



Nouveaux procédés d'obtention d'oxynitride de silicium

Pierre Temple-Boyer

► To cite this version:

Pierre Temple-Boyer. Nouveaux procédés d'obtention d'oxynitride de silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 1995. Français. NNT: . tel-00145659

HAL Id: tel-00145659

<https://theses.hal.science/tel-00145659>

Submitted on 11 May 2007

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

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

THESE

présentée

**au LABORATOIRE D'ANALYSE ET
D'ARCHITECTURE DES SYSTEMES du CNRS**

en vue de l'obtention

**du DOCTORAT de L'INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUEES de TOULOUSE**

Spécialité: Électronique

par

Pierre TEMPLE BOYER

Ingénieur SUPELEC

Nouveaux procédés d'obtention d'oxynitride de silicium

soutenue le 12 mai 1995, devant la Commission d'Examen:

MM. S. RIGO

A. MARTINEZ

E. SCHEID

M. DUTOIT

G. KAMARINOS

A. PEYRE LAVIGNE

J. P. CHABRERIE

P. PINARD

Professeur à l'université Paris VI

Professeur à l'INSA de Toulouse

Chargé de recherche au C.N.R.S.

Professeur à l'EPFL (Lausanne)

Directeur de recherche au C.N.R.S.

Responsable R&D Motorola - Europe

Directeur de recherche au C.N.R.S.

Professeur à l'INSA de Lyon

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du Comité National de la Recherche Scientifique (LAAS - CNRS: UPR 8001) dirigé par Monsieur Alain COSTES.

Avant tout, nous exprimerons notre reconnaissance à Monsieur Augustin MARTINEZ, professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, et à Monsieur Emmanuel SCHEID, chargé de recherche au C.N.R.S., pour leur accueil au sein du groupe "Microstructures et Microsystèmes Intégrés" (M2I) dans l'équipe "Technologie Films minces" (TFM), et pour la confiance qu'ils nous ont témoignée en acceptant la direction de nos travaux.

Nous remercions vivement Monsieur Serge RIGO, professeur à l'université Paris VI, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de notre commission d'examen.

Nous sommes très honorés de la présence à notre jury de thèse et nous tenons également à remercier:

Monsieur Michel DUTOIT, professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL - SUISSE), Monsieur Georges KAMARINOS, directeur de recherche au C.N.R.S. au Laboratoire de Physique des Composants à Semiconducteurs (LPCS) et Monsieur André PEYRE LAVIGNE, docteur d'état et responsable recherches et développements MOTOROLA - EUROPE, pour avoir bien voulu juger notre travail en tant que rapporteur et pour l'attention qu'ils ont portée à notre mémoire,

Monsieur Jean-Pierre CHABRERIE, directeur de recherche au C.N.R.S. au Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP) et Monsieur Pierre PINARD, professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, pour leur participation à ce jury et pour la caution scientifique qu'ils ont bien voulu apporter à notre travail.

Nous n'oublierons pas Madame Danielle BIELLE-DASPET et Monsieur Gérard SARRABAYROUSE, directeurs de recherche au C.N.R.S., ainsi que Monsieur François OLIVIÉ, maître de conférences à l'Institut Universitaire Technologique Toulouse III, pour les discussions, commentaires et corrections qui ont contribué à l'accomplissement et à l'amélioration de notre mémoire.

Enfin, tous nos remerciements iront également:

- à l'ensemble du personnel de la centrale de technologie du LAAS-CNRS, et plus particulièrement à Messieurs Paul FADEL et Bernard ROUSSET pour leurs sérieux coups de main lors de l'installation en salle blanche de la machine RTP JETLIGHT 200.

- à Monsieur Khalil KASSMI, maître-assistant à l'université Mohamed 1^{er} d'Oujda (MAROC), pour l'aide qu'il nous a apportée lors de l'étude des programmes de caractérisation électrique.

- à tous les doctorants ou stagiaires qui se sont succédés dans l'équipe "Technologie à Films Minces" au cours de ces années de thèse, pour avoir su préserver une excellente ambiance de travail. Citons par ordre d'apparition: Yahia, Frédéric, Léonce, José, Éric (dit "Pinpin"), Redhouane, Christian, Farah, Monique, Naïmi, Éric, Angeline, Marielle, Daniel, Natacha, Patrick, Gemma, Esteban, Alexandra, Myriam, Yahya ("avec un y") et Christophe.

- à tous les membres de l'équipe de rugby du L.A.A.S (nous ne les citerons pas tous ici, il y en a au moins quinze !!!), pour tous les bons moments passés au milieu de la mêlée...

- à tous ceux qui nous ont prodigué leur amitié et leur aide.

Table des matières

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
Références bibliographiques	7
<u>CHAPITRE I: Obtention de silicium dopé azote par LPCVD à partir du mélange disilane/ammoniac</u>	9
Introduction	11
I- Étude des dépôts SiN_x obtenus par LPCVD	13
I.1 - Méthodes d'obtention et de caractérisation	13
I.1.1 - Présentation du four LPCVD	13
I.1.2 - Caractéristiques des dépôts LPCVD	14
I.1.3 - Méthode opératoire	16
I.1.4 - Méthodes de caractérisation	16
I.2 - Cinétiques et indices des dépôts SiN_x	17
I.2.1 - Influence du débit d'ammoniac sur la vitesse de dépôt	17
I.2.2 - Influence du débit d'ammoniac sur l'indice de réfraction	19
I.2.3 - Mécanismes réactionnels des dépôts à partir du mélange $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$	20
I.2.4 - Homogénéités d'épaisseur et indice des dépôts SiN_x obtenus	22
II- Propriétés optiques et structurales du matériau SiN_x	27
II.1 - Propriétés diélectriques des milieux hétérogènes	27
II.1.1 - Théorie de Clausius-Mossotti	27
II.1.2 - Application au matériau SiN_x	29
II.2 - Composition des films SiN_x	30
II.2.1 - Méthodes de caractérisation	30
II.2.2 - Comparaison expérience - théorie	32
II.2.3 - Étude de la polarisabilité	34
II.2.4 - Remarque	36
Conclusion	37
Références bibliographiques	39

CHAPITRE II: Obtention de silicium dopé azote par RTCVD à partir du mélange silane/ammoniac	41
Introduction	43
I- Le réacteur RTP	45
I.1 - Description du réacteur	45
I.1.1 - Chambre de traitement	45
I.1.2 - Système de chauffage	46
I.1.3 - Système de pompage	48
I.1.4 - Système de distribution des gaz	49
I.2 - Caractéristiques de fonctionnement	50
II- Étude des dépôts SiN_x obtenus par RTCVD	51
II.1 - Méthode d'obtention	51
II.1.1 - Caractéristiques des dépôts RTCVD	51
II.1.2 - Méthode opératoire	52
II.2 - Cinétiques et indices des dépôts SiN_x	54
II.2.1 - Comparaison des cinétiques de dépôt de silicium par LPCVD et RTCVD	54
II.2.2 - Étude des cinétiques de dépôts SiN_x	55
II.2.3 - Étude des variations de l'indice de réfraction	58
II.2.4 - Étude de la composition	61
II.2.5 - Homogénéités d'épaisseur et d'indice des dépôts SiN_x obtenus	62
Conclusion	65
Références bibliographiques	67

CHAPITRE III: Obtention de films d'oxynitrures SiO_xN_y	69
Introduction	71
I- Étude de l'oxydation du NIDOS	73
I.1 - Moyens utilisés et méthodes de caractérisation	73
I.1.1 - Théorie physique de l'oxydation du silicium: loi de Deal et Grove	73
I.1.2 - Présentation du four d'oxydation	76
I.1.3 - Mode opératoire	76
I.1.4 - Méthode de caractérisation	77
I.2 - Cinétiques d'oxydation du NIDOS	79
I.2.1 - Influence du dopage en azote	79
I.2.2 - Influence du type de substrat et de l'épaisseur du dépôt	83
I.2.3 - Influence d'un prérecuit	85
I.2.4 - Mise en évidence de la diffusion des atomes d'azote	88
I.2.5 - Remarques	91
II- Étude des diverses couches d'oxynitride SiO_xN_y obtenues	93
II.1 - Propriétés optiques et structurales du matériau SiO_xN_y	93
II.1.1 - Théorie de Clausius-Mossotti appliquée à un milieu hétérogène ternaire	93
II.1.2 - Application au matériau SiO_xN_y	94
II.1.3 - Comparaisons avec les résultats de la littérature	100
II.2 - Étude des couches d'oxynitrures obtenues	101
II.2.1 - Méthode d'obtention	101
II.2.2 - Méthode de caractérisation	102
II.2.3 - Étude en composition	105
II.2.4 - Remarque	107
Conclusion	109
Références bibliographiques	111

<u>CHAPITRE IV: Caractérisation électrique des structures MIS réalisées à partir d'oxynitrure</u>	115
Introduction	117
I- Études préliminaires	119
I.1 - Moyens de caractérisation électrique	119
I.1.1 - Description du banc de mesures	119
I.1.2 - Caractérisation C(V)	120
I.1.3 - Caractérisation I(V)	121
I.1.4 - Caractérisation V(t)	124
I.2 - Compatibilité du NIDOS avec la structure MIS	126
I.2.1 - Étude de la rugosité du NIDOS	126
I.2.2 - Étude de la résistivité du NIDOS	129
I.2.3 - Influence d'un film de NIDOS sur la diffusion des atomes de phosphore	134
I.2.4 - Conclusions	135
II- Étude électrique des oxynitrures	141
II.1 - Oxynitrures obtenus par oxydation du NIDOS	141
II.1.1 - Description du procédé technologique	141
II.1.2 - Profils d'azote obtenus	144
II.1.3 - Caractérisation C(V)	144
II.1.4 - Caractérisation I(V)	146
II.2 - Oxynitrures obtenus par recuit de NIDOS déposé sur oxyde	150
II.2.1 - Description du procédé technologique	150
II.2.2 - Profils d'azote obtenus	152
II.2.3 - Caractérisation C(V)	152
II.2.4 - Caractérisation I(V)	154
II.2.5 - Caractérisation V(t)	159
II.2.6 - Récapitulatif des résultats	163
Conclusion	167
Références bibliographiques	169
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	171
<u>ANNEXES</u>	177

Introduction générale

Le développement des circuits intégrés nécessite leur réduction à des dimensions toujours plus petites afin d'augmenter les fréquences d'utilisation ainsi que la densité d'intégration, et cette évolution demande un effort important de recherche dans l'amélioration des procédés technologiques. Les isolants de grille pour transistor à effet de champ métal/oxyde/semi-conducteur (MOSFET) n'ont pas échappé à la règle: le développement des procédés d'oxydation thermique rapide (Rapid Thermal Oxidation) a permis l'obtention de couches de silice ultra-minces présentant de bonnes qualités électriques [0.1-4]. D'ores et déjà, des épaisseurs de 65Å sont envisagées dans l'industrie.

Cette évolution ne doit cependant pas être responsable d'une détérioration des performances électriques de ces couches isolantes, i.e. diminution du champ électrique de claquage ou de la charge stockée au claquage. Afin d'améliorer ces grandeurs physiques, de nombreuses recherches ont été effectuées au sujet des couches oxynitrurées (stoechiométrie SiO_xN_y) qui ont montré des propriétés électriques supérieures à celles de l'oxyde de silicium SiO_2 [0.5-21]. L'obtention de ces oxynitrures se fait généralement par nitruration thermique rapide (Rapid Thermal Nitridation) sous haute température (supérieures à 1000°C) d'une couche d'oxyde préalablement obtenue par oxydation sèche [0.6-8]. Ce procédé utilise principalement deux sources gazeuses en tant que source d'azote:

- l'ammoniac NH_3 [0.9-14,22]
- le protoxyde d'azote N_2O [0.15-22]

La nitruration sous ammoniac a mis en évidence une incorporation d'atomes d'azote sous la surface de la couche d'oxyde [0.9-12]. Cependant, elle est aussi responsable de l'incorporation dans la couche d'oxyde d'une grande quantité d'atomes d'hydrogène qui vont jouer le rôle de pièges et entraîner une dégradation des performances électriques [0.13,14]. Pour pallier à ce problème, il est nécessaire d'effectuer une nouvelle oxydation thermique en suivant (procédé oxydation - nitruration - oxydation ou ONO) [0.9-14], procédé responsable d'une augmentation de l'épaisseur de la couche isolante difficile à contrôler.

Le protoxyde d'azote permet d'obtenir des couches oxynitrurées soit par oxydation directe du silicium [0.15], soit par nitruration d'une couche d'oxyde préexistante [0.16]. La réaction de nitruration correspond en fait à un mécanisme d'oxydation du silicium et les atomes d'azote se retrouvent donc confinés au niveau de l'interface oxyde/silicium [0.16-20]. Cette technique permet de s'affranchir des problèmes liés à la présence d'hydrogène mais elle est toujours responsable d'une méconnaissance de l'épaisseur de la couche isolante oxynitrurée [0.21].

Dernièrement, certains résultats de la littérature sous-entendent que l'incorporation d'azote à partir du protoxyde d'azote ne serait pas suffisante pour obtenir des performances électriques optimales, et suggèrent donc d'effectuer en suivant deux nitrurations, la première sous N_2O , la deuxième sous NH_3 (ce qui ne règle d'ailleurs pas les problèmes dus à l'incorporation d'atomes d'hydrogène dans la couche oxynitrurée) [0.22].

Une autre solution utilise de nouvelles sources gazeuses plus réactives comme le monoxyde d'azote NO [0.23]. Dans ce contexte, le dioxyde d'azote NO_2 ou même l'hydrazine N_2H_4 sont peut-être déjà à l'étude...

Au vu de l'ensemble de ces travaux, nous nous rendons compte qu'il est difficile de s'affranchir des problèmes liés à l'incorporation d'atomes d'hydrogène et de contrôler correctement l'épaisseur de la couche d'oxynitride. De plus, le procédé de nitruration thermique rapide sous haute température présente un inconvénient majeur: il ne permet pas d'avoir un bon contrôle de la teneur en azote de cette même couche et d'obtenir une bonne reproductibilité. Ainsi, il sera difficile voire impossible d'effectuer son optimisation.

Nous nous sommes donc engagés dans une toute autre voie: pourquoi ne pas chercher à remplacer la source d'azote gazeuse par une source d'azote "solide" et obtenir des couches oxynitrurées par oxydation de nitrure de silicium [0.24] ?

Il est connu que le nitrure de silicium Si_3N_4 ne s'oxyde que sous atmosphère humide et/ou sous très haute température (supérieures à $1100^\circ C$), procédé qui ne permet généralement pas d'obtenir des couches d'oxyde minces et de bonne qualité [0.25]. En revanche, si des films de nitrure (très) riche en silicium, i.e. de stoechiométrie SiN_x avec x très inférieur à $4/3$, pouvaient être déposés, il ne serait pas alors insensé de penser obtenir des cinétiques d'oxydation sèche suffisamment élevées et des épaisseurs significatives d'oxyde (d'oxynitrides ?) présentant de bonnes qualités isolantes. Un tel procédé permettrait de plus certainement d'avoir un bon contrôle de la teneur en azote de la couche oxynitrurée.

Notre travail a consisté à mettre au point cette nouvelle méthode d'obtention de couches oxynitrurées SiO_xN_y . Ce mémoire en est le compte-rendu, il comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'obtention de dépôts SiN_x par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à partir du mélange gazeux disilane/ammoniac ($\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$) et à la caractérisation de l'influence de divers paramètres sur la cinétique de dépôt. Cette étude nous permettra de mettre en évidence un nouveau matériau: le silicium dopé azote baptisé NIDOS (NItrogen DOped Silicon). Nous en profiterons aussi pour étudier les propriétés optiques du matériau SiN_x afin de définir la transition NIDOS/nitride riche en silicium.

N'ayant pas réussi à obtenir du NIDOS par LPCVD à partir du mélange silane/ammoniac, nous avons songé à utiliser les potentialités des fours à procédés thermiques rapides (RTP). Ce sera l'objet du deuxième chapitre: nous décrirons tout d'abord le fonctionnement de la machine RTP JETLIGHT 200 installée au LAAS-CNRS, puis nous étudierons l'obtention de films SiN_x par RTCVD (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition) à partir du mélange silane/ammoniac (SiH_4/NH_3).

Ayant obtenu du silicium dopé azote grâce à deux techniques de dépôt différentes et suivant notre idée de base, le troisième chapitre décrira l'oxydation thermique de ce matériau et déterminera les influences sur la cinétique d'oxydation de divers paramètres tels que la teneur en azote ou l'épaisseur du film. Cette étude nous permettra de mettre en évidence deux méthodes d'obtention de couches oxynitrurées, soit par oxydation directe du NIDOS, soit par recuit du NIDOS déposé sur oxyde. Nous serons ainsi finalement amenés à étudier l'oxynitride SiO_xN_y en tant que matériau.

Dans un quatrième et dernier chapitre, nous étudierons la compatibilité du silicium dopé azote avec la technologie silicium liée aux circuits intégrés. Nous présenterons ensuite les divers procédés permettant l'obtention de structures capacitives métal/oxynitride/semi-conducteur à partir de NIDOS. Elles nous permettront la caractérisation des performances électriques des divers oxynitrides obtenus.

Enfin, nous conclurons sur les possibilités de développement et d'optimisation de ces nouveaux procédés.

Références bibliographiques

- [0.1] J. P. Ponpon, J. J. Grob, A. Grob, R. Stuck: J. Appl. Phys., vol.59, p.3921 (1986)**
- [0.2] Y. Miyai, K. Yoneda, H. Oishi, H. Uchida, M. Inoue: J. Electrochem. Soc., vol.135, p.150 (1988)**
- [0.3] A. Yahia Messaoud: thèse de doctorat, INSA Toulouse (1991)**
- [0.4] G. Q. Lo, D. L. Kwong, K. J. Abbott, D. Nazarian: J. Electrochem. Soc., vol.140, p.L16 (1993)**
- [0.5] T. Ito, T. Nakamura, H. Ishikawa: IEEE Trans. on Elec. Devices, vol.ED29, p.498 (1982)**
- [0.6] M. M. Moslehi, S. C. Shatas, K. C. Saraswat: Proc. 5th Int. Symp. Silicon Mat. Sci. Technol., ECS vol.86, p.379 (1986)**
- [0.7] T. Hori, H. Iwasaki, Y. Naito, E. Esaki: IEEE Trans. on Elec. Devices, vol.ED34, p.2238 (1987)**
- [0.8] J. Nulman, J. P. Krusius, L. Rathburn: IEDM Tech. Dig., p.169 (1984)**
- [0.9] T. Hori, H. Iwasaki, K. Tsuji: IEEE Trans. on Elec. Devices, vol.36, p.340 (1989)**
- [0.10] G. J. Dunn, S. A. Scott: IEEE Trans. on Elec. Devices, vol.37, p.1719 (1990)**
- [0.11] M. M. Moleshi, K. C. Saraswat, S. C. Shatas: Appl. Phys. Lett., vol.47, p.1113 (1985)**

- [0.12] M. Dutoit, P. Letourneau, J. Mi, N. Novkovski, J. Manthey, J. Solo de Zaldivar: J. Electrochem. Soc., vol.140, p.549 (1993)
- [0.13] R. Koba, R. E. Tressler: J. Electrochem. Soc., vol.135, p.144 (1988)
- [0.14] D. V. Dimaria, J. H. Stathis: J. Appl. Phys., vol.70, p.1500 (1991)
- [0.15] H. W. Ting, G. Q. Lo, J. Ahn, T. Y. Chu, D. L. Kwong: IEEE Electron. Device Lett., vol.12, p.416 (1991)
- [0.16] H. Fukuda, M. Yasuda, T. Iwabuchi, S. Ohno: IEEE Electron. Device Lett., vol.12, p.587 (1991)
- [0.17] A. B. Joshi, G. Yoon, J. Kim, G. Q. Lo, D. L. Kwong: IEEE Trans on Elec. Devices, vol.40, p.1437 (1993)
- [0.18] M. Yasuda, H. Fukuda, T. Iwabuchi, S. Ohno: Jap. J. Appl. Phys., vol.30, p.3597 (1991)
- [0.19] Y. Okada, P. Tobin, V. Lakhotia, W. A. Feil, S. A. Ajuria, R. I. Hedge: Appl. Phys. Lett., vol.63(2), p.194 (1993)
- [0.20] P. Lange, H. Bernt, E. Hartmansgruber, F. Naumann: J. Electrochem. Soc., vol.141, p.259 (1994)
- [0.21] Z. Liu, H. Wann, P. K. Ko, C. hu, Y. C. Chung Cheng: IEEE Electron. Device Lett., vol.13, p.402 (1992)
- [0.22] G. W. Yoon, A. B. Joshi, J. Kim, D. L. Kwong: IEEE Electron. Device Lett., vol.14, p.179 (1993)
- [0.23] Z. Q. Yao, H. B. Harrison, S. Dimitrijevic, D. Sweatman, Y. T. Yeow: Appl. Phys. Lett., vol.64, p.3584 (1994)
- [0.24] F. H. P. Habraken, A. E. T. Kuiper: Thin Solid Films, vol.193, p.665 (1990)
- [0.25] H. Du, R. E. Tressler, K. E. Spear, C. G. Pantano: J. Electrochem. Soc., vol.136, p.1527 (1989)

Chapitre I

Obtention de silicium dopé azote par LPCVD à partir du mélange disilane/ammoniac

INTRODUCTION

En technologie silicium, la réalisation de composants utilise les propriétés des couches de nitrure de silicium Si_3N_4 en tant que masque à l'oxydation pour les structures planar ou en tant que diélectrique de grille pour les jonctions métal/nitrure/silicium [I.1-2]. Pour ces diverses applications, ce matériau peut être obtenu par pulvérisation (sputtering) ou par des méthodes de dépôt chimique en phase vapeur type PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) mais les meilleures qualités de nitrure de silicium sont obtenues par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à partir des mélanges gazeux silane/ammoniac ou dichlorosilane/ammoniac.

Cependant, dans ces cas-là, des déviations significatives de la stoechiométrie sont difficiles à obtenir. En particulier, une augmentation de la concentration en atomes de silicium dans le dépôt (grâce à une augmentation de la pression partielle de silane ou de la température) entraîne une mauvaise uniformité d'épaisseur sur le substrat [I.3] et induit une phase polycristalline qui ne permet pas un bon contrôle de l'épaisseur, en particulier pour le dépôt de couches minces (inférieures à $100\text{\AA}$). Par exemple, il a été démontré que les films de nitrure de silicium obtenus à partir du mélange gazeux dichlorosilane/ammoniac présentent des "trous" et qu'il est donc impossible d'obtenir des épaisseurs inférieures à $50\text{\AA}$ [I.4].

Afin d'améliorer cet état de fait, la filière disilane Si_2H_6 a été développée au LAAS-CNRS. Des couches minces de nitrure stoechiométrique ou riche en silicium ont ainsi pu être obtenues par LPCVD à partir du mélange disilane/ammoniac à des températures inférieures à 600°C , ceci avec une bonne homogénéité sur le substrat et le long de la charge. Il a de plus été démontré que l'ammoniac est moins réactif que le disilane à ces températures et que, par conséquent, pour un rapport des débits d'ammoniac et de disilane donné, une diminution de la température va entraîner une diminution du rapport N/Si dans le dépôt [I.5]. Ainsi, nous pouvons penser obtenir, par une diminution de la température de dépôt, des films de stoechiométrie SiN_x avec x très inférieur à $4/3$.

Ce chapitre montrera comment obtenir des dépôts de stoechiométrie SiN_x par LPCVD à partir de disilane Si_2H_6 et d'ammoniac NH_3 .

Dans une première partie, nous présenterons la méthode d'obtention de ces dépôts et les résultats obtenus concernant leurs cinétiques ainsi que leurs compositions. Nous mettrons alors en évidence les propriétés particulières d'un nouveau matériau: le silicium dopé azote baptisé NIDOS (NItrogen DOped Silicon).

Dans une deuxième partie, nous développerons la théorie de Clausius-Mossotti relative aux milieux diélectriques hétérogènes et nous l'appliquerons au mélange silicium amorphe / nitrure de silicium. Nous caractériserons ainsi plus en détail les propriétés optiques et structurales du matériau SiN_x .

I- ÉTUDE DES DÉPÔTS SiN_x OBTENUS PAR LPCVD

I.1 - Méthodes d'obtention et de caractérisation

I.1.1 - Présentation du four LPCVD

Les films LPCVD ont été déposés dans un four horizontal à murs chauds de type TEMPRESS, dimensionné pour des plaquettes 4 pouces (diamètre intérieur du four: 135mm). Il est constitué d'un élément chauffant dans lequel est placé le tube en quartz, d'un cabinet de gaz qui gère la distribution et la régulation des débits de gaz réactifs, et d'un système de pompage à vide du tube (figure I.1).

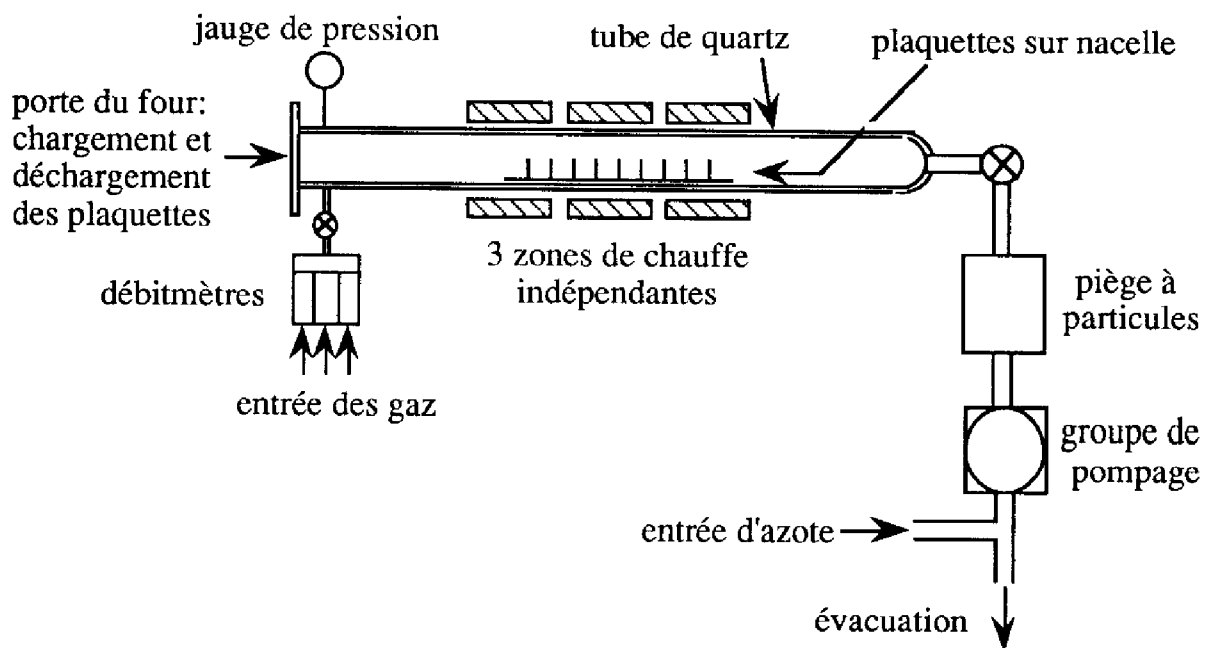


Figure I.1: représentation schématique du four LPCVD

La régulation en température se fait de manière distincte à l'avant, au milieu et à l'arrière du four afin de maintenir la température constante (à plus ou moins 0,5°C près) dans une zone de 90 cm au centre du tube. Les capteurs de température sont des thermocouples de type R (platine / platine - rhodium 10%).

Avant toute expérience de dépôt et à l'aide d'une canne thermocouple, le profil en température du four est effectué sans injection de gaz et sans charge, le réacteur étant fermé. Il permet de vérifier que la température du four correspond bien à la température voulue avec la précision recherchée, ceci tout le long de la zone isotherme.

Le pompage dans le tube se fait par l'intermédiaire d'un groupe ROOTS et d'une pompe de vide primaire (débit de pompage supérieur à 150 m³/h). L'évacuation des gaz se fait par l'arrière du tube. La pompe est protégée par un filtre permettant de piéger les particules pouvant apparaître lors d'un dépôt. Les gaz résiduels sont évacués vers l'extérieur après avoir été dilués dans de l'azote.

La régulation en pression est obtenue grâce à l'asservissement d'une vanne "papillon" par deux jauges BARATRON de type capacitif placées à l'entrée du tube et couvrant une gamme de contrôle de 1 millitorr à 10 torrs.

Les dépôts sont obtenus par pyrolyse des gaz réactants, injectés au niveau de l'entrée du four. Leurs débits sont contrôlés en permanence par l'intermédiaire de débitmètres massiques TYLAN (valeurs maximales pour le disilane et l'ammoniac: 200 sccm).

L1.2 - Caractéristiques des dépôts LPCVD

Les films SiN_x ont été déposés sur des plaquettes 4 pouces, d'orientation cristallographique (111), ayant été préalablement oxydées. Cette couche d'oxyde (1200Å d'épaisseur environ) nous permettra par la suite d'obtenir une meilleure précision sur les mesures d'épaisseur et d'indice des dépôts par ellipsométrie et par profilométrie.

Les plaquettes sont positionnées verticalement sur une nacelle en quartz placée au centre du four lors du dépôt, leur face polie tournée vers l'entrée du tube pour recevoir le flux des gaz. L'écartement entre plaquettes est pris constant pour avoir une bonne homogénéité de dépôt le long de la charge. Un certain nombre de plaquette-écrans (5 en général) placées à l'avant de la nacelle permet de s'affranchir de l'influence thermique de la zone d'entrée.

Dans de précédentes études, il a été montré dans l'équipe que des dépôts de silicium amorphe pouvaient être obtenus à partir de disilane, ceci avec une bonne homogénéité sur plaque et le long de la charge [I.6-7]. Afin de conserver ces avantages, nous avons gardé les mêmes conditions de dépôt pour le mélange disilane/ammoniac:

- température: 465°C
- pression totale: 200 mtorr
- distance inter-plaquette: 20 mm

Les temps de dépôt ont ensuite été choisis de manière à obtenir des épaisseurs suffisantes pour les diverses techniques de caractérisation utilisées.

Puisque tous les dépôts ont été obtenus à la même température, il nous a été impossible d'étudier l'influence de la température sur la composition des dépôts SiN_x . Il a en effet été montré qu'au dessus de 465°C, les dépôts de silicium amorphe à partir de disilane Si_2H_6 ne sont pas homogènes et que, par ailleurs, les vitesses de dépôt sont très (trop) faibles en dessous de cette température [I.6]. C'est pourquoi, nous avons considéré que ces phénomènes étaient conservés pour le mélange gazeux $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ et nous nous sommes donc bornés à étudier l'influence de la pression partielle d'ammoniac sur la vitesse de dépôt et sur la composition des films. L'ensemble des valeurs des débits choisis pour le disilane et l'ammoniac est résumé dans le tableau I.1:

$d(\text{Si}_2\text{H}_6)$ (sccm)	$d(\text{NH}_3)$ (sccm)	$R = d(\text{NH}_3)/d(\text{Si}_2\text{H}_6)$
100	1	0,01
100	6	0,06
100	18	0,18
100	26	0,26
100	36	0,36
50	25	0,5
50	50	1
50	100	2
50	150	3

Tableau I.1: récapitulatif des valeurs des débits de disilane et d'ammoniac

Ainsi, chaque dépôt sera caractérisé par le rapport entre le débit d'ammoniac et le débit de disilane, appelé rapport des débits des gaz et noté R.

I.1.3 - Méthode opératoire

La nacelle chargée de plaquettes est positionnée au centre du four, puis est laissée quelque temps afin que l'ensemble monte en température et que la température du four retrouve sa position d'équilibre. L'atmosphère du four est ensuite purgée par l'intermédiaire d'une série de cycles de pompage et de remplissage en azote.

Enfin, après un dernier pompage, l'ammoniac est introduit en premier (pas de risque de dépôt) et lorsque son débit est stabilisé, le disilane est introduit à son tour. Le dépôt commence alors effectivement. Il faut un maximum de 10 secondes pour que la pression totale et le débit de disilane se stabilisent aux valeurs voulues. Ce temps correspond à moins de 2% du temps de dépôt et les erreurs dues au régime transitoire pourront ainsi être négligées (cela correspond au plus à une monocouche de silicium déposée).

A la fin du dépôt, les vannes de gaz sont fermées et le pompage est mis en route, la pression totale et les pressions partielles d'ammoniac et de disilane diminuent donc brutalement et le dépôt cesse immédiatement. Ici aussi, l'influence du transitoire sera considérée comme négligeable. Quelques cycles de pompage et de purge seront alors nécessaires afin de débarrasser l'atmosphère du four de toute trace de disilane et d'ammoniac et de pouvoir décharger les plaquettes.

I.1.4 - Méthodes de caractérisation

Les caractéristiques des films SiN_x déposés (épaisseur et indice de réfraction) ont été mesurées grâce à deux techniques éventuellement couplées: l'ellipsométrie et la profilométrie.

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation basée sur l'exploitation de la transformation de la polarisation qui se produit lorsqu'un faisceau de lumière polarisée est réfléchi ou transmis à travers le film étudié [I.8]. Elle a le grand avantage d'être non-destructive et permet entre autres de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n - ik$ où n et k sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du film. Nous avons décidé de travailler en infrarouge, plus exactement à une longueur d'onde de $8300\text{\AA}$: les coefficients d'extinction des divers matériaux présents (silicium Si, oxyde de silicium SiO_2 et nitrure riche en silicium SiN_x) sont quasiment nuls à cette longueur d'onde et une meilleure précision sera ainsi obtenue pour les mesures.

La profilométrie est une méthode de caractérisation destructive de l'épaisseur d'un dépôt: elle nécessite d'effectuer une "marche" dans le film étudié. Sa méthode est basée sur le déplacement d'un stylet micrométrique solidaire d'une ferrite dont le déplacement entre deux bobines induit un courant mesurable en relation avec le relief (dans notre cas, la hauteur de marche).

Les marches ont été réalisées sur les films SiN_x grâce à une attaque chimique propre au silicium: un bain $\text{HF-HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$ dans les proportions 1-50-20. Cette attaque a la propriété d'être sélective par rapport à l'oxyde de silicium, ce qui permet de limiter les phénomènes de sur-gravure et donc les imprécisions sur la mesure par profilométrie.

I.2 - Cinétiques et indices des dépôts SiN_x

I.2.1 - Influence du débit d'ammoniac sur la vitesse de dépôt

Connaissant les épaisseurs et les temps de dépôt, nous avons pu calculer les vitesses de dépôt V_d en fonction du rapport des débits des gaz R. Les résultats sont résumés dans le tableau I.2:

R	0	0,01	0,06	0,18	0,26	0,36	0,5	1	2	3
V_d (Å/min)	34,0	34,0	30,8	27,5	26,8	25,0	22,6	17,6	10,9	7,6

Tableau I.2: vitesse de dépôt en fonction du rapport des débits des gaz R

Plus le rapport des débits des gaz augmente, plus le dépôt de silicium est inhibé et plus la vitesse de dépôt diminue. De plus, le résultat obtenu pour $R = 0,01$ est identique à celui obtenu en disilane pur ($R = 0$) [I.6]: la précision que nous avons sur la mesure de l'épaisseur mais aussi sur celle du débit d'ammoniac n'est dans ce cas pas suffisante pour distinguer l'influence de l'ammoniac lors du dépôt. Ainsi, par la suite, nous nous permettrons de considérer que les résultats obtenus en disilane pur sont valables pour $R = 0,01$.

Afin de mieux connaître l'influence de l'ammoniac sur la cinétique de dépôt, nous avons étudié les variations de V_d avec la grandeur $1/(1+R)$ (figure I.2):

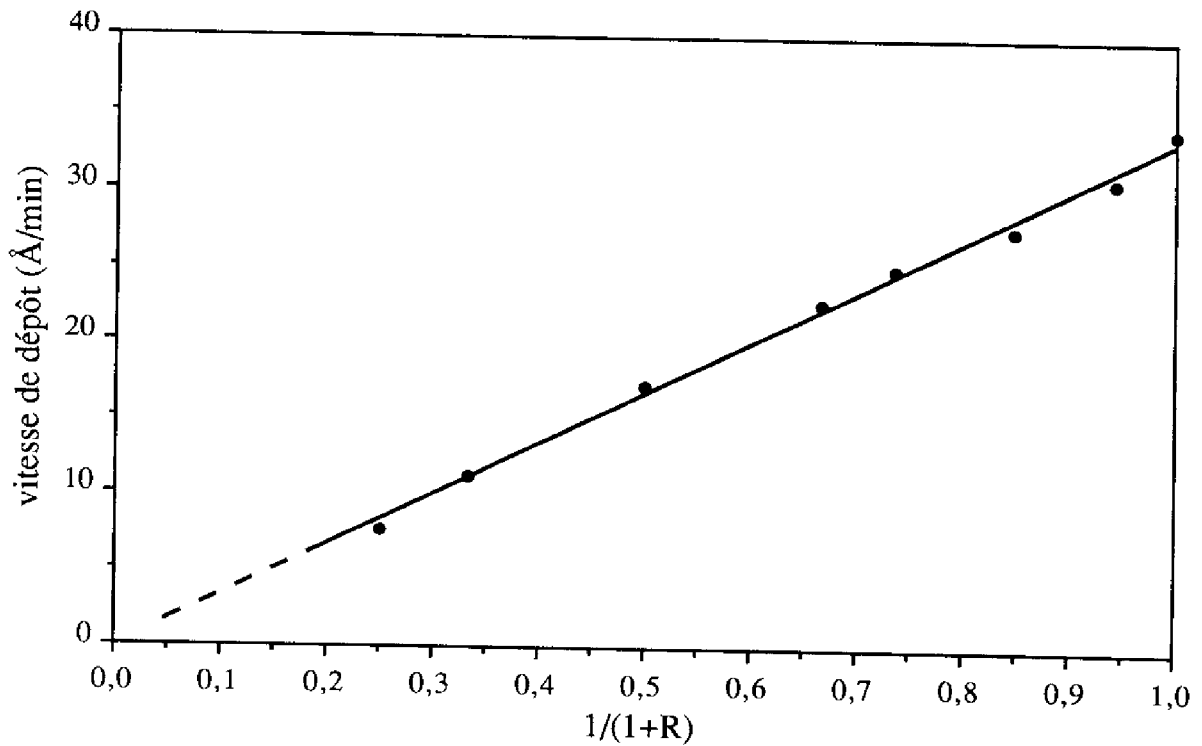


Figure I.2: variations de la vitesse de dépôt avec $1/(1+R)$

Nous mettons en évidence une relation de la forme:

$$V_d = V_{d0} \frac{1}{1 + R} \quad (I.1)$$

où V_{d0} représente la vitesse de dépôt du silicium amorphe en disilane pur dans les conditions de température et de pression de l'expérience. En tenant compte du fait que: $R = \frac{d_{NH_3}}{d_{Si_2H_6}}$, on obtient facilement:

$$V_d = V_{d0} \frac{d_{Si_2H_6}}{d_{Si_2H_6} + d_{NH_3}} = V_{d0} \frac{P_{Si_2H_6}}{P_{Si_2H_6} + P_{NH_3}} = V_{d0} \frac{P_{Si_2H_6}}{P_{totale}} \quad (I.2)$$

où $P_{Si_2H_6}$, P_{NH_3} et P_{totale} représente respectivement les pressions partielles de disilane et d'ammoniac, et la pression totale du dépôt.

D'après l'équation (I.2), l'influence de l'ammoniac sur la vitesse de dépôt se réduit à la diminution de la pression partielle de disilane due à sa présence: en clair, l'ammoniac se comporte comme un gaz neutre lors du dépôt.

Ainsi, puisque l'influence du débit d'ammoniac a été clairement dissociée de celle de la pression ou de la température, les cinétiques de dépôt des films SiN_x pourront être facilement déduites à partir de celles de V_{do} (obtenues en disilane pur et préalablement étudiées dans l'équipe [I.6]) et de la relation (I.1). Nous n'avons donc pas eu à étudier complètement l'influence de la température et nous avons donc orienté nos recherches vers l'étude de la composition des films SiN_x .

I.2.2 - Influence du débit d'ammoniac sur l'indice de réfraction

L'indice de réfraction n de chaque dépôt a été mesuré par ellipsométrie ($8300\text{\AA}$) de telle manière que les mesures d'épaisseur par profilométrie et par ellipsométrie coïncident, le coefficient d'extinction k étant considéré comme nul. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

R	0	0,06	0,18	0,26	0,36	0,5	1	2	3
$n(8300\text{\AA})$	4	4	3,95	3,9	3,9	3,85	3,85	3,75	3,45

Tableau I.3: indice de réfraction ($8300\text{\AA}$) en fonction du rapport de débit des gaz R

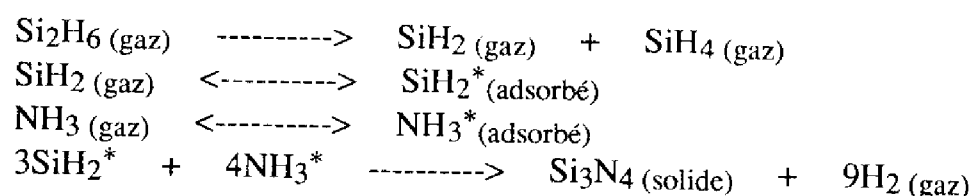
En toute logique, plus R augmente, plus l'incorporation d'atomes d'azote dans le dépôt est importante et plus l'indice de réfraction diminue.

Une étude similaire a déjà été faite dans l'équipe par K. L. Kouassi pour des rapports des débits de gaz beaucoup plus importants ($R > 10$) [I.5]. Des dépôts d'indice de réfraction légèrement supérieur à celui du nitrure de silicium Si_3N_4 (égal à 2 à $8300\text{\AA}$) ont alors été obtenus. Ici, nous mettons en évidence des dépôts d'indice de réfraction légèrement inférieur à celui du silicium amorphe (égal à 4 à $8300\text{\AA}$), à savoir ce que nous pourrions considérer comme des nitrures "très riches" en silicium. Cependant, nous nous sommes aussi rendus compte que ces dépôts ne sont pas attaqués par l'acide fluorhydrique HF (la vitesse d'attaque est inférieure à $1\text{ \AA}/\text{min}$) et il ne peut donc pas s'agir de "nitrure".

Ces résultats, associés au fait que l'ammoniac agit comme un gaz neutre lors du dépôt (à l'inverse du dépôt de nitrure de silicium [I.5]), nous ont incités à considérer que nous avions affaire à un matériau nouveau: le silicium dopé azote encore baptisé NIDOS (NItrogen DOped Silicon).

I.2.3 - Mécanismes réactionnels des dépôts à partir du mélange Si₂H₆/NH₃

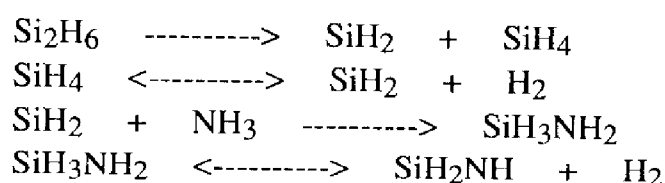
Dans la littérature, les étapes de la synthèse de nitrure de silicium à partir de disilane et d'ammoniac se présentent ainsi [I.5]:



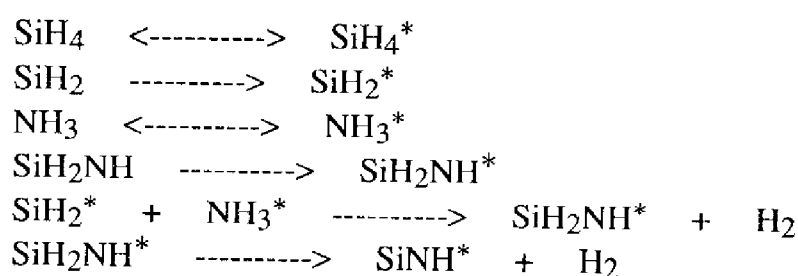
Selon ces équations chimiques, le dépôt de nitrure de silicium se fait principalement par la réaction du silylène SiH₂* avec l'ammoniac NH₃*. Cependant, elles ne permettent pas de rendre compte de l'existence de nitrures riches en silicium et encore moins de silicium dopé azote. Il est donc nécessaire d'envisager un autre phénomène de dépôt.

L'obtention de silicium dopé azote nécessite l'intervention dans la phase gazeuse d'une molécule comprenant une liaison Si-N, à savoir le monosilylamine SiH₃NH₂. Ainsi, en prenant en compte cette molécule, il a été supposé que le dépôt à partir du mélange gazeux Si₂H₆/NH₃ se fait par l'intermédiaire des équations suivantes [I.9]:

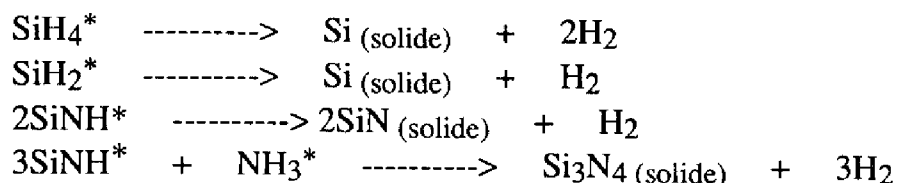
réactions en phase gazeuse



réactions d'adsorption



réactions de dépôt



L'astérisque * représente les espèces chimiques adsorbées à la surface du dépôt.

Ce système prend en compte les mécanismes d'adsorption des radicaux SiH_4^* , SiH_2^* , SiH_2NH^* et NH_3^* , cependant, nous ne nous occuperons pas des effets dus à SiH_4^* , négligeables pour des températures aussi basses (465°C) [I.6,10].

Si le débit d'ammoniac est nul, seul le dépôt de silicium à partir de SiH_2^* aura lieu et du silicium sera bien évidemment obtenu.

Si le débit d'ammoniac est faible, la formation de SiH_3NH_2 , celle de SiH_2NH^* et le dépôt de "SiN" seront peu importants et le dépôt de silicium à partir de SiH_2^* sera prépondérant. Ainsi, une faible quantité d'azote sera incorporée dans le dépôt (dopage) et du silicium dopé azote sera obtenu. L'augmentation du débit d'ammoniac sera alors responsable d'une augmentation du dopage en azote.

Cependant, plus le débit d'ammoniac augmentera, plus la formation de SiH_3NH_2 , et donc l'incorporation de "SiN" dans le dépôt, seront plus importante et plus le dépôt de silicium à partir de SiH_2^* sera inhibé. Ainsi, du silicium dopé azote ou du nitrure riche en silicium seront respectivement obtenus à faible débit ou à fort débit d'ammoniac. En première approximation, nous pouvons considérer que la transition entre les deux matériaux a lieu lorsque les deux cinétiques de dépôt opèrent de manière identique:



Ainsi, la transition NIDOS/nitrure de silicium pourra être définie pour un dépôt Si_2N ($\text{Si} + \text{SiN}$) soit un rapport N/Si égal à 0,5.

Enfin, si le débit d'ammoniac continue à augmenter jusqu'à atteindre des valeurs très importantes, le dépôt se fera principalement à partir de SiH_2NH^* . Un dépôt de stoechiométrie approximative "SiN" (nitrure riche en silicium) sera obtenu et il y aura formation de nitrure stoechiométrique Si_3N_4 s'il y a suffisamment d'ammoniac pour qu'il y ait adsorption de NH_3^* .

Cette théorie a l'avantage d'expliquer la formation de dépôt SiN_x de stoechiométrie quelconque et l'obligation d'utiliser l'ammoniac en excès pour obtenir du nitrure stoechiométrique Si_3N_4 . Il est bien sûr fort possible que des silylamine d'ordre supérieur interviennent dans le système d'équations chimiques: nous n'émettons ici qu'une hypothèse afin d'expliquer le dépôt à partir du mélange gazeux disilane/ammoniac et l'obtention de NIDOS et nous laisserons l'étude complète à de véritables chimistes.

I.2.4 - Homogénéités d'épaisseur et d'indice des dépôts SiN_x obtenus

Afin de rendre compte de la qualité de la technique de dépôt, il est nécessaire de s'intéresser aux homogénéités d'épaisseur et d'indice des dépôts de silicium dopé azote obtenus par LPCVD. Elles peuvent être évaluées par le calcul d'un indice d'hétérogénéité noté h et exprimé en pourcentage (selon la norme industrielle de MOTOROLA). Pour une grandeur G donnée, h s'écrit sous la forme suivante:

$$h = \left| \frac{G_{\text{bord}} - G_{\text{réf}}}{G_{\text{réf}}} \right| \times 100 \quad (\text{I.3})$$

où $G_{\text{réf}}$ et G_{bord} sont respectivement les mesures de G au milieu et à 5 millimètres du bord de la plaquette. Ainsi, plus l'indice h est faible et meilleur est le dépôt.

L'étude en disilane pur ayant déjà été faite et ayant donné des résultats de qualité ($h \leq 5\%$) [I.6], nous nous sommes surtout intéressés aux dépôts obtenus avec des rapports des débits des gaz R conséquents: $R = 0,36$ et $R = 3$.

Les homogénéités d'épaisseur et d'indice ont été déterminées sur un diamètre perpendiculaire au méplat donc vertical par rapport à la position des plaquettes dans le four, elles sont représentées sur les figures I.3, I.4, I.5 et I.6. Les valeurs des divers indices d'hétérogénéité sont résumées dans le tableau I.4:

	$R = 0,36$	$R = 3$
h (épaisseur) (%)	5	8
h (indice) (%)	2,8	2,5

Tableau I.4: indice d'hétérogénéité de l'épaisseur et de l'indice de réfraction pour $R = 0,36$ et $R = 3$

Comme l'ammoniac agit comme un gaz neutre et influe très peu sur les phénomènes de dépôt, les dépôts de silicium dopé azote obtenus par LPCVD ont conservé la qualité de ceux obtenus en disilane pur avec des conditions de dépôt similaires.

Les augmentations d'épaisseur et d'indice en bord de plaquette peuvent être aisément expliquées. Il a en effet été montré dans le cadre du dépôt de silicium à partir de disilane pur [I.11] que la concentration en silylène SiH_2 sur les bord des plaquettes est supérieure à celle de la zone interplaquette. En considérant que ce résultat s'applique encore dans notre cas, la vitesse de dépôt de silicium à partir de SiH_2 sera plus importante en bord de plaque qu'en son centre, entraînant une sur-épaisseur mais aussi une diminution de la teneur en azote dans le dépôt et donc une augmentation de l'indice de réfraction.

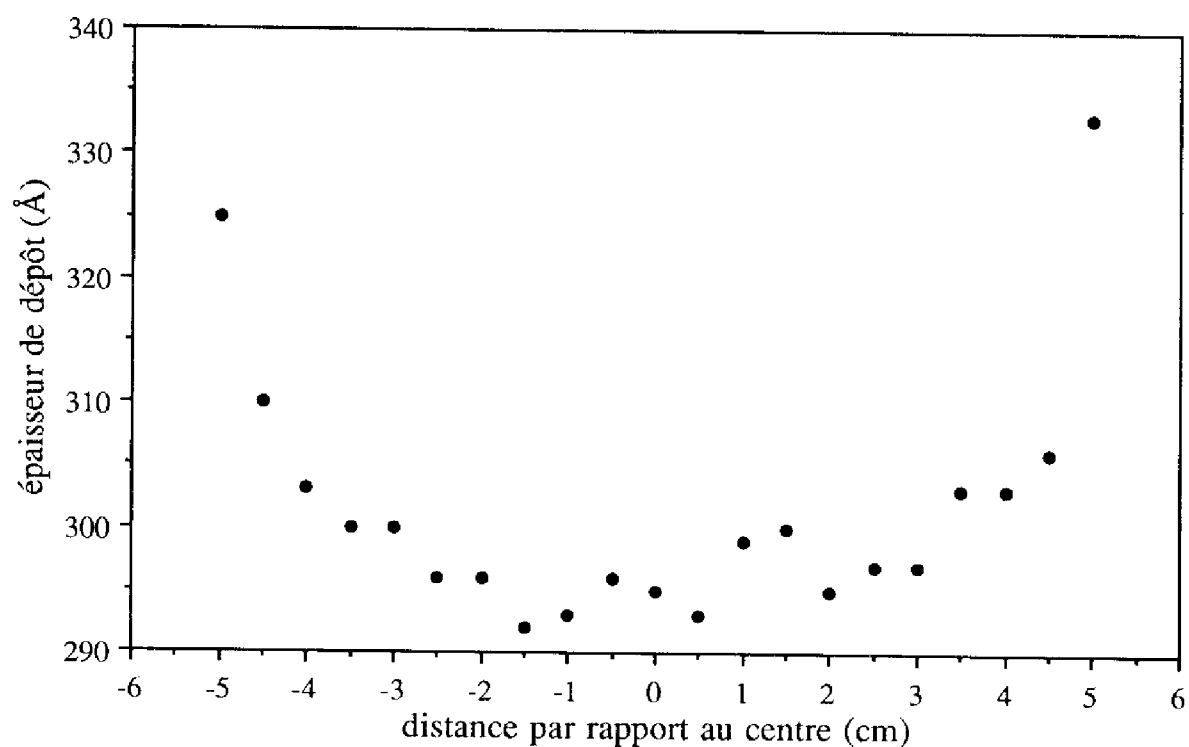


Figure I.3: homogénéité d'épaisseur pour $R = 0,36$

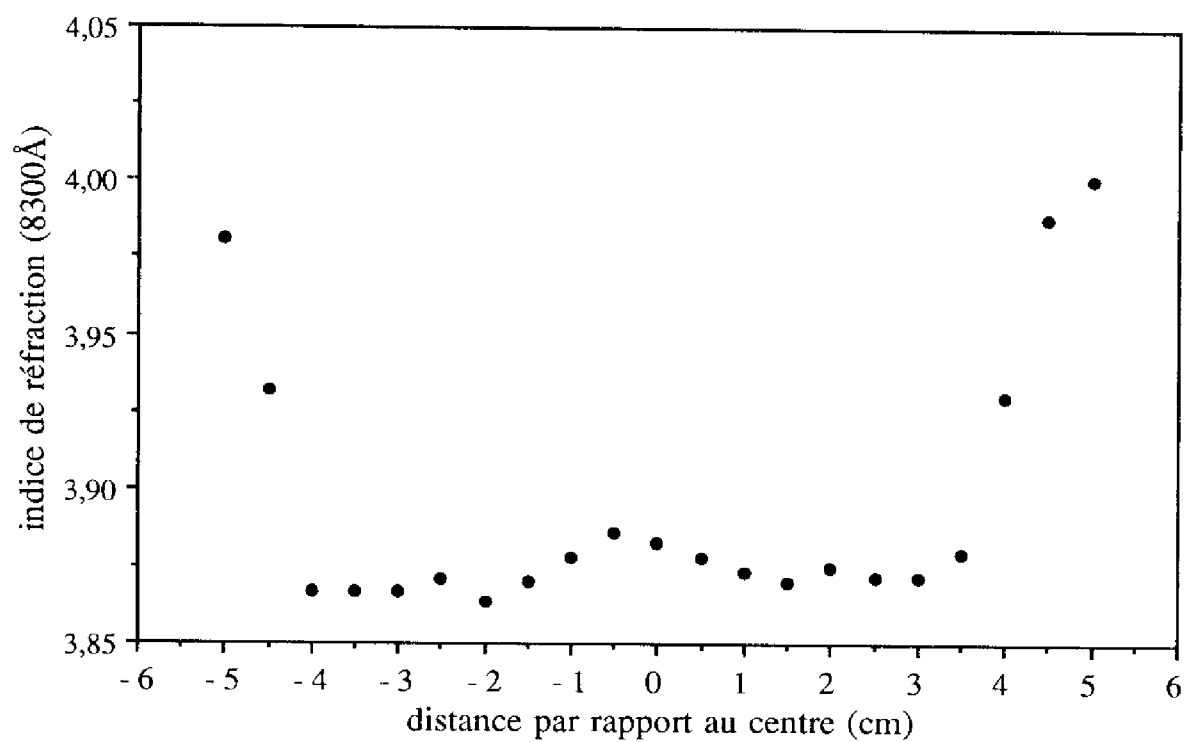


Figure I.4: homogénéité d'indice pour $R = 0,36$

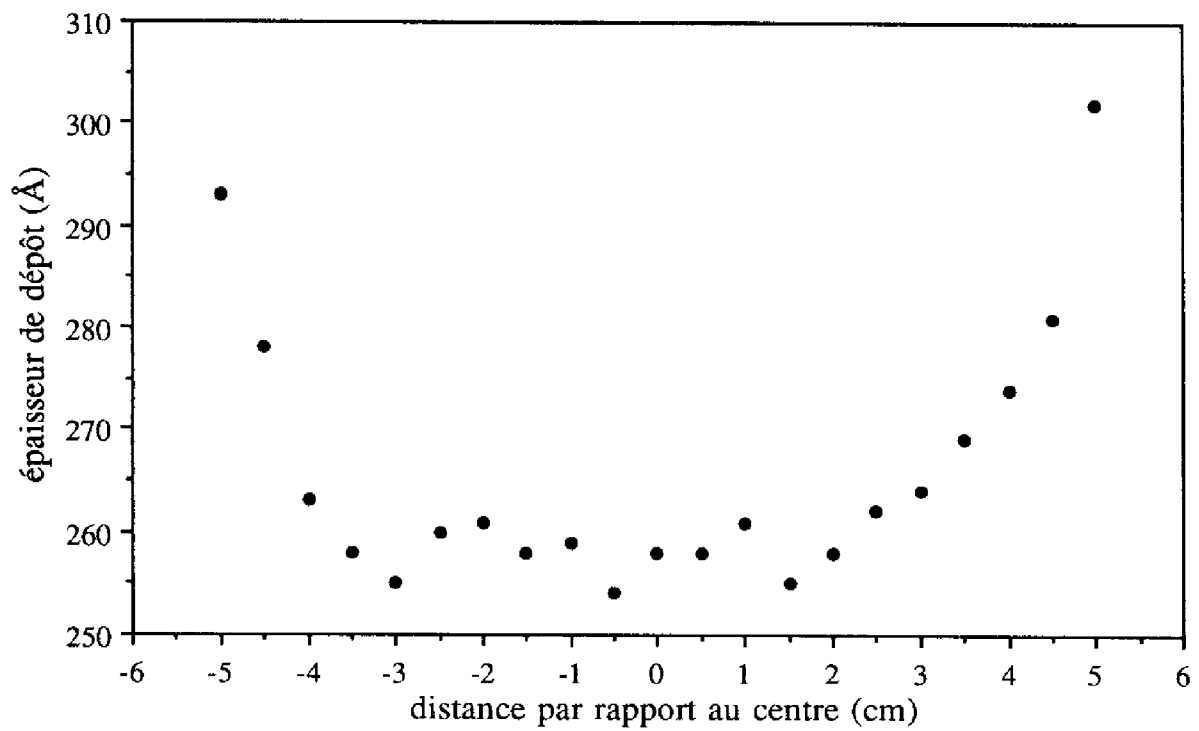


Figure I.5: homogénéité d'épaisseur pour $R = 3$

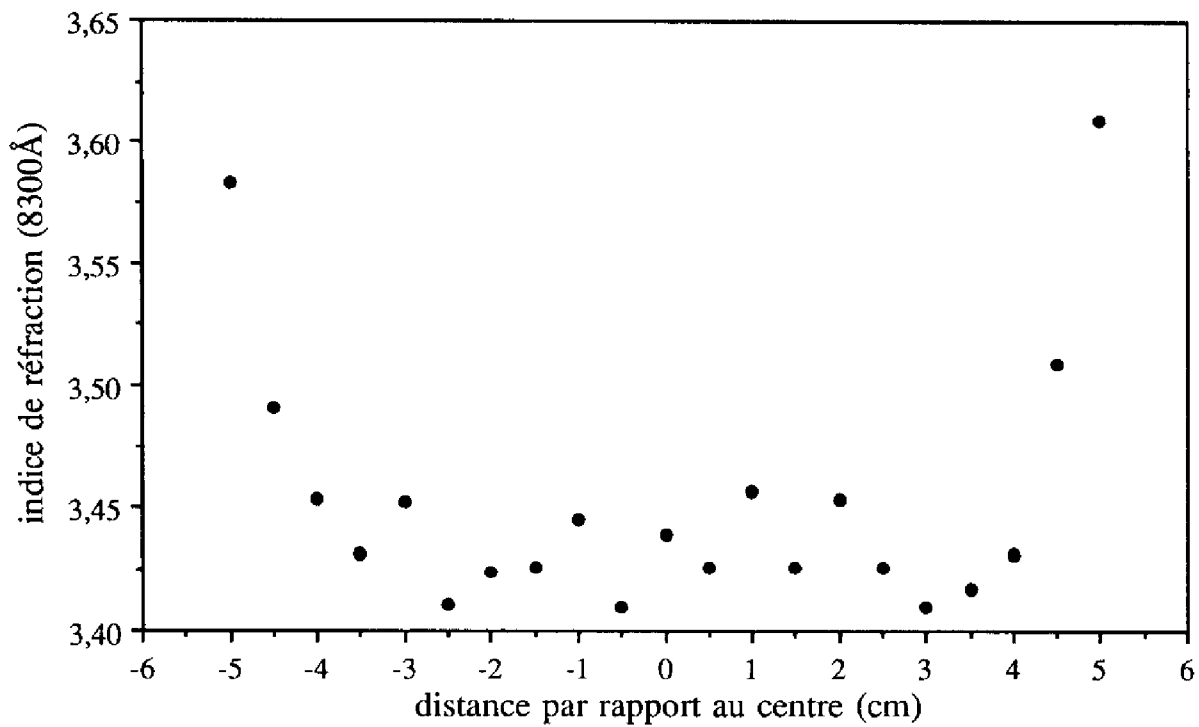


Figure I.6: homogénéité d'indice pour $R = 3$

II- PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET STRUCTURALES DU MATÉRIAU SiN_x

Nous avons mis en évidence l'existence de silicium dopé azote ou NIDOS dont les propriétés sont fondamentalement différentes de celles du nitrure riche en silicium. Ces deux matériaux peuvent être cependant représentés par la même stoechiométrie SiN_x, x étant proche de 0 pour le premier et proche de 4/3 pour le second. Les différences de propriétés ne peuvent s'expliquer que par la structure même du matériau SiN_x et il est donc nécessaire de s'y intéresser afin de pouvoir établir clairement la transition entre NIDOS et nitrure de silicium.

II.1 - Propriétés diélectriques des milieux hétérogènes

II.1.1 - Théorie du milieu effectif

Dans toute la suite, nous considérerons que la constante diélectrique du vide ϵ_0 est égale à 1. Ainsi, la constante diélectrique d'un milieu sera égale à sa constante diélectrique relative et ces deux grandeurs seront toutes les deux confondues sous la notation ϵ .

Considérons maintenant un réseau cubique simple de maille cristallographique a , d'atomes de polarisabilité α et de concentration volumique $n = a^{-3}$ (modèle de Clausius-Mossotti), la théorie des matériaux diélectriques homogènes permet d'obtenir l'équation de Clausius-Mossotti [I.12]:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha \quad (I.4)$$

Dans le cas d'un milieu hétérogène constitué par le mélange de deux phases A et B de polarisabilités respectives α_A et α_B , l'équation (I.4) peut se mettre sous la forme:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_A \alpha_A + n_B \alpha_B) \quad (I.5)$$

Si les constantes diélectriques ϵ_A et ϵ_B des phases A et B sous leur forme pure existent, nous pouvons utiliser l'équation (I.4) pour réécrire l'équation (I.5), obtenant ainsi l'équation de Lorentz-Lorenz [I.13]:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_A \frac{\epsilon_A - 1}{\epsilon_A + 2} + f_B \frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \quad (I.6)$$

où $f_{A,B} = n_{A,B}/(n_A + n_B)$ représentent les fractions volumiques des phases A et B dans le milieu hétérogène.

Maintenant, si nous considérons que les phases A et B ne sont pas mélangées à l'échelle atomique mais forment plutôt des régions suffisamment larges pour posséder leur propre identité diélectrique, le milieu hôte ne pourra plus être considéré comme le vide ($\epsilon_0 = 1$) mais aura sa propre constante diélectrique ϵ_h . L'équation (I.6) s'écrit alors:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon_h}{\epsilon_A + 2\epsilon_h} + f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon_h}{\epsilon_B + 2\epsilon_h} \quad (I.7)$$

Enfin, en supposant que le milieu hôte n'est autre que le milieu hétérogène étudié, nous pouvons considérer que: $\epsilon_h = \epsilon$. L'équation (I.7) se ramène alors à l'expression de Bruggeman, plus communément appelée approximation du milieu effectif [I.14]:

$$0 = f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon_A + 2\epsilon} + f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon_B + 2\epsilon} \quad (I.8)$$

Pour une longueur d'onde donnée, la constante diélectrique relative s'écrit $\epsilon = \tilde{n}^2 = (n - ik)^2$, il est donc possible d'introduire les indices complexes dans l'équation (I.8):

$$f_A \frac{\tilde{n}_A^2 - \tilde{n}^2}{\tilde{n}_A^2 + 2\tilde{n}^2} + f_B \frac{\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}^2}{\tilde{n}_B^2 + 2\tilde{n}^2} = 0 \quad (I.9)$$

Ainsi, puisque par construction: $f_A + f_B = 1$, nous pouvons en déduire les fractions volumiques f_A et f_B des phases A et B:

$$f_A = \frac{2\tilde{n}^4 + \tilde{n}^2(\tilde{n}_A^2 - 2\tilde{n}_B^2) - \tilde{n}_A^2\tilde{n}_B^2}{3\tilde{n}^2(\tilde{n}_A^2 - \tilde{n}_B^2)} \quad (I.10)$$

et

$$f_B = \frac{2\tilde{n}^4 + \tilde{n}^2(\tilde{n}_B^2 - 2\tilde{n}_A^2) - \tilde{n}_B^2\tilde{n}_A^2}{3\tilde{n}^2(\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}_A^2)} \quad (I.11)$$

Dans le cas d'un milieu hétérogène constitué par le mélange de deux phases A et B, la connaissance de l'indice complexe $\tilde{n}$ nous permettra de calculer leur fraction volumique f_A et f_B . Ainsi, si les concentrations des espèces atomiques présentes dans les phases A et B sont connues, il sera possible de déterminer la stoechiométrie du milieu hétérogène étudié.

II.1.2 - Application au matériau SiN_x

Selon la théorie du milieu effectif, nous avons considéré le matériau SiN_x comme un milieu hétérogène formé par le mélange de silicium amorphe a-Si (phase A) et de nitrure de silicium stoechiométrique Si_3N_4 (phase B).

La longueur d'onde des mesures ellipsométriques (8300Å) a été choisie afin que le coefficient d'extinction k du matériau SiN_x soit négligeable quelle que soit sa stoechiométrie (k inférieur ou égal à 0,005 , valeur obtenue pour le silicium amorphe). Nous considérerons donc que:

$$\tilde{n}^2 = (n - ik)^2 \approx n^2 \quad (I.12)$$

Le rapport N/Si noté x sera alors déterminé par l'équation suivante:

$$x = \frac{[N]}{[Si]} = \frac{f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [N]_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{f_{\text{a-Si}} \cdot [Si]_{\text{a-Si}} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (I.13)$$

où $[N]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, $[Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et $[Si]_{\text{a-Si}}$ sont respectivement les concentrations en atomes d'azote et de silicium dans le nitrure stoechiométrique Si_3N_4 et la concentration en atomes de silicium dans le silicium amorphe a-Si. Ces grandeurs ont été mesurées par spectroscopies XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) et FTIR (Fourier transform infra-red spectroscopy), en bon accord avec les mesures des masses volumiques du silicium amorphe et du nitrure de silicium (2,3 et à 2,8 g/cm³ respectivement) données dans la littérature [I.15]:

- $[N]_{Si_3N_4} = 4,8 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$
- $[Si]_{Si_3N_4} = 3,6 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$
- $[Si]_{a-Si} = 5 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$

Les indices de réfraction du silicium amorphe et du nitrure stoechiométrique ont été mesurés par ellipsométrie à 8300Å et nous avons obtenu:

- $n_{a-Si} = 4$
- $n_{Si_3N_4} = 2$

Ainsi, à partir des résultats ci-dessus et des équations (I.10), (I.11), (I.12) et (I.13), nous avons pu calculer le rapport N/Si en fonction de l'indice de réfraction n (mesuré à 8300Å) du matériau SiN_x :

$$\text{rapport N/Si} = x = - \frac{22n^4 - 336n^2 - 768}{7n^4 + 352n^2 - 224} \quad (I.14)$$

Inverser l'équation (I.14) est possible mais compliqué, il est plus pratique d'utiliser une interpolation parabolique de la courbe théorique: elle permet d'obtenir une relation très simple entre l'indice de réfraction $n_{8300\text{Å}}$ et la stoechiométrie x avec une erreur inférieure au pour-cent:

$$n_{8300\text{Å}} = 4 - 2,19 x + 0,51 x^2 \quad (I.15)$$

II.2 - Composition des films SiN_x

Cette étude complète les travaux effectués dans l'équipe par R. HENDA sur les nitrures riches en silicium [I.16]. Afin d'avoir une idée générale des caractéristiques du matériau SiN_x , nous nous sommes permis de regrouper ses résultats avec les nôtres [I.17].

II.2.1 - Méthodes de caractérisation

Au total, trois méthodes de caractérisation ont été utilisées pour déterminer les concentrations en atomes d'azote et de silicium des dépôts SiN_x et donc leur stoechiométrie: la spectroscopie XPS, la spectroscopie FTIR et la spectroscopie EELS assistée par TEM.

II.2.1.a) Caractérisation par spectroscopie de photo-électrons (X-ray photoelectron spectroscopy)

La spectroscopie XPS étudie l'émission d'électrons, appelés photo-électrons, par l'échantillon soumis à l'excitation d'un faisceau monochromatique de rayons X. Chaque photo-électron émis est collecté et sélectionné à la sortie du matériau selon son énergie cinétique. L'étude de ces énergies et du nombre correspondant de photo-électrons permet ensuite de caractériser la concentration et la nature des divers éléments de l'échantillon. Elle permet de mesurer de faibles concentrations atomiques et sera donc particulièrement adaptée pour l'étude du silicium dopé azote.

Les expériences XPS ont été réalisées au LCMM-Barcelone grâce à un spectroscope PERKIN ELMER ESCA utilisant la source de rayons X $Mg K_{\alpha}$ à une puissance de 300W.

Les spectres obtenus ont 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 a été 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 , 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} (figure I.7) [I.18].

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.

II.2.1.b) Caractérisation par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (Fourier transform infra-red spectroscopy)

La microscopie FTIR étudie les phénomènes d'absorption d'un rayonnement infrarouge selon les divers modes de vibration (phonons) des atomes présents dans l'échantillon. L'information utile est ensuite regroupée sous la forme d'un interférogramme qui sera traité par transformée de Fourier. Elle est surtout performante pour des composés proches de la stoechiométrie donc, dans notre cas, pour les nitrures riches en silicium.

Les mesures des spectres FTIR en transmission ont été réalisées au LCMM-Barcelone à l'aide de l'appareil de mesure infrarouge BOMEM DA3, dans la gamme des nombres d'onde $400-4000\text{ cm}^{-1}$ (résolution spectrale: 2 cm^{-1}).

II.2.1.c) Caractérisation par spectroscopie de la perte d'énergie des électrons (electron energy loss spectroscopy)

La spectroscopie EELS est associée à la microscopie électronique en transmission (TEM), elle consiste à étudier les pertes d'énergie des électrons par interaction avec les atomes de l'échantillon. L'étude du spectre de transmission permettra par la suite de déterminer sa composition.

Les résultats fournis ont été obtenus au CEMES-LOE à Toulouse en utilisant un spectromètre à détection parallèle (PEELS) associé à un microscope en transmission Philips CM 30-ST.

II.2.2 - Comparaison expérience - théorie

Les divers résultats obtenus pour les dépôts de stoechiométrie SiN_x ont été regroupés dans le tableau I.5, toutes techniques de caractérisation confondues.

n (8300Å)	4	3,9	3,85	3,75	3,45	3	2,95	2,35	2,1	2,05
N/Si (XPS)	0	0,025 0,031	0,086	0,13	0,29	0,51				
N/Si (FTIR)					0,32	0,63		0,91	1,13	
N/Si (EELS)							0,46			1,28

Tableau I.5: rapport N/Si en fonction de l'indice de réfraction mesuré à 8300Å

Il est à noter que les diverses concentrations en atomes d'hydrogène présentes dans les films SiN_x ont aussi été mesurées et n'ont jamais dépassé 6,5%.

Tous ces résultats ont été comparés à l'expression théorique obtenue précédemment grâce au modèle de Bruggeman (figure I.8).

Nous obtenons une bonne corrélation entre expérience et théorie: les erreurs sont inférieures à 5%. Ainsi, par la suite et grâce à la relation (I.15), il nous sera possible de déterminer la composition de n'importe quel dépôt SiN_x par l'intermédiaire de la mesure de son indice à 8300Å par ellipsométrie, à savoir de manière rapide et non-destructive.

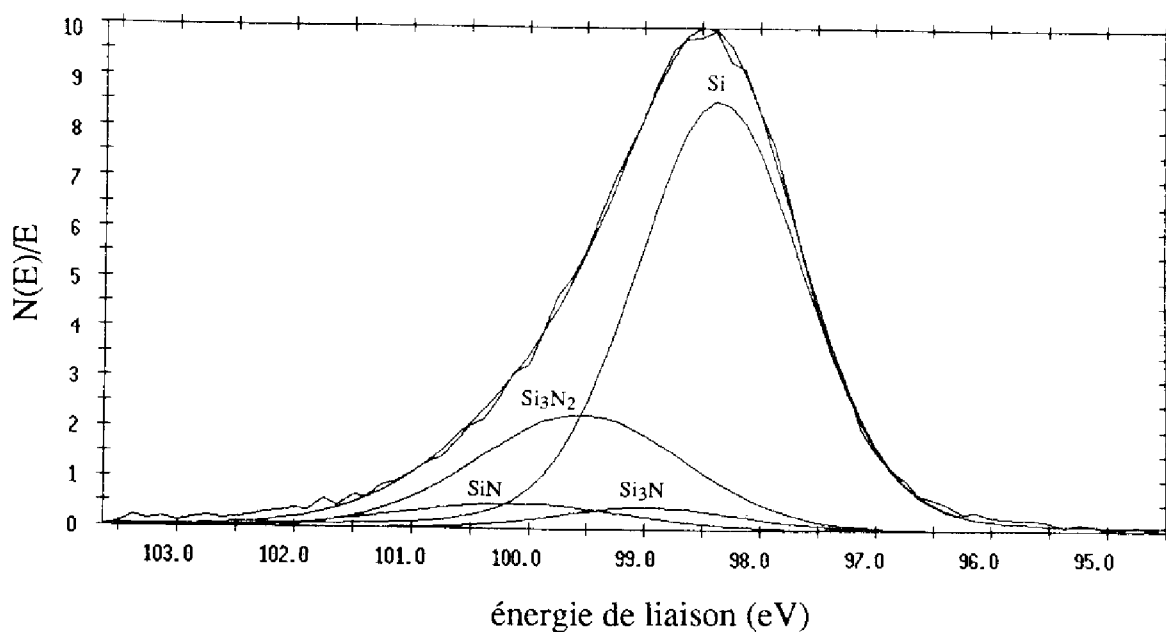


Figure I.7: spectre XPS obtenu pour $R = 3$

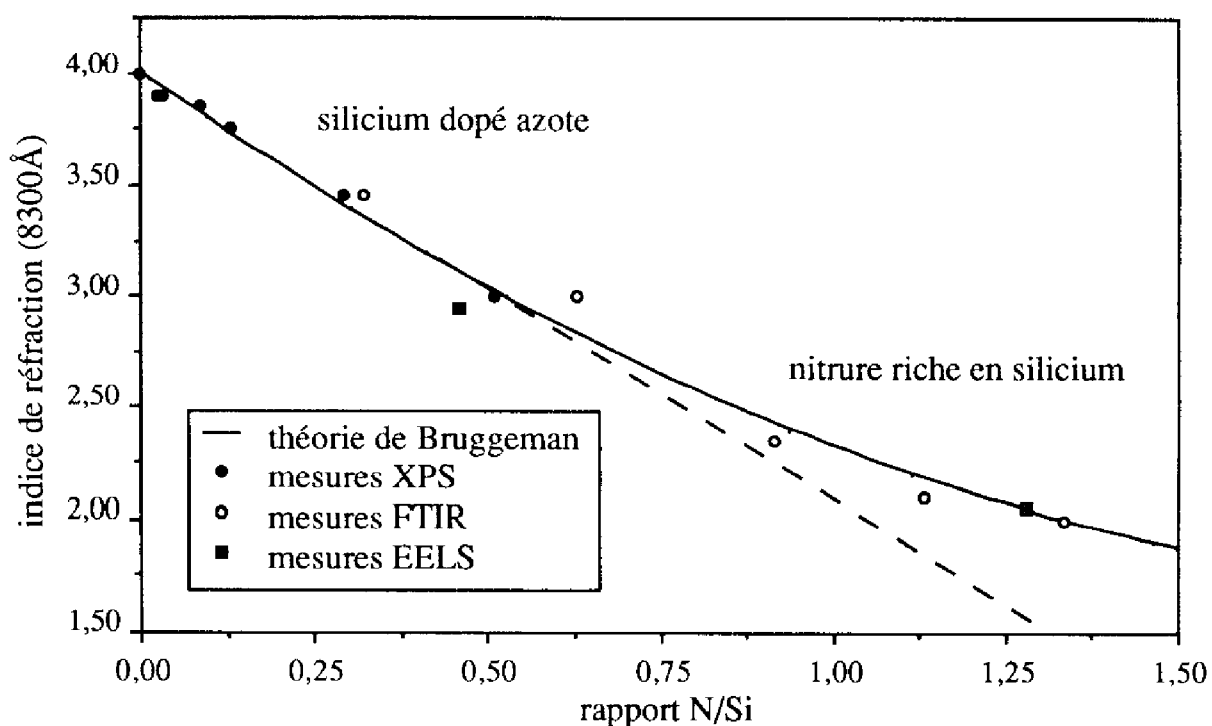


Figure I.8: indice de réfraction en fonction du rapport N/Si
comparaison entre expérience et théorie

Nous avons considéré que le silicium dopé azote est caractérisé par la variation linéaire de l'indice de réfraction obtenue pour les valeurs du rapport N/Si proches de zéro. Ainsi, la transition entre silicium dopé azote et nitrure riche en silicium est déterminée pour $x = 0,5$ et $n_{8300\text{\AA}} = 3$:

- silicium dopé azote: $0 \leq x \leq 0,5$ et $3 \leq n_{8300\text{\AA}} \leq 4$
- nitrure riche en silicium: $0,5 \leq x \leq 1,33$ et $2 \leq n_{8300\text{\AA}} \leq 3$

Cette notion de transition NIDOS/nitrure de silicium est nécessaire: les deux matériaux n'ont pas les mêmes propriétés physiques (conduction, rugosité,...) et elle permet donc de définir si le dépôt SiN_x se comporte comme du silicium amorphe ou comme du nitrure stoechiométrique Si_3N_4 . Elle a déjà été mise en évidence par Lopez-Villegas et al. grâce à l'étude de la conductivité électrique: pour une certaine valeur du rapport N/Si, les propriétés de conduction électrique changent, il y a passage d'un matériau à caractère isolant (le nitrure riche en silicium) à un matériau à caractère conducteur (le silicium dopé azote) [I.19]. Ce phénomène a été expliqué par l'existence d'un seuil de percolation des électrons dans le matériau SiN_x , seuil obtenu pour $n_{8300\text{\AA}} = 2,84$. Ce résultat est différent du nôtre mais n'est cependant pas incompatible: leurs films ont été déposés par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et une quantité importante d'hydrogène a donc été incorporée dans leurs films, entraînant une diminution de l'indice de réfraction [I.20].

II.2.3 - Étude de la polarisabilité

A partir des résultats du II.1, nous avons montré qu'il est possible de calculer l'indice de réfraction et les concentrations en atomes de silicium et d'azote à partir du rapport N/Si ou de la stoechiométrie. Ainsi, grâce à l'équation de Clausius-Mossotti (I.5), nous avons pu nous intéresser aux valeurs des polarisabilités.

Tout d'abord, et de manière analogue aux travaux de Sinha et al. [I.21], nous avons simplement considéré l'influence des atomes de silicium et d'azote:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} ([\text{Si}]\alpha_{\text{Si}} + [\text{N}]\alpha_{\text{N}}) \quad (\text{I.16})$$

Ainsi, en supposant que la polarisabilité des atomes d'azote est constante quel que soit la stoechiométrie SiN_x : $\alpha_{\text{N}} = 1,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ [I.22], il nous a été possible de calculer la polarisabilité α_{Si} des atomes de silicium en fonction du rapport N/Si (figure I.9). Il apparaît ainsi qu'elle diminue lorsque le rapport N/Si augmente, variant

entre $4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ pour le silicium amorphe (en accord avec les résultats de la littérature [I.22]) et $1,75 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ pour le nitrure de silicium.

Ce résultat nous a paru contradictoire: d'une certaine manière, les variations de la polarisabilité α_{Si} remettent en cause l'hypothèse initiale (α_{N} constante). En fait, lorsque le rapport N/Si augmente, le remplacement dans le réseau des atomes de silicium par des atomes d'azote moins polarisables entraîne une diminution de la polarisabilité globale du matériau. En supposant que la polarisabilité des atomes d'azote est constante, nous avons juste reporté cette variation sur la polarisabilité des atomes de silicium.

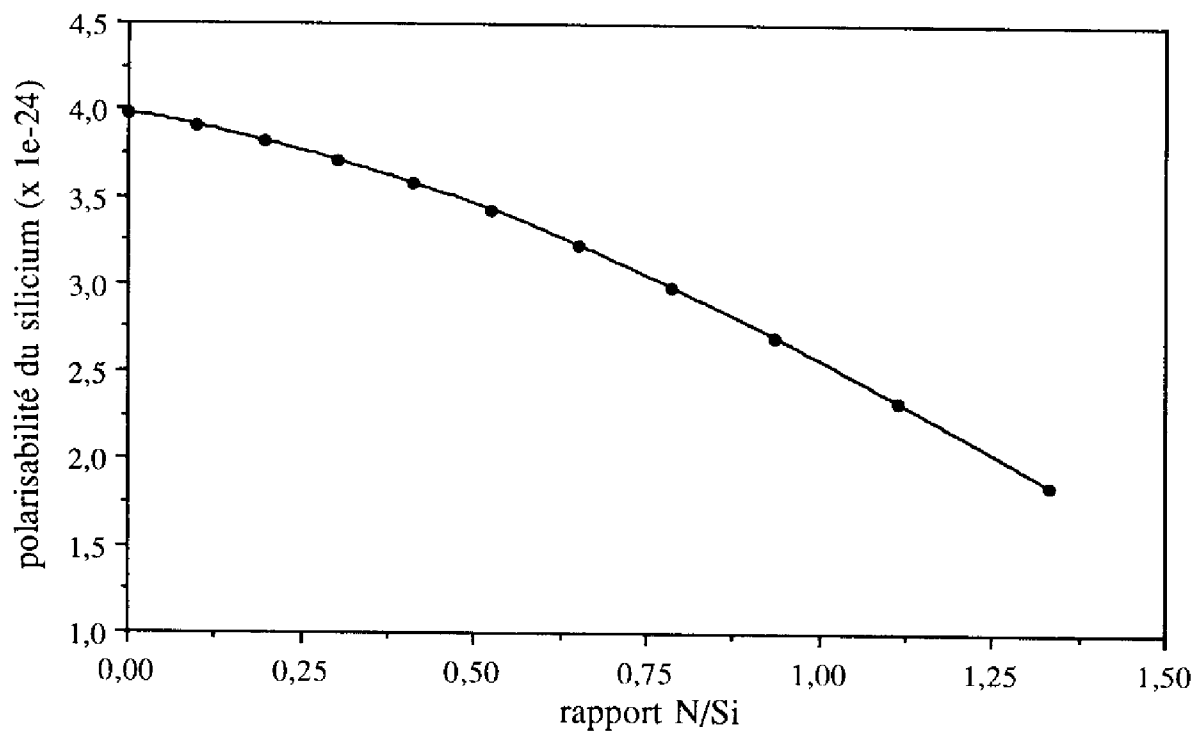


Figure I.9: polarisabilité des atomes de silicium en fonction du rapport N/Si

Nous avons donc abandonné le point de vue de Sinha et al. pour considérer que le matériau SiN_x est constitué d'un mélange de molécules Si_3N_4 et d'atomes de silicium (modèle plus conforme à la vision macroscopique liée à l'expression de Bruggeman). Nous avons donc appliqué l'équation (I.5) au mélange Si/Si₃N₄:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} ([\text{Si}]\alpha_{\text{a-Si}} + [\text{Si}_3\text{N}_4]\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4}) \quad (\text{I.17})$$

En considérant que la polarisabilité du silicium amorphe α_{a-Si} est égale à 4.10^{-24} cm^3 [I.22], nous avons déterminé la polarisabilité de la molécule Si_3N_4 , notée $\alpha_{Si_3N_4}$, en fonction du rapport N/Si. Nous avons ainsi montré que $\alpha_{Si_3N_4}$ est constante (à 3% près) quelle que soit la stoechiométrie SiN_x , égale à:

$$\alpha_{Si_3N_4} = 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Ainsi, pour l'étude de toute grandeur macroscopique du matériau SiN_x et par référence avec la théorie de Bruggeman, il sera possible de considérer la molécule de nitrure de silicium Si_3N_4 avec ses propres propriétés, indépendantes de celles des atomes d'azote et de silicium.

II.2.4 - Remarque

La théorie du milieu effectif est une théorie macroscopique et ne peut donc être utilisée que pour l'étude de grandeurs macroscopiques comme l'indice de réfraction ou la polarisabilité. En revanche, elle ne peut donner aucune information sur la structure microscopique du matériau étudié.

Dans notre cas, nous avons considéré le matériau SiN_x comme un mélange de "billes" de silicium amorphe a-Si et de nitrure de silicium Si_3N_4 mais ce formalisme n'est certainement pas réaliste... Par exemple, il serait faux de conclure de cette étude que le NIDOS est constitué de silicium amorphe dans lequel sont inclus des agglomérats de nitrure de silicium ...

CONCLUSION

Dans ce chapitre, grâce au mélange disilane/ammoniac, nous avons réussi à obtenir à basse température (465°C) par dépôt chimique en phase vapeur sous faible pression (LPCVD) des dépôts de stoechiométrie SiN_x variable, présentant de faibles teneurs en azote, avec une bonne uniformité et homogénéité sur plaque et le long de la charge. Ce matériau a été nommé silicium dopé azote et baptisé NIDOS (NItrogen DOped Silicon) pour les raisons suivantes:

1- L'ammoniac NH_3 agit comme un gaz neutre lors de son dépôt: sa seule influence correspond à la diminution de la pression partielle de disilane Si_2H_6 .

2- Il présente des propriétés électriques, optiques et chimiques similaires à celles du silicium et non pas à celles du nitrure de silicium. Par exemple, il n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique HF.

Une étude simple des mécanismes chimiques du mélange disilane/ammoniac nous a permis de montrer que l'obtention du NIDOS serait due au dépôt de " SiNH " à partir de monosilylamine SiH_3NH_2 . Ceci reste cependant à confirmer par une étude chimique plus complète.

En considérant le matériau SiN_x comme un mélange hétérogène de silicium amorphe et de nitrure de silicium et en appliquant la théorie de Clausius-Mossotti et le modèle du milieu effectif de Bruggeman, nous avons mis en évidence une relation reliant indice de réfraction et rapport N/Si. Cette relation a été confirmée par l'expérience et nous avons pu déterminer la transition NIDOS/nitrure riche en silicium. Ainsi, il nous sera par la suite possible de déterminer simplement et rapidement la stoechiométrie SiN_x d'un film quelconque à partir de la mesure ellipsométrique à 8300Å de son indice de réfraction.

Références bibliographiques

- [I.1] J. T. Milek:** "Silicon nitride for microelectronic applications, part 1 and 2", IFI/Plenum, New York, 1971 et 1972
- [I.2] C. E. Morosanu:** Thin Solid Films, vol.65, p.171 (1980)
- [I.3] K. E. Bean, P. S. Gleim, R. L. Yeakley:** J. Electrochem. Soc., vol.114, p.733 (1967)
- [I.4] B. Y. Nguyen, P. J. Tobin, C. Grove:** Ext. Abstr., 178th Electrochemical Society Meet., Seattle 1990 (The Electrochemical Society, Pennington 1990), vol. 90.2, p.457
- [I.5] K. L. Kouassi:** Thèse de doctorat, UPS Toulouse (1992)
- [I.6] J. J. Pedroviejo:** Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1993)
- [I.7] E. Scheid, J. J. Pedroviejo, P. Duverneuil, M. Gueye, J. Samitier, A. El Hassani, D. Bielle Daspet:** Proc. E-MRS, Strasbourg (1992), Mater. Sci. Eng., vol.B17, p.72 (1993)
- [I.8] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara:** "Ellipsometry and polarized light", North Holland, Amsterdam (1986)
- [I.9] K. Yacoubi, C. Azzaro, J. P. Couderc:** communication privée
- [I.10] P. Taurines:** thèse de doctorat, INSA Toulouse (1991)
- [I.11] M. Gueye, E. Scheid, P. Taurines, P. Duverneuil, D. Bielle-Daspet, J. P. Couderc:** Proceedings of the 8th European Conference on Chemical Vapor Deposition, Glasgow (Scotland), p.C2-63 (1991)

- [I.12] D. E. Aspnes:** Thin Solid Films, vol.89, p.249 (1982)
- [I.13] H. A. Lorentz:** "Theory of electrons", Teubner, Leipzig, 2nd edition (1916)
- [I.14] D. A. G. Bruggeman:** Ann. PHYS. (Leipzig), vol.24, p.636 (1935)
- [I.15] S. M. Sze:** "Physics of semiconductor devices", 2nd edition, Wiley-interscience edition (1981)
- [I.16] R. Henda:** Thèse de doctorat, INP Toulouse (1994)
- [I.17] E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J. J. Pedroviejo, E. Scheid:** Thin Solid Films, en cours de publication
- [I.18] G.M. Ingo, N. Zachetti, D. della Sala, C. Coluzza:** J. Vac. Sci. Technol. vol.A7, p.3048 (1989)
- [I.19] J. M. Lopez-Villegas, B. Garrido, M. S. Benrakkad, J. Samitier, E. Bertran, A. Canillas, J. R. Morante:** Mat. Res. Symp. Proc., vol.258, p.655 (1992)
- [I.20] J. Campmamy, E. Bertran, J. L. Andujar, J. M. Lopez-Villegas, J. R. Morante:** Mat. Res. Symp. Proc., vol.258, p.643 (1992)
- [I.21] A. K. Sinha, E. Luggujo:** Appl. Phys. Lett., vol.32(4), p.245 (1978)
- [I.22] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer:** "CRC handbook of chemistry and physics", 67th edition, CRC press, Boca Raton, FL (1987)

Chapitre II
Obtention de silicium
dopé azote par RTCVD
à partir du mélange
silane/ammoniac

INTRODUCTION

Actuellement, les procédés thermiques rapides RTP (rapid thermal processes) sont les sujets de nombreuses recherches à travers le monde et un effort important a été consacré au développement de ces nouvelles technologies. Plusieurs avantages potentiels expliquent cet engouement.

Tout d'abord et de par son nom, son principal avantage est sa rapidité: les durées des procédés sont généralement courtes et les temps de montée et descente en température peuvent être réduits au minimum, à savoir quelques secondes. Néanmoins, cette rapidité présente un revers: elle nécessite de refroidir les parois du réacteur afin de limiter les dépôts "parasites" ainsi que l'inertie en température de la chambre de traitement (d'où le nom de four à murs froids). Cela implique aussi que la température des gaz ne s'élève qu'aux environs immédiats de la plaquette, éliminant par là même toutes les influences de la zone d'entrée (présentes pour les fours conventionnels) et donc permettant éventuellement un meilleur contrôle de la phase gazeuse.

Ensuite, un même réacteur peut servir à plusieurs procédés différents: oxydation, recuit, dépôt,... Outre le gain de place en salle blanche, cela permettra de mettre au point des procédés intégrés enchaînant plusieurs étapes technologiques sans sortir la plaquette du four, avec tous les avantages que cela entraîne du point de vue de la reproductibilité.

Enfin, du point de vue des dépenses énergétiques, les réacteurs RTP sont aussi particulièrement intéressants puisqu'ils ne nécessitent pas un fonctionnement permanent.

L'inconvénient majeur des systèmes RTP est leur manque de reproductibilité: les procédés étant monoplaques, le contrôle des caractéristiques de dépôt, et plus particulièrement celui de la température, est impératif afin d'obtenir une bonne homogénéité de résultats sur toute la surface des plaquettes et sur l'ensemble des plaquettes traitées. L'amélioration de cet état de fait est d'ailleurs sujet à de nombreuses recherches [II.1-3].

Dans le cadre du développement des procédés thermiques rapides au LAAS-CNRS, il a été décidé d'acquérir la machine RTP JETLIGHT 200 fabriquée par la société JIPELEC. Elle peut être utilisée pour les recuits RTA (rapid thermal annealing), les oxydations RTO (rapid thermal oxidation), les nitrurations RTN (rapid thermal nitridation) et les dépôts chimiques sous faible pression RTCVD (rapid thermal chemical vapor deposition).

Dans ce chapitre, nous allons décrire dans une première partie la machine RTP JETLIGHT 200 et caractériser son fonctionnement: étalonnage en température, étude de la descente et de la tenue en vide, étalonnage des débitmètres et test des lignes de gaz. Puis, dans une deuxième partie, nous utiliserons les potentialités du dépôt chimique sous phase vapeur par recuit rapide (RTCVD) pour l'obtention de films de stoechiométrie SiN_x variable: silicium, silicium dopé azote ou NIDOS, nitrure riche en silicium et nitrure stoechiométrique.

I- LE RÉACTEUR RTP

I.1 - Description du réacteur

Il est possible de distinguer différents secteurs dans un four RTP standard: une chambre de traitement munie d'un système de chargement/déchargement de la plaquette et d'un système de refroidissement de l'ensemble, un système de chauffage, un système de pompage de la chambre, un système de distribution des gaz et un ensemble de capteurs permettant le contrôle des divers paramètres d'utilisation ainsi qu'une bonne sécurité d'emploi.

I.1.1 - Chambre de traitement

C'est dans cette partie que le procédé a lieu et que la plaquette subit les différentes étapes technologiques (figure II.1). L'enceinte est en acier inoxydable afin d'être protégée contre les différentes atmosphères gazeuses utilisées. De plus, son faible volume (10 litres environ) permet de changer rapidement la composition de son ambiance gazeuse.

Le système de chargement/déchargement des plaquettes se fait par l'intermédiaire d'un tiroir porte-substrat pouvant s'adapter à des plaquettes de 3, 4, 5 et 6 pouces de diamètre. Elles sont positionnées sur le suscepteur par l'intermédiaire de trois picots en quartz (position: 0, 120 et 240°) biseautés afin de minimiser les échanges de chaleur avec la plaquette.

L'ensemble de la chambre (murs et porte-substrat) doit rester "froid" pour éviter tout dépôt indésirable. Son refroidissement est donc effectué en permanence par l'intermédiaire de deux circuits d'eau complémentaires (figure II.2):

- le circuit primaire est branché sur le circuit d'eau extérieur (débit: 10 l/min), il permet de refroidir l'ensemble de la chambre (murs, capots supérieurs et inférieurs, tiroir porte-substrat), la pompe turbomoléculaire (voir plus loin) ainsi que le circuit secondaire par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur,

- le circuit secondaire permet de refroidir l'ensemble des deux hublots en quartz permettant le passage du rayonnement infrarouge (voir plus loin), il est propre à la machine et tourne en circuit fermé grâce à une pompe hydraulique. La température de ce circuit est critique, elle est donc contrôlée en permanence.

Cette distinction entre les deux circuits d'eau permet de limiter l'encrassement des hublots et d'éviter que de l'eau provenant du circuit extérieur inonde la chambre de traitement ou l'ensemble des lampes en cas de bris de l'un ou l'autre des hublots.

I.1.2 - Système de chauffage

Le chauffage de la plaquette est obtenue par l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Le four est donc muni d'une batterie de 18 lampes en quartz tungstène-halogène. Leur émission (considérée comme identique à celle d'un corps noir) atteint le substrat à travers un système de deux hublots entre lesquels s'écoule le circuit secondaire d'eau (pour le refroidissement). Au total, en tenant compte de l'absorption du quartz et de l'eau, le spectre d'émission est compris entre 0,16 et 1,5 micron avec un pic centré dans l'infrarouge, à 1,1 micron environ [II.4]. En cours d'utilisation, la température d'une lampe peut atteindre 400°C, une ventilation est donc nécessaire pour les refroidir.

L'absorption du rayonnement par la plaquette permet une élévation de température comprise entre 100 et 1100°C. Une élévation supérieure (1200°C) est possible mais déconseillée pour un bon fonctionnement de la machine. Le contrôle et la mesure de la température se font par l'intermédiaire de deux pyromètres:

- un pyromètre MODLINE basse température (fenêtre BaF₂ - longueur d'onde: 8-14 microns) travaillant entre 100 et 800°C
- un pyromètre MODLINE haute température (fenêtre: CaF₂ - longueur d'onde: 4,8-5,2 microns) travaillant entre 400 et 1100°C

Ces mesures en température dépendent de manière importante de l'émissivité de la plaquette. Par définition, cette grandeur est définie par le rapport entre les émissions du corps réel et du corps noir, elle est donc comprise entre 0 et 1. Elle dépend entre autres du matériau, de la température et de la longueur d'onde d'émission [II.5-7]. De plus, au cours d'une oxydation ou d'un dépôt, la valeur de l'émissivité est sujette à des phénomènes d'interférence et donc à des variations périodiques qui ne facilitent pas la régulation en température [II.8].

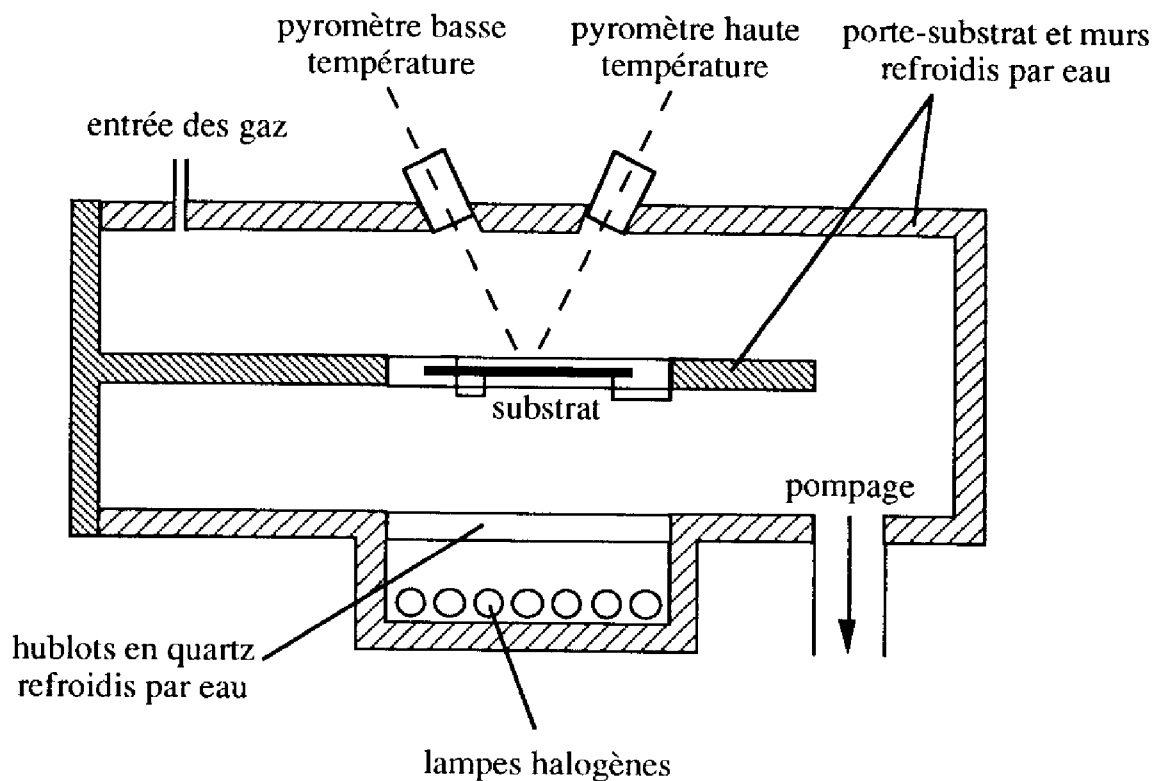


Figure II.1: représentation de la chambre de traitement

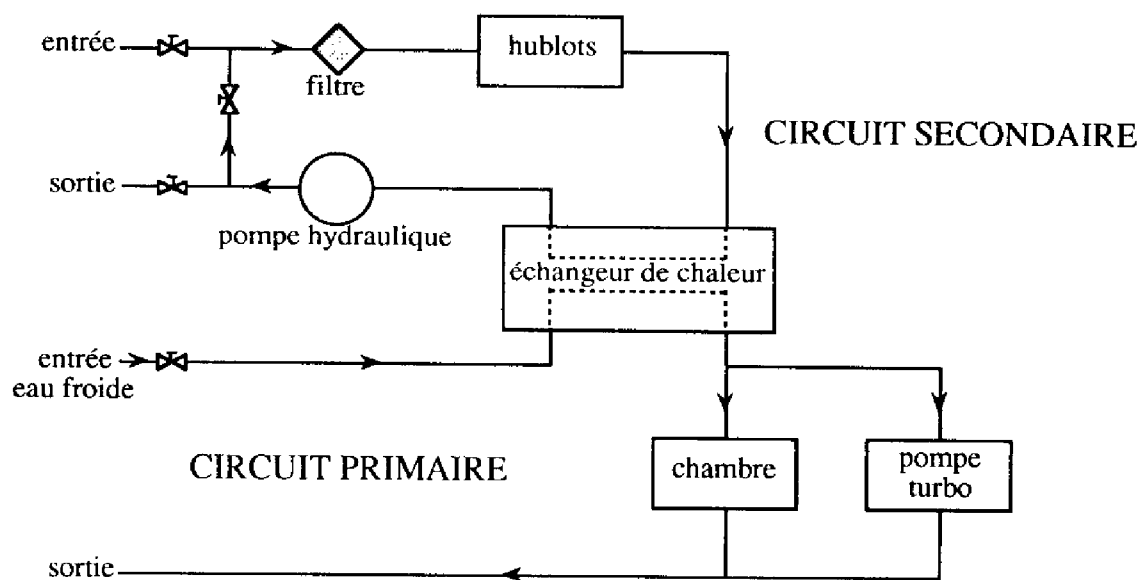


Figure II.2: schéma synoptique du système hydraulique

Il est aussi possible d'utiliser un thermocouple pour le contrôle en température mais cela nécessite son montage sur la plaquette. Comme il peut en outre être responsable de pollution, cette méthode de mesure de la température sera difficilement applicable lors du suivi d'un procédé. Nous l'avons cependant utilisée pour l'étalonnage en température: nous avons choisi des thermocouples de type K (alumel/chromel) fonctionnant dans la gamme de températures 0 - 1200°C.

Sur la machine JETLIGHT 200, la régulation en température se fait par l'asservissement de la commande en puissance des lampes infrarouges sur la mesure de la température faite par l'un des pyromètres ou par le thermocouple.

I.1.3 - Système de pompage

Le système de pompage de la machine JETLIGHT 200 est constitué de deux ensembles de pompage complémentaires (figure II.3).

Tout d'abord, une pompe primaire couplée à une pompe ROOTS permet d'obtenir des vides de l'ordre de 10^{-3} millibars (1 millitorr). La pression dans la chambre de traitement est alors mesurée par l'intermédiaire d'une jauge PIRANI.

Ensuite, une pompe turbomoléculaire équipée de sa pompe de prépompage a été spécialement installée sur notre machine. A partir d'un vide suffisant (de l'ordre de 10^{-3} millibar) obtenu grâce à la pompe primaire, un système de vannes permet de passer sous l'influence du pompage secondaire sans risquer une remontée d'huile dans la chambre (vannes VVP et VVS). Il est ainsi possible d'atteindre dans l'enceinte de travail un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} millibar (possibilité de nettoyage de la chambre sous haute température). La mesure de la pression se fait alors par l'intermédiaire d'une jauge PENNING.

Comme les jauges PIRANI et PENNING ne peuvent être utilisées que pour des atmosphères neutres (risque de détérioration), la régulation en pression au cours de procédés technologiques se fera grâce à l'asservissement d'une vanne papillon sur la mesure donnée par une jauge BARATRON de type capacitif (zone de fonctionnement: 10 millitorrs - 10 torrs).

Comme le four ne peut être utilisé en surpression, un manomètre est installé sur la machine afin de mesurer des pressions comprises entre 0,1 et 2 atmosphères. Dès que la pression dans la chambre atteint la pression atmosphérique, il commande l'ouverture d'une vanne d'échappement des gaz (évacuation ou "exhaust") puis autorise le déchargement de la plaquette.

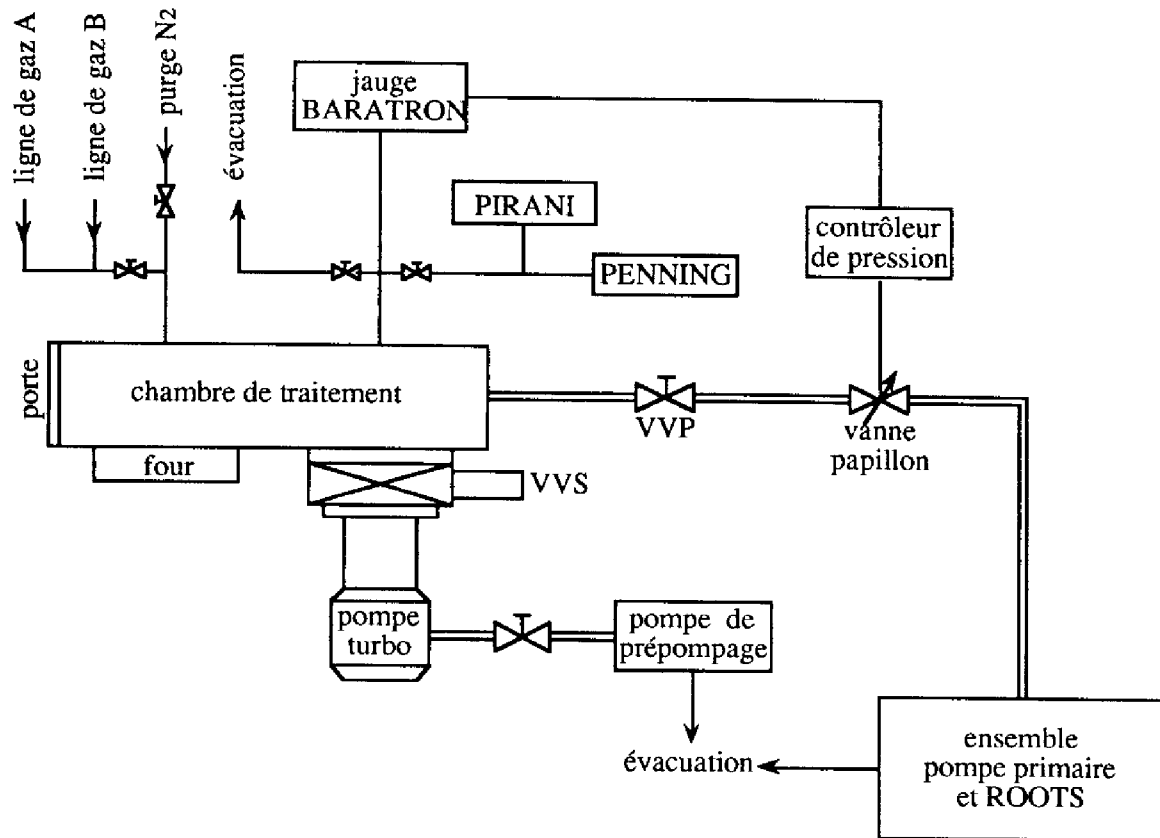


Figure II.3: schéma synoptique du système de pompage

I.1.4 - Système de distribution des gaz

Deux ensembles (notés A et B sur la figure II.3) de quatre lignes de gaz sont installés sur notre machine mais seulement six lignes sont actuellement utilisées:

- ligne 1: l'hélium He
- ligne 2: l'hydrogène H₂
- ligne 3: l'oxygène O₂
- ligne 4: le silane SiH₄
- ligne 5: l'ammoniac NH₃
- ligne 6: le protoxyde d'azote N₂O

A l'avenir, les lignes 7 et 8 seront réservées pour le trichlorure de bore BCl₃ et la phosphine PH₃, et le disilane Si₂H₆ sera placé en parallèle avec le silane SiH₄. Cela nous permettra d'avoir un grand choix de gaz en vue de futurs procédés intégrés. Il est

à noter que, pour des raisons évidentes de sécurité, il n'est pas possible d'utiliser en même temps les gaz oxygène O_2 et hydrogène H_2 .

Chaque ligne est munie d'un débitmètre TYLAN de qualité (précision égale à 1%) permettant de mesurer et de contrôler en permanence la valeur du débit, ainsi que d'un système de purge d'azote nécessaire, du point de vue de la sécurité, pour tout changement de débitmètre ou toute réparation sur la ligne. Cette purge nous permettra de pouvoir utiliser une des lignes comme une ligne d'azote N_2 (moyennant quelques corrections sur la lecture du débitmètre).

Les gaz peuvent être injectés dans la chambre de deux manières différentes: soit selon un flux vertical via 12 injecteurs situés au dessus de la plaquette et formant une douche, ou soit selon un flux horizontal (laminaire) via une rampe d'injection située à l'entrée du four. L'extraction des gaz se fait par l'arrière de la chambre via la pompe primaire et le ROOTS.

Enfin, une purge d'azote est installée sur la machine pour des raisons utilitaires mais aussi de sécurité. Son débit peut être fixé entre 5 et 10 litres par minute avec une précision relativement moyenne. Elle permet de remplir la chambre en un temps relativement court (de l'ordre de la minute) en fin de procédé ou en cas de dysfonctionnement de la machine.

I.2 - Caractéristiques de fonctionnement

La machine ayant été installée dans notre salle blanche, nous nous sommes occupés en premier lieu d'étudier son comportement et de connaître ses performances en effectuant les étalonnages de la température, de la pression et des débitmètres. Les résultats de cette étude sont regroupés en annexes.

Ces diverses expériences ayant été effectuées, nous avons pu passer à l'exploitation de la machine RTP JETLIGHT 200: les mécanismes d'oxydation RTO, le comportement en température du four et l'obtention de nitrure de silicium Si_3N_4 par RTCVD à partir du mélange silane/ammoniac ont ainsi été étudiés. Nous ne développerons pas ces thèmes de recherche: ils ont été présentés ou seront présentés plus en détail dans d'autres mémoires de thèse [II.11].

II- ÉTUDE DES DÉPÔTS SiN_x **OBTENUS PAR RTCVD**

Nous avons montré dans le chapitre I - 1^e partie qu'il est possible d'obtenir du silicium dopé azote par LPCVD à partir de disilane et d'ammoniac. Cependant, le même résultat a été impossible à atteindre à partir du mélange gazeux silane/ammoniac: dans ce cas là, en imposant des débits d'ammoniac faible devant celui de silane (inférieurs à 5%), nous avons obtenu du nitrure riche en silicium (indice de réfraction à 8300Å compris entre 2 et 3) avec une mauvaise homogénéité d'épaisseur et d'indice tant sur la plaque que le long de la charge. Nous supposons que ce phénomène est dû à l'épuisement de la source de silicium (probablement le silylène SiH₂) causé par les réactions homogènes dans la phase gazeuse au niveau de la zone d'entrée.

Afin d'avoir un meilleur contrôle de la phase gazeuse et ainsi d'obtenir du silicium dopé azote à partir de silane et d'ammoniac, nous avons pensé à utiliser les avantages en la matière des procédés RTCVD [II.12].

II.1 - Méthode d'obtention

Toutes nos expériences de dépôts RTCVD ont été effectuées dans le réacteur RTP JETLIGHT 200 décrit dans la première partie de ce chapitre.

II.1.1 - Caractéristiques des dépôts RTCVD

Nous avons choisi de travailler sur des plaquettes quatre pouces: il a en effet été montré que les meilleures homogénéités de température et donc de dépôt sont obtenues pour cette taille de plaquettes [II.13]. Elles ont été préalablement oxydées (obtention de 1200Å d'oxyde environ) afin de pouvoir ensuite mesurer avec précision les épaisseurs et indices des films SiN_x déposés (cf. chapitre I - 1^e partie).

Afin de limiter le nombre de paramètres, toutes nos expériences de dépôt ont été faites avec la même pression totale et le même débit de silane. Comme le dépôt de silicium par LPCVD à partir de silane a été étudié en considérant (entre autres) que

ces grandeurs étaient respectivement égales à 300 millitorrs et 200 sccm [II.14], nous avons choisi les mêmes valeurs pour pouvoir ensuite comparer les résultats. Nous avons donc seulement fait varier la température et le débit d'ammoniac:

- $T = 580, 600, 620, 645, 670, 700$ et $720\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $d(\text{NH}_3) = 0$ (pas d'ammoniac), 2, 4, 6, 8, 10, 20 et 50 sccm

Ainsi, chaque dépôt RTCVD (56 au total) sera caractérisé par sa température de dépôt T et par son débit d'ammoniac $d(\text{NH}_3)$ ou encore par son rapport des débits des gaz $d(\text{NH}_3)/d(\text{SiH}_4)$. Cette grandeur, notée R , a ainsi pris les valeurs suivantes:

- $R = 0 - 0,01 - 0,02 - 0,03 - 0,04 - 0,05 - 0,1$ et $0,25$

II.1.2 - Méthode opératoire

Les divers profils du processus utilisé (profil de température, des débits de gaz et de pression) sont représentés sur la figure II.4.

Avant le début de l'expérience, le vide est fait dans la chambre de traitement par l'intermédiaire des pompes primaire et secondaire afin d'atteindre une pression dans la chambre de l'ordre de 10^{-5} millibar.

Pendant une première étape, le mélange gazeux SiH_4/NH_3 est injecté dans l'enceinte de travail et la pression est fixée à la pression de consigne. Comme la régulation des débitmètres est très rapide, nous considérerons par la suite qu'elle est quasiment instantanée, ainsi, seule la régulation en pression limitera cette étape. Généralement, la pression dans la chambre s'équilibre aux alentours de la pression de consigne (300 millitorrs) en 10 secondes environ mais nous avons choisi une durée de 30 secondes pour avoir une bonne marge de sécurité.

Ensuite, dans une deuxième étape, a lieu la rampe de montée en température en 15 secondes. Elle peut être décomposée en trois temps:

- montée à 450°C en 5 secondes
- palier à 450°C pendant 5 secondes
- montée à la température de dépôt en 5 secondes

Au cours du palier à 450°C , le contrôle en température passe du pyromètre basse température au pyromètre haute température. Cette astuce de fonctionnement permet d'éviter les phénomènes de dépassement de consigne ("overshoot") en fin de rampe.

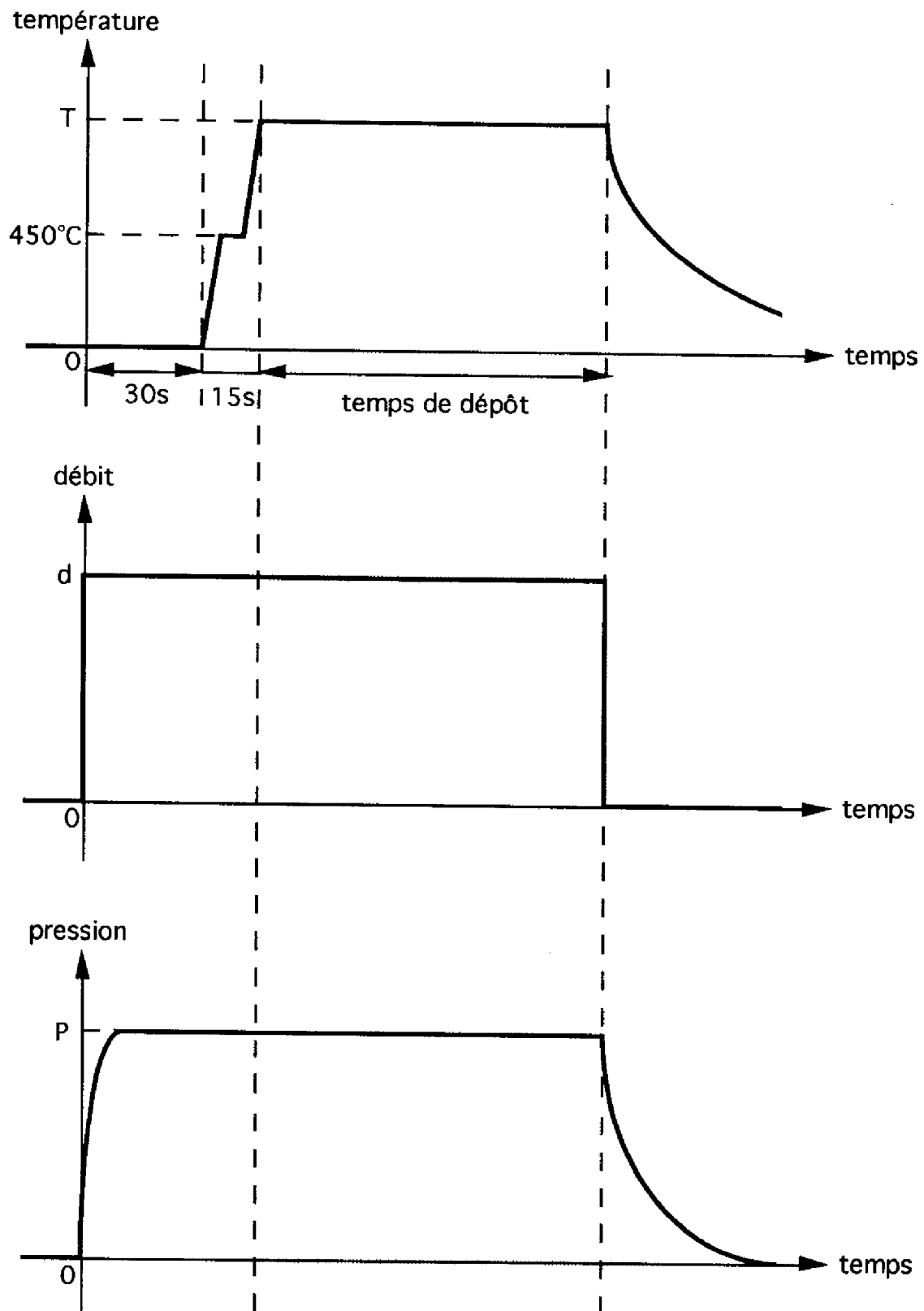


Figure II.4: profils (température, débits des gaz, pression) du processus RTCVD

La troisième étape correspond au dépôt proprement dit: sa durée a été approximativement choisie de manière à obtenir une épaisseur de dépôt comprise entre 500 et 1000Å.

Enfin, lors de la dernière étape, l'injection du mélange gazeux est stoppée, le chauffage est éteint et le vide est fait dans la chambre par l'intermédiaire du pompage primaire. Pour des raisons de sécurité propres à la machine, cette étape est ensuite suivie d'un cycle de pompage puis de purge sous azote afin que la chambre puisse être réouverte à l'air libre.

Au total, en considérant que le dépôt a lieu pour des températures supérieures à 450°C, nous avons représenté la durée effective de dépôt en grisé sur la figure II.4. Deux périodes transitoires, au début et à la fin de l'étape de dépôt, sont ainsi mises en évidence et pourront être responsables d'erreurs sur la détermination de la vitesse de dépôt ou de l'indice de réfraction du film.

Pendant la rampe de montée en température, l'atmosphère gazeuse de la chambre est propice au dépôt, cependant, la température de la plaquette n'est pas encore suffisante pour que les vitesses de dépôt soient importantes et le temps de montée (5s) est faible devant le temps de dépôt si bien qu'il sera possible de négliger les erreurs dues à ce transitoire.

La rampe de descente en température dure beaucoup plus longtemps puisqu'elle est seulement limitée par l'inertie en température de la plaquette, cependant, dans ce cas là, la pression totale et donc les pressions partielles de silane et d'ammoniac diminuent rapidement sous l'effet du pompage si bien que le dépôt est rapidement stoppé et que les erreurs pourront ici aussi être négligées.

Les épaisseurs et indices de réfraction des films déposés ont été caractérisés par ellipsométrie à une longueur d'onde de 8300Å. Les résultats d'épaisseur ont été vérifiés par profilométrie après attaque du dépôt SiN_x dans la solution $\text{HF-HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$ dans les proportions 1-50-20 (cf. chapitre I - 1^e partie).

II.2 - Cinétiques et indices des dépôts SiN_x

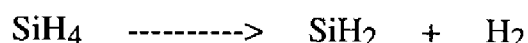
II.2.1 - Comparaison des cinétiques de dépôt de silicium par LPCVD et RTCVD

Nous avons comparé les cinétiques de dépôt de silicium à partir de silane SiH_4 en RTCVD à celles obtenues avec les mêmes valeurs de pression et de débit par P. Taurines en LPCVD (tableau II.1) [II.14].

Température de dépôt (°C)	RTCVD V_d (Å/min)	LPCVD V_d (Å/min)
580	51	62
600	72	81
620	102	127
645	147	223

Tableau II.1: cinétiques de dépôt de silicium par RTCVD et LPCVD

Pour chaque cinétique, nous avons mis en évidence une loi d'Arrhénius et des énergies d'activation similaires, i.e. peu différentes de 1,4 eV, ont été calculées. Cependant, nous nous sommes rendus compte que les vitesses de dépôt en RTCVD ont toujours été inférieures à celles obtenues en LPCVD. En effet, dans les fours conventionnels, la pyrolyse du silane se produit dans la zone d'entrée selon l'équation:



Le radical silylène SiH_2 est beaucoup plus réactif que le silane SiH_4 . Cette transformation accélère donc d'autant plus la cinétique de dépôt que la température est élevée.

Dans les fours RTCVD, il n'y a pas de zone d'entrée et la pyrolyse du silane est très faible [II.15]. La différence entre les cinétiques en LPCVD et en RTCVD mise en évidence est une nouvelle preuve de ce phénomène.

II.2.2 - Étude des cinétiques de dépôt SiN_x

Nous nous intéresserons tout d'abord aux variations de la vitesse de dépôt avec le rapport des gaz R, ceci pour les diverses températures de dépôt (figure II.5). Comme prévu, une augmentation de R entraîne une diminution de la vitesse de dépôt puisque l'ammoniac tend à inhiber le dépôt à partir de silane [II.16].

Cependant, afin d'avoir une meilleure compréhension de l'influence de R, nous avons représenté sur la figure II.6 les variations de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de R (ou encore du rapport entre le débit de silane et le débit d'ammoniac). Il ne nous a pas été possible de représenter les valeurs obtenues en silane pur ($R = 0$) mais nous avons considéré que les résultats obtenus pour $R = 0,01$ donnent une approximation suffisante de ces valeurs. Deux régimes de dépôt sont alors mis en évidence (figure II.6):

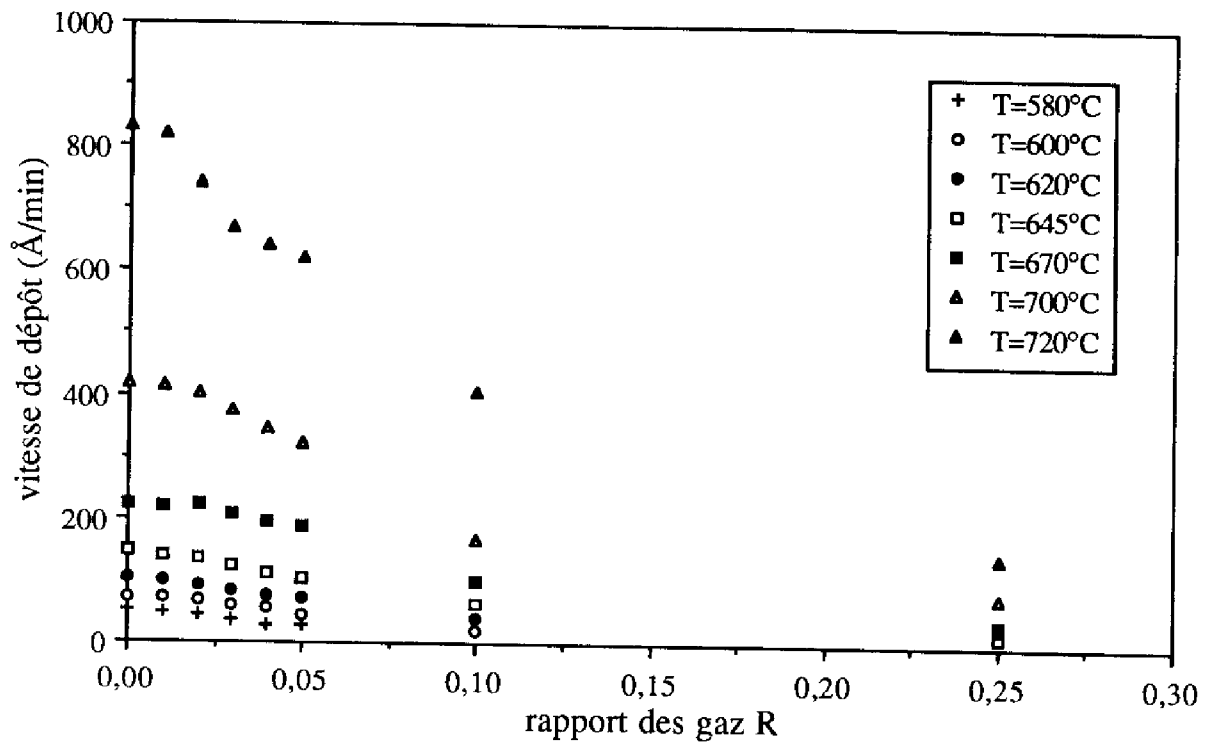


Figure II.5: variations de la vitesse de dépôt avec le rapport des gaz R

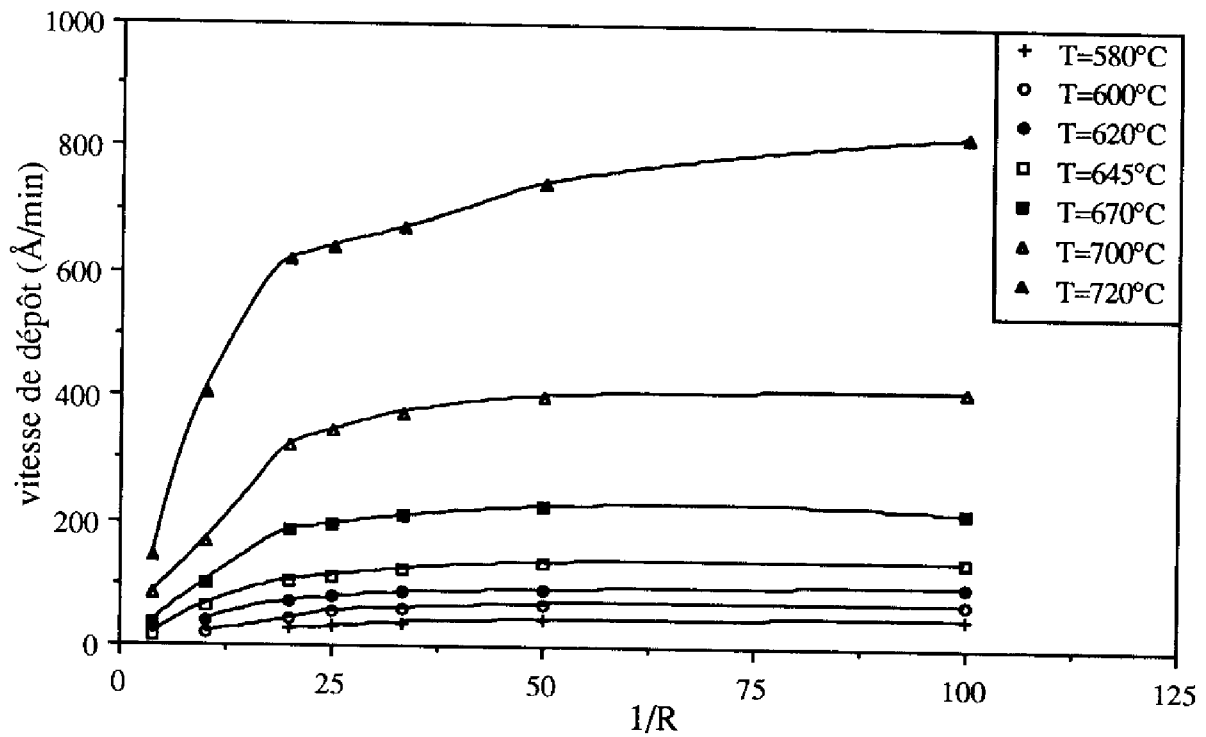


Figure II.6: variations de la vitesse de dépôt avec 1/R

- un régime en "saturation" pour R inférieur à 0,04 ($1/R > 25$)
L'influence du débit d'ammoniac est très faible, la vitesse de dépôt tend vers une valeur limite égale à celle obtenue pour le silicium. Nous avons donc considéré être en présence de NIDOS.
- un régime linéaire pour R supérieur à 0,04 ($1/R < 25$)
La vitesse de dépôt varie avec l'inverse de R selon une relation de la forme:
 $V_d = K/R$ et nous avons affaire à du nitrure riche en silicium.

Ainsi, la transition NIDOS/nitrure riche en silicium est obtenue pour $R = 0,04$.

Nous avons ensuite étudié les cinétiques de dépôt SiN_x : pour chaque rapport des gaz R , nous avons obtenu une loi d'Arrhénius (figure II.7) et nous avons donc pu calculer l'énergie d'activation apparente E_a en fonction de R (figure II.8) et ainsi montrer que E_a augmente régulièrement avec R , de 1,4 eV pour $R = 0$ (dépôt de silicium) jusqu'à 2,25 eV pour $R = 0,25$. La transition entre NIDOS et nitrure riche en silicium obtenue précédemment pour $R = 0,04$ n'apparaît pas ici de manière évidente: en effet, au vu de la figure II.15 et étant donné la précision sur E_a , il est impossible de faire la distinction entre une variation linéaire et une valeur constante pour $R < 0,04$.

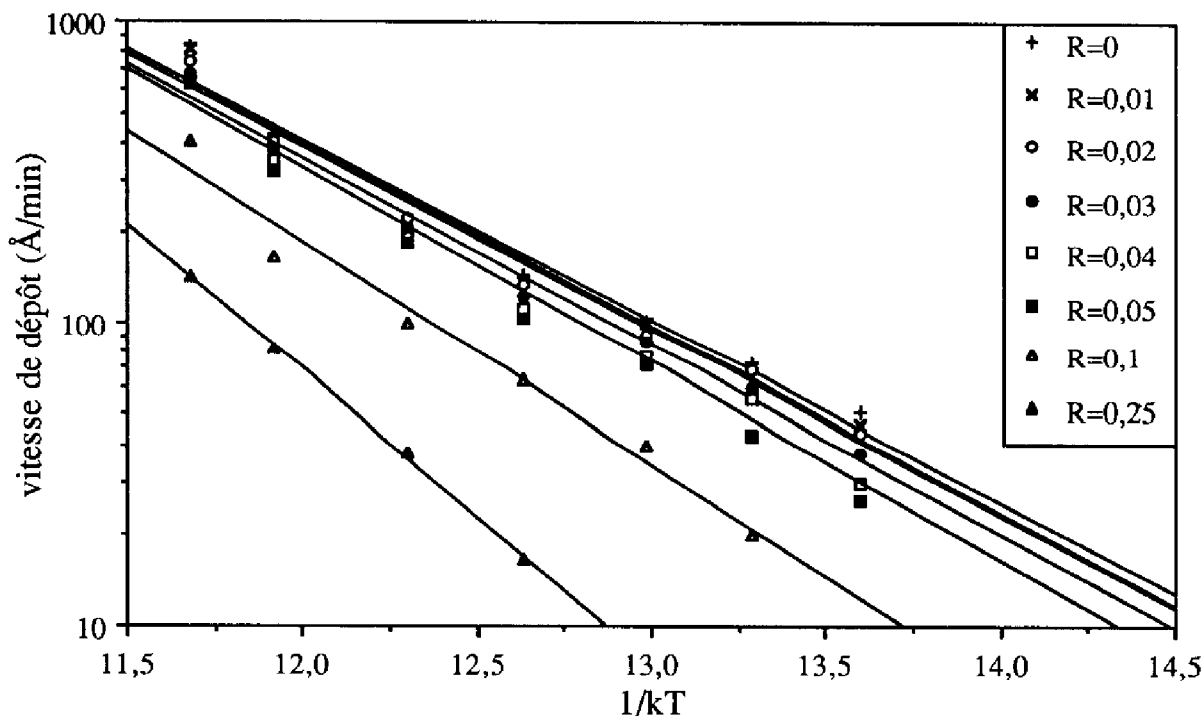


Figure II.7: cinétiques de dépôt de SiN_x par RTCVD

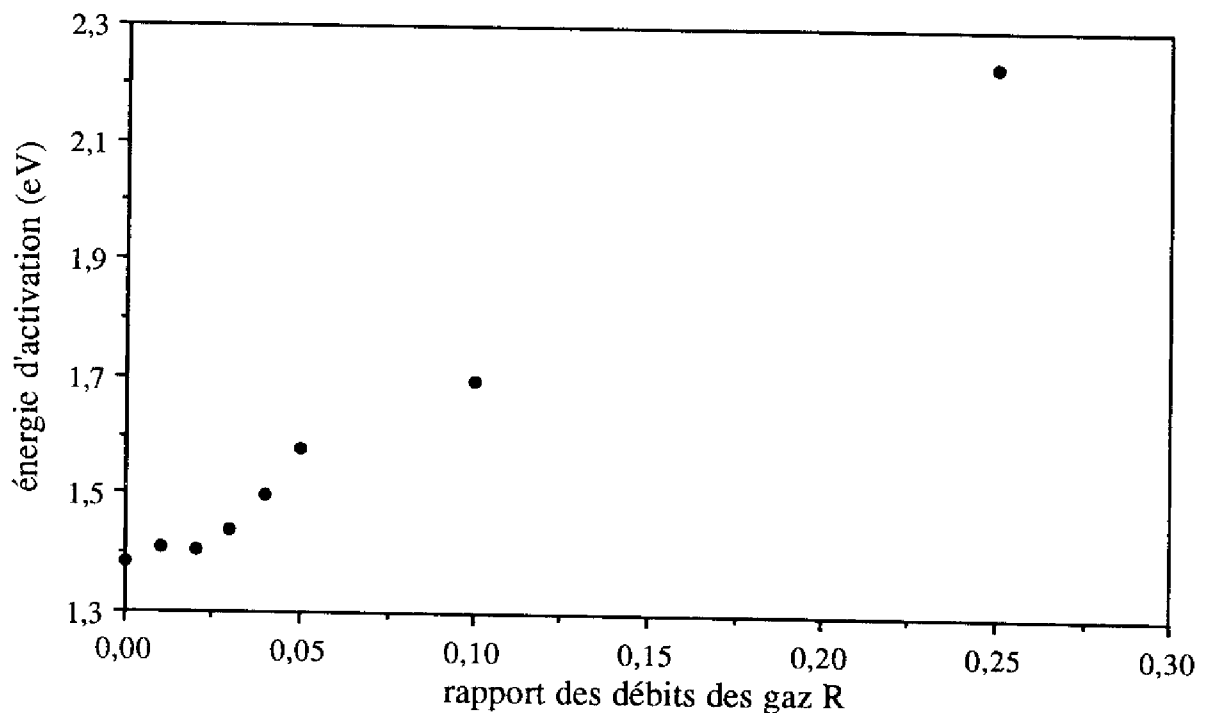


Figure II.8: variations de l'énergie d'activation E_a avec le rapport des gaz R

II.2.3 - Étude des variations de l'indice de réfraction

Nous nous sommes intéressés aux variations de l'indice de réfraction (mesuré par ellipsométrie à $8300\text{\AA}$) en fonction de la température et du rapport des débits des gaz (figure II.9). Cette étude nous a permis de tirer un grand nombre d'enseignements sur le matériau SiN_x et son obtention par RTCVD.

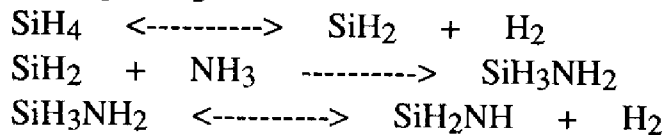
Tout d'abord, pour $R = 0$ (dépôt de silicium), l'indice de réfraction varie avec la température de 4 à 3,75 environ. Ce phénomène est dû à la cristallisation du film de silicium au cours du dépôt et ainsi, d'après la courbe obtenue, la transition amorphe/polycristallin du silicium est obtenue pour une température légèrement inférieure à 600°C .

La courbe obtenue pour $R=0,01$ est aussi particulièrement intéressante puisque, pour les plus hautes températures et malgré la (faible) présence d'ammoniac, l'indice de réfraction du dépôt est supérieur à celui obtenu pour $R = 0$. Ceci tendrait à prouver que la teneur en azote du film empêche sa cristallisation cependant, notre précision sur la mesure de l'indice n'est pas suffisante pour pouvoir affirmer ce résultat: une étude complète de ce phénomène doit être effectuée en microscopie électronique in-situ.

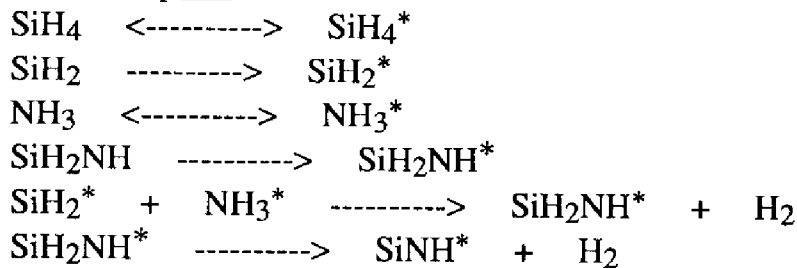
Pour toutes les valeurs de R, un maximum d'indice de réfraction est mis en évidence en fonction de la température et nous avons dû nous intéresser aux mécanismes réactionnels du dépôt SiN_x à partir de silane et d'ammoniac pour pouvoir expliquer ce phénomène.

Par minimisation de l'énergie de Gibbs, il a été démontré que le monosilylamine SiH_3NH_2 intervenait dans les mécanismes réactionnels du mélange gazeux SiH_4/NH_3 . En considérant alors le dépôt de nitrure de silicium à partir de silane SiH_4 et d'ammoniac NH_3 , le dépôt de silicium à partir de SiH_4 et du silylène SiH_2 , la formation du monosilylamine SiH_3NH_2 et de SiH_2NH et le dépôt de "SiNH" à partir de cette dernière molécule, le système d'équations chimiques suivants est obtenu [II.17]:

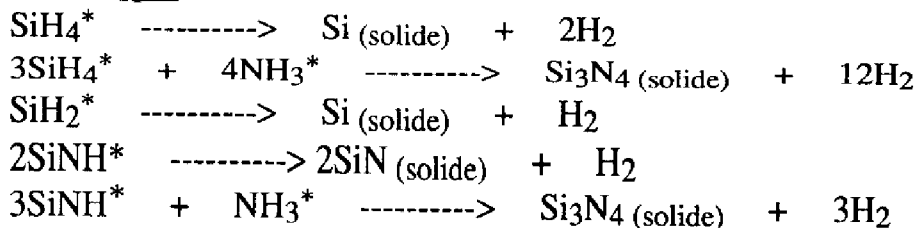
réactions en phase gazeuse



réactions d'adsorption



réactions de dépôt



L'astérisque * représente les espèces chimiques adsorbées à la surface du dépôt.

A faible température (580°C), la pyrolyse du silane est quasiment inexistante, il n'y a donc pas production de silylène SiH_2 et le dépôt se fera principalement à partir de SiH_4^* et NH_3^* . Comme l'ammoniac inhibe le dépôt de silicium à partir de silane, l'indice de réfraction du film sera d'autant plus faible que R est grand.

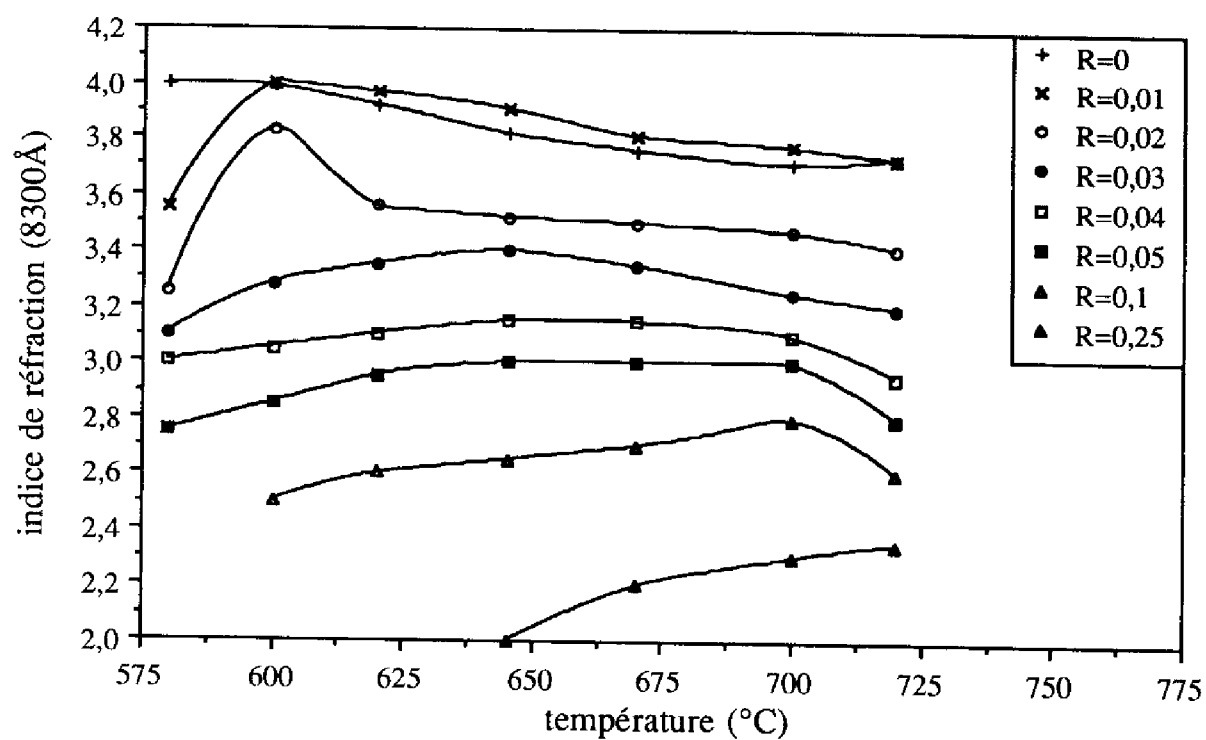


Figure II.9: variations de l'indice de réfraction (8300Å)

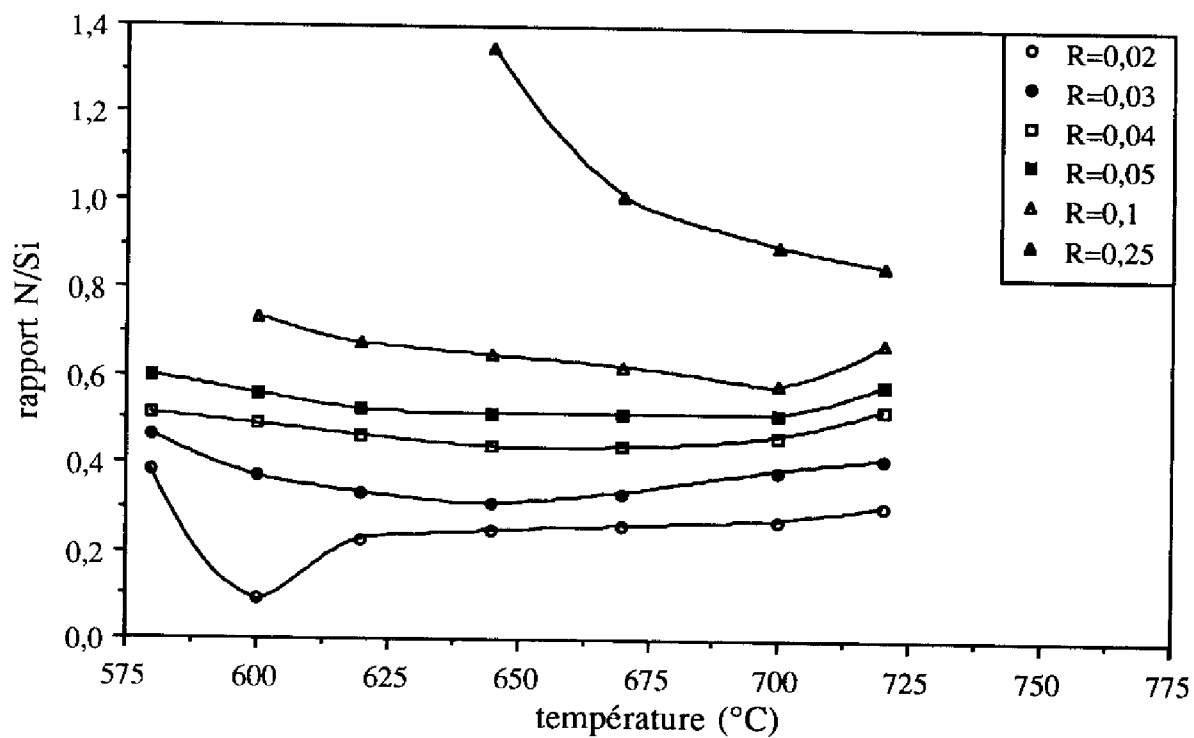


Figure II.10: variations de la teneur en azote $x = N/Si$

Une élévation de la température de dépôt va entraîner une augmentation de la production de silylène. Il y aura donc en parallèle dépôt de silicium à partir de SiH_2 , mais aussi formation de monosilylamine SiH_3NH_2 et dépôt de " SiN ". Ces deux phénomènes sont contradictoires: le premier entraîne l'augmentation de l'indice de réfraction, le deuxième sa diminution. Leur conjonction va donc entraîner l'existence d'un extremum (en fait d'un maximum) d'indice de réfraction en fonction de la température.

Cette démonstration est somme toute assez sommaire: elle ne prend pas en compte l'influence du rapport des débits des gaz qui s'ajoute nécessairement à celle de la température. Nous nous en tiendrons à cette explication simple: un travail de modélisation précise est actuellement en cours chez nos collègues du laboratoire de génie chimique (LGC).

La transition NIDOS/nitrure riche en silicium obtenue pour $R=0,04$ correspond à un indice de réfraction ($8300\text{\AA}$) peu différent de 3, résultat en bon accord avec la théorie de Bruggeman (cf. chapitre I - 2^e partie).

A 645°C et pour $R = 0,25$, nous avons obtenu du nitrure stoechiométrique Si_3N_4 (indice de réfraction égal à 2) avec une vitesse de dépôt relativement faible (de l'ordre de $16\text{ \AA}/\text{min}$).

II.2.4 - Étude de la composition

A partir des mesures des indices de réfraction à $8300\text{\AA}$ et des résultats du chapitre I - 2^e partie (équation I.14 ou I.15), nous avons pu déterminer le rapport N/Si et donc la stoechiométrie SiN_x de chacun de nos dépôts (figure II.10). Les courbes obtenues pour $R = 0$ et $0,01$ n'ont pas été représentées car notre modèle n'est plus valable dans ce cas: il ne prend pas en compte les phénomènes de cristallisation du silicium. Nous avons par contre considéré que ces phénomènes étaient négligeables pour les autres valeurs de R puisque le silicium dopé azote semble présenter des phénomènes de résistance à la cristallisation.

Du point de vue de la reproductibilité du processus de dépôt SiN_x par RTCVD à partir du mélange gazeux SiH_4/NH_3 , les valeurs des débits de silane et d'ammoniac, et donc la valeur du rapport de débit des gaz R , sont connues avec une grande précision (de l'ordre du pour-cent) grâce à la qualité des débitmètres installés sur la

machine JETLIGHT 200, si bien que la seule source d'erreur et de perte de reproductibilité est généralement due à la température.

Or, nous nous rendons ici compte que pour des valeurs de R inférieures à 0,05, donc en particulier pour les dépôts de NIDOS, la stoechiométrie SiN_x varie très peu sur l'intervalle de température 620 - 670°C. Ainsi, dans cette gamme de température, une erreur importante (de l'ordre de 10°C) sur la température de dépôt n'affectera pas la reproductibilité du procédé technologique et une bonne homogénéité et un bon contrôle du taux d'azote seront toujours possibles.

II.2.5 - Homogénéités d'épaisseur et d'indice des dépôts SiN_x obtenus

Nous nous sommes finalement intéressés aux homogénéités d'épaisseur et d'indice de deux de nos dépôts RTCVD:

- un dépôt de silicium obtenu pour $T = 600^\circ\text{C}$ et $R = 0$
- un dépôt de NIDOS obtenu pour $T = 645^\circ\text{C}$ et $R = 0,04$ (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,43}$)

Les homogénéités d'épaisseur (figures II.11 et II.13) ne sont pas excellentes: elles mettent en évidence un gradient de température sur le rayon de la plaquette d'environ 10°C et donc un mauvais comportement thermique de notre four RTP. Son étude a en effet montré que la mauvaise uniformité en température est due en grande partie aux pertes par convection au niveau des bords de la plaquette et à une mauvaise géométrie de l'ensemble des lampes [II.15]. Des possibilités d'amélioration ont été proposées: utilisation d'un bouclier annulaire pour réfléchir les radiations vers la périphérie de la plaquette et optimisation du système d'éclairage, mais ces modifications technologiques n'ont pas encore été effectuées sur notre four.

Au contraire, les homogénéités d'indice (figures II.12 et II.14) sont d'excellente qualité. Cela est tout à fait normal pour le dépôt de silicium puisque l'indice est égal à 4 et n'a pas de raison de varier: la température reste inférieure à 600°C et les effets de la cristallisation du film restent encore négligeables. Cependant, pour le dépôt de NIDOS $\text{SiN}_{0,43}$, l'indice d'hétérogénéité est faible ($h \approx 1,3\%$) alors que nous venons de montrer que la plaquette présente un fort gradient en température. Ceci est une nouvelle preuve du peu d'influence de la température sur l'indice de réfraction et donc sur la teneur en azote.

Nous pouvons d'ailleurs remarquer que ces résultats sont encore meilleurs que ceux obtenus pour les dépôts LPCVD de NIDOS (cf. chapitre I - 1^e partie).

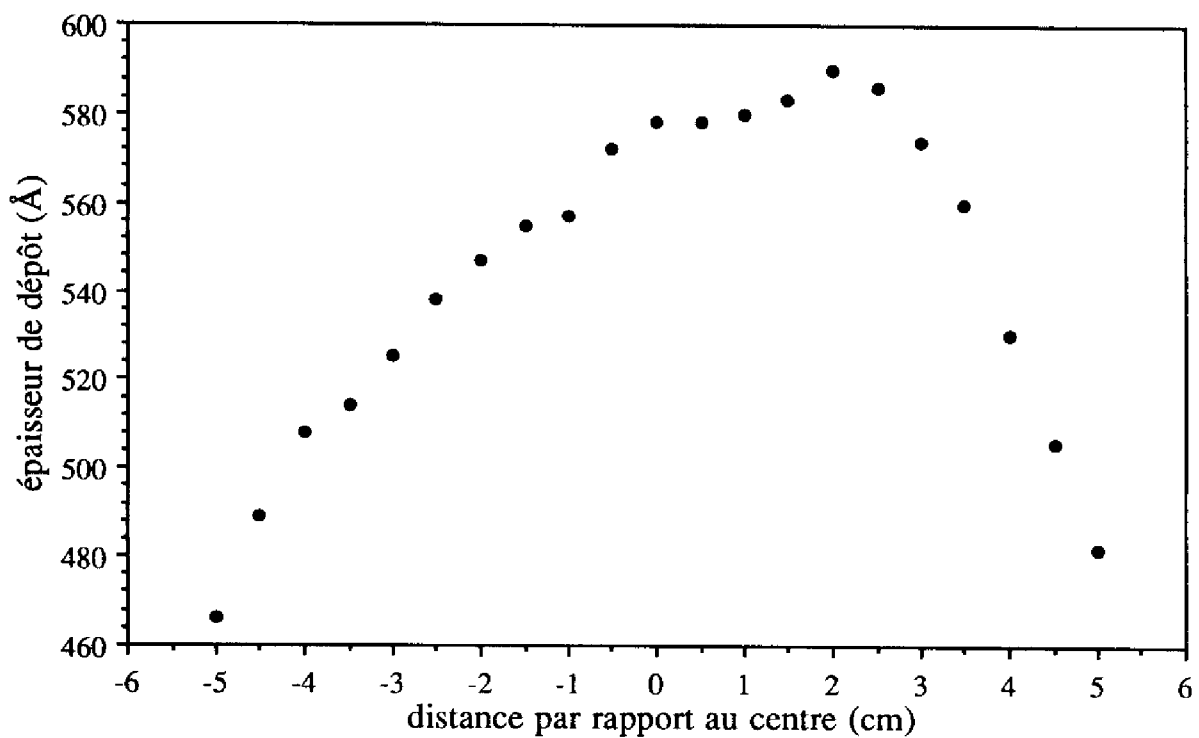


Figure II.11: homogénéité d'épaisseur pour $T = 600^{\circ}\text{C}$ - $R = 0$

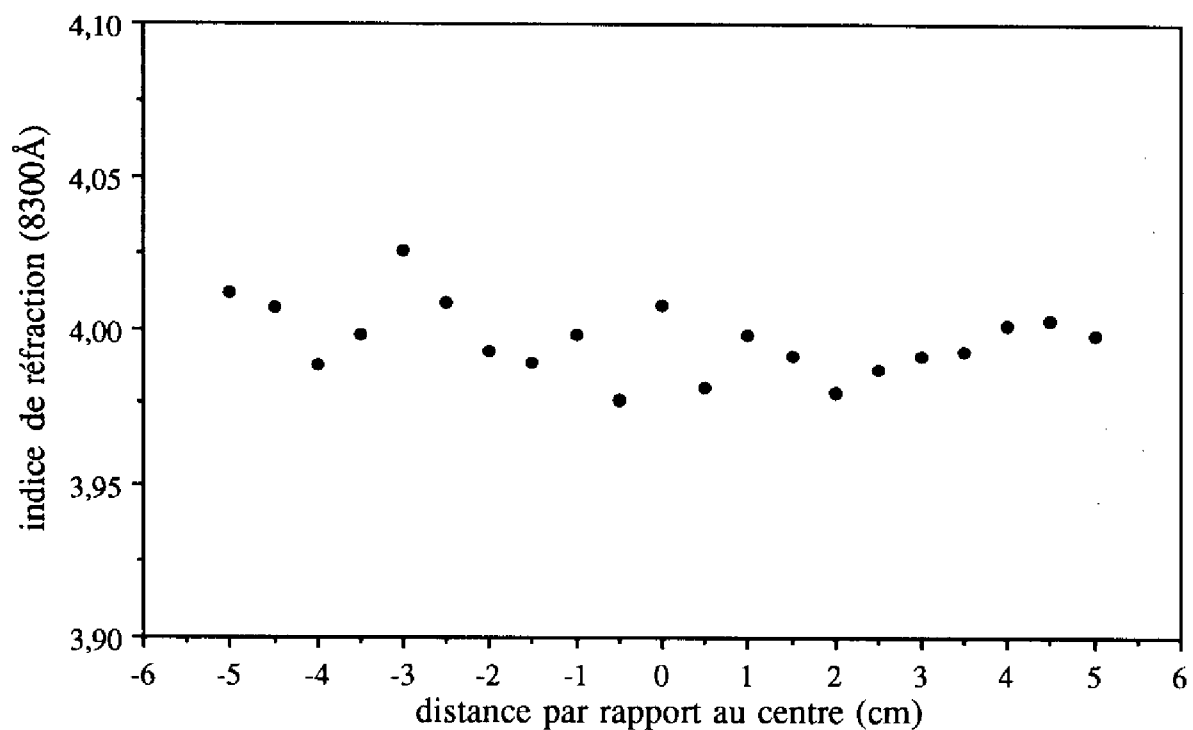


Figure II.12: homogénéité d'indice pour $T = 600^{\circ}\text{C}$ - $R = 0$

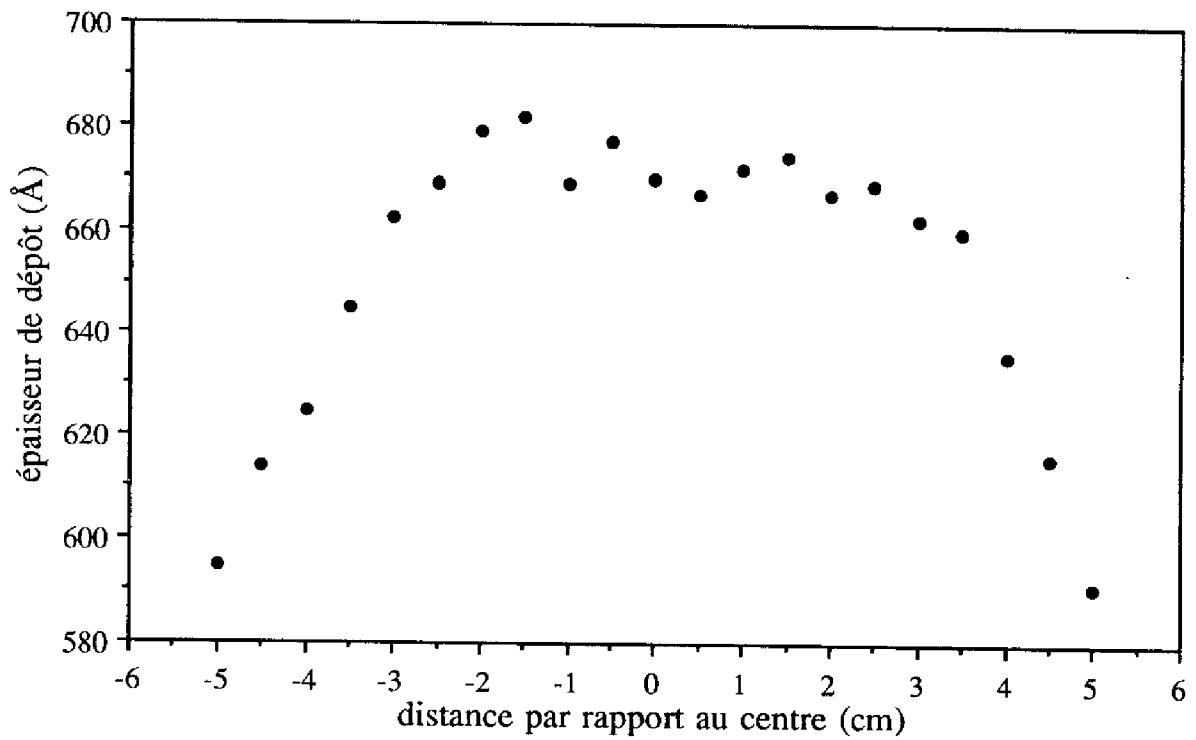


Figure II.13: homogénéité d'épaisseur pour $T = 645^{\circ}\text{C}$ - $R = 0,04$

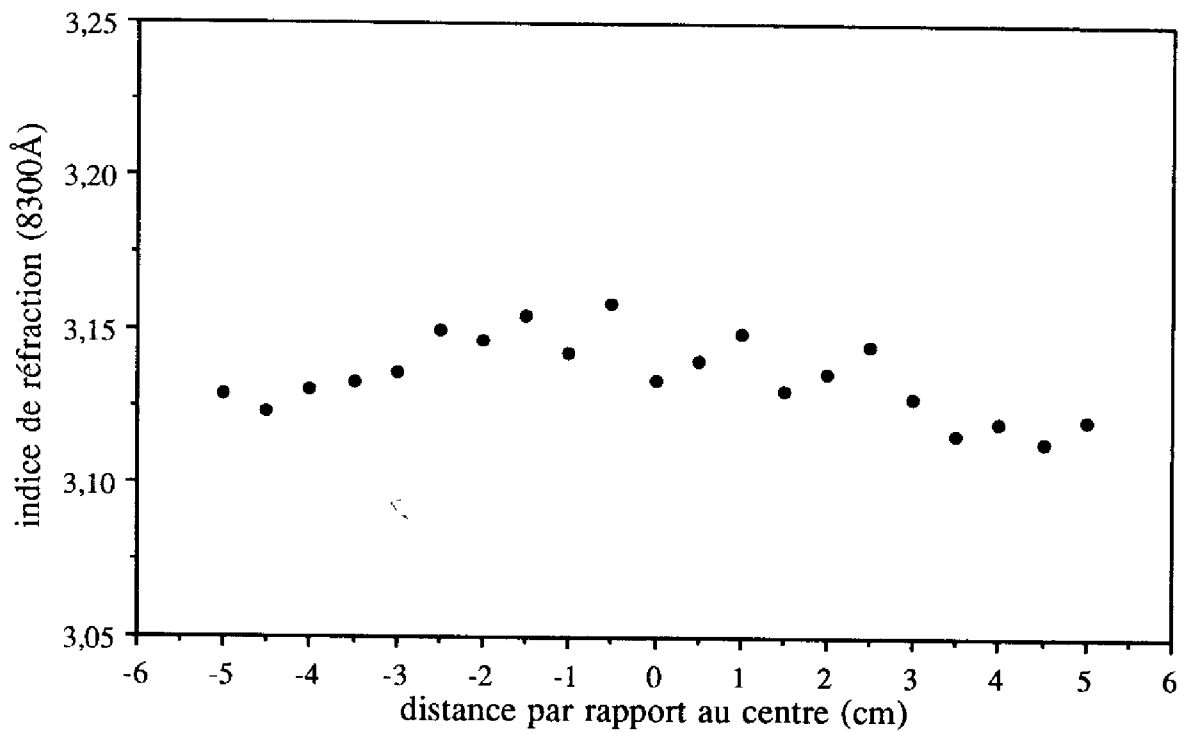


Figure II.14: homogénéité d'indice pour $T = 645^{\circ}\text{C}$ - $R = 0,04$

CONCLUSION

Dans ce deuxième chapitre, puisqu'il nous a été impossible d'obtenir du silicium dopé azote par LPCVD à partir du mélange gazeux SiH_4/NH_3 en raison d'un mauvais contrôle de la phase gazeuse, nous avons utilisé et étudié les potentialités en la matière du dépôt RTCVD. Divers dépôts SiN_x (silicium amorphe ou polycristallin, NIDOS, nitrure riche en silicium ou stoechiométrique) ont ainsi pu être obtenus et nous avons montré les résultats suivants:

1- Les cinétiques de dépôt de silicium par LPCVD et RTCVD ont les mêmes énergies d'activation bien que les vitesses de dépôt par LPCVD soient toujours supérieures (surtout aux plus hautes températures) en raison de la participation au dépôt du silylène SiH_2 formé dans la zone d'entrée du four.

2- Les différentes cinétiques de dépôt suivent une loi du type Arrhénius, permettant la détermination d'une énergie d'activation E_a pour chaque valeur du rapport des débits des gaz R. L'examen des variations des vitesses de dépôt avec R nous a permis de retrouver la transition NIDOS/nitrure riche en silicium aux environs de $x = 0,5$ ou $n_{8300\text{\AA}} = 3$, conformément aux résultats du chapitre I.

3- Les influences de la température et du rapport des débits des gaz R sur la stoechiométrie des films sont assez complexes (présence d'un maximum d'indice de réfraction ou d'un minimum de composition en azote en fonction de la température) mais elles peuvent être expliquées par l'intervention du monosilylamine SiH_3NH_2 dans les mécanismes chimiques de dépôt à partir du mélange silane/ammoniac.

4- Un bon contrôle et une bonne homogénéité de la stoechiométrie SiN_x sont possibles lors de l'obtention de NIDOS par RTCVD mais une bonne homogénéité d'épaisseur n'a pas pu être obtenue pour des raisons techniques liées à notre four RTP. Ceci est très important car de là dépendent les possibilités de développement industriel du processus de dépôt RTCVD de NIDOS à partir de silane et d'ammoniac.

Ainsi, nous avons maintenant montré comment obtenir du NIDOS SiN_x de deux manières différentes: par LPCVD à partir du mélange gazeux $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ et par RTCVD à partir du mélange gazeux SiH_4/NH_3 , ceci avec un bon contrôle et une bonne détermination de leur teneur en azote x (à partir de la mesure d'indice de réfraction par ellipsométrie à $8300\text{\AA}$). Nous allons donc nous tourner vers l'exploitation et l'étude des potentialités de ce nouveau matériau pour l'obtention d'oxynitrides SiO_xN_y .

Références bibliographiques

- [II.1] R. S. Gyursick, T. J. Riley, F. Y. Sorell: IEEE Trans. on Semicond. Manufact., vol.4 (1), p.9 (1991)**
- [II.2] F. Y. Sorell, M. J. Fordham, M. C. Öztürk, J. J. Wortman: IEEE Trans. on Semicond. Manufact., vol.39 (1), p.75 (1992)**
- [II.3] N. Nolhier: Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1992)**
- [II.4] B. Lojek: Proc. of 1st International Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Conf. (RTP'93, Scottsdale, AZ), p.2 (1993)**
- [II.5] Y. S. Touloukian, De Witt: "Handbook of thermophysical properties of solid materials", Gordon and Breql Sciences Publishers (1962)**
- [II.6] J. M. Dilhac: Thèse de doctorat d'état, UPS Toulouse (1988)**
- [II.7] T. Sato: Jap. J. Appl. Phys., vol.16, p.339 (1967)**
- [II.8] P. J. Timmans: Proc. of 2nd International Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Conf. (RTP'94, Monterey, CA), p.186 (1994)**
- [II.9] A. Yahia Messaoud, E. Scheid, G. Sarrabayrouse, A. Claverie, A. Martinez: Jap. J. Appl. Phys., vol.32, p.5805 (1993)**
- [II.10] C. J. Han, C. R. Helms: J. Electrochem. Soc., vol.134, p.1297 (1987)**
- [II.11] R. Henda: Thèse de doctorat, INP Toulouse (1994)**

- [II.12] **P. Temple-Boyer, E. Scheid, F. Olivié, E. Campo:** Proc. of 2nd International Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Conf. (RTP'94, Monterey, CA), p.227 (1994)
- [II.13] **R. Henda, E. Scheid, P. Temple-Boyer, G. Sarra bayrouse, A. Martinez:** Proc. of 2nd International Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition Conf. (RTP'94, Monterey, CA), p.205 (1994)
- [II.14] **P. Taurines:** Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1991)
- [II.15] **S. Magnaudeix:** Thèse de doctorat, INP Toulouse (1992)
- [II.16] **K. L. Kouassi:** Thèse de doctorat, UPS Toulouse (1992)
- [II.17] **K. Yacoubi, C. Azzaro, J. P. Couderc:** communication privée

Chapitre III
Obtention d'oxynitride
par oxydation
de silicium dopé azote

INTRODUCTION

Dans les chapitres I et II, nous avons montré comment obtenir du silicium dopé azote (NIDOS) par LPCVD et par RTCVD à partir des mélanges gazeux disilane/ammoniac et silane/ammoniac respectivement, avec un bon contrôle et une bonne homogénéité sur plaque de la composition en azote. Cependant, comme les homogénéités d'épaisseur des dépôts RTCVD n'ont pas été d'excellente qualité, toutes les études qui suivent (chapitre III et IV) ont été effectuées à partir de dépôts LPCVD de NIDOS obtenus pour une température de 465°C et une pression de 200 millitorrs. La notion de rapport des débits des gaz R correspondra donc au rapport du débit d'ammoniac NH_3 sur le débit de disilane Si_2H_6 (cf. chapitre I - 1^e partie).

Nous avons suivi notre idée première et nous avons cherché à obtenir des oxynitrides SiO_xN_y par oxydation de silicium dopé azote. Nous nous sommes ainsi rapidement rendus compte que l'oxydation du NIDOS ne se déroulait pas de manière conventionnelle... Un tel résultat était certes prévisible: le nitrure de silicium stoechiométrique Si_3N_4 ne s'oxyde que difficilement en oxydation humide et quasiment pas en oxydation sèche [III.1-2], il était donc naturel de penser que la présence d'atomes d'azote dans un film de silicium tende à s'opposer à son oxydation, mais nous avons décidé de nous y intéresser d'un peu plus près.

Dans la première partie de ce chapitre, après avoir explicité simplement la théorie physique de l'oxydation du silicium, nous allons étudier les influences de divers paramètres d'un dépôt de silicium dopé azote sur sa cinétique d'oxydation. Nous pourrions en déduire les mécanismes d'oxydation du NIDOS et diverses méthodes d'obtention de couches oxynitrurées.

Nous étudierons alors dans une deuxième partie le matériau SiO_xN_y grâce à la théorie de Bruggeman et nous caractériserons enfin les diverses couches d'oxynitride obtenues.

I- ÉTUDE DE L'OXYDATION DU NIDOS

I.1 - Moyens utilisés et méthodes de caractérisation

I.1.1 - Théorie physique de l'oxydation du silicium: loi de Deal et Grove

L'oxydation du silicium se fait en présence d'énergie thermique et d'une atmosphère oxydante, elle correspond à la transformation de silicium en oxyde de silicium ou silice SiO_2 , transformation qui se fait avec une augmentation de volume due à l'incorporation d'atomes d'oxygène dans le solide: l'épaisseur de silicium consommée correspond à 0,45 fois l'épaisseur d'oxyde obtenue [III.3]. Différents types d'oxydation peuvent être distingués selon l'espèce oxydante choisie. Deux d'entre elles sont couramment utilisées: l'oxygène O_2 (oxydation sèche) et la vapeur d'eau H_2O (oxydation humide) mais il en existe d'autres comme le protoxyde d'azote N_2O [III.4] ou l'ozone O_3 [III.5].

A chaque espèce oxydante correspondent des mécanismes et des cinétiques d'oxydation différents. Cependant, dans tous les cas, l'oxydation peut être décrite simplement par le modèle de Deal et Grove [III.6].

Considérons donc respectivement J_1 , J_2 et J_3 , les flux d'espèces oxydantes absorbé à la surface du solide, diffusé à travers la couche de silice et dû à la réaction avec le silicium (figure III.1). Ces différents flux peuvent s'écrire:

$$J_1 = h(C_s - C_0) \quad (\text{III.1})$$

$$J_2 = -D \frac{dC}{dX} \quad (\text{III.2})$$

$$J_3 = kC_i = N \frac{dX}{dt} \quad (\text{III.3})$$

C_s , C_0 et C_i sont respectivement les concentrations de l'espèce oxydante dans la phase gazeuse à la surface de la couche d'oxyde, sous sa surface et à l'interface oxyde/silicium.

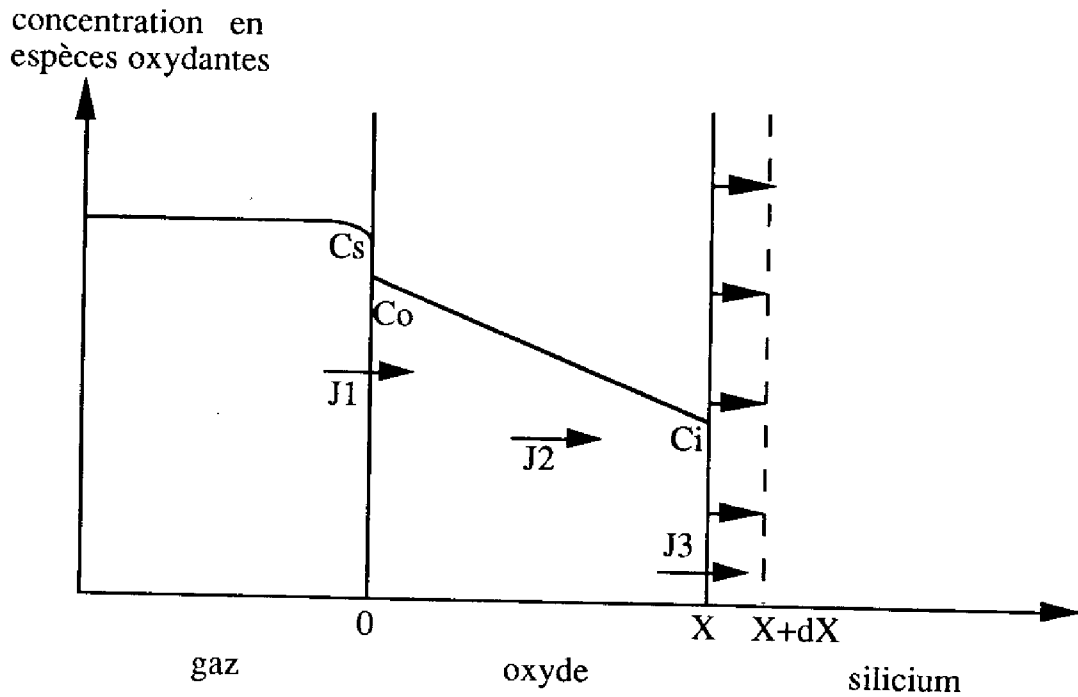


Figure III.1: mécanismes d'oxydation du silicium

h , D , k et N sont respectivement le coefficient de transport de masse en phase gazeuse, le coefficient de diffusion de l'espèce oxydante dans l'oxyde, la constante de réaction chimique à l'interface oxyde/silicium et la concentration en oxygène de l'oxyde de silicium SiO_2 .

En régime permanent, le flux d'espèces oxydantes se conserve: $J_2 = \text{cte}$, l'équation (III. 2) devient donc:

$$J_2 = D \frac{C_o - C_i}{X} \quad (\text{III.4})$$

A partir des équations (III.1), (III.3) et (III.4) et en considérant que $J_1 = J_2 = J_3 = J$ (régime permanent), nous obtenons l'équation différentielle suivante:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{2X + A} \quad (\text{III.5})$$

avec: $A = 2D\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h}\right)$ et $B = \frac{2DC_s}{N}$

En tenant compte de la condition initiale $X(0) = X_i$, la résolution de l'équation différentielle permet d'obtenir la loi parabolique de Deal et Grove:

$$X^2 + AX = B(t + \tau) \quad (III.6)$$

avec:

$$\tau = \frac{X_i^2 + AX_i}{B}$$

La constante τ permet de prendre en compte les premiers instants de l'oxydation que le modèle de Deal et Grove ne peut pas expliquer (le régime de diffusion des atomes d'oxygène n'est alors pas encore permanent). Ce régime transitoire initial est entre autres caractérisé par des vitesses d'oxydation très rapides.

L'équation (III.6) peut encore se mettre sous la forme:

$$X = \frac{A}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{4B}{A^2}(t + \tau)} - 1 \right] \quad (III.7)$$

Cette loi fait apparaître deux régimes de croissance:

- un régime linéaire pour $\frac{4B}{A^2}(t + \tau) \ll 1$ ou $X \ll A$: $X = \frac{B}{A}(t + \tau)$

L'oxydation est limitée par la réaction chimique à l'interface oxyde/silicium, la vitesse d'oxydation est alors constante et s'écrit:

$$\frac{dX}{dt} = \text{cte} = \frac{B}{A} = \frac{C_s}{N \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right)}$$

B/A est la constante linéaire d'oxydation.

- un régime parabolique pour $\frac{4B}{A^2}(t + \tau) \gg 1$ ou $X \gg A$: $X^2 = B(t + \tau)$

B est la constante parabolique d'oxydation, elle dépend du coefficient de diffusion D , la vitesse d'oxydation est alors limitée par la diffusion de l'espèce oxydante à travers la couche d'oxyde.

Ainsi, l'oxydation du silicium pourra se décomposer en trois parties: un régime initial très rapide (et transitoire), un régime linéaire et enfin un régime parabolique.

Le modèle de Deal et Grove est relativement simple. D'autres modèles plus complexes ont permis d'avoir une meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux, grâce entre autres à une meilleure modélisation du régime initial ou à la prise en compte de plusieurs espèces oxydantes [III.7-12], mais nous ne les développerons pas dans ce mémoire.

I.1.2 - Présentation du four d'oxydation

Les films de NIDOS ont été oxydés à l'aide d'un four d'oxydation conventionnel construit par A.E.T. Il fonctionne à pression atmosphérique et peut atteindre des températures de l'ordre de 1100°C avec une vitesse de l'ordre de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La régulation en température se fait à l'aide de trois systèmes de chauffage indépendants agissant respectivement à l'avant, au milieu et à l'arrière du four. Un étalonnage préliminaire à l'aide d'un thermocouple est nécessaire afin de déterminer les différences entre température de consigne et température effective à l'intérieur du four et d'en tenir compte lors de la régulation.

Différents types de gaz peuvent être utilisés: l'oxygène O_2 et l'hydrogène H_2 pour les oxydations, l'azote N_2 et l'argon Ar pour les recuits et l'acide chlorhydrique HCl pour le nettoyage du four. Le taux d'humidité des gaz est vérifié en permanence à l'aide d'hygromètre et est inférieur à 5 ppm. Les oxydations humides sont faites par combustion d'hydrogène et d'oxygène dans le rapport 1,8:1 (pour des raisons de sécurité).

Le four est muni d'un système automatique de chargement/déchargement de la nacelle afin d'améliorer la reproductibilité du procédé d'oxydation.

I.1.3 - Mode opératoire

Les dépôts de NIDOS sont déposés sur la nacelle, encadrés par 6 plaquettes écrans (3 à l'avant et 3 à l'arrière) pour assurer une bonne uniformité de température le long de la charge. Une plaquette de silicium (111) est aussi installée sur la nacelle: la mesure de l'épaisseur d'oxyde obtenue sur cette plaquette témoin nous permettra de vérifier que l'expérience d'oxydation s'est passée correctement.

Le four étant au repos (800°C) sous un débit d'azote (N_2 : 0,5 l/min), la nacelle est placée au centre du four et le procédé d'oxydation se déroule selon les étapes suivantes:

étape 1: $800^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{ox}} - \text{N}_2$: 0,5 l/min

étape 2: $T_{\text{ox}} - \text{O}_2$: 2,5 l/min

étape 3: $T_{\text{ox}} - \text{O}_2$: 1,5 l/min

étape 4: $T_{\text{ox}} \rightarrow 800^{\circ}\text{C} - \text{N}_2$: 2,5 l/min

Lors du remplissage du tube (étapes 2 et 4), il faut passer le plus rapidement possible en atmosphère oxydante ou non oxydante, nous avons donc limité les effets dus au remplissage du tube en choisissant des débits de gaz égaux à 2,5 l/min. Les erreurs

dues à ces transitoires seront ainsi minimisées. En outre, elles ont des effets contraires: la première tend à diminuer l'épaisseur d'oxyde, la deuxième tend à l'augmenter. Il nous a donc été possible de les négliger et ainsi de considérer que le temps total d'oxydation correspond à la durée des étapes 2 et 3.

I.1.4 - Méthode de caractérisation

La plupart des films de NIDOS ont été déposés sur des plaquettes préalablement oxydées (1200Å d'oxyde environ). Ce choix permet de mesurer et de contrôler les épaisseurs et indices de nos dépôts afin de toujours travailler sur des dépôts similaires. De plus, il est par la suite possible de récupérer les plaquettes pour des utilisations ultérieures.

Après le procédé d'oxydation, l'empilement des couches est le suivant (du substrat vers la surface):

- substrat silicium (111)
- couche d'oxyde enterrée
- couche de NIDOS
- couche d'oxyde (d'oxynitrures ?) à mesurer

Le nombre de couches étant égal à trois, il ne nous a pas été possible de caractériser par ellipsométrie (cf. chapitre I - 1^e partie) l'épaisseur et l'indice de la couche d'oxyde (d'oxynitrure ?) obtenue: en effet, dans ce cas là, les programmes de traitement des données ellipsométriques existent mais ne permettent pas d'obtenir des résultats vraiment rigoureux... L'ellipsométrie a donc été seulement utilisée pour mesurer l'épaisseur d'oxyde obtenue sur la plaquette témoin.

Nous avons donc simplement utilisé la profilométrie (cf. chapitre I - 1^e partie) qui présente deux inconvénients majeurs: elle ne permet pas de déterminer l'indice de réfraction de la couche étudiée si bien qu'il ne sera pas possible de savoir s'il s'agit d'oxyde stoechiométrique SiO_2 ou d'oxynitrure SiO_xN_y , et elle nécessite d'effectuer une "marche" dans la couche à étudier selon la méthode suivante.

La plaquette est tout d'abord partiellement recouverte de cire apiézon au pinceau, puis est plongée dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF diluée à 10% pour attaquer de manière sélective la couche d'oxyde à mesurer sur la partie non protégée (figure III.2).

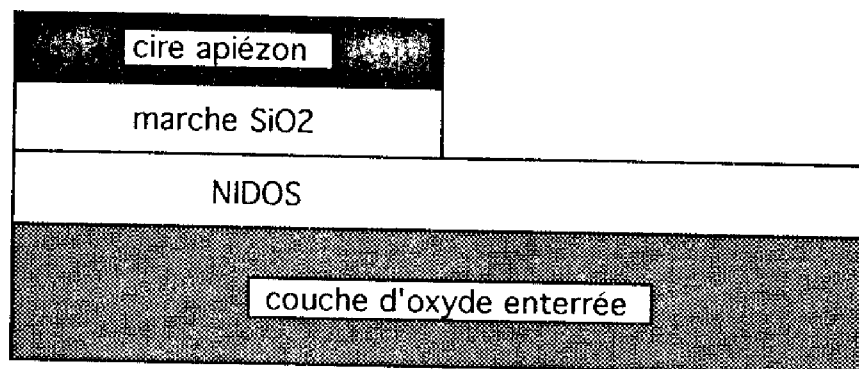


Figure III.2: état de la plaquette après l'attaque HF

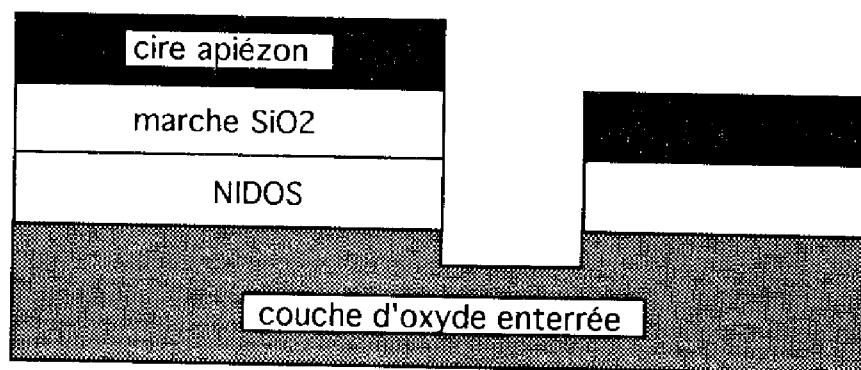


Figure III.3: état de la plaquette après l'attaque SECCO

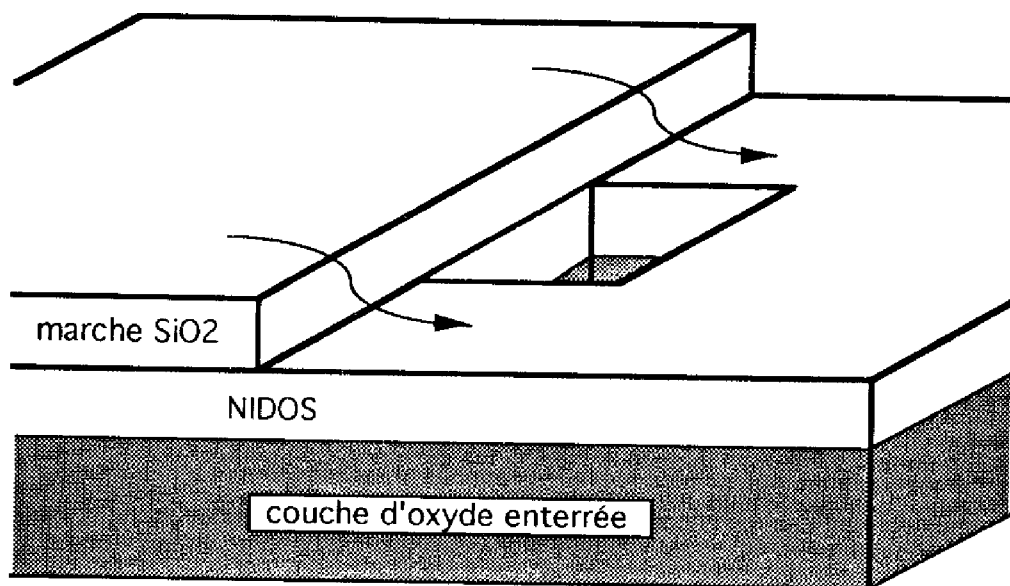


Figure III.4: représentation de la géométrie aux environs d'une marche

Après cette étape, la "marche" est théoriquement effectuée et peut être mesurée. Cependant, lorsque l'épaisseur à mesurer est inférieure à 200Å, ce qui a été très souvent le cas, il est difficile voire impossible de repérer la marche et donc de savoir exactement où faire la mesure... Il nous a donc fallu passer une deuxième couche de cire apiézon sur la quasi-totalité de la plaquette à l'exception de certaines parties jouxtant la marche et effectuer ensuite une attaque SECCO sur les parties non protégées. Cette sauce d'attaque est obtenue par mélange d'acide fluorhydrique (40%) et d'une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (44 g/l) dans le rapport 2:1, elle n'est pas sélective et grave très rapidement tous les composés à base de silicium [III.13], elle va donc creuser un véritable puits (figure III.3) qui sera aisément détectable à l'oeil nu et permettra de repérer la marche.

Finalement, la cire apiézon sera retirée par dilution dans le trichloroéthylène et la plaquette sera nettoyée à l'acétone puis à l'eau désionisée.

Sur la figure III.4, nous avons représenté en trois dimensions l'état de la plaquette aux environs de la marche après les deux attaques (HF et SECCO), les flèches indiquent les endroits de mesure de la marche. L'épaisseur du dépôt a ainsi été évaluée en divers endroits de la plaquette afin de déterminer sa valeur moyenne.

I.2 - Cinétiques d'oxydation du NIDOS

Cette étude a été faite en oxygène sec (espèce oxydante O_2), à 900 et 1100°C et, pour toutes les expériences d'oxydation, les épaisseurs d'oxyde obtenues sur une plaquette de silicium (111) ont été mesurées par ellipsométrie.

Puisque, pour chaque température, les cinétiques d'oxydation du silicium (111) ainsi obtenues sont conformes à la loi parabolique de Deal et Grove (figure III.5), nous sommes assurés de la bonne compatibilité des expériences d'oxydation entre elles et nous pourrions donc comparer les divers résultats relatifs à l'oxydation du silicium dopé azote, ces courbes pourront de plus nous servir de référence pour chaque température d'oxydation [III.14].

I.2.1 - Influence du dopage en azote

Nous avons tout d'abord étudié l'oxydation de films de silicium dopé azote, déposés sur substrat oxydé (1200Å d'oxyde) pour des valeurs de rapport de débit des gaz R différentes ($R = 0,06 - 0,18 - 0,26 - 0,36 - 0,5$ et 3) et présentant donc des dopages en azote différents (cf. chapitre I), tout en ayant des épaisseurs du même ordre de grandeur (250-300Å).

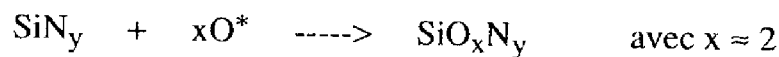
A 900°C comme à 1100°C, (figures III.6 et III.7), les diverses cinétiques d'oxydation présentent un phénomène de ralentissement: plus le dopage est important et plus les vitesses d'oxydation sont faibles. Ainsi, pour les plus faibles valeurs de R, le NIDOS tend à se comporter comme du silicium amorphe et sa cinétique d'oxydation est donc peu différente du silicium (111) [III.15]. Par contre, l'oxydation est quasiment stoppée pour les plus grandes valeurs de R.

Bien évidemment, pour des temps d'oxydation plus importants, les films de NIDOS finissent par s'oxyder entièrement quelle que soit la valeur de R (figure III.8). Il est d'ailleurs intéressant de constater que, après le retard à l'oxydation, le film s'oxyde avec des vitesses très élevées comme s'il s'agissait d'un régime initial.

Avant d'étudier l'influence du dopage en azote de manière plus théorique, il nous faut tout d'abord noter qu'une très faible quantité d'azote dans le dépôt peut avoir une influence importante sur la cinétique d'oxydation. Par exemple, à 900°C et pour $R = 0,36$, soit pour un film de NIDOS de stoechiométrie $\text{SiN}_{0,03}$, quatre et six heures d'oxydation permettent respectivement d'obtenir environ 80 et 250Å d'oxyde alors qu'environ 775 et 975Å ont été obtenus pour le silicium (111).

Étudions donc les mécanismes d'oxydation du NIDOS par l'oxygène O_2 en fonction de la théorie de Deal et Grove.

Au niveau de l'interface oxyde/NIDOS, la réaction chimique doit se faire selon l'équation suivante:



Ainsi, il sera possible d'obtenir une couche d'oxynitride SiO_xN_y juste par oxydation sèche du NIDOS.

Comme les atomes d'azote se trouvent dans le volume du film de NIDOS ou de la couche d'oxyde obtenue, nous supposons que la réaction d'absorption des espèces oxydantes à la surface n'est pas influencée par leur présence, il sera donc possible de considérer le coefficient de transport de masse en phase gazeuse h comme constant quelle que soit la teneur en azote du film oxydé.

Au contraire, les atomes présents dans la couche d'oxyde (d'oxynitride) auront tendance à empêcher la diffusion des espèces oxydantes vers l'interface oxyde/NIDOS. Le coefficient de diffusion D doit donc être d'autant plus faible que la teneur en azote dans l'oxyde (l'oxynitride) est important.

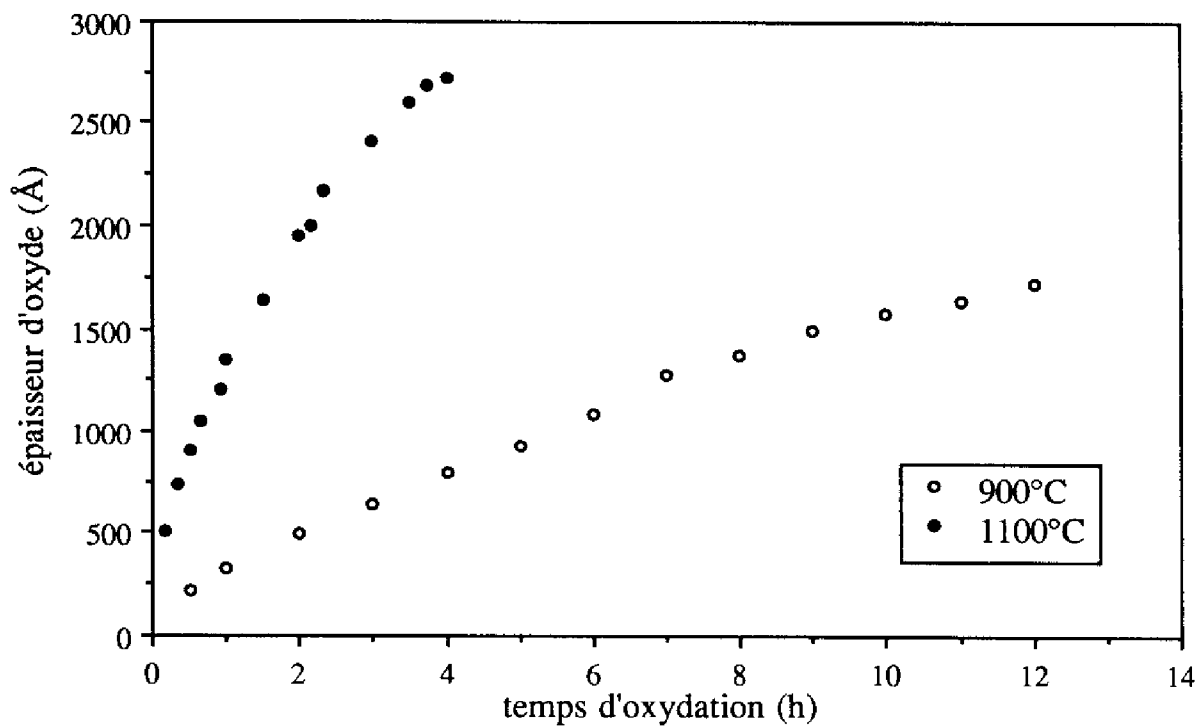


Figure III.5: cinétiques d'oxydation du silicium (111) à 900 et 1100°C

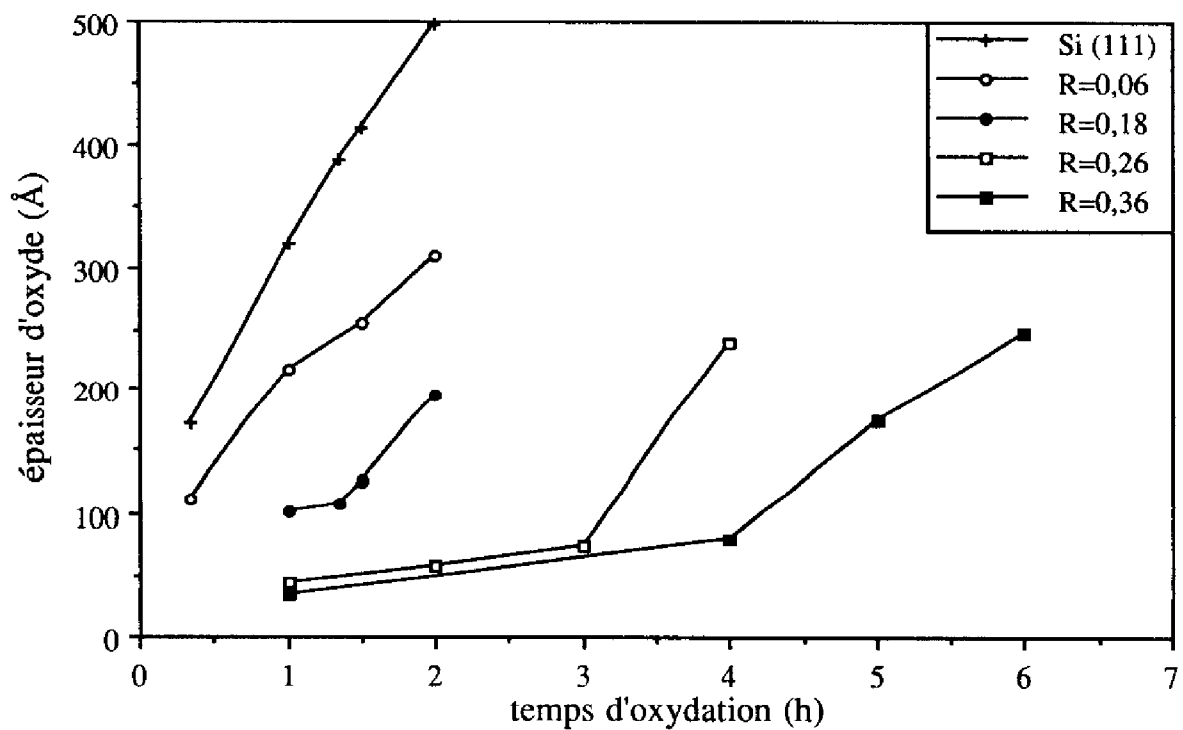


Figure III.6: cinétiques d'oxydation du NIDOS à 900°C

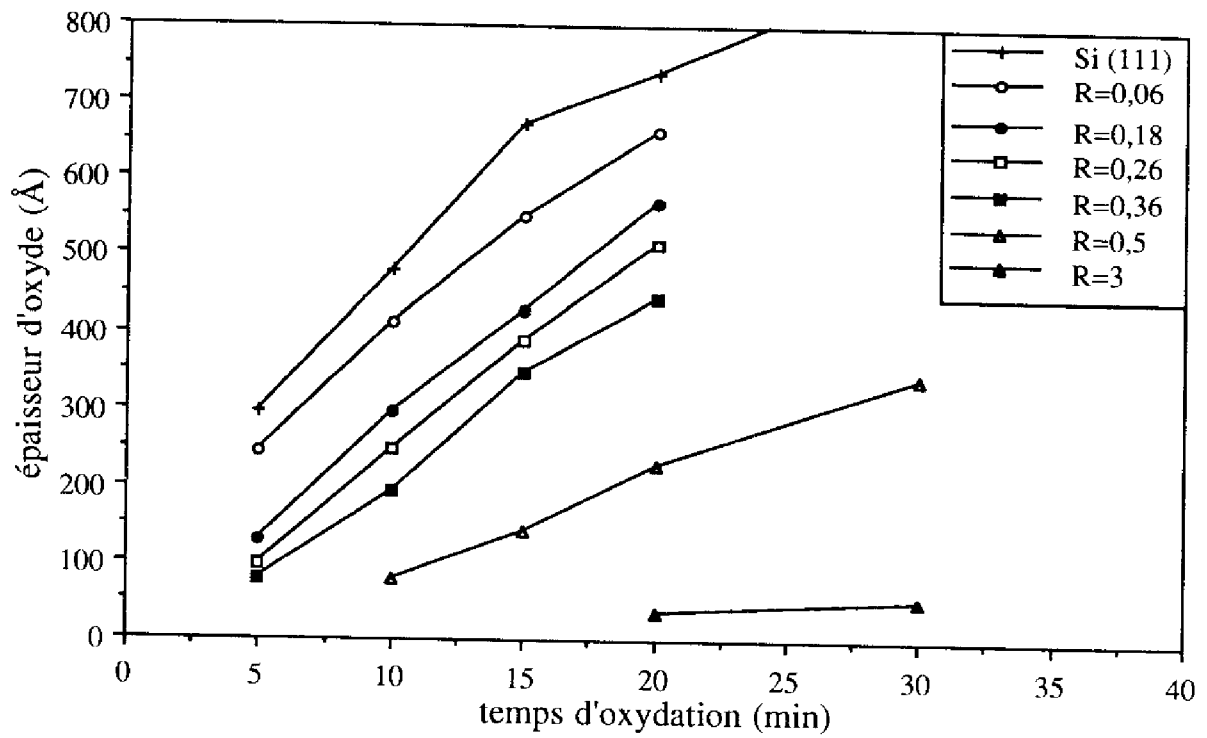


Figure III.7: cinétiques d'oxydation du NIDOS à 1100°C

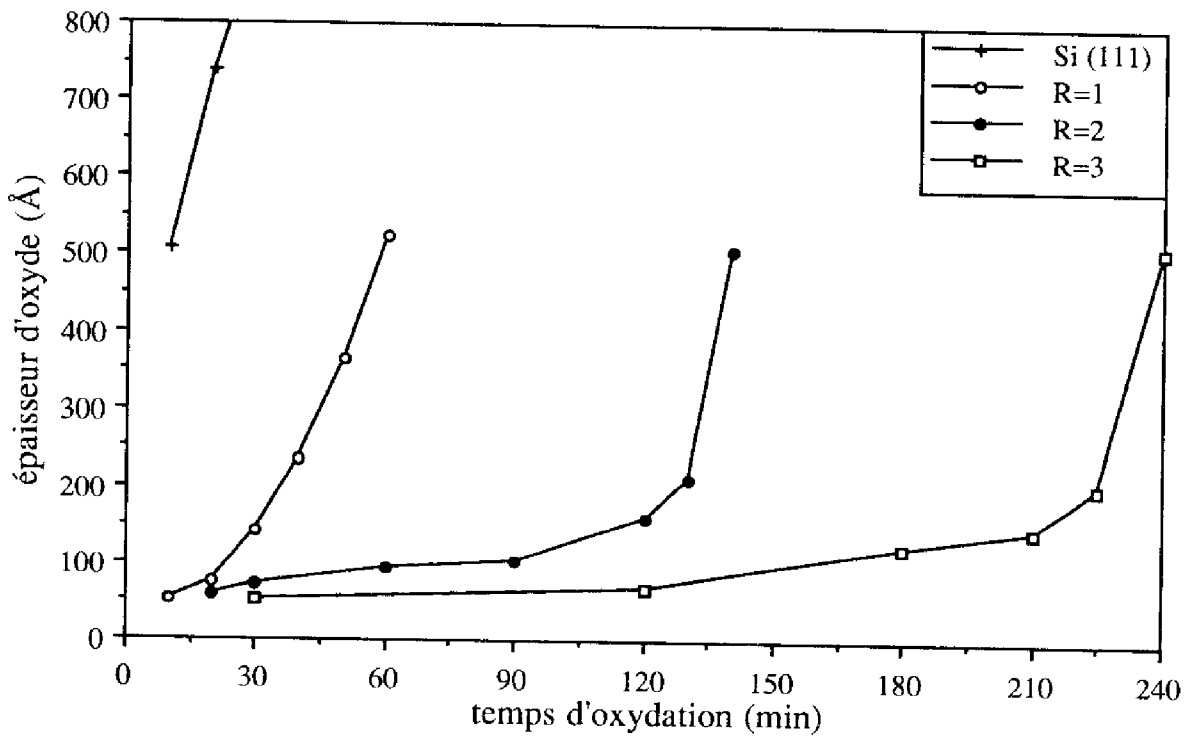


Figure III.8: cinétiques d'oxydation du NIDOS à 1100°C

Lors de la réaction elle même, il est difficile de supposer que la quantité d'azote présent dans le film n'influe pas sur la constante de réaction chimique k . En effet, dans le cas d'une oxydation humide, la constante k obtenue pour le nitrure de silicium Si_3N_4 est beaucoup plus faible que celle du silicium [III.16]. Plus le dopage en azote du film est important et plus le coefficient k sera faible.

Ainsi, dû à la présence d'azote dans le film, les grandeurs D et k auront tendance à diminuer et la cinétique d'oxydation sera effectivement ralentie.

I.2.2 - Influence du type du substrat et de l'épaisseur du dépôt

Nous venons d'étudier l'influence de la présence d'azote lors de l'oxydation du NIDOS sans considérer une possible influence de l'oxydation sur les atomes d'azote. Puisque qu'ils sont considérés comme des atomes dopants, lors de l'oxydation et sous l'effet de l'énergie thermique, il pourrait y avoir diffusion des atomes d'azote au travers de la couche de NIDOS, vers la surface ou vers le substrat.

Sur la figure III.9, nous avons représenté les cinétiques d'oxydation à 900°C d'une couche de NIDOS (épaisseur $300\text{\AA}$) obtenue pour $R \approx 0,36$ (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,03}$) et déposé soit sur silicium (111), soit sur oxyde de silicium SiO_2 (épaisseurs d'oxyde: 300 et $1200\text{\AA}$), soit sur nitrure de silicium Si_3N_4 (épaisseur de nitrure: $700\text{\AA}$). Nous nous rendons ainsi compte que le type de substrat est responsable de modifications importantes sur la cinétique d'oxydation du NIDOS.

Pour des temps d'oxydation inférieurs à quatre heures (épaisseur d'oxyde inférieure à $65\text{\AA}$ environ), les différentes cinétiques sont quasiment identiques. Après cette période, cela n'est plus vrai: en fonction du type de substrat, nous obtenons des cinétiques d'oxydation quasiment linéaires pour lesquelles nous pouvons approximativement déterminer une vitesse d'oxydation indépendante du temps:

- nitrure ($700\text{\AA}$): $\approx 35 \text{ \AA/h}$
- silicium (111): $\approx 42 \text{ \AA/h}$
- oxyde ($300\text{\AA}$): $\approx 55 \text{ \AA/h}$
- oxyde ($1200\text{\AA}$): $\approx 105 \text{ \AA/h}$

La vitesse d'oxydation la plus faible est obtenue pour le NIDOS déposé sur nitrure de silicium pour lequel il ne peut pas y avoir diffusion des atomes d'azote en profondeur. Elle est ensuite d'autant plus élevée que l'épaisseur d'oxyde est importante (le dépôt sur silicium étant caractérisé par une épaisseur d'oxyde quasiment nulle, seulement due à l'oxydation native), i.e. que la diffusion des atomes d'azote dans l'oxyde est possible.

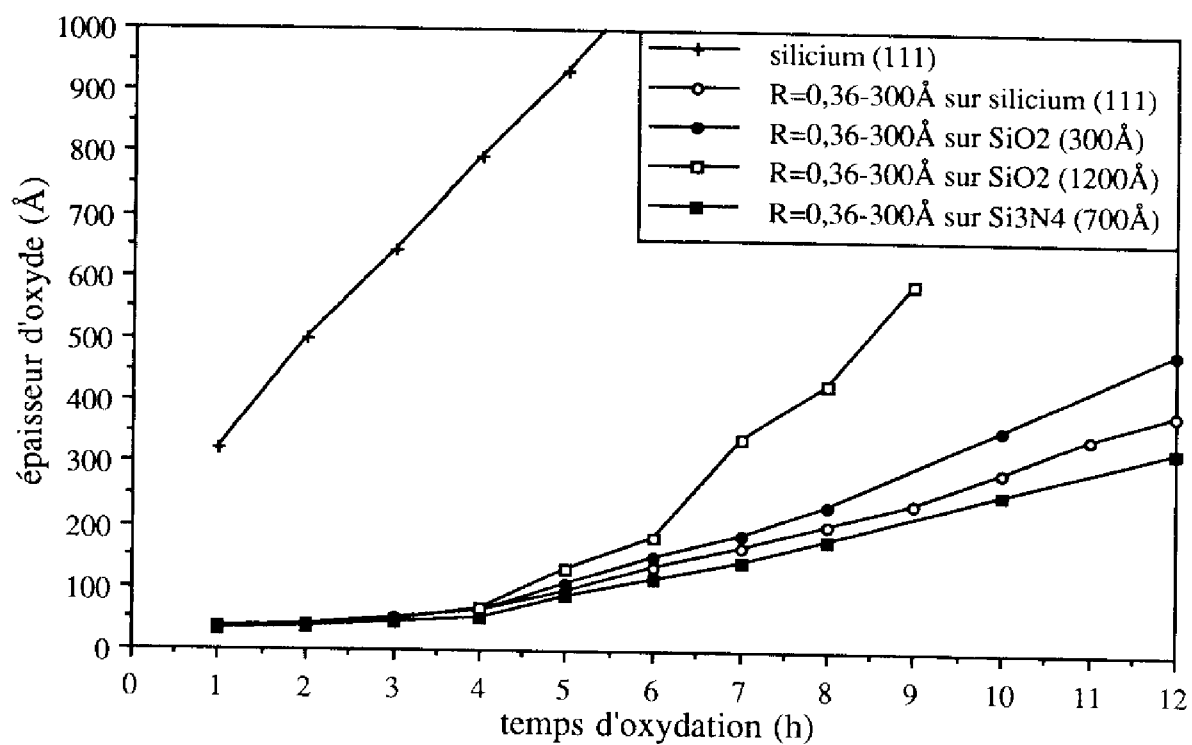


Figure III.9: influence du substrat sur la cinétique d'oxydation

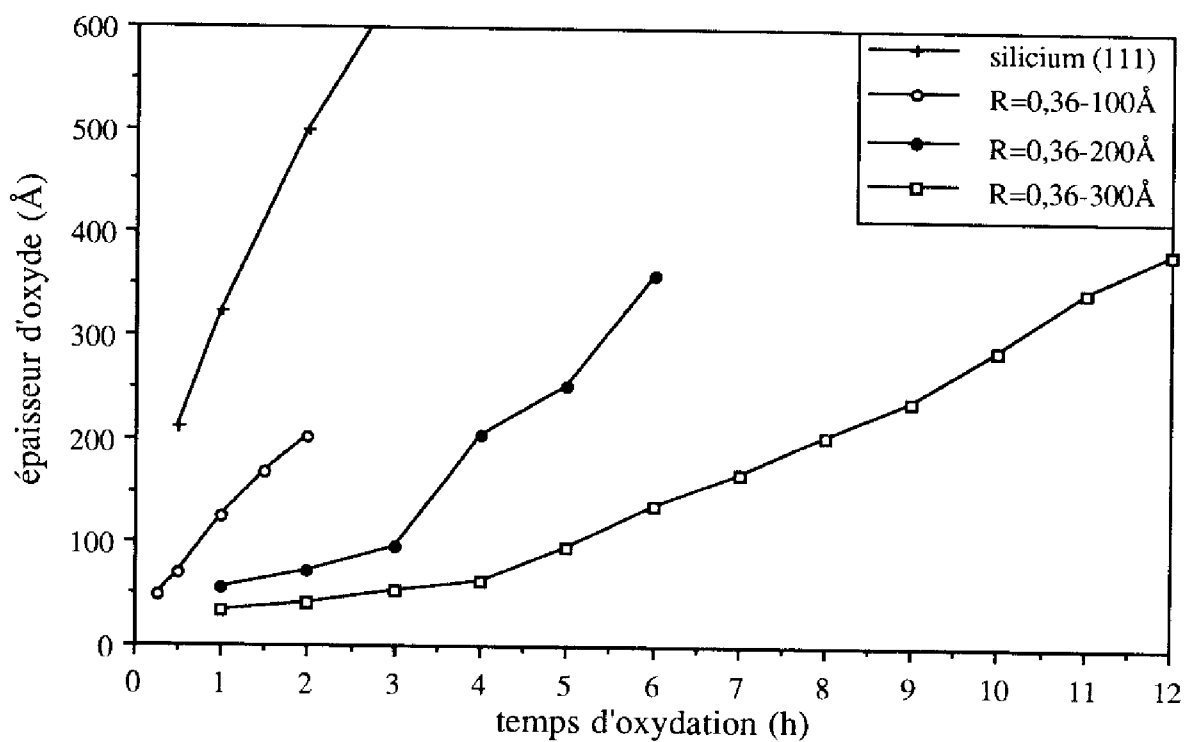


Figure III.10: influence de l'épaisseur du dépôt sur la cinétique d'oxydation

Nous avons aussi étudié l'influence de l'épaisseur du dépôt: les cinétiques d'oxydation de films de NIDOS d'épaisseur différentes (100, 200 et 300Å), obtenus pour $R = 0,36$ et déposés sur monocristal, sont représentées sur la figure III.10. Pour les plus faibles épaisseurs, le caractère linéaire des cinétiques d'oxydation est moins évident. Cependant, il est certain que la vitesse d'oxydation est d'autant plus grande que l'épaisseur du dépôt est faible.

Nous avons ainsi mis en évidence l'influence sur la cinétique d'oxydation du dopage en azote, de l'épaisseur du dépôt et du type du substrat, paramètres qui influencent directement la diffusion de dopants dans un substrat à partir d'un film d'épaisseur finie. Nous en avons donc conclu que des phénomènes de diffusion de l'azote avaient lieu au cours de l'oxydation thermique du NIDOS.

Cependant, puisqu'il n'y a pas diffusion des atomes d'azote à partir d'une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 et afin que la diffusion soit possible à partir du NIDOS, il est nécessaire que les liaisons Si-N soient différentes dans les deux matériaux. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans la littérature [III.17]: l'étude XPS du matériau SiN_x a en effet montré que l'énergie de liaison liée au niveau Si 2p diminue au fur et à mesure que la teneur en azote x du dépôt augmente, i.e. que les liaisons Si-Si sont remplacées par des liaisons Si-N.

Ainsi, à partir de ces résultats, nous supposons que l'oxydation du NIDOS se déroule de la manière suivante. Dans un premier temps, la vitesse d'oxydation est caractéristique du dépôt de NIDOS: elle est d'autant plus lente que le dopage en azote est important, d'où l'effet de retard ou de ralentissement de l'oxydation. Cependant, au fur et à mesure que l'oxydation se déroule, la diffusion des atomes d'azote vers le substrat ou vers la couche d'oxyde créée en surface entraîne une diminution de la teneur en azote dans la couche de NIDOS et donc une accélération de la cinétique d'oxydation. En parallèle, ce phénomène est petit à petit compensé par la diminution de la vitesse d'oxydation due à l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde et, lorsque les effets de la présence des atomes d'azote du film deviennent négligeables, la cinétique d'oxydation du NIDOS suit finalement une loi parabolique de Deal et Grove.

I.2.3 - Influence d'un prérecuit

Pour savoir exactement ce qu'il advenait des atomes d'azote lors de l'oxydation, nous avons décidé d'étudier l'influence d'un recuit sur la cinétique d'oxydation de films de NIDOS (épaisseur: 300Å) obtenus pour $R = 0,36$ et déposés soit sur monocristal, soit sur substrat oxydé (1200Å d'oxyde). Diverses expériences ont été effectuées:

- #1: recuit 10 minutes à 1000°C sous argon Ar
- #2: recuit 10 minutes à 1000°C sous azote N₂
- #3: dépôt de 700Å de nitrure stoechiométrique Si₃N₄
recuit 10 minutes à 1000°C sous azote N₂
retrait de la couche de nitrure

Le cas #3 mérite quelques explications: nous avons déposé une couche de nitrure stoechiométrique sur la couche de NIDOS afin qu'elle empêche la diffusion des atomes d'azote vers l'extérieur lors du recuit. Cette couche de protection a ensuite été retirée par attaque dans l'acide fluorhydrique HF (40%). Cette attaque est sélective vis à vis du NIDOS et il sera donc possible d'étudier ensuite normalement sa cinétique d'oxydation.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur les figures III.11 et III.12 selon que le dépôt de NIDOS est déposé sur silicium (111) ou sur substrat oxydé (1200Å d'oxyde). Dans les deux cas, après un recuit de 10 minutes à 1000°C, notre dépôt de NIDOS ($R = 0,36$) s'oxyde comme du silicium amorphe, i.e. légèrement plus lentement que le silicium (111) [III.15]. Nous en concluons que la teneur en azote du dépôt a diminué et qu'il y a donc eu diffusion des atomes d'azote soit vers le substrat, soit vers l'extérieur.

Pour le recuit #3, la couche supérieure de nitrure de silicium a empêché la diffusion des atomes d'azote vers l'atmosphère gazeuse. Comme les cinétiques d'oxydation obtenues après les recuits #2 et #3 sont similaires, il n'y a donc pas eu désorption des atomes d'azote à la surface du NIDOS lors du recuit sous azote N₂. Ainsi, leur diffusion n'a pu se faire que vers le substrat.

Au contraire, dans le cas du recuit sous argon (recuit #1), la cinétique d'oxydation est légèrement supérieure et une certaine quantité d'atomes d'azote a donc été perdu par exo-diffusion vers l'extérieur. Cette perte n'est certes pas très importante mais est aussi difficile (voire impossible) à déterminer ou à contrôler.

Sur la figure III.12 et pour $t_{ox} = 120$ min, nous mettons en évidence, pour les recuits #1 et #2, une sur-épaisseur d'oxyde caractéristique de l'oxydation du NIDOS sur substrat oxydé (cf. figure III.9). Ainsi, la diffusion des atomes d'azote vers le substrat n'est pas suffisante pour retrouver la cinétique d'oxydation du silicium amorphe. La cinétique d'oxydation du NIDOS obtenu pour $R = 0,36$ et recuit 10 minutes à 1000°C est en fait similaire à celle du NIDOS obtenu pour de faibles valeurs de R (au moins inférieures à 0,06 - cf. figure III.6).

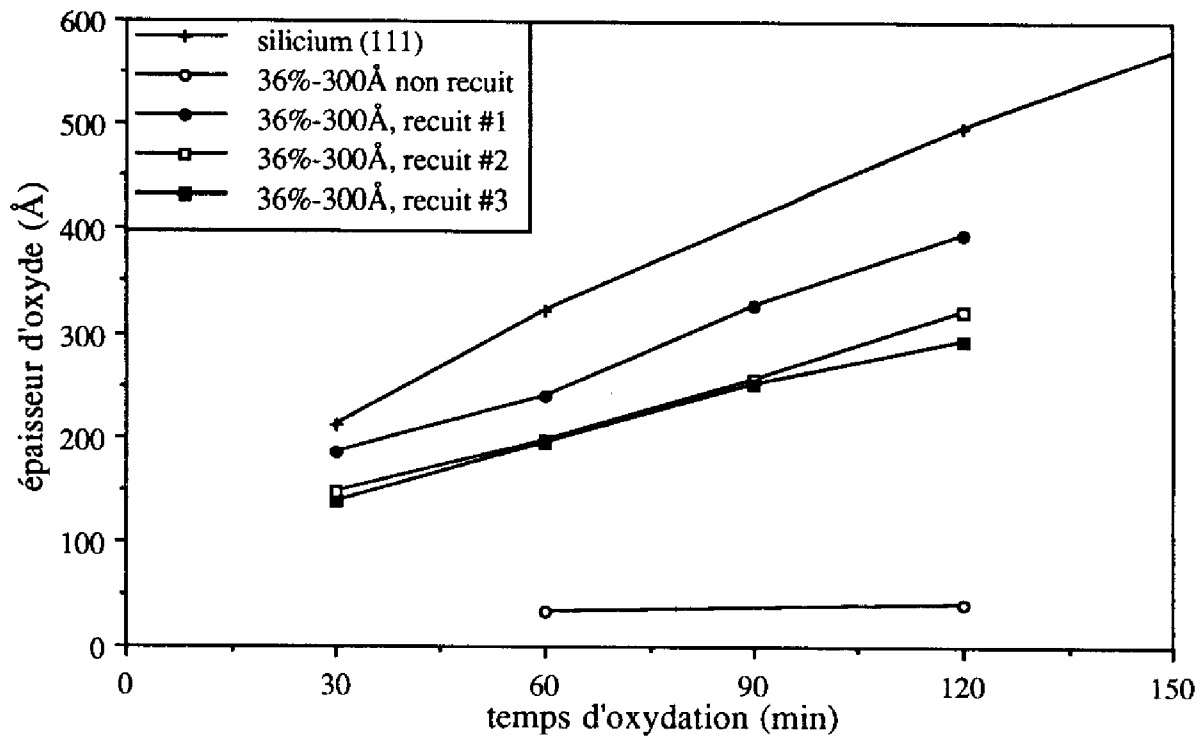


Figure III.11: cinétiques d'oxydation après recuit du NIDOS déposé sur silicium

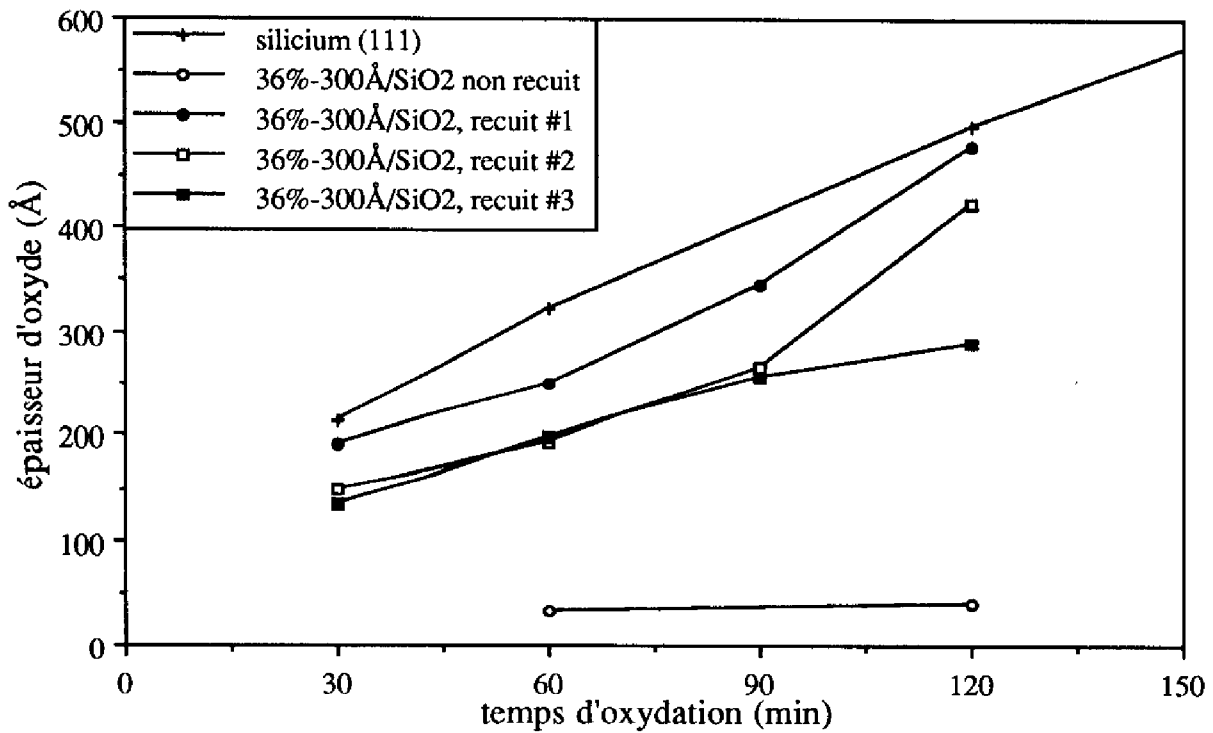


Figure III.12: cinétiques d'oxydation après recuit du NIDOS déposé sur oxyde

I.2.4 - Mise en évidence de la diffusion des atomes d'azote

Afin de s'assurer des phénomènes de diffusion des atomes d'azote, leurs profils de diffusion ont été caractérisés en spectroscopie SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) par la société PHYSICAL ELECTRONICS.

Au cours d'une spectroscopie SIMS, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions primaires (ions O_2^+ ou Cs^+ si les atomes d'oxygène sont recherchés) qui pulvérise sa surface avec émission d'ions secondaires. Ces ions sont distingués par spectroscopie de masse et l'étude de leur nature et de leur nombre permet de déterminer les atomes présents dans l'échantillon ainsi que leur concentration respective. Cette méthode est bien évidemment destructive et permet entre autres de caractériser le profil de diffusion d'une ou plusieurs espèces atomiques. Les mesures ont été effectuées grâce à un spectroscope Cameca IMS 4f.

L'étude de la diffusion des atomes d'azote dans l'oxyde ou dans le silicium monocristallin a été effectuée sur deux séries d'échantillon dont les structures sont les suivantes:

- #1: NIDOS $SiN_{0,3}$: 300Å
substrat silicium (111)

- #2: NIDOS $SiN_{0,3}$: 300Å
 SiO_2 : 300Å
substrat silicium (111)

Ces échantillons ont été recuits sous azote N_2 à diverses températures (entre 600 et 1100°C) et les profils de concentration des différentes espèces atomiques présentes (azote, oxygène et silicium) ont donc été caractérisés par SIMS. Nous avons représenté sur les figures III.13 et III.14 les courbes les plus caractéristiques, i.e. obtenues pour la température de recuit la plus importante.

Intéressons nous tout d'abord à la diffusion de l'azote dans le silicium monocristallin (111) (structure #1) pour un recuit de 5 minutes à 1100°C (figure III.13 - ion primaire: O_2^+). Nous mettons ainsi en évidence une faible diffusion de l'azote ainsi qu'une diminution de la teneur en azote dans la couche de NIDOS (au voisinage de l'interface NIDOS/substrat), diminution d'autant plus marquée que la température est élevée.

Au niveau de l'interface, la concentration en azote présente un maximum qui n'est apparu que pour les températures les plus élevées (supérieures à 1000°C). Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières différentes:

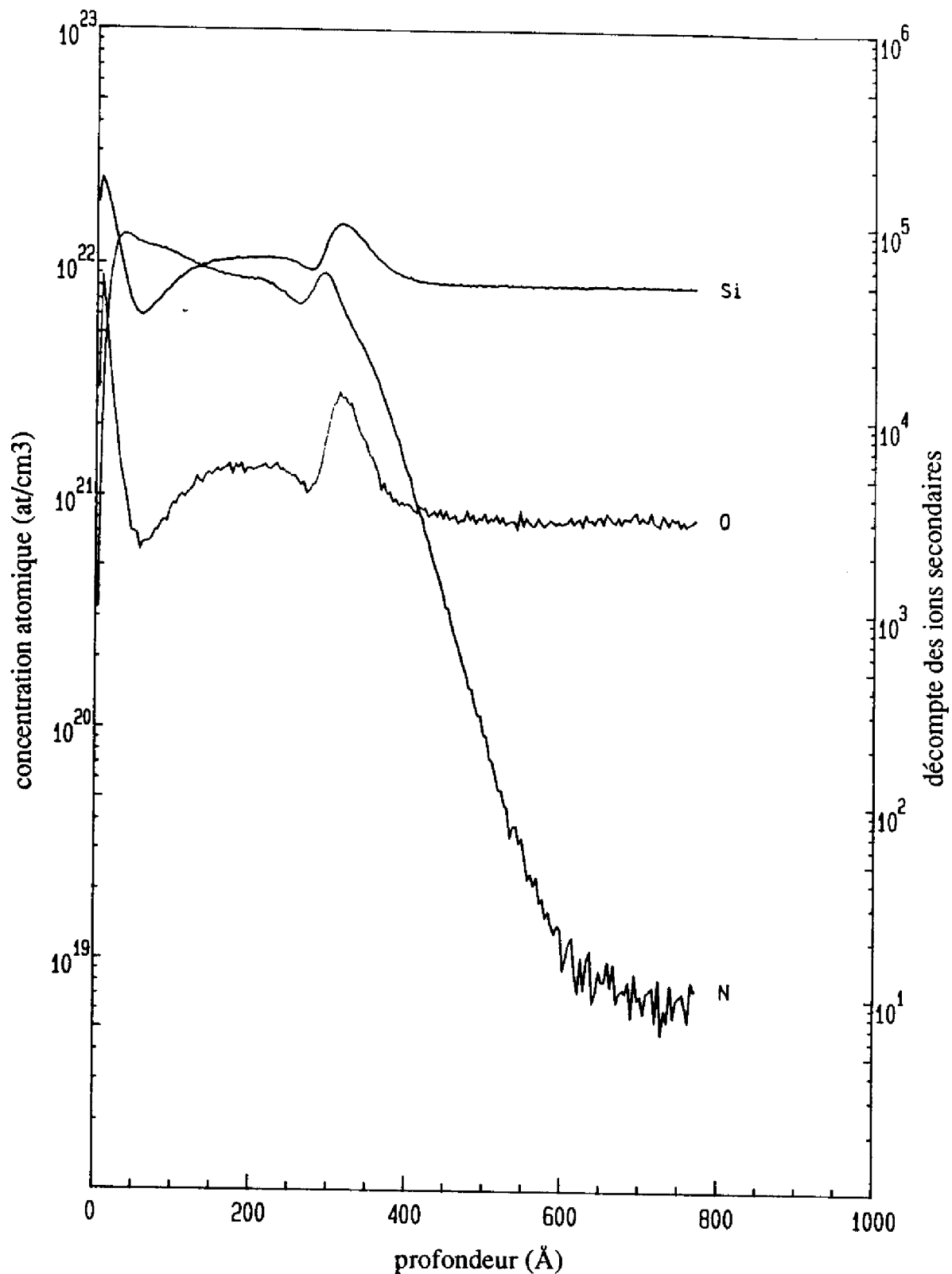


Figure III.13: profils de concentrations des atomes d'azote, d'oxygène et de silicium pour la structure #1 recuite 5 minutes à 1100°C

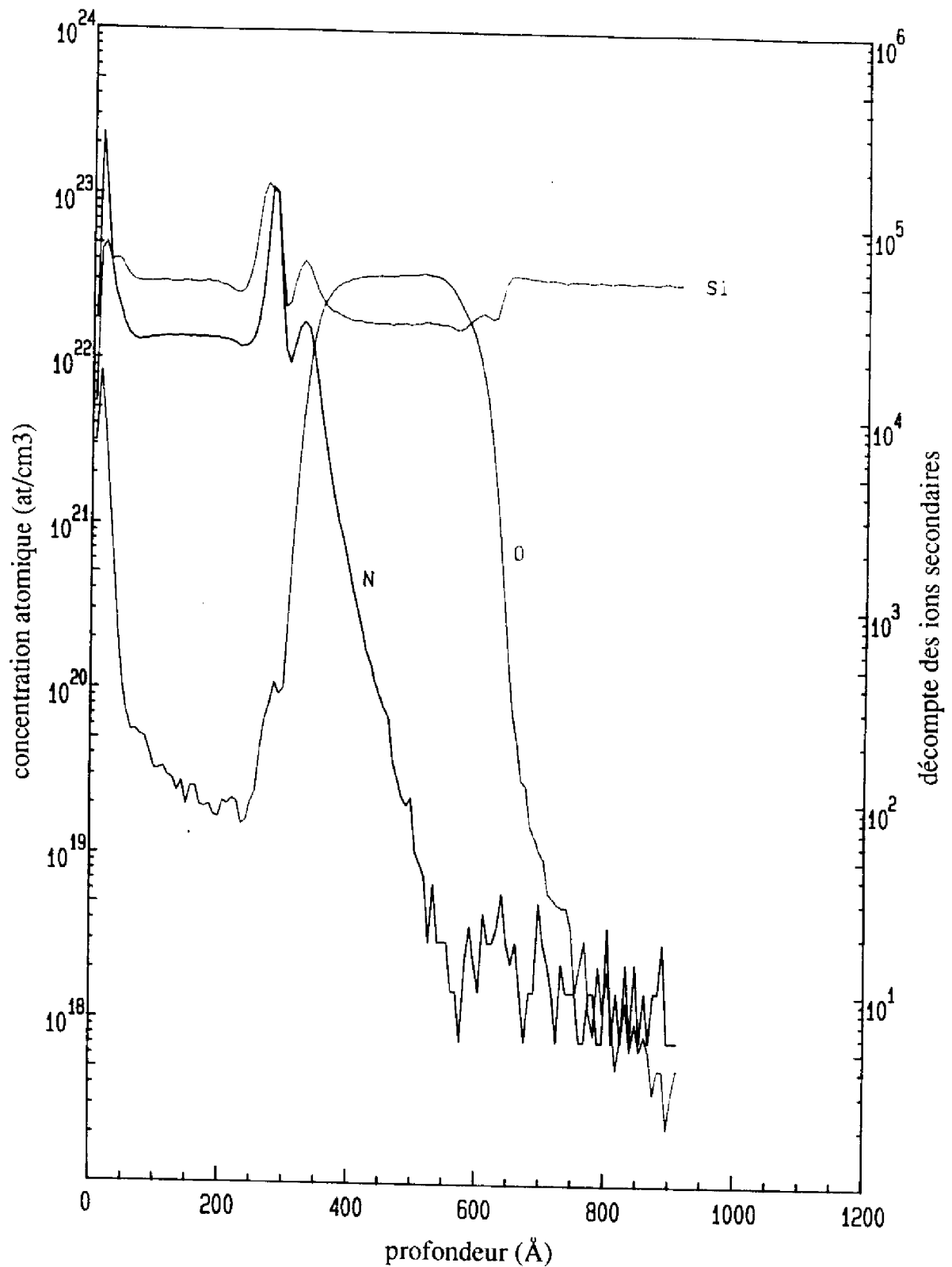


Figure III.14: profils de concentrations des atomes d'azote, d'oxygène et de silicium pour la structure #2 recuite 5 minutes à 1100°C

- soit il est caractéristique de la diffusion à travers une interface, un tel profil peut en effet être obtenu lorsque la constante d'échange au niveau de l'interface NIDOS/substrat est supérieure au coefficient de diffusion dans le substrat,
- soit il est dû à la présence de pièges au niveau de l'interface (présence par exemple d'une couche d'oxyde native).

Sur la figure III.14, nous avons représenté le profil de diffusion des atomes d'azote dans une couche d'oxyde (structure #2) pour le même recuit que précédemment. Pour cette étude SIMS, il a été nécessaire d'utiliser des ions primaires du type Cs^+ (plutôt que O_2^+ dans le cas précédent) afin de pouvoir détecter les profils des atomes d'oxygène et donc la couche d'oxyde SiO_2 . En contrepartie, ce choix est responsable de la présence d'artefacts.

Au niveau de l'interface NIDOS/ SiO_2 , le premier pic (le plus important) correspond à l'un de ces artefacts, par contre, le deuxième pic correspond effectivement à un maximum de la concentration des atomes d'azote. La diffusion de l'azote dans l'épaisseur de la couche d'oxyde est ensuite très faible si bien que nous mettons en évidence une nitruration de la couche d'oxyde enterrée et donc l'obtention d'une couche d'oxynitride SiO_xN_y caractérisée par un pic de concentration d'azote sous l'interface NIDOS/ SiO_2 . Ainsi, il sera possible d'obtenir une couche oxynitridée par recuit thermique en utilisant un film de NIDOS comme source d'azote.

A partir de l'ensemble de l'étude SIMS, nous espérons déterminer les valeurs des coefficients de diffusion des atomes d'azote dans le silicium (111) et dans l'oxyde ainsi que leurs constantes d'échange au niveau des interfaces NIDOS/substrat ou NIDOS/ SiO_2 , en vain: les phénomènes de diffusion sont réels mais ne sont pas assez importants pour avoir une précision suffisante...

I.2.5 - Remarques

Nous avons cherché à simuler grâce à l'outil informatique l'oxydation du NIDOS en fonction des divers paramètres de l'oxydation et du dépôt lui-même mais cela nous a rapidement paru impossible ou inutile. Le problème physique en lui-même est déjà compliqué: il faut étudier les interférences des phénomènes de diffusion des atomes d'oxygène, d'azote et de silicium lors de l'oxydation... De plus, les diverses caractéristiques des atomes d'azote dans le silicium sont encore méconnues si bien qu'il est impossible de démontrer tout et n'importe quoi...

Par exemple, si nous nous intéressons au coefficient de diffusion des atomes d'azote dans le silicium, nous trouvons à la même référence [III.18]:

$$D_N = 0,87 \exp\left(\frac{-3,29(\text{eV})}{kT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

ou

$$D_N = 0,03 \exp\left(\frac{-2,63(\text{eV})}{kT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Soit, pour $T = 900^\circ\text{C}$: $D_N \approx 6,5.10^{-15}\text{cm}^2/\text{s}$ ou $D_N \approx 1,52.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} !!!$

Une étude de l'oxydation humide (espèces oxydantes H_2O) du silicium fortement dopé azote (déposé pour R égal à 1, 2 et 3) a aussi été effectuée plus par curiosité que par intérêt: les vitesses d'oxydation sont alors trop élevées et il est impossible d'obtenir des couches d'oxynitrure minces et de bonne qualité électrique. Cependant, les mêmes influences des divers paramètres du dépôt de NIDOS (teneur en azote, épaisseur et type de substrat) sur les cinétiques d'oxydation ont été observées, prouvant par là même que la propriété de retard ou ralentissement de l'oxydation est inhérente au NIDOS et ne dépend pas de l'espèce oxydante.

II- ÉTUDES DES COUCHES D'OXYNITRURE SiO_xN_y OBTENUES

Nous avons mis en évidence deux méthodes d'obtention de couches d'oxynitrures SiO_xN_y , soit par oxydation thermique du NIDOS, soit par diffusion de l'azote provenant d'une couche de NIDOS dans une couche d'oxyde enterrée. Il paraît évident que ces deux méthodes ne vont pas donner des couches SiO_xN_y quelconques: leur rapport O/Si sera proche de 2 et leur épaisseur sera limitée.

Cependant, comme par ailleurs nous cherchons aussi à obtenir des couches d'oxynitrure de composition et d'épaisseur quelconques par dépôt LPCVD à partir du mélange gazeux $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ (travaux en cours), nous avons choisi d'étudier l'oxynitrure SiO_xN_y en tant que matériau.

II.1 - Propriétés optiques et structurales du matériau SiO_xN_y

II.1.1 - Théorie du milieu effectif appliquée à un milieu hétérogène ternaire

Selon la méthode développée au chapitre I - 2^e partie, il est possible d'appliquer la théorie du milieu effectif à un milieu hétérogène ternaire, c'est à dire formé de trois phases A, B et C. Dans ce cas, il est aisé de montrer que l'expression de Bruggeman se met sous la forme:

$$f_A \frac{\tilde{n}_A^2 - \tilde{n}^2}{\tilde{n}_A^2 + 2\tilde{n}^2} + f_B \frac{\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}^2}{\tilde{n}_B^2 + 2\tilde{n}^2} + f_C \frac{\tilde{n}_C^2 - \tilde{n}^2}{\tilde{n}_C^2 + 2\tilde{n}^2} = 0 \quad (\text{III.1})$$

avec:

$$f_A + f_B + f_C = 1 \quad (\text{III.2})$$

où f_A , f_B et f_C représentent respectivement les fractions volumiques des phases A, B et C dans le milieu hétérogène.

Cependant, contrairement au cas d'un milieu hétérogène binaire, nous nous trouvons maintenant en présence d'un système de deux équations (III.1 et III.2) à trois inconnues (f_A , f_B et f_C) et donc d'une indétermination. Cependant, comme l'équation III.1 est caractéristique du matériau étudié pour une longueur d'onde donnée, cette indétermination pourra être levée en travaillant à deux longueurs d'onde différentes.

II.1.2 - Application au matériau SiO_xN_y

Nous avons considéré que l'oxynitrure SiO_xN_y est un milieu hétérogène ternaire composé de silicium amorphe a-Si, d'oxyde de silicium SiO_2 et de nitrure de silicium Si_3N_4 . Les rapports O/Si et N/Si, respectivement notés x et y, pourront ainsi être déterminés grâce aux formules suivantes:

$$x = \frac{[\text{O}]}{[\text{Si}]} = \frac{f_{\text{SiO}_2} \cdot [\text{O}]_{\text{SiO}_2}}{f_{\text{Si}} \cdot [\text{Si}]_{\text{Si}} + f_{\text{SiO}_2} \cdot [\text{Si}]_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [\text{Si}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{III.3})$$

$$y = \frac{[\text{N}]}{[\text{Si}]} = \frac{f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [\text{N}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{f_{\text{Si}} \cdot [\text{Si}]_{\text{Si}} + f_{\text{SiO}_2} \cdot [\text{Si}]_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [\text{Si}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{III.4})$$

$[\text{O}]_{\text{SiO}_2}$, $[\text{Si}]_{\text{SiO}_2}$, $[\text{N}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, $[\text{Si}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et $[\text{Si}]_{\text{Si}}$ sont respectivement les concentrations en atomes d'oxygène et de silicium dans l'oxyde de silicium SiO_2 , les concentrations en atomes d'azote et de silicium dans le nitrure de silicium Si_3N_4 et la concentration en atomes de silicium dans le silicium amorphe a-Si. Nous avons choisi les valeurs suivantes pour ces différentes grandeurs [III.19]:

- $[\text{O}]_{\text{SiO}_2} = 4,5 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$
- $[\text{Si}]_{\text{SiO}_2} = 2,25 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$
- $[\text{N}]_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 4,8 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$
- $[\text{Si}]_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3,6 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$
- $[\text{Si}]_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$

Les longueurs d'onde de travail ont été choisies afin que la valeur du coefficient d'extinction k de l'oxynitrure soit négligeable quelle que soit sa stoechiométrie SiO_xN_y : 8300Å (proche infrarouge) et 15000Å (infrarouge). Nous considérerons donc que: $\tilde{n}^2 = (n - ik)^2 \approx n^2$.

Les valeurs des indices de réfraction du silicium amorphe, du dioxyde de silicium et du nitrure de silicium ont été répertoriées dans le tableau III.1 [III.19]:

longueur d'onde	n_{a-Si}	n_{SiO_2}	$n_{Si_3N_4}$
8300Å	4	1,45	2
15000Å	3,8	1,44	2

Tableau III.1: indices de réfraction du silicium amorphe, de l'oxyde de silicium et du nitrure de silicium à 8300 et 15000Å

Pour chaque longueur d'onde (8300Å et 15000Å), l'étude du matériau SiO_xN_y grâce à l'expression de Bruggeman nous a permis de déterminer les courbes "iso-indice", i.e. les relations liant y et x pour une valeur n donnée de l'indice de réfraction (figures III.15 et III.16). Ainsi, à partir des mesures des indices de réfraction de l'oxynitrure étudié à ces deux longueurs d'onde, il sera a priori possible de déterminer les valeurs de x et de y et donc de connaître sa stoechiométrie.

A 8300Å, les courbes "iso-indice" forment une famille de droites parallèles entre elles (figure III.15). Par interpolation linéaire, il est ainsi possible de montrer que toutes ces courbes peuvent se mettre sous la forme:

$$x = x_0 - 0,81y \quad (III.5)$$

L'ensemble des couplets (x,y) est délimité par les droites correspondant aux liaisons Si-Si₃N₄, Si-SiO₂ et Si₃N₄-SiO₂, dont les équations respectives sont:

- $x = 0$
- $y = 0$
- $3y = 2(2-x)$

Pour $x = 0$, nous avons retrouvé les résultats sur le dépôt SiN_y développés au chapitre I - 2^e partie.

Pour $y = 0$, l'oxynitrure SiO_xN_y se ramène au composé SiO_x encore appelé SIPOS (semi insulating polycrystalline silicon) [III.20-23], les variations de x_0 en fonction de $n_{8300Å}$ représentent donc les variations du rapport O/Si en fonction de l'indice de réfraction du dépôt SiO_x. A partir de la figure III.15 et en bon accord avec les résultats expérimentaux de E. Dehan sur le matériau SiO_x [III.24], nous avons obtenu:

$$n_{8300Å} = 4 - 2,53x_0 + 0,63x_0^2 \quad (III.6)$$

Ainsi, en inversant l'équation (III.6), nous avons obtenu un paramétrage des courbes "iso-indice" en fonction de n:

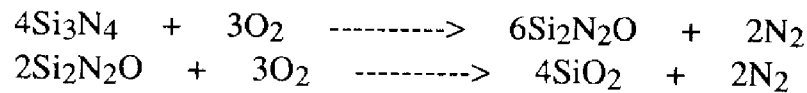
$$x \approx 2 - \sqrt{1,59n_{8300\text{\AA}} - 2,3} - 0,81y \quad (\text{III.7})$$

$$\text{avec: } 1,45 \leq n_{8300\text{\AA}} \leq 4$$

$$0 \leq x \leq 2$$

$$0 \leq 3y \leq 2(2 - x)$$

Avant toute chose, nous avons étudié "l'oxynitrure stoechiométrique" $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, composé apparaissant au cours de l'oxydation du nitrure de silicium Si_3N_4 selon les réactions suivantes [III.25-27]:



Puisque nous connaissons la stoechiométrie de ce composé ($x = 0,5 - y = 1$), nous avons pu calculer les fractions volumiques équivalentes de silicium amorphe, d'oxyde et de nitrure de silicium présentes dans le composé $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$:

$$- f_{\text{Si}} = 0 \quad - f_{\text{SiO}_2} \approx 0,35 \quad - f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 0,65$$

La fraction volumique du silicium f_{Si} est nulle: le matériau $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ se trouve sur la droite SiO_2 - Si_3N_4 (figure III.15), résultat tout à fait logique puisqu'il est l'intermédiaire entre Si_3N_4 et SiO_2 dans l'oxydation du nitrure de silicium.

Son indice de réfraction à $8300\text{\AA}$ a aussi pu être déterminé grâce à la théorie de Bruggeman et nous avons obtenu: $n_{8300\text{\AA}} = 1,8$ - résultat en bon accord avec les estimations de la littérature: $n_{8300\text{\AA}} \approx 1,73$ [III.25].

Une étude similaire peut être faite à $15000\text{\AA}$, puisque les courbes "iso-indice" sont de nouveau des droites parallèles entre elles (figure III.16), nous obtenons alors:

$$x \approx 2 - \sqrt{1,74n_{15000\text{\AA}} - 2,51} - 0,79y \quad (\text{III.8})$$

$$\text{avec: } 1,44 \leq n_{15000\text{\AA}} \leq 3,8$$

$$0 \leq x \leq 2$$

$$0 \leq 3y \leq 2(2 - x)$$

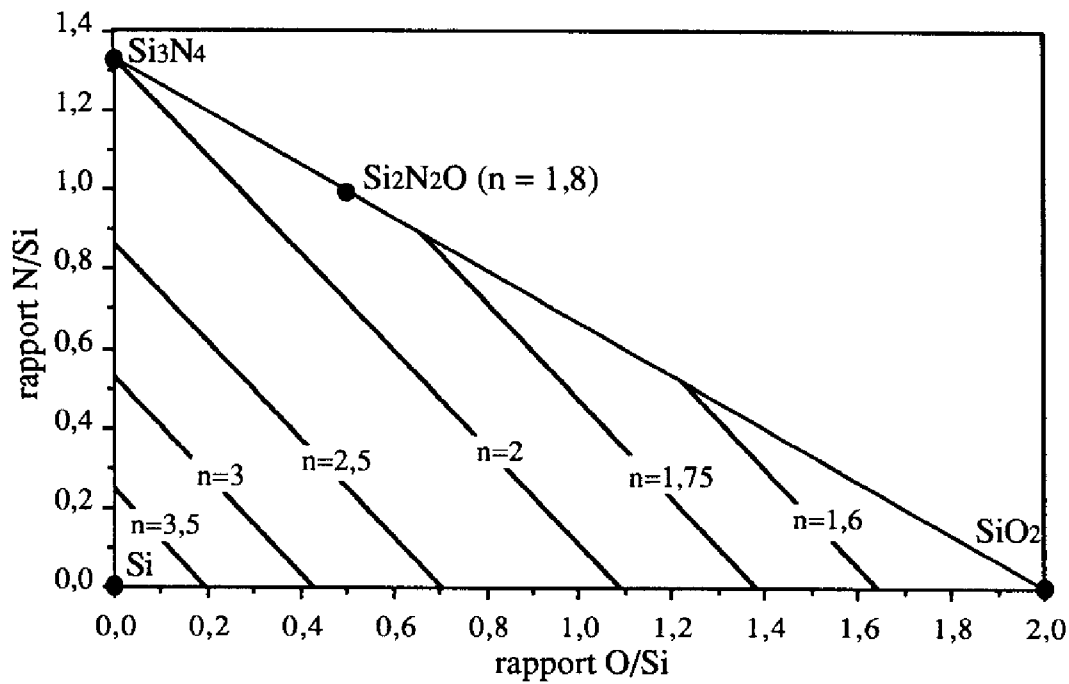


Figure III.15: courbes "iso-indice" à 8300Å

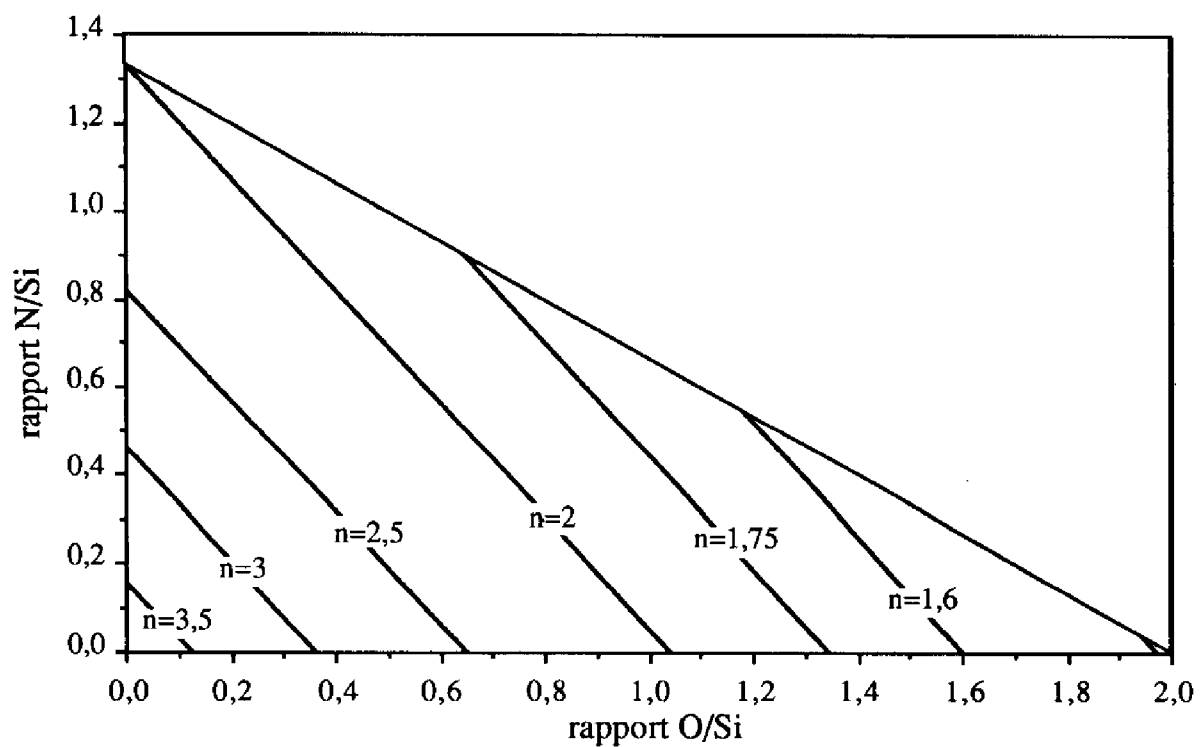


Figure III.16: courbes "iso-indice" à 15000Å

A partir des équations III.7 et III.8 et des mesures ellipsométriques de $n_{8300\text{\AA}}$ et $n_{15000\text{\AA}}$, il est mathématiquement possible de déterminer les valeurs de x et de y d'un composé oxynitruré SiO_xN_y (système de deux équations à deux inconnues). Cependant, pratiquement, comme les pentes des courbes sont très proches (0,81 et 0,79 pour 8300 et 15000 $\text{\AA}$ respectivement), une faible erreur sur la mesure de l'un des deux indices entraînera des erreurs importantes sur les valeurs de x et de y .

Ainsi, l'utilisation de cette méthode ne pourra donner des résultats fiables: les longueurs d'onde choisies, quoique différentes, opèrent de façon trop similaire sur l'oxynitrure.

Nous avons donc choisi une autre longueur d'onde de travail très différente des deux autres: 4050 $\text{\AA}$ (bleu).

A cette longueur d'onde, le silicium amorphe est absorbant si bien qu'il sera obligatoire de travailler avec des indices complexes et, donc, de déterminer précisément le coefficient d'extinction k de l'oxynitrure étudié (ce qui est souvent difficile). Dans ce cas là, l'équation (III.1) se décomposera alors en deux équations associées aux parties réelles et imaginaires, à priori distinctes, si bien que l'indétermination sera levée. A cette longueur d'onde, les valeurs des indices complexes des divers matériaux en présence sont les suivantes [III.19]:

$$\begin{aligned} - \tilde{n}_{\text{a:Si}} &= 5 - 2i \\ - \tilde{n}_{\text{SiO}_2} &= 1,47 \\ - \tilde{n}_{\text{Si}_3\text{N}_4} &= 2 \end{aligned}$$

Comme précédemment, nous avons obtenu des droites parallèles pour les courbes "iso-indice" (figure III.17):

$$x \approx 2 - \sqrt{1,1n_{4050\text{\AA}} - 1,62} - 0,9y \quad (\text{III.9})$$

$$\text{avec: } 1,47 \leq n_{4050\text{\AA}} \leq 5$$

$$0 \leq x \leq 2$$

$$0 \leq 3y \leq 2(2 - x)$$

L'étude des courbes "iso-coefficient d'extinction" est plus complexe (figure III.18): elles forment toujours une famille de droites mais le parallélisme a été perdu si bien qu'il sera impossible d'effectuer leur paramétrage en fonction de k de manière simple...

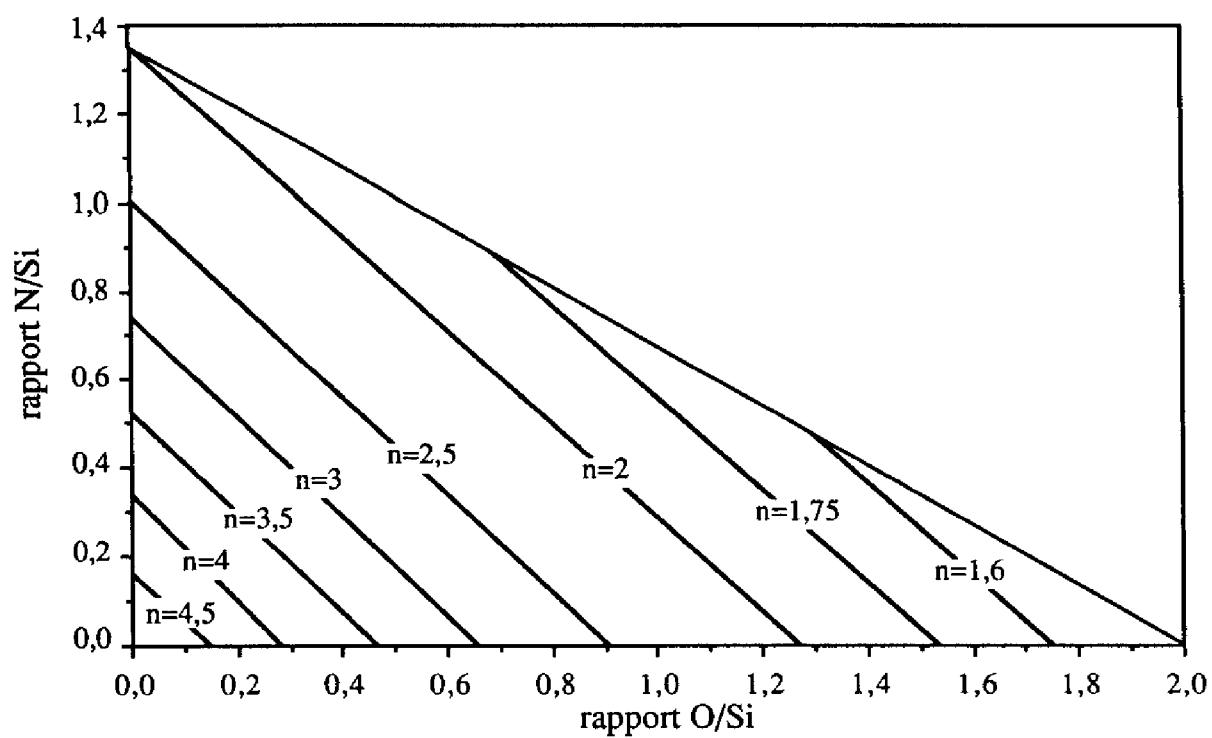


Figure III.17: courbes "iso-indice" à 4050Å

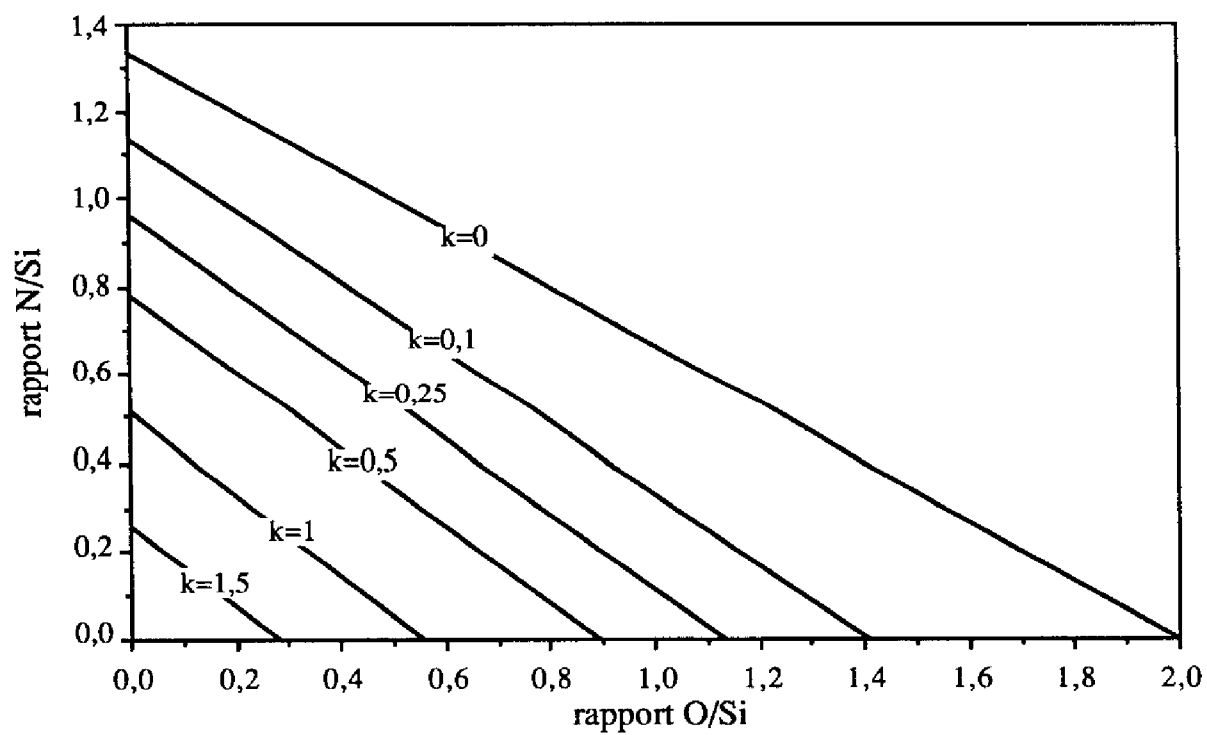


Figure III.18: courbes "iso-coefficient d'extinction" à 4050Å

Cependant, à partir des résultats présentés sur les figures III.15, III.17 et III.18 et de la connaissance (par ellipsométrie) des valeurs de $n_{8300\text{\AA}}$, $n_{4050\text{\AA}}$ et $k_{4050\text{\AA}}$, nous obtiendrons un système surdéterminé (trois équations à deux inconnues) et il sera possible de déterminer la stoechiométrie SiO_xN_y de l'oxynitride étudié: deux équations permettront de calculer les valeurs de x et de y et la troisième permettra de vérifier le résultat. Ce mode de résolution pourra de plus être aisément développé grâce à l'outil informatique.

II.1.3 - Comparaison avec les résultats de la littérature

Pour vérifier le modèle de Bruggeman, nous avons utilisé les résultats sur les oxynitrides trouvés dans la littérature [III.25,28-29]. La référence III.25 (Du et al.) correspond à "l'oxynitride stoechiométrique" $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Les références III.27 et III.28 (Knolle et al. et Borghesi et al. respectivement) correspondent à des oxynitrides déposés par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à partir de sources gazeuses variées:

- source de silicium: SiH_4
- source d'oxygène: CO , CO_2 , NO ou N_2O
- source d'azote: N_2 ou NH_3

La comparaison entre les indices de réfraction (longueur d'onde: $8300\text{\AA}$) déterminés grâce à notre méthode de calcul et mesurés expérimentalement est représentée sur la figure III.19. Une bonne correspondance (représentée par la première bissectrice) a ainsi été obtenue entre notre modèle et l'expérience. De plus, comme les films SiO_xN_y étudiés ont été obtenus par PECVD, une quantité importante d'atomes d'hydrogène est présente dans le dépôt, diminuant d'autant l'indice de réfraction. Cette diminution peut expliquer à elle seule les écarts plus importants obtenus pour les plus grandes valeurs d'indice.

Nous n'avons pas pu vérifier notre modèle pour des oxynitrides d'indice de réfraction $n_{8300\text{\AA}}$ supérieurs à 2,5, i.e. pour des coefficients d'extinction $k_{4050\text{\AA}}$ vraiment positifs car nous n'en avons pas trouvé dans la littérature. Ce phénomène est certainement dû à l'utilisation du silane SiH_4 . Par analogie avec l'obtention du NIDOS, nous pensons que la filière disilane Si_2H_6 et l'utilisation du mélange gazeux $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ par exemple, permettra certainement d'obtenir des gammes d'indices de réfraction et donc de stoechiométries beaucoup plus étendues.

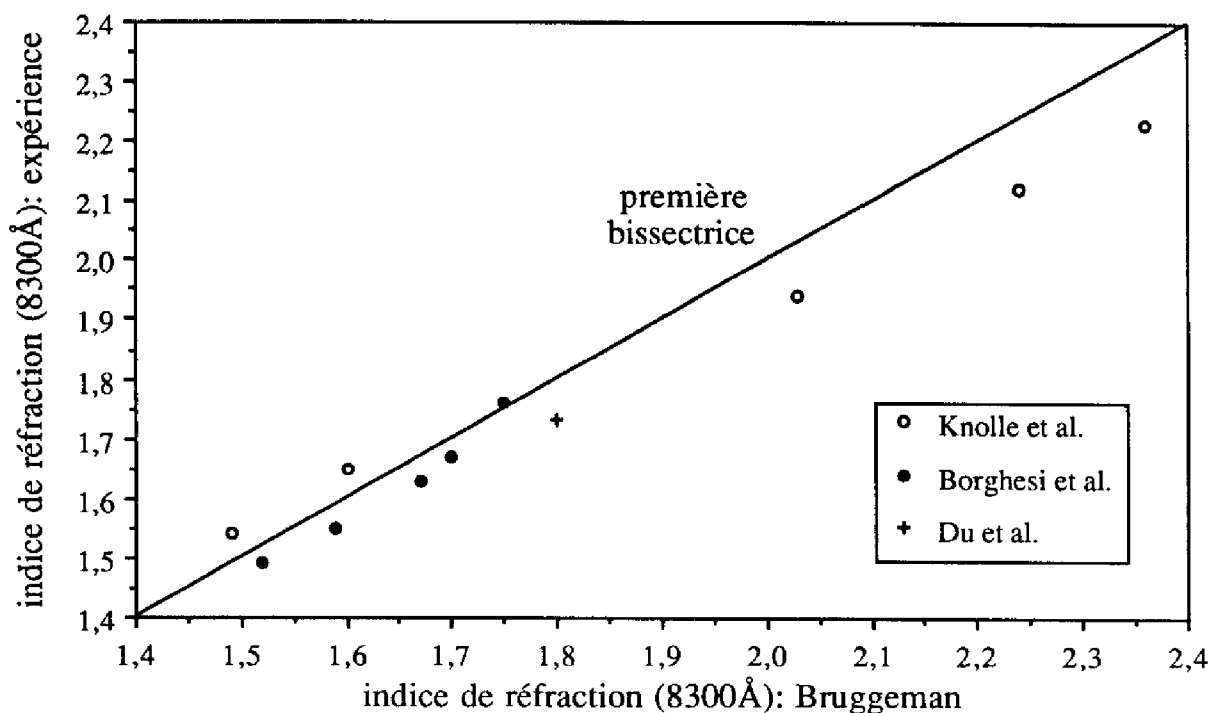


Figure III.19: comparaison du modèle de Bruggeman avec l'expérience

II.2 - Étude des couches d'oxynitrure obtenues

Dans le chapitre III - 1^e partie, nous avons mis en évidence la diffusion des atomes d'azote en dehors du dépôt de NIDOS. Ce résultat nous a permis de déterminer deux méthodes d'obtention de couches oxynitrurées: soit par oxydation directe du NIDOS (obtention d'une couche SiO_xN_y en surface), soit par recuit thermique du NIDOS déposé sur substrat oxydé (obtention d'une couche SiO_xN_y enterrée).

Cependant, comme la deuxième méthode ne permet pas d'obtenir des couches d'oxynitrure de composition homogène sur tout leur épaisseur, i.e. conformes avec la théorie de Bruggeman, nous nous intéresserons ici seulement aux oxynitrures obtenus par oxydation du NIDOS.

II.2.1 - Méthode d'obtention

L'obtention d'oxynitrures par oxydation thermique de NIDOS a été faite sur la structure suivante:

- NIDOS $\text{SiN}_{0,3}$: 150Å
- oxyde enterré: 100Å
- substrat silicium (111)

Nous avons choisi de travailler sur un film de NIDOS $\text{SiN}_{0,3}$ pour pouvoir obtenir des teneurs en azote dans une grande gamme de valeurs. En contrepartie, le fort dopage en azote du dépôt est responsable d'une vitesse d'oxydation faible et il est difficile d'obtenir des épaisseurs d'oxynitrides importantes. Pour pallier ce problème et limiter les temps d'oxydation, le film de NIDOS a été déposé sur substrat oxydé (100Å d'oxyde) et l'oxydation a été effectuée à 1100°C. Les temps d'oxydation ont ensuite été choisis de manière à oxyder totalement la couche de NIDOS, quatre échantillons peuvent ainsi être distingués:

- échantillon #3: 4 heures
- échantillon #4: 4 heures 20 minutes
- échantillon #5: 4 heures 40 minutes
- échantillon #6: 5 heures

II.2.2 - Méthode de caractérisation

Les couches oxynitrurées ont été caractérisées par spectroscopie SIMS par la société PHYSICAL ELECTRONICS. Nous avons représenté sur la figure III.20 les résultats obtenus pour l'échantillon #4, à savoir les profils de décompte des ions secondaires pour les atomes d'oxygène et de silicium et le profil de concentration atomique pour les atomes d'azote.

A partir de cette étude, il apparaît que la structure initiale a bien été entièrement oxydée. La couche d'oxynitride obtenue peut alors se décomposer en deux parties:

- une couche supérieure d'oxyde SiO_2
- une couche inférieure d'oxynitride SiO_xN_y

Afin d'expliquer l'obtention d'une telle structure et d'expliquer la provenance des différentes couches, nous avons fait un certain nombre de suppositions concernant les mécanismes d'oxydation du NIDOS (figure III.21). Nous les détaillons ici mais elles devront bien évidemment être confirmées par des études supplémentaires.

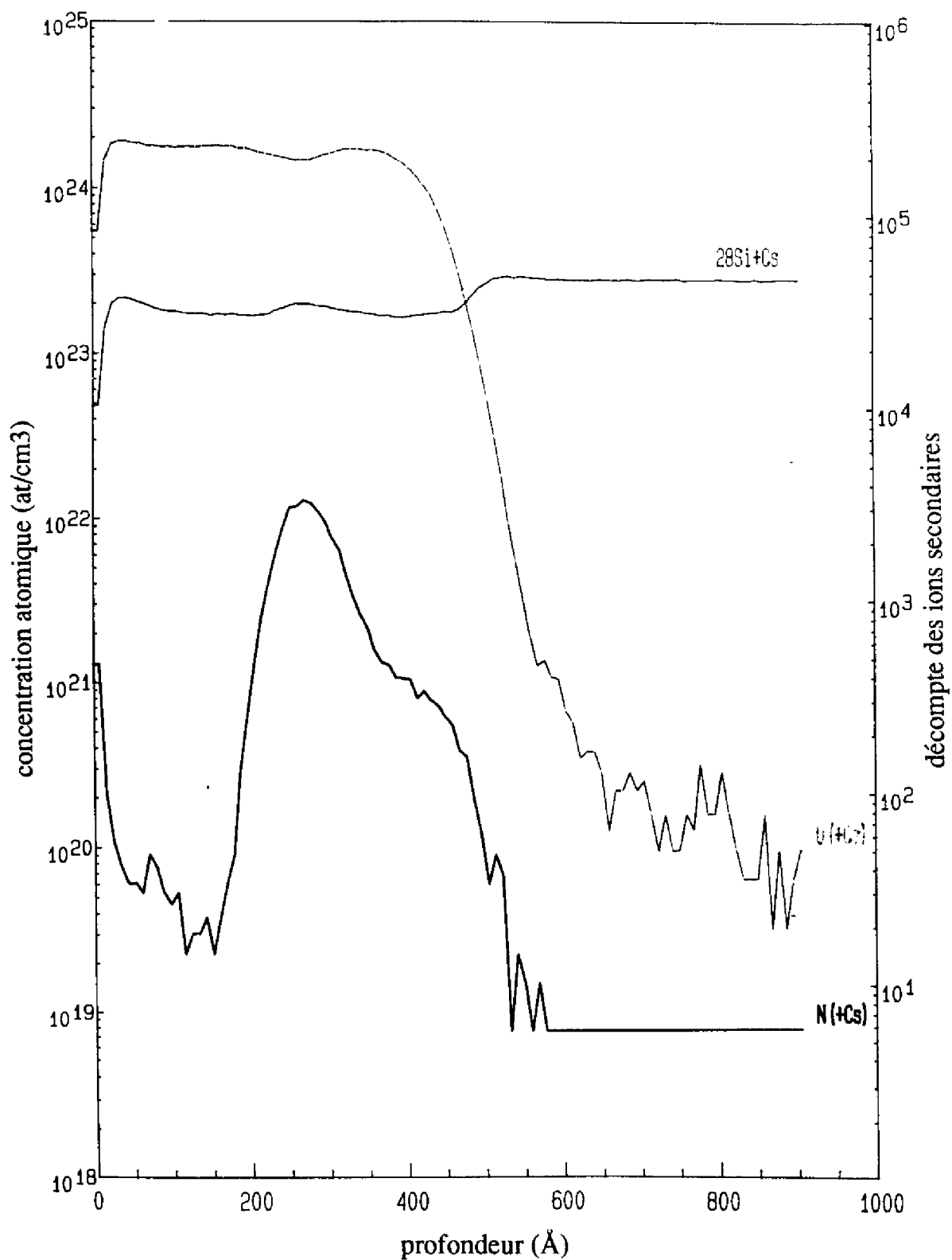


Figure III.20: profils de concentration des atomes de silicium, d'oxygène et d'azote obtenus pour l'échantillon #4

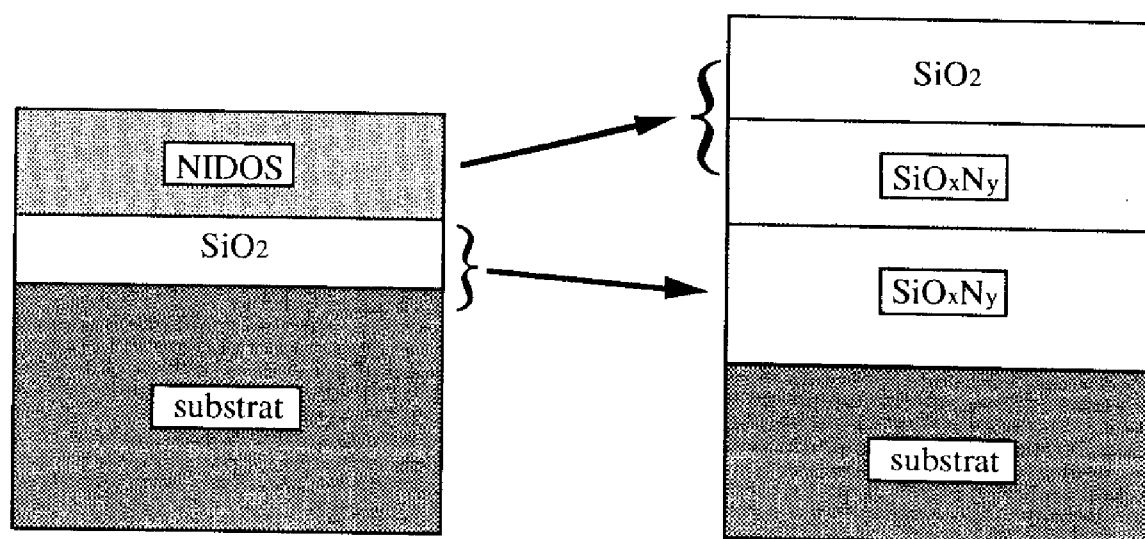


Figure III.21: obtention de couches oxynitrurées par oxydation du NIDOS

L'oxydation de la couche de NIDOS serait responsable de la création de deux sous-couches: la couche d'oxyde en surface correspondrait en fait à l'augmentation de volume lors de son oxydation [III.3]. Il en résulte que la localisation des atomes d'azote ne serait pas modifiée par la réaction d'oxydation et que la diffusion des atomes d'oxygène vers le substrat empêcherait la diffusion des atomes d'azote vers cette couche d'oxyde.

La couche d'oxynitrure enterrée peut aussi être décomposée en deux sous-couches. La première est fortement dopée en azote, elle correspondrait au résidu de la couche de NIDOS après oxydation complète. La deuxième correspondrait à la couche d'oxyde enterrée initiale augmentée par l'oxydation éventuelle du substrat, elle a été nitrurée par la diffusion de l'azote à partir de la couche de NIDOS et sa teneur en azote est ainsi plus faible.

De manière générale, l'absence d'azote dans la couche d'oxyde en surface et la teneur élevée en azote dans la couche oxynitrurée inférieure sembleraient mettre en évidence les phénomènes d'entraînement des atomes d'azote par les atomes d'oxygène lors de l'oxydation thermique du NIDOS mais, ici aussi, ce résultat reste à confirmer.

Il ne nous a pas été possible d'obtenir une véritable couche d'oxynitrure homogène en épaisseur puisqu'il subsiste toujours une couche d'oxyde en surface. Cependant, en tenant compte de ce résultat lors de l'étude ellipsométrique, il va être possible de caractériser seulement la couche d'oxynitrure enterrée.

II.2.3 - Étude en composition

Pour chaque échantillon et afin de mesurer par profilométrie l'épaisseur totale obtenue, nous avons réalisé une marche dans les couches d'oxyde et d'oxynitride par attaque dans une solution d'acide fluorhydrique HF diluée à 10%. Nous avons ensuite caractérisé la structure par ellipsométrie pour deux angles d'incidence (45 et 70°). Enfin, en tenant compte des résultats donnés par l'étude SIMS, un modèle bicouche prenant en compte la couche supérieure d'oxyde nous a alors permis de déterminer l'indice complexe de la couche d'oxynitride enterrée pour les deux longueurs d'onde de travail (4050 et 8300Å). Tous les résultats sont résumés dans le tableau III.2:

	#3	#4	#5	#6
d_{SiO_2} (Å)	≈180	≈180	≈180	≈180
$d_{\text{SiO}_x\text{N}_y}$ (Å)	≈240	≈260	≈300	≈330
n (8300Å)	1,73	1,62	1,53	1,46
n (4050Å)	1,80	1,68	1,58	1,48
k (4050Å)	0,08	0,04	0,01	0

Tableau III.2: indices complexes des oxynitrides obtenus

Comme l'indice complexe d'un matériau est une grandeur macroscopique caractéristique de l'ensemble de la couche étudiée, nous nous sommes permis de considérer l'oxynitride enterré comme étant homogène en composition. Ainsi, à partir des résultats du tableau III.2 et grâce à la méthode relative à l'expression de Bruggeman décrite précédemment, la stoechiométrie moyenne SiO_xN_y a pu être approximée pour chaque échantillon (figure III.22). Tous ces résultats ont été regroupés dans le tableau III.3.

	#3	#4	#5	#6
rapport O/Si	1,35	1,55	1,7	1,87
rapport N/Si	0,10	0,07	0,08	0,06
stoechiométrie	$\text{SiO}_{1,35}\text{N}_{0,10}$	$\text{SiO}_{1,55}\text{N}_{0,07}$	$\text{SiO}_{1,7}\text{N}_{0,08}$	$\text{SiO}_{1,87}\text{N}_{0,06}$

Tableau III.3: compositions moyennes des oxynitrides obtenus

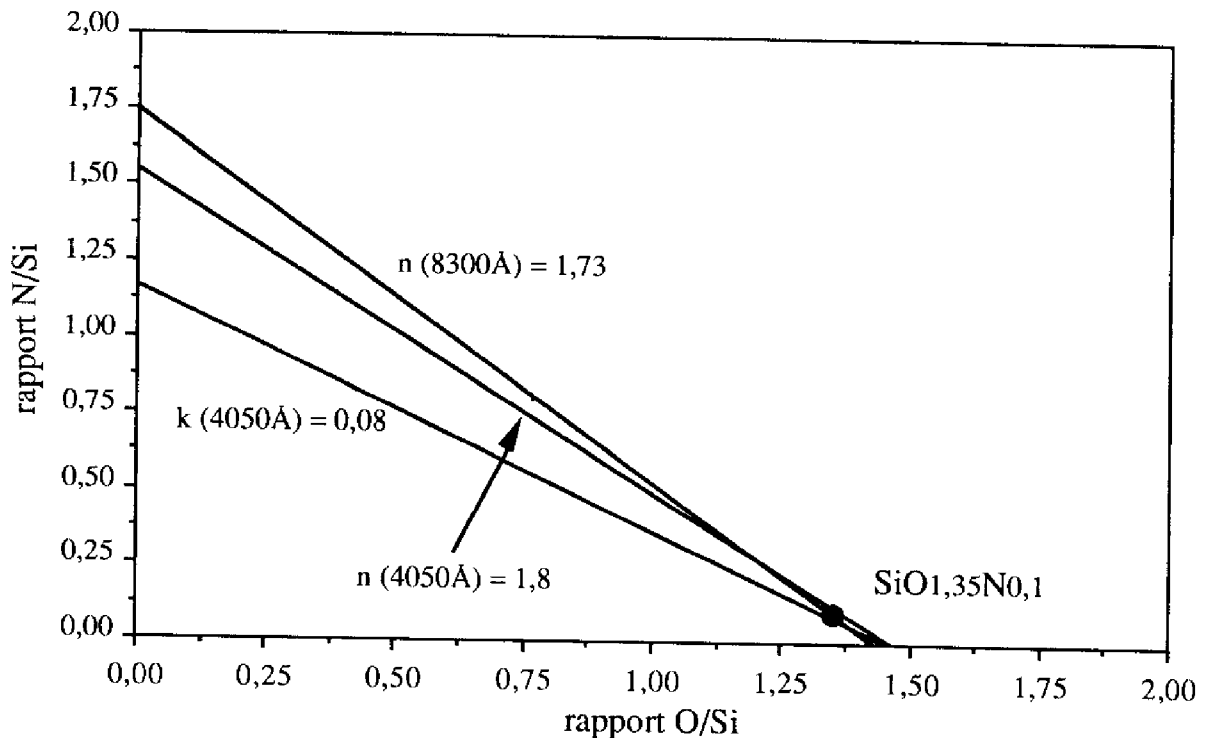


Figure III.22: détermination de la stoechiométrie SiO_xN_y (échantillon #3)

Le rapport N/Si dans l'oxynitride devrait diminuer au cours de l'oxydation. Ce n'est pas exactement ce que nous retrouvons ici (problème pour l'échantillon #5). En fait, ce phénomène est certainement lié aux incertitudes de la mesure de la teneur en azote pour les faibles valeurs: d'une part, la couche d'oxynitride n'est pas rigoureusement homogène comme nous l'avons supposé, d'autre part, la détermination du coefficient d'extinction $k_{4050\text{\AA}}$ par ellipsométrie est particulièrement difficile pour les valeurs proches de zéro.

En revanche, nous montrons qu'au fur et à mesure de l'oxydation, le rapport O/Si dans l'oxynitride ne cesse d'augmenter pour tendre (à priori) vers 2 (valeur obtenue pour l'oxyde de silicium SiO_2). Il y a ainsi "stockage" des atomes d'oxygène dans l'oxynitride. Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'il met en évidence une nouvelle cause de l'effet de ralentissement de l'oxydation: tous les atomes d'oxygène "stockés" au niveau de la couche SiO_xN_y ne peuvent pas atteindre l'interface avec le substrat et ne pourront pas participer à son oxydation (diminution de la valeur de C_i - cf. chapitre III - 1^e partie).

II.2.4 - Remarque

Nous espérons pouvoir comparer ces résultats avec une étude en spectroscopie XPS de la composition des oxynitrides obtenus par oxydation du NIDOS. Cette étude est actuellement en cours au LCMM à Barcelone et s'avère être complexe car elle nécessite la prise en compte des différents états suivants du silicium:

- états de nitruration: Si_3N , Si_3N_2 , SiN , Si_3N_4
- états d'oxydation: Si_2O , SiO , Si_2O_3 , SiO_2
- états d'oxynituration: Si_2NO , Si_2NO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiNO , Si_2NO_3 , $\text{Si}_2\text{N}_3\text{O}$

Si les énergies des états de nitruration et d'oxydation du silicium sont maintenant connues [III.30-31], ce n'est pas encore le cas pour les états d'oxynituration. De plus, alors qu'il n'y a finalement que quatre inconnues lors de l'étude des matériaux SiN_x ou SiO_x , nous nous retrouvons maintenant avec 14 inconnues pour celle de l'oxynitride $\text{SiO}_x\text{N}_y...$

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'oxydation thermique du silicium dopé azote et nous avons ainsi montré les résultats suivants:

1- L'oxydation du NIDOS est d'autant plus ralentie que la teneur en azote du film est importante. Ce phénomène est dû aux mécanismes suivants: ralentissement de la diffusion des atomes d'oxygène par les atomes d'azote présents dans l'oxyde, stockage des atomes d'oxygène au niveau de la couche d'oxynitride, ralentissement de la réaction d'oxydation dû à la présence d'azote dans le film à oxyder.

2- Les phénomènes de diffusion des atomes d'azote interfèrent avec les mécanismes de diffusion des espèces oxydantes de telle sorte que l'épaisseur du film de NIDOS ou les caractéristiques du substrat influencent la cinétique d'oxydation.

3- Des couches d'oxynitride relativement épaisses et homogènes en composition peuvent être obtenues par oxydation thermique du NIDOS.

4- Le recuit de NIDOS déposé sur oxyde permet la nitruration de la couche d'oxyde enterrée. Les profils de concentration des atomes d'azote sont alors similaires à ceux obtenus par nitruration thermique rapide sous ammoniac NH_3 .

En considérant le matériau SiO_xN_y comme un mélange hétérogène de silicium amorphe, d'oxyde et de nitrure de silicium, et en appliquant le modèle du milieu effectif de Bruggeman, nous avons déterminé les variations de l'indice de réfraction ou du coefficient d'extinction à diverses longueurs d'onde en fonction de la stoechiométrie ou plus exactement des rapports $x = \text{O/Si}$ et $y = \text{N/Si}$. Ainsi, à partir des mesures ellipsométriques de l'indice à deux longueurs d'onde différentes (4050Å et 8300Å), il sera possible de déterminer la stoechiométrie SiO_xN_y de l'oxynitride étudié.

Références bibliographiques

- [III.1] I. Fränz, W. Langheinrich: Solid-State Electronics, vol.14, p.499 (1971)
- [III.2] A. E. T. Kuiper, M. F. C. Willemsen, J. M. L. Mulder, J. B. Oulde Elferink, F. H. P. Habraken, W. F. van der Weg: J. Vac. Sci. Technol. B, vol.7, p.455 (1989)
- [III.4] P. J. Jorgensen: J. Chem.. Phys, vol.37, p.874 (1962)
- [III.4] W. Ting, H. Hwang, J. Lee, D. L. Kwong: J. Appl. Phys, vol.70, p.1072 (1991)
- [III.5] A. Kazor, I. W. Boyd: Appl. Phys. Lett., vol.63, p.2517 (1993)
- [III.6] B. E. Deal, A. S. Grove: J. Appl. Phys., vol.36, p.3770 (1965)
- [III.7] R. Ghez, R. J. Van der Meulen: J. Electrochem. Soc., vol.119, p.1100 (1972)
- [III.8] D. Blanc: Appl. Phys. Lett., vol.33, p.424 (1978)
- [III.9] E. Fargeix, G. Ghibaudo: J. Appl. Phys., vol.54, p.7153 (1983)
- [III.10] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, E. A. Irene: J. Electrochem. Soc., vol.134, p.1297 (1987)
- [III.11] V. Murali, S. P. Murarka: J. Appl. Phys., vol.60, p.2106 (1986)
- [III.12] C. J. Han, C. R. Helms: J. Electrochem. Soc., vol.134, p.1297 (1987)
- [III.13] E. Campo: Rapport de stage D.E.A. (1990)

- [III.14] E. Scheid, P. Temple-Boyer, J. Samitier, A. El Hassani: Jap. J. Appl. Phys., vol.33, p.L365 (1994)
- [III.15] E. Campo: Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1993)
- [III.16] T. Enomoto, R. Ando, H. Morita, H. Nakayama: Jap. J. Appl. Phys., vol.17, p.1049 (1978)
- [III.17] A. El Hassani: Thèse de doctorat, Université de Barcelone (1993)
- [III.18] P. V. Pavlov, E. I. Zorin, D. I. Tetelbaum, A. F. Khokhlov: Phys. stat. sol. (a), vol.35, p.11 (1976)
- [III.19] S. M. Sze: "Physics of semiconductor devices", 2nd edition, Wiley-interscience edition (1981)
- [III.20] T. Matsushita, T. Aoki, T. Ohtsu, H. Yamato, H. Hayashi, M. Okayama, Y. Kawana: IEEE trans. on Elec. Devices, vol.8, p.826 (1976)
- [III.21] P. Brüesch, Th. Stockmeier, F. Stucki, P. A. Buffat: J. Appl. Phys., vol.73 (11), p.7677 (1993)
- [III.22] P. Brüesch, Th. Stockmeier, F. Stucki, P. A. Buffat, J. K. N. Lindner: J. Appl. Phys., vol.73 (11), p.7690 (1993)
- [III.23] P. Brüesch, Th. Stockmeier, F. Stucki, P. A. Buffat, J. K. N. Lindner: J. Appl. Phys., vol.73 (11), p.7701 (1993)
- [III.24] E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J. J. Pedroviejo, E. Scheid,: Thin Solid Films, en cours de publication
- [III.25] H. Du, R. E. Tressler, K. E. Spear, C. G. Pantano: J. Electrochem. Soc., vol.136, p.1527 (1989)
- [III.26] A. Fourier, A. Bosseboeuf, D. Bouchier, G. Gautherin: J. Electrochem. Soc., vol.138, p.1084 (1991)
- [III.27] L. U. T. Ogbuji, D. T. Jayne: J. Electrochem. Soc., vol.140, p.1527 (1993)

- [III.28] W. R. Knolle, J. W. Osenbach: J. Electrochem. Soc., vol.139, p.3310 (1992)
- [III.29] A. Borghesi, E. Bellandi, G. Guizzetti, A. Sassella, S. Rojas, L. Zanotti: Applied Physics, vol.56, p.147 (1993)
- [III.30] G.M. Ingo, N. Zachetti, D. della Sala, C. Coluzza: J. Vac. Sci. Technol. vol.A7, p.3048 (1989)
- [III.31] G. Hollinger: Appl. Phys. Lett. vol.44, p.93 (1984)

Chapitre IV
Caractérisation électrique
des structures MIS
réalisées à partir
d'oxynitride

INTRODUCTION

Dans le chapitre III, en utilisant un film de silicium dopé azote comme source d'azote, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir un oxynitrure SiO_xN_y de deux manières différentes: soit par oxydation, soit par recuit du NIDOS déposé sur oxyde. Pour chacune de ces méthodes, il nous faut maintenant mettre au point un processus technologique d'obtention de structures capacitives métal/isolant/semi-conducteur (MIS) utilisant la couche oxynitrurée en tant qu'isolant de grille. Ainsi, il sera ensuite possible d'étudier les caractéristiques électriques de ces couches.

Cependant, ces résultats ne doivent pas nous faire oublier la réalité physique: il serait bon que les avantages liés à l'utilisation du NIDOS pour l'obtention de couches isolantes oxynitrurées n'entraînent pas par ailleurs des inconvénients rédhibitoires... Par exemple, si le NIDOS s'avère être un matériau isolant, sa présence va détériorer les performances de la structure MIS (diminution de la valeur de la capacité en accumulation C_{acc}). Il conviendra donc de montrer la compatibilité du NIDOS et de sa méthode de dépôt avec les impératifs de la structure MIS et des diverses étapes technologiques du processus permettant son obtention en technologie silicium.

Dans ce chapitre, après avoir décrit les techniques de caractérisation électrique utilisées, nous nous intéresserons dans une étude préliminaire aux performances du dépôt de NIDOS en tant que grille polysilicium et à sa compatibilité avec une grille de polysilicium dopé phosphore.

Ensuite, pour chaque méthode d'obtention d'oxynitrure (par oxydation ou par recuit du NIDOS), nous présenterons les procédés technologiques permettant d'obtenir une structure capacitive MIS utilisant une couche oxynitrurée en tant que diélectrique et nous caractériserons électriquement les capacités ainsi obtenues.

I- ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

Nous allons décrire dans ce chapitre les moyens de caractérisation électrique utilisés mais surtout, il nous a paru nécessaire de montrer la compatibilité du NIDOS avec les impératifs liés à la structure MIS.

I.1 - Moyens de caractérisation électrique

La caractérisation électrique consiste à étudier les performances liées au claquage électrique des structures capacitives MIS obtenues.

I.1.1 - Description du banc de mesures

Du fait du caractère aléatoire du claquage électrique, l'analyse de ses mécanismes ne peut se faire qu'à partir d'un traitement statistique et il est donc nécessaire de tester un grand nombre de composants (au moins égal à 100). Un banc de mesures automatisé a donc été développé au LAAS - CNRS.

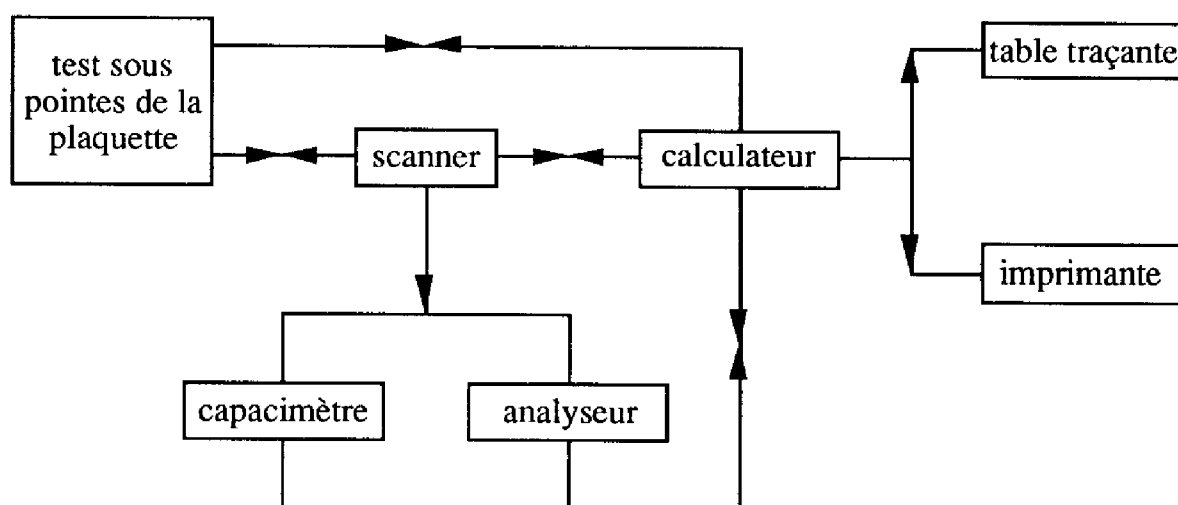


Figure IV.1: schéma synoptique du banc de mesures

L'ensemble du banc se compose d'une machine de test sous pointes automatique SET TC 550, d'un multiplexeur KEITHLEY 705 équipé d'un scanner, d'un capacimètre HP 4284A, d'un analyseur de paramètres HP 4145A, d'un ordinateur HP 9122, d'une imprimante et d'une table traçante HP 7475A. Tous ces appareils sont configurés entre eux selon le schéma synoptique de la figure IV.1.

La commande de chaque appareil se fait à partir du ordinateur: toutes les données lui reviennent pour être traitées et stockées dans un premier temps sur disquette puis, si cela est nécessaire, peuvent être transcrites sur l'écran vidéo, l'imprimante et/ou la table traçante.

Les caractéristiques capacité-tension (notées $C(V)$) seront obtenues par l'intermédiaire du capacimètre. L'analyseur de paramètres nous permettra d'obtenir les caractéristiques courant-tension (notées $I(V)$) et les variations de la tension à courant constant en fonction du temps (notées $V(t)$).

I.1.2 - Caractérisation $C(V)$

Les schémas électriques équivalents de la structure MIS sont représentés sur la figure IV.2 [IV.1-2].

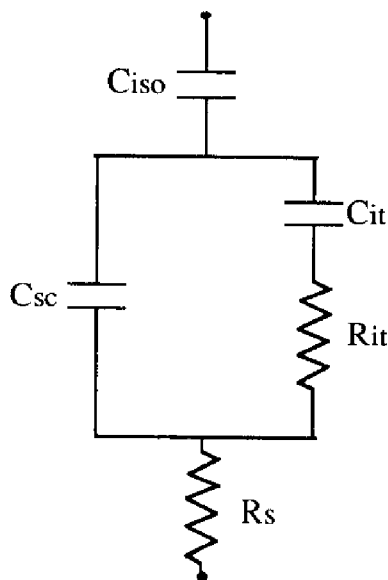


schéma #1

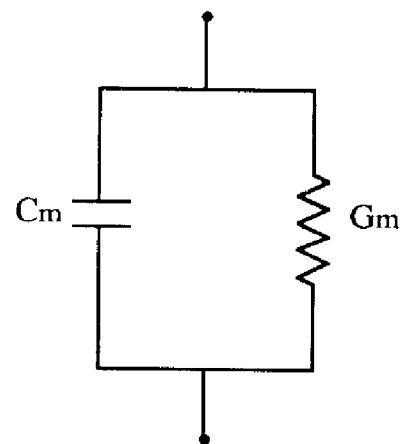


schéma #2

Figure IV.2: schémas équivalents de la structure MIS

Le schéma #1 correspond au modèle général: C_{iso} représente la capacité de la couche isolante, C_{sc} la capacité de la zone de charge d'espace, C_{it} et R_{it} sont respectivement la capacité et la résistance associées aux états d'interface et R_s est la résistance série due au reste de la structure. En haute fréquence, la capacité C_{it} peut être négligée si bien que sa valeur pourra être déduite par comparaison avec l'étude en basse fréquence.

Le schéma #2 représente les paramètres mesurés: le capacitance HP 4284A permet la détermination des variations de la capacité C_m et de la conductance G_m en fonction de la tension appliquée, ceci à fréquence variable. Il fonctionne dans les gammes de mesures suivantes:

- fréquence: 20 Hz à 1 MHz
- tension: -40 à +40 V
- capacité: 10^{-17} à 10 F
- conductance: 10^{-11} à 10^2 S

A partir de l'étude théorique de la structure MIS et des analyses $C(V)$ à basse et haute fréquence, il est possible de déterminer les grandeurs suivantes [IV.3]:

- l'épaisseur de la couche isolante (la permittivité du diélectrique étant connue)
- la résistance série
- le dopage du semi-conducteur
- la répartition de la densité d'états d'interface dans la bande interdite de l'isolant

Les mesures $C(V)$ ont été effectuées à 1kHz (basse fréquence) avec un signal sinusoïdal de 100 mV, puis à 1MHz (haute fréquence) avec un signal sinusoïdal de 50 mV, sur des capacités de surface égale à 9.10^{-4} cm^2 , en allant de l'accumulation vers l'inversion.

I.1.3 - Caractérisation $I(V)$

Sous l'effet d'un champ électrique élevé (supérieur à 10 MV/cm), les électrons peuvent transiter à travers une couche isolante par effet tunnel. Il en résulte un courant électrique I_{FN} appelé courant de Fowler-Nordheim dont l'expression en fonction du champ électrique dans l'isolant E_{ox} se met sous la forme [IV.4]:

$$I_{FN} = AK_1 E_{ox}^2 \exp\left(-\frac{K_2}{E_{ox}}\right) \quad (IV.1)$$

Les expressions des paramètres K_1 et K_2 sont complexes et dépendent entre autres de l'isolant en tant que matériau, du type d'injection (par le semi-conducteur ou par l'électrode métallique) et des barrières de potentiel présentes aux diverses interfaces de la structure MIS [IV.4-5].

Une courbe $V(I)$ caractéristique d'une structure MIS est représentée sur la figure IV.3. L'analyse de ces courbes permet d'obtenir des informations sur le mode de conduction de l'isolant et plus particulièrement sur la conformité entre les résultats expérimentaux et la relation (IV.1). En traçant les variations de (I / E_{ox}^2) en fonction de $(1 / E_{ox})$ (représentation de Fowler-Nordheim), il est possible de déterminer les valeurs de K_1 et K_2 et d'en déduire les diverses hauteurs de barrière de potentiel caractéristiques de la structure MIS, les valeurs de E_{ox} étant issues de l'analyse $C(V)$.

Elle va de plus permettre de déterminer la tension de claquage V_{bd} de la couche isolante. Le champ électrique de claquage E_{bd} sera ensuite déterminé grâce aux résultats de l'analyse $C(V)$ qui fournit la relation entre le champ dans l'isolant et la tension appliquée. Comme les grandeurs liées au claquage dépendent des propriétés locales (à l'échelle atomique) de la couche isolante et sont affectées par de nombreux paramètres (impuretés, défauts, composition, rugosité,...), une étude statistique des données sera finalement nécessaire [IV.6].

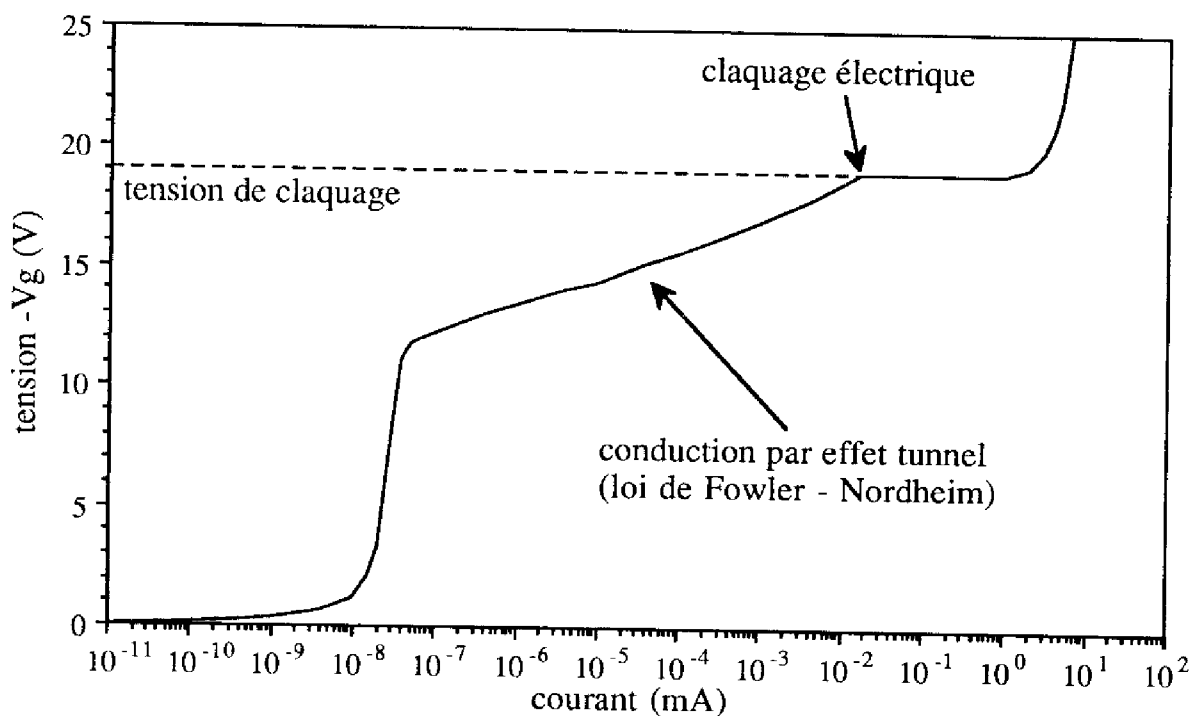


Figure IV.3: courbe $V(I)$ d'une structure MOS ($d_{ox} \approx 110\text{\AA}$)

Il a été montré que la fonction de distribution du champ de claquage E_{bd} satisfait à la statistique des valeurs extrêmes [IV.6] (il en est de même pour la charge injectée au claquage Q_{bd} - voir plus loin). D'après cette statistique, la densité de défauts responsables du claquage $D(E)$ pour un champ électrique inférieur à E est de la forme [IV.7]:

$$D(E) = D_0 \exp(aE) \quad (IV.2)$$

Le nombre de défauts qui amènent au claquage d'une capacité de surface S pour un champ électrique inférieur à E est donc:

$$N(E) = S \cdot D(E) \quad (IV.3)$$

Comme la répartition "au hasard" des défauts suit une loi de Poisson, la probabilité $P_n(E)$ qu'un nombre n de défauts, responsables du claquage pour un champ électrique inférieur à E , soient présents sur la surface est donnée par:

$$P_n(E) = \frac{N(E)^n}{n!} \exp(-N(E)) \quad (IV.4)$$

Puisque le claquage a lieu dès qu'il y a au moins un défaut sur la surface, la probabilité de claquage du composant $P(E)$ pour un champ électrique inférieur à E est égale à:

$$P(E) = \sum_{n=1}^{+\infty} P_n(E) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{N(E)^n}{n!} \exp(-N(E)) \quad (IV.5)$$

L'équation (IV.5) peut encore s'écrire:

$$1 - P(E) = \exp(-N(E)) \quad (IV.6)$$

Ainsi, à partir des équations (IV.2), (IV.3) et (IV.6), on démontre aisément que:

$$\ln(-\ln(1 - P(E))) = aE + b \quad \text{avec: } b = \ln(SD_0) \quad (IV.7)$$

Ainsi, la représentation de $\ln(-\ln(1 - P(E)))$ en fonction de E (appelée représentation de Gumbel) permettra d'obtenir une droite caractéristique pour chaque famille de défauts.

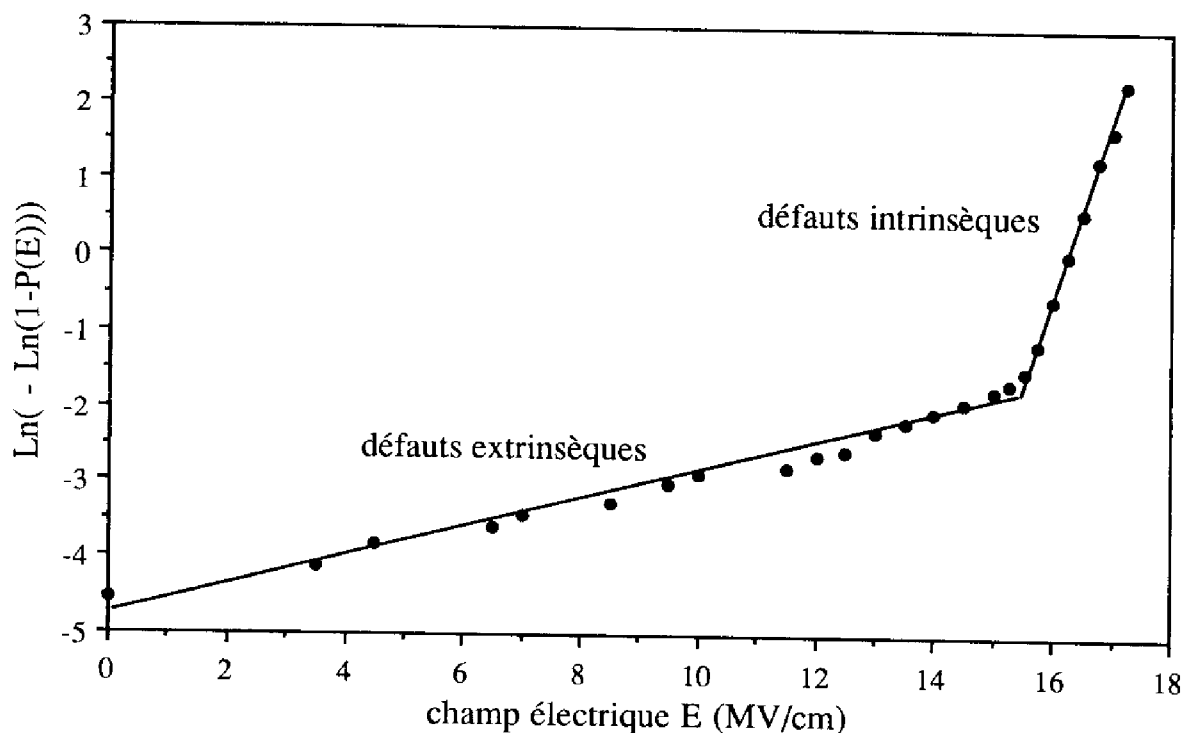


Figure IV.4: représentation de GUMBEL

En pratique, cette représentation fera apparaître deux demi-droites (figure IV.4): la demi-droite inférieure, de faible pente, est représentative du claquage dû aux défauts localisés (extrinsèques) et donc de la qualité du procédé, la demi-droite supérieure, de forte pente, est représentative des défauts intrinsèques du matériau (définition de la limite physique du claquage électrique).

Bien évidemment, cette étude statistique nous permettra aussi de déterminer la valeur moyenne et la variance de la distribution des champs électriques de claquage.

I.1.4 - Caractérisation $V(t)$

Il a été montré que le champ électrique de claquage dépend de la vitesse de la rampe de tension appliquée [IV.8]. Le courant traversant la structure MIS est donc un facteur à prendre en compte dans la définition du claquage électrique de l'isolant. Ceci est fait en imposant un courant constant dans le diélectrique jusqu'au claquage et en étudiant les variations de la tension en fonction du temps.

Cette analyse, appelée $V(t)$, permet de connaître le temps d'injection t_{bd} nécessaire au claquage de la structure MIS sous un courant constant donné et, par conséquence, de déterminer la charge injectée au claquage par unité de surface Q_{bd} :

$$Q_{bd} = J_{inj} \cdot t_{bd} \quad \text{où } J_{inj} \text{ est la densité de courant injectée} \quad (IV.8)$$

Comme toutes les grandeurs relatives aux claquages, Q_{bd} suit la statistique des valeurs extrêmes et obéit donc aux lois décrites précédemment.

De plus, cette étude permet d'étudier le stockage des charges dans la couche isolante. Il correspond en effet à deux mécanismes de piégeage respectivement dus aux centres natifs et aux centres induits. Nous pouvons donc écrire [IV.9]:

$$V(t) - V(0) = \Delta V(t) = \Delta V_{nat}(t) + \Delta V_{ind}(t) \quad (IV.9)$$

La contribution des centres induits $\Delta V_{ind}(t)$ suit une loi linéaire avec le temps t et donc la charge injectée Q (puisque: $Q = J_{inj} \cdot t$). Son étude permet la détermination du taux de remplissage des centres induits, noté r .

Pour un piège donné de section efficace de capture σ_{nat} , la contribution des centres natifs $\Delta V_{nat}(t)$ peut se mettre sous la forme:

$$\Delta V_{nat}(t) = \Delta V_{nat}(+\infty) \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma_{nat} Q}{q}\right) \right] \quad (IV.10)$$

S'il y a plusieurs pièges, ceux qui ont les plus grandes sections efficaces de capture (i.e. les plus faibles constantes de temps) interviennent en premier et, inversement, ceux ayant les plus faibles sections efficaces agissent en dernier.

Pour un temps suffisamment important, tous les pièges natifs sont remplis et ne participent plus à l'évolution transitoire de $\Delta V(t)$: il y a extinction du régime exponentiel. Il est alors possible de déterminer $\Delta V_{ind}(t)$ et d'en déduire $\Delta V_{nat}(t)$ (figure IV.5). L'étude des variations de $d\Delta V_{nat}/dQ$ ou efficacité effective de piégeage n_{eff} en fonction de Q permettra ensuite de déterminer les densités et sections efficaces de capture des différents défauts présents dans la couche isolante [IV.9].

Les analyses $I(V)$ et $V(t)$ ont été effectuées à l'aide de l'analyseur de paramètres HP 4145A travaillant dans les gammes suivantes: -100 à 100 V pour la tension, 10^{-14} à 10^{-1} A pour le courant.

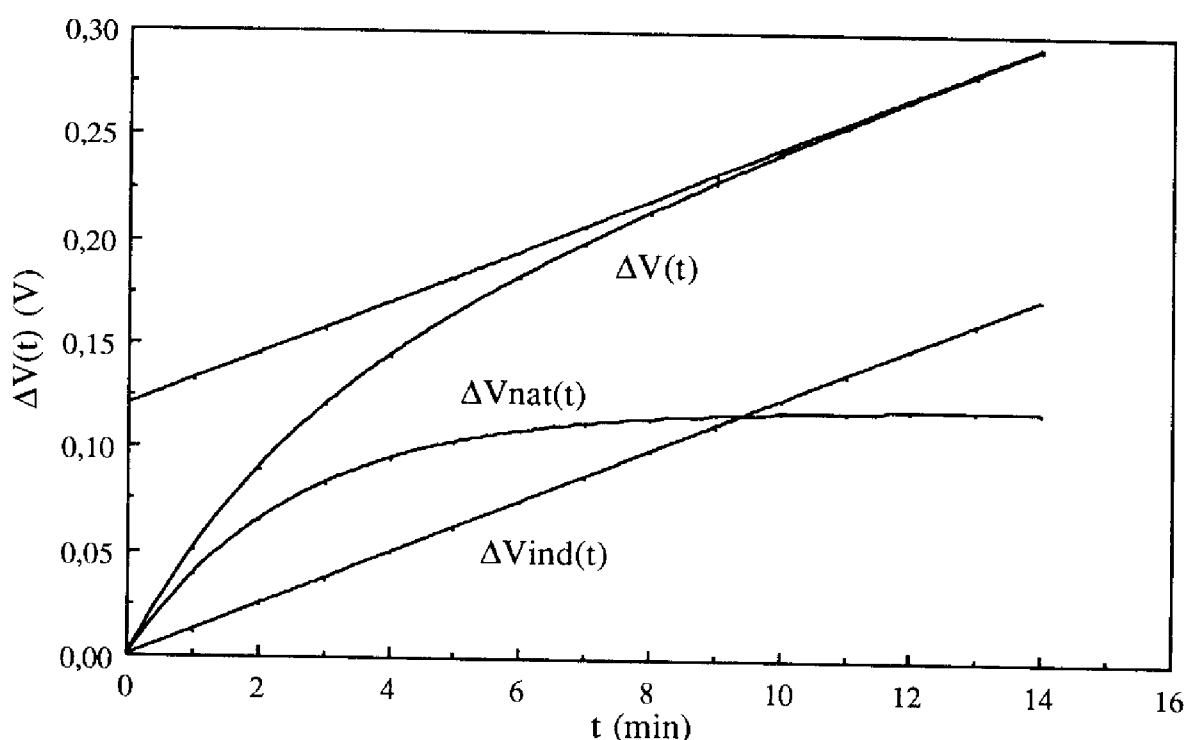


Figure IV.5: décomposition de la courbe $\Delta V(t)$

I.2 - Compatibilité du NIDOS avec la structure MIS

I.2.1 - Étude de la rugosité du NIDOS

Les dépôts de nitrure de silicium ont souvent posé des problèmes de rugosité: si la croissance se fait par agrégats, la rugosité du film sera élevée et il ne sera pas envisageable de déposer des couches homogènes minces (nous entendrons par couches minces, des couches d'épaisseur inférieure à $100\text{\AA}$). La solution est d'utiliser des sources gazeuses telles que la croissance se fasse couche par couche afin d'obtenir une faible rugosité du nitrure.

Dans le cas du dépôt à partir de dichlorosilane SiH_2Cl_2 et d'ammoniac NH_3 , il y a production de molécules HCl et H_2 dans la phase gazeuse. Ces espèces ont un fort coefficient d'adsorption et satureront donc les sites au détriment de SiH_2Cl_2 . Tout ceci contribue à la gravure et à la détérioration de la couche sous-jacente et provoque donc une croissance par agrégat et une rugosité importante du dépôt de nitrure de silicium pour des épaisseurs inférieures à $50\text{\AA}$ [IV.10].

Si le mélange SiH_4/NH_3 est utilisé, deux cas se présentent en fonction de la qualité de la surface de dépôt: si elle présente de nombreux défauts et impuretés, il y aura suffisamment de sites de nucléation pour que le dépôt puisse se faire couche par couche, dans le cas contraire, il se fera par agrégats. Ainsi, une amélioration de la rugosité du film implique une densité d'impuretés importante et entraîne donc une mauvaise qualité de l'interface, ce qui n'est pas toujours apprécié en particulier pour les performances d'une structure MIS [IV.10].

Au contraire, l'utilisation du disilane Si_2H_6 pourra nous permettre d'obtenir du nitrure avec une faible rugosité puisque, dans ce cas-là, le dépôt se fait principalement à partir du silylène SiH_2 qui, en tant que radical, s'adsorbe en priorité sur tous les sites [IV.10-11].

Deux échantillons ont donc été observés par microscopie à force atomique (AFM) au LAAS-CNRS: nous avons caractérisé un dépôt LPCVD de nitrure riche en silicium de stoechiométrie approximative " Si_2N " obtenu à partir du mélange $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ et un dépôt LPCVD de silicium dopé azote $\text{SiN}_{0,3}$ obtenu à partir du mélange $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ ($R = 3$), d'épaisseur similaire ($\approx 125\text{\AA}$) et déposés soit sur silicium monocristallin (111), soit sur oxyde (figures IV.6, IV.7 et IV.8). Les résultats de rugosité ont été regroupés dans le tableau IV.1.

	" Si_2N " / Si ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$)	" Si_2N " / SiO_2 ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$)	$\text{SiN}_{0,3}$ / Si ($\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$)	$\text{SiN}_{0,3}$ / SiO_2 ($\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$)
écart maximum ($\text{\AA}$)	337	*	38	41
rugosité moyenne ($\text{\AA}$)	≥ 43	*	4,6	18

Tableau IV.1: valeurs des rugosités

Comme prévu, il nous a été très difficile de caractériser le film " Si_2N " tellement sa rugosité est élevée: nous avons pu seulement avoir une minoration (certainement très grossière) de la rugosité du dépôt sur silicium monocristallin (figure IV.6).

La rugosité du dépôt de NIDOS obtenu à partir du mélange $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ est beaucoup plus faible alors que les deux stoechiométries ne sont pas très différentes (figures IV.7 et IV.8). Comme il y a beaucoup moins de sites de nucléation sur l'oxyde que sur le silicium monocristallin, il est logique d'obtenir une rugosité moyenne du film de NIDOS déposé sur oxyde ($18\text{\AA}$) supérieure à celle du film déposé sur silicium ($5\text{\AA}$ environ).

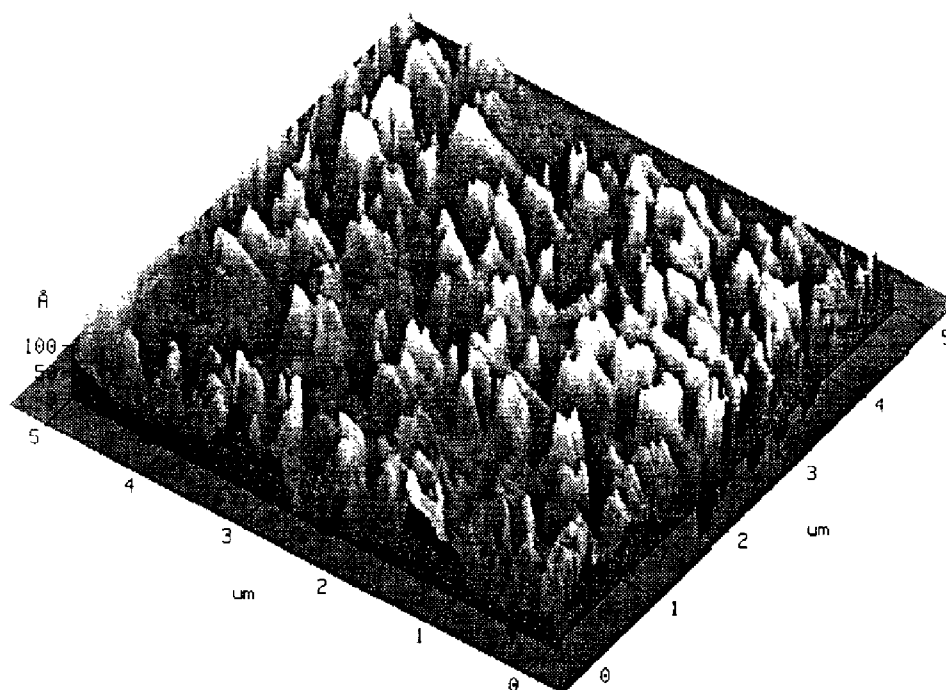


Figure IV.6: vue AFM du film " Si_2N " déposé sur silicium (111)

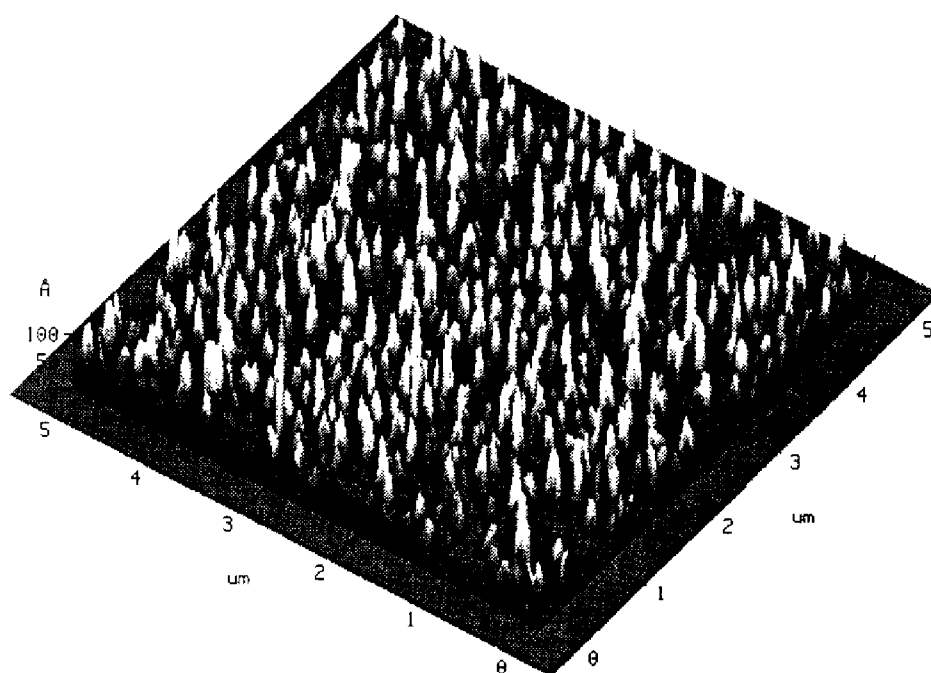


Figure IV.7: vue AFM du film de NIDOS $\text{SiN}_{0.3}$ déposé sur oxyde de silicium

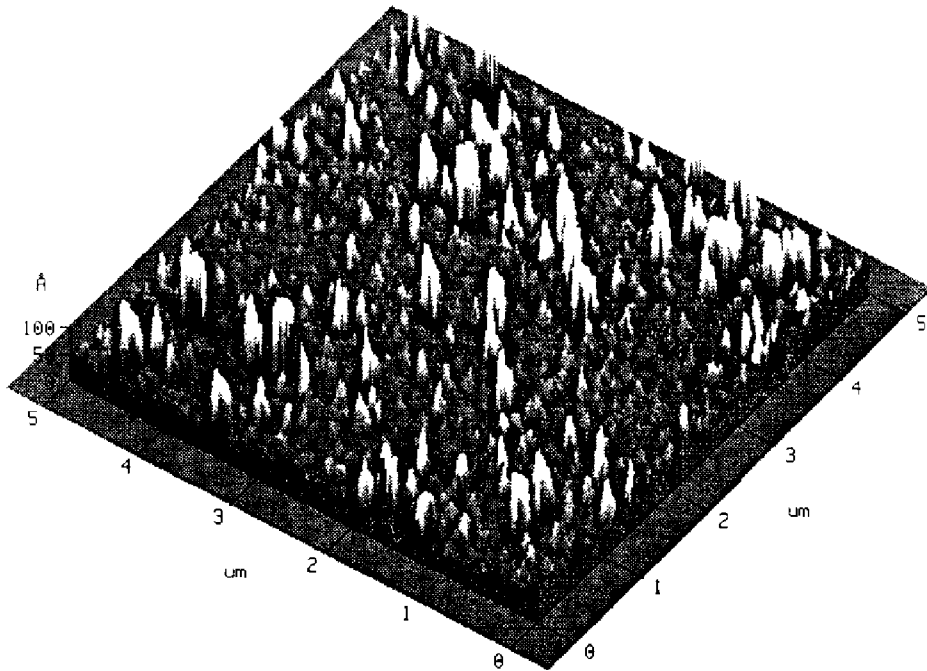


Figure IV.8: vue AFM du film de NIDOS $\text{SiN}_{0,3}$ déposé sur silicium (111)

Ainsi, à partir de ces résultats, nous pouvons envisager d'utiliser le mélange disilane/ammoniac ($\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$) pour déposer sur silicium ou sur oxyde de silicium des films de NIDOS (ou même de nitrure riche en silicium) en couche mince (inférieure à $100\text{\AA}$) avec une bonne homogénéité d'épaisseur.

I.2.2 - Étude de la résistivité du NIDOS

Puisque nous voulons utiliser une couche de NIDOS comme source d'azote pour la nitruration d'un oxyde de grille, il est nécessaire d'étudier la résistivité du NIDOS. En effet, si ce matériau s'avérait être isolant, sa présence entraînerait une diminution de la valeur de la capacité totale de la structure MIS.

Afin de faire cette étude, nous avons donc décidé de fabriquer et caractériser des structures du type métal/NIDOS/semi-conducteur en utilisant une couche de NIDOS fortement dopé azote (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,3}$). Elles ont été effectuées sur des plaquettes 3 pouces de silicium orienté (100) et dopées phosphore à $3.10^{14} \text{ at/cm}^3$. Le processus de fabrication, caractérisé ci-après étape par étape, est décrit sur la figure

IV.9 (pour des raisons de clarté, les diverses couches n'ont pas été représentées à la même échelle).

étape 1: oxydation humide

Elle permet d'obtenir un oxyde épais de 3500Å d'épaisseur environ qui servira d'oxyde de champ pour la structure étudiée.

étape 2: photogravure et attaque de l'oxyde épais

nettoyage RCA (cf. annexe)

étape 3: dépôt LPCVD de NIDOS à partir de $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$

L'épaisseur et la teneur en azote du film de NIDOS sont respectivement égales à 230Å et 0,3 (R = 3).

étape 4: dépôt LPCVD de silicium dopé phosphore (465°C) et recuit thermique

La couche de silicium dopé phosphore Si:P a été caractérisée par ellipsométrie et test quatre pointes afin de déterminer respectivement son épaisseur (2300Å) et sa résistivité ($3.10^{-3} \Omega.\text{cm}$). La structure a ensuite été recuite afin d'obtenir la cristallisation de cette couche.

étape 5: métallisation face avant (chrome: 2000Å)

étape 6: photogravure et attaque du chrome, Si:P et NIDOS

désoxydation face arrière

étape 7: métallisation face arrière (or / antimoine: 2000Å)

En fait, trois structures ont été distinguées selon les caractéristiques de l'étape 4:

- #1: pas de dépôt de Si:P, pas de recuit
- #2: dépôt de Si:P et recuit 7 heures à 600°C
- #3: dépôt de Si:P et recuit 7 heures à 600°C puis 15 minutes à 1000°C

Le recuit de 7 heures à 600°C est suffisant pour cristalliser entièrement la couche de silicium dopé phosphore, le recuit supplémentaire de 15 minutes à 1000°C permet donc d'étudier l'influence de la diffusion des atomes d'azote et de phosphore sur les caractéristiques de la structure.

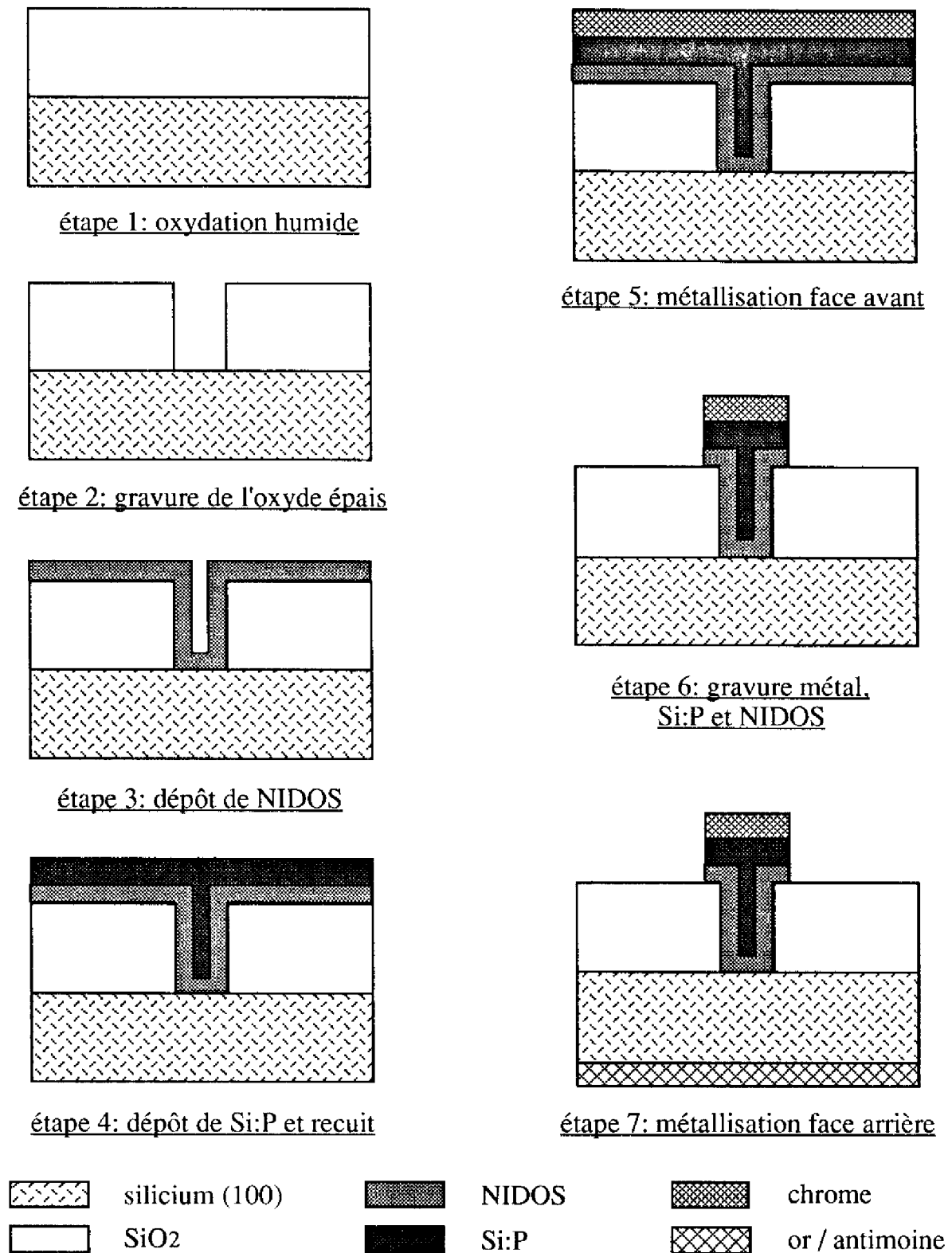


Figure IV.9: étapes technologiques du processus d'obtention de la structure métal/NIDOS/semi-conducteur (vue en coupe)

Le jeu de masque utilisé pour les différentes photogravures sont caractéristiques d'une structure MIS et permettent de définir des capacités dont les surfaces sont les suivantes:

- $(10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m})$ soit 10^{-6} cm^2
- $(40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m})$ soit $1,6.10^{-5} \text{ cm}^2$
- $(100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m})$ soit 10^{-4} cm^2
- $(300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m})$ soit 9.10^{-4} cm^2

Les diverses structures métal/NIDOS/obtenues ont été caractérisées par $C(V)$ et $I(V)$ mais ce sont les analyses $I(V)$ (sur des capacités de 10^{-6} cm^2 de surface) qui ont été les plus riches en enseignement puis qu'elles sont caractéristiques d'une loi ohmique. Nous avons représenté pour la structure #1 les variations de la tension en fonction du courant caractéristiques des résistances maximale R_{max} , moyenne R_{moy} et minimale R_{min} mises en évidence (figure IV.10):

- $R_{\text{max}} \approx 5500 \Omega$
- $R_{\text{moy}} \approx 3750 \Omega$
- $R_{\text{min}} \approx 2500 \Omega$

Ainsi, puisque la jonction métal/NIDOS/semi-conducteur est assimilable à une résistance, le NIDOS peut être considéré comme un matériau conducteur. A partir de nos résultats expérimentaux, il nous a donc été possible d'évaluer les valeurs des résistances de chaque structure et de déterminer les différentes valeurs de résistivité du NIDOS. Ces résultats ont été regroupés dans le tableau suivant:

	structure #1	structure #2	structure #3
résistance $R_t (\Omega)$	≈ 3750	≈ 300	≈ 300
résistivité $\rho (\Omega.\text{cm})$	≈ 1600	≈ 130	≈ 130

Tableau IV.2: résistivité du NIDOS

Puisque, les couches de silicium dopé phosphore et de NIDOS sont superposées, leurs résistances respectives sont en série et nous pouvons écrire (en négligeant la résistance due au substrat):

$$R_t = R_{\text{Si:P}} + R_{\text{NIDOS}} \quad (\text{IV.11})$$

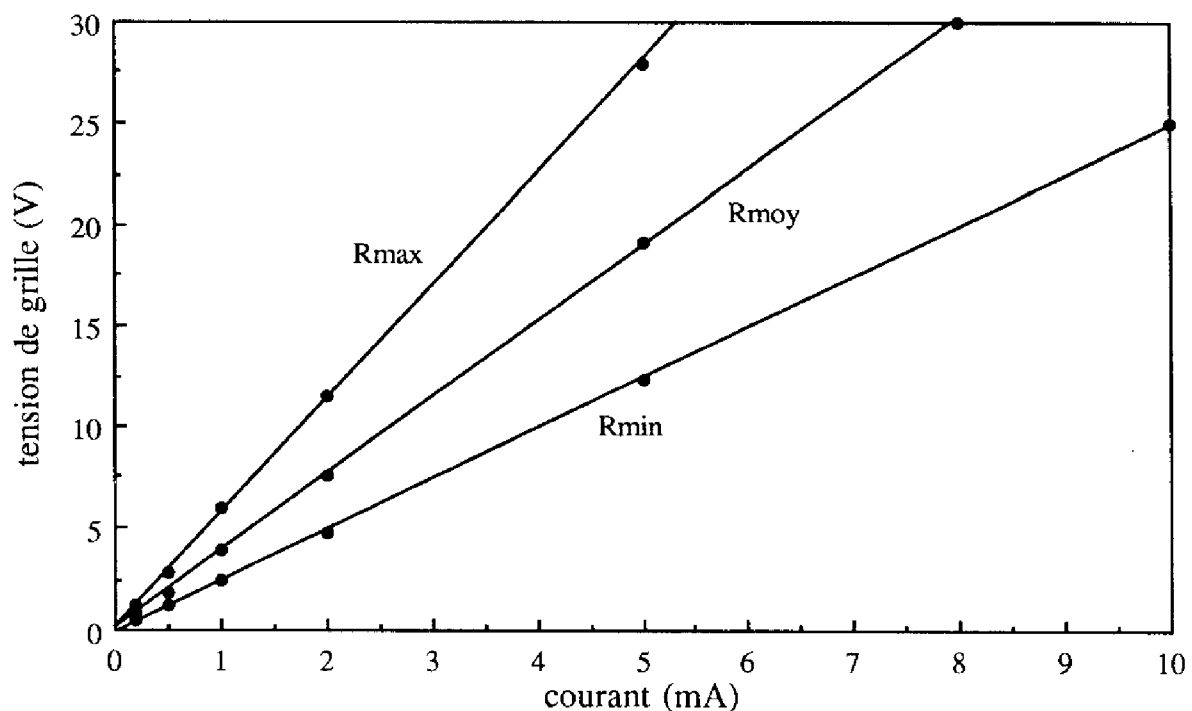


Figure IV.10: courbes V(I) pour la structure #1

Ainsi, comme $R_{Si:P}$ est très faible devant les valeurs de R_t ($R_{Si:P} \approx 0,07 \Omega$) nous pouvons en déduire que les effets résistifs sont dus principalement à la couche de silicium dopé azote. Le matériau NIDOS n'est donc pas isolant sans être, il faut bien le reconnaître, un excellent conducteur.

L'étude de ces résultats a cependant été très intéressante: pour la structure #1 où il n'y a pas de dépôt de silicium dopé phosphore, la résistance de la structure et la résistivité du NIDOS sont assez élevées ($\approx 3750 \Omega$ et $1600 \Omega.cm$ respectivement) et ces grandeurs chutent de plus d'une décade ($\approx 300 \Omega$ et $130 \Omega.cm$ respectivement) pour la structure #2 où il y a eu dépôt et cristallisation du silicium dopé phosphore. Comme le recuit de 7 heures à $600^\circ C$ effectué n'est responsable que de la cristallisation du silicium dopé phosphore et ne permet quasiment pas la diffusion des atomes de phosphore vers la couche de NIDOS, la diminution de la résistivité est donc due à la diffusion des atomes d'azote hors de celle-ci (vers le substrat ou vers la couche de silicium dopé phosphore) et donc à la diminution de sa teneur en azote.

Ce résultat est en contradiction avec ce qui est généralement obtenu pour les dopants donneurs d'électrons comme le phosphore ou l'arsenic pour lesquels une diminution du dopage entraîne une augmentation de la résistivité.

Ce phénomène est à attribuer à l'ambivalence de l'azote dans le silicium. A faible rapport N/Si, les atomes d'azote agissent principalement comme des donneurs d'électrons et la résistivité diminue bien avec une augmentation du dopage. Cependant, à partir d'un certain seuil, celle-ci est aussi responsable de l'apparition de la structure isolante associée au nitrure de silicium Si_3N_4 et entraîne donc une augmentation de la résistivité. De la conjonction de ces deux phénomènes résulte nécessairement un minimum de résistivité $\rho_{\min}$ pour une teneur en azote $x_{\min}$. D'après nos résultats, nous savons que:

$$x_{\min} < 0,3 \quad \text{et} \quad \rho_{\min} < 130 \, \Omega.\text{cm}$$

Une étude plus complète de ce phénomène est actuellement en cours.

En effectuant un deuxième recuit (1000°C - 15min) pour faire diffuser les atomes de phosphore dans la couche de NIDOS (structure #3), nous pensions diminuer la résistivité de la jonction métal/NIDOS/semi-conducteur. Nous n'avons cependant obtenu aucune amélioration significative ($\rho \approx 130 \, \Omega.\text{cm}$). Ce résultat peut être expliqué de deux manières:

- soit la diminution de la résistivité due à l'apport d'atomes de phosphore a été contrebalancée par les effets de la diminution de la teneur en azote du film de NIDOS..., ce qui est peu probable au vu des performances du phosphore en tant que dopant,
- soit il n'y a pas eu diffusion des atomes de phosphore dans la couche de NIDOS.

Pour avoir de plus amples informations à ce sujet, nous avons donc décidé d'étudier la diffusion des atomes de phosphore à travers une couche de NIDOS fortement dopé azote.

I.2.3 - Influence d'un film de NIDOS sur la diffusion des atomes de phosphore

Cette étude a été faite sur les échantillons suivants:

#1: - Si:P (2300Å)
- substrat: Si (100)

#2: - Si:P (2300Å)
- SiO_2 (110Å)
- substrat: Si (100)

#3: - Si:P (2300Å)
- NIDOS SiN_{0,3} (230Å)
- substrat: Si (100)

#4: - Si:P (2300Å)
- NIDOS SiN_{0,3} (230Å)
- SiO₂ (110Å)
- substrat: Si (100)

Le dépôt de NIDOS est fortement dopé azote afin que l'effet de barrière à la diffusion des atomes de phosphore soit le plus important possible. Le substrat correspond à du silicium (100) dopé phosphore à 3.10^{14} at/cm³. Les quatre échantillons ont été recuits 10 minutes à 1100°C et la diffusion des atomes de phosphore a été caractérisée par SIMS (ion primaire: O₂⁺). Sur les figures IV.11 à IV.14, le profil des atomes de silicium se réfère au décompte des ions secondaires, les profils des atomes d'azote, d'oxygène et de phosphore se réfèrent à la concentration atomique.

Le profil de diffusion de l'échantillon #1 est représenté sur la figure IV.11. Nous avons choisi d'effectuer un recuit à haute température permettant une diffusion importante des atomes de phosphore si bien que la queue de profil n'apparaît pas sur la courbe. Cependant, la diffusion a été simulée grâce au programme SUPREM4 et la profondeur de jonction a pu être estimée à un micron environ.

Les comparaisons des profils de diffusion des échantillons #1, #2 et #3 (figures IV.11, IV.12 et IV.13) montrent qu'il existe un effet de barrière de diffusion dû au dépôt de NIDOS fortement dopé azote SiN_{0,3}. Certes, cet effet est moindre que dans le cas de la couche d'oxyde mais une diminution de la température de recuit devrait permettre de limiter encore plus la diffusion des atomes de phosphore.

La figure IV.14 permet de mettre en évidence l'influence cumulée du NIDOS SiN_{0,3} et de l'oxyde SiO₂. Dans ce cas là, les atomes de phosphore ont pu diffuser à travers la couche de NIDOS mais la contamination de l'oxyde est moindre que dans le cas #2. Conformément aux résultats du chapitre III - 1^e partie, il apparaît aussi un pic de la concentration en atomes d'azote dans la couche d'oxyde, sous l'interface NIDOS/SiO₂ et nous obtenons donc bien une couche enterrée oxyniturrée.

I.2.4 - Conclusions

D'après nos résultats et au vu de son caractère conducteur, il apparaît que le matériau NIDOS peut être intégré dans une structure MIS. Cependant, quelques précautions devront être prises: sa résistivité intrinsèque peut être assez élevée en fonction de sa teneur en azote (1500 Ω.cm) mais un recuit permettra cependant de diminuer sa valeur jusqu'à environ 100 Ω.cm. Cette valeur peut encore paraître importante mais l'utilisation de couches de NIDOS de faible épaisseur permettra d'obtenir des valeurs de la résistance série suffisamment faibles. Il ne faut pas non

plus oublier que, dans le cas d'une grille polycristalline dopée par implantation (procédé standard), il est nécessaire de garder une marge de sécurité pour se prémunir de toute contamination possible de l'oxyde de grille par les atomes de phosphore lors de l'implantation ou du recuit de cristallisation. Cela entraîne l'existence d'une couche de silicium non dopée d'épaisseur méconnue et de forte résistivité, et donc l'obtention d'une résistance série du même ordre de grandeur.

Dans notre cas, l'utilisation de la structure Si:P/NIDOS/SiO₂ présente un certain nombre d'avantages:

- les dépôts de NIDOS et silicium dopé phosphore peuvent être faits en suivant à partir des mélanges gazeux disilane/ammoniac (Si₂H₆/NH₃) puis disilane/phosphine (Si₂H₆/PH₃), et donc sans interface physique,
- comme la couche de NIDOS agit comme une barrière de diffusion pour les atomes de phosphore, une plus grande marge de sécurité sera possible pour éviter toute contamination de l'oxyde lors du recuit. En particulier, il ne sera plus nécessaire de garder une couche de silicium non dopée,
- un même recuit pourra être utilisé pour l'oxynitruration de l'oxyde enterrée et la cristallisation de la grille Si:P.

Un compromis sera donc nécessaire au niveau du choix des caractéristiques du dépôt de NIDOS (épaisseur et dopage) et du recuit (température et durée) afin d'obtenir une résistance de grille faible et un oxynitride de bonne qualité tout en évitant la contamination de cet oxynitride de grille par les atomes de phosphore.

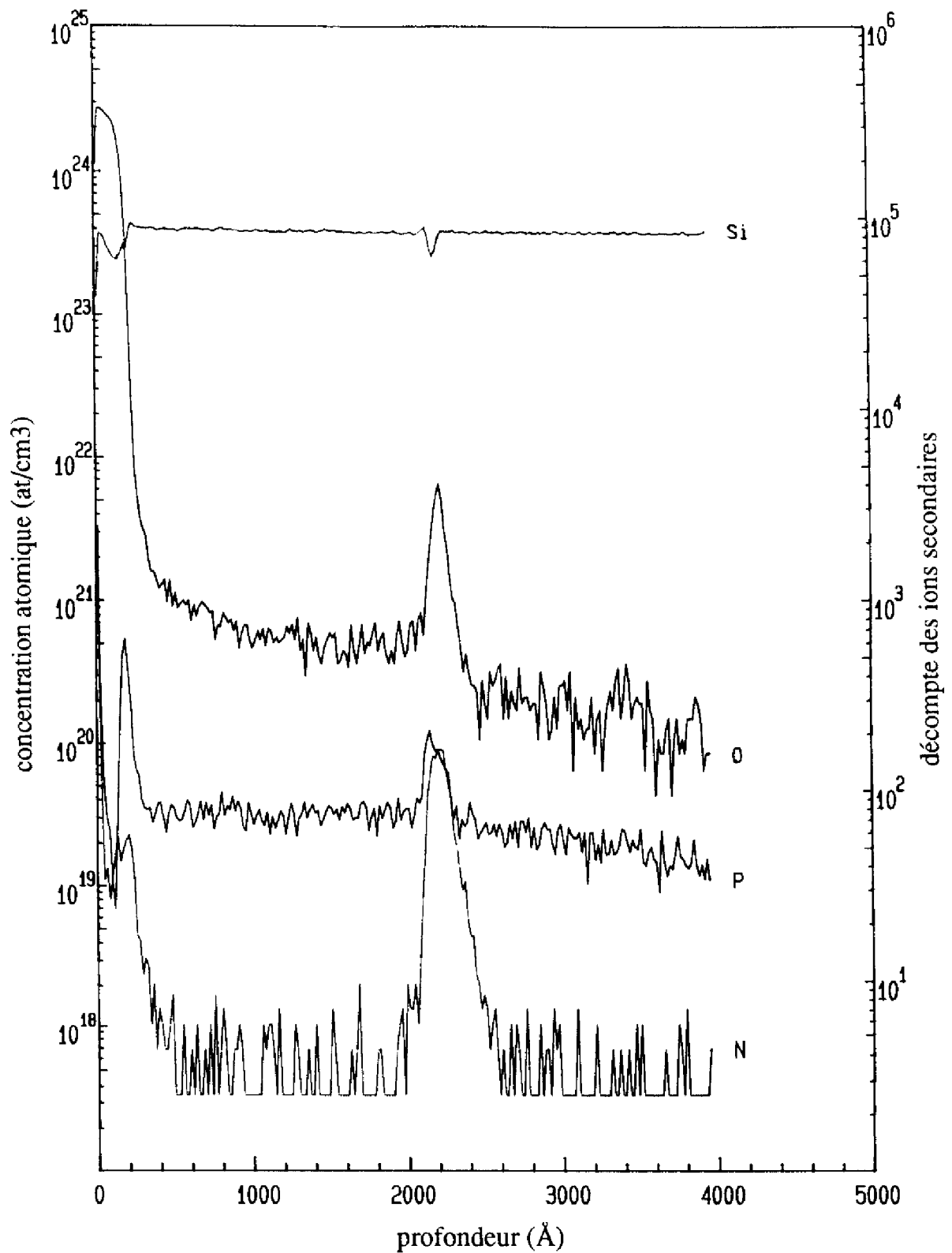


Figure IV.11: profil SIMS des atomes de phosphore, d'azote, d'oxygène et de silicium pour la structure #1

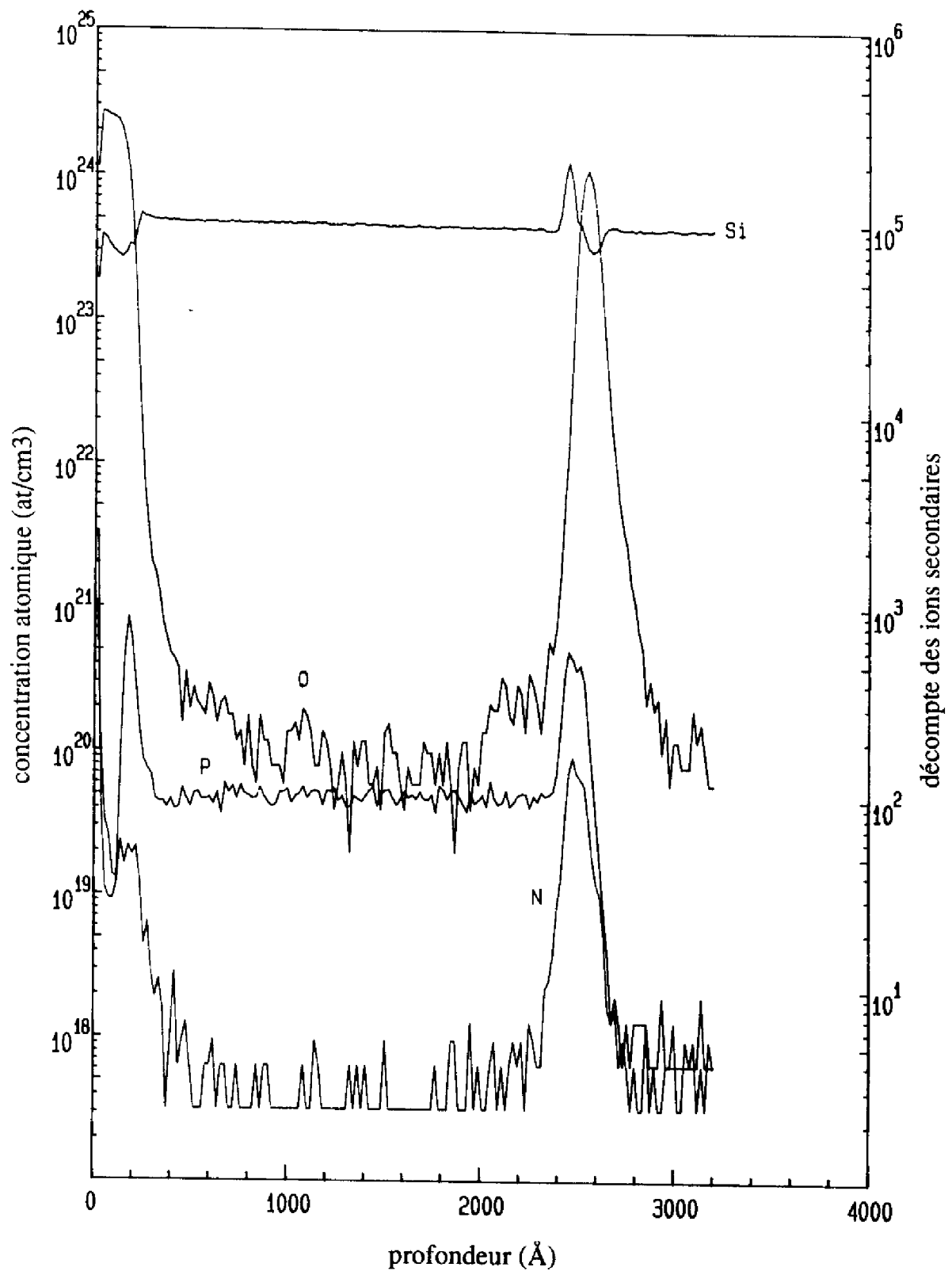


Figure IV.12: profil SIMS des atomes de phosphore, d'azote, d'oxygène et de silicium pour la structure #2

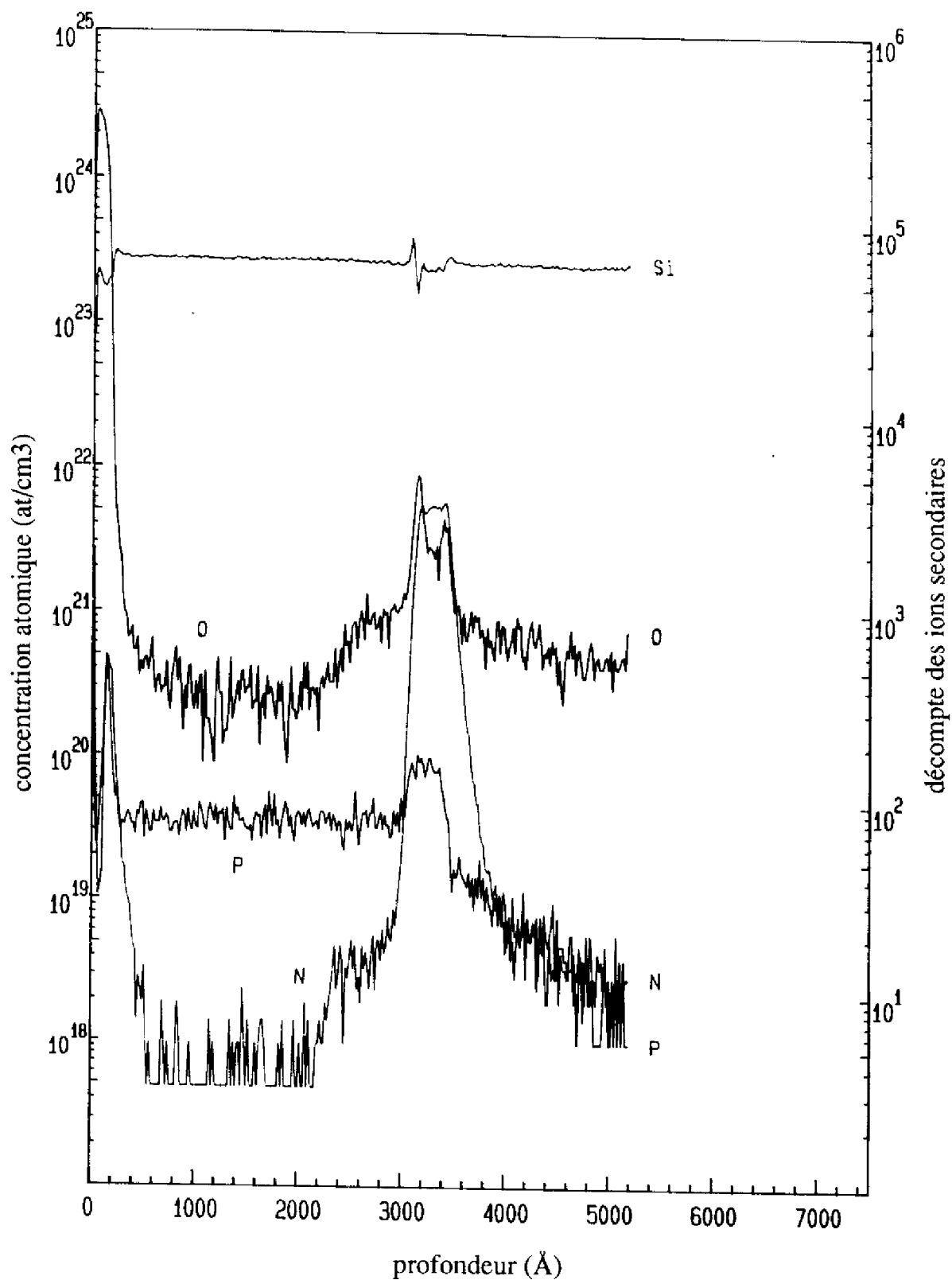


Figure IV.13: profil SIMS des atomes de phosphore, d'azote, d'oxygène et de silicium pour la structure #3

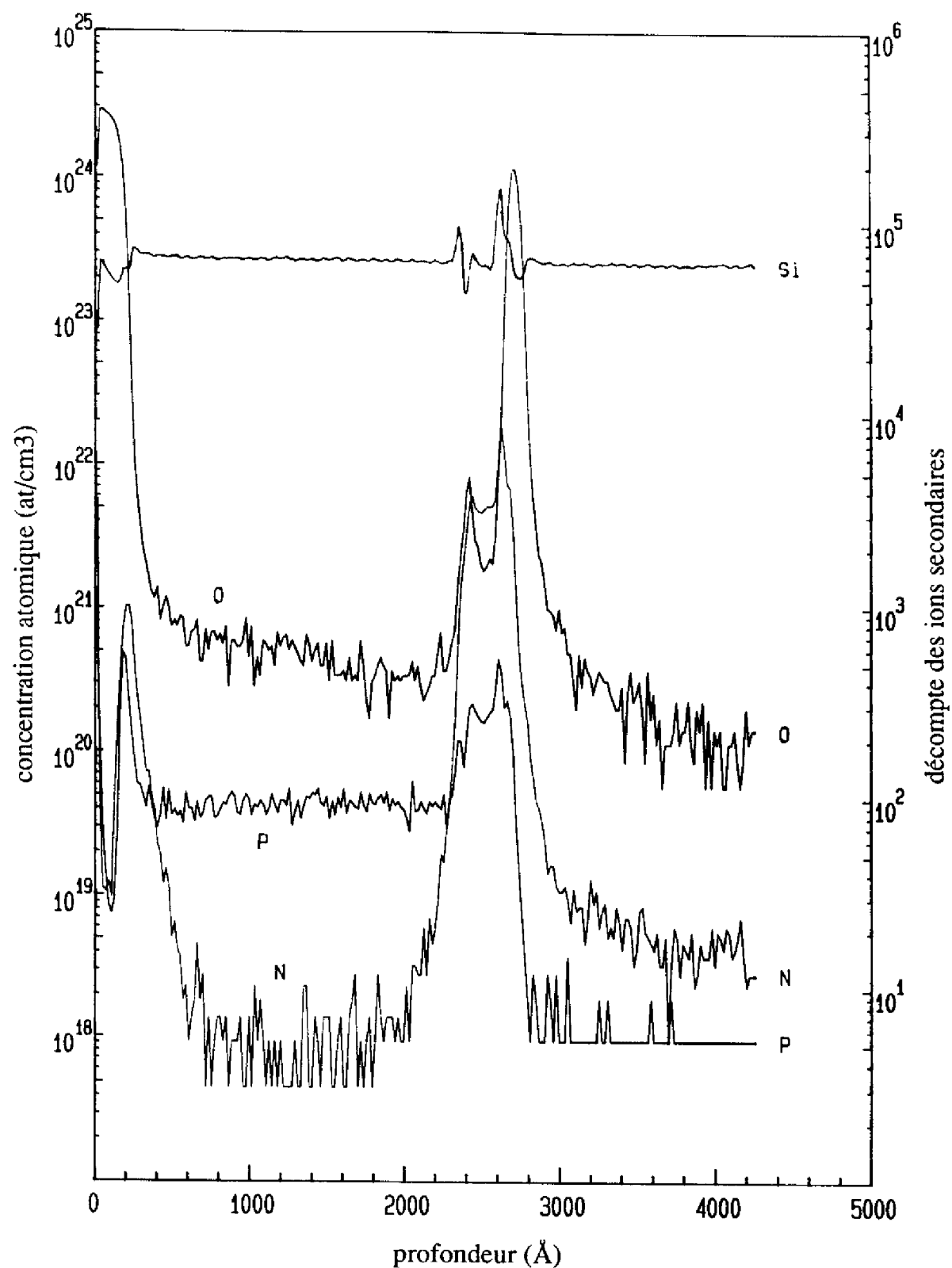


Figure IV.14: profil SIMS des atomes de phosphore, d'azote, d'oxygène et de silicium pour la structure #4

II- ÉTUDE ÉLECTRIQUE DES OXYNITRURES

Tous les procédés technologiques présentés dans ce chapitre ont été effectués sur des plaquettes de silicium 3 pouces, orientées (100) et dopées bore ou phosphore à environ 10^{15} at/cm³. Un jeu de masques caractéristique d'une structure MIS (série Ti 242-86) a ensuite permis l'obtention de capacités métal/oxynitride/semi-conducteur (15 x 20 puces: 39 capacités par puce) de diverses surfaces:

- (10 μ m x 10 μ m) soit 10^{-6} cm², notée 10*10
- (40 μ m x 40 μ m) soit $1,6 \cdot 10^{-5}$ cm², notée 40*40
- (100 μ m x 100 μ m) soit 10^{-4} cm², notée 100*100
- (300 μ m x 300 μ m) soit $9 \cdot 10^{-4}$ cm², notée 300*300

Le développement d'un nouveau procédé implique un certain nombre de problèmes inhérents à la technologie et responsables d'expériences sans lendemain et de perte de temps. Notre cas n'a pas fait exception, nous ne présenterons donc pas dans ce chapitre tous les procédés réalisés mais seulement ceux qui ont donné des résultats et qui nous ont ainsi permis de tirer des conclusions.

II.1 - Oxynitrures obtenus par oxydation du NIDOS

II.1.1 - Description du procédé technologique

Le procédé technologique utilisé s'apparente à ceux développés dans le cadre de l'étude des polyoxydes obtenus par oxydation de silicium amorphe ou polycristallin [IV.12]. Ses différentes étapes, représentées sur la figure IV.15 (les proportions des diverses couches n'ont pas été respectées pour des raisons de clarté), sont les suivantes:

nettoyage RCA (cf. annexe)

étape 1: dépôt de NIDOS à partir de $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$

Un compromis a dû être trouvé pour avoir une teneur en azote maximale tout en conservant des vitesses d'oxydation élevées, nous avons donc choisi un rapport des débits des gaz $R = 0,36$ permettant d'obtenir une teneur en azote égale à 0,03.

étape 2: photogravure et attaque du NIDOS

étape 3: oxydation de grille ($900^\circ\text{C} - \text{O}_2$)

étape 4: métallisation face avant (chrome: $2000\text{\AA}$)

étape 5: photogravure et attaque du chrome

désoxydation face arrière

étape 6: métallisation face arrière (or / antimoine: $2000\text{\AA}$)

Différents choix ont été effectués au cours des étapes 1 et 3:

- #1: dépôt de $50\text{\AA}$ de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,03}$)
oxydation sèche ($900^\circ\text{C} - 45\text{min}$) afin d'obtenir $100\text{\AA}$ d'oxynitride
- #2: dépôt de $50\text{\AA}$ de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,03}$)
oxydation sèche ($900^\circ\text{C} - 95\text{min}$) afin d'obtenir $200\text{\AA}$ d'oxynitride
- #3: dépôt de $100\text{\AA}$ de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,03}$)
oxydation sèche ($900^\circ\text{C} - 120\text{min}$) afin d'obtenir $200\text{\AA}$ d'oxynitride

Ce procédé utilise les phénomènes de ralentissement de l'oxydation du NIDOS: au cours de l'étape 3, le substrat en silicium (100) s'oxyde de manière beaucoup plus importante que le NIDOS si bien qu'un oxyde de champ est directement obtenu avec les épaisseurs suivantes (en bon accord avec les lois d'oxydation du silicium):

- #1: $180\text{\AA}$
- #2: $300\text{\AA}$
- #3: $350\text{\AA}$

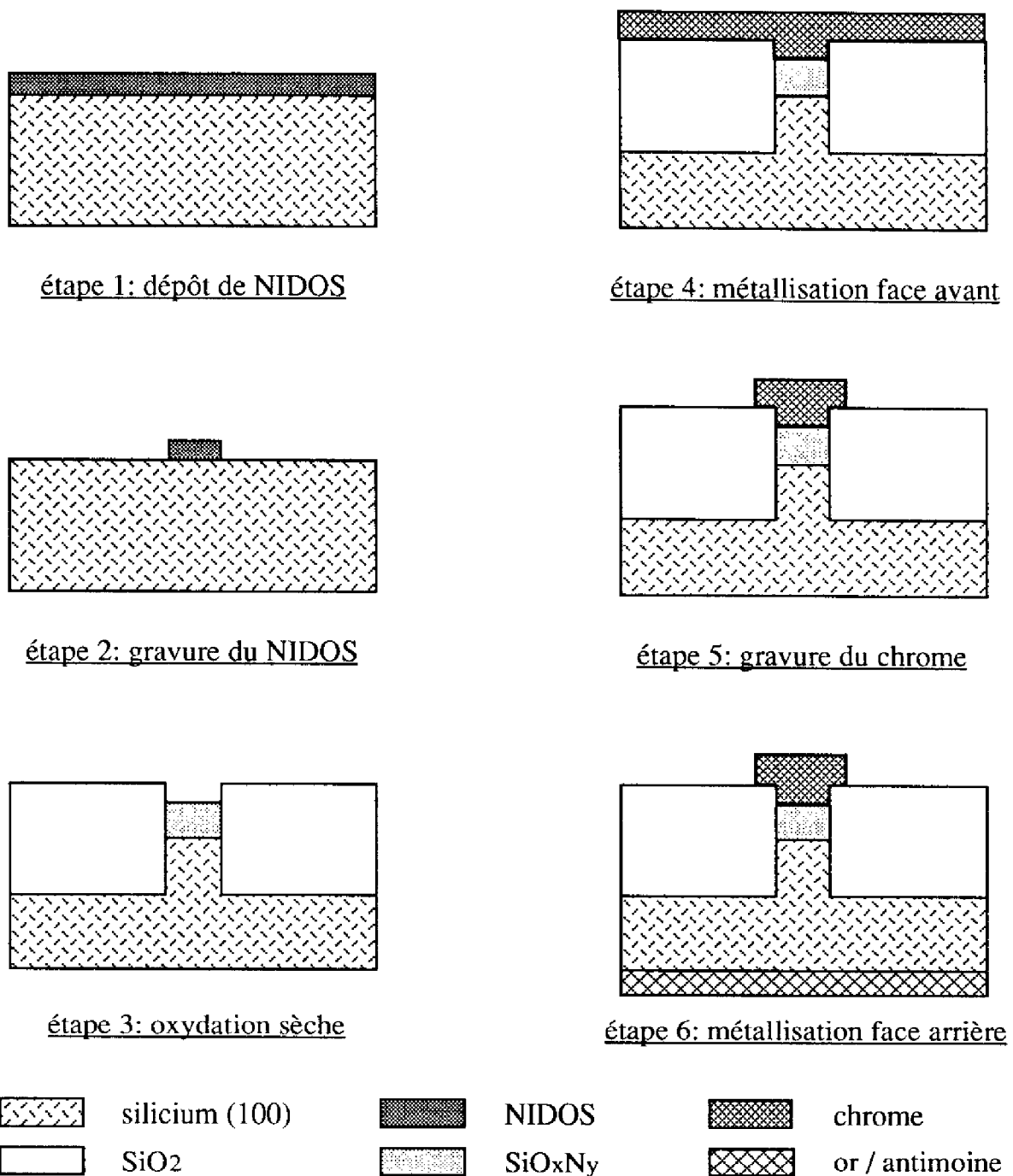


Figure IV.15: étapes technologiques du processus d'obtention de la structure métal/oxynitrure/semi-conducteur (vue en coupe)

II.1.2 - Profils d'azote obtenus

Pour des raisons techniques dues à la caractérisation SIMS, il ne nous a pas été possible de déterminer les profils d'azote des jonctions MIS obtenus par oxydation du NIDOS. Cependant, nous pourrions considérer qu'ils sont similaires à ceux donnés dans le chapitre III - 2^e partie, i.e. les atomes d'azote sont localisés au niveau de l'interface oxyde/substrat, comme dans le cas de la nitruration d'oxyde sous protoxyde d'azote N₂O [IV.13].

II.1.3 - Caractérisation C(V)

Pour les différentes structures étudiées et pour des capacités de surface 300*300, nous avons bien obtenu des variations C(V) caractéristiques d'une jonction MIS (figures IV.16 et IV.17). Nous avons ainsi pu déterminer et comparer les valeurs de l'épaisseur d'oxynitride d_{ox} et de la densité surfacique d'états au milieu de bande interdite N_{ss} (tableau IV.3):

	d_{ox} (Å)	N_{ss} (cm ⁻² .eV ⁻¹)
structure #1	99 ± 2	6.10^9
structure #2	197 ± 8	1.10^{10}
structure #3	198 ± 10	1.10^{10}

Tableau IV.3: résultats obtenus par C(V)

Intéressons-nous tout d'abord à l'épaisseur du diélectrique d_{ox} , elle a été déterminée à partir de la mesure de la capacité polarisée en accumulation (tension de grille appliquée négative), nous avons considéré que:

$$C_{acc} = \frac{\epsilon_{ox} S}{d_{ox}} \approx \frac{\epsilon_{SiO_2} S}{d_{ox}} \quad (IV.12)$$

Nous avons supposé que la constante diélectrique de l'oxynitride de grille est égale à celle de l'oxyde de silicium ($\epsilon_{SiO_2} = 3,82.\epsilon_0$). Cette hypothèse est en effet acceptable puisque, d'après les résultats du chapitre III - 2^e partie, la stoechiométrie SiO_xN_y obtenue est peu différente de SiO₂. Nous avons ainsi retrouvé des valeurs d'épaisseurs de diélectrique conformes à nos prévisions et aux mesures ellipsométriques effectuées au cours du procédé.

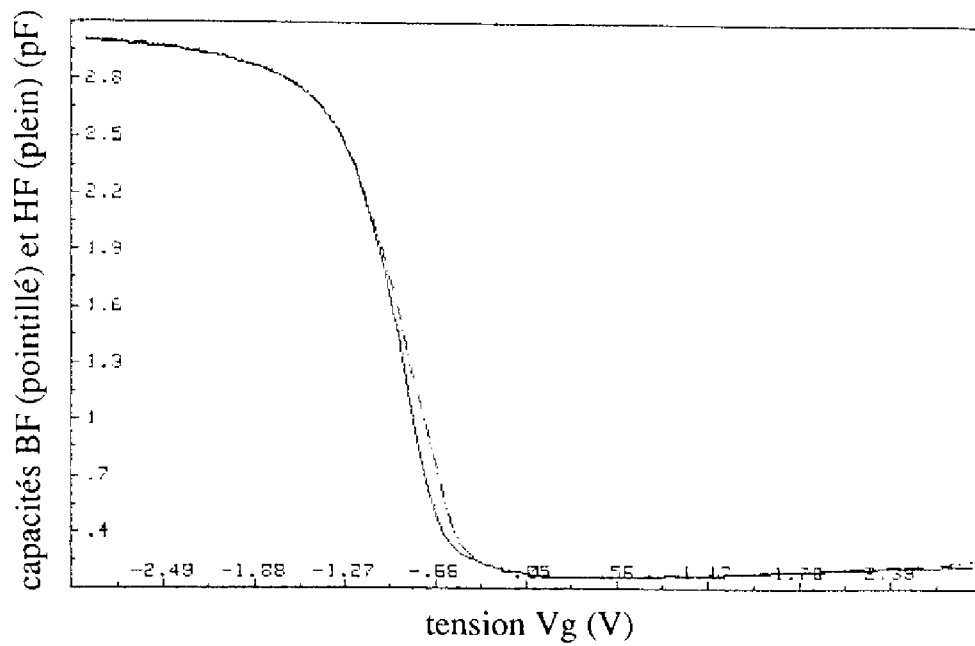


Figure IV.16: courbes $C(V)$ pour la structure #1

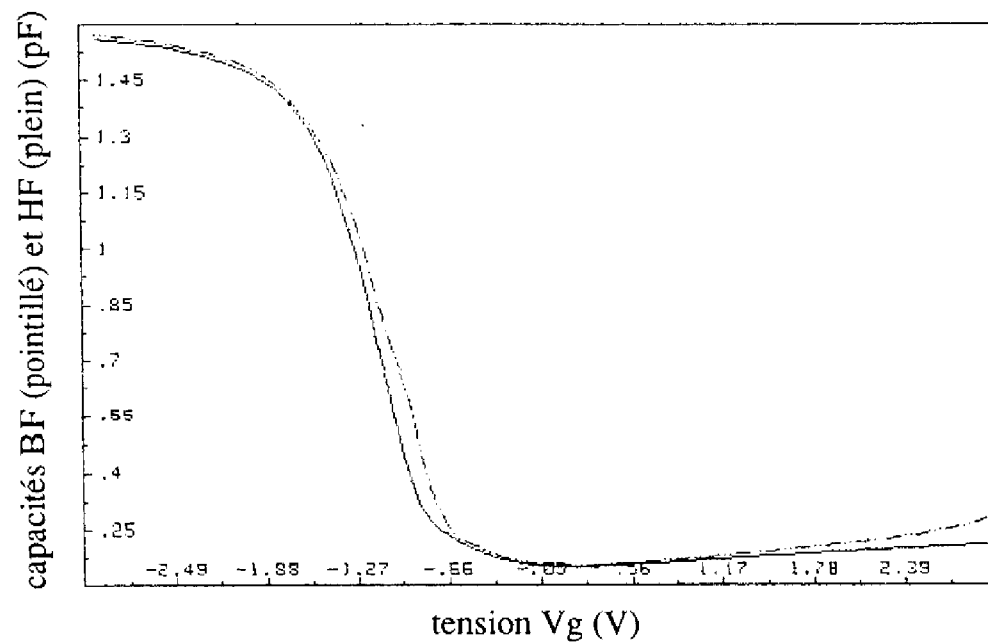


Figure IV.17: courbes $C(V)$ pour la structure #3

Les valeurs de la densité d'états d'interface au milieu de la bande interdite, notées N_{ss} dans le tableau IV.3, sont peu différentes du seuil de détection de la caractérisation $C(V)$. Cependant, ces résultats sont aussi similaires à ceux obtenus pour des capacités métal/oxyde/semi-conducteur [IV.14]. La présence d'azote dans l'oxynitride ne semble donc pas détériorer les performances du diélectrique de ce point de vue là. Il y a quelques différences de valeurs entre les différentes structures mais celles-ci sont trop faibles pour être vraiment significatives.

II.1.4 - Caractérisation I(V)

Nous avons représenté sur les figures IV.18, IV.19 et IV.20 les différentes courbes $V(I)$ obtenues sur des capacités de surface 10×10 pour les structures #1, #3 et #2 respectivement. Elles sont caractéristiques d'un mode de conduction de Fowler-Nordheim et nous ont permis de déterminer la gamme de valeurs du champ de claquage moyen E_{bd} , le champ de claquage maximum $E_{bd \max}$ et la hauteur de barrière de potentiel métal/isolant ϕ_m (tableau IV.4):

	E_{bd} (MV/cm)	$E_{bd \max}$ (MV/cm)	ϕ_m (eV)
polyoxyde	12-13	13	2,85
structure #1	13-14	17	2,90
structure #2	-	14	3,05
structure #3	13-14	18	2,95

Tableau IV.4: résultats obtenus par I(V)

Les valeurs de hauteur de barrière de potentiel ϕ_m ont été calculées en considérant une masse effective de l'électron dans l'oxyde égale à $m_0/2$ et sont en bon accord avec les résultats de la littérature [IV.14-15].

Les structures #1 et #3 présentent de bonnes caractéristiques vis à vis du claquage électrique ($E_{bd} = 13-14$ MV/cm, et $E_{bd \max} = 17$ MV/cm). Nous les avons donc comparé avec les résultats de E. Campo sur les caractéristiques électriques des polyoxydes obtenus par oxydation de silicium amorphe ou polycristallin [IV.12].

Après optimisation des conditions de dépôt et de cristallisation, les meilleurs champs de claquage atteints se trouvent dans la gamme 12-13 MV/cm. Ici, sans véritable optimisation, nous obtenons une amélioration significative des

performances du diélectrique, amélioration qui ne peut être imputée qu'à la présence d'atomes d'azote dans l'oxyde.

Pour la structure #2, nous avons décidé de ne pas indiquer la gamme de valeurs du champ électrique de claquage E_{bd} : le claquage électrique ne se fait pas de manière homogène (figure IV.20). En fait, en se plaçant dans le plan de Gumbel (figure IV.21), nous nous rendons compte que nous avons seulement affaire à du claquage extrinsèque, i.e. lié au procédé technologique. En effet, dans ce cas-là, la couche d'oxynitride (épaisseur: 200Å) a été approximativement obtenue par l'oxydation de 50Å de NIDOS $SiN_{0,3}$ et de 50Å de silicium (100). Ainsi, les défauts présents initialement au niveau de l'interface NIDOS/substrat se retrouvent finalement au milieu de la couche isolante et sont responsables de claquages prématurés.

Les oxynitrides obtenus par oxydation du NIDOS (faiblement dopé azote) présentent donc de meilleures performances électriques que les polyoxydes obtenus par oxydation de silicium amorphe ou polycristallin. Le procédé d'obtention peut de plus être utilisé sans trop de difficultés pour la fabrication de transistors à film mince (Thin Film Transistor).

Cependant, les performances de ces oxynitrides sont encore limitées par la structure du dépôt LPCVD de NIDOS et ne peuvent donc pas concurrencer les oxydes obtenus par oxydation de silicium monocristallin. Pour conserver tous leurs avantages, nous avons donc développé un procédé technologique de nitruration par recuit d'une couche de NIDOS déposé sur oxyde.

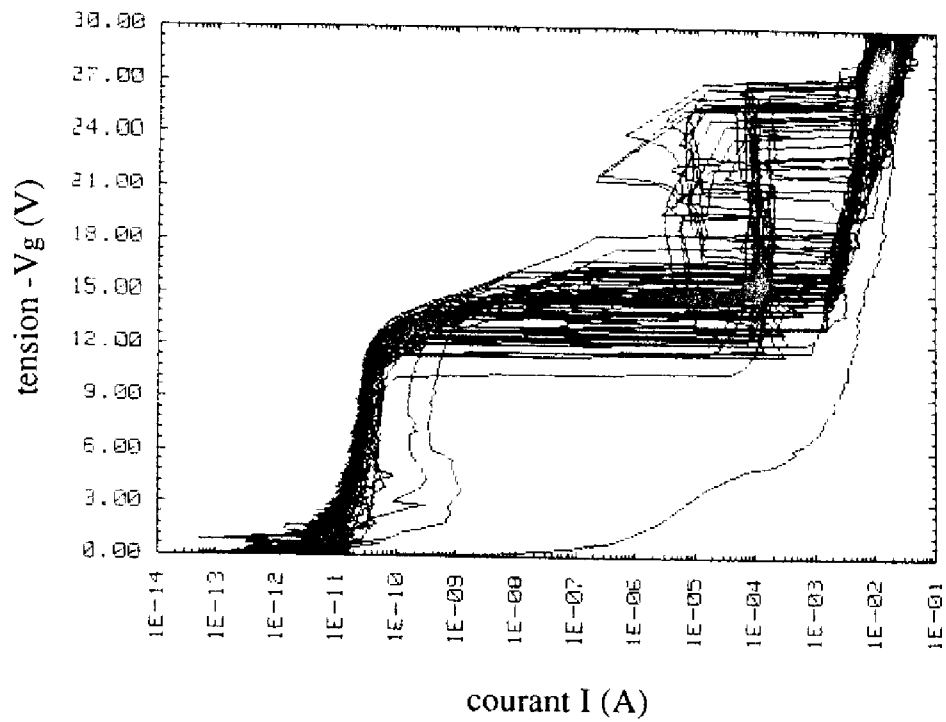


Figure IV.18: courbe $V(I)$ pour la structure #1

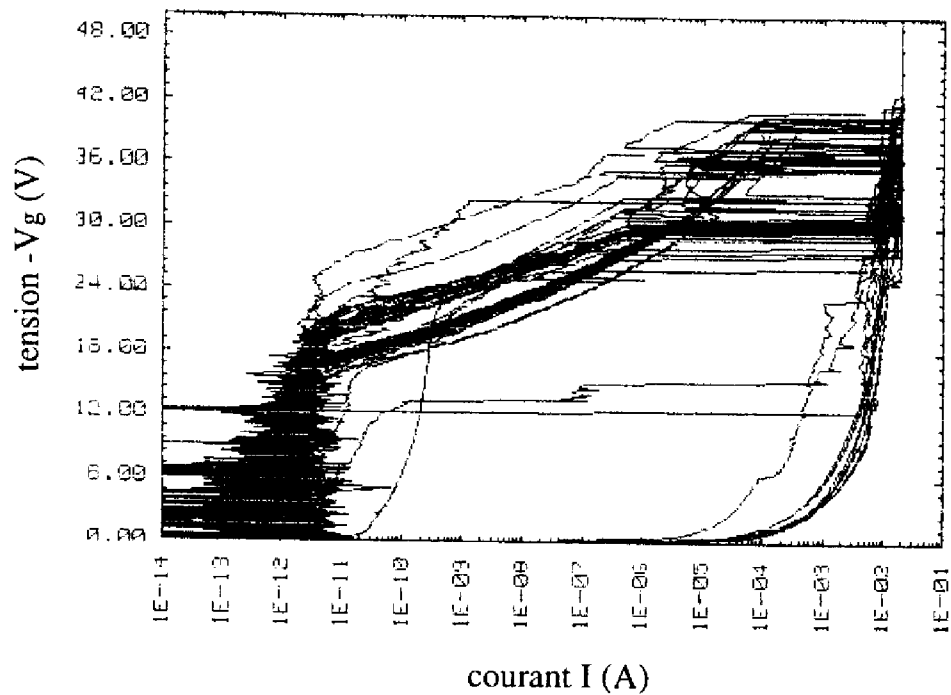


Figure IV.19: courbe $V(I)$ pour la structure #3

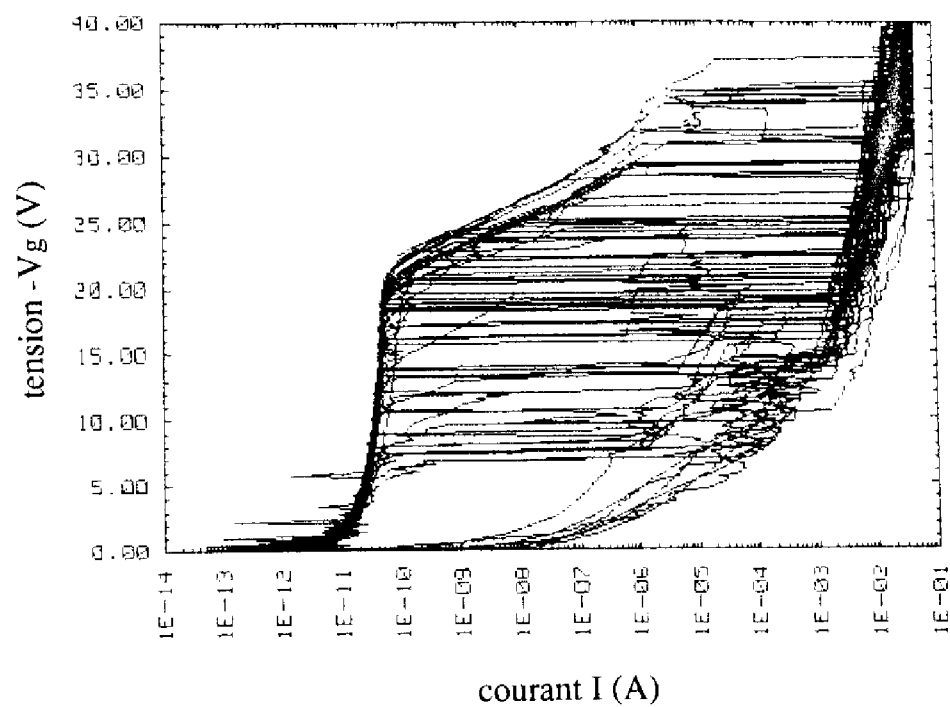


Figure IV.20: courbe $V(I)$ pour la structure #2

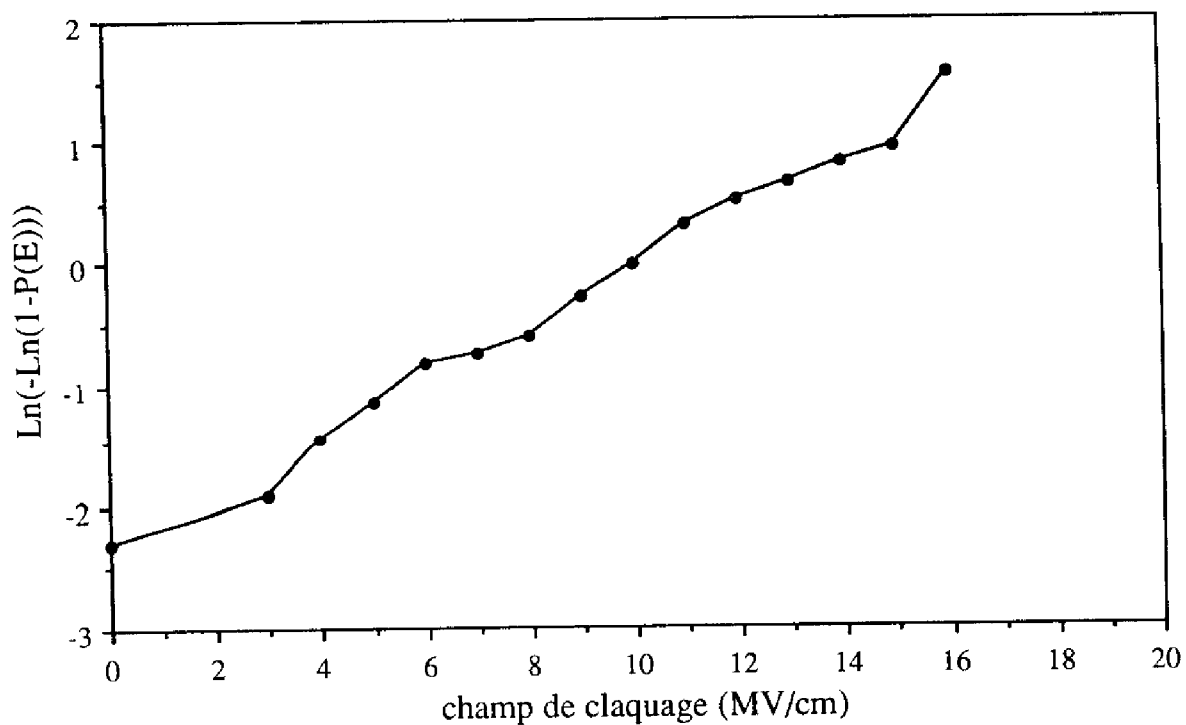


Figure IV.21: claquage de la structure #2 dans le plan de Gumbel

II.2 - Oxynitrides obtenus par recuit de NIDOS déposé sur oxyde

En parallèle avec chaque procédé, nous avons réalisé sur une plaquette des capacités MOS (métal/oxyde/semi-conducteur) pour la même oxydation de grille. Ces plaquettes nous ont permis de contrôler l'épaisseur et la qualité de l'oxyde de grille réalisé et ont servi de référence vis à vis des structures métal/oxynitride/semi-conducteur. Elles seront répertoriées sous la notation: "témoin SiO₂".

II.2.1 - Description du procédé technologique

Les différentes étapes du procédé technologique développé sont représentées sur la figure IV.22 (les proportions des diverses couches n'ont pas été respectées pour des raisons de clarté):

étape 1: oxydation humide, réalisation d'un oxyde épais de champ ($\approx 3500\text{\AA}$)

étape 2: photogravure et attaque de l'oxyde épais

nettoyage RCA (cf. annexe)

étape 3: oxydation de grille ($d_{ox} \approx 100-110\text{\AA}$)

Cette oxydation a été effectuée à 900°C sous oxygène sec O₂.

étape 4: dépôt de NIDOS à partir de Si₂H₆/NH₃

étape 5: recuit du NIDOS sous azote N₂

étape 6: métallisation face avant (chrome: 2000Å)

étape 7: photogravure et attaque du chrome et du NIDOS

désoxydation face arrière

étape 8: métallisation face arrière (or / antimoine: 2000Å)

Nous allons détailler un peu plus les étapes 4 et 5: différents choix faits à leurs niveaux permettent en effet la distinction de deux séries d'échantillons.

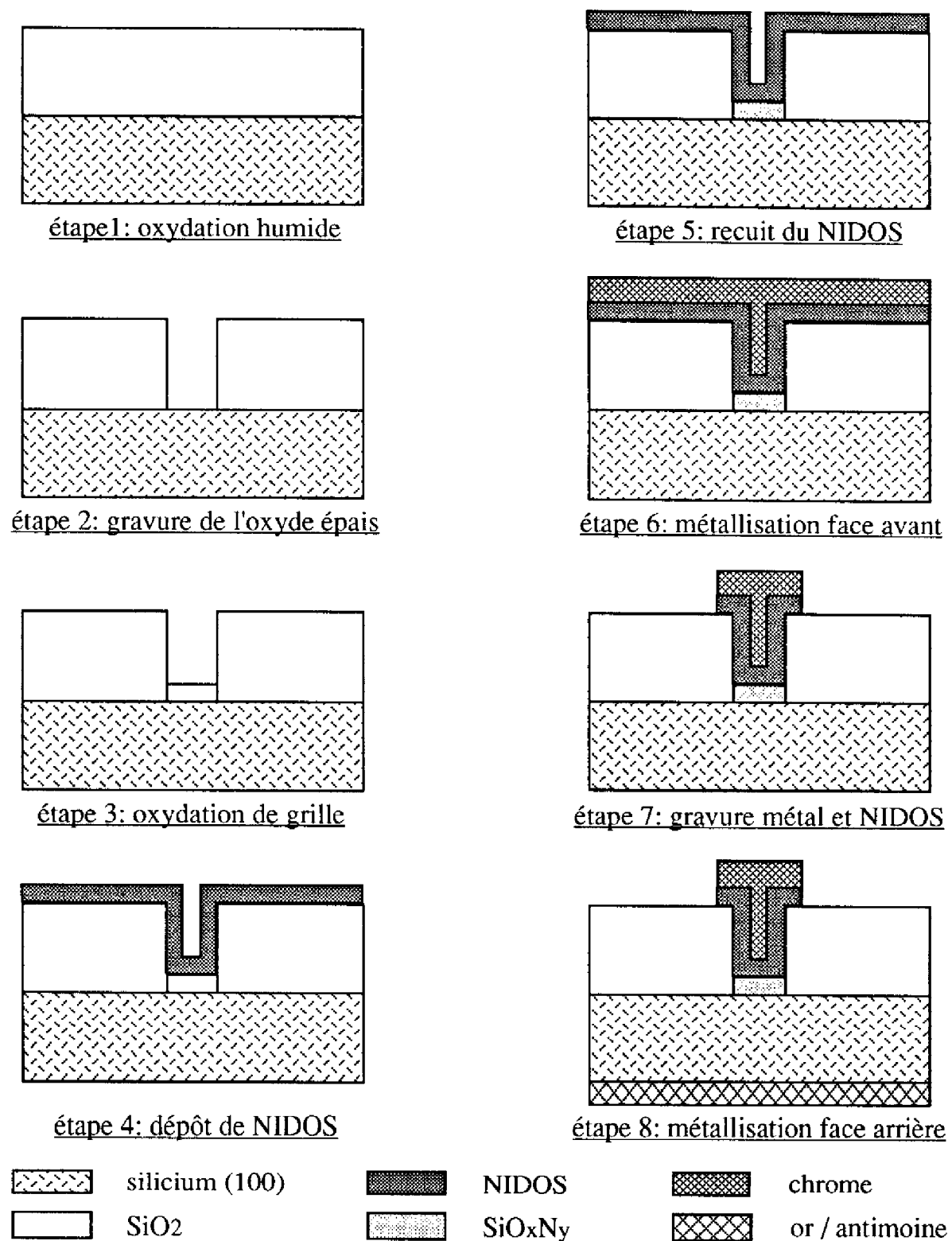


Figure IV.22: étapes technologiques du processus d'obtention de la structure métal/oxynitride/semi-conducteur (vue en coupe)

- série A:
- A1: dépôt de 50Å de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,1}$)
recuit de 10 minutes à 900°C
 - A2: dépôt de 50Å de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,3}$)
recuit de 10 minutes à 900°C
- série B:
- B1: dépôt de 100Å de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,3}$)
recuit de 1 minute à 1100°C
 - B2: dépôt de 100Å de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,3}$)
recuit de 10 minutes à 1100°C
 - B3: dépôt de 100Å de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,3}$)
recuit de 1 heure à 1100°C
 - B4: dépôt de 100Å de NIDOS (stoechiométrie $\text{SiN}_{0,3}$)
recuit de 6 heures à 600°C

II.2.2 - Profils d'azote obtenus

Grâce au jeu de masques utilisé, nous avons eu la possibilité de caractériser par SIMS les profils d'azote des jonctions métal/isolant/oxynitrure (caractérisées électriquement par ailleurs). Nous n'allons pas développer ces résultats dans ce paragraphe, ils sont similaires à ceux décrits dans le chapitre III - 1^e partie: les profils présentent un pic de la concentration en azote sous l'interface NIDOS/oxyde, comme dans le cas de la nitruration d'oxyde sous ammoniac NH_3 [IV.16].

II.2.3 - Caractérisation C(V)

Les courbes C(V) obtenues pour des capacités de surface 300*300 ont été caractéristiques d'une jonction MIS (figures IV.23). Les différents résultats des séries A et B sont regroupés dans le tableau IV.5.

Pour chaque échantillon, grâce à l'équation IV.12 et en considérant que la permittivité de nos oxynitrures est peu différente de celle de l'oxyde (leur teneur en azote est somme toute assez faible), l'épaisseur d'isolant d_{ox} a pu être calculée à partir de la valeur de la capacité en accumulation. Les résultats obtenus (100-110Å) sont en accord avec les prévisions du procédé et les mesures faites par ellipsométrie juste après l'oxydation de grille.

En testant ainsi un grand nombre de capacités sur l'ensemble de la plaquette (8 lignes sur 15, 9 capacités sur 20 le long de chaque ligne, total: 72 capacités testées), nous avons pu tracer une cartographie de l'épaisseur de diélectrique (figure IV.24). Nous mettons ainsi en évidence la bonne homogénéité de cette grandeur vis à vis du procédé technologique.

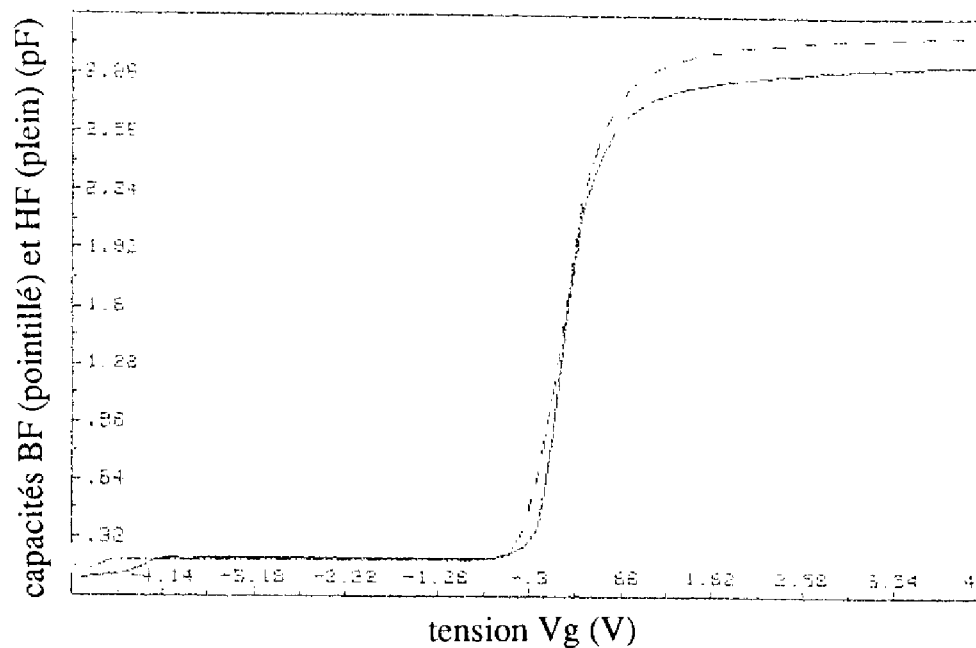


Figure IV.23: courbes C(V) pour l'échantillon A2

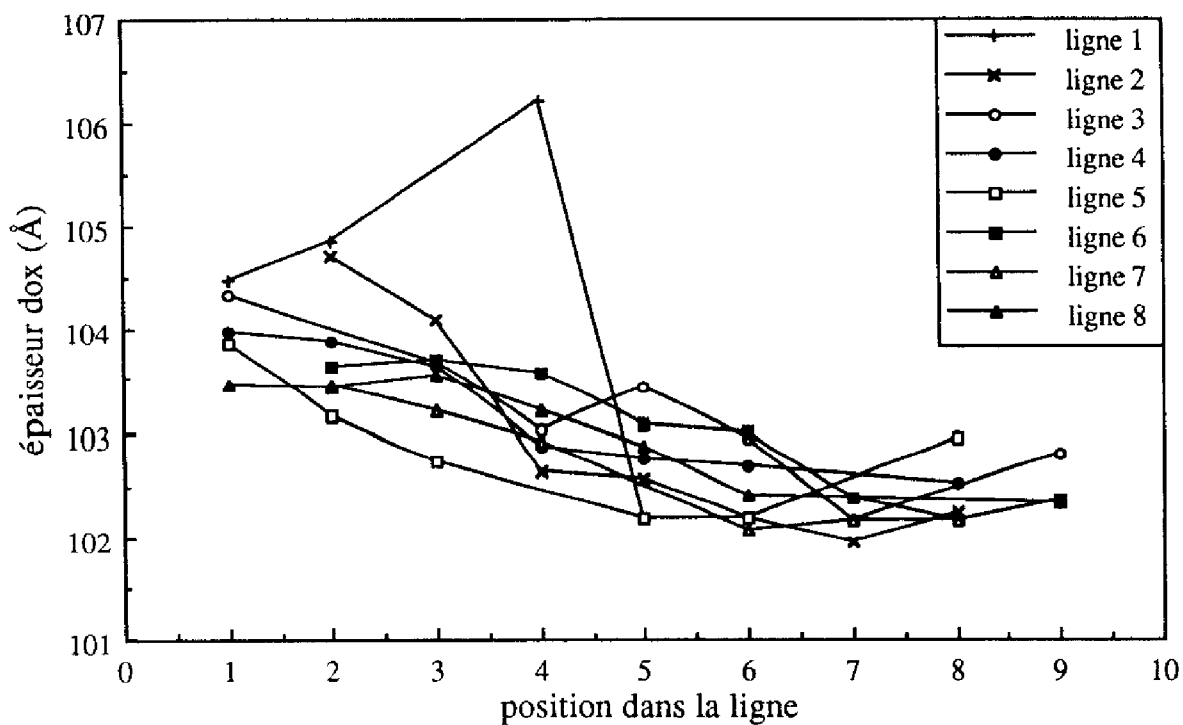


Figure IV.24: homogénéité d'épaisseur d'isolant (échantillon B2)

	d_{ox} (Å)	N_{ss} (cm ⁻² .eV ⁻¹)
témoin SiO ₂ (A)	110	7.10 ⁹
A1	113	4.10 ⁹
A2	107	4.10 ⁹
témoin SiO ₂ (B)	101	3.10 ¹⁰
B1	98	2.10 ⁹
B2	103	2.10 ⁹
B3	105	3.10 ⁹
B4	99	1.10 ¹⁰

Tableau IV.5: résultats obtenus par C(V)

Les résultats obtenus pour les valeurs des densités surfaciques au milieu de la bande interdite N_{ss} (série A et B) permettent de montrer que la couche de NIDOS, le recuit de nitruration et la présence d'azote dans l'oxyde ne détériorent pas la qualité de l'interface. Il semble même que le recuit thermique pourrait avoir une valeur curative puisque les valeurs de N_{ss} sont d'autant plus faibles que la température de recuit est importante mais la précision de ces mesures n'est pas suffisante pour certifier ce résultat: nous nous trouvons en effet à la limite du seuil de détection de la caractérisation C(V).

II.2.4 - Caractérisation I(V)

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux résultats relatifs au champ électrique de claquage des séries A et B, obtenus pour des capacités de surface 10*10 (tableau IV.6):

Pour la série A, le procédé technologique a dû se dérouler de manière optimale et un oxyde de grille d'excellente qualité a ainsi été obtenu. Les résultats de l'étude I(V) du témoin SiO₂ (A) sont remarquables et permettent de mettre en évidence des valeurs du champ électrique de claquage de l'ordre de 15-16 MV/cm.

Cet oxyde de grille de qualité se retrouve pour les échantillons A1 et A2. La nitruration à partir de la couche de NIDOS permet alors d'obtenir des résultats encore meilleurs, i.e. un champ électrique de claquage moyen de l'ordre de 17-18 MV/cm et des valeurs maximales de l'ordre de 20 MV/cm. L'homogénéité du claquage électrique sur l'ensemble de la plaquette est de plus relativement correcte (figure IV.25).

	E_{bd} (MV/cm)	$E_{bd\ max}$ (MV/cm)	ϕ_m (eV)
témoin SiO_2 (A)	15-16	16	2,94
A1	17-18	21	3
A2	17-18	20	3,03
témoin SiO_2 (B)	13-14	14	2,7
B1	14	15	2,81
B2	13-14	15	2,93
B3	13	14	2,86
B4	14-15	16	2,79

Tableau IV.6: résultats obtenus par I(V)

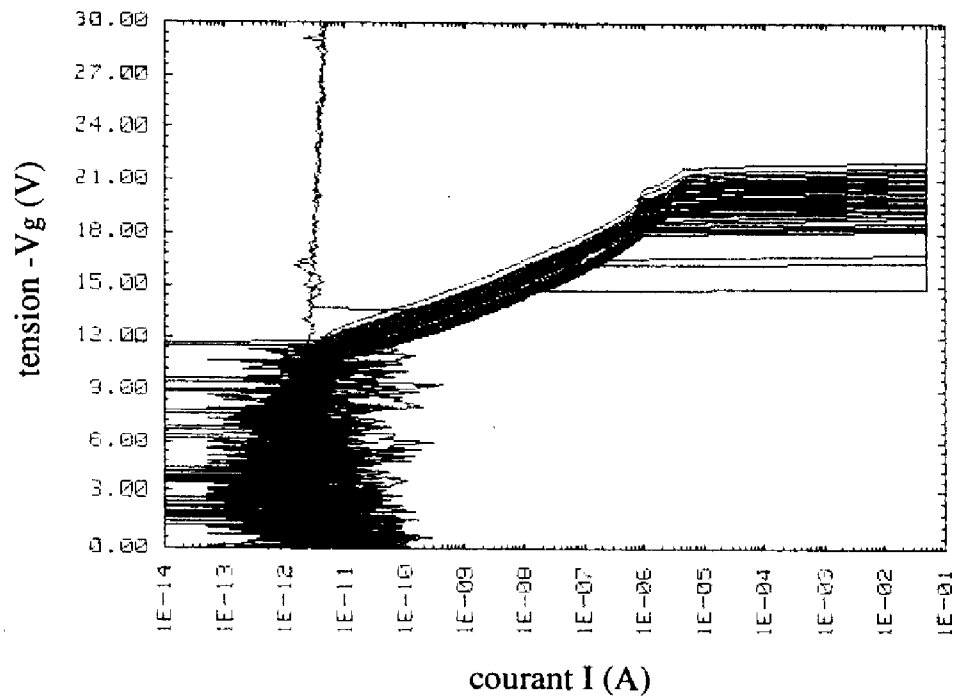


figure IV.25: courbes $V(I)$ pour l'échantillon A2

En raison de problèmes informatiques liés au programme de traitement des données, tous les résultats prometteurs des analyse I(V) et V(t) des échantillons de la série A n'ont malheureusement pas pu être révélés. L'étude complète a cependant été effectuée pour les échantillons de la série B.

Pour la série B, le témoin SiO₂ est de moindre qualité ($E_{bd} \approx 13\text{-}14 \text{ MV/cm}$) et l'amélioration due à la nitruration à partir du NIDOS est alors plus limitée.

Il a été montré que les recuits post-oxydation abaissent la densité de pièges et améliorent la répartition du champ de claquage dans l'oxyde [IV.17]. Nous pensions donc que les meilleurs résultats seraient obtenus pour les plus hautes températures de recuit (1100°C). Or, ce n'est pas vraiment le cas ici: le recuit de 6 heures à 600°C (échantillon B4) est plus performant que les recuits à 1100°C. Ainsi, les meilleures performances électriques ne seront pas obtenues pour les recuits les plus importants et donc pour les teneurs en azote les plus élevées. Ce résultat implique qu'une optimisation du procédé est nécessaire et certainement complexe.

Pour pouvoir comparer les divers recuits entre eux, nous avons étudié les données liées au claquage électrique dans le plan de Gumbel pour les capacités de surface 10*10 (figure IV.26).

Nous mettons maintenant en évidence la supériorité du recuit de 6 heures à 600°C (échantillon B4). De plus, pour les recuits à 1100°C, plus le temps de recuit est élevé, i.e. plus l'incorporation d'azote dans la couche d'oxyde est importante, et plus les courbes se détériorent.

De nombreux travaux de la littérature montrent que la nitruration d'oxyde de silicium améliore la tenue au claquage électrique [IV.18-20]. Ici, nous montrons qu'un excès d'azote entraîne une détérioration des performances électriques. Ces résultats ne sont pas incohérents: notre méthode de nitruration permet en fait d'atteindre des valeurs de teneur en azote beaucoup plus élevées que les procédés classiques, ils démontrent simplement l'existence d'un optimum des performances électriques en fonction de l'importance de la nitruration.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de la surface de la jonction MIS sur la valeur du champ de claquage E_{bd} (figure IV.27). Cette étude nous a de nouveau permis de mettre en évidence les résultats obtenus pour les échantillons de la série A, i.e. l'amélioration de la tenue au claquage des oxynitrides par rapport à l'oxyde (capacités de surface 40*40 et 100*100) et la nette supériorité du recuit de 6 heures à 600°C. Pour les capacités de surface 300*300, nos oxynitrides claquent trop prématurément pour pouvoir donner une valeur raisonnable du champ électrique de claquage (voir plus loin).

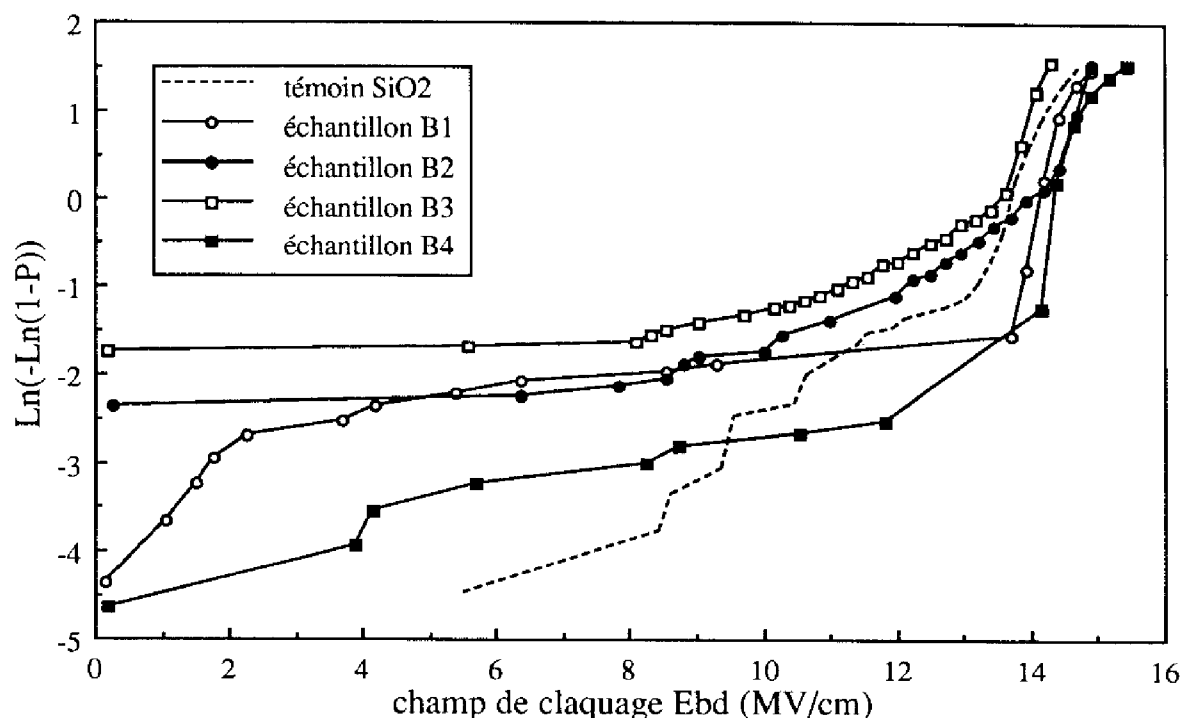


Figure IV.26: distribution du champ de claquage dans le plan de Gumbel
influence du type de recuit

Pour le recuit de 6 heures à 600°C (échantillon B4), l'étude de l'ensemble des données dans le plan de Gumbel permet de se rendre compte de l'influence de la surface de la capacité de manière beaucoup plus précise (figure IV.28).

D'après la statistique des valeurs extrêmes appliquée aux jonctions MIS, plus la surface est importante, et plus le claquage prématuré (lié à la technologie) est fréquent. Cela est vérifié pour les surfaces 100*100 et 300*300 mais ce n'est plus vraiment le cas pour les surfaces 10*10 et 40*40: la similitude alors obtenue peut être due à la présence d'azote dans la couche d'oxyde ou à des imperfections liées au procédé technologique... L'étude de ce phénomène ne sera pas effectuée dans ce mémoire.

Le claquage intrinsèque est par définition indépendant de la surface: c'est le cas pour les surfaces 10*10, 40*40 100*100. Il n'est cependant pas mis en évidence pour les capacités 300*300. Dans ce cas là, il a en fait été remplacé par un claquage prématuré dû à une nouvelle famille de défauts de faible densité surfacique et donc sans influence pour les capacités de plus petites surfaces.

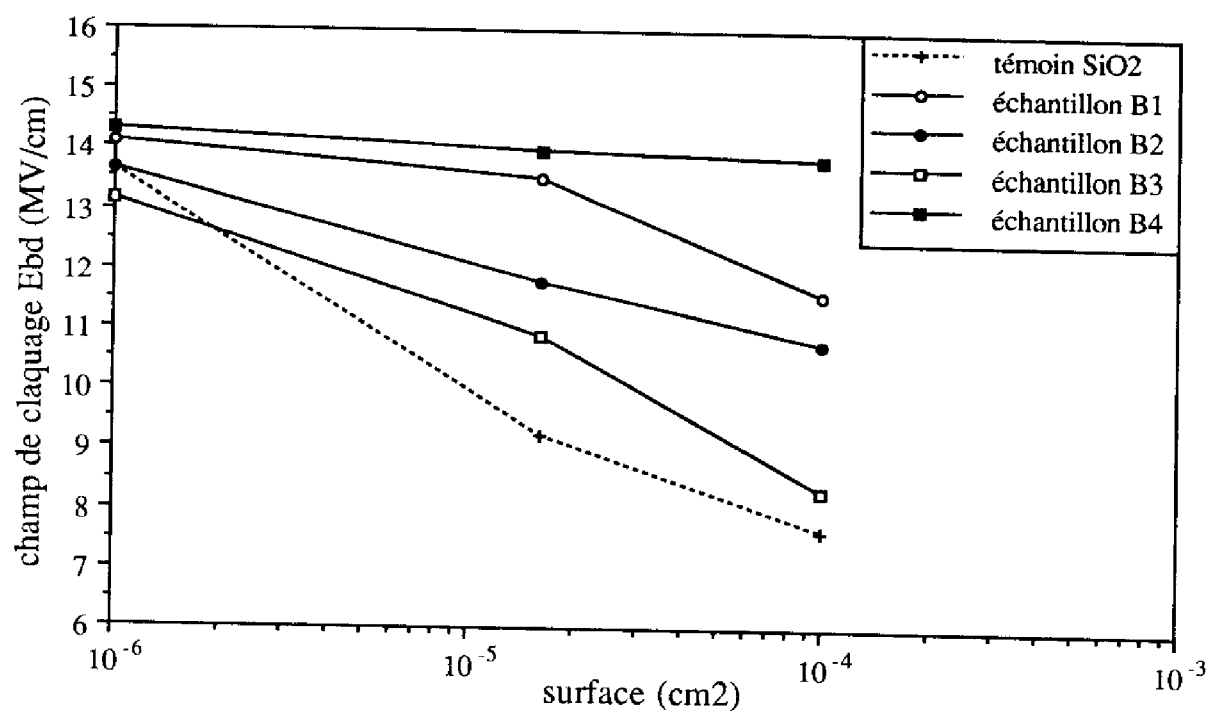


Figure IV.27: influence de la surface de jonction sur la tenue au claquage

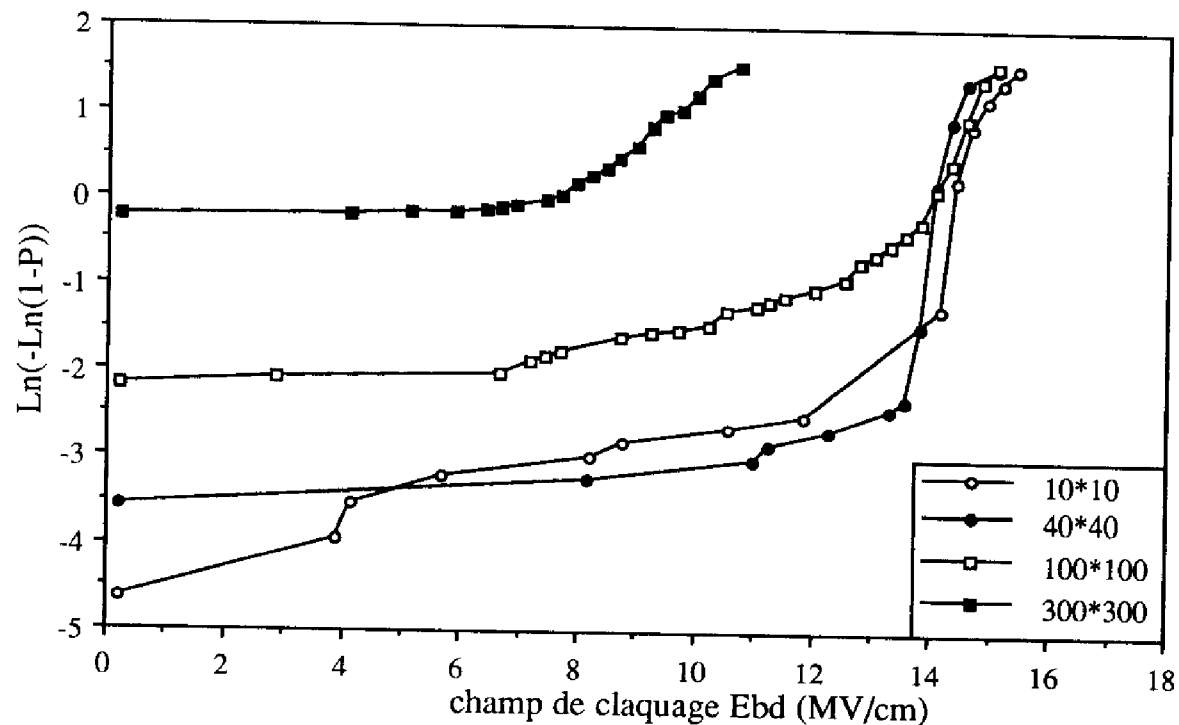


Figure IV.28: distribution du champ de claquage dans le plan de Gumbel: influence de la surface pour l'échantillon B4

II.2.5 - Caractérisation $V(t)$

L'étude des différents résultats relatifs à la charge par unité de surface stockée au claquage Q_{bd} a été faite sur les échantillons de la série B pour les surfaces de jonction: 10*10, 40*40 et 100*100 (les surfaces 300*300 sont trop grandes pour que des résultats significatifs puissent être obtenus).

Sur la figure IV.29, l'étude de ses variations en fonction de la densité de courant injecté et du type de recuit met en évidence des performances de nos oxynitrures nettement supérieures à celles du témoin:

- témoin SiO_2 : $Q_{bd} \approx 5 \text{ C/cm}^2$
- échantillon B1, B2 et B3: $Q_{bd} \approx 25 \text{ C/cm}^2$
- échantillon B4: $Q_{bd} \approx 125 \text{ C/cm}^2$

Par manque de précision sur la mesure, il ne nous a pas été possible de déterminer l'influence du temps de recuit pour les échantillons B1, B2 et B3.

Nous avons étudié plus particulièrement l'influence de la surface de jonction sur la charge stockée au claquage Q_{bd} .

D'après les résultats de la littérature [IV.14,21], l'augmentation de la surface entraîne une diminution de la charge stockée au claquage. C'est d'ailleurs ce que nous retrouvons pour l'ensemble de nos échantillons.

Pour l'échantillon B4 (figure IV.30), cette diminution est similaire à celle obtenue pour le témoin SiO_2 . De plus, elle est encore négligeable devant l'amélioration due à la présence d'atomes d'azote dans l'oxyde et les excellentes performances électriques sont conservées. Par exemple, les performances des capacités à base d'oxynitrure SiO_xN_y de surface 100*100 relatives à l'échantillon B4 ($Q_{bd} \approx 30 \text{ C/cm}^2$) sont encore 10 fois supérieures à celles du témoin SiO_2 de même surface ($Q_{bd} \approx 3 \text{ C/cm}^2$).

Au contraire, pour les échantillons B1, B2 et B3, les valeurs de Q_{bd} subissent une dégradation importante avec l'augmentation de la surface de jonction (figure IV.31) si bien que les performances des capacités à base d'oxynitrure SiO_xN_y de surface 40*40 relatives à l'échantillon B3 sont maintenant 10 fois inférieures à celles des mêmes capacités du témoin SiO_2 et les résultats pour les surfaces 100*100 sont encore 10 fois moins bons...

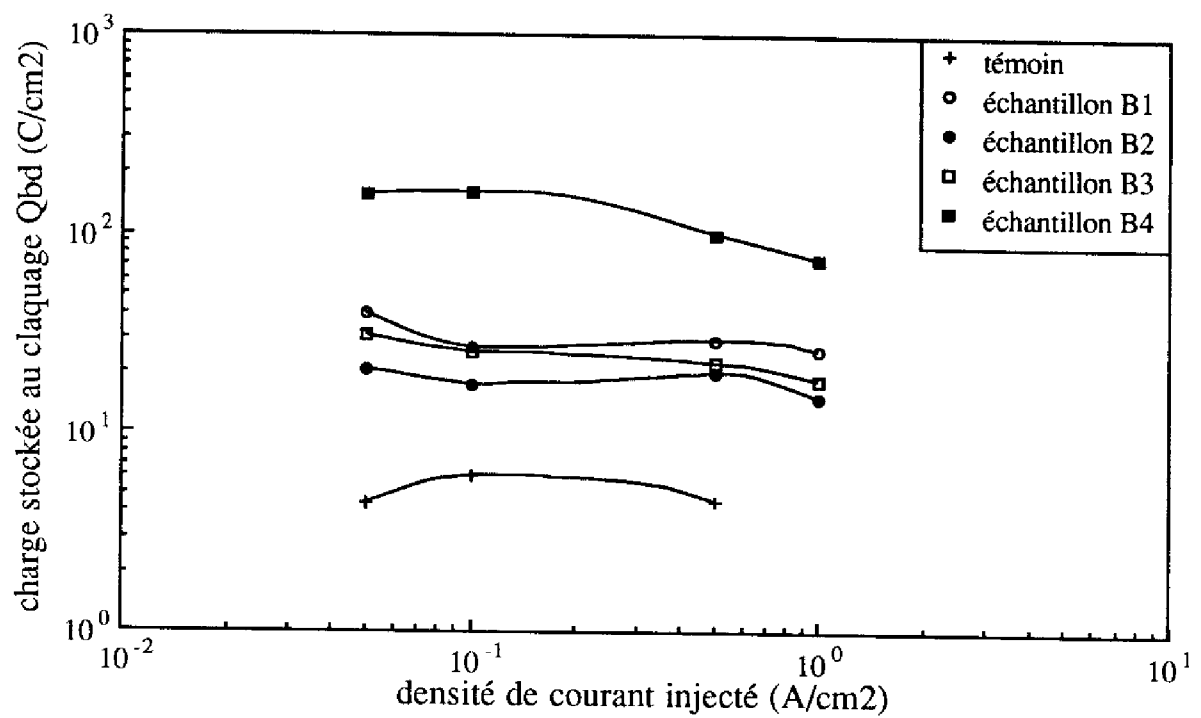


Figure IV.29: variations de la charge stockée au claquage Q_{bd}
influence du type de recuit

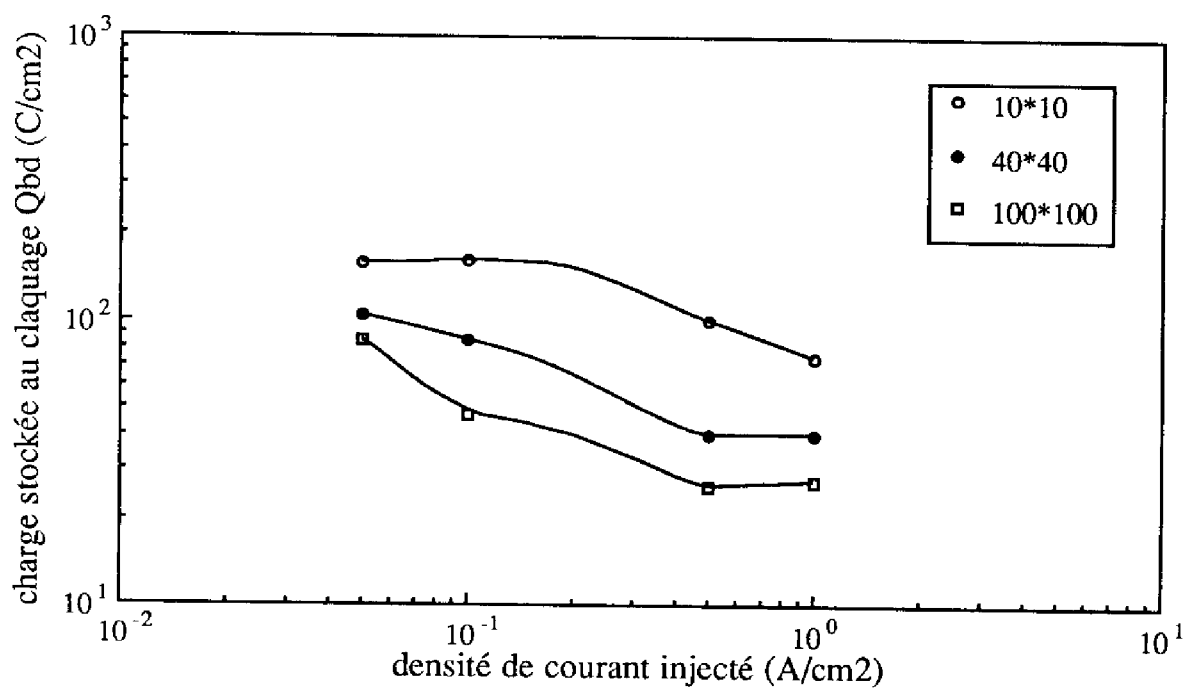


Figure IV.30: variations de la charge stockée au claquage Q_{bd}
influence de la surface pour l'échantillon B4

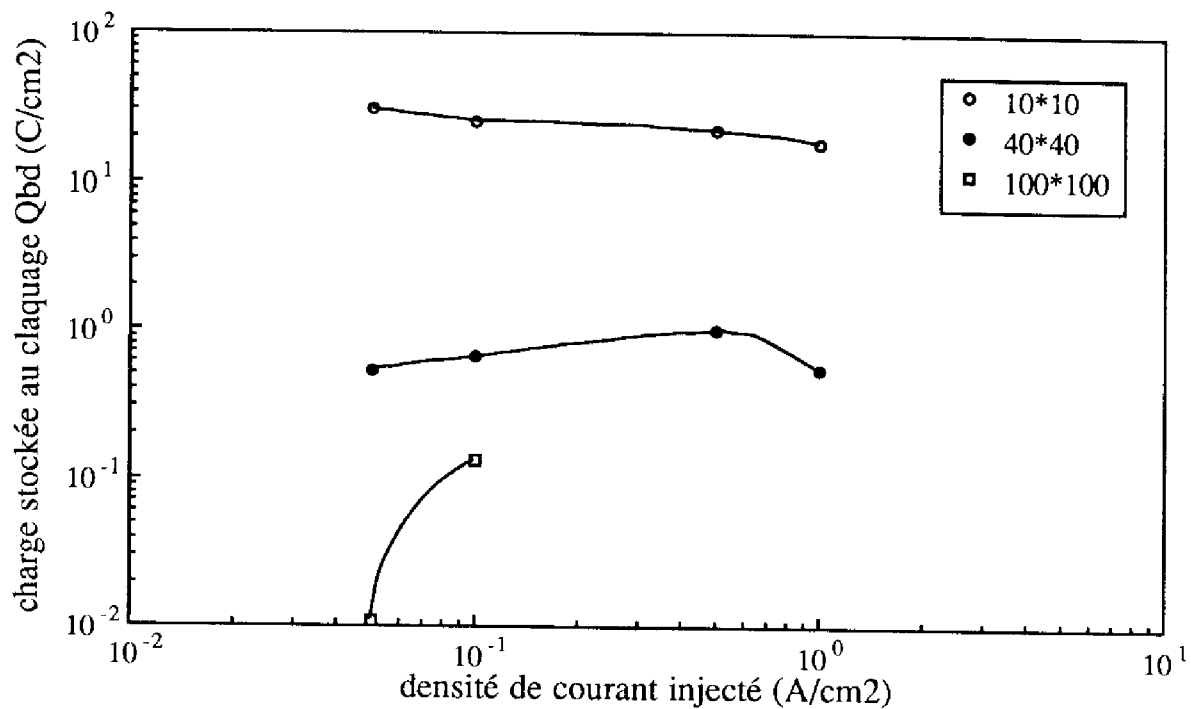


Figure IV.31: variations de la charge stockée au claquage Q_{bd}
influence de la surface pour l'échantillon B3

La compréhension de ces phénomènes passe par une étude plus complète des courbes $V(t)$ et donc par l'analyse des contributions au piégeage des centres induits et des centres natifs.

II.2.5.a) Étude des centres induits

Pour les centres induits, nous avons ainsi pu déterminer le taux de remplissage r en fonction de la densité de courant injectée et du type de recuit pour des capacités de surface 10*10 (figure IV.32). Les résultats obtenus pour l'oxyde témoin sont semblables à ceux présentés dans la thèse de K. Kassmi [IV.14].

Nous constatons ainsi que les échantillons recuits à 1100°C présentent des performances similaires (bien que légèrement inférieures) à celles du témoin et que, au contraire, pour l'oxynitride obtenu après le recuit de 600°C à 6 heures (échantillon B4), le taux de remplissage r est beaucoup plus faible ce qui traduit une diminution de l'influence des centres induits et apporte une première explication de l'excellente tenue au claquage électrique de cette couche isolante.

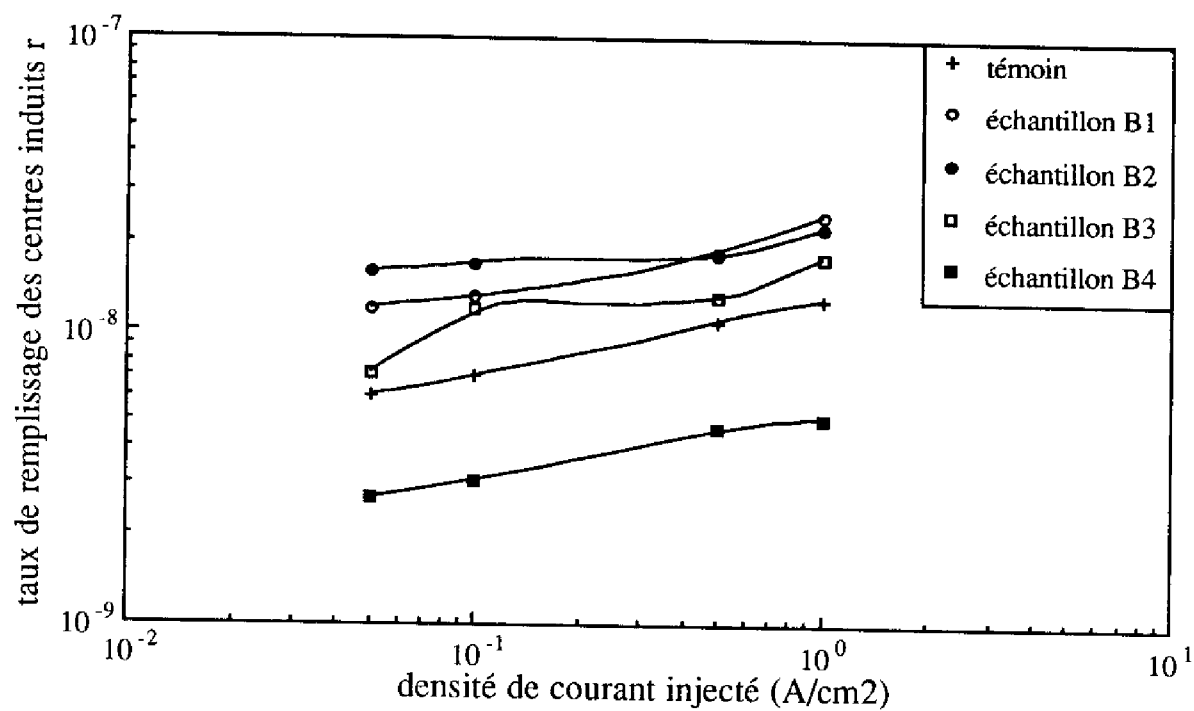


Figure IV.32: variations du taux de remplissage des centres induits
influence du type de recuit

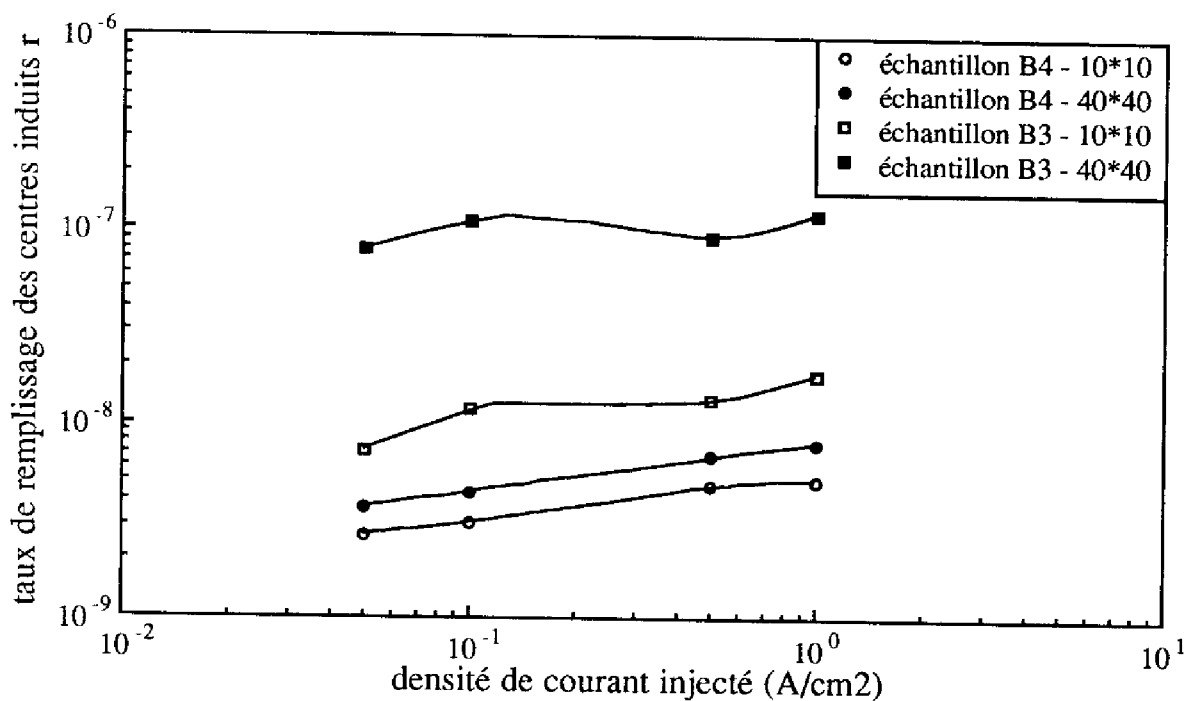


Figure IV.33: variations du taux de remplissage des centres induits
influence de la surface

La figure IV.33 permet de nous rendre compte de l'effet d'augmentation du taux de remplissage r avec la surface. Pour l'échantillon B3 (recuit 1 heure à 1100°C) et contrairement à l'échantillon B4 (recuit 6 heures à 600°C), cette augmentation est très importante (environ une décade de décalage) et peut expliquer à elle seule les résultats décrits ci-dessus concernant la détérioration rédhibitoire de la charge stockée au claquage Q_{bd} avec l'augmentation de la surface.

II.2.5.b) Étude des centres natifs

L'étude des centres natifs a été faite par l'intermédiaire de l'étude de l'efficacité effective de piégeage n_{eff} .

Pour l'ensemble des échantillons (témoin SiO_2 compris), nous avons retrouvé des résultats similaires et nous avons choisi de représenter sur la figure IV.34 la courbe caractéristique de l'échantillon B4 (recuit 6 heures à 600°C). Deux zones de fonctionnement distinctes correspondant à deux types de pièges ont ainsi été mises en évidence et il nous a été possible de déterminer de manière approchée leur section efficace σ et leur densité surfacique N :

- piège 1: - $\sigma_1 \approx 3.10^{-20} \text{ cm}^2$
 - $N_1 \approx 3.10^{12} \text{ cm}^{-2}$
- piège 2: - $\sigma_2 \approx 2.10^{-19} \text{ cm}^2$
 - $N_2 \approx 2.10^{12} \text{ cm}^{-2}$

Ces valeurs sont comparables à celles de la littérature obtenus pour des couches d'oxyde de silicium [IV.14,22]. Nous en concluons que les atomes d'azote présents dans la couche oxynitrurée ne sont responsables de la création d'aucun site natif de piégeage supplémentaire.

II.2.6 - Récapitulatif des résultats

Nous avons regroupé dans le tableau IV.7 les résultats (qualitatifs ou quantitatifs) relatifs à l'ensemble des grandeurs étudiées pour la série B. Il apparaît ainsi que l'amélioration de la tenue au claquage des oxynitrides obtenus par recuit de NIDOS déposé sur oxyde est en relation directe avec:

- la diminution du taux de remplissage des centres induits lié à la concentration et à la localisation des atomes d'azote dans la couche d'oxyde après le recuit (échantillon B4)

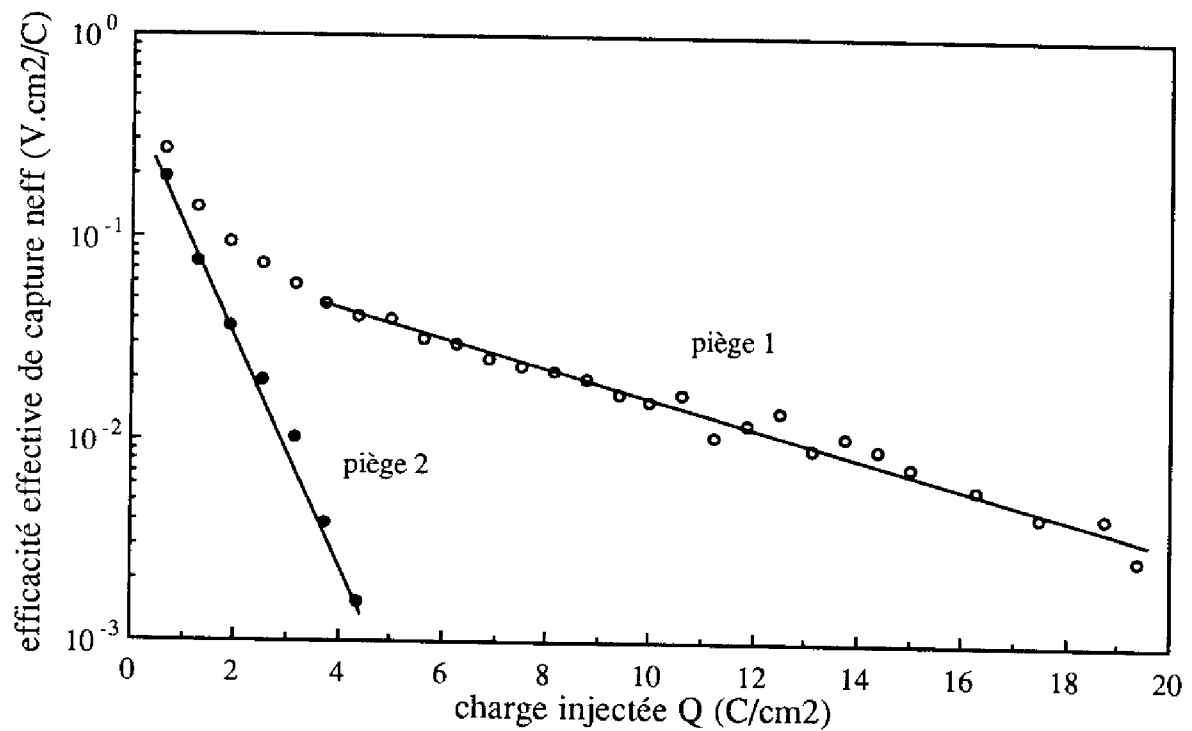


Figure IV.34: variations de l'efficacité effective de piégeage pour l'échantillon B4

échantillon	témoin	B1	B2	B3	B4
recuit	aucun	1100°C 1 min	1100°C 10 min	1100°C 1h	600°C 6h
isolant	oxyde	oxynitruure	oxynitruure	oxynitruure	oxynitruure
densité surfacique d'états d'interface	standard	bonne	bonne	bonne	standard
E_{bd} (MV/cm)	13-14	14	13-14	13	14-15
influence de la surface sur E_{bd}	standard	standard	standard	standard	faible
Q_{bd} (C/cm²)	≈ 5	≈ 25	≈ 25	≈ 25	≈ 125
influence de la surface sur Q_{bd}	standard	forte	forte	forte	standard
taux de remplissage des centres induits	standard	moyen	moyen	moyen	bon
centres natifs	standard	standard	standard	standard	standard

Tableau IV.7: récapitulatif des résultats obtenus pour la série B

- la diminution de la densité surfacique d'états d'interface avec l'augmentation de la température de recuit (échantillon B1, B2, B3)

L'optimisation du procédé technologique devra tenir compte de ces résultats. Pour l'instant, notre analyse permet de mettre en évidence la supériorité du recuit de 6 heures à 600°C bien que la densité surfacique d'états d'interface soit encore moyenne pour l'échantillon B4. Une augmentation de la température de recuit améliorera certainement ce résultat mais il conviendra de vérifier la non-détérioration des valeurs du taux de remplissage des centres induits dans la couche isolante (le recuit de 10 minutes à 900°C effectué pour la série A est peut-être proche de l'optimum).

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les diverses méthodes d'oxynituration utilisant une couche de silicium dopé azote comme source d'azote et nous avons effectué la caractérisation électrique des couches oxynitrurées ainsi obtenues. Les résultats suivants ont ainsi été mis en évidence:

1- De par ses qualités conductrices, le matériau NIDOS est tout à fait compatible avec les procédés d'obtention de jonction MIS en technologie silicium. Le développement de procédés utilisant un film de NIDOS comme source d'azote pour l'obtention de couches oxynitrurées est donc possible et la faisabilité de jonctions métal/oxynitrure/semi-conducteur par oxydation de NIDOS ou par recuit de NIDOS déposé sur oxyde a été démontrée.

2- Le matériau NIDOS peut aussi être utilisé en tant que barrière à la diffusion des dopants: une couche de NIDOS déposée entre la grille en silicium dopé phosphore et l'oxyde de grille permettra, lors du recuit de cristallisation, d'éviter la contamination par les atomes de phosphore de la couche d'oxyde, tout en assurant la nitruration de cette même couche.

3- Les oxynitrures obtenus par oxydation du NIDOS ont des performances électriques supérieures à celles des polyoxydes mais ils sont encore limités par la qualité intrinsèque de l'isolant liée à la structure amorphe ou polycristalline du dépôt oxydé.

4- La nitruration d'un oxyde de grille enterré par recuit d'un film de NIDOS permet d'obtenir des couches oxynitrurées présentant d'excellentes qualités électriques, i.e. supérieures à celles des oxydes obtenus par oxydation sèche de silicium (100) et similaires à celles des oxynitrures obtenus par nitruration haute température sous ammoniac NH_3 ou sous protoxyde d'azote N_2O [IV.19-22].

5- Les propriétés de claquage électrique des couches oxynitrurées ont été corrélées avec le taux de recombinaison des centres induits et la densité surfacique d'états d'interface.

6- L'incorporation d'atomes d'azote dans la couche d'oxyde n'introduit pas de centres natifs supplémentaires.

L'amélioration des performances électriques des couches oxynitrurées passe par la recherche d'un optimum pour la localisation et la concentration en atomes d'azote dans la couche d'oxyde. Ceci est généralement difficile à obtenir dans le cas de la nitruration thermique rapide sous NH_3 ou N_2O . En revanche, notre procédé permettra d'atteindre et de contrôler des incorporations d'atomes d'azote plus importantes, elle autorisera donc cette optimisation en fonction des paramètres du film de NIDOS ou des caractéristiques du recuit thermique.

Références bibliographiques

- [IV.1] S. Kar, W. E. Dahlke: Solid-State Electronics, vol.15, p.221 (1972)
- [IV.2] S. M. Sze: "Physics of semiconductor devices", 2nd edition, Wiley-interscience edition (1981)
- [IV.3] G. Sarrahayrouse, F. Campabadal, J. L. Prom: IEE Proc., vol.36, p.215 (1989)
- [IV.4] M. Lenzlinger, E. H. Snow: J. Appl. Phys., vol.40, p.278 (1969)
- [IV.5] Z. A. Weinberg: J. Appl. Phys., vol.53, p.5052 (1982)
- [IV.6] D. R. Wolters: Thèse de doctorat, Eindhoven (1985)
- [IV.7] E. Gumbel: "Statistics of extremes" Columbia University Press, New York (1958)
- [IV.8] J. L. Prom: Thèse de doctorat, UPS Toulouse (1988)
- [IV.9] B. Balland, C. Plossu, S. Bardy: Thin Solid Films, vol.148, p.149 (1987)
- [IV.10] K. L. Kouassi: Thèse de doctorat, UPS Toulouse (1992)
- [IV.11] R. Henda: Thèse de doctorat, INPT (1994)
- [IV.12] E. Campo: Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1993)
- [IV.13] M. Yasuda, H. Fukuda, T. Iwabashi, S. ohno: Jap. J. Appl. Phys., vol.12B, p.3597 (1991)

- [IV.14] **K. Kassmi**: Thèse de doctorat, UPS Toulouse (1991)
- [IV.15] **Y. Nissan-Cohen, J. Shappir, D. Frohman-Bentchkowsky**: Solid-State Electron, vol.28, p.717 (1985)
- [IV.16] **M. M. Moslehi, K. C. Saraswat, S. C. Shatas**: Appl. Phys. Lett, vol.47, p.1113, (1985)
- [IV.17] **J. Hwu, J. Chen**: IEEE Electron Decive Lett., vol.11, p.82 (1990)
- [IV.18] **T. Hori, H. Iwasaki, K. Tsuji**: IEEE Trans. on Elec. Devices, vol.36, p.340 (1989)
- [IV.19] **M. Dutoit, P. Letourneau, J. Mi, N. Novkovski, J. Manthey, J. Solo de Zaldivar**: J. Electrochem. Soc., vol.140, p.549 (1993)
- [IV.20] **A. B. Joshi, G. W. Yoon, J. Kim, G. G. Lo, D. Kwong**: IEEE Trans. on Elec. Devices, vol. 40, p.1437 (1993)
- [IV.21] **M. M. Moslehi, S. C. Shatas, K. C. Saraswat, J. D. Mendl**: IEEE Trans. on Elec. Devices, vol.ED34, p.1407 (1987)
- [IV.22] **D. J. Dimaria, J. M. Aitken, D. R. Young**: J. Appl. Phys., vol.47, p.2740 (1976)

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a eu pour but d'étudier les propriétés du matériau SiN_x afin de caractériser de nouveaux procédés d'obtention de couches oxynitrurées pour isolant de grille.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux méthodes d'obtention du matériau SiN_x lui-même. Ce travail a été divisé en deux parties selon la technique de dépôt étudiée:

- dépôt LPCVD à partir du mélange gazeux $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$
- dépôt RTCVD à partir du mélange gazeux SiH_4/NH_3

Pour chaque cas, les influences de la température et du débit d'ammoniac sur la cinétique de dépôt et l'indice de réfraction du film ont été caractérisées et nous avons ainsi montré la faisabilité de films de stoechiométrie SiN_x quelconque avec un bon contrôle et une bonne homogénéité de l'épaisseur et de la composition du film.

Grâce à la théorie du milieu effectif et à l'expression de Bruggeman, l'étude des propriétés optiques du matériau SiN_x nous a de plus permis de déterminer une relation entre la stoechiométrie, i.e. le rapport $x = \text{N/Si}$, et son indice de réfraction (mesuré à $8300\text{\AA}$). Deux matériaux ayant des propriétés foncièrement différentes ont ainsi été caractérisés:

- silicium dopé azote (NIDOS): $0 \leq x \leq 0,5$ et $3 \leq n_{8300\text{\AA}} \leq 4$
- nitrure riche en silicium: $0,5 \leq x \leq 4/3$ et $2 \leq n_{8300\text{\AA}} \leq 3$

De manière générale, le silicium dopé azote et le nitrure riche en silicium auront des propriétés similaires au silicium amorphe et au nitrure de silicium respectivement.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'oxydation thermique du silicium dopé azote: au cours de l'oxydation, il y a diffusion des atomes d'azote vers le substrat et vers la couche d'oxyde, ou plutôt d'oxynitrure, créée en surface, phénomènes entraînant l'influence sur la cinétique d'oxydation du taux d'azote et de l'épaisseur du film de NIDOS, du type de substrat ou d'un prérecuit... De plus, comme les atomes

Conclusion générale

d'azote tendent à empêcher la diffusion des espèces oxydantes, le NIDOS présente une cinétique d'oxydation ralentie par rapport au silicium.

De l'ensemble de cette étude, nous avons déduit deux méthodes d'obtention de couches oxynitrurées:

- par oxydation du silicium dopé azote
- par recuit du silicium dopé azote déposé sur oxyde

Grâce à la théorie du milieu effectif appliquée au matériau SiO_xN_y , nous avons défini une méthode simple et non-destructive de détermination de la stoechiométrie à partir des mesures ellipsométriques de l'indice de réfraction en bleu ($4050\text{\AA}$) et en infrarouge ($8300\text{\AA}$).

Finalement, nous avons étudié les propriétés du NIDOS relatives à la fabrication de structure MIS. Il s'est ainsi avéré que le NIDOS est un conducteur de qualité moyenne ($\rho \approx 100\text{-}1000\ \Omega\cdot\text{cm}$ selon le recuit) et qu'il présente des propriétés intéressantes de barrière à la diffusion des dopants. Nous avons ainsi démontré la faisabilité de capacités métal/oxynitride/semi-conducteur à partir des méthodes d'obtention de couches minces oxynitrurées par oxydation ou recuit du NIDOS.

Les oxynitrides obtenus par oxydation du NIDOS étant limités par les qualités intrinsèques de l'oxyde (liées à la structure du dépôt oxydé), ce sont les oxynitrides obtenus par recuit du NIDOS déposé sur oxyde qui ont retenu notre attention. L'incorporation d'azote a permis d'obtenir des performances électriques excellentes puisque similaires à celles des oxynitrides obtenus par nitruration sous NH_3 ou N_2O (et donc supérieures à celles obtenues pour les meilleurs oxydes de grille): des champs de claquage et des charges stockées au claquage de l'ordre de 20 MV/cm et 150 Q/cm^2 respectivement ont ainsi été mis en évidence.

Maintenant que nous avons démontré la faisabilité de structures MIS métal/oxynitride/semi-conducteur de bonne qualité par nitruration d'oxyde à partir d'une couche de NIDOS, plusieurs prospectives de travail apparaissent.

Tout d'abord, il va falloir s'intéresser à l'optimisation du procédé technologique afin d'obtenir les meilleures performances électriques possibles. Cela nécessite l'étude de l'influence des paramètres suivants:

- température de recuit
- temps de recuit

Conclusion générale

Il sera encore intéressant d'étudier de manière plus détaillée l'incorporation d'atomes hydrogène dans la couche d'oxyde enterrée lors du recuit (création de pièges). Si celle-ci s'avère être trop importante, elle pourrait être diminuée en choisissant une atmosphère de recuit légèrement oxydante...

Nous avons étudié le dépôt de NIDOS par RTCVD à partir du mélange gazeux SiH_4/NH_3 mais nous n'avons pu développer le sujet pour des problèmes techniques liés au comportement thermique de la machine RTP JETLIGHT 200. Lorsque les améliorations techniques permettant une bonne homogénéité de température auront été faites, il sera alors possible d'étudier, avec tous les avantages que cela implique, le procédé intégré suivant:

- oxydation thermique rapide de grille (RTO)
- dépôt de NIDOS (RTCVD)
- recuit thermique rapide du NIDOS (RTA)

De manière similaire, il sera aussi intéressant d'étudier le dépôt RTCVD de NIDOS à partir du mélange gazeux $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$...

Enfin, l'utilisation de la structure Si:P/NIDOS en tant que grille polysilicium pour transistor à effet de champ pourrait présenter de nombreux avantages: lors du recuit de cristallisation de la grille, la nitruration de l'oxyde de grille et les phénomènes de barrière à la diffusion des dopants peuvent en effet entraîner une amélioration des caractéristiques électriques de ces composants.

Annexes

Étalonnage de la machine RTP **JETLIGHT 200**

I - Étalonnage en température

La température de la plaquette est un paramètre critique pour la reproductibilité d'un procédé thermique rapide et elle est malheureusement très difficile à déterminer. L'étalonnage en température est donc une étape essentielle pour avoir un fonctionnement optimal. Son principe consiste simplement à diminuer au maximum la différence entre la température réelle et la température de consigne au moyen de deux paramètres influençant la régulation en température: un facteur d'étalonnage propre à la machine et l'émissivité apparente du silicium propre aux pyromètres. Plusieurs études ont été effectuées en fonction de la gamme de température.

I.1 - Étalonnage pour les températures supérieures à 800°C

De nombreux modèles décrivent de façon précise et rigoureuse l'oxydation du silicium en fonction des divers paramètres technologiques (température, orientation cristallographique, atmosphère gazeuse,...) si bien qu'il est possible de déterminer la température de la plaquette à partir de la mesure ellipsométrique de l'épaisseur d'oxyde obtenue lors d'une oxydation thermique rapide [II.9]. L'étalonnage haute température de la machine a été fait selon cette méthode en choisissant le modèle théorique de HAN et HELMS comme modèle de référence [II.10]. Toutes les expériences d'oxydation thermique rapide ont été effectuées sur des plaquettes 4 pouces, d'orientation cristallographique (111) ayant préalablement subi un nettoyage RCA (cf. annexes).

Le cycle d'oxydation se déroule de la manière suivante (figure A1). Tout d'abord, l'oxygène est introduit dans la chambre avec un débit de 5 litres par minute. En moins de deux minutes, la pression atmosphérique est atteinte et la ligne d'oxygène est alors fermée afin que l'oxydation s'effectue sous flux stagnant et qu'une meilleure homogénéité de l'épaisseur d'oxyde sur la plaquette soit obtenue [II.9].

L'élévation en température se fait en 15 secondes avec un palier de 5 secondes à 450°C (passage de la régulation par le pyromètre basse température à la régulation par le pyromètre haute température) pour éviter tout problème de dépassement de consigne ou "overshoot" en fin de montée.

A la fin du processus, l'oxydation est stoppée le plus rapidement possible par la diminution de la température de la plaquette (extinction des lampes) et de la pression dans la chambre (pompage).

L'influence des diverses périodes transitoires (montée et descente en température) a été prise en compte en mesurant l'épaisseur d'oxyde obtenue pour une durée d'oxydation nulle. Cette valeur a été considérée comme égale à la valeur de l'épaisseur d'oxyde initiale dans le modèle théorique de HAN et HELMS.

Les mesures des épaisseurs d'oxyde obtenues ont été faites par ellipsométrie en considérant un indice fixe pour l'oxyde de silicium ($n = 1,462$) à une longueur d'onde de 6328Å (rouge). L'étalonnage est ensuite fait de manière à obtenir un bon accord entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux pour les trois températures étudiées: 900, 1000 et 1100°C (figure A2). Pour chaque température, les courbes en trait plein représentent les cinétiques d'oxydation du silicium (111) obtenues grâce au modèle théorique de HAN et HELMS, les points noirs correspondent aux résultats expérimentaux obtenus pour la machine JETLIGHT 200.

Nous avons ainsi obtenu un bon accord entre la valeur de la température de consigne et la valeur de la température du substrat pour des températures élevées i.e. comprises entre 800°C et 1100°C, ce qui assure un bon étalonnage pour cette gamme de température.

Cependant, pour des températures inférieures, cette méthode ne peut plus être utilisée: l'oxydation du silicium est beaucoup trop lente et les épaisseurs d'oxyde beaucoup trop faibles pour que l'on puisse avoir une bonne précision sur leur mesure, il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode.

I.2 - Étalonnage pour des températures inférieures à 800°C

A ces températures, nous avons choisi d'effectuer l'étalonnage en température à l'aide d'un thermocouple de type K (Al-Ni/Cr-Ni) ainsi que des deux pyromètres. La méthode est simple: la température de la plaquette est contrôlée par l'un des deux pyromètres et mesurée par l'autre pyromètre et par le thermocouple. Cette étude ne peut être faite que dans une gamme de température pour laquelle les deux pyromètres fonctionnent, i.e. entre 400 et 800°C.

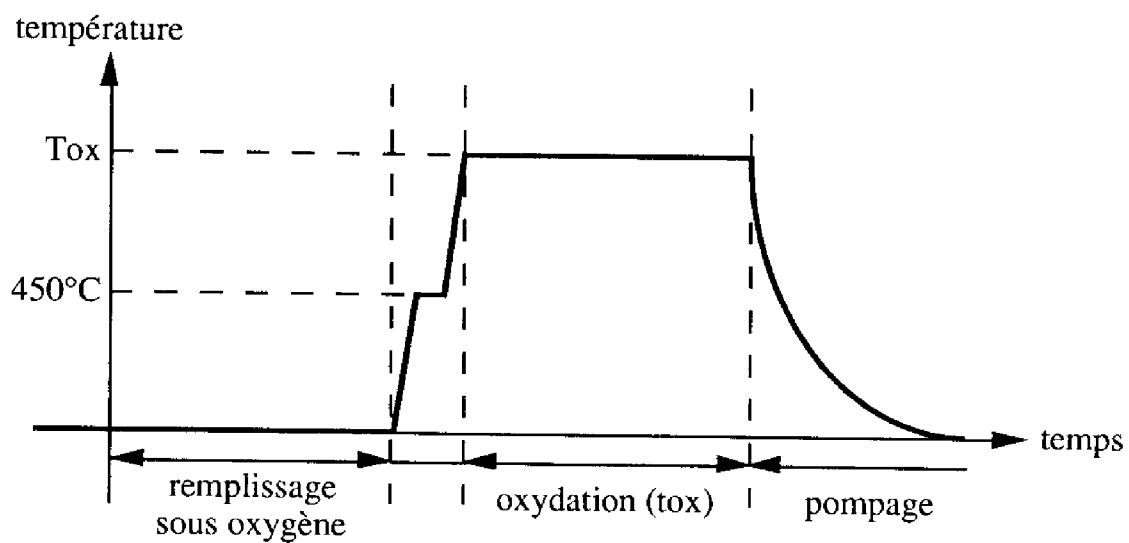


Figure A1: Cycle d'oxydation

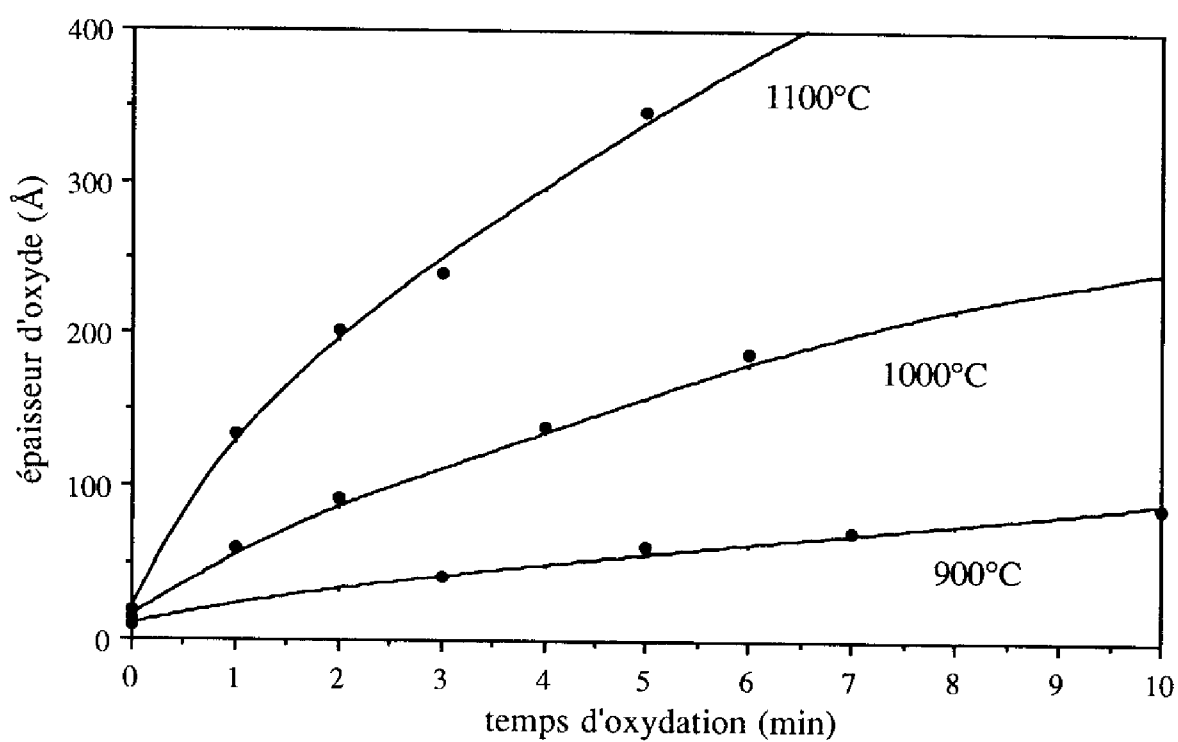


Figure A2: résultats des cinétiques d'oxydation du silicium (111) à 900, 1000 et 1100°C

Comme il y a échange de chaleur entre la plaquette et l'atmosphère gazeuse, la pression dans l'enceinte de travail influence son comportement thermique. L'étalonnage en température a donc été fait sous flux d'azote pour deux pressions différentes: à pression atmosphérique et à basse pression ou plus exactement à 300 millitorrs, valeur qui sera par la suite notre pression de travail.

Cela nous a permis de mettre en évidence un problème inhérent à la machine RTP JETLIGHT 200. Pour des raisons d'encombrement, les axes des pyromètres sont inclinés de 30° par rapport à la normale (cf. figure II.1). Ainsi, les deux pyromètres peuvent recevoir des radiations émises par l'ensemble de la chambre (murs, tiroir porte-substrat) par réflexion sur la plaquette. Pour le pyromètre haute température, cela n'a guère d'importance puisqu'il ne peut détecter des températures inférieures à 400°C. Cependant, dès que les lampes fonctionnent et en dépit du système de refroidissement à eau, la température de l'ensemble de la chambre de traitement augmente suffisamment pour atteindre le seuil de détection du pyromètre basse température ($\approx 75^\circ\text{C}$). Sa mesure est ainsi faussée et l'erreur est d'autant plus importante que la température de consigne est élevée...

Ce phénomène met à jour une imperfection de notre machine RTP: il ne sera pas possible d'utiliser le pyromètre basse température pour la régulation en température.

Pour l'étalonnage en température, nous avons donc choisi de contrôler la température grâce au pyromètre haute température et de la mesurer grâce au pyromètre basse température et au thermocouple: l'utilisation du pyromètre basse température a été possible car, pour chaque expérience, nous avons attendu que le four soit refroidi et nous avons effectué la mesure en température au tout début du processus lorsqu'elle est encore valable (figures A3 et A4).

A pression atmosphérique (figure A3), entre 400 et 800°C, une bonne correspondance a été obtenue entre les mesures données par les deux pyromètres et le thermocouple. Nous avons poussé l'étalonnage jusqu'à 1100°C et, dans ce cas là, un écart important - i.e. de l'ordre de 3% - entre la température de consigne et la mesure du thermocouple a été mis en évidence, remettant en cause notre étude précédente obtenue par oxydation thermique rapide du silicium.

En fait, nous nous sommes rendus compte que l'écart de température est surtout dû à un mauvais contact entre le thermocouple et la plaquette: le ciment utilisé pour permettre ce contact ne supporte pas toujours très bien les brusques variations de température caractéristiques des procédés thermiques rapides. Ainsi la mesure du thermocouple est erronée, plus précisément, inférieure à la température réelle de la plaquette.

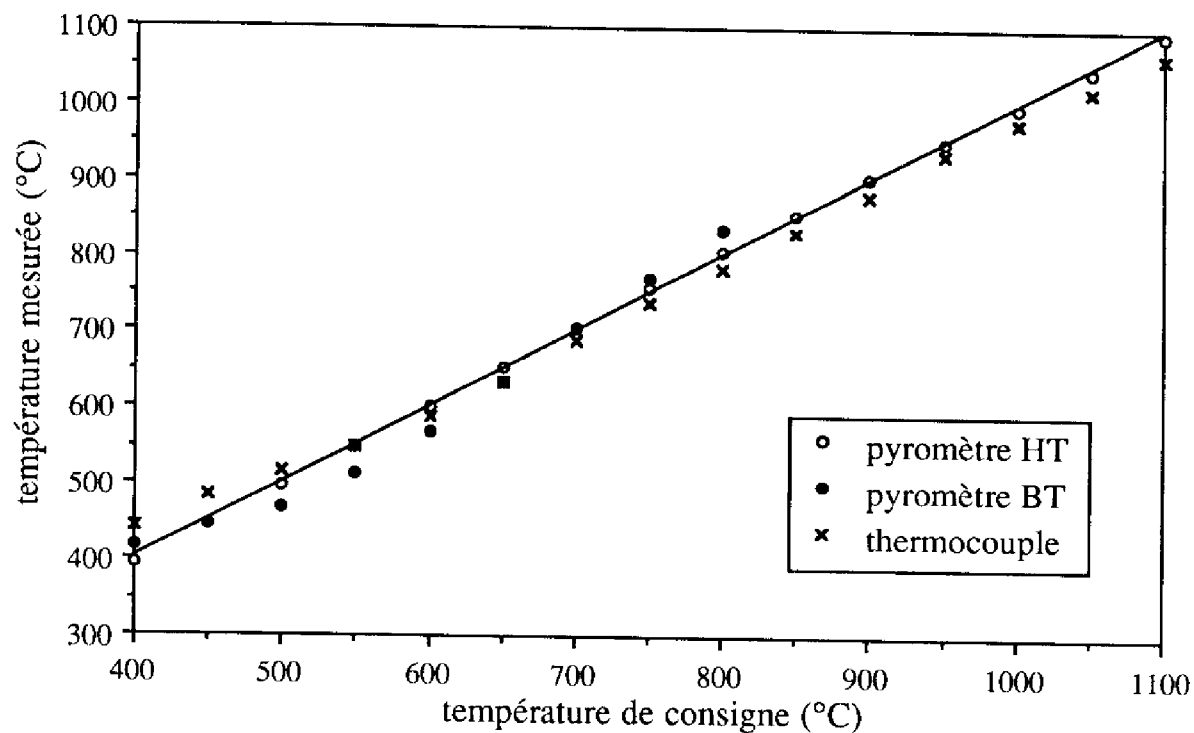


Figure A3: étalonnage en température à pression atmosphérique

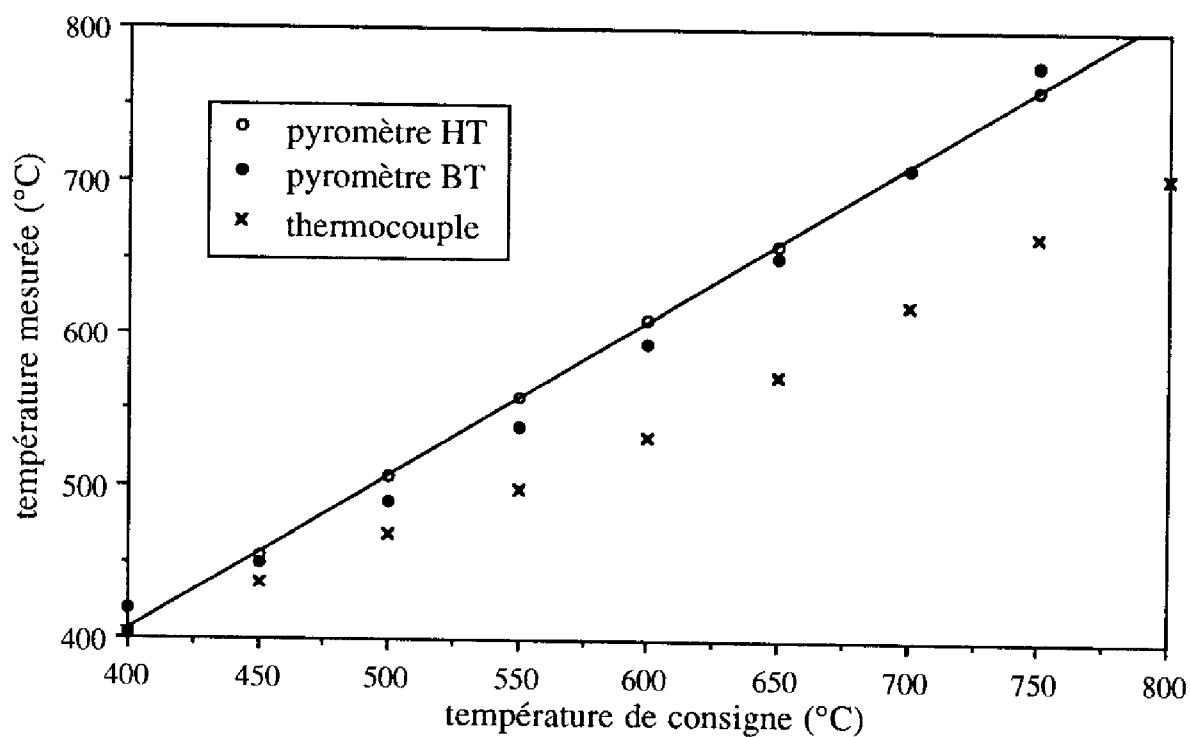


Figure A4: étalonnage en température à basse pression

Une des solutions consiste à creuser une cavité dans la plaquette pour y cimenter le thermocouple avec une céramique spéciale (60% SiO_2 /40% Al_2O_3) mais les variations de la conductivité dans la cavité sont alors directement responsable de perturbations de la température. De manière générale, les thermocouples donnent des mesures de températures fidèles mais pas toujours précises: elles peuvent être comparées entre elles mais ne sont pas toujours représentatives de la réalité physique...

A basse pression (figure A4), une bonne correspondance a été obtenue entre les mesures des deux pyromètres. Le thermocouple, quant à lui, n'a pas donné de bons résultats: à faible pression, comme cela est décrit précédemment, les effets du pompage associés à l'influence du vide détériorent encore plus le contact avec la plaquette et ne permettent pas d'obtenir une mesure correcte de la température.

II - Étalonnage en pression

Généralement, les mesures des différentes jauges de pression (PIRANI pour le vide primaire, PENNING pour le vide secondaire) sont suffisamment précises pour que l'étalonnage en pression consiste seulement en une étude de la descente et de la remontée en vide dans la chambre. Cette étude a été faite pour les deux systèmes de pompage.

Le déclenchement de la pompe turbomoléculaire nécessite d'avoir un vide primaire dans la chambre de l'ordre de 10^{-3} millibar, obtenu au bout de 30 secondes de pompage environ. Après cette étape, au bout de quinze minutes, le vide atteint une valeur de $6,2 \cdot 10^{-5}$ et $4,6 \cdot 10^{-6}$ millibar pour les pompes primaire et secondaire respectivement (figure A5). L'expérience a ensuite été prolongée pendant 24 heures et nous en avons alors déduit les valeurs du vide limite dans notre enceinte pour chaque groupe de pompage: de l'ordre de 10^{-5} et 10^{-7} millibar respectivement.

Afin de s'assurer de l'étanchéité de la chambre, nous avons finalement étudié la remontée en pression après extinction du pompage, à partir du vide limite ($2 \cdot 10^{-7}$ millibar) obtenu par l'intermédiaire de la pompe turbomoléculaire (figure A6). La pression se stabilise alors en une dizaine de minutes aux alentours de $5 \cdot 10^{-5}$ millibar, preuve d'une bonne étanchéité de notre enceinte. Cette étude a aussi été faite à partir d'une pression de $2 \cdot 10^{-5}$ millibar obtenue par l'intermédiaire de la pompe primaire, ceci pour des résultats similaires.

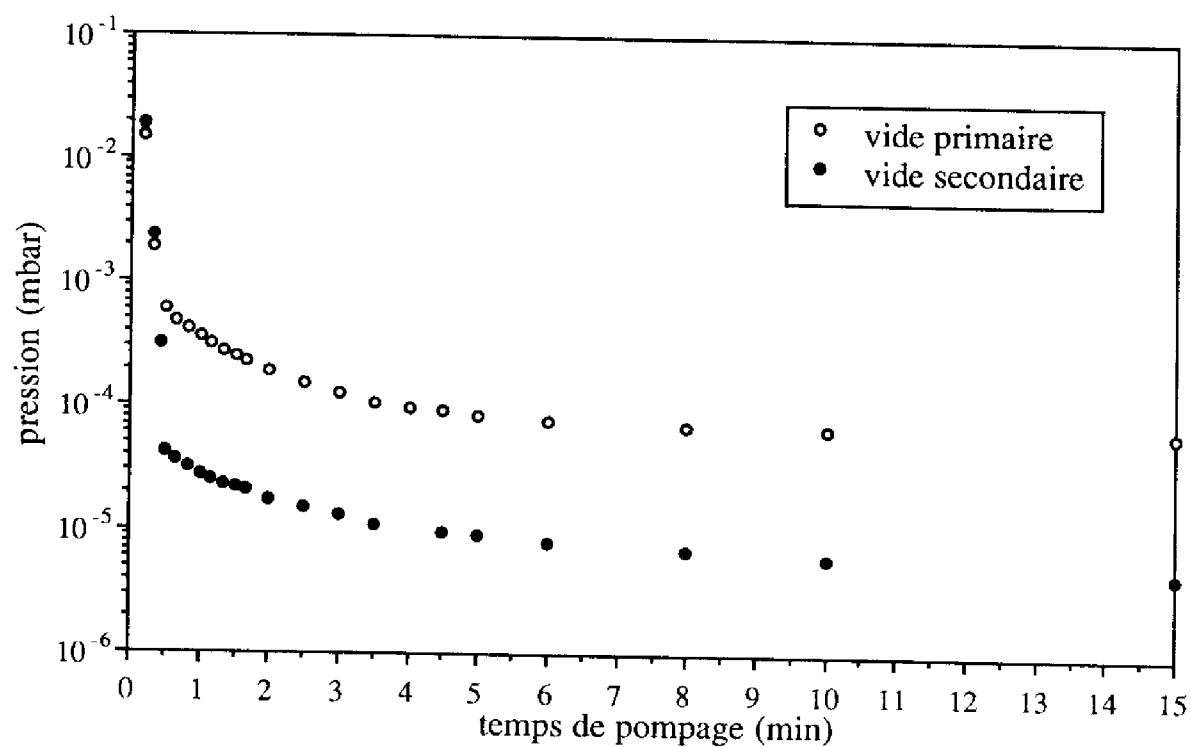


Figure A5: étude de la descente en pression

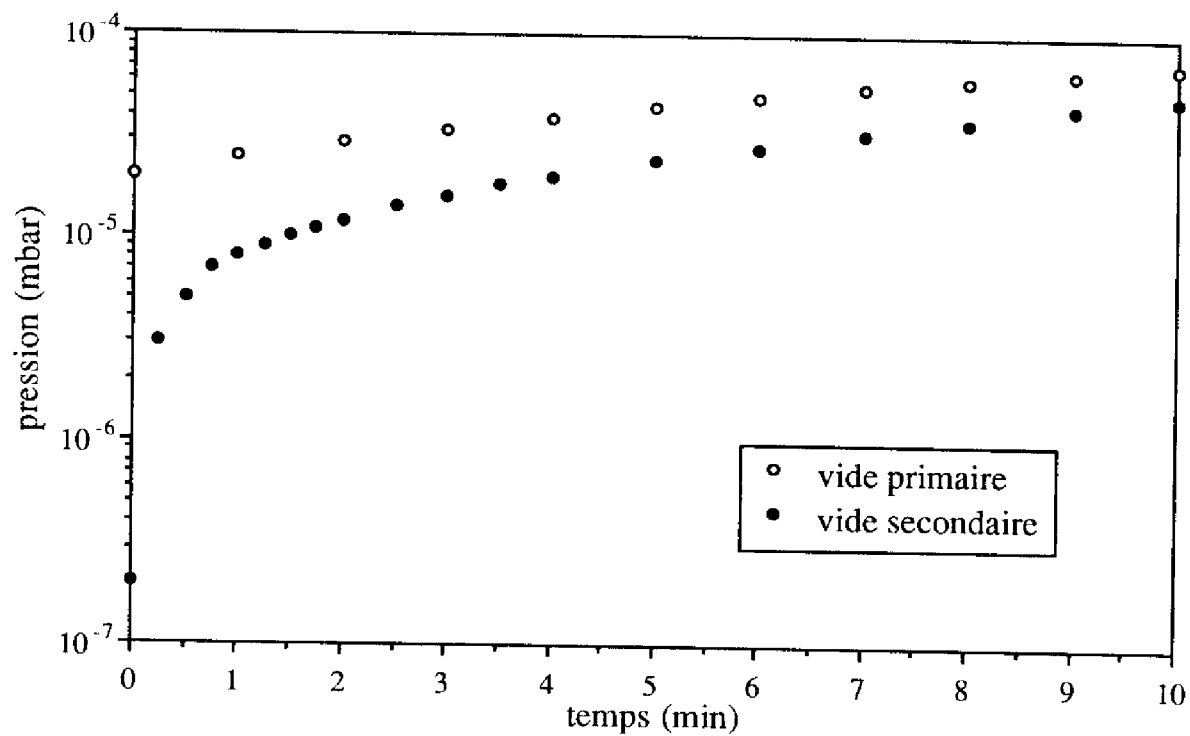


Figure A6: étude de la remontée en pression

La plupart de nos procédés ont été démarrés après avoir effectué une descente en vide de 30 secondes permettant d'atteindre une pression égale à 10^{-3} millibar. Cependant, afin d'avoir une atmosphère la plus pure possible avant l'introduction de gaz réactifs dans la chambre, nous avons développé une autre séquence de pompage plus performante:

- pompage primaire: 30 secondes
- pompage secondaire: 210 secondes

Ainsi, en quatre minutes, une pression de l'ordre de 10^{-5} millibar sera atteinte.

Cette étude nous a servi de référence pour l'étude de l'étanchéité des diverses lignes de gaz et nous a permis par la suite de déceler la présence de fuites dues au bris du hublot supérieur...

III - Étalonnage des débitmètres

Les différents débitmètres installés sur notre machine étant d'excellente qualité, la précision sur la mesure du débit est de l'ordre du pour-cent. Pour une utilisation encore plus précise, nous avons utilisé une carte électronique qui nous permet de connaître les variations de la tension de sortie et de calculer la valeur vraie du débit à partir des abaques données par le constructeur.

Cependant, cette méthode ne nous permet pas de détecter une anomalie sur le fonctionnement du débitmètre lui-même. Pour pallier à ce problème, nous avons choisi d'étudier les variations de la pression dans la chambre sous pompage primaire en fonction du débit de gaz injecté. Cette étude a de plus l'avantage de pouvoir mettre en évidence un problème d'étanchéité dans une des lignes ou dans la chambre. Deux gaz différents ont été choisis:

- l'hélium He puisqu'il présente une fluidité importante et permet donc une meilleure détection des fuites,
- l'azote N₂ puisqu'il peut être aisément utilisé dans chaque ligne grâce au système de purge et qu'il est de plus un gaz de référence pour l'étude des débitmètres.

Il apparaît que la pente des droites pression/débit est indépendante du gaz utilisé et est donc caractéristique du système de pompage (figure A7). De plus et en toute logique, pour un débit donné, plus un gaz est léger et fluide et plus la pression

dans la chambre sera faible. Cependant, l'étude théorique de ce problème nous a été impossible car très complexe: il convient en effet de prendre en compte les caractéristiques de la pompe (pression intérieure, débit volumétrique maximum, facteur de fuites,...), de la chambre (volume), des différentes canalisations (diamètre, type d'écoulement, conductance,...) et du gaz utilisé (masse volumique et viscosité).

Cependant, le dysfonctionnement de l'un des débitmètres entraînera la modification de ces courbes et pourra ainsi être détecté. Nous disposons ensuite d'un contrôleur MKS qui nous permettra de recalibrer le débitmètre défectueux.

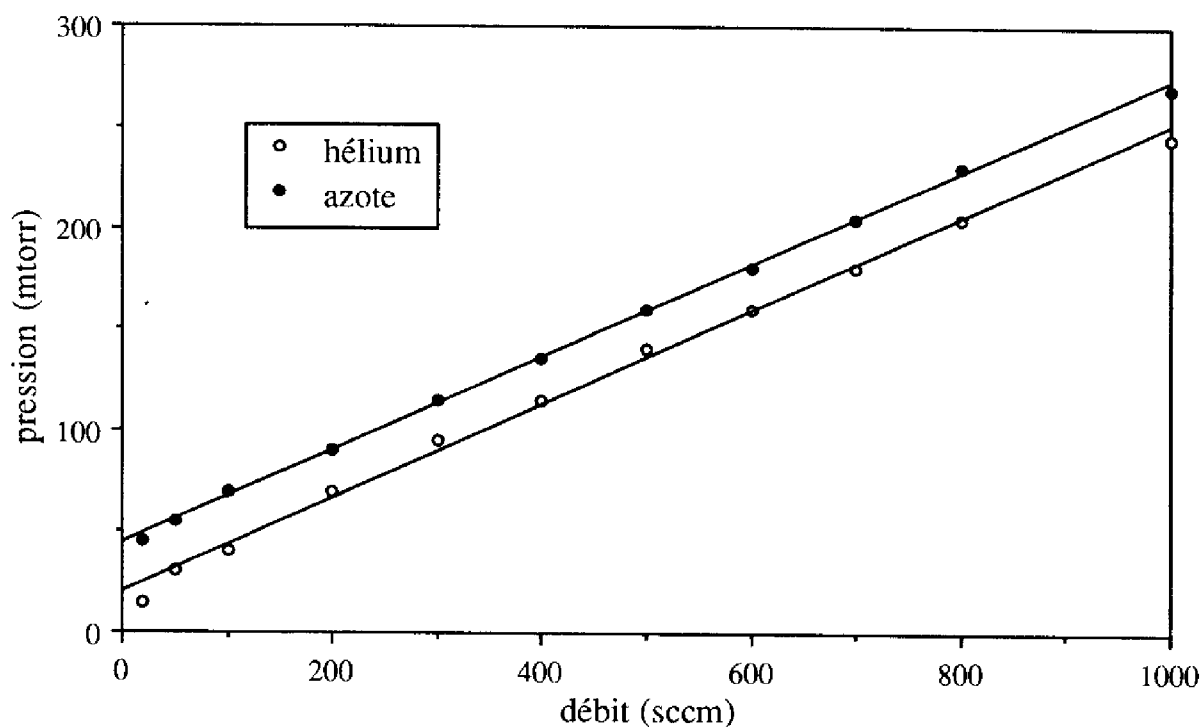


Figure A7: caractéristiques pression/débit

Descriptif du nettoyage RCA

Le nettoyage RCA est composé de six bains successifs notés A' - A - A' - B - C - D:

- A' - 30 secondes dans un bain de "SiO₂ lent": HNO₃ (70%) - 10 cm³
HF (50%) - 15 cm³
H₂O - 300 cm³

rôle: retrait de la couche d'oxyde natif formée au contact de l'air

- Rinçage eau désionisée, séchage sous jet d'azote

- A - 10 minutes dans l'acide nitrique HNO₃ (70%) bouillant (80°C)

rôle: oxydation chimique du silicium

- Rinçage eau désionisée, séchage sous jet d'azote

- A' - cf. ci-dessus

rôle: retrait de la couche d'oxyde créée par le bain A

- Rinçage eau désionisée, séchage sous jet d'azote

- B - 10 minutes dans un bain chaud (80°C) composé de: NH₄OH (25%) - 10 cm³
H₂O₂ (30%) - 10 cm³
H₂O - 50 cm³

rôle: élimination des composants organiques

- Rinçage eau désionisée

- C - 5 minutes dans un bain chaud (80°C) composé de: HCl (17%) - 10 cm³
H₂O₂ (30%) - 10 cm³
H₂O - 60 cm³

rôle: inactivation des métaux lourds (Cu, Au, Cr,...)

- Rinçage eau désionisée

- D - 1 minute dans un bain composé de: HF (50%) - 5 cm³
H₂O - 50 cm³

rôle: retrait de la couche d'oxyde créée par les bains B et C

- Rinçage eau désionisée, séchage sous jet d'azote

Thèse de Monsieur Pierre TEMPLE BOYER

"Nouveaux procédés d'obtention d'oxynitride de silicium"

Cette thèse étudie les propriétés du matériau SiN_x , plus particulièrement pour le développement de nouveaux procédés d'obtention de couches oxynitrurées SiO_xN_y .

Les techniques d'élaboration du matériau SiN_x par LPCVD à partir du mélange disilane/ammoniac et par RTCVD à partir du mélange silane/ammoniac, ont été étudiées. L'obtention de films de stoechiométrie SiN_x quelconque, uniformes en épaisseur et en composition, avec un bon contrôle de la teneur en azote a ainsi été montrée et un nouveau matériau, le silicium dopé azote baptisé NIDOS, a été mis en évidence. En accord avec la théorie du milieu effectif de Bruggeman, en considérant le matériau SiN_x comme un mélange hétérogène de silicium amorphe et de nitrure de silicium, nous avons retrouvé les résultats expérimentaux relatifs au NIDOS et au nitrure riche en silicium.

L'oxydation thermique du NIDOS est caractérisée par un effet de ralentissement de l'oxydation dû à la teneur en azote du film et par l'interférence entre diffusion des espèces oxydantes et des atomes d'azote. Cette étude nous a permis de déduire deux méthodes d'obtention d'oxynitride SiO_xN_y : soit par oxydation thermique du NIDOS, soit par recuit de NIDOS déposé sur une couche d'oxyde enterrée. À partir de la théorie de Bruggeman, nous avons considéré le matériau SiO_xN_y comme un mélange hétérogène ternaire de silicium amorphe, d'oxyde et de nitrure de silicium. Un bon accord a ainsi été obtenu avec les résultats de la littérature et les compositions des couches d'oxynitride obtenues par oxydation de NIDOS ont pu être caractérisées.

Nous nous sommes enfin intéressés à la compatibilité du NIDOS avec les impératifs de la technologie silicium (rugosité, résistivité, propriétés de barrière à la diffusion des dopants), et nous avons démontré la faisabilité de structures métal/oxynitride/semi-conducteur utilisant une couche isolante oxynitrurée obtenue par oxydation ou recuit de NIDOS. La caractérisation électrique de ces structures a ensuite montré d'excellentes qualités isolantes: des champs électriques de claquage de 20 MV/cm et des charges stockées au claquage de 150 C/cm² ont été obtenus.

Mots clés: dépôt chimique en phase vapeur, disilane, silane, ammoniac, nitrure de silicium, NIDOS, propriétés optiques et structurales, oxydation, nitruration, oxynitride, film diélectrique mince, claquage électrique, fiabilité électrique

"New processes for the obtaining of silicon oxynitride"

This report examines the properties of the SiN_x material, especially for the development of new processes for the obtaining of silicon oxynitride SiO_xN_y layers.

The achievements of the SiN_x material by LPCVD from disilane and ammoniac and by RTCVD from silane and ammoniac have been studied. The obtaining of any SiN_x films, uniform in thickness and in composition, with a good control of the nitrogen content has been demonstrated. Moreover, a new material, the Nitrogen DOPed Silicon called NIDOS, has been put in evidence. According to the Bruggeman effective medium approximation, by considering the SiN_x material as an heterogeneous medium formed by amorphous silicon and silicon nitride, we have found a good fit with the experimental results concerning NIDOS or silicon rich silicon nitride.

The study of NIDOS thermal oxidation has shown a gradual reduction of the oxidation rate according to the nitrogen content. The interference between diffusions of oxidant species and nitrogen atoms have been put in evidence. From these results, we have deduced two methods for the obtaining of oxynitride SiO_xN_y : either by thermal oxidation of NIDOS or by annealing of NIDOS deposited on a buried oxide layer. From Bruggeman theory, we have considered the SiO_xN_y material as an heterogeneous medium of amorphous silicon, silicon oxide and silicon nitride. A good fit has been obtained with results from literature and the stoichiometries of oxynitride layers obtained by oxidation of NIDOS have been characterized.

Finally, we have studied the compatibility of NIDOS with the requirements of silicon technology (roughness, resistivity, properties of diffusion blocking barrier) and we have demonstrated the faisability of structures metal/oxynitride/silicon using an oxynitride layer obtained by oxidation or anneal of NIDOS. The electrical characterization of these structures has shown very good results: breakdown field of 20 MV/cm and charge-to-breakdown of 150 C/cm² have been put in evidence.

Keywords: chemical vapor deposition, disilane, silane, ammoniac, silicon nitride, NIDOS, optical and structural properties, oxidation, nitridation, oxynitride, thin dielectric film, electrical breakdown, dielectric reliability