



**HAL**  
open science

# Epitaxies Si/SiGe(C) pour transistors bipolaires avancés

Florence Brossard

► **To cite this version:**

Florence Brossard. Epitaxies Si/SiGe(C) pour transistors bipolaires avancés. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00200095

**HAL Id: tel-00200095**

**<https://theses.hal.science/tel-00200095>**

Submitted on 20 Dec 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.

Université Grenoble 1 – Joseph Fourier  
U.F.R. de PHYSIQUE

## **THESE**

Pour obtenir le titre de

### **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE 1**

Dans le cadre de l'école doctorale : Electronique, Electrotechnique,  
Automatique, Traitement du Signal

Spécialité : Micro – Nanoélectronique

Présentée et soutenue publiquement par :

**Florence BROSSARD**

---

# **Epitaxies Si/SiGe(C) pour transistors bipolaires avancés**

---

Date de soutenance : **14 mai 2007**

Composition du jury :

Daniel BOUCHIER	Rapporteur
François ARNAUD D'AVITAYA	Rapporteur
Gilbert VINCENT	Directeur de thèse
Didier DUTARTRE	Responsable de thèse
Benoît VANDELLE	Examineur

Cette thèse a été préparée au sein de la société STMicroelectronics  
– 850 rue Jean Monnet – 38926 CROLLES cedex



## Remerciements

---





# Remerciements

---

Voici le moment tant attendu des remerciements. Les remerciements d'une thèse sont un peu comme le "Who's who", on se demande toujours si on est dedans. C'est en effet pour moi, l'occasion de remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé pendant ces trois, voire quatre années de travail chez STMicroelectronics, ainsi que tous les gens que j'ai rencontrés et avec qui j'ai pu me lier d'amitié lorsque je suis arrivée à Grenoble il y a 4 ans déjà. En effet, une thèse ne se construit et ne se fait pas seule. Un merci colossal à vous amis, collègues (mais néanmoins amis) et à ma famille qui m'ont beaucoup donné.

Tout d'abord merci à *Didier DUTARTRE* et *Gilbert VINCENT*, mes deux directeurs de thèse. Merci pour votre disponibilité à tous les deux. *Didier*, tu m'as permis de m'épanouir dans le monde de l'épitaxie. Merci pour la liberté d'action que tu m'as accordée pendant ces trois années. *Gilbert*, tu m'as fait découvrir le monde du bipolaire de manière presque simple. Rien ne vaut tes schémas pour bien comprendre les phénomènes. J'espère que nous continuerons également à partager les photos de nos différents voyages. A quand la prochaine éclipse ?

Merci également à *Benoît VANDELLE* pour avoir porté cette thèse avec moi chaque jour avec le même enthousiasme et la même présence. Ton expertise et tes conseils ont été une grande source d'inspiration pour moi. Sache que travailler à tes côtés est un vrai plaisir et je suis bien contente que cette collaboration continue. Nous allons pouvoir perfectionner nos blagues, nos imitations et notre jeu de tennis. Vive l'Ardèche, vive le F.L.A.N. !

Je suis très honorée que *Daniel BOUCHIER* et *François ARNAUD D'AVITAYA* aient accepté d'être mes rapporteurs. Merci pour toutes leurs remarques qui me permettront sans aucun doute d'aller encore plus loin dans mes recherches.

Et maintenant le remerciement dit "groupé" (l'ordre qui suit n'est pas un classement, que le dernier ne n'en veuille pas).

Alors merci à :

L'équipe FEOL R&D : *Laurent RUBALDO* alias Lolo ou el magnifico, mon co-box pendant ces trois années (je suis bien triste que tu partes mais je comprends. J'ai été ravie de cette cohabitation et de nos blagounettes. A voir l'état de nos deux bureaux...

sans aucun doute... j'avais trouvé mon maître. Je te souhaite succès et réussite dans ton nouveau job. Et puis, Barjols quel beau pays !), **Benoît VANDELLE** pour un tas de raisons (l'Ardèche quel beau pays ! Ah bon, je l'ai déjà dit ?), **Gaël BOROT** (notre homme grenouille météorologue à ses heures perdues. Quel temps pour ce week-end ? Egalement le seul homme à tirer à l'arc en roulant avec son VTT), **Hélène BOURDON** (notre agence de voyage privée et la championne de Paint. Tu as failli finir ta rédaction avant moi, mais j'ai tenu bon), **Luc PINZELLI** (notre grand organisateur des "bières du jeudi". Je sais que je n'en ai pas fait beaucoup mais je vais me rattraper), **Julien BOUVIER** (je suis sûre que tu sauras être mon digne successeur) et **Clément PRIBAT** (le "charmant" du groupe) nos deux petits derniers du groupe, **Nicolas LOUBET** (Yeah man !), et **Lilian MARTINEAU** (l'homme à l'accent canadien et vendéen). A tous, sachez que la voix du Renne sera toujours là pour nous guider. Eeuuuuuuhhh ! Ou alors suivez KiKi dans le tunnel...

Sans oublier **Alex TALBOT** qui nous a quittés pour des cioux plus cléments. Ce fut un plaisir de partager ces trois années à tes cotés. A quand la cascade de glace au couteau suisse et en escarpins comme Christophe LAMBERT ?

**Cyril FELLOUS** (sache que sans toi je n'aurais jamais eu l'idée de faire une thèse. Merci pour ce coup de pouce. Ce fut un plaisir de commencer cette aventure avec toi. J'espère que nous trouverons une autre occasion pour travailler à nouveau ensemble), **Florence DELEGLISE** (A quand le troisième ?), **Jean MICHAILOS** (merci de m'avoir fait confiance en me donnant l'opportunité de continuer à développer mes connaissances scientifiques chez ST), **Claire RICHARD**, **Nicolas HOTELLIER** (notre photographe local), **Daniel BENOIT**, **Stéphanie AUDRAN** (finalement c'est moi la dernière à soutenir, pourtant fin 2006 c'était serré), **Rym BENABOUD**, **Maryline THOMAS**, **Delia RISTOIU**, **Marina PROUST**, **Nathalie CHERAULT** & **Sandrine COUDERC** alias les pépettes en folie (*Sandy*, tes virages en ski, les fesses posées dans la neige resteront à jamais gravés dans ma mémoire. Profite bien de ton périple au Japon).

**Pascal RIBOT** (tu m'as fait découvrir l'épitaxie. Il est maintenant loin le temps de la p'tite stagiaire en support EPI. Je suis contente de travailler encore avec toi), **Laurent GEORJON**, **Philippe BOUVET**, **Jérôme COURVILLE**, **Patrice MEYER**, **Stéphane MOURIER**, **Sébastien SCHMITT**, **Thierry OUARTIER**, **Florent COLIN**, **Michel BRENIER**, **Carl** et **Pascal**.

**Sébastien JOUAN** (TA Jennifer sera toujours là pour te faire de belles petites épitaxies), **Greg AVENIER** (le plus ancien de nous tous chez ST et toujours de bonne humeur), **Pierre-Marie MANS**, **Laurence BOISSONNET**, **Bruno RAUBER**, **Stéphanie CHOUTEAU**, **Michel MARTY**, **Julien DUVERNAY**, **Dorothée MILLER**, **Aurélien BAJOLET**, **Boris GENET**, **Pascal CHEVALIER**, **Alain CHANTRE**, **Stéphane BECU** (mon partenaire de double mixte qui n'a jamais eu lieu. Pourtant nous nous étions entraînés) et **Benoît BARBALAT** (notre exilé canadien).

Mes deux C. de L. de la section ski : **Benjamin OUDET** et **Christophe AUMONT**. Que de bons moments passés lors de nos permanences ski. Je n'oublierai jamais les

"Est-ce que la neige est molle ?", "Est-ce qu'il y aura de la neige dans trois mois ?", ou les "Est-ce qu'il fera beau dimanche ? Non ? De toute façon je ne peux pas venir ce week-end." et "Moi la neige cette année j'li sens pas !" qui sur le coup, m'ont désarmée mais avec le recul me font bien rire. Merci de m'avoir appris ce qu'était le ski, à moi la petite parisienne. Vous avez été mes guides sur la piste (pour *Benjamin*) et en hors piste (pour *Christophe*). Mes cuisses ont souvent souffert en essayant de vous suivre tant bien que mal. J'espère avoir été une bonne élève. *Benjamin*, je pense que je n'ai jamais autant skié qu'avec toi. Pour preuve nos pique-niques dans les télécabines pour ne pas perdre de temps. Je me demande encore comment nous avons pu monter jusqu'au glacier de Tignes après notre repas plus qu'arrosé aux Tuffs. Une journée à garder dans les annales de la section ski.

*Houda DEGHDAK* et *Emilie DELOFFRE*, les nouvelles bénévoles de la section ski. Cette saison 2006-2007 a été mémorable grâce à vous : Les fous rires sur les télésièges, les dégustations de vins chauds, les "tout schuss", LA danse de Shakira... L'année prochaine, une nouvelle mission nous attend : la rédaction d'un guide sur les meilleurs vins chauds de Savoie et Haute-Savoie.

*Erwan LECHELARD*, *Peggy COMBOIS*, *Eve MIETTON*, *Sophie BERRANGER*, *Philippe LOMBARD* avec qui j'ai bien rigolé, en particulier pendant la nocturne au collet d'Alevard. *Richard WILLIAMS* (mon fournisseur officiel des épisodes de Prison Break saison 2. Thanks guys - le dernier épisode m'a laissée sur ma faim Aaaaah ! Vivement la saison 3 !), *Breandan O'HANNAIDH* (you're Irish, aren't you ?), *David SOUIL*, *Sammy HOUCHAT* (Ah ! nos discussions passionnées sur Koh-Lanta en CVD3), *Salvatore BAUSO*.

Merci aux personnes qui ont été, qui sont et qui seront là. Vous êtes ma vitamine C, mon magnésium, mon gelsémium... et tout ce qui est bon pour le corps et pour l'esprit :

*Delphine & Damien* (votre mariage a été le plus beau auquel j'ai pu assister. Vous allez être des parents extras), *LN* (je me souviendrai toujours de l'écrabouillage de la boîte à café à coup de marteau dans le sud de la France. Un de tes coups de folie), *Claire* (sache que toi aussi t'es une sup ! Courage pour la fin de la rédaction), *Sarah & Luke* (préparez-vous à me voir débarquer un de ces jours à Amsterdam), *Buns* (mon petit "Marseillais". Tu verras, c'est pas si mal Grenoble), *Evelyne*, *Julia*, les amis du DESS *Miky*, *Fredo*, *Nat*, *Karen & Manu*, *Nico*, *Soizic*, et ceux du DEA *Nath*, *Géraldine*, *Guillaume* ...

*Colette*, *Jacqueline*, *Bernadette*, *Ghislaine*, *Olivier* et nos guides/chauffeurs Touareg avec qui j'ai découvert avec émerveillement le désert Libyen. Le plaisir que j'ai eu à faire ce voyage inoubliable n'aurait pas été le même sans votre bonne humeur et votre humour. Vivement le prochain désert.

La famille *OUDET* : *Benjamin*, *Virginie* (notre présidente du club des Roussettes de l'Isère), et leur progéniture *Marion* (alias p'tit boulet) et *Valentin* (alias demi-portion)

qui deviendront des docteurs es sciences, à la grande joie de leur papa. Ce fut toujours un plaisir de venir chez vous après le ski ou le tennis pour manger vos raclettes au bleu, vos tartiflettes ou vos omelettes au beaufort. Bien sûr le tout accompagné d'une petite bouteille de Roussette Altesse car vous savez recevoir et surtout vous me connaissez bien. A bientôt à Tassin-la-Demi-Lune.

L'équipe féminine du GUC (en force !) : **Elodie** The coach (je vais regretter tes coups de gueule, nos fous rires et nos papotages interminables sur le court. Que ta nouvelle vie de femme d'entreprise te comble de bonheur), **ZaZa** (ma partenaire de choc de double et la reine des cannelés et des gâteaux au chocolat et beurre salé - huuummm !), **Isa** (le classement !), **Dina** (tu peux me réexpliquer l'exo, j'ai pas bien compris ;oD), **Diane** (ta tarte aux oignons est la meilleure de toutes celles que j'ai pu manger) et **Carole** (dans la famille Tamalehou, je voudrais la fille), **Aurélié**, **Michèle**, **Mélanie**, **Sochenda**, **Patricia**... Les filles, pendant ces trois années vous m'avez permis de me défouler en tapant dans la balle et d'évacuer ainsi la tension, et pour cela je vous en remercie. Merci aussi pour les nombreux BBQ et les goûters du samedi au GUC après les matchs par équipe.

Merci à **Willis H. CARRIER** pour avoir créé la climatisation sans laquelle les derniers mois de rédaction auraient été encore plus pénibles, sans oublier **George CLOONEY**, you're so hot guys !!! (ouhhh le dernier).

Ces remerciements n'auraient aucun sens si je ne remerciai pas ma famille. Un grand merci à ma môman, mon pôpa et à mon frérot (merci de m'avoir emmené dans tes bagages à Tahiti) qui m'ont conseillée, soutenue et portée pendant toutes ces années. Ma réussite est en grande partie la vôtre. Je ne vous remercierai jamais assez pour tout ce que vous avez fait pour moi (et ce que vous faites encore). Je sais bien que secrètement vous rêviez que votre fille fasse une thèse sur "les chevaliers paysans de l'an mil au lac de Paladru". J'ai fait ce que j'ai pu et au final j'ai atterri pas très loin du lac de Paladru. Nobody is perfect !

Que ceux ou celles qui ne retrouvent pas leur noms dans ces quelques lignes ne m'en veuillent pas. Ce n'est qu'un fâcheux oubli. Je trouverai un moyen pour réparer cette omission, ou alors rajouter votre nom en bas de cette page, on n'y verra que du feu.

## Table des matières

---



# Table des matières

---

<b>Glossaire</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I - Généralités</b>	<b>13</b>
<b>I-1- Les alliages <math>\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x</math> et <math>\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y</math> : Structures cristallines et propriétés physiques</b>	<b>14</b>
<b>I-1-1- Définition de l'épitaxie</b>	<b>14</b>
I-1-1-1- Homo et hétéroépitaxie	14
I-1-1-2- Epitaxie non sélective et sélective	14
<b>I-1-2- L'alliage silicium - germanium</b>	<b>15</b>
I-1-2-1- Structure cristalline	15
I-1-2-2- Epaisseur critique	18
I-1-2-3- Structure de bande	20
I-1-2-3-1- Bande interdite	20
I-1-2-3-2- Diagramme de bande d'énergie de l'hétérostructure Si/SiGe	22
<b>I-1-3- L'alliage silicium – germanium - carbone</b>	<b>24</b>
I-1-3-1- Intérêt du carbone dans le système SiGe	25
I-1-3-2- Matériaux SiGeC	26
I-1-3-2-1- Structure cristalline	26
I-1-3-2-2- Diffusion du carbone dans le silicium	27
I-1-3-2-3- Influence électrique du carbone	27
I-1-3-3- Difficultés d'élaboration des alliages carbonés	28
<b>I-1-4- Application des matériaux SiGe et SiGeC au transistor bipolaire</b>	<b>28</b>
<b>I-2- Méthode de dépôt</b>	<b>29</b>
<b>I-2-1- Technique de dépôt chimique en phase vapeur</b>	<b>29</b>



I-2-1-1- Définition.....	29
I-2-1-2- Description des étapes de croissance.....	30
<b>I-2-2- Choix de la CVD dans l'industrie de la microélectronique</b> .....	<b>31</b>
<b>I-3- Conclusion.....</b>	<b>32</b>

## **CHAPITRE II - Epitaxie sélective de silicium \_\_ 33**

<b>II-1- Précurseur de silicium utilisé.....</b>	<b>34</b>
<b>II-2- Conditions de dépôt.....</b>	<b>34</b>
<b>II-2-1- Substrat étudié.....</b>	<b>35</b>
<b>II-2-2- Pression totale et pressions partielles.....</b>	<b>36</b>
<b>II-2-3- Température de croissance.....</b>	<b>37</b>
<b>II-3- Cinétique de croissance du silicium sélectif.....</b>	<b>37</b>
<b>II-3-1- Influence de la température de dépôt.....</b>	<b>38</b>
II-3-1-1- Systèmes non sélectifs .....	39
II-3-1-2- Chimies sélectives .....	41
<b>II-3-2- Influence de la pression partielle de HCl .....</b>	<b>43</b>
<b>II-3-3- Influence de la pression partielle de silane .....</b>	<b>45</b>
<b>II-3-4- Sélectivité du dépôt de silicium suivant la température de         dépôt .....</b>	<b>46</b>
<b>II-3-5- Comparaison entre les chimies à base de silane et de DCS</b> .....	<b>49</b>
<b>II-3-6- Effet de charge local .....</b>	<b>50</b>
<b>II-4- Conclusion sur l'épitaxie de silicium sélectif.....</b>	<b>54</b>

## **CHAPITRE III - Cinétique de croissance de l'épitaxie sélective de silicium - germanium \_\_\_\_\_ 55**

<b>III-1- Croissance sélective de films <math>Si_{1-x}Ge_x</math> en chimie     <math>SiH_4/GeH_4/HCl/H_2</math>.....</b>	<b>56</b>
<b>III-1-1- Conditions de dépôt.....</b>	<b>56</b>
III-1-1-1- Type de plaque utilisée .....	56

III-1-1-2- Pression totale, pressions partielles et température de dépôt.....	57
<b>III-1-2- Influence de la température de dépôt.....</b>	<b>57</b>
<b>III-1-3- Influence de la pression partielle de germane.....</b>	<b>60</b>
<b>III-1-4- Influence de la pression partielle de HCl.....</b>	<b>65</b>
<b>III-2- Comparaison des chimies SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> et DCS/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> .....</b>	<b>68</b>
<b>III-3- Effet de charge local.....</b>	<b>71</b>
<b>III-4- Conclusion .....</b>	<b>74</b>

## CHAPITRE IV - Croissance des alliages carbonés Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>y</sub> \_\_\_\_\_ 77

<b>IV-1-Incorporation du carbone .....</b>	<b>78</b>
<b>IV-1-1- Elaboration des alliages carbonés .....</b>	<b>78</b>
IV-1-1-1- Précurseur de carbone.....	78
IV-1-1-2- Profil des couches Si/SiGeC .....	78
IV-1-1-3- Dopage dans les films SiGeC .....	79
IV-1-1-4- Diffusion des dopants dans les films SiGe .....	80
IV-1-1-5- Effet bloquant du carbone sur la diffusion du bore .....	82
<b>IV-1-2- Caractérisations des films SiGeC(:B).....</b>	<b>84</b>
IV-1-2-1- Caractérisations standard .....	84
IV-1-2-2- Photoluminescence à température ambiante .....	86
IV-1-2-2-1- Détection de défauts ou dislocations .....	87
IV-1-2-2-2- Différents mécanismes de recombinaison .....	87
<b>IV-2-Croissance des alliages SiGeC .....</b>	<b>89</b>
<b>IV-2-1- Cinétique de croissance .....</b>	<b>89</b>
<b>IV-2-2- Incorporation du carbone total et substitutionnel.....</b>	<b>89</b>
<b>IV-2-3- Photoluminescence des films SiGeC .....</b>	<b>93</b>
IV-2-3-1- Influence de la pression partielle de méthylsilane .....	94
IV-2-3-2- Influence du flux de germane .....	95
<b>IV-2-4- Comparaison chimies SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/MS/HCl/H<sub>2</sub> et DCS/GeH<sub>4</sub>/MS/HCl/H<sub>2</sub> .....</b>	<b>97</b>
IV-2-4-1- Concentration en carbone total .....	97
IV-2-4-2- Teneur en carbone substitutionnel .....	98

IV-2-4-3- Photoluminescence à température ambiante .....	99
<b>IV-2-5- Diffusion du bore.....</b>	<b>100</b>
<b>IV-3-Conclusion sur l'incorporation du carbone dans l'alliage SiGe .....</b>	<b>102</b>

## **CHAPITRE V - Intégration des hétérostructures Si/SiGeC sélectives dans les technologies bipolaires avancés \_\_\_\_\_ 103**

<b>V-1- Théorie sur le transistor bipolaire.....</b>	<b>104</b>
<b>V-1-1- Principe de fonctionnement.....</b>	<b>104</b>
<b>V-1-2- Paramètres statiques.....</b>	<b>105</b>
V-1-2-1- Bilan des courants dans le transistor.....	105
V-1-2-2- Expression des courants.....	107
V-1-2-2-1- Courant collecteur.....	107
V-1-2-2-2- Courant de base.....	108
V-1-2-2-3- Gain en courant $\beta$ .....	109
V-1-2-3- Les tensions d'avalanche.....	109
V-1-2-3-1- Tension d'avalanche de la jonction B/C $BV_{CB0}$ .....	109
V-1-2-3-2- Tension d'avalanche du transistor $BV_{CE0}$ .....	109
V-1-2-4- Tension de Early $V_{AF}$ .....	110
V-1-2-5- Résistance d'accès.....	111
<b>V-1-3- Paramètres dynamiques.....</b>	<b>112</b>
V-1-3-1- Fréquence de transition $f_T$ .....	112
V-1-3-2- Fréquence maximale d'oscillation $f_{MAX}$ .....	114
V-1-3-3- Les compromis du transistor bipolaire.....	114
<b>V-2- Etat de l'art des technologies étudiées.....</b>	<b>116</b>
<b>V-2-1- La technologie BipX.....</b>	<b>117</b>
<b>V-2-2- La technologie H9SOI SiGe.....</b>	<b>119</b>
<b>V-3- Résultats électriques.....</b>	<b>120</b>
<b>V-3-1- Incorporation du carbone.....</b>	<b>120</b>
V-3-1-1- Mesures statiques.....	121
V-3-1-2- Photoluminescence à température ambiante .....	123
V-3-1-3- Résultats dynamiques.....	124

V-3-1-4- Améliorations apportées par le changement du précurseur de silicium .....	126
<b>V-3-2- Le dopage en bore .....</b>	<b>127</b>
<b>V-3-3- L'épaisseur du cap silicium .....</b>	<b>128</b>
<b>V-3-4- Problèmes rencontrés .....</b>	<b>129</b>
V-3-4-1- Le lien base intrinsèque/base extrinsèque .....	129
V-3-4-2- Dispersion des paramètres électriques .....	130
<b>V-4- Conclusion sur l'industrialisation des hétéroépitaxies       Si/SiGeC:B sélectives.....</b>	<b>132</b>
 <b>Conclusion _____</b>	 <b>135</b>
 <b>Références _____</b>	 <b>139</b>
 <b>Annexes _____</b>	 <b>153</b>



## **Glossaire**

---



---

# Glossaire

---

## A

---

$a_{\text{Ge}}$	Paramètre de maille du germanium	[Å]
<b>APCVD</b>	“ <i>Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition</i> ” CVD à pression atmosphérique	
$a_{\text{Si}}$	Paramètre de maille du silicium	[Å]
$a_{\text{SiGe}}$	Paramètre de maille du silicium-germanium	[Å]

## B

---

<b>B</b>	Base	
<b>B</b>	Facteur de transport dans la base défini comme le rapport entre le courant d'électrons sortant et entrant dans la base	
<b>[B]</b>	Concentration en bore	[atomes/cm <sup>3</sup> ]
<b>BClean</b>	Désoxydation chimique (terme générique industriel)	
$\beta$	Gain en courant d'un transistor bipolaire	
<b>BiCMOS</b>	“ <i>Bipolar Complementary Metal Oxide Semiconductor</i> ” Architecture bipolaire et MOS complémentaire	
$BV_{\text{CB0}}$	“ <i>Breakdown Voltage collector-base</i> ” Tension d'avalanche ou de claquage de la jonction base/collecteur	[V]
$BV_{\text{CE0}}$	“ <i>Breakdown Voltage collector-emitter</i> ” Tension d'avalanche émetteur/collecteur	[V]
$\text{B}_2\text{H}_6$	Diborane (précurseur du bore)	

## C

---

<b>C</b>	Collecteur	
<b>C</b>	Atome de carbone	
<b>Cap Si</b>	Fine couche de silicium déposée sur l'épitaxie SiGe(C)	
$C_{\text{int}}$	Atome de carbone incorporé en site interstitiel (ou carbone interstitiel)	
$C_{\text{jBC}}$	Capacité de la jonction base/collecteur	[F]

---



---

$C_{jEB}$	Capacité de la jonction émetteur/base	[F]
$Cl$	Atome de chlore adsorbé sur une surface	
<b>CMOS</b>	“ <i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i> ” Architecture MOS complémentaire	
$C_{sub}$	Atome de carbone incorporé en site substitutionnel (ou carbone substitutionnel)	
$[C_{sub}]$	Concentration en carbone substitutionnel	[atome/cm <sup>3</sup> ]
$C_T$	Atome de carbone total introduit dans le réseau SiGe ou Si	
$[C_T]$	Concentration en carbone total	[atome/cm <sup>3</sup> ]
<b>CVD</b>	“ <i>Chemical Vapor Deposition</i> ” Dépôt chimique en phase vapeur	

## D

---

<b>DCS</b>	Dichlorosilane SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (gaz précurseur du silicium)	
$\Delta E_C$	Variation d'énergie due au décalage des bandes de conduction du silicium et du SiGe	
$\Delta E_{GSiGe}$	Variation de l'énergie de la bande interdite dans le cas d'un graduel de germanium dans la base	
$\Delta E_G$	Réduction de la bande interdite du silicium due à la présence de germanium dans la base	
$\Delta E_g$	Réduction de la bande interdite due au fort dopage dans l'émetteur et la base	
$\Delta E_{gE}$	Réduction de la largeur de bande interdite dans l'émetteur	
$\Delta E_{gB}$	Réduction de la largeur de bande interdite dans la base	
$\Delta E_V$	Variation d'énergie due au décalage des bandes de valence du silicium et du SiGe	
$D_{nB}$	Coefficient de diffusion des électrons dans la base	[cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$D_{pE}$	Coefficient de diffusion des trous dans l'émetteur	[cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]

## E

---

<b>E</b>	Emetteur	
$\epsilon_0$	Permittivité du vide : 8,854 10 <sup>-12</sup>	[F/m]
$\epsilon_r$	Constante diélectrique relative du silicium : 11,9	
$E_a$	Energie d'activation	[eV]
$E_C$	Energie du bas de la bande de conduction d'un semiconducteur	[eV]
$E_F$	Energie du niveau de Fermi	[eV]

---

---

<b>E<sub>G</sub></b>	Energie de la bande interdite d'un semiconducteur	[eV]
<b>EJM</b>	Epitaxie par Jet Moléculaire	
<b>E<sub>V</sub></b>	Energie du haut de la bande de valence d'un semiconducteur	[eV]
<b>eV</b>	Electron-volt : 1 eV = 1,602.10 <sup>-19</sup> J	

## F

---

<b>f<sub>m</sub>(x)</b>	Désaccord de paramètre de maille entre le Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> et le silicium	
<b>f<sub>MAX</sub></b>	Fréquence maximale d'oscillation	[GHz]
<b>FSA</b>	"Fully Self Aligned" Structure complètement auto-alignée	
<b>f<sub>T</sub></b>	Fréquence de transition	[GHz]

## G

---

<b>Gap</b>	Bande interdite	
<b>G<sub>B</sub></b>	Nombre de Gummel de la base	
<b>G<sub>E</sub></b>	Nombre de Gummel de l'émetteur	
<b>Ge</b>	Atome de Germanium	
<b>GeH<sub>4</sub></b>	Germane (gaz précurseur du germanium)	

## H

---

<b>H</b>	Atome d'hydrogène adsorbé sur une surface	
<b>h<sub>c</sub></b>	Epaisseur critique de relaxation d'un film hétéroépitaxié contraint	[nm]
<b>HCl</b>	Chlorure d'hydrogène ou acide chlorhydrique	
<b>H<sub>2</sub></b>	Molécule d'hydrogène	
<b>HF</b>	Acide fluorhydrique	
<b>HFE</b>	Gain en courant du transistor bipolaire	
<b>HFlast</b>	Désoxydation de fin de nettoyage laissant les surfaces de silicium à nu	

## I

---

<b>I<sub>B</sub></b>	Courant de base d'un transistor bipolaire	[A]
----------------------	---	-----

---

$I_C$	Courant de collecteur d'un transistor bipolaire	[A]
$I_{CE0}$	Courant de fuite d'un transistor bipolaire à tension de polarisation $V_{CE}$ constante, la base étant non connectée	[A]
$I_E$	Courant d'émetteur d'un transistor bipolaire	[A]
$I_{nE}$	Courant d'électrons qui diffusent de l'émetteur vers la base. C'est la composante principale qui intervient dans l'effet transistor	[A]
$I_{NRB}$	Courant de recombinaison dans la base neutre	[A]
$I_{pE}$	Courant de trous qui diffusent de la base vers l'émetteur	[A]
$I_{RG}$	Courant de recombinaison dans la zone de charge d'espace de la jonction émetteur/base	[A]

## J

---

$J_n$	Densité de courant d'électrons	[A.m <sup>-2</sup> ]
-------	--------------------------------	----------------------

## K

---

$k$	Constante de Boltzman $k = 1.38066 \cdot 10^{-23}$	[J.K <sup>-1</sup> ]
-----	--	----------------------

## L

---

<b>LDMOS</b>	<i>"Lateral Diffusion MOS"</i> Variante de la technologie MOS à diffusion latérale
<b>LPCVD</b>	<i>"Low Pressure Chemical Vapor Deposition"</i> CVD à basse pression

## M

---

<b>M</b>	Facteur de multiplication des porteurs dans la jonction B/C
<b>MBE</b>	<i>"Molecular Beam Epitaxy"</i> Epitaxie par jets moléculaires
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>MET</b>	Microscope Electronique à Transmission
<b>MOS</b>	<i>"Metal Oxide Semiconductor"</i> Métal Oxyde Semiconducteur
<b>MOSFET</b>	<i>"Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor"</i> Transistor MOS à effet de champ
<b>MS</b>	Méthylsilane ou SiH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (précurseur du carbone)

---

**N**


---

$N_A$	Densité des atomes accepteurs	$[\text{cm}^{-3}]$
$N_{aB}$	Dopage de la base	$[\text{cm}^{-3}]$
$N_C$	Densité effective d'états de la bande de conduction $N_C (\text{Si}) = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$[\text{cm}^{-3}]$
$N_D$	Densité des atomes donneurs	$[\text{cm}^{-3}]$
$N_{dC}$	Dopage du collecteur	$[\text{cm}^{-3}]$
$N_{dE}$	Dopage de l'émetteur	$[\text{cm}^{-3}]$
$n_i$	Concentration des porteurs intrinsèques dans le silicium	$[\text{cm}^{-3}]$
$n_{iB}$	Concentration intrinsèque des porteurs effectifs dans la base, dû à la réduction de la bande interdite	$[\text{cm}^{-3}]$
<b>NMOS</b>	<i>"N-type Metal Oxide Semiconductor"</i> Transistor MOS de type N (Canal d'inversion avec des électrons)	
<b>npn</b>	Transistor bipolaire de type npn (deux jonctions npn tête-bêche)	
<b>NSEG</b>	<i>"Non Selective Epitaxial Growth"</i> Croissance épitaxiale non sélective ou dépôt non sélectif	
$N_V$	Densité effective d'états de la bande de valence $N_V (\text{Si}) = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$[\text{cm}^{-3}]$

---

**P**


---

<b>PECVD</b>	<i>"Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"</i> CVD assisté par plasma	
<b>PL</b>	Photoluminescence	
<b>Plaque oxyde</b>	Plaque de silicium recouverte à 99% de motifs d'oxyde de silicium	
<b>Plaque nitrure</b>	Plaque de silicium recouverte à 99% de motifs de nitrure de silicium	
<b>Plaque vierge</b>	Plaque totalement recouverte de silicium. Aucun motif n'est présent à la surface de la plaque	
<b>PMOS</b>	<i>"P-type Metal Oxide Semiconductor"</i> Transistor MOS de type P (Canal d'inversion avec des trous)	
<b>pnp</b>	Transistor bipolaire de type PNP (deux diodes PN tête-bêche)	
<b>Polysilicium</b>	Silicium polycristallin (noté également <b>poly Si</b> )	
<b>PH<sub>3</sub></b>	phosphine (précurseur du phosphore)	
<b>p(x)</b>	Concentration de trous en fonction de la profondeur x	$[\text{cm}^{-3}]$

---

**Q**


---

<b>q</b>	Charge élémentaire de l'électron $q = 1.602 \cdot 10^{-19}$	[C]
<b>QSA</b>	" <i>Quasi Self Aligned</i> " Structure quasi auto-alignée	

---

**R**


---

<b>R<sub>B</sub></b>	Résistance de la base	[Ω]
<b>R<sub>bp</sub></b>	Résistance de base pincée	[kΩ/sq]
<b>R<sub>C</sub></b>	Résistance du collecteur	[Ω]
<b>R<sub>E</sub></b>	Résistance de l'émetteur	[Ω]
<b>RF</b>	Radio Fréquence	
<b>RPCVD</b>	" <i>Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition</i> " CVD à pression réduite	
<b>RTCVD</b>	" <i>Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition</i> " CVD thermiquement activée	

---

**S**


---

<b>S</b>	Surface de passage du courant	[cm <sup>2</sup> ]
<b>SECCO</b>	Solution d'attaque chimique sélective. Mélange de bichromate de potassium et d'eau désionisée, dilué dans du HF. Solution appelée aussi Secco d'Aragona	
<b>SEG</b>	" <i>Selective Epitaxial Growth</i> " Croissance épitaxiale sélective ou dépôt sélectif	
<b>Si (100)</b>	Silicium monocristallin orienté dans la direction (100)	
<b><u>Si</u></b>	Atome de silicium adsorbé sur une surface	
<b>SiC</b>	" <i>Selectively Implanted Collector</i> " Implantation sélective du collecteur	
<b>Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub></b>	Silicium-Carbon, noté aussi <b>SiC</b>	
<b>Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub></b>	Silicium-Germanium de fraction x en germanium et noté <b>SiGe</b>	
<b>Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>y</sub></b>	Silicium-Germanium dopé au carbone, noté aussi <b>SiGeC</b>	
<b>SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Dichlorosilane ou DCS (précurseur du silicium)	
<b>SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub></b>	Méthylsilane ou MS (précurseur du carbone)	
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	nitride de silicium	
<b>SiH<sub>4</sub></b>	Silane (précurseur du silicium)	
<b>SIMS</b>	" <i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i> " Spectroscopie de masse d'ions secondaires	

<b>SiO<sub>2</sub></b>	oxyde de silicium
<b>SOI</b>	“ <i>Silicon On Insulator</i> ” Silicium sur oxyde
<b>STI</b>	“ <i>Shallow Trench Isolation</i> ” Isolation par tranchées peu profondes

---

**T**


---

<b>T</b>	Température absolue en Kelvin ou température en degré Celsius	en degré [K ou °C]
<b><math>\tau_B</math></b>	Temps de transit dans la base en régime direct	[s]
<b><math>\tau_{B/C}</math></b>	Temps de transit dans la ZCE base/collecteur	[s]
<b>TBH</b>	Transistor Bipolaire à Hétérojonction	
<b><math>\tau_E</math></b>	Temps de transit dans l'émetteur	[s]
<b><math>\tau_{E/B}</math></b>	Temps de transit dans la ZCE émetteur/base	[s]
<b><math>\tau_{EC}</math></b>	Temps de réponse du transistor bipolaire	[s]
<b>TEM</b>	“ <i>Transmission Electron Microscope</i> ” Microscope électronique en transmission	
<b>TEOS</b>	Tétra-Ethyl Ortho-Silicate. Oxyde obtenu par dépôt PECVD	
<b><math>\tau_f</math></b>	Somme des temps que mettent les porteurs pour traverser les différentes régions intrinsèques du transistor, de l'émetteur jusqu'au collecteur	[s]
<b>Temps d'incubation</b>	Temps de la nucléation du silicium sur un diélectrique. $t_i = t_d + t_c$	[s]
<b>Torr</b>	Unité de mesure de la pression initialement définie comme la pression exercée à 0°C par une colonne de 1 millimètre de mercure (mmHg) : 1 Torr = 133 Pa	

---

**V**


---

<b>V</b>	Taux de croissance d'un film épitaxié	[Å.min <sup>-1</sup> ]
<b>V<sub>AF</sub></b>	Tension d'Early en direct, mesurée à courant de base I <sub>B</sub> constant	[V]
<b>V<sub>B</sub></b>	Tension de polarisation du substrat	[V]
<b>V<sub>BC</sub></b>	Tension de polarisation entre base et collecteur d'un bipolaire	[V]
<b>V<sub>BE</sub></b>	Tension de polarisation entre base et émetteur d'un bipolaire	[V]
<b>V<sub>CE</sub></b>	Tension de polarisation entre collecteur et émetteur d'un bipolaire	[V]
<b>V<sub>Gravure</sub></b>	Vitesse de gravure du silicium par le HCl	[Å.min <sup>-1</sup> ]

---

$V_{Si}$	Taux de croissance d'un film épitaxié de silicium	[Å.min <sup>-1</sup> ]
$V_{Si}^{SiH_4}$	Taux de croissance d'un film de silicium à partir de la décomposition de la molécule SiH <sub>4</sub>	[Å.min <sup>-1</sup> ]
$V_{Si}^{SiCl_2}$	Taux de croissance d'un film de silicium à partir des espèces adsorbées <u>Si</u> provenant de la réaction de l'espèce <u>SiCl</u> <sub>2</sub>	[Å.min <sup>-1</sup> ]
$V_{SiGe}$	Taux de croissance d'un film épitaxié SiGe	[Å.min <sup>-1</sup> ]
$V_{SiGe}^{Ge}$	Composante germanium du taux de croissance $V_{SiGe}$	[Å.min <sup>-1</sup> ]
$V_{SiGe}^{Si}$	Composante silicium du taux de croissance $V_{SiGe}$	[Å.min <sup>-1</sup> ]

## W

---

$W_B$	Largeur de la base neutre d'un bipolaire	[nm]
$W_E$	Largeur de la zone active de l'émetteur	[nm]

## X

---

$X_{Ge}$ ou $x$	Fraction de germanium dans l'alliage SiGe
<b>XRD</b>	"X-Ray Diffraction" Diffraction de rayons X

## y

---

$y$	Fraction de carbone dans l'alliage SiGeC ou SiC
-----	---

## Z

---

<b>ZCE</b>	Zone de Charge d'Espace (dépourvue de porteurs libres)
<b>ZCE E/B</b>	Zone de Charge d'Espace Emetteur/Base
<b>ZCE B/C</b>	Zone de charge d'Espace Base/collecteur

## Introduction

---





---

## Introduction

---

**E**n 1947, Bardeen, Brattain et Schockley inventèrent le transistor bipolaire. Bien que le matériau initialement exploité fût le germanium, ce fut le silicium qui prit le relais à peine quelques années plus tard dans les développements de l'électronique. Au fur et à mesure des années, l'industrie électronique mondiale a donc acquis un formidable savoir-faire dans le traitement du silicium. Les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du silicium sont en grande partie responsables de la réussite de sa maîtrise technologique et de la diminution des coûts de fabrication. Cependant, le silicium ne profite pas du même enthousiasme quant à ses propriétés électriques, au point d'être considéré comme un semiconducteur "lent". Malgré leur coût plus élevé, les différents composés III-V (par exemple GaAs) sont préférés lorsqu'il s'agit de monter à des fréquences supérieures à quelques GHz. Dans les années 60, la période de transition entre le germanium et le silicium, favorisa les premières études sur le mélange de ces deux composés en alliage binaire  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Bien que le silicium-germanium (ou en abrégé SiGe) n'ait qu'une histoire jeune dans le marché des semiconducteurs, son histoire est donc en réalité bien plus lointaine.

L'une des premières applications technologiques du système SiGe a été le Transistor Bipolaire à Hétérojonction (TBH) npn, dans lequel l'alliage SiGe est utilisé comme base. Cependant, le désaccord de maille qui existe entre le cristal de silicium et le cristal de germanium complique la croissance directe du SiGe sur substrat Si, et inversement. Cette croissance peut rapidement provoquer l'apparition de dislocations dans le cristal, engendrant ainsi une détérioration irrémédiable du fonctionnement électrique de la jonction ainsi formée. Ce n'est donc qu'avec la possibilité de déposer et de contrôler avec précision des films d'une dizaine de nanomètres, que les premières études sur l'alliage SiGe contrainant au paramètre de maille du silicium et dépourvu de défauts, ont pu être entamées. Il fallut attendre le milieu des années 80 pour que ces techniques de croissance de couches fines contraintes, propices à la réalisation de structures à hétérojonctions, soient développées. C'est seulement alors que l'on vit apparaître la nature différente de ce nouveau matériau sous l'effet de la contrainte. Le savoir-faire de la technologie silicium combiné aux caractéristiques physiques apportées par ce nouveau matériau, ont accru, de façon spectaculaire, les performances des dispositifs microélectroniques de silicium et ont étendu leurs domaines d'application.

Les critères économiques sélectionnent néanmoins les technologies viables. Performances et moindres coûts s'associent alors. L'augmentation de la diversité de l'intégration des composants électriques, de leurs performances ainsi que le maintien d'un coût raisonné au système, sont ainsi visées.

Avec la recherche constante pour réduire les dimensions des dispositifs, les procédés auto-alignés durant le dépôt des matériaux semiconducteurs ont gagné en importance. La croissance des matériaux Si et  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dans les architectures complètement auto-alignées permet la réduction de la capacité parasite base/collecteur dans les Transistors Bipolaires à Hétérojonction (TBH), ainsi que celle des sources drains, réduisant par la même occasion la résistance dans les sources et drains des MOSFET. La croissance d'épitaxie sélective ou SEG

(“*Selective Epitaxial Growth*”) permet la fabrication de ces structures auto-alignées et l’augmentation de la densité des dispositifs, ainsi que la réduction des capacités parasites. Certaines améliorations sont spécifiquement importantes dans les dispositifs hautes performances incorporant des couches  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , comme les transistors bipolaires à hétérojonction  $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  de type npn, dans lesquels la base  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est fortement dopée en bore. Afin d’améliorer encore plus les performances du TBH (en particulier grâce au profil abrupt du bore), le carbone entre en jeu dans la composition de la base. Cette dernière est alors définie par une couche épitaxiée  $\text{Si}/\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ .

Le dépôt sélectif peut également s’appliquer dans les technologies MOS (Metal-Oxyde-Semiconductor) pour les extensions source et drain déposées sélectivement. Dans toutes ces applications, le contrôle de l’épaisseur et de la composition de la couche épitaxiée est primordial.

De nombreuses études ont montré qu’une sélectivité totale pouvait être obtenue en utilisant un système Si-H-Cl ou Si-Ge-H-Cl. Les espèces contenant des atomes de chlore (Cl) peuvent être obtenues en introduisant directement le gaz HCl dans la chambre de réaction, ou peuvent être le résultat de la réaction d’un produit à partir de la croissance d’un précurseur comme le dichlorosilane ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ). Cependant, l’épitaxie sélective est beaucoup plus difficile que le simple ajout d’atomes de chlore dans la phase gazeuse. Par exemple, les vitesses de croissance sont beaucoup plus faibles que dans le cas de l’épitaxie non sélective. L’incorporation de carbone nécessaire à la réduction de la diffusion des dopants au-delà du profil de la base, est également plus compliquée. Autre exemple, l’élaboration d’un film épitaxié à forte concentration en germanium (nécessaire pour obtenir un TBH rapide) avec une bonne qualité cristalline est difficile à mettre en œuvre.

Le dépôt sélectif a attiré l’attention en raison de ses bonnes propriétés électriques et parce qu’il permet la fabrication de microstructures dans des dispositifs à haute densité. Cependant la méthode SEG (“*Selective Epitaxial Growth*”) présente tout de même quelques problèmes et en particulier sa complexité comparée au procédé NSEG (“*Non Selective Epitaxial Growth*”), due à la difficulté de ne pas perdre la sélectivité vis-à-vis des zones diélectriques. Ceci entraîne un faible taux de croissance, un fort effet de charge local ou encore une non uniformité qui rendent les applications plus difficiles.

De la complexité de la méthode SEG et de son utilisation récente dans la fabrication des transistors découlent une méconnaissance et une maîtrise insuffisante du procédé sélectif. L’une des motivations de ce travail de thèse a donc été de mieux connaître la méthode SEG, afin d’accroître les performances des TBH.

L’une des particularités de nos travaux est le mélange gazeux utilisé pour élaborer nos couches épitaxiées, sélectives par rapport au nitrure de silicium. A notre connaissance, un tel système de gaz n’a jamais été testé pour étudier la sélectivité d’un dépôt par rapport au  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . L’originalité de ce système chimique consiste à mélanger du silane ( $\text{SiH}_4$ ) avec du germane ( $\text{GeH}_4$ ) et de l’acide chlorhydrique (HCl) pour assurer la sélectivité du dépôt [Dutartre 06]. Pour former les couches  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ , ou  $\text{SiGeC}$ , le gaz de méthylsilane ( $\text{SiH}_3\text{CH}_3$ ) est ajouté au mélange gazeux.

Le premier chapitre est consacré à quelques rappels bibliographiques sur les matériaux SiGe et SiGeC ainsi que sur la méthode de dépôt employée lors de cette thèse. Les travaux de cette thèse sont ensuite décrits dans les chapitres suivants. Nous commencerons d’abord par l’épitaxie sélective de silicium. Dans ce premier chapitre, nous étudierons l’influence des paramètres de dépôt sur la cinétique de croissance et également sur la sélectivité du dépôt vis-à-vis du diélectrique. Le

troisième chapitre est consacré à l'analyse de la sélectivité et de la croissance du SiGe. Enfin, nous avons travaillé sur les alliages carbonés SiGeC en mettant en avant la place de l'atome de carbone dans la matrice SiGe. Nous terminerons ce mémoire par des résultats électriques de Transistors Bipolaires à Hétérojonction. Nous avons en effet testé le procédé sélectif avec le nouveau mélange de gaz sur différentes technologies bipolaire ou BiCMOS.



---

# CHAPITRE I

## Généralités

---

<b>I-1- Les alliages <math>\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x</math> et <math>\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y</math> : Structures cristallines et propriétés physiques.....</b>	<b>14</b>
<b><i>I-1-1- Définition de l'épitaxie.....</i></b>	<b>14</b>
I-1-1-1- Homo et hétéroépitaxie .....	14
I-1-1-2- Epitaxie non sélective et sélective .....	14
<b><i>I-1-2- L'alliage silicium - germanium.....</i></b>	<b>15</b>
I-1-2-1- Structure cristalline .....	15
I-1-2-2- Epaisseur critique .....	18
I-1-2-3- Structure de bande .....	20
I-1-2-3-1- Bande interdite .....	20
I-1-2-3-2- Diagramme de bande interdite de l'hétérostructure Si/SiGe.....	22
<b><i>I-1-3- L'alliage Silicium – Germanium - Carbone .....</i></b>	<b>24</b>
I-1-3-1- Intérêt du carbone dans le système SiGe .....	25
I-1-3-2- Matériaux SiGeC .....	26
I-1-3-2-1- Structure cristalline .....	26
I-1-3-2-2- Diffusion du carbone dans le silicium.....	27
I-1-3-2-3- Influence électrique du carbone .....	27
I-1-3-3- Difficultés d'élaboration des alliages carbonés .....	28
<b><i>I-1-4- Application des matériaux SiGe et SiGeC au transistor bipolaire.....</i></b>	<b>28</b>
<b>I-2- Méthode de dépôt.....</b>	<b>29</b>
<b><i>I-2-1- Technique de dépôt chimique en phase vapeur .....</i></b>	<b>29</b>
I-2-1-1- Définition .....	29
I-2-1-2- Description des étapes de croissance .....	31
<b><i>I-2-2- Choix de la CVD dans l'industrie de la microélectronique.....</i></b>	<b>31</b>
<b>I-3- Conclusion.....</b>	<b>32</b>



---

# CHAPITRE I

## Généralités

---

L'attrait du système silicium-germanium ou  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , composé IV-IV, par rapport aux matériaux III-V réside dans le fait que l'industrie de la microélectronique est essentiellement basée sur le silicium, ce qui favorise l'introduction du  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dans les lignes de production. Par rapport aux composés III-V (comme le GaAs), le silicium possède des avantages certains : sa technologie est déjà très au point et son coût d'élaboration est moindre. Cependant, ses propriétés électriques ne donnent pas les résultats escomptés, au point d'être considéré comme un semiconducteur "lent".

L'introduction de germanium présente en partie une alternative à ce problème en permettant de mieux contrôler les bandes d'énergies du silicium, en variant la composition en germanium, afin d'améliorer les performances du transistor. C'est pour cette raison que les couches épitaxiées  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ont été de plus en plus étudiées pour être finalement exploitées afin de réaliser les bases des transistors bipolaires depuis le milieu des années 80.

De nombreuses publications ont rapporté les performances permises par ce type d'alliage. Il a été démontré en particulier que l'incorporation d'atomes de germanium dans le silicium pouvait réduire la diffusion du bore hors de la base et ainsi diminuer la largeur de la base. Le matériau  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (ou SiGe) fut alors développé et optimisé jusqu'à devenir l'un des points forts des Transistors Bipolaires à Hétérojonction (TBH).

La réduction continue des dimensions des dispositifs dans les circuits intégrés, ainsi que les problèmes de diffusion des dopants survenant au cours de l'élaboration des transistors, ont amené à incorporer des atomes de carbone dans la couche épitaxiée  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . De nombreuses études sur l'incorporation du carbone dans les films SiGe ont mis en évidence à la fois son efficacité pour réduire la diffusion du bore, mais aussi son rôle dans la compensation de la contrainte des films à forte teneur en germanium.

Dans ce premier chapitre, un rappel sur les propriétés physiques générales de l'alliage de silicium-germanium sera présenté, après avoir défini brièvement la méthode d'épitaxie. Ceci nous permettra de mieux comprendre le contexte du développement de nos études. Seront également entrevues les propriétés de l'alliage ternaire  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ . Avant de conclure, nous présenterons la méthode de dépôt utilisée pour élaborer les épitaxies Si/SiGeC : le dépôt chimique en phase vapeur. Nous nous intéresserons particulièrement au processus de nucléation des couches élaborées à l'aide de cette technique.



## I-1- Les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ : Structures cristallines et propriétés physiques

---

### I-1-1- Définition de l'épitaxie

#### I-1-1-1- Homo et hétéroépitaxie

Le principe de l'épitaxie est d'amener à la surface d'un cristal, les atomes constituant le matériau à faire croître de manière parfaitement ordonnée, afin d'assurer une croissance progressive, couche atomique après couche atomique. Le matériau obtenu présentera ainsi une structure monocristalline, de même orientation que le substrat initial.

Dans le cas d'un dépôt en phase vapeur, la croissance s'effectue à l'interface entre une phase solide, le substrat, et une phase gazeuse, mélange composé d'un gaz porteur et des gaz précurseurs des matériaux à déposer.

Suivant la nature chimique de la couche épitaxiée et du substrat, on discerne deux types d'épitaxie : l'homoépitaxie et l'hétéroépitaxie. On parle d'homoépitaxie lorsque le film épitaxié est de même nature chimique que le substrat. Par exemple la croissance d'un film épitaxié Si sur un substrat Si. L'hétéroépitaxie définit la croissance d'un film sur un substrat dont la nature chimique est différente (par exemple SiGe déposé sur du Si). Dans ce cas, un paramètre important est l'écart entre le paramètre de maille du film et celui du substrat. En effet, si cet écart est trop grand, il peut introduire des contraintes mécaniques dans le film, contraintes qui vont créer en se relaxant de nombreuses dislocations nuisant à la qualité du film. Ces mécanismes seront décrits dans la suite de ce chapitre.

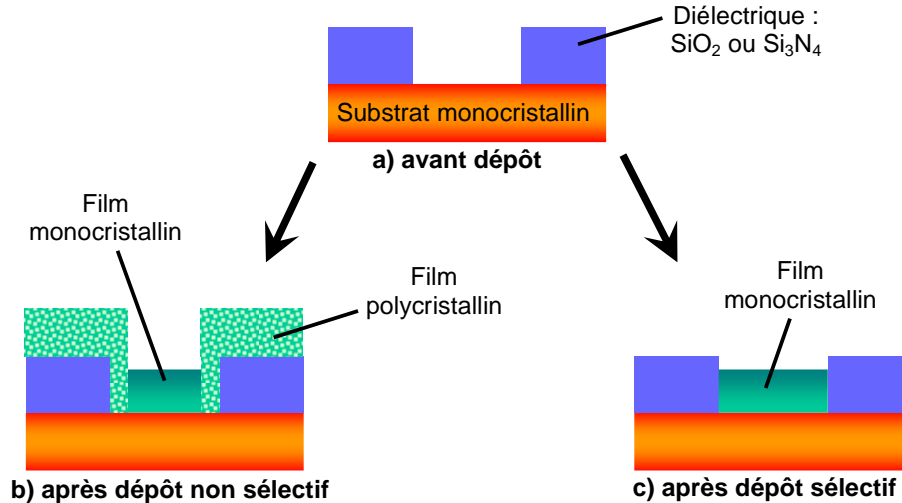
#### I-1-1-2- Epitaxie non sélective et sélective

Le substrat peut être lui-même composé de différents matériaux. Par exemple, il peut y avoir coexistence de silicium et de diélectrique à la surface d'une même plaque. Suivant les zones sur lesquelles le dépôt se produit, on parlera de dépôt non sélectif ou de dépôt sélectif.

La croissance d'épitaxie non sélective ou NSEG ("*Non Selective Epitaxial Growth*") de couches Si, SiGe ou SiGeC est une manière de déposer un film sur la totalité de la plaque, indépendamment des zones exposées qui peuvent être monocristallines, polycristallines ou amorphes (figure I-1-b). Le film déposé sera monocristallin uniquement si la croissance se fait sur une zone monocristalline. Dans notre cas, il s'agit d'un substrat de silicium monocristallin. Par contre si la croissance se fait sur les zones polycristallines, le dépôt sera alors polycristallin. Les films monocristallins et polycristallins ne croissent pas à la même vitesse. D'après les études de Fellous [Fellous 02] et Talbot [Talbot 04], la vitesse de croissance d'un film monocristallin est souvent plus faible que le taux de croissance d'une couche polycristalline. Le rapport vitesse de croissance polycristal sur monocristal diminue lorsque la température augmente. Ainsi aux alentours de 750°C, les films de silicium polycristallins et monocristallins croissent à la même vitesse.

Le dépôt d'épitaxie sélectif ou SEG ("*Selective Epitaxial Growth*") a lieu uniquement sur les zones monocristallines et non sur les zones diélectriques (oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  ou le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) (figure I-1-c). Ce type de croissance sélective peut être obtenu en rajoutant un gaz contenant des atomes de Cl dans la phase gazeuse, comme l'acide chlorhydrique (HCl). Cet ajout de HCl empêche alors la formation de sites de nucléation sur le diélectrique. En contrepartie, l'ajout de HCl cause une diminution du taux de croissance du film monocristallin. Pour palier à ce

faible taux de croissance, une forte température de dépôt doit être appliquée. Cependant une température de dépôt élevée engendre la formation de défauts tels que des dislocations de désaccord de maille.



**Figure I-1** : Schéma de la croissance de film épitaxié sur des zones monocristallines et diélectriques b) après un dépôt non sélectif et c) après un dépôt sélectif.

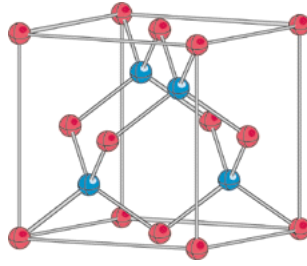
Par conséquent, une des principales difficultés à laquelle nous sommes confrontés est la réalisation d'une épitaxie qui soit parfaitement sélective par rapport aux diélectriques présents à la surface, tout en répondant à des budgets thermiques limités et en assurant des taux de croissance compatibles avec les enjeux industriels. De plus, l'élaboration d'une épitaxie sélective doit modifier au minimum les propriétés de cette dernière, comme sa composition en germanium, son dopage, l'incorporation des atomes de carbone...

Dans les études présentées dans ce mémoire, les températures de croissance des films Si SEG sont comprises entre 750°C et 800°C et entre 600°C et 700°C pour les films SiGe(C) SEG. Ces températures nous ont permis d'obtenir des épitaxies sélectives de bonne qualité cristalline.

## **I-1-2- L'alliage silicium - germanium**

### **I-1-2-1-Structure cristalline**

Le silicium et le germanium sont complètement miscibles. Ils peuvent donc former des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (ou en abrégé SiGe) avec une grande gamme de compositions. Comme le silicium, le germanium possède une structure cristalline de type diamant (figure I-2) et la similitude de structure et des propriétés chimiques de ces deux matériaux permet la formation d'un alliage binaire  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .



**Figure I-2** : Structure cristallin de type diamant (Si, Ge, C, ...).

Dans la structure cristalline du SiGe, les atomes de silicium et de germanium sont répartis de manière aléatoire et homogène respectant la composition de l'alliage. En d'autres termes, il s'agit de la structure du silicium dans laquelle certains atomes de Si ont été échangés aléatoirement avec des atomes de Ge, ou inversement.

Une des difficultés rencontrées lors de la croissance des couches SiGe est due au désaccord de maille entre le silicium et le germanium. En effet, l'atome de germanium possède un rayon atomique (Van der Waals) légèrement plus grand que celui de l'atome de silicium. Le paramètre de maille du germanium massif sera donc plus élevé que celui du cristal de silicium massif (tableau I-1).

	Silicium	Germanium
Rayon atomique (nm)	0,132	0,137
Paramètre de maille (nm)	0,543	0,566

**Tableau I-1** : Paramètres des atomes des cristaux de silicium et de germanium massifs.

La loi de Vegard appliquée à l'alliage SiGe prédit une variation linéaire du paramètre de maille (noté  $a_{Si_{1-x}Ge_x}$ ) nous permettant de connaître sa valeur suivant la fraction en germanium [Bismukes 64] :

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} = a_{Si} + x(a_{Ge} - a_{Si}) \quad [I-1-1]$$

|| x est la fraction de germanium dans l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$   
 ||  $a_M$  est le paramètre de maille du matériau M

En utilisant les valeurs données par Dismukes [Dismukes 64] pour des fractions en germanium x égales à 0 ; 0,25 et 1, il existe une relation parabolique plus proche de la réalité, prenant en compte une déviation à la linéarité :

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} (nm) = 0,543 + 0,0199 \cdot x + 0,00273 \cdot x^2 \quad [I-1-2]$$

Cette approximation donnant le paramètre de maille de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  s'exprime en fonction de la fraction en germanium x. Une meilleure définition du

paramètre de maille de l'alliage binaire peut être possible grâce à une approche cubique [Herzog 95] :

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} = a_{Ge} \cdot x + a_{Si} \cdot (1-x) - 0,02393 \cdot x + 0,01957 \cdot x^2 + 0,00436 \cdot x^3 \quad [I-1-3]$$

La différence de paramètre de maille  $f_m(x)$  entre l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  et le substrat de silicium se définit aussi en valeur relative suivant la relation :

$$f_m(x) = \frac{a_{Si_{1-x}Ge_x} - a_{Si}}{a_{Si}} \quad [I-1-4]$$

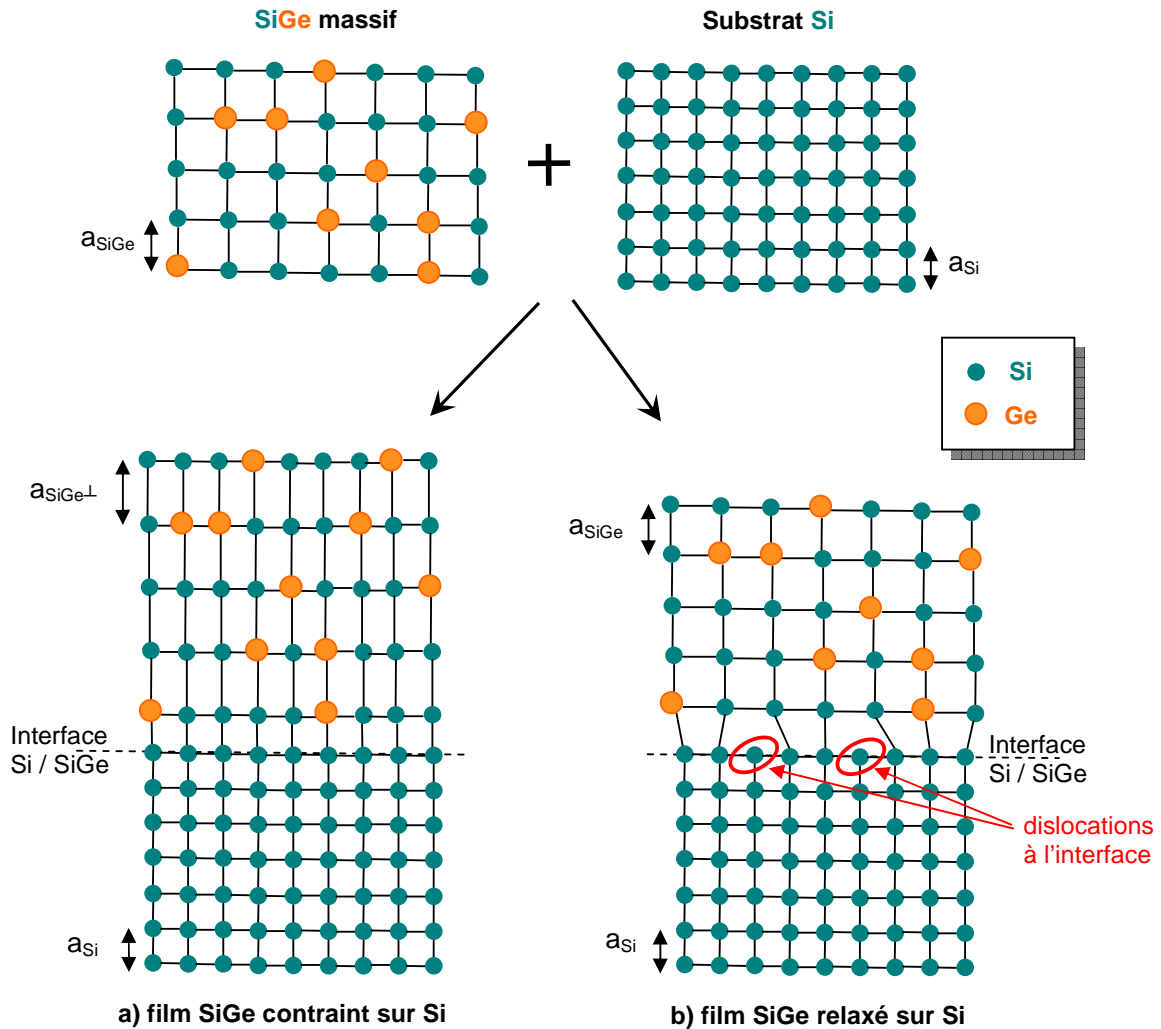
$$\text{soit d'après l'équation [I-1-1]} \quad f_m(x) = 0,042 \cdot x \quad [I-1-5]$$

Comme nous en avons déjà parlé en introduction, l'intérêt fondamental du matériau  $Si_{1-x}Ge_x$  est de posséder une largeur de bande interdite plus faible que celle du silicium. Cette propriété permet de réaliser des dispositifs électroniques utilisant les concepts d'hétérostructures.

Le désaccord de maille présent à l'interface Si/SiGe (égal à 4,17% à température ambiante) est à l'origine de la relaxation éventuelle de l'alliage SiGe sur Si, schématisé par la figure I-3 : soit le réseau du film SiGe se comprime pour s'aligner sur le réseau de Si (figure I-3-a), soit le réseau de SiGe se relaxe en créant des dislocations à l'interface des deux couches (figure I-3-b).

Le film SiGe adopte les paramètres du réseau de Si dans le plan de la croissance, ce qui entraîne une distorsion du réseau cristallin de SiGe (figure I-3-a). Le paramètre de maille s'élargit afin de préserver l'équilibre. Le matériau possède alors des propriétés différentes de celles du SiGe massif. Ceci justifie que l'on distingue le SiGe contraint et le SiGe massif. Puisque le paramètre cristallin des alliages SiGe est supérieur à celui du silicium, les films contraints sur silicium sont en compression biaxiale dans le plan de croissance, et en elongation normalement à l'interface. Le film est alors sous contrainte compressive biaxiale. La couche est dite contrainte ou pseudomorphique.

Dans le cas de films SiGe plus épais ou à forte teneur en germanium, la jonction entre les deux matériaux est réalisée mais le film de SiGe est instable et des dislocations d'adaptation prennent naissance à l'interface et le matériau se relaxe en surface (figure I-3-b). Le paramètre de maille est alors laissé libre. En général, ces dislocations n'apparaissent qu'à l'interface Si/SiGe, mais elles peuvent aussi se propager dans le volume du film SiGe. Les dislocations sont des défauts majeurs qui ne sont pas tolérables dans les couches actives d'un dispositif électronique. Elles sont notamment la cause de mécanismes de recombinaison importants. Seul le matériau contraint déposé en fine couche, sans dislocation (couche pseudomorphique), est exploitable comme base de TBH.



**Figure I-3 :** Représentation de la structure cristalline d'hétérostructures Si/SiGe.

### I-1-2-2-Epaisseur critique

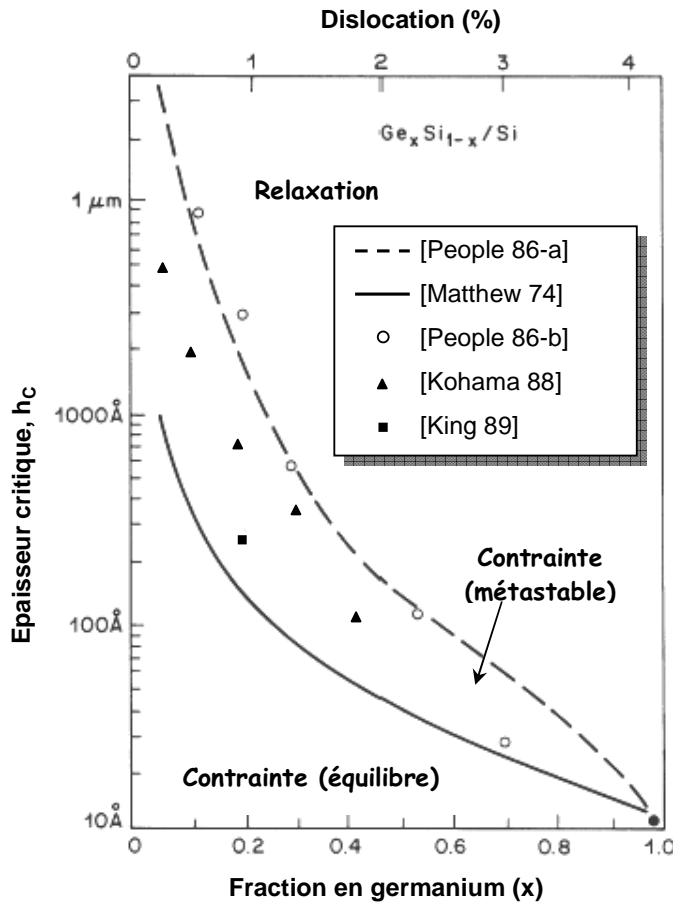
Pour obtenir des transistors bipolaires performants, il est indispensable de réaliser une couche SiGe d'excellente qualité. Cette couche doit être contrainte, et ne pas présenter de dislocations, au risque de créer des centres de recombinaisons défavorables au bon fonctionnement du dispositif. Cependant, il est difficile de déposer un film épais de SiGe sur du silicium avec un fort pourcentage de germanium, sans introduire de défauts. La croissance parfaite d'une hétéroépitaxie pseudomorphique n'est possible que si l'épaisseur de SiGe n'excède pas une épaisseur limite appelée épaisseur critique ou  $h_c$  [Matthews 76]. Au-delà de cette épaisseur, la contrainte se relaxe par le biais de formation de dislocations dites d'adaptation de coin.

Comme le montre la figure I-4,  $h_c$  dépend fortement de la composition en germanium. Elle diminue lorsque la teneur en germanium augmente. Matthews et Balkeslee ont été à l'origine du calcul l'épaisseur critique [Matthews 74]. Le calcul de la déformation élastique maximale que peut supporter un film, permet d'atteindre la valeur de  $h_c$ . Van der Merve [Van der Merve 63] propose un calcul permettant

d'obtenir la valeur de l'épaisseur critique connaissant la concentration de l'alliage. Il aboutit à une équation phénoménologique du type :

$$h_c = \frac{1,175 \cdot 10^{-2}}{f_m} \ln(8,9 \cdot h_c) \text{ [nm]} \quad [I-1-6]$$

Les deux courbes qui apparaissent sur la figure I-4 délimitent trois états possibles du film épitaxié. La courbe inférieure (trait plein) définit la limite de stabilité thermodynamique. Par exemple, l'épaisseur limite pour obtenir un film SiGe contraint et stable est d'environ 80Å pour 30% de germanium. Au-delà de cette épaisseur, le film SiGe sera dans un état dit métastable ou totalement relaxé si l'épaisseur dépasse 500Å.



**Figure I-4 :** Epaisseurs critiques de films SiGe déposés sur substrat Si en fonction de la composition en germanium pour les états stables et métastables [People 86-a].

La phase métastable caractérise un état du matériau pour lequel des contraintes existent, mais l'énergie élastique est suffisamment faible pour ne pas conduire à des dislocations. Cet état est délimité par la deuxième courbe de la figure I-4 (trait en pointillé). Elle est dépendante du processus de fabrication du film et du budget thermique du procédé. En effet,  $h_c$  devient de plus en plus petit au fur et à mesure que les températures de croissance augmentent. Expérimentalement, il a été montré qu'en utilisant une faible température de dépôt (550°C et en dessous) il est possible de déposer une couche pseudomorphique de SiGe avec des épaisseurs dépassant la valeur de l'épaisseur critique [People 86-a] [Kasper 95]. Dans ce cas, les films sont métastables. En recouvrant le film SiGe métastable par une couche Si (appelée également cap Si), une meilleure stabilisation peut être obtenue.

L'épaisseur critique dépendant des paramètres expérimentaux, chaque laboratoire va trouver sa propre valeur  $h_c$  suivant les conditions qu'il aura utilisées. Sur la figure I-4, nous avons reporté les résultats obtenus par People, Kohama et King.

Pour 30% de germanium, le film de SiGe restera métastable jusqu'à une épaisseur de 500Å environ. Au-delà, des dislocations apparaîtront. Si cette épaisseur limite est jugée insuffisante, il faudra diminuer la concentration en germanium ou utiliser une technique de dépôt à budget thermique plus faible si le budget thermique post-épitaxial est lui-même faible. Cette limitation est donc contraignante.

La limite sur l'épaisseur critique peut cependant être repoussée dans le cas des épitaxies sélectives [Noble 90]. La formation de dislocation est connue pour dépendre de la dimension des zones monocristallines. L'épitaxie SEG se déposant sur des motifs de petites dimensions, la relaxation de la couche épitaxiée peut par conséquent être réduite. La courbe de l'épaisseur critique dépend donc à la fois de la fraction de germanium et de la dimension de la surface à épitaxier.

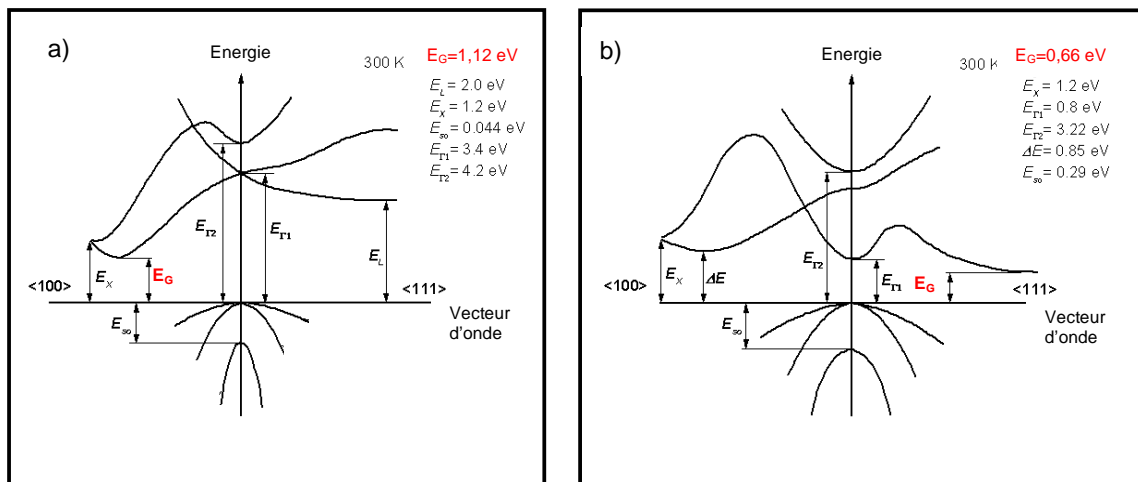
En résumé, la valeur critique  $h_c$  représente l'épaisseur maximale que le film épitaxié ne doit pas dépasser si l'on veut rester dans le cas d'une croissance contrainte d'une couche de SiGe pour la base du transistor. Dans le cas contraire, il y a un risque d'apparition de dislocations d'adaptation engendrant des courts-circuits émetteur/collecteur. De plus, ces dislocations émergentes peuvent constituer des chemins de diffusion privilégiés pour les dopants.

### I-1-2-3-Structure de bande

Depuis le début de ce chapitre, nous parlons de l'influence bénéfique du germanium. Dans ce paragraphe, nous allons montrer plus précisément l'influence de la composition en germanium sur le diagramme de bande.

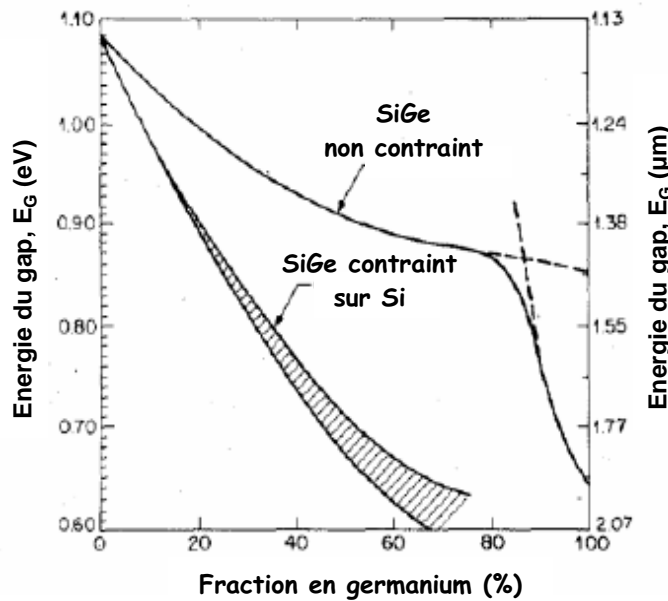
#### I-1-2-3-1-Bande interdite

Le germanium, comme le silicium (et l'alliage SiGe) sont des matériaux à gap indirect (figure I-5). La largeur de la bande interdite  $E_G$  est la différence entre les énergies minimum de la bande de conduction  $E_C$  et maximum de la bande de valence  $E_V$ .



**Figure I-5 :** Schémas des bandes d'énergies dans l'espace réciproque à 300K, pour a) le silicium et b) le germanium [Cheslikowsky 76].

L'augmentation progressive de la fraction de germanium entraîne une modification continue des propriétés du cristal de silicium vers celles du germanium. L'alliage SiGe possède donc une largeur de bande interdite plus petite que celle du silicium, en partie à cause de ses propriétés cristallines mais également à cause de la contrainte du film. Lorsque des atomes de germanium sont progressivement incorporés dans le réseau de silicium, l'énergie de la bande interdite diminue continûment. La variation de l'énergie de la bande interdite suivant la teneur en Ge dans le cas d'une couche SiGe contrainte sur Si et d'une couche non contrainte à température ambiante est schématisée sur la figure I-6.



**Figure I-6 :** Réduction de la bande interdite mesurée à 90K en fonction de la fraction de germanium pour une couche SiGe contrainte [People 86-b].

Les variations de la largeur de bande interdite en fonction de la composition de germanium suivent l'évolution de la position des minima de la bande de conduction du silicium vers celle des minima du germanium. La contrainte du film SiGe a un effet important sur son énergie de bande interdite. On remarque que la largeur de bande interdite de l'alliage est plus petite que celle du silicium pur. A température ambiante (300K), l'énergie de la bande interdite ( $E_G$ ) varie entre 1.12 eV pour du silicium pur, à 0.66 eV pour du germanium pur (100% Ge). De plus, pour une même teneur en germanium, la largeur de la bande interdite est bien plus faible pour une couche contrainte que pour une couche non contrainte. En effet, lors de la croissance de couches épitaxiées de SiGe contraintes sur silicium, la symétrie cubique du réseau cristallin est perdue et les dégénérescences de la bande de conduction et de la bande de valence sont partiellement levées, ce qui conduit à une diminution de l'énergie de la bande interdite par rapport à celle de l'alliage SiGe non contraint.

Sur la figure I-6, les lignes en traits pleins indiquent la variation globale. La présence des deux courbes de largeur de bande interdite traduit le phénomène de séparation des niveaux d'énergie dans la bande de valence.

People et Bean [People 85] [Bean 92] ont proposé des expressions de l'énergie de la bande interdite  $E_G$  différentes. Ces deux relations sont exprimées en



fonction de la teneur en Ge ( $x$ ) et de l'énergie de bande interdite du silicium  $E_0$  qui dépend de la température de dépôt.

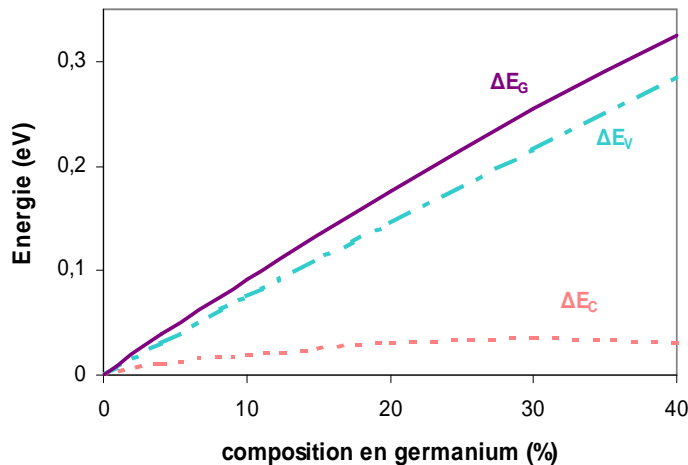
$$E_G(x, T) = E_0(T) - 1,02x + 0,52x^2 \quad [I-1-7]$$

$$E_G(x, T) = E_0(T) - 0,96x + 0,43x^2 - 0,17x^3 \quad [I-1-8]$$

Quel que soit le pourcentage de germanium, les deux expressions donnent des énergies  $E_G$  quasi-identiques à moins de 1% près.

La figure I-7, représentant le décalage au niveau des bandes de valence  $\Delta E_V$  et de conduction  $\Delta E_C$  en fonction du pourcentage de germanium, montre que la majorité du décalage des bandes se fait dans la bande de valence. La largeur de bande interdite et l'ensemble de la structure de bande du matériau se retrouvent affectés par cette mise sous contrainte, mais la quasi-totalité de l'influence de cette compression de l'alliage SiGe se répercute dans la bande de valence. Pour calculer le décalage  $\Delta E_V$  pour une couche SiGe contrainte sur Si, People propose la relation suivante [People 86-b] (pour une composition en germanium  $x$  faible) :

$$\Delta E_V(\text{SiGe}/\text{Si}) = 0,74x \quad [I-1-9]$$



**Figure I-7** : offset de la bande de valence  $\Delta E_V$  et de la bande de conduction  $\Delta E_C$ , ainsi que la différence des bandes interdites  $\Delta E_G$ , en fonction de la teneur en germanium pour un film SiGe contraint [Poortmans 93].

### I-1-2-3-2-Diagramme de bande d'énergie de l'hétérostructure Si/SiGe

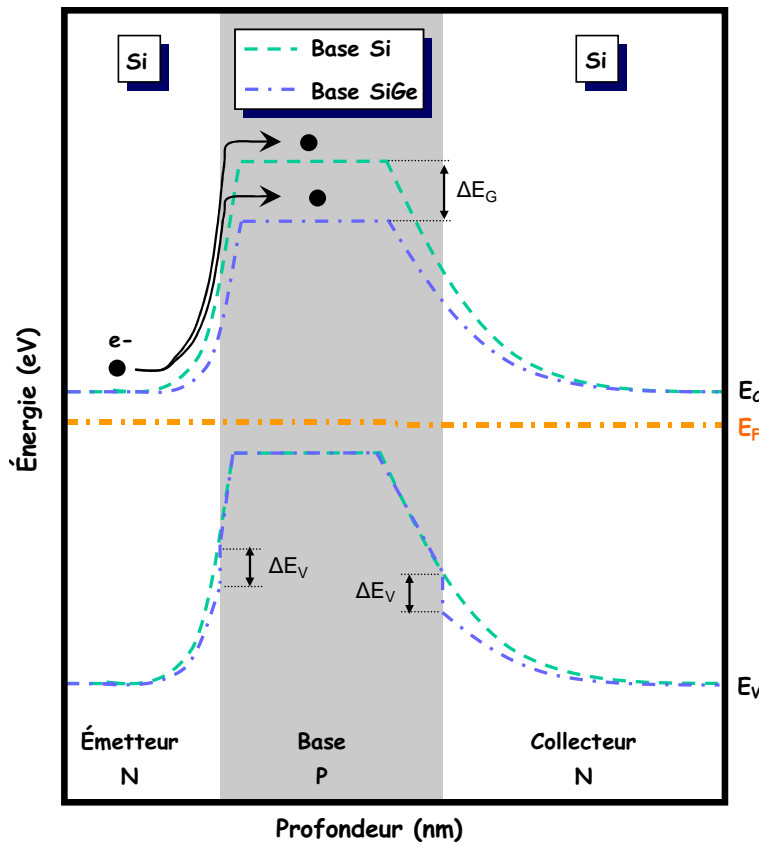
Étudions à présent le cas particulier du transistor bipolaire à hétérojonction, dont la base est une multicouche silicium/silicium-germanium. Lorsque deux matériaux semiconducteurs sont rapprochés l'un de l'autre jusqu'à former une jonction, leurs niveaux de Fermi s'alignent.

Pour tracer le diagramme de bande d'une hétérostructure Si/SiGe/Si, en plus de connaître l'énergie de bande interdite, il faut également connaître la position du dernier niveau d'énergie de la bande de conduction ou du premier niveau d'énergie de la bande de valence des deux matériaux. Pour un matériau de type n, l'énergie entre le dernier niveau de la bande de conduction et le niveau de Fermi est fixée à  $\frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right)$ . Dans le cas d'un matériau p, c'est l'énergie entre le premier niveau de

la bande de valence et le niveau de fermi qui est fixée (à une valeur égale à  $\frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right)$ ).

La figure I-8 permet de comparer le diagramme de bande d'énergie d'un transistor bipolaire npn tout silicium et celui d'un TBH Si/SiGe, dans le cas d'une polarisation nulle. Dans ce cas, le pourcentage de germanium dans la base du TBH est constant sur toute l'épaisseur de la base. Les dopages de ces deux types de transistors sont supposés identiques.

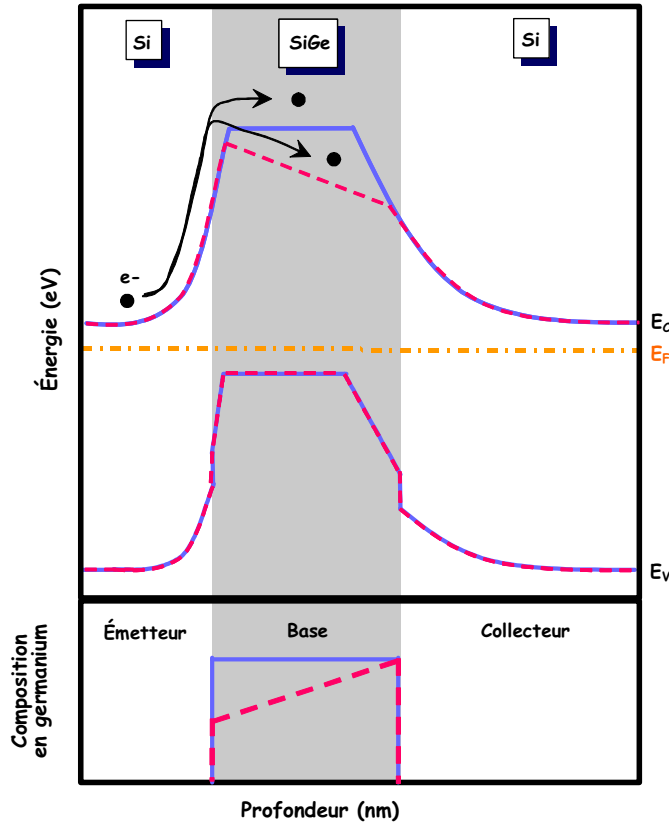
Nous constatons que l'hétérojonction introduit un abaissement de l'énergie de la bande de conduction ( $\Delta E_G$ ). Si une même tension de polarisation  $V_{BE}$  est appliquée aux deux transistors, la barrière de potentiel vue par les électrons pour passer de l'émetteur à la base, est moins importante dans le cas d'une jonction Si/SiGe. Le passage des électrons de l'émetteur vers la base est donc favorisé, ce qui permet d'obtenir un courant collecteur plus fort dans le cas du TBH. Par contre, l'énergie entre le dernier niveau de la bande de valence et le niveau de Fermi étant fixée par le dopage, la barrière de potentiel que doivent franchir les trous est inchangée pour un matériau npn. Par conséquent, le courant de base ne varie pas d'un dispositif à l'autre.



**Figure I-8** : Comparaison des diagrammes de bande d'énergie d'un transistor npn à base Si et à base SiGe. Dans les deux cas, les profils de dopants sont identiques et aucune polarisation n'est appliquée [De Berranger 98]

En résumé, avec une même tension de polarisation  $V_{BE}$ , pour un même courant de base, le courant collecteur est plus élevé dans le cas d'une hétérojonction Si/SiGe que dans celui d'une homojonction Si/Si. Le gain est donc plus élevé avec un TBH Si/SiGe.

Dans les TBH présents dans les technologies BiCMOS actuelles, le profil de germanium est graduel : la teneur en germanium augmente de l'émetteur vers le collecteur. Dans ce genre de profil, la réduction de l'énergie de la bande interdite ne sera plus constante (figure I-9).



**Figure I-9** : Diagrammes de bande d'énergie de transistor npn (à polarisation nulle) avec une base SiGe dont le profil en germanium est soit continu (trait plein), soit graduel (pointillés).

Si la concentration en germanium augmente graduellement à travers toute la base neutre (depuis l'émetteur), l'énergie de la bande interdite évolue de l'émetteur vers le collecteur. La variation de l'énergie de la bande interdite est décrite par l'équation [I-1-10].

$$\Delta E_G (\text{SiGe graduel}) = \Delta E_G (\text{SiGe}, x = x_{\text{Collecteur}}) - \Delta E_G (\text{SiGe}, x = x_{\text{Émetteur}}) \quad [\text{I-1-10}]$$

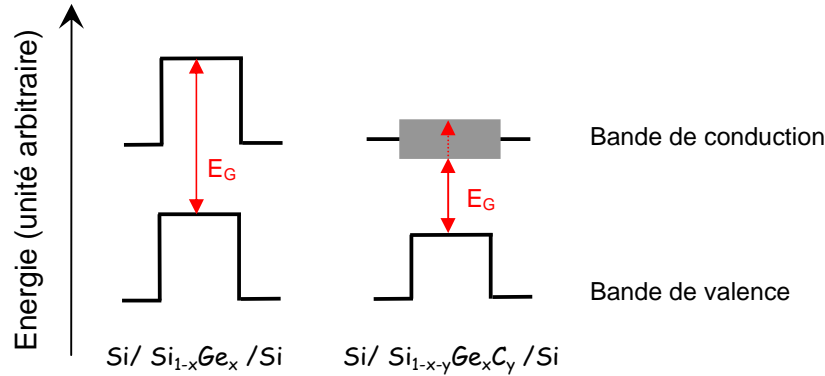
Un pseudo-champ électrique dans la base neutre va alors apparaître, permettant ainsi d'accélérer les électrons en transit dans cette zone. Ce type de profil améliore aussi nettement la tension d'Early du transistor, puisque le transport des électrons n'est plus (ou très peu) assuré par la diffusion. Ce processus fait intervenir le gradient de concentration d'électrons, donc la largeur de la base.

### I-1-3-L'alliage silicium – germanium – carbone

L'incorporation du germanium amène de nombreux avantages par rapport à la technologie tout silicium. Cependant, cette incorporation en germanium n'est pas suffisante pour obtenir des profils abrupts de dopants. De plus, comme nous l'avons signalé précédemment, les fortes teneurs en germanium nécessaires pour améliorer encore plus les performances du TBH, peuvent conduire à la relaxation des couches SiGe suivant l'épaisseur déposée. C'est pour ces raisons que l'alliage ternaire

silicium-germanium-carbone (ou  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ ) a été (et est toujours) longuement étudié.

Le volume atomique du carbone est plus faible que celui de l'atome de silicium. Cette propriété est mise à profit dans la réalisation de l'alliage SiGeC qui se comporte comme un alliage binaire SiGe dont le paramètre cristallin est diminué, partiellement relaxé, par l'incorporation de carbone. La présence du carbone dans le film SiGe induit un abaissement de la bande de conduction et réduit d'autant la valeur de la largeur de bande interdite des alliages massifs [Knoll 00] (figure I-10).



**Figure I-10** : Diagrammes de bande d'énergie d'hétérojonction Si/SiGe/Si et Si/SiGeC/Si [Osten 97-b].

### I-1-3-1-Intérêt du carbone dans le réseau SiGe

L'addition d'une forte concentration de carbone dans des films SiGe est reconnue pour apporter plusieurs effets avantageux sur les performances du dispositif. Le principal intérêt de l'incorporation d'atomes de carbone dans les transistors bipolaires à hétérojonction Si/SiGe/Si, est la réduction significativement de la diffusion du bore hors de la base [Rücker 98]. Cette diffusion est essentiellement due à une saturation d'atomes Si interstitiels [Osten 98]. L'obtention de profils de bore très abrupts et fortement dopés est possible, permettant aux dispositifs bipolaires d'atteindre de plus hautes performances dynamiques.

Dans le même temps, l'ajout de carbone dans l'alliage binaire permet à la contrainte causée par la matrice SiGe/Si d'être diminuée et la génération de dislocation d'adaptation peut être retardée. La réduction de la contrainte du matériau est plus importante que l'effet direct du carbone sur la bande de conduction [Brunner 97]. Cette réduction a pour effet d'engendrer une forte augmentation de la valeur de l'énergie  $E_G$ . Ainsi, la largeur de la bande interdite des alliages contraints SiGeC augmente avec la teneur en carbone [Hull 99].

Les équations [I-1-11] et [I-1-12] donnent la largeur de bande interdite des couches SiGeC contraintes en fonction de leur fraction en germanium ( $x$ ) et en carbone ( $y$ ).

$$E_G(\text{SiGeC}) = E_G(\text{SiGe}) + 3,4 \cdot y \quad [\text{I-1-11}]$$

$$E_G(\text{SiGeC}) = E_G(\text{Si}) - 0,96 \cdot x + 0,43 \cdot x^2 - 0,17 \cdot x^3 + 3,4 \cdot y \quad [\text{I-1-12}]$$

La bande interdite des alliages SiGeC contraints sur substrat silicium est augmentée de 34meV par pourcent de carbone. Cependant, en maintenant la fraction de carbone suffisamment faible (inférieure à 1-2%) il est néanmoins possible de rendre l'augmentation de la largeur de bande interdite négligeable tout en permettant de diminuer partiellement le désaccord de maille entre SiGe et Si et ainsi, d'autoriser la croissance d'épaisseurs de films  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  (ou SiGeC) plus épais. L'incorporation de carbone dans SiGe offre donc une multitude de possibilités attractives.

La qualité cristalline de la base est alors améliorée. Des couches plus épaisses et de plus forte teneur en germanium peuvent alors être utilisées sans risque de relaxation des contraintes dans la structure. La contrainte mécanique limitant l'épaisseur des films SiGe est ainsi partiellement levée et des traitements thermiques plus importants peuvent aussi être envisagés.

### I-1-3-2-Matériaux SiGeC

#### I-1-3-2-1-Structure cristalline

Comme nous l'avons vu, le paramètre de maille du SiGe massif varie de manière sensiblement linéaire entre Si et Ge [Bismukes 64]. De la même manière, l'approximation du paramètre de maille des alliages massifs SiGeC se fait habituellement par l'interpolation linéaire entre celui du silicium noté  $a_{\text{Si}}$ , celui du germanium,  $a_{\text{Ge}}$ , et celui du carbone ( $a_{\text{C}}$ ) par la loi de Vegard [Regolini 93] :

$$a_{\text{SiGeC}} = a_{\text{Si}}(1-x-y) + a_{\text{Ge}} \cdot x + a_{\text{C}} \cdot y \quad [\text{I-1-13}]$$

Les paramètres de maille des cristaux purs sont définis dans le tableau I-2 :

	Silicium	Germanium	Carbone
Paramètre de maille (nm)	0,543	0,566	0,356

**Tableau I-2** : Paramètres des atomes des cristaux de silicium, de germanium et de carbone massifs.

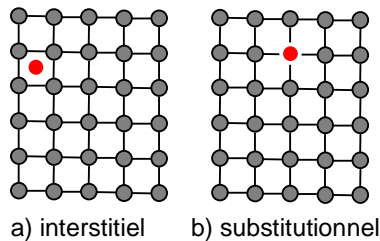
De nombreuses études ont démontré que le carbone introduisait une importante déviation du paramètre de maille des alliages SiGeC, par rapport à l'approximation linéaire de l'équation [I-1-13]. Afin de mieux exprimer la variation du paramètre de maille des alliages SiGeC en fonction des teneurs en germanium et carbone, notées respectivement x et y, il convient d'utiliser le paramètre cristallin du carbure de silicium cubique  $\beta\text{-SiC}$  ( $a_{\text{SiC}}$ ) et l'équation [I-1-14] :

$$a_{\text{SiGeC}} = a_{\text{Si}}(1-x-2y) + a_{\text{Ge}} \cdot x + 2a_{\text{SiC}} \cdot y \quad [\text{I-1-14}]$$

Le paramètre cristallin du carbure de silicium  $a_{\text{SiC}}$  est égal à 0,436nm. Cette équation [I-1-14] permet une meilleure approximation du paramètre de maille des alliages SiGeC en prenant en compte l'affinité entre le silicium et le carbone [Osten 94]. Due à la différence des rayons covalents des atomes de Si, Ge et C, l'incorporation des atomes de carbone en sites substitutionnels dans la matrice de SiGe provoque une diminution relative du paramètre de maille et la réduction de la contrainte des couches SiGeC déposées sur un substrat Si. Le paramètre de maille  $a_{\text{SiGeC}}$  est donc plus petit que le paramètre  $a_{\text{SiGe}}$ .

A partir de la loi de Vegard, plusieurs coefficients de compensation de la contrainte du film SiGe ont été reportés. Par exemple Iyer [Iyer 92] montre que la contrainte compressive de 8,2% de Ge est compensée par 1% de C. Par contre Windl [Windl 98] trouve que 1% de carbone introduit dans une couche SiGe, compense 15% de germanium. Selon les laboratoires, la compensation de la contrainte du réseau SiGe par l'ajout de carbone sera différente. Dans nos études, nous avons choisi une valeur pour le coefficient de compensation de 10%, comme Osten [Osten 00].

Le réseau diamant des cristaux covalents est plus lâche que les structures cubiques simples et laisse ainsi la place à un atome venant en surnombre dans la maille cristalline. Les atomes en surnombre peuvent occuper plusieurs types de sites du réseau et présentent diverses configurations dans la structure diamant. Dans le réseau SiGe, l'atome de carbone peut occuper deux types de sites : substitutionnel ou non substitutionnel (atome interstitiel, regroupement en amas d'atomes, précipité SiC, paire C-B). En effet, l'atome de carbone est suffisamment petit pour pouvoir se "glisser" entre les atomes de la maille SiGe (figure I-11-a) et se positionner ainsi en site non substitutionnel. Pour simplifier, nous appellerons cet atome non substitutionnel, carbone interstitiel ou  $C_{int}$ . L'atome de carbone peut également remplacer un atome du réseau cristallin SiGe (figure I-11-b), en occupant un site substitutionnel. On parlera de carbone substitutionnel ou  $C_{sub}$ .



**Figure I-11** : Sites d'incorporation possibles dans un réseau cristallin.

#### I-1-3-2-2-Diffusion du carbone dans le silicium

Le carbone interstitiel est un atome diffusant rapidement dans le silicium par mécanisme interstitiel direct. Le carbone substitutionnel diffuse beaucoup moins vite puisqu'il utilise les réactions de diffusion "kick-out" et Franck-Turnbull [Werner 98] [Scholz 99] que nous décrivons dans le chapitre IV. Le mécanisme "kick-out" est le mécanisme prépondérant dans la diffusion du carbone dans le silicium.

#### I-1-3-2-3-Influence électrique du carbone

Les atomes de carbone interstitiel sont connus pour être des centres profonds de recombinaison des porteurs et leur présence dans le silicium fait chuter de façon significative la durée de vie des porteurs et le gain en courant des dispositifs [Lombardo 96]. En fait, le carbone se révèle bien moins nocif que ce qui était généralement admis : la formation des nano-cristaux de carbure de silicium, redoutés pour leurs effets néfastes, est évitée pour des faibles concentrations de carbone. Cette impureté électriquement inactive n'induit ni dégradation des caractéristiques électriques, ni avantages électriques significatifs [Gosele 00].

De plus, l'ajout de carbone ne détériore ni l'incorporation de bore, ni son activation électrique par rapport au Si ou SiGe [Noda 00] [Osten 99]. De même, sa présence dans la zone active des dispositifs bipolaires n'a pas d'influence sur le bruit des dispositifs [Gruhle 99].

Nous pouvons donc conclure que la présence de carbone, à faible concentration dans le silicium et les alliages SiGe, n'est pas néfaste pour les caractéristiques électriques des matériaux et, par conséquent, que le carbone peut être utilisé dans les applications électroniques de pointe.

### I-1-3-3-Difficultés d'élaboration des alliages carbonés

Comme nous l'avons détaillé dans le paragraphe précédent, la présence d'une concentration de carbone dans les alliages SiGeC, même faible, permet une importante compensation du paramètre de maille des alliages SiGe. Cependant, une concentration de carbone trop importante peut induire la formation de couches SiGeC de mauvaise qualité cristalline et induire des effets parasites. L'un des problèmes majeurs de la croissance des films SiGeC réside dans la différence importante existant entre les paramètres de maille et entre les rayons de covalence du carbone et des atomes de Si et Ge. De ce fait, l'incorporation du carbone dans l'alliage, induit de fortes distorsions et contraintes locales dans le réseau de Si ou  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [Dietrich 94]. Des études montrent qu'une concentration en carbone supérieure à 5% détruit la croissance épitaxiale [Osten 94] [Powell 93].

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence d'atomes de carbone non substitutionnels dans le réseau cristallin ne permet pas de réduire la diffusion du dopant hors de la base. De plus, l'apparition de précipité de carbure de silicium (SiC) entraîne la formation de fautes d'empilement pouvant dégrader la qualité de la couche épitaxiée. La température de croissance des couches devra donc être maintenue suffisamment basse pour éviter la présence de  $C_{\text{int}}$  et de précipités SiC.

L'importante problématique de l'utilisation du carbone dans les alliages SiGe réside dans son incorporation en site substitutionnel dans le réseau cristallin. La croissance des couches de  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  est par conséquent beaucoup plus complexe que celle de films  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Le domaine de température où la qualité cristalline des alliages carbonés est bonne est assez restreint et varie selon la technique de dépôt utilisé. Ce domaine varie également avec la vitesse de croissance et le dopage des couches.

### **I-1-4- Application des matériaux SiGe et SiGeC au transistor bipolaire**

C'est dans les applications bipolaires que l'utilisation industrielle des matériaux SiGe et SiGeC est la plus prometteuse, ouvrant la voie du domaine de la haute fréquence aux dispositifs de silicium [De Berranger 98] [Baudry 01]. Ces matériaux peuvent également être intégrés dans des transistors MOS, des transistors à effet de champ à modulation de dopage ou des détecteurs infrarouges.

La vitesse du transistor bipolaire est essentiellement contrôlée par ses éléments extrinsèques et intrinsèques : capacité base/collecteur, résistance série, temps de transit des porteurs... Bien évidemment la réduction des dimensions du transistor se traduit par une augmentation de la vitesse de fonctionnement des dispositifs.

L'intégration d'une nouvelle architecture des TBH a aussi fait évoluer les performances des dispositifs. Baudry [Baudry 01] a en effet montré qu'une architecture complètement auto-alignée ou FSA ("*Fully Self-Aligned*") diminuait les résistances parasites, autorisant de meilleures performances. Cette solution consiste à intégrer une épitaxie SiGe ou SiGeC sélective.

En quelques années, les transistors TBH associant des films contraints SiGe et SiGeC ont connu une croissance impressionnante de leurs performances

électriques et les fréquences supérieures à 200 GHz sont maintenant accessibles [Jagannathan 02] [Chevalier 07].

Des deux types de transistors bipolaires (nnp et pnp), c'est plus particulièrement les dispositifs npn sur lesquels a porté le plus important effort de développement car c'est dans ceux-ci que les paramètres physiques des alliages SiGe et SiGeC peuvent être exploités avec la plus grande amélioration des caractéristiques électriques. Or, la base des transistors npn, zone active la plus importante, est dopée au bore et c'est pour cette raison que les propriétés de diffusion de ce dopant ont concentré l'attention de tant d'études théoriques et expérimentales.

## **I-2- Méthode de dépôt**

---

Les différentes épitaxies élaborées lors de cette étude, ont été déposées par voie chimique en phase vapeur. Avant tout dépôt épitaxié, le substrat subit différents nettoyages. Tout d'abord un nettoyage dans une solution liquide, puis un nettoyage thermique dans le réacteur de dépôt. Ces deux nettoyages sont décrits dans l'annexe A1.

### ***I-2-1- Techniques de dépôt chimique en phase vapeur***

#### ***I-2-1-1- Définition***

Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD ("*Chemical Vapor Deposition*") est un procédé par lequel un film solide est synthétisé par une réaction chimique à partir de la phase gazeuse [Hitchman 93]. Dans la pratique, le dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à introduire dans une enceinte de dépôt un mélange de composés gazeux qui vont réagir sur un substrat. Le résultat de ces réactions chimiques est le dépôt d'une phase solide à la surface du substrat et la production de résidus gazeux qui sont évacués hors de l'enceinte. Les techniques d'épitaxie en phase vapeur sont donc des techniques où interviennent des interactions entre phase vapeur et phase solide. Elles se déclinent en plusieurs variantes, notamment selon les conditions de pressions utilisées et le mode de chauffage.

La réalisation de couches  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ou  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  contraintes sur silicium nécessite des techniques d'épitaxie permettant une excellente maîtrise des épaisseurs et de la qualité cristalline des couches. Dans cette perspective, plusieurs techniques CVD ont été développées pour créer les films minces SiGe ou SiGeC. L'une des techniques utilisée pour de nombreux matériaux est la technique d'épitaxie par jet moléculaire ou EJM. Cette technique consiste à envoyer dans une enceinte maintenue sous ultravide contrôlé, un ou plusieurs flux contrôlés de gaz précurseurs des éléments chimiques du film souhaité, sur un substrat présentant une surface chimiquement propre, maintenue à une température adéquate. Cependant des problèmes de contamination métallique, de contrôle de particules ou encore sa sensibilité excessive à la pression résiduelle, rend l'industrialisation de la technique EJM très délicate en milieu industriel.



Les autres techniques CVD sont multiples et varient selon différents critères :

- La gamme de pression de travail :
  - ✓ Dépôt sous ultravide ou UHVCVD (*“Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition”*) : quelque  $10^{-4}$  Torr.
  - ✓ Dépôt à pression réduite ou RPCVD (*“Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition”*) : de 1 Torr à quelques dizaine de Torr.
  - ✓ Dépôt à pression atmosphérique ou APCVD (*“Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition”*) : 760 Torr.
- Le mode de chauffage :
  - ✓ Chauffage type four
  - ✓ Chauffage rapide par lampe ou RTCVD (*“Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition”*)
- La possibilité d'assistance des réactions chimiques :
  - ✓ Dépôt assisté par plasma ou PECVD (*“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”*)

Il est intéressant de constater que la RTCVD, la RPCVD et l'UHVCVD, permettent de réaliser des épitaxies dites sélectives, pouvant amener à la réalisation de structures de très petites dimensions latérales jusqu'à moins d'une centaine de nanomètres [Vescan 94]. Cette technique de croissance épitaxiale sélective est appelée SEG (*“Selective Epitaxy Growth”*). Elle est très couramment utilisée en RTCVD et simplifie les étapes technologiques nécessaires à la réalisation des TBH. Elle apporte de plus certaines conséquences importantes sur la stabilité des films.

L'une des difficultés dans ce type de dépôt, est de faciliter la désorption des produits de réaction tout en minimisant la contamination. La présence de ces particules contaminantes (comme  $H_2O$  et  $O_2$ ) peut être éliminée en réduisant la pression globale du réacteur. Cette situation est réalisable en purifiant les gaz de réaction et en utilisant un réacteur RTCVD.

### I-2-1-2-Description des étapes de croissance

Tous les films déposés au cours de ces travaux ont été réalisés dans un réacteur RTCVD décrit en annexe A4. Le procédé RTCVD consiste à mettre en contact un composé volatil du silicium, avec le substrat à recouvrir, de manière à provoquer une réaction chimique donnant du silicium ou du SiGe(C) solide à basse pression. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique.

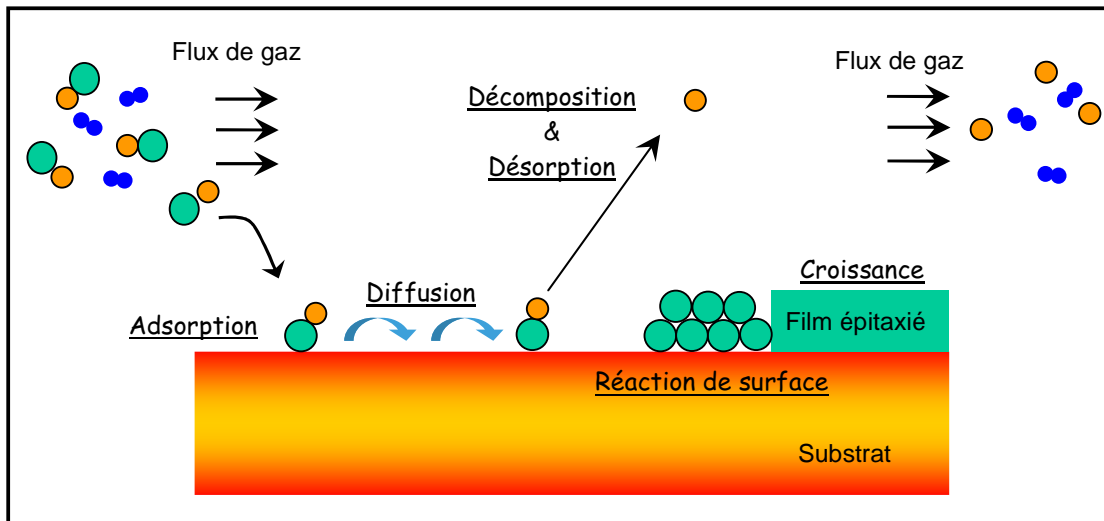
Le dépôt chimique en phase vapeur est la résultante de plusieurs processus interdépendants [Pierson 99] :

1. Transport des réactifs par convection forcée dans la zone de flux gazeux. La convection est assurée par un gaz vecteur (dans notre cas, il s'agit de  $H_2$ )
2. Possibilité de réaction chimique en phase gazeuse conduisant à la formation de précurseurs et de résidus
3. Diffusion des espèces réactives vers la surface du substrat

4. Adsorption des précurseurs à la surface du substrat
5. Diffusion des précurseurs sur la surface jusqu'à un site de croissance
6. Réactions chimiques de surface conduisant à la formation du film et des produits de la réaction
7. Désorption des produits volatils formés lors de la réaction
8. Diffusion de ces produits volatils vers la zone de flux gazeux
9. Evacuation du flux gazeux hors de l'enceinte du réacteur

Le schéma simplifié décrit par la figure I-12, représente les différents processus mis en œuvre lors de l'épithaxie d'un film. Durant la croissance de l'épithaxie, les atomes de Si et/ou Ge déposés tendent à combler les trous dans la surface plane par diffusion de surface, pour réduire le nombre de liaisons pendantes. Généralement, les réactions de décomposition sont complexes et multiples. On parle alors de mécanismes réactionnels.

Grâce à la méthode CVD, on dépose simultanément le silicium ou les différents atomes de l'alliage, ainsi que les atomes du dopant. On peut donc, à l'aide de la technique d'épithaxie, déposer un film dopé en une seule opération dans un seul équipement (dopage in-situ).



**Figure I-12** : Représentation des étapes élémentaires d'un dépôt par CVD.

### **I-2-2-Choix de la CVD dans l'industrie de la microélectronique**

Comme toute technique de dépôt, le procédé CVD possède ses avantages et ses inconvénients. Le dépôt CVD apporte un bon contrôle de la pureté des dépôts. Cependant, les connaissances thermodynamiques sont parfois insuffisantes et les mécanismes réactionnels peuvent être plus complexes que d'autres techniques de dépôt. Mais l'inconvénient le plus gênant est sans aucun doute la toxicité de certains réactifs ou produits des réactions.

Un autre fait intéressant des procédés CVD est le contrôle facile et la reproductibilité de la stœchiométrie et de la composition des alliages. La technique de CVD permet effectivement un bon contrôle des flux des différents gaz. Nous pourrions également citer la facilité de dopage des couches à l'aide de quantités contrôlées, ou bien encore la possibilité d'obtenir des croissances sélectives par rapport aux diélectriques ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Mais la qualité de la méthode CVD qui incite à choisir la CVD dans l'industrie de la microélectronique est sans nul doute la vitesse de croissance élevée, généralement supérieure à celle des dépôts réalisés par EJM.

### **I-3- Conclusion**

---

Dans ce premier chapitre, les propriétés cristallines et physiques des matériaux  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  ont été rappelées. Nous avons discuté de l'application des caractéristiques physiques des alliages SiGe et SiGeC qui a permis de véritables bonds technologiques, si bien que l'incorporation de germanium puis celle du carbone dans les futures générations de dispositifs bipolaires est devenue incontournable. En effet, les formidables performances dynamiques, qui semblent accessibles par les TBH utilisant des films SiGeC, sont si élevées que des applications de communication très haute fréquence par fibre optique sont envisagées. Nous avons également présenté la méthode de dépôt RTCVD utilisée pour concevoir les couches épitaxiées.

L'incorporation de carbone réduit la diffusion du bore et induit une plus grande stabilité thermique des hétérostructures, permettant une importante flexibilité technologique pour le développement de nouveaux dispositifs bipolaires possédant une base SiGeC [Osten 01]. Pourtant, la maîtrise des profils de dopants, et notamment du bore, reste un des points clés de l'utilisation des alliages SiGe et SiGeC. Or, comme nous l'avons précisé dans ce chapitre, seuls les atomes de carbone occupant les sites substitutionnels de la maille SiGeC sont susceptibles de réduire la diffusion des atomes de bore. Dans toute notre étude, notre objectif a donc été d'incorporer le maximum de carbone substitutionnel, en minimisant le nombre d'atomes de carbone interstitiels dans la couche SiGeC.

---

## CHAPITRE II

### Epitaxie sélective de silicium

---

<b>II-1- Précurseur de silicium utilisé.....</b>	<b>34</b>
<b>II-2- Conditions de dépôt.....</b>	<b>34</b>
<b>II-2-1- Substrat étudié .....</b>	<b>35</b>
<b>II-2-2- Pression totale et pressions partielles.....</b>	<b>36</b>
<b>II-2-3- Température de croissance.....</b>	<b>37</b>
<b>II-3- Cinétique de croissance du silicium sélectif.....</b>	<b>37</b>
<b>II-3-1- Influence de la température de dépôt.....</b>	<b>38</b>
II-3-1-1- Systèmes non sélectif .....	39
II-3-1-2- Chimies sélectives .....	41
<b>II-3-2- Influence de la pression partielle de HCl .....</b>	<b>43</b>
<b>II-3-3- Influence de la pression partielle de silane .....</b>	<b>45</b>
<b>II-3-4- Sélectivité du dépôt de silicium suivant la         température de dépôt.....</b>	<b>46</b>
<b>II-3-5- Comparaison entre les chimies à base de silane         et de DCS .....</b>	<b>49</b>
<b>II-3-6- Effet de charge local .....</b>	<b>50</b>
<b>II-4- Conclusion sur l'épitaxie de silicium sélectif.....</b>	<b>54</b>



---

## CHAPITRE II

### L'épitaxie sélective de silicium

---

**A**fin d'aborder, dans les meilleures dispositions, la complexité des phénomènes physiques liés à l'incorporation de germanium et de carbone dans les films de silicium, il est utile de connaître et surtout de comprendre la croissance du silicium sélectif. Cette étude est également nécessaire puisque dans les différentes technologies BiCMOS, une couche épitaxiée de silicium appelée "cap Si", est déposée sur le film SiGeC pour former la base épitaxiée Si/SiGeC des transistors bipolaires. Dans ce cas, l'ajustement de l'épaisseur de cette couche Si est primordial. En effet, c'est elle qui permet de moduler la position du profil du dopant de l'émetteur et qui détermine la position de la jonction émetteur/base du dispositif. Si l'épaisseur du cap Si est trop élevée, la jonction émetteur/base se fera à faible concentration en germanium, à faible concentration d'arsenic (dopant de l'émetteur) et de bore (dopant de la base) dans le cas d'un transistor bipolaire npn. Les performances du Transistor Bipolaire à Hétérojonction (ou TBH) seront alors amoindries (par exemple un gain ou des fréquences faibles). En fait, cette jonction doit se situer impérativement dans la couche SiGe de la base, afin de garantir l'effet d'hétérojonction. Avec le rapprochement des profils de dopants de la base et de l'émetteur réalisés sur les technologies avancées, le contrôle du procédé de dépôt du cap Si devient primordial.

Le paramètre le plus crucial à étudier est la température de dépôt du silicium. Notre objectif est l'application de l'épitaxie sélective de silicium aux architectures avancées des transistors bipolaires qui nécessitent de faibles budgets thermiques. Par conséquent, la température de dépôt doit rester basse pour limiter la diffusion du dopant du film SiGeC. Les faibles températures de croissance sont aussi nécessaires pour limiter la formation de défauts dans des films à teneur en germanium et de carbone relativement élevée. Nous avons donc axé nos études sur des épitaxies sélectives de silicium élaborées à des températures inférieures à 800°C.

Dans les procédés par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD ("*Chemical Vapor Deposition*"), la croissance épitaxiée inclut à la fois des réactions en phase gazeuse et en surface. Le procédé sélectif étant plus complexe que le procédé non sélectif, le choix des paramètres intrinsèques au dépôt est très important. Dans un premier temps, nous justifierons le choix du précurseur de silicium utilisé pour réaliser les films de silicium sélectifs. Nous décrivons ensuite les conditions de dépôt dans lesquelles nous nous sommes placés. Enfin nous discuterons de l'influence des différents paramètres de dépôt sur la cinétique de croissance de Si SEG ("*Selective Epitaxial Growth*").

## II-1- Précurseur de silicium utilisé

---

Les précurseurs de silicium les plus couramment étudiés dans le cas d'un dépôt de silicium pur sont le silane ( $\text{SiH}_4$ ), le dichlorosilane ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  ou DCS) et le tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ). En fait, la croissance sélective de couche épitaxiée pour la production de circuit intégré tout silicium utilise presque invariablement des sources contenant du chlorure diluées dans de l'hydrogène. Le silane est principalement utilisé pour les dépôts non sélectifs alors qu'un dépôt sélectif de silicium se fait préférentiellement à l'aide de dichlorosilane.

Les principaux avantages du DCS par rapport aux précurseurs hydrures ( $\text{SiH}_4$  ou  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), donnés dans la littérature, sont :

- un temps d'incubation plus long pour la nucléation du silicium sur les zones de diélectriques, du moins sur oxyde de silicium (dans notre étude, nous nous sommes intéressés au nitrure de silicium).
- la production de molécules de HCl lors de sa décomposition, qui ralentissent la nucléation du silicium sur les zones de diélectriques.

Comme nous le verrons dans le paragraphe II-2-1, le dépôt de silicium doit être sélectif par rapport à un film de nitrure de silicium, ce qui est beaucoup plus difficile que d'obtenir un dépôt sélectif par rapport à de l'oxyde de silicium. L'addition de HCl dans le mélange gazeux permet d'améliorer la sélectivité du dépôt. Néanmoins, plus la quantité de HCl est élevée, plus la vitesse de croissance est réduite. L'apport de chlorure semble être la cause de la diminution de la vitesse de croissance du dépôt sélectif. Or d'un point de vue industriel, le taux de croissance n'est pas un facteur à négliger. Bien que les couches épitaxiées soient de faible épaisseur, la durée du dépôt doit être typiquement de quelques minutes. N'oublions pas également que notre but final est d'incorporer des atomes de carbone dans des couches de silicium-germanium sélectives, afin de réduire au maximum la diffusion du dopant.

Dans la littérature, les composés hydrures sont connus pour fournir des vitesses de croissance plus élevées que les sources chlorées [Meyer 92]. Malgré les avantages du DCS pour le contrôle de la sélectivité, nous avons donc utilisé dans nos travaux, un mélange  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  pour réaliser nos dépôts silicium, sélectifs par rapport au nitrure, en visant une amélioration de la vitesse de croissance. L'apport du gaz de HCl est alors essentiel pour garantir une absence de nucléation de noyau de silicium sur les zones diélectriques. Si la quantité de HCl introduite dans le système  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  est insuffisante, des îlots de silicium, voire un film de silicium polycristallin, peuvent croître sur le diélectrique. Nous étudierons dans le même temps, le système DCS/HCl/ $\text{H}_2$ , à titre comparatif.

## II-2- Conditions de dépôt

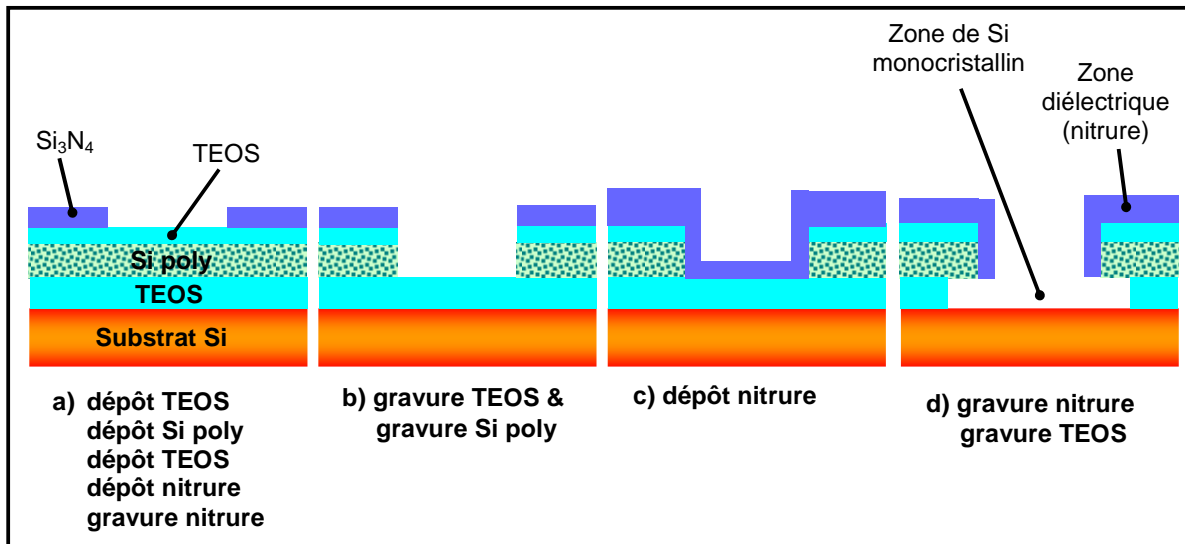
---

Regardons maintenant plus précisément le détail de nos conditions de dépôt. De nombreux paramètres intrinsèques et extrinsèques au réacteur d'épitaxie, influencent directement la qualité, la cinétique de croissance et la sélectivité du dépôt. Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons déjà fait allusion aux fonctions du dépôt Si dans la base du transistor bipolaire, en citant les paramètres intrinsèques au réacteur d'épitaxie. Précisons maintenant les conditions de dépôt que nous avons utilisées pour l'épitaxie sélective de silicium, ainsi que le type de plaques utilisées pour réaliser notre étude.

### II-2-1- Substrat étudié

Pour étudier la cinétique de croissance des épitaxies sélectives de silicium, un seul type de plaque a été utilisé. Il s'agit de plaques de silicium recouvertes presque entièrement de diélectrique. Les zones de silicium réparties sur toute la surface de la plaque représentent environ 1% de sa superficie. Le reste de la plaque (99%) est recouvert de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Ces 1% de zones silicium forment des motifs repartis sur toute la surface de la plaque, et leurs dimensions varient de  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$  à  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Sur ce masque, il existe également des chaînes de motifs dont les dimensions sont semblables à celle des transistors bipolaires. Une puce du masque est représentée en annexe A3.

En fait, ce type de plaque a une structure similaire aux plaques de lot, avec une succession de couches qui sont déposées avant le dépôt nitrure. L'empilement commence par le dépôt d'un oxyde TEOS (Tetra-Ethyl Ortho-Silicate) sur un substrat de silicium (100). Ensuite vient une couche de silicium polycristallin, puis à nouveau une couche d'oxyde. Une couche de nitrure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est déposée sur cette deuxième couche d'oxyde. Ce dépôt nitrure est gravé en définissant les futurs motifs destinés à accueillir l'épitaxie sélective (figure II-1-a). Cette couche nitrure sert aussi de masque pour la gravure du deuxième film d'oxyde ainsi que la couche de silicium polycristallin (ou Si poly). La gravure s'arrête sur le premier film de TEOS déposé (figure II-1-b). Puis une nouvelle couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , cette fois-ci plus mince, est déposée (figure II-1-c). Elle est ensuite gravée de façon anisotrope par une gravure sèche. Ce second dépôt nitrure est nécessaire pour former des espaceurs dans les futures zones Si, afin de protéger le flanc des couches de TEOS et de Si poly. Pour finir, une gravure humide venant retirer une partie de la première couche de TEOS, met à nu le Si du substrat (figure II-1-d). Les zones de silicium monocristallin sont alors définies sur la plaque et sont prêtes à accueillir les dépôts épitaxiés. Ce type de structure a été décrit dans la littérature avec différentes variantes [Meister 95] [Ohue 98] [Sato 99] [Tang 00].

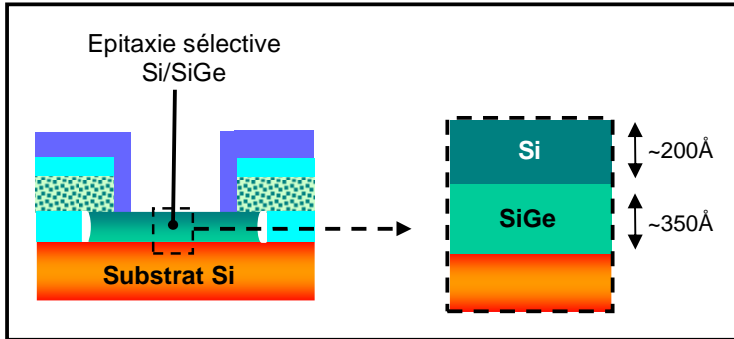


**Figure II-1 :** Description des étapes de fabrication précédant l'étape d'épitaxie dans le cas d'un dépôt sur des plaques nitrure.



Cette succession de couches est similaire à l'empilement présent avant l'étape d'épitaxie sur les plaques de lot de développement des TBH à structure complètement auto-alignée. Cependant, ces "plaques nitrure" ont une émissivité légèrement différente de celle des plaques de lot. Il faudra donc ajuster la température de dépôt lors du passage en production de nos procédés.

Lors du procédé sélectif de silicium, le temps de dépôt est calculé de telle sorte que l'épaisseur de Si SEG soit proche de 200Å. En général, dans les lots de production, l'épaisseur de la couche de silicium varie entre 100Å et 200Å. Nous avons donc décidé de développer des procédés applicables aux configurations les plus défavorables en terme de sélectivité.



**Figure II-2** : Description de l'étape d'épitaxie sélective dans le cas d'une plaque nitrure.

Afin de pouvoir mesurer et caractériser le dépôt Si SEG, une couche de silicium-germanium sélectif est déposée entre le substrat et le film silicium. Cette couche SiGe est un marqueur indispensable pour mesurer les épaisseurs de silicium à l'aide d'un ellipsomètre. Ce marqueur est épais d'environ 350Å.

### II-2-2- Pression totale et pressions partielles

Lors d'une étude sur la pression totale, Kamins a montré qu'une réduction de la pression de travail permettait de réduire les effets de charge dus au type de plaque à motifs utilisé ainsi qu'à la taille, et à l'environnement de ses motifs [Kamins 93]. De plus, il précise que le dépôt à basse pression est essentiel pour assurer une bonne sélectivité. C'est pour cette raison que les épitaxies sélectives sont réalisées à plus basse pression que les épitaxies non sélectives. En général, la pression totale d'un dépôt NSEG est comprise entre 20 et 100 Torr (soit 2660 Pa et 13300 Pa), alors que pour un dépôt SEG elle est de l'ordre de 10 à 20 Torr.

Le flux permanent du gaz porteur d'hydrogène moléculaire  $H_2$ , permet d'assurer une bonne circulation des flux et de réduire les pressions partielles résiduelles d'espèces contaminantes. Dans le but de se dédouaner de l'influence de certains paramètres (débit de gaz, pression,...), nous avons fixé certains d'entre eux. Ainsi, la pression totale et le débit d'hydrogène  $H_2$  ont été maintenus constants pour toutes les études présentées dans la suite de cette thèse. Ceci nous simplifiera la compréhension de la variation de la température, de la pression partielle des gaz réactifs... Suivant les travaux de thèse de Fellous [Fellous 02], la pression totale a été choisie inférieure à 20 Torr.

Depuis plusieurs années, de nombreuses études ont montré que l'ajout de HCl dans la phase gazeuse, associé à une basse pression, conduisait à un dépôt sélectif, à des températures inférieures à 900°C. L'épitaxie sélective qui nécessite l'introduction d'un gaz supplémentaire par rapport à l'épitaxie non sélective, est donc un procédé plus complexe.

Pour élaborer nos films Si SEG sur des plaques nitrure, avec le système  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ , nous avons dû modifier les pressions partielles de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{HCl}$  : entre 0,04 Torr et 0,18 Torr pour  $\text{SiH}_4$  et entre 0,04 Torr et 0,14 Torr pour  $\text{HCl}$ .

### **II-2-3- Température de croissance**

En vue de l'application des épitaxies sélectives de silicium dans les dispositifs des technologies avancées qui ne tolèrent pas des températures trop élevées, nous avons orienté la majeure partie de cette étude sur des températures de dépôt comprises entre 650°C et 800°C. Ces températures élevées permettent d'obtenir des films silicium de bonne qualité, sélectifs et avec des cinétiques de croissance suffisamment élevées. Nous avons aussi étudié ces dépôts pour des températures plus basses dans l'optique de réaliser des couches de Si avec un faible budget thermique.

Notons que par rapport aux dépôts NSEG, l'épitaxie sélective présente l'avantage de ne pas voir la température de la plaque changer au cours du dépôt, comme c'est le cas pour les procédés non sélectifs. En effet, l'épitaxie sélective permettant une croissance uniquement dans les zones de Si monocristalline, aucun dépôt de silicium polycristallin n'est réalisé sur les zones de diélectriques. De plus, la surface des zones Si réparties sur la plaque est assez faible (dans notre cas, moins de 1% de la superficie de la plaque). Par conséquent, l'émissivité et donc la température de la plaque restent identiques pendant toute la durée de la croissance.

## **II-3- Cinétique de croissance du silicium sélectif**

---

La plupart du temps, les études de cinétique se basent principalement sur trois aspects du mécanisme de croissance :

- l'adsorption des gaz précurseurs à la surface du substrat
- les réactions chimiques en surface
- la désorption de la surface de différentes espèces

Dès que la température de la phase gazeuse est assez élevée, les réactions en phase gazeuse peuvent avoir lieu et la décomposition des espèces présentes dans le mélange gazeux est rapide. Quant aux réactions de surface, elles requièrent la présence d'une molécule d'un précurseur venant de la phase gazeuse, qui entre en collision avec la surface du substrat. Selon son énergie, la structure et le taux de recouvrement de la surface du substrat par un film de diélectrique, la molécule du précurseur de silicium s'adsorbant à la surface peut se décomposer et réagir à la surface, ou bien s'évaporer directement dans la phase gazeuse. Pendant le procédé d'épitaxie, les sites de surface occupés peuvent être également libérés lors de la désorption des espèces adsorbées à la surface [Hierlemann 95].

Dans la suite de cette partie, nous allons discuter de l'influence des principaux paramètres de dépôt sur la cinétique de croissance des films Si SEG.

### II-3-1- Influence de la température de dépôt

Dans la littérature, deux régimes de croissance ont toujours été observés [Coon 93] :

- Un régime dit de haute température
- Un régime dit de basse température

Dans le domaine des hautes températures, la vitesse de croissance du silicium est limitée par le transport de matière du gaz précurseur à travers la phase gazeuse jusqu'à la surface du substrat. Par contre, dans le cas du régime des basses températures, la vitesse de croissance est pilotée par la couverture de la surface par les atomes adsorbés, donc par les cinétiques de désorption des espèces présentes à la surface de croissance. Ces deux domaines sont observés aussi bien en chimie sélective et non sélective et ceci quel que soit le précurseur de silicium utilisé.

C'est dans le domaine des basses températures de dépôt que se situe le domaine de température étudié dans ce chapitre. Dans ce domaine, le taux de croissance varie de manière exponentielle avec l'inverse de la température et est limitée par les réactions de surface. D'après la loi d'Arrhénius, la vitesse de croissance s'exprime de la manière suivante :

$$V = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{[II-3-1]}$$

A : constante

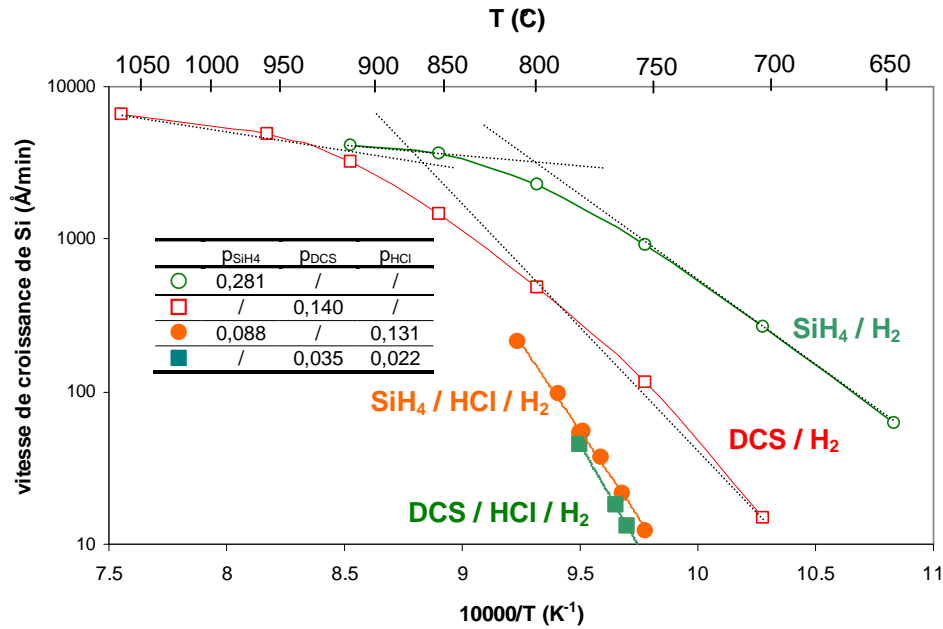
k : constante de Boltzman

T : température de dépôt

E<sub>a</sub> : énergie apparente d'activation

Plus la température de dépôt est élevée, plus la vitesse de croissance du silicium est élevée. Cette tendance est toujours observée quels que soient les gaz précurseurs et le type de substrat utilisé [Talbot 04] [Fellous 02] [Ribot 01].

La figure II-3 représente le tracé d'Arrhénius de la vitesse de croissance du silicium dans le cas d'une chimie SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, DCS/H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> et DCS/HCl/H<sub>2</sub>. Les systèmes SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> et DCS/H<sub>2</sub> étant destinés à concevoir des épitaxies de silicium non sélectives, le dépôt a été réalisé sur des plaques vierges, c'est-à-dire des plaques de silicium dépourvues de motifs de diélectrique. Les systèmes SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> et DCS/HCl/H<sub>2</sub> sont des chimies sélectives et les films de silicium répertoriés sur la figure II-3, sont sélectifs par rapport au Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

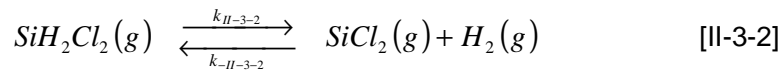


**Figure II-3 :** Tracé d'Arrhénius du taux de croissance du silicium pour des systèmes  $SiH_4/H_2$ ,  $DCS/H_2$ ,  $SiH_4/HCl/H_2$  et  $DCS/HCl/H_2$ . Pression de travail inférieure à 20Torr.

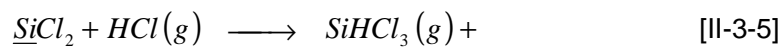
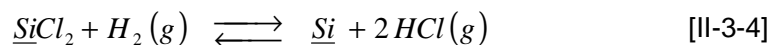
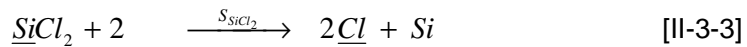
### II-3-1-1- Systèmes non sélectifs

Suivant la chimie du système non sélectif, la température de transition entre les deux régimes de croissance ne sera pas la même. Pour le système  $DCS/H_2$ , le domaine des hautes températures apparaît entre  $850^\circ C$  et  $900^\circ C$ . Par contre, pour la chimie à base de  $SiH_4$ , la transition entre les deux régimes de température se fait à une température plus faible :  $800^\circ C$ .

Si la température de dépôt est supérieure à  $900^\circ C$ , l'activation thermique est assez élevée pour permettre la décomposition de  $SiH_2Cl_2$  en  $SiCl_2$  et  $H_2$  dans la phase gazeuse [Claassen 80-b]. Le "(g)" dans l'équation [II-3-2] signifie que la molécule est à l'état de gaz.



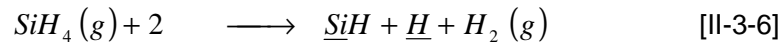
La molécule gazeuse de  $SiCl_2$  générée peut alors s'adsorber à la surface de silicium et réagir avec les sites de surface vacants (équation [II-3-3]) ou avec les espèces gazeuses  $H_2$  (équation [II-3-4]) et  $HCl$  (équation [II-3-5]) [Claassen 80-b]. Le symbole "  " représente un site libre à la surface de croissance. M signifie que l'espèce M (désignant une molécule ou un atome) est adsorbée à la surface du substrat.



L'adsorption directe de la molécule de DCS à la surface du substrat peut également entraîner la création d'espèce adsorbée  $\text{SiCl}_2$  (annexe A2). Au-delà de la température de transition, la vitesse de croissance du silicium est donc proportionnelle à la pression partielle du précurseur de silicium. Dans le cas du système  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ , la vitesse de croissance est également quasiment inchangée lorsque la température de dépôt est supérieure à  $850^\circ\text{C}$ . La région des hautes températures de dépôt est bien contrôlée par le flux incident des réactifs et leur coefficient de collage.

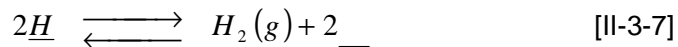
Dans le domaine des basses températures, la vitesse de croissance varie bien selon la loi d'Arrhénius (équation [II-3-1]). Le calcul des énergies d'activation apparentes de ces deux systèmes non sélectifs, révèle que la croissance du silicium est limitée par la cinétique de désorption à partir de la surface et par la disponibilité des sites libres pour l'adsorption du précurseur de silicium. L'énergie d'activation  $E_a$  calculée pour la croissance du silicium à partir de  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  est de 2,2 eV. Cette valeur est en accord avec les résultats de plusieurs auteurs tels que Claassen [Claassen 80-a] ou Regolini [Regolini 89]. Elle est très proche de l'énergie d'activation de la désorption de  $\text{H}_2$  de la surface de silicium (2 eV) [Hierlemann 95].

La désorption de  $\text{H}_2$  peut être le résultat de l'adsorption d'une espèce à la surface de croissance ou bien encore le produit de réaction de surface que nous allons décrire par la suite. Les mécanismes de décomposition du silane sur une surface de Si (100) ont été traités par Gates et al [Gates 90]. La chimisorption de la molécule de silane peut être décrite par la réaction finale suivante :



La molécule dans la phase gazeuse (distinguable par un "(g)" dans l'équation [II-3-6]) de  $\text{SiH}_4$ , se décompose à la surface du substrat. Cette réaction finale est le résultat d'une série de réactions qui créent des espèces en surface telles que  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$  et  $\text{H}$  (annexe A2). L'adsorption dissociative du silane nécessite deux sites de surface vacants (symbolisée par " $\_$ "). L'espèce Si provenant de la molécule  $\text{SiH}_4$ , est alors adsorbée à la surface du substrat (symbolisée par " $\underline{\text{SiH}}$ "), et une molécule de  $\text{H}_2$  se désorbe de la surface pour retourner dans la phase gazeuse.

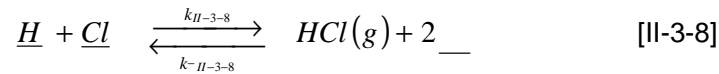
Les atomes d'hydrogène adsorbés bloquent les sites Si de surface, empêchant le dépôt de se réaliser et ceci d'autant plus que la pression partielle de  $\text{H}_2$  est élevée [Gates 91]. La désorption de l'hydrogène a été observée [Ning 93] via l'équation [II-3-7].



En étudiant la couverture des atomes H à la surface du silicium, Liehr et Gates ont constaté qu'aux basses températures de dépôt, la couverture en hydrogène était proche de la saturation [Liehr 90] [Gates 92]. Une plus forte température provoque la migration des atomes de H à la surface du substrat Si et entraîne la désorption de molécules  $\text{H}_2$ . Cette désorption de  $\text{H}_2$  de la surface de silicium permet de libérer des sites de surface qui seront disponibles pour la croissance du film épitaxié. Ceci confirme que la désorption de  $\text{H}_2$  contrôle la vitesse de croissance de Si, pour des températures de dépôt basses.

Pour la croissance du silicium à partir du système  $\text{DCS}/\text{H}_2$ , le calcul de l'énergie d'activation donne une valeur de 3.2 eV. Cette énergie d'activation

apparente est en accord avec plusieurs auteurs lorsque le calcul est effectué pour des températures inférieures à 800°C [Coon 93]. Cette valeur est similaire aux énergies apparentes d'activation des réactions de désorption de l'espèce HCl dans la phase gazeuse (3,17 eV [Hierlemann 95]). A basse température, l'énergie thermique n'est pas assez grande pour amorcer la décomposition du dichlorosilane dans la phase gazeuse [Smith 77] [Claassen 80-a]. La molécule de DCS s'adsorbe directement sur la surface et se décompose entre autres en espèces  $\underline{H}$  et  $\underline{Cl}$ . Les espèces adsorbées par la surface peuvent alors désorber en HCl lors de la réaction de surface entre ces deux espèces adsorbées (équation [II-3-8]).



La désorption de HCl peut également être le résultat de l'interaction entre une molécule gazeuse de H<sub>2</sub> et des atomes de Cl adsorbés (équation [II-3-9]) [Oshita 91]. D'après cette équation [II-3-9], plus la pression partielle de H<sub>2</sub> est élevée, plus le nombre de sites disponibles pour la croissance est grand et plus le taux de croissance est susceptible d'être élevé.



Ces deux mécanismes (équations [II-3-8] et [II-3-9]) suggèrent que les cinétiques de croissance du silicium à partir de la chimie DCS/H<sub>2</sub> sont contrôlées par les cinétiques de désorption de HCl, qui libèrent ainsi des sites de surface pour l'adsorption du dichlorosilane. En effet, les calculs réalisés par Coon [Coon 93] ont révélé que la désorption de HCl est l'étape limitante pour la croissance de silicium réalisée à partir du DCS, dans le régime des basses températures (entre 650°C et 900°C). Aux faibles températures, la surface de silicium est saturée et la désorption de HCl est indispensable pour produire des sites de surface libre pour l'adsorption de la molécule SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le système DCS/H<sub>2</sub> se trouve bien dans un régime de croissance contrôlé par les réactions de surface.

En observant les tracés d'Arrhénius des deux chimies non sélectives (figure II-3), on remarque qu'à température égale, la vitesse de croissance du silicium avec le système SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> est supérieure à celle du silicium déposé avec la chimie DCS/H<sub>2</sub> d'au moins un facteur 10. Cet avantage permettra de réduire le budget thermique pour certaines applications.

### II-3-1-2- Chimies sélectives

Regardons maintenant les tracés d'Arrhénius des procédés sélectifs SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> et DCS/HCl/H<sub>2</sub> (figure II-3). Entre 800°C et 750°C, les vitesses de croissance du silicium sélectif par rapport au Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour ces deux chimies, sont exponentiellement dépendantes de l'inverse de la température de dépôt, suivant la loi d'Arrhénius (équation [II-3-1]).

Pour assurer une bonne sélectivité du dépôt vis-à-vis du diélectrique (surtout dans le cas du nitrure de silicium), l'ajout de l'acide chlorhydrique est indispensable. Le gaz HCl introduit dans la phase gazeuse s'ajoute au HCl désorbé lors des réactions [II-3-8] et [II-3-9] qui est aussi susceptible de s'adsorber à la surface. Le gaz HCl introduit aura alors pour effet immédiat de déséquilibrer la réaction réversible [II-3-8]. Il en résulte une plus grande concentration des espèces adsorbées  $\underline{H}$  et  $\underline{Cl}$  (équation [II-3-8]). L'atome adsorbé  $\underline{H}$  pourra à son tour interagir avec un autre atome  $\underline{H}$  suivant l'équation [II-3-7] et libérer ainsi une molécule de H<sub>2</sub> dans la phase gazeuse. L'atome adsorbé de chlore (symbolisé par  $\underline{Cl}$ ) décrit par

l'équation [II-3-8], va perturber la cinétique de croissance du silicium, en occupant un site vacant à la surface de croissance.

Les énergies d'activation apparentes des systèmes  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$  sont respectivement égales à 4,5 eV et 5,3 eV. Comparées aux procédés non sélectifs, ces énergies d'activation sont plus élevées. Les cinétiques de croissance sélective sont donc plus sensibles aux variations de température de dépôt. Dans le domaine de température étudié, la cinétique de croissance est limitée par des réactions de surface fortement activées thermiquement. Or dans ce domaine de basse température, les mécanismes de croissance sont tellement complexes qu'il est difficile d'identifier une réaction unique comme étant l'étape limitante du dépôt. Nous pourrions cependant supposer que l'ajout de HCl dans la phase gazeuse augmente la sensibilité du taux de croissance à la température. En effet, Bodnar [Bodnar 97] et Ribot [Ribot 01] ont calculé des énergies d'activation proches de 3 eV à partir d'un système  $\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$  (tableau II-1). Toutefois, ces énergies sont très proches de celle obtenue par Dutartre [Dutartre 01] avec une chimie  $\text{DCS}/\text{H}_2$ .

L'une des principales différences entre les conditions de dépôt de ces auteurs et les nôtres, est le type de plaque utilisé pour réaliser les dépôts. Ces auteurs ont étudié la variation du taux de croissance de Si avec la température de dépôt sur des plaques vierges, c'est-à-dire totalement recouvertes de silicium (c'est-à-dire sans motif). Or nos études ont été réalisées sur des plaques nitrure, recouvertes à 99% de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (avec 1% de motifs silicium réparti sur toute la plaque). Le type de plaque utilisé, peut-il influencer l'énergie d'activation des dépôts de Si dans le domaine des basses températures ? Des dépôts Si SEG sur plaque oxyde (c'est-à-dire une plaque recouverte à 99% de  $\text{SiO}_2$  et 1% de motifs Si réparti sur toute la superficie de la plaque) ont été élaborés à partir d'une chimie  $\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$  par Fellous [Fellous 02]. L'énergie d'activation apparente de tels films Si est égale à 5,9 eV, ce qui est une valeur similaire aux énergies calculées dans le cas d'un film Si SEG déposé sur des plaques nitrure. La nature du diélectrique présent à la surface ne semble pas influencer l'énergie d'activation apparente du système. Par contre, la présence de diélectrique semble modifier l'énergie d'activation apparente des couches Si, en rendant les mécanismes de croissance beaucoup plus complexes.

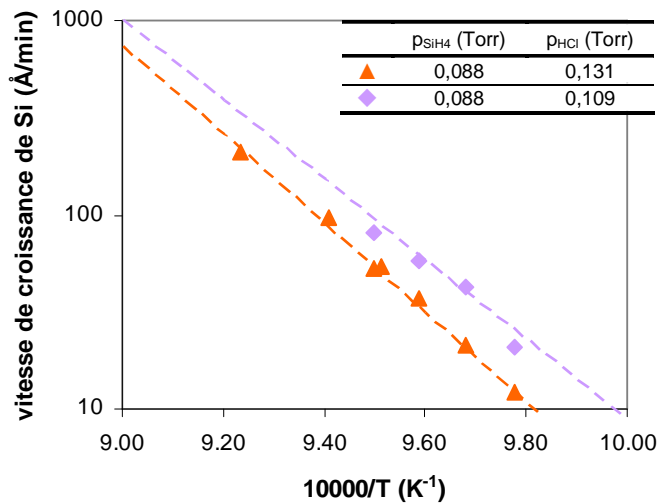
Système	Référence	Energie d'activation (eV)	Type de plaque
$\text{SiH}_4/\text{H}_2$	[Dutartre 01]	2,2	Vierge (sans motif)
$\text{DCS}/\text{H}_2$	[Dutartre 01]	3,1	Vierge (sans motif)
$\text{SiH}_4/\text{H}_2$	[Fellous 02]	2,1	Vierge (sans motif)
$\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$	Cette étude	4,5	Nitrure (avec motif)
$\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$	Cette étude	5,3	Nitrure (avec motif)
$\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$	[Bodnar 97]	3,0	Vierge (sans motif)
$\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$	[Ribot 01]	2,9	Vierge (sans motif)
$\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$	[Fellous 02]	5,9	Oxyde (avec motif)

**Tableau II-1** : Energies d'activation apparentes pour des systèmes  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ,  $\text{DCS}/\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$ .

Remarquons que la sensibilité aux variations thermiques du dépôt est semblable pour les deux systèmes,  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$ , contrairement aux systèmes non sélectifs. De plus, leurs vitesses de croissance du silicium sont identiques, contrairement à ce que nous avons souligné en comparant les chimies

$\text{SiH}_4/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{H}_2$ . Le fait de ne plus percevoir de différence entre le taux de croissance des deux systèmes sélectifs est sûrement dû aux pressions partielles du précurseur de silicium qui ne sont pas identiques à celles appliquées dans les systèmes non sélectifs  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{H}_2$ . Les pressions partielles ont été modifiées afin d'obtenir un dépôt SEG possédant un taux de croissance raisonnable.

En diminuant la pression partielle de HCl, la vitesse de croissance du Si SEG augmente, surtout aux faibles températures de dépôt (figure II-4). A partir de la figure II-4, on note que la réduction de la quantité de HCl introduit dans la phase gazeuse, diminue la sensibilité de la vitesse de croissance aux variations de la température. En diminuant la pression partielle de HCl d'environ 16,5%, l'énergie d'activation passe de 4,54 eV à 4,07 eV. Par conséquent en jouant sur la température de dépôt et sur la pression partielle de HCl, l'énergie d'activation peut être réduite.



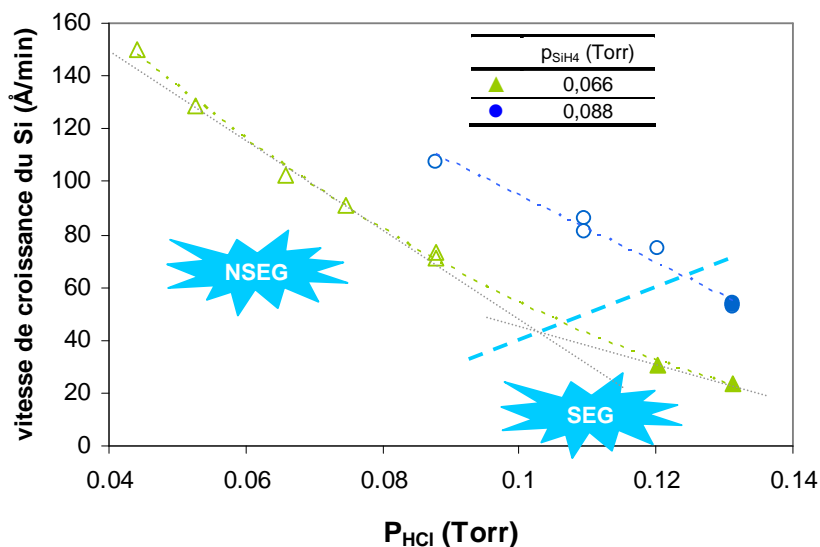
**Figure II-4 :** Tracé d'Arrhénius du taux de croissance de films Si SEG déposé à l'aide du système  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ , pour deux pressions partielles de HCl. Dépôt sur plaque nitrure.

### II-3-2- Influence de la pression partielle de HCl

Précédemment, nous avons vu que la présence de HCl dans le mélange de gaz facilitait la sélectivité par rapport au diélectrique recouvrant la surface de la plaque. Cependant, plus la quantité de HCl ajoutée est importante, plus le taux de croissance est réduit. Il faut donc trouver un compromis entre sélectivité et vitesse de croissance élevée. Dans ce paragraphe nous allons décrire l'influence de la pression partielle de HCl dans le cas de la chimie  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ .

La figure II-5 représente le taux de croissance du Si en fonction de la pression partielle de HCl, pour deux pressions partielles de silane. De manière générale, le taux de croissance décroît lorsque le gaz HCl est ajouté au mélange gazeux. Sur la figure II-5, les ronds et les losanges pleins représentent des films Si SEG, alors que les ronds et les losanges vides symbolisent des couches Si non sélectives.





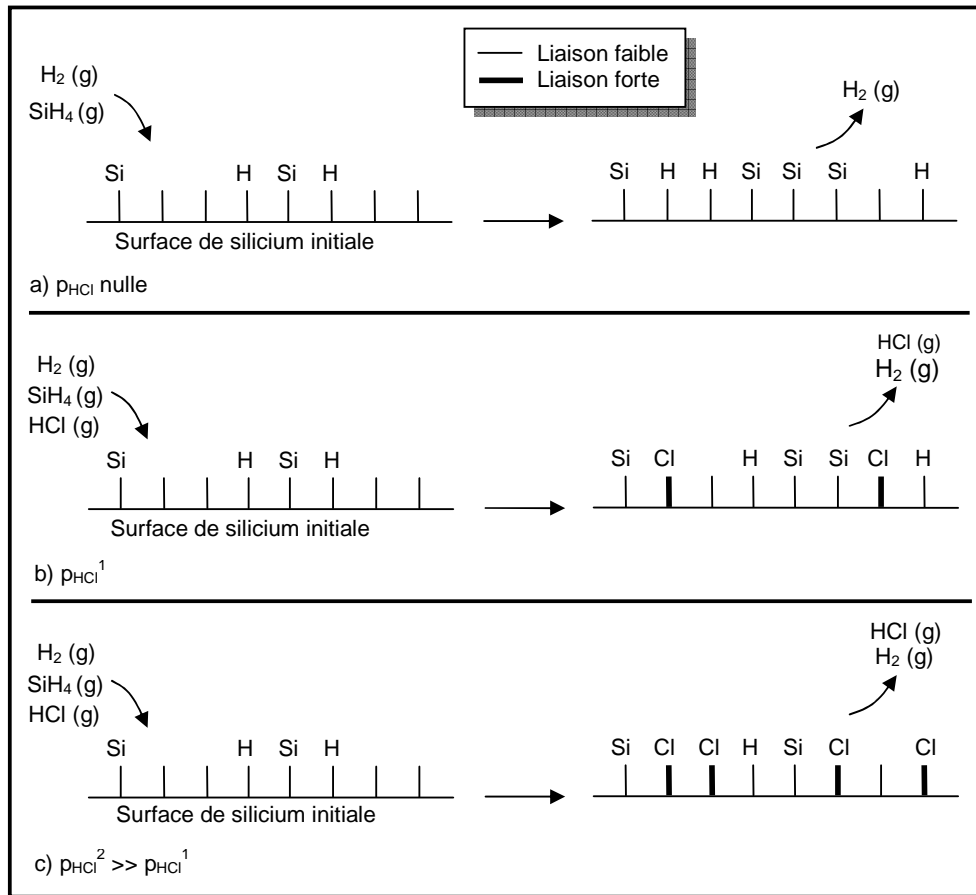
**Figure II-5** : Taux de croissance de films silicium en fonction de la pression partielle de HCl. Le film Si est déposé sur une plaque nitrure à 780°C. Les dépôts sélectifs sont représentés par des points pleins et les dépôts non sélectifs par des points vides.

Cette diminution du taux de croissance de silicium est généralement attribuée à l'adsorption d'atomes d'hydrogène et de chlore à la surface de croissance. Ces atomes peuvent provenir des différents gaz présents dans le mélange gazeux. Dans le cas de la figure II-5, seules les pressions partielles de silane et de HCl varient. Lorsque la pression partielle de silane augmente, à  $p_{HCl}$  fixée, la vitesse de croissance du silicium augmente logiquement, puisqu'une plus grande quantité de silane et donc d'atome de Si, est amenée près de la surface de croissance.

A pression partielle de silane fixée,  $p_{HCl}$  influence aussi le taux de croissance. Dans le cas du système  $SiH_4/HCl/H_2$  étudié ici, lorsque  $p_{HCl}$  est nulle, les sites de croissance sont occupés par des atomes adsorbés de H et de Si. Des molécules de  $H_2$  peuvent se désorber de la surface suivant la réaction [II-3-7], laissant ainsi des sites libres disponibles pour la croissance de silicium (figure II-6-a).

Dès que le gaz HCl est introduit dans le mélange gazeux, cette molécule peut se dissocier suivant l'inverse des équations [II-3-8] et [II-3-9], et des atomes de chlore Cl peuvent s'adsorber à la surface. Notons que l'énergie de liaison de Si-Cl est plus forte que celle de la liaison Si-H. Il sera donc plus difficile aux atomes de Cl de se désorber de la surface de silicium en molécule gazeuse HCl et ainsi de laisser des sites libres pour l'adsorption d'atomes de Si (figure II-6-b). C'est sans doute pour cette raison que dès qu'une faible quantité de gaz HCl est rajoutée dans le système  $SiH_4/H_2$ , la vitesse de croissance du silicium chute rapidement et ceci d'autant plus que la pression partielle de HCl devient élevée.

A une certaine pression partielle élevée de HCl ( $p_{HCl} = 0,104$  Torr, pour  $p_{SiH_4} = 0,066$  Torr), on distingue un ralentissement de la chute du taux de croissance du dépôt Si. Nous supposons qu'au-delà de cette forte  $p_{HCl}$ , un grand nombre de sites de croissance est occupé par des atomes Cl (figure II-6-c). Par conséquent, le nombre de sites vacants, est très faible. Si  $p_{HCl}$  augmente encore, les atomes Cl continueront à s'adsorber sur les quelques sites de surface encore libres. Le taux de croissance du silicium diminuera, mais beaucoup moins qu'à faible  $p_{HCl}$ .



**Figure II-6** : Schéma de réactions susceptibles d'être présentes à la surface de croissance silicium pour un système SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>.

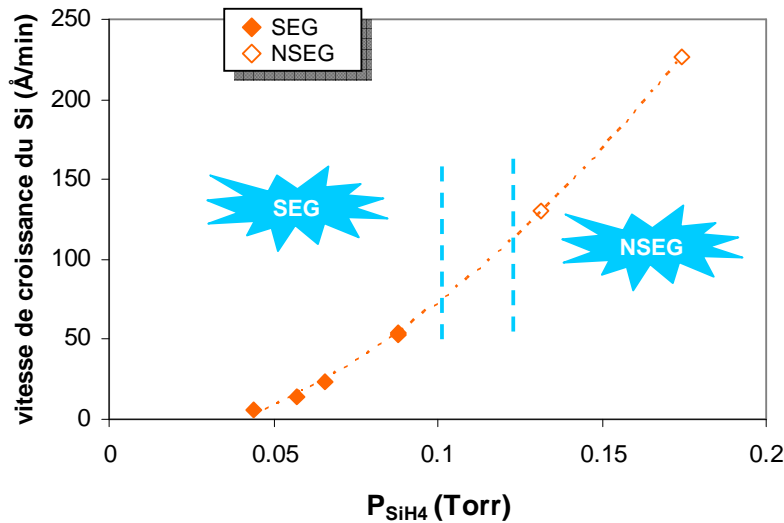
Sur la figure II-5, nous pouvons remarquer que le changement de cinétique du silicium coïncide avec le changement de sélectivité du film épitaxié vis-à-vis des zones de nitrure de silicium. En effet, à partir de 0,104 Torr de HCl (pour  $p_{\text{SiH}_4} = 0,066$  Torr), le dépôt devient sélectif par rapport à Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'énergie de liaison de N-H est plus forte que celle de la liaison N-Cl. Les atomes de H s'adsorberont donc préférentiellement sur les sites N et les atomes de Cl sur les sites Si de la surface du film Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La passivation de la surface de nitrure par les atomes de H vient essentiellement de la molécule gazeuse H<sub>2</sub> (inverse de l'équation [II-3-7]), qui est le gaz vecteur. Cependant, il reste des sites vacants, et en particulier des sites Si où pourront s'adsorber des molécules de silane. Nous supposons qu'en se dissociant, la molécule HCl va produire des atomes de chlore qui pourront s'adsorber dans les sites Si. Par conséquent, plus la pression partielle de HCl est importante dans le mélange gazeux, plus le nombre de sites libres à la surface du nitrure est réduit, ce qui favorise la sélectivité du dépôt Si.

### II-3-3- Influence de la pression partielle de silane

La figure II-7 décrit la vitesse de croissance de films Si SEG déposés sur des plaques recouvertes à 99% de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en fonction de la pression partielle de silane, la pression partielle de HCl étant fixée à 0,131 Torr. De toute évidence, la vitesse de croissance du silicium augmente avec la pression partielle de SiH<sub>4</sub>. Dans nos

conditions de dépôt, il existe cependant un changement de cinétique au-delà de 0,1 Torr de  $\text{SiH}_4$ , correspondant à la perte de sélectivité du dépôt.

Sur la figure II-5, nous avons pu remarquer que plus la pression partielle de silane était élevée, plus le changement de cinétique, et par la même occasion le changement de sélectivité du dépôt de silicium, se faisait à forte pression partielle de HCl. Par conséquent, pour une pression partielle de HCl donnée, le dépôt pourra être sélectif pour une certaine pression partielle de silane et non sélectif pour une pression partielle de silane plus forte. C'est ce que nous observons sur la figure II-7.



**Figure II-7 :** Taux de croissance de film silicium en fonction de la pression partielle de silane, à 780°C.  $p_{\text{HCl}} = 0,131$  Torr. Tous les films Si ont été déposés sur des plaques niture.

La molécule  $\text{H}_2$  provenant de la décomposition des molécules de silane étant négligeable par rapport à la pression partielle de  $\text{H}_2$  du gaz vecteur, seul le rapport Cl/Si semble pouvoir expliquer la perte de sélectivité aux fortes pressions partielles de  $\text{SiH}_4$  observée sur la figure II-7.

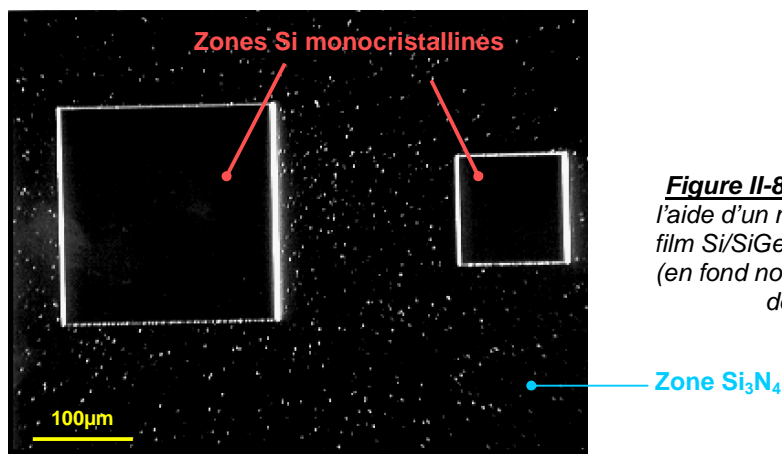
Il paraît probable que durant le dépôt du silicium, la diffusion en phase gazeuse et en surface va entraîner la désorption d'espèces à la surface de Si et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , plus ou moins facilement suivant les réactions qui auront lieu en surface. Les sites de croissance ainsi libérés, peuvent être à nouveau occupés par des atomes de Si, Cl ou H. Nous supposons que lorsque la pression partielle de silane augmente (à  $p_{\text{HCl}}$  fixée), la probabilité d'adsorption de la molécule  $\text{SiH}_4$  sur ces sites de croissance vacants, est plus grande que celle de l'adsorption de HCl. Des atomes de Si pourront ainsi s'adsorber à la surface de Si et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Pour retrouver un dépôt sélectif, il faut augmenter  $p_{\text{HCl}}$ . Ces hypothèses peuvent expliquer la perte de sélectivité du dépôt de silicium et l'augmentation du taux de croissance aux fortes pressions partielles de silane.

### **II-3-4- Sélectivité du dépôt de silicium suivant la température de dépôt**

Intéressons nous maintenant à la sélectivité des dépôts de silicium. Comme nous l'avons déjà défini auparavant, l'épitaxie de silicium sur un substrat de silicium recouvert partiellement de zones diélectriques est dite sélective lorsque le dépôt de silicium a lieu uniquement dans les zones de silicium monocristallin. La sélectivité d'un dépôt est un procédé très complexe et dépend de plusieurs paramètres. L'un des ces paramètres est la nature du diélectrique : la sélectivité ne sera pas la même

vis-à-vis d'un oxyde de silicium et d'un nitrure de silicium. La proportion de la surface couverte par des zones diélectriques agira également sur la nucléation du silicium sur le diélectrique. Bien évidemment, la très grande majorité des paramètres intrinsèques au dépôt vont fortement modifier la sélectivité. Ces paramètres sont la température de croissance, la durée et l'épaisseur des dépôts effectués et la pression partielle des gaz utilisés (en particulier celle de HCl).

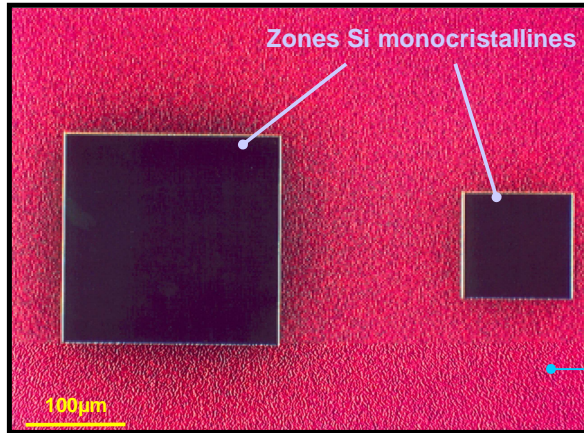
L'un des moyens de caractérisation les plus pratiques pour visualiser rapidement la perte de sélectivité du dépôt est l'observation de la plaque au microscope optique en fond noir. Cette technique est un outil de référence puisque son utilisation est facile, rapide et non destructive (annexe A5). Nous considérons qu'un dépôt est à la limite de la sélectivité lorsque quelques noyaux de silicium (environ 100 noyaux par  $\text{mm}^2$ ) sont visibles à la surface du diélectrique (ici le nitrure de silicium), lors de l'observation du film au microscope optique en fond noir (figure II-8).



**Figure II-8** : Photographie prise à l'aide d'un microscope optique d'un film Si/SiGe SEG sur plaque nitrure (en fond noir). Présence de noyaux de Si sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

La détection d'un noyau de silicium à la surface du diélectrique n'est possible que si la taille du noyau a atteint une valeur minimale supérieure à la limite de détection de l'outil utilisé. Dans le cas du microscope optique, cette limite de détection dépend principalement de la sensibilité de l'œil de l'observateur. La durée du dépôt conditionne l'épaisseur déposée, mais aussi la taille des noyaux de Si présents à la surface du diélectrique. Si l'épaisseur du film sélectif n'est pas assez importante, même si le procédé est non sélectif, aucun noyau de silicium n'apparaîtra, ou ne sera détecté par l'observateur, sur le diélectrique. Une épaisseur minimale devra donc être déposée pour être certain que les noyaux seront détectés. Pour nos études, cette épaisseur limite devra atteindre une valeur estimée expérimentalement entre  $400\text{Å}$  et  $500\text{Å}$ . Cette épaisseur est supérieure à celle requise pour une base de transistor bipolaire. En-dessous de cette épaisseur, il nous sera impossible de juger de la réelle sélectivité du dépôt par microscopie optique ou encore par MEB.

Si la sélectivité est complètement perdue vis-à-vis du diélectrique, un film polycristallin continu apparaît autour des zones monocristallines (figure II-9). Suivant les conditions de dépôt et l'épaisseur de la couche polycristalline, la couleur de cette dernière, observée par microscope optique, sera modifiée. En fond noir, la couche continue peut ne plus être détectable.



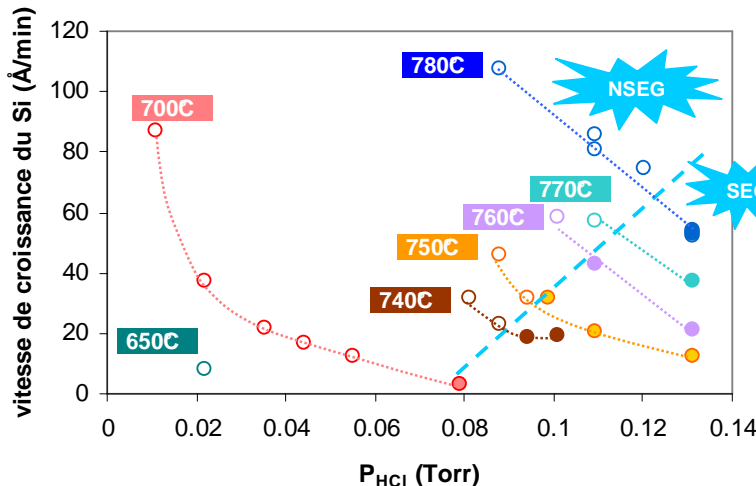
**Figure II-9** : Photographie prise à l'aide d'un microscope optique d'un film Si/SiGe NSEG sur plaque nitrure (en fond noir).

Zone  $\text{Si}_3\text{N}_4$  recouverte d'un film polycristallin Si/SiGe

Le seuil de détection des noyaux de Si de nos outils de mesure nous a amené à définir deux domaines lors de l'observation de la sélectivité : un domaine sélectif et un domaine non sélectif. De façon tout à fait empirique, nous situons la limite entre les domaines SEG et NSEG à une densité égale ou supérieure à 100 noyaux par  $\text{mm}^2$ .

La figure II-10 regroupe la vitesse de croissance des dépôts de silicium SEG ou NSEG en fonction de la pression partielle de HCl. Chaque rond plein représente un dépôt sélectif par rapport au nitrure de silicium. Les autres points (ronds vides) symbolisent un dépôt non sélectif. Sur cette figure II-10, l'étude de la sélectivité des dépôts Si a été réalisée à différentes températures de dépôt comprises entre 650°C et 780°C, la pression partielle de silane étant identique pour tous les dépôts ( $p_{\text{SiH}_4} = 0,088$  Torr).

Pour une température donnée, la vitesse de croissance diminue au fur et à mesure que  $p_{\text{HCl}}$  augmente (voir paragraphe II-3-2). Avec la série de dépôts élaborés à 700°C, nous remarquons distinctement le changement de cinétique lorsque la pression partielle de HCl augmente. En effet, une forte réduction de la vitesse de croissance est observée aux très faibles pressions partielles de HCl ( $p_{\text{HCl}}$  inférieure à 0,02 Torr), puis la diminution du taux de croissance est plus faible, comme nous le supposons à 780°C avec une pression partielle de silane de 0,066 Torr (paragraphe II-3-2). Autre résultat confirmé, la diminution du taux de croissance du silicium avec la diminution de la température de dépôt (à une pression partielle de HCl fixée).

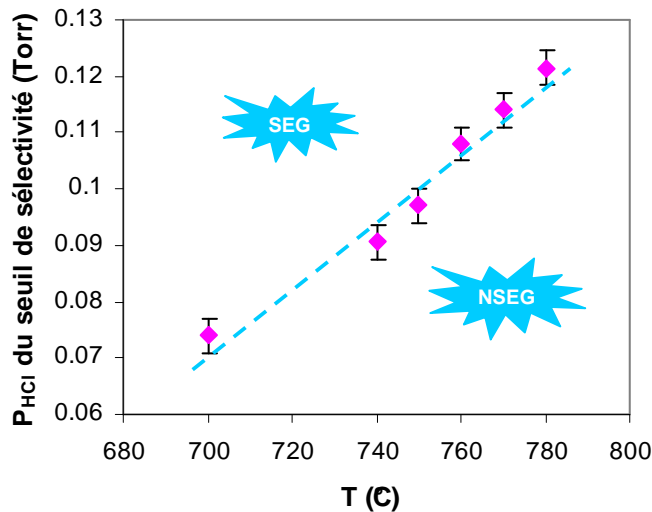


**Figure II-10** : Vitesse de croissance de film Si en fonction de la pression partielle de HCl pour différentes températures de dépôt.  $p_{\text{SiH}_4} = 0,088$  Torr. Les ronds pleins symbolisent les dépôts SEG et les ronds vides symbolisent les dépôts NSEG.

Pour chaque température de dépôt, nous avons déterminé le seuil de sélectivité délimitant le domaine de pression partielle de HCl où le dépôt de Si est sélectif, et l'autre domaine où le film de Si n'est plus sélectif par rapport au  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Par définition, le seuil de sélectivité désigne la pression partielle de HCl limite nécessaire pour obtenir un dépôt sélectif par rapport au diélectrique.

En comparant les différentes séries de points, on peut noter que plus la température de dépôt est basse, plus le seuil de sélectivité est atteint pour une pression partielle de HCl faible. Par conséquent, plus un film de silicium sera déposé à basse température, plus la pression partielle de HCl pourra être diminuée, tout en restant sélectif par rapport au nitrure de silicium. Ce comportement est favorable à la réduction du budget thermique des épitaxies.

Pour chaque température de dépôt étudiée, nous avons déterminé une pression partielle de HCl approximative du seuil de sélectivité. Cette pression partielle minimale requise pour obtenir la sélectivité est reportée sur la figure II-11 en fonction de la température de croissance. Elle délimite le domaine sélectif du domaine non sélectif. La barre d'erreur sur la pression partielle de HCl du seuil de sélectivité a été estimée en tenant compte de la difficulté à déterminer la perte de sélectivité et de la différence des épaisseurs des épitaxies sélectives de silicium.



**Figure II-11** : Pression partielle de HCl seuil en fonction de la température de dépôt.  
 $p_{\text{SiH}_4} = 0.088$  Torr.

### II-3-5- Comparaison entre les chimies à base de silane et de DCS

Les deux systèmes  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$  et  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  contiennent les mêmes atomes : Si, H et Cl. La différence principale entre ces deux chimies est la quantité de ces atomes amenés au-dessus de la surface de la plaque.

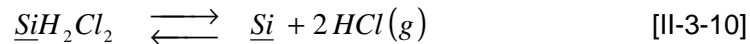
Dans le tableau II-2, nous avons reporté les vitesses de croissance des deux systèmes sélectifs, ainsi que les conditions des dépôts. Les deux films ont été déposés à la même température, ainsi qu'à la même pression de travail. Les flux des autres gaz ont été optimisés afin d'avoir un dépôt sélectif par rapport au nitrure, tout en ayant un taux de croissance maximum.

Système	T (°C)	V <sub>Si</sub> (Å/min)	Type de plaque	
SiH <sub>4</sub> /HCl/H <sub>2</sub>	780	50	nitruce	SEG
DCS/HCl/H <sub>2</sub>	780	10	nitruce	SEG

**Tableau II-2** : Comparaison de la cinétique de croissance des systèmes DCS/HCl/H<sub>2</sub> et SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>

En comparant les deux systèmes sélectifs, nous constatons un gain important sur la vitesse de croissance du silicium. Le taux de croissance de Si SEG est multiplié par 5 lorsque le dépôt est élaboré avec le mélange de gaz à base de silane.

Avec le système SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, la décroissance de la vitesse de croissance dépend linéairement de la quantité de HCl ajoutée [Claassen 80-b]. Cependant la diminution initiale du taux de croissance n'est pas aussi rapide que celle observée avec le système SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> [Bloem 80]. Avec la chimie SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, la réduction rapide du taux de croissance est expliquée par l'occupation des sites de croissance par les atomes Cl, lors de l'addition de faibles quantités de HCl. L'absence de cette diminution initiale rapide avec le système SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/HCl/H<sub>2</sub> nous amène à la conclusion que la quantité d'atomes adsorbés de chlore occupant des sites de croissance est initialement non négligeable. En effet, même sans ajout de HCl, des atomes de Cl sont produits en particulier lors de l'adsorption de la molécule de DCS (équation [II-3-10]).



Précédemment, nous avons émis l'hypothèse que l'adsorption d'atomes de chlore à la surface de silicium ralentissait le taux de croissance de silicium SEG. Dans le système SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, la quantité d'atomes Cl à la surface de croissance est plus faible que la quantité d'atomes H adsorbés, ce qui n'est pas le cas dans le système DCS/HCl/H<sub>2</sub>. Or, la liaison Si-H est moins stable que la liaison Si-Cl. Les atomes de H désorbent alors plus facilement de la surface de silicium, laissant ainsi libres les sites de croissance. C'est le phénomène inverse qui se produit avec les atomes de chlore. Ceci peut expliquer la grande différence entre les taux de croissance des films Si SEG obtenus avec les chimies à base de silane et de dichlorosilane.

### II-3-6- Effet de charge local

De précédentes études ont démontré que la cinétique de croissance sur des substrats recouverts partiellement de diélectrique différait de la cinétique de croissance sur des plaques sans diélectrique [Menon 01] [Ishitani 86]. Cette différence fait apparaître des variations de la vitesse de croissance des couches épitaxiées Si, qui ont pour origine le taux d'ouverture sur la plaque (effet de charge global) et la taille des zones ouvertes (effet de charge local). Ces effets de charge posent des difficultés dans l'application du procédé d'épitaxie sur les dispositifs.

Il est admis que l'origine de ces effets de charge est principalement due à deux facteurs : un facteur thermique et un facteur chimique. L'effet thermique dépend essentiellement de l'émissivité de la plaque, alors que l'effet chimique est généré par la différence de la longueur de diffusion des espèces en surface et les mécanismes

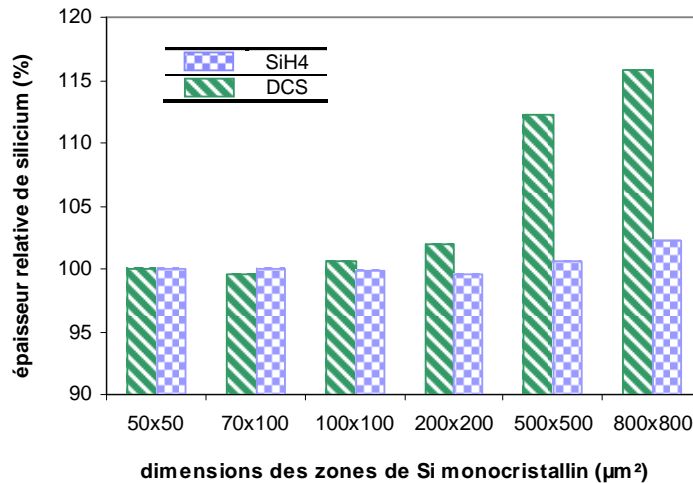


de réactions de surface. Dans notre cas, le film étudié étant sélectif et le taux de recouvrement des zones de silicium monocristallin étant très faible, l'émissivité de la plaque ne change pas au cours du dépôt. Dans notre cas, seul l'effet chimique va influencer les effets de charge. Mais en général, ce dernier est plus important pour une épitaxie sélective que non sélective [Yamamoto 05].

Les plaques utilisées pour réaliser nos études matériaux possèdent des zones de silicium monocristallin (qui sont les zones d'épitaxie) et des zones de nitrure de silicium. Les zones de silicium représentent environ 1% de la superficie totale de la plaque. Ces 1% ne sont pas regroupés à un seul endroit de la plaque, ni en un seul motif. En fait, les zones silicium monocristallines sont réparties sur toute la surface de la plaque, en motifs de différentes tailles (annexe A3). Ces zones sont similaires à celles présentes sur les plaques de lot et, nous nous sommes intéressés à l'effet de charge local de nos films sélectifs, en fonction de la dimension de zones monocristallines, en mesurant l'épaisseur des films Si SEG.

L'effet de charge local est sans doute le sujet le plus critique puisque l'utilisation de dispositifs de différentes tailles est souvent nécessaire. En effet, le transport latéral des espèces déposées cause un taux de croissance local dépendant de la taille des motifs de silicium. De plus l'ouverture des dispositifs étant plus petite que l'ouverture des zones de mesure, il est difficile d'évaluer l'effet de charge local sur les dispositifs. En effet, en utilisant uniquement des techniques simples et non destructives (telle que l'ellipsométrie) comme dans notre cas, la caractérisation des films dans des zones de l'ordre de grandeur de la taille des transistors ( $<1\mu\text{m}^2$ ) n'est pas réalisable.

Deux dépôts Si SEG ont été élaborés sur deux plaques nitrure décrites précédemment : un avec la chimie à base de dichlorosilane et l'autre avec la chimie à base de silane. Sur la figure II-12, l'épaisseur relative des couches Si est représentée en fonction des surfaces des zones monocristallines pour les deux systèmes.



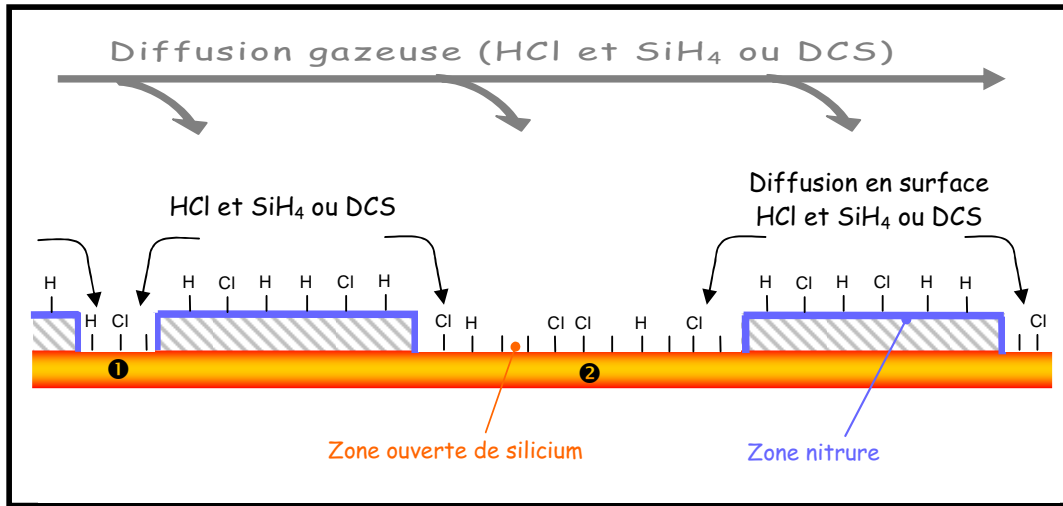
**Figure II-12 :** Epaisseur relative de silicium par rapport à la zone de dimensions  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , en fonction de la dimension des zones de silicium pour les systèmes DCS/HCl/H<sub>2</sub> et SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>. Dépôts réalisés sur plaque nitrure à 780°C.

Aux faibles dimensions de zone silicium (entre  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ), l'épaisseur des films Si SEG est sensiblement inchangée et ceci pour les deux chimies sélectives. Par contre, pour les zones de dimensions plus grandes, l'évolution des épaisseurs pour les deux systèmes diffère. En effet, avec la chimie à base de dichlorosilane, l'épaisseur de silicium augmente d'environ 15% lorsque la surface de la zone ouverte est comprise entre  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ , alors qu'elle n'augmente que de seulement 2% avec le système SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>. L'effet de



charge local est donc beaucoup moins important lorsque le silane est utilisé comme précurseur de silicium.

Pour les deux systèmes reportés sur la figure II-12, il s'agit de dépôts sélectifs par rapport au nitrure de silicium. Plus précisément, les conditions de dépôt sont telles que nous nous situons au seuil de sélectivité. Nous supposons donc que la surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est passivée principalement d'atomes H (provenant du gaz  $\text{H}_2$ ) sur les sites N et d'atomes Cl sur les sites Si. Ces atomes de chlore adsorbés à la surface semblent provenir essentiellement de la molécule gazeuse HCl, puisque dès que sa pression partielle diminue, le dépôt n'est plus sélectif par rapport au nitrure de silicium (puisque nous sommes au seuil de sélectivité). Lorsque le dépôt est sélectif, les molécules du précurseur de silicium ont par conséquent une faible probabilité de s'adsorber à la surface du nitrure. Ces molécules peuvent alors diffuser vers les zones ouvertes de silicium (figure II-13). A la surface de silicium, il existe des atomes adsorbés d'hydrogène et de chlore (provenant du précurseur de silicium et/ou de la molécule gazeuse HCl) et des sites de surface vacants. Ces derniers peuvent accueillir les molécules gazeuses, dont le précurseur de silicium.



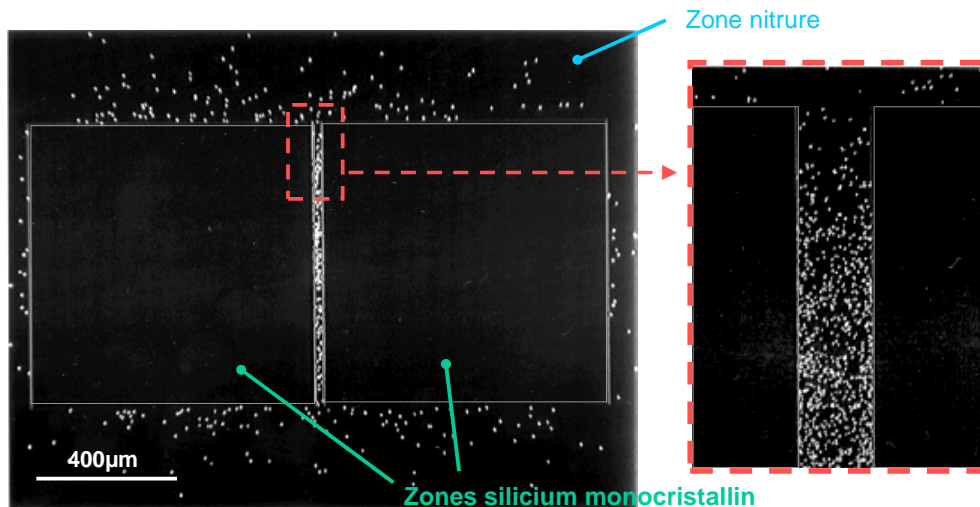
**Figure II-13** : Schéma de la diffusion des espèces gazeuses près d'une petite zone ouverte isolée (1) et d'une grande zone isolée (2), lorsque le dépôt de Si est sélectif par rapport au nitrure de silicium.

Nous supposons qu'il existe un phénomène d'appauvrissement de l'espèce réactive (DCS ou  $\text{SiH}_4$ ) au-dessus des zones de silicium. Ce phénomène s'accroît lorsque la taille des motifs augmente. Ceci traduit donc une plus grande consommation des espèces réactives dans les grandes zones de silicium. Ceci peut par conséquent expliquer la diminution du taux de croissance du silicium lorsque la surface des motifs diminue.

Nous notons aussi une plus forte influence de la taille des motifs sur la vitesse de croissance du silicium avec la chimie à base de DCS. Dans le cas de la chimie à base de silane, l'adsorption de la molécule de  $\text{SiH}_4$  dans les zones ouvertes de silicium n'entraîne pas la formation de HCl et donc d'atomes Cl. La seule source d'atomes Cl est la molécule HCl. Or, comme nous l'avons supposé précédemment, le principal rôle de HCl dans le système  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  est de passiver la surface  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La croissance dans les zones ouvertes de silicium sera donc peu gênée par l'occupation de sites de croissance par les atomes de chlore. Par contre, lors de l'adsorption de la molécule de DCS sur un site libre à la surface de silicium (équation

[II-3-10]), la molécule se décompose en un atome de Si adsorbé et en molécules gazeuses HCl. Ces molécules HCl peuvent à leur tour s'adsorber à la surface de Si en produisant des atomes H et Cl adsorbés (inverse de l'équation [II-3-8]). Précédemment, nous avons supposé que les atomes adsorbés H désorbaient plus facilement des sites Si que les atomes Cl. Par conséquent, la production (à partir de la molécule de DCS) et l'adsorption des molécules de HCl peuvent empêcher l'adsorption d'autres molécules de DCS et donc ralentir la vitesse de croissance du silicium sélectif. L'apport "secondaire" de HCl dans la chimie à base de dichlorosilane peut probablement expliquer la plus grande différence du taux de croissance suivant la taille des motifs de silicium.

En regardant la sélectivité des dépôts de silicium par rapport au nitrure (figure II-14), autour des différentes zones de silicium de la plaque (petite/grande, isolée/rapprochée), on remarque que la croissance du silicium sur le nitrure débute dans un premier temps sur la zone nitrure située entre deux zones de silicium rapprochées. Puis la nucléation s'étend autour des zones ouvertes avant de recouvrir toute la zone de diélectrique. L'environnement des zones ouvertes influence donc la perte de sélectivité. Sur la figure II-14, on observe effectivement une forte densité de noyau de silicium sur le nitrure entre les deux zones de silicium de dimension  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ . Autour de ces mêmes zones rapprochées, la nucléation d'atome de Si sur le nitrure est plus rare, voire totalement absente sur les zones de nitrure éloignées de ces zones de silicium monocristallin.



**Figure II-14** : Image de microscope optique en fond noir de deux zones de silicium (de dimension  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ ). Les points blancs dans la zone nitrure sont des noyaux de Si.

Au final, l'effet de charge local dépend de la chimie du système. L'épitaxie à base de silane est moins sensible à la taille des zones ouvertes de silicium sur la plaque que l'épitaxie élaborée à partir du dichlorosilane.

## II-4- Conclusion sur l'épitaxie de silicium sélectif

---

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'élaboration à partir de la chimie  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ , de films de silicium sélectifs vis-à-vis du nitrure de silicium. A notre connaissance, ce système à base de silane a été très peu décrit dans la littérature, et seulement dans le cas d'un dépôt non sélectif, ou d'une sélectivité par rapport à l'oxyde de silicium.

Dans le domaine des basses températures (entre  $750^\circ\text{C}$  et  $810^\circ\text{C}$ ), nous avons pu observer une forte dépendance du taux de croissance à la variation de la température de dépôt ( $E_a = 4,5 \text{ eV}$ ) pour ce procédé sélectif. Cette forte sensibilité à la température semble être due au type de plaque utilisée. En effet, nous avons remarqué que l'utilisation de plaque recouverte à 99% de diélectrique nous donnait une énergie d'activation apparente élevée (de l'ordre de  $5 \text{ eV}$ ). Toutefois, les mécanismes de croissance sont trop complexes pour identifier une réaction unique comme étant l'étape limitante du dépôt.

Cependant, nous avons émis l'hypothèse que l'adsorption des atomes d'hydrogène et de chlore jouait un rôle important dans la cinétique de croissance de l'épitaxie de silicium sélectif. En effet, les atomes de chlore s'adsorbant plus facilement sur des sites de Si, ils vont ralentir la vitesse de croissance du dépôt Si SEG à la surface de nitrure de silicium, garantissant ainsi la sélectivité du dépôt, mais également à la surface de silicium. Les atomes H vont également passiver la surface de nitrure en s'adsorbant principalement sur les sites N. Contrairement aux atomes de chlore, les atomes H vont moins gêner la cinétique de croissance du silicium sélectif, puisque la molécule  $\text{H}_2$  désorbe plus facilement à partir des sites Si.

Bien évidemment, une hausse de la vitesse de croissance des épitaxies sélectives de silicium va de pair avec une faible pression partielle de HCl et une forte température de dépôt. Néanmoins, nous avons remarqué que plus la température était faible, plus la pression  $p_{\text{HCl}}$  du seuil de sélectivité était basse. La sélectivité du dépôt requière une plus forte pression partielle de HCl à haute température qu'à basse température, ce qui permet de conserver une vitesse de croissance raisonnable à basse température.

Cette étude nous a permis de démontrer une nette augmentation de la vitesse de croissance, comparée au système  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$  habituellement employé sur nos plaques en épitaxie sélective. A une température donnée, une couche de silicium sélectif élaborée sur une plaque nitrure est déposée cinq fois plus vite avec la chimie à base de silane qu'avec le système  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$ . Un autre avantage de la chimie  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  est son faible effet de charge local. Nous avons effectivement noté une plus faible dépendance de l'épaisseur de la couche de silicium avec la taille des zones de silicium monocristallin. La plus faible sensibilité aux dimensions des motifs provient probablement de la plus faible proportion d'atomes de chlore (par rapport aux atomes de Si) de la chimie à base de silane. Il reste maintenant à confirmer les avantages du système  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  lors de l'introduction d'atomes de germanium et de carbone dans le réseau cristallin.

---

## CHAPITRE III

### Cinétique de croissance de l'épitaxie sélective de silicium - germanium

---

<b>III-1-</b>	<b>Croissance sélective de films <math>\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x</math> en chimie <math>\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2</math>.....</b>	<b>56</b>
<b>III-1-1-</b>	<b><i>Conditions de dépôt</i>.....</b>	<b>56</b>
III-1-1-1-	Type de plaque utilisée .....	56
III-1-1-2-	Pression totale et pressions partielles .....	56
III-1-1-3-	Température de dépôt.....	57
<b>III-1-2-</b>	<b><i>Influence de la température de dépôt</i>.....</b>	<b>57</b>
<b>III-1-3-</b>	<b><i>Influence de la pression partielle de germane</i>.....</b>	<b>60</b>
<b>III-1-4-</b>	<b><i>Influence de la pression partielle de HCl</i>.....</b>	<b>65</b>
<b>III-2-</b>	<b>Comparaison des chimies <math>\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2</math> et <math>\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2</math> .....</b>	<b>68</b>
<b>III-3-</b>	<b>Effet de charge local.....</b>	<b>71</b>
<b>III-4-</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>74</b>



---

## CHAPITRE III

### Cinétique de croissance de l'épitaxie sélective de silicium - germanium

---

Le matériau silicium-germanium ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ou SiGe) est devenu très attractif depuis que sa croissance sur des substrats de silicium a été maîtrisée. La possibilité d'intégration de ces structures SiGe dans la technologie silicium pour des applications électroniques et optiques promet un grand potentiel et accroît le champ d'application des technologies tout "silicium".

Comme dans tout procédé sélectif, la croissance sélective des films  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est relativement complexe. En effet, dans le procédé sélectif, le gaz HCl entre en jeu pour éliminer la nucléation dans les zones de diélectrique afin d'assurer la sélectivité, mais il va aussi perturber les mécanismes de croissance épitaxiée. Suivant la quantité de HCl ajouté au mélange gazeux, le taux de croissance, et la composition de la couche épitaxiée vont varier.

Depuis que l'alliage SiGe est étudié, de nombreux mélanges ont été employés pour élaborer les films. Parmi ces mélanges, on retrouve le système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$  destiné, dans un premier temps, au dépôt non sélectif. Puis l'épitaxie sélective a été étudiée. Pourtant, l'addition de HCl dans le système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$  a été très peu testée. De plus, dans ces très rares cas, les résultats concernaient la cinétique de croissance et ne testaient que la sélectivité de l'épitaxie SiGe vis-à-vis de l'oxyde de silicium, qui est reconnue comme étant plus facile à obtenir que vis-à-vis du nitrure de silicium. A notre connaissance, aucun article sur la sélectivité par rapport au nitrure de silicium d'une couche de SiGe élaboré à partir du système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  n'a été publié. Pourtant, dans la plupart des structures, que ce soit les transistors bipolaires à hétérojonction à architecture complètement auto-alignée ou les transistors MOS (espaceurs nitrure) pour les épitaxies source/drain, la sélectivité doit être obtenue par rapport au nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Après l'étude des épitaxies Si SEG, nous nous consacrons cette fois-ci à l'étude de la cinétique de croissance des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Dans ce chapitre seront présentées les influences des différents paramètres de dépôt, sur la vitesse de croissance et l'incorporation du germanium dans des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , élaborés à l'aide du mélange de gaz  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ . Afin de quantifier les avantages de l'utilisation de la chimie à base de silane, nous comparerons les cinétiques de croissance des systèmes  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  et  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ .

## III-1- Croissance sélective de couches $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en chimie $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$

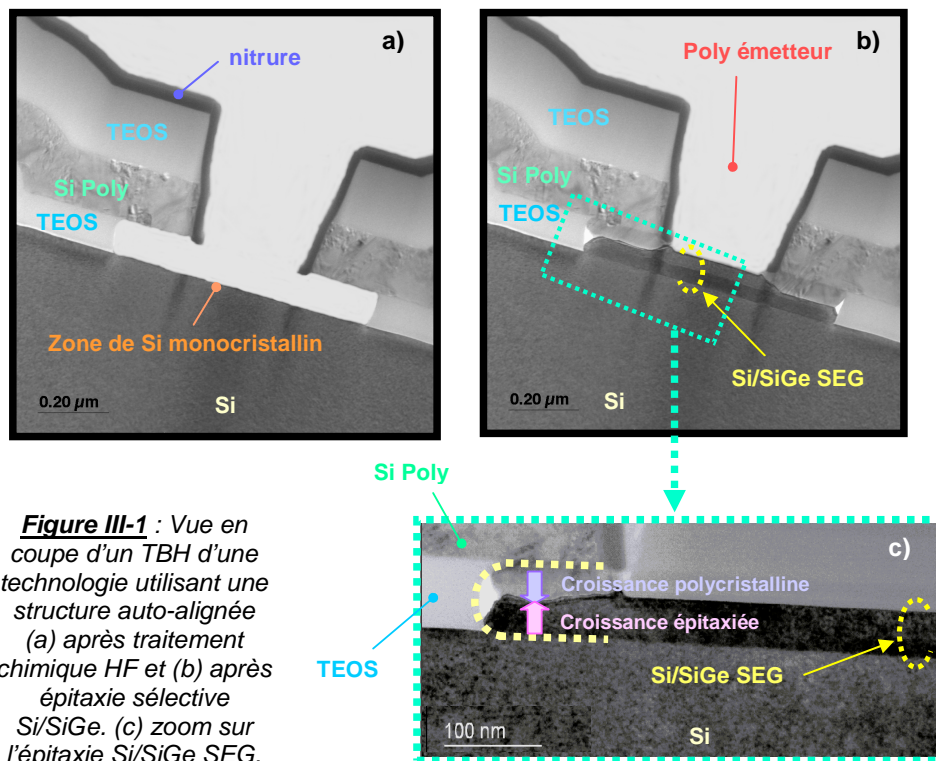
### III-1-1- Conditions de dépôt

Les conditions de dépôt pour élaborer les alliages SiGe sont quasiment identiques à celles des films Si SEG décrites dans le chapitre II. Cependant il est nécessaire de rappeler (même rapidement) quels sont les paramètres de dépôt puisqu'ils influencent énormément les cinétiques de croissance, la sélectivité du dépôt, la qualité cristalline...

#### III-1-1-1- Type de plaque utilisée

Les plaques utilisées sont une nouvelle fois des plaques nitrure décrites dans le paragraphe II-2-1 du chapitre précédent. La figure III-1 représente la cavité de la future base du transistor, avant (figure III-1-a) et après l'épitaxie sélective Si/SiGe (figure III-1-b).

La base du Transistor Bipolaire à Hétérojonction (TBH) est composée d'une base intrinsèque et d'une base extrinsèque. Lors de la croissance de la base extrinsèque, on distingue une croissance polycristalline à partir du polysilicium (Si poly) et une croissance épitaxiée à partir du substrat (figure III-1-c). Ces deux dépôts se rejoignent, créant ainsi un lien qui permet la conduction électrique. Ce lien doit assurer la continuité des dopants entre l'émetteur et la base et assurer ainsi une faible résistance d'accès à la base.



**Figure III-1 :** Vue en coupe d'un TBH d'une technologie utilisant une structure auto-alignée (a) après traitement chimique HF et (b) après épitaxie sélective Si/SiGe. (c) zoom sur l'épitaxie Si/SiGe SEG.

Afin de comparer les différentes couches SiGe et de déterminer le seuil de sélectivité pour chaque étude, nous avons décidé de déposer un film épitaxié dont l'épaisseur sera comprise entre 500Å et 600Å. Cette épaisseur limite est suffisante pour observer une éventuelle nucléation de matériau déposé, à la surface du diélectrique. Elle est également nécessaire pour les analyses de diffraction de rayons X (annexe A5). Enfin cette épaisseur est supérieure à celle des films SiGe généralement déposés pour les TBH en développement.

Suivant l'étude effectuée sur le dépôt, une couche Si peut être prévue pour encapsuler la couche SiGe. Par exemple pour les études de cinétique, seule la couche SiGe est déposée. En effet, nous avons remarqué que le pourcentage de germanium donné par ellipsométrie spectroscopique était modifié par la présence du cap Si, comparé aux résultats de composition obtenus à l'aide de la diffraction de rayons X. Par contre, pour étudier la présence de défauts dans le matériau par photoluminescence, un film de silicium déposé après la couche SiGe est nécessaire pour éviter les recombinaisons des porteurs en surface qui font chuter le signal de photoluminescence. Dans ce cas l'épaisseur de l'épitaxie Si sera de l'ordre de 150Å à 200Å. Le dépôt de cette sur-couche de Si permettra en outre une meilleure détection de la perte de sélectivité en augmentant la taille des noyaux de SiGe.

### III-1-1-2- Pression totale, pressions partielles et température de dépôt

Comme pour l'épitaxie sélective de silicium, les effets de la pression totale et du débit de H<sub>2</sub> n'ont pas été étudiés. Pour élaborer des couches dont la composition en germanium est comprise entre 5% et 30%, les pressions partielles de SiH<sub>4</sub> et GeH<sub>4</sub> sont respectivement comprises entre 0,03 - 0,1 Torr, et 0,1 - 0,002 Torr. Pour assurer la sélectivité du dépôt, le gaz HCl est ajouté aux réactifs. Sa pression partielle est comprise entre 0,005 et 0,04 Torr.

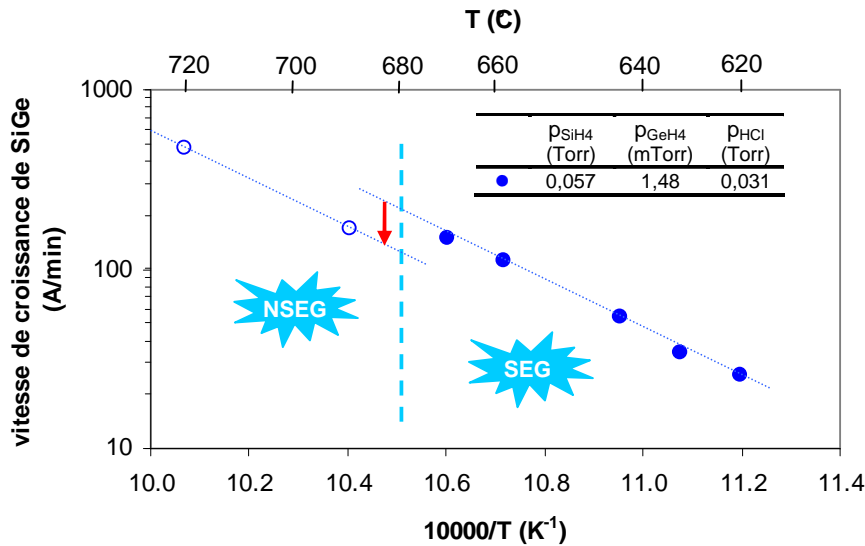
La température de dépôt de SiGe est comprise dans un domaine allant de 550°C à 750°C. Le cap Si est quant à lui déposé à 7 80°C.

### **III-1-2- Influence de la température de dépôt**

Le budget thermique est un critère important dans le processus de fabrication des bases des transistors bipolaires à hétérojonction. Un faible budget thermique durant le procédé est recommandé pour la croissance des hétérostructures Si/SiGe afin d'empêcher la formation de dislocations dans les films. Une faible température de dépôt permettra également aux atomes de carbone de se placer plus facilement dans les sites substitutionnels [Osten 97-b]. Pour ces raisons, nous n'avons exploré que le domaine des basses températures compris entre 750°C et 600°C. Dans ce domaine, la cinétique de croissance dépendra principalement des réactions de surface, et sera décrite par une loi d'Arrhénius (équation [II-3-1] du chapitre II).

La figure III-2 représente le tracé d'Arrhénius de la vitesse de croissance de films SiGe déposés avec le mélange de gaz SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, en fonction de l'inverse de la température de dépôt. Les films sélectifs sont symbolisés par des ronds pleins et les dépôts NSEG par des ronds vides.





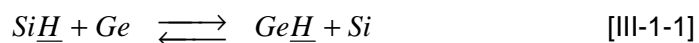
**Figure III-2 :** Tracé d'Arrhénius du taux de croissance de SiGe élaboré à partir du système  $SiH_4/GeH_4/HCl/H_2$ . Pression de travail inférieure à 20 Torr. Plaque nitrure. Les ronds pleins représentent les dépôts SEG, alors que les ronds vides représentent les dépôts NSEG.

Deux domaines de températures sont identifiés sur la figure III-2. Ils se distinguent par la sélectivité ou non des couches. Dans ces deux domaines, l'augmentation de la température de dépôt entraîne une augmentation du taux de croissance de SiGe. Dans l'intervalle de température 670°C - 620°C, le taux de croissance varie exponentiellement avec l'inverse de la température de croissance. De cette relation découle une valeur de l'énergie d'activation apparente égale à 2,2eV. D'après les mécanismes de réaction de l'annexe A2, les principales espèces désorbant de la surface du substrat sont les espèces  $H_2$  et HCl. En regardant les énergies apparentes d'activation associées à la désorption de ces espèces actives lors des réactions de surface (tableau III-1), on remarque que l'énergie d'activation apparente de la couche SiGe (2,2eV) est proche de celle liée à la désorption de la molécule d'hydrogène à partir des sites de silicium et de germanium. La vitesse de croissance de SiGe est donc principalement limitée par la désorption des atomes d'hydrogène à partir de la surface du substrat.

Molécule	$E_d$ (eV)	Désorption à partir de site	Références
$H_2$	2,0	silicium	[Hierlemann 95]
	1,6	germanium	[Robbins 91]
HCl	3,1	silicium	[Hierlemann 95]

**Tableau III-1 :** Energie d'activation de désorption des molécules  $H_2$  et HCl, à partir de sites silicium et germanium.

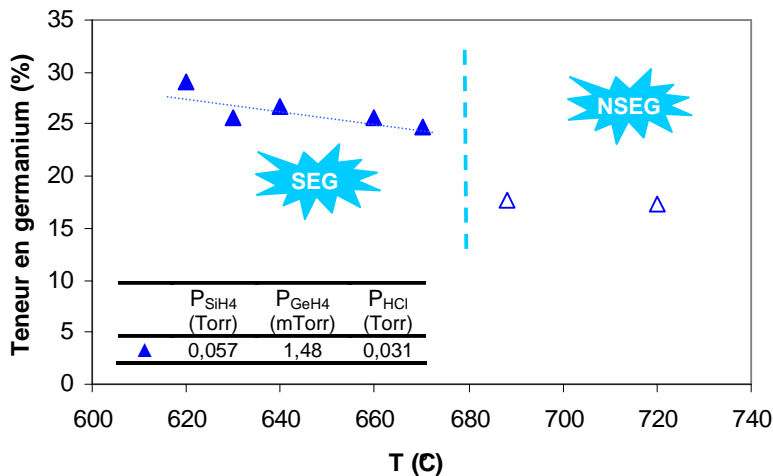
A la surface d'un alliage SiGe, il existe à la fois des sites silicium et des sites germanium. D'après le tableau III-1, l'énergie nécessaire à la désorption de la molécule  $H_2$  est plus faible à partir des sites germanium. De plus, Russel et Breiland [Russel 93] ont émis l'hypothèse d'une possible migration d'un hydrogène adsorbé des sites de silicium vers les sites de germanium (équation [III-1-1]).



La probabilité que l'hydrogène désorbe plus rapidement à partir d'un site de germanium est par conséquent plus grande. La désorption de cette molécule gazeuse  $H_2$  engendre la libération de deux sites de croissance (équation [II-3-7]). Par conséquent, plus la teneur en germanium dans l'alliage binaire est élevée, plus la désorption en hydrogène est importante, menant à l'augmentation du taux de croissance. Cependant, sur la figure III-2, la pression partielle de germane est constante et seule la température varie d'un dépôt à l'autre. En fait, lorsque la température de dépôt augmente, l'énergie nécessaire à la désorption de  $H_2$  sera plus facile à atteindre, ce qui aura pour résultat de laisser vacants des sites disponibles pour la croissance. La hausse du taux de croissance va donc de pair avec l'augmentation de la température de dépôt.

Sur la figure III-2, on peut noter également une diminution ponctuelle de la vitesse de croissance (symbolisée par la flèche rouge) lorsque la température de dépôt dépasse 680°C (deuxième domaine de température). Cette rupture dans l'évolution du taux de croissance accompagne la perte de sélectivité du dépôt. En effet, au-delà de 680°C, le film SiGe n'est plus sélectif vis-à-vis du nitrure de silicium et les gaz réactifs peuvent alors s'adsorber sur toute la superficie de la plaque. Ceci implique un appauvrissement de l'apport de matière au niveau des zones de Si monocristallin, et donc une diminution de la vitesse de croissance du film SiGe. Puis le taux de croissance de l'alliage SiGe continue d'augmenter au fur et à mesure que la température augmente. Nous remarquons que les énergies d'activation apparentes dans les deux domaines, sélectif et non sélectif, sont sensiblement similaires.

La figure III-3 montre l'évolution de la teneur en germanium dans les alliages SiGe sélectifs par rapport au nitrure de silicium, en fonction de la température de dépôt. Le comportement de la composition en germanium en fonction de la température de dépôt n'est guère différent de celui observé sur des plaques oxyde ou sur des plaques vierges avec un mélange de gaz  $DCS/GeH_4/H_2$  ou  $SiH_4/GeH_4/H_2$  [Loup 03]. La teneur en germanium augmente légèrement lors de la diminution de la température de dépôt.



**Figure III-3 :**  
Composition en germanium d'un alliage SiGe en fonction de la température de dépôt. Couche SiGe déposée sur plaque nitrure avec la chimie  $SiH_4/GeH_4/HCl/H_2$ .

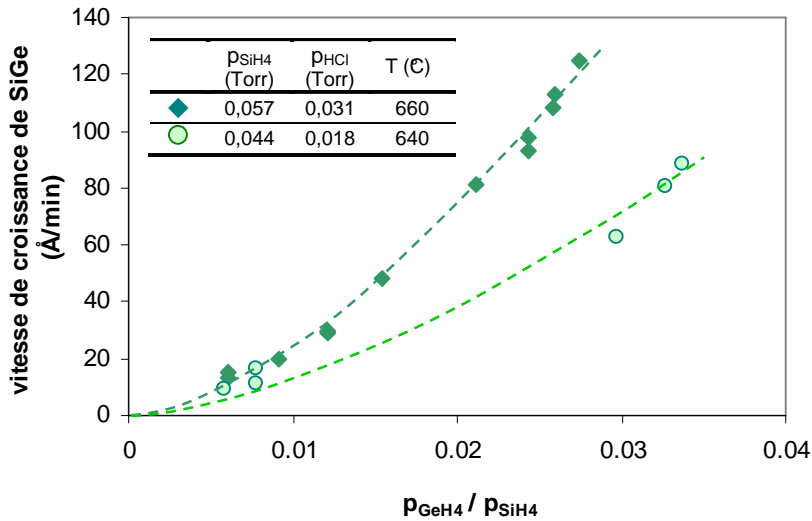
Nous pensons que plus la température de dépôt est élevée, plus l'appauvrissement des espèces réactives en phase gazeuse est accentué. Ce phénomène est plus sensible pour le germane, puisque son taux de décomposition est plus important [Robbins 91]. En conséquence, la composition en germanium diminue lorsque la température augmente. Dans notre cas, entre 620°C et 670°C, la composition en germanium chute de 15% en relatif. Par ailleurs, cette diminution de

la composition en germanium induit la diminution de la désorption des espèces adsorbées, le germanium étant connu pour faciliter la désorption des espèces H et Cl adsorbées. Ceci peut être une composante de la diminution de la vitesse de croissance du SiGe, comme nous l'avons observé précédemment (figure III-2).

A partir de 680°C, la composition en germanium chute brutalement d'environ 30% en relatif. Cette forte diminution de la teneur en germanium correspond à la perte de sélectivité du dépôt SiGe par rapport au nitrure de silicium. Une fois encore, le dépôt étant non sélectif, un film SiGe polycristallin croît sur les zones diélectriques. La quantité de matière amenée au-dessus des zones ouvertes de silicium sera donc plus faible. La pression partielle du germane restant constante lors du dépôt, la teneur en germanium diminue lorsque le dépôt SiGe perd sa sélectivité vis-à-vis du diélectrique. La perte de sélectivité à haute température semble donc être responsable à la fois de la diminution de la vitesse de croissance des couches SiGe, et de la diminution de leur fraction en germanium.

### III-1-3- Influence de la pression partielle de germane

Étudions maintenant le rôle du flux de germane à la fois sur le taux de croissance de SiGe, et sur sa composition. L'évolution de la croissance des couches SiGe élaborées à 660°C et à 640°C, est représentée sur la figure III-4, en fonction du rapport des pressions partielles des gaz  $\text{GeH}_4$  et  $\text{SiH}_4$ . Les pressions partielles de silane et de HCl sont constantes pour chacune des deux séries de dépôt. On remarque que plus la pression partielle de germane augmente, plus la vitesse de croissance des films SiGe augmente.



**Figure III-4 :** Vitesse de croissance de films SiGe en fonction du rapport de la pression partielle de germane sur celle de silane. Films conçus à l'aide de la chimie  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  sur plaque nitrure.

Nous supposons que les mécanismes réactionnels du germane sont similaires à ceux du silane (annexe A2). En fait, bien que les procédés soient en compétition, on peut supposer les adsorptions dissociatives de  $\text{SiH}_4$  et  $\text{GeH}_4$  sur une surface de Si(100) comme indépendantes. Une fois que les molécules se sont heurtées à la surface de croissance, elles pourront s'y adsorber. Cependant le flux de germane ne va pas évoluer de la même manière que le silane au-dessus de la surface de croissance puisque son coefficient de collage est plus élevé [Gu 94].

Nous avons également vu que la présence de germanium à la surface favorisait la désorption de l'hydrogène. Lorsque la pression partielle de germane introduit dans la phase gazeuse augmente, le nombre d'atomes de germanium présents à la surface de croissance croît aussi. Cette hausse du nombre d'atomes de Ge induit une accélération de la désorption des atomes d'hydrogène à partir de la surface de croissance [Sinniah 89] et par conséquent, une augmentation du nombre de sites libres disponibles pour l'incorporation des atomes de Ge et de Si.

Dans le chapitre II, nous avons suggéré que l'adsorption d'atomes de chlore à la surface de silicium, ralentissait la croissance de l'épitaxie sélective de silicium, en occupant des sites de croissance. D'après Ito, les atomes de chlore désorbent plus rapidement des sites germanium que des sites silicium, puisque leur désorption directe à partir d'un atome de Si n'est pas favorisée énergétiquement [Ito 95]. La présence d'atomes de germanium à la surface de croissance favorise alors la désorption de H<sub>2</sub> et de HCl à la surface de croissance. Ceci peut expliquer l'augmentation du taux de croissance des épitaxies sélectives SiGe, au fur et à mesure de l'addition de germane dans le mélange de gaz.

Il faut noter que la croissance d'un film épitaxié Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est un procédé à l'équilibre entre l'adsorption des molécules de SiH<sub>4</sub> et de GeH<sub>4</sub> à la surface du substrat, et la désorption des atomes de H et des atomes de Cl, provenant de la surface du substrat. D'après Kamins, la vitesse de croissance des couches SiGe est la somme du taux de croissance provenant des atomes de silicium ( $V_{SiGe}^{Si}$ ) et du taux de croissance provenant des atomes de germanium ( $V_{SiGe}^{Ge}$ ) [Kamins 91] :

$$V_{SiGe} = V_{SiGe}^{Si} + V_{SiGe}^{Ge} \quad \text{[III-1-7]}$$

Pour décrire l'expression finale de  $V_{SiGe}$  (équation [III-1-7]), il faut commencer par prendre en compte les collisions existant entre les molécules de SiH<sub>4</sub> et de GeH<sub>4</sub> avec la surface. Lorsque les molécules heurtent la surface, elles peuvent s'y adsorber. Sous des conditions idéales d'équilibre, le taux de collision  $V_c^M$  d'une espèce M (M étant un atome soit de Si soit de Ge) peut s'écrire de la manière suivante [Zhuo 00] :

$$V_c^M = k_M p_{MH_4} \quad \text{[III-1-8]}$$

$k_M$  : Constante de collision par unité de pression de gaz

$$k_M = (2\pi m_{MH_4} kT)^{-1/2}$$

$m_{MH_4}$  : Masse moléculaire du gaz MH<sub>4</sub>

$p_{MH_4}$  : Pression partielle du gaz source MH<sub>4</sub>

T : Température du gaz

Le taux de collision peut alors s'écrire sous la forme :

$$V_c^M = \frac{P_{MH_4}}{(2\pi m_{MH_4} kT)^{1/2}} \quad [III-1-9]$$

Le taux d'adsorption  $V_a^M$  dépend du taux de collision des espèces réactives, mais également de la fraction des sites de croissance laissés vacants à la surface de croissance [Zhuo 00] :

$$V_a^M = (1-\theta)^2 e^{-\frac{E_a^M}{KT}} V_c^M \quad [III-1-10]$$

$(1-\theta)$  : Fraction de site libre à la surface du substrat  
 $E_a^M$  : Energie d'activation pour la réaction d'adsorption

Soit

$$V_a^M = \frac{P_{MH_4}}{(2\pi m_{MH_4} KT)^{1/2}} (1-\theta)^2 e^{-\frac{E_a^M}{KT}} \quad [III-1-11]$$

Le taux de croissance d'une espèce réactive M peut alors s'écrire :

$$V_{SiGe}^M = r_M \times V_a^M \quad [III-1-12]$$

$r_M$  étant la probabilité de réaction à la surface de l'alliage SiGe.

Par conséquent, le taux de croissance d'un film SiGe est décrit par l'expression [III-1-13] :

$$V_{SiGe} = \left[ r_{Si} k_{Si} P_{SiH_4} e^{-\frac{E_a^{Si}}{KT}} + r_{Ge} k_{Ge} P_{GeH_4} e^{-\frac{E_a^{Ge}}{KT}} \right] (1-\theta)^2 \quad [III-1-13]$$

D'après Zhuo [Zhuo 00], la fraction en germanium (x) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$x = \frac{V_{SiGe}^{Ge}}{V_{SiGe}^{Ge} + V_{SiGe}^{Si}} \quad [III-1-14]$$

En utilisant les équations [III-1-11] et [III-1-12], l'inverse de la fraction en germanium peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{1}{x} = 1 + J \cdot \frac{P_{SiH_4}}{P_{GeH_4}} \quad [III-1-15]$$

$$\text{avec } J = \frac{r_{Si} k_{Si}}{r_{Ge} k_{Ge}} \cdot e^{\frac{E_a^{Ge} - E_a^{Si}}{kT}} \quad [III-1-16]$$

Nous avons vu précédemment que  $k_M \propto (\text{masse moléculaire})^{-\frac{1}{2}}$ . Nous avons alors  $\frac{k_{Ge}}{k_{Si}} \approx 0,64$ . Entre 610°C et 750°C, Robbins estime que le rapport  $\frac{r_{Ge}}{r_{Si}}$  est pratiquement indépendant de la composition en germanium de la surface. Ce rapport est alors de l'ordre de 4,7 [Robbins 91]. A une température donnée, le paramètre J est constant. L'équation [III-1-15] peut également s'exprimer selon l'équation [III-1-18] ou [III-1-19] :

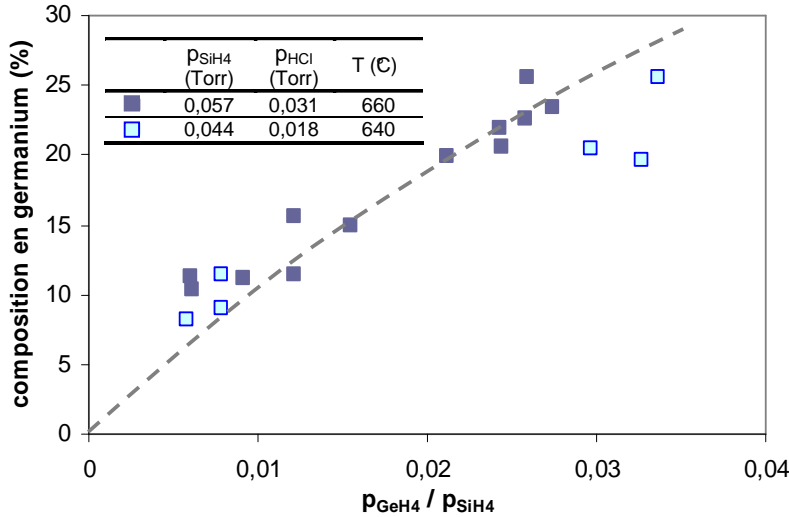
$$\frac{1}{x} = \frac{P_{GeH_4} + J \cdot P_{SiH_4}}{P_{GeH_4}} \quad [III-1-17]$$

$$x = \frac{\frac{P_{GeH_4}}{P_{GeH_4} + P_{SiH_4}}}{(1 - J) \frac{P_{GeH_4}}{P_{GeH_4} + P_{SiH_4}} + J} \quad [III-1-18]$$

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{1}{J} \cdot \frac{P_{GeH_4}}{P_{SiH_4}} \quad [III-1-19]$$

Sur la figure III-5, l'évolution de la concentration de germanium est reportée en fonction du rapport des pressions partielles des gaz précurseurs  $P_{GeH_4} / P_{SiH_4}$ , pour les alliages SiGe élaborés à 660°C et à 640°C. Pour une température donnée, les pressions partielles de silane et de HCl sont fixées. Dans la gamme de pressions partielles de germane et de silane étudiées, la teneur en germanium dans le film SiGe augmente avec la pression partielle de germane, quelles que soient la pression partielle de silane et la température utilisées.

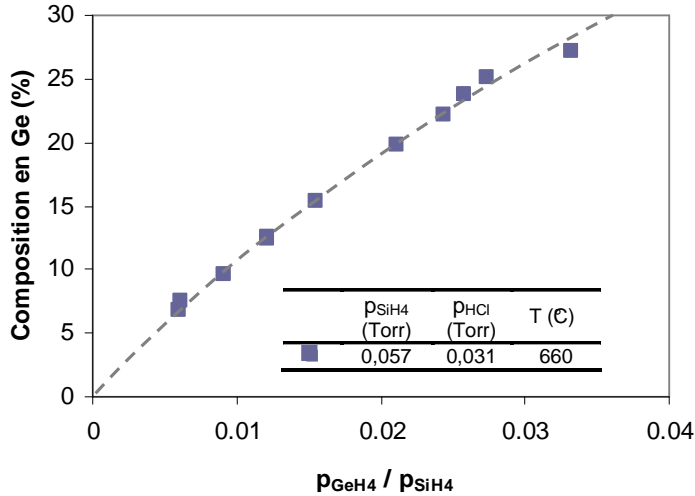
Dans l'équation [III-1-19], la pression partielle de HCl n'est pas prise en compte. Cependant, en traçant cette équation sur la figure III-5 (trait en pointillé), on remarque que la composition en germanium des différents films SiGe suit la tendance décrite par l'équation [III-1-19]. L'ajout de HCl dans le mélange de gaz réactifs, ne semble donc pas perturber le modèle donné par l'équation [III-1-19].



**Figure III-5 :** Pourcentage en germanium de films SiGe en fonction du rapport des pressions partielles de germane et de silane. Dépôt sur plaque nitrure. Fraction x déterminée par ellipsométrie spectroscopique. Le trait en pointillé représente les valeurs théoriques déduites de l'équation [III-1-19].

Les films  $Si_{1-x}Ge_x$  de la figure III-5 ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopique pour déterminer la fraction x de germanium. Les teneurs expérimentales en germanium sont dispersées par rapport aux valeurs théoriques déduites de l'équation [III-1-19] (trait en pointillé). Cette technique de caractérisation n'est pas la plus adaptée pour obtenir la concentration en germanium. La méthode la plus efficace reste la diffraction de rayon X, malgré le faible taux d'ouverture sur la plaque. Par exemple, sur la figure III-6 sont tracées les compositions en germanium des couches SiGe élaborées à 660C de la figure III -5, mais cette fois-ci obtenues à partir de la diffraction de rayons X. On peut noter une très bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et le modèle simple donné par l'équation [III-1-19].

L'accord parfait entre les teneurs en germanium est associé à un paramètre J égal à 0,085. Cette valeur est inférieure aux différents résultats trouvés dans la littérature. En général, en RTCVD pour une pression de travail équivalent à la notre et dans un domaine de température recouvrant l'intervalle 610C et 750C, le paramètre J est compris entre 0,32 et 0,37 [Robbins 91]. J peut prendre des valeurs encore plus grande dans le cas de méthodes LPCVD ou UHVCVD [Bozzo 00] [Jang 91]. Ceci prouve l'extrême sensibilité de ce coefficient par rapport aux conditions de dépôt.



**Figure III-6** : Pourcentage en germanium de films SiGe en fonction du rapport des pressions partielles de germane et de silane.

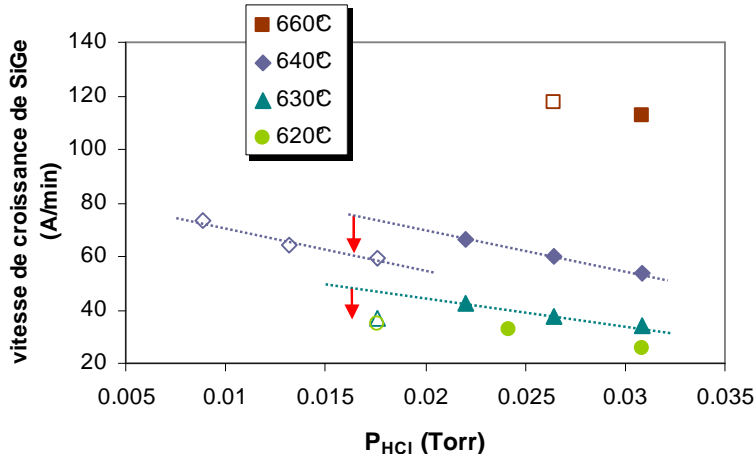
Composition en Ge déterminée par diffraction de rayons X. Le trait en pointillé représente les valeurs théoriques déduites de l'équation [III-1-19].

Du point de vue de la sélectivité, tous les dépôts des figures III-4, III-5 et III-6 sont sélectifs par rapport au nitrure de silicium. Dans nos conditions de dépôt, les molécules  $GeH_4$  ne semblent pas perturber la passivation de la surface de nitrure par les atomes adsorbés H et Cl (provenant essentiellement des gaz  $H_2$  et HCl).

### III-1-4- Influence de la pression partielle de HCl

Intéressons nous maintenant à l'effet du gaz HCl sur le taux de croissance, l'incorporation du germanium, ainsi que sur la sélectivité du dépôt de SiGe par rapport au nitrure. Le rapport des pressions partielles  $p_{GeH_4} / p_{SiH_4}$  est fixé à 0,026 afin d'obtenir une composition en germanium d'environ 25%.

La cinétique de croissance des épitaxies SiGe étant limitée par la désorption des atomes d'hydrogène et de chlore, la variation de la pression partielle de HCl doit influencer les caractéristiques du film épitaxié. Sur la figure III-7 est reportée l'influence de la pression partielle de HCl sur la vitesse de croissance de SiGe pour plusieurs températures de dépôt, en utilisant le système  $SiH_4/GeH_4/HCl/H_2$ . Quelle que soit la température, on observe une faible baisse du taux de croissance avec l'augmentation de  $p_{HCl}$ . Par exemple entre 0,022 Torr et 0,031 Torr de HCl, la vitesse de croissance est réduite seulement de 18% à 640°C et de 20% à 630°C. La température de dépôt influence peu la réduction du taux de croissance avec l'augmentation de  $p_{HCl}$ , et ceci d'autant plus que la température de dépôt est basse.

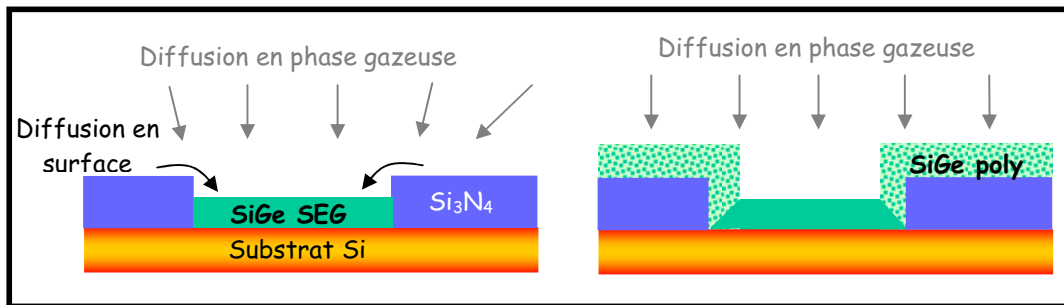


**Figure III-7** : Vitesse de croissance de couches SiGe en fonction de la pression partielle de HCl, à différentes températures. Films SiGe conçus sur plaque nitrure à l'aide de la chimie à base de silane. Les points pleins correspondent aux dépôts SEG et les points vides aux dépôts NSEG.



Lorsque la molécule gazeuse HCl est introduite dans la chambre réactionnelle, elle va pouvoir se décomposer en atomes H et Cl en réagissant avec la surface de SiGe. Ces atomes vont s'adsorber à la fois sur des sites vacants silicium et germanium. La désorption de  $H_2$  à partir de ces deux types de sites de croissance ne demande pas un apport énergétique important et se fera facilement. Par contre, la désorption de la molécule HCl est moins rapide et tout particulièrement la désorption des atomes de Cl à partir des sites silicium. C'est donc l'occupation des sites libres par les atomes de Cl qui va principalement gêner la croissance du film SiGe. Au fur et à mesure que la pression partielle de HCl augmente, le nombre d'atomes de Cl adsorbés à la surface de SiGe augmente, occupant ainsi les sites de croissance. Cependant en même temps, ces atomes de Cl peuvent migrer vers les sites germanium et ainsi se désorber en molécule HCl. Cette désorption plus rapide des atomes de Cl à partir des sites germanium, peut expliquer la faible diminution de la vitesse de croissance des films SiGe lorsque la pression partielle de HCl augmente.

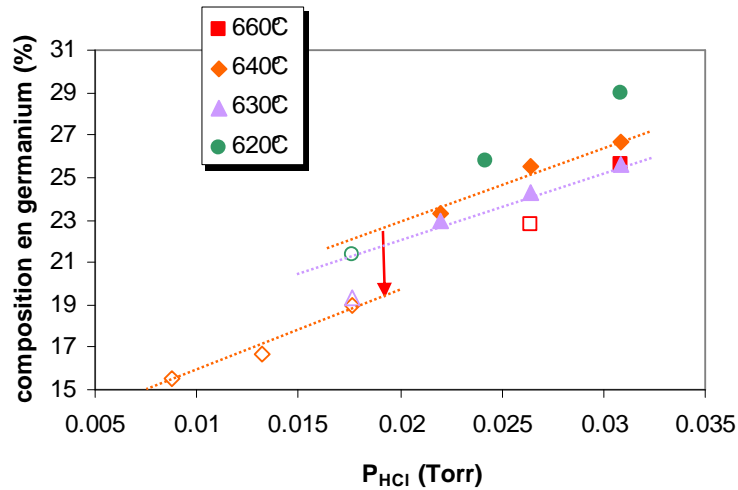
Pour les faibles pressions partielles de HCl, le procédé d'épitaxie n'est plus sélectif, mais l'évolution de la cinétique de croissance est inchangée, contrairement à ce que nous avons observé avec l'épitaxie sélective de silicium (paragraphe II-3-2). Nous supposons donc que les mécanismes de croissance sont inchangés. Le fait que la désorption de HCl soit favorisée par la présence d'atomes de Ge à la surface de croissance, peut expliquer cette constance dans la cinétique de croissance lors de la perte de sélectivité. Autour de  $p_{HCl} = 0,02$  Torr, cette perte de sélectivité se traduit par une chute de la vitesse de croissance, lorsque  $p_{HCl}$  est diminuée (analogue à la perte de sélectivité avec la température (figure III-3)). En effet, contrairement au domaine sélectif, la croissance sur les zones nitrure est possible dans le domaine NSEG. Dans ce domaine, la diffusion en surface sera inexistante et la quantité de gaz réactifs au-dessus des zones de silicium monocristallin sera donc moindre (figure III-8). Ceci explique alors la chute de la vitesse de croissance. Une fois la nucléation sur le nitrure de silicium déclarée et la forte diminution du taux de croissance révolue, ce dernier continu à augmenter lorsque  $p_{HCl}$  diminue.



**Figure III-8** : Représentation schématique du flux de gaz réactifs au-dessus de plaque nitrure recouverte ou non d'un film SiGe polycristallin.

L'effet de HCl sur la composition en germanium d'alliages SiGe élaborés à différentes températures de dépôt, est représenté sur la figure III-9. De manière générale, la teneur en germanium augmente fortement avec la pression partielle de HCl. Dans notre étude, une hausse de 40% de  $p_{HCl}$  provoque une majoration de la fraction en germanium d'environ 15% relatif. A pression partielle de HCl fixe, la composition en Ge dans la couche SiGe est plus importante à basse température, comme nous l'avons vu précédemment dans le paragraphe III-1-3.

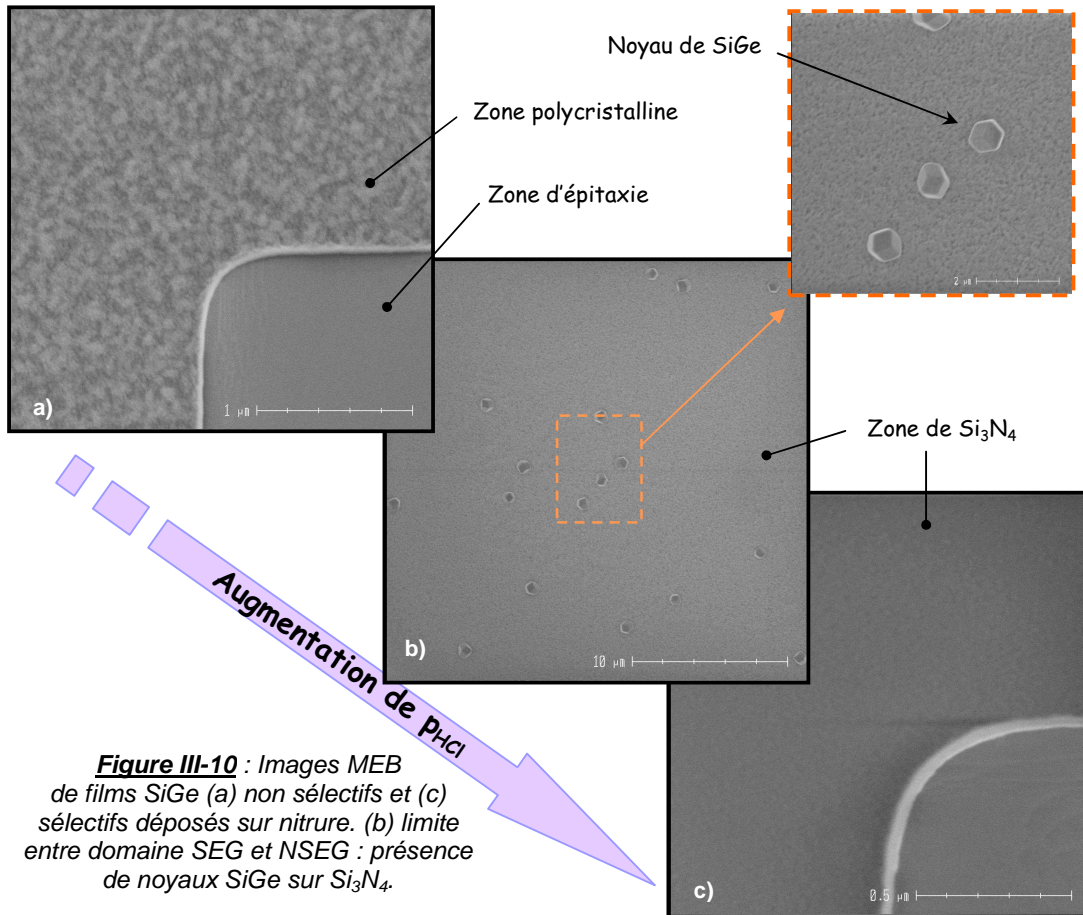
Nous venons de voir que la vitesse de croissance de l'alliage SiGe diminuait lors de l'augmentation de la pression partielle de HCl. Donc du fait d'une plus faible consommation des gaz actifs ( $\text{GeH}_4$  et  $\text{SiH}_4$ ), la phase gazeuse en est moins appauvrie. La molécule de germane étant plus réactive que le silane, ce phénomène sera plus sensible pour le  $\text{GeH}_4$ . Par conséquent, plus  $p_{\text{HCl}}$  augmente, plus la concentration en germanium dans l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  augmente.



**Figure III-9 :** Pourcentage en germanium dans des films SiGe en fonction de la pression partielle de HCl, à différentes températures de dépôt. Les points pleins représentent des dépôts SiGe SEG et les points vides des dépôts NSEG.

Lors de nos observations sur l'influence de la pression partielle de HCl sur la vitesse de croissance, nous avons distingué une chute brutale et temporaire de la vitesse de croissance lors de la perte de sélectivité du dépôt. La perte de sélectivité agit aussi sur la composition de l'alliage SiGe. Lorsque  $p_{\text{HCl}}$  diminue la composition en germanium diminue. Aux alentours de 0,02 Torr (pression partielle correspondant à la perte de sélectivité) la réduction de la teneur en Ge est beaucoup plus importante. Comme pour le taux de croissance, cette chute brutale s'explique par un affaiblissement de la quantité des gaz réactifs au-dessus des zones de silicium monocristallin (figure III-8).

La figure III-10 montre des photos MEB de films SiGe déposés sur des plaques nitrure. Ces photos permettent de visualiser l'évolution de la sélectivité du dépôt par rapport au nitrure, au fur et à mesure que la pression partielle de HCl augmente. Sur la figure III-10-a, le flux de HCl est trop faible pour assurer la sélectivité du dépôt. On remarque la formation d'une couche de SiGe polycristallin sur le nitrure de silicium. Sur la figure III-10-c,  $p_{\text{HCl}}$  est assez élevée pour éviter toute nucléation sur le diélectrique. Avant le dépôt d'un film continu de SiGe polycristallin, la perte de sélectivité va apparaître par le biais de la formation de noyau de SiGe à la surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (figure III-10-b).



**Figure III-10 :** Images MEB de films SiGe (a) non sélectifs et (c) sélectifs déposés sur nitrure. (b) limite entre domaine SEG et NSEG : présence de noyaux SiGe sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### III-2- Comparaison des chimies SiH<sub>4</sub> /GeH<sub>4</sub> /HCl /H<sub>2</sub> et DCS /GeH<sub>4</sub> /HCl /H<sub>2</sub>

Afin de montrer les avantages du système SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> lors d'un dépôt SiGe SEG sur une plaque nitrure, nous allons consacrer ce paragraphe à la comparaison de la chimie à base de silane avec la chimie à base de dichlorosilane, plus couramment utilisée pour ce type de dépôt sélectif. Dans un premier temps nous allons comparer les énergies d'activation apparentes des deux chimies, puis nous étudierons l'influence de la pression partielle de HCl sur la vitesse de croissance et la composition en germanium des films Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> SEG.

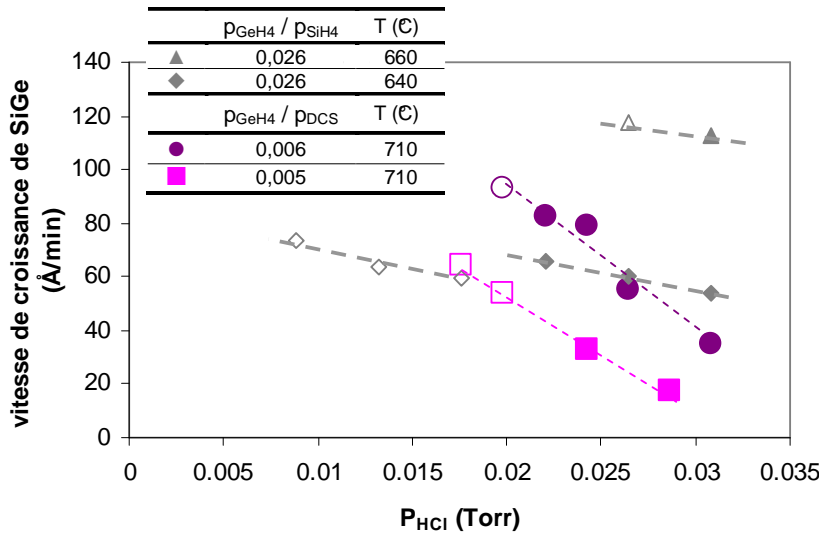
Dans le tableau III-2, nous avons reporté certaines énergies d'activation apparentes obtenues par différents laboratoires. Les couches SiGe de ces énergies d'activation apparentes sont réalisées à partir d'une chimie à base de dichlorosilane et possèdent une fraction en germanium proche de 25%.

Système	Référence	E <sub>a</sub> (eV)	Type de plaque
SiH <sub>4</sub> /GeH <sub>4</sub> /HCl/H <sub>2</sub>	Cette étude	2,2	Nitrure (avec motif)
DCS/GeH <sub>4</sub> /HCl/H <sub>2</sub>	[Ribot 01]	1,94	Vierge (sans motif)
DCS/GeH <sub>4</sub> /HCl/H <sub>2</sub>	[Kamins 92]	2,1	Oxyde (avec motif)
DCS/GeH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	[Fellous 02]	1,6	Oxyde (avec motif)
DCS/GeH <sub>4</sub> /HCl/H <sub>2</sub>	[Loup 03]	2,2	Vierge (sans motif)

**Tableau III-2** : Energies d'activation apparentes de films SiGe élaborés à partir de système SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, DCS/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> et DCS/GeH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

L'énergie d'activation apparente du système SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> est semblable à celle trouvée avec des chimies à base de DCS, avec ou sans HCl, et ceci quel que soit le type de plaque utilisé. Le procédé sélectif étudié ici est par conséquent aussi sensible aux variations de température que les systèmes plus couramment utilisés en chimie sélective.

La figure III-11 montre la vitesse de croissance de films SiGe conçus avec le système DCS/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, en fonction de la pression partielle de HCl. Les deux séries de dépôt ont été réalisées à 710°C mais le rapport  $p_{GeH_4} / p_{DCS}$  est différent. Nous avons également retracé les deux séries de la chimie SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> dont les températures de dépôt sont égales à 660°C et 640°C.

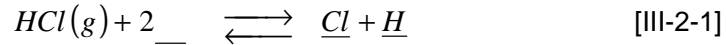


**Figure III-11** : Taux de croissance de SiGe en fonction de la pression partielle de HCl pour différents rapports  $p_{GeH_4} / p_{SiH_4}$  et  $p_{GeH_4} / p_{DCS}$  et différentes températures de dépôt. Films déposés sur plaque nitrure. Les points pleins symbolisent des dépôts SEG, alors que les points vides représentent des dépôts NSEG.

En comparant les quatre séries de dépôts, on remarque une plus grande dépendance du taux de croissance à la variation de la pression partielle de HCl pour le système DCS/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>. Par exemple, une hausse de 9 mTorr de la pression partielle de HCl entraîne une réduction du taux de croissance d'un facteur 2,4 dans le cas du système DCS/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, alors que dans le cas d'une chimie SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, la vitesse de croissance est divisée seulement par un facteur 1,2.

Avec le système DCS/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, les atomes de Cl proviennent de la molécule de HCl ajoutée au système (équation [III-2-1]), mais également de la

molécule de dichlorosilane qui possède deux atomes de Cl (équation [III-2-2]) [Claassen 80-b].

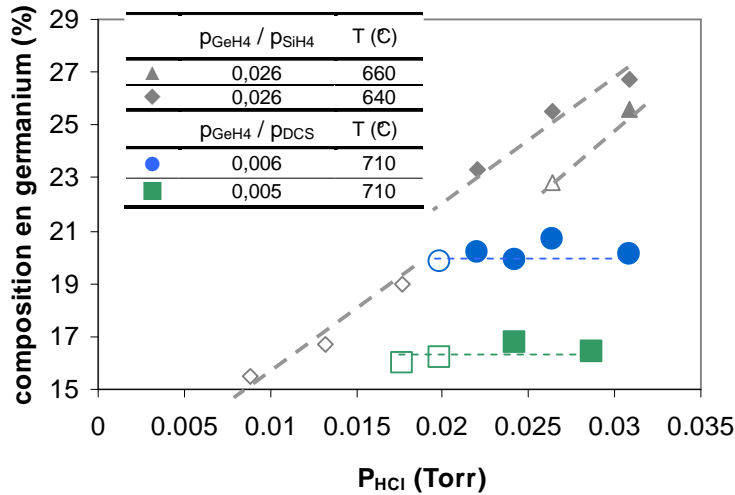


Les molécules HCl produites lors de la dissociation de la molécule de DCS, peuvent à leur tour réagir avec la surface de croissance. Comme dans le cas de la chimie à base de silane, les atomes de chlore, tout comme les atomes de H, s'adsorbent à la surface de croissance en occupant les sites d'adsorption destinés à la croissance du film épitaxié, ralentissant ainsi la croissance du film SiGe. Dans le cas de la chimie à base de DCS, les atomes de germanium à la surface de croissance ne semblent pas suffire pour libérer assez de sites de croissance. Par conséquent, plus la pression partielle de HCl introduite dans la phase gazeuse sera élevée, moins il y aura de sites de croissance disponibles à la surface pour la formation du film SiGe. C'est ce que nous pouvons observer sur la figure III-11 dans le cas d'une chimie à base de dichlorosilane : une forte décroissance de la vitesse de croissance de SiGe lors l'augmentation de la pression partielle de HCl. La quantité de Cl introduite avec le système SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub> étant moindre, la vitesse de croissance est par conséquent peu dépendante de l'ajout de HCl dans le mélange gazeux.

Comme dans le cas des dépôts de SiGe élaborés à 640°C avec le système à base de silane, la perte de sélectivité des films conçus avec la chimie DCS/GeH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>, est détectée en-dessous de 0,02 Torr de HCl. Par contre avec la chimie à base de dichlorosilane, nous n'avons pas observé de marche correspondant au passage entre le domaine sélectif et le domaine non sélectif.

Notons que l'utilisation d'une chimie à base de silane autorise le dépôt SiGe SEG à plus basse température, et avec une vitesse de croissance qui peut être supérieure à la chimie à base de DCS. Ces conditions devraient favoriser l'incorporation du carbone en sites substitutionnels, dans le réseau de SiGe [Osten 96] [Osten 97-b].

La figure III-12 révèle la composition en germanium des dépôts de la figure III-11, en fonction de la pression partielle de HCl. Contrairement à ce que nous avons observé sur la figure III-9, la composition en germanium est constante lorsque la pression partielle de HCl augmente. La présence de ce seuil de saturation de la teneur en germanium alors que la pression partielle de HCl continue à augmenter et que le taux de croissance diminue toujours peut s'expliquer de la manière suivante : la vitesse de croissance devient si faible que l'appauvrissement de la phase gazeuse en gaz actifs devient négligeable et n'a plus d'effet sur l'adsorption des molécules de silane et de germane. La composition en germanium est en effet constante entre 1,8 mTorr et 3,1 mTorr de HCl, pour les deux rapports  $p_{GeH_4} / p_{DCS}$  examinés. A titre de comparaison, avec la chimie à base de silane, la même augmentation de 1,3 mTorr de  $p_{HCl}$  entraîne une hausse de 7,7% relatif de la teneur en germanium.

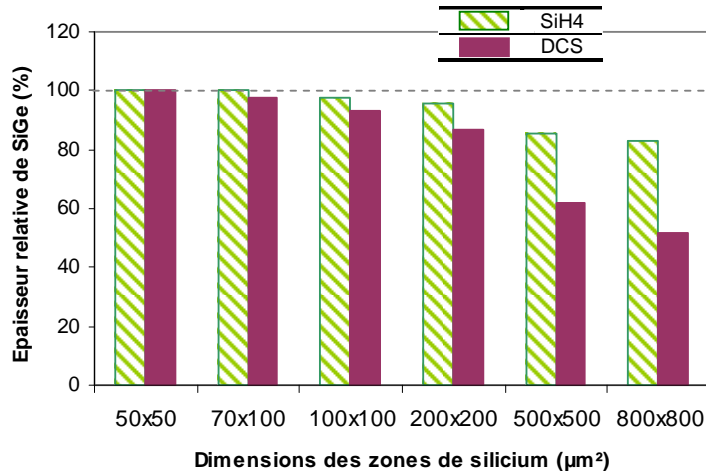


**Figure III-12 :** Teneur en germanium de films SiGe en fonction de la pression partielle de HCl pour différents rapports  $p_{\text{GeH}_4} / p_{\text{SiH}_4}$  et  $p_{\text{GeH}_4} / p_{\text{DCS}}$  et différentes températures de dépôt. Les points pleins symbolisent des dépôts SEG, alors que les points vides représentent des dépôts NSEG.

### III-3- Effet de charge local

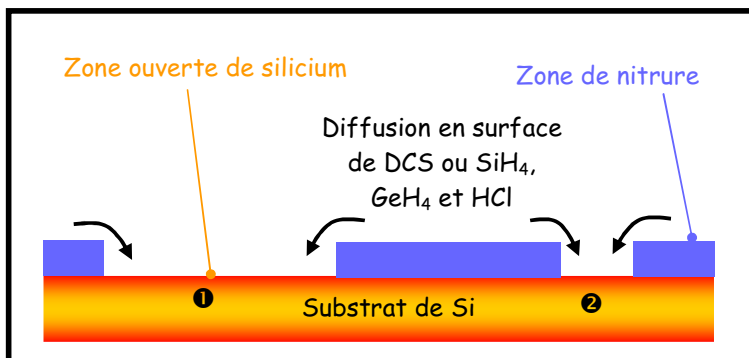
Dans ce paragraphe nous allons décrire l'effet de charge local sur l'épaisseur et sur la teneur en germanium des couches SiGe dans le cas d'une chimie à base de silane. Cette étude est menée sur des films minces de SiGe déposés sur des substrats avec une couverture de nitrure de l'ordre de 99%. Les pressions partielles de  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  et HCl ont été choisies de telle sorte que la fraction de germanium soit comprise entre 20% et 25% (figure III-15). La figure III-13 représente la variation de l'épaisseur relative de la couche SiGe en fonction de la taille de la zone épitaxiée. A titre de comparaison, nous avons ajouté l'épaisseur de SiGe déposée à l'aide du système DCS/ $\text{GeH}_4$ /HCl/ $\text{H}_2$ .

Dans le chapitre précédent, nous avons noté que l'épaisseur des couches Si SEG augmente avec la taille des zones épitaxiées. A l'opposé, l'épaisseur des couches SiGe SEG diminue lorsque les dimensions des zones de silicium augmentent et ceci pour les deux chimies. Pour la chimie à base de silane, cette variation est faible. Entre  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , l'épaisseur est réduite de 4%. Puis l'épaisseur diminue plus fortement entre  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$  et la réduction est alors de 14%. Avec le système DCS/ $\text{GeH}_4$ /HCl/ $\text{H}_2$ , on observe le même comportement avec l'évolution de la taille des zones ouvertes, mais la diminution est beaucoup plus rapide. Entre  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  et  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , la diminution est de l'ordre de 13%. Au-delà de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , la baisse de l'épaisseur est accentuée : entre  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ , l'épaisseur est réduite de 40%. L'effet de charge local est donc moins important avec le système  $\text{SiH}_4$ / $\text{GeH}_4$ /HCl/ $\text{H}_2$ .



**Figure III-13 :**  
Epaisseurs relatives de couches SiGe en fonction des dimensions des zones de silicium monocristallin. Dépôts réalisés à partir des systèmes  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  sur des plaques nitrure, à  $660^\circ\text{C}$ .

Dans les deux cas, le dépôt SiGe est sélectif par rapport au nitrure de silicium. La dépendance de la vitesse de croissance avec la taille du motif (et avec son environnement) est la conséquence d'une augmentation de la quantité de gaz réactifs au-dessus des zones ouvertes de silicium. En effet, les zones nitrure étant passivées par des atomes de H et Cl (puisque le dépôt est sélectif), les espèces réactives DCS ou  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  et HCl peuvent diffuser vers les zones ouvertes de silicium (figure III-14) [Kamins 93].



**Figure III-14 :** Schéma de la diffusion des flux des gaz réactifs au-dessus des zones de silicium monocristallin et de nitrure.

- ① Grande zone de Si
- ② Petite zone de Si

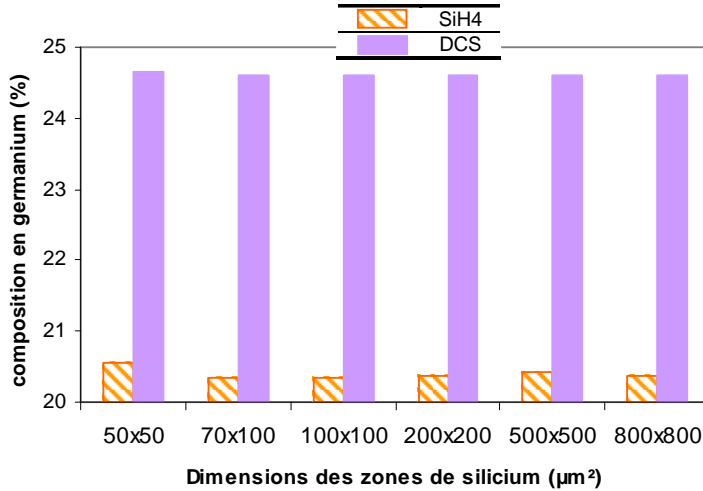
De plus, l'appauvrissement des espèces réactives au-dessus des zones de silicium s'accroît lorsque la taille des motifs augmente et traduit une plus grande consommation des espèces réactives et en particulier du germane. La désorption de HCl sera donc plus importante dans les petites zones Si, laissant des sites de croissance libres pour l'adsorption des molécules  $\text{SiH}_4$  ou DCS et  $\text{GeH}_4$ . C'est sans doute pour cette raison que l'épaisseur du film SiGe est plus importante dans les zones Si de petites dimensions.

Dans le cas de la chimie à base de DCS, l'effet de charge local sur l'épaisseur du film SiGe est plus important qu'avec le système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ . En fait, la quantité de HCl est plus élevée puisque l'adsorption de DCS à la surface produit des molécules HCl (contrairement à la molécule  $\text{SiH}_4$ ), qui pourront à leur tour interagir avec la surface de silicium. Un plus grand nombre de sites vacants sera alors occupé par des atomes de chlore et par conséquent, le taux de croissance sera



plus faible. Ceci peut expliquer l'effet de charge local plus important sur le taux de croissance avec la chimie à base de DCS.

La figure III-15 représente les compositions en germanium de couches SiGe élaborées respectivement avec les systèmes  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ , en fonction des dimensions des zones ouvertes de silicium. On note que la composition n'est pas affectée par la dimension de la zone de silicium, et ceci pour les deux chimies étudiées.

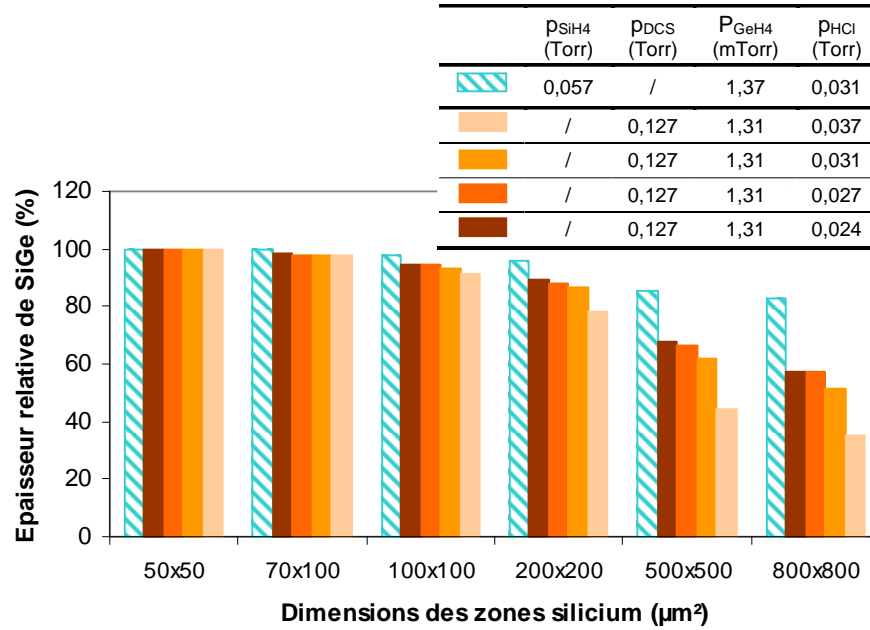


**Figure III-15 :**  
Composition en germanium de films SiGe déposés à 660°C, sur une plaque nitrure à partir du système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ , en fonction de la taille des zones de silicium monocristallin.

Dans le cas de la chimie à base de silane, la différence de vitesse de croissance entre les grandes et les petites zones de silicium est assez faible, ce qui pourrait expliquer que la teneur en germanium n'est pas influencée par l'effet de charge local. Dans le cas de la chimie à base de DCS, le taux de croissance est très faible. Nous supposons que l'appauvrissement de la phase gazeuse en gaz réactifs devient négligeable et n'a plus d'effet sur les gaz réactifs. Ceci pourrait expliquer le fait que la teneur en germanium ne diminue pas lorsque la taille des zones de silicium augmente et reste constante.

Regardons maintenant l'effet de la pression partielle de HCl sur l'effet de charge local de l'épaisseur de l'alliage SiGe, dans le cas de la chimie à base de dichlorosilane. La figure III-16 montre l'épaisseur relative de films SiGe conçus avec différentes pressions partielles de HCl allant de 37 mTorr à 24 mTorr, en fonction de la taille des zones de silicium monocristallin. Le système  $\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  est utilisé pour déposer ces films SiGe. A titre comparatif, nous avons remis les épaisseurs de la couche SiGe obtenues à partir de la chimie à base de silane. On remarque que plus la pression partielle de HCl diminue, moins l'effet de charge local est marqué. En fait, moins il y aura de HCl susceptible de diffuser en surface vers les zones de silicium, moins les sites de surface seront occupés par des atomes de Cl, et donc moins la vitesse de croissance sera réduite. Il semble que la vitesse de croissance des couches de SiGe ne varie pas pour les zones silicium dont les dimensions sont inférieures à  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Comme pour le procédé de silicium, il faudra vérifier ce comportement pour des zones beaucoup plus petites, plus proches de la taille des dispositifs des TBH.





**Figure III-16** : Epaisseur relative de couches SiGe en fonction de la taille des zones de silicium monocristallin, à différentes pressions partielles de HCl. Dépôts réalisés à 660°C, à partir des systèmes  $SiH_4/GeH_4/HCl/H_2$  et  $DCS/GeH_4/HCl/H_2$  sur des plaques nitrure.

Finalement l'effet de charge local sur l'épaisseur dépend de la chimie utilisée. L'épitaxie à base de silane est moins sensible à la taille des motifs que l'épitaxie à base de dichlorosilane. La mesure dans des zones de dimensions égales à  $70 \times 100 \mu m^2$  devrait être suffisante pour connaître les caractéristiques de l'épitaxie sélective dans les dispositifs de petites tailles sur une plaque avec un très faible pourcentage d'ouverture, à savoir son épaisseur et sa composition en germanium.

### III-4- Conclusion

Les avantages que nous avons observés lors de notre analyse de l'épitaxie sélective de silicium à base de silane restent valables et paraissent même encore plus forts pour le procédé SiGe. Comparé à l'épitaxie sélective de silicium, le taux de croissance de couche SiGe est moins sensible aux variations de température ( $E_a = 4,5 eV$  pour Si SEG et  $E_a = 2,2 eV$  pour SiGe SEG). L'ajout de germanium dans la maille cristalline permet de faciliter la désorption de la molécule HCl et ainsi de favoriser la croissance de films SiGe, tout en étant sélectif. L'ajout de HCl dans la phase gazeuse, en association avec les espèces de germanium, reste tout de même décisif en ce qui concerne la sélectivité du dépôt vis-à-vis du nitrure de silicium.

Lorsque le dépôt est élaboré sur des plaques nitrure (structures semblables à celle des TBH), le système  $SiH_4/GeH_4/HCl/H_2$  présente de nombreux avantages par rapport à la chimie à base de dichlorosilane. Dans le cas de la chimie à base de DCS, plus la pression partielle de HCl est élevée, plus la vitesse de croissance diminue. Au contraire, avec la chimie à base de silane, la vitesse de croissance est très faiblement influencée par les variations du flux de HCl. Par contre, la variation de  $p_{HCl}$  a un effet assez fort sur la composition en germanium. Un autre point encourageant de l'utilisation du silane est le faible effet de charge local sur l'épaisseur et la composition de SiGe.

Au final, le système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  permet de déposer une couche épitaxiée  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , sélectivement par rapport au nitrure de silicium, plus rapidement et/ou à plus basse température que la chimie  $\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ . Par exemple, à une température fixée, la vitesse de croissance d'une couche  $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$  SEG est multipliée par un facteur 8 en échangeant "simplement" le DCS par du  $\text{SiH}_4$ . Ces propriétés apportées par l'usage de silane dans le procédé sélectif devraient être favorables pour l'incorporation des atomes de carbone dans les sites substitutionnels.



---

## CHAPITRE IV

### Croissance des alliages carbonés $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$

---

<b>IV-1- Incorporation du carbone.....</b>	<b>78</b>
<b>IV-1-1- Elaboration des alliages carbonés.....</b>	<b>78</b>
IV-1-1-1- Précurseur de carbone .....	78
IV-1-1-2- Profil des couches Si/SiGeC .....	78
IV-1-1-3- Dopage dans les films SiGeC .....	79
IV-1-1-4- Diffusion des dopants dans les films SiGe .....	80
IV-1-1-5- Effet bloquant du carbone sur la diffusion du bore .....	82
<b>IV-1-2- Caractérisations des films SiGeC:B.....</b>	<b>84</b>
IV-1-2-1- Caractérisations standard .....	84
IV-1-2-2- Photoluminescence à température ambiante .....	86
IV-1-2-2-1- Détection de défauts ou dislocations .....	87
IV-1-2-2-2- Différents mécanismes de recombinaison.....	87
<b>IV-2- Croissance des alliages SiGeC .....</b>	<b>89</b>
<b>IV-2-1- Cinétique de croissance .....</b>	<b>89</b>
<b>IV-2-2- Incorporation du carbone total et substitutionnel.....</b>	<b>89</b>
<b>IV-2-3- Photoluminescence des films SiGeC.....</b>	<b>93</b>
IV-2-3-1- Influence de la pression partielle de méthylsilane .....	94
IV-2-3-2- Influence du flux de germane.....	95
<b>IV-2-4- Comparaison chimies <math>\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{H}_2</math> et</b>	
<b><math>\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{H}_2</math>.....</b>	<b>97</b>
IV-2-4-1- Concentration en carbone total .....	97
IV-2-4-2- Teneur en carbone substitutionnel .....	98
IV-2-4-3- Photoluminescence à température ambiante .....	99
<b>IV-2-5- Diffusion du bore.....</b>	<b>100</b>
<b>IV-3- Conclusion sur l'incorporation du carbone dans</b>	
<b>l'alliage SiGe.....</b>	<b>102</b>



---

## CHAPITRE IV

### Croissance des alliages carbonés $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$

---

Un des principaux défis de la technologie  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y\text{:B}$  est de préserver la finesse du profil de bore pendant la croissance mais surtout durant tous les cycles thermiques post-épitaxiaux requis par la technologie BiCMOS, et en particulier le recuit final d'activation des dopants des zones source et drain des transistors MOS. Cette diffusion peut avoir des conséquences très importantes sur les paramètres électroniques du transistor. D'une part, la diffusion du bore dans les régions de silicium cause la formation de barrières parasites de la bande de conduction, réduisant le gain, la vitesse et la tension d'Early du transistor. D'autre part, une augmentation de la largeur de la base va augmenter le temps de transit des porteurs dans la base et diminuer la vitesse de fonctionnement du TBH. La présence du carbone dans l'alliage binaire  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  réduit fortement la quantité d'atomes de silicium en sites interstitiels susceptibles de participer à la diffusion du bore [Scholz 98]. La réduction de la diffusion du dopant limite ainsi la dégradation des caractéristiques initiales de la base.

Il faut également noter que dans le cas de couches SiGe, l'épaisseur des couches épitaxiées est limitée par la formation de dislocations d'adaptation des paramètres de maille, qui pourraient se former durant la croissance et/ou le recuit à haute température. L'incorporation du carbone permet de réduire les contraintes induites dans la couche de SiGe, la rendant ainsi plus stable. Une faible température de dépôt semble aussi préférable, à la fois pour l'incorporation du carbone, et pour éviter la formation de dislocations.

Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, seul le carbone incorporé en site substitutionnel ( $C_{\text{sub}}$ ) est efficace pour réduire la diffusion du bore. Or, du fait de la faible solubilité limite du carbone dans les alliages Si et SiGe, celui-ci est susceptible d'être incorporé hors des sites substitutionnels ; ces atomes sont alors inefficaces sur la diffusion du bore et sur la réduction de la contrainte, et sont même susceptibles d'être néfastes pour les dispositifs, par la création de défauts (précipité Si-C, paire  $C_{\text{sub}}\text{-}C_{\text{int}}$ , etc...). Par abus de langage, ces atomes de carbone sont dits en sites interstitiels et sont appelés carbone interstitiel ou  $C_{\text{int}}$ .

Par conséquent une des questions primordiales est la relation entre l'incorporation substitutionnelle et interstitielle du carbone. Ces deux types d'incorporation ont un fort impact sur les propriétés électriques et optiques des couches  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ . Le carbone substitutionnel (la fraction substitutionnelle des atomes de carbone incorporés) est fortement influencé par les conditions de croissance comme la température de dépôt et la vitesse de croissance [Osten 96] [Osten 97-b]. De précédentes études ont montré que, à teneur en germanium et flux de méthylsilane constants, la quantité de carbone substitutionnel diminuait au fur et à mesure que la température de dépôt augmentait [Greve 01]. D'autres études [Osten 96] [Mitchell 97] ont également montré que la hausse de la vitesse de croissance augmentait le rapport  $C_{\text{sub}}/C_{\text{int}}$ . Les taux de croissance du silicium et du silicium-germanium sont fortement dépendants des conditions de dépôt et de la nature du précurseur du silicium. Or nous avons montré dans les chapitres précédents que

l'emploi du silane comme source de silicium, permettait justement d'obtenir des vitesses de croissance plus élevées, qu'en utilisant du dichlorosilane (pour les mêmes températures de dépôt). L'idée motrice de ces travaux a été d'élaborer des couches  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  (ou SiGeC) à des vitesses de croissance les plus élevées possibles, afin de mieux incorporer les atomes de carbone en site substitutionnel.

Dans ce chapitre, nous commencerons par une description de l'incorporation du carbone lors de l'élaboration des alliages ternaires. Nous traiterons également du dopage des films SiGe et nous rappellerons la théorie des mécanismes de diffusion des impuretés dans la maille cristalline. Puis nous présenterons les outils utilisés pour l'analyse des films SiGeC, et en particulier la caractérisation par photoluminescence à température ambiante. Ensuite, nous montrerons les résultats obtenus lors de la croissance des couches SiGeC(B). Enfin, nous terminerons par une comparaison avec les dépôts élaborés à l'aide du système DCS/GeH<sub>4</sub>/MS/HCl/H<sub>2</sub>.

## **IV-1- Incorporation du carbone**

---

Dans les chapitres II et III, nous avons décrit les améliorations apportées aux épitaxies sélectives de silicium et de silicium-germanium en remplaçant le précurseur dichlorosilane par du silane, précurseur habituellement utilisé pour les dépôts NSEG. Un aspect important de l'optimisation du procédé sélectif est l'incorporation d'atomes de carbone dans le réseau cristallin et l'amélioration de son effet bloquant sur la diffusion du dopant au-delà de la base du TBH. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur les conditions de dépôts et la caractérisation des alliages carbonés. Nous nous intéresserons également au dopage de la couche SiGeC.

### **IV-1-1- *Elaboration des alliages carbonés***

Les couches épitaxiées SiGeC sont déposées dans les mêmes conditions que les films SiGe et Si, à la différence près de la présence du précurseur de carbone dans le mélange des gaz réactifs.

#### **IV-1-1-1- Précurseur de carbone**

Le carbone est incorporé "*in-situ*" lors de la croissance de l'épithaxie SiGe ou Si, en utilisant le méthylsilane comme gaz précurseur. En CVD, plusieurs gaz précurseurs du carbone existent. Les hydrocarbures (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) sont historiquement très utilisés pour la CVD d'alliages fortement carbonés. Cependant, les températures nécessaires à leur décomposition sont trop élevées pour être compatibles avec la croissance du SiGe. C'est donc avec un autre gaz contenant du silicium, le méthylsilane (SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> ou MS), que les études sur l'incorporation de carbone dans le SiGe ont été réalisées. Le méthylsilane est le précurseur le plus couramment utilisé pour l'élaboration des films SiGeC. Dans notre étude, la pression partielle de SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> peut aller de 0 à 40 mTorr. Faute d'avoir un contrôleur du débit de MS de taille suffisamment grande, nous n'avons pas pu aller au-delà de 40 mTorr lors de nos études. Au final, cette restriction nous a empêchés d'explorer plus en détail certaines de nos études sur l'incorporation du carbone.

#### **IV-1-1-2- Profil des couches Si/SiGeC**

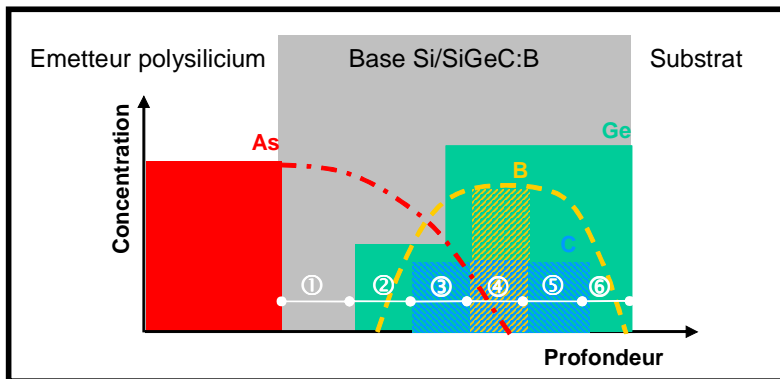
Comme pour les films Si et SiGe, les couches épitaxiées sont déposées sélectivement par rapport au nitrure de silicium. Pour nos études matériaux, les

profils de germanium et de carbone dans les couches épitaxiées SiGeC sont dans un premier temps constants sur toute l'épaisseur du film épitaxié. Le pourcentage de germanium est compris entre 5% et 30%. La connaissance de la teneur en germanium est importante puisqu'elle influence directement, avec d'autres paramètres, l'incorporation des atomes de carbone total et substitutionnel.

#### IV-1-1-3- Dopage dans les films SiGeC

L'objectif de ces travaux est d'optimiser les bases sélectives des TBH, donc d'améliorer le matériau SiGeC dopé. Dans les TBH de type npn, le gaz de diborane ( $B_2H_6$ ) est utilisé pour doper en bore la couche épitaxiée et le dopage est typiquement de l'ordre de  $5 \times 10^{19}$  atomes/cm<sup>3</sup>.

La figure IV-1 représente un empilement typique d'une base Si/SiGeC:B dans un transistor bipolaire npn. Dans les transistors bipolaires avancés, le type de profil de bore est un simple profil constant de bore (④) et le profil de germanium est de type "marche" ou graduel. Le dopant de l'émetteur vient diffuser dans la couche du cap de silicium jusque dans la couche SiGeC (① et ②). Les épaisseurs des différentes couches, et en particulier celle du cap Si (①), doivent être telles que l'intersection entre l'arsenic de l'émetteur et le bore (jonction métallurgique Emetteur/Base) doit se faire à l'intérieur du SiGe, afin de garantir l'effet d'hétérojonction.

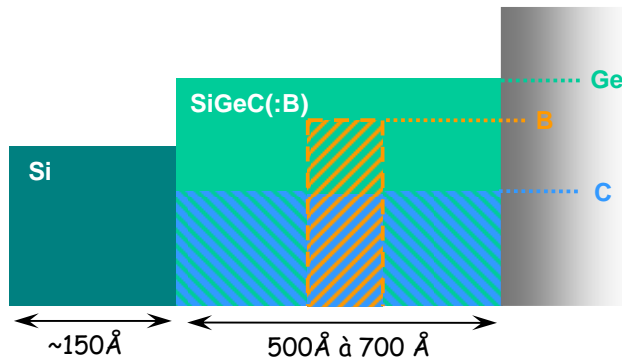


**Figure IV-1 :** Profil typique de base Si/SiGeC :B appliqué sur les TBH npn des technologies BiCMOS.

Pour augmenter les performances en fréquences du TBH, la base "électrique" doit être fine et aussi peu résistive que possible. Pour cela, il est nécessaire d'augmenter le dopage de bore. Mais afin de ne pas trop augmenter la valeur de la capacité émetteur/base, le pic de bore a été décalé dans la couche SiGeC à forte teneur en germanium. Ce décalage est aussi plus favorable pour la diffusion du bore, puisqu'elle est réduite avec les fortes teneurs en germanium. La zone dopée est entourée d'une couche SiGeC (③ et ⑤).

Pour avoir une première idée simple sur la diffusion du bore dans les TBH après le recuit à haute température, nous avons été contraints de recuire des films simples de SiGeC (c'est-à-dire sans gradient de germanium) déposés sur des plaques à motifs nitrure. Un film dopé de 80Å a donc été inséré dans une couche SiGeC d'environ 500Å d'épaisseur (figure IV-2). Pour simuler le recuit final à haute température, les plaques élaborées ont été recuites dans le réacteur d'épitaxie à des températures de recuit variant entre 1000°C et 1100 °C, pendant une durée de 1 minute, sous une atmosphère de H<sub>2</sub>, et ont été analysées par SIMS.





**Figure IV-2 :** Profil standard des films  $\text{Si}/\text{SiGeC:B}$  élaborés pour déterminer les concentrations en carbone total et substitutionnel et pour simuler la diffusion du dopant.

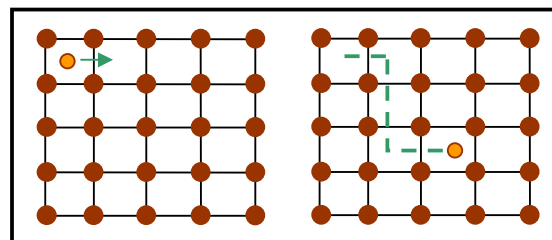
#### IV-1-1-4- Diffusion des dopants dans les films SiGe

La grande dispersion des coefficients de diffusion des impuretés reflète les différents mécanismes microscopiques par lesquels ces impuretés peuvent se déplacer dans un solide cristallin. Ces mécanismes sont intimement liés à la structure atomique (c'est-à-dire le réseau) du solide concerné et à la position d'équilibre de l'impureté dans le réseau cristallin de la matrice (interstitiel ou substitutionnel).

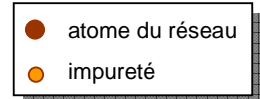
La diffusion du bore dans un réseau cristallin comme celui du silicium-germanium contraint sur silicium est un problème important de la microélectronique. Le bore possède un rayon atomique de  $1,17\text{Å}$ , plus faible que celui du silicium ( $1,46\text{Å}$ ) et du germanium ( $1,52\text{Å}$ ). La petite taille du bore lui permet de circuler plus facilement dans le réseau cristallin avec une faible énergie et ainsi de diffuser hors du matériau  $\text{Si}/\text{SiGe}$ . L'une des solutions technologiques existant actuellement pour l'immobiliser ou du moins ralentir sa diffusion, est l'incorporation du carbone.

Les principaux mécanismes atomiques de diffusion sont :

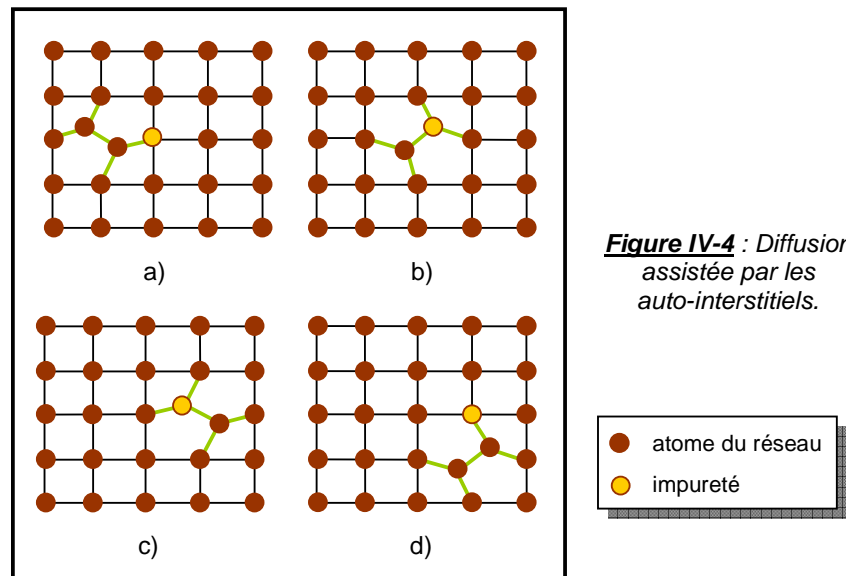
- Le mécanisme interstitiel : il s'agit du mécanisme le plus simple, illustré sur la figure IV-3, au cours duquel l'impureté "saute" de proche en proche de site interstitiel en site interstitiel et peut ainsi parcourir aisément des distances importantes. Ce mécanisme conduit à des coefficients de diffusion élevés. Il sera prépondérant pour les petits atomes.



**Figure IV-3 :** Mécanisme interstitiel direct.



- Le mécanisme lacunaire : pour diffuser, l'impureté doit attendre qu'une lacune arrive à son voisinage et la diffusion s'effectue par échange de sites entre l'impureté et la lacune. Dans le cas le plus général, cette lacune peut ensuite s'éloigner de l'atome d'impureté par échange avec les atomes de silicium voisins, et l'atome d'impureté doit attendre l'arrivée d'une autre lacune pour effectuer un saut supplémentaire.
- Le mécanisme de diffusion assistée par les auto-interstitiels (atomes de silicium en surnombre dans le réseau) est illustré par la figure IV-4. Dans le réseau du silicium, les auto-interstitiels ont la structure schématisée en figure IV-4-a : l'interstitiel reste lié au réseau et c'est en fait un "auto-interstitiel dissocié", c'est-à-dire que deux atomes de silicium se partagent un site unique du réseau. Quand cet auto-interstitiel arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, un des atomes de silicium peut interagir avec l'impureté et il y a alors formation d'une impureté interstitielle (figure IV-4-b), qui est en fait un "interstitiel mixte dissocié" qui peut ensuite diffuser suivant la séquence de sauts décrite par la figure IV-4. Dans l'exemple illustré ici, l'interstitiel mixte se dissocie (avec re-formation de l'auto-interstitiel) après un saut de l'impureté. En fait, dans le vrai réseau du silicium à trois dimensions, l'interstitiel mixte (l'impureté interstitielle) peut effectuer plusieurs sauts et donc diffuser sur de longues distances, avant de se dissocier. Tout se passe alors comme si il s'agissait de la diffusion d'une paire impureté/auto-interstitiel [Cowern 88].



Dans le silicium pur, les impuretés substitutionnelles comme l'arsenic utilisent préférentiellement les mécanismes lacunaires de diffusion, alors que le bore et le phosphore substitutionnels diffusent de préférence à l'aide des mécanismes interstitiels de diffusion. De façon générale dans le silicium, les atomes plus petits que l'atome Si diffusent préférentiellement par mécanisme interstitiel.

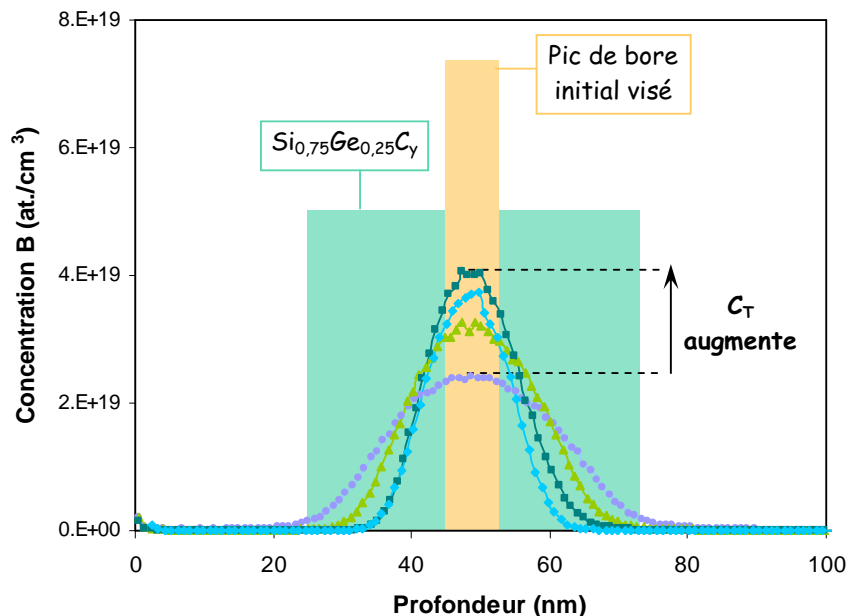
D'après de nombreux modèles sur la diffusion de dopants, la forte énergie de liaison entre les défauts ponctuels du silicium (interstitiel ou lacune) et un atome de

dopant en site substitutionnel, implique que la diffusion de ce dopant ne s'effectue que par l'intermédiaire de la migration des complexes dopant-interstitiel ou dopant-lacune [Boltaks 77]. La diffusion du bore est donc principalement assistée par des atomes de silicium interstitiels (mécanisme interstitiel direct) (figure IV-3). Le mouvement des atomes dans le cristal se fait par transition rapide de site interstitiel en site interstitiel. C'est dans les années 80 que le mécanisme interstitiel s'est imposé dans la littérature comme mécanisme principal de diffusion du phosphore et du bore dans le silicium [Gösele 85] [Fahey 89]. Le mouvement des impuretés, rendu difficile par la rigidité des liaisons covalentes, est facilité par la présence des défauts ponctuels. La barrière énergétique qu'ils ont à surmonter est faible et les atomes diffusent alors rapidement dans le réseau. La présence de dislocations dans le matériau peut également favoriser la diffusion des dopants.

#### IV-1-1-5- Effet bloquant du carbone sur la diffusion du bore

Lanzerotti et al. [Lanzerotti 96] ont été les premiers à démontrer que l'incorporation du carbone dans l'alliage binaire SiGe permettait de réduire la diffusion du bore à l'extérieur de la base du transistor bipolaire. Lorsque le carbone est incorporé en site substitutionnel dans du silicium ou du SiGe contraint contenant du bore, il permet de conserver des profils de bore plus abrupts pendant le recuit à haute température. Des travaux ont montré une diminution d'un facteur 10 du coefficient de diffusion du bore dans le silicium avec une concentration de carbone en site substitutionnel d'environ  $10^{20}$  at./cm<sup>3</sup> [Rücker 98]. Cet effet a donc un impact direct sur la diffusion normale du bore dans le silicium. Par exemple, il a été prouvé, par une analyse SIMS, que le carbone diminuait fortement la diffusion du bore dans des couches SiGe [Dutartre 04], ce qui confirme les résultats de Lanzerotti.

La figure IV-5 représente les profils SIMS de bore, de couche SiGe NSEG, après un recuit à haute température. Les profils visés de bore et de germanium ont été également reportés sur la figure. Dans les quatre dépôts analysés, les concentrations en carbone sont différentes. En regardant les profils de bore, on note les plus faibles diffusions du dopant pour les fortes concentrations en carbone.



**Figure IV-5 :** Profils SIMS de bore dans des films SiGeC:B NSEG après un recuit à 1000°C pendant 1 min, avec différents niveaux de carbone.

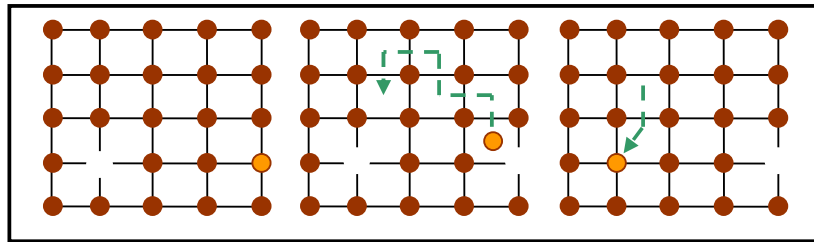
La réduction de la diffusion du bore, en présence d'une forte concentration de carbone, permet d'avoir une bien plus grande maîtrise des profils de dopants dans les TBH.

Les atomes de carbone peuvent eux aussi diffuser à travers le cristal suivant deux mécanismes dissociatifs. Le site stable de ces impuretés est en général un site substitutionnel (où elles sont relativement immobiles), mais il existe une probabilité non négligeable qu'elles occupent des sites interstitiels (avec un coefficient de diffusion très élevé). Le coefficient de diffusion effectif, dont les valeurs sont intermédiaires entre celles des impuretés substitutionnelles et interstitielles pures, est déterminé en grande partie par le mécanisme permettant à l'impureté de passer d'un type de site à l'autre. Selon le type de défaut ponctuel impliqué dans ces échanges, on distingue deux mécanismes dissociatifs :

- le mécanisme Franck-Turnbull qui est un mécanisme lacunaire de diffusion (figure IV-6). Il met en jeu l'échange d'impuretés substitutionnelles par des impuretés interstitielles par l'intermédiaire des lacunes (V) du réseau suivant la réaction :



L'atome substitutionnel, sort de son site d'équilibre dans le cristal en laissant une lacune derrière lui. Il diffuse à travers la matrice pour se recombinaison avec une lacune afin de retrouver un autre site substitutionnel dans le réseau.

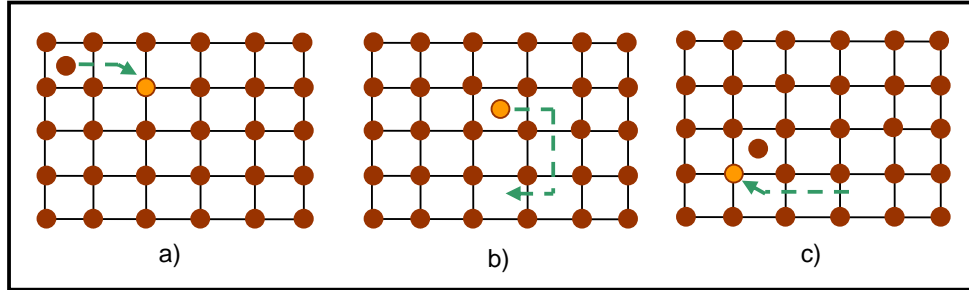


**Figure IV-6** : Mécanisme dissociatif Franck-Turnbull.

- le mécanisme "kick-out" met en jeu les auto-interstitiels [Gösele 80]. Dans ce mécanisme, illustré sur la figure IV-7, la diffusion est assistée par des défauts ponctuels interstitiels (les auto-interstitiels) et des impuretés substitutionnelles. Ce mécanisme met en jeu un atome substitutionnel ( $C_{sub}$ ) supposé immobile à l'équilibre, des interstitiels (I) et la forme mobile de l'atome en site interstitiel ( $C_{int}$ ). La réaction inverse permet le retour de l'impureté en site substitutionnel :



Un auto-interstitiel aide l'impureté à sortir de sa position d'équilibre en prenant sa place dans le réseau cristallin (figure IV-7-a). L'impureté interstitielle peut alors diffuser dans le cristal en passant de site interstitiel en site interstitiel sur une longue distance (figure IV-7-b), avant de se replacer en site substitutionnel en libérant un interstitiel dans le cristal (figure IV-7-c) [Cowern 91] [Cowern 02].



**Figure IV-7 :** Schéma explicatif du mécanisme de diffusion "kick-out".

Les coefficients de diffusion du carbone et du bore peuvent être décrits par une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad [\text{IV-1-3}]$$

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) des deux espèces est proche de 3 eV, alors que le facteur de diffusivité préexponentiel ( $D_0$ ) est environ dix fois plus grand pour le carbone que pour le bore [Jain 02].

Les coefficients de diffusion seront également différents entre les atomes de carbone situés en sites interstitiels et ceux placés dans les sites substitutionnels. Le carbone interstitiel est un atome diffusant rapidement dans le silicium par mécanisme interstitiel direct, alors que le carbone substitutionnel diffuse 100 fois moins vite car il utilise les deux mécanismes de diffusion. Le "kick-out" est cependant le mécanisme prépondérant de la diffusion du carbone dans le silicium.

Le mécanisme physique de la réduction de la diffusion du bore par le carbone a été discuté par Scholz [Scholz 98] et Rücker [Rücker 98]. Ces atomes de silicium interstitiels peuvent être générés par une croissance épitaxiée non optimisée [Werner 98]. Lorsque l'atome de carbone est incorporé dans les couches Si ou  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , il est facilement échangé contre un atome de Si interstitiel. La diffusion du bore dans les films  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$  peut alors être ralentie grâce à la diminution des atomes de Si interstitiels provoquée par la présence et la diffusion de carbone substitutionnel dans le réseau cristallin [Rücker 99].

## IV-1-2- Caractérisations des films $\text{SiGeC}(:\text{B})$

Pour connaître la proportion de carbone substitutionnel introduit dans l'épitaxie  $\text{SiGeC}$  plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées.

### IV-1-2-1- Caractérisations standard

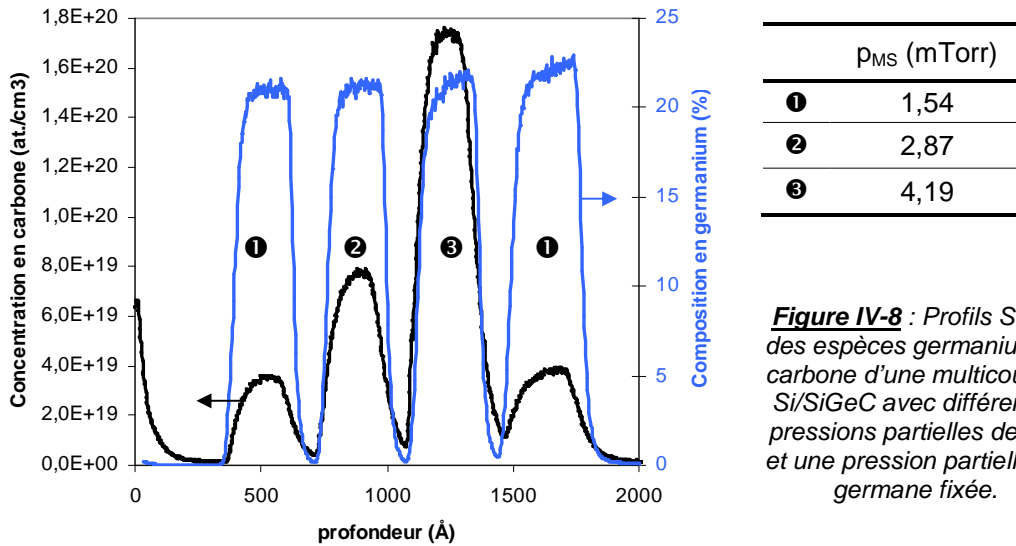
La diffraction de rayons X (XRD) et la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) sont les outils de caractérisation standard, habituellement utilisés pour déterminer les concentrations en carbone total, en carbone substitutionnel et déduire ainsi la concentration en carbone interstitiel (annexe A5). Une fois encore, une des difficultés est d'analyser des dépôts sélectifs de  $\text{SiGeC}$ . Ce problème est surtout délicat en ce qui concerne les mesures de diffraction de rayons X. En effet, sur les plaques à motif étudiées, la plus grande zone monocristalline a pour dimension  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$  (annexe A3). Sur une puce, il existe deux zones de

cette dimension situées côte à côte. La superficie analysable en diffraction de rayons X est donc de l'ordre de  $1,28 \text{ mm}^2$ . Cette zone est cependant trop petite pour obtenir une intensité de signal importante. Il faudra alors déposer une couche épitaxiée assez épaisse pour pouvoir visualiser le pic du film SiGe sur les diagrammes de diffraction X (XRD). Cependant le film ne doit pas être trop épais pour ne pas perdre la sélectivité du dépôt et pour ne pas relaxer la couche contrainte. En effet, une perte de sélectivité pourrait entraîner un changement de la composition de la couche épitaxiée et la relaxation des couches rendra plus complexe la détermination de cette composition. Des compromis sont donc indispensables pour évaluer les concentrations des différentes espèces de carbone. Afin d'obtenir un signal suffisant pour positionner le pic SiGe sur les diagrammes XRD, nous déposons une couche de SiGe d'environ  $650 \text{ \AA}$ . Cette épaisseur permet à la fois de connaître la teneur en germanium de la couche mais également d'avoir un dépôt sélectif par rapport au nitrure de silicium.

Les analyses SIMS ne permettent pas de différencier les atomes de carbone interstitiels et substitutionnels. Elles donnent la concentration totale en carbone, ainsi qu'en germanium. Les mesures de diffusion ont également été réalisées par la technique SIMS.

La diffraction de rayons X est une méthode très précise pour déterminer la concentration en germanium des couches SiGeC. Cette technique permet effectivement de déterminer la composition d'un film en analysant le faisceau diffracté par le réseau cristallin de la couche. Les atomes de carbone situés dans les sites substitutionnels faisant partie de la maille, contrairement aux atomes de carbone interstitiel, la concentration en carbone substitutionnel peut être également déduite des diagrammes de diffraction de rayons X. Cependant, par cette méthode, seuls les paramètres de maille des alliages sont accessibles et non directement les teneurs en germanium et carbone. Le calcul de ces compositions nécessite donc de faire des hypothèses sur la variation des paramètres de maille. Le paramètre de maille de la couche SiGeC est rétréci lorsque le carbone est incorporé à cause de son rayon atomique plus petit que celui des atomes de Si et de Ge. La contrainte du réseau due au germanium peut alors être diminuée [Sego 96]. En accord avec les travaux de Osten [Osten 00] nous estimons qu'approximativement 1% de carbone introduit dans la couche épitaxiée, est nécessaire pour compenser 10% de germanium. Cette valeur se situe dans la moyenne des coefficients de compensation que l'on peut trouver dans la littérature. Par exemple, cette valeur est de 8,2% pour Iyer [Iyer 92] et de 15% pour Windl [Windl 98].

Néanmoins, par cette technique, nous ne pouvons pas connaître l'impact de la variation de la concentration en carbone sur la teneur en germanium. Pour résoudre ce problème, nous avons réalisé une multicouche Si/SiGeC avec différents niveaux de carbone et nous l'avons analysée à l'aide du SIMS. Ces couches successives de SiGeC et Si ont été déposées sélectivement sur une plaque nitrure. Ces couches diffèrent entre elles uniquement par leur teneur en carbone (le flux de germane introduit dans la phase gazeuse est identique pour toutes les couches épitaxiées). Sur la figure IV-8 sont reportés les profils de germanium et de carbone pour cette succession de couches Si/SiGeC. Trois pressions partielles de méthylsilane ont été testées : 1,54 mTorr, 2,87 mTorr et 4,19 mTorr. Afin de nous affranchir d'une possible variation de la teneur en germanium au début et en fin de processus, la première pression partielle de méthylsilane testée (1,54 mTorr) est de nouveau introduite dans le dernier film SiGeC.



**Figure IV-8 :** Profils SIMS des espèces germanium et carbone d'une multicouche Si/SiGeC avec différentes pressions partielles de MS et une pression partielle de germane fixée.

Lorsque la concentration en carbone total augmente de  $3,5 \cdot 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> (0,07%) (①) à  $1,7 \cdot 10^{20}$  at./cm<sup>3</sup> (0,34%) (③), le pourcentage en germanium varie entre 20,9% et 21,1%. Or entre la première et la dernière couche, qui possèdent les mêmes pressions partielles de carbone, la concentration en carbone total a augmenté de 11,4% et la composition en germanium de 1,4% atomique. L'analyse SIMS de multicouches Si/SiGeC avec différents niveaux de carbone, suggère donc que la concentration en germanium n'est pratiquement pas affectée par la présence de carbone. Notre observation se réfère à des concentrations de carbone relativement faibles considérées dans cette étude. Certains travaux [Mi 95] laissent à penser que les incorporations des atomes de germanium et de carbone sont totalement indépendantes. Cette hypothèse n'est en réalité valable que dans le cas où les quantités de carbone introduites restent très faibles [Kelires 95]. Pour des fractions "y" supérieures à 5%, il existe en effet une compétition entre l'incorporation des atomes de Ge et de C. Pour nos calculs de la teneur en carbone substitutionnel, nous considérerons donc que la composition en germanium est inchangée, quelle que soit la concentration en carbone.

La composition chimique de tous les alliages SiGe(C) a été déterminée par SIMS avec une incertitude de 15% relatif pour les concentrations totales en carbone et 1% à 2% atomique pour la concentration en germanium.

#### IV-1-2-2- Photoluminescence à température ambiante

La photoluminescence à température ambiante est une technique de mesure non destructive et cartographique de la durée de vie non radiative de porteurs. Cette méthode est fondée sur l'intensité du signal de photoluminescence. Le principe de fonctionnement de la photoluminescence est rappelé dans l'annexe A5. Dans ce paragraphe, nous aborderons les mécanismes de recombinaisons qui peuvent avoir lieu lors de l'analyse par photoluminescence.

La méthode de photoluminescence à température ambiante est récente sur le site de Crolles. Sa première fonction a été tout d'abord le contrôle de la qualité cristalline des films épitaxiés, en particulier la détection de la présence de dislocations dans les films SiGe.

La durée de vie des porteurs minoritaires est une caractéristique très importante, d'une part pour évaluer la qualité cristalline des semiconducteurs et d'autre part pour déterminer le comportement des composants électroniques, notamment dans le cas des transistors bipolaires. Les impuretés et les défauts agissent comme des pièges pour les porteurs ou comme des centres recombinants. Une concentration importante d'impuretés ou de défauts diminue la durée de vie des porteurs minoritaires.

Le matériau analysé est soumis à une excitation locale avec des photons ayant une énergie supérieure à l'énergie du gap du matériau. L'absorption de ces photons induit des transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui conduit à la génération d'électrons et de trous excédentaires. Les porteurs excédentaires ainsi générés peuvent se recombiner à la fois d'une manière radiative et non radiative. Les recombinaisons radiatives bande à bande des électrons et des trous constitue généralement le signal de photoluminescence à température ambiante [Galeckas 97].

#### IV-1-2-2-1-Détection de défauts ou dislocations

A partir d'une épaisseur critique, le système tend à minimiser son énergie totale soit par des déformations élastiques (réversibles), soit par des déformations plastiques (irréversibles). Lorsque le matériau se relaxe, des déformations irréversibles apparaissent : fautes d'empilement ou dislocation. Les dislocations sont des défauts linéaires dus au désaccord de paramètre de maille entre une couche épitaxiée et un substrat. Dans notre étude, la plus grande partie des dislocations émergentes sont des défauts allant de l'interface entre le substrat et la couche épitaxiée, à la surface de l'échantillon. Elles peuvent être initiées par la présence d'un défaut.

Les défauts et les dislocations peuvent être des centres de recombinaison pour les porteurs et donc diminuent le nombre de charges pouvant participer à la photoluminescence.

Dans un premier temps, l'imagerie de photoluminescence a été employée pour des analyses microscopiques de défauts. Puis en étudiant les mécanismes de recombinaison, nous avons trouvé qu'il existait une certaine similitude entre le mécanisme de recombinaison de porteurs dans la base du TBH et celui des porteurs lors du processus de photoluminescence, dont nous discuterons plus tard.

#### IV-1-2-2-2-Différents mécanismes de recombinaison

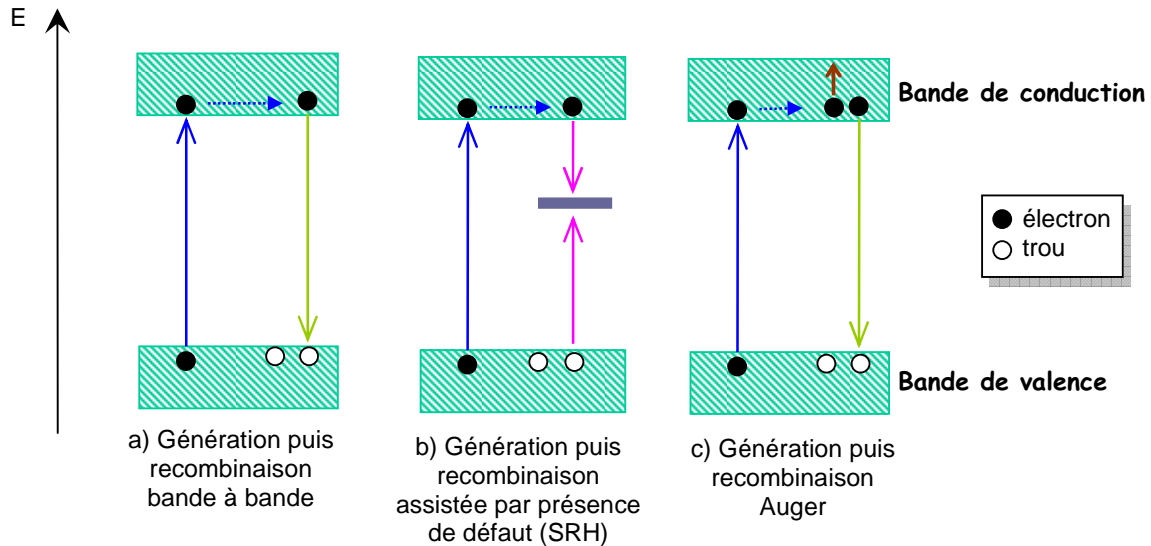
Le taux de recombinaison total prend en compte tous les processus de recombinaison : radiatifs et non-radiatifs (annexe A7). La recombinaison radiative est définie lorsqu'un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence en émettant un photon (figure IV-9-a).

Parmi les recombinaisons non-radiatives, on peut observer la recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) et la recombinaison Auger. Les recombinaisons SRH sont à prendre en compte lorsque des défauts sont présents dans le matériau étudié. Ces défauts sont à l'origine de la présence de niveaux profonds dans la bande interdite. Selon le modèle de Shockley-Read [Sze 81], les défauts agissent comme des pièges pour les porteurs ou comme des centres de recombinaison non radiative (figure IV-9-b). Le mécanisme de recombinaison non-radiative SRH dans le volume est dominant dans la plupart des semiconducteurs et il est particulièrement important dans le cas des semiconducteurs à gap indirect comme le matériau SiGe.

Le mécanisme de recombinaison Auger est un processus de recombinaison bande à bande impliquant trois particules. Dans ce processus, l'énergie libérée par la



recombinaison d'un électron avec un trou n'est pas émise sous forme de photon comme dans le cas de la recombinaison radiative, mais elle est transmise à un autre porteur (électron ou trou) qui de cette façon est transféré à un niveau énergétique plus élevé de la bande de conduction (figure IV-9-c). Le processus Auger reste négligeable dans le cas des matériaux non fortement dopés, mais devient prépondérant dans les matériaux fortement dopés.



**Figure IV-9** : Représentation schématique des mécanismes de recombinaison.

La durée de vie effective dépend par conséquent, à la fois de la durée de vie radiative et non-radiative (annexe A7) :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad [IV-1-4]$$

$\tau_{eff}$  : durée de vie effective

$\tau_r$  : durée de vie radiative

$\tau_{nr}$  : durée de vie non-radiative

D'après l'équation [IV-1-4], plus le rapport  $\frac{\tau_{nr}}{\tau_r}$  est faible, plus la valeur de  $\tau_{eff}$  est proche de celle de  $\tau_{nr}$ . La valeur de  $\tau_r$  est généralement très grande par rapport à celle de  $\tau_{nr}$  et, par conséquent, l'influence de  $\tau_r$  sur  $\tau_{eff}$  peut être négligée. La durée de vie effective dans le matériau tend à être contrôlée par la durée de vie non-radiative [Gfroerer 00].

L'expression de l'intensité de PL dépend de l'intensité d'excitation suivant la relation [Galeckas 97] :

$$I_{PL} = A \cdot I_0 + B \cdot I_0^2 \quad [\text{IV-1-5}]$$

La partie linéaire de cette expression [IV-1-5] de l'intensité de PL (coefficient A) d'une couche épitaxiée dépend des quatre paramètres N (ou P),  $\tau_{nr}$  et de la vitesse de recombinaison des porteurs à l'interface et en surface. La partie quadratique (coefficient B) dépend de  $\tau_{nr}$  et de la vitesse de recombinaison des porteurs à l'interface et en surface. Notons aussi que l'épaisseur de la couche épitaxiée intervient dans les expressions des deux coefficients A et B.

## IV-2- Croissance des alliages SiGeC

Sauf indication contraire, toutes les épitaxies SiGeC de cette partie ont été élaborées avec la chimie  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{H}_2$ , sur des plaques nitrure.

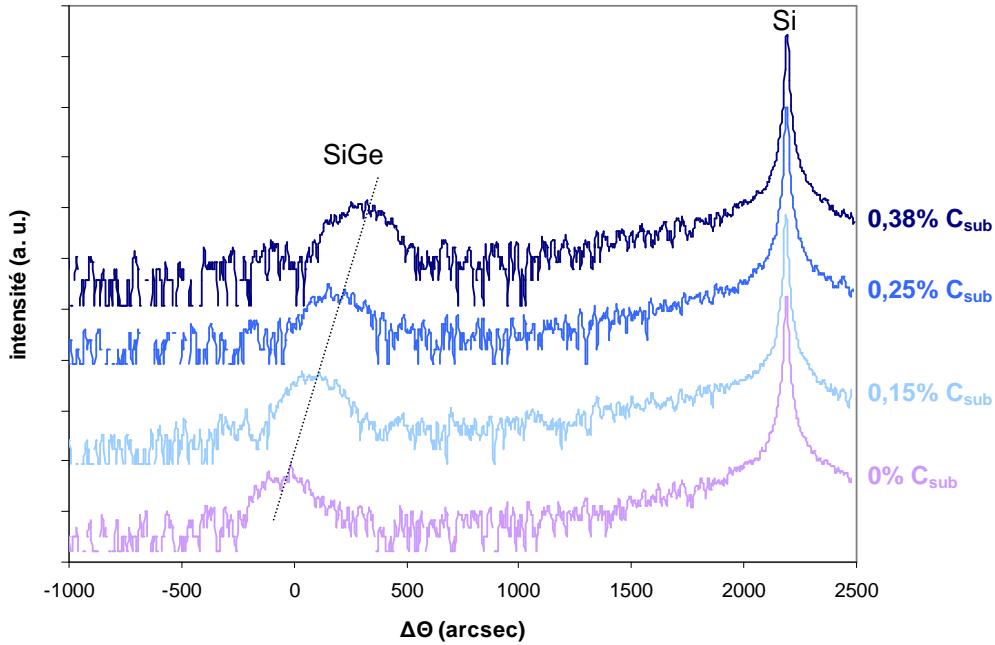
### IV-2-1- Cinétique de croissance

Certaines études ont montré que la présence du carbone dans les couches épitaxiées diminue le taux de désorption de l'hydrogène. Ce ralentissement de la désorption de  $\text{H}_2$  est dû à l'existence d'une plus forte liaison entre l'hydrogène et le carbone [Greve 01]. Dans notre étude, l'introduction du carbone dans l'alliage influence aussi la vitesse de croissance. En introduisant 0,3% de carbone total (ou  $\text{C}_T$ ), le taux de croissance passe de 148 Å/min (pour un film SiGe sans carbone) à 134 Å/min.

### IV-2-2- Incorporation du carbone total et substitutionnel

Regardons maintenant les concentrations en carbone total et en carbone substitutionnel, obtenues respectivement par analyse SIMS et diffraction de rayons X.

La figure IV-10 regroupe les diagrammes de diffraction de rayons X pour des films SiGeC SEG à 25% de germanium, pour différentes pressions partielles de MS. Sur le type de plaque utilisée, les zones recouvertes par le film SiGeC SEG n'étant pas assez grande, les franges d'interférences permettant de déterminer l'épaisseur de la couche ne sont pas visibles sur le diagramme. On note que plus la pression partielle de MS est élevée, plus le pic de SiGe se rapproche du pic Si du substrat. Cela montre bien l'effet de compensation du carbone sur la contrainte du film épitaxié SiGe. En considérant que 1% de germanium est compensé par 0,1% de carbone, nous pouvons calculer le pourcentage du carbone substitutionnel ( $\text{C}_{\text{sub}}$ ) contenu dans la couche.

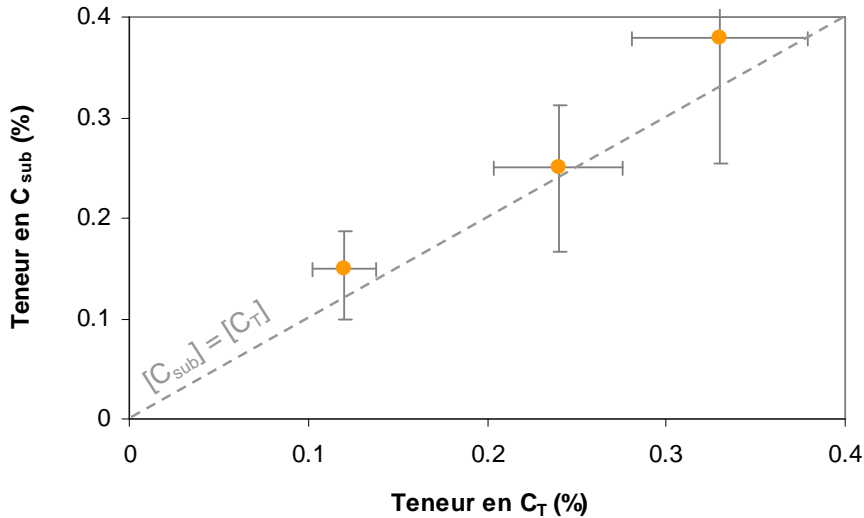


**Figure IV-10** : Diagrammes de diffraction de rayons X de films SiGeC SEG à 25% de germanium, pour différentes  $p_{MS}$ .

La figure IV-11 représente le pourcentage de carbone substitutionnel présent dans la couche SiGeC en fonction de la composition en carbone total de l'alliage. Les atomes de carbone total ( $C_T$ ) sont en fait la somme des atomes de carbone substitutionnel ( $C_{sub}$ ) et de carbone interstitiel ( $C_{int}$ ). On a donc :

$$C_T = C_{sub} + C_{int} \quad [IV-2-1]$$

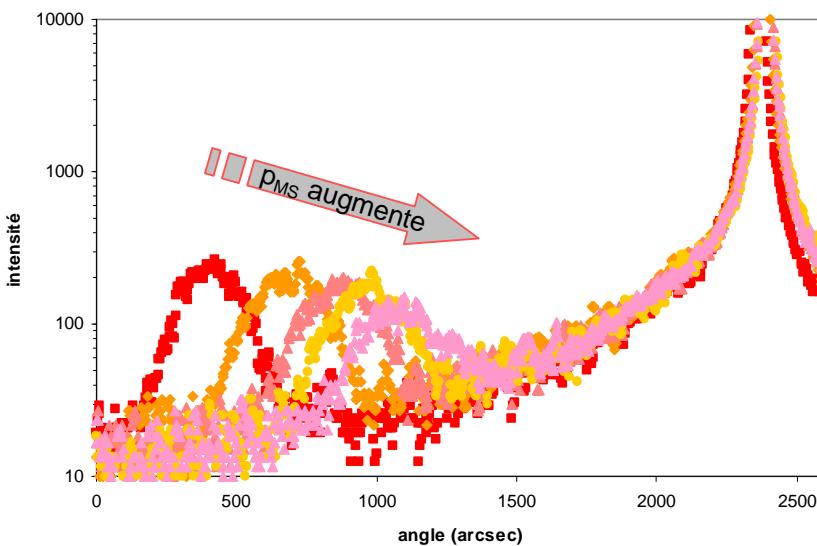
Dès que le rapport  $C_{sub} / C_T$  est inférieur à 1, cela signifie que certains atomes de carbone sont en sites interstitiels. Sur la figure IV-11, aucun rapport  $C_{sub} / C_T$  inférieur à 1 n'est observé dans le domaine de concentration de carbone étudié. Par conséquent, tous les atomes de carbone sont incorporés en site substitutionnel. L'incertitude sur la calibration SIMS, ainsi que l'effet supposé du carbone substitutionnel sur les paramètres du réseau cristallin sont reportés également sur la figure IV-11.



**Figure IV-11 :**  
Teneur en carbone substitutionnel en fonction du pourcentage de carbone total, dans des films SiGeC à 25% de Ge.

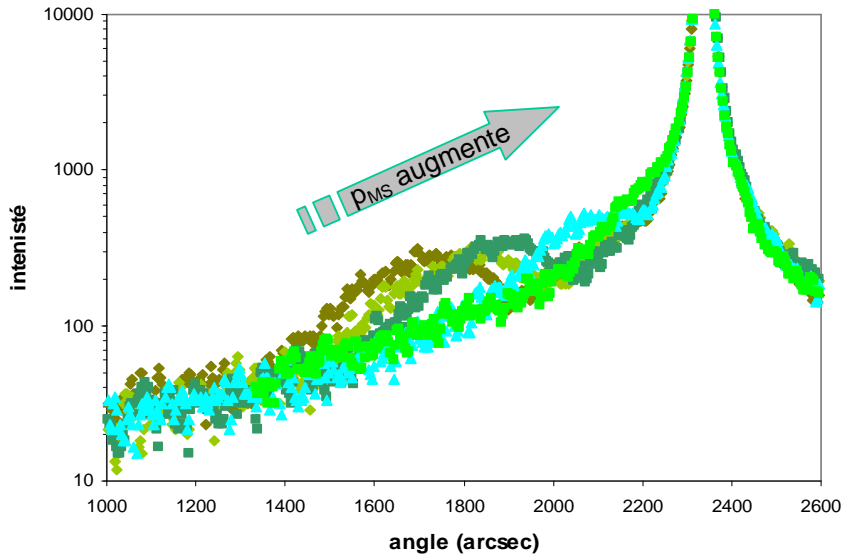
Une autre question que nous pouvons nous poser, est de savoir si la composition en germanium affecte l'incorporation du carbone substitutionnel. Pour essayer de répondre à cette question, nous avons analysé par diffraction de rayons X des films SiGeC SEG élaborés à différentes pressions partielles de germane et de méthylsilane. Sur la figure IV-12, nous avons reporté les diagrammes de diffraction X de couches  $\text{Si}_{0,89-y}\text{Ge}_{0,21}\text{C}_y$  sélectives. La pression partielle de germane est fixée à 1,21 mTorr, alors que la pression partielle de méthylsilane varie entre 0 et 0,04 Torr. Comme sur la figure IV-10, on observe un rapprochement du pic SiGe vers le pic du substrat Si, lorsque  $p_{\text{MS}}$  augmente.

On note également que plus la pression partielle de MS est élevée, plus l'intensité du pic de SiGe diminue. Cette réduction de l'intensité du pic de diffraction de la couche SiGe peut être caractéristique de la détérioration de la qualité des échantillons. Coïncidant avec la diminution du pourcentage d'atomes de carbone substitutionnels, cette dégradation peut être attribuée à une augmentation de l'incorporation des atomes de carbone dans les sites interstitiels du réseau de SiGe.



**Figure IV-12 :** Profils de diffraction de rayons X de films SiGeC à 21% de Ge, avec différentes  $p_{\text{MS}}$ .

Si on s'intéresse maintenant à l'incorporation du carbone dans des films SiGe à très faible teneur en germanium (ici 6,7% de germanium et variation de  $p_{MS}$  comprise entre 0 et 0,04Torr), on remarque que le pic de SiGe se rapproche également du pic de Si jusqu'à se confondre pratiquement avec ce dernier (figure IV-13). La compensation de la contrainte compressive due à la présence de germanium est quasiment totale grâce à l'ajout de carbone dans le réseau SiGe.



**Figure IV-13 :**  
Diagramme de diffraction de rayons X de films  $Si_{0,93-y}Ge_{0,07}C_y$  avec différentes  $p_{MS}$ .

Les atomes de carbone semblent donc s'incorporer plus "facilement" en sites substitutionnels dans des films SiGe à fortes teneurs en germanium. Sur la figure IV-14, nous avons tracé le pourcentage en carbone substitutionnel des films SiGeC examiné sur les figures IV-12 et IV-13, en fonction du rapport des pressions partielles  $p_{MS} / (p_{SiH_4} + p_{GeH_4})$ . Sur cette figure IV-14, nous avons également remplacé les points observés sur la figure IV-11. Dans cette partie, nous avons déjà abordé le fait que pour une faible concentration en carbone (ce qui est notre cas), les teneurs en germanium et en carbone total étaient indépendantes. Par conséquent quelle que soit la pression partielle de germane, la concentration en carbone total ne sera pas affectée et augmentera quasi linéairement avec le rapport  $p_{MS} / (p_{SiH_4} + p_{GeH_4})$ .

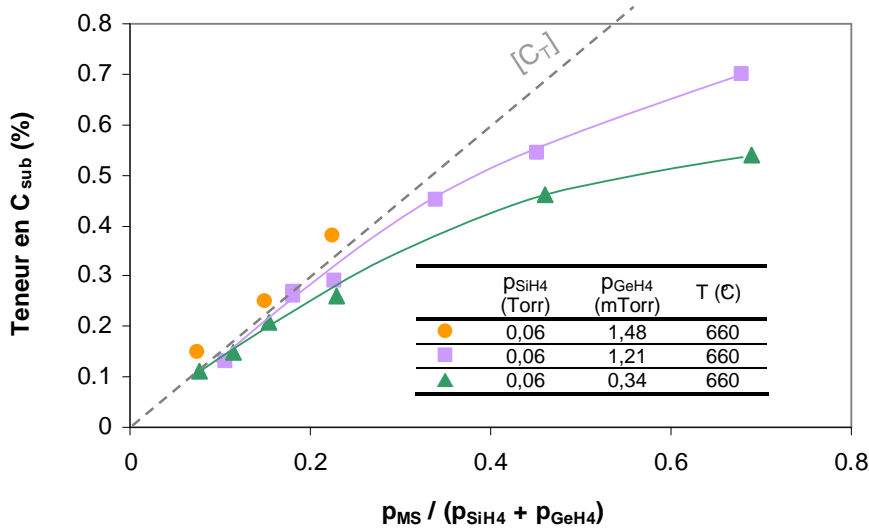
De plus, nous pouvons écrire par analogie avec l'équation [III-1-19], une relation entre la fraction en carbone total ( $y$ ) et les pressions partielles de méthylsilane, de germane et de silane [Loup 03]. La relation prend la forme suivante :

$$\frac{y}{1-y} = q \cdot \frac{p_{MS}}{p_{SiH_4} + p_{GeH_4}} \quad [IV-2-2]$$

où  $q$  est une constante. Nous avons pu tester cette équation sur plusieurs séries que nous avons analysées au SIMS et nous avons obtenu une bonne corrélation entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales (que nous n'avons pas reporté ici), lorsque le paramètre  $q$  est égal à 0,015.

La teneur en carbone total calculée à partir de l'équation [IV-2-2] (en supposant que tous les atomes de carbone vont dans les sites substitutionnels) est

tracée en fonction du rapport des gaz précurseurs  $p_{MS} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$  (trait en pointillé) sur la figure IV-14, pour observer l'incorporation des atomes de carbone en site substitutionnel suivant la composition en germanium des couches épitaxiées.



**Figure IV-14 :**  
Teneur en carbone substitutionnel en fonction du rapport des pressions partielles  $p_{MS} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$ . Le trait en pointillé représente le pourcentage en  $C_T$  calculé à partir de l'équation [IV-2-2].

Aux faibles rapports  $p_{MS} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$  (inférieur à 0,2), les courbes suivent la droite théorique représentant la concentration des atomes de carbone total. Plus le rapport  $p_{MS} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$  augmente, plus les valeurs expérimentales de la teneur en  $C_{\text{sub}}$  s'éloignent des valeurs théoriques des concentrations en  $C_T$ . On détecte ainsi l'incorporation des atomes de carbone en sites interstitiels.

D'après la figure IV-14, la composition en germanium influence bien l'incorporation des atomes de carbone en sites substitutionnels et interstitiels. A rapport  $p_{MS} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$  constant, plus la pression partielle en germane est élevée, plus la teneur en  $C_{\text{sub}}$  est importante. La diminution du nombre d'atome de Ge introduit dans le réseau cristallin permet aux atomes de carbone de se placer plus facilement dans les sites interstitiels. Par conséquent, les atomes de Ge semblent favoriser l'incorporation des atomes de C en sites substitutionnels, et ceci d'autant plus que la teneur en germanium est forte.

### IV-2-3- Photoluminescence des films SiGeC

Les films SiGe contraints peuvent se relaxer. Cette relaxation peut intervenir si le dépôt SiGe SEG à forte teneur en germanium est trop épais ou lors d'une croissance (ou recuit) à haute température. Le plus couramment, la détection des défauts et des dislocations n'est visible au microscope optique qu'après une gravure chimique (à l'aide d'une solution SECCO). Cependant cette méthode est destructive contrairement à la photoluminescence à température ambiante utilisée dans cette étude.

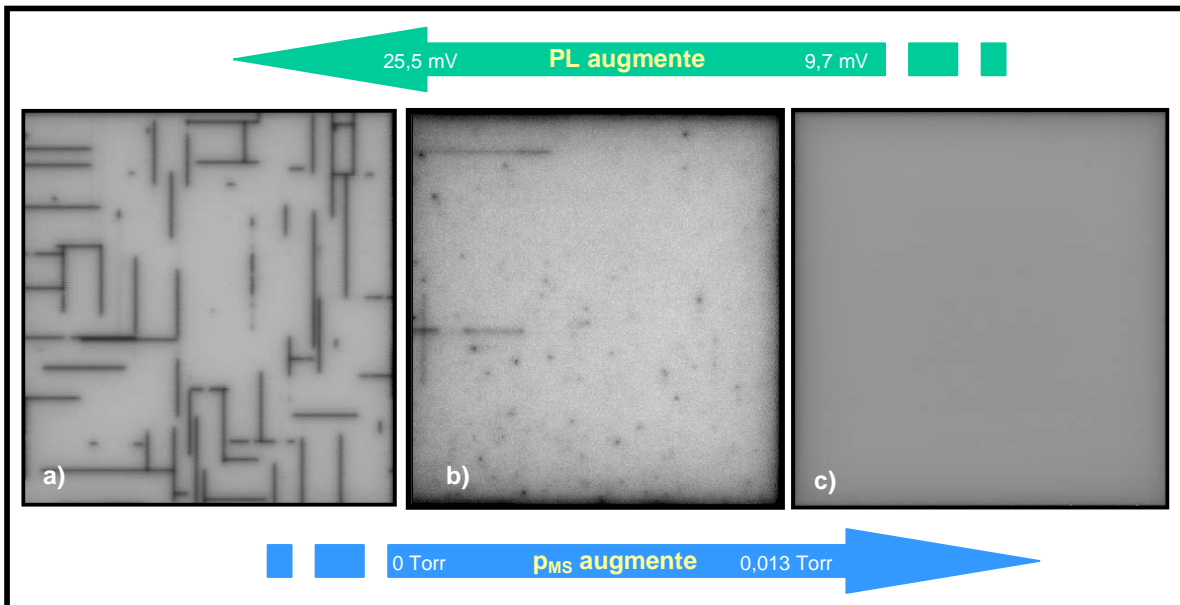
Pour connaître l'intensité exacte des couches SiGe analysées, il faut s'affranchir des recombinaisons en surface. Un film silicium empêche les paires électrons/trous de se recombinaisonner à la surface du SiGe. L'épitaxie silicium déposée

après la couche SiGe favorise donc une forte intensité de la photoluminescence, ainsi qu'une révélation plus flagrante des dislocations.

#### IV-2-3-1- Influence de la pression partielle de méthylsilane

La figure IV-15 représente la cartographie de l'intensité de PL de boîte  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$  pour trois dépôts SiGeC contenant trois concentrations de carbone différentes. Le premier film épitaxié (figure IV-15-a) ne contient pas de carbone. Cette absence de carbone n'a pas pu empêcher la relaxation de la couche épitaxiée et donc la formation de défauts et de dislocations. Les dislocations font chuter localement l'intensité de la PL. C'est de cette manière que nous pouvons visualiser les dislocations sur l'imagerie de la PL. Dans le cas de la figure IV-15-a, l'apparition d'une dislocation entraîne une réduction de l'intensité de PL de 9,5 mV à 6,5 mV, soit une diminution d'environ 35% du signal maximum.

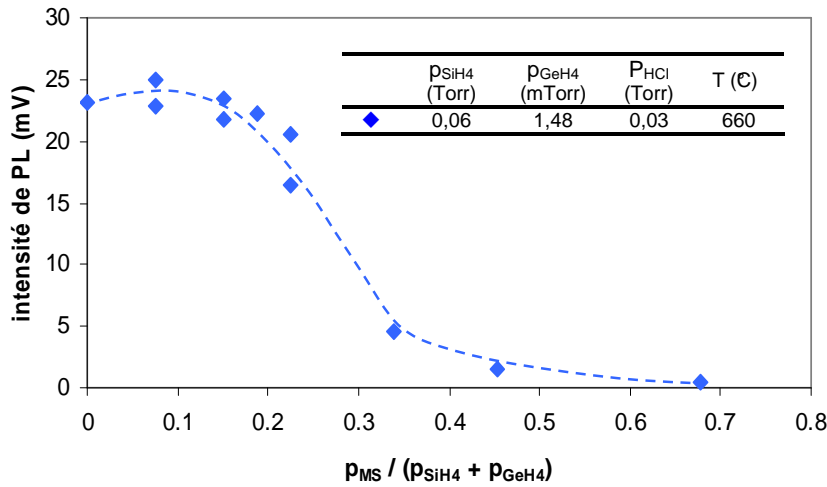
L'introduction d'une faible quantité d'atomes de carbone dans la maille SiGe a pour effet de réduire la formation des dislocations. Sur la figure IV-15-b, on remarque en effet que le nombre de dislocations dans la boîte  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$  a diminué. Aux endroits où des défauts et des dislocations sont présents, le signal de photoluminescence chute (d'environ 6% par rapport à l'intensité du signal maximum). En augmentant encore la pression partielle de méthylsilane (figure IV-15-c), les défauts et les dislocations disparaissent totalement de la zone de silicium monocristallin.



**Figure IV-15** : Cartographie de PL d'une boîte  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ .

Si on s'intéresse maintenant à l'intensité globale de la photoluminescence, on remarque qu'elle a tendance à diminuer lorsque la pression partielle de méthylsilane augmente (figures IV-15 et IV-16). En effet, en plus de compenser la contrainte compressive du film SiGe, l'ajout de carbone a également pour effet de diminuer l'intensité globale de photoluminescence. En fait, si on regarde plus en détail l'intensité moyenne de la PL en fonction du rapport  $p_{MS} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$  (figure IV-

16), on note que l'addition d'une très faible quantité de carbone provoque une légère augmentation de la PL. Puis l'augmentation de  $p_{\text{MS}}$  crée une diminution de la PL.



**Figure IV-16** : Intensité moyenne du signal de photoluminescence en fonction du rapport des gaz précurseurs  $p_{\text{MS}} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$ , pour un film SiGeC à 25% de Ge.

Aux faibles rapports  $p_{\text{MS}} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$ , le rôle prédominant du carbone est la compensation de la contrainte du réseau cristallin. De plus, à ces faibles rapports, les atomes de carbones ont une forte probabilité d'être tous incorporés dans des sites substitutionnels. La présence de défauts est donc limitée, réduisant ainsi le nombre de centres recombinants susceptible de diminuer la photoluminescence. Par conséquent, aux faibles rapports  $p_{\text{MS}} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$  l'intensité de la photoluminescence reste sensiblement constante.

Pour des rapports supérieurs, nous avons vu qu'en général (pour une pression partielle de MS importante) les atomes de carbone commencent à se placer dans les sites non substitutionnels. L'existence de carbone non substitutionnel entraîne la création de centres recombinants dans de la bande interdite du matériau étudié [Lai 03]. Ces centres recombinants permettent des recombinaisons non radiatives et induisent une réduction de la PL.

Pour des couches  $\text{Si}_{0,75-y}\text{Ge}_{0,25}\text{C}_y$  élaborées à 660°C, la chute de la photoluminescence débute lorsque le rapport  $p_{\text{MS}} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$  dépasse 0,17, ce qui correspond d'après la figure IV-14 à une teneur en  $\text{C}_T$  de 0,25%. Or d'après la figure IV-11, entre 0,25% et au moins 0,33% de carbone total, tous les atomes de carbone sont supposés être situés dans des sites substitutionnels, ce que semblent contredire les mesures de photoluminescence à température ambiante. Si on considère que la chute de PL est essentiellement due à l'incorporation de C en sites non substitutionnels, la caractérisation par photoluminescence à température ambiante est plus sensible au changement d'incorporation du carbone que la diffraction de rayons X.

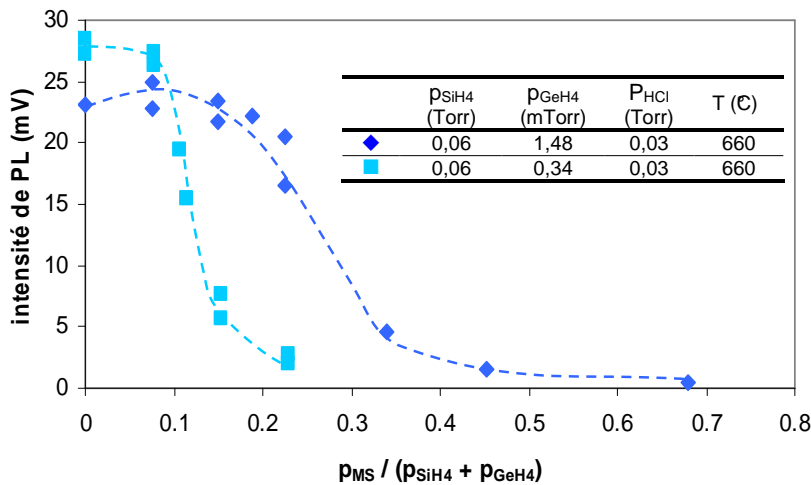
#### IV-2-3-2- Influence du flux de germane

La figure IV-17 montre l'évolution de l'intensité de la photoluminescence de films SiGeC à 25% et 7% de germanium, en fonction du rapport  $p_{\text{MS}} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$ . Pour les deux compositions en germanium, la



photoluminescence diminue lorsque la pression partielle de méthylsilane augmente. Cependant la forte réduction de la PL débute à plus petit rapport  $p_{MS} / (p_{SiH_4} + p_{GeH_4})$  dans le cas du film épitaxié à faible teneur en germanium. A 7% de germanium, l'intensité de la PL chute à partir de  $p_{MS} / (p_{SiH_4} + p_{GeH_4}) = 0,077$ , soit une teneur de 0,11% de  $C_{sub}$ , alors qu'à 25% de Ge, la réduction de la PL ne débute qu'à partir de 0,25% de  $C_{sub}$ . D'après les analyses SIMS et XRD (figure IV-14), les atomes de carbone sont à 100% substitutionnel pour un rapport  $p_{MS} / (p_{SiH_4} + p_{GeH_4})$  compris entre 0 et 0,15.

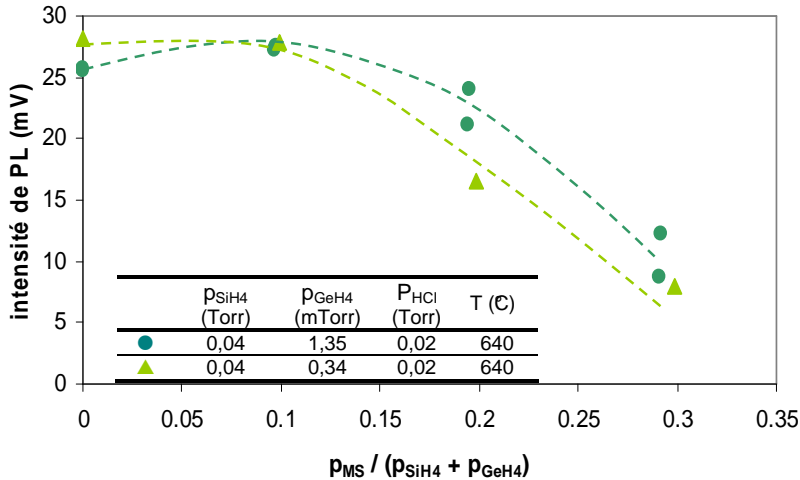
Comme dans le cas des films à forte teneur en Ge, la technique de la photoluminescence à température ambiante est plus sensible à la présence des défauts liés au carbone que les méthodes standard. Précédemment, nous avons déjà abordé le fait qu'un fort pourcentage de germanium dans la couche SiGeC favorise l'incorporation des atomes de carbone en site substitutionnel, pour un flux de MS donné. La diminution de la teneur en Ge engendre donc une augmentation de la teneur en carbone interstitiel, et donc une chute plus précoce de la PL (figure IV-17).



**Figure IV-17 :**  
 Intensité moyenne  
 du signal de  
 photoluminescence  
 en fonction du  
 rapport des gaz  
 précurseurs  
 $p_{MS} / (p_{SiH_4} + p_{GeH_4})$ ,  
 pour des film SiGeC  
 à 25% et à 7% de  
 Ge, déposés à  
 660°C.

Deux autres séries de dépôt SiGeC ont été élaborées en diminuant la température de dépôt de 20°C, ainsi que les pressions partielles de  $SiH_4$  et HCl. Ces deux séries ne sont différenciables que par leur composition en germanium : 22% et 8%. L'intensité du signal de PL de ces dépôts a été tracée en fonction du rapport des gaz précurseurs de MS,  $SiH_4$  et  $GeH_4$  sur la figure IV-18. Sur cette figure, nous remarquons que malgré la différence de composition des deux séries de dépôt, l'intensité de la photoluminescence chute à partir d'un même rapport  $p_{MS} / (p_{SiH_4} + p_{GeH_4})$ . Lorsque ce rapport est supérieur à 0,1 la photoluminescence diminue, ce qui peut signifier que la concentration en carbone non substitutionnel est quasiment identique pour les deux compositions en germanium. Il se peut que le changement de condition de dépôt par rapport à la figure IV-17 (température de dépôt plus basse et pressions partielles de HCl et  $SiH_4$  plus faibles) permette à la concentration en germanium d'avoir moins d'influence sur l'incorporation des atomes de C dans les sites substitutionnels. Il faut noter cependant, que les compositions en germanium des deux séries de dépôts de la figure IV-17 et de la figure IV-18, sont très proches. Nous pouvons donc en conclure que la chute plus rapide de la photoluminescence, observée sur la figure IV-18, n'est pas due à la teneur en germanium des films SiGeC. Par contre, la vitesse de croissance du film SiGeC à

forte teneur en Ge de la figure IV-18 est beaucoup plus faible que celle de la figure IV-17. Il est donc probable que ce changement de comportement de la photoluminescence vis-à-vis de l'incorporation du carbone puisse s'expliquer par la différence de vitesse de croissance.



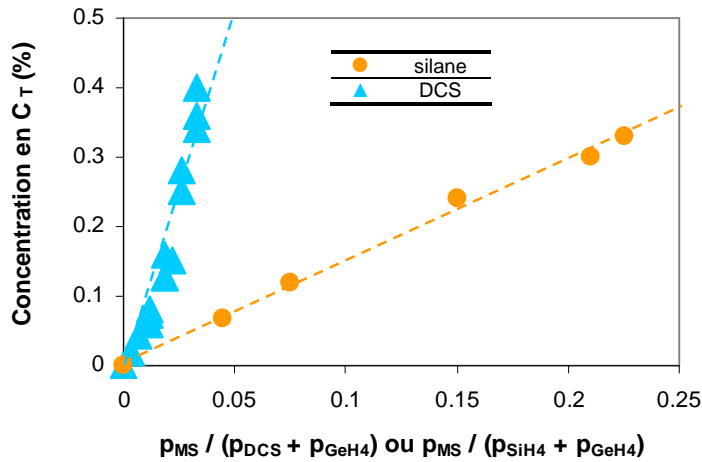
**Figure IV-18 :**  
Intensité moyenne  
du signal de  
photoluminescence  
en fonction du  
rapport des gaz  
précurseurs  
 $p_{\text{MS}} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$ ,  
pour des film  $\text{SiGeC}$   
à 22% et à 8% de  
Ge, déposés à  
640°C.

#### IV-2-4- Comparaison des chimies $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{H}_2$ et $\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{H}_2$

Pour compléter notre étude, nous avons comparé l'incorporation du carbone avec le mélange gazeux à base de dichlorosilane, utilisé classiquement en épitaxie sélective, et la chimie  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{H}_2$  développée pendant cette thèse.

##### IV-2-4-1- Concentration en carbone total

Commençons par comparer les concentrations en carbone total dans des couches  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  conçues avec les deux chimies. La figure IV-19 décrit la fraction en carbone  $y$  en fonction du rapport  $p_{\text{MS}} / (p_{\text{DCS}} + p_{\text{GeH}_4})$  pour la chimie à base de dichlorosilane et du rapport  $p_{\text{MS}} / (p_{\text{SiH}_4} + p_{\text{GeH}_4})$  lorsqu'il s'agit de la chimie à base de silane. Pour un même débit de MS, la concentration en carbone total est plus importante avec le mélange gazeux  $\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{H}_2$ . Toutefois notre objectif n'est pas d'introduire le plus de carbone, mais de mieux incorporer les atomes de carbone en sites substitutionnels.

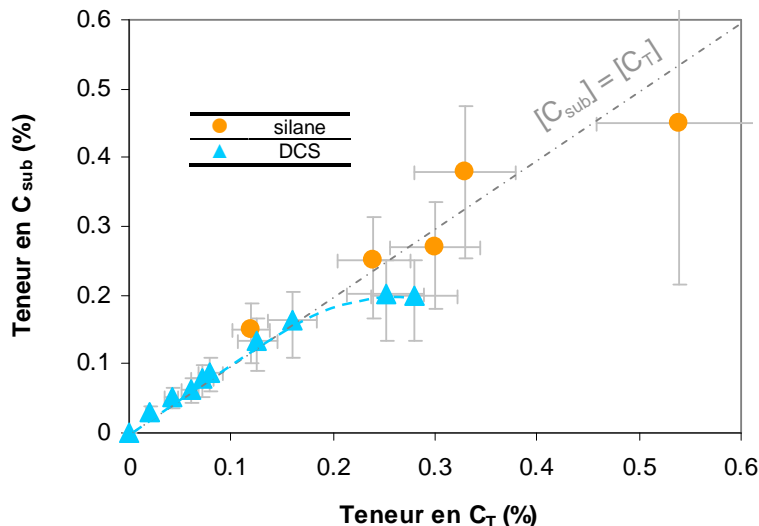


**Figure IV-19 :** Teneur en carbone total en fonction des rapports des précurseurs  $p_{MS}/(p_{SiH_4}+p_{GeH_4})$  ou  $p_{MS}/(p_{DCS}+p_{GeH_4})$  suivant le système utilisé. La composition en germanium est de 25% et la température est identique pour les deux chimies.

#### IV-2-4-2- Teneur en carbone substitutionnel

La figure IV-20 nous montre justement la teneur en carbone substitutionnel en fonction de la composition en carbone total, pour les deux chimies. Ces concentrations sont respectivement extraites des analyses de diffraction X et du SIMS. Aux faibles concentrations de carbone total, le rapport  $C_{sub}/C_T$  reste égal à 1, ce qui indique que tous les atomes de carbone sont situés dans les sites substitutionnels du réseau de SiGe.

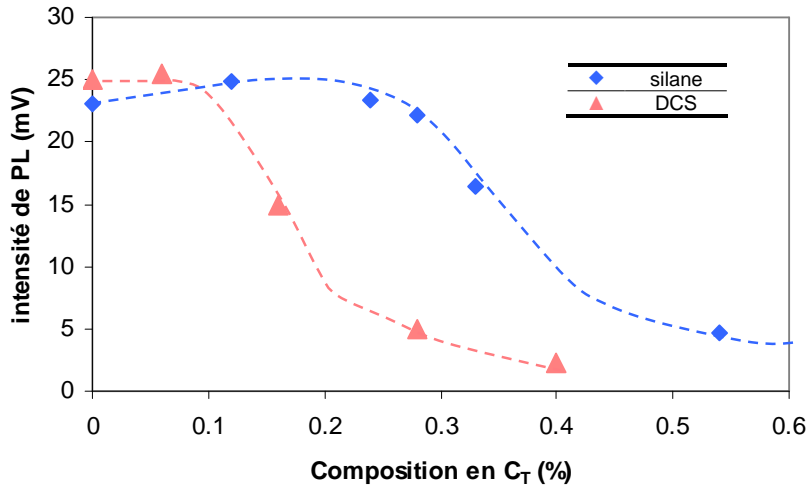
Avec le système DCS/ $\text{GeH}_4$ /MS/HCl/ $\text{H}_2$ , les atomes de carbone s'incorporent rapidement en sites interstitiels. En effet, au-delà de 0,16% de  $C_T$ , le rapport  $C_{sub}/C_T$  devient inférieur à 1 et la concentration en carbone substitutionnel sature. Les atomes de carbone ne s'incorporent plus uniquement dans les sites substitutionnels. Ceci entraîne une dégradation de la qualité cristalline de l'alliage qui ira de pair avec une détérioration des propriétés électriques de la couche épitaxiée. Par contre, alors que des atomes  $C_{int}$  sont repérés dans les films élaborés avec la chimie à base de dichlorosilane, tous les atomes de C se placent dans les sites substitutionnel avec le mélange de gaz  $\text{SiH}_4$ / $\text{GeH}_4$ /MS/HCl/ $\text{H}_2$  : le rapport  $C_{sub}/C_T$  reste égal à 1 jusqu'à au moins 0,34% de carbone total. A 0,54% de  $C_T$ , il semble que les atomes de carbone interstitiels commencent à apparaître dans le réseau cristallin (une restriction au niveau de l'équipement, ne nous a pas permis d'aller au-delà de 0,54%).



**Figure IV-20 :** Concentration en carbone substitutionnel en fonction de la teneur en carbone total, des systèmes DCS/ $\text{GeH}_4$ /MS/HCl/ $\text{H}_2$  et  $\text{SiH}_4$ / $\text{GeH}_4$ /MS/HCl/ $\text{H}_2$ .

### IV-2-4-3- Photoluminescence à température ambiante

Précédemment, nous avons noté que la technique d'analyse par photoluminescence à température ambiante était plus sensible à la nature de l'incorporation des atomes de carbone que les méthodes de caractérisation standard. Nous nous sommes donc intéressés à l'intensité de la photoluminescence à température ambiante des dépôts étudiés dans la figure IV-20. La figure IV-21 montre l'intensité du signal de PL de ces différents films en fonction de la teneur en  $C_T$ . Nous avons vu précédemment que la variation du pourcentage en germanium influençait l'incorporation des atomes de carbone substitutionnels, ainsi que l'évolution de la PL. Sur la figure IV-21, la teneur en germanium est équivalente à 25% pour les deux systèmes.



**Figure IV-21 :** Intensité du signal de photoluminescence en fonction de la teneur en carbone total de films  $\text{Si}_{0,75-y}\text{Ge}_{0,25}\text{C}_y$ , élaborés avec les chimies à base de DCS et de silane.

Aux très faibles concentrations en  $C_T$ , l'intensité du signal de PL est identique pour la chimie à base de DCS et de silane. Aux plus fortes teneurs en  $C_T$ , le comportement de la PL pour les deux systèmes se différencie. En effet, alors que le signal de PL commence à diminuer avant 0,1% de  $C_T$  avec la chimie à base de DCS, la chute de l'intensité de PL débute à partir de 0,25%, avec le deuxième système étudié. Par conséquent, la chute de PL se fait à plus forte concentration en carbone total en utilisant la chimie  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{H}_2$ . La chimie à base de silane semble donc très intéressante pour l'incorporation de carbone.

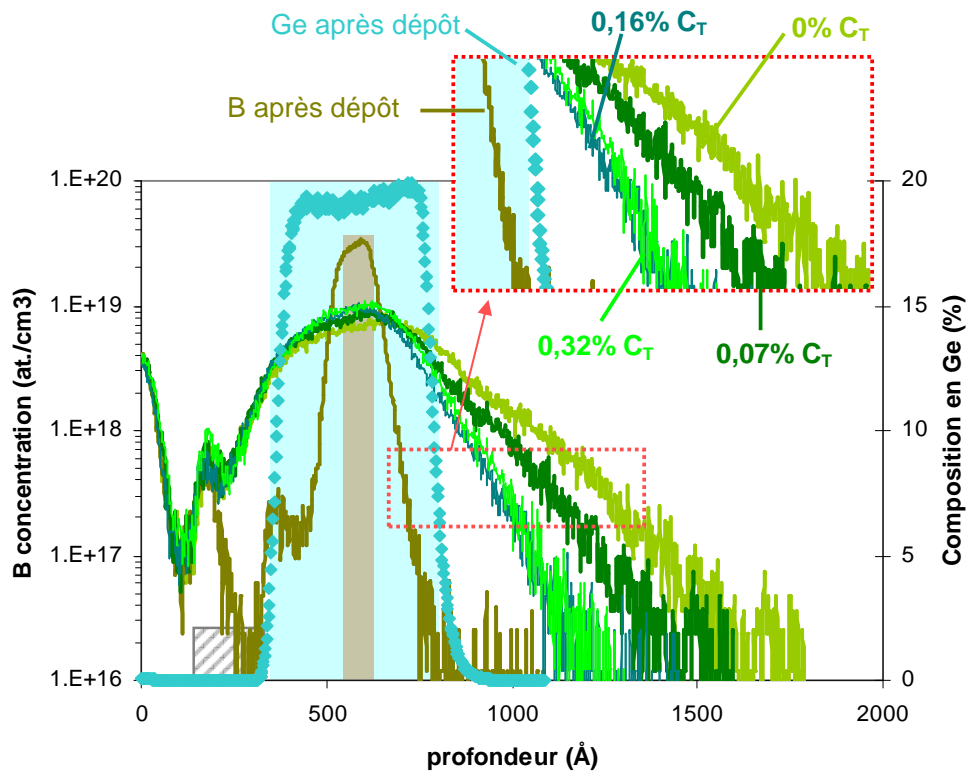
La vitesse de croissance de  $\text{SiGeC}$  à partir de dichlorosilane est généralement faible dans le domaine des basses températures. De plus le précurseur de carbone cause une diminution du taux de croissance. Or le carbone substitutionnel est moins stable que le carbone interstitiel. En effet, le carbone situé en site substitutionnel est rapidement déplacé en site interstitiel. Le carbone interstitiel quant à lui se déplace de site interstitiel en site interstitiel. Si le taux de croissance est élevé, le carbone substitutionnel n'aura pas l'occasion de se déplacer vers les sites interstitiels et c'est ce que le système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{H}_2$  nous propose. Par conséquent, le  $\text{SiH}_4$  est un précurseur de silicium plus attractif que le DCS pour la croissance de films contenant du carbone.

Il existe donc une limite à l'incorporation des atomes de C en sites substitutionnels qui peut être modifiée en jouant sur les conditions de croissance et en particulier sur le précurseur de silicium. Le mélange de gaz à base de  $\text{SiH}_4$  permet d'incorporer au moins quatre fois plus de carbone substitutionnel, à une

température donnée. Le carbone sera donc plus efficace pour bloquer la diffusion du bore et les dimensions de la base pourront ainsi être réduites.

#### IV-2-5- Diffusion du bore

Maintenant que nous avons établi que la chimie à base de  $\text{SiH}_4$  améliorerait l'incorporation en carbone substitutionnel, nous allons évaluer son efficacité sur la diffusion du bore. Dans ce but, nous avons déposé des couches  $\text{Si}/\text{Si}_{0,75-y}\text{Ge}_{0,25}\text{C}_y:\text{B}$  sur des plaques nitrure, suivant le profil décrit sur la figure IV-2. La composition totale en carbone varie de 0 à 0,32% de  $\text{C}_T$ . Une fois ces couches déposées, elles sont recuites sous  $\text{H}_2$  à 1050°C pendant 1min. La concentration de bore visée est égale à  $3,5 \cdot 10^{19}$  at./ $\text{cm}^3$ . Pour observer l'évolution de la diffusion du dopant après recuit, le dépôt  $\text{Si}/\text{Si}_{0,68}\text{Ge}_{0,25}\text{C}_{0,07}:\text{B}$  ( $p_{\text{MS}} = 2,65$  mTorr) est également analysé en SIMS, juste après le dépôt (c'est-à-dire sans subir de recuit). La figure IV-22 montre les profils SIMS de bore des différentes couches  $\text{Si}/\text{Si}_{0,75-y}\text{Ge}_{0,25}\text{C}_y$  après recuit à 1050°C. Les profils de germanium et de bore de la couche non recuite sont aussi présents sur la figure IV-22. En arrière plan de la figure IV-22, sont précisées les concentrations et les épaisseurs visées pour le bore (rectangle marron) et pour le germanium (rectangle bleu), ainsi que l'épaisseur visée du cap Si (rectangle hachuré).

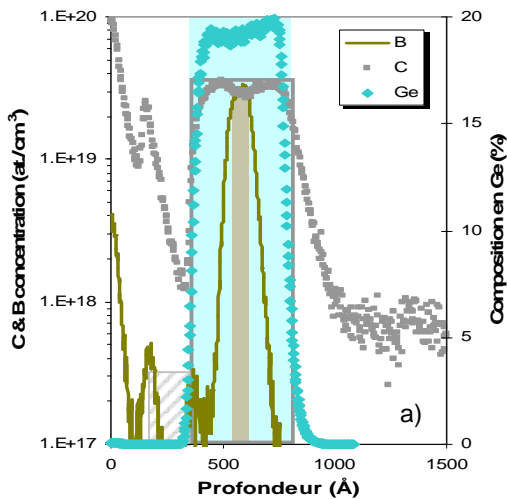


**Figure IV-22 :** Profils de bore et composition en germanium de films  $\text{Si}_{0,75-y}\text{Ge}_{0,25}\text{C}_y$  SEG, avant et après recuit à 1050°C. Les épaisseurs et concentrations en germanium visées sont symbolisées par le rectangle bleu et celles du bore par le rectangle marron. L'épaisseur du cap Si est représenté par le rectangle hachuré.

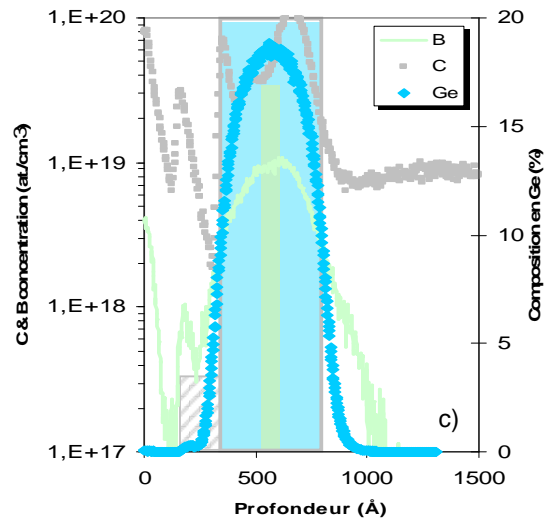
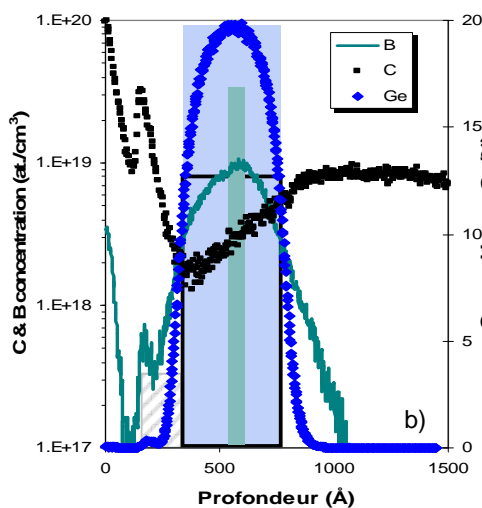
On observe une forte diffusion du bore hors de la couche de  $\text{SiGeC}:\text{B}$  pendant le recuit, en particulier vers le substrat. Cependant, plus la concentration en

carbone augmente, plus le bore est contenu dans la couche SiGeC:B. La diffusion du bore est ainsi réduite par la teneur en carbone, dans le domaine de concentration en carbone étudié. La réduction de la diffusion du bore est visible jusqu'à 0,16%. Entre 0,16% et 0,32% (teneur maximum en  $C_T$  permettant d'incorporer 100% de  $C_{sub}$  d'après nos analyses SIMS & XRD), les profils de bore sont superposés : l'effet bloquant du carbone sur la diffusion du bore semble avoir atteint un seuil limite. Si on considère que lors de la hausse de  $p_{MS}$ , la chute de PL est essentiellement due à la présence de carbone non substitutionnel dans le réseau cristallin, les mesures de photoluminescence nous ont montré qu'à partir de 0,25% de  $C_T$ , les atomes de carbone ne se plaçaient plus totalement en sites substitutionnels. Nous supposons qu'il existe un seuil de la teneur de carbone au-delà duquel l'effet bloquant du carbone sur la diffusion du bore n'évolue plus.

L'observation des profils de carbone pour les teneurs égales à 0,16% et 0,32% de  $C_T$  peuvent nous aider pour confirmer cette hypothèse. Sur la figure IV-23, nous avons regroupé les profils en Ge, C et B pour les films SiGeC:B avec 0,07% de  $C_T$  après le dépôt (figure IV-23-a), et avec 0,16% de  $C_T$  (figure IV-23-b) et 0,32% de  $C_T$  (figure IV-23-c) après recuit. Après recuit, le carbone diffuse dans le volume du substrat et ceci d'autant plus que la concentration en carbone total initiale est faible.



**Figure IV-23** : Profils SIMS des espèces B, C et Ge après le dépôt avec 0,07% de  $C_T$  (a) et après recuit à 1050C avec 0,16% de  $C_T$  (b) et 0,32% de  $C_T$  (c).



Dans le cas du dépôt avec 0,16% de carbone total (figure IV-23-b), on remarque que pratiquement la totalité des atomes de carbone ont diffusé et qu'il reste très peu d'atomes C dans la couche SiGeC:B. A 0,32% de  $\text{C}_T$  (figure IV-23-c), il y a beaucoup moins d'atomes de C qui ont diffusé hors de la couche, ce qui a pour conséquence de maintenir une concentration importante de carbone dans la couche SiGeC:B. Or, bien qu'il y ait un grand nombre d'atomes de carbone dans la couche SiGeC:B après le recuit, le profil de bore ne devient pas plus abrupt que celui de la figure IV-23-b. Les atomes de carbone substitutionnel ne semblent donc plus avoir d'effet sur la diffusion du bore au-delà de 0,16%.

### IV-3- Conclusion sur l'incorporation du carbone dans l'alliage SiGe

---

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'incorporation du carbone dans la maille de SiGe, ainsi que dans l'épitaxie sélective de silicium. Les méthodes standard (SIMS et XRD) de détermination des concentrations en carbone total et substitutionnel, nous ont permis de définir une teneur en carbone total où tous les atomes peuvent encore se placer dans les sites substitutionnels. Cette teneur est égale à 0,34%.

La cartographie de photoluminescence nous a permis, d'une manière simple et non destructive, de détecter la présence de défauts ponctuels et de dislocations dans les couches épitaxiées. Nous avons également montré que la technique de photoluminescence était plus sensible que les méthodes standard pour déterminer la présence d'atomes de carbone non substitutionnel dans le réseau cristallin. En effet, la composition totale en atomes de carbone au-delà de laquelle les atomes de carbone commencent à s'incorporer dans les sites non substitutionnels est de 0,25%. Cette technique permet donc une évaluation de la qualité cristalline des couches SiGeC et devrait permettre une compréhension de l'impact des défauts du matériau sur les caractéristiques des dispositifs.

Grâce aux méthodes de caractérisation standard et à la photoluminescence à température ambiante, nous avons démontré que le remplacement du dichlorosilane par du silane dans le système  $\text{DCS}/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{H}_2$  permet une meilleure incorporation des atomes de carbone dans les sites substitutionnels du réseau SiGe. Cela permet de préserver un profil plus abrupt du dopant de la base, évitant aussi de trop dégrader les paramètres fondamentaux du transistor.

Nous confirmerons cette conclusion à l'aide des résultats électriques que nous discuterons dans le chapitre suivant. Cette découverte peut aussi être utilisée dans de nombreuses applications, autres que le transistor bipolaire. Par exemple, nous n'avons pas exposé dans ce mémoire les résultats obtenus sur des films SiC sélectifs réalisés avec la chimie à base de silane, qui pourraient peut-être être utilisés dans la technologie CMOS.

---

## CHAPITRE V

# Intégration des hétérostructures Si/SiGeC sélectives dans les technologies bipolaires avancés

---

<b>V-1-Théorie sur le transistor bipolaire.....</b>	<b>104</b>
<b>V-1-1- Principe de fonctionnement .....</b>	<b>104</b>
<b>V-1-2- Paramètres statiques .....</b>	<b>105</b>
V-1-2-1- Bilan des courants dans le transistor .....	105
V-1-2-2- Expression des courants.....	107
V-1-2-2-1- Courant collecteur.....	107
V-1-2-2-2- Courant de base.....	108
V-1-2-2-3- Gain en courant $\beta$ .....	109
V-1-2-3- Les tensions d'avalanche.....	109
V-1-2-3-1- Tension d'avalanche de la jonction B/C $BV_{CB0}$ .....	109
V-1-2-3-2- Tension d'avalanche du transistor $BV_{CE0}$ .....	109
V-1-2-4- Tension de Early $V_{AF}$ .....	110
V-1-2-5- Résistance d'accès .....	111
<b>V-1-3- Paramètres dynamiques .....</b>	<b>112</b>
V-1-3-1- Fréquence de transition $f_T$ .....	112
V-1-3-2- Fréquence maximale d'oscillation $f_{MAX}$ .....	114
V-1-3-3- Les compromis du transistor bipolaire.....	114
<b>V-2- Etat de l'art des technologies étudiées.....</b>	<b>116</b>
<b>V-2-1- La technologie BipX .....</b>	<b>117</b>
<b>V-2-2- La technologie H9SOI SiGe .....</b>	<b>119</b>
<b>V-3-Résultats électriques .....</b>	<b>120</b>
<b>V-3-1- Incorporation du carbone .....</b>	<b>120</b>
V-3-1-1- Mesures statiques.....	121
V-3-1-2- Photoluminescence à température ambiante .....	123
V-3-1-3- Résultats dynamiques.....	124
V-3-1-4- Améliorations apportées par le changement du précurseur de silicium.....	126



<b>V-3-2- Le dopage en bore.....</b>	<b>127</b>
<b>V-3-3- L'épaisseur du cap silicium.....</b>	<b>128</b>
<b>V-3-4- Problèmes rencontrés.....</b>	<b>129</b>
V-3-4-1- Le lien base intrinsèque/base extrinsèque .....	129
V-3-4-2- Dispersion des paramètres électriques .....	130
<b>V-4-Conclusion sur l'industrialisation des hétéroépitaxies Si/SiGeC:B sélectives.....</b>	<b>132</b>

---

## CHAPITRE V

# Intégration des hétérostructures Si/SiGeC sélectives dans les technologies bipolaires avancées

---

La technologie BiCMOS (*"Bipolar Complementary Metal Oxide Semiconductor"*) est un regroupement des dispositifs bipolaires et CMOS sur un même substrat. La disponibilité de structures CMOS et bipolaires sur un même substrat permet de profiter simultanément des avantages de chacune des structures [Wolf 90] :

- Une faible consommation électrique et très haute densité d'intégration pour les transistors CMOS
- Des performances à haute fréquence, un faible niveau de bruit et une capacité à délivrer des courants plus élevés pour les transistors bipolaires

Cette disponibilité simultanée des deux types de structures a également permis d'envisager le développement d'applications mixtes analogique/numérique. Ainsi, les circuits intégrés réalisés en technologie BiCMOS sont maintenant largement utilisés pour la réalisation de convertisseurs analogique/numérique, dans les domaines des télécommunications (téléphonie cellulaire et réseaux locaux) ou de la réception TV par satellite.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, l'utilisation du matériau SiGe pour la base du transistor bipolaire est devenue indispensable pour rester dans la course aux performances en fréquence. Une des principales limitations de la technologie SiGe est la diffusion des dopants (comme par exemple le bore) de la base vers le collecteur et l'émetteur durant le cycle thermique. Cette diffusion du bore induit la formation d'une hauteur de barrière parasite (ainsi qu'un temps de transit plus long), provoquant de sévères dégradations des performances du dispositif. De plus, plus la base est dopée, plus cette diffusion du bore est importante. Pour pouvoir doper davantage la base, l'une des solutions apportées pour réduire cette diffusion est l'introduction d'une faible concentration de carbone dans la base. L'adjonction du carbone dans la technologie BiCMOS est donc primordiale pour faciliter l'intégration des transistors bipolaires dans la filière CMOS. Les premiers succès sur l'application de couches riches en carbone dans les TBH ont été publiés par Lanzarotti [Lanzarotti 96], Osten [Osten 97-a] ou bien encore Knoll [Knoll 98]. Ils ont démontré que des transistors fabriqués avec des couches épitaxiées SiGeC présentaient de meilleures performances statiques et dynamiques.

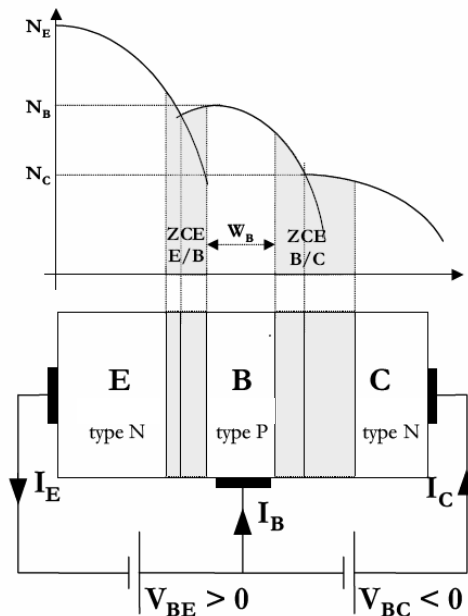
Nous avons montré tout au long de ce manuscrit, les multiples avantages de l'utilisation du système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{H}_2$  pour élaborer des couches SiGeC sélectives. Nous proposons dans ce chapitre d'évaluer son efficacité sur les performances des TBH des technologies bipolaires avancées.

Nous examinerons tout d'abord le fonctionnement du transistor bipolaire. Nous aborderons ensuite ses performances et ses limites justifiant ainsi l'emploi de l'hétérostructure Si/SiGeC:B conçue à partir du système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ .

## V-1- Théorie sur le transistor bipolaire

### V-1-1- Principe de fonctionnement

Le transistor bipolaire est un composant électronique vertical constitué de trois zones : un émetteur (E), une base (B) et un collecteur (C). La figure V-1 donne une représentation schématique du transistor bipolaire. Dans cet exemple, le transistor est dans son mode de fonctionnement normal, c'est-à-dire que la jonction émetteur/base est polarisée en direct, tandis que la jonction base/collecteur est polarisée en inverse. Les trois zones du transistor sont dopées respectivement n, p et n, ou p, n et p. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéresserons uniquement aux transistors npn. Le schéma du haut de la figure V-1 donne une répartition classique des profils de dopants. Dans les transistors bipolaires, le profil des dopages est souvent le même : l'émetteur est plus dopé que la base, qui elle-même est plus dopée que le collecteur. Ce sont ces valeurs de dopage qui influent fortement sur les grandeurs comme la zone de charge d'espace (ZCE), le champ électrique et la tenue en tension, rendant ainsi le transistor bipolaire fonctionnel.



**Figure V-1** : Représentations schématiques du transistor bipolaire.

*En haut* : Représentation des profils d'impuretés simplifiés des trois régions.

*En bas* : Représentation des trois régions et des zones de charge d'espace qui constituent le transistor bipolaire. La jonction émetteur/base est polarisée en direct, tandis que la jonction base/collecteur est polarisée en inverse.

Le fonctionnement simplifié du transistor est le suivant : la jonction émetteur/base étant polarisée en direct, les électrons sont injectés de l'émetteur (très fortement dopé) vers la base, où ils vont devenir des porteurs minoritaires. En effet, l'application d'une tension  $V_{BE}$  positive a pour effet d'abaisser la hauteur de barrière de potentiel pour les électrons à la jonction émetteur/base. Ils atteignent la zone de charge d'espace base/collecteur (ZCE B/C) par diffusion, à condition qu'ils n'aient

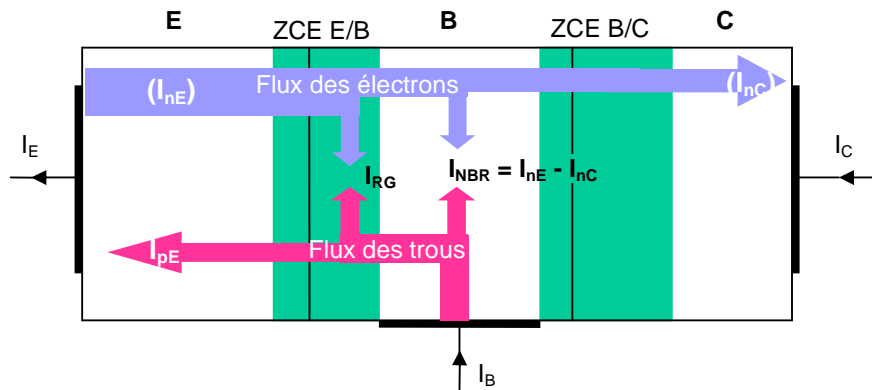
pas la possibilité de se recombinaison dans la base. Cela signifie que la largeur de la base  $W_B$  doit être très petite devant la longueur de diffusion des électrons. Le champ électrique qui règne au sein de la zone de charge d'espace base/collecteur est tel que les électrons ayant traversé la base sont finalement happés vers le collecteur. Ils rejoignent ainsi le collecteur de type n où ils retrouvent un statut de porteurs majoritaires et font apparaître un courant  $I_C$  au contact du collecteur. Il existe également un courant de trous injectés par la base qui diffusent à travers l'émetteur et qui constituent l'essentiel du courant de base  $I_B$ .

L'effet transistor provient du fait que l'on crée une source de courant entre l'émetteur et le collecteur contrôlable en tension (en l'occurrence par la tension  $V_{BE}$ ), ou en courant ( $I_B$ ). Certains phénomènes électriques (comme par exemple, le courant de recombinaison dans les zones de charge d'espace ou le courant dû à l'effet tunnel) peuvent venir perturber l'idéalité de fonctionnement du transistor bipolaire.

## V-1-2- Paramètres statiques

### V-1-2-1- Bilan des courants dans le transistor

Nous allons présenter les différentes composantes des courants du transistor. Rappelons que l'étude en statique du transistor npn est réalisée dans le mode de fonctionnement direct normal. Dans ces conditions, la jonction émetteur/base est polarisée en direct et la jonction base/collecteur en inverse. Les différents courants circulant dans le transistor npn, que nous allons identifier dans cette partie, sont schématisés sur la figure V-2.



**Figure V-2** : flux des particules dans un transistor bipolaire en régime direct (les courants  $I_{nE}$  et  $I_{nC}$  sont en sens inverse du flux des électrons).

- Le courant d'émetteur  $I_E$  est constitué :
  - ✓ d'un courant d'électrons ( $I_{nE}$ ) injectés de l'émetteur dans la base (composante du transistor idéal : courant de diffusion)
  - ✓ d'un courant de trous ( $I_{pE}$ ) qui diffusent de la base dans l'émetteur (composante idéal : courant de diffusion)
  - ✓ d'un courant de recombinaison ( $I_{RG}$ ) dans la zone de charge d'espace base/émetteur

Ces courants sont de même signe et sortent de l'émetteur. Le courant  $I_{pE}$  est largement négligeable devant la composante  $I_{nE}$ , étant donné la dissymétrie de la jonction base/émetteur. Par ailleurs, nous négligerons ici les phénomènes de recombinaison dans la ZCE émetteur/base (ZCE E/B).

- Le courant de base  $I_B$  se décompose de la façon suivante :
  - ✓ un courant de trous ( $I_{pE}$ ) injectés de la base dans l'émetteur. En effet, la jonction émetteur/base étant polarisée en direct, il existe un courant de trous injectés de la base vers l'émetteur
  - ✓ un courant de recombinaison ( $I_{RG}$ ) dans la zone de charge d'espace base/émetteur. Une partie des électrons injectés dans la base vont se recombiner avec des trous de la base, constituant ainsi une partie du courant de base.
  - ✓ un courant de recombinaison en base neutre  $I_{NBR}$  fournissant les trous qui vont se recombiner avec les électrons en excès circulant dans la base ( $I_{NBR} = (1-B) I_{nE}$  si le courant  $I_{RG}$  est négligeable). Pour information, ce courant est quasiment inexistant dans les transistors à base fine silicium ( $B \sim 1$ )

Le courant de trous qui diffusent vers le collecteur est négligeable, étant donné que la jonction base/collecteur est polarisée en inverse. La composante dominante ici est le courant  $I_{pE}$ .

$B$  représente le facteur de transport dans la base. Il est défini comme le rapport entre le courant d'électrons sortant de la base et le courant d'électrons entrant dans la base :

$$B = \frac{I_{nC}}{I_{nE}} \quad [V-1-1]$$

L'expression  $(1-B)$  étant proportionnelle au carré de l'épaisseur de la base, le transport dans la base est optimum pour des bases courtes.

- Le courant de collecteur  $I_C$  comprend :
  - ✓ une composante principale correspondant à la collection des électrons issus de l'émetteur après leur transport dans la base ( $B \cdot I_{nE}$ ) et multiplication éventuelle dans la jonction base/collecteur ( $M \cdot B \cdot I_{nE}$ )
  - ✓ des composantes du courant de la jonction base/collecteur ( $I_{nC}$ ,  $I_{pC}$ ) qui correspondent au flux des porteurs minoritaires à la jonction base/collecteur : elles sont généralement négligeables.

L'idéal serait que seuls les électrons injectés dans la base constituent le courant d'émetteur et que tous ces électrons soient collectés au niveau du collecteur.

On retrouve bien la relation classique existant entre les trois courants du transistor :

$$I_E = I_B + I_C \quad [V-1-2]$$

Le fonctionnement d'un transistor pnp est identique en interchangeant le type des porteurs.

V-1-2-2- Expression des courantsV-1-2-2-1-Courant collecteur

Le courant collecteur est un courant d'électrons qui arrivent de la base. En admettant que les phénomènes de recombinaison dans la base sont négligeables, nous pouvons considérer que ce courant correspond à la quantité d'électrons injectés de l'émetteur dans la base. L'expression générale de la densité du courant collecteur de Moll-Ross [Kroemer 85], correspondant à une densité de courant d'électrons, s'écrit de la manière suivante :

$$J_n = - \frac{q \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V_{BE}}{kT}\right)}{\int_0^{W_B} \frac{p(x)}{n_i^2(x) \cdot D_{nB}(x)} \cdot dx} \quad [V-1-3]$$

$q$  : charge élémentaire

$V_{BE}$  : polarisation appliquée à la jonction émetteur/base

$T$  : température (en Kelvin)

$p(x)$  : concentration de trous dans la base, en fonction de la profondeur  $x$  dans la base

$D_{nB}$  : coefficient de diffusion des électrons dans la base

$n_i^2$  : concentration intrinsèque des porteurs dans le silicium

L'expression du courant collecteur, dans le cas d'un profil de germanium constant, et d'un dopage uniforme peut s'écrire :

$$I_C = |J_n \cdot S| \quad [V-1-4]$$

soit

$$I_C = \frac{q \cdot S}{G_B} \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V_{BE}}{kT}\right) \quad [V-1-5]$$

$G_B$  est le nombre de Gummel de la base. Son expression est la suivante :

$$G_B = \int_0^{W_B} \frac{p(x)}{D_{nB}(x) \cdot n_i^2(x)} \cdot dx \quad [V-1-6]$$

Cette intégrale s'effectue sur la largeur de la base neutre  $W_B$ , l'origine de l'axe des abscisses se situant du côté de la jonction émetteur/base. Dans le cas d'un transistor à base SiGe dopée uniformément, le nombre de Gummel s'écrit comme suit :

$$G_B = \frac{N_{aB} \cdot W_B}{D_{nB} \cdot n_i^2(0)} \cdot \frac{(N_C N_V)_{Si}}{(N_C N_V)_{SiGe}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_G}{kT}\right) \quad [V-1-7]$$

||  $N_C$  : densité effective d'état de la bande de conduction  
||  $N_V$  : densité effective d'états de la bande de valence

Lorsque la concentration des dopants est élevée (supérieure à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), les dopants sont suffisamment proches pour que les fonctions d'onde de leurs électrons se recouvrent, entraînant ainsi une modification de la structure de bandes. Le matériau silicium devient dégénéré avec la création d'états entre le niveau donneur et la bande de conduction. Cette densité d'états crée une queue de bande de conduction et une réduction de la bande interdite [Ashburn 88]. La concentration intrinsèque des porteurs est alors modifiée, ce qui entraîne une modification de l'expression des courants de base et de collecteur. Dans le cas du courant collecteur, la concentration intrinsèque des porteurs dans la base  $n_{iB}$  dépend alors de la réduction de la largeur de bande interdite dans la base  $\Delta E_{gB}$ . Si nous considérons un matériau formé d'un profil constant de germanium et uniformément dopé, l'expression du courant collecteur s'écrit finalement sous la forme :

$$I_C = \frac{q \cdot S \cdot D_{nB}}{N_{aB} \cdot W_B} \cdot \frac{(N_C N_V)_{SiGe}}{(N_C N_V)_{Si}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_G + \Delta E_{gB}}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{qV_{BE}}{kT}\right) \quad [V-1-8]$$

||  $\Delta E_G$  : réduction de la bande interdite due à la présence de germanium dans la base  
||  $\Delta E_{gB}$  : réduction de la largeur de bande interdite dans la base

#### V-1-2-2-2-Courant de base

Le courant de base représente le courant de trous qui transitent de la base vers l'émetteur.

$$I_B = \frac{q \cdot S}{G_E} \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V_{BE}}{kT}\right) \quad [V-1-9]$$

où  $G_E$  est le nombre de Gummel dans l'émetteur qui s'exprime de la façon suivante, dans le cas d'un émetteur mince et d'un dopage uniforme :

$$G_E = \frac{N_{dE} \cdot W_E}{D_{pE} \cdot n_i^2(0)} \quad [V-1-10]$$

Le courant de base dépend donc des caractéristiques de l'émetteur, à savoir de son niveau de dopage et de sa largeur.

V-1-2-2-3-Gain en courant  $\beta$ 

Le gain en courant  $\beta$  est défini comme étant le rapport du courant collecteur et du courant de base. Ce rapport est toujours très supérieur à 1, et en général, on a  $\beta \sim 100$ .

A fort dopage, le gain est relié de manière exponentielle à la réduction de la largeur de bande interdite. Le taux de germanium va donc avoir une influence très importante sur le gain du transistor. Par ailleurs, les caractéristiques de la base et de l'émetteur sont des paramètres majeurs dans le réglage de ce facteur d'amplification.

L'obtention d'un gain en courant statique élevé impose par conséquent des contraintes au niveau de la réalisation du transistor. Des compromis doivent être faits concernant les différents paramètres de réalisation du composant (dopages, dimensions...), afin d'obtenir des caractéristiques intéressantes.

V-1-2-3- Les tensions d'avalanche

Les tensions d'avalanche, ou tensions de claquage, déterminent les tensions limites de fonctionnement du transistor.

V-1-2-3-1-Tension d'avalanche de la jonction B/C  $BV_{CB0}$ 

En régime de fonctionnement normal, la jonction base/collecteur est polarisée en inverse. Au-delà d'une certaine valeur de la tension inverse appliquée à cette jonction, le courant en inverse augmente brutalement. Cette augmentation accroît alors l'intensité du champ électrique qui règne dans la zone de charge d'espace. A partir d'une valeur critique du champ électrique (notée  $E_{crit}$ ), les électrons traversant la ZCE acquièrent suffisamment d'énergie pour pouvoir arracher un électron à un atome fixe du réseau cristallin et créer ainsi une paire électron/trou. Ce phénomène est appelé ionisation par impact ou avalanche.

La tension d'avalanche du transistor bipolaire en montage base commune est donnée par la relation suivante [Sze 81] :

$$BV_{CB0} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \cdot E_{crit}^2}{2q N_{dC}} \quad [V-1-15]$$

Ce phénomène d'avalanche entraîne une augmentation rapide du nombre de porteurs. En effet, les électrons et les trous générés par l'ionisation par impact vont à leur tour être accélérés et créer d'autres paires électrons/trous, entraînant par avalanche une augmentation brutale du courant collecteur et donc du courant inverse dans la base.

V-1-2-3-2-Tension d'avalanche du transistor  $BV_{CE0}$ 

Une tension d'avalanche est également définie pour une polarisation du transistor en émetteur commun. Elle doit être la plus élevée possible et est définie par la relation suivante

$$BV_{CE0} = \frac{BV_{CB0}}{m\sqrt{\beta}} \quad [V-1-16]$$

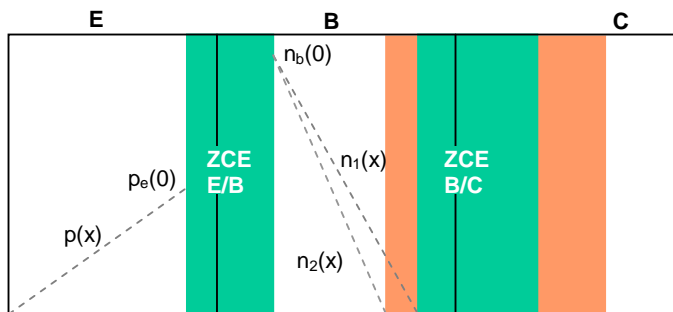
où m est un coefficient d'ajustement compris entre 3 et 6 [Roulston 90].



D'après son expression, la tension de claquage  $BV_{CE0}$  diminue avec un gain en courant du transistor élevé, ce qui n'est pas favorable pour le fonctionnement du transistor. Un compromis est donc indispensable pour obtenir un gain suffisamment élevé et une tension de claquage convenable. Une diminution de  $BV_{CE0}$  peut aussi être engendrée par un dopage du collecteur trop fort.

#### V-1-2-4- Tension de Early $V_{AF}$

L'effet Early en direct désigne un phénomène lié à la modulation de la largeur de la base neutre par variation de la frontière de la ZCE base/collecteur lorsque la tension entre l'émetteur et le collecteur  $V_{CE}$  (et donc  $V_{BC}$ ) varie [Early 52]. La base neutre correspond à la base moins les extensions des ZCE dans la base. Lorsqu'on polarise de plus en plus fortement la jonction base/collecteur, la ZCE B/C va s'élargir principalement du côté du collecteur (qui est la région la moins dopée) et également dans la base neutre. Donc la largeur de cette dernière diminue. Cet effet est schématisé sur la figure V-3.

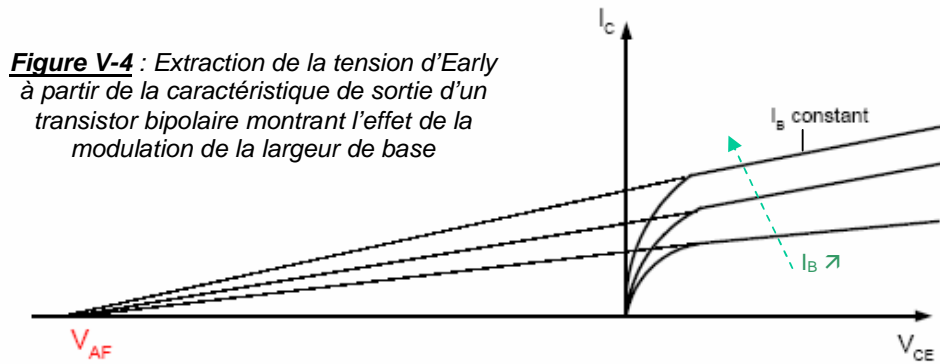


**Figure V-3** : Représentation schématique du transistor bipolaire pour deux polarisations de la jonction collecteur/base ( $V_{CE1} > V_{CE2}$ ). La distribution des porteurs minoritaires (trous dans l'émetteur et électrons dans la base) est représentée par les lignes en pointillé.

Cette diminution de la largeur de base lorsque la tension  $V_{CE}$  augmente a une double conséquence :

- un accroissement du courant collecteur, puisque ce dernier est inversement proportionnel à la largeur de la base (diffusion)
- une réduction de la charge stockée dans la base et donc une diminution du temps de transit dans la base

L'accroissement du courant collecteur est quantifié par la tension d'Early, notée  $V_{AF}$ . Cette tension est la valeur de la tension  $V_{CE}$  donnée par l'intersection à  $I_C=0$  de la tangente à la courbe de sortie  $I_C = f(V_{CE})$  à  $I_B$  constant. Cette extrapolation est schématisée par la figure V-4. Pour l'application de circuits pour les applications analogiques, il est important que le courant collecteur soit peu sensible aux variations de la tension de polarisation  $V_{CE}$ . Afin d'assurer une source de courant, la tension d'Early doit être la plus élevée possible, c'est-à-dire que la pente de la courbe  $I_C = f(V_{CE})$  doit être la plus horizontale possible.



La tension d'Early est liée au dopage de la base. Plus le dopage de la base est élevé, plus la variation de la ZCE sera faible lorsque la tension de polarisation  $V_{CE}$  varie. Un fort dopage de la base incite donc une augmentation de  $V_{AF}$ . En revanche une base fine et/ou un collecteur trop fortement dopé font chuter la tension d'Early.

Suivant le profil de germanium dans la base, la tension d'Early ne sera pas la même. Dans le cas d'un profil de germanium constant, la tension d'Early reste identique à celle du transistor tout silicium. En effet, la concentration intrinsèque  $n_i^2$  reste constante : la variation de la largeur  $W_B$  par la variation de polarisation de la jonction base/collecteur à la même influence sur le courant que dans le cas d'un transistor tout silicium. La tension d'Early caractérisant la modulation de la largeur de la base neutre est donc faible dans ce cas.

Par contre, lorsqu'il existe un graduel croissant de germanium dans la base, une nette amélioration peut être observée. Le transport des électrons s'effectue ici grâce au pseudo champ électrique. Il est donc moins sensible au phénomène de diffusion, donc au gradient de concentration. Par conséquent il est moins sensible aux variations de la largeur de base  $W_B$ . La tension d'Early augmente donc considérablement lorsqu'un graduel croissant de germanium existe dans la base, de l'émetteur vers le collecteur.

De la même manière, on peut définir la tension d'Early en inverse ( $V_{AR}$ ) traduisant la modulation de la base neutre avec la variation de la ZCE émetteur/base due à la polarisation  $V_{BE}$ . En général, cette tension  $V_{AR}$  est faible car l'émetteur est bien plus dopé que la base.

#### V-1-2-5- Résistance d'accès

La structure planaire des transistors intégrés implique la présence de résistances séries. Les résistances séries de l'émetteur, de la base et du collecteur sont associées respectivement aux accès séparant les contacts des électrodes internes de l'émetteur, de la base et du collecteur. Ces résistances constituent des éléments parasites par rapport au fonctionnement idéal du transistor. Ces résistances d'accès dégradent en effet les performances du transistor, puisque les tensions appliquées aux jonctions sont plus faibles que celles appliquées aux contacts du transistor.

La résistance de base  $R_B$  peut se décomposer brièvement de la manière suivante :

- Une résistance de base extrinsèque  $R_{B_{ext}}$  qui représente la résistance entre le contact de base et le bord du dispositif intrinsèque
- Une résistance de base intrinsèque  $R_{B_{int}}$  qui représente la résistance définie sous la fenêtre émetteur. Cette résistance est également appelée résistance de base pincée ( $R_{bp}$ )

Il existe également des résistances d'accès à l'émetteur et au collecteur, dont nous ne parlerons pas ici.

### V-1-3- Paramètres dynamiques

Le fonctionnement dynamique d'un dispositif est régi par le temps de transit dans les différentes régions du transistor et les délais dus aux éléments résistifs et capacitifs. Les deux grandeurs révélatrices des performances dynamiques du transistor bipolaire sont la fréquence de transition et la fréquence maximale d'oscillation.

#### V-1-3-1- Fréquence de transition $f_T$

La fréquence de transition  $f_T$  correspond à la fréquence pour laquelle le gain dynamique en courant du transistor en configuration émetteur commun est égal à l'unité. L'évolution de ce gain en courant en fonction de la fréquence est identique à celle d'un filtre passe-bas du premier ordre et  $f_T$  est alors évalué par une extrapolation de la pente à -20dB par décade jusqu'à 0dB.

Cette fréquence est reliée au temps de transit global  $\tau_{EC}$  des porteurs entre les contacts émetteur et collecteur par l'équation :

$$f_T = \frac{1}{2\pi \cdot \tau_{EC}} \quad [V-1-17]$$

Le temps de transit total des porteurs  $\tau_{EC}$  dans le transistor bipolaire correspond au temps que met le transistor pour changer d'état après une faible variation de la tension de polarisation  $V_{BE}$ . Il est important de noter que plus ce temps est faible, plus la fréquence de transition est élevée. Ceci est une qualité évidemment recherchée dans les dispositifs actuels. Ce temps se compose :

- ✓ Des constantes de temps introduites par les circuits RC parasites mettant en jeu les résistances séries émetteur  $R_E$  et collecteur  $R_C$  avec les capacités  $C_{jEB}$  et  $C_{jBC}$  des jonctions E/B et B/C. Ces constantes de temps expriment le temps de réponse nécessaire pour que les différences de potentiel  $V_{BE}$  et  $V_{BC}$  appliquées sur les électrodes parviennent au dispositif intrinsèque.
- ✓ Le temps de charge des capacités de jonction E/B ( $C_{jEB}$ ) et B/C ( $C_{jBC}$ ) par le courant de charge  $I_C$ .
- ✓ Le temps de transit  $\tau_f$  nécessaire pour traverser les différentes régions intrinsèques du transistor, en allant de l'émetteur jusqu'au collecteur. Il est essentiel pour évacuer les charges de porteurs libres vers l'électrode la plus proche. Ce temps est fonction du mode de transport des porteurs libres. Il correspond à la somme de plusieurs contributions [Ashburn 03] :

$$\tau_f = \tau_E + \tau_{E/B} + \tau_B + \tau_{B/C} \quad [V-1-18]$$

avec :

- $\tau_E$  : le temps de transit des porteurs minoritaires (en l'occurrence des trous) dans l'émetteur Il est généralement négligeable dans le cas d'un TBH SiGe, où l'épaisseur de l'émetteur diminue. Il s'exprime de la manière suivante :

$$\tau_E = \frac{1}{2} \cdot \frac{W_E \cdot W_B}{D_{nB}} \cdot \frac{N_{aB}}{N_{dE}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_G}{kT}\right) \quad [V-1-19]$$

Plus le pourcentage en germanium augmente, plus le gain en courant augmente et plus le temps de transit dans l'émetteur diminue, ce qui augmente la fréquence de transition du transistor.

- $\tau_{E/B}$  : en fonctionnement normal, ce temps de transit dans la zone de charge d'espace émetteur/base est négligeable.
- $\tau_B$  : ce terme représente le temps de transit des porteurs minoritaires dans la base neutre. Son expression approchée est la suivante :

$$\tau_B = \frac{W_B^2}{\eta \cdot D_{nB}} \quad [V-1-20]$$

où  $\eta$  est un coefficient qui rend compte du profil de germanium dans la base. Ce coefficient vaut 2 lorsque le dopage est uniforme et peut aller jusqu'à 4 lorsque le dopage est graduel et crée un pseudo champ électrique accélérateur à travers la base neutre.

Dans les dispositifs actuels,  $\tau_B$  est souvent un des principaux facteurs limitants dans l'amélioration des performances en fréquence.

- $\tau_{B/C}$  : ce temps correspond à la traversée des électrons dans la ZCE base/collecteur. Plus le collecteur est dopé, plus la ZCE base/collecteur est fine, plus le temps de transit dans cette zone est faible. On peut estimer ce délai par l'expression suivante :

$$\tau_{B/C} = \frac{W_{BC}}{2v_{sat}} \quad [V-1-21]$$

où  $W_{BC}$  est la largeur de la zone de charge d'espace base/collecteur et  $v_{sat}$  la vitesse de saturation des porteurs. Le facteur 2 traduit le fait que la modulation de la charge d'électrons en excès se fait à la fois à partir de la base et du contact de collecteur [Roulston 90].

Le temps de transit global peut donc se calculer selon la relation :

$$\tau_{EC} = \tau_f + \frac{kT}{q \cdot I_C} \cdot (C_{jEB} + C_{jBC}) + R_C \cdot C_{jBC} \quad [V-1-22]$$

Le temps de transit dans la base est un facteur limitant dans l'amélioration des performances en fréquence. Il est bien entendu fonction de la largeur de la base : plus celle-ci est faible, plus le temps de transit sera faible.

### V-1-3-2- Fréquence maximale d'oscillation $f_{MAX}$

La fréquence maximale d'oscillation quant à elle s'extrait par une extrapolation de la pente à -20dB par décade jusqu'à 0dB. La fréquence maximale d'oscillation  $f_{MAX}$  est un paramètre important pour caractériser les performances de gain en puissance du transistor en tant qu'amplificateur.

$f_{MAX}$  est reliée à  $f_T$  et à des paramètres intrinsèques du transistor par la relation suivante :

$$f_{MAX} = \sqrt{\frac{f_T}{8\pi \cdot R_B \cdot C_{jBC}}} \quad [V-1-23]$$

Une amélioration de  $f_{MAX}$  peut être effectuée en réduisant la capacité B/C ( $C_{jBC}$ ) et la résistance de base ( $R_B$ ). Pour diminuer la résistance de base, on pourra doper davantage cette base, mais pas trop afin de ne pas détériorer l'efficacité d'injection des électrons depuis l'émetteur.

### V-1-3-3- Les compromis du transistor bipolaire

Suivant l'application envisagée, il est évident que certains éléments doivent être optimisés au détriment d'autres paramètres. En effet, pour la réalisation de sources de courants ou dans le cas de circuits logiques, le gain en courant ou la tension d'Early doivent être privilégiés. En revanche, la conception de circuits RF nécessite l'optimisation du gain, de la résistance de base et de la fréquence de transition. Les contraintes engendrées par l'optimisation des paramètres technologiques tels que les niveaux de dopages ou les dimensions de la base sont mises en évidence dans le tableau V-1.

Ce tableau présente l'évolution souhaitée des différents paramètres technologiques des transistors bipolaires nécessaire à l'obtention de performances intéressantes, c'est-à-dire à un fonctionnement à très haute fréquence sans dégrader la valeur élevée du gain en courant. On note que des compromis sont nécessaires, puisque certaines évolutions sont contradictoires. En particulier pour les transistors fonctionnant à haute très fréquence, où la fréquence de transition  $f_T$  doit être la plus élevée possible tout en maintenant les résistances d'accès aux différentes zones du transistor les plus faibles possibles. Par exemple, l'obtention d'une résistance d'accès à la base faible et d'une fréquence de transition élevée conduit à une évolution différente de l'épaisseur de la base.

Paramètres électriques	Amélioration	Dégradation
Gain	$N_{dE} \nearrow$ Base fine	$N_{aB} \nearrow$
$\tau_{EC}$	Base fine $N_{dC} \nearrow$	
$f_T$	Base fine $N_{aB} \nearrow$	
$f_{MAX}$	$N_{aB} \nearrow$ nécessaire pour compenser une base fine	Base fine
$R_B$	$N_{aB} \nearrow$ nécessaire pour compenser une base fine	Base fine
$V_{AF}$	$N_{aB} \nearrow$	Base fine $N_{dC} \nearrow$
Courant tunnel		Dopages $\nearrow$
Tension de claquage		Dopages $\nearrow$

**Tableau V-1** : Compromis nécessaires à l'optimisation des performances du transistor

Si l'épaisseur de la base est trop fine, il y aura une forte résistance d'accès amenant à une dégradation de la fréquence maximale d'oscillation, malgré l'augmentation de  $f_T$  induite par la réduction du temps de transit global. Cet effet peut être atténué en prenant une base très dopée. Cependant, si la base et l'émetteur sont tous les deux fortement dopés, la ZCE émetteur/base devient étroite et la capacité de jonction devient élevée, conduisant ainsi à une dégradation de la fréquence de coupure du gain dynamique en courant. On peut alors augmenter le dopage du collecteur. Cependant, l'augmentation des dopages va favoriser l'apparition de phénomènes indésirables tels que les courants tunnels, les effets de fortes injections ou l'abaissement des tensions de claquage.

L'obtention de fréquences de fonctionnement élevées implique la réduction significative du temps de transit dans la base, et donc la diminution de l'épaisseur de la base.

Dans le cas du transistor bipolaire tout silicium, on se trouve face à un compromis :

- soit on se contente de réduire l'épaisseur de la base en maintenant le dopage de la base constant : la résistance de base va alors augmenter très fortement, dégradant ainsi la fréquence maximale d'oscillation  $f_{MAX}$  et la tension d'Early
- soit le dopage de la base est augmenté, afin de compenser l'augmentation de la résistance de la base ; mais le gain en courant va alors chuter.

## V-2- Etat de l'art des technologies étudiées

---

Dans ce paragraphe nous allons présenter les architectures des deux technologies actuellement en cours de développement chez STMicroelectronics et sur lesquelles nous avons pu tester le système SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/MS/HCl/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>. Les transistors bipolaires à hétérojonction de ces deux technologies sont de type npn et présentent le même type d'architecture.

Il existe deux principaux types d'architecture pour le transistor bipolaire : une structure dite quasi auto-alignée ou QSA ("*Quasi Self Aligned*") et une structure dite complètement auto-alignée ou FSA ("*Fully Self Aligned*"). Cette dernière architecture minimise certains éléments parasites tels que la résistance d'accès à la base et la capacité base/collecteur qui influencent de façon significative les performances en fréquence. Dans les transistors bipolaires à hétérojonction présentant une architecture émetteur/base quasi auto-alignée, la distance entre l'émetteur et la base extrinsèque est limitée par des tolérances d'alignement entre deux niveaux de masque de photolithographie. L'intérêt des structures complètement auto-alignées est de minimiser cette distance émetteur/base, ce qui permet d'atteindre des fréquences plus élevées. En effet, les équations [V-1-17] et [V-1-23] des paramètres dynamiques ( $f_T$  &  $f_{MAX}$ ) montrent que les performances en fréquence sont influencées significativement par les éléments parasites que sont par exemple pour le  $f_{MAX}$ , la résistance de base et la capacité base/collecteur.

Par ailleurs, la montée en fréquence nécessite des transistors de plus en plus petits. Un procédé non auto-aligné est pénalisant car les contraintes sur les différentes étapes de photolithographie ne permettent pas la réalisation de motifs de très petites tailles. Le passage à un procédé complètement auto-aligné est nécessaire pour pouvoir diminuer les dimensions du transistor bipolaire. Le choix d'une structure auto-alignée impose, pour obtenir un schéma d'intégration simple, de passer par une épitaxie sélective de la base. Grâce à cette structure FSA, la distance entre l'émetteur et le contact de base est fixée par le procédé de fabrication et non par la superposition de deux niveaux de masquage. L'alignement émetteur/base se fait lors de la gravure du silicium polycristallin de l'émetteur. Finalement, l'utilisation d'un procédé FSA permet de réduire la distance entre la zone active du composant (la jonction émetteur/base) et le (ou les) contact(s) de base. L'intérêt de l'architecture FSA est donc double : la densité d'intégration est accrue et surtout les capacités parasites ainsi que les résistances séries sont réduites.

Dans le tableau V-2, nous avons répertorié les technologies bipolaires actuellement en développement chez STMicroelectronics. En ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés aux technologies BipX et H9SOI SiGe, en cours de développement. Ces technologies possèdent une architecture complètement auto-alignée qui met en œuvre une base épitaxiée sélectivement vis-à-vis de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, contrairement aux générations précédentes (BiCMOS9 et H9SiGe) où les architectures des transistors sont quasi auto-alignées et possèdent une base épitaxiée non sélectivement.

Technologie	BiCMOS9	BipX	H9SiGe	H9SOI SiGe
Nœud CMOS	0,13µm	0,13 µm	0,13µm	0,13 µm
Collecteur	Couche enterrée + epi	Couche enterrée + epi	Implanté	Implanté
Isolation	STI + DTI	STI + DTI	STI	SOI + STI
Architecture E/B	Double poly QSA	Double poly FSA	Simple poly QSA	Double poly FSA
Épitaxie	SiGeC	SiGeC	SiGeC	SiGeC
Base SiGe	NSEG	SEG	NSEG	SEG
Émetteur	mono	mono	mono	mono
$\beta$	500	500	300	~300
$f_T$ (GHz)	160	230	45	>50
$f_{MAX}$ (GHz)	160	230	80	>70
$BV_{CE0}$ (V)	1,8	1,6	4,0	>4,0
$V_{AF}$ (V)	>150	>100	>150	>150

**Tableau V-2** : Descriptif des caractéristiques et des spécificités des technologies BiCMOS9, BipX, H9SiGe et H9SOI SiGe.

Une des principales difficultés de la structure FSA réside dans l'élaboration de l'épitaxie sélective de la base. Il est en effet beaucoup plus compliqué de déposer sélectivement le matériau SiGeC sur une petite zone silicium de la plaque, en gardant la même efficacité du carbone, et surtout d'être sélectif par rapport au nitrure de silicium.

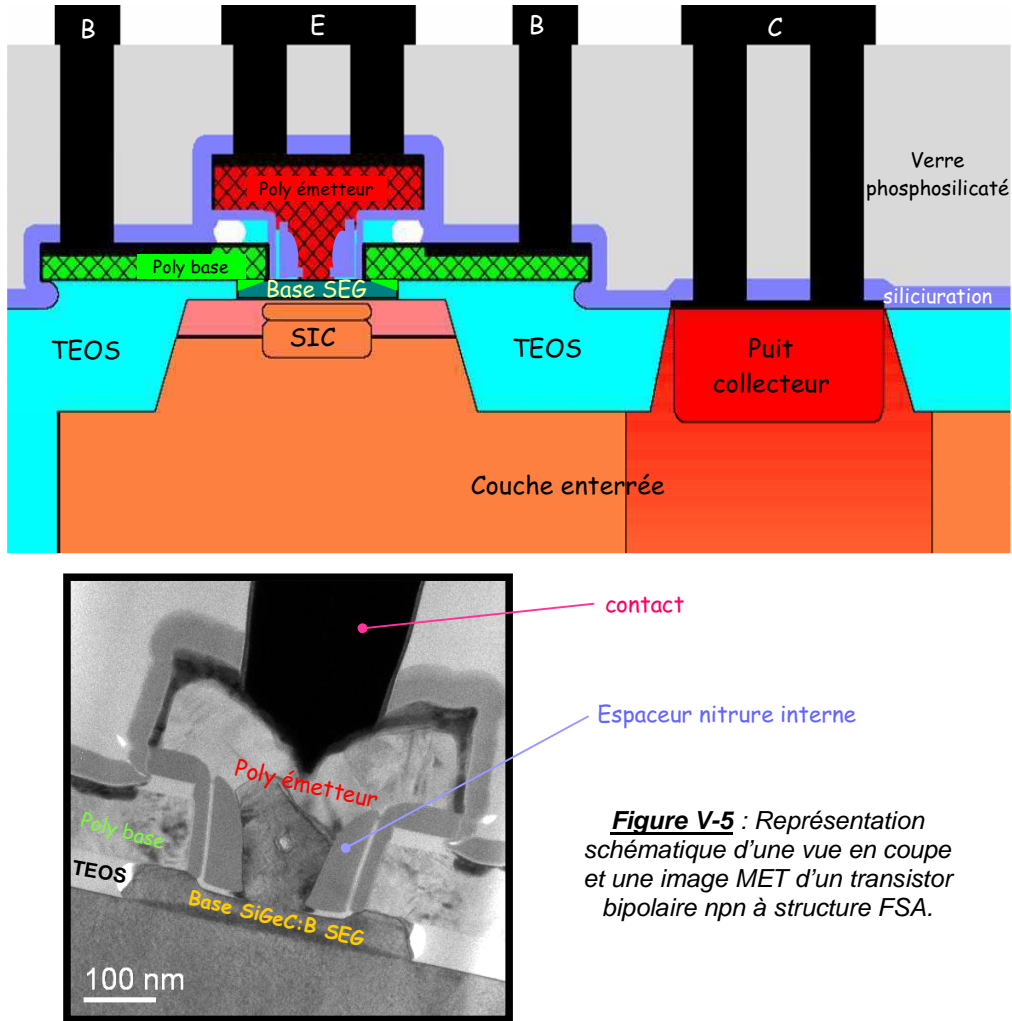
Dans le tableau V-2, sont également précisées les performances du transistor attendues pour les différentes technologies. Toutes ces technologies ne sont pas destinées aux mêmes applications. Les technologies BiCMOS sont plutôt affectées aux HBT à haute fréquence, alors que les technologies H9SiGe et H9SOI SiGe sont respectivement des HBT à faible coût et sur SOI mince, intégrés dans des technologies CMOS. C'est pour cette raison que les fréquences  $f_T$  et  $f_{MAX}$  sont plus faibles pour H9SiGe et H9SOI SiGe.

### V-2-1- La technologie BipX

Comme nous venons d'en discuter, la technologie BipX met en œuvre une structure FSA rendue possible grâce à une base épitaxiée déposée sélectivement par rapport au nitrure de silicium. La fabrication du bipolaire doit s'inscrire dans celle du transistor CMOS. C'est pour cette raison que chaque étape de sa fabrication est intégrée dans la fabrication du transistor CMOS. L'une des principales différences entre les technologies BiCMOS9 et BipX est le remplacement de l'architecture double poly-QSA par une architecture double poly-FSA. L'intégration d'une base SiGeC sélective est alors indispensable pour développer cette technologie avancée afin d'atteindre des hautes fréquences.



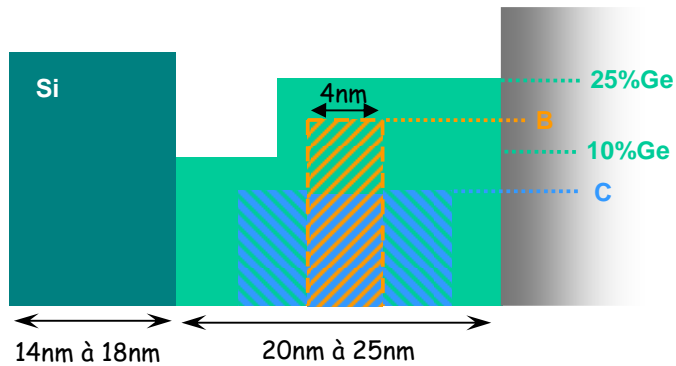
L'architecture double poly-FSA, ainsi qu'une image MET d'un transistor bipolaire sont décrites par la figure V-5.



**Figure V-5 :** Représentation schématique d'une vue en coupe et une image MET d'un transistor bipolaire npn à structure FSA.

L'ouverture de la zone bipolaire et de la fenêtre émetteur sont réalisées après les dépôts successifs du polysilicium de base (poly base) et d'un masque dur (oxyde+nitrure). A travers cette fenêtre émetteur, l'implantation du SIC ("Selectively Implanted Collector") est réalisée. L'oxyde piédestal est ensuite gravé pour former une cavité dans cette ouverture, destinée à la base. La base est alors déposée sélectivement par rapport à  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et est ainsi auto-alignée avec le collecteur (SIC). Des espaceurs internes sont déposés et gravés pour isoler le poly base du poly émetteur dopé in situ à l'arsenic. Après un recuit d'activation (recuit à  $1113^\circ\text{C}$ ), une siliciuration du polysilicium avec du cobalt est faite à l'endroit des contacts et l'ensemble est recouvert de nitrure et de verre phosphosilicaté. Les contacts sont finalement réalisés avec un dépôt de titane puis de tungstène.

Le profil de base typiquement déposé dans cette technologie est schématisé par la figure V-6.



**Figure V-6** : Profil standard des films Si/SiGeC:B élaborés dans la technologie BipX.

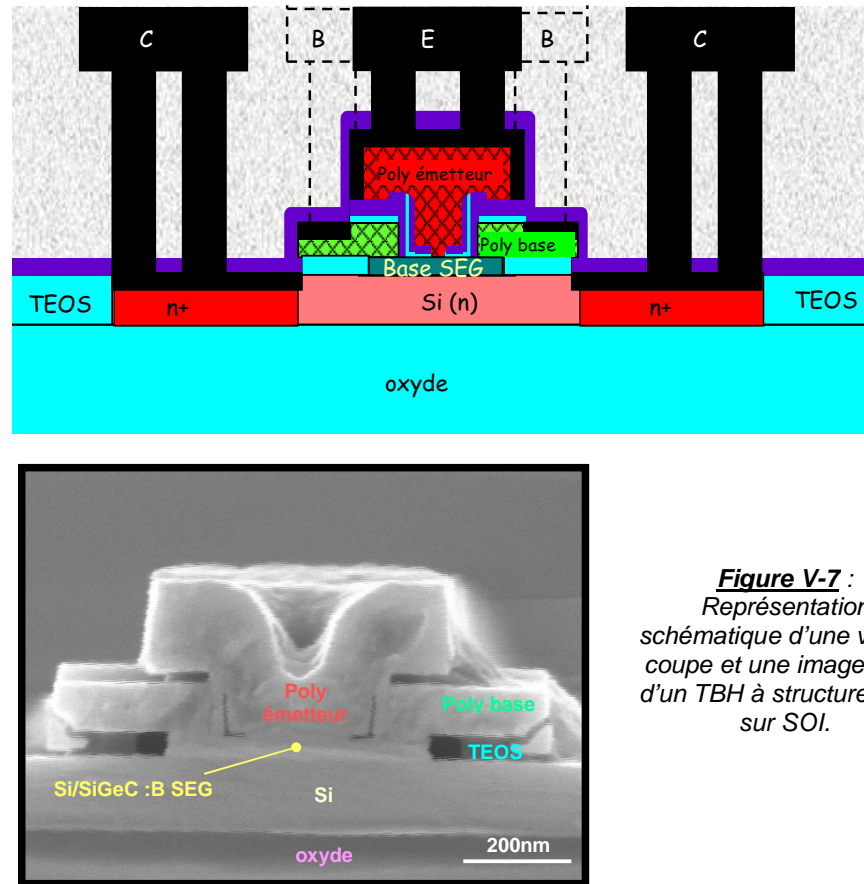
L'objectif principal de la technologie BipX est d'augmenter les fréquences de coupures  $f_T$  et  $f_{max}$  du dispositif, tout en gardant des caractéristiques électriques statiques correctes ( $V_{AF}$ , tension de claquage, gain en courant, etc.). L'une des solutions pour améliorer la fréquence  $f_T$  est de réduire le temps de transit  $\tau_B$  dans la base neutre.

### V-2-2- La technologie H9SOI SiGe

La particularité de la technologie H9SOI SiGe est l'utilisation de substrats composés d'un empilement silicium / oxyde de silicium / silicium pour la fabrication des circuits intégrés. Le choix de l'architecture s'est porté sur une structure de transistors bipolaires verticale Si/SiGeC sur film SOI ("Silicon On Insulator") mince [Avenier 05]. Cette structure symétrique se distingue par ses deux contacts collecteur et ses contacts de base reportés dans un autre plan. Ce décalage des contacts de base, réduit la distance des prises de contact collecteur. Ces deux caractéristiques permettent de minimiser la résistance d'accès au collecteur du dispositif.

L'architecture FSA double poly a également été sélectionnée afin de minimiser les pertes en performance attribuées à l'utilisation des films SOI minces. Les performances de la technologie H9SOI SiGe sont très proches de celles de H9SiGe (tableau V-2). L'optimisation du profil de la base SEG est donc l'un des points clés du développement de cette technologie SOI.

Pour obtenir de bonnes performances du TBH Si/SiGeC sur film SOI mince, l'intégration du transistor bipolaire devient plus complexe. Contrairement aux TBH fabriqués sur substrat silicium (comme pour la technologie BipX), la base Si/SiGeC SEG (appelée aussi zone active) n'est plus séparée des zones dopées n+ du collecteur par des isolations de type STI ("Shallow Trench Isolation"). En fait, dans la technologie SOI, l'émetteur, la base et le collecteur sont situés sur la même zone active, avec les zones dopées n+ placées latéralement (figure V-7). Il n'existe plus de STI entre la prise du collecteur et le collecteur intrinsèque. De plus, l'isolation base/collecteur se fait à l'aide d'un oxyde TEOS piédestal.



**Figure V-7 :**  
Représentation  
schématique d'une vue en  
coupe et une image MEB  
d'un TBH à structure FSA,  
sur SOI.

La technologie H9SOI SiGe est donc une technologie CMOS 0,13 $\mu$ m construite sur substrat SOI avec un TBH à faible coût et un transistor à tension élevée. Le profil de la base ressemble fortement à celui de la technologie BipX (figure V-6). Cependant la base est légèrement plus épaisse : la couche de SiGe mesure en général 35nm et le cap Si 25nm.

### V-3- Résultats électriques

Intéressons nous maintenant aux résultats électriques obtenus avec le système SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/MS/HCl/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> pour les deux technologies bipolaires étudiées. Nous avons regardé principalement l'influence des paramètres matériaux sur les résultats électriques.

#### V-3-1- Incorporation du carbone

La première action pour tester la chimie à base de silane a été de faire varier la concentration de carbone dans la base Si/SiGeC:B. Avant ces travaux de thèse, la concentration standard de carbone total avec le système SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/GeH<sub>4</sub>/SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>/HCl/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> était de 3,5.10<sup>19</sup> atomes/cm<sup>3</sup>. Au-delà de cette teneur en carbone, un courant de recombinaison a été détecté dans la base et les performances du TBH étaient dégradées. Nous sommes donc partis de cette valeur,

en augmentant progressivement la teneur en carbone dans la couche SiGeC:B SEG, à concentration en bore fixe.

Rappelons que le carbone permet de bloquer la diffusion du bore pour obtenir des bases plus fines et plus fortement dopées, mais que son incorporation est complexe : substitutionnelle ou interstitielle.

### V-3-1-1- Mesures statiques

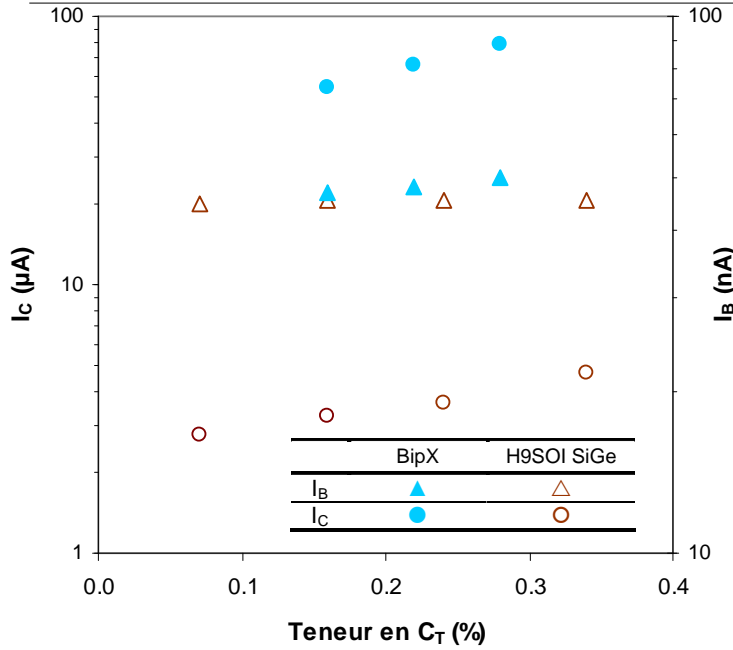
Quelle que soit la technologie étudiée, nous avons remarqué que le courant de base n'était pas dégradé, ou alors très peu, aux fortes concentrations de carbone. Le courant de base reste idéal quelle que soit la concentration en carbone, à forte ou faible injection et c'est l'un des points marquants de l'utilisation de la chimie à base de silane. En effet, comme nous l'avons défini précédemment dans ce chapitre, le courant de base est composé en partie d'un courant de recombinaison qui a lieu dans la zone de charge d'espace base/émetteur. Si la base neutre est étroite et peu dopée, le nombre d'électrons injectés dans la base, capables de se recombinaison avec les trous, va diminuer. Le courant de recombinaison est donc réduit, ce qui évite l'augmentation du courant de base.

Sur la figure V-8 sont reportés les courants collecteur et de base d'un lot BipX et d'un lot H9SOI SiGe. Pour ces deux lots, nous avons fait varier la concentration totale en carbone. La concentration en bore est fixée, et est égale à  $5.10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> pour le lot BipX, et à  $7.10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> pour l'autre technologie. Sur cette figure V-8, on note que pour la technologie SOI, la hausse de la concentration en carbone n'influence pas la valeur du courant  $I_B$ . Avec la technologie BipX, le courant  $I_B$  augmente légèrement (de 3nA soit 6%) entre 0,16% et 0,28% de  $C_T$ . A titre comparatif, dans le même domaine de teneur en  $C_T$  mais avec le système DCS/GeH<sub>4</sub>/MS/HCl/H<sub>2</sub>,  $I_B$  augmente de 230nA. On peut donc considérer que la dégradation de  $I_B$  dans la technologie BipX est négligeable.

L'absence de dégradation du courant de base avec l'augmentation de la teneur en carbone total, rencontrée jusqu'à maintenant avec le système à base de dichlorosilane, est dû à l'absence de centres recombinants dans la base ou à la jonction émetteur/base. Le fait que le courant de base soit constant jusqu'à 0,34% de carbone total suggère que le carbone contient mieux le bore dans la couche SiGeC:B SEG en diminuant sa diffusion hors de la base. Dans le chapitre précédent nous avons effectivement montré qu'avec la chimie à base de silane, tous les atomes de carbone étaient incorporés en site substitutionnel en-dessous de 0,3% de  $C_T$ . Au-dessus de cette teneur, les atomes de carbone non substitutionnels commençaient à apparaître.

À faible injection,  $I_B$  restant constant, la dispersion est de plus en plus importante au fur et à mesure que la concentration en carbone augmente. En effet, à faible injection, la concentration de 0,3% de carbone total semble donner un courant de base plus dispersé.

Le courant collecteur  $I_C$  permet également de confirmer l'efficacité des atomes de carbone sur la diffusion du bore, en utilisant la chimie à base de silane. Sur la figure V-8, nous pouvons remarquer que le courant collecteur augmente avec la teneur en carbone. Cette augmentation est plus flagrante avec la technologie BipX. Le courant collecteur (équation [V-1-8]) est inversement proportionnel à la largeur de la base neutre  $W_B$ . Par conséquent, si la largeur de la base est fine, la valeur de  $I_C$  sera plus élevée.

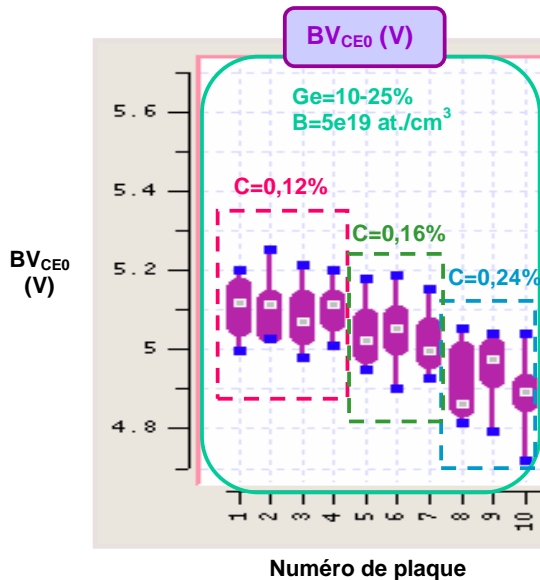


**Figure V-8 :** Courant collecteur et de base en fonction de la composition en carbone des bases SiGeC:B, dans le cas d'une technologie BipX ( $[B]=5 \cdot 10^{19} \text{at./cm}^3$ ) et H9SOI SiGe ( $[B]=7 \cdot 10^{19} \text{at./cm}^3$ ). Le système utilisé est  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{MS}/\text{HCl}/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ .

L'augmentation de  $I_C$  et la constance de  $I_B$  entraînent l'augmentation du gain en courant avec la hausse de la teneur en carbone. Dans le tableau V-1, nous avons déjà émis l'hypothèse que l'amélioration du gain en courant serait engendrée en partie par une base fine. Par conséquent, la diffusion du bore est mieux bloquée.

La figure V-9 représente l'évolution de la tension  $BV_{CE0}$  pour un lot H9SOI SiGe. La représentation des résultats est donnée sous forme de "boxplot". Cette représentation permet de visualiser rapidement la valeur moyenne des paramètres électriques, ainsi que leurs dispersions, après un test statistique. Le descriptif d'un "boxplot" est illustré dans l'annexe A6. On remarque que la hausse de la teneur en  $C_T$  engendre la diminution de la tension de claquage  $BV_{CE0}$ . Par conséquent, l'augmentation de la concentration en carbone dans la base SiGeC:B ne semble pas favoriser le fonctionnement du transistor. Un compromis sera sans doute envisagé.

Par ailleurs, nous avons observé que la résistance d'accès à la base ne varie pas significativement avec l'augmentation de la concentration en carbone.  $R_B$  augmente de 7% quant la concentration en carbone est multipliée par 2.



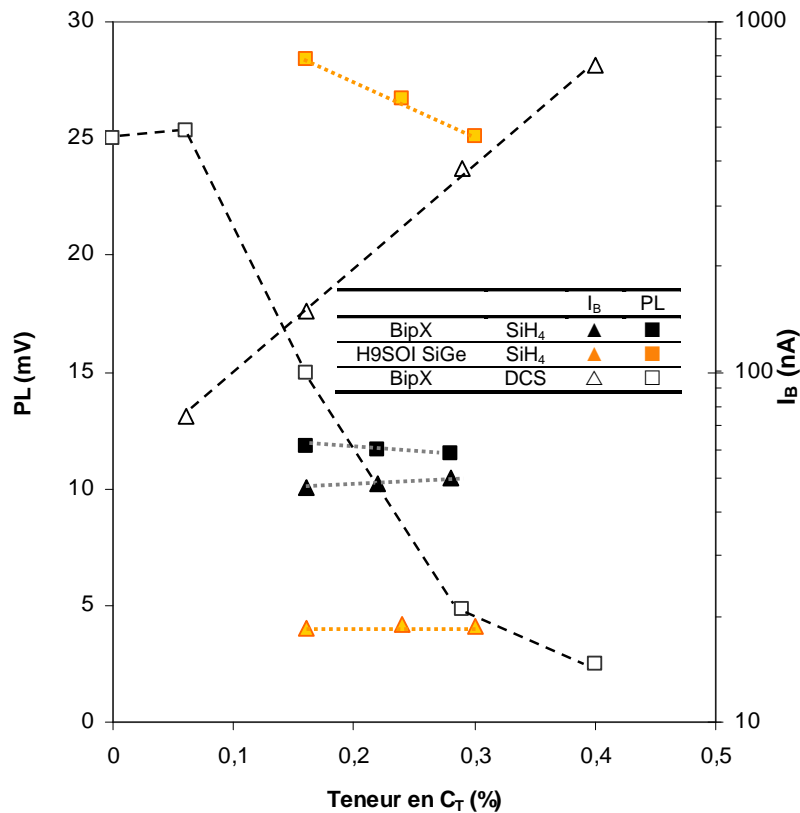
**Figure V-9 :** Tension de claquage entre le collecteur et l'émetteur en fonction de la teneur en carbone, en injection moyenne, dans des transistors NPN dont  $A_e = 0,28 \times 1,42 \mu\text{m}^2$  (H9SOI SiGe).

De manière générale, l'augmentation de la teneur en carbone entre 0,07% et 0,16% entraîne un  $I_B$  constant et l'augmentation de  $I_C$ . Des tensions d'avalanche constantes (ou très légèrement diminuées dans le cas de  $BV_{CE0}$ ) sont également observées.

### V-3-1-2- Photoluminescence à température ambiante

Nous avons vu précédemment que le courant de recombinaison des porteurs dans la base pouvait influencer le courant de base. Or ces mécanismes de recombinaison sont similaires à ceux que l'on peut retrouver dans la méthode de photoluminescence. Nous avons donc recherché si une éventuelle corrélation entre le courant  $I_B$  et l'intensité du signal de photoluminescence pouvait être mise en évidence.

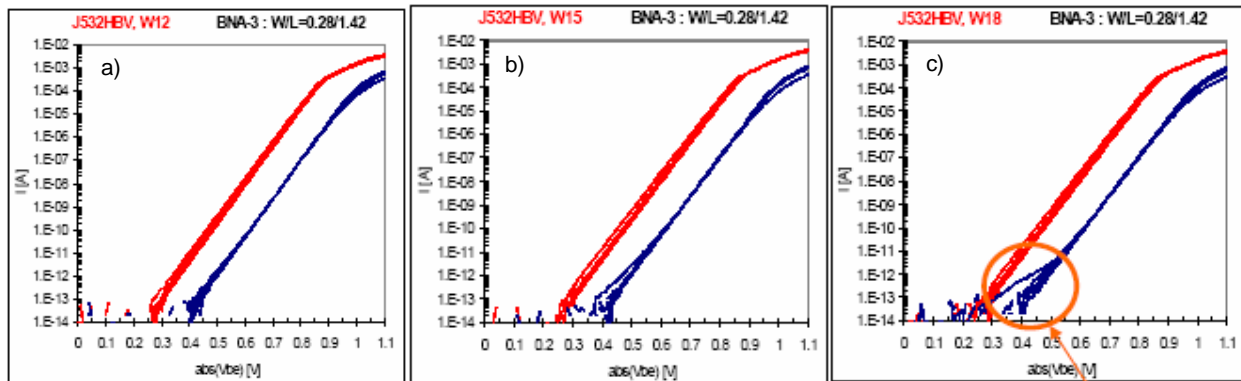
La figure V-10 montre la photoluminescence et le courant de base des films Si/SiGeC:B en fonction de la teneur en carbone total. Les mesures de l'intensité de PL ont été réalisées après le dépôt d'épitaxie, dans des boîtes de dimension  $70 \times 100 \mu\text{m}^2$ , pour les deux technologies. Nous avons également rajouté les valeurs de PL et de  $I_B$  obtenues avec une base de TBH BipX élaborée à l'aide de la chimie à base de dichlorosilane à titre comparatif.



**Figure V-10 :** Intensité du signal de photoluminescence et courant de base en fonction de la teneur en carbone dans les bases SiGeC:B des technologies BipX et H9SOI SiGe. Les points pleins signifient que la base a été élaborée avec le système SiH<sub>4</sub>, alors que les points vides concernent la chimie à base de DCS.

Dans le cas des bases conçues à l'aide du système DCS/GeH<sub>4</sub>/MS/HCl/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>, on note que la hausse de la concentration en carbone total provoque l'augmentation du courant I<sub>B</sub> et la diminution du signal de PL. En fait, ces deux phénomènes débutent à la même teneur en C<sub>T</sub> : 0,07%. La dégradation du courant de base peut donc être corrélée à la chute de l'intensité du signal de photoluminescence.

Cette corrélation entre I<sub>B</sub> et PL est également présente dans le cas des bases des transistors de la technologie BipX déposées avec la chimie à base de silane. La faible augmentation de la valeur du courant I<sub>B</sub>, dont nous avons discuté précédemment, est accompagnée d'une légère diminution de la PL (de 0,3mV). Par contre, en ce qui concerne la technologie H9SOI SiGe, le courant I<sub>B</sub> reste constant lors de la hausse de la concentration en C<sub>T</sub> alors que la photoluminescence chute très faiblement (3,3mV). Ces valeurs de I<sub>B</sub> ont été mesurées pour une injection moyenne (V<sub>e</sub> = 0,75V). En nous intéressant à ces courants I<sub>B</sub> mesurés à très faible injection, grâce aux courbes de Gummel (figure V-11), nous avons observé une dégradation de l'idéalité de I<sub>B</sub> au fur et à mesure que la concentration en carbone total augmentait.



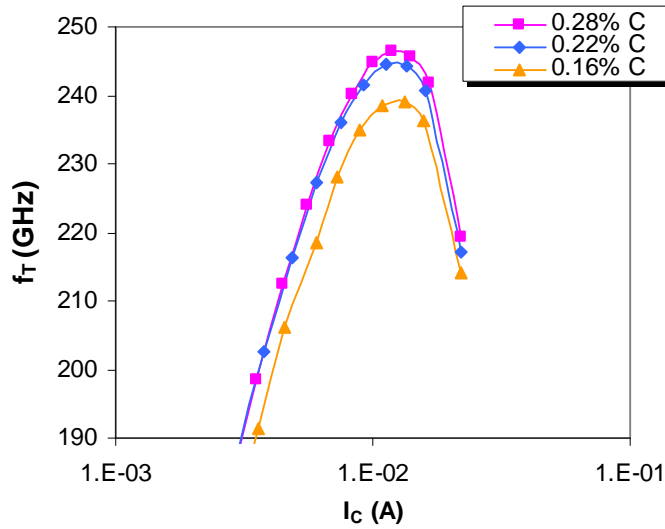
**Figure V-11** : Courbes de Gummel de base de lot H9SOI SiGe avec une teneur de carbone total de a) 0,16%, b) 0,24% et c) 0,30% (L. Boissonnet).

A partir de 0,24% de C<sub>T</sub>, on distingue une faible fuite pour le courant I<sub>B</sub> de la jonction émetteur/base. Avec l'augmentation de la teneur en carbone, cette fuite devient plus importante. Aux très faibles injections, cette faible fuite pourrait expliquer la diminution de photoluminescence que nous avons observée sur la figure V-10.

### V-3-1-3- Résultats dynamiques

En diminuant la largeur de la base, c'est-à-dire en réduisant la diffusion du bore,  $\tau_B$  est diminué et par conséquent la fréquence de transition  $f_T$  est augmentée. D'après l'expression [V-1-23], la fréquence  $f_{max}$  augmente avec  $f_T$ . Cependant cette fréquence est également inversement proportionnelle à la résistance de base.  $R_B$  doit donc être minimisée. Or nous avons vu dans le tableau V-1, qu'une base fine augmentait la valeur de la résistance d'accès à la base, et ainsi désavantageait la fréquence maximale d'oscillation. Un compromis sera donc nécessaire.

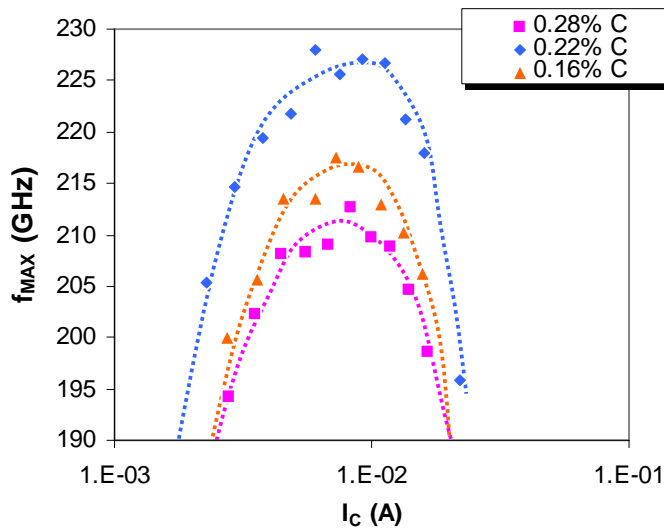
La figure V-12 montre la fréquence de transition en fonction du courant collecteur de transistors BipX élaborés à différents niveaux de carbone.



**Figure V-12** : Fréquence de transition  $f_T$  en fonction du courant collecteur, pour différentes concentration en carbone total. Technologie BipX.

D'après la figure V-12, la fréquence de transition augmente bien avec la concentration en carbone total. L'amélioration de la fréquence  $f_T$  laisse supposer que la largeur de la base neutre est effectivement plus fine lorsque la concentration de carbone augmente. On peut noter aussi que l'amélioration entre 0,18% et 0,22% est beaucoup plus importante qu'entre 0,22% et 0,28%.

Par contre, en ce qui concerne la fréquence maximale d'oscillation, aucune tendance ne se détache de la figure V-13.



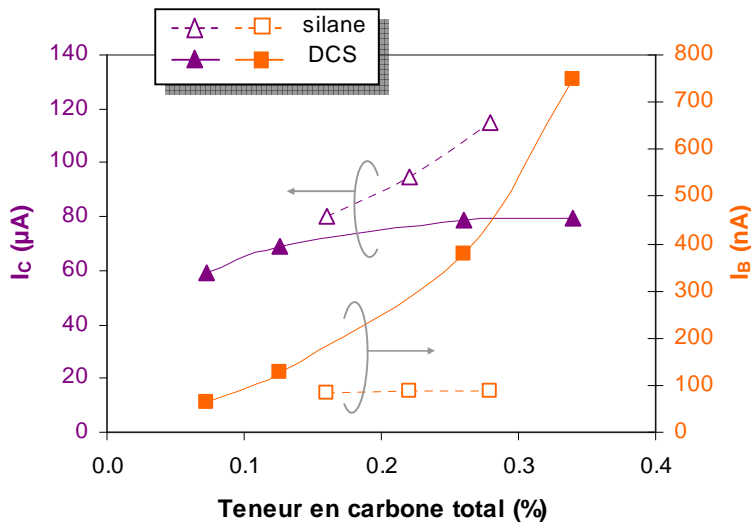
**Figure V-13** : Fréquence maximale d'oscillation  $f_{MAX}$  en fonction du courant collecteur, pour différentes concentration en carbone total. Technologie BipX.

Entre 0,16% et 0,22%, la fréquence maximale d'oscillation augmente et diminue, jusqu'à devenir plus faible à 0,28%. Il faut également noter que les valeurs de  $f_{MAX}$  sont plus faibles que celle de  $f_T$ . Or, d'après le cahier des charges de la technologie BipX, la fréquence  $f_{MAX}$  doit être supérieure à la fréquence  $f_T$ .



V-3-1-4- Améliorations apportées par le changement du précurseur de silicium

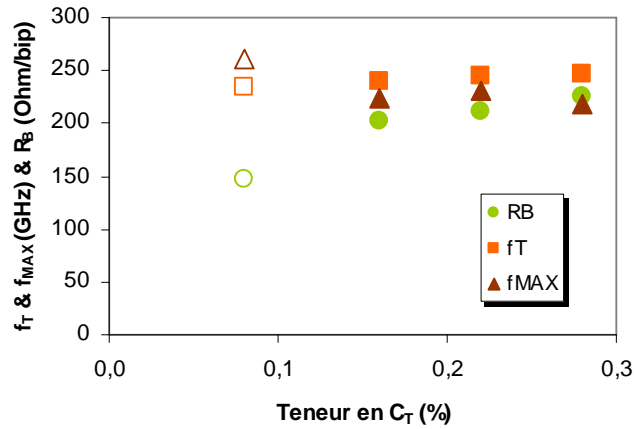
La figure V-14 permet de comparer les courants de base et de collecteur en fonction de la teneur en carbone total pour des bases SiGeC:B élaborées à l'aide des chimies à base de silane et de DCS. L'augmentation de la pression partielle de MS dans le système DCS/GeH<sub>4</sub>/MS/HCl/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> provoque rapidement la dégradation du courant de base, contrairement au système à base de silane. Comme nous en avons discuté auparavant, cette augmentation du courant de base est due à la présence d'un courant de recombinaison. Les valeurs du courant collecteur sont plus importantes avec le silane comme précurseur de silicium. De plus, I<sub>C</sub> augmente plus fortement avec la concentration totale en carbone. Le point négatif pour l'utilisation du silane, est la forte dispersion du courant collecteur qui se répercute sur les mesures du gain.



**Figure V-14** : Courants  $I_B$  et  $I_C$  en fonction de la concentration en carbone total pour les systèmes  $SiH_4/GeH_4/MS/HCl/B_2H_6/H_2$  et  $DCS/GeH_4/MS/HCl/B_2H_6/H_2$ . Technologie BipX

Dans la technologie BipX, les tensions d'Early sont légèrement plus élevées que celles obtenues avec comme précurseur de silicium le DCS. Elles sont toutes supérieures à la valeur limite basse (100 V). Les TBH de la technologie H9SOI SiGe donnent des  $V_{AF}$  largement supérieures à 150 V. La diminution de  $V_{AF}$  lors du changement du précurseur de silicium est peut-être due à la plus forte concentration totale en carbone. La tension d'Early chute également avec la concentration en bore.

A partir de la figure V-15, on remarque que la fréquence de transition est légèrement supérieure avec le silane (jusqu'à 12 GHz de plus), et la fréquence maximale d'oscillation  $f_{MAX}$  est plus faible avec la chimie à base de silane



**Figure V-15** : Fréquences  $f_T$ ,  $f_{MAX}$  et résistance de base en fonction de la teneur en  $C_T$ , pour les systèmes contenant du  $SiH_4$  (points pleins) et du DCS (points vides). Technologie BipX.

### V-3-2- Le dopage en bore

Maintenant que nous savons que l'utilisation du silane comme précurseur de silicium permet de mieux bloquer la diffusion du bore dans la couche SiGeC:B, nous pouvons augmenter la concentration en bore. Nous avons testé deux concentrations en bore pour les deux technologies :  $5 \cdot 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> et  $7 \cdot 10^{19}$  at./cm<sup>3</sup>. Le tableau V-3 présente les résultats des paramètres statiques et dynamiques des deux technologies.

Technologie	BipX		H9SOI SiGe	
Teneur en $C_T$ (%)	0,16	0,16	0,16	0,16
[B] ( $10^{19}$ at./cm <sup>3</sup> )	5	7	5	7
Paramètres statiques				
	$A_E = 0,26 \times 3,66 \mu m^2$		$A_E = 0,28 \times 1,42 \mu m^2$	
$\beta$	1164	442	432	206
$I_C$ ( $\mu A$ )	54	20	7,75	3,75
$I_B$ (nA)	47	47	18	18,5
$R_{\text{accès base}}$ (Ohm)	203	127	180	121
$BV_{CE0}$ (V)	1,51	1,66	5	5,4
Paramètres dynamiques				
	$A_E = 0,26 \times 5,70 \mu m^2$		$A_E = 0,28 \times 1,42 \mu m^2$	
$f_T$ (GHz)	239	218	36	32
$f_{MAX}$ (GHz)	222	228	143	134

**Tableau V-3** : Paramètres statiques et dynamiques lors de la variation de la dose de bore pour les technologies bipolaire.

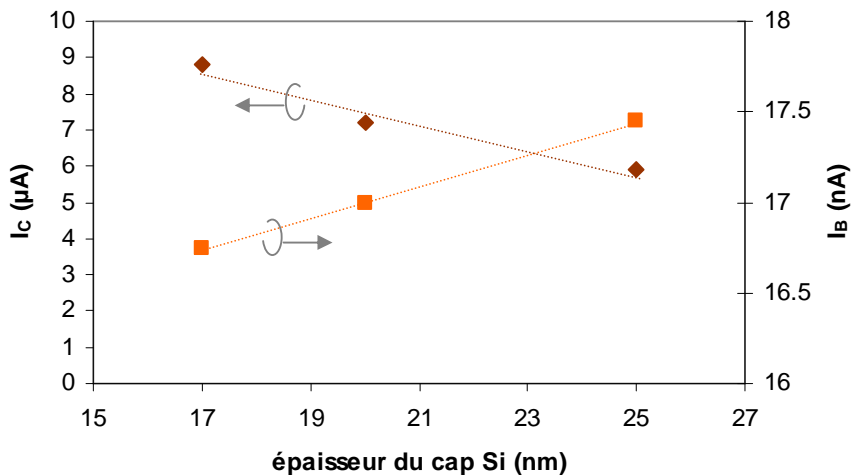
Bien que les valeurs soient différentes, l'évolution des différents paramètres statiques est identique pour les deux technologies étudiées. Lorsque la concentration en bore est réduite,  $I_C$  augmente fortement, alors que  $I_B$  reste constant. Par conséquent, le gain augmente fortement. La réduction en bore entraîne également la diminution de  $BV_{CE0}$  et l'augmentation de  $BV_{EB0}$ . Notons également que la concentration à  $5.10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> de bore donne des valeurs de  $I_B$  plus dispersées à faible injection.

D'après le tableau V-3, la fréquence de transition diminue lorsque la concentration en bore augmente. Lorsque le dopage augmente, la résistance d'accès à la base diminue. Par exemple pour la technologie BipX,  $R_{\text{accès base}}$  est réduit d'environ 40%. La hausse du dopage de la base n'est pas assez forte pour compenser la finesse de la base et ainsi augmenter la fréquence  $f_{\text{MAX}}$ . Dans le cas de la technologie SOI, la fréquence maximale d'oscillation diminue même de 10 GHz.

### V-3-3- L'épaisseur du "cap" silicium

La couche appelée "cap Si" permet d'ajuster la distance entre l'arsenic de l'émetteur et le bore de la base. L'épaisseur du cap modifie la position de la jonction émetteur/base qui correspond à l'endroit où le champ électrique est le plus fort. Pour une même largeur de base, plusieurs épaisseurs de la couche silicium ont été réalisées pour un même niveau de dopage de bore et de carbone ( $[B]=5.10^{19}$  at./cm<sup>3</sup> et 0,12% de  $C_T$ ). Dans ce paragraphe, nous allons montrer l'effet de la variation de la couche de silicium dans le cas de la technologie H9SOI SiGe.

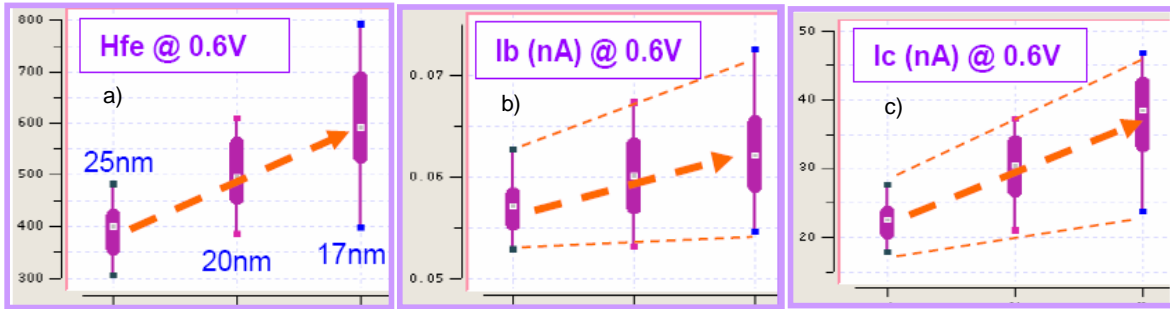
La figure V-16 montre les courants  $I_B$  et  $I_C$  en fonction de l'épaisseur du cap silicium. Une augmentation de l'épaisseur de la couche de silicium sélectif provoque une diminution du courant collecteur et une augmentation du courant de base. Le gain est donc plus faible aux fortes épaisseurs.



**Figure V-16 :**  
Courant  $I_B$  et  $I_C$   
en fonction de la  
épaisseur de la  
couche de  
silicium.  
Technologie  
H9SOI SiGe.

Un cap Si plus fin entraîne également une diminution de la tension de claquage  $BV_{CE0}$  et de la tension d'Early. Un cap Si épais est donc indispensable pour obtenir des tensions  $BV_{CE0}$  nettement supérieures à 5V (ce qui avait également été observé avec les bases conçues à l'aide de la chimie à base de DCS). En effet, lorsque le cap Si est moins épais, la résistance d'accès à la base a tendance à augmenter.

Nous avons remarqué aussi que plus le cap Si était fin, plus le courant  $I_C$  et le gain étaient dispersés (figure V-18). A faible injection, le courant  $I_B$  est moins idéal et est également plus dispersé aux faibles épaisseurs de cap Si.



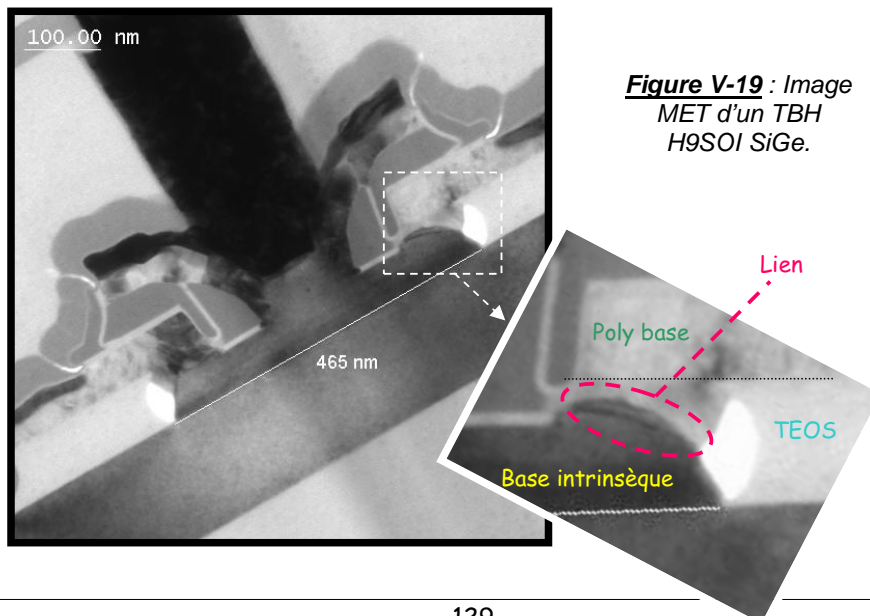
**Figure V-18** : Boxplot a) du gain, b) du courant de base et c) du courant collecteur pour différentes épaisseurs de cap Si (25nm, 20nm et 17nm) (L. Boissonnet).

### V-3-4- Problèmes rencontrés

#### V-3-4-1- Le lien base intrinsèque/base extrinsèque

La base extrinsèque et la base intrinsèque sont reliées lors de la croissance de la base intrinsèque par une croissance de polysilicium à partir du polysilicium de la base. L'épaisseur du TEOS et sa désoxydation juste avant le dépôt épitaxié vont influencer cette liaison, qui elle-même va avoir un impact sur la résistance de base  $R_B$ . Nous avons remarqué que dès que l'épaisseur du cap Si est inférieure à 15nm, le risque de ne plus avoir de lien entre la base extrinsèque et la base intrinsèque est accentué, surtout dans le cas de la technologie BipX où la base Si/SiGeC:B est plus fine.

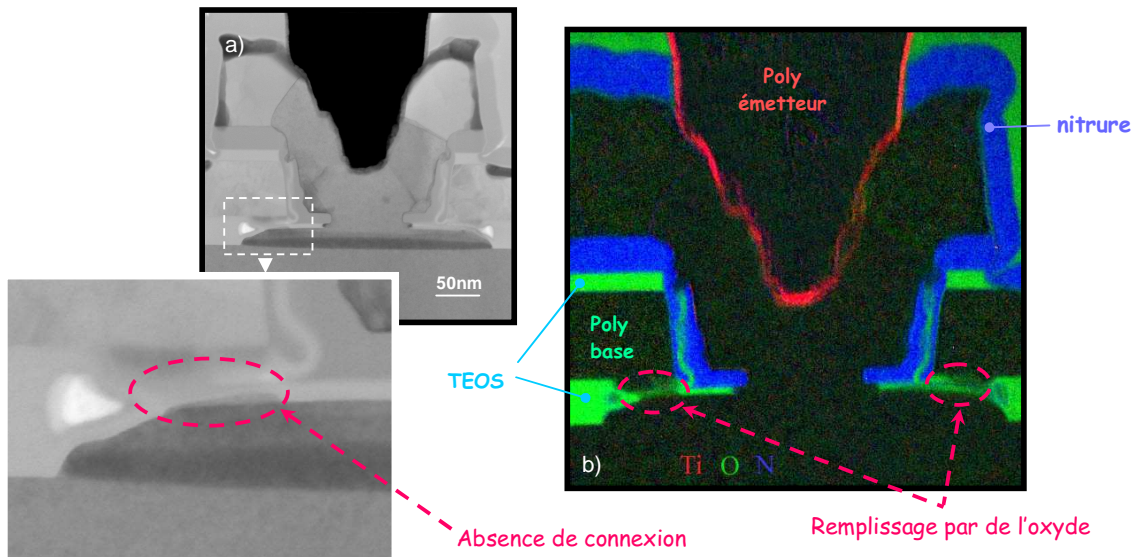
Sur la figure V-19, on aperçoit la connexion entre les deux bases. Sur cette image TEM, la couche SiGeC:B est épaisse de 35nm et l'épaisseur du cap Si est égale à 25nm.



**Figure V-19** : Image MET d'un TBH H9SOI SiGe.

Lorsque nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du cap Si sur les paramètres électriques, nous avons diminué cette épaisseur afin d'améliorer les performances du TBH. Cependant, en réduisant la dimension de cette couche de silicium, nous avons été confrontés à une dégradation des résultats électriques. Les images MET de la figure V-20 nous permettent de distinguer le problème rencontré lorsque l'épaisseur du cap Si est trop fine. Sur ces images, le cap Si mesure 10nm et la couche SiGeC:B SEG possède une épaisseur de 24nm. La croissance à partir du poly base n'est pas assez importante pour que la connexion puisse se faire entre les deux bases.

L'épaisseur du cap Si n'étant pas assez épaisse, le dépôt d'oxyde TEOS ayant lieu après le dépôt d'épitaxie Si/SiGeC:B, a comblé l'espace libre entre la couche poly base et la base Si/SiGeC:B. Sur la figure V-20, le lien (morphologique et électrique) entre la base extrinsèque et la base intrinsèque n'est pas réalisé. Cette coupe MET permet de visualiser la composition en titane (Ti symbolisé en rouge), oxygène (O, symbolisé en vert) et azote (N, symbolisé en bleu) des différentes couches constituant le transistor bipolaire. Au niveau des connexions entre la base extrinsèque et la base intrinsèque (matérialisées par des cercles sur la figure V-20), on distingue bien la présence d'oxygène qui est due au remplissage par le TEOS après le dépôt épitaxié.



**Figure V-20** : Images MET (a) d'un transistor bipolaire de la technologie BipX, (b) donnant la composition des couches (photos de R. Pantel).

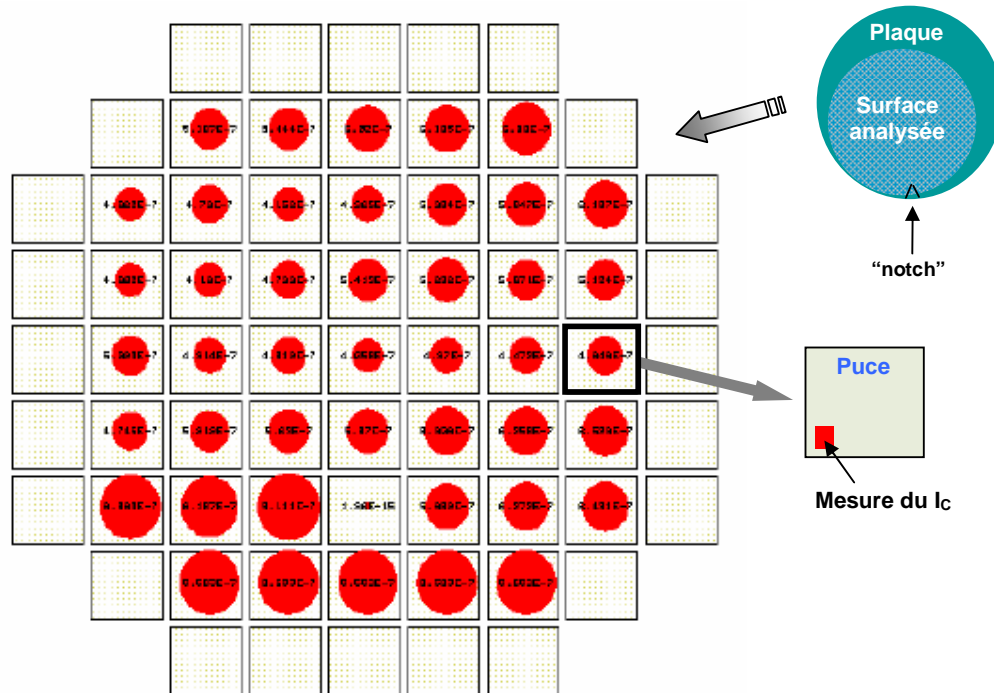
Il est donc indispensable d'avoir une épaisseur de cap Si supérieure à 10nm pour assurer le lien entre la base intrinsèque et la base extrinsèque et éviter ainsi une dégradation des performances du transistor bipolaire. On peut également ajuster le dépôt de TEOS, mais une optimisation de l'intégration sera alors requise.

#### V-3-4-2- Dispersion des paramètres électriques

Un moyen de juger l'homogénéité d'un procédé, est d'évaluer la dispersion des résultats électriques du dispositif. Les caractéristiques de l'épitaxie SiGeC:B SEG (épaisseurs des couches, concentration en bore, teneur en germanium et en

carbone) sont des paramètres majeurs pour la bonne fonctionnalité des dispositifs. Afin d'évaluer le contrôle du procédé d'épitaxie de la base (sensibilité aux fluctuations des caractéristiques de la base), nous avons analysé les résultats statistiques du courant collecteur  $I_C$ . L'uniformité des films, qui est un des paramètres majeurs définissant la fiabilité d'un procédé, a été évaluée en utilisant des mesures physiques et électriques.

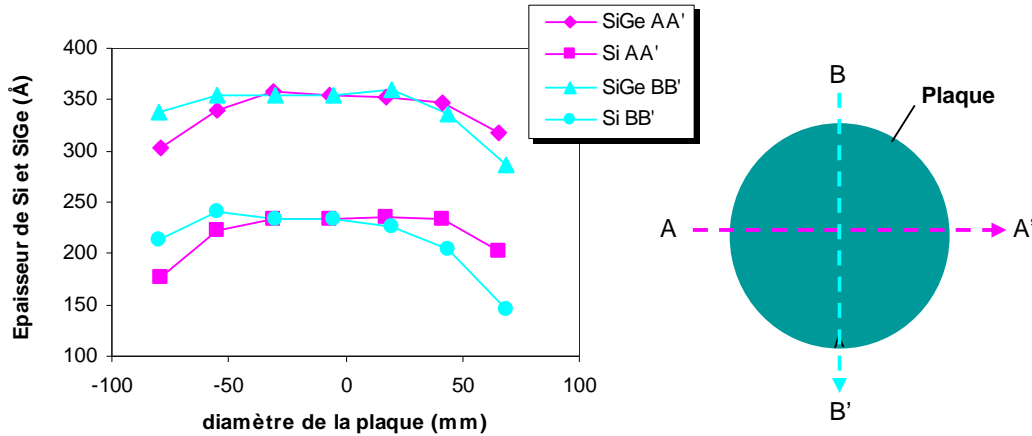
La figure V-21 montre la cartographie du courant  $I_C$  sur les différentes puces de la plaque d'un lot H9SOI SiGe. En fait, la surface analysée ne représente pas toute la plaque. Elle est décentrée vers le sud-ouest de la plaque (le sud de la plaque étant représenté par le "notch"). Sur une puce, le courant  $I_C$  est mesuré dans le coin en bas à gauche de la puce. La valeur du courant collecteur est reportée sur chaque puce de la cartographie de la surface analysée et est symbolisée par un cercle rouge. Plus ce cercle est gros, plus la valeur de  $I_C$  est élevée. La valeur moyenne de  $I_C$  est de  $0,537\mu\text{A}$  (avec une déviation standard de  $0,146\mu\text{A}$ ), mesurée pour une tension de  $0,7\text{V}$ . Les valeurs les plus élevées de  $I_C$  se situent au bord de la partie sud, sud-ouest de la surface analysée.



**Figure V-21** : Cartographie complète de  $I_C$  d'un lot H9SOI SiGe, avec un profil 10%-25% Ge (mesures de M. Ruat).

D'après l'expression du courant collecteur (équation [V-1-8]),  $I_C$  dépend de la largeur de la base ainsi que de son dopage. Or d'après les observations sur les résultats électriques décrites précédemment, la dispersion sur le courant collecteur a été principalement détectée lors de la variation de l'épaisseur de la base et plus précisément de l'épaisseur du cap Si. Nous avons donc mesuré les épaisseurs de la couche Si/SiGeC:B du même lot H9SOI SiGe, avec le même profil de germanium. Les épaisseurs de silicium et de SiGe sont mesurées sur deux diagonales (AA' et BB') décrites sur la figure V-22.





**Figure V-22** : Epaisseur de Si et SiGe sur deux diamètres.

On note sur la figure V-22 que les épaisseurs des films Si ou SiGe sont constantes dans la partie centrale de la plaque. Dès qu'on se rapproche du bord de la plaque, les épaisseurs deviennent plus fines pour les deux types de couches. Dans le cas du cap Si, suivant l'endroit au bord de la plaque où est réalisée la mesure, l'épaisseur est différente. En effet, entre l'ouest et l'est de la plaque (diagonale AA'), il existe une différence de 25Å. Le cap Si est également plus épais au sud de la plaque d'environ 70Å par rapport au nord de la plaque (diagonale BB').

Or nous venons de voir avec la figure V-21 que le courant collecteur était justement plus important dans la partie sud-ouest de la plaque. La dispersion du courant collecteur dépend donc du problème d'uniformité de l'épaisseur de la couche silicium de la base Si/SiGeC:B.

## V-4- Conclusion sur l'industrialisation des hétéroépitaxies Si/SiGeC:B sélectives

Finalement, l'essai du nouveau mélange à base de silane dans les technologies bipolaires en cours de développement (BipX et H9SOI SiGe) a donné des résultats électriques statiques très prometteurs. Grâce aux résultats électriques statiques, nous avons pu nous rendre compte de l'influence de la chimie à base de silane lors de son utilisation pour élaborer la base Si/SiGeC:B SEG des TBH. Le résultat le plus marquant est l'augmentation de la concentration en carbone total dans la base d'un facteur 4, grâce à cette chimie. En effet, aucune dégradation du courant  $I_B$  n'a été détecté jusqu'à environ 0,3% avec le système contenant du silane, alors que la chimie à base de DCS ne permet pas d'incorporer plus de 0,07% de carbone dans la base, sans risquer de dégrader le courant de base.

La hausse du courant collecteur  $I_C$  avec la teneur en carbone total nous indique que la jonction émetteur/base se fait à plus forte teneur en germanium et par conséquent que la diffusion du bore hors de la base Si/SiGeC:B est plus faible. La fréquence en transition  $f_T$  augmente aussi avec la concentration en carbone, ce qui suggère également que la base neutre est plus fine et donc que le bore est mieux contenu dans la base grâce à la plus forte concentration en carbone.

Bien que des améliorations soient encore à apporter, la réduction de la diffusion du bore par l'ajout d'une forte concentration en carbone autorise l'utilisation

d'une dose de bore plus élevée dans le film SiGe, ainsi qu'une diminution de l'épaisseur de la base. Ces deux possibilités peuvent améliorer significativement les performances du TBH.

La cartographie de photoluminescence à température ambiante nous a permis, d'une manière simple et non destructive, de déterminer la dégradation des paramètres électroniques qui contrôlent les caractéristiques importantes des dispositifs. En effet, nous avons pu mettre en évidence la corrélation entre l'augmentation du courant  $I_B$  et la chute de l'intensité du signal de photoluminescence. Cette relation entre courant de base et PL va nous permettre de développer plus rapidement nos études matériaux.





## **Conclusion**

---



---

## Conclusion

---

Pour répondre aux exigences des hautes performances, le transistor tout silicium a été remplacé par un Transistor Bipolaire à Hétérojonction (ou TBH), à base  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{C}_y$ . De plus, différentes recherches sur l'architecture du TBH ont conclu que l'utilisation d'une architecture complètement auto alignée améliorerait les performances du dispositif en diminuant la plupart des éléments parasites. Or la fabrication d'une telle architecture n'est possible que par l'utilisation d'une épitaxie sélective pour élaborer la base du TBH. Cette thèse a donc été orientée principalement autour du développement de couches épitaxiées SiGeC sélectives, destinées à former la base des prochaines générations de transistors bipolaires à hétérojonctions et à structure complètement auto alignée.

L'un des phénomènes ralentissant l'avancée de ces transistors nouvelle génération est la diffusion du dopant hors de la base. La maîtrise des profils de dopants, et notamment du bore dans les transistors npn, reste un des points clés de l'utilisation des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . L'incorporation de carbone dans l'alliage binaire SiGe réduit la diffusion du bore. Elle induit une plus grande stabilité thermique des hétérostructures, permettant une plus grande flexibilité technologique pour le développement de nouveaux dispositifs bipolaires possédant une base SiGeC. Or, seuls les atomes de carbone occupant les sites substitutionnels de la maille SiGeC sont susceptibles de bloquer les atomes de bore diffusant à travers la base. Dans toute notre étude, notre objectif a donc été d'incorporer le maximum de carbone substitutionnel, en minimisant le nombre d'atomes de carbone non substitutionnels présents dans la couche SiGeC.

Dans la première partie de cette thèse, nos recherches bibliographiques nous ont amenés à découvrir le domaine de la technologie SiGe(C) et de ses applications. Les propriétés cristallines et physiques des matériaux SiGe et SiGeC ont été rappelées dans ce premier chapitre. Nous avons discuté de l'application des caractéristiques physiques des alliages SiGe et SiGeC qui a permis de véritables bonds technologiques. L'incorporation d'atomes de germanium dans le réseau de silicium permet d'accéder à des TBH plus performants. La présence des atomes de germanium et de carbone permet entre autre de ralentir la diffusion de bore hors de la base, qui pourrait dégrader les performances du dispositif. Nous avons également décrit dans ce chapitre, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur à pression réduite ayant servi à élaborer nos différentes épitaxies sélectives.

Afin de mieux incorporer les atomes de carbone dans les sites substitutionnels, nous avons cherché à optimiser le dépôt de la base. En effet, de précédentes études sur l'épitaxie SiGeC ont montré qu'une diminution de la température de dépôt et/ou une augmentation de la vitesse de croissance permettaient d'obtenir un rapport  $C_{\text{sub}}/C_{\text{int}}$  (carbone substitutionnel sur carbone interstitiel) plus élevé. De plus, dans les technologies bipolaires possédant des architectures complètement auto alignées, les bases Si/SiGeC:B doivent être sélectives par rapport au nitrure de silicium. La recherche d'optimisation du procédé sélectif nous a conduits à nous intéresser au système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ . Avant le début de ces travaux, le système standard servant à concevoir les bases des TBH était le système  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ . Cette thèse a donc été l'occasion d'étudier et de

développer pour la première fois la sélectivité de la chimie à base de silane vis-à-vis du nitrure de silicium.

Le deuxième chapitre est consacré à l'épitaxie de silicium sélective, élaboré à l'aide du système  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ . Nous avons découvert que la vitesse de croissance de l'épitaxie Si SEG dépend fortement de la pression partielle de HCl présente dans la phase gazeuse initiale. Nous supposons que l'occupation des sites de croissance par les atomes de chlore adsorbés à la surface, contrôle la cinétique de croissance du silicium. Nous avons observé une croissance non linéaire lors de la diminution de la pression partielle de HCl. Nous avons également remarqué que plus la température était faible, plus la pression partielle de HCl du seuil de sélectivité était faible. Nous avons démontré que la vitesse de croissance était nettement augmentée, comparée à celle du système  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$  habituellement employé en épitaxie sélective. A une température donnée, une couche de silicium sélectif par rapport au nitrure de silicium est déposée cinq fois plus vite avec la chimie à base de silane qu'avec le système  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$ . Un autre avantage de la chimie à base de silane est la réduction de l'effet de charge local.

Dans le chapitre III, nous avons confirmé les avantages rencontrés lors du changement de précurseur de silicium (du dichlorosilane en silane) mais cette fois-ci dans le cas de films épitaxiés SiGe SEG. Le système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  autorise une vitesse de croissance plus importante, ainsi qu'un plus faible effet de charge local. Nous avons également noté que contrairement à la chimie à base de dichlorosilane, le taux de croissance dépend faiblement de la pression partielle de HCl. La chimie à base de silane permet donc d'avoir une meilleure productivité, en multipliant le taux de croissance jusqu'à un facteur huit dans certaines conditions de dépôt.

Le chapitre IV traite de l'adjonction du carbone dans le réseau SiGe. Grâce aux outils de caractérisation standard (SIMS et diffraction de rayons X), nous avons trouvé que le rapport  $C_{\text{sub}}/C_{\text{T}}$  devenait inférieur à 1 lorsque la teneur en  $C_{\text{T}}$  dépassait les 0,34%. Cela signifie que les atomes de carbone total se placent à la fois dans les sites substitutionnels et non substitutionnels. En fait, l'essentiel n'est pas d'introduire le plus possible de carbone substitutionnel, mais surtout de mieux l'incorporer, c'est-à-dire d'avoir le moins possible d'atome de carbone non substitutionnel. Avec le système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{H}_2$ , la teneur en carbone substitutionnel est plus élevée : elle est multipliée par quatre par rapport à la concentration que l'on obtient avec la chimie à base de dichlorosilane.

Une nouvelle technique de caractérisation, la photoluminescence à température ambiante, a été utilisée dans un premier temps pour détecter la présence de défauts ou de dislocations dans les couches SiGeC. Cependant, la méthode de photoluminescence à température ambiante a rapidement été employée pour une autre application. En effet, lorsqu'un centre recombinant (comme un carbone non substitutionnel) est présent dans la bande interdite du matériau analysé, l'intensité de la photoluminescence est alors diminuée. Nous avons trouvé lors de nos études que la technique de photoluminescence était plus sensible que les méthodes standards pour déceler la présence d'atomes de carbone non substitutionnel dans le réseau cristallin. En effet, au-delà de 0,25% de  $C_{\text{T}}$ , le signal de photoluminescence commencer à chuter, ce qui signale le début de l'incorporation des atomes de carbone dans des sites non substitutionnels.

Remarquant la similitude des mécanismes de recombinaison des porteurs dans la base et dans la technique de la photoluminescence, nous avons supposé qu'il existait une corrélation entre le courant  $I_{\text{B}}$  et l'intensité du signal de photoluminescence. C'est en effet ce que nous avons pu observer dans le dernier chapitre de ce mémoire. Nous avons montré qu'aux fortes concentrations de carbone total, le courant de base  $I_{\text{B}}$  n'était pas dégradé et restait constant jusqu'à environ

0,3%. Cette absence de dégradation suggère qu'il n'y a pas de centre recombinant dans la base. Ceci a été confirmé par des mesures de photoluminescence à température ambiante : le signal de photoluminescence ne diminuait pas en intensité. La hausse de la valeur de  $I_B$  est bien corrélée à la chute de l'intensité du signal de photoluminescence dans les bases SiGeC:B. La technique de photoluminescence à température ambiante permet donc une évaluation de la qualité cristalline des couches SiGeC et une compréhension de l'impact des défauts du matériau sur les caractéristiques des dispositifs.

L'augmentation du courant collecteur  $I_C$  et de la fréquence en transit  $f_T$  avec la concentration en carbone nous indique que la largeur de la base neutre est plus fine aux fortes teneurs de carbone et par conséquent que le bore est mieux contenu dans la base SiGeC:B.

Tout au long de cette thèse, nous avons montré les nombreux avantages de la chimie à base de silane. L'utilisation de cette chimie nous a permis entre autre, d'obtenir des concentrations en atomes de carbone substitutionnels élevées. L'optimisation future de la chimie à base de silane pourra permettre une augmentation plus importante de la concentration en carbone substitutionnels, tout en minimisant l'incorporation des atomes de carbone en sites interstitiels. La chimie silane préservera alors un profil plus abrupt du dopant de la base, ce qui permettra d'améliorer les performances du transistor.



## Références

---





---

## Références

---

### A

---

- [Ashburn 88]      **P. Ashburn**  
*“Design and realization of bipolar transistors”*  
 John Wiley & Sons Ltd, 1988
- [Ashburn 03]      **P. Ashburn**  
*“SiGe Heterojunction Bipolar Transistor”*  
 John Wiley & Sons Ltd, England, 2003
- [Avenier 05]      **G. Avenier, T. Schwartzmann, P. Chevalier, B. Vandelle, L. Rubaldo, D. Dutartre, L. Boissonnet, F. Saguin, R. Pantel, S. Fregonese, C. Maneux, T. Zimmer and A. Chantre**  
*“A self-aligned vertical HBT for thin SOI SiGeC BiCMOS”*  
 Proceedings of the BCTM, p.128, 2005

### B

---

- [Baudry 01]      **H. Baudry**  
*“Développement et étude de transistors bipolaires hautes performances à base silicium-germanium”*  
 Thèse EEATS, Université de Grenoble 1, 2001
- [Bean 92]      **J.C. Bean**  
*“Silicon – based semiconductor heterostructures : column IV bandgap engineering”*  
 Proceedings of the IEEE, vol. 80 n4, p. 571, 1992
- [Bloem 80]      **J. Bloem and W.A.P. Claassen**  
*“Rate-determining reactions and surface species in cvd of silicon. I- The SiH<sub>4</sub>-HCl-H<sub>2</sub> system”*  
 Journal of Crystal Growth, vol.49, p.435, 1980
- [Bodnar 97]      **S. Bodnar, E. De Berranger, P. Bouillon, M. Mouis, T. Skotnicki and J.L. Regolini**  
*“Selective Si and SiGe epitaxial heterostructures grown using an industrial low-pressure chemical vapor deposition module”*  
 Journal of Vacuum Science and Technology B, vol.15, p.712, 1997
- [Boltaks 77]      **B. Boltaks**  
*“Diffusion et défauts ponctuels dans les semi-conducteurs”*  
 Ed. Mir, Moscou, 1977

- [Bozzo 00] **S. Bozzo, J.L. Lazzari, C. Coudreau, A. Ronda, F.A. d'Avitaya, J. Derrien, S. Mesters, B. Hollaender, P. Gergaud and O. Thomas**  
*"Chemical vapour deposition of silicon-germanium heterostructures"*  
 Journal of Crystal Growth, vol. 216, n3, p. 171, 2 000
- [Braunstein 58] **R. Braunstein, A. R. Moore and F. Herman**  
*"Intinsic Optical Absorption in Germanium-Silicon Alloys"*  
 Physical Review, vol. 109, n3, p. 695, 1958
- [Brunner 97] **K. Brunner, W. Winter, K. Eberl, N.Y. Jin-Phillipp and F. Phillipp**  
*"Fabrication and band alignment of pseudomorphic  $Si_{1-y}C_y$ ,  $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$  and coupled  $Si_{1-y}C_y/Si_{1-x-y}Ge_xC_y$  quantum well structures on Si substrates"*  
 Journal of Crystal Growth, vol. 175-176 part 1, p.451, 1997

---

**C**


---

- [Chang 87] **S. Chang, D. Unzicker and T. J. Anderson**  
*"A Thermodynamic Analysis of CVD of Ge-Si in the Ge-Si-Cl-H System"*  
 Proceeding of the Tenth International Conference on CVD, edited by C. G. Cullen (The Electrochemical Society, Pennington, NJ), vol. 87-8, p.122, 1987
- [Cheslikowsky 76] **J.R Cheslikowsky and M.L. Cohen**  
*"Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors"*  
 Physical Review B, vol.14, p. 556, 1976
- [Chevalier 07] **P. Chevalier, B. Barbalat, M. Laurens, B. Vandelle, L. Rubaldo et al.**  
*"High-Speed SiGe BiCMOS Technologies: 120-nm Status and End-of-Roadmap Challenges"*  
 Proceeding of the SiRF, 2007
- [Christensen 03] **J. S. Christensen, H. H. Radamson, A. Y. Kuznetsov, and B. G. Svensson**  
*"Phosphorus and boron diffusion in silicon under equilibrium conditions"*  
 Applied Physics Letters, vol.82, p. 2254, 2003
- [Claassen 80-a] **W.A.P. Claassen and J. Bloem**  
*"The Nucleation of CVD Silicon on  $SiO_2$  and  $Si_3N_4$  Substrates"*  
 Journal of the Electrochemical Society, vol.127, p.1836, 1980
- [Claassen 80-b] **W.A.P. Claassen and J. Bloem**  
*"Rate-determining reactions and surface species in CVD of silicon : II. The  $SiH_2Cl_2$ - $H_2$ - $N_2$ - $HCL$  system"*  
 Journal of Crystal Growth, vol.50, p.807, 1980
- [Coon 93] **P.A. Coon, M.L. Wise and S.M. George**  
*"Modeling silicon epitaxial growth with  $SiH_2Cl_2$ "*  
 Journal of Crystal Growth, 130, p. 162, 1993

- [Cowern 88] **N.E.B. Cowern**  
*"General model for intrinsic dopant diffusion in silicon under nonequilibrium point-defect conditions"*  
 Journal of Applied Physics, vol.64, n9, p.4484, 19 88
- [Cowern 91] **N.E.B. Cowern, G.F.A. Van de Walle, D.J. Gravesteijn et al.**  
*"Experimnts on atomic-scale mechanisms of diffusion"*  
 Physical Review Letters, vol. 67, n2, p.212, 1991
- [Cowern 02] **N.E.B. Cowern, B. Colombeau, F. Roozeboom et al.**  
*"Diffusion suppression in silicon by substitutional C doping"*  
 ESSDERC Symposium Proceeding, p.203, 2002

---

**D**


---

- [Del Alamo 87] **J. Del Alamo, R.M. Swanson**  
*"Forward-bias tunnelling: a limitation to bipolar device scaling"*  
 Solid State Electronics, vol.30, p.1127, 1987
- [De Berranger 98] **E. de Berranger-Marinet**  
*"Etude et fabrication de transistors bipolaires à hétérojonctions (TBH) Si/SiGe integers dans une filière BiCMOS industriel 0.5µm"*  
 Thèse, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 1998
- [Dietrich 94] **B. Dietrich, H.J. Osten, H. Rücker, M. Methfessel and P. Zaumseil**  
*"Lattice distortion in a strain-compensated  $Si_{1-x}Ge_xC_y$  layers on silicon"*  
 Physical Review B, vol.49, p.17185, 1994
- [Dismukes 64] **J.P. Dismukes, L. Ekstrom and R.J. Paff**  
*"Lattice parameter and density in germanium-silicon alloys"*  
 Journal of Physical Chemistry , vol.68, p.3021, 1964
- [Dutartre 01] **D. Dutartre**  
*"Silicon epitaxy: new applications"*  
 D. Crippa (editor), Semiconductors and semimetals, publié par Academic Press, vol.72, p.397, 2001
- [Dutartre 04] **D. Dutartre, C. Fellous, A. Talbot, L. Rubaldo, F. Deleglise, A. Chantre and P. Chevalier**  
*"SiGe(C) Epitaxy at STMicroelectronics"*  
 ECS proceeding, 2004
- [Dutartre 06] **D. Dutartre, F. Brossard, B. Vandelle, F. Deleglise**  
*"High throughput low temperature selective epitaxial growth"*  
 Brevet, avril 2006

---

**E**


---

- [Early 52] **J.M. Early**  
*"Effects of space-charge layer widening in junction transistors"*  
 Proceedings of the IRE, vol.40, p.1701, 1952

- [Eberl 92-a] **K. Eberl, S.S. Iyer, J.C. Tsang, M.S. Goorsky and F.K. LeGoues**  
“*The growth and characterization of  $Si_{1-y}C_y$  alloys on Si(001) substrate*”  
Journal of Vacuum Science and Technology B, vol.10, p.934, 1992
- [Eberl 92-b] **K. Eberl, S.S. Iyer, S. Zollner, J.C. Tsang and F.K. LeGoues**  
“*Growth and strain compensation effects in the ternary  $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$  alloy system*”  
Applied Physics Letters, vol.60, p.3033, 1992

---

**F**

---

- [Fahey 89] **P.M. Fahey, P.B. Griffin and J.D.L. Plummer**  
“*Point defects and dopant diffusion in silicon*”  
Review of Modern Physics, vol.61, n2, p.289, 1989
- [Fellous 02] **C. Fellous**  
“*Épitaxies d’alliages Silicium-Germanium en milieu industriel pour les applications BiCMOS*”  
Thèse, université de Grenoble I, 2002

---

**G**

---

- [Galeckas 97] **A. Galeckas, V. Grivickas, J. Linnros, H. Bleichner and C. Hallin**  
“*Free carrier adsorption and lifetime mapping in 4H SiC epilayers*”  
Journal of Applied Physics, vol.81, p.3522, 1997
- [Garone 90] **P.M. Garone, J.C. Sturm, P.V. Schwartz et al.**  
“*Silicon vapor phase epitaxial growth catalysis by the presence of germane*”  
Applied Physics Letters, vol.56, p.1275, 1990
- [Gates 90] **S.M. Gates, C.M. Greenlief and D.B. Beach**  
“*Decomposition mechanisms of  $SiH_x$  species on Si(100)-(2x1) for  $x=2, 3, \text{ and } 4$* ”  
Journal of Chemical Physics, vol.93, p.7493, 1990
- [Gates 91] **S.M. Gates and S.K. Kulkarni**  
“*Kinetics of surface reactions in very low-pressure chemical vapor deposition of Si from  $SiH_4$* ”  
Applied Physics Letters, vol.58, p.2963, 1991
- [Gates 92] **S.M. Gates and S.K. Kulkarni**  
“*Hydrogen coverage during Si growth from  $SiH_4$  and  $Si_2H_6$* ”  
Applied Physics Letters, vol.60, p.53, 1992

- [Gfroerer 00] **T.H. Gfroerer**  
“*Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces*”  
Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, p.9209, 2000
- [Gösele 80] **U.M. Gösele, W. Frank and A. Seeger**  
“*Mechanism and kinetics of the diffusion of gold in silicon*”  
Applied Physics, vol.23, p.361, 1980
- [Gösele 85] **U.M. Gösele and T.Y. Tan**  
“*The influence of point defects on diffusion and gathering in silicon*”  
Materials Research Society Symposium Proceeding, vol.36, p.105, 1985
- [Gösele 00] **U.M. Gösele, P. Laveant, R.F. Scholz et al.**  
“*Diffusion engineering by carbon in silicon*”  
Materials Research Society Symposium Proceeding, vol.610, p.B7.1.1, 2000
- [Greve 94] **D.W. Greve**  
“*Growth of epitaxial germanium – silicon heterostructures by chemical vapour deposition*”  
Materials Science and Engineering B, vol.18, p.22, 1994
- [Greve 01] **D.W. Greeve**  
“*Si-Ge-C growth and devices*”  
Materials Science and Engineering B87, p271, 2001
- [Gruhle 99] **A. Gruhle, H. Kibbel, U. König et al.**  
“*Effect of carbon doping on the 1/f noise in SiGe HBT's*”  
ESSDERC Symposium Proceeding, p.340, 1999
- [Gu 94] **S. Gu, Y. Zheng, R. Zhang, R. Wang and P. Zhong**  
“*Ge composition and temperature dependence of the decomposition of SiGe layers*”  
Journal of Applied Physics, vol.75, p.5382, 1994

---

## H

- [Hackbarth 88] **E. Hackbarth, D.D.L. Tang**  
“*Inherent and stress-induced leakage in heavily doped silicon junctions*”  
IEEE Transactions on Electronics Devices, vol.35, n° 2, p.2108, 1988
- [Herzog 95] **H.J. Herzog**  
“*Properties of strained and relaxed SiGe*”  
Ed. E. Kasper, IEEE EMIS Datareviews, Serres n°12, Londres, Angleterre, p.49, 1995
- [Hierlemann 95] **M. Hierlemann, A. Kersch, C. Werner and H. Schäfer**  
“*A gas-phase and surface kinetics model for silicon epitaxial growth with SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in an RTCVD reactor*”  
Journal of the Electrochemical Society, vol. 142, p. 259, 1995

- [Hirose 91] **F. Hirose, M. Suemitsu and N. Miyamoto**  
“Silane adsorption on Si(001)2x1”  
Journal of Applied Physics, vol.70, p.5380, 1991
- [Hitchman 93] **M.L. Hitchman and K.F. Jensen**  
“Chemical Vapor Deposition, Principles and application”  
Academic Press, 1993
- [Hull 99] **R. Hull and J.C. Bean**  
“Germanium-silicon: physics and materials”  
San diego Academic Press, 1999

---

**I**

---

- [Ishitani 86] **A. Ishitani, H. Kitajima, K. Tanno, H. Tsuya, N. Endo, N. Kasai and Y. Kurogi**  
“Selective silicon epitaxial growth for device-isolation technology”  
Microelectronic Engineering, vol.4, p.3, 1986
- [Ito 95] **S. Ito, T. Nakamura and S. Nishikawa**  
“Pattern dependence in selective epitaxial Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> growth using reduced-pressure chemical vapour deposition”  
Journal of Applied Physics, vol.78, p.2716, 1995
- [Iyer 89] **S.S. Iyer and F.K. Le Goues**  
“Thermal relaxation of pseudomorphic SiGe superlattices by enhanced diffusion and dislocation multiplication”  
Journal of Applied Physics, vol.65, p.4693, 1989
- [Iyer 92] **S.S. Iyer, K. Eberl, M.S. Goorsky, F.K. Le Goues, J.C. Tsang and F. Cardone**  
“Synthesis of Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub> alloys by molecular beam epitaxy”  
Applied Physics Letters, vol.60, p.356, 1992

---

**J**

---

- [Jagannathan 02] **B. Jagannathan, M. Khater, F. Pagette et al.**  
“Self-aligned SiGe NPN transistors with 285 GHz Fmax and 207 GHz Ft in a manufacturable technology”  
IEEE Electron Device Letters, vol.23, n5, p.258, 2 002
- [Jang 91] **S.M. Jang and R. Reif**  
“Temperature dependence of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> epitaxial growth using very low pressure chemical vapour deposition”  
Applied Physics Letters, vol.59, p.3162, 1991
- [Jain 95] **S.C. Jain, H.J. Osten, B. Dietrich et al.**  
“Growth and properties of strained SiGeC layers”  
Semiconductor Science and Technology, vol.10, p.1289, 1995

- [Jain 02] **S.C. Jain, Schoemaker, R. Lindsay, P.A. Stolk, S. Decoutere, M. Willander, and H.E. Maes**  
*"Transient enhanced diffusion of boron in Si"*  
 Journal of Applied Physics, vol.91, p. 8919, 2002
- [Jerier 98] **P. Jerier**  
*"Epitaxie silicium avancée en milieu industriel"*  
 Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, n°d'ordre 489, 1998

---

**K**


---

- [Kamins 91] **T.I. Kamins and D. J. Meyer**  
*"Kinetics of silicon-germanium deposition by atmospheric-pressure chemical vapor deposition"*  
 Applied Physics Letters, vol. 59, p.178, 1991
- [Kamins 92] **T.I. Kamins, D.W. Vook, P.K. Yu and J.E. Turner**  
*"Kinetics of selective epitaxial deposition of  $Si_{1-x}Ge_x$ "*  
 Applied Physics Letters, vol. 61, p.669, 1992
- [Kamins 93] **T.I. Kamins**  
*"Pattern sensitivity of selective  $Si_{1-x}Ge_x$  chemical vapour deposition: pressure dependence"*  
 Journal of Applied Physics, vol. 74, p.5799, 1993
- [Kasper 95] **E. Kasper, A. Schuh, G. Bauer, B. Holländer and H. Kibbel**  
*"Test of Vegard's law in thin epitaxial SiGe layers"*  
 Journal of Crystal Growth, vol.157, p.68, 1995
- [Kelires 95] **P.C. Kelires**  
*"Monte Carlo studies of ternary semiconductor alloys: Application to the  $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$  system"*  
 Physics Review B, vol.55, p.8785, 1995
- [King 89] **C.A. King et al.**  
*"Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> heterojunction bipolar transistors produced by limited reaction processing"*  
 IEEE Electron Device Letters, vol.10, p.52, 1989
- [Kirk 62] **C.T. Kirk**  
*"A theory of transistor cutoff frequency ( $f_T$ ) falloff at high current densities"*  
 IEEE Transaction on Electron Device, vol.9, p.164, 1962
- [Knoll 98] **D. Knoll, B. Heinemann, H.J. Osten, B. Ewald, B. Tillack, P. Schley, R. Barth, M. Matthes, Kwang Soo Park, Young Kim and W. Winkler**  
*"Si/SiGe:C heterojunction bipolar transistors in an epi-free well, single-polysilicon technology"*  
 IEDM Technical Digest, p. 703, 1998
- [Knoll 00] **D. Knoll, B. Heinemann, K-E. Ewald et al.**  
*"Comparison of SiGe and SiGe:C heterojunction bipolar transistors"*  
 Thin Solid Films, vol.369, p.342, 2000



- [Knutson 94] **K.L. Knutson, R.W. Carr, W.H. Liu and S.A. Campbell**  
*"A kinetics and transport model of dichlorosilane chemical vapour deposition"*  
 Journal of Crystal Growth, vol.140, p.191, 1994
- [Kohama 88] **Y. Kohama, Y. Fukuda and M. Seki**  
*"Determination of critical layer thickness of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si heterostructures by direct observation of misfit dislocations"*  
 Applied Physics Letters, vol.52, p.380, 1988
- [Kroemer 85] **H. Kroemer**  
*"Two integral relations pertaining to the electron transport through a bipolar transistor with a nonuniform energy gap in the base region"*  
 Solid-State Electronics, vol.28, p.1101, 1985

---

**L**


---

- [Lai 03] **L.S. Lai, C.S. Liang, P.S. Chen, Y.M. Hsu, Y.H. Liu, Y.T. Tseng, S.C. Lu, M.-J. Tsai, C.W. Liu, C. Rosenblad, T. Buschbaum, M. Buschbeck, and J. Ramm**  
*"Optimal SiGe:C HBT module for BiCMOS applications"*  
 VLSI Technology, Systems, and Applications, p.113, 2003
- [Lanzerotti 96] **L.D. Lanzerotti, J.C. Sturm, E. Stach, R. Hull, T. Buyuklimanli and C. Magee**  
*"Suppression of boron outdiffusion in SiGr HBTs by carbon incorporation"*  
 IEDM Technical Digest, p.249 (1996)
- [Liehr 90] **M. Liehr, C.M. Greenlief, S.R. Kasi and M. Offenber**  
*"Kinetics of silicon epitaxy using SiH<sub>4</sub> in a rapid thermal chemical vapor deposition reactor"*  
 Applied Physics Letters, vol.56, p.629, 1990
- [Logan 64] **R.A. Logan, J.M. Rowell and F.A. Trumbore**  
*"Phonon spectra of Ge-Si alloys"*  
 Physical Review, 136, n6 A, p.1751, 1964
- [Lombardo 96] **S.A. Lombardo, A. Cacciato, L.K. Kylliesbech et al.**  
*"High temperature annealing effects on the electrical characteristics of C implanted Si"*  
 Journal of Applied Physics, vol.79, n7, p.3464, 19 96
- [Loup 03] **V. Loup**  
*"Dépôts chimiques en phase vapeur d'hétérostructures Si/Si<sub>1-x-y</sub>Ge<sub>x</sub>C<sub>y</sub> et Si/Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub> : Application aux transistors n et pMOS à canaux épitaxiés"*  
 Thèse, université de Grenoble I, 2003

---

**M**


---

- [Matthews 74] **J.M. Matthews and A.E. Blakeslee**  
*"Defects in epitaxial multilayers I- Misfit dislocations in layers"*  
 Journal of Crystal Growth, vol. 27, p. 118, 1974

- [Matthews 76] **J.M. Matthews and A.E. Blakeslee**  
“Defects in epitaxial multilayers III Preparation of almost perfect multilayers”  
Journal of Crystal Growth, vol. 32, p. 265, 1976
- [Menon 01] **C. Menon, A. Bentzen and H.H. Radamson**  
“Loading effect in SiGe layers grown by dichlorosilane- and silane-based epitaxy”  
Journal of Applied Physics, vol. 90, p.4805, 2001
- [Meister 95] **T.F. Meister, H. Schäfer, M. Franosch, W. Molzer, K. Aufinger, U. Scheler, C. Walz, M. Stolz, S. Boguth, J. Böck**  
“SiGe Bipolar Technology with 74 GHz  $f_{MAX}$  and 11 ps gate Delay”  
IEDM Proceedings, p.739, 1995
- [Meyer 92] **D.J. Meyer and T.I. Kamins**  
“The deposition of Si-Ge strained layers from  $GeH_4$ ,  $SiH_2Cl_2$ ,  $SiH_4$ , and  $Si_2H_6$ ”  
Thin Solid Film, vol. 222, p.30, 1992
- [Mi 95] **J. Mi, P. Warren, M. Judelewicz, M. Gailhanou, M. Dutoit, C. Dubois and J.C. Dupuy**  
“High quality  $Si_{1-x}yGe_xC_y$  epitaxial layers grown on (100) Si by rapid thermal chemical vapor deposition using methylsilane”  
Applied Physics Letters, vol.67, p.259, 1995
- [Mitchell 97] **T.O. Mitchell, J.L. Hoyt and J.F. Gibbons**  
“Substitutional carbon incorporation in epitaxial  $Si_{1-y}C_y$  layers grown by chemical vapour deposition”  
Applied Physics Letters, vol. 71, p.1688, 1997

---

## N

- [Ning 93] **B.M.H Ning and J.E. Crowell**  
“The effect of germanium on the desorption of hydrogen from Si(100)”  
Surface Science, vol.295, p.79, 1993
- [Noble 90] **D.B. Noble, J.L. Hoyt, C.A. King and J.F. Gibbons**  
“Reduction in misfit dislocation density by the selective growth of  $Si_{1-x}Ge_x/Si$  in small areas”  
Applied Physics Letters, vol.56, p.51, 1990
- [Noda 00] **T. Noda, D. Lee, H. Shim et al.**  
“Doping and electrical characteristics of in-situ heavily B-doped SiGeC films epitaxially grown using ultraclean LPCVD”  
Thin Solid Films, vol.380, p.57, 2000

---

## O

- [Oh 91] **I.H. Oh and C.G. Takoudis**  
“Modeling of epitaxial silicon growth from the  $SiH_2Cl_2$ - $H_2$ -HCl system in an rf-heated pancake reactor”  
Journal of Applied Physics, vol.69, p.8336, 1991

- [Ohue 98] **E; Ohue, K. Oda, K. Washio**  
*"A 7.7-ps CML using selective-epitaxial SiGe HBTs"*  
 BCTM proceedings, p.97, 1998
- [Oshita 91] **Y. Oshita, A. Ishitani and T. Takada**  
*"Surface reaction mechanism of SiCl<sub>2</sub> with carrier gas H<sub>2</sub> in silicon vapor phase epitaxial growth"*  
 Journal of Crystal Growth, vol.108, p.499, 1991
- [Osten 94] **H.J. Osten, E. Bugiel and P. Zaumseil**  
*"Growth of an inverse tetragonal distorted SiGe layer on Si(100) by adding small amounts of carbon"*  
 Applied Physics Letters, vol.64 n25, p.3440, 1994
- [Osten 96] **H.J. Osten, M. Kim, K. Pressel and P. Zaumseil**  
*"Substitutional versus interstitial carbon incorporation during pseudomorphic growth of Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub> on Si(100)"*  
 Journal of Applied Physics, vol.80, p.6711, 1997
- [Osten 97-a] **H.J. Osten, G. Lippert, D. Knoll, R. Barth, B. Heinemann H. Rücker and P. Schley**  
*"The effect of carbon incorporation on SiGe heterobipolar transistor performance and process margin"*  
 IEDM Technical Digest, p.803, 1997
- [Osten 97-b] **H.J. Osten, M. Kim, G. Lippert and P. Zaumseil**  
*"Ternary SiGeC alloys: growth and properties of a new semiconducting material"*  
 Thin Solid Film, vol.294, p.93, 1997
- [Osten 98] **H.J. Osten, B. Heinemann, D. Knoll, G. Lippert and H. Rücker**  
*"Effects of carbon on boron diffusion in SiGe: Principles and impact on bipolar devices"*  
 Journal of Vacuum Science and Technology B, vol.16, p.1750, 1998
- [Osten 99] **H.J. Osten, D. Knoll, B. Heinemann et al.**  
*"Carbon doped SiGe HBT for high frequency applications"*  
 IEEE BCTM Symposium Proceeding, p.109, 1999
- [Osten 00] **H.J. Osten**  
*"MBE growth and properties of supersaturated, carbon-containing silicon/germanium alloys on Si (001)"*  
 Thin Solid Films, vol.367, p.101, 2000
- [Osten 01] **H.J. Osten, H. Rucker, J.P. Liu et al.**  
*"Wider latitude for sophisticated devices by incorporating carbon into crystalline Si or SiGe"*  
 Microelectronic Engineering, vol.56, p.209, 2001

---

**P**

- [People 85] **R. People**  
*"Indirect band gap of coherently strained Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> bulk alloys on <001> silicon substrates"*  
 Physical Review B, vol. 32 n2, p. 1405-1408, 1985.

- [People 86-a] **R. People and J. Bean**  
*"Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $Ge_xSi_{1-x}/Si$  strained-layer heterostructures"*  
 Applied Physics Letters, vol. 49, p. 229, 1986
- [People 86-b] **R. People**  
*"Physics and applications of  $Ge_xSi_{1-x}/Si$  strained layer heterostructures"*  
 IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. QE-22 n9 , p. 1696, 1986
- [Pierson 99] **H.G. Pierson**  
*"Handbook of Chemical Vapor Deposition"*  
 Noyes publication, 1999
- [Poortmans 93] **J. Poortmans, S.C. Jain, D.H.J. Totterdell, M. Caymax, J.F. Nijs, R.P. Mertens and R. Van Overstraeten**  
*"Theoretical calculation and experimental evidence of the real and apparent bandgap narrowing due to heavy doping in p-type silicon and strained  $Si_{1-x}Ge_x$  layers"*  
 Solid State Electronics, 36, p.1763, 1993
- [Powell 93] **A.R. Powell, K. Eberl, B. Ek and S.S. Iyer**  
*" $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$  growth and properties of the ternary system"*  
 Journal of Cryst. Growth, vol.127, p.425, 1993

---

**R**


---

- [Regolini 89] **J.L. Regolini, D. Bensahel, J. Mercier and C. Scheid**  
*"Silicon selective epitaxial growth at reduced pressure and temperature"*  
 Journal of Crystal Growth, vol.96, p.505, 1989
- [Regolini 93] **J.L. Regolini, F. Gisbert, G. Dolino et al.**  
*"Growth and characterization of strain compensated SiGeC epitaxial layers"*  
 Materials Letters, vol.18, p.57, 1993
- [Ribot 01] **P. Ribot**  
*"Développement et réalisation de structures Silicium et Silicium-Germanium par RTPCVD et leur intégration dans les technologies BiCMOS et CMOS avancées"*  
 Thèse, université Joseph Fourier, Grenoble I, 2001
- [Robbins 91] **D.J. Robbins, J.L. Glasper, A.G. Cullis and W.Y. Leong**  
*"A model for heterogeneous growth of  $Si_{1-x}Ge_x$  films from hydrides"*  
 Journal of Applied Physics, vol.69, p.3729, 1991
- [Roulston 90] **D.J. Roulston**  
*"Bipolar semiconductor devices"*  
 New York : Mc Graw-Hill Publishing Company, 1990
- [Rücker 98] **H. Rücker, B. Heinemann, W. Röpke, R. Kurps, D. Krüger, G. Lippert and H.J. Osten**  
*"Suppressed diffusion of boron and carbon in carbon rich silicon"*  
 Applied Physics Letters, vol.73 n12, p.1682, 1998

- [Rücker 99] **H. Rücker, B. Heinemann, K.D. Bolze, D. Knoll, D. Krüger, R. Kurps, H.J. Osten, P. Schley, B. Tillack and P. Zaumseil**  
*"Dopant diffusion in C-doped Si and SiGe: physical model and experimental verification"*  
 Technical Digest IEDM, p.345, 1999
- [Russel 93] **N.M. Russel and W.G. Breiland**  
*"A surface kinetics model for the growth of  $Si_{1-x}Ge_x$  films from  $SiH_4/GeH_4$  mixtures"*  
 Journal of Applied Physics, vol.73, p.3525, 1993

---

**S**


---

- [Sato 99] **F. Sato, T. Hashimoto, H. Tezuka, M. Soda, T. Suzuki, T. Tatsumi and T. Tashiro**  
*"A 60-GHz fT super self-aligned selectively grown SiGe-base (SSSB) bipolar transistor with trench isolation fabricated on SOI substrate and its application to 20-Gb/s optical transmitter IC's"*  
 IEEE Transactions on Electron Devices, vol.46, p.1332, 1999
- [Schockley 52] **W. Schockley, W.T. Read**  
*"Statistics of recombination of Holes and Electrons"*  
 Physical Review, vol.87, p.835, 1952
- [Scholz 98] **R.F. Scholz, U.M. Gösele, J.-Y. Huh and T.Y. Tan**  
*"Carbon-induced undersaturation of silicon self-interstitials"*  
 Applied Physics Letters, vol.72, p.200, 1998
- [Scholz 99] **R.F. Scholz, P. Werner, U.M. Gösele et al.**  
*"The contribution of vacancies to carbon out-diffusion in silicon"*  
 Applied Physics Letters, vol.74 n3, p.392, 1999
- [Schulze 83] **G. Schulze and M. Henzler**  
*"Adsorption of atomic hydrogen on clean cleaved silicon (111) "*  
 Surface Science, vol.124, p.336, 1983
- [Sego 96] **S. Sego, R.J. Culbertson, D.J. Smith, Z. Atzmon and A.E. Bair**  
*"Strain measurements of SiGeC heteroepitaxial layers on Si(001) using ion beam analysis"*  
 Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 14, p. 441, 1996
- [Sinniah 89] **K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates and K.C. Janda**  
*"New mechanism for hydrogen desorption from covalent surfaces: the monohydride phase on Si(100)"*  
 Physical Review Letters, vol.62, p.567, 1989
- [Smith 77] **J.E. Smith and T.O. Sedwick**  
*"Inelastic light scattering studies of chemical vapor deposition systems"*  
 Thin Solid Films, vol.40, p.1, 1977
- [Stoker 03] **M.W. Stoker, T. Merchant, A. Morton and J. Hildreth**  
*"A model of the chemical vapour deposition of  $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$  films from silane, germane and methylsilane"*  
 Microelectronic Engineering, vol.69, p.633, 2003

- 
- [Stork 83] **J. Stork and R. Issac**  
“*Tunneling in base emitter junctions*”  
IEEE Transaction on Electron Device, vol.30, n°1, p.1527, 1983
- [Sze 81] **S. M. Sze**  
“*Physics of semiconductor devices*”  
2<sup>nd</sup> edition, John Willey & sons, Chichester, 1981

## T

---

- [Takeshima 85] **M. Takeshima**  
“*Effect of Auger recombinaison on laser operation in Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As*”  
Journal of Applied Physics, vol.58, n°10, p.3846, 1 985
- [Talbot 04] **A. Talbot**  
“*Hétérostructures Si/SiGe pour CMOS avancées*”  
Thèse, université Joseph Fourier, Grenoble I, 2004
- [Tang 00] **R. Tang et al.**  
“*a low-cost modular SiGe BiCMOS technology and analog passives for high-performance RF and Wide-Band applications*”  
BCTM proceedings, p.102, 2000

## V

---

- [Van der Merve 63] **J.H. Van der Merve**  
“*Crystalinterfaces: finite overgrowths*”  
Journal of Applied Physics, vol.34, p.123, 1963
- [Van der Putte 77] **P. Van der Putte, L.J. Gilling and J. Bloem**  
“*Surface morphology of HCl etched silicon wafers : I. Gas phase composition in the silicon HCl system and surface reactions during etching*”  
Journal of Crystal Growth, vol.41, p.133, 1977
- [Vescan 94] **L. Vescan**  
“*Selective epitaxial growth of SiGe alloys-influence of growth parameters on film properties*”  
Materials Science and Engineering B, B28, p.1, 1994

## W

---

- [Wang 02] **L. Wang, X.-S. Wang, J.-C. Tang and N. Cue**  
“*Investigation of Si and Ge growth on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si*”  
Materials Characterization, vol.48, p.189, 2002
- [Webster 54] **W.M. Webster**  
“*On the variation of junction transistor gain amplification factor with emitter current*”  
Proceeding of IRE, vol. 42, n°6, p.914, 1954

- [Werner 98] **P. Werner, U. Gösele, H.-J. Gossmann, and D. C. Jacobson**  
 “Carbon diffusion in silicon”  
 Applied Physics Letters, vol.73, p.2465, 1998
- [Windl 98] **W. Windl, O.F. Sankey and J. Menendez**  
 “Theory of strain and electronic structure of  $Si_{1-y}C_y$  and  $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$  alloys”  
 Physical Review B, vol.57, p.2431, 1998
- [Wolf 90] **S. Wolf**  
 “Silicon processing for the VLSI Era”  
 Lattice Press, vol.2, 1990

---

## Y

- [Yamamoto 05] **Y. Yamamoto, B. Tillack, K. Köpke, O. Fursenko**  
 “Chemical vapour phase etching of polycrystalline selective to epitaxial Si and SiGe”  
 Thin Solid Film, vol.508, p. 297, 2005

---

## Z

- [Zhuo 00] **Y. Zhuo, L. Daizong, C. Buwen, H. Changjun, L. Zhenlin, Y. Jinzhong, W. Qiming et L. Junwu**  
 “A surface kinetics model for the growth of  $Si_{1-x}Ge_x$  by UHV/CVD using  $SiH_4/GeH_4$ ”  
 Journal of Crystal Growth, vol.218, p. 245, 2000

---

## Bibliographie de l'auteur

- [Brossard 06] **F. Brossard, B. Vandelle, P. Chevalier and D. Dutartre**  
 “Improved carbon incorporation in selective epitaxial growth of SiGe:C for HBT applications”  
 ISTDM proceedings, 2006
- [Chantre 06] **A. Chantre et al.**  
 “Prospects for SiGeC HBT BiCMOS on thin film SOI”  
 ECS proceedings, 2006
- [Dutartre 06] **D. Dutartre, F. Brossard, B. Vandelle, F. Deleglise**  
 “High throughput low temperature selective epitaxial growth”  
 Brevet, avril 2006
- [Vandelle 06] **B. Vandelle, F. Brossard, P. Chevalier, B. Barbalat, F. Saguin and D. Dutartre**  
 “Carbon Incorporation in Selectively Grown Epitaxial SiGe:C Layers Dedicated to HBTs”  
 ECS proceedings, 2006

<b>A1- Méthode de nettoyage</b> .....	<b>153</b>
A1-1- Nettoyage ex-situ.....	153
A1-1-1- Nettoyage "BClean".....	153
A1-1-2- Nettoyage "HFlast".....	154
A1-2- Nettoyage in-situ.....	155
<b>A2- Mécanismes réactionnels</b> .....	<b>157</b>
A2-1- Systèmes SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> et SiH <sub>4</sub> /HCl/H <sub>2</sub> .....	157
A2-1-1- Adsorption .....	157
A2-1-2- Réactions de surface.....	157
A2-1-3- Incorporation des atomes de Si dans le cristal .....	158
A2-2- Systèmes DCS/H <sub>2</sub> et DCS/HCl/H <sub>2</sub> .....	159
A2-2-1- Réactions en phase gazeuse .....	160
A2-2-2- Adsorption .....	160
A2-2-3- Réaction de surface .....	161
<b>A3- Description d'une puce</b> .....	<b>163</b>
<b>A4- Conditions de depot de l'épitaxie Si/SiGe(C) par RTCVD</b> .....	<b>165</b>
A4-1- Le bâti d'épitaxie.....	165
A4-2- Conditions de dépôt de l'épitaxie en RTCVD .....	167
A4-3- Gaz utilisés .....	168
<b>A5- Les techniques de caractérisation physique utilisées</b> .....	<b>169</b>
A5-1- Analyses microscopiques .....	169
A5-1-1- Microscope optique .....	169
A5-1-2- Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	169
A5-2- Analyses physico-chimique.....	170
A5-2-1- Ellipsométrie spectroscopique .....	170
A5-2-2- Diffraction de rayons X.....	172
A5-2-3- Photoluminescence à température ambiante.....	174
A5-2-4- Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS).....	177
<b>A6- Boxplot</b> .....	<b>179</b>
<b>A7- Mécanismes de recombinaison</b> .....	<b>181</b>
A7-1- Recombinaison radiative.....	181



A7-2-	Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) dans le volume .....	182
A7-3-	Recombinaison Auger .....	183
A7-4-	Recombinaison en surface .....	184
A7-5-	Recombinaison totale .....	185

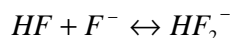
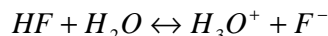
# Annexe A1

## - Nettoyage pré-épitaxique -

Avec, l'intégration de plus en plus poussée en microélectronique, les étapes de préparation des substrats doivent répondre à des exigences en termes de propreté et de consommation de matières de plus en plus sévères. Par conséquent, la préparation de la surface de la plaque avant le dépôt d'épitaxie est primordiale. Le but du nettoyage pré-épitaxique est d'obtenir une surface présentant une passivation hydrogène. Il doit donc graver entièrement l'oxyde natif puis désoxyder la surface de silicium. En effet, chaque liaison Si – O peut entraîner une dislocation ou un défaut de croissance dans la couche épitaxiée.

Dans le cadre des nettoyages "*Front-End*", l'acide fluorhydrique (HF) permet d'éliminer les oxydes, d'enlever les particules par mécanisme de gravure et d'obtenir une surface terminale sans oxyde, présentant une passivation hydrogène.

HF est un acide faible, présent en solution sous les formes HF,  $\text{HF}_2^-$  et le dimère  $\text{H}_2\text{F}_2$  selon les équilibres suivants :



Le HF est disponible de façon industrielle à une concentration de 50% massique. Le mélange HF /  $\text{H}_2\text{O}$  est alors défini en pourcentage de HF ou par son ratio volumique HF:eau. Ainsi un mélange HF 1:50 correspond à une solution HF 1%.

Les solutions de HF pour les nettoyages "*Front-End*" (généralement solution à 0.1%) sont utilisées à température ambiante et relativement diluées car les épaisseurs d'oxydes à enlever sont faibles. L'ajout d'un acide fort, généralement HCl, est utilisé pour favoriser le retrait particulaire et pour limiter la rugosité.

En fait, actuellement la préparation de la surface pour l'épitaxie, se découpe en deux types de nettoyage : un nettoyage par voie humide appelé nettoyage ex-situ et un nettoyage par voie thermique appelé nettoyage in-situ.

### A1-1- Nettoyage ex-situ

Cette méthode de nettoyage comporte deux opérations successives : un premier nettoyage appelé "*BClean*" et un second appelé "*HFlast*".

#### A1-1-1- Nettoyage "*BClean*"

Le nettoyage "*BClean*" est une désoxydation chimique très utilisée dans les technologies actuelles notamment avant l'étape d'épitaxie lorsqu'une couche d'oxyde  $\text{SiO}_2$  recouvre les zones de silicium à épitaxier. Ce nettoyage consiste à immerger

les plaques dans plusieurs bains successifs espacés par des rinçages et listés ci-après :

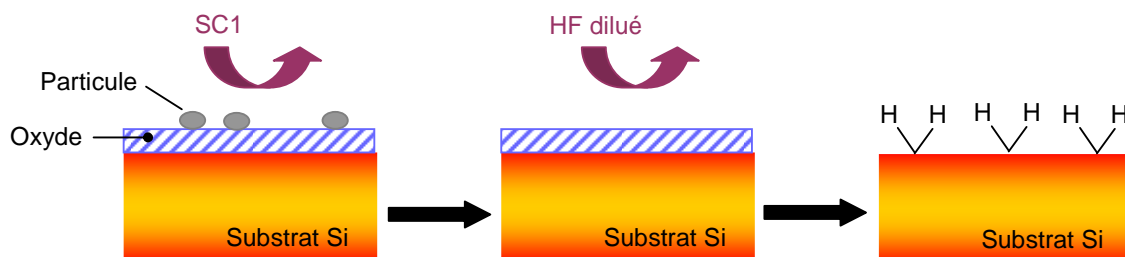
- Le bain CARO : mélange de  $H_2SO_4$  et  $H_2O$  ayant pour but d'éliminer le carbone et les espèces organiques
- Le bain HF : permet de graver l'oxyde  $SiO_2$  thermique d'une épaisseur déterminée à l'avance avec une très grande précision. Les oxydes déposés ou dopés peuvent être gravés jusqu'à 10 fois plus vite que les oxydes thermiques
- Le bain alcalin appelé "Standard Clean 1" ou SC1 : mélange de  $NH_4OH$ ,  $H_2O_2$  et  $H_2O$  ayant pour but de retirer les particules tout en oxydant chimiquement le silicium
- Le bain acide appelé "Standard Clean 2" ou SC2 : mélange de  $HCl$ ,  $H_2O_2$  et  $H_2O$  ayant pour but de retirer les métaux alcalins tout en oxydant le silicium

Suite au "BClean", la surface de silicium se retrouve donc recouverte d'une couche de passivation d'oxyde chimique dont l'épaisseur est de l'ordre d'une dizaine d'angstrom. Cette couche de passivation permet un temps d'attente relativement long entre le "BClean" et les étapes suivantes. Des épitaxies de bonne qualité ont été réalisées en éliminant cette couche de passivation sur des plaques à motifs avec uniquement un recuit in-situ sous  $H_2$  à des températures comprises entre 950°C et 1050°C dont nous parlerons plus tard. Cependant, dans un souci d'intégration de l'épithaxie dans les technologies nouvelles, le recuit avant épithaxie doit être effectué à moins de 950°C et il devient nécessaire de retirer l'oxyde de passivation par voie chimique à l'aide du nettoyage "HFlast".

### A1-1-2- Nettoyage "HFlast"

Le nettoyage "HFlast" prépare la surface pour l'épithaxie. On nomme ce nettoyage "HFlast" car la dernière étape de la recette avant le séchage est l'étape de HF. Il consiste en un bain SC1 suivi d'un bain HF. Le SC1 est utilisé pour le retrait particulaire par mécanisme de gravure. Le milieu alcalin attaque l'oxyde chimique de silicium, oxyde chimique constamment renouvelé par l'oxydant et qui protège ainsi le silicium du phénomène de rugosité dû aux ions  $OH^-$ . Le mélange SC1 est défini par les quantités volumiques constituant la solution [ $NH_4OH$  ;  $H_2O_2$  ;  $H_2O$ ]. Le nettoyage SC1 est souvent utilisé avec des mégasons pour accroître son efficacité.

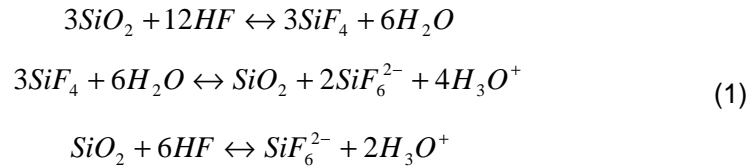
Vient ensuite le bain de HF qui retire l'oxyde de la surface de la plaque et passive les surfaces de silicium avec de l'hydrogène (figure A1-1).



**Figure A1-1** : Description schématique des deux étapes du nettoyage "HFlast".

Les liaisons Si – O étant particulièrement stables, la seule façon d'attaquer l'oxyde de silicium consiste alors à réaliser une attaque nucléophile sur le silicium et une attaque électrophile sur l'oxygène. Seules les molécules très polaires, comme le HF, sont capables de réagir sur SiO<sub>2</sub>.

Le mécanisme de réaction est le suivant :



On remarque dans l'équation (1) la formation de SiO<sub>2</sub> qui peut alors précipiter et se redéposer sous forme particulaire, principalement lorsque la concentration en HF est élevée. La gravure de l'oxyde se poursuit jusqu'à la surface du silicium et sa passivation hydrogène.

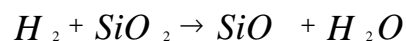
Les solutions de HF laissent de une à trois terminaisons hydrogène par atome de Si selon le plan cristallographique de la surface. Il y a théoriquement une terminaison hydrogène par atome de Si pour une surface <111>. En réalité, d'autres types de liaisons peuvent être présentes à cause de la rugosité de la surface.

La liaison Si–H étant peu polarisée, la surface obtenue est hydrophobe. Cette passivation hydrogène ralentit la ré-oxydation de la surface par l'oxygène de l'air. Cette ré-oxydation débute par la formation d'îlots d'oxyde et conduit à un oxyde natif. Dans l'eau, la cinétique de croissance est de quelques heures alors qu'elle est de quelques jours dans l'air. La surface est ensuite rincée dans l'eau puis séchée.

La faible quantité d'oxygène présente à la surface suite au rinçage à l'eau et au transport entre les équipements de nettoyage et d'épitaxie est ensuite retirée par le recuit sous hydrogène à température modérée (<950°C).

## A1-2- Nettoyage in-situ

Ce type de nettoyage consiste à provoquer la désorption des particules contaminantes ainsi que de l'oxyde de silicium natif. La plaque à nettoyer est chauffée à une température supérieure à 1000°C sous atmosphère d'hydrogène pendant une minute à pression réduite (P < 100 Torr) dans le réacteur. Ces conditions permettent l'élimination de l'oxyde natif présent en surface selon la réaction suivante :



SiO est volatil

Une fois ce nettoyage effectué, les plaques subissent immédiatement le dépôt sans être exposées à l'air ambiant. Cette procédure de nettoyage donne d'excellents résultats sur des plaques pleines de Si monocristallin [Fellous 02], mais également sur les plaques à motifs de nitrure de silicium utilisées pour réaliser nos films épitaxiés.

Ce traitement thermique in-situ est également utilisé sur les plaques de lot. La température du recuit est suffisamment faible pour ne pas détériorer les transistors MOS, en partie fabriqués.



## Annexe A2

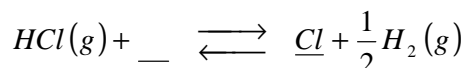
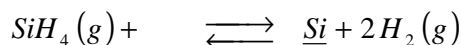
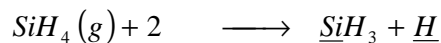
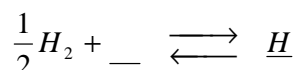
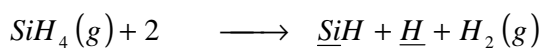
### - Mécanismes réactionnels -

#### A2-1- Systèmes SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> et SiH<sub>4</sub>/HCl/H<sub>2</sub>

La succession de réaction menant à la formation d'un film Si peut se résumer de la manière suivante :

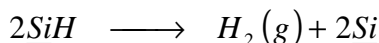
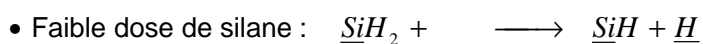
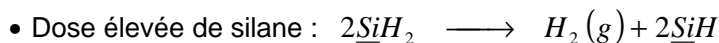
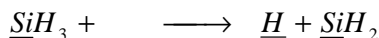
où  $\underline{\quad}$  représente un site de surface vacant et  $\underline{MH}$  une espèce MH liée à un site de surface par l'atome M. Le symbole "(g)" désigne une molécule à l'état gazeux

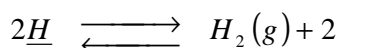
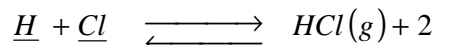
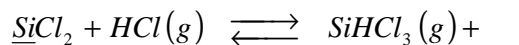
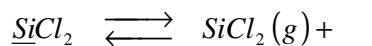
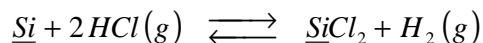
##### A2-1-1- Adsorption



La chimisorption du silane nécessite deux sites vacants. De cette réaction découlent une succession de réaction des espèces adsorbées qui peuvent réagir elles aussi avec des sites vacants. Ensuite les espèces adsorbées peuvent elles-mêmes réagir avec des sites vacants.

##### A2-1-2- Réactions de surface

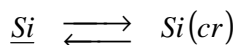




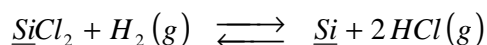
L'espèce  $\underline{SiH}_3$  est rapidement décomposée entraînant l'addition d'espèces  $\underline{SiH}$  ou  $\underline{H}$  à la surface. La création de ces espèces se fait par l'intermédiaire de l'espèce  $\underline{SiH}_2$ . A haute température, la décomposition de  $\underline{SiH}_2$  peut se faire de deux manières différentes. Cette décomposition dépend de la dose initiale du silane. L'espèce  $\underline{SiH}$  est plus stable et l'hydrogène est libéré de la surface sous forme du gaz  $H_2$ . L'étape finale est la décomposition du monohydrure.

### A2-1-3- Incorporation des atomes de Si dans le cristal

Suivant les conditions de dépôt, l'incorporation des adatoms de Si est assurée par la diffusion en surface des espèces  $\underline{Si}$  et  $\underline{SiCl}_2$ . Dès que l'atome adsorbé  $\underline{Si}$  trouve un site de surface libre, il adhère au réseau cristallin, entraînant la croissance d'un film Si.



La croissance Si à partir de l'espèce  $\underline{SiCl}_2$  se fait par le biais de la réaction suivante :

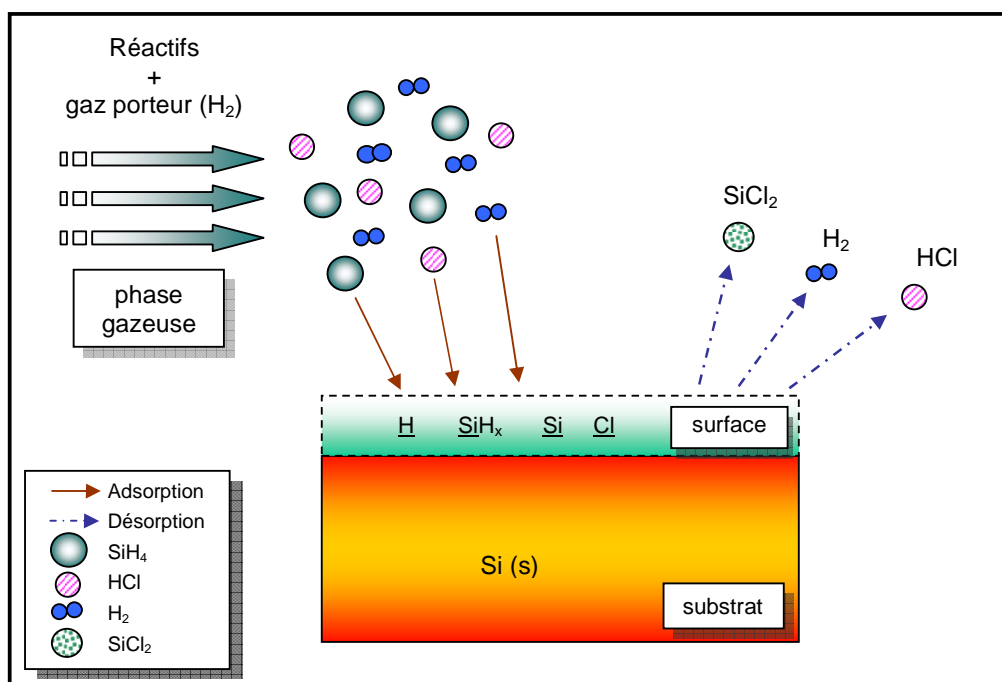


La température de croissance est un des paramètres de dépôt pouvant influencer les réactions de surface. Par exemple, la présence de l'espèce  $\underline{SiH}_3$  diminue avec l'augmentation de la température. Gates et al. [Gates 90] ont en effet remarqué que pour une température supérieure à 500°C, les taux de décomposition de  $SiH_3$  et  $SiH_2$  sont rapides et la cinétique de ces étapes n'est pas déterminante pour la vitesse de croissance du film épitaxié. Hirose et al [Hirose 91] ont proposé une réaction initiale alternative :  $SiH_4(g) + 4 \underline{\quad} \longrightarrow \underline{SiH} + 3\underline{H}$ .

Les réactions (III-2-3) et (III-2-4) sont supposées être rapide en accord avec l'adsorption (réaction (III-2-1)) à haute température. Cependant aux basses températures, la désorption d'hydrogène (réaction (III-2-5)) devient l'étape limitante. Dans le cas d'une faible couverture de la surface, il est probable que l'étape (III-2-4) est insignifiante et que  $\text{SiH}_2$  se décompose rapidement en  $\text{SiH}$  [Russel 93].

Dans la réaction (III-2-2), deux liaisons pendantes adjacentes sont nécessaires à la surface du silicium pour l'adsorption dissociative du silane. L'ordre des réactions peut dépendre de la couverture de la surface pour les espèces de décomposition, de la fraction de sites vacants et d'autres facteurs [Gates 90]. Les espèces prédominantes à la surface sont donc en général  $\text{SiH}$  et  $\text{SiH}_3$ .

Les mécanismes réactionnels des système  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  et  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  est résumé dans la figure A2-1.



**Figure A2-1 :** Schéma des mécanismes réactionnels des systèmes  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  et  $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  sur un substrat de silicium (100).

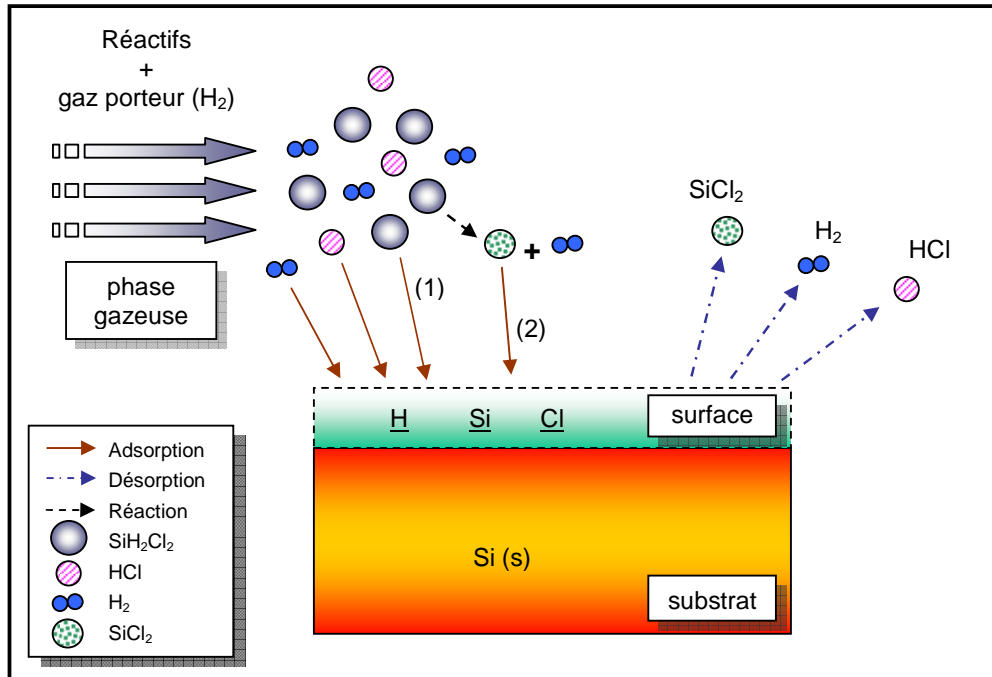
## A2-2- Systèmes DCS/ $\text{H}_2$ et DCS/ $\text{HCl}/\text{H}_2$

Le mécanisme réactionnel du DCS proposé par Hierlemann et al [Hierlemann 95] est basé sur deux chemins de réactions initiales possibles (figure A2-2) :

1. la molécule de DCS est adsorbée directement sur la surface  $\text{Si}$  et se décompose pour former les espèces  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{SiCl}_2$
2. si la température de dépôt est supérieure à  $800^\circ\text{C}$ , l'activation thermique est assez élevée pour permettre la décomposition de DCS en  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{H}_2$  dans la phase gazeuse. La molécule de  $\text{SiCl}_2$  générée



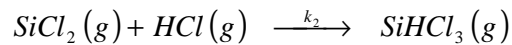
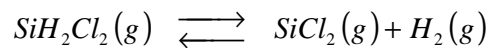
réagit avec la surface Si, donnant ainsi le deuxième chemin réactionnel possible.



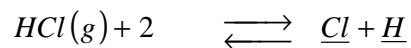
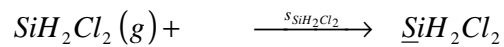
**Figure A2-2** : Schéma des mécanismes réactionnels des systèmes  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$  et  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2$  sur un substrat de silicium.

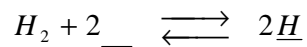
Le mécanisme réactionnel des systèmes  $\text{DCS}/\text{H}_2$  et  $\text{DCS}/\text{HCl}/\text{H}_2$  peuvent se résumer de la manière suivante :

### A2-2-1- Réactions en phase gazeuse

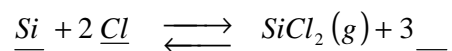
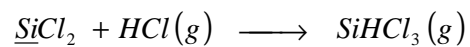
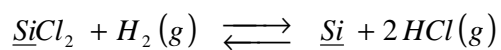
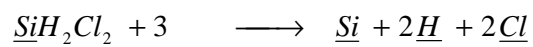
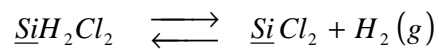
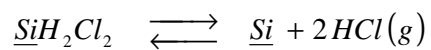


### A2-2-2- Adsorption





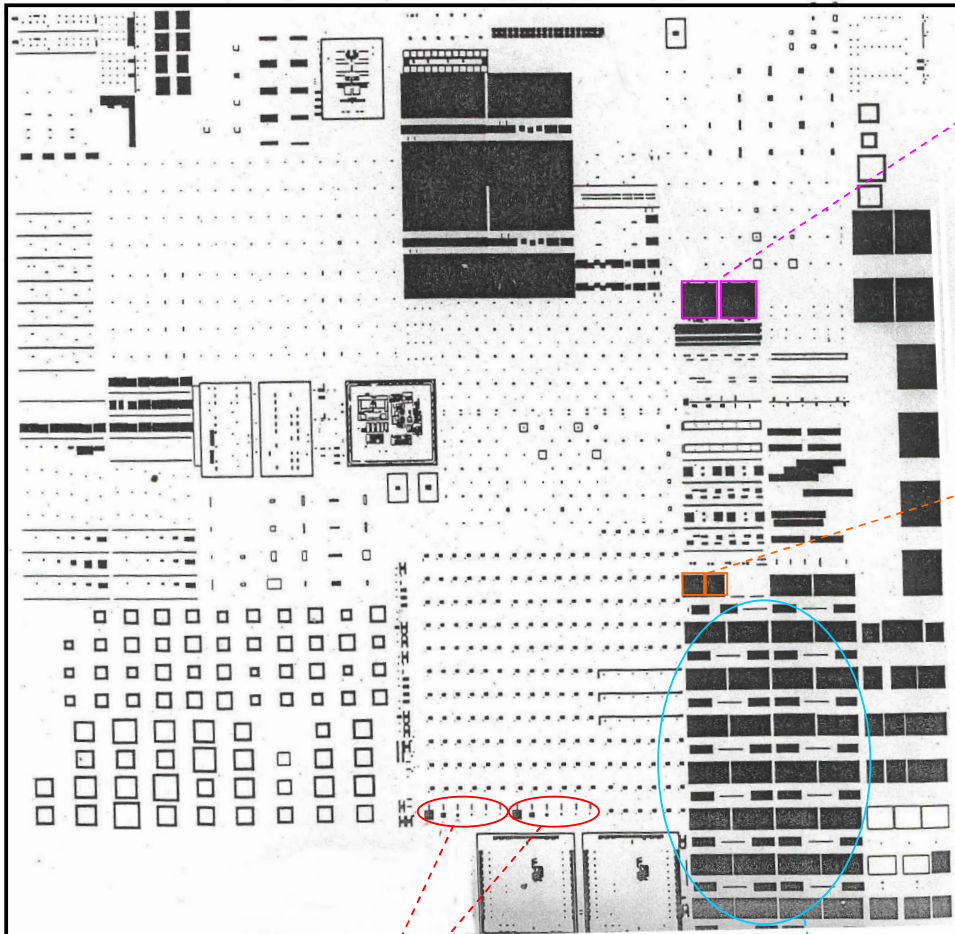
### A2-2-3- Réactions de surface





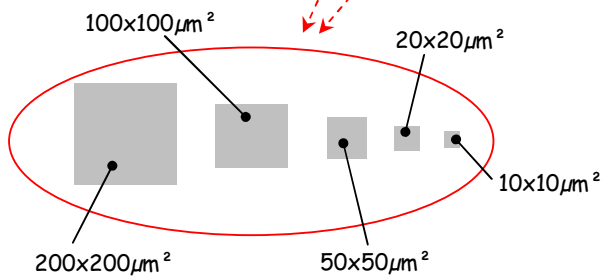
## Annexe A3

### - Description d'une puce -



Deux zones de silicium monocristallin dont les dimensions sont  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$

Deux zones de silicium monocristallin dont les dimensions sont  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$



Chaînes de transistor



---

## **Annexe A4**

### **- Conditions de dépôt de l'épitaxie Si/SiGe(C) par RTCVD -**

---

#### **A4-1- Le bâti d'épitaxie**

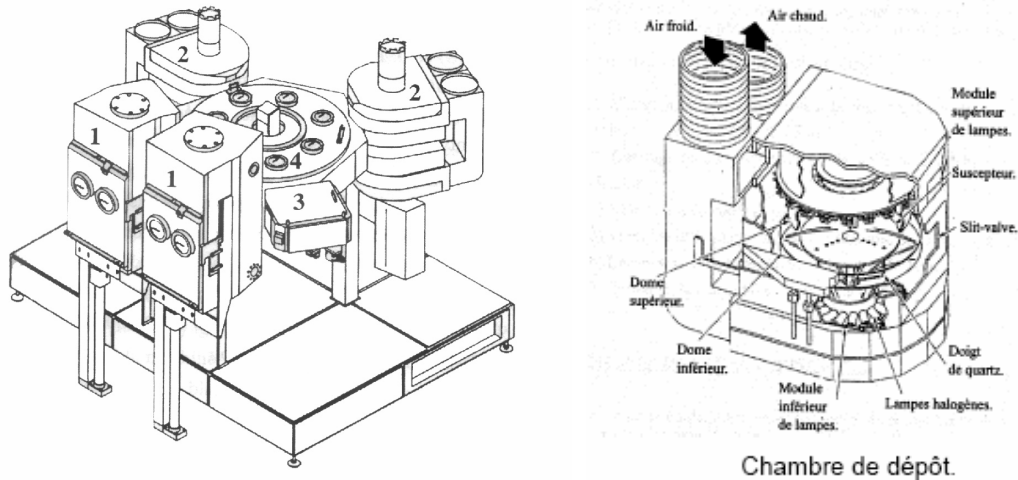
---

Cet équipement conçu par la société Applied-Materials est destiné au traitement de plaques de 200mm de diamètre et se caractérisent par les différentes parties schématisées sur la figure A4-1 et listées ci-après :

- Deux sas de chargement des plaques (1)
- Une chambre de transfert par laquelle un robot fait transiter les plaques (4)
- Une chambre de procédé utilisée pour les épitaxies de silicium et SiGe éventuellement dopées de type p ou n (2)
- Une chambre de procédé utilisée pour les dépôts de silicium, SiGe et SiGeC polycristallins éventuellement dopées de type p ou n (2)
- Une chambre de refroidissement des plaques après dépôt (3)

Ce système dispose de plusieurs systèmes de pompage qui permettent de maintenir une pression réduite (inférieure à 100 Torr) dans les différentes chambres ainsi que dans les sas lors du transfert des plaques garantissant ainsi un bon niveau de propreté.

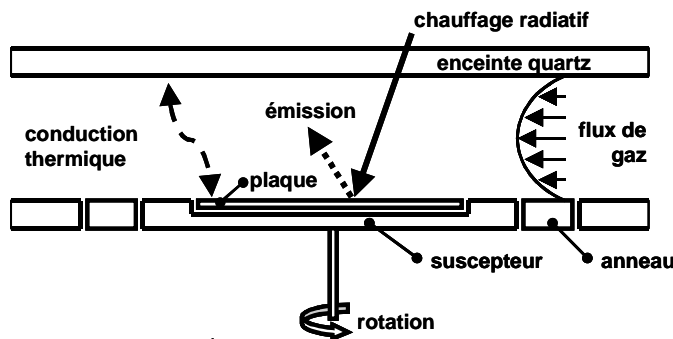
Les chambres de procédé (figure A4-1) sont identiques et sont constituées par deux dômes de quartz (supérieur et inférieur) à l'intérieur desquels la plaque est introduite. La plaque repose sur un suscepteur de graphite recouvert de SiC en rotation pendant les dépôts. Les gaz sont injectés latéralement, traversent la chambre et sont évacués sur le côté opposé. Toutes les pièces internes à la chambre sont en quartz afin d'éviter toute contamination métallique.



**Figure A4-1** : Schémas du réacteur et de la chambre de dépôt du bâti d'épitaxie HTF Centura, avec les sas de chargement/déchargement (1), les deux chambres de dépôt (2), la chambre de refroidissement (3) et la chambre de transfert (4).

Le chauffage est assuré par vingt lampes halogènes situées au-dessus du suscepteur et par vingt lampes situées en-dessous. Le contrôle de la température est réalisé par deux pyromètres, placé au-dessus de la plaque et en-dessous du suscepteur. La régulation de la température peut-être commandée par l'un ou l'autre des pyromètres dans une gamme de température variant de 400°C à 1200°C. Pendant les procédés, c'est le pyromètre du bas qui régule la température car la mesure optique du pyromètre du haut est modifiée par l'émissivité des matériaux autres que le silicium présents sur les plaques. Enfin, le refroidissement des chambres de procédé est assuré par une circulation d'eau et d'air.

Le contrôle en température du substrat dans le réacteur se fait de manière indirecte au moyen d'un pyromètre. Celui-ci vise la face inférieure du suscepteur sur lequel est posée la plaque (figure A4-2). La température de consigne correspond finalement à la température du suscepteur. Mais la cinétique de croissance est régie par la température de la plaque. Dans la plupart des cas, ces deux températures sont différentes.



**Figure A4-2** : Schéma simplifié des échanges thermiques dans la chambre de dépôt.

Dutartre [Dutartre 01] a effectué un bilan des différents échanges thermiques présents au sein de la chambre de dépôt : échanges radiatifs dus au chauffage des lampes et à l'émission de la plaque, échanges conductifs entre la plaque et la chambre, échanges radiatifs et conductifs entre la plaque et le suscepteur. A partir de tous ces échanges répertoriés, Dutartre en a déduit une expression de l'écart de la température entre la plaque et le suscepteur. Cet écart dépend de la répartition de puissance des lampes, des termes de conduction thermique et de l'émissivité des

plaques. Une faible variation de l'émissivité de la plaque, donc du type de plaque utilisé, change l'écart de température entre la plaque et le susceptible. Donc pour une température de susceptible donnée, la température de la plaque est modifiée, ce qui implique un changement direct des cinétiques de croissance.

L'état de propreté des chambres est également déterminant car tout le dépôt y est fait et des impuretés endommageraient le procédé d'épithaxie. En particulier, il faut éliminer toute trace d'oxygène (et donc d'eau) car cet élément détériore l'épithaxie et entraîne plutôt un dépôt polycristallin. C'est pourquoi, la chambre est complètement isolée de l'extérieur et est soumise à un flux constant d'azote ou d'hydrogène et est maintenue le plus souvent possible, à basse pression.

De plus les chambres de dépôt ont une procédure de nettoyage "in-situ" qui permet de graver les dépôts accumulés sur les parties en quartz, notamment sur le dôme supérieur et sur le bord inférieur du côté de l'évacuation des gaz. Ainsi toute contamination plaque à plaque par les dopants qui seraient susceptibles de s'adsorber sur le quartz est évitée. Ce nettoyage est réalisé en utilisant les propriétés de gravure du silicium et de ses alliages par l'acide chlorhydrique (HCl) à température élevée. Il nécessite l'introduction massive de HCl à une pression élevée et à très haute température (1100°C-1200°C) pendant quelques minutes.

## **A4-2- Conditions de dépôt de l'épithaxie en RTCVD**

Les conditions du procédé RTCVD doivent permettre d'obtenir un dépôt monocristallin, avec une défektivité minimale, une épaisseur donnée et uniforme, et un profil de dopage très précis. Pour réaliser un dépôt à basse pression, on agit sur les paramètres suivants :

- La température et la répartition des puissances des lampes entre les différents modules de chauffe
- La durée du dépôt
- la pression dans la chambre de dépôt
- les débits de gaz actif (et leur dilution dans l'hydrogène le cas échéant)
- le choix du gaz porteur (l'hydrogène est généralement) et son débit
- la rotation éventuelle de la plaque lors de l'épithaxie

Après chaque dépôt, on utilise une recette de nettoyage pour éliminer les résidus de composés actifs restant dans la chambre après le dépôt.

Afin de désorber des particules de tout type, en particulier dans le cas où la plaque a subi un nettoyage humide "ex-situ" préalable, la plaque subit un pré-recuit thermique à 900°C pendant 1 minute sous flux d'hydrogène. Ce recuit permet ainsi d'obtenir une épithaxie de bonne qualité. Cette température a été optimisée par Fellous lors de ces travaux de thèse [Fellous 02].

Avant tout dépôt de film, les plaques à épithaxier doivent subir un nettoyage afin de rendre la surface la plus propre possible. Ce nettoyage pré-épithaxique sera décrit à la fin de ce chapitre.

Les différents dépôts réalisés pendant ce stage, ont été élaborés principalement sur des plaques de silicium sur les quelles sont présents des motifs de diélectriques. La surface des motifs est généralement constituée de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et recouvre plus ou moins la surface de la plaque. Avant chaque partie synthétisant les résultats expérimentaux obtenus, les conditions de dépôt, et en particulier le type de plaque utilisé, seront décrites.



---

### A4-3- Gaz utilisés

---

Les gaz disponibles sur le panneau des gaz sont listés ci-après :

- Le gaz porteur : l'hydrogène ( $H_2$ )
- Les précurseurs du silicium : le silane ( $SiH_4$ ) et le dichlorosilane ( $SiH_2Cl_2$  ou DCS)
- Le précurseur du germanium : le germane ( $GeH_4$ ) dilué entre 1 et 10% dans l'hydrogène
- Le précurseur du carbone : le méthylsilane ( $SiH_3CH_3$  ou MS)
- Les dopants : le diborane ( $B_2H_6$ ) pour le type p, la phosphine ( $PH_3$ ) et l'arsine ( $AsH_3$ ) pour le type n, tous dilués entre 1 et 2000 ppm dans l'hydrogène
- L'acide chlorhydrique (HCl) utilisé à des faibles débits pour les procédés d'épitaxies sélectives et utilisé à forts débits pour le nettoyage des chambres de procédé.

## **Annexe A5**

### **- Les techniques de caractérisation physique utilisées -**

---

#### **A5-1- Analyses microscopiques**

---

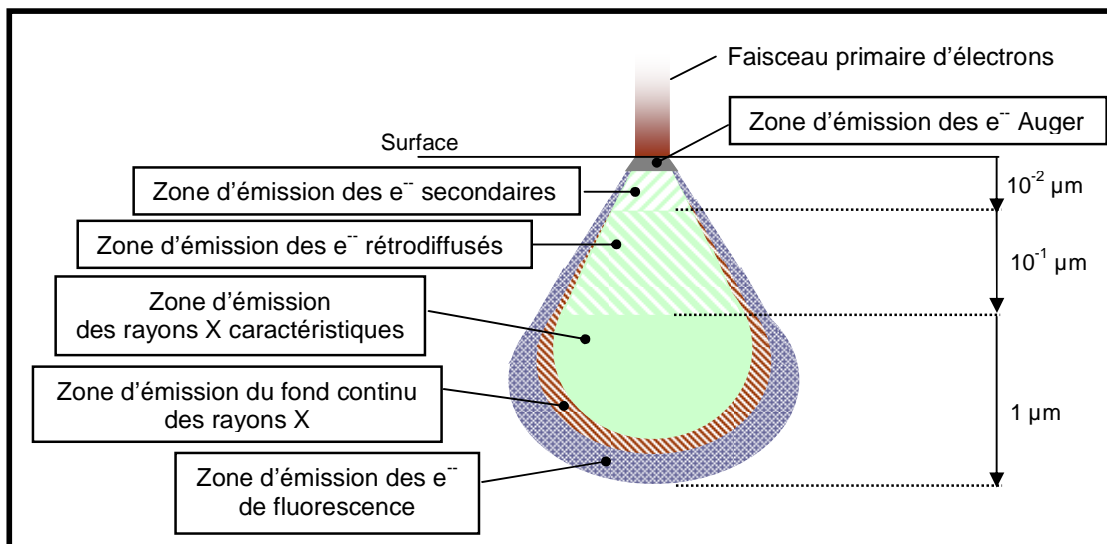
##### **A5-1-1- Microscope optique**

L'observation par microscopie optique permet de déceler une éventuelle rugosité des films déposés, la présence de défauts cristallographiques lors de dépôts épais ou encore une perte de sélectivité par rapport au diélectrique dans le cas d'une épitaxie sélective. Elle permet également de caractériser les dislocations de relaxation des films SiGe après révélation chimique d'échantillons.

##### **A5-1-2- Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images de la surface d'un échantillon. Outre la large gamme de grossissement, la MEB a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur n'est pas possible. Le principe de cette technique est l'analyse des particules émises (électrons secondaires, rétrodiffusés) lors du balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques (accélérés à une tension de 10 à 30 kV). Ces électrons vont interagir avec la matière, laissant la place à différents phénomènes résultant de cette interaction (figure A5-1) :

- Rétrodiffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie)
- Emission d'électrons secondaires (électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie initiale, suite à une succession de chocs. Ces électrons ont une énergie cinétique faible, essentiellement comprise entre 5 et 20 eV)
- Emission de photons X et d'électrons Auger



**Figure A5-1** : Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau.

Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface.

Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie, de la nature des atomes présents... On distingue les contrastes suivants :

- Contraste topographique lié au taux d'électrons secondaires ou rétrodiffusés et à leur accès au détecteur, en fonction de la topographie. On parle de contraste d'angle, d'ombrage, de pointe...
- Contraste chimique lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique. Plus l'atome est lourd (i.e. plus le numéro atomique croît), plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente, plus la zone correspondante sera brillante.

## A5-2- Analyses physico-chimiques

### A5-2-1- Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique non destructive qui exploite les variations de l'état de polarisation de la lumière après réflexion à l'interface de deux milieux homogènes. Elle permet de déterminer les indices optiques et les épaisseurs des couches minces. Nous avons utilisé un ellipsomètre spectroscopique qui réunit la réflectométrie dite DBS (Dual Beam Spectroscopy) et l'ellipsométrie spectroscopique dite SE (Spectroscopic Ellipsometry). La réflectométrie et l'ellipsométrie sont complémentaires et permettent de caractériser des couches plus épaisses.

### A5-2-1-1- Principe de l'ellipsométrie

La lumière est une onde électromagnétique plane qui peut être décrite par son vecteur champ électrique  $E$ , perpendiculaire à la direction de propagation.  $E$  se décompose en deux vecteurs perpendiculaires :

- $E_P = A_P \cdot e^{j\varphi_P}$
- $E_N = A_N \cdot e^{j\varphi_N}$

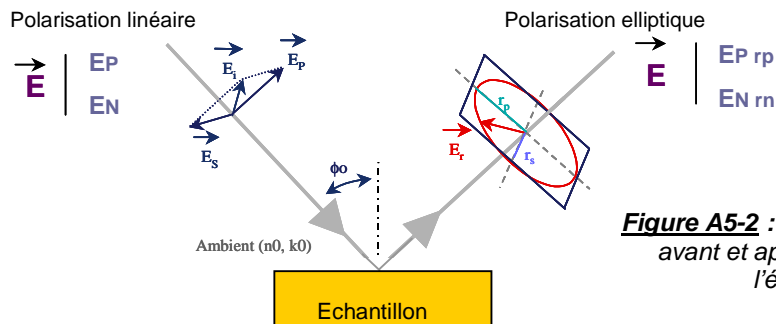
$E_P$  et  $E_N$  sont respectivement parallèle et normal au plan d'incidence. Le plan d'incidence est défini par la normale à la surface observée et l'onde incidente (figure A5-2).

L'ellipsométrie exploite les variations de l'état de polarisation de la lumière après réflexion à l'interface de deux milieux homogènes. Elle est constituée d'une source de lumière donnant un faisceau bien collimaté. Ce faisceau passe à travers un polariseur : sa polarisation est alors connue.

Après réflexion il y a atténuation de l'amplitude et déphasage de l'onde de polarisation caractérisée par les paramètres angulaires  $\Psi$  et  $\theta$ . La modification de la polarisation est donnée par les deux coefficients de réflexion  $r_P$  et  $r_N$  agissant sur chacune des composantes du champ. En pratique l'ellipsomètre mesure le rapport  $\rho$  des deux coefficients de réflexion :

$$\rho = \frac{r_P}{r_N} = \tan \Psi \cdot \exp(j\theta)$$

$r_P$  et  $r_N$  dépendent des indices optiques et des épaisseurs des couches constitutives de l'échantillon.



**Figure A5-2** : État de la polarisation avant et après la réflexion sur l'échantillon.

Pour une structure multicouche les équations mises en jeu sont beaucoup plus complexes. Le nombre d'inconnues étant souvent supérieur au nombre d'équations, il est nécessaire d'effectuer des mesures à plusieurs angles d'incidence et/ou plusieurs longueurs d'onde. L'analyse des données expérimentales se fait donc par comparaison des courbes expérimentales avec des courbes théoriques, calculées pour des modèles mathématiques physiquement acceptables, dépendant d'un certain nombre de paramètres ajustables. Cette analyse consiste à minimiser une fonction d'erreur après le choix du modèle.

### A5-2-1-2- Le dispositif optique

La source lumineuse et le système optique permettent d'exploiter des longueurs d'onde du proche UV au visible (220 à 830nm), le domaine ultraviolet étant particulièrement intéressant pour les couches très minces.

La lumière est focalisée sur l'échantillon avec un spot de 28 $\mu$ m. Les miroirs de focalisation et de collection sont orientés de telle façon que la lumière frappe l'échantillon avec un angle fixé par l'équipementier et égal à 76°12. Cet angle est proche de l'angle de Brewster pour le silicium. Ceci résulte en une forte sensibilité aux variations des couches sur un substrat silicium.

L'angle de Brewster est l'angle d'incidence pour lequel  $r_p$  est nul, c'est à dire que toute la lumière réfléchiée est parallèle à la surface. Pour cet angle d'incidence, les variations de  $\tan\Psi$  et  $\cos\theta$  avec l'épaisseur sont les plus importantes, donc la sensibilité est meilleure.

### A5-2-2- **Diffraction de rayon X**

La diffraction de rayons X ou XRD ("X Ray Diffraction") est une technique de caractérisation non destructive qui nous a permis de mesurer le paramètre de maille des couches minces de Ge sur Si(001). Cette méthode de caractérisation consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde fixée à  $\lambda = 0,154059$  nm sur la surface d'un échantillon, monté sur un goniomètre avec six degrés de liberté.

Les paramètres expérimentaux sont déterminés par la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$n$  : ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde

$\theta$  : angle de diffraction de Bragg

$d_{hkl}$  : distance réticulaire entre deux plans d'indice ( $hkl$ )

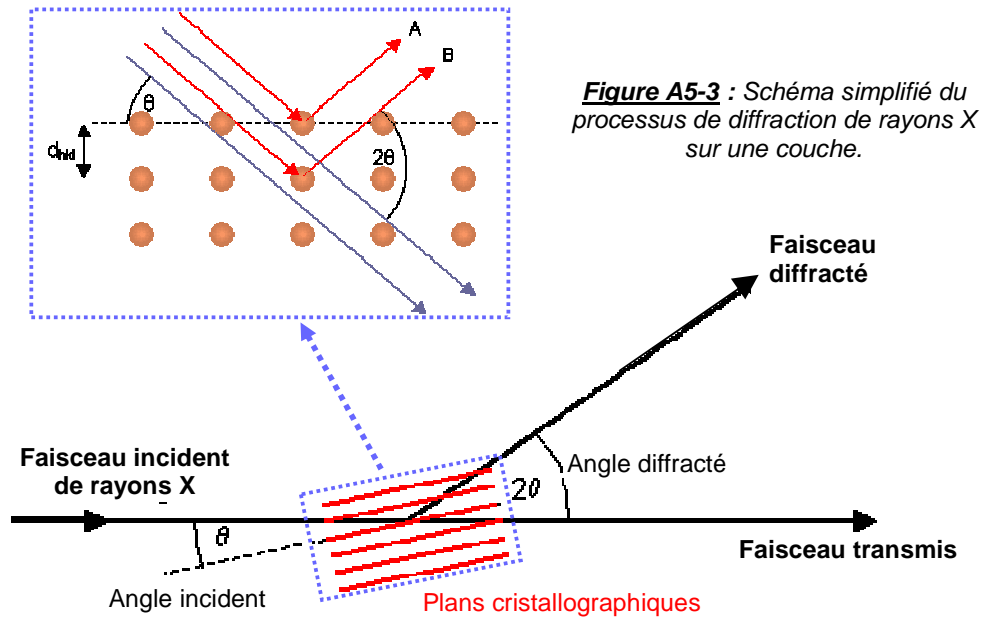
Pour un cristal ayant une structure diamant et ayant subi une déformation quadratique, cette distance s'écrit :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2}\right)^{1/2}}$$

Dans cette étude, les profils de diffraction ont été acquis en configuration  $\theta$ - $2\theta$  pour la réflexion de symétrie (004).

Nous avons utilisé la diffraction de rayon X pour l'analyse de l'orientation cristallographique des couches de silicium épitaxiées. Les mesures ont été effectuées dans une orientation  $\theta/2\theta$  en utilisant la longueur d'onde de la raie  $K_\alpha$  du cuivre,  $\lambda_{K_\alpha} = 1,541$  Å. L'angle d'incidence  $\theta$  varie de 0 à 35° par pas de 0,020°.

L'échantillon analysé est animé d'un mouvement de rotation et effectue une rotation par seconde. Durant cette rotation, on procède à l'acquisition de deux points de mesure. Les pics de diffraction apparaissent lorsque la relation de Bragg est satisfaite, c'est-à-dire lorsque le faisceau X incident et un plan de l'échantillon forment un angle de Bragg.

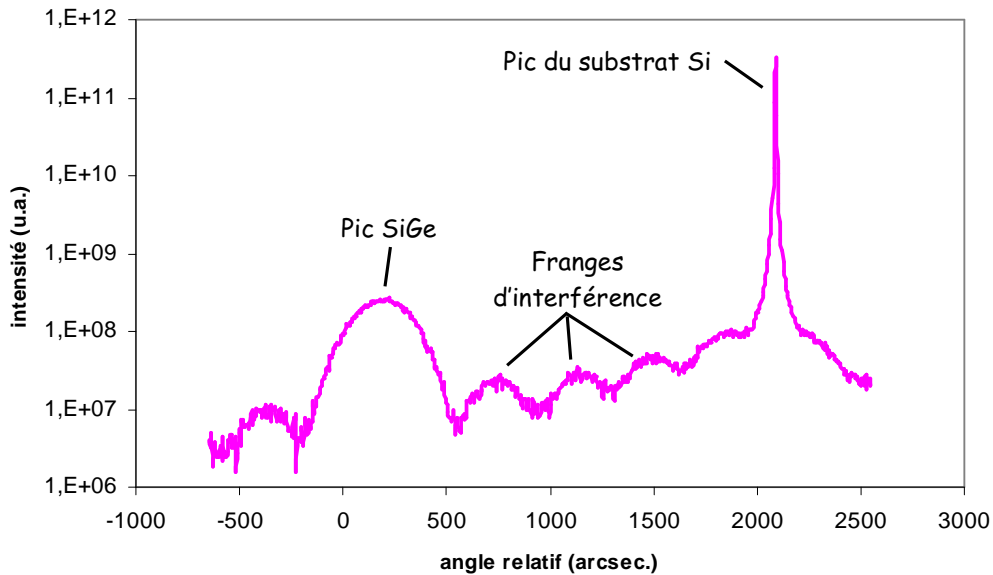


La diffraction X permet de déterminer, dans le cas d'un film SiGe monocristallin, la concentration de germanium à partir de spectres de diffraction de rayons X en fonction de l'angle du faisceau incident. Chaque fois que le plan de la surface de la plaque fait un angle de Bragg avec la direction incidente, il y a diffraction et un pic d'intensité est relevé à l'aide d'un détecteur. La position des pics de diffraction des spectres obtenus permet d'obtenir l'orientation cristallographique des plans (hkl) parallèles au substrat. On vérifie ainsi que les couches épitaxiées présentent bien un caractère monocristallin.

Une analyse complète du digramme de diffraction X permet d'accéder au désaccord de maille entre le film et le substrat dans la direction perpendiculaire au plan du film. Sur le digramme XRD de film Si/SiGe (figure A5-4) apparaît deux pics : un pic correspondant au substrat Si et un pic correspondant à la couche SiGe. C'est l'écart entre ces deux pics, ainsi que des calculs qui nous permettront ensuite de remonter à la concentration en germanium du SiGe.

Sur la figure A5-4, des franges d'interférence sont également visibles. Ces franges d'interférence permettent de déterminer les épaisseurs des couches analysées.

Cette technique ne peut être appliquée que sur des plaques vierges ou des plaques avec des zones actives de l'ordre de  $1\text{mm}^2$  ou plus petites mais alors très denses. Cependant elle se révèle être très efficace pour les mesures de concentration de films SiGe contraints. Des développements sont en cours afin d'améliorer les méthodes de calcul et de diminuer la taille du faisceau.



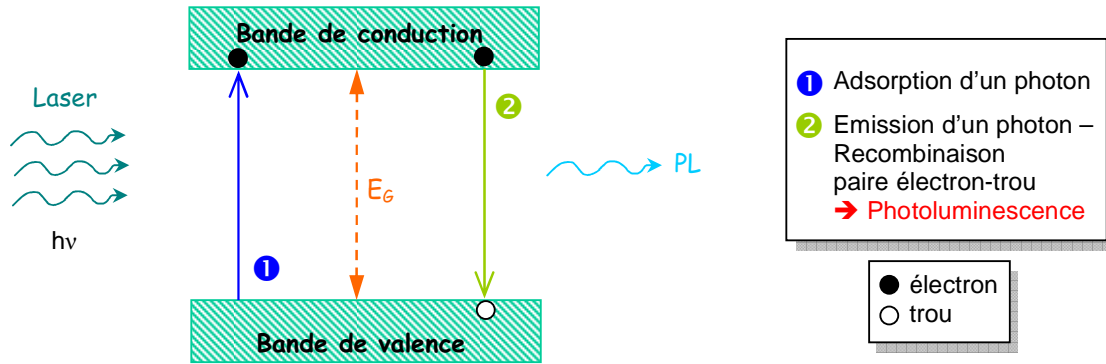
**Figure A5-4** : Diagramme de Diffraction X d'une couche Si/SiGe (12nm/52nm) à 20,8% de germanium.

### A5-2-3- Photoluminescence à température ambiante

La photoluminescence à température ambiante est une technique d'analyse optique très performante permettant de caractériser rapidement et de façon non destructive des matériaux tels que les semiconducteurs. Elle peut fournir des renseignements sur les propriétés du matériau, les défauts superficiels et les impuretés. Cette technique peut donc être utilisée pour qualifier la qualité des semiconducteurs par l'étude des défauts et des impuretés pouvant exister dans la bande interdite.

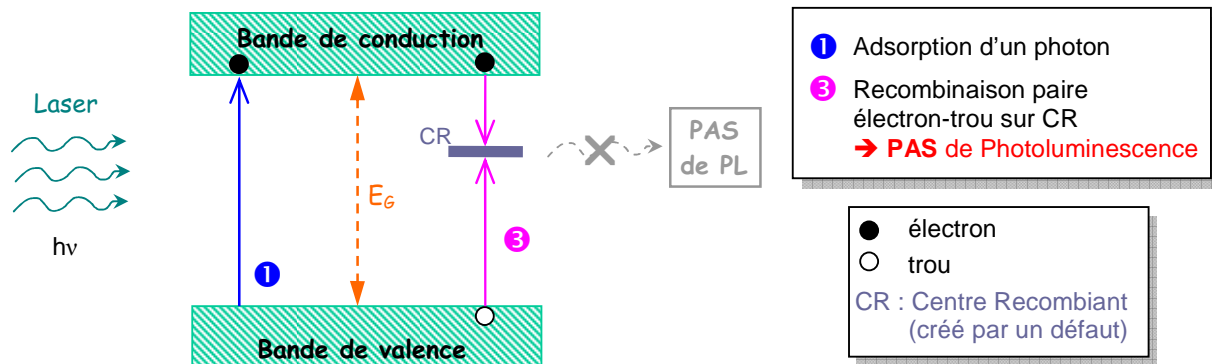
Son principe de fonctionnement est relativement simple : en excitant un échantillon avec un faisceau laser continu dont les photons ont une énergie supérieure à celle de la bande interdite du matériau étudié ( $h\nu > E_G$ ), des paires électron-trou sont générées. Cette adsorption de photon par le matériau fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, avec création d'un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charge perdent une partie de leur énergie (représentant approximativement l'excès de  $h\nu$  par rapport à  $E_G$ ) par création de phonons, qui ramènent l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence.

Pour revenir à l'équilibre thermodynamique, la recombinaison de la paire électron-trou peut alors suivre deux voies différentes : radiative ou non radiative. Lorsque les électrons de la bande de conduction se recombinent avec les trous de la bande de valence, on parle alors de processus radiatif (figure A5-5). La conséquence de cette recombinaison radiative est l'émission du signal de photoluminescence (ou PL) par la surface.



**Figure A5-5** : Schéma de la recombinaison radiatif et de l'émission de la photoluminescence.

Cependant, ces processus radiatifs sont en concurrence avec les processus de recombinaisons non radiatives qui limitent le flux de photoluminescence émis. Ce processus non radiatif est induit par la présence de défauts de toute nature qui piègent l'un des porteurs. Certains défauts par contre, peuvent jouer un rôle de centres recombinants radiatifs et empêchent ainsi la désexcitation totale des porteurs. Il y a alors absence de photoluminescence (figure A5-6). L'énergie du photon émis est inférieure à celle du photon qui est à l'origine de l'excitation.

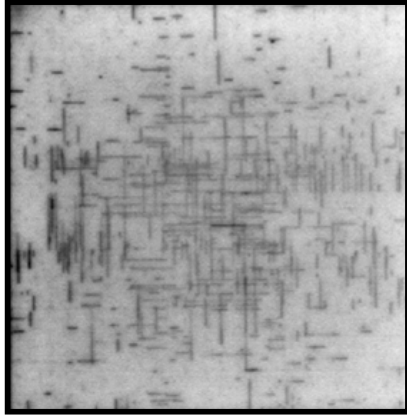


**Figure A5-6** : Schéma de l'absence d'émission de photoluminescence.

L'intensité de la lumière émise par les différents processus de recombinaison dépend de la concentration des porteurs et des défauts dans le réseau. La photoluminescence consiste par conséquent en l'observation et l'étude de ces recombinaisons radiatives.

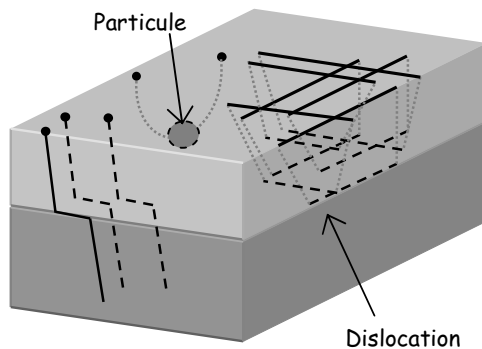
L'équipement de photoluminescence à température ambiante utilisé récemment chez STMicroelectronics de Crolles, permet d'obtenir une imagerie de la PL à température ambiante du matériau étudié. Les défauts analysés sont situés à la surface du matériau. La présence de ces éventuels défauts à la surface fait chuter l'intensité du signal de PL et sont ainsi détectés (figure A5-7).





**Figure A5-7** : Cartographie de PL d'une zone épitaxiée contenant des défauts (points et lignes plus sombres).

Dans les films épitaxiés SiGe et SiGeC, les défauts resurgissent à la surface sous forme de point ou de ligne. En effet, les défauts de croissance induits par la présence initiale de particules à l'interface Si/SiGe(C) sont observés comme des points. Les dislocations d'adaptation sont quant à elles visibles sous forme de ligne ou sous forme de point dans le cas des dislocations émergentes (figure A5-8).



**Figure A5-8** : Exemple de défauts pouvant être présents à la surface.

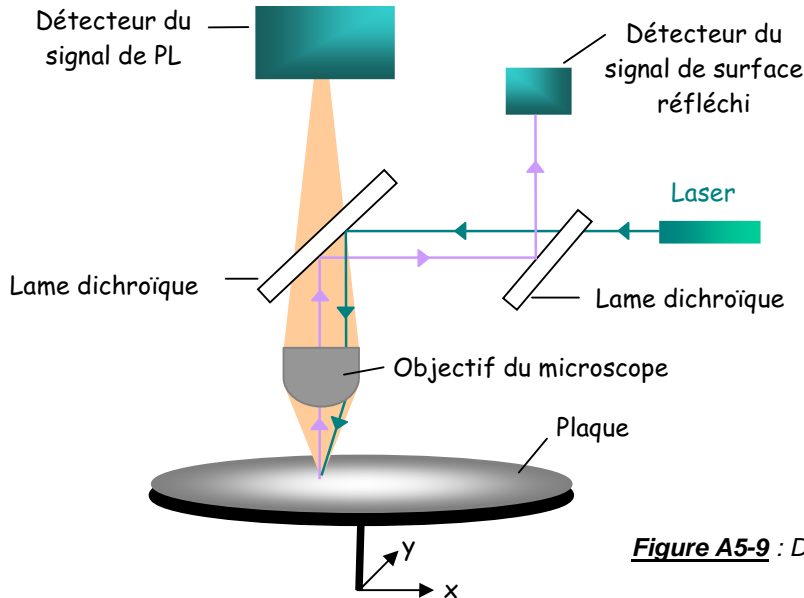
L'excitation du matériau analysé est obtenue à l'aide des deux lasers disponible, dont les longueurs d'onde sont 532nm et 830nm. Le faisceau laser est focalisé à travers un objectif de microscope sur l'échantillon. L'objectif du microscope permet de diminuer la taille du faisceau excitateur (de 1mm à 1 $\mu$ m) et d'obtenir une résolution spatiale élevée (résolution minimum : 0,5 $\mu$ m). La photoluminescence émise par l'échantillon excité est collectée par le même objectif et est guidée par une des lames dichroïques, puis est focalisée à l'entrée d'un détecteur (figure A5-9).

Le faisceau récolté par le détecteur, est converti en signal électrique par un photodétecteur adapté à la gamme de longueur d'onde étudiée. La surface, sélectionnée au préalable à l'aide d'une caméra CCD, est alors scannée par mouvement de la plaque. Suivant la longueur d'onde  $\lambda$  choisie, la profondeur de la surface analysée sera plus ou moins grande :

- 1 $\mu$ m à 2 $\mu$ m de profondeur si  $\lambda = 532$ nm
- 10 $\mu$ m de profondeur si  $\lambda = 830$ nm

Grâce à ce système, nous avons accès à deux sortes d'imagerie :

- La cartographie de l'intensité de PL (figure A5-7)
- La cartographie de la surface scannée (obtenue grâce au faisceau réfléchi)



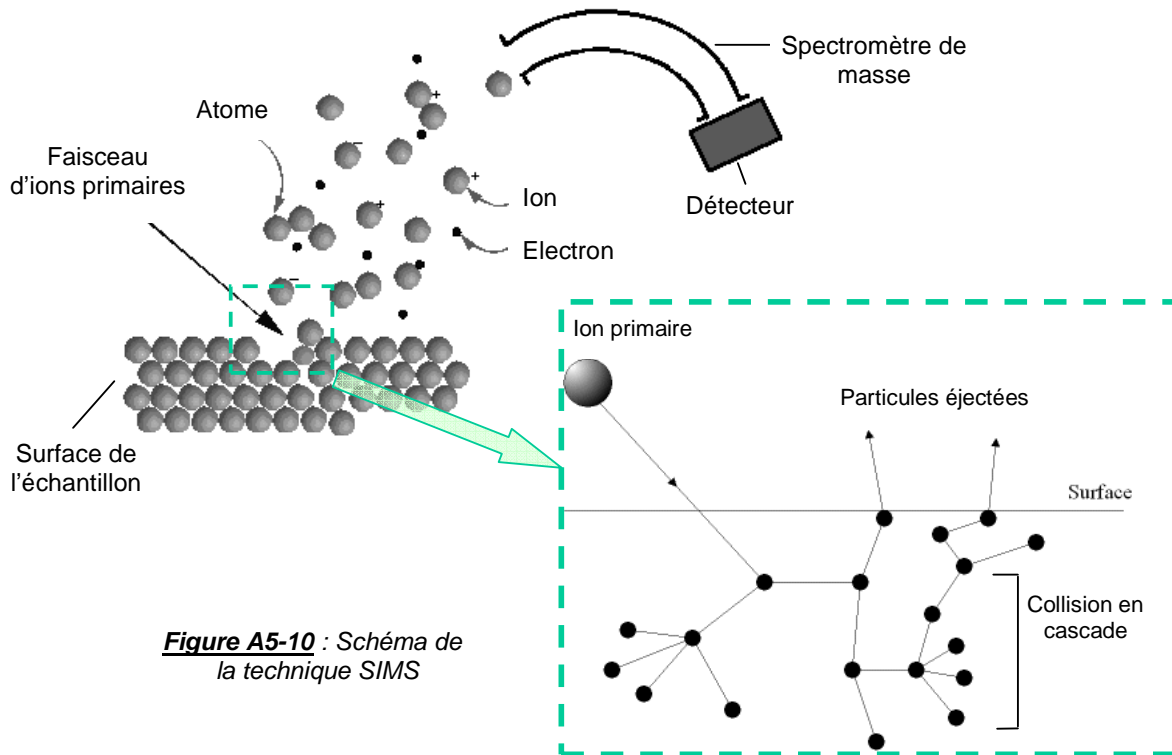
**Figure A5-9** : Dispositif du SiPHER

Du point de vue de sa mise en œuvre, cette technique présente l'avantage de ne nécessiter aucune préparation des échantillons et d'être non destructive. La photoluminescence peut de ce fait, être utilisée comme technique de caractérisation in-situ, afin de contrôler la qualité et les propriétés des matériaux durant leur élaboration. Cette technique nous permettrait donc de détecter plus rapidement d'éventuel défaut, pouvant entraîner le dysfonctionnement des transistors. L'idéal serait de mettre en relation la présence de défaut dans la couche d'épitaxie et le rendement de transistors opérationnels.

#### **A5-2-4- Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)**

L'analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires ou SIMS ("Secondary Ion Mass Spectroscopy") consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions, appelés ions primaires, de quelques kiloélectronvolts (keV) et à analyser les ions secondaires arrachés à l'échantillon (figure A5-10).

La densité des ions primaires est variable, permettant d'obtenir une large gamme en profondeur d'analyse (de 1nm à 20µm). Le SIMS est donc une technique d'analyse de surface.



**Figure A5-10** : Schéma de la technique SIMS

Sous l'effet du bombardement ionique, il y a une pulvérisation de la matière (érosion ionique). Diverses particules secondaires sont émises de la surface : électrons, photons, atomes et molécules neutres, atomes et molécules excités, ions. La technique SIMS analyse donc les ions secondaires issus de la pulvérisation par un spectromètre de masse. Le mode de détection des ions conditionne le type d'analyse :

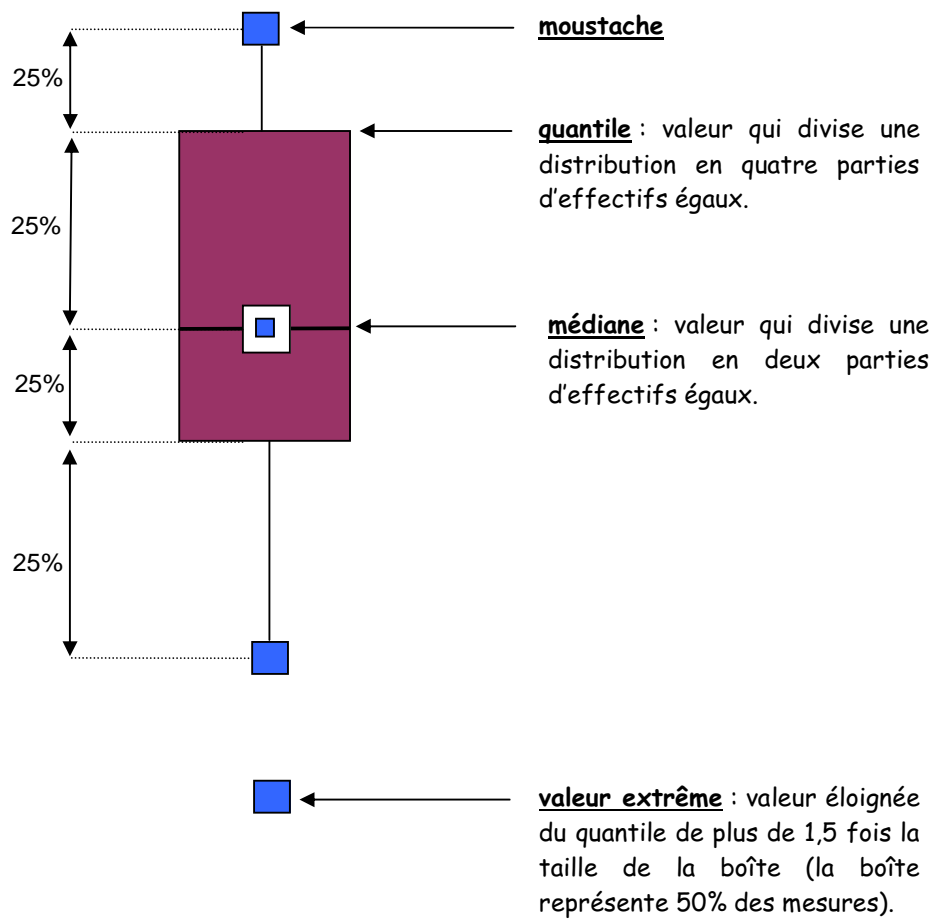
- Analyse élémentaire : spectre de masse
- Profil de répartition en profondeur : évolution de l'intensité d'un ion en fonction du temps d'abrasion
- Linescan : évolution de l'intensité d'un ion le long d'une ligne de balayage
- Image ionique : cartographie chimique

Dans notre cas, seul le profil en profondeur est étudié. La connaissance ou la mesure de la vitesse d'érosion permet de déterminer le profil en concentration d'un élément. Cette méthode permet donc de connaître la composition de la couche épitaxiée en fonction de la profondeur.

Tous les profils de dopants présentés dans ce manuscrit ont été déterminés à partir d'échantillons de plaque envoyés à des prestataires extérieurs.

## Annexe A6

### - Boxplot -





## Annexe A7

### - Mécanismes de recombinaison -

#### A7-1- Recombinaison radiative

Un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence en émettant un photon (figure A7-1-a) [Galeckas 97]. Le taux de recombinaison radiative est donnée par :

$$R_r = B_r \cdot (N + \Delta n)(P + \Delta p) \quad [A7-1-1]$$

$B_r$  est le coefficient de recombinaison radiative ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ce coefficient est spécifique pour chaque semiconducteur et exprime la probabilité d'une recombinaison radiative. N et P sont respectivement les concentrations de dopage type n et type p et donc les densités des électrons et des trous en équilibre thermodynamique à température ambiante ( $\text{cm}^{-3}$ ).  $\Delta n$  et  $\Delta p$  sont les concentrations respectives des électrons et des trous excédentaires ( $\text{cm}^{-3}$ ).

En tenant compte de la relation d'électro-neutralité ( $\Delta n = \Delta p$ ) et en négligeant le terme N.P, qui est égale à  $n_i^2$ , devant les autres termes, le taux de recombinaison radiative peut s'écrire sous la forme réduite suivante :

$$R_r = B_r \cdot \Delta n (N + P + \Delta n) \quad [A7-1-2]$$

Le taux de recombinaison radiative peut aussi être exprimé par la relation suivante :

$$R_r = \frac{\Delta n}{\tau_r} \quad [A7-1-3]$$

Où  $\tau_r$  est la durée de vie de recombinaison radiative.

D'après les relations [A7-1-2] et [A7-1-3], la durée de vie radiative est inversement proportionnelle à la densité totale des porteurs :

$$\tau_r = \frac{1}{B_r (N + P + \Delta n)} \quad [A7-1-4]$$

## A7-2- Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) dans le volume

Divers défauts dans le semiconducteur sont à l'origine de la présence de niveaux profonds dans la bande interdite. Selon le modèle de Shockley-Read [Sze 81], les défauts agissent comme des pièges pour les porteurs ou comme des centres de recombinaison non radiative (figure A7-1-b). Le taux de recombinaison SRH des porteurs dans le volume s'écrit :

$$R_{SRH} = \frac{V_{th} \cdot \sigma_n \cdot \sigma_p \cdot N_T \left[ (N + \Delta n) \cdot (P + \Delta p) - n_i^2 \right]}{\sigma_p \cdot \left( P + \Delta p + n_i \cdot e^{\frac{E_i - E_T}{KT}} \right) + \sigma_n \cdot \left( N + \Delta n + n_i \cdot e^{\frac{E_T - E_i}{KT}} \right)} \quad [A7-2-1]$$

$V_{th}$  : Vitesse thermique des porteurs (cm.s<sup>-1</sup>)

$\sigma_n$  : Section efficace de capture pour les électrons (cm<sup>2</sup>)

$\sigma_p$  : Section efficace de capture pour les trous (cm<sup>2</sup>)

$N_T$  : Densité des centres recombinants (cm<sup>-3</sup>)

$n_i$  : Densité intrinsèque des porteurs dans le matériau (cm<sup>-3</sup>)

$E_T$  : Niveau d'énergie introduit par le défaut (eV)

$E_i$  : Niveau de Fermi intrinsèque (eV)

A partir de cette relation, on peut montrer que les défauts les plus efficaces sont proches du milieu de la bande interdite (cas d'un centre de recombinaison non-radiative). Dans ce cas, en tenant compte de la relation d'électro-neutralité et pour un matériau de type n, l'équation [A7-2-1] se simplifie :

$$R_{SRH} = \frac{V_{th} \cdot \sigma_n \cdot \sigma_p \cdot N_T (N + \Delta n)}{\sigma_p \cdot \Delta n + \sigma_n \cdot (N + \Delta n)} \cdot \Delta n \quad [A7-2-2]$$

D'après la relation  $R_{SRH} = \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}}$ , l'expression de la durée de vie  $\tau_{SRH}$  s'écrit :

$$\tau_{SRH} = \frac{1}{V_{th} \cdot \sigma_p \cdot N_T} \cdot \left( 1 + \frac{\sigma_p}{\sigma_n} \cdot \frac{\frac{\Delta n}{N}}{1 + \frac{\Delta n}{N}} \right) \quad [A7-2-3]$$

La durée de vie Shockley-Read-Hall dans le volume ( $\tau_{SRH}$ ) est inversement proportionnelle à la densité des centres de recombinaison non-radiative ( $N_T$ ). Le mécanisme de recombinaison non-radiative SRH dans le volume est dominant dans

la plupart des semiconducteurs et est particulièrement important dans le cas des semiconducteurs à gap indirect comme le matériau SiGe.

### A7-3- Recombinaison Auger

Le mécanisme de recombinaison Auger est un processus de recombinaison bande à bande impliquant trois particules. Dans ce processus, l'énergie libérée par la recombinaison d'un électron avec un trou n'est pas émise sous forme de photon comme dans le cas de la recombinaison radiative, mais elle est transmise à un autre porteur (électron ou trou) qui de cette façon est transféré à un niveau énergétique plus élevé de la bande de conduction (figure IV-10-c). Le taux total de la recombinaison Auger est donné par Takeshima [Takeshima 85] :

$$R_A = C_n \cdot p \cdot n^2 + C_p \cdot n \cdot p^2 \quad [A7-3-1]$$

$C_n$  : coefficient de recombinaison Auger des électrons ( $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$C_p$  : coefficient de recombinaison Auger des trous ( $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$n$  : densité totale des électrons ( $\text{cm}^{-3}$ )

$$n = N + \Delta n$$

$p$  : densité totale des trous ( $\text{cm}^{-3}$ )

$$p = P + \Delta p$$

D'après la relation  $R_A = \frac{\Delta n}{\tau_A}$ , l'expression de la durée de vie Auger  $\tau_A$

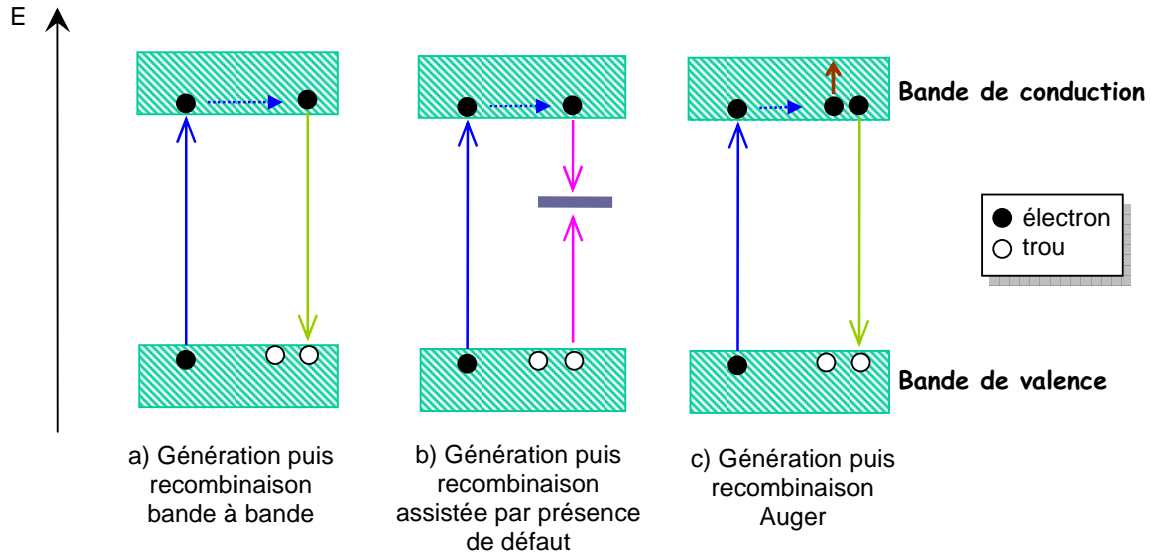
s'écrit :

$$\tau_A = \frac{\Delta n}{C_n \cdot p \cdot n^2 + C_p \cdot n \cdot p^2} \quad [A7-3-2]$$

Le mécanisme de recombinaison Auger est prépondérant dans le cas des matériaux fortement dopés ou lorsque la densité des porteurs excédentaires est très élevée (régime en forte injection). Du fait que ce processus est en compétition avec les autres processus de recombinaison, il peut réduire l'intensité de la photoluminescence dans le cas où le taux de recombinaison Auger est du même ordre de grandeur que les taux des autres processus de recombinaison.

Le processus Auger reste négligeable dans le cas des matériaux non fortement dopés. Il devient prépondérant dans les matériaux fortement dopés. Dans ce cas, la durée de vie non-radiative Auger peut être considérée indépendante de la concentration des porteurs excédentaires.





**Figure A7-1** : Représentation schématique des mécanismes de recombinaison.

## A7-4- Recombinaison en surface

La discontinuité des liaisons atomiques et l'adsorption d'atomes étrangers entraînent l'apparition d'un grand nombre d'état d'énergie localisés et donc de centres de recombinaisons non radiatives à la surface. Cette recombinaison en surface est un paramètre important puisque la majorité des porteurs excédentaires est générée près de la surface. Les centres recombinants les plus actifs se situant au milieu de la bande interdite, le taux de recombinaison à la surface pour un type de centre de recombinaison non radiative s'écrit selon le modèle de Shockley-Read, de la manière suivante (pour un matériau de type n) :

$$R_s = N_{st} \cdot \frac{V_{th} \cdot \sigma_n \cdot \sigma_p \cdot N}{\sigma_p \cdot p_s + \sigma_n \cdot n_s} \cdot \Delta n \quad [\text{A7-4-1}]$$

$n_s$  : concentration des électrons proches de la surface ( $\text{cm}^{-3}$ )

$p_s$  : concentration des trous proches de la surface ( $\text{cm}^{-3}$ )

$N_{st}$  : densité des centre de recombinaison par unité de surface ( $\text{cm}^{-2}$ )

Le taux de recombinaison à la surface  $R_s$  s'écrit en fonction de la vitesse de recombinaison à la surface  $S$  :

$$R_s = \Delta n \cdot S \quad [\text{A7-4-2}]$$

$$S = N_{st} \cdot \frac{V_{th} \cdot \sigma_n \cdot \sigma_p \cdot N}{\sigma_p \cdot p_s + \sigma_n \cdot n_s} \quad [\text{A7-4-3}]$$

La recombinaison à la surface entraîne l'apparition d'un gradient de concentration de porteurs excédentaires à proximité de la surface.

## A7-5- Recombinaison total

Le taux de recombinaison total prend en compte tous les processus de recombinaison. La durée de vie effective dépend à la fois de la durée de vie radiative et de la durée de vie non-radiative :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{SRH}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad [A7-5-1]$$

$\tau_{eff}$	: durée de vie effective
$\tau_r$	: durée de vie radiative
$\tau_{nr}$	: durée de vie non-radiative

D'après l'équation [A7-5-1], plus le rapport  $\frac{\tau_{nr}}{\tau_r}$  est faible, plus la valeur de  $\tau_{eff}$  est proche de celle de  $\tau_{nr}$ . La valeur de  $\tau_r$  est généralement très grande par rapport à celle de  $\tau_{nr}$  et, par conséquent, l'influence de  $\tau_r$  sur  $\tau_{eff}$  peut être négligée. La durée de vie effective dans le matériau tend à être contrôlée par la durée de vie non-radiative [Gfroerer 00].

L'expression de l'intensité de PL dépend de l'intensité d'excitation suivant la relation :

$$I_{PL} = A \cdot I_0 + B \cdot I_0^2 \quad [A7-5-2]$$

La partie linéaire de cette expression [A7-5-2] de l'intensité de PL (coefficient A) d'une couche épitaxiée dépend des quatre paramètres N (ou P),  $\tau_{nr}$  et de la vitesse de recombinaison des porteurs à l'interface et en surface. La partie quadratique (coefficient B) dépend de  $\tau_{nr}$  et de la vitesse de recombinaison des porteurs à l'interface et en surface. Notons aussi que l'épaisseur de la couche épitaxiée intervient dans les expressions des deux coefficients A et B.





---

## Epitaxies Si/SiGe(C) pour transistors bipolaires avancés

---

L'objectif de cette thèse est d'étudier les épitaxies SiGeC sélectives par rapport au nitrure de silicium afin d'améliorer les performances en fréquence des transistors bipolaires à hétérojonction à structure complètement auto alignée. Pour répondre à cette attente, le système  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  est utilisé pour élaborer nos épitaxies sélectives.

Cette chimie à base de silane permet d'augmenter significativement la vitesse de croissance par rapport au système  $\text{SiCl}_2\text{H}_2/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  utilisé classiquement, aussi bien pour un dépôt silicium sélectif que pour un film SiGe sélectif. Par exemple, pour un film  $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$  la vitesse de croissance est multipliée par un facteur 8.

L'incorporation des atomes de carbone dans les sites substitutionnels est facilitée par cette hausse du taux de croissance. En effet, la teneur en carbone substitutionnel est plus élevée en utilisant le silane comme précurseur de silicium (jusqu'à un facteur 4). L'effet bloquant du carbone sur la diffusion du bore est alors meilleur et le dopant est mieux contenu dans la base Si/SiGeC:B. Cette meilleure incorporation du carbone se reflète dans les résultats électriques. Le courant  $I_B$  n'augmente pas aux fortes concentrations de carbone, ce qui signifie qu'il n'y a pas de centres recombinants dans la base. Le courant  $I_C$  et la fréquence  $f_T$  augmentent aussi, ce qui suggère que la largeur de la base neutre est plus fine et donc que la diffusion du bore est ralentie.

Nous avons également mis en évidence l'existence d'une corrélation entre le courant  $I_B$  et l'intensité du signal de photoluminescence à température ambiante. En effet, considérant que leurs mécanismes de recombinaison sont similaires, nous avons noté que la hausse de  $I_B$  correspond à la chute de la photoluminescence.

**Mots clés** : *Transistor bipolaire à hétérojonction, épitaxie sélective, SiGe, carbone, nitrure de silicium, photoluminescence à température ambiante.*

---

## Si/SiGe(C) epitaxial growth for advanced bipolar transistors

---

The objective of this thesis is to study SiGe(C) epitaxial growth selective towards silicon nitride. Selective Epitaxial Growth (SEG) allows to improve frequency performances of heterojunction bipolar transistors, with fully self aligned structure. With this purpose, the  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4/\text{SiH}_3\text{CH}_3/\text{HCl}/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  system is used to elaborate selective epitaxial growth layer.

Si SEG and SiGe SEG growth rates are significantly increased with silane-based chemistry, as compared to the standard  $\text{SiCl}_2\text{H}_2/\text{GeH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$  one. For instance,  $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$  layer growth rate can be increased by a factor 8.

Carbon incorporation in substitutional sites is also improved by this growth rate increase. Indeed, using silane, the substitutional carbon content hugely increased (up to a factor 4). We found better carbon blocking effect on boron diffusion. Better carbon atoms incorporation improves electrical results. There is no  $I_B$  current degradation with higher carbon concentrations, which means that there is no recombination centers in base electrode.  $I_C$  current and  $f_T$  frequency increase too, which suggest neutral base width is narrower and boron out-diffusion is lower.

We noted that recombination mechanisms of  $I_B$  current and photoluminescence at room temperature are similar and that base current can be correlated with photoluminescence intensity. Indeed, we show that  $I_B$  current increases when photoluminescence signal decreases.

**Key words**: *Heterojunction bipolar transistor, selective epitaxial growth, SiGe, carbon, silicon nitride, photoluminescence at room temperature.*