R (voir encadré sur la figure II-3).

Du fait de la sensibilité des paramètres intervenant dans l'approximation linéaire en échelle logarithmique, nous ne ferons pas cas des différences observées sur les films de silicium ($x=0$ ou $R=0$), pour lesquels nous obtenons une pente légèrement supérieure ($E_a=2,39$ eV) à celle des films dopés azote ($E_a=2,25$ eV). Néanmoins, ces résultats indiquent que la dépendance de la vitesse de dépôt avec la température ne se fait qu'au travers d'un terme qui ne dépend pas de la teneur en azote dans le matériau. Aussi, nous

pouvons en déduire que ce terme correspond précisément à la vitesse de dépôt v_0 du silicium.

Par conséquent, d'après l'équation II-1, nous pouvons écrire :

$$v_d = \frac{1}{1+R} \times v_0(T) \quad \text{Equation II- 5}$$

avec

$$v_0(T) = v_{d_0} \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Equation II- 6}$$

expression dans laquelle l'énergie d'activation est $E_a \approx 2,25$ eV et v_{d_0} est une constante avec T qui dépend de la distance inter-plaquette.

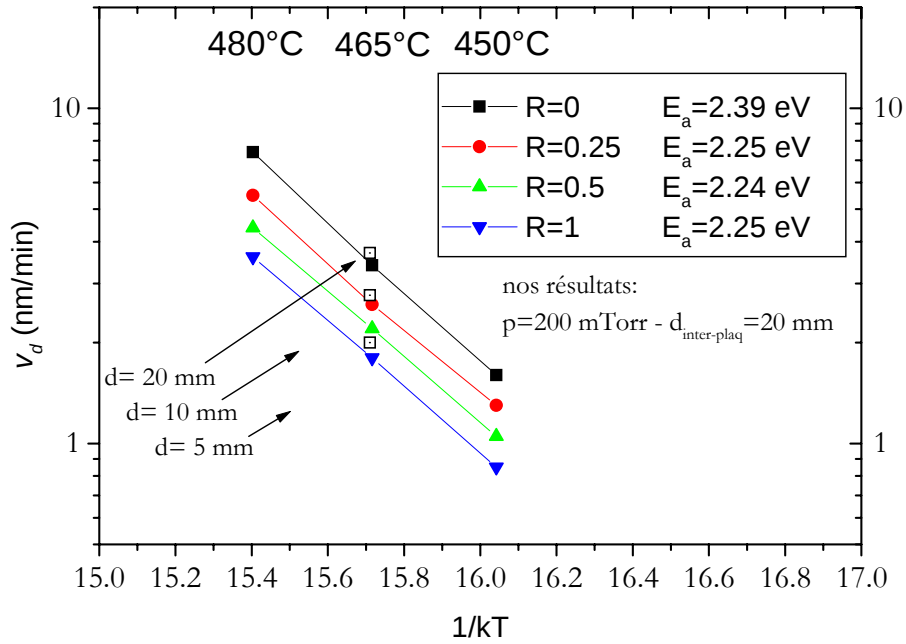


Figure II- 3. Energies d'activation en fonction du rapport de débits R. Les points référencés correspondent à $R=0$ pour du disilane : ils montrent l'influence de la distance inter plaquette sur la vitesse de dépôt à 465°C [II-7]

L'influence de la distance inter-plaquette fait référence à la thèse de Campo [II-7] et permet d'évaluer, pour $R=0$ notamment, dans quelles proportions la réduction de l'écart entre les plaquettes positionnées sur la nacelle, engendre une diminution de la vitesse de dépôt de silicium. Il apparaît qu'en réduisant cet écart d'un facteur 4, la vitesse de dépôt soit réduite de moitié.

Conclusion :

Nous avons montré comment les vitesses de dépôt de silicium et de silicium dopé azote pouvaient être reliées à la pression partielle de disilane ($P_{Si_2H_6}$) uniquement. La présence d'ammoniac pendant le dépôt peut s'apparenter à une réduction de $P_{Si_2H_6}$, ce qui nous a permis d'expliquer la réduction des vitesses de dépôts lorsque le débit d'ammoniac augmente.

Cette réduction de la vitesse de dépôt n'est pas limitative dans la mesure où, pour les films de NIDOS les plus fortement dopés azote (R=6), ces vitesses sont de l'ordre de 1nm/min, ce qui est largement acceptable, compte tenu des faibles températures de dépôt. A partir de là, des perspectives d'industrialisation du procédé ne sont envisageables que dans la mesure où la source gazeuse de silicium, utilisée pour le dépôt LPCVD, est du disilane. En effet, contrairement au silane, la décomposition du disilane en phase gazeuse présente l'avantage de produire de plus fortes quantités de silylène, particulièrement réactif, bien que les faibles températures de dépôt soient inférieures à 500°C. De ce point de vue, le dépôt de silicium dopé azote à partir du mélange disilane/ammoniac est prédisposé à des applications industrielles privilégiant les faibles bilans thermiques.

A présent, nous allons nous intéresser à la caractérisation du NIDOS, et en particulier à la quantification de l'azote à partir des paramètres de dépôt que nous venons d'étudier. Ceci nous permettra d'évaluer la stœchiométrie x du matériau SiN_x , puis la concentration d'azote $[N]$ dans le matériau dopé azote. Le dopage azote étant in-situ, nous pouvons nous attendre à obtenir des valeurs de concentrations d'azote élevées. Ce paramètre est déterminant pour la suite de ce travail, dans la mesure où le comportement électrique et la microstructure des films dopés azote peuvent en dépendre, notamment lorsque ces films seront recuits à 850°C (recuit d'activation du bore dans la grille).

Pour évaluer la concentration d'azote dans les films de NIDOS, nous serons amenés à décrire la théorie de Bruggeman permettant de relier l'indice de réfraction du matériau, à sa stœchiométrie x . La mesure de l'indice optique est essentielle dans cette étude car, comme nous le verrons par la suite, elle permet d'aboutir indirectement à la concentration d'azote dans le NIDOS.

II.5 PROPRIETES OPTIQUES

5.1 MESURE DE L'INDICE OPTIQUE PAR ELLIPSOMETRIE

Le principe de l'ellipsométrie que nous utilisons est le suivant : un faisceau incident polarisé elliptiquement, de longueur d'onde λ , est dirigé sur la surface de l'échantillon suivant un angle fixe. Le faisceau réfléchi à la surface est collecté par un analyseur de polarisation (qui est un second polariseur) couplé à un détecteur chargé de convertir l'intensité résultante en un signal électrique. Le réglage de la planéité de l'échantillon assure une focalisation optimale du faisceau réfléchi dans l'analyseur. Les changements de polarisation induits par la traversée des couches ou bien la réflexion sur la surface sont donnés par l'appareil sous forme d'angles Δ et Ψ , Δ traduisant la différence de phase, et $\tan(\Psi)$ le rapport des amplitudes entre les composantes parallèle et normale des ondes incidente et réfléchies dans le plan d'incidence (plan contenant le vecteur normal à la surface, et le vecteur d'onde de l'onde incidente). La relation

fondamentale liant ces grandeurs est la suivante , $\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_n} = \tan(\Psi)\exp(i\Delta)$, où $\tilde{r}_p$ et $\tilde{r}_n$ sont

les coefficients de réflexion en amplitude associés aux composantes parallèles et normales des 2 faisceaux. A partir des coefficients Δ et Ψ , un calculateur donne les composantes de l'indice complexe $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} = n - i\kappa$, et éventuellement la bonne épaisseur de la couche (la pseudo-période sur le calcul de l'épaisseur est de l'ordre de 100-110 nm à $\lambda = 830\text{nm}$). Le coefficient d'extinction κ est relié au coefficient d'absorption α par la relation suivante : $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda}\kappa$. Nous avons travaillé à une longueur d'onde de 830 nm (proche infra-rouge) pour s'affranchir du problème de l'absorption et parce que le coefficient d'extinction des matériaux contenant du silicium (Si, SiO₂, SiN_x) est alors pratiquement nul, comme indiqué sur le tableau II-3 :

$\lambda(\text{nm}) \rightarrow$	830 (IR)		632.8		405	
Matériau	n	k	n	k	n	k
SiO ₂	1.453	0	1.462	0	1.470	0
Si ₃ N ₄	2.010	0	2.020	0	2.066	0
Si cristallin	3.672	0.005	3.858	0.018	5.42	0.329
Si amorphe	3.9 ~4	0.005	4.230	0.461	4.9	2.020

Tableau II- 3 Indice optique des différents matériaux à base de silicium en fonction des longueurs d'onde utilisées par ellipsométrie.

5.2 THEORIE DE BRUGGEMAN

Les molécules intervenant dans les réactions de décomposition du disilane et de l'ammoniac (cf. Paragraphe II-3) peuvent être polaires ou non. Aussi, la polarisation sera considérée comme le résultat d'effets microscopiques, et le champ local (E_l) agissant sur les charges positives et négatives des atomes donne un vecteur de polarisation $p = [\alpha]\epsilon_0 E_l$, où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité. Dans le cas de matériaux denses et isotropes du point de vue de leurs propriétés électriques (amorphe), la relation de Clausius-Mossotti permet de relier la permittivité relative ϵ_r du matériau avec la polarisabilité α_j de chaque élément le constituant, selon l'équation [II-9]:

$$\frac{\epsilon_r - \epsilon_h}{\epsilon_r + 2\epsilon_h} = \frac{N_a}{3} \sum_j \frac{\rho_j \alpha_j}{M_j} \quad \text{Equation II- 7}$$

où ε_h est la constante diélectrique du milieu hôte ($\varepsilon_h=1$ dans le cas du vide), N_a est le nombre d'Avogadro, ρ_j la masse volumique et M_j la masse molaire de l'élément j.

L'approche microscopique de la polarisabilité du NIDOS fait intervenir un mélange d'atomes d'azote et de silicium. La théorie de Bruggeman sous entend que les grandeurs macroscopiques telles que la constante diélectrique ε_r ou l'indice de réfraction $n(\varepsilon_r = n^2)$ ne dépendent pas de la structure microscopique.

Il est alors possible d'étudier le matériau SiN_x comme un milieu hétérogène constitué de nitrure (fraction volumique f_{nit}) et de silicium (fraction volumique f_{Si}) de telle sorte que :

$$f_{\text{Si}} + f_{\text{nit}} = 1 \quad \text{Equation II- 8.}$$

En appliquant la relation de Clausius-Mossotti au silicium et au nitrure, et en supposant que le milieu hôte n'est pas autre chose que le milieu étudié ($\varepsilon_r = \varepsilon_h$), nous obtenons pour le matériau SiN_x :

$$0 = f_{\text{nit}} \frac{n_{\text{nit}}^2 - n_h^2}{n_{\text{nit}}^2 + 2n_h^2} + f_{\text{Si}} \frac{n_{\text{Si}}^2 - n_h^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n_h^2} \quad \text{Equation II- 9}$$

où n_h , n_{nit} , n_{Si} représentent respectivement les indices de réfraction du milieu hôte ($n=n_h$), du nitrure, et du silicium amorphe. Les valeurs de ces grandeurs sont reportées dans le tableau II-4 ainsi que la densité ρ_j de l'élément j [II-10].

Elément j	n (830nm)	ρ_j (g/cm ³)
Nitrure Si_3N_4	$n_{\text{nit}}=2$	2.8
Silicium amorphe	$n_{\text{Si}}=4$	2.3
Silicium cristallisé	$n_{\text{Si}}=3,7$	2.3
SiO_2	1.453	2.20

Tableau II- 4. Indices optiques et densité du nitrure, du silicium amorphe et de l'oxyde de silicium (à titre de comparaison).

En combinant les équations II-8 et II-9, il devient possible alors d'exprimer les fractions volumiques f_{nit} et f_{Si} en fonction de l'indice de réfraction n du NIDOS.

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{\text{nit}} = \frac{2n^4 + n^2(n_{\text{nit}}^2 - 2n_{\text{Si}}^2) - (n_{\text{nit}}n_{\text{Si}})^2}{3n^2(n_{\text{nit}}^2 - n_{\text{Si}}^2)} \\ f_{\text{Si}} = 1 - f_{\text{nit}} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Equation II- 10} \\ \text{Equation II- 11} \end{array}$$

En nommant x le rapport stœchiométrique des concentrations totales d'azote et de silicium dans le NIDOS :

$$[N] = f_{\text{nit}} \times [N]_{\text{nit}} \quad \text{Equation II- 12}$$

$$[Si] = f_{Si} \times [Si]_{Si} + f_{nit} \times [Si]_{nit} \quad \text{Equation II- 13}$$

si bien que la stoechiométrie x est donnée par le rapport des concentrations d'azote et de silicium :

$$x = \frac{[N]}{[Si]} = \frac{f_{nit} \times [N]_{nit}}{f_{Si} \times [Si]_{Si} + f_{nit} \times [Si]_{nit}} \quad \text{Equation II- 14}$$

où $[N]_{nit}$, $[Si]_{nit}$ et $[Si]_{Si}$ sont les concentrations en atomes d'azote et de silicium dans le nitrure (indice noté « nit ») et dans le silicium amorphe (indice noté « Si ») données dans le tableau II-5.

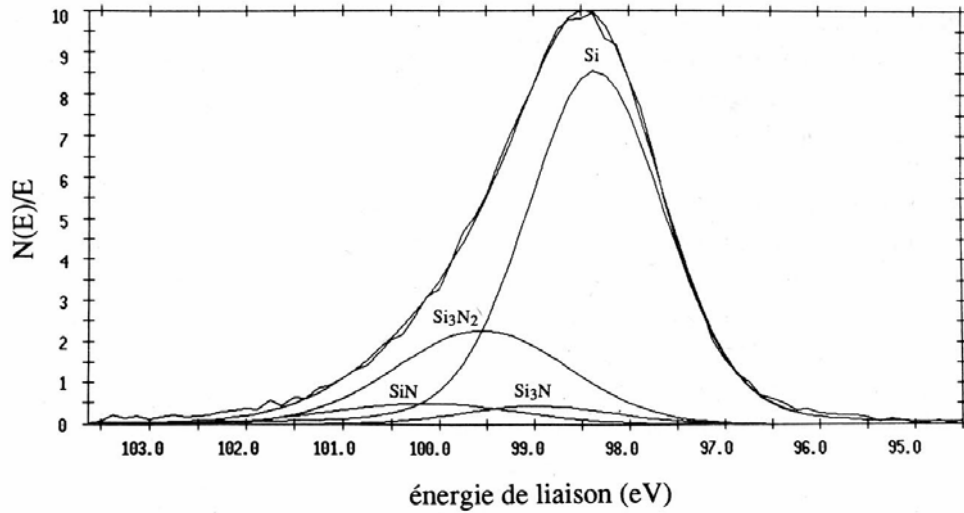
$[N]_{nit}$	$4.8 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$
$[Si]_{nit}$	$3,6 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$
$[Si]_{Si}$	$5 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$

Tableau II- 5. Concentrations d'azote et de silicium dans le nitrure de silicium, et concentration de silicium dans du silicium amorphe.

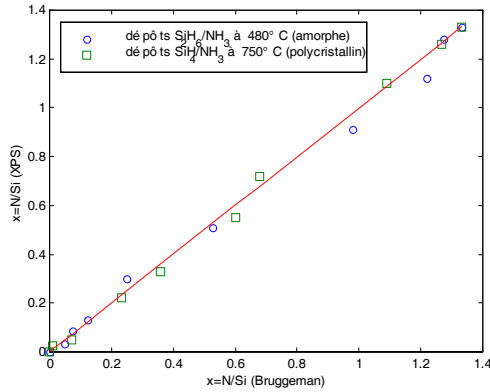
La prise en compte de ces relations, associées à des mesures d'indice de réfraction n pour des températures de 450°C, 465°C, et 480°C permet d'obtenir, de façon pratique, la stoechiométrie x du dépôt.

Afin de valider cette méthodologie, quelle que soit la microstructure du dépôt, des mesures de stoechiométrie $x=N/Si$ ont été effectuées par analyse XPS dans le cas de dépôts à partir de silicium amorphe (480°C-disilane) [II-9] ou cristallisé (750°C-silane) [II-11]. Ces expériences XPS ont été réalisées au LCMM de Barcelone avec un spectroscope PERKIN ELMER ESCA utilisant une source de rayons X Mg K_{α} à une puissance de 300 W. L'utilisation d'un canon à ions permet de graver progressivement le film de NIDOS et de réaliser ainsi une analyse en profondeur. Les spectres obtenus ont ensuite été déconvolués en considérant les différents états possibles de nitruration pour le silicium : Si, Si_3N , Si_3N_2 , SiN et Si_3N_4 , notés respectivement Si^0 , Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} et Si^{+4} . Chaque état de nitruration est représenté par une gaussienne dont les différentes positions ont été respectivement fixées à 0.6 – 1.2 – 1.8 et 2.4 eV au dessus du pic lié à Si^0 [II-64], et dont les largeurs à mi-hauteur ont été choisies en augmentant dans l'ordre suivant : Si^0 , Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} et Si^{+4} . Le rapport N/Si a finalement été déterminé en considérant la contribution de chaque état de nitruration au spectre total dans la région liée à la liaison Si_{2p} du silicium. La composition des couches de NIDOS est révélée par un spectre XPS présenté sur la figure II-4-a par exemple pour $R=3$. Il met en évidence une forte densité d'atomes de silicium Si (70%), puis de Si_3N_2 (14%) et enfin de SiN (8%) et Si_3N (8%). Ces résultats mettent en avant la présence de silicium en grande quantité dans le NIDOS, d'autant plus que le débit d'ammoniac est faible.

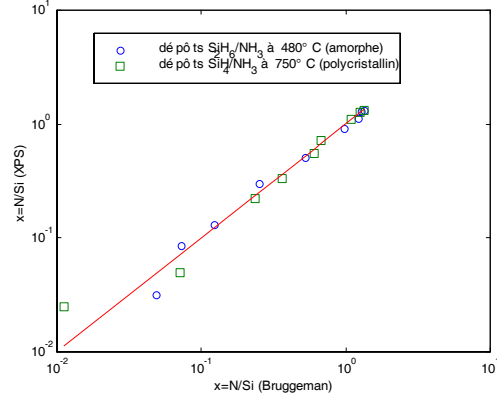
La comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par XPS, et ceux obtenus à partir de la mesure de l'indice de réfraction et de l'application de la théorie de Bruggeman, est représentée sur la figure II-4-b et II-4-c, dans les cas où on considère, dans les calculs, l'indice du silicium comme étant celui du matériau amorphe $n_{Si}=4$ ou cristallisé $n_{Si}=3,7$.



(a)



(b)



(c)

Figure II- 4. Exemple de spectre XPS (a) obtenu pour $R=3$, et validation de la théorie de Bruggeman (b et c) dans le cas de dépôts de NIDOS à partir du mélange de disilane et d'ammoniac à 480°C (cercles)[II-9], ou dans le cas du mélange à partir de silane et d'ammoniac à 750°C (carrés) [II-11].

Ces résultats montrent la validité de la mesure de la stœchiométrie à partir de l'indice de réfraction dans les cas de dépôts amorphes ou cristallisés. Le calcul de la concentration d'azote $[N]$ dans le NIDOS pourra se faire à partir de la mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie et si on applique les équations II-10 et II-12, on peut dire que $[N]$ est de l'ordre de 10^{21} à $1,5 \cdot 10^{22} \text{ N/cm}^3$ pour $0.01 < x < 0,3$.

De ce point de vue, le NIDOS présente l'avantage par rapport aux procédés d'implantation d'azote dans la grille, de pouvoir incorporer de fortes concentrations d'azote à l'interface grille/oxyde sans pour autant doper la totalité de la grille implantée bore.

Nous noterons simplement que ces résultats ont été obtenus pour des températures de dépôt différentes (480°C et 750°C), des pressions différentes (200mTorr pour le dépôt à 480°C, et 300mTorr pour le dépôt à 750°C), pour des sources de silicium différentes (disilane ou silane), pour des distances inter plaquette égales (20 mm), et des

rapports de débits R variables de sorte à obtenir des stœchiométries entre 0 et 0,3. Aussi, on est en droit de se poser la question suivante : n'y a-t-il pas une relation directe entre les débits de gaz utilisés pour le dépôt, et la stœchiométrie du matériau ?

Afin de s'affranchir de la caractérisation optique, il peut être remarqué que dans nos conditions expérimentales (voir Tableau II-1), une relation empirique permettant de connaître directement l'indice de réfraction dans le NIDOS à partir des paramètres du dépôt, peut être établie.

Pour cela, une première étape a consisté à établir un lien entre les vitesses de dépôt et le rapport des débits d'ammoniac et de disilane, ce qui a été établi dans la première partie du chapitre. Dans un second temps, la théorie de Bruggeman a fait apparaître une relation de proportionnalité entre la stœchiométrie et la concentration d'azote dans le NIDOS, connaissant l'indice de réfraction.

Dans la mesure où la concentration d'azote dépend a priori du rapport entre les débits d'ammoniac et de disilane, il est par conséquent légitime de se poser la question d'une dépendance directe entre les paramètres de dépôt et la stœchiométrie. Pour cela, nous avons reporté l'ensemble des résultats de mesure relatifs aux indices de réfraction n pour trois températures de dépôt, comme le montre la figure II-5. Nous mettons en évidence le fait qu'il existe une relation linéaire empirique entre l'inverse de la vitesse de dépôt et le rapport $x=N/Si$, indépendamment de la température de dépôt.

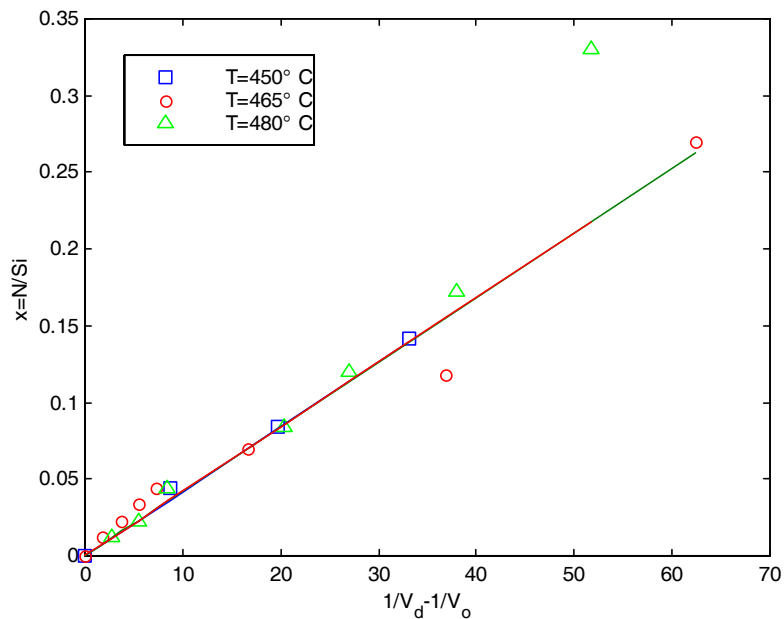


Figure II- 5. Relation empirique entre la stœchiométrie du NIDOS et l'inverse de la vitesse de dépôt (sec/nm).

Si l'on suppose le substrat homogène, nous pouvons établir une relation empirique simple entre la stœchiométrie x du NIDOS, et l'inverse de la vitesse de dépôt (en sec/nm) selon :

$$x = \frac{N}{Si} = 4,21 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1}{v_d} - \frac{1}{v_o(T)} \right) \quad \text{Equation II- 15}$$

En combinant les équations II-1 et II-15, nous pouvons écrire :

$$x = 4,21 \times 10^{-3} \times \frac{R}{v_o(T)} \quad \text{Equation II- 16}$$

La concentration d'azote pour $R > 0$ et pour les faibles valeurs de x , prend la forme :

$$[N] \times 10^{-22} = 18,9 \times 10^{-3} \frac{R}{v_o(T)} + 0.036 \quad \text{Equation II- 17}$$

avec $v_o(T)$ en nm/sec.

Les relations II-16 et II-17 sont particulièrement intéressantes pour évaluer directement l'indice x ou la concentration d'azote dans le NIDOS connaissant la vitesse de dépôt du silicium v_o à une température donnée et le rapport R entre les débits d'ammoniac et de disilane. Les valeurs données dans le tableau II-6 donnent une idée de la concentration d'azote pour différentes valeurs de R .

R (à 480°C)	0,01	0,5	6
$1/v_d$ (sec/nm)	8,30	12,33	57,54
x	$3,37 \cdot 10^{-4}$	0,017	0,207
$[N](\times 10^{22} \text{ at/cm}^3)$	0,037	0,11	0,97

Tableau II- 6. Concentration d'azote à partir du rapport des débits d'ammoniac et de disilane ($R > 0$).

Conclusion :

Nous avons établi une démarche simple permettant de connaître la concentration d'azote dans des films dopés azote in-situ élaborés à partir d'un mélange gazeux de disilane et d'ammoniac. Elle aboutit à une relation empirique nouvelle entre les débits utilisés lors du dépôt et la concentration d'azote dans le NIDOS.

A partir de là, nous allons recuire les échantillons et évaluer l'influence de ce recuit sur :

- les contraintes mécaniques
- la résistivité du NIDOS

Dans le cas des films déposés amorphes et non dopés azote, des études antérieures ont permis de mettre en évidence que les effets de cristallisation consécutifs à un recuit,

peuvent s'accompagner d'un changement brutal de la contrainte mécanique. Le polysilicium ainsi obtenu présente alors une résistivité mesurable du fait de la croissance de grains de silicium.

Dans le cas du nitrure de silicium, la structure est parfaitement isolante, et l'effet d'un recuit n'entraîne pas de cristallisation du diélectrique. L'intérêt d'une étude des contraintes mécaniques sera discutée en s'appuyant sur les résultats de la littérature, notamment en ce qui concerne l'influence des contraintes mécaniques sur la fiabilité des composants.

Dans la mesure où cette structure bi-couche sera implantée bore, puis recuite à des températures permettant l'activation du dopant (bore), il convient de s'interroger sur l'influence de la température de recuit et de la concentration d'azote sur la microstructure du NIDOS, ce que nous nous proposons d'étudier à présent.

II.6 PROPRIETES MECANQUES

L'importance des contraintes mécaniques sur les propriétés électriques des composants de type MOS a fait l'objet de nombreuses études au plan international [II-12-15]. Il est montré que les contraintes mécaniques sont des sources de déformation et de fractures des microstructures [II-16, 17]. Des efforts technologiques déployés pour minimiser les contraintes [II-18, 19] et réduire les dislocations dans la structure ont permis d'améliorer la fiabilité des composants en terme de réduction des courants de fuites et d'amélioration des charges au claquage [II-20, 21]. La relaxation des contraintes à l'interface Si/SiO₂ est souvent évoquée pour expliquer d'une part l'amélioration des propriétés électriques des structures MOS, notamment dans le cas où l'azote est présent à cette interface [II-22], et d'autre part l'influence de la microstructure de la grille [II-23].

La compréhension des mécanismes de cristallisation des films de silicium est essentielle pour les applications intégrant une grille en silicium (TFT, transistors sub-microniques, nano cristaux ...) dès lors qu'elle induit un changement de contraintes dans la structure. La complexité du phénomène tient au fait qu'un grand nombre de paramètres sont impliqués (technique de dépôt, température, pression, dopage ...) [II-24-28]. Les techniques de caractérisation par microscopie (MEB, TEM, HRTEM) sont intéressantes puisqu'elles permettent de visualiser en coupe les différentes couches d'une structure. D'autres techniques non destructives permettent de mesurer et/ou d'appréhender des changements de microstructures à partir par exemple des contraintes mécaniques dans le film [II-29-35] ou bien à partir de mesures de résistivité.

L'étude des contraintes mécaniques porte sur le dépôt de silicium et de NIDOS à 480°C-200mTorr-20mm à partir de disilane pour des épaisseurs de l'ordre de 200nm. Une étude visant à minimiser les contraintes mécaniques dans du NIDOS obtenu à partir de silane a été réalisée pour des applications « microsystèmes » (fortes épaisseurs) mais les résultats ne seront pas présentés dans cette thèse [II-11].

6.1 MESURE DE LA CONTRAINTE MECANIQUE

La mesure de la contrainte mécanique dans le film est effectuée à l'aide du profilomètre TENCOR à partir de la différence de courbure de la plaquette avant et après gravure du dépôt face arrière (la face avant est protégée entièrement par de la cire apiézon pour réaliser l'attaque face arrière). Il est admis que la contrainte est négative/positive lorsque le dépôt est en compression/tension (Figure II-6).



Figure II- 6 . Représentation schématique d'un film déposé en compression (schéma de gauche) ou en tension (schéma de droite) sur un substrat sous-jacent.

La contrainte résiduelle est calculée à partir des travaux de Brotherton [II-36] et de Tiller [II-37] qui s'appuient sur la formule de Stoney [II-38], qui donne une expression de la courbure du substrat. La force résiduelle dans le film déposé sur le substrat est alors interprétée comme une force par unité de longueur sur l'interface due à un possible désaccord de maille, si le substrat est par exemple du silicium cristallin et le film déposé du silicium polycristallin, ou bien à une contrainte résiduelle élastique. La courbure ρ est donnée par la formule

$$\rho = \frac{6F}{E_{sub}^2 G_{sub}} \quad \text{Equation II- 18}$$

où F est la force résiduelle, E_{sub} et G_{sub} l'épaisseur et le coefficient d'élasticité du substrat.

Cette formule suppose que i) les épaisseurs du film et du substrat sont petites devant les dimensions latérales, ii) l'épaisseur du film est très petite devant celle du substrat, iii) le substrat est homogène, isotrope, linéairement élastique, et iv) le film est isotrope, v) les effets de bords à la périphérie du substrat n'ont aucune conséquence importante sur la mesure, et vi) les propriétés physiques des matériaux sont invariantes dans un plan parallèle à l'interface.

Le rayon de courbure $1/\rho$, dans la configuration symétrique stable représentée sur la figure II-6 par un profil d'interface sphérique, est évalué par la mesure de la flèche δ par profilométrie, définie comme la hauteur entre les bords de la plaquette déformée (contrainte en tension ou en compression) et son centre. Ainsi, la contrainte $\sigma(x)$ dans la direction X perpendiculaire à l'interface, pour une épaisseur E_{dep} et un coefficient d'élasticité G_{dep} du dépôt, est donnée par :

$$\sigma(X) = \frac{1}{\rho} \left[X \times G_{dep} - \frac{E_{dep}}{2} G_{dep} - \frac{2}{E_{dep} (E_{sub} + E_{dep})} \left(G_{dep} \frac{E_{dep}^3}{12} + G_{sub} \frac{E_{sub}^3}{12} \right) \right] \quad \text{Equation II- 19}$$

D'après les hypothèses de validité, la contrainte à l'interface est obtenue en $X=0$, et pour $E_{dep} \ll E_{sub}$. Finalement, la contrainte est calculée selon la formule approchée de Stoney :

$$\sigma = -\frac{1}{6\rho} G_{sub} \frac{E_{sub}^2}{E_{dep}} \quad \text{Equation II- 20}$$

$$\text{avec } G_{sub} = \frac{E}{1-\nu}$$

où E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat. Typiquement, pour les mesures de contraintes, nous avons utilisé des substrats oxydés de 4 pouces orientés (111) pour lesquels le rapport $E/(1-\nu)$ est égal à 230 GPa. Le déplacement du stylet est choisi parallèle au méplat pour chaque mesure. La précision

sur la mesure est estimée à $\pm 5\%$.

6.2 ANALYSE ET DISCUSSION

La relation entre la contrainte dans le film après le dépôt et la structure (amorphe ou cristallisée) n'est pas encore clairement établie. Elle dépend des conditions de dépôt, notamment, de la pression, de la température, et de la vitesse de dépôt ... [II-20, 26, 34] (si l'épaisseur de dépôt est constante). Ainsi, des films déposés peuvent être en tension ($\sigma_0 > 0$) si la pression est de 300 mTorr à 550°C (silane), ou bien en compression ($\sigma_0 < 0$) si la pression est seulement de 200 mTorr et pourtant dans ces deux cas, le silicium est déposé amorphe car la température est inférieure à la température de cristallisation du silicium ($T_c \approx 600^\circ\text{C}$). A des températures de dépôt supérieures à T_c , la cristallinité du film augmente brutalement ce qui traduit le fait que le dépôt est cristallisé lors du dépôt. Ces observations ont été faites pour différentes techniques de dépôt [II-39, 40].

Par conséquent, aucun lien direct entre la valeur mesurée de la contrainte initiale et la structure du matériau ne peut être établie.

La structure du silicium et du NIDOS déposés amorphes peut être modifiée lorsque le film est recuit. A ce niveau, deux types de recuits doivent être considérés, avec des effets totalement différents sur la cristallinité et les contraintes.

Les recuits de déshydrogénation, réalisés à des températures inférieures ou égales à 600°C et pour des durées inférieures à 6h, n'engendrent pas de modifications de la structure sur matériau, sinon une relaxation des contraintes [II-35, 40].

Les recuits de cristallisation sont réalisés à des températures supérieures à la température de cristallisation du silicium (600°C), ou bien pour des durées de recuit à 600°C supérieures à 6h [II-34, 35, 40].

Dans le cas des films de silicium ($x=0$) déposés à partir de disilane et recuits 12h à 600°C, il est montré que l'évolution de la cristallinité du silicium en fonction de la durée de recuit, depuis une structure amorphe vers une structure cristallisée, peut être corrélée à une variation des contraintes mécaniques consécutives à la croissance des grains [II-35].

A partir de là, il devient possible d'appréhender la cristallisation des dépôts amorphes après un recuit à $T > 600^\circ\text{C}$ directement par des études de variation de la contrainte mécanique dans le film, en s'affranchissant d'une étude « lourde » par microscopie (MEB, TEM ou HRTEM).

Les résultats des mesures de la contrainte mécanique des films de silicium ($x=0$) et de NIDOS ($0 < x < 0,35$) sont présentés sur la figure II-7. Nous avons reporté les mesures de contraintes mécaniques obtenues sur les films de silicium et de NIDOS :

- après le dépôt à 480°C-200mTorr $\rightarrow \sigma_0$
- après un recuit de déshydrogénation à 600°C-15 min $\rightarrow \sigma_1$
- après un recuit dit de « cristallisation » à 850°C-60 min $\rightarrow \sigma_2$

Contrainte intrinsèque

La valeur de la contrainte initiale σ_0 , observée après dépôt, montre que dans nos conditions de dépôt, le film est déposé en compression et nous pouvons dire que, compte tenu du fait que la température de dépôt est nettement inférieure à T_c , le film est déposé amorphe, ce qui a été mis en évidence par des études de microscopie MEB antérieures à nos travaux [II-2, 7, 41].

Nous observons que cette valeur de contrainte diminue lorsque la stœchiométrie x augmente. Une possible origine de cette réduction est l'augmentation de la densité de groupement Si-N-Si comme cela est suggéré dans [II-42]. Cependant, l'hydrogène incorporé dans la structure joue un rôle dans la définition de la contrainte comme le montre l'influence du recuit de déshydrogénation qui modifie aussi la contrainte mais de façon non monotone. Pour de faibles concentrations d'azote ($x < 0,05$), le recuit entraîne une réduction de la contrainte dans le matériau qui reste amorphe, mais d'autant moins que x est élevé. Par contre, pour les fortes valeurs de x , la réduction de contrainte est d'autant plus forte que x est grand. En fait, des mesures de spectroscopie infra-rouge et XPS ont montré que sur des échantillons hydrogénés $\text{SiN}_x\text{:H}$ obtenus par PECVD, les deux espèces N et H évoluent avec x [II-42] et forment des radicaux Si-H, Si-N, N-H. Ainsi, la situation est complexe comme en témoigne les nombreuses études actuelles sur l'influence des diverses espèces [II-42-49] et des études de spectroscopie doivent être menées pour interpréter les résultats obtenus dans notre cas.

Effet du recuit à 850°C-60 min.

L'effet du recuit à 850°C-60min peut être suivi sur la figure II-7 par l'intermédiaire de σ_2 . Dans ce cas, la température de recuit étant supérieure à la température de cristallisation du silicium, et d'après les remarques préliminaires que nous avons faites, il est possible de relier les variations importantes des contraintes à un changement de microstructure des films.

Dans le cas des films de silicium, déposés amorphes et déshydrogénés, la contrainte varie brutalement après le recuit d'une valeur initiale négative (compression) vers une valeur finale positive (tension), ce qui correspond à la cristallisation du film en accord avec les résultats obtenus par Miura et al [II-20].

Dans le cas des films de NIDOS, nous observons deux comportements distincts selon que la stœchiométrie x est inférieure ou supérieure à $x=0,1$.

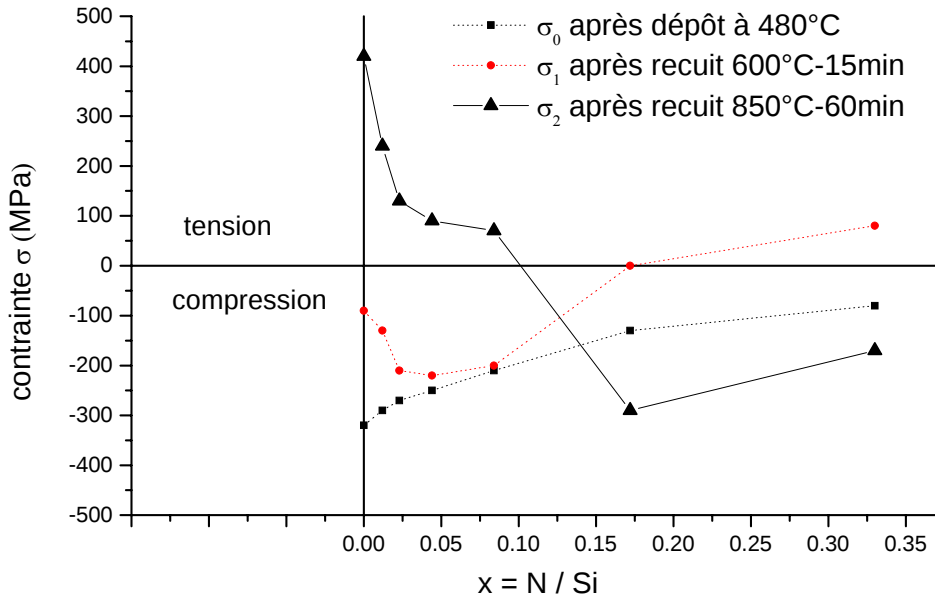


Figure II- 7. Contraintes dans les films de silicium et de NIDOS après recuit. Les courbes en pointillé rappellent les courbes précédemment présentées.

Pour $x < 0.1$, la contrainte initialement en compression, varie brutalement et devient tensile, à l'instar des films cristallisés de silicium. Par conséquent, nous pouvons attribuer ces variations à la cristallisation des films faiblement dopés azote. De plus, en comparant dans ce cas les valeurs σ_2 des films de silicium et de NIDOS, nous pouvons remarquer que la présence d'azote permet de réduire la valeur de la contrainte des films cristallisés ou de réduire le taux de cristallisation.

Pour $x > 0.1$, la contrainte devient fortement compressive après le recuit quelle que soit la valeur de x , mais d'autant moins que x croît. Notons par ailleurs que lorsque x est voisin de 1.33 (cas du nitrure), la contrainte est fortement tensile (800MPa) [II-19].

Il semble donc que l'influence de l'azote vis à vis de la contrainte soit différent suivant que la matrice cristallise ou non durant le recuit à 850°C-60min. Pour imager l'évolution, l'azote tend à mettre le NIDOS en compression lors de la cristallisation alors qu'il tend à mettre la couche restant amorphe en tension.

Ce comportement pourrait être dû au rôle des liaisons Si-N sur la cristallinité des films de silicium lors du dépôt, l'azote pouvant inhiber la formation des grains de silicium comme le suggèrent Han et al [II-43] pour des dépôts par PECVD. Compte tenu des résultats que nous obtenons, des études complémentaires seraient nécessaires pour pouvoir être ensuite comparées et nous noterons simplement que le rôle des différentes espèces impliquées sur la microstructure des films de SiN_x est complexe comme en témoignent les diverses études menées sur ce sujet actuellement [II-42, 44, 45]-[II-46-49].

En conclusion, il apparaît deux types de NIDOS différents selon la concentration

d'azote. La synthèse des caractéristiques de ces deux structures est décrite dans le tableau II-7.

$x < 0.1$	$x > 0.1$
Silicium peu dopé azote	Silicium fortement dopé azote
Cristallisation après recuit à 850°C-60min	Structure amorphe après recuit à 850°C-60min
Faiblement contraint en tension après recuit	Contraint en compression après recuit

Tableau II- 7. Synthèse de l'étude portant sur les contraintes mécaniques et mise en évidence de deux types de NIDOS en fonction de la concentration d'azote.

II.7 PROPRIETES ELECTRIQUES

Il existe plusieurs techniques permettant d'obtenir la résistivité des films dopés ou non, parmi lesquelles la spreading résistance, l'effet Hall ou la technique dite « 4 pointes ». Cette dernière est simple d'utilisation mais la théorie sous jacente l'est beaucoup moins, et est encore étudiée aujourd'hui [II-50]. Nous nous sommes intéressés à la résistivité de films non dopés bore en utilisant la technique « 4 pointes » qui présente l'avantage d'être rapide et non destructive, contrairement à la technique de « spreading résistance ». Nous allons dans un premier temps présenter la technique de mesure « 4 pointes », puis nous discuterons les résultats obtenus sur les échantillons de silicium et de silicium dopé azote pour des teneurs en azote comprises entre 0 et 30%, et pour des températures de recuit en four standard s'échelonnant entre 700°C et 1150°C.

7.1 MESURE « 4 POINTES »

Le résistivimètre utilisé est un CMT-SR2000N de la société Chang Min Tech Co Ltd, qui permet d'effectuer des mesures automatisées de résistivité en plusieurs points d'un échantillon (préalablement traité dans de l'acide fluorhydrique dilué), ce qui limite fortement les erreurs de mesures liées à la non reproductibilité de la force de contact des pointes sur la plaquette et à la qualité de ce contact lui-même. Un courant I est maintenu constant entre deux pointes, n°1 et n°4, et il s'agit de mesurer la différence de potentiel U entre les pointes n°2 et n°3, comme indiqué sur la figure II-8. La résistance R mesurée dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des 4 pointes sur ce dernier, car ils définissent les lignes de champ [II-51]. Le problème concerne l'expression du facteur de correction K qui résulte de la prise en compte de ces différents paramètres dans l'expression :

$$R = K \frac{U}{I} \quad \text{Equation II- 21}$$

Cette valeur traduit la résistance parallèle à la surface, du fait de la technique elle-même.

La résistance par carré est définie comme la résistance d'un échantillon dont la longueur L serait égale à la largeur W pour une épaisseur d , soit une section transversale $A=W \times d$. La résistance R , en $\Omega/\text{carré}$, est alors donnée par :

$$R (\Omega / \text{carré}) = \frac{\rho L}{Wd} = \frac{\rho}{d} \quad \text{Equation II- 22}$$

où ρ est la résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$ [II-10]. La résistivité sera évaluée à partir du produit entre la résistance obtenue par l'équation II-22 et l'épaisseur du film. Ce calcul suppose que le dopage est uniforme en volume, et que les longueur et largeur sont très grandes devant l'épaisseur du film. Ainsi, la résistance par carré est égale à la résistance donnée par la formule II-22. Nous exprimerons les valeurs de résistivité $\rho (\Omega \cdot \text{cm})$ à partir de cette équation.

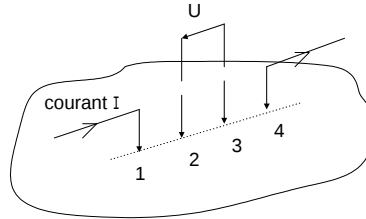


Figure II- 8. Schéma de principe d'une mesure de résistivité par la technique 4 pointes.

Dans le cas où les électrodes sont équidistantes et sur un segment dont la longueur est grande devant les dimensions de l'échantillon, le facteur correctif dépend de la position des électrodes choisies pour réaliser la mesure comme indiqué dans le tableau ci-dessous [II-52].

Mesure du courant : électrodes n°		Mesure du potentiel : électrodes n°		Facteur correctif K
1,4	2,3	2,3	1,4	$\pi / \ln(2) \approx 4,53$
1,2	3,4	3,4	1,2	$2\pi / [\ln(4) - \ln(3)] \approx 21,84$
1,3	2,4	2,4	1,3	$2\pi / [\ln(3) - \ln(2)] \approx 15,50$

Tableau II- 8. Valeurs des coefficients correctifs en fonction des conditions de mesure.

D'autres calculs sont reportés dans la littérature dans le cas où les électrodes sont réparties différemment, décrivant un carré [II-53-56], un rectangle [II-57], un cercle [II-58] ou encore pour tenir compte de la forme de l'échantillon [II-52-54, 59-61] ou du caractère anisotrope du dopage [II-50, 62]. D'autre part, il est important d'effectuer les mesures sur des échantillons d'épaisseur d beaucoup plus petite devant le diamètre, ainsi que $d \ll S$ (distance entre chaque pointe) [II-10]. De plus, nous effectuerons les mesures sur des substrats oxydés de façon à s'affranchir des corrections liées aux effets de charge d'espace relatifs aux cas des jonctions [II-63].

7.2 ANALYSE ET DISCUSSION

La figure II-9 permet de comparer la résistivité des films de silicium et de silicium dopé azote en fonction de la température de recuit. La durée du recuit est de 15 minutes et l'épaisseur des films est de l'ordre de 200 nm. La gamme de température étant large (entre 700°C et 1150°C) de façon à mettre en évidence la cristallisation éventuelle des

films de NIDOS, il est apparu une réelle difficulté technique pour mesurer la résistivité des films dont la teneur en azote est supérieure à 2 %.

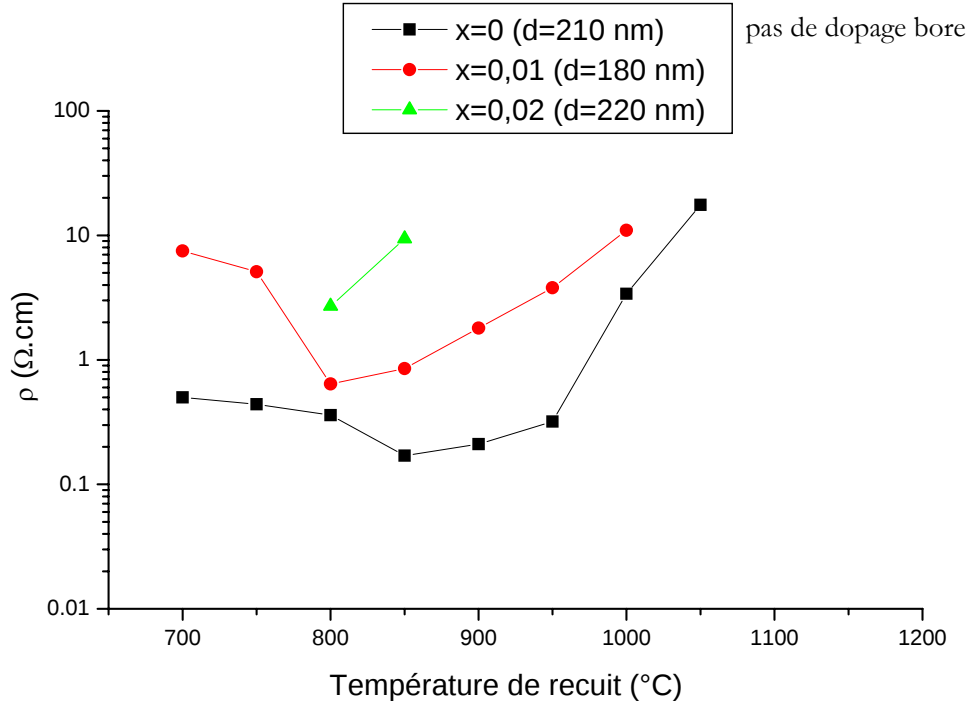


Figure II- 9. Résistivité du silicium et du silicium dopé azote en fonction de la température de recuit T pour des films de 200nm d'épaisseur. La durée de recuit est de 15 min.

La résistivité que nous mesurons est effectuée en plaçant les 4 pointes à la surface des plaquettes de 4 pouces préalablement oxydées, et sur lesquelles sont déposés 0,2 μ m de silicium ou de NIDOS amorphe par LPCVD à 480°C (disilane). La résistivité est donc évaluée parallèlement à la surface de films minces, et les plaquettes sont systématiquement désoxydées avant la mesure 4 pointes.

Nous pouvons remarquer que :

- les films de NIDOS dopés azote sont plus résistifs que les films de silicium
- la résistivité dans le silicium est minimale pour $T=850^{\circ}\text{C}$
- la résistivité du silicium augmente pour des températures de recuit supérieures à 850°C et qu'il en est de même pour les films de NIDOS faiblement dopés
- la résistivité des films de NIDOS pour une stœchiométrie x supérieure à 0,04 est trop élevée pour qu'elle puisse être mesurée par cette technique.

Nous retiendrons les points essentiels suivant permettant de minimiser la résistivité de la grille :

- une température optimale de recuit à 850°C pour laquelle la résistivité du silicium est minimale
- la nécessité d'utiliser du NIDOS de faible épaisseur et faiblement dopé azote ($x < 0,02$) compte tenu de la résistivité obtenue même au voisinage de 850°C.
- la nécessité d'étudier son dopage éventuel par du bore pour réduire cette résistivité.

II.8 CONCLUSION DU CHAPITRE II

La première partie de ce chapitre a montré comment élaborer du silicium dopé azote à partir d'un mélange de disilane et d'ammoniac. La caractérisation du matériau ainsi obtenu a permis d'une part, de relier la vitesse de dépôt directement au rapport des débits d'ammoniac et de disilane, et nous avons expliqué le rôle des différentes espèces impliquées en s'appuyant sur des mécanismes de décomposition en phase gazeuse du disilane et de l'ammoniac en montrant le rôle central du silylène dans le cas des dépôts à partir de disilane.

Afin de connaître la concentration d'azote dans le SiN_x , nous avons pu relier l'indice de réfraction des films à la stoechiométrie x par l'intermédiaire de la théorie de Bruggeman. Cette théorie a permis d'établir une relation linéaire entre la concentration d'azote $[\text{N}]$ et la stoechiométrie x pour $x < 0,3$. Nous avons montré de façon empirique qu'il existe un lien direct entre le rapport de débits R et la concentration d'azote $[\text{N}]$, connaissant les vitesses de dépôt du silicium à une température T .

Puis, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques et électriques des films dopés azote in-situ, en évaluant les effets de l'azote sur les contraintes mécaniques et sur la résistivité des films de 200nm d'épaisseur.

A partir de la synthèse des travaux que nous avons présentés, nous pensons que le rôle de l'azote dans le NIDOS est important du point de vue de la microstructure des films de NIDOS et de leurs propriétés de conduction.

Nous avons été amenés à penser que la présence d'azote dans le silicium fait apparaître plusieurs types de microstructures (amorphe ou cristallisée) issues de la compétition entre :

- l'inhibition de la cristallisation du silicium pour des taux d'azote dans le NIDOS supérieurs à 10%, ce qui expliquerait la conservation après recuit, d'une contrainte initiale en compression,
- la cristallisation des films de NIDOS pour des taux d'azote ne dépassant pas 10 %.

Du point de vue électrique, la résistivité des films de 200 nm NIDOS est trop élevée pour envisager d'utiliser de telles épaisseurs. Pour réduire son influence sur la résistance

totale de la grille, nous serons amenés à réduire l'épaisseur des films de NIDOS en privilégiant les faibles concentrations d'azote. La température de recuit sera fixée à 850°C, valeur pour laquelle nous avons observé un minimum de résistivité des films. Par conséquent, nous serons amenés à développer une grille bi-couche de 200 nm comprenant

- une couche de silicium faiblement dopée azote et de faible épaisseur (environ 4 nm) sous jacente à
- une couche de silicium épaisse (195 nm par exemple) dans laquelle s'effectuera l'implantation du bore, suivie
- d'un recuit à une température de 850°C – 15 min permettant d'obtenir un minimum de résistivité dans le silicium polycristallin.

Bibliographie du chapitre II

- [II-1] N.C.C.Lu, C.Y.Lu, M.K.Lee, C.C.Shih, C.S.Wang, W.Reuter, T.T.Sheng, J.Electr.Soc, 1984. **131**(4): p. 897-902.
- [II-2] J.J.Pedroviejo-Poyatos, *Thèse de doctorat*, INSA. 1993: Toulouse.
- [II-3] K.Yacoubi, *Thèse de doctorat*, INSA: Toulouse.
- [II-4] K.L.Kouassi, *Thèse de doctorat*, Université Paul Sabatier. 1992: Toulouse.
- [II-5] E.Scheid, L.K.Kouassi,R.Henda,J.Samitier,J.R.Morante, Materials Science and Engineering, 1993. **B17**: pp. 185-189.
- [II-6] P.Temple-Boyer, *Thèse de doctorat*. 1995, INSA: Toulouse.
- [II-7] E.Campo, *Thèse de doctorat*. 1993, INSA: Toulouse.
- [II-8] E.Dehan, *Thèse de doctorat*. 1995, INSA: Toulouse.
- [II-9] E.Dehan, P.Temple-Boyer, R.Henda, J.J.Pedroviejo, E.Scheid, Thin solid films, 1995. **266**: pp. 14-19.
- [II-10] C.Y.Chang, S.M.Sze, ULSI Technology, 1996.
- [II-11] P.Temple-Boyer, L.Jalabert, L.Masarotto, J.L.Alay, J.R.Morante, J.Vac.Sci.Technol, 2000. **A 18**(5): pp. 2389-2393.
- [II-12] S.J.Fonash, J.Appl. Phys, 1973. **44**(10): p. 4607-4615.
- [II-13] B.C.Wonsiewicz, D.V.McCaughan, J.Appl. Phys, 1973. **44**(12): pp. 5476-5479.
- [II-14] H.Mikoshiba, Solid State Electr., 1981. **24**: pp. 221-232.
- [II-15] H.Miura, N.Ishitsuka, N.Saito, H.Ohta, C.Hashimoto, S.Ikeda, JSME International Journal, 1996. **A 39**(2): pp 166-171.
- [II-16] P.J.French, B.P.van Drieënhuizen, D.Poenar, J.F.L.Goosen, R.Mallée, P.M.Sarro, R.DF.Wolffenbuttel, Journal of Microelectromechanical Systems., 1996. **5**(3): pp 187-196.
- [II-17] S.C.Jain, H.E.Maes, K.Pinardi, I.De Wolf, J.Appl. Phys, 1996. **79**(11): pp 8145-8165.
- [II-18] M.A.Benitez, L.Fonseca, J.Esteve, M.S.Benrakkad, J.R.Morante, J.Samitier, J.A.Schweitz., Sensors and Actuators, 1996. **A 54**: pp 718-723.
- [II-19] P.Temple-Boyer, C.Rossi, E.Saint-Etienne, E.Scheid, J.Vac.Sci.Technol, 1998. **A 16**(4): pp 2003-2007.

- [II-20] H.Miura, S.Ikeda, N.Suzuki,. IEDM, 1996: pp 743-746.
- [II-21] S.Jeffery, C.J.Sofield, J.B.Pethica, APL, 1998. **73**(2): pp 172-174.
- [II-22] K.-S.Chang-Liao, L.-C.Chen, J.Vac.Sci.Technol, 1997. **B 15**(4): pp 942-947.
- [II-23] W.-J.Cho, E.-S.Kim, J.-J.Kang, K.-G.Rha, H.-S.Kim,. Solid State Electr., 1998. **42**(4): pp 557-566.
- [II-24] J.A.Thornton, D.W.Hoffman,. Thin solid films, 1989. **171**: pp 5-31.
- [II-25] O.Ruiz, S.Marco, J.Samitier, J.R.Morante, J.Bausells, J.Microchem.Microeng., 1992. **2**: pp 170-172.
- [II-26] D.-G.Oei, S.L.McCarthy,. Mat.Res.Soc.Symp.Proc, 1992. **276**: pp 85-90.
- [II-27] X.J.Ning, J.Electr.Soc, 1996. **143**(10): pp 3389-3393.
- [II-28] D. Wristers, H. H. Wang, I. D. Wolf, L. K. Han, D. L. Kwong, J. Fulford,. IEDM, 1996: pp 77 - 83.
- [II-29] K.Röll, Journal of Applied Physics, 1976. **47**(7): pp 3224-3229.
- [II-30] H.Guckel, D.W.Burns, C.C.G.Visser, H.A.C.Tilmans, D.Deroo, IEEE Trans.Electron.dev, 1988. **35**(6): pp 800-.
- [II-31] B.P.van Drieënhuizen, J.F.L.Goosen, P.J.French, R.DF.Wolffenbuttel, Sensors and Actuators, 1993. **A**(37-38): pp 756-765.
- [II-32] M.Kawata, S.Nadahara, J.Shiozawa, M.Watanabe, T.Katoda, Journal of Electronics Materials, 1990. **19**(5): pp 407-411.
- [II-33] D.Manic, P.M.Igic, P.A.Mawby, Y.Haddab, R.S.Popovic, IEEE Trans.Electron.dev, 2000. **47**(12): pp 2429-2436.
- [II-34] P.Temple-Boyer, B.de Mauduit, B.Caussat, J.P.Couderc, J.Phys. IV, 1999. **9**: pp 1107-1114.
- [II-35] P.Temple-Boyer, E.Scheid, G.Faugere, B.Rousset,. Thin solid films, 1997. **310**: pp 234-237.
- [II-36] S.D.Brotherton, T.G.Read, D.Rlamb, A.F.W.Willoghby, Solid State Electr., 1973. **16**: pp 1367-1375.
- [II-37] W.A.Tiller, J.Electr.Soc, 1980. **127**: pp 625.
- [II-38] G.G.Stoney, Pro.Roy.Soc.London, 1909. **9**: pp 172.
- [II-39] S.Hasegawa, E.Fujimoto, T.Inokuma, Y.Kurata, J.Appl. Phys, 1995. **77**(1): pp 357-366.
- [II-40] S.Hasegawa, S.Watanabe, T.Inokuma, Y.Kurata, J.Appl. Phys, 1995. **77**(5): pp 1938-1947.

- [II-41] P.Taurines, *Thèse de doctorat*. 1991, INSA: Toulouse.
- [II-42] K.Maeda, I.Umezu, JAP, 1991. **70**(5): pp 2745-2754.
- [II-43] W.Q.Han, G.R.Han,S.S.Fan,B.L.Gu,. Chin.Phys.Lett, 1997. **14**(9): pp 682-685.
- [II-44] D.Yang, R.Fan,L.Li,D.Que, J.Appl. Phys, 1996. **80**(3): pp 1493-1498.
- [II-45] M.Yamaguchi, H.Nagayoshi, M.Ikeda, Y.Yamamoto, K.Kamisako, Y.Tarui, Jpn.J.Appl.Phys., 1995. **34**: pp 791-795.
- [II-46] T.Ehara, Thin solid films, 2000. **379**: pp 292-296.
- [II-47] T.Ehara, S.Machida, Thin solid films, 1999. **346**: pp 275-279.
- [II-48] K.Tanahashi, H.Harada,A.Koukitsu,N.Inoue, Journal of Crystal Growth, 2001. **225**: pp 294-298.
- [II-49] W.vonAmmon, R.Hözl,J.Virbulis,E.Dornberger,R.Schmolke,D.Gräf, Journal of Crystal Growth, 2001. **226**: pp 19-30.
- [II-50] A.Blinowski, Journal of Technical Physics, 1998. **39**(1): pp 133-141.
- [II-51] J.Shi, Y.Sun, Rev. Sci.Instrum., 1997. **68**(4): pp 1814-1817.
- [II-52] R.Rymaszewski, Journal of Scientific Instruments, 1969. **2**(2): pp 170-174.
- [II-53] M.A.Green, M.W.Gunn,. Solid State Electr., 1971. **14**: pp 1167-1177.
- [II-54] M.A.Green, M.W.G., Solid State Electr., 1972. **15**: pp 577-583.
- [II-55] M.Yamashita, Japanese Journal of Applied Physics., 1986. **25**(4): pp 563-567.
- [II-56] M.Yamashita, T.Nishii, H.Kurihara, H.Enjoji, A.Iwata, Japanese Journal of Applied Physics., 1990. **29**(4): pp 776-779.
- [II-57] M.Yamashita, H.Enjoji, Japanese Journal of Applied Physics., 1989. **28**(2): pp 258-262.
- [II-58] M.Yamashita, Japanese Journal of Applied Physics., 1988. **27**(7): pp 1317-1321.
- [II-59] Y.Baba, T.Mine, T.Yamamoto, T.Yamamoto (members), Electrical Engineering in Japan, 1970. **90**(5): pp 12-14.
- [II-60] M.Yamashita, S.Yamaguchi, T.Nishii, H.HKurihara, H.Enjoji, Japanese Journal of Applied Physics., 1989. **28**(5): pp 949-950.
- [II-61] M.Yamashita, T.Nishii, A.Iwata, H.Kurihara, N.Tanaka, Jpn.J.Appl.Phys., 1993. **32**(part 1 N:1A): pp 246-251.
- [II-62] D.W.Koon, C.J.Knickerbocker, Rev. Sci.Instrum., 1992. **63**(1): pp 207-210.

- [II-63] P.Kramer, L.J.Van Ruyven, Solid State Electr., 1977. **20**: pp 1011-1019
- [II-64] G.M.Ingo, N.Zachetti, D.della Sala, C.Coluzza, JVST A , 1989, vol 7, p3048

CHAPITRE II	DEPOTS A PARTIR DE DISILANE	53
II.1	INTRODUCTION.....	55
II.2	ELABORATION DE SILICIUM AMORPHE ET DE NIDOS	56
2.1	PRESENTATION DU FOUR LPCVD	56
2.2	CONDITIONS DE DEPOT.....	57
II.3	MECANISMES REACTIONNELS	59
II.4	CARACTERISATION DU DEPOT	61
4.1	MESURE D'EPAISSEUR PAR PROFILOMETRIE	61
4.2	VITESSES DE DEPOT.....	61
II.5	PROPRIETES OPTIQUES	65
5.1	MESURE DE L'INDICE OPTIQUE PAR ELLIPSOMETRIE.....	65
5.2	THEORIE DE BRUGGEMAN.....	66
II.6	PROPRIETES MECANQUES	73
6.1	MESURE DE LA CONTRAINTE MECANIQUE	73
6.2	ANALYSE ET DISCUSSION	75
II.7	PROPRIETES ELECTRIQUES	78
7.1	MESURE « 4 POINTES »	78
7.2	ANALYSE ET DISCUSSION	79
II.8	CONCLUSION DU CHAPITRE II	81
	BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....	83

CHAPITRE III

DOPAGE BORE

INTRODUCTION DU CHAPITRE III

L'alternative que nous proposons aux procédés classiques permettant d'incorporer de l'azote dans l'oxyde, consiste à élaborer une interface entre la grille et l'oxyde, en silicium dopé azote (NIDOS). Cette interface se démarque des structures bi-couche nitrure(Si_3N_4)/oxyde(SiO_2) par le fait que le NIDOS présente une stœchiométrie x inférieure à 30%, ce qui permet de la considérer non pas comme un diélectrique, mais comme partie intégrante de la grille.

La résistivité des films de NIDOS de 200nm étant particulièrement élevée pour des concentrations d'azote supérieures à 2%, il n'y a aucun intérêt à développer des grilles de 200 nm de NIDOS, présentant une stœchiométrie $x > 2\%$, par un procédé d'implantation de bore suivi d'un recuit d'activation à 850°C, pour des applications aux structures MOS ultimes. Cependant, en réduisant l'épaisseur de la couche de NIDOS à seulement quelques nanomètres, et en complétant la grille par une couche de polysilicium dopé bore, nous pouvons réaliser une grille introduisant une faible résistance et assurant toujours une barrière à la diffusion du bore.

La grille bi-couche, dans le cas qui nous concerne, sera constituée d'une couche de NIDOS de très faible épaisseur (4 nm) intercalée entre l'oxyde ultra-mince et la grille en silicium, si bien que la totalité de la grille représentera une épaisseur de 200 nm. La grille sera dopée par une implantation de bore suivie d'un recuit. Par ailleurs, il sera avantageux de déposer cette grille sans interrompre le procédé c'est à dire à partir de disilane. La résistance totale de la grille aussi bien que la quantité de bore susceptible de pénétrer dans l'oxyde seront fonction de la diffusion du bore dans les deux matériaux durant le recuit ainsi que de l'activation du dopant.

A notre connaissance, aucun résultat ne figure dans la littérature sur ce sujet propre à nos conditions d'élaboration et en conséquence, il apparaît nécessaire d'étudier la diffusion du bore dans une couche de silicium polycristalline obtenue à partir de disilane et dans une couche de NIDOS. Dans ce but, nous réaliserons des couches de fortes épaisseurs implantées bore puis recuites à 850°C compte tenu des résultats présentés au chapitre précédent.

Une première partie du chapitre III est consacrée à l'étude de la grille « disilane »¹. Il s'agira d'étudier la diffusion du bore dans les films de silicium déposés amorphes et recuits. Cette étude est nécessaire afin d'évaluer l'influence des effets de la cristallisation du silicium sur la diffusion des dopants. Pour cela, nous présenterons l'outil d'analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), ainsi que le modèle de diffusion utilisé pour simuler les profils de bore dans le polysilicium. Etant donné la spécificité de cette étude liée à l'utilisation du disilane et à ces conséquences sur la cristallinité des films, nous serons amenés à utiliser les modèles classiques de diffusion dans le silicium par manque de connaissances sur les paramètres intervenant dans la simulation de la diffusion du

¹ Nous emploierons les termes grilles « disilane (silane) » pour désigner « les grilles déposées à partir de disilane (silane) ».

bore dans le polysilicium. Puis, nous serons amenés à étudier la résistivité de cette grille en fonction de la dose de bore implantée et en fonction du budget thermique du recuit afin de définir des paramètres technologiques suffisant pour minimiser la résistivité de la grille.

Puis, dans une seconde partie, nous nous intéresserons à la diffusion des dopants dans les films de silicium dopés azote in-situ. Dans ce cas, la détection simultanée du bore et de l'azote est une difficulté et nous établirons des conditions d'analyse optimales par SIMS à cette fin. Ceci nous permettra alors d'étudier la diffusion de l'azote et du bore dans le NIDOS en fonction de la stœchiométrie. Les modèles actuels n'étant pas adaptés pour simuler la diffusion dans ce matériau, nous utiliserons là aussi les modèles classiques afin de pouvoir comparer la diffusion du bore dans le polysilicium et dans le NIDOS. Ceci nous conduira à évaluer les coefficients de diffusion du bore en fonction de la concentration d'azote, et nous montrerons que la diffusion du bore est fortement réduite dans les films de NIDOS.

Enfin, par rapport à la problématique initiale qui concerne la réduction de la pénétration du bore dans l'oxyde et la fiabilité de l'oxyde, nous serons en mesure de dire que l'alternative technologique que nous mettons au point se présente alors comme une solution intéressante pour réduire la diffusion du bore à l'interface grille/oxyde.

PARTIE 1 : DOPAGE BORE DANS LA GRILLE « DISILANE »

III.1 L'ANALYSE PAR SIMS

La technique d'analyse par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est très utilisée pour détecter des éléments (dopants et/ou contaminants) présents dans une matrice (substrat). Du fait, d'une grande sensibilité de détection et d'une bonne résolution en profondeur, le SIMS trouve des applications dans des domaines aussi variés que la géologie, la biologie, la métallurgie, et bien entendu la micro-électronique. Dans ce dernier cas, l'analyseur permet de renseigner sur la localisation d'impuretés, ou bien de détecter des contaminants.

1.1 PRINCIPE DU SIMS

La surface d'un échantillon, placé dans un vide poussé, est bombardée par un faisceau d'ions primaires de quelques keV émis par une source. Les collisions avec la surface induisent l'émission de photons, d'électrons, d'atomes neutres, d'agrégats, et d'ions mono ou poly atomiques, dits ions « secondaires » par analogie avec les ions primaires issus de la source. L'analyse par SIMS s'intéresse à l'information contenue dans les ions secondaires. Accélérés par une tension d'extraction, ils sont ensuite dirigés vers un prisme électrostatique assurant un tri en énergie, puis vers un prisme magnétique où s'effectue un tri en masse. Enfin, un système de détection composé d'un second prisme électrostatique permet soit de visualiser une image sur un écran fluorescent, soit de diriger les particules vers un multiplicateur d'électrons.

1.2 DIFFERENTS TYPES D'ANALYSES POSSIBLES

L'analyseur CAMECA 4F6 peut être utilisé pour différents types de caractérisations physiques et il permet d'obtenir : i) un spectre de masse, ii) une analyse isotopique, iii) des images ioniques de la répartition des éléments en 2D ou 3D, iv) des profils de cette répartition en profondeur, v) la distribution latérale de la concentration d'un élément donné.

Le pouvoir de séparation en masse $M/\Delta M$ peut être supérieur à $2,5.10^4$.

1.3 ANALYSE DES PROFILS EN PROFONDEUR

Nous avons utilisé cette technique d'analyse pour caractériser la répartition des éléments dans le polysilicium et dans du NIDOS. Après avoir choisi des éléments à détecter, il s'agit de les compter en fonction du temps, ce qui qualifie cette technique de SIMS « dynamique ». Le résultat est donné par un profil de concentration en fonction de la profondeur.

Cette conversion suppose : i) une vitesse de gravure de l'échantillon par le faisceau d'ions primaires constante, pour évaluer la profondeur de gravure, ii) une gravure

homogène avec un profil de cratère large devant la surface à analyser pour éviter la pulvérisation parasite issue des bords du cratère, iii) un cratère peu rugueux de façon à limiter les erreurs d'évaluation de la profondeur, iv) et l'analyse d'un échantillon étalon bombardé dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser pour transformer le nombre de coups d'ions secondaires détectés (comptage ou intensité ionique) en concentration.

- La sensibilité, définie comme la concentration minimale d'un élément donné et détectable par l'analyseur, est de l'ordre du 0.1 ppb à quelques ppm selon l'espèce, et elle dépend des conditions d'analyse.
- La résolution en profondeur est de l'ordre de 2 nm. Elle correspond à la distance minimale entre deux couches (contenant un élément donné) susceptibles d'être séparées par l'analyse.
- La détection des espèces peut s'étendre sur 5 décades de comptage selon la sensibilité.

III.2 LA DIFFUSION DU BORE DANS LE POLYSILICIUM

2.1 INTRODUCTION

Les profils de diffusion dans les films de polysilicium sont complexes, car les impuretés (dopants de type arsenic, phosphore, antimoine, bore) implantées se redistribuent lors du procédé de recuit d'activation dans le volume du matériau dont la structure se compose de grains colonnaires formés depuis la surface avec le substrat, séparés par des régions comprenant une forte densité de défauts. Ces régions sont appelées des joints de grains, et en raison de la forte concentration de défauts, la diffusion dans les joints de grains est plus rapide par rapport à la diffusion dans les grains (plusieurs ordres de grandeur). Ainsi, la diffusion dans les films polycristallins résulte de deux procédés simultanés que sont la diffusion dans les grains et la diffusion dans les joints de grains, conduisant à une plus grande diffusivité des impuretés dans les films de polysilicium par rapport au silicium cristallin.

Dans le cas de dépôt de silicium amorphe, la redistribution des impuretés à une température supérieure à 600°C s'accompagne d'un changement de structure dans le matériau. La cristallisation se produit en volume, et par conséquent la dimension des grains et des zones extra-grains (joints de grains) évoluent parallèlement à la redistribution des impuretés.

Ainsi, le problème de la diffusion doit être résolu en tenant compte de la particularité des films de silicium (conditions de dépôt), des effets de cristallisation, du type de dopant, et des conditions de recuit. Swaminathan et al [III-1] ont montré que plus la taille des grains est petite, plus la concentration de dopants dans la queue de distribution est importante, ce qui montre l'importance du rôle des joints de grains dans les mécanismes de diffusion des dopants par rapport à celui des grains. La diffusion des dopants dans les joints de grains peut conduire à un effet d'accumulation de dopants (ségrégation) dans ces régions. A partir de là, les effets liés à la croissance des grains doivent être pris avec

d'autant plus de considération pour modéliser la diffusion des dopants dans les films polycristallins, mais cela conduit rapidement à déterminer plusieurs paramètres spécifiques à chaque type de polysilicium. Parmi ceux-ci, la diffusion des dopants dans le polysilicium doit tenir compte :

- de la diffusion à l'intérieur des grains
- de la diffusion dans les zones extra-grains (joints de grains)
- du transfert des dopants depuis un grain vers l'extérieur du grain (en raison de la diffusion du dopant dans le grain)
- du transfert des dopants depuis les joints de grains vers l'intérieur du grain (du fait de la croissance des grains)
- de la ségrégation du dopant dans les joints de grains, où dans ce cas, il est inactif électriquement
- de la structure des films polycristallins, qui dépend des conditions de dépôt...

2.2 CHOIX DU MODELE

Il apparaît difficile de maîtriser l'ensemble des paramètres intervenant dans les mécanismes de diffusion des dopants dans les films de polysilicium (vitesse de croissance des grains, taux d'échange de dopants entre les grains et les joints de grains, coefficient de ségrégation des dopants ...).

Le logiciel de simulation des procédés technologiques SUPREM IV [III-2] dispose d'un modèle de diffusion des impuretés dans du polysilicium (poly.diff), mais il s'appuie entre autre sur la connaissance : i) d'une « fonction vectorielle » décrivant la direction des joints de grains, ii) du coefficient de ségrégation dans les joints de grain et l'énergie d'activation associée qui ici ne sont pas disponibles.

Par ailleurs, des paramètres par défaut ne sont pas connus à basse température. En conséquence, il nous a semblé plus « réaliste » d'utiliser un modèle classique de diffusion dans le silicium cristallin. Les coefficients de diffusion obtenus seront des coefficients effectifs. Par ailleurs, en ce qui concerne la diffusion du bore dans le silicium dopé azote, aucun simulateur actuel n'est en mesure de répondre (par défaut) à la spécificité de ces films (microstructure ...), et par conséquent pour y parvenir, des études complémentaires sur ce matériau sont nécessaires afin de déterminer des paramètres intervenant dans des modèles complexes de diffusion dans le polysilicium [III-3]. Dans la mesure où nous souhaitons établir une comparaison entre les grilles « disilane » et les films de silicium dopés azote et bore, nous ferons le choix d'utiliser le modèle classique de diffusion dans le silicium, à la fois dans le cas des substrats de silicium polycristallin et de NIDOS.

La diffusion des impuretés dans le silicium non cristallin et à fortiori dopé fortement azote, est un problème extrêmement complexe posant des problèmes non encore résolus. De ce fait, il n'existe pas de modèle à notre connaissance permettant d'en rendre compte de manière précise.

Compte tenu de l'objectif de notre travail, nous avons opté pour l'utilisation d'un modèle disponible sur le simulateur ATHENA et utilisé pour la diffusion dans le silicium cristallin. Nos conclusions ne seront bien sûr que qualitatives et se borneront à la comparaison entre le silicium déposé contenant ou non de l'azote.

Le modèle de diffusion prend en compte la diffusion lacunaire et la diffusion assistée par des interstitiels dans une proportion définie par le coefficient F_I avec :

$$F_I = \frac{D_I}{D_I + D_V}$$

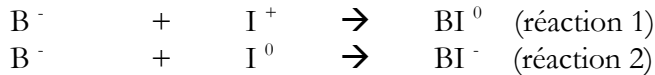
où D_I et D_V sont respectivement les coefficients de diffusion associés au mécanisme de diffusion assistée par interstitiels et au mécanisme de diffusion lacunaire [III-2].

Lors du recuit d'activation, une impureté vient se placer autant que possible en position substitutionnelle dans le réseau de silicium, s'ionise et libère un porteur qui peut diffuser sous l'action d'un champ électrique local. L'interaction entre l'impureté chargée et les défauts présents dans le réseau dépend aussi de l'état de charge du défaut.

Les défauts présents dans le réseau de silicium peuvent se présenter sous différents états de charge (charge positive, négative, doublement chargé ...). Leur état de charge dépend de la position du niveau de Fermi dans le silicium. Par conséquent, à l'équilibre thermodynamique et à une température T , la concentration totale de défauts dépend de la position du niveau de Fermi dans le silicium et donc du dopage.

DB^0 et DB^+ sont les coefficients de diffusion venant du couplage du dopant (B^-) avec un défaut ponctuel (ici un interstitiel) charge respectivement 0 et +. Ça fait donc des paires respectivement BI^- et BI^0

Ces défauts chargés (principalement ici des interstitiels) peuvent interagir avec des impuretés ionisées (ici le bore B^-) pour former des paires diffusant dans le réseau. Il existe plusieurs états de charge du défauts, mais nous nous bornerons uniquement aux mécanismes de couplage d'une part, entre un interstitiel chargé une fois positivement (I^+) et une impureté ionisée B^- , et d'autre part entre un interstitiel neutre et une impureté B^- selon :



Les coefficients de diffusion associés à des paires impureté-défaut neutres BI^0 et des paires impureté-défaut chargées une fois négativement BI^- sont notés D^+ (réaction 1) et D^X (réaction 2) * dans le logiciel SUPREM IV et suivent une loi d'Arrhénius.

A partir de là, la diffusion par voie interstitielle comprend :

- une composante liée à la diffusion de paires neutres (D^+),
 - une composante liée à la diffusion de paires chargées une fois négativement (D^X)
- si bien que les coefficients de diffusion D_I et D_V deviennent :

* les coefficients D^+ et D^X portent les indices « + » et « X » correspondants à l'état de charge du défaut (c'est à dire l'interstitiel I^+ ou I^0), et non celui de l'impureté (bore B^-) ou de la paire impureté-défaut.

$$D_I = (F_I) \times \left(D^x + D^+ \frac{p}{n_i} \right) \quad \text{Equation III- 1}$$

$$D_V = (1 - F_I) \times \left(D^x + D^+ \frac{p}{n_i} \right) \quad \text{Equation III- 2}$$

où p et n_i sont les concentrations de porteurs issus de l'ionisation des impuretés, et la concentration intrinsèque dans le silicium. Dans SUPREM IV, le rapport F_I est constant et égal à 0,94 (par défaut), ce qui revient à considérer que le mécanisme de diffusion principal dans le silicium se produit essentiellement par voie interstitielle.

La solubilité limite de l'impureté est prise en compte par le simulateur par l'intermédiaire d'un paramètre dont la valeur dépend de la température de recuit utilisée dans les modèles de diffusion et pour des températures supérieures à 800°C.

2.3 RESULTATS DE LA SIMULATION DE LA DIFFUSION DU BORE

En raison des défauts présents dans les films de silicium déposés amorphes ou polycristallins, la diffusion des impuretés est plus rapide que dans le cas du silicium cristallin. Aussi, nous nous intéresserons dans un premier temps à la diffusion du bore à basses températures afin d'évaluer les effets de cristallisation sur la diffusion du bore. Dans un second temps (cf. paragraphe 4.4.1) nous l'étudierons à une température de recuit de 850°C.

La grille « disilane » est réalisée à 480°C-200mTorr-20mm, implantée bore, et recuite entre 700°C et 800°C (cf. Tableau III- 1). Les couches dont l'épaisseur est comprise entre 335 et 340 nm, sont déposées par LPCVD sur un substrat oxydé (140 nm). L'énergie d'implantation est de 15 keV, et dans cette étude, la dose de bore est de 4.10^{15} at/cm².

Le profil non recuit peut être considéré comme une gaussienne caractérisée par une concentration maximale $[B]_{\max}$ maximale à la profondeur R_p , et une déviation standard ΔR_p prise à 60% de la valeur maximale (cf. Figure III- 1).

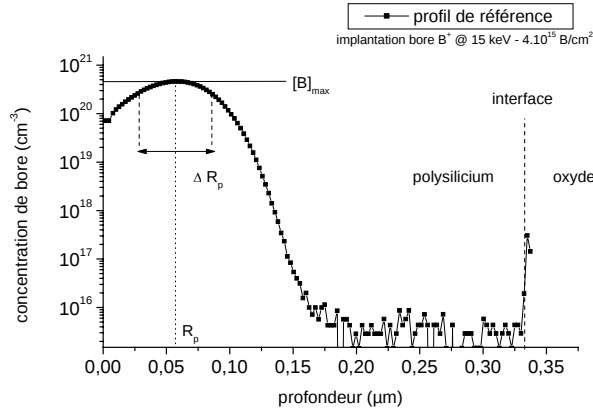


Figure III- 1 Profil SIMS du bore dans le polysilicium après implantation ionique d'un dose de 4.10^{15} B/cm² à 15 keV.

Comme indiqué sur la figure III-1 concernant le profil de référence (échantillon non recuit), $R_p = 0.056 \mu\text{m} = \Delta R_p$ et une concentration minimale de 1.10^{16} at/cm³ pour $x = 0.17 \mu\text{m}$, soit environ 50% de l'épaisseur totale du film. Nous pouvons remarquer sur cette figure, la présence d'un « pic de bore » à l'interface, ce qui est dû à un artéfact (changement de matrice), et non à une possible diffusion du dopant depuis la surface vers l'interface polysilicium/oxyde.

Nous pouvons constater sur la figure III-1 que l'énergie d'implantation (15 keV) dans le silicium amorphe introduit du bore sur une profondeur de 170 nm, ce qui est proche de l'épaisseur totale de la grille bi-couche que nous souhaitons développer (200 nm).

A partir de ce profil de référence, nous avons utilisé le modèle de diffusion décrit précédemment pour simuler les profils SIMS obtenus après recuit. Pour cela, nous réalisons la simulation à partir du profil SIMS de référence donné sur la figure III-1. Puis nous utilisons le modèle de FERMI décrit précédemment pour se rapprocher du profil SIMS après recuit.

Etant donné que nous ne sommes pas en mesure de déterminer de façon précise à la fois les termes pré-exponentiels et les énergies d'activation, nous avons seulement extrait des simulations les coefficients de diffusion D^X et D^+ . Par défaut dans le simulateur [III-4], le coefficient de diffusion du bore dans le silicium cristallin (D_{crist}) est donné par la formule suivante :

$$D_{\text{crist}} = \left(D^X + D^+ \times \frac{p}{n_i} \right) \quad \text{Equation III- 3}$$

Ainsi par défaut, les énergies d'activation DIP.E et DIX.E sont égales à 3,46 eV et les valeurs des coefficients pré-exponentiels DIX.0 et DIP.0 sont respectivement égales à 0,037 et 0,72. Donc, d'après l'équation III-3, et dans le cas des fortes densités de porteurs p par rapport à la concentration intrinsèque n_i dans le silicium (à la température T de recuit), la diffusion est principalement gouvernée par les paires impureté-défaut neutres (D^+).

Les échantillons que nous avons analysés sont recuits dans les conditions reportées dans le Tableau III- 1.

	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech5	Ech6
T (°C)	700	700	700	700	750	800
t (min)	1	5	15	30	1	1

Tableau III- 1 Conditions de recuit de la grille « disilane » implantée bore (15 keV- 4.10^{15} at/cm²).

Les profils expérimentaux correspondants aux échantillons recuits sont reportés sur la figure III-2 en fonction des conditions de recuit d'activation du bore (cf. Tableau III-1). Ils se composent de plusieurs régions distinctes :

- une première région s'étalant entre la surface du polysilicium et une profondeur de 0,15µm,
- une seconde région entre 0,15µm et l'interface avec l'oxyde où nous observons une diffusion du bore qui dépend des conditions de recuit.

A l'interface avec l'oxyde, nous pouvons remarquer sur ces figures, la présence d'un pic correspondant à une augmentation de l'intensité ionique lors de l'analyse SIMS mais qui est dû, comme précédemment, à des effets d'interface avec l'oxyde, et non à la présence de bore.

Les paramètres ajustés pour simuler les courbes reportées sur la figure III-2 sont :

- la solubilité limite du bore dans notre matériau (C_{sol}),
- les coefficients D^x et D^+

Le modèle de diffusion que nous utilisons permet d'approcher les profils SIMS dans la première région (jusqu'à 0,15µm), mais il s'avère inadapté pour simuler la totalité des profils notamment en queue de distribution où il apparaît, sur les échantillons 3, 4 et 6, une diffusion rapide du bore à partir d'une profondeur de 0,15µm pour laquelle la concentration de bore est voisine de 10^{17} at/cm³.

Dans la première région, nous pouvons évaluer sur les profils SIMS, la concentration maximale de bore $[B]_{max} = 5.10^{20}$ at/cm³ et nous remarquons que cette concentration se situe à une profondeur proche de la valeur $R_p = 0.056$ µm. Par conséquent, nous pouvons dire que le recuit n'a pas d'effet sur la diffusion du bore entre la surface et une profondeur de 0,1µm : dans cette région le bore n'a pas diffusé, quelles que soient les conditions de recuit. Ceci peut être attribué à la formation d'agrégats de bore près de la surface [III-5].

Dans la seconde région, nous pouvons constater que le bore diffuse à partir d'une profondeur de 0,1µm pour laquelle la concentration de bore est de 10^{20} B/cm³ quelles que soient les conditions de recuit. Pour tenir compte de cet effet lors des simulations, la valeur de la solubilité limite du bore dans le polysilicium a dû être ajustée en conséquence. La valeur de solubilité limite utilisée lors de la simulation est de 5.10^{19}

at/cm³. D'après Suzuki [III-6], ce paramètre varie faiblement avec la température selon $C_{sol} = 3.8 \times 10^{21} \exp\left(-\frac{0.384(eV)}{kT}\right)$ augmentant de 4.10^{19} /cm³ à 6.10^{19} /cm³ entre 700°C et 800°C. Par conséquent, la valeur de solubilité limite que nous avons extraite est cohérente avec les résultats de Suzuki. Par ailleurs, nous pouvons observer sur le profil de l'échantillon n°1, que la diffusion est rapide dès la première minute, puis que le bore diffuse plus lentement pour des durées supérieures à 1 minute.

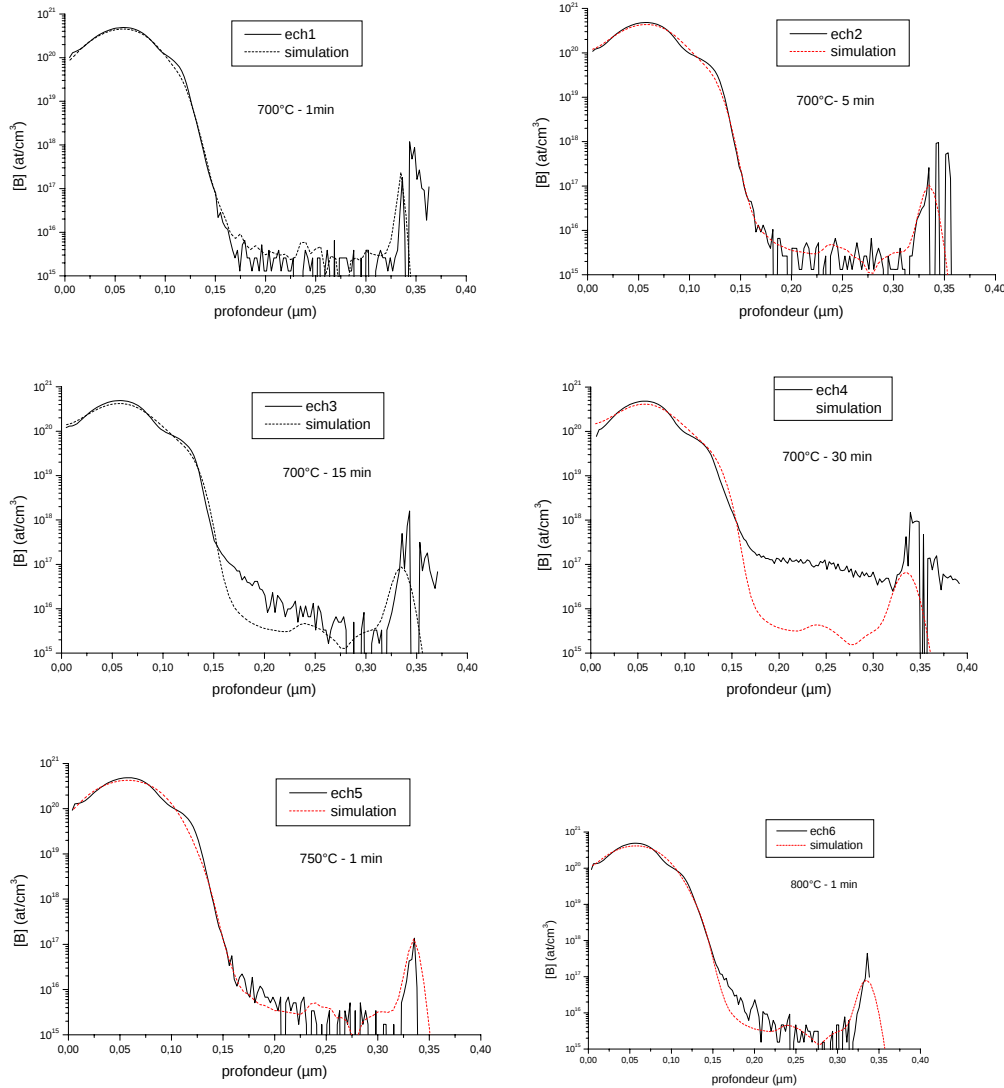


Figure III- 2. Profils SIMS et simulation de la diffusion du bore dans les grilles « disilane » implantées bore à 15 keV pour une dose de 4.10^{15} at/cm² et recuites à des températures comprises entre 700°C et 800°C. Les conditions de recuit sont reportées dans le tableau III-1. L'épaisseur des films de silicium est d'environ 335 nm.

Nous pouvons remarquer, sur les figure III-3 et III-4, que les coefficients de diffusion correspondant à la diffusion des défauts chargés une fois positivement sont inférieurs d'une décade (cm²/s) par rapport à ceux obtenus pour des défauts neutres. Néanmoins, dans le cas des faibles durées de recuit (inférieures à 5 min) à 700°C, nous sommes dans les limites du modèle de FERMI, car les paramètres intégrés par défaut

dans le simulateur ne sont donnés que pour des températures supérieures à 700°C. Par conséquent, l'allure des courbes reportées sur la Figure III- 3 doit être interprétée avec prudence dans la mesure où les effets de cristallisation et de diffusion sont simultanés. Par conséquent, nous pouvons seulement estimer la valeur des coefficients dans ces conditions limites de simulation entre 10^{-16} et quelques 10^{-15} cm²/s à 700°C.

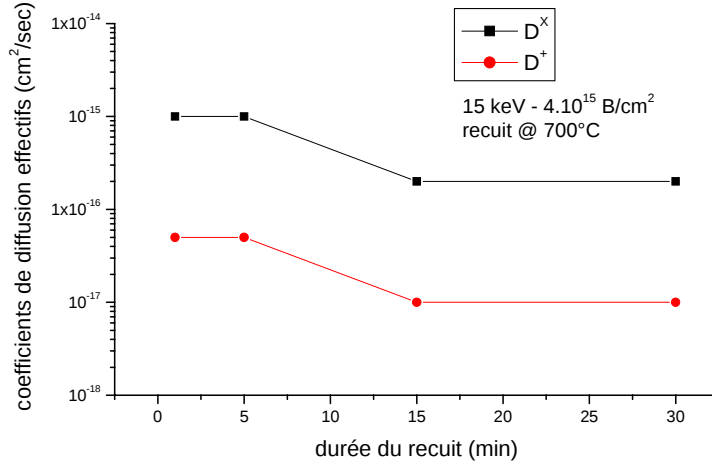


Figure III- 3. Coefficients de diffusion du bore dans les grilles « disilane » obtenus avec SUPREM IV en fonction de la durée de recuit à 700°C.

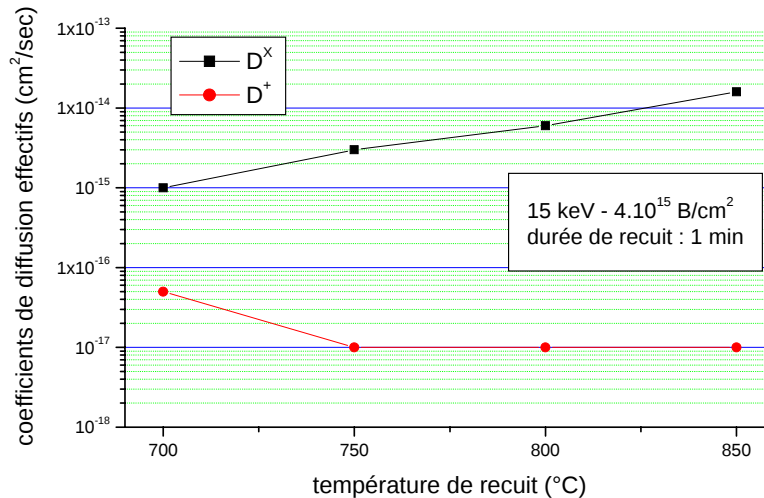


Figure III- 4. Coefficients de diffusion du bore dans les grilles « disilane » en fonction de la température de recuit, pour une durée fixée à 1 minute.

Un modèle plus complet a été mis en place par R.Mahamdi et al [III-7] afin de simuler nos profils expérimentaux (cf. Figure III- 2) en prenant en considération, dans l'équation de diffusion, les effets dus aux agrégats et le pourcentage d'activation du dopant. Les coefficients de diffusion extraits de ce modèle sont inférieurs à ceux que nous obtenons avec le modèle de diffusion de FERMI, mais du même ordre de grandeur.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques des grilles « disilane » en fonction du budget thermique du recuit. Dans un premier volet, nous avons étudié la résistivité de cette grille pour de forts budgets thermiques, puis d'après les résultats concernant la diffusion du bore, nous avons évalué la résistivité de nos échantillons utilisés pour l'analyse SIMS précédente.

III.3 PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA GRILLE « DISILANE »

Nous avons cherché à minimiser la résistivité ρ des grilles « disilane » en étudiant l'influence de la dose de bore implantée. Etant donné le nombre important de paramètres intervenant dans cette étude (microstructure du silicium déposé, paramètres d'implantation et de recuit...), nous avons fixé quelques paramètres : l'énergie d'implantation, les conditions de recuit d'activation du bore (température et durée), les épaisseurs des dépôts.

Le dépôt de silicium amorphe est réalisé à 480°C-200mTorr et l'épaisseur des films est de 335 nm pour cette étude. Les mesures de résistivité sont effectuées par la technique 4 pointes décrite précédemment.

Afin d'évaluer l'influence de la microstructure de cette grille, nous avons fait cristalliser la couche (déposée amorphe) à une température de 600°C pendant 17 heures. Ainsi, avant l'implantation du bore, nous disposons de deux séries de grilles « disilane » de différentes microstructures :

- une grille « disilane » amorphe avant l'implantation ionique de bore (Grille n°1).
- une grille « disilane » cristallisée avant l'implantation ionique de bore (Grille n°2).

Les plaquettes sont ensuite implantées à 15 keV avec du bore ^{11}B extrait d'une source de BF_3 . Les doses implantées étudiées sur chaque type de grille sont de $3 \cdot 10^{13}$, $4 \cdot 10^{14}$ et $4 \cdot 10^{15}$ at/cm².

Le recuit d'activation du bore est effectué à 900°C pendant 30 min. Comme le montre la Figure III-5, la résistivité de la grille « disilane » dépend de sa structure avant le procédé d'implantation ionique. Les valeurs de résistivité de la grille n°2 (cristallisée) sont inférieures à celles des grilles n°1 (amorphe) quelles que soient les doses de bore implantées entre 10^{13} et $4 \cdot 10^{15}$ at/cm².

Des valeurs de résistivité inférieures à 5 m Ω .cm sont atteintes pour une dose de bore de $4 \cdot 10^{15}$ at/cm². Du fait d'un temps d'implantation long (1 heure) et de possibles variations de dose, nous avons fait le choix de diminuer la dose de bore implantée. Pour obtenir une valeur de la résistivité inférieure à 10 m Ω .cm, la dose de bore à planter doit être supérieure à $1 \cdot 10^{15}$ at/cm².

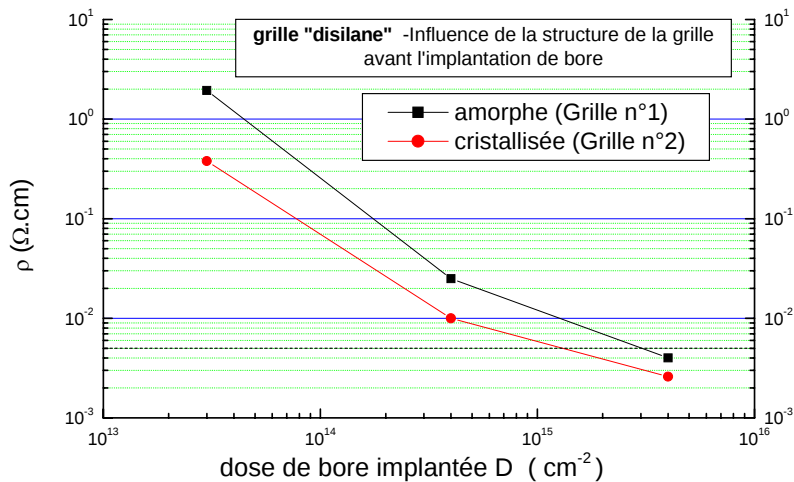


Figure III- 5.

Influence de la microstructure de la grille « disilane » et de la dose de bore implantée sur la résistivité ρ . Le recuit d'activation du bore est effectué à 900°C-30min.

Nous avons réalisé la même étude avec des grilles « silane » déposées par LPCVD dans différentes conditions permettant d'obtenir différentes structures polycristallines :

- des dépôts de silicium à 635°C à partir de silane (Grille n°3) ; la structure cristalline de la grille est colonnaire,
- des dépôts de silicium à 605°C (Grille n°4) ; nous obtenons une structure non colonnaire (grains aléatoirement répartis)

La structure de la grille n°4 s'apparente à celle de la grille « disilane » n°2 (cristallisée avant implantation).

Les valeurs de résistivités correspondant à ces différentes grilles (n°1 à n°4) sont reportées sur la Figure III- 6. En comparant les grilles polycristallines n°2, n°3 et n°4, nous pouvons remarquer que la résistivité dépend de la structure polycristalline du silicium, et que dans nos conditions expérimentales, la grille « silane » déposée à 635°C ne permet pas d'atteindre des valeurs de résistivité dites de qualité « moyenne ». Par conséquent, pour améliorer la résistivité des grilles « silane » dopées bore par implantation, il faut privilégier les faibles températures de dépôt.

De ce point de vue, la structure polycristalline colonnaire déposée à 635°C n'est pas avantageuse.

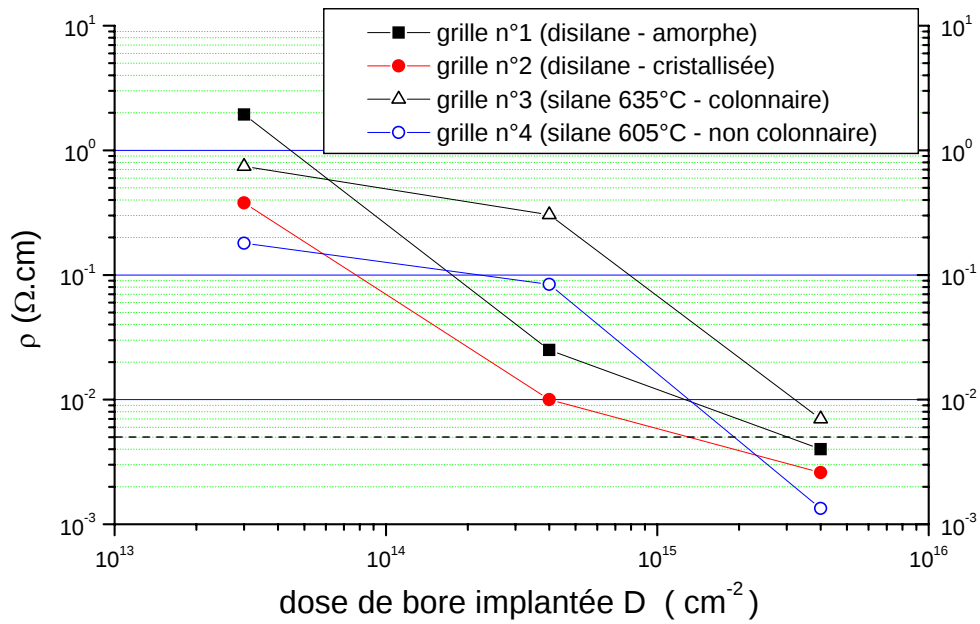


Figure III- 6. Comparaison des valeurs de résistivité des grilles "disilane" et "silane", implantées bore à 15 keV, et recuites à 900°C-30min

En résumé, cette étude montre que la grille « disilane » déposée amorphe puis cristallisée à 600°C-17h avant l'implantation de bore permet d'atteindre des valeurs de résistivité inférieures à 10 mΩ.cm si la dose de bore implantée à 15 keV est supérieure à 4.10^{14} at/cm 2 . En évitant l'étape de cristallisation, c'est à dire en simplifiant le procédé et en l'écourtant, la grille « disilane » (grille n°1) pourrait conduire à des valeurs de résistivité inférieures à 10 mΩ.cm si la dose de bore est supérieure à 1.10^{15} at/cm 2 .

A partir de là, nous avons fait le choix d'implanter du bore à 15 keV avec des doses comprises entre 1.10^{15} at/cm 2 et 2.10^{15} at/cm 2 pour la réalisation de la grille MOS. Néanmoins, le budget thermique concernant le recuit d'activation du bore étant élevé (900°C-30 min), nous avons cherché à savoir quelle pouvait être l'influence d'une réduction de la température et de la durée de recuit sur la qualité de la grille « disilane » implantée à forte dose (4.10^{15} at/cm 2).

Pour cette étude, la grille « disilane » est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment : le dépôt de silicium est effectué à 480°C-200mTorr-20mm (cf. chapitre II) suivi d'une implantation de bore B $^{+}$, et d'un recuit dans des conditions rappelées dans le tableau III-2. Les dépôts dont les épaisseurs sont comprises entre 335 et 340 nm, sont réalisés par LPCVD sur un substrat oxydé (140 nm). L'énergie d'implantation est de 15 keV, et dans cette étude, la dose de bore est de 4.10^{15} at/cm 2 .

	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech5	Ech6
T (°C)	700	700	700	700	750	800
t (min)	1	5	15	30	1	1

Tableau III- 2 Conditions de recuit de la grille « disilane » implantée bore ($15 \text{ keV} - 410^{15} \text{ at/cm}^2$). Les durées de recuit de 1 min, 5 min, et 15 min sont effectuées par RTP, et le recuit de 30 min est effectué dans un four à murs chauds.

Les valeurs de résistivité correspondant aux échantillons 1 à 4 sont reportées sur la figure III-7. Nous pouvons remarquer que les valeurs de résistivité que nous mesurons dans ces conditions sont inférieures à $15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ pour des températures de 700°C et des durées de recuit d'une minute (recuit par RTP).

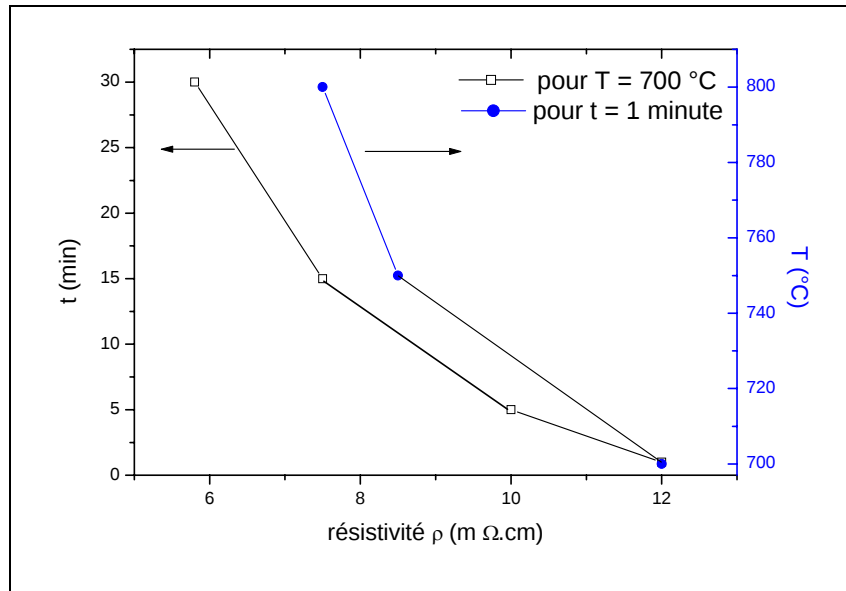


Figure III- 7 Résistivité en fonction des conditions de recuits des grilles « disilane » dopées bore par implantation ionique à 15 keV et pour une dose de $4.10^{15} \text{ at/cm}^2$.

De plus, nous constatons que le recuit à 700°C -30 min permet d'atteindre une valeur de résistivité de la grille de $6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, qui est légèrement supérieure à la valeur obtenue dans l'étude précédente (grille n°1 sur la Figure III- 6) pour un recuit à 900°C -30min.

Par conséquent dans ces conditions, la grille « disilane » permet d'atteindre de faibles valeurs de résistivité ρ pour de faibles bilans thermiques comme le montre la figure III-7. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que des résistivités inférieures à $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ peuvent être obtenues :

- pour des durées de recuit supérieures à 5 min à une température de 700°C
- pour des températures supérieures à 750°C pour une durée de recuit de 1 min.

Dans la mesure où les effets de cristallisation de la couche de silicium déposée amorphe se produisent en parallèle à la diffusion des atomes de bore, cette étude montre que du point de vue de la résistivité totale de la grille et compte tenu des critères que nous avons définis, la simultanéité des deux phénomènes physiques n'est pas pénalisante pour obtenir une qualité de grille « moyenne » avec de faibles budgets thermiques, mais pour des doses de bore élevées ($4 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$).

Des expériences d'effet Hall réalisés sur nos échantillons par R.Mahamdi [III-7] ont montré que la mobilité des porteurs μ est supérieure à $10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, atteignant un seuil de $15 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour les recuits de 30 min à 700°C . Ces mobilités sont proches de celles reportées par Kamins [III-8] pour un substrat P épitaxié et dopé à $1 \cdot 10^{17} \text{ at/cm}^3$ et sont en accord avec la valeur de mobilité dans le polysilicium utilisée par Suzuki [III-9]. Si l'on définit la résistivité dans le silicium dopé bore par la formule suivante :

$$\rho = \frac{1}{q\mu\delta N}$$

où δ correspond à la fraction active du dopant, N la concentration (calculée comme étant le rapport de la dose sur l'épaisseur de la couche), alors l'augmentation de la durée de recuit de 1 min à 30 min pour une température de 700°C permet d'augmenter la fraction active de dopant de 30% à 60%.

En conclusion, nous avons mené une étude portant sur les propriétés électriques de la grille « disilane » dopées bore par implantation ionique de bore à 15 keV. La résistivité de cette grille est inférieure à $10 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ dans les conditions résumées dans le Tableau III- 3 :

Dose ($\times 10^{15} \text{ at/cm}^2$)	Température de recuit T ($^\circ\text{C}$)	Durée de recuit t (min)
> 1	900°C	30
4	$T > 700^\circ\text{C}$	1
4	700°C	t > 5 min

Tableau III- 3 Résumé des conditions d'implantation de bore à 15 keV, et des conditions de recuits permettant d'obtenir des valeurs de résistivité de la grille « disilane » inférieures à $10 \text{ m}\Omega.\text{cm}$.

Par conséquent, il apparaît que des doses comprises entre 1 et $4 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, des températures de recuit comprises entre 700°C et 900°C , et des durées de recuit supérieures à 5 min, sont des conditions suffisantes qui permettent d'atteindre des valeurs de résistivités inférieures à $10 \text{ m}\Omega.\text{cm}$. A partir de là, nous avons choisi d'effectuer le recuit d'activation de la grille à 850°C -15 min pour une dose de bore implantée à 15 keV comprise entre 1 et $2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Cependant, cette première étude mérite d'être poursuivie afin de déterminer une optimisation des conditions de dépôt, d'implantation et de recuit.

PARTIE 2 : DOPAGE BORE DANS LE NIDOS

III.4 DIFFUSION DU BORE DANS LES FILMS DE NIDOS

4.1 INTRODUCTION

La détection des impuretés à l'aide du SIMS, et leur quantification nécessitent d'avoir à disposition des échantillons étalons dont nous avons précédemment discuté l'intérêt.

Actuellement, la nitruration de l'oxyde suscite un regain d'intérêt du point de vue de la fiabilité d'isolant de grille (voir chapitre I), et la caractérisation de l'azote dans des couches ultra-minces amorphes (oxyde et/ou oxynitrure) s'avère indispensable pour appréhender les propriétés électriques des composants. Parmi les nombreuses difficultés liées à la caractérisation de couches ultra-minces, comme la détection de l'interface, ou encore la localisation des atomes par des techniques conventionnelles (XPS ...), il apparaît un problème concernant la quantification de l'azote par l'analyse SIMS [III-10] faute d'échantillons étalons.

Nous allons caractériser les échantillons de NIDOS en fonction du rapport $x=N/Si$ et montrer que ce matériau peut s'avérer intéressant en tant qu'étalon. Cette étude menée avec C.Armand et F.Voillot de l'INSA Toulouse (Génie Physique), a nécessité une optimisation du choix des ions primaires et secondaires afin de détecter à la fois l'azote et le bore [III-11].

Nous avons étudié ensuite les propriétés électriques des films de silicium et de NIDOS dopés bore et recuits à 850°C afin d'évaluer les conséquences du dopage bore sur la résistivité des films.

4.2 DETECTION DE L'AZOTE PAR SIMS

4.2.1 CONDITIONS D'ANALYSE

4.2.1.1 Sources d'ions primaires et ions secondaires émis

Parmi les deux sources d'ions disponibles dans l'analyseur SIMS, une source duoplasmatron à cathode froide (source à plasma) offre la possibilité de fournir des ions oxygène chargés négativement O^- ou positivement O_2^+ , ou bien des ions argon Ar^+ . Parmi ces ions primaires, O_2^+ est le plus utilisé du fait de sa grande réactivité avec la cible (en général).

L'analyseur CAMECA 4F6 est aussi équipé d'une deuxième source fournissant des ions césium positifs Cs^+ obtenus à partir d'un composé solide, contrairement au cas du duoplasmatron. Les collisions de cet ion lourd exalte l'émission ionique secondaire

des éléments électronégatifs comme par exemple le phosphore, l'oxygène, le carbone, les halogènes et les métaux nobles. Les ions secondaires positifs CsM^+ sont souvent utilisés pour quantifier l'espèce M que l'on souhaite étudier en raison de la minimisation des effets liés à la matrice observés expérimentalement, ces effets pouvant perturber la quantification des profils SIMS.

4.2.1.2 Etude des différentes conditions d'analyse

Le tableau ci dessous présente les avantages et les inconvénients des différentes conditions d'analyse possibles selon les choix d'ions primaires et secondaires dans l'objectif de l'analyse simultanée d'azote et de bore dans le silicium.

cas	Conditions d'analyse possibles	Avantages	Inconvénients
1	Ions primaires Cs^+ Ions Secondaires CsM^+ (M= N, B, Si...)	Ions secondaires CsM^+ indépendant de la matrice (en théorie)	Détection en Bore peu sensible ($\approx 1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$)
2	Ions primaires Cs^+ Ions Secondaires CsM^-	Très grande sensibilité en SiN^- ($\approx 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$)	Détection moins sensible en B^- ($\approx 2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$)
3	Ions primaires O_2^+ Ions secondaires positifs	Très grande sensibilité en bore B^+ ($\approx 1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$)	Interférences sur le signal N^+ (moins bonne sensibilité)

Figure III- 8. Optimisation de la détection du bore et de l'azote par l'analyse SIMS.

4.2.1.3 Discussion et choix d'analyse

Nous souhaitons obtenir des profils de concentration de bore étalés sur plusieurs décades, tout en ayant une bonne sensibilité de détection de l'azote.

Dans le cas n°1, la détection du bore à partir des ions secondaires positifs demande de très fortes concentrations en bore et par conséquent ne couvre pas une plage de concentration suffisante pour simuler la diffusion. Ceci peut donc conduire à des erreurs sur la valeur des coefficients de diffusion. Cependant, l'utilisation de césium présente l'avantage théorique d'être insensible à la matrice. Or expérimentalement, nous avons observé une dépendance des signaux CsN^+ avec la matrice, similaire à celle observée sous bombardement d'oxygène O_2^+ (phénomène de « swelling », c'est à dire un gonflement de la matrice sous l'effet de l'incorporation des ions primaires O_2^+).

Dans le cas n°2, nous avons observé expérimentalement que la détection des ions négatifs B^- était sensible à la concentration d'azote dans le substrat (NIDOS), comme dans le cas précédent.

Enfin, le cas n°3 constitue le meilleur compromis entre la sensibilité de détection en bore et en azote, y compris pour les concentrations minimales de $x = 0,01$ qui ont été étudiées. D'autre part, les interférences sur le signal N^+ ($M_N=14$ et $M_{Si}=28$) peuvent facilement être levées en augmentant la résolution en masse (HRM=1000).

Les conditions d'analyse choisies sont les suivantes :

- ions primaires O_2^+ d'énergie d'impact égale à 10 keV, et

- ions secondaires positifs extraits en polarisant l'échantillon à 4.5 kV (l'électrode d'extraction étant reliée à la masse).

4.3 PROFILS D'AZOTE

Nous avons caractérisé les dépôts de silicium dopé azote en fonction des débits de gaz utilisés lors du procédé LPCVD, puis nous avons pu relier ces résultats à la concentration d'azote dans le NIDOS en appliquant la théorie de Bruggeman.

À présent, nous allons quantifier l'azote et le bore (SIMS) en fonction du rapport $x=N/Si$ dans les conditions d'analyse discutées précédemment, et nous montrerons que la stabilité de l'azote dans le NIDOS peut être mise à profit pour l'étalonnage de l'azote lors d'analyses par SIMS.

4.3.1 DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

Après une oxydation sèche de 120 nm sur des plaquettes 4 pouces dopées phosphore ($3-5\Omega\cdot\text{cm}$), différentes stœchiométries de NIDOS ont été obtenues par LPCVD (Si_2H_6 -480°C-200mTorr-20mm). Deux doses de bore ont été implantées (10^{15} B/cm² et 5.10^{15} B/cm²), puis les plaquettes ont été recuites à 850°C-15min afin de déterminer les coefficients de diffusion en fonction de la quantité d'azote, ainsi que la solubilité limite du bore dans le NIDOS. Enfin, des mesures de résistivité ont été menées en fonction de la température de recuit (700°C à 1150°C) et du rapport $x=N/Si$ pour une durée de recuit de 15 minutes.

La dispersion des valeurs d'épaisseurs des films mesurées par ellipsométrie et profilométrie avant l'analyse SIMS, et après (profilométrie dans le cratère) sont inférieures à 3%, la vitesse de gravure du cratère ayant été maintenue constante pour tous les échantillons (5 Å/s). Ainsi, les variations de vitesse de gravure en fonction de la quantité d'azote dans le NIDOS peuvent être négligées si l'épaisseur du film est de l'ordre de 200 nm. En revanche, pour des analyses sur des épaisseurs plus fines, ce problème doit être pris en considération de façon à ne pas sur ou sous-estimer la profondeur du film pouvant mener à des erreurs de localisation des espèces.

L'interface avec l'oxyde est déterminée lorsque le signal de bore et d'oxygène augmentent rapidement (accumulation de bore dans l'oxyde où la diffusion est fortement réduite), de même lorsque le signal de silicium chute (interface Si/SiO₂).

Les plaquettes implantées bore B⁺ ont ensuite été découpées pour obtenir des échantillons de 1cm² environ. Le recuit d'activation est effectué en four classique à murs chauds à 850°C pendant 15 minutes.

La notation utilisée pour nommer les échantillons fait apparaître la stœchiométrie par x %, la dose implantée par 10¹⁵ at/cm², et l'état de recuit (nr pour non recuit, et r pour recuit). L'échantillon 12_5_r correspond à SiN_x avec $x=0.12$, implanté avec une dose de bore B⁺ de 5.10^{15} at/cm², et recuit à 850°C-15min. Les énergies d'implantation sont reportées dans le tableau III-4 dans le 4.4.1.1.

4.3.2 PROFILS APRES RECUIT

Les films de NIDOS d'indice x compris entre 0 et 0.16 ont été implantés avec du bore B^+ puis recuits à 850°C-15min. Les profils d'azote sont exprimés en intensité d'ions secondaires N^+ en fonction de la profondeur.

En comparant les profils non recuit et recuit sous azote N_2 pour chaque échantillon (Figure III- 9) nous pouvons remarquer que l'azote reste constant dans le volume des films de NIDOS. Cela signifie que durant le recuit, une quantité d'azote non significative (ou nulle) vis à vis de la concentration dans le volume du film a diffusé vers l'oxyde sous jacent ou l'oxyde natif supérieur.

Les variations d'intensité ionique à la surface des films et près de l'interface avec l'oxyde (zones hachurées sur la Figure III- 9) pourraient être liées à la présence d'un oxyde natif, ou bien à des effets d'interface comme nous l'avons constaté dans l'étude relative à la diffusion du bore dans le silicium. Ceci ne nous permet pas de conclure quant à une éventuelle ségrégation de l'azote à l'interface NIDOS/oxyde.

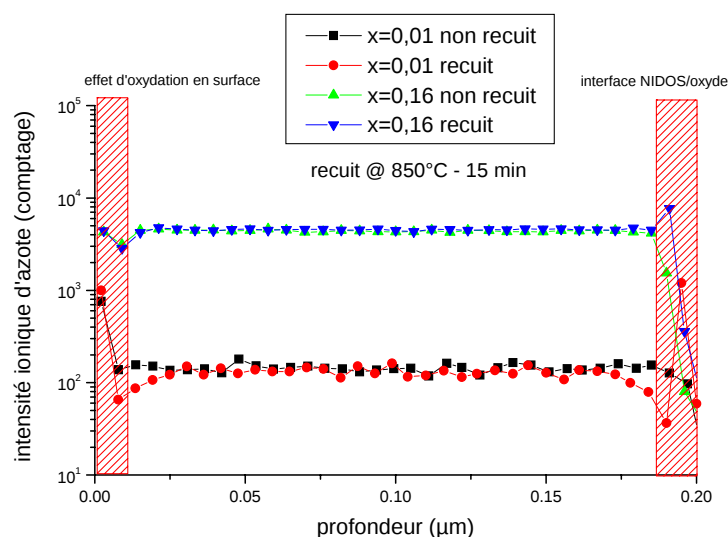


Figure III- 9. Profils SIMS de détection de l'azote dans les films de NIDOS implantés bore et recuits à 850°C-15min.

Nous avons détecté l'azote sur l'ensemble des échantillons pour des concentrations d'azote supérieures à 10^{19} at/cm³. Les valeurs d'intensité ionique (signal N^+) étant constantes dans le volume des films de NIDOS, nous avons relevé ces valeurs pour une profondeur de 0,1μm (Figure III- 9). Sur la figure III-10 nous pouvons remarquer deux régions bien distinctes : pour des concentrations $[N]$ inférieures à $2,5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³, la variation du signal N^+ en fonction de $[N]$ est faible, alors que pour des valeurs de $[N]$ supérieures à $2,5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³ nous observons que ces variations sont plus importantes. Ce seuil correspond à une stœchiométrie x proche de 10%.

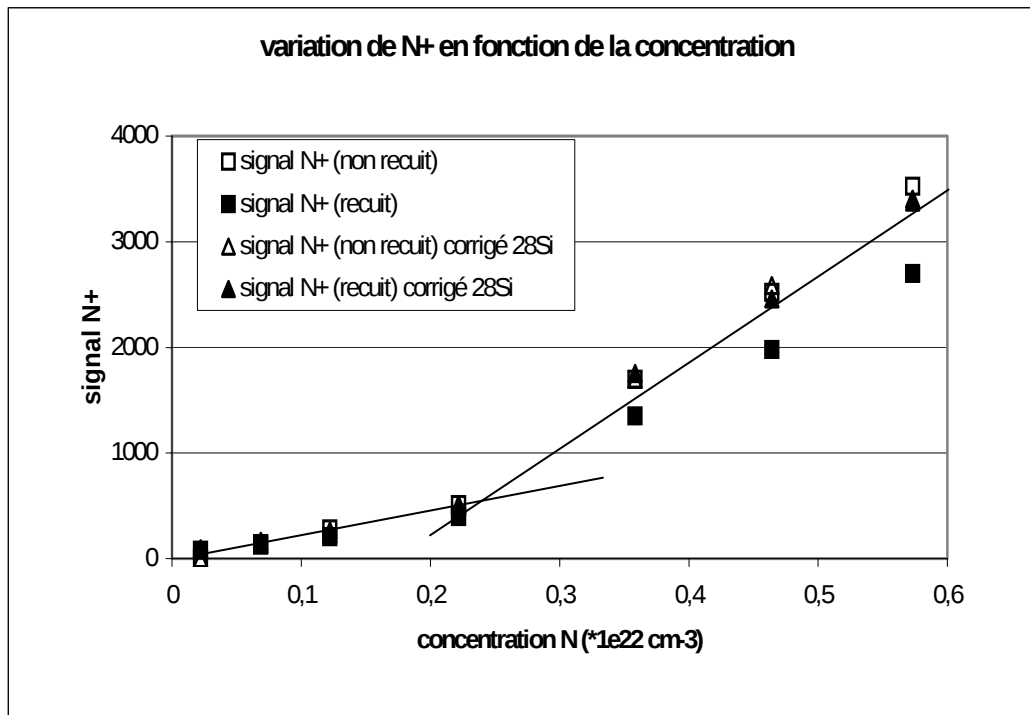


Figure III- 10 . Variation du signal N+ (intensité ionique d'azote, ou comptage de l'azote) en fonction de la concentration d'azote (cf. chapitre 2). Le recuit à 850°C ne modifie pas le signal N+ corrigé par le signal de silicium.

Il est usuel, dans les analyses SIMS, en particulier pour les faibles concentrations (conditions de dopage $x < 0,1$), de s'affranchir des légères variations de rendements et des conditions expérimentales (orientation cristalline des échantillons, angles d'attaque du faisceau primaire, ajustement de l'optique de détection des ions secondaires,...) en normalisant les signaux secondaires analysés à la valeur d'un signal de référence qui joue le rôle d'étalon interne. Ainsi, nous pouvons constater sur la figure III-10 dans le cas des signaux non corrigés par le signal du silicium ^{28}Si , que le signal N+ sur les échantillons recuits, est différent du signal N+ avant recuit.

Ce signal est en général celui d'un ion formé à partir des constituants principaux de la matrice (^{28}Si ou ^{30}Si dans le cas de matrice silicium). L'absence d'étalon interne est un grave problème qui oblige à faire toutes les mesures dans des conditions absolument identiques, ce qui est pratiquement irréalisable et compromet donc les comparaisons.

Ces résultats ont été mis à profit afin de proposer une procédure d'étalonnage de l'azote [III-11], sans nécessiter d'analyses croisées SIMS-TEM ou SIMS-XPS.

A partir de là, la technique d'analyse étant mise au point, il devient possible de comparer la diffusion des espèces comme le bore ou l'azote dans les films de silicium dopés azote, quelles que soient leurs stœchiométries.

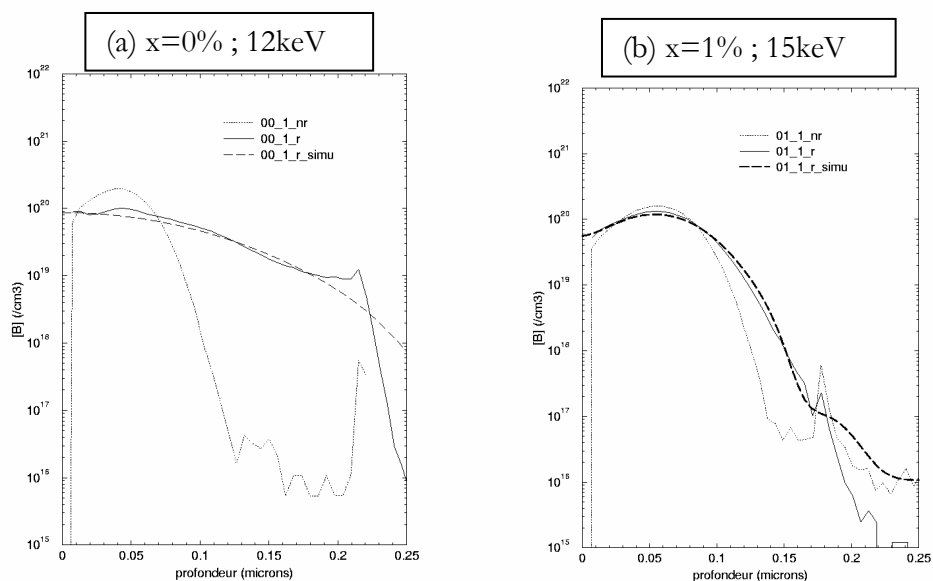
4.4 DIFFUSION DU BORE DANS LE NIDOS

Nous avons étudié la diffusion du bore dans les films de NIDOS pour des stœchiométries x allant de 0% (silicium) à 16% et pour deux doses de bore implantées (10^{15} et 5.10^{15} B/cm^2 à 12 ou 15 keV) dans les films de NIDOS.

4.4.1 RESULTATS POUR UNE DOSE DE BORE IMPLANTEE DE 10^{15} B/cm².

A partir des résultats expérimentaux (SIMS), nous avons simulé la diffusion du bore dans des couches de NIDOS avec le logiciel SUPREM IV en utilisant le modèle décrit dans le paragraphe 2 de ce chapitre. Les profils simulés à l'aide du modèle de diffusion de FERMI sont comparés aux profils expérimentaux pour deux cas correspondant aux doses de bore implantées suivantes :

- dose de Bore B⁺ implantée de 1.10^{15} at/cm² (Figure III-11).

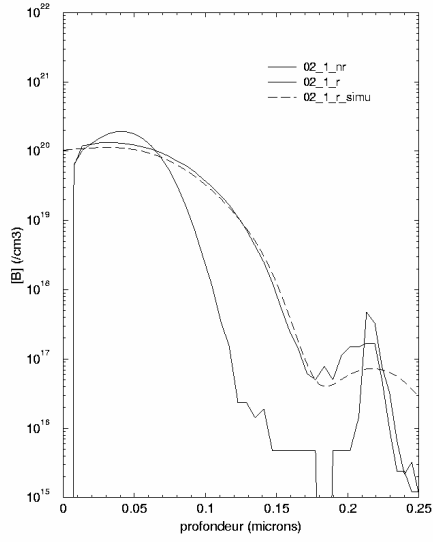


01_1_nr signifie que :

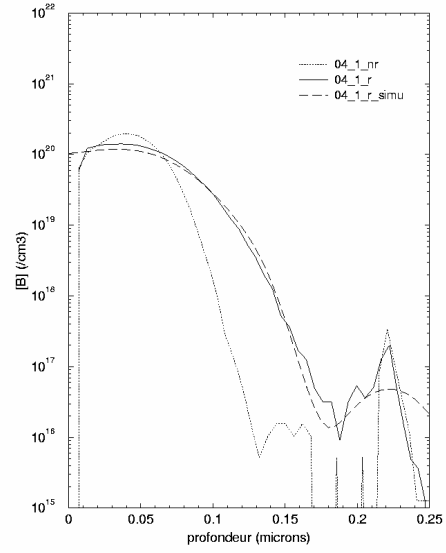
- * la stœchiométrie $x = 1\%$
- * la dose de bore implantée est de 1.10^{15} B/cm²

nr = non recuit
r = profils SIMS après recuit à 850°C-15 min
simu = profils simulés

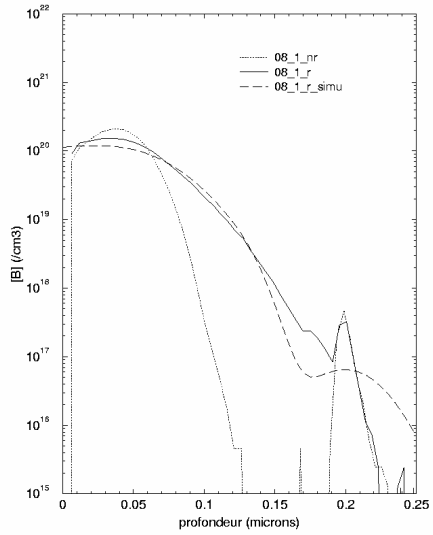
(c) $x=2\%$; 12keV



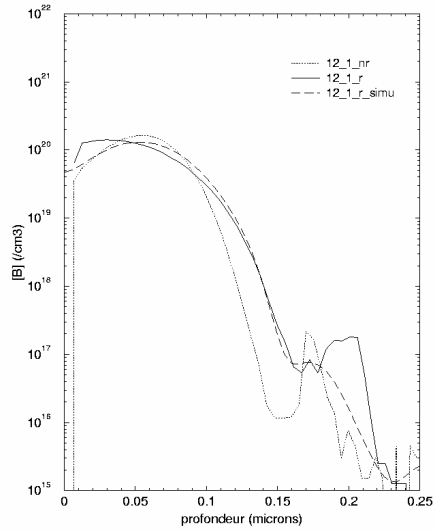
(d) $x=4\%$; 12 keV



(e) $x=8\%$; 12 keV



(f) $x=12\%$; 15 keV



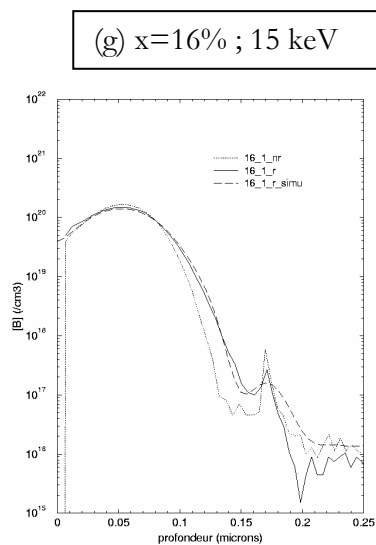
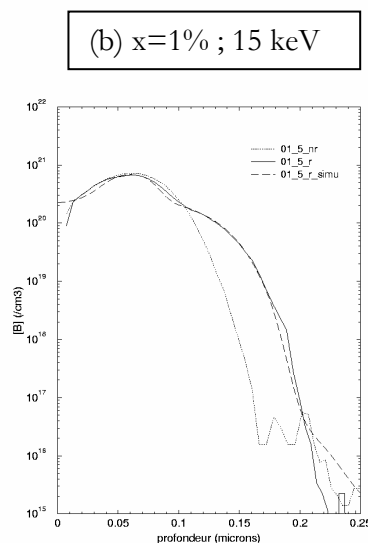
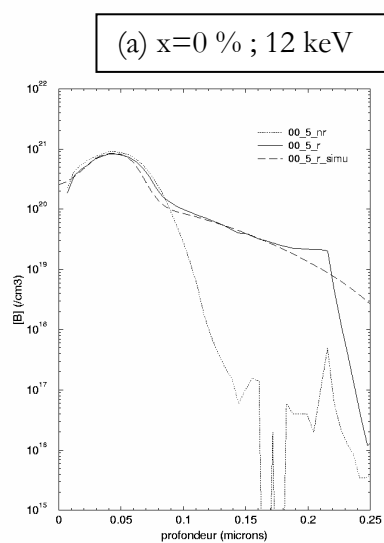
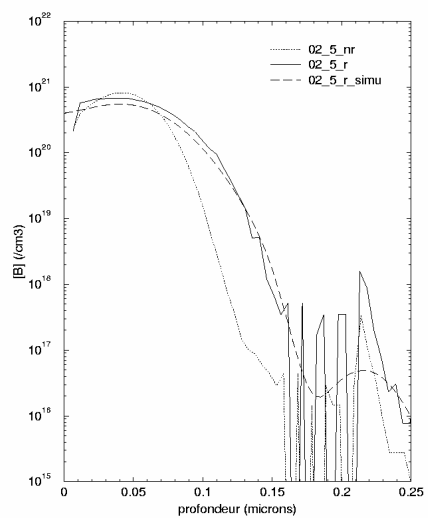


Figure III- 11. Comparaison entre les profils SIMS et les profils simulés dans le cas d'une dose de bore implantée égale à 1.10^{15} at/cm², après recuit à 850°C pendant 15 minutes.

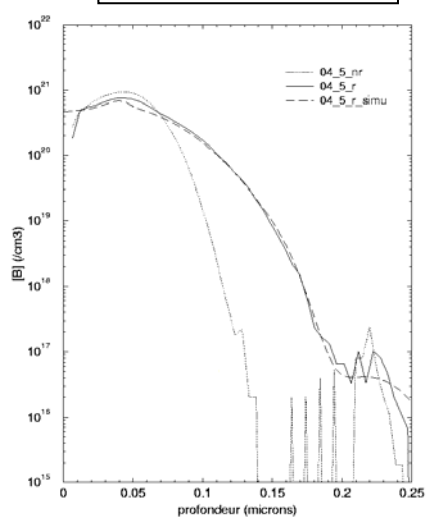
- dose de Bore B⁺ implantée de 5.10^{15} at/cm² (Figure III-12).



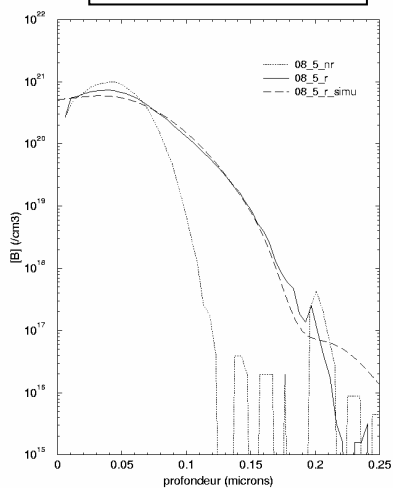
(c) $x=2\%$; 12 keV



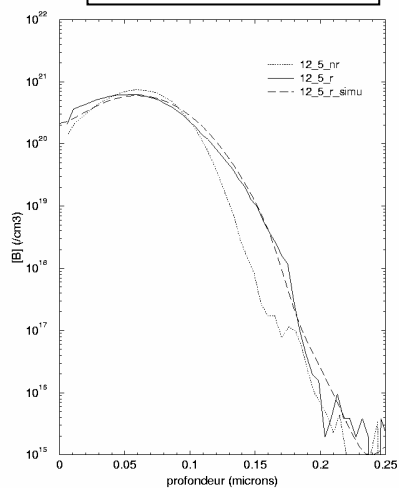
(d) $x=4\%$; 12 keV



(e) $x=8\%$; 12 keV



(f) $x=12\%$; 15 keV



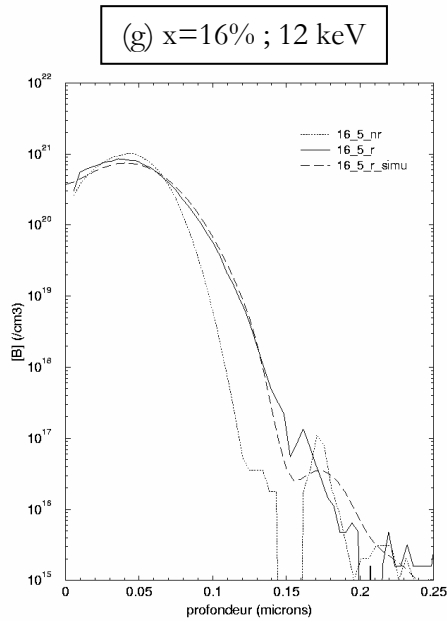


Figure III- 12. Comparaison entre les profils SIMS et les profils simulés dans le cas d'une dose de bore implantée égale à 5.10^{15} at/cm², après recuit à 850°C pendant 15 minutes.

Analyse et discussion

L'ajustement des paramètres de la simulation (D^X , C_{sol}) a permis d'approcher les profils SIMS expérimentaux en utilisant le modèle de diffusion de FERMI dans le cas d'un substrat de silicium et en considérant que la diffusion a lieu essentiellement via un mécanisme assisté par interstitiels (comme dans le cas précédent concernant la diffusion du bore dans le polysilicium). Il n'a pas été nécessaire d'ajuster le coefficient D^+ pour simuler les profils SIMS après recuit. Ce coefficient est cent fois plus faible par rapport au coefficient D^X , et n'a aucune influence sur la simulation. Nous présentons dans le tableau III-4, les valeurs des coefficients D^X et C_{sol} (solubilité limite du bore dans le NIDOS) utilisées pour simuler chaque profils de diffusion du bore pour deux doses de bore implantées. La concentration maximale de bore $[B]_{max}$ est relevée sur les profils expérimentaux avant recuit.

échantillons	x	d (nm)	E (keV)	D^X (cm ² /s)	$[B]_{max}$ (/cm ³)	C_{sol} (/cm ³)
			<i>Dose de Bore implantée 1.10^{15} at/cm²</i>			
<u>00</u> 1	0	214 ± 3	12	$1.6.10^{-14}$	1.10^{20}	$1,1.10^{20}$
<u>01</u> 1	0.01	196 ± 3	15	$1.5.10^{-15}$	$1,1.10^{20}$	$1,1.10^{20}$
<u>02</u> 1	0.02	213 ± 4	12	3.10^{-15}	$1,1.10^{20}$	$1,1.10^{20}$
<u>04</u> 1	0.04	232 ± 3	12	$2,5.10^{-15}$	$1,1.10^{20}$	$1,1.10^{20}$
<u>08</u> 1	0.08	202 ± 6	12	3.10^{-15}	$1,1.10^{20}$	$1,1.10^{20}$
<u>12</u> 1	0.12	179 ± 4	15	1.10^{-15}	$1,1.10^{20}$	$1,1.10^{20}$
<u>16</u> 1	0.16	165 ± 6	15	7.10^{-16}	$1,1.10^{20}$	$1,1.10^{20}$
			<i>Dose de Bore implantée 5.10^{15} at/cm²</i>			
<u>00</u> 5	0	214 ± 3	12	$1,6.10^{-14}$	8.10^{20}	2.10^{20}
<u>01</u> 5	0.01	196 ± 3	15	$1,5.10^{-15}$	7.10^{20}	2.10^{20}
<u>02</u> 5	0.02	213 ± 4	12	$1,8.10^{-15}$	6.10^{20}	6.10^{20}
<u>04</u> 5	0.04	232 ± 3	12	3.10^{-15}	7.10^{20}	5.10^{20}
<u>08</u> 5	0.08	202 ± 6	12	3.10^{-15}	7.10^{20}	6.10^{20}
<u>12</u> 5	0.12	179 ± 4	15	$1,2.10^{-15}$	6.10^{20}	6.10^{20}
<u>16</u> 5	0.16	165 ± 6	12	1.10^{-15}	8.10^{20}	1.10^{21}

Tableau III- 4. Coefficients de diffusion D^X , concentration maximale de bore $[B]_{max}$, et solubilité limite du bore dans le matériau (C_{sol}) extraits de la simulation de la diffusion du bore dans le NIDOS.

- *Solubilité limite :*

La solubilité limite du bore dans le polysilicium utilisée dans la simulation a permis d'approcher la « bosse » près de la surface observée à forte dose implantée. Lorsque la concentration maximale de bore dépasse un seuil, qui dépend de la dose de bore implantée, la solubilité limite augmente avec la concentration d'azote dans le NIDOS. Ce résultat peut s'interpréter sur la base d'une réflexion développée dans le cas des grilles « disilane » : la phase de cristallisation des films faiblement dopés azote ($x=0.01$) se produit à 850°C-15 min, ce qui n'est pas le cas des films plus fortement dopés, et par conséquent les profils observés présentent des similarités avec le cas des films non dopés azote présentés précédemment. Dans le cas des films de plus forte concentration d'azote, les résultats de contraintes mécaniques obtenus dans le chapitre II montraient le rôle de l'azote en tant qu'inhibiteur de la cristallisation des films de NIDOS. Aussi nous pouvons attribuer l'allure des profils SIMS pour $x>0.01$ à la non cristallisation du NIDOS. La structure amorphe conduit à une augmentation de la solubilité limite du bore.

- Coefficients de diffusion D^x dans le NIDOS

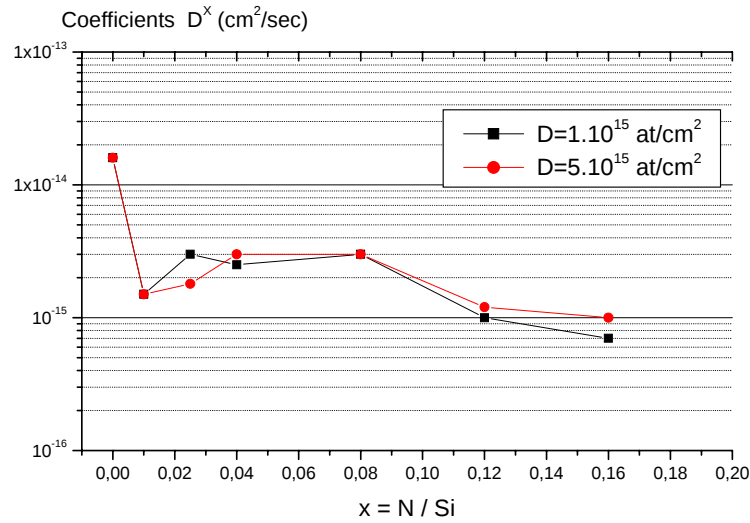


Figure III- 13 Coefficients de diffusion dans le NIDOS et dans le silicium (recuit à 850°C-15 min)

Les résultats représentés sur la Figure III- 13 montrent que de faibles teneurs en azote suffisent pour réduire le coefficient de diffusion d'une décade en accord avec les valeurs obtenues par Nakayama et al [III-12] dans le cas d'un dopage bore-azote in-situ. Par contre, une augmentation de x au delà de 0.01 n'entraîne plus d'amélioration significative. En conséquence, il ne sera pas forcément nécessaire d'utiliser une stœchiométrie supérieure pour notre application.

III.5 ACTIVITE ELECTRIQUE DU BORE DANS LE NIDOS

Le cas du dopage bore par implantation suivi d'un recuit fait suite à l'étude des résistivités des films non dopés bore discutés dans le chapitre II.

Ces films ont été élaborés par LPCVD à partir de disilane à 480°C-200mTorr, puis implantés bore à 15 keV avec une dose de $1.10^{15} \text{ at/cm}^2$. Les températures de recuit d'activation du bore sont comprises entre 700°C et 1150°C, et la durée du recuit est de 15 min. Les plaquettes ont été découpées en échantillons de 1 cm^2 après l'implantation de bore, pour être analysés par SIMS comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce chapitre. Ils sont désoxydés dans une solution d'acide fluorhydrique diluée avant chaque mesure de résistivité.

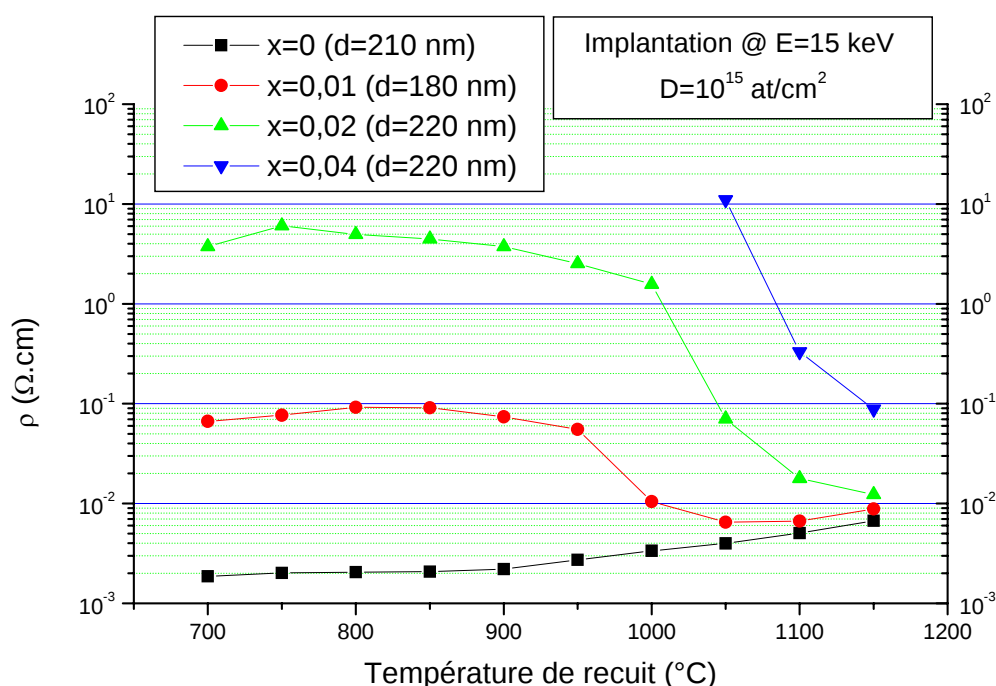


Figure III- 14. Résistivité du NIDOS en fonction de la température de recuit pour une durée de 15 minutes, et en fonction de la stœchiométrie x des films de NIDOS d'épaisseur d .

Les résultats représentés sur la figure III-14 montrent une réduction de résistivité d'une décade due au dopage bore pour des températures de recuits typiquement inférieures à 950°C et pour de faibles concentrations d'azote. Dans cette zone, la résistivité ne dépend pas de la structure cristalline puisque dans le cas $x=0,01$, il a été montré précédemment que la cristallisation se produisait aux alentours de 850°C. Pour des températures de recuit supérieures à 950°C, on observe une chute de la résistivité autour d'un seuil de température qui dépend du contenu en azote. Au delà de la transition, la résistivité du NIDOS approche celle de couches de silicium non dopées azote.

Relativement à notre application, il apparaît que le NIDOS dopé bore même faiblement dopé azote, ne peut être utilisé pour réaliser une grille de transistor MOS étant donné les valeurs de résistivité qu'il présente.

III.6 CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Les résultats obtenus dans ce chapitre concernent les propriétés des couches de polysilicium et de NIDOS dopés Bore par implantation ionique.

Les principaux résultats intéressants pour notre objectif sont :

a) Concernant le polysilicium obtenu à partir de disilane :

- le coefficient de diffusion du bore se situe dans la gamme $10^{-15} - 10^{-14}$ cm²/s pour une température de recuit comprise entre 700°C et 850°C.
- la résistivité des couches est inférieure à 10 mΩ.cm pour une dose de bore supérieure à $4 \cdot 10^{15}$ cm⁻² et un recuit aussi court que 1 minute à une température supérieure à 750°C.

b) Concernant le NIDOS :

- le coefficient de diffusion du bore par rapport au cas du polysilicium est réduit d'un facteur 10 pour un contenu en azote aussi faible que 1%
- une résistivité qui au mieux est de l'ordre de 10^{-1} Ω.cm pour une dose d'implantation de bore à 950°C et un contenu de 1% en azote
- cette résistivité croît très rapidement avec le pourcentage d'azote

Il apparaît en conséquence qu'une couche unique de NIDOS ne peut jouer un rôle de grille car la résistance série équivalente à la grille serait prohibitive. Une solution cependant est d'utiliser ce matériau comme une barrière à la diffusion dans le cadre d'une grille bi-couche de quelques nanomètres d'épaisseur, constituée d'une couche de NIDOS sous-jacente à une couche de polysilicium non dopée azote et fortement implantée bore.

Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus et dans le souci de réduire simultanément la pénétration du bore dans l'isolant et la résistivité de la grille, il apparaît qu'un bon compromis est obtenu pour des conditions de base suivantes :

- épaisseur de la couche de NIDOS : 5 nm (pour réduire la résistivité totale de la grille)
- contenu d'azote dans la couche : 2.5% (pour contrôler la vitesse de dépôt et réduire la résistivité ρ)
- épaisseur de la couche de polysilicium : 195 nm (pour compléter à 200 nm)
- conditions d'implantation bore : 1 à $2 \cdot 10^{15}$ cm⁻² – 15 keV
- conditions de recuit : 15 minutes à 850°C

La grille sera réalisée sans interruption du procédé, le passage NIDOS/polysilicium intervient lors de la rupture du flux d'ammoniac dans le four.

Dans l'établissement du compromis, les difficultés technologiques ont été prises en compte. En particulier, la réalisation d'une couche de NIDOS de 4 nm d'épaisseur pour un contenu d'azote égal à 1% (tel qu'il découle de nos études) est extrêmement rapide et incompatible avec un contrôle raisonnable.

En conséquence, le contenu d'azote a été maintenu faible mais égal à 0.025.

Nous avons caractérisé la diffusion du bore dans les grilles « disilane » dans des conditions de recuit à basses températures (700°C-800°C) pour différentes doses implantées à 15 keV. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux premiers stades de la diffusion du bore dans le silicium afin d'envisager la réalisation de grilles faiblement recuites pour réduire la pénétration du bore dans l'oxyde, ainsi qu'aux propriétés électriques.

Cette étude nous a permis d'évaluer le coefficient de diffusion du bore dans la structure polycristalline caractéristique des films de silicium déposés à partir de disilane Si_2H_6 .

Le coefficient de diffusion du bore dans ces conditions, est inférieur à $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ dès les premiers instants de la diffusion en raison de l'évolution, en parallèle, d'une structure amorphe vers une structure partiellement cristalline compte tenu des durées de recuit très faibles.

Cette étude concerne par conséquent la diffusion du bore pendant la phase de germination et la croissance des grains pour les recuits à 700°C. Les propriétés électriques des grilles « disilane » s'avèrent intéressantes pour des doses de bore de l'ordre de $1 \text{ à } 2.10^{15} \text{ at/cm}^2$ recuites à 900°C et comparables aux valeurs obtenues avec les grilles « silane » dans le cas de doses supérieures. L'influence de l'implantation ionique sur les contraintes mécaniques est négligeable devant celle du recuit, notamment dans le cas de grilles « disilane » déposées amorphes, dont la cristallisation se traduit par une évolution vers des contraintes en tension consécutives à la cristallisation.

Dans le cas des films de NIDOS, une optimisation de la détection de l'azote et du bore par SIMS en utilisant des ions primaires O_2^+ a permis de mettre en évidence la stabilité de l'azote dans le volume du matériau notamment pour $x > 0.05$.

Nous montrons que les coefficients de diffusion du bore dans le NIDOS sont inférieurs à $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ et pratiquement identiques pour des doses de bore de 10^{15} at/cm^2 et $5.10^{15} \text{ at/cm}^2$, indépendamment du phénomène de clusterisation du bore en surface qui n'est pas pris en compte dans le modèle de diffusion utilisé.

La résistivité des films dopés bore peut atteindre, pour les forts recuits, des valeurs obtenues pour $x=0$ lorsque les films de NIDOS (dopés bore) de 200nm cristallisent.

A 850°C, la résistivité des films faiblement dopés azote est de l'ordre de $10 \text{ } \Omega.\text{cm}$, soit $450 \text{ k}\Omega/\text{carré}$ pour une épaisseur de NIDOS ($x=0.02$) égale à 220 nm (et une section $W*d$). Si l'on s'intéresse à l'équivalence en terme de résistance d'accès des lignes de polysilicium de longueur L et de section $L*W$, nous pouvons estimer la longueur de ligne supplémentaire que rajoute une couche de NIDOS de 4 nm d'épaisseur, à 16 μm . Si l'on

diminue le dopage azote ($x=0,01$), cette longueur devient proche de $0,16\text{ }\mu\text{m}$ seulement. De ce fait, les valeurs élevées de résistivité ne sont pas limitatives dans la mesure où le dopage azote et les épaisseurs du NIDOS intégré dans la grille bi-couche sont faibles (quelques nanomètres).

Pour minimiser la résistivité des films de silicium non dopés bore $0,2\mu\text{m}$, nous avons montré qu'il est nécessaire d'effectuer des recuits à une température de 850°C .

Dans le cas de la grille dopée bore, la synthèse des résultats portant d'une part sur la diffusion du bore dans le silicium et dans le NIDOS, et d'autre part sur les mesures de résistivités et de rugosité, nous conduit à proposer un procédé technologique optimal permettant de réaliser une grille déposée amorphe à partir de disilane :

- Epaisseur totale de la grille déposée amorphe : 200 nm
- NIDOS faiblement dopé azote et de faible épaisseur (4 nm)
- Energie d'implantation $E = 15\text{ keV}$
- Dose de bore implantée $D = 1\text{ à }2.10^{15}\text{ at/cm}^2$
- Température de recuit $T = 850^\circ\text{C}$
- Durée du recuit $t = 15\text{ min.}$

La structure du polysilicium est alors très compacte, peu rugueuse et la grille est faiblement résistive. Ainsi, nous élaborerons des structures capacitives à partir de cette optimisation technologique.

Bibliographie du chapitre III

- [III-1] B.Swaminathan, K.C.Saraswat, R.W.Dutton, T.I.Kamins, Appl.Phys.Lett , 1982. **40**(9): pp. 795-798.
- [III-2] Manuel d'utilisation du logiciel SILVACO suprem IV.
- [III-3] H.Puchner, S.Selberherr, Numerical Modelling of Processes and Devices For Integrated Circuits (5 th NUPAD), 1994: pp. 109-112.
- [III-4] M.Y.Ghannam, R.W.Dutton,S.W.Novak. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 1897.
- [III-5] C.Y.Chang, S.M.Sze, ULSI Technology, 1996.
- [III-6] K.Suzuki, H.Tashiro, T.Aoyama, Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(8): pp. 3106-3108.
- [III-7] R.Mahamdi, F.Mansour,E.Scheid,P.Temple-Boyer,L.Jalabert, à paraître dans Jap.Journal of Applied Physics, 2001, vol 40 n°12
- [III-8] T.I.Kamins, J.Appl. Phys, 1971. **42**(11): pp. 4357-4365.
- [III-9] K.Suzuki, A.Sotoh, T.Aoyama, I.Namura, F.Inoue; Y.Katoaka, Y.Tada, T.Sugii, J.Electr.Soc, 1995. **142**(8): pp. 2786-2789.
- [III-10] T.Conard, H.DeWitte,M.Schaekers,W.Vandervorst. in *Proceedings of the 12th International Conference on SIMS.* sept 5-10, 1999. Brussels.
- [III-11] F.Voillot, C.Armand,L.Jalabert,P.Temple-boyer,E.Scheid,G.Sarrabayrouse. in *4ieme colloque SFμ-CFMCP-CFM.* 1999. Toulouse.
- [III-12] S.Nakayama, S.Sakai, J.Electr.Soc, 1997. **144**(12): pp. 4326-4330.

CHAPITRE III DOPAGE BORE	87
INTRODUCTION DU CHAPITRE III.....	89
PARTIE 1 : DOPAGE BORE DANS LA GRILLE « DISILANE »	93
III.1 L'ANALYSE PAR SIMS	93
1.1 PRINCIPE DU SIMS	93
1.2 DIFFERENTS TYPES D'ANALYSES POSSIBLES	93
1.3 ANALYSE DES PROFILS EN PROFONDEUR	93
III.2 LA DIFFUSION DU BORE DANS LE POLYSILICIUM	94
2.1 INTRODUCTION	94
2.2 CHOIX DU MODELE.....	95
2.3 RESULTATS DE LA SIMULATION DE LA DIFFUSION DU BORE.....	97
III.3 PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA GRILLE « DISILANE »	102
PARTIE 2 : DOPAGE BORE DANS LE NIDOS.....	107
III.4 DIFFUSION DU BORE DANS LES FILMS DE NIDOS	107
4.1 INTRODUCTION	107
4.2 DETECTION DE L'AZOTE PAR SIMS.....	107
4.2.1 <i>Conditions d'analyse</i>	107
4.2.1.1 Sources d'ions primaires et ions secondaires émis	107
4.2.1.2 Etude des différentes conditions d'analyse.....	108
4.2.1.3 Discussion et choix d'analyse.....	108
4.3 PROFILS D'AZOTE.....	109
4.3.1 <i>Description des échantillons</i>	109
4.3.2 <i>Profils après recuit</i>	110
4.4 DIFFUSION DU BORE DANS LE NIDOS.....	111
4.4.1 <i>Résultats pour une dose de bore implantée de 10^{15} B/cm²</i>	112
Analyse et discussion.....	116
III.5 ACTIVITE ELECTRIQUE DU BORE DANS LE NIDOS	118
III.6 CONCLUSIONS DU CHAPITRE III.....	120
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	123

CHAPITRE IV

**CARACTERISTIQUES
ELECTRIQUES
DES
STRUCTURES CAPACITIVES**

GRILLE P+ / NIDOS/SiO₂ /Si (N)

IV-1 INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence des changements de microstructure des couches de silicium et de silicium dopé azote à partir de la mesure de contraintes mécaniques après un recuit à 850°C-60min. L'étude portant sur la résistivité de ces films a montré que l'intégration des films de NIDOS dans une structure capacitive ne peut se faire que dans la mesure où la résistivité est minimale. Pour cela, nous avons montré d'une part que les films de NIDOS doivent être de faibles épaisseurs et peu dopés azote, et d'autre part qu'un recuit à 850°C représente une température optimale pour laquelle la résistivité des couches de silicium non dopées est minimale.

Dans le chapitre III, nous avons étudié la résistivité des films dopés bore ainsi que la diffusion du bore dans ces différents matériaux, et les résultats ont révélé que la diffusion du bore dans le NIDOS est fortement réduite (environ d'une décade au niveau des coefficients de diffusion) par rapport au cas des films de silicium.

En conclusion, nous avons déduit les conditions de réalisation qui nous paraissent adaptées à remplir le cahier des charges que nous nous sommes fixé.

Dans ce chapitre, nous allons mesurer par l'étude de capacités génériques poly-Si/NIDOS/SiO₂/Si présentant un oxyde de 4.5 nm d'épaisseur, la validité de nos hypothèses relatives aux points suivants :

- effets liés à des changements de microstructure des matériaux sur la fiabilité de l'isolant,
- déplétion de grille,
- efficacité de barrière à la diffusion du bore que peut jouer la couche de NIDOS à l'interface grille/oxyde.

Par ailleurs, compte tenu de l'originalité et de la complexité de la structure, nous évaluerons la fiabilité des structures obtenues ainsi que certaines de leurs propriétés électriques (charges au claquage mesurées à tension constante).

Cependant, pour mettre en évidence des évolutions de paramètres, nous avons été amenés à étudier des capacités présentant une structure différente.

 IV-2 DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Substrat :

Les capacités ont été réalisées à partir de substrats de diamètre 4 pouces, de type N orientés (100), dont la résistivité est comprise entre 3 et 5 Ω .cm et qui ont reçu les traitements principaux suivants :

Préparation :

Ces substrats ont reçu un nettoyage initial, une oxydation de champ, un nettoyage pré-oxydation de type RCA (SC1+SC2) + HF « last ».

Oxydation de grille

La séquence d'oxydation à pression atmosphérique est donnée par la figure IV-1. Le rapport O_2 / N_2 à 850°C est de 1/3. Le temps d'oxydation t est variable afin d'obtenir des épaisseurs différentes.

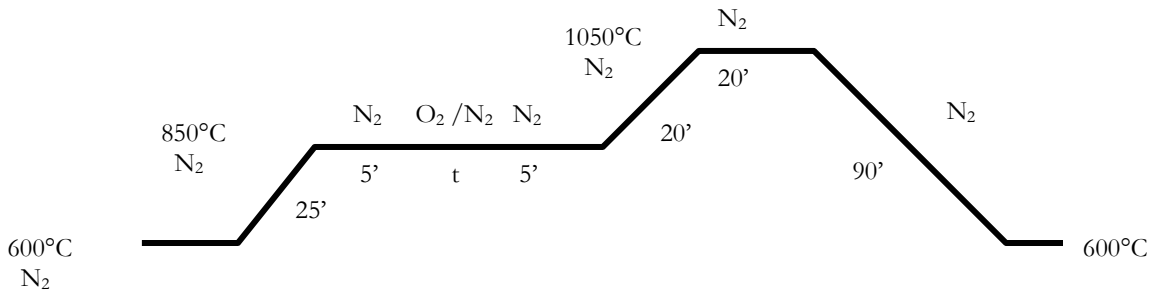


Figure IV- 1.Détail du procédé d'oxydation de grille.

Les mesures d'épaisseur de l'oxyde sont effectuées par ellipsométrie à une longueur d'onde $\lambda=405\text{nm}$.

Les échantillons réalisés correspondent à des couches d'oxyde réalisées à 850°C et d'épaisseur 4.5 nm (série K), ou réalisés à 900°C et d'épaisseur 11 nm (série P), ou 10/8.8/8.8 nm pour les échantillons C1/C2/C3.

Dépôt de silicium ou de NIDOS par LPCVD

Les épaisseurs totales des grilles que nous avons réalisées sont de l'ordre de 200 nm. L'épaisseur des films de NIDOS est de 4 à 5 nm.

Pour les caractérisations électriques :

Plaquette	Gaz	Conditions de dépôt	Stœchiométrie	Epaisseur (nm)
K4	Si ₂ H ₆	480°C- 200mTorr 100 sccm – 30 min	x=0	195 - 200
K6	Si ₂ H ₆ /NH ₃	100/50 sccm – 70 sec	x =0.025	≈ 4
K7	Si ₂ H ₆ /NH ₃	50/120 sccm – 150 sec	x =0.1	≈ 4

Tableau IV- 1. Dépôts de silicium par LPCVD à partir de disilane.

Pour la caractérisation de l'influence des contraintes :

Des composants ainsi que des véhicules tests pleine plaque sont utilisés pour la mesure des contraintes mécaniques.

Gaz	Température et pression	Contraintes (MPa) avant et après recuit		Nom de plaquette
SiH ₄	600°C-300mTorr	$\sigma_d = -316$	$\sigma_r = 250$	P300
SiH ₄	600°C-100mTorr	$\sigma_d = -180$	$\sigma_r = -190$	P100
SiH ₄	600°C-300mTorr	$\sigma_d = -256$	$\sigma_r = 210$	C1
SiH ₄	625°C-300mTorr	$\sigma_d = 0$	$\sigma_r = -25$	C2
SiH ₄	625°C-200mTorr	$\sigma_d = -415$	$\sigma_r = -340$	C3

Tableau IV- 2. Conditions de dépôts de silicium en compression, en tension, et faiblement contraint, à partir de silane.

Implantation de Bore B⁺ à partir de BF₃ et recuit d'activation.

L'implanteur ionique utilisé est un EATON 4026. Pour les caractérisations électriques, l'énergie et la dose d'implantation sont respectivement de 15 keV et 10¹⁵ B/cm². Tous les échantillons subissent un recuit à 700°C durant 30 min, suivi d'un recuit à 850°C durant 15min (K42-K62-K72) ou durant 60 min (K43-K63-K73).

Pour la caractérisation de l'influence des contraintes, les conditions sont les suivantes :

	E (keV)	D (B/cm ²)	Recuit total
P300 –P100	10	2.10 ¹⁵	700°C – 10 min
C1-C2-C3	15	10 ¹⁵	700°C – 20 min

Tableau IV- 3. Dopage bore des grilles « silane » pour l'étude des contraintes.

Métallisation.

Cette étape est précédée d'une désoxydation dans une solution de buffer HF (BHF) pendant 30 sec. Les plaquettes K4-K6-K7 sont métallisées Al-Si (200 nm) puis recuites à 450°C-20min sous N₂/H₂ (95 :5).

Métallisation face arrière

Au/Sb 200nm.

La structure finale est représentée schématiquement sur la figure IV-2.

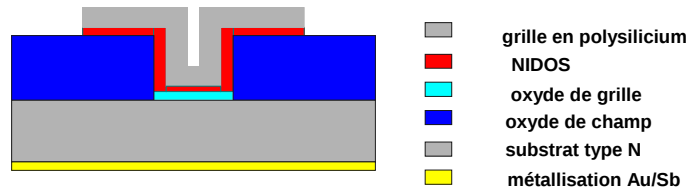


Figure IV- 2. Schéma de la structure étudiée.

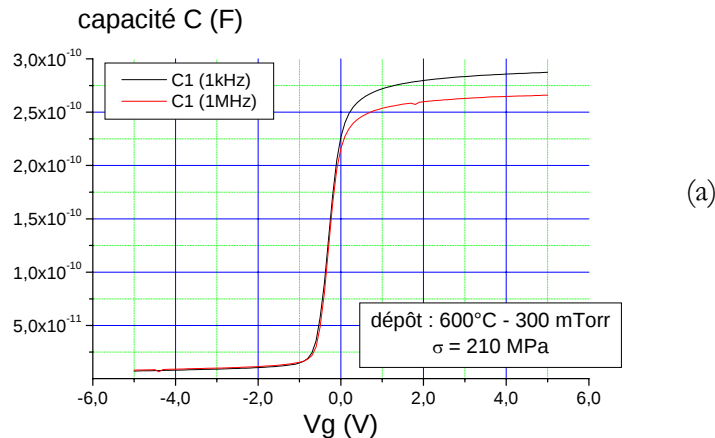
IV-3 INFLUENCE DES CONTRAINTES MECANIQUES

Dans le chapitre II, nous avons mis en évidence des variations de contraintes mécaniques sur des couches pleines plaques consécutives à la cristallisation des films de silicium et de NIDOS (pour $x < 0,1$) : la contrainte initialement en compression, peut devenir tensile après un recuit à 850°C .

La distribution des contraintes dans une structure telle que celle représentée sur la figure IV-2 est un problème de micro-mécanique extrêmement complexe, et il ne semble pas raisonnable de tenter de relier quantitativement les contraintes dans cette structure aux résultats obtenus précédemment. Cependant l'influence des contraintes, qui ici peuvent être importantes, sur les propriétés des structures MOS ainsi que sur leur fiabilité a été largement évoquée dans la littérature [IV-1-3]. En conséquence, il est nécessaire d'évaluer l'influence des variations des contraintes générées lors de la réalisation de la grille des capacités. Pour cela, nous avons étudié trois types de grille pour lesquelles nous maîtrisons les conditions de dépôt [IV-4] permettant d'obtenir :

- des films de silicium en compression
- des films de silicium faiblement contraints
- des films de silicium en tension

Les tensions de bandes plates en fonction de la contrainte mécanique sont extraites des mesures C-V à 1 kHz et 1MHz (voir figure IV-3 (a)) et sont représentées sur la figure IV-3 (b).



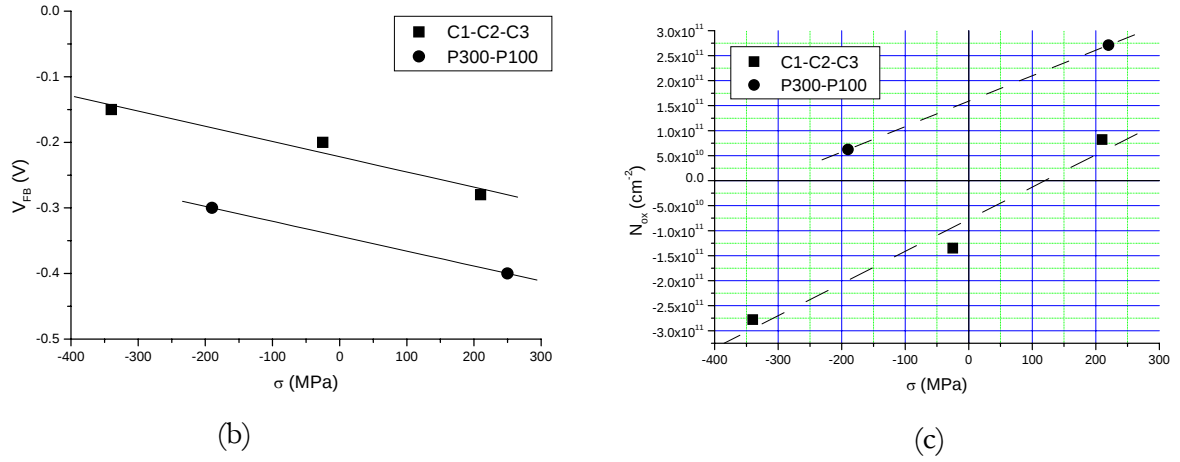


Figure IV- 3.Exemple de courbe $C-V$ pour un dépôt à 600°C - 300mTorr , recuit à 700°C - 20min (a). Tensions de bandes plates (b) et densité de charges fixes induites par un effet de contrainte mécanique (c).

Les mesures sont effectuées sur des composants de 9.10^{-4} cm^2 de surface, à l'aide d'un testeur sous pointe de type CASCADE ou SET, et d'un analyseur d'impédance HP4284A. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée est de 100mV et 50mV respectivement pour la mesure à 1kHz et 1MHz. La rampe de tension est appliquée entre -5V et 5V et le pas de tension est de 0.1V .

Les caractéristiques I-V en injection grille et substrat pour les échantillons C2 et C3 correspondant aux mêmes conditions thermiques de recuit et de dépôt sont représentées sur la figure IV-4 et montrent que les hauteurs de barrière ϕ_m et χ ne sont pas affectés par les différences de contraintes. En conséquence, les variations de V_{fb} peuvent être interprétées comme une variation de la charge effective d'oxyde (contrôlées par la charge fixe compte tenue de la faible valeur de la densité d'état de surface dont l'incidence sur V_{fb} est dans tous les cas de l'ordre de quelques mV).

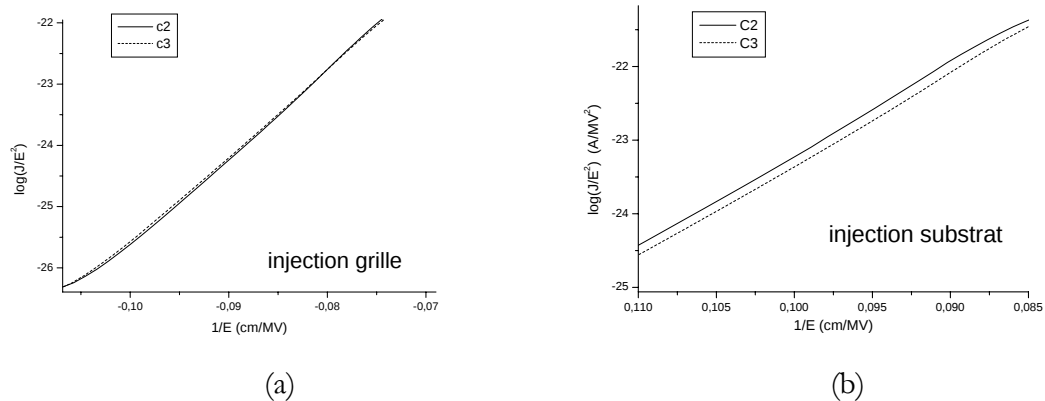


Figure IV- 4. Caractéristiques I-V pour les échantillons C2 et C3 dans le plan de Fowler.

En conséquence, il apparaît que les variations de contraintes mécaniques ont un effet important sur la densité de charges fixes, les contraintes tensiles donnant des valeurs de tension de bandes plates les plus négatives.

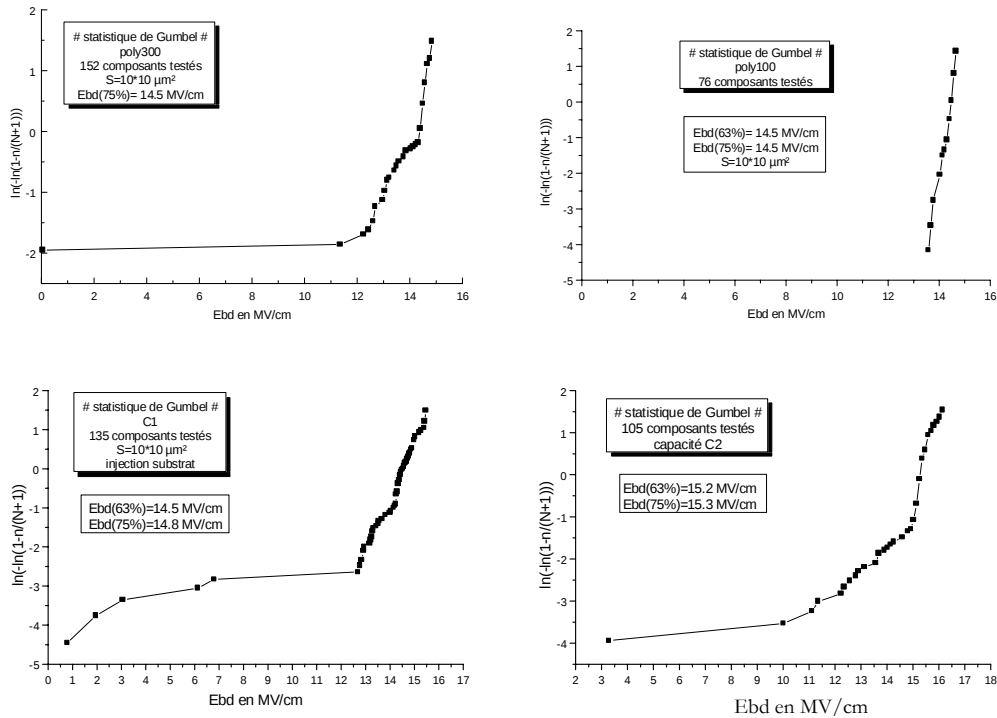
Ces résultats confirment notre préoccupation sur l'influence des contraintes sur les propriétés électriques. En particulier les contraintes tensiles sont génératrices de charges positives dans l'isolant.

Les contraintes dans les couches déposées pleine plaque correspondant au procédé proposé ont été mesurées et sont de l'ordre de 100-200MPa, ce qui conduit à des tensions de bandes plates voisines de $-0.3V$.

Cependant la figure IV-3 montre aussi l'influence du recuit post-implantation qui va dans le sens de compenser les effets précédents par une possible diffusion du bore dans l'isolant.

D'autre part, l'écart entre les tensions de bandes plates des deux séries s'explique par la présence de bore, plus abondante dans le substrat lorsque la durée de recuit d'activation augmente. La sensibilité à ce phénomène est liée d'une part à l'épaisseur de l'isolant, et d'autre part à la structure colonnaire de la grille qui favorise la diffusion perpendiculairement à l'interface via les joints de grains.

La fiabilité est évaluée sur des capacités de faibles surfaces ($S=10^{-6} \text{ cm}^2$) afin de déterminer le champ électrique au claquage, E_{BD} , et les charges au claquage, Q_{BD} , évaluées pour une injection à courant constant de $1A/\text{cm}^2$. Les valeurs des Q_{BD} reportées dans le tableau IV-4 sont prises à 75% de la distribution dans le plan de Weibull (voir Figure IV-5) et traduisent la qualité intrinsèque de l'oxyde (forte pente sur la partie droite des courbes dans le plan de Weibull).



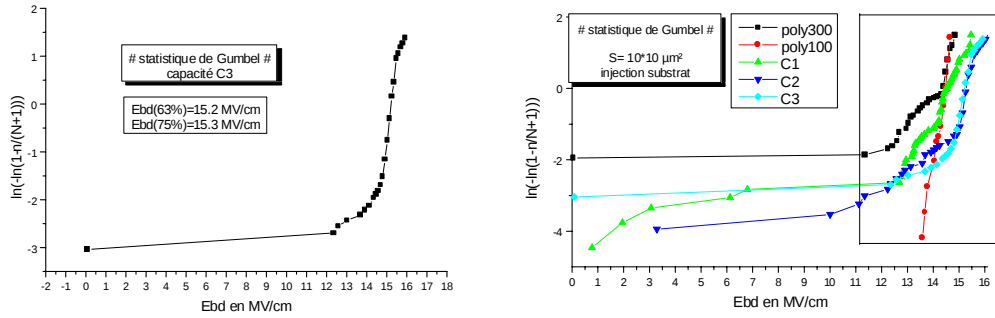


Figure IV- 5. Distribution du champ au claquage dans le plan de Weibull, et influence des contraintes mécaniques.

Les valeurs reportées dans le tableau IV-4 dans le cas d'une injection par le substrat montrent que l'influence des contraintes mécaniques sur la fiabilité des oxydes épais est secondaire, puisque nous n'observons pas d'améliorations conséquentes sur des grilles contraintes en tension, en compression ou non contraintes. Les valeurs de Q_{BD} à $0,1A/cm^2$ sont données à titre indicatif car le nombre de composants testés est de 30.

	P300	P100	C1	C2	C3
σ (MPa)	250	-190	210	-25 (~ 0)	-340
$E_{BD}(MV/cm) = V_{BD}/t_{ox}$	14,5	14,5	14,8	15,3	15,3
$Q_{BD}(C/cm^2)$ à $1A/cm^2$	24,5	23,1	24,2	23,6	26,5
$Q_{BD}(C/cm^2)$ à $0.1A/cm^2$	50	50			42,4

Tableau IV- 4. Fiabilité des oxydes épais. Influence des contraintes mécaniques sur le champ et les charges au claquage. La surface des capacités testées est de $10^{-6}cm^2$.

Par conséquent, l'influence des contraintes mécaniques sur la fiabilité de l'isolant ne met pas en évidence une modification de la tenue au claquage intrinsèque. Une tendance apparaît en ce qui concerne le claquage extrinsèque (à l'exception de l'échantillon C3 à forte contrainte en compression) : les contraintes en tension seraient génératrices de claquages extrinsèques. Cependant cette dernière tendance doit être prise avec précautions. En effet, le claquage extrinsèque concerne des défauts de nature variée et sont très sensibles à des conditions difficilement contrôlables dans notre cas telles que particules, ...

IV-4 DEPLETION DANS LA GRILLE

4.1 PRINCIPE DE CARACTERISATION DE LA DEPLETION DE GRILLE

L'évaluation de la déplétion de grille est menée de manière classique à partir des caractéristiques capacitives quasi-statiques.

La déplétion de grille (cf. figure IV-6) traduit le développement d'une zone de charge d'espace dans le polysilicium, près de l'interface grille/oxyde (matérialisée par la région R2 sur la figure IV-6), cette zone étant d'autant plus large que le dopage est faible.

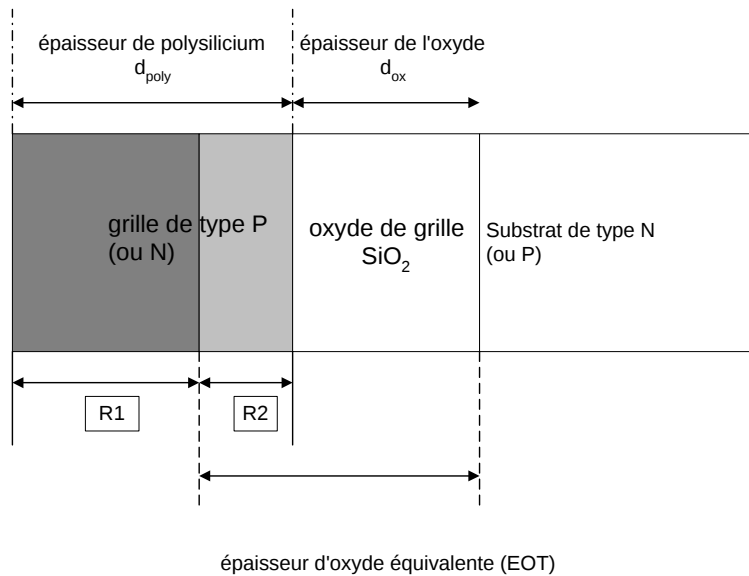


Figure IV- 6. Effet de déplétion de grille et épaisseur équivalente d'oxyde (EOT).

Dans la région faiblement dopée R2, le niveau de Fermi est plus éloigné de la bande de valence (dans le cas d'une grille P) qu'il ne l'est dans la région fortement dopée R1. En polarisant négativement la grille de type P, il se crée alors une zone de déplétion à la fois dans la grille (dans la région 1) et dans le substrat de type N. La chute de potentiel dans la grille est traduite par une variation du potentiel de surface Ψ_G dans la région R2 (cf. Figure IV-7) sur une profondeur $W_{dep,G}$ inversement proportionnelle à la racine carrée du dopage dans cette région.

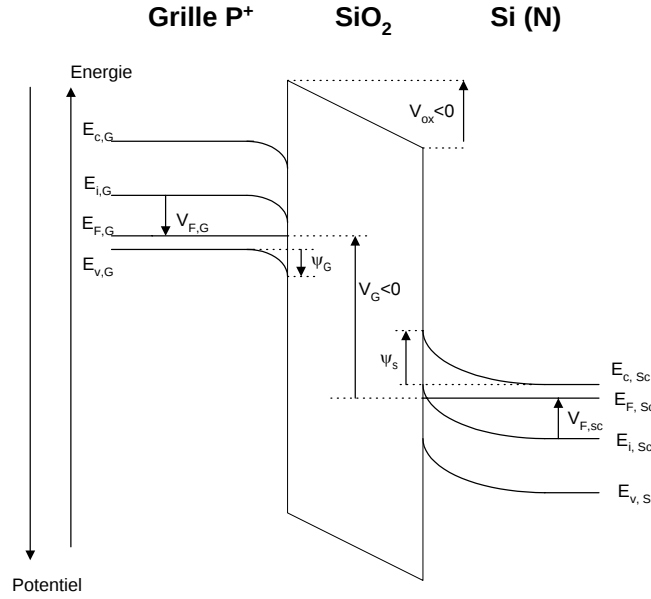


Figure IV- 7. Effet de déplétion dans la grille.

Nous avons mis en place la caractérisation « C-V quasi-statique » en utilisant le capacimètre HP 4140B piloté par un programme créé sous l'environnement LABVIEW.

L'analyse des caractéristiques capacité-tension est menée suivant les considérations suivantes : l'approche théorique que nous avons développée pendant la thèse s'appuie sur une description des concentrations de porteurs par la statistique de Fermi-Dirac. Dans le cas d'oxydes tunnels, l'approche quantique serait plus rigoureuse car elle fait appel à la résolution couplée de l'équation de Schrödinger et de Poisson, ce qui ne fait pas l'objet de ce travail.

Cependant dans notre cas ($t_{ox}=4.5\text{nm}$), la non prise en compte de ces effets n'enlève rien à nos interprétations.

La densité de charges ρ dans la grille est donnée par :

$$\rho(x) = q(p - n - N_g)$$

où p et n sont les densités de trous et d'électrons et N_g le dopage de la grille.

L'équation de Poisson qui lie le potentiel dans la grille $\psi(x)$ à la densité de charges et par là même au champ électrique ξ est la suivante :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_g} = -\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \psi} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \psi} (\xi^2)$$

Equation. IV- 1

Après une première intégration, nous obtenons :

$$\frac{\xi^2}{2} = \frac{q}{\varepsilon_g} \int_0^\psi (p - n - N_g) d\psi \quad \text{Equation. IV- 2}$$

Les concentrations d'électrons n et de trous p dans la grille formulées à partir de la fonction de Fermi-Dirac d'ordre $1/2$ sont

$$n(\Psi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N_c \mathfrak{F}_{1/2} \left(\frac{E_{F,G} - E_{C,G}}{kT} \right) \quad \text{Equation. IV- 3}$$

et

$$p(\Psi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N_v \mathfrak{F}_{1/2} \left(\frac{E_{v,G} - E_{F,G}}{kT} \right) \quad \text{Equation. IV- 4}$$

V_{ox} : potentiel dans l'oxyde.

V_G : potentiel appliqué sur la grille.

$V_{G,sc}$: potentiel appliqué entre la grille et le substrat.

ψ_s : potentiel de surface dans le semiconducteur.

ψ_G : potentiel de surface dans la grille.

La fonction de Fermi Dirac d'ordre j est définie par la formule faisant intervenir la fonction gamma $\Gamma(x)$:

$$\mathfrak{F}_j(\eta_F) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{\eta^j}{1 + \exp(\eta - \eta_F)} d\eta \quad \text{Equation. IV- 5}$$

et telle que :

$$\frac{d\mathfrak{F}_j(x)}{dx} = \mathfrak{F}_{j-1}(x) \quad \text{Equation. IV- 6}$$

Les fonctions de Fermi-Dirac et leurs inverses ne peuvent pas se mettre sous formes analytiques, sauf dans des cas simples. Des approximations sont donc nécessaires [IV-5].

$$E_{v,G} - E_{F,G} = \frac{q}{kT} \left(-\psi_G - \frac{E_G}{2q} + V_{F,G} \right) \quad \text{Equation. IV- 7}$$

$$E_{F,G} - E_{c,G} = \frac{q}{kT} \left(\psi_G - \frac{E_G}{2q} - V_{F,G} \right) \quad \text{Equation. IV- 8}$$

Une première expression du champ peut être obtenue à partir de la résolution de l'équation de Poisson :

$$\xi(\psi_G) = \pm \frac{8qkT}{3\varepsilon_g \sqrt{\pi}} \left\{ N_v \left[\mathfrak{I}_{3/2} \left(\frac{-q\psi_G - E_G/2 + qV_{F,G}}{kT} \right) - \mathfrak{I}_{3/2} \left(\frac{-E_G/2 + qV_{F,G}}{kT} \right) \right] \right. \\ \left. + N_c \left[\mathfrak{I}_{3/2} \left(\frac{q\psi_G - E_G/2 - qV_{F,G}}{kT} \right) - \mathfrak{I}_{3/2} \left(\frac{-E_G/2 - qV_{F,G}}{kT} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{3\sqrt{\pi}}{4kT} N_g \psi_G \right\}^{1/2}$$

Equation. IV- 9

dans laquelle E_G est le gap d'énergie dans le silicium de grille (1,1 eV), $V_{F,G}$ est le potentiel de Fermi dans la grille.

Une seconde expression du champ est nécessaire pour calculer le potentiel de surface coté grille, connaissant celui côté semiconducteur. Pour cela, nous calculons le champ dans la grille à partir du théorème de Gauss, et pour une charge totale Q_{tot} .

$$\xi(\psi_G) = - \left(\frac{\varepsilon_{sc}}{\varepsilon_g} \right) \xi_{sc}(\psi_{sc}) - \frac{Q_{tot}}{\varepsilon_g} \quad \text{Equation. IV- 10}$$

La charge totale Q_{tot} est donnée par :

$$Q_{tot} = Q_{ss} + Q_g + Q_{ox} \quad \text{Equation. IV- 11}$$

où Q_{ss} , Q_g et Q_{ox} sont respectivement les charges à l'interface Si/SiO₂, les charges présentes à l'interface grille/SiO₂ et les charges fixes dans l'oxyde.

La capacité différentielle dans la grille relève d'une variation de charges surfaciques du fait d'une variation du potentiel de surface de la grille.

$$C_G = \frac{\partial Q_{s,G}}{\partial \psi_G} = \varepsilon_g \frac{\partial \xi}{\partial \psi_G} = \varepsilon_g \left(\frac{1}{\xi} \frac{\partial^2 \psi_G}{\partial x^2} \right) = - \frac{\rho(x)}{\xi} \quad \text{Equation. IV- 12}$$

et finalement,

$$C_G = \frac{1}{\xi} \frac{2q}{\sqrt{\pi}} \left[N_c \mathfrak{I}_{1/2} \left(\frac{q\psi_G - E_G/2 - qV_{F,G}}{kT} \right) - N_v \mathfrak{I}_{1/2} \left(\frac{q\psi_G - E_G/2 + qV_{F,G}}{kT} \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} N_g \right]$$

Equation. IV- 13

La capacité totale du système grille/SiO₂/Si est équivalente à la somme de 3 capacités en série :

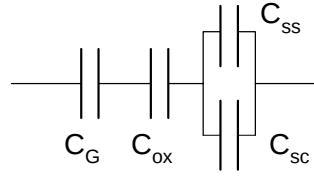


Figure IV- 8. Schéma équivalent.

où C_{sc} est la capacité dans le semi-conducteur, qui s'obtient en appliquant la même démarche que celle présentée pour la grille, et C_{ox} et C_{ss} sont respectivement la capacité de l'oxyde et la capacité relative à la présence d'états d'interface.

La capacité totale qui tient compte des effets de déplétion de grille est donnée par :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_G} + \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{(C_{sc} + C_{ss})} \quad \text{Equation. IV- 14}$$

La tension appliquée sur la grille V_G se répartit dans la grille, dans l'oxyde et dans le semi-conducteur (cf. Figure IV-7) et correspond à l'écart entre les deux niveaux de Fermi :

$$V_{G,sc} = V_G + V_{ox} + V_{sc} + V_{FB} \quad \text{Equation. IV- 15}$$

avec la tension de bandes plates V_{FB} définie par

$$V_{FB} = \phi_{gs} - \frac{Q_{tot}}{C_{ox}} \quad \text{Equation. IV- 16}$$

Nous pouvons écrire finalement :

$$V_{G,sc} - V_{FB} = -V_{F,G} - \psi_G + V_{ox} + \psi_s + V_{F,sc} \quad \text{Equation. IV- 17}$$

Un exemple de simulation de l'effet de déplétion de grille est donné sur la figure IV-9 dans le cas d'un substrat de type P et une grille de type N, sachant que les expressions sont parfaitement symétriques, si l'on considère une grille P et un substrat N.

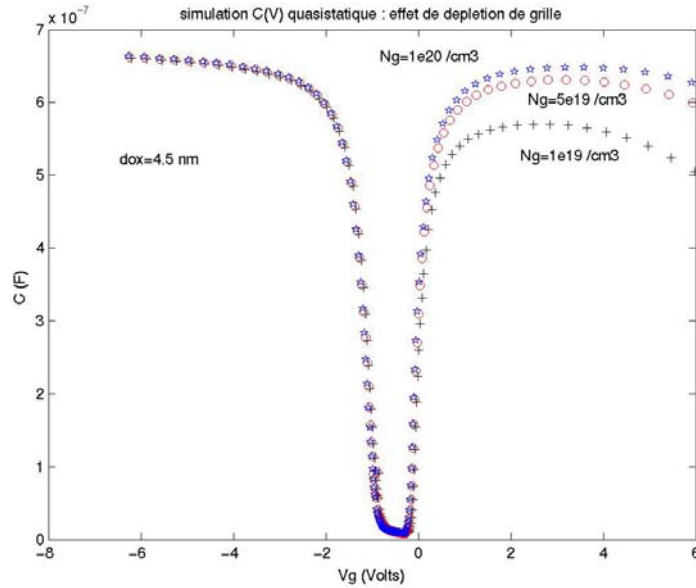


Figure IV- 9. Exemple de simulation de la déplétion de grille dans le cas d'un substrat P.

4.2 RESULTATS ET DISCUSSION

Les caractérisations quasi-statiques ont été menées sur des structures capacitives de grande surface (9.10^{-4} cm^2) comportant la couche de NIDOS et incluant un isolant de 4.5nm, 6nm, 7.5nm.

La rampe de tension appliquée s'étend de -3V à 3V et la valeur choisie de la variation de tension en fonction du temps dV/dt dépend de la gamme de capacité à mesurer, le pas de tension étant de 0.1V .

Après avoir testé différentes valeurs de dV/dt , dans aucun de ces cas correspondant à cette surface élevée, il n'a été possible d'acquérir la caractéristique C-V quasi-statique du fait de l'apparition quasi systématique de claquages à bas champ. La technique quasi-statique est en effet très sensible à la présence de courants de fuites.

Ceci est à rapprocher des commentaires précédents sur l'existence de claquages à bas champs dans les structures réalisées, et en particulier, il apparaît que ces défauts sont préférentiellement associés à la couche de NIDOS. En effet, sur des structures équivalentes mais ne comportant pas la couche de NIDOS, l'acquisition des caractéristiques quasi-statiques est possible. Relativement à l'évaluation de la déplétion de grille, la couche de polysilicium étant réalisée dans les mêmes conditions que dans la structure générique, et le siège de la déplétion de grille étant cette même couche, les résultats obtenus seront représentatifs de la technologie utilisée.

Les caractéristiques typiques de structures ne comportant pas la couche de NIDOS, obtenues pour deux conditions de recuit différentes, sont représentées sur la figure IV-10. Il apparaît que dans le cas d'un recuit de 60 min, la déplétion de grille est voisine de 27% alors que dans le cas d'un recuit de 15 min, elle est supérieure à 30%.

Un seuil acceptable de déplétion de grille étant voisin de 20% [IV-6] , il apparaît que les conditions proposées sont insuffisantes pour réduire de façon significative l'effet de déplétion de grille.

Ces résultats sont en première analyse contraires à ceux obtenus dans le chapitre III relativement à la distribution de bore (10^{19} cm^{-3} à l'interface poly-Si/SiO₂) et à la résistivité des couches de polysilicium dopées ($2 \text{ m}\Omega.\text{cm}$). Cependant, la mesure de résistivité est une mesure de surface qui sera plus particulièrement déterminée par la concentration de bore près de la surface et son coefficient d'activation. En considérant une mobilité de $15 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ mesurée par Mahamdi [IV-7] sur nos échantillons, la résistivité mesurée sur les couches de l'ordre de quelques $\text{m}\Omega.\text{cm}$ correspond à un coefficient d'activation voisin de l'unité, ce qui à l'interface poly-Si/SiO₂, où la concentration est voisine de 10^{19} cm^{-3} , devrait conduire à une déplétion de l'ordre de 20% d'après les courbes théoriques. En conséquence, une probable origine de la présence d'une forte déplétion de grille est une mauvaise évaluation de l'activation du dopant par la mesure de résistivité. Si tel est le cas, un traitement thermique rapide postérieur au recuit à 850°C de cristallisation et de diffusion pourrait être une solution à envisager pour résoudre le problème.

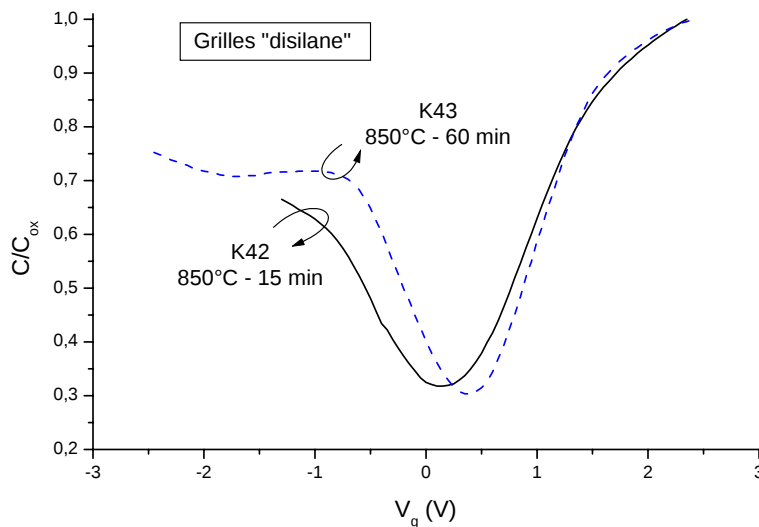


Figure IV- 10. Influence des conditions de recuit.

IV-5 MESURES C-V ET PENETRATION DU BORE

Nous avons évalué les tensions de bandes plates dans le cas des grilles bi-couche à partir des mesures C-V à 10kHz. Les résultats typiques pour trois échantillons différents

(voir tableau IV-1) sont représentés sur la figure IV-11. Les tensions de bandes plates obtenues sont représentées sur la figure IV-12 ci-dessous. L'influence bénéfique de la couche de NIDOS sur la réduction de la pénétration du bore apparaît alors clairement ainsi que l'influence de son contenu en azote. Cependant le fait que l'augmentation du budget thermique entraîne une croissance de la tension de bandes plates montre qu'il ne joue pas le rôle de barrière totale.

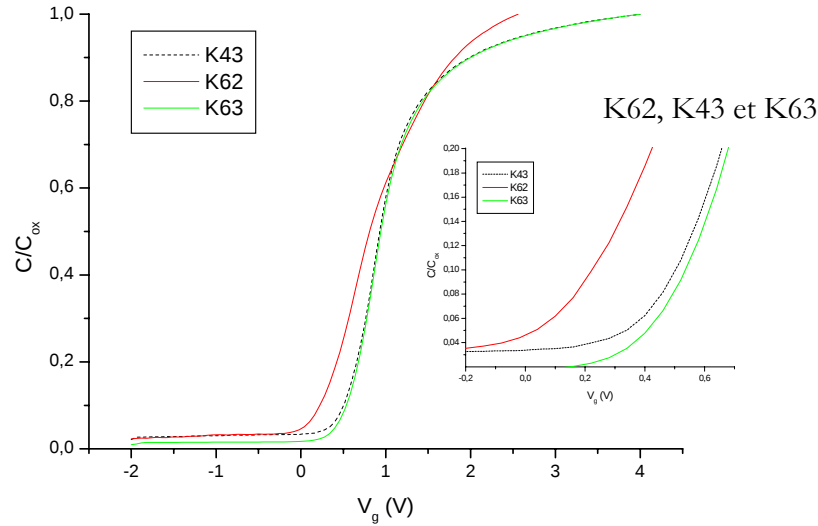


Figure IV-11. Caractéristiques C-V typiques pour trois échantillons différents.

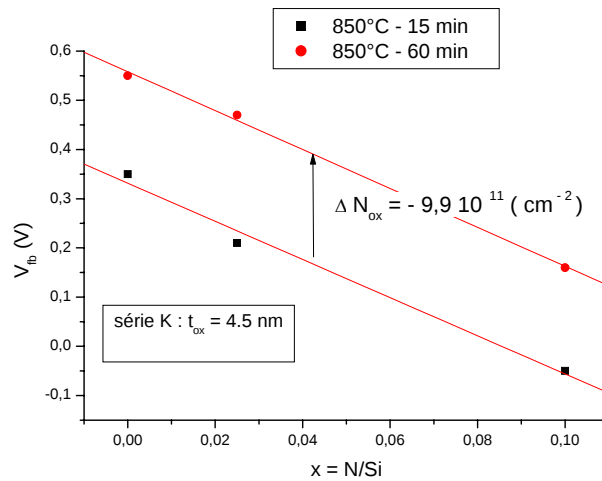


Figure IV-12. Tension de bandes plates dans le semi-conducteur, en fonction de la concentration d'azote dans le NIDOS, et du process.

IV-6 CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION ET FIABILITE

6.1 CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION

Afin de caractériser l'interface grille/isolant, les courbes courant-tension en injection grille ont été obtenues à l'aide d'un analyseur HP4155A. Un exemple typique de courbes obtenues est représenté sur la figure IV-13.

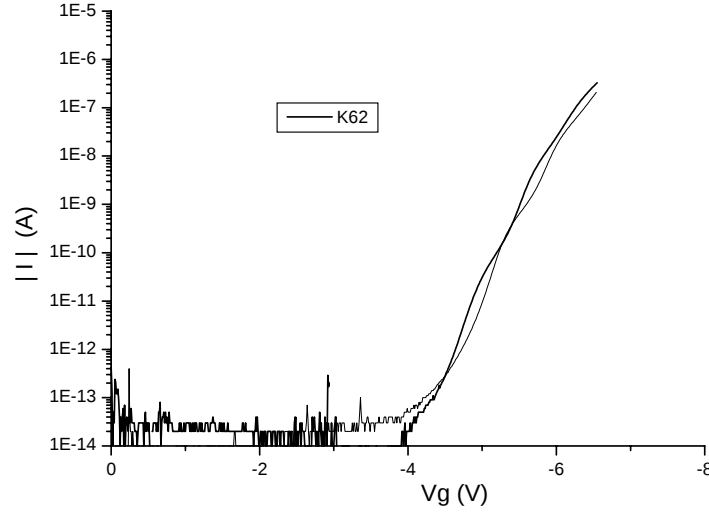


Figure IV- 13. Exemple de caractéristiques courant-tension ($V_g < 0$) sur deux composants de la série K62.

Ces caractéristiques présentent des oscillations (oscillations quantiques) caractéristiques d'une bonne qualité de l'interface [IV-8] et en particulier de sa rugosité [IV-8-12]. Il existe des méthodes pour s'affranchir de ces oscillations et générer une courbe classique de type Fowler-Nordheim [IV-11, 13]. Cependant, compte tenu de la complexité de l'interface et de notre propos ici qui n'est pas une caractérisation fine des propriétés électriques, mais une analyse de fiabilité, nous nous sommes intéressés à l'allure générale de ces courbes que nous avons analysées au moyen de la théorie classique Fowler-Nordheim, le champ électrique étant calculé en prenant en compte la chute de potentiel dans la grille [IV-14]. Dans ce cadre, le courant est donné par la relation suivante :

$$J_{FN} = A F_{ox}^2 \exp \left[-\frac{B}{F_{ox}} \right]$$

$$A = \frac{q^3}{16\pi^2 \hbar \phi_s} = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{m_o}{m_{ox}} \frac{1}{\phi_s} \quad (A/V^2)$$

$$B = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_{ox}}}{q\hbar} (\phi_s)^{3/2} = 6,83 \cdot 10^7 \sqrt{\frac{m_{ox}}{m_o}} (\phi_s)^{3/2} \quad (V/cm)$$

Le champ électrique dans l'oxyde est donné par la relation

$$F_{ox} = \frac{V_g - K}{t_{ox}}$$

avec $K = V_{FB} - V_{F,G} + V_{F,sc} - \Psi_G + \Psi_S$

Dans ces relations, q est la charge de l'électron en valeur absolue, $\hbar$ la constante de Planck, ϕ_s la hauteur de barrière grille/isolant, m_{ox} la masse effective de l'électron dans l'oxyde, m_o la masse de l'électron dans le vide, V_{FG} et V_{FSC} respectivement le potentiel de Fermi dans la grille et dans le substrat. Les deux paramètres ϕ_s et K sont ajustés pour obtenir un bon accord simulation-expérience. Un exemple de résultats obtenus est représenté sur la figure IV-14.

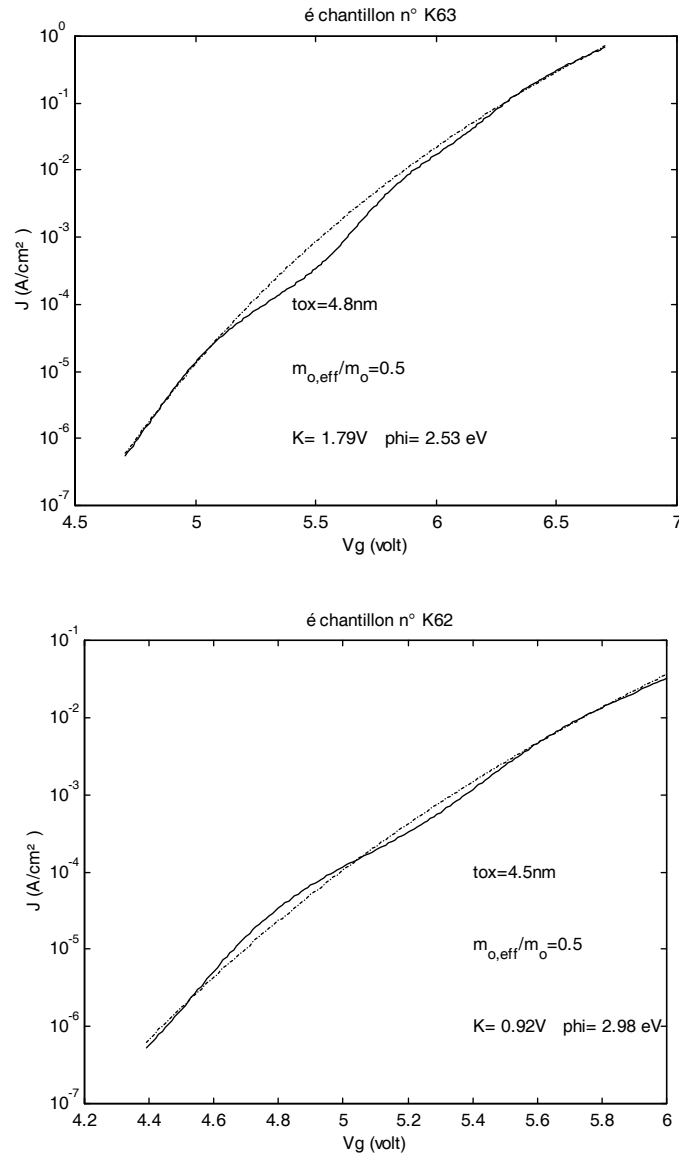


Figure IV- 14. Exemples d'accords simulation expérience.

Les paramètres K et ϕ_s assurant le meilleur fit sont résumés dans le tableau suivant :

Echantillon	K62	K63	K72	K73
x	0.025	0.025	0.1	0.1
Temps de recuit à 850°C en min	15	60	15	60
K (V)	0.92	1.79	0.94	1.66
ϕ_s (eV)	2.98	2.53	2.98	2.66
Ψ_G (V)	0.53	-0.42	-0.09	-0.59

Tableau IV-8. Paramètres obtenus par simulation des caractéristiques I-V.

Il apparaît sur ce tableau que le contenu en azote a peu d'influence sur les caractéristiques de l'interface grille/oxyde. En effet, pour deux valeurs différentes de x et le même temps de recuit, on observe des valeurs identiques aussi bien pour K que pour ϕ_s . Par contre le temps de recuit de la grille a une influence importante sur ces deux paramètres. Concernant la hauteur de barrière, celle ci diminue fortement avec le temps de recuit. A notre connaissance, aucun résultat de la littérature ne permet d'incriminer une diffusion du bore dans l'oxyde comme étant responsable de l'effet observé. Par contre, il a été montré qu'une nitruration de la couche d'oxyde pouvait être responsable d'un abaissement de barrière [IV-14]. En conséquence, l'abaissement que nous observons pourrait être dû à une diffusion d'azote du NIDOS vers l'oxyde durant le recuit. Par ailleurs, si l'on considère le dopage du substrat, un dopage 10^{19}cm^{-3} dans la grille, et les valeurs de tension de bandes plates présentées précédemment sur ces mêmes échantillons, il est possible de calculer dans chaque cas le potentiel moyen qui chute dans la grille. Ces valeurs sont représentées aussi dans le tableau précédent. Il apparaît alors qu'un accroissement du temps de recuit entraîne une évolution de Ψ_G vers les valeurs négatives, ce qui peut correspondre du point de vue électrostatique, au stockage d'une charge négative près ou à l'interface grille/oxyde sans que nous puissions dire si la responsabilité doit être attribuée à l'azote ou au bore.

6.2 CLAQUAGES

Bien que le claquage à fort champ ne soit plus dans le cas des couches de silice ultra-minces, le mécanisme le plus pénalisant du point de vue de la fiabilité (nous avons observé du quasi-claquage et du SILC sur nos structures) il est néanmoins fortement contrôlé par la qualité des interfaces et du volume de la couche d'oxyde. En conséquence son étude peut, dans certains cas, apporter des informations sur la qualité de ces derniers. Dans cet esprit nous avons polarisé les structures à tension constante et avons déterminé la charge injectée au claquage. Pour chaque série, une trentaine d'échantillons a été analysée. Compte tenu de ce faible nombre, une étude statistique traditionnelle dans le plan de Gumbel n'a que peu de signification. Pour ces raisons, nous avons tracé sur la figure suivante la charge au claquage minimum, maximum et moyenne obtenue à une polarisation de grille à -6.5V correspondant à un courant voisin de $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ pour une

surface de 10^{-6} cm^2 . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-15.

Qbd (C/cm²)

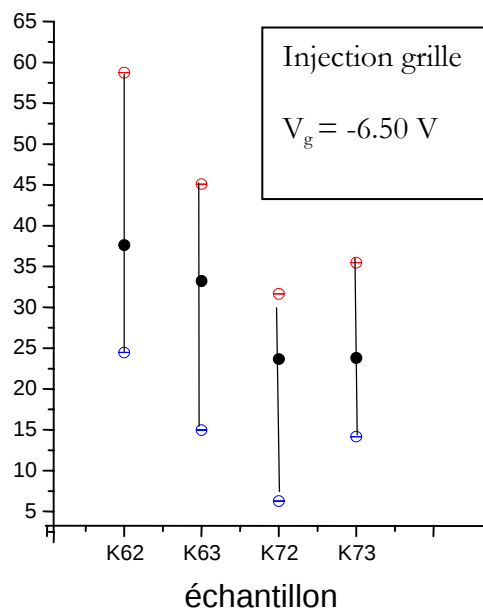


Figure IV-15. Charges au claquage.

Sur la base de ces résultats, il n'est pas possible de tirer des conclusions quant à l'influence des paramètres, aucune tendance nette n'apparaît clairement. Il semble cependant, qu'une augmentation du contenu en azote de la couche de NIDOS entraîne une dégradation des caractéristiques du claquage. Enfin, on notera en ce qui concerne l'échantillon générique K62 que des charges au claquage aussi élevées que 60 C/cm² puissent être obtenues, ce qui pour un courant d'injection de 0.1A/cm² est une valeur tout à fait satisfaisante.

IV-7 CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

Dans ce chapitre, pour concrétiser les résultats issus de l'étude précédente des matériaux, nous avons analysé les caractéristiques électriques des capacités MOS correspondant aux caractéristiques des procédés définies au chapitre précédent. A des fins de compréhension, ces caractéristiques ont pu varier autour des valeurs de base.

Les résultats suivant ont été obtenus.

Les charges fixes équivalentes dans l'oxyde et donc la tension de bandes plates dépend fortement des conditions de dépôt et de recuit de la grille au travers des contraintes générées lors de la cristallisation, une grille en tension tendant à générer des charges positives, mais aussi au travers d'une diffusion du bore dans l'oxyde durant le recuit d'activation.

Cette dernière est amoindrie sans que celle-ci joue le rôle de barrière totale. En ce qui concerne le procédé de base défini, la tension de bandes plates obtenue est de 0.2V comparée à 0.35V lorsque la couche de NIDOS est absente.

La conduction Fowler Nordheim sur toutes les structures en injection grille caractéristique de l'interface grille/oxyde, est apparue du type Fowler Nordheim présentant des oscillations quantiques importantes, témoin d'une interface de bonne qualité.

La chute de potentiel dans la grille consécutive à la déplétion de grille et mesurée à partir des courbes I-V dans la grille, n'est que faiblement dépendante du contenu en azote de la couche de NIDOS.

Par contre elle est influencée significativement par le recuit d'activation et ceci en accord avec les résultats des mesures C-V. Il apparaît que la déplétion de grille est excessive (>20%) dans le cas du composant de base. Ceci semble dû à une insuffisance du recuit défini sur la base d'un coefficient d'activation du bore près de l'interface grille-SiO₂ surestimé à partir des mesures de résistivité.

La hauteur de barrière à l'interface grille/SiO₂ apparaît elle aussi fortement dépendante du recuit d'activation et faiblement influencée par la teneur en azote du NIDOS. Ce dernier résultat tend à montrer que le NIDOS ne joue pas le rôle de source de nitruration pour l'oxyde [IV-15, 16]. La hauteur de barrière obtenue pour le composant de base est de 2.98 eV.

Enfin nous avons estimé la tenue au claquage des capacités, aucune influence technologique claire n'a pu être mise en évidence. Cependant, il faut remarquer pour le composant de base, une valeur moyenne de la charge au claquage de l'ordre de 40 C/cm² lors d'une injection à tension constante au voisinage de 0.1 A/cm².

bibliographie du chapitre IV

- [IV-1.] T.B.Hook, T.P.Ma, J.Appl. Phys, 1987. **62**(3): p. 931-938.
- [IV-2.] P.J.Reuters, J.Giese, M.Offelberg, W.Richter, S.Ewert, P.Balk, J.Phys, 1988. **49**(4): p. 45-48.
- [IV-3.] G.Sarrabayrouse, J.L.Prom,K.Kassmi. IEE PROCEEDINGS-G, 1990. **vol 137**(Pt.G n°6): p. 475-478.
- [IV-4.] P.Temple-Boyer, B.de Mauduit, B.Caussat, J.P.Couderc,. J.Phys. IV, 1999. **9**: p. 1107-1114.
- [IV-5.] X.Aymerich-Humet, F.Serra-Mestres,J.Millan, Solid.State.Electr., 1981. **24**(10): p. 981-982.
- [IV-6.] E.Josse, *Thèse de doctorat*. 2000, INPG: Grenoble.
- [IV-7.] R.Mahamdi, F.Mansour,E.Scheid,P.Temple-Boyer,L.Jalabert, à paraître dans Jpn.JAP, 2001, vol 40 n°12
- [IV-8.] K.J.Hebert, AE.A.Irene, J.Appl. Phys, 1997. **82**(1): p. 291-296.
- [IV-9.] O.Maida, N.Okada, T.Kanashima, M.Okuyama, Jpn.J.Appl.Phys., 1999. **38**(Part 1 No:4B): p. 2341-2344.
- [IV-10.] O.Brière, K.Barla, A.Halimaoui, G.Ghibaudo,. Solid State Electr., 1997. **41**(7): p. 987-990.
- [IV-11.] S.Zafar, K.A.Conrad, Q.Liu, E.A.Irene, G.Hames, R.Kuehn, J.J.Wortman, Appl.Phys.Lett., 1995. **67**(7): p. 1031-1033.
- [IV-12.] H.Katto, Solid State Electr., 2001. **45**: p. 101-105.
- [IV-13.] S.Zafar, Q.Liu, E.A.Irene, JVST A, 1995. **13**: p. 47.
- [IV-14.] S.Croci, J.M.Voisin, C.Plossu, C.Raynaud, J.L.Autran, P.Boivin, J.M.Mirabel, Microel. Reliab., 1999. **39**: p. 879-884.
- [IV-15.] X.R.Cheng, Y.C.Cheng, B.Y.Liu, J.Appl. Phys, 1988. **63**(3): p. 797-802.
- [IV-16.] M.M.Moslehi, C.J.Han, K.C.Saraswat, C.R.Helms, S.H.Shatas,. J.Electr.Soc, 1985. **132**: p. 2189.

CHAPITRE IV CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES STRUCTURES CAPACITIVES	124
IV-1 INTRODUCTION.....	126
IV-2 DESCRIPTION DES ECHANTILLONS.....	127
IV-3 INFLUENCE DES CONTRAINTES MECANQUES	129
IV-4 DEPLETION DANS LA GRILLE	132
4.1 PRINCIPE DE CARACTERISATION DE LA DEPLETION DE GRILLE	132
4.2 RESULTATS ET DISCUSSION	138
IV-6 CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION ET FIABILITE	140
6.1 CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION	140
6.2 CLAQUAGES	143
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	147
CONCLUSION GENERALE	149
ANNEXE..	153

CONCLUSION GENERALE

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire était d'analyser la faisabilité d'une nouvelle grille en polysilicium bi-couche permettant de minimiser la déplétion de grille tout en préservant l'intégrité de l'isolant ultra-mince (épaisseur $< 5\text{nm}$) en particulier vis à vis de la diffusion du bore vers le substrat. De plus, cette grille doit conférer des caractéristiques électriques et une fiabilité compatible avec une utilisation dans une technologie MOS fortement intégrée.

L'analyse générale de cette problématique et l'examen de résultats antérieurs obtenus au laboratoire, nous ont conduit à étudier les potentialités offertes par une couche de polysilicium dopé azote, couverte par une couche de polysilicium dopé bore. De plus, ces couches seront déposées à partir de disilane au lieu de la traditionnelle source de silane. Cette structure et la chimie utilisée étant nouvelles, nous avons engagé une étude sur les propriétés des matériaux obtenus – polysilicium non dopé, dopé bore, fortement dopé azote (appelé NIDOS) et co-dopé bore/azote par implantation ionique.

Les résultats obtenus ont concerné le rôle de l'azote dans la cristallisation du polysilicium, sur l'état de contrainte des couches et sur sa résistivité. L'azote est apparu comme un inhibiteur de la cristallisation. Ceci nous a amené à définir les premières caractéristiques de la grille à savoir : le NIDOS s'il n'est pas dopé bore, doit être de l'ordre de 4 nm afin de réduire sa résistance équivalente.

L'influence du dopage bore en fonction des paramètres technologiques a été caractérisée du point de vue de sa diffusion et de la résistivité des couches. Il a été montré que cette dernière croît très rapidement avec la teneur en azote. Cela nous a amené à écarter la possibilité d'utiliser une couche de NIDOS dopée bore seule comme grille. Par contre le polysilicium obtenu à partir de disilane et dopé convenablement par implantation /recuit présente une résistivité aussi faible que $10\text{ m}\Omega.\text{cm}$.

L'ensemble des résultats obtenus nous a amené à définir précisément l'ensemble des conditions susceptibles d'assurer un bon compromis pour le problème déplétion de grille/diffusion du bore. Ainsi ont été définis : l'épaisseur de la couche de NIDOS, son contenu en azote et ses conditions de dépôt, le dopage et les conditions de recuit post-implantation de la structure bi-couche. Ce procédé a été utilisé pour réaliser des capacités métal/poly-Si/NIDOS/SiO₂/Si comportant un oxyde de 4.5 nm d'épaisseur.

Les caractérisations électriques ont permis de mettre en évidence les points suivant : la tension de bandes plates dépend des contraintes générées durant la cristallisation et d'une manière opposée, de la pénétration du bore dans l'oxyde, ces deux paramètres étant contrôlés par le budget thermique lors du recuit. La conduction dans la structure est apparue de type Fowler Nordheim avec une hauteur de barrière effective grille/isolant dépendant fortement du recuit d'activation et peu du contenu en azote de la couche de NIDOS. Ceci nous a amené à considérer que ce dernier ne joue pas efficacement le rôle de source de nitruration pour l'isolant comme nous l'avions pensés au début de cette étude. La déplétion de grille est apparue supérieure à 30% , c'est à dire excessive. Cela est dû aux incertitudes associées à la fraction active de dopants. Si tel est le cas, une solution non pénalisante pour la diffusion du bore est d'inclure une étape de traitement thermique rapide dans le budget du recuit.

Le compromis déplétion de grille/pénétration du bore dans l'isolant apparaît pouvoir être résolu difficilement dans le cadre d'un dopage par implantation ionique du fait que le NIDOS n'est pas une barrière totale au bore.

Une solution possible est d'utiliser une grille de polysilicium ou de NIDOS dopée bore in-situ. Cependant un effort important sera nécessaire au niveau développement de procédé et étude de matériau. Cela, dans un contexte d'évolution très rapide des technologies microélectroniques où les couches de silicium en tant que grille des transistors MOS arrivent à leur limite et où la tendance actuelle est au développement de grilles métalliques.

ANNEXE

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

P.TEMPLE BOYER , L.JALABERT , E.COUDERC , E.SCHEID , P.FADEL , B.ROUSSET

Annealing with low thermal budget for electrical activation and diffusion of B in P+ implanted LPCVD silicon

7th International Conference on Production Engineering, Design and Control (PEDAC'2001), Alexandrie (Egypte), 13-15 Février 2001, 8p.

L.JALABERT , P.TEMPLE BOYER , G.SARRABAYROUSE , F.CRISTIANO , B.COLOMBEAU , F.VOILLOT , C.ARMAND

Reduction of boron penetration through thin silicon oxide with a nitrogen doped silicon layer

11th Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WoDiM), Munich (Allemagne), 13- 15 Novembre 2000 (Résumé).

Microelectronics Reliability, Vol.41, N°7, pp.933-1100, Juillet 2001

P.TEMPLE BOYER , L.JALABERT , L.MASAROTTO , J.L.ALAY , J.R.MORANTE

Properties of nitrogen doped silicon films deposited by LPCVD from silane and ammonia

Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.A18, N°5, pp.2389-2393, Sept/Oct 2000

L.JALABERT , P.TEMPLE BOYER , F.OLIVIE , G.SARRABAYROUSE , F.CRISTIANO , B.COLOMBEAU

Relation between residual stress and electrical properties of polysilicon/oxide/silicon

10th Workshop on Dielectrics in Microelectronics, Barcelone (Espagne), 3-5 Novembre 1999, pp.43-44 (Résumé).

Microelectronics Reliability, Vol.40, N°4/5, pp.597-600, Avril/Mai 2000

Ramane MAHAMDI, Farida MANSOUR, Emmanuel SCHEID, Pierre TEMPLE BOYER, Laurent JALABERT

Boron Diffusion and Activation during Heat Treatment in Heavy Doped Polysilicon Thin Films for P+ Metal-Oxide-Semiconductor Transistor Gates.

A paraître dans Jap. Journal of Applied Physics Vol.40 (2001) No.12

Résumé en français:

Depuis plus de trente ans, la micro-électronique subit une évolution continue permettant de répondre à une demande croissante en terme de rapidité et de complexité des circuits intégrés. Cette évolution a été rendue possible grâce à la miniaturisation des composants, qui atteint aujourd'hui les limites physiques des matériaux utilisés en technologie CMOS. Parmi les nombreux problèmes et limitations liés à la réduction de la longueur de canal et de l'épaisseur de l'oxyde (effets de canal court, effets quantiques, déplétion de grille, claquage, quasi-claquage, SILC ...), nous nous sommes centrés sur la structure PMOS (grille dopée bore), et en particulier sur la réduction de la pénétration du bore depuis la grille vers le substrat, responsable des instabilités de la tension de seuil, et sur l'amélioration de la fiabilité de l'isolant de grille ultra-mince, qui définit sa durée de vie.

Un premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur les solutions technologiques actuelles répondant à ce problème, et il apparaît intéressant d'utiliser d'une part une grille déposée amorphe, et d'autre part d'introduire de l'azote à l'interface grille/oxyde. A partir de là, nous proposons une alternative technologique qui consiste à développer une grille de 200 nm d'épaisseur à base de silicium dopé azote (NIDOS) déposé amorphe à partir de disilane Si_2H_6 et d'ammoniac NH_3 .

Un second chapitre concerne l'élaboration des films de NIDOS de 200nm, ainsi qu'à leur caractérisation électrique et mécanique. Nous montrons que la grille doit être composée d'une structure bi-couche comprenant 5nm de NIDOS et 195 nm de silicium afin de minimiser la résistivité totale de la grille.

Dans un troisième chapitre, nous sommes intéressés au dopage bore par implantation ionique, et nous avons mis en évidence une forte réduction de la diffusion du bore dans les films de NIDOS. A partir de là, le NIDOS se présente comme une solution intéressante afin de préserver l'intégrité de l'oxyde, et par là même la pénétration du bore dans le substrat.

La fiabilité d'une structure capacitive polySi (P^+)/NIDOS(5nm)/ SiO_2 (4.5nm)/Si est étudiée dans un quatrième chapitre. Nous montrons électriquement d'une part le rôle de barrière à la diffusion du bore joué par le NIDOS et des résultats prometteurs en terme de tenue au claquage ($Q_{\text{bd}}=60\text{C}/\text{cm}^2$ à $0.1\text{ A}/\text{cm}^2$), et d'autre part des effets de déplétion de grille importants (>20%). Ce dernier point pourrait être amélioré en envisageant un recuit supplémentaire par RTP, ou bien en développant une grille dopée bore in-situ.

Mots clés : ingénierie de grille, structure PMOS, oxyde ultra-mince, fiabilité, pénétration du bore, déplétion de grille, silicium dopé azote, contraintes mécaniques, résistivité, diffusion du bore, analyse SIMS.

Résumé en anglais:

For more than thirty years, microelectronics has been constantly evolving to match increasingly high demands for speed and complexity in integrated circuits (ICs). This has been made possible by device miniaturization, which is now reaching its physical limits with the materials used. Among the various problems and limitations associated with reduced channel length and oxide thickness (short channel effects, quantum effects, gate depletion, breakdown, quasi-breakdown, SILC ...), we have been focusing first on the PMOS structure, and in particular on reducing boron penetration from the gate into the substrate, as it causes threshold voltage instabilities, and second, on improving ultra-thin gate oxide reliability, by diminishing dopant induced defects into the gate oxide.

The first section is devoted to the technological state of the art through a bibliographic review. It appears interesting to use of an amorphous deposited gate and to introduce nitrogen at the gate/oxide interface to improve integrity of the ultra-thin silicon oxide. A technological alternative is presented relying on the development of a 200nm-thick amorphous gate based on in-situ nitrogen-doped silicon layer (called NIDOS) deposited by LPCVD ($T < 500^\circ\text{C}$) from disilane Si_2H_6 and ammonia NH_3 .

The second section deals with the development of 200nm-thick NIDOS films, and their electrical and mechanical properties. It is shown that the gate should consist of a bi-layer structure (5nm-thick NIDOS and 195nm-thick silicon) to minimize total resistivity of the polysilicon gate.

In the third section, boron implantation is considered and we look at diffusion processes, highlighting a major reduction in boron diffusion in NIDOS films. Then, a NIDOS film deposited on the gate oxide turns out to be an interesting solution to keep the SiO_2 integrity, and to prevent boron penetration into the substrate.

The reliability of a capacitive structure such as polySi(P^+) / NIDOS (5nm) / SiO_2 (4.5nm) / Si is researched in the fourth section. Flat-band voltage measurements show, on the one hand, the role of the NIDOS layer as a barrier to boron diffusion, and interesting results in terms of ultra-thin oxide reliability ($Q_{\text{bd}}=60\text{ C}/\text{cm}^2$ @ $-0.1\text{ C}/\text{cm}^2$), and, on the other, major gate depletion effects (> 20 %). The latter item could be improved either by additional annealing by RTP, or by developing an in-situ boron doped silicon gate.

Key words : gate engineering, PMOS devices, reliability, ultra-thin gate oxide, boron penetration, gate depletion, nitrogen doped silicon, residual stress, resistivity, boron diffusion, SIMS analysis.