



HAL
open science

ELABORATION ET CARACTERISATION MICROSCOPIQUE DE MATERIAUX A L'ECHELLE NANOMETRIQUE EN VUE DE L'APPLICATION AUX MEMOIRES NON VOLATILES

Joel Dufourcq

► **To cite this version:**

Joel Dufourcq. ELABORATION ET CARACTERISATION MICROSCOPIQUE DE MATERIAUX A L'ECHELLE NANOMETRIQUE EN VUE DE L'APPLICATION AUX MEMOIRES NON VOLATILES . Matériaux. Université Joseph Fourier, 2008. Français. NNT: . tel-01136464

HAL Id: tel-01136464

<https://theses.hal.science/tel-01136464>

Submitted on 27 Mar 2015

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

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

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UJF

Spécialité : « *Micro- et Nano-électronique* »

Préparée au *Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information (CEA-LETI)*

Dans le cadre de l'*Ecole Doctorale « Electronique, Electrotechnique, Automatisme et
Traitement du Signal » (EEATS)*

Par

Joël DUFOURCQ

Le 25 juin 2008

Titre :

**ELABORATION ET CARACTERISATION MICROSCOPIQUE
DE MATERIAUX A L'ECHELLE NANOMETRIQUE
EN VUE DE L'APPLICATION AUX MEMOIRES NON
VOLATILES**

Directeur de Thèse : Thierry BARON (CNRS)

Encadrants : Pierre MUR (CEA-LETI), Sylvie BODNAR (ATMEL Rousset)

JURY

**P. CARRY
B. CAUSSAT
P. NORMAND
D. BOUCHIER
A. SOUIFI
P. MUR
S. BODNAR
T. BARON
T. PEDRON
R. COPPARD
O. RENAULT**

**Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Encadrant
Encadrante
Directeur de thèse
Invité
Invité
Invité**

à mes parents,
à mes amis,

Remerciements

Ami lecteur, ce manuscrit rassemble les principaux résultats de la thèse que j'ai eu la chance d'effectuer au CEA-LETI et chez ATMEL- ROUSSET.

Avant que vous ne commenciez la lecture de ces cinq chapitres, je tiens à rappeler qu'un travail comme celui-ci résulte de la participation de nombreuses personnes. Celles-ci m'ont apporté leur aide, leur expérience, leurs conseils, leur soutien ou encore leur amitié. Je tiens en tout premier lieux à les en remercier.

Tout d'abord, je remercie les responsables d'ATMEL-ROUSSET qui m'ont fait confiance pour mener à bien ce projet, je pense notamment à messieurs Eric Demoulin et Thierry Pedron. J'adresse aussi mes remerciements à messieurs Olivier Desmolliens, Daniel Bensahel et Thierry Billon pour m'avoir accueilli au laboratoire Front End du département D2NT du CEA-LETI.

Je remercie, de plus, l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner et de juger ma thèse.

Je souhaite maintenant remercier mes encadrants, pour toute l'aide, les conseils, l'expérience, les contacts, le savoir-faire et la motivation qu'ils m'ont apportés :

- Pierre Mur, qui m'a encadré au LETI,
- Sylvie Bodnar, qui m'a encadré chez ATMEL,
- Thierry Baron, mon directeur de thèse,
- Romain Coppard, mon chef pendant un peu plus de 2 ans chez ATMEL.

Sans eux, ce travail aurait été bien difficile pour moi et je les remercie de m'avoir soutenu jusqu'au bout.

Il y a ensuite de très nombreuses personnes qui ont participé un peu, beaucoup ou énormément à cette thèse. J'espère que je ne vais oublier personne.

Commençons par les collègues de chez ATMEL. Outre Sylvie que j'ai précédemment citée, je tiens à remercier pour leur aide et leur sympathie les gens de l'équipe de Diffusion : Michel Berthelot qui m'y a accueilli et puis Gérard, Gaël, Laurent (les 2), Stéphanie (les 3), Yasna, Sylvain, Arnaud, Sébastien, Christophe. Grâce à eux, j'ai eu la chance de réaliser des manips dans la salle blanche de Rousset.

De même, dans l'équipe Technology Development, merci à Gilles, Pascal, Eléonore, Alexis et Eva pour leurs conseils et leur bonne humeur. A ce propos, Pascal, on peut repartir courir quand tu veux, j'ai retrouvé deux genoux valides ☺.

Je sais qu'il manque dans cette liste des gens qui à un moment donné m'ont aidé dans mon travail. Qu'ils travaillent en salle ou dans d'autres services de l'usine, merci à eux.

Venons en maintenant au CEA-LETI. Durant mes 4 ans de présence dans les bâtiments 40 et 41 (stage + thèse), j'ai rencontré de nombreuses personnes qui m'ont beaucoup apporté pour mener à bien mon travail.

Merci à Véronique Carron et Pascal Besson pour leur aide et leurs conseils éclairés en science des siliciures et nettoyages, Laurent Vandroux et Karim Yckache pour leurs idées éclairées, à Jean-Michel Hartmann pour ses conseils en matière de rédaction d'abstracts et pour se dévouer à l'encadrement de mon cher ex-collègue de bureau (nous y reviendrons plus loin). Je dois aussi remercier Rémi Gassilloud pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues.

Je souhaite bien évidemment saluer le travail des équipes de salle blanche et du planning qui ont fait avancer une grande partie de mes manips. Je le reconnais, j'avais le don de faire des demandes tordues, mais c'était pour l'avancée de la science☺. Merci pour tout ce boulot à Virginie Loup, Marie-Christine Roure, André Michallet, Sylvie Favier, Nelly Bosio, Carmelo Scibetta, Amélie Tozzo, Emmanuel Nolot, Emmanuel Vilain, Jean-Philippe Colonna, Lilian Masarotto, Jean-Pierre Nieto,

Stéphane Minoret, Christophe Bois, Christophe Ratin, Lazar Saidi, Jean-Marc Tournoud, Riadh Kachtouli, Véronique Bénévent, Josiane Dimier et les autres...

Je n'oublie pas non plus les équipes de caractérisation avec en particulier Olivier Renault qui m'a fait confiance pour effectuer mes caractérisations XPS, apporté son expertise et permis de faire des expériences XPS de pointe. Je souhaite à ce sujet associer Nick Barret du CEA de Saclay qui nous a accompagné au Synchrotron ELETTRA en Italie. Toujours en caractérisation, merci à Névine Rochat, Christophe Licitra et François Bertin pour leur travail et leurs conseils. Un grand merci aussi aux microscopistes : Christiane Tallaron, Jean-Marc Fabbri, Hugo Danzas, Marie-Laure Villani, Brigitte Florin, Dominique Lafond et Robert Truche pour leur aide et leur expertise.

A cela, j'ajoute que ce travail s'inscrivait dans un projet global de réalisation de mémoires non volatiles dans lequel le travail des experts de simulation et de tests électriques est indispensable. Je remercie donc tout d'abord ma collègue thésarde Stéphanie Jacob et toute l'équipe mémoire : Barbara De Salvo, Eric Jalaguier, Julien Buckley, Marc Gely, Gabriel Molas Luca Perniola et Guillaume Gay.

Je n'aurais pas pu rédiger d'articles ni partir en conférence sans la participation de Mike Gordon, post doc au CNRS-LTM, de Frédéric Gustavo de la DSM, de Lucie Jodin et Frédéric Gaillard du LITEN. Je les remercie pour leur incontournable collaboration à ce travail.

Enfin, je me dois de saluer l'ensemble des personnels permanents, thésards, post-doc, DRT et stagiaires que j'ai côtoyés pour leur bonne humeur et leur sympathie.

Il y avait ceux qui nous ont quitté il y a déjà longtemps : Alexandra, Cédric, Guillaume, Yann, Cécile, Vanessa, Karen, Véronique, Stéphane.

Ceux qui furent de passage : Paul, Adeline et Pierre-Gilles.

Les permanents : Thierry, Sébastien, Serge, Jeff, Campi, Aomar, Sandrine, Yves, François, Yannick

Les inclassables : Fabrice et Mathilde, je ne savais pas où vous mettre :-p

Ceux qui ont partagé l'aventure de la thèse avec moi :

- au LFE : Guillaume, Cédric, Olivier, Clément, Vincent, Thomas, Nathalie, Emeline, Adrien (dit M. Ouille), Benji, Bertrand, on s'est bien marré
- Au LBE : Vincent, Olivier, JC, Fanny, Tiffen, Mylène, Karim, Alexandre, Cédric...non, non, ils ne faisaient pas que du foot, ils étaient sympas aussi...
- Au LNDE : Vincent, Frédéric, Guillaume, Mickael, Louis, Jean-Paul (merci pour la logistique bonbons et Matlab), Estelle, Perrine, Atsushi (tes bonbons aux algues et fromage étaient vraiment immangeables)...
- Au LTFC : Thomas, joueur de cartes et buveur de café.
- Au LTM : Karim, expert en dots métal auto-organisés
- Dans mon bureau : Vincent, dit 'le petit', il en a gros et ne veut pas être considéré en tant que tel, enfin, je me comprends, mais c'est la bonne humeur et l'esprit du bureau que j'ai beaucoup apprécié... merci de m'avoir supporté durant ma rédaction et bon courage à ton encadrant pour te supporter durant la tienne, de rédaction....

Et pour finir je souhaite remercier pour leur soutien :

- mes potes et amis grenoblois non précédemment cités : Yann, Arthur, Anne, Anthony, Linda, Nalex, Milouze, Amélie, Pablo, Coralie, Stéphanie (merci pour l'ordi), Pierre, Solenn, Hélène, Karine, Fabien, Auriane...
- mes amis du Sud-Ouest (le plus beau coin de France) : Julien, Stéphane, Emilie, Rémi, Sophie, Florent, Laure, François, Sandra, Pascal, Gaëlle, Bertrand...
- et bien sûr mes parents et mon frère.

Merci à tous et bonne lecture....

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I MEMOIRES NON VOLATILES, LES ENJEUX	13
I.1 Les mémoires non-volatiles de type Flash	13
I.1.1 Contexte des mémoires non volatiles	13
I.1.2 Mémoires à grille flottante	14
I.1.3 Etat de l'art sur les mémoires à nanocristaux de silicium	20
I.1.4 Conclusion sur les mémoires à nanocristaux de Silicium	25
I.2 Vers les mémoires à nanocristaux métalliques	25
I.2.1 Propriétés des nanocristaux métalliques	25
I.2.2 Etat de l'art des nanocristaux métalliques	27
I.3 Conclusion du Chapitre I	32
Bibliographie du chapitre I	33
CHAPITRE II OUTILS D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX	39
II.1 Outils d'élaboration	39
II.1.1 Equipements monoplaques	39
II.1.2 Fours LPCVD	44
II.2 Méthodes de caractérisation	46
II.2.1 Imagerie MEB	46
II.2.2 TEM	47
II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	48
II.2.4 Ellipsométrie	48
II.2.5 Diffraction des rayons X	48
II.2.6 Spectroscopie des photoélectrons X appliquée aux nanocristaux de silicium [Briggs-03]	49
II.3 Conclusion du chapitre II	55
Bibliographie du chapitre II	56
CHAPITRE III INTEGRATION DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM	59
III.1 Réalisation de puces mémoires flash	59
III.1.1 Enchaînement des étapes de réalisation des mémoires flash	59
III.1.2 Choix de la voie d'intégration la plus favorable	62
III.1.3 Conclusion	64
III.2 Réalisation du module mémoire à nanocristaux	64
III.3 Influence de l'oxyde tunnel sur la densité des nanocristaux	65
III.3.1 Elaboration des oxydes thermiques tunnels	65
III.3.2 Influence des conditions d'élaboration de l'oxyde tunnel sur la nucléation des nanocristaux	66
III.3.3 Influence de contraintes technologiques : délais d'attente	68
III.4 Contrôle de la taille des nanocristaux	69
III.4.1 Effet de la taille des nanocristaux	69
III.4.2 Intérêt du procédé de dépôt en deux étapes	72

III.5 Encapsulation des nanocristaux de Silicium	73
III.5.1 Choix du diélectrique de contrôle	73
III.5.2 Densifications de l'oxyde de contrôle.....	74
III.6 Conclusion du chapitre III.....	79
Bibliographie du Chapitre III	81
CHAPITRE IV PASSIVATION DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM	83
IV.1 Introduction à l'étude de la nitruration des nanocristaux	83
IV.1.1 Barrières de diffusion	83
IV.1.2 Choix des gaz	84
IV.2 Nitruration des interfaces Si/SiO₂ sur pleine plaque	86
IV.2.1 Caractérisation de l'oxyde chimique de référence.....	86
IV.2.2 Etude de l'oxyde chimique nitruré sous NH ₃	88
IV.2.3 Etude de l'oxyde chimique nitruré sous NO.....	96
IV.2.4 Conclusion sur la nitruration des interfaces Si/SiO ₂ pleine plaque.....	100
IV.3 Etude de la nitruration des nanocristaux	101
IV.3.1 Mise en évidence de la nitruration des nanocristaux sous NH ₃	101
IV.4 Etude par SRXPS de la structure cœur/coquille des nanocristaux de Si nitrurés sous NH₃.....	103
IV.4.1 Conditions d'analyse et échantillons	104
IV.4.2 Mise en évidence de l'évolution de la coquille d'oxyde lors de la nitruration	105
IV.4.3 Les environnements chimiques des atomes	107
IV.4.4 Hypothèses sur la structure chimique	108
IV.5 Quantification de la croissance de la coquille d'oxyde	109
IV.5.1 Mise en évidence par imagerie MEB.....	109
IV.5.2 Quantification de la croissance de la coquille d'oxyde par les mesures SRXPS	111
IV.5.3 Quantification de la croissance de la coquille par imagerie TEM	115
IV.5.4 Conclusion sur la structure cœur/coquille des nanocristaux nitrurés sous NH ₃	116
IV.5.5 Localisation de l'azote dans l'empilement nanocristaux sur SiO ₂	117
IV.5.6 Conclusions sur les procédés de nitruration	118
IV.6 Intégration des nanocristaux nitrurés dans les cellules flash.....	118
IV.6.1 Effet de la nitruration sur les performances des cellules mémoires à nanocristaux.....	119
IV.7 Résultats sur des aires mémoires avec des procédés optimisés.....	121
IV.8 Conclusion du Chapitre IV	122
Bibliographie du chapitre IV	123
CHAPITRE V NANOPARTICULES METALLIQUES	125
V.1 Démouillage de couches minces métalliques : exemples du platine et du nickel.....	125
V.1.1 Réalisation de nanocristaux métalliques par démouillage	125
V.1.2 Obtention de plots de platine de hautes densités.....	130
V.2 Stabilité des nanocristaux métalliques.....	132
V.2.1 Stabilité des nanocristaux métalliques à l'atmosphère.....	133
V.2.2 Stabilité des nanocristaux métalliques lors de recuits à haute température.....	134
V.2.3 Conclusion sur la stabilité des métaux sur SiO ₂	138
V.3 Propriétés électriques des nanocristaux de platine	139

V.3.1 Elaboration de capacités MOS à nanocristaux de platine	139
V.3.2 Résultats électriques.....	139
V.4 Amélioration de la stabilité des nanocristaux métalliques.....	142
V.4.1 Procédé 1 : Siliciuration de plots de Silicium par le métal	142
V.4.2 Procédé 2 : Passivation de nanocristaux métalliques	143
V.5 Conclusion du chapitre V	149
Références bibliographiques du chapitre V.....	151

Introduction générale

Durant la dernière décennie, la production en masse des appareils électroniques mobiles et multimédia a favorisé le développement fulgurant des mémoires non volatiles de grande capacité. Ces produits sont essentiellement basés sur l'utilisation de mémoires Flash qui permettent de stocker de grandes quantités de données numériques. Elles offrent l'avantage d'être programmables, lisibles et effaçables électriquement tout en garantissant fiabilité et faible consommation. Basées sur la technologie MOS, ce sont des systèmes électroniques dont l'élément de base est la cellule Flash. L'effet mémoire de cette dernière est fondé sur le stockage de charges dans un module mémoire qui fait partie intégrante de l'empilement de grille. Dans les cellules Flash conventionnelles, ce module est constitué d'une grille dite « flottante » en silicium poly-cristallin électriquement isolée par des matériaux diélectriques.

Aujourd'hui, avec la miniaturisation continue que connaissent les dispositifs électroniques, il devient difficile de fabriquer des mémoires Flash répondant à la fois aux exigences de fiabilité et de petite taille. Des alternatives à l'utilisation de la grille flottante en silicium poly-cristallin ont été proposées dès la fin des années 90. L'une des propositions présentée par Tiwari *et al.* [Tiwari-96] est de remplacer cette grille flottante continue par une grille flottante granulaire composée de nanocristaux de silicium électriquement isolés les uns des autres par de l'oxyde de silicium SiO_2 . Dès lors, cette solution technologique a fait l'objet de nombreuses recherches mais seuls quelques industriels sont parvenus à réaliser des puces mémoires de grande capacité intégrant les nanocristaux de silicium. Tout l'enjeu des mémoires Flash à nanocristaux repose donc aujourd'hui sur le transfert de ces technologies aux filières industrielles.

Cette problématique est l'objet du travail de thèse que nous présentons ici. Clairement inscrits dans un contexte industriel et menés dans le cadre d'une collaboration entre ATMEL Rousset et le CEA-LETI, nos travaux ont eu pour but de résoudre les problèmes d'intégration des nanocristaux de silicium dans des mémoires Flash en milieu industriel, d'en définir les difficultés et d'y proposer des solutions. Puis, dans un deuxième temps, nous avons étendu notre travail au développement de nanocristaux métalliques susceptibles de remplacer les nanocristaux de silicium pour améliorer les performances des cellules mémoires Flash.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous présentons les problèmes liés à la réduction de la taille des cellules Flash conventionnelles avant d'introduire le concept des nanocristaux de silicium. Après avoir rappelé l'état de l'art concernant la fabrication et l'intégration des nanocristaux de silicium, nous abordons ensuite les nanocristaux métalliques, leurs avantages potentiels et leurs principales méthodes d'élaboration.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons tout d'abord les équipements d'élaboration que nous avons utilisés pour fabriquer les nanocristaux de silicium, les nanocristaux métalliques et les matériaux diélectriques qui isolent ces objets dans les empilements de grille des cellules mémoires. Puis nous détaillons les méthodes et techniques de caractérisation que nous avons mis en œuvre pour mener nos études. A cette occasion, nous mettons particulièrement l'accent sur les caractérisations par spectroscopie des photélectrons X (XPS) que nous avons largement utilisées.

L'objet du troisième chapitre porte sur le transfert des nanocristaux de silicium vers les filières industrielles 200 mm d'ATMEL Rousset. Nous montrons quelle est la problématique de l'intégration d'une couche discontinue à la place de la grille flottante conventionnelle tant à l'échelle de la cellule mémoire que des puces mémoires dans leur ensemble. Nous présentons nos choix technologiques pour l'enchaînement des étapes de fabrication des puces mémoires, le transfert des procédés vers les équipements industriels et nos choix des matériaux diélectriques de grille. Ce chapitre nous permet d'introduire les problèmes de préservation de l'intégrité des nanocristaux de silicium lors de traitements thermiques oxydants qui peuvent être utilisés dans les étapes de fabrication des puces mémoires, ce qui nous conduit au chapitre suivant.

Dans le chapitre quatre, nous proposons une solution pour améliorer la résistance des nanocristaux à l'oxydation et faciliter leur intégration dans les dispositifs mémoires. Celle-ci consiste à opérer des traitements de nitruration sur les nanocristaux pour améliorer leur résistance à l'oxydation. Nous présentons donc dans une première partie le développement des procédés de nitruration sous ammoniac NH_3 et sous monoxyde d'azote NO réalisés sur des substrats de silicium pleine plaque puis transférés aux nanocristaux de silicium. Nous détaillons dans une deuxième partie les analyses que nous avons menées pour décrire les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des nanocristaux nitrurés notamment par la mise en oeuvre de techniques de microscopie électronique et de caractérisations originales par XPS. Nous avons à cette occasion utilisé les moyens du synchrotron ELETTRA de Trieste en Italie pour caractériser finement les nanocristaux nitrurés. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous présentons les résultats électriques obtenus sur des cellules uniques et sur des puces mémoires de grande capacité (32 Mbits) en utilisant nos procédés de nitruration en filière industrielle.

Nous abordons dans le cinquième et dernier chapitre le sujet des nanocristaux métalliques. Notre choix s'est porté sur le nickel et le platine, deux métaux utilisés en microélectronique et disponibles dans les équipements de type industriel 200 mm du laboratoire. Dans une première partie, nous présentons la méthode de fabrication de ces objets par pulvérisation d'une couche mince de métal, suivie d'un recuit de démouillage. Nous décrivons alors le comportement de ces deux métaux déposés sur un oxyde SiO_2 pour définir les procédés les plus performants et montrer les risques de dégradation des matériaux notamment lorsque les nanocristaux métalliques sont soumis à des recuits à haute température. La partie suivante est consacrée à la fabrication et au test de dispositifs mémoires simples, des capacités MOS, qui intègrent les nanocristaux de platine haute densité que nous sommes parvenu à réaliser. Nous montrons à cette occasion qu'un effet mémoire important peut être obtenu en utilisant les nanocristaux métalliques. Finalement, dans le dernier paragraphe, nous présentons une méthode originale de traitement à basse température (50-500°C) des nanocristaux métalliques destinée à les rendre compatibles avec les filières mémoires Flash conventionnelles.

Chapitre I Mémoires non volatiles, les enjeux

L'objet de ce chapitre est de présenter les dispositifs mémoires non-volatiles de type Flash à nanocristaux semi-conducteurs et à nanocristaux métalliques.

Afin de situer cette étude, nous rappelons tout d'abord le principe de fonctionnement des mémoires non-volatiles de type Flash.

Puis nous nous intéressons aux mémoires à sites de piégeage discrets telles que les mémoires à nanocristaux de silicium et à l'avantage qu'elles apportent par rapport aux mémoires Flash traditionnelles. Nous résumons alors les méthodes d'élaboration des nanocristaux décrites dans la littérature avant de nous focaliser plus précisément sur la réalisation de nanocristaux de silicium par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Puis nous rappelons quelques résultats essentiels de tels dispositifs présentés dans la littérature.

Enfin nous présentons l'option de remplacement des nanocristaux de silicium par des nanocristaux métalliques pour les futures générations de dispositifs. Après avoir rappelé les avantages potentiels de ces nano-objets pour les applications mémoires, nous présentons les principales méthodes de réalisation et les résultats publiés dans la littérature.

I.1 Les mémoires non-volatiles de type Flash

I.1.1 Contexte des mémoires non volatiles

Les dispositifs mémoires qui conservent l'information en l'absence d'alimentation sont appelés mémoires non volatiles. Depuis de nombreuses années, différentes solutions technologiques ont été développées et ont conduit à la commercialisation de mémoires non volatiles à stockage de charges pouvant être écrites et effacées électriquement :

- Les cellules EPROM (« Erasable Programmable Read Only Memories ») sont de petite taille et peuvent être écrites électriquement, mais elles doivent être soumises à un rayonnement UV pour l'effacement.

- Les cellules EEPROM (« Electrically Erasable Programmable ROMs ») sont effaçables électriquement, mais occupent des surfaces plus importantes que les EPROM. En effet, à la différence des cellules EPROM composées d'un seul transistor mémoire, les cellules EEPROM sont constituées d'un transistor mémoire associé à un transistor MOS de commande. Elles sont donc plus coûteuses à produire.

Ces deux solutions présentant des limites dans leur application, les fabricants se sont mis à la recherche d'une mémoire non volatile idéale, qui combinerait les caractéristiques suivantes : écriture et effacement électrique, haute densité et faible coût par bit, accès aléatoire, temps d'écriture et de lecture courts, bonne endurance, mais aussi faible consommation et faible tension d'alimentation.

Les cellules mémoires de type Flash constituent un compromis intéressant de dispositifs programmables lisibles et effaçables électriquement. Ce sont des dispositifs mémoires non volatiles qui, comme les EPROM et les EEPROM, fonctionnent sur le principe de la rétention de charges. Constituées d'un seul transistor mémoire par cellule, elles combinent à la fois la petite taille des EPROMs et l'effacement électrique par bloc des EEPROMs.

Elles offrent des caractéristiques de rétention de charges supérieures à 10 ans et d'endurance d'au moins 10^5 cycles d'écriture/effacement.

Elles permettent la réalisation de dispositifs électroniques de grande capacité mémoire et ne comportant pas d'éléments mécaniques (par opposition aux disques durs), ce qui induit des économies d'énergie et leur confère une assez grande résistance aux chocs.

CHAPITRE I : Mémoires non volatiles, les enjeux

La durabilité et la consommation faible des mémoires Flash les rendent par conséquent utiles pour de nombreuses applications. Le graphique de la Figure I-1 représente l'évolution du marché des mémoires Flash depuis le milieu des années 90. On observe que celui-ci se développe très rapidement. Il correspond à la démocratisation des produits électroniques mobiles et multimédias tels que les appareils photos numériques, les téléphones cellulaires, les imprimantes, les assistants personnels, les ordinateurs portables, ou les dispositifs de lecture et d'enregistrement sonore comme les baladeurs MP3, clés USB... qui utilisent tous ce type de mémoires.

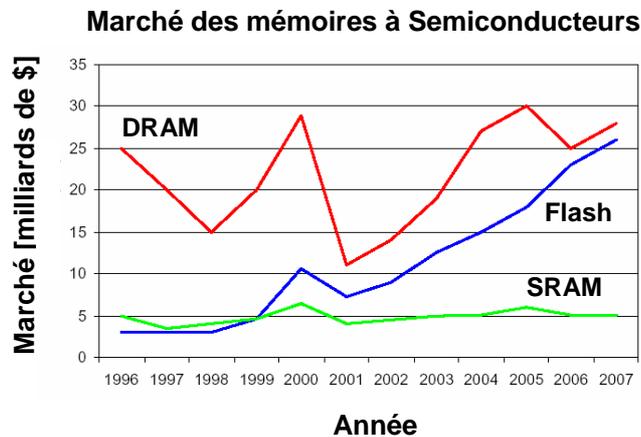


Figure I-1 Evolution du marché mondial des mémoires à semiconducteurs (source : ST Microelectronics, www.st.com).

Nous allons présenter maintenant quelles sont les caractéristiques des cellules mémoires Flash et leurs limites technologiques avant d'introduire le principe des mémoires à nanocristaux comme solution potentielle pour la réalisation des mémoires Flash du futur.

I.1.2 Mémoires à grille flottante

I.1.2.a Caractéristiques des mémoires à grille flottante conventionnelle

Une cellule mémoire de type Flash (Figure I.2 (a)) est constituée d'un transistor MOS à deux grilles en silicium polycristallin :

- la première grille dite **flottante**, car non connectée extérieurement, stocke les charges de façon non volatile (même lorsque le dispositif n'est plus sous tension électrique). Ces charges transitent du substrat vers la grille flottante par effet Fowler-Nordheim à travers l'oxyde tunnel ou par génération de porteurs chauds.

- La seconde grille commande l'échange de charge entre le canal du MOS et la grille flottante, en créant un courant à travers l'oxyde fin de grille (SiO_2 tunnel). C'est la grille de contrôle car elle permet la programmation et l'effacement de la mémoire.

La Figure I.2 (b) présente les caractéristiques électriques $I_D(V_G)$ de ce dispositif : elles sont identiques à celles d'un transistor MOS ; le transistor est isolant en deçà d'une tension de grille appliquée (V_G), appelée tension seuil (V_t), et conducteur lorsque la tension de grille est supérieure à V_t .

La grille flottante joue le rôle suivant : schématiquement, selon son état de charge, elle écrante la tension de grille V_G vue par les porteurs situés dans le canal. Plus simplement, deux états de charge différents de la grille flottante conduisent à deux tensions de seuil distinctes pour le transistor, définissant ainsi les deux états de la mémoire, soit 1 bit d'information. Pour la lecture, une tension appliquée V_L sonde la conduction du transistor sans affecter l'état de charge de la grille flottante.

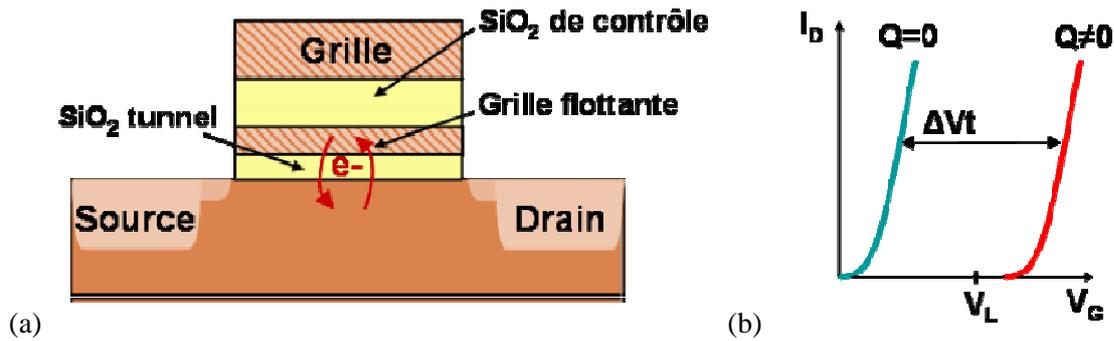


Figure I-2 (a) Schéma d'une cellule mémoire flash à grille flottante continue, (b) Caractéristiques $I_D(V_G)$ d'une cellule flash pour deux états de charge (Q) différents de la grille flottante.

I.1.2.b Architectures NOR et NAND

Il existe principalement deux types de mémoires Flash : les Flash NOR et les Flash NAND qui se différencient par l'architecture des matrices mémoires, c'est-à-dire par la manière de connecter les cellules entre-elles. Ainsi, les Flash NOR sont connectées en parallèle alors que les Flash NAND sont connectées en série. Ces deux architectures sont illustrées par la Figure I-3.

Dans l'architecture NOR (Figure I-3 (a)), la grille de contrôle est commune à une ligne de cellules, appelée ligne de mots ou « Word Line ». Le drain est commun à une colonne de cellules appelée ligne de bits ou « Bit Line ». La source quant à elle est commune à un bloc de cellules. L'accès à une cellule particulière se fait par la sélection d'une « Word Line » et d'une « Bit Line », ce qui fait des flashes NOR des mémoires dites à accès aléatoire.

Dans l'architecture NAND (Figure I-3 (b)), il n'y a pas de contact de source ou de drain entre les cellules mais un branchement en série le long de la ligne de bit entre le drain d'une cellule et la source de la cellule suivante. Cela rend ces mémoires plus denses d'environ 40% que les Flashs NOR pour une même génération technologique. Elles sont donc moins coûteuses à produire pour une capacité de stockage équivalente. Toutefois, l'accès en lecture à une cellule particulière s'effectue en polarisant la grille de toutes les cellules de la ligne de bit concernée, de manière à ce qu'elles soient passantes (quel que soit leur état programmé ou effacé), pour pouvoir alors sonder la cellule désirée. Les mémoires de type Flash NAND sont donc des cellules à accès séquentiel.

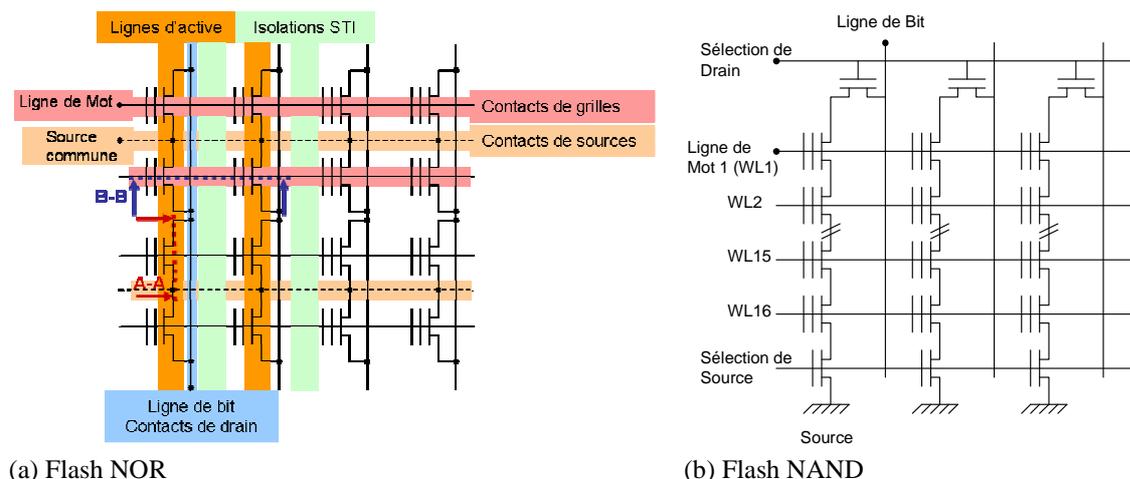


Figure I-3 Schémas représentatifs des architectures des mémoires Flash NOR (a) et NAND (b).

Le choix de l'architecture est déterminé par les applications auxquelles ces mémoires sont destinées. Ainsi, les mémoires de type Flash NOR sont moins denses que les Flashs NAND mais présentent l'avantage d'avoir un accès aléatoire. Les Flash NOR sont donc préférentiellement destinées à

L'enregistrement de programmes informatiques dans des dispositifs portables tels que les téléphones ou les organisateurs personnels.

Les mémoires de type Flash NAND pour leur part, sont destinées au stockage de masse dans des cartes mémoires ou des téléphones portables. Elles permettent ainsi la lecture séquentielle de données utilisées pour les enregistrements MP3 ou les photographies.

Dans le cadre de mon travail de thèse, les mémoires Flash étaient de type NOR, d'une capacité de 32 Mbits et réalisées en technologie 130 nm ATMEL.

Afin d'illustrer les structures des mémoires Flash d'un point de vue technologique, nous avons représenté sur la Figure I. 4 des vues en coupe de cellules flash prises dans le sens perpendiculaire aux lignes d'active (coupe A-A sur la figure (a)) et dans le sens de la longueur des lignes d'active (coupe B-B sur la figure (b)).

La figure I. 4 (a) montre que les lignes dites « d'active » (ligne de silicium monocristallin, en orange) supportent les cellules mémoires d'une ligne de bits et sont isolées les unes des autres par les lignes d'isolation (STI Shallow Trench Isolation, en vert).

La figure (b) détaille la position des source, canal et drain sur les lignes d'active.

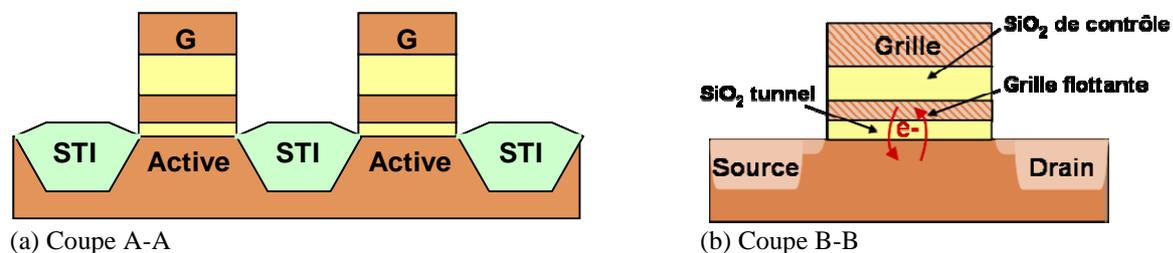


Figure I-4 Vues en coupes de cellules mémoires Flash NOR. (a) dans le sens perpendiculaire aux lignes d'actives, (b) dans le sens des lignes d'active.

I.1.2.c Mécanismes d'écriture, lecture et effacement

Ce paragraphe rappelle les principes d'écriture, de lecture et d'effacement des cellules mémoires non-volatiles [Cappelletti-99].

α) L'écriture

L'écriture, encore appelée programmation, consiste à injecter des charges électriques, en l'occurrence des électrons dans la grille flottante (GF) à travers l'oxyde tunnel. Elle peut s'effectuer essentiellement grâce à deux mécanismes de base [DeSalvo-99] représentés sur la Figure I-5.

- Le premier mécanisme (Figure I-5 a) utilise la conduction par effet tunnel Fowler-Nordheim à travers l'oxyde tunnel. A fort champ électrique, la barrière énergétique vue par les électrons est triangulaire, et les électrons transitent par effet tunnel de la bande de conduction du canal vers la bande de conduction du SiO_2 puis dans la grille flottante. Ce mode d'écriture nécessite l'application de forts champs électriques à travers l'oxyde (8-10 MV/cm) sur la grille et des oxydes tunnels de faible épaisseur (5 à 10 nm).

- Le second mécanisme (Figure I-5 b) consiste à générer des porteurs dits chauds par application d'un champ électrique important dans le canal (V_D fort). La forte énergie des porteurs à proximité du drain et la polarisation positive de la grille permettent aux électrons chauds de franchir la barrière d'énergie Si- SiO_2 . Ce mécanisme d'injection a un faible rendement, ce qui nécessite de forts courants source/drain, donc une consommation d'énergie importante. Ce mode d'injection est plus rapide que le mode Fowler-Nordheim mais dégrade plus rapidement le diélectrique tunnel, ce qui réduit l'endurance des cellules mémoires.

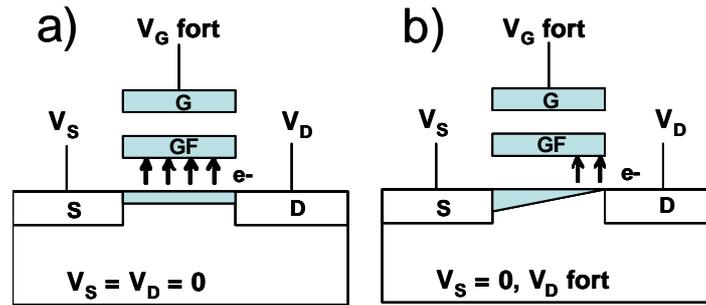


Figure I-5 : a) écriture de la mémoire par effet tunnel Fowler-Nordheim et b) écriture de la mémoire par électrons chauds (accélérés par V_D fort)

β) L'effacement

L'effacement consiste à effectuer l'opération inverse de l'écriture, c'est-à-dire à évacuer les électrons préalablement stockés dans la grille flottante. Comme pour l'écriture mais en inversant les tensions de grille, deux modes d'effacement sont possibles :

- par courant Fowler-Nordheim ($V_G < 0$ et $V_D = 0$)
- par injection de trous chauds ($V_G < 0$ et $V_D > 0$ élevé).

L'effacement par trous chauds est fortement dégradant pour l'oxyde tunnel car il crée de nombreux sites de piégeage. L'effacement par courant Fowler-Nordheim est donc privilégié dans le cas des mémoires non-volatiles.

χ) La lecture

La lecture consiste à sonder l'état de charge de la grille flottante en mesurant le courant drain-source du transistor, pour une tension fixe, appelée tension de lecture, appliquée sur la grille de contrôle. Ainsi selon l'état de charge de la grille flottante, le transistor peut être passant (grille flottante vide) ou bloqué (grille flottante chargée). Ces deux états de conduction notés 0 et 1 définissent 1 bit de mémoire.

Nous allons par la suite nous intéresser aux spécifications et aux contraintes technologiques qui s'imposent pour la réalisation des mémoires Flash.

I.1.2.d Limitations technologiques

L'augmentation de la capacité mémoire des dispositifs électroniques utilisant des mémoires Flash a été rendue possible par la miniaturisation des cellules. Cette diminution de la taille se poursuit encore à ce jour.

Le Tableau I-a présente les spécifications actuelles et futures des mémoires Flash en terme de tailles et de performances d'après les projections de l'ITRS Roadmap [ITRS-05]. Il y apparaît que la taille caractéristique F des cellules (ligne cerclée de Bleu) va continuer de se réduire dans les années à venir. Parallèlement à cela, les spécifications de performances (cercle vert) vont être de plus en plus contraignantes avec une endurance atteignant 10^6 cycles et une rétention de 20 ans d'ici 2013.

Non-Volatile Memory Technology Requirements—Near-term

Year of Production	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
DRAM ½ Pitch (nm) (contacted)	80	70	65	57	50	45	40	36	32
MPU/ASIC Metal 1 (M1) ½ Pitch (nm)(contacted)	90	78	68	59	52	45	40	36	32
MPU Physical Gate Length (nm)	32	28	25	22	20	18	16	14	13
Flash technology NOR/NAND – F (nm) [1]	80/76	70/64	65/57	57/51	50/45	45/40	40/36	35/32	32/28
Flash NOR cell size – area factor a in multiples of F ² [2], [3], [4], [5]	9–11	9–11	9–11	9–12	10–12	9–12	9–12	10–12	10–12
Flash NAND cell size – area factor a in multiples of F ² SLC/MLC [6]	4.0/2.0	4.0/2.0	4.0/2.0	4.0/2.0	4.0/2.0	4.0/1.0	4.0/1.0	4.0/1.0	4.0/1.0
Flash NOR typical cell size (µm ²) [7], [8]	0.064	0.049	0.042	0.034	0.028	0.021	0.017	0.013	0.011
Flash NOR L _g -stack (physical – µm) [8], [9]	0.14	0.135	0.13	0.12	0.12	0.11	0.11	0.1	0.1
Flash NOR highest W/E voltage (V) [10], [11]	7-9	7-9	7-9	7-9	7-9	6-8	6-8	6-8	6-8
Flash NAND highest W/E voltage (V) [12]	17–19	17–19	15–17	15–17	15–17	15–17	15–17	15–17	15–17
Flash NOR I _{read} (µA) [13]	29–37	28–36	27–35	26–34	25–33	27–33	27–33	26–32	25–31
Flash coupling ratio [14]	0.65–0.75	0.6–0.7	0.6–0.7	0.6–0.7	0.6–0.7	0.6–0.7	0.6–0.7	0.6–0.7	0.6–0.7
Flash NOR tunnel oxide thickness EOT (nm) [15]	8–9	8–9	8–9	8–9	8–9	8	8	8	8
Flash NAND tunnel oxide thickness EOT (nm) [16]	7–8	7-8	6–7	6–7	6–7	6–7	6–7	6–7	6–7
Flash NOR interpoly dielectric thickness EOT (nm) [17]	13-15	13-15	13-15	13-15	13-15	10-12	10-12	10-12	10-12
Flash NAND interpoly dielectric thickness (nm) [18]	13–15	13–15	10–13	10–13	10–13	10–13	10–13	10–13	9–10
Flash endurance (erase/write cycles) [19]	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+06	1.00E+06	1.00E+06	1.00E+06
Flash nonvolatile data retention (years) [20]	10–20	10–20	10–20	10–20	10–20	10–20	10–20	10–20	20

Manufacturable solutions exist, and are being optimized

Manufacturable solutions are known

Interim solutions are known ♦

Manufacturable solutions are NOT known

Tableau I-a Evolution des spécifications des mémoires Flash selon l’ITRS Roadmap édition 2005 [ITRS-05]

Dans le même temps, la diminution des épaisseurs des oxydes tunnels reste limitée (zone cerclée en rouge) autour de 6 à 8 nm. Cet oxyde est **le facteur limitant** la réduction de taille des cellules mémoires. Actuellement, avec l’oxyde SiO₂, des épaisseurs électriques (EOT = Equivalent Oxyde Thickness) inférieures à 7 ou 8 nm conduisent à des courants de fuite qui ne permettent plus d’assurer un temps de rétention de 10 ans. En effet, cet oxyde de grille se dégrade lors des cycles écriture/effacement et la **création d’un seul défaut dans cet oxyde conduit à la perte de toute la charge de la grille flottante continue.**

Plusieurs solutions techniques basées sur un stockage discret des charges ont été proposées afin de pouvoir réduire l’épaisseur de l’oxyde tunnel sans affecter les temps de rétention des dispositifs mémoires :

- L’une de ces solutions est de remplacer la grille flottante en silicium poly-cristallin par une couche de nitrure de silicium Si₃N₄ ([De Salvo-01,-04]). Les charges sont ici stockées dans les défauts du nitrure.
- La seconde solution, qui est au centre de cette thèse, consiste à remplacer la grille flottante continue par une grille granulaire à nanocristaux [Tiwari-96].

I.1.2.e Vers les mémoires flash à nanocristaux

La Figure I-6 présente l’architecture d’une cellule mémoire de type Flash intégrant des nanocristaux. L’information est ici stockée dans une grille flottante granulaire insérée dans l’oxyde de grille d’un transistor à effet de champ. A la différence des mémoires à grille flottante continue, la charge est ici répartie sur l’ensemble des nanocristaux isolés électriquement les uns des autres.

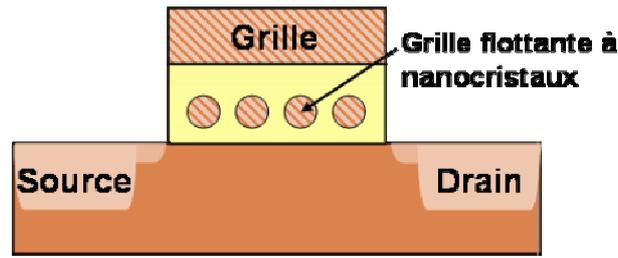


Figure I-6 Schéma d'une cellule mémoire flash à nanocristaux

Cette architecture présente potentiellement de nombreux avantages [DeBlauwJ-02] :

- La fiabilité vis à vis des défauts présents dans l'oxyde tunnel est améliorée. En effet, la présence d'un défaut dans l'oxyde tunnel entraînera uniquement le déchargement du nanocristal le plus proche. Cela ne modifiera donc pas de façon significative le nombre de charges présentes dans la grille flottante et l'état de la mémoire restera inchangé. La grille flottante discrète permet donc de réduire l'épaisseur de l'oxyde tunnel sans dégrader les performances mémoire (rétention notamment).

- Cette réduction de l'épaisseur d'oxyde tunnel améliore les vitesses d'écriture et d'effacement. Elle permet une réduction des tensions appliquées.

- Enfin, la technologie utilisée est totalement compatible avec les filières silicium existantes, notamment pour les grilles granulaires formées de nanocristaux de silicium.

Afin de préciser les spécifications nécessaires à un bon fonctionnement des mémoires à nanocristaux, les points suivants doivent être considérés :

- La surface occupée par un nanocristal doit être minimisée afin de réduire la probabilité de déchargement de la mémoire que peut entraîner la présence de défauts dans l'oxyde tunnel. Cependant, au-dessous d'une certaine taille estimée à 3 nm de diamètre pour les nanocristaux de silicium, les effets de confinement augmentent les niveaux d'énergie dans les îlots quand plusieurs électrons sont stockés ce qui a pour conséquence de réduire les vitesses de programmation et les temps de rétention [She-03]. Un diamètre **de 5 nm** serait optimal pour concilier à la fois la réduction de la surface occupée et les effets de quantification.

- La tension de seuil du transistor est proportionnelle au nombre de charges stockées dans la grille flottante. Ainsi, d'après les travaux de De Salvo *et al.* [DeSalvo-03], la fenêtre de programmation est proportionnelle au pourcentage de la surface d'oxyde tunnel recouvert par les nanocristaux (Rdot). Donc pour une taille de nanocristaux donnée, il faut augmenter la densité de nanocristaux pour maximiser la fenêtre de programmation.

- Les nanocristaux doivent être isolés électriquement pour éviter l'échange d'électrons par effet tunnel entre eux ; ils doivent donc être séparés par au moins 4 nm de SiO₂ (le courant tunnel direct diminue d'un facteur 10 par nm).

Ainsi, pour obtenir une fenêtre de programmation d'au moins 3V (*voir à la fin de ce paragraphe*), il est possible de définir des caractéristiques relativement précises pour la couche de nanocristaux : une densité de **1 10¹² à 1,5 10¹² cm⁻²** et un **diamètre moyen de 5 nm** constituent les valeurs théoriques optimales et correspondent à une surface d'oxyde tunnel recouverte Rdot ≈ 20-30% [DeSalvo-03]. Notons que les oxydes tunnel et de contrôle ont typiquement des épaisseurs respectives d'environ 5nm et 10nm dans ce type de dispositifs [DeSalvo-03].

Cependant, pour les cellules mémoires futures, de génération 45 nm x 45 nm par exemple, la charge sera répartie sur seulement 30 nanocristaux. Une faible fluctuation sur le rayon moyen ou sur la densité conduira à des dispersions de couverture de surface et donc à des décalages de la tension seuil. Il est donc primordial de maîtriser la croissance de ces nanocristaux pour fabriquer des dispositifs reproductibles.

I.1.3 Etat de l'art sur les mémoires à nanocristaux de silicium

I.1.3.a Les différentes méthodes d'élaboration

Depuis la fin des années 90, plusieurs méthodes d'élaboration ont été étudiées pour obtenir une couche de nanocristaux de silicium isolée dans une couche d'oxyde SiO_2 . Nous présentons ici les principales.

α) Précipitation de nanocristaux dans un oxyde non stoechiométrique

Après avoir réalisé un film d'oxyde SiO_2 enrichi en silicium appelé SiO_x ($x < 2$), soit par dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition) [Buffet-02], soit par implantation de silicium dans un oxyde thermique [Hanafi-96, Garrido-03, Coffin-06], la précipitation des nanocristaux de silicium est obtenue par un traitement thermique à haute température (typiquement $\geq 950^\circ\text{C}$).

Notons que l'élaboration par implantation à très basse énergie, c'est-à-dire pour des tensions d'accélération inférieures à 2 keV [Normand-04, Dimitrakis-04, Bonafos-05], permet de former un réseau plan de nanocristaux sur une épaisseur d'environ 3nm dans des films fins d'oxyde. Des transistors mémoire élaborés par cette technique [Normand-04, Dimitrakis-04, Bonafos-05] ont montré des fenêtres de programmation atteignant 1,9 V pour un régime pulsé d'écriture/effacement de 10 ms +9V/-9V. Cependant cette méthode d'élaboration est pénalisée par une dégradation de l'oxyde lors de l'implantation des atomes de silicium. En effet, elle-ci génère des défauts néfastes à la rétention des charges dans les nanocristaux. Les travaux de H. Coffin [Coffin-06] ont montré la difficulté technique à 'guérir' ces défauts par des traitements oxydants en respectant des budgets thermiques raisonnables ($< 1000^\circ\text{C}$) et en préservant l'intégrité des nanocristaux. Cette question de l'intégrité de l'oxyde constitue le principal point bloquant pour l'industrialisation de la technique de l'implantation ionique.

β) Recuit d'un multicouche $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$

La réalisation de multicouches $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ donne lieu à la formation de nano-grains de Si après un recuit à haute température. Ces multicouches peuvent être obtenus soit par pulvérisation [Vinviuerra-00], soit par dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [Benyoucef-01]. Cette technique souffre des mêmes inconvénients que la méthode précédente.

χ) Synthèse par aérosol

Le dépôt de nanocristaux de silicium synthétisés sous forme d'aérosol est une technique particulièrement intéressante. Les nanocristaux sont élaborés en phase homogène par pyrolyse du silane à haute température, oxydés en vol dans une chambre de transfert et déposés sur un substrat [Ostraat-01, Swihart-03]. Cette technique permet de contrôler la taille, la densité et la qualité de l'interface Si/ SiO_2 . Cette technique, initialement développée dans des équipements de laboratoire, est en cours de développement pour les substrats 200mm. Elle souffre cependant de la difficulté à déposer les nanocristaux en monocouches homogènes sur l'oxyde tunnel après leur synthèse en phase gazeuse.

δ) Dépôt chimique en phase vapeur

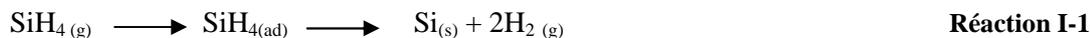
Des îlots de silicium cristallins de taille nanométrique sont formés pendant les premiers instants de croissance d'un film de silicium polycristallin sur SiO_2 par LPCVD (Low Pressure Chemical vapor deposition) à partir de gaz précurseurs du silicium. Cette technique est prometteuse car elle est réalisable avec les équipements 200 mm déjà utilisés en industrie. En outre, la densité (de l'ordre de 10^{12} cm^{-2}) et la taille (proche de 5 nm) des nanocristaux peuvent être contrôlées par les conditions de dépôts et par les propriétés chimiques du substrat. C'est pour ces raisons que cette technique a été choisie pour la croissance des nanocristaux de silicium des mémoires Flash.

I.1.3.b La synthèse par LPCVD

Le dépôt LPCVD des nanocristaux de silicium a été largement étudié depuis le milieu des années 90. Ce paragraphe rappelle les principales caractéristiques de cette méthode décrite dans la thèse de F. Mazen [Mazen-03.1] et dans les publications de F. Mazen [Mazen-03.2] et T. Baron [Baron-02].

α) Principe de croissance 3D des nanocristaux de silicium

Les nanocristaux de silicium (nc-Si) sont formés directement sur la surface du substrat isolant par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) qui conduit à la décomposition thermique (pyrolyse) du silane (SiH_4), utilisé comme gaz précurseur du Silicium, selon la réaction simplifiée:



Dans les dispositifs Flash conventionnels, le diélectrique tunnel est constitué d'oxyde SiO_2 . Puisqu'il est amorphe, isolant et de nature différente du matériau déposé (Silicium cristallin), ce matériau est adapté à un mode de nucléation tridimensionnel dit de Wolmer-Weber [Venable-84].

La Figure I-7 représente schématiquement ce phénomène de nucléation et de croissance 3D. Les molécules du gaz précurseur arrivent sur le substrat et vont s'adsorber sur la surface. Ces molécules adsorbées diffusent sur la surface où elles vont interagir ou être désorbées. La réaction des molécules entre elles conduit à la formation de clusters qui grandissent et deviennent des îlots.

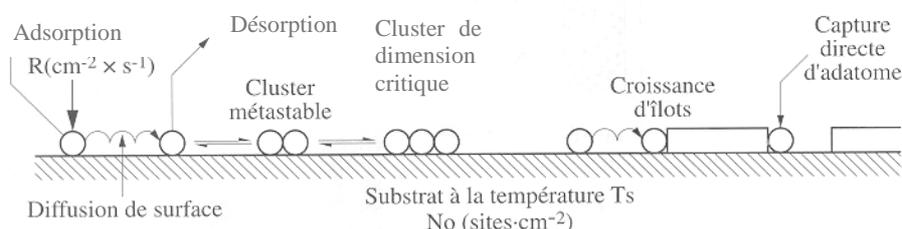


Figure I-7 Représentation des phénomènes conduisant à une nucléation 3D et à une croissance de la couche

La Figure I-8 représente la densité des îlots, notée n en fonction de la couverture θ en monocouche, pendant une croissance tridimensionnelle. La vitesse de formation des îlots dn/dt diminue et devient négative avec l'augmentation de la couverture θ et la formation d'une couche continue. Les canaux et lacunes sont ensuite remplis par des nucléations secondaires, des croissances d'îlots et l'augmentation en surface des îlots. Ainsi, au bout d'un certain temps, ces îlots vont coalescer donnant lieu à une amorce de couche continue.

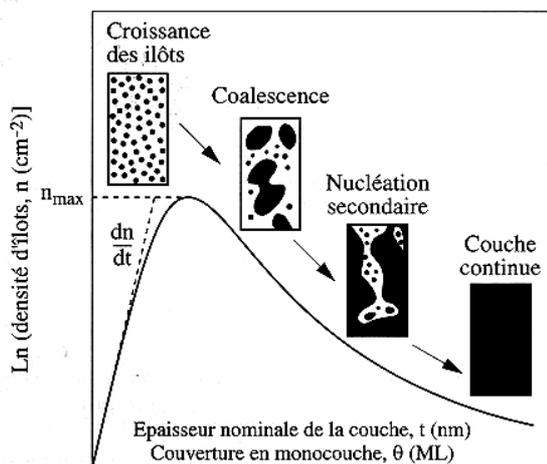


Figure I-8 Schéma représentant la densité n des îlots en fonction de la couverture θ pendant une croissance tridimensionnelle

Les principaux paramètres contrôlant tout dépôt LPCVD sont la pression partielle (débits de gaz et pression totale) des espèces réactives arrivant à la surface, la température, le temps de dépôt et la nature chimique de la surface du substrat. Les gammes de température (570°C - 620°C) et de pression partielles explorées (35 - 300 mTorr) sont choisies de façon à obtenir des nanocristaux de silicium à structure cristalline.

La Figure I-9 représente l'évolution de la densité des nanocristaux et de leur diamètre en fonction du temps de dépôt. Après un temps d'incubation d'environ 20s nécessaire à l'adsorption des précurseurs sur la surface, la densité et la taille des plots formés augmentent en fonction du temps de dépôt. C'est la phase de nucléation-croissance qui dure jusqu'à 60s (Figure I-9 (b) et (c)). Au delà de 60 secondes (Figure I-9 (d)), la densité de nc-Si diminue tandis que leur taille moyenne continue à augmenter. C'est la phase de coalescence.

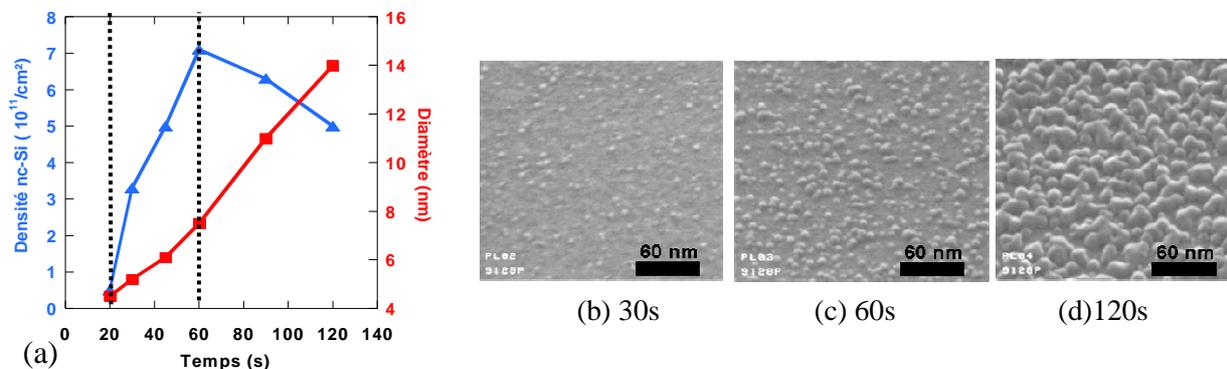


Figure I-9 (a) Evolution de la densité et du diamètre des nc-Si en fonction du temps de dépôt, à pression de SiH_4 et température constants. Les images MEB (b), (c) et (d) prises à un angle de tilt de 40° montrent les couches de nanocristaux obtenues respectivement pour des temps de dépôt de 30, 60 et 120s

Il apparaît que la densité de nanocristaux atteint une valeur maximale de $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ qui n'est pas suffisante pour répondre aux spécifications des mémoires de type Flash énoncées précédemment. De plus le mode de nucléation et de croissance simultanées aboutit à une grande dispersion en taille des nanocristaux. Des solutions visant à palier ces problèmes sont décrites dans les deux paragraphes suivants.

β) Contrôle de la densité

La surface d'un oxyde de silicium SiO_2 thermique est majoritairement formée de liaisons de type Si-O-Si, appelées 'ponts siloxanes'. Nakagawa *et al.* [Nakagawa-97] ont montré qu'une attaque chimique avec une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF) conduisait à la formation de liaisons de type Si-OH appelées 'silanols' à la surface de l'oxyde SiO_2 (Figure I-10). La densité de ces liaisons peut, de plus, être diminuée par des recuits à haute température sous atmosphère inerte.

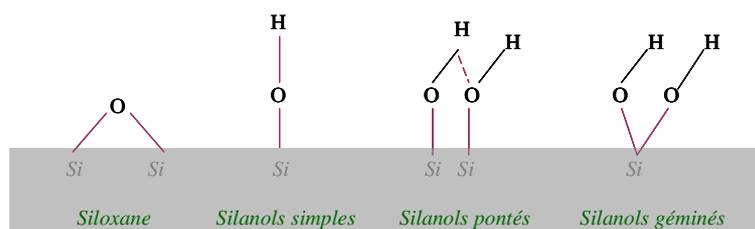


Figure I-10 Représentation schématique des différentes liaisons chimiques présentes à la surface d'un oxyde SiO_2 .

Par l'utilisation de ces procédés, Baron *et al.* [Baron-02] ont pu montrer la relation entre la densité de nanocristaux de silicium et la quantité de liaisons Si-OH de surface. Ainsi, la Figure I-11 présente l'évolution de la densité de nanocristaux de silicium déposés sur SiO_2 en fonction de la densité de liaisons silanols de surface pour des conditions de dépôt identiques. Il apparaît que les liaisons Si-OH favorisent la nucléation des nanocristaux qui peuvent atteindre des densités supérieures à 10^{12} cm^{-2} .

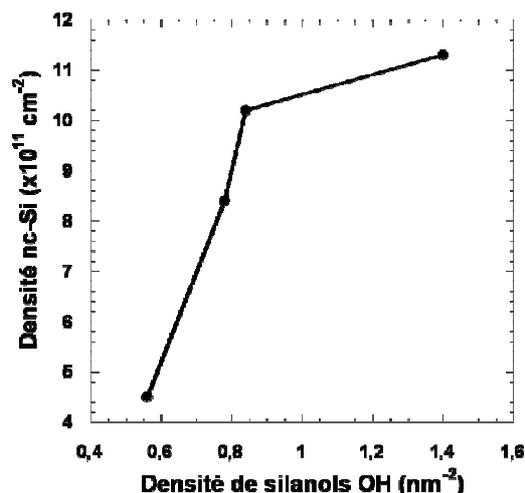


Figure I-11 Evolution de la densité de nanocristaux de silicium déposés sur SiO₂, en fonction de la densité des liaisons silanol de surface

Une préparation de surface adéquate permet donc d'atteindre des densités de nanocristaux satisfaisant aux spécifications des mémoires Flash.

De plus, des études récentes [Zahi-07.1,-07.2] sur les mécanismes de nucléation-croissance des nanocristaux par pyrolyse du silane mettent en évidence le rôle des sous espèces gazeuses telles que le sililène (SiH₂) qui se forment par réaction en phase homogène :



Ainsi, la nucléation des nanocristaux s'effectue à la fois par la décomposition directe du silane selon la Réaction I-1 (ci-avant) et par décomposition du SiH₂ selon la réaction Réaction I-3 :



D'après les travaux de Zahi *et al.* [Zahi-07.1,-07.2], le SiH₂, espèce très réactive, est plus favorable à la nucléation des nanocristaux que le SiH₄. Une augmentation de sa concentration dans la phase gazeuse permet donc d'augmenter les densités de nanocristaux. Or la formation de SiH₂ est favorisée par une forte dilution (95%) du SiH₄ dans un gaz vecteur tel que N₂ ou H₂, ce qui a pour effet supplémentaire d'augmenter les temps de dépôt et donc d'améliorer la reproductibilité des procédés.

L'utilisation d'équipements qui permettent la dilution du SiH₄ dans un gaz vecteur paraît donc plus favorable pour le dépôt de nanocristaux de haute densité avec des procédés reproductibles.

A ce titre, nous présentons dans le Chapitre II le réacteur monoplaque d'épitaxie que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse et qui permet l'élaboration des nanocristaux à partir de SiH₄ fortement dilué dans H₂.

χ) Contrôle de la taille

Afin que les dispositifs à nanocristaux présentent un fonctionnement reproductible, il est nécessaire de minimiser leur dispersion en taille. Comme cela est décrit par la Figure I-12 (a), les nanocristaux nucléent durant toute la durée du dépôt, donc ceux qui ont nucléé à la fin du procédé sont plus petits que ceux apparus à son début. Leur dispersion en taille est donc importante.

Une méthode originale pour réduire cette dispersion a été mise au point par F. Mazen [Mazen-03.2]. Elle consiste à dissocier la phase de nucléation de celle de croissance. Elle se base pour cela sur un procédé LPCVD en deux étapes qui consiste en la formation des germes de silicium à la surface du substrat en chimie SiH₄ suivie de la croissance des nanocristaux sélectivement par rapport à l'oxyde en chimie DCS (Dichlorosilane = SiH₂Cl₂). Ce principe d'élaboration en deux étapes est illustré sur la Figure I-12 (b).

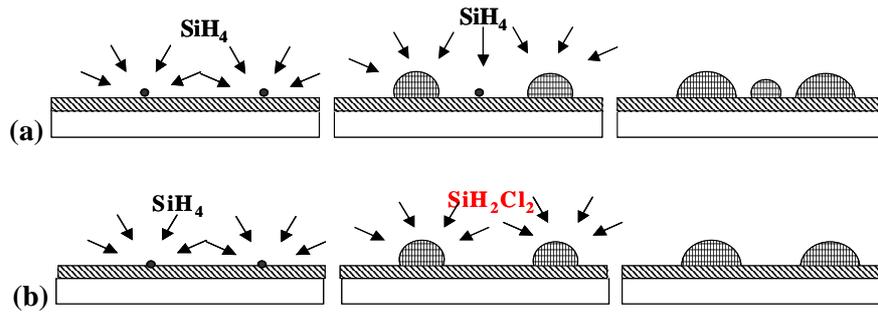


Figure I-12 Mécanismes de nucléation-croissance des nanocristaux de silicium, (a) nucléation et croissance simultanées d'un procédé en 1 étape, (b) dissociation des étapes de nucléation et de croissance lors d'un procédé en 2 étapes avec 2 gaz précurseurs (SiH₄, SiH₂Cl₂)

En effet, lors de la première étape avec SiH₄, l'emploi de conditions de procédé (temps, pression, température) adéquates sur une surface préparée avec HF permet la formation de nucléi de très petite taille et de haute densité (1.10^{12}cm^{-2}). Ensuite, l'emploi du DCS, connu pour sa sélectivité vis-à-vis de l'oxyde SiO₂ [Claassen-80], permet une croissance sélective des nucléi jusqu'à la taille désirée sans engendrer de nouvelles nucléations sur l'oxyde.

δ) Conclusion sur l'élaboration des nanocristaux de silicium

Nous venons de rappeler les phénomènes fondamentaux intervenant dans le dépôt de nanocristaux de silicium sur SiO₂ par LPCVD à partir de SiH₄. De plus, des solutions technologiques permettant d'optimiser le dépôt des nanocristaux ont été présentés : l'utilisation de solutions aqueuses de HF comme traitement antérieur au dépôt permet d'augmenter la densité des nanocristaux jusqu'à la valeur souhaitée et l'emploi d'un procédé de dépôt de nanocristaux en deux étapes permet de contrôler séparément leur densité et leur taille rendant ces procédés disponibles pour une intégration industrielle.

I.1.3.c Intégration dans les structures mémoires

Depuis la première démonstration de mémoires à nanocristaux par Tiwari *et al.* en 1996 [Tiwari-96], de nombreuses équipes de recherche ont réalisé et testé des structures mémoires à nanocristaux.

Divers procédés de fabrication des nanocristaux, décrits au paragraphe I.1.3.a, ont pour cela été utilisés: par implantation ionique [Hanafi-96], par dépôt et recuit d'oxydes non stoechiométriques ou encore par dépôt en aérosol [DeBlauwe-00]. Ces réalisations ont permis de démontrer la faisabilité de mémoires à nanocristaux et leur fonction mémoire.

Récemment plusieurs démonstrations de matrices mémoires à nanocristaux ont été présentées par des industriels :

- La première est une puce mémoire de 4Mb réalisée par Motorola en 2003 [Muralidhar-03]. Il s'agit de circuits à mémoires embarquées réalisés en filière CMOS 90nm. Le procédé de fabrication des nanocristaux est un procédé LPCVD. Les cellules mémoires ont une longueur de grille de 0,12µm. La densité des nanocristaux, qui est fonction du procédé de dépôt, peut monter jusqu'à $1,1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ et permet d'augmenter la fenêtre de programmation. La diminution de l'épaisseur de l'oxyde tunnel (5nm) par rapport à une mémoire flash conventionnelle est rendue possible par l'utilisation des nanocristaux et a permis de réduire les tensions d'alimentation tout en conservant un temps de programmation de 10 µs (écriture par porteurs chauds), suffisant pour que le décalage de tension de seuil atteigne 3V. L'effacement (de type Fowler-Nordheim) est complet au bout de 100ms. La mémoire présente une rétention de 20 ans à 150°C, même lorsque la fluctuation de densité des nanocristaux est de 20%. Après cyclage (écriture-effacement), la fenêtre de programmation reste comparable, cependant une dérive de la tension de seuil de l'ordre du Volt est observée, due au piégeage de charges dans l'oxyde qui entoure les nanocristaux. Enfin les matrices de 4Mb ont montré des distributions de tensions de seuil écrites de 1,8V et de tensions de seuil effacées de 1,2V.

- La même année, une mémoire de 1Mb a été fabriquée par ST Microelectronics en collaboration avec le CEA-LETI [DeSalvo03]. Ces dispositifs mémoires consistent en des matrices de 1Mb utilisant des nanocristaux de silicium déposés par LPCVD avec des densités de 10^{12}cm^{-2} . Les dispositifs ont été

écrits soit par Fowler-Nordheim, soit par porteurs chauds. Dans le premier cas, une rétention de 10 ans est atteinte à 250°C après 10^5 cycles sur la matrice mémoire et les fenêtres de programmation sont de l'ordre du Volt. Dans le deuxième cas, une fenêtre de programmation de 3V est obtenue avec des temps d'écriture de 10µs et encore une fois les dispositifs présentent une rétention de 10 ans à haute température.

- Enfin, en 2007, STmicroelectronics [Gerardi-07] a présenté une puce mémoire d'une capacité de 16 Mbits en technologie 150 nm. Ce dispositif est l'un des premiers à présenter une puce mémoire complète avec des plans mémoires de grande capacité et sa circuiterie logique associée. Les performances obtenues sont satisfaisantes pour une application mémoire de type Flash avec des fenêtres de programmation de 3 V sur l'ensemble des plans mémoires (32 secteurs de 512Mbits). Ces dispositifs souffrent toutefois de l'utilisation d'un diélectrique de contrôle réalisé en ONO (oxyde-nitride-oxyde) qui entraîne un décalage des tensions seuil lors de cycles d'écriture/effacement du fait de piégeages de charges parasites dans la couche de nitrure. Durant mon travail de thèse, des aires mémoires d'une capacité de 32 Mbits ont été réalisées en technologie 130 nm par la société ATMEL en collaboration avec le CEA Leti. L'élaboration et l'intégration de ces dispositifs sont décrites dans ce manuscrit. Le lecteur pourra se reporter à la thèse et aux publications de S. Jacob [Jacob-07.1,-07.2] pour consulter en détail les performances électriques de ces dispositifs.

I.1.4 Conclusion sur les mémoires à nanocristaux de Silicium

La volonté de réduire continuellement la taille des dispositifs mémoires a orienté la recherche vers des solutions techniques alternatives telles que l'intégration des nanocristaux de silicium. La première partie de ce chapitre a montré leur intérêt pour améliorer le stockage des charges dans les cellules mémoire de type Flash. Toutefois, cette solution technologique présente à son tour des limites lorsque les tailles des dispositifs deviennent encore plus petites. Pour pallier à cette limitation, on peut envisager de remplacer les nanocristaux de silicium par des nanocristaux métalliques. Dans la partie suivante, nous présentons les avantages potentiels des nanocristaux métallique, puis nous consacrons un paragraphe à leur réalisation et à leur intégration dans des dispositifs mémoires.

I.2 Vers les mémoires à nanocristaux métalliques

I.2.1 Propriétés des nanocristaux métalliques

La réduction des tailles des cellules mémoires tend à restreindre le nombre d'électrons stockés pour réaliser un bit quel que soit le type de grille flottante utilisée. Molas *et al.* [Molas-06] ont montré l'importance de cet effet dans le cas des grilles flottantes à nanocristaux. Lorsque le diamètre des nanocristaux est réduit à 3-5nm, leurs propriétés électroniques sont modifiées et une quantification des niveaux d'énergie des électrons apparaît [See-02] limitant le nombre de charges stockées par nanocristal. Les performances mémoires sont donc perturbées et leur rétention dégradée. Cet effet devient problématique pour les mémoires de très petite taille telles que les générations technologiques inférieures ou égales à 30nm [Molas-04,-06]. Moins performantes en terme de rétention, ces mémoires sont donc moins fiables [Molas-06].

L'intérêt est donc d'améliorer la rétention au niveau de chaque cristal en augmentant le nombre de charges stockées par nanocristal. Le remplacement des nanocristaux de silicium par des nanocristaux métalliques constitue une solution prometteuse pour deux raisons principales : les métaux possèdent une plus grande densité d'états électroniques qui permettrait le stockage d'une quantité de charges plus importante et un travail de sortie plus élevé qui pourrait améliorer la rétention des électrons.

I.2.1.a Densité électronique d'états

La Figure I-13 montre la structure électronique d'un îlot métallique en fonction de sa taille. Lorsque les effets de confinement apparaissent, il devient plus difficile d'injecter de nombreuses charges dans les nanocristaux car chacune d'entre-elles fait augmenter de manière importante le niveau d'énergie du système.



Figure I-13 Structure électronique d'un îlot métallique en fonction de sa taille.

Dans un nanocrystal de silicium, ces mêmes effets apparaissent pour des tailles plus importantes que dans un métal [Lahmani-06, Wautelet-03, Poole-03, Hyperphysics-01]. A titre d'exemple, pour un nanocrystal de silicium de 5 nm, l'augmentation d'énergie du niveau fondamental, associée à l'addition d'un électron dans l'îlot vide, est d'environ 0,1 eV et elle passe à 0,3 eV si l'îlot est préalablement chargé avec 5 électrons [Baron-04].

Pour un nanocrystal métallique de même taille, cet effet n'apparaît que pour des tailles très inférieures, de l'ordre de 2 nm. A taille identique, il est donc possible de stocker une plus grande quantité de charges dans un nanocrystal métallique.

I.2.1.b Hauteur de barrière

D'après Liu *et al.* [Liu-02.1], les charges stockées dans un îlot métallique se situent à un niveau d'énergie plus bas que dans le silicium. Il est donc plus difficile aux électrons de franchir la barrière d'énergie de l'oxyde isolant pour sortir du plot. Ainsi, le remplacement des nanocristaux de silicium par des nanocristaux métalliques permet une meilleure rétention des charges.

La Figure I-14 représente les diagrammes de bande de conduction de dispositifs à nanocristaux de silicium et de métal.

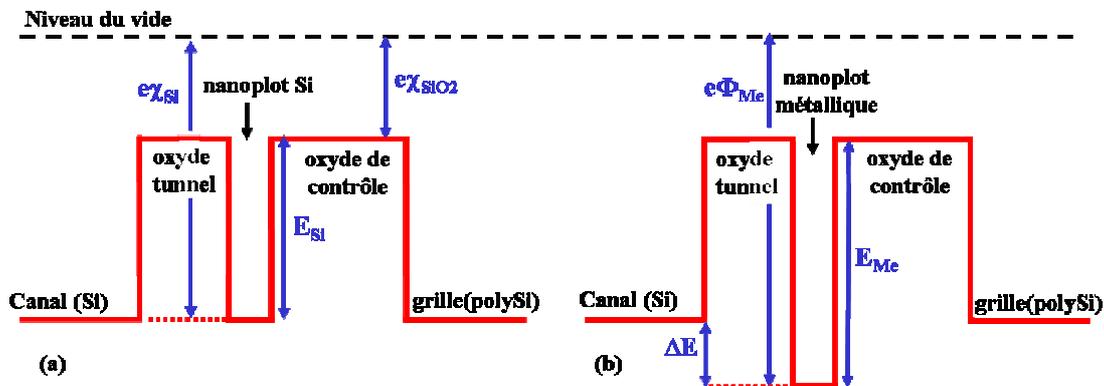


Figure I-14 Diagrammes de bande de conduction des dispositifs à nanocristaux de silicium (a) et à nanocristaux de métal (b)

Les grandeurs à comparer pour évaluer la différence de niveau d'énergie entre les deux types de nanocristaux sont :

- Pour les nanocristaux de silicium, l'affinité électronique $e\chi_{Si}$ qui se définit comme l'énergie à fournir pour extraire un électron du bas de la bande de conduction et l'amener au niveau du vide.
 - Pour les nanocristaux de métal, le travail de sortie des électrons $e\Phi_{Me}$ qui se définit comme l'énergie à fournir pour extraire un électron du niveau de fermi à $0^\circ C$ et l'amener au niveau du vide.
- Ces deux grandeurs sont à comparer à l'affinité électronique de l'oxyde SiO_2 .

CHAPITRE I : Mémoires non volatiles, les enjeux

Ainsi, la hauteur de barrière à franchir pour un électron sortant d'un nanocristal de silicium est

$$E_{Si} = e\chi_{Si} - e\chi_{SiO_2} \quad \text{Equation I-1}$$

Dans le cas d'un nanocristal métallique, cette grandeur vaut

$$E_{Me} = e\Phi_{Me} - e\chi_{SiO_2} \quad \text{Equation I-2}$$

Le gain en terme de hauteur de barrière entre un métal et le silicium s'exprime donc par l'équation suivante :

$$\Delta E = E_{Me} - E_{Si} = e\Phi_{Me} - e\chi_{Si} \quad \text{Equation I-3}$$

Le Tableau I-b reporte les valeurs d'affinités électroniques du silicium et de l'oxyde SiO₂ ainsi que les travaux de sortie du platine et du nickel [Mathieu-01], ce qui permet de calculer les valeurs ΔE pour ces deux métaux par rapport au silicium. Le gain en hauteur de barrière est de 0,49 eV pour le Nickel et atteint 1,29 eV pour le Platine. L'emploi d'un métal peut donc, non seulement améliorer la rétention de charges, mais il peut également permettre d'adapter le travail de sortie (et donc la hauteur de barrière) en fonction des spécifications désirées [Liu-02].

Matériau	Affinité électronique (eV)	Hauteur de barrière par rapport à SiO ₂ (eV)	
SiO ₂	1,1	-	-
Si	4,01	2,91	-
Matériau	Travail de sortie (eV)	Hauteur de barrière par rapport à SiO ₂ (eV)	$\Delta E = e\Phi_{Me} - e\chi_{Si}$ (eV)
Ni	4,5	3,4	0,49
Pt	5,3	4,2	1,29

Tableau I-b Exemples de valeurs d'affinités électroniques (Si, SiO₂), de travaux de sortie (Ni, Pt) et des hauteurs de barrière correspondantes. [Mathieu-01]

I.2.2 Etat de l'art des nanocristaux métalliques

I.2.2.a Méthodes d'élaboration

De nombreuses méthodes permettent de déposer des nanoparticules métalliques sur une surface isolante. Nous présentons ici les principales.

α) Etalement d'une solution colloïdale de nanocristaux métalliques

Cette technique consiste à répandre sur le substrat une solution colloïdale des nanocristaux métalliques désirés et à évaporer le solvant pour ne garder que les nanocristaux adsorbés sur la surface. Afin de séparer correctement les nanocristaux, diverses molécules sont ajoutées au solvant. Ce sont des composés organiques tels que des protéines [Tang-05] ou des acides carboxyliques [Kollipoulou-04] qui maintiennent les nanocristaux équidistants les uns des autres, ce qui permet leur auto-organisation sur la surface. Cette méthode donne des résultats satisfaisants à petite échelle mais présente des limites pour des substrats de grande taille. Elle présente de plus le handicap d'utiliser des molécules organiques qu'il est difficile d'éliminer correctement sans affecter l'organisation des nanocristaux.

β) Auto-organisation de polymères diblocs

L'auto-organisation des nanocristaux peut s'effectuer à l'aide d'un masque de dépôt en polymères diblocs auto-organisés. Ces polymères biphasés étalés en couches minces présentent la particularité de s'auto-organiser en deux phases distinctes. L'une d'elles prend la forme de colonnes séparées par une matrice constituée de la seconde phase. Ces colonnes sont organisées en réseau hexagonal. Un retrait

CHAPITRE I : Mémoires non volatiles, les enjeux

sélectif du polymère qui les compose permet d'obtenir un réseau organisé de trous. Il suffit alors de les remplir avec le métal désiré, puis de retirer la phase polymère restante pour obtenir un réseau auto-organisé de plots métalliques [Black-01, Guarini-03, Aissou-07]. Cette méthode est très prometteuse mais reste pour le moment difficile de mise en œuvre pour des réseaux de plots de haute densité et de petite taille.

χ) Oxydation sélective de siliciures métalliques

La méthode de réalisation de nanocristaux métalliques par oxydation sélective d'un siliciure (noté MeSi) a pour objectif de former directement les nanocristaux entourés de leur oxyde d'encapsulation. Elle consiste à déposer une couche mince continue d'un siliciure de métal tel que les siliciures de platine, de tungstène [Chen-08] ou de nickel [Chen-07] et de la recuire en milieu oxydant. L'oxydation préférentielle du silicium par rapport au métal conduit à la formation de plots métalliques entourés d'un oxyde SiO_2 . Cette méthode n'est possible que dans le cas des métaux plus nobles que le silicium de manière à conserver le métal pur et à oxyder le silicium. Sa principale difficulté de mise en œuvre est la réalisation des couches de siliciure suffisamment minces pour permettre la formation de nanocristaux de petite taille et de densité élevée.

δ) Dépôt chimique en phase vapeur

Un précurseur gazeux de l'élément métallique à déposer s'adsorbe et se décompose sur le substrat isolant de manière à former des germes métalliques qui croissent et forment les nanocristaux. Citons les exemples de nanocristaux de Ruthénium déposés par ALD (Atomic Layer Deposition) sur SiO_2 et Al_2O_3 à partir d'un précurseur organométallique [Zhang-05] et les nanocristaux de nitrure de tungstène WN déposés par le procédé PNL (Pulsed Nucleation Layer) [Lim-05]. Cette méthode d'élaboration s'apparente à la méthode LPCVD utilisée pour le dépôt des nanocristaux de silicium et présente donc potentiellement les mêmes avantages telles que le contrôle des tailles et densités de nanocristaux, mais aussi sa possible mise en œuvre dans des équipements industriels (exemple: équipement 300 mm de marque Novellus [Ashtiani-06]).

ε) Démouillage de couches minces métalliques

La méthode basée sur le démouillage de couches minces métalliques est la plus répandue pour la réalisation de nanocristaux pour mémoires non volatiles. Elle consiste à déposer une couche très mince de métal sur le substrat et à la recuire pour activer la rupture du film en îlots métalliques.

La première étape de réalisation de nanocristaux métalliques consiste à déposer le métal en couches très minces. Pour cela, plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

- La plus simple est le dépôt par pulvérisation cathodique. Des atomes sont arrachés d'une cible constituée du métal à déposer par un bombardement d'ions générés dans un plasma. Ces atomes se détachent de la cible et se déposent sur le substrat placé en regard.

- Une autre méthode citée dans la littérature est l'évaporation. Le métal placé à proximité du substrat dans un creuset porté à haute température se sublime et se re-condense sur le substrat, formant de petits plots métalliques.

Des publications décrivent également des dépôts par épitaxie par jet moléculaire [Sargentis-05], où dans un réacteur à très basse pression, le matériau cible est vaporisé par un faisceau d'électrons et se dépose sur le substrat.

Les méthodes de dépôt par évaporation et l'épitaxie par jet moléculaire permettent de déposer de très faibles quantités de matière car les vitesses de dépôt sont très lentes. Toutefois, ces méthodes sont difficiles à mettre en œuvre dans un contexte industriel. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser dans cette étude, des techniques de pulvérisation cathodique qui existent déjà dans les technologies 200 mm de la microélectronique.

La deuxième étape de réalisation de ces nanocristaux consiste à recuire la couche de métal pour former des îlots. Cela peut être réalisé par :

- Chauffage sur un support chauffant ou sous lampes [Liu-02.1, Lee-05]
- Recuit par impulsions laser [Favazza-01,-06, Henley-94, Trice-07].

Nous avons choisi d'utiliser des recuits sous lampes disponibles en microélectronique. La partie suivante présente les principes physiques qui régissent le phénomène de démouillage par recuit.

I.2.2.b Principe du démouillage

Le principe de fabrication des nanocristaux métalliques est basé sur le phénomène d'agglomération, aussi appelé démouillage, des films minces de métal déposés sur SiO₂ lors d'un traitement thermique. Nous présentons d'abord les fondements thermodynamiques qui gouvernent ce phénomène avant d'en aborder les aspects cinétiques.

α) Instabilité des films minces : considérations thermodynamiques.

Le démouillage d'un film mince repose sur le fait que la forme en goutte du matériau est thermodynamiquement plus stable que la forme en film mince continu (Figure I-15).

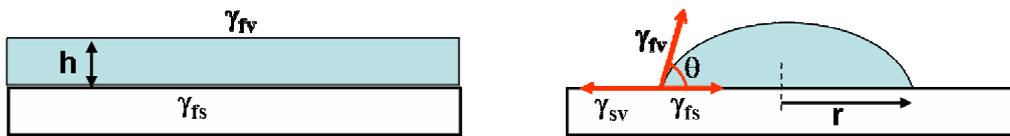


Figure I-15 : Tensions de surfaces d'un film mince continu et d'une goutte sur des substrats plans

La morphologie des couches minces est principalement régie par les tensions de surface et d'interface qui s'appliquent sur le métal. Le démouillage n'est donc possible que s'il est favorable d'un point de vue énergétique, c'est-à-dire si l'énergie du système 'film continu sur oxyde' g_0 est supérieure à l'énergie du système 'plots démouillés' g (Equation I-4 et I-5) : $g_0 > g$. Ces grandeurs s'expriment en fonction des énergies de surface des systèmes (γ_{ij}) et des aires respectives des surfaces concernées (S_{ij}) ainsi que de la densité de nanoplots N (Les indices s , v et f indiquent respectivement le substrat solide, l'atmosphère environnant le système et le métal de la couche mince).

$$g_0 = \gamma_{fv} + \gamma_{fs} \quad g = N(\gamma_{fv} S_{fv} + \gamma_{sv} S_{sv} + \gamma_{fs} S_{fs}) \quad \text{Equation I-4 et I-5}$$

De plus, la morphologie des plots est décrite par l'équation de Young-Dupré (Equation I-6) qui définit l'angle de mouillage à l'équilibre θ en fonction des tensions d'interfaces (γ_{ij}). En considérant que le substrat ne réagit pas avec le métal et que sa surface reste plane, cette équation prend la forme suivante :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fv} \cos \theta + \gamma_{fs} \quad \text{Equation I-6}$$

En tenant compte de la relation de conservation de la quantité de matière entre la couche continue de hauteur h (Figure I-15) et les plots de densité N et de volume V_{plot} telle que $N=h/ V_{\text{plot}}$, il est possible de combiner les équations 4, 5 et 6 pour obtenir une condition de stabilité des plots en fonction du rayon r_{min} des plots, de h et de l'angle de mouillage θ [Srolovitz-95]. Cette relation (Equation I-7) définit donc le rayon minimal des nanocristaux que l'on peut obtenir pour que leur formation soit énergétiquement avantageuse par rapport à un film continu.

$$r_{\text{min}} = h \frac{3 \sin \theta}{1 - \cos \theta} \quad \text{Equation I-7}$$

En pratique, le rayon des plots que l'on peut espérer obtenir par cette méthode d'élaboration est donc toujours supérieur ou égal à la valeur de r_{min} . Pour des tailles inférieures, la configuration en goutte n'est pas favorable.

β) Mécanismes de rupture des films

Les considérations thermodynamiques du paragraphe précédent ont montré que l'agglomération d'un film mince est avantageuse d'un point de vue énergétique. Cependant, cela ne constitue qu'une condition nécessaire pour obtenir des plots métalliques isolés les uns des autres.

L'agglomération est avant tout un phénomène dynamique gouverné par des lois cinétiques [Srolovitz-86.1,-86.2]. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons aux films minces polycristallins.

Dans ce cas, le processus de démouillage des films minces est un mécanisme séquentiel (Figure I-16).

Les trois principales phases qui le composent sont :

- l'apparition de cavités dans le film mince
- la croissance des cavités
- la coalescence des cavités avec apparition des îlots métalliques

La densité et la taille des nanoplots dépendent donc de la densité et de la dynamique de croissance des cavités qui apparaissent dans le film métallique.



Figure I-16 : Phases d'agglomération des films minces continus par creusement de joints des grains

Deux mécanismes différents d'apparition des trous sont définis dans la littérature [Mullins-57, Josell-02] :

- Le creusement des joints de grains de joints depuis la surface et éventuellement depuis l'interface métal substrat par diffusion de surface des atomes métalliques (Equation I-8).

- L'apparition d'un relief du à différentes contraintes liées à des tensions mécaniques ou à la température qui peuvent par exemple conduire à la recristallisation et à la croissance de grains. Cette topographie de surface peut s'amplifier jusqu'à mettre le substrat à jour et donc à créer des cavités.

Dans le cas des métaux polycristallins, la formation de cavités s'effectue généralement par creusement des joints de grain [Srolovitz-95]. L'équation qui décrit le temps nécessaire à la formation d'une cavité au niveau d'un joint de grain est la suivante :

$$\tau_n = \left(\frac{h}{0.973 \tan \beta} \right)^4 \frac{kT}{D_{os} e^{\left(\frac{-E_{DS}}{kT} \right)} \gamma_{fs} \Omega^2 n_s} \quad \text{Equation I-8}$$

Avec

- h = épaisseur initiale du film métallique
- β = angle d'équilibre entre la surface du film au niveau du joint de grain et la surface nominale (plane) du film
- k = constante de Boltzman
- T = température
- D_{os} = facteur de fréquence de l'autodiffusion de surface
- E_{DS} = énergie d'activation d'autodiffusion de surface
- γ_{fs} = énergie d'interface film métallique/vapeur
- Ω = volume atomique du métal
- n_s = densité surfacique d'atomes du film

Ce temps de creusement des joints de grain est donc à la fois fonction de constantes caractéristiques du métal et de certains paramètres extérieurs. Ainsi, τ_n diminue avec la température et augmente proportionnellement avec h⁴. Le démouillage d'une couche métallique est donc d'autant plus aisé que la température est élevée et que la couche initiale est mince.

De plus les mécanismes de croissance des trous sont eux aussi dépendants de la température et de l'épaisseur h de la couche. Citons le fait que la vitesse de croissance des trous par diffusion de surface

est proportionnelle à $1/h^3$. Cela confirme de nouveau le fait que l'épaisseur initiale du film est d'une grande importance pour l'agglomération des films minces.

Enfin, lors de la coalescence des trous la forme des îlots métalliques n'est pas circulaire, ce sont ici encore les phénomènes de diffusion de surface qui donnent leur forme finale aux plots métalliques [Srolovitz-95].

En conclusion, les nanocristaux obtenus par démouillage sont d'autant plus nombreux et leur formation d'autant plus rapide que le film métallique initial est mince. La vitesse de formation des îlots est d'autant plus grande que la température de recuit est élevée.

I.2.2.c Intégration dans les structures mémoires

Les réalisations complètes de cellules Flash à nanocristaux métalliques sont peu nombreuses dans la littérature. Certains travaux ont toutefois démontré l'intérêt de telles intégrations dans des structures mémoires.

Les travaux de Liu *et al.* [Liu-02.1,-02.2] constituent une étude complète de réalisation de nanocristaux de platine, tungstène, or, nickel et argent par démouillage. Ils ont abouti à la réalisation et au test électrique de cellules mémoires de type Flash intégrant ces mêmes nanocristaux.

Du point de vue du procédé de réalisation, ces études ont montré l'importance de l'épaisseur des couches et de la température de recuit dans la morphologie des nanocristaux. A température de recuit constante, les nanocristaux formés sont d'autant plus petits et nombreux que l'épaisseur de la couche de métal est faible. Ce résultat est illustré dans la Figure I-17 dans le cas de nanocristaux d'or formés à 550°C sur un substrat de SiO₂.

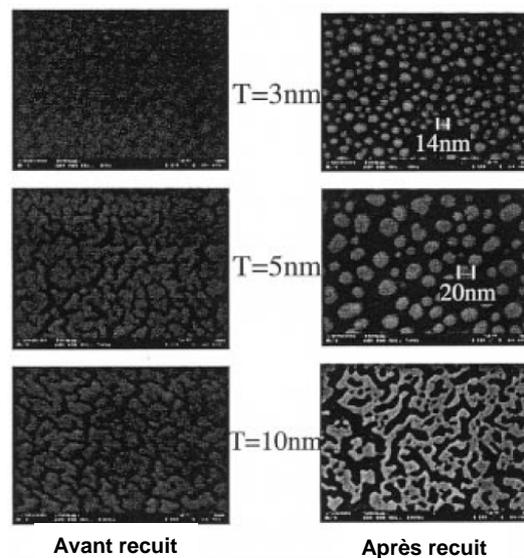


Figure I-17 Images MEB de couches minces d'or avant (à gauche) et après (à droite) recuit de démouillage à 550°C pendant 5 min [Liu-02.2].

De même, la température de recuit a une influence sur la densité des nanocristaux. Une température trop basse ne permet pas d'activer le démouillage, alors qu'une température trop importante favorise la formation de gros plots au détriment de la densité.

Du point de vue des performances électriques, ces travaux ont démontré la fonction mémoire de nanocristaux métalliques. La Figure I-18 présente un exemple de caractéristiques électriques dans le cas de cellules mémoires à nanocristaux de silicium et métalliques en or, argent et platine. Les caractéristiques avant et après écriture par électrons chauds montrent l'effet de chargement dans les nanocristaux métalliques qui est plus important que pour les nanocristaux de silicium.

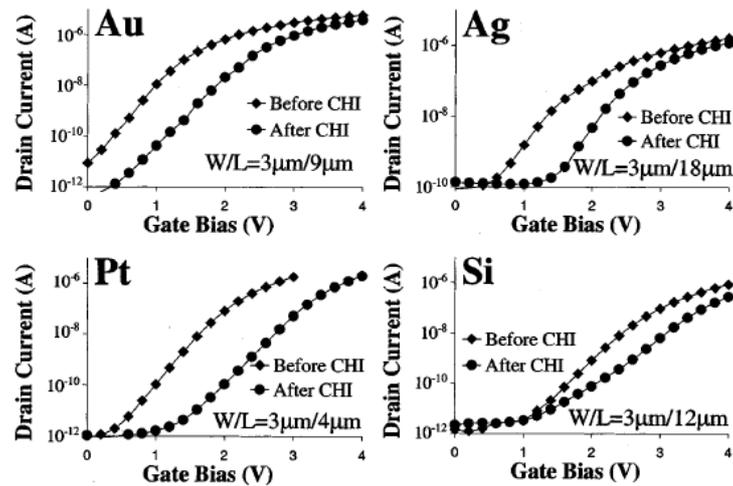


Figure I-18 Caractéristiques électriques avant et après écriture par électrons chauds de cellules mémoires, comparaisons de nanocristaux en or, argent, platine et silicium

I.2.2.d Conclusion sur les mémoires à nanocristaux métalliques

Les nanocristaux métalliques permettent, tout comme les nanocristaux de silicium, le stockage de charges pour réaliser des mémoires. Divers procédés de mise en œuvre sont possibles. Les réalisations de dispositifs mémoire restent pour le moment limitées aux études de laboratoire, certaines ont cependant abouti à la réalisation de cellules Flash complètes et ont démontré le réel effet mémoire de ces nanocristaux.

Si les nanocristaux métalliques peuvent améliorer les performances des cellules mémoires, leur intégration dans des filières industrielles reste toutefois un challenge. La faisabilité d'un empilement de grille avec des nanocristaux métalliques est le principal sujet abordé dans le chapitre V. Des solutions technologiques permettant de les rendre compatibles avec les procédés industriels de réalisation des mémoires y sont étudiés.

I.3 Conclusion du Chapitre I

Les mémoires Flash prennent, ces dernières années, une place de plus en plus importante sur le marché des semi-conducteurs. Ces dispositifs mémoires à stockage de charges basés sur des technologies CMOS font l'objet d'une recherche active de la part des industriels en vue de réduire leurs tailles tout en améliorant leurs performances et leur fiabilité. L'une des alternatives technologiques proposées pour relever ces défis est de remplacer la grille flottante en silicium polycristallin du module mémoire conventionnel par une grille flottante granulaire à nanocristaux de silicium voire par une grille flottante à nanocristaux métalliques. A ce jour, des procédés d'élaboration et d'intégration des nanocristaux de silicium compatibles avec les filières de fabrication conventionnelles ont été mis au point. Plusieurs industriels ont proposé des dispositifs mémoires aux performances convenables. Toutefois, l'intégration des nanocristaux de silicium dans des puces mémoires complètes demeure difficile. Le développement des nanocristaux métalliques, moins abouti que celui des nanocristaux de silicium, offre lui aussi des perspectives prometteuses pour améliorer les performances des cellules mémoires.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les techniques d'élaboration et de caractérisation que nous avons utilisées pour étudier la fabrication et l'intégration des nanocristaux de silicium et des nanocristaux métalliques. Ensuite, les chapitres III, IV et V sont consacrés aux résultats expérimentaux.

Bibliographie du chapitre I

- [Aissou-07] K. Aissou, M. Kogelschatz, T. Baron, P. Gentile, ‘*Self-assembled block polymer templates as high resolution lithographic masks*’, *Surface Science*, **601**, pp 2611–2614, 2007.
- [Ashtiani-06] K. Ashtiani, J. Collins, J. Gao, X. Liu, K. Levy, ‘*Pulsed Nucleation Layer of Tungsten Nitride Barrier Film and its Application in DRAM and Logic Manufacturing*’, SEMI[®] Technical Symposium: Innovations in Semiconductor Manufacturing, 2006.
- [Baron-02] T. Baron, a, F. Mazena, C. Bussereta, A. Souifia, P. Murb, F. Fournelb, M. N. Sémériab, H. Moriceaub, B. Aspardeb, P. Gentilec and N. Magneac, ‘*Nucleation control of CVD growth silicon nanocrystals for quantum devices, Microelectronic Engineering*’, **61-62**, pp 511-515, 2002.
- [Baron-04] T. Baron, Habilitation à Diriger les Recherches, ‘*Etude de la croissance et des propriétés de nano-cristaux Silicium et intégration dans des dispositifs Nano-électroniques*’, UNIVERSITE GRENOBLE I, 2004.
- [Black-01] C.T. Black, K.W. Guarini, K.R. Milkove, S.M. Baker, T.P. Russell, M.T. Tuominen, ‘*Integration of self-assembled diblock copolymers for semiconductor capacitor fabrication*’, *Applied Physics Letters*, **79**, pp 409, 2001.
- [Benyoucef-01] M. Benyoucef, M. Kuball, J.M. Sun, G. Zhong, X. Fan, ‘*Raman scattering and photoluminescence studies on Si/SiO₂ superlattices*’, *Journal of Applied Physics*, **89**, p. 7903, 2001.
- [Buffet-02] N. Buffet, P. Mur, B. De Salvo, M. N. Séméria, IEEE-NANO 2002. Proceedings of the 2002 2nd IEEE Conference on nano-technology, 269, 2002.
- [Cappelletti-99] P. Cappelletti, C. Golla, P. Olivo, E. Zanoni, ‘*Flash Memories*’, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [Chen-07] W.R. Chen, Ting-Chang Chang, P.-T. Liu, P.-S Lin, C.H. Tu, C.-Y. Chang, ‘*Formation of stacked Ni silicide nanocrystals for non-volatile memory application*’, *Applied Physics Letters*, **90**, p 112108, 2007.
- [Chen-08] C.H. Chen, T.C. Chang, I.H. Liao, P.B. Xi, J. Hsieh, J. Chen, T. Huang, S.M. Sze, U.S. Chen, J.R. Chen, ‘*Tungsten oxide/tungsten nanocrystals for non-volatile memory devices*’, *Applied Physics Letters*, **92**, p 013114, 2008.
- [Claassen-80] W. A. P. Claassen and J. Bloem, ‘*Rate determining reactions and surface species in CVD of silicon. II. The SiH₂Cl₂-H₂-N₂-HCl system*’, *Journal of Crystal Growth*, **50**, p 807, 1980.
- [Coffin-06] H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm., N. Cherkashin, G. Assayag, A. Claverie, M. Respaud, P. Dimitrakis, P. Normand, ‘*Oxidation of Si nanocrystals fabricated by ultralow-energy ion implantation in thin SiO₂ layers*’, *Journal of Applied Physics*, **99**, 044302, 2006.
- [DeBlauwe-02] De Blauw, ‘*Nanocrystal nonvolatile memory devices*’, *IEEE Transactions on Nanotechnology* 1, **72**, 2002.
- [DeSalvo-99] B. De Salvo, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.

CHAPITRE I : Mémoires non volatiles, les enjeux

- [DeSalvo-01] B. De Salvo, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, P. Masson, T. Baron, N. Buffet, A. Fernandes, B. Guillaumot, ‘*Experimental and Theoretical Investigation of Nano-Crystal and Nitride-Trap Memory Devices*’, IEEE Trans. On El. Dev., **48** (8), p. 1789, 2001.
- [DeSalvo-03] B. De Salvo, C. Gerardi, S. Lombardo, T. Baron, L. Perniola, D. Mariolle, P. Mur, A. Toffoli, M. Gely, M. N. Semeria, S. Deleonibus, G. Ammendola, V. Ancarani, M. Melanotte, R. Bez, L. Baldi, D. Corso, I. Crupi, R. A. Puglisi, G. Nicotra, E. Rimini, F. Mazen, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, C. Monzio Compagnioni, D. Ielmini, A. Lacaita, A. Spinelli, Y. M. Wan, K. van der Jeugd, “*How far will Silicon nanocrystals push the scaling limits of NVMs technologies?*”, IEDM 2003 Tech. Dig., pp.597-600, 2003.
- [DeSalvo-04] B. DeSalvo, C. Gerardi, R. Van Schaijk, S.A. Lombardo, D. Corso, C. Plantamura, S. Serafino, G. Ammendola, M. Van Duuren, P. Goarin, W.Y. Mei, K. Van Der Jeugd, T. Baron, M. Gely, P. Mur et S. Deleonibus, ‘*Performance and Reliability Features of Advanced Nonvolatile Memories Based on Discrete Traps (Silicon Nanocrystals, SONOS)*’, IEEE Trans. on Dev. and Mat. Rel., **4** (3), p. 377, 2004.
- [Favazza-01] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, “*Dynamics of ultrathin metal films on amorphous substrates*”, Condensed Matter > Materials Science, [arXiv:cond-mat/0703016v2](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0703016v2)
- [Favazza-06] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, “*Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms*”, Nanotechnology, **17**, pp. 4229-4234, 2006.
- [Garrido-03] B. Garrido, S. Cheylan, O. Gonzalez-Varona, A. Perez-Rodryguez et J. R. Morante, “*The effect of additional oxidation on the memory characteristics of metal-oxide-semiconductor capacitors with Si nanocrystals*”, Applied Physics Letters, **82**, p. 4818, 2003.
- [Gerardi-07] C. Gerardi, V. Ancarani, R. Portoghese, S. Giuffrida, M. Bileci, G. Bimbo, O. Brafa, D. Mello, G. Ammendola, E. Tripiciano, R. Puglisi, S. A. Lombardo, ‘*Nanocrystal Memory Cell Integration, in a Stand-Alone 16-Md NOR Flash Device*’, IEEE Transactions on electron device, **54** (6), p. 1376, 2007.
- [Guarini-03] K.W. Guarini et al., ‘*Low Voltage, Scalable nanocrystal FLASH memory fabricated by templated self assembly*’, Technical Digest of IEDM, session **22** (2), 2003.
- [Hanafi-96] H. I. Hanafi, S. Tiwari, I. Khan “*Fast and Long Retention-time nano-crystal memory*”. IEEE Trans. on Elec. Dev., **43**, 9, pp.1553-1558, 1996.
- [Henley-94] S.J. Henley, J.D. Carey, S.R.P. Silva, “*Metal nanoparticle production by pulsed laser nanostructuring of thin metal films*”, Applied Surface Science, **253**, pp. 8080-8085, 2007.
- [Him-05] S.-H. Lim, K. H. Joo, J.-H. Park, S.-W. Lee, W. H. Sohn, C. Lee, G. H. Choi, I.-S. Yeo, U.-I. Chung, J. T. Moon et B.-I. Ryu, ‘*Nonvolatile MOSFET memory based on high density WN nanocrystal layer fabricated by novel PNL (pulsed nucleation layer) method*’, Symposium on VLSI Technology, Digest of Technical Papers, p. 190, 2005.
- [Hyperphysics-01] physique quantique : <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/semcn.html>
- [ITRS-05] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2005.
- [Jacob-08] S. Jacob, Thèse de doctorat, ‘*Intégration, caractérisation, et modélisation des mémoires non volatiles avancées à sites de stockage discrets*’, Université de Provence, Marseille, 2008 (en attente de publication).

CHAPITRE I : Mémoires non volatiles, les enjeux

- [Josell-02] D. Josell, T.P. Weihs, H. Gao, “*Diffusional Creep: Stresses and Strain Rates in Thin Films and Multilayers*”, MRS bulletin, pp. 39-44, 2002.
- [Kolliopoulou-04] S. Kolliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, H.L. Zhang, N. Cant, S.D. Evans, S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M.C. Petty, D. Tsoukalas, ‘*Integration of organic insulator and self-assembled gold nanoparticles on Si MOSFET for novel non-volatile memory cells*’, Microelectronic Engineering, **73-74**, pp 725-729, 2004.
- [Lahmani-06] M.Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, ‘*Les nanoscience 2, nanomatériaux et nanochimie*’, Editions Belin, Paris, 2006.
- [Lee-05] C. Lee, J. Meteer, V. Narayanan, E.C. Kan, ‘*Self-Assembly of Metal Nanocrystals on Ultrathin Oxide for Nonvolatile Memory Applications*’, Journal of Electronic Materials, **34** (5), 2005.
- [Lim-05] S.-H. Lim, K. H. Joo; J.-H. Park; S.-W. Lee; W. H. Sohn; C. Lee; G. H. Choi; I.-S. Yeo, U.-I. Chung, J. T. Moon; B.-I. Ryu, ‘*Nonvolatile MOSFET memory based on high density WN nanocrystal layer fabricated by novel PNL (pulsed nucleation layer) method*’, VLSI Technology, Digest of Technical Papers, 2005.
- [Liu-02.1] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei, E.C. Kan, “*Metal Nanocrystal Memories-Part I: Device Design and Fabrication*”, IEEE Transaction on Electron Devices, **49** (9), pp. 1606-16013, 2002.
- [Liu-02.2] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei, E.C. Kan, “*Metal Nanocrystal Memories-Part II: Electrical characteristics*”, IEEE Transaction on Electron Devices, **49** (9), pp. 1614-1622, 2002.
- [Mathieu-01] H. Mathieu, ‘*Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*’, Dunod, Paris, 2001.
- [Mazen-03.1] F. Mazen, ‘*Etude de la nucléation et de la croissance de nanocristaux de silicium élaborés par dépôt chimique en phase vapeur pour dispositifs nanoélectroniques*’, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [Mazen-03.2] F. Mazen, T. Baron, A.M. Papon, R. Truche, J.M. Hartmann, ‘*A two steps CVD process for the growth of silicon nano-crystals*’, Applied Surface Science, **214**, 359–363, 2003.
- [Molas-04] G. Molas, ‘*Fabrication, caractérisation et modélisation de dispositifs mémoire décanométriques à nanocristaux de silicium sur substrat SOP*’, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Grenoble, 2004.
- [Molas-06] G. Molas, D. Deleruyelle, B. De Salvo, G. Ghibaudo, M. Gély, L. Perniola, D. Lafond, S. Deleonibus, ‘*Degradation of floating-gate memory reliability by few electron phenomena*’, Trans. On Electron Devices, **53**, p. 2610, 2006.
- [Mullins-57] W.W. Mullins, “*Theory of Thermal Grooving*”, Journal of Applied Physics, **28** (3), pp. 333-339, 1957.
- [Muralidhar-03] R. Muralidhar, R.F. Steimle, M. Sadd, R. Rao, C.T. Swift, E.J. Prinz, J. Yater, L. Grieve, K. Harber, B. Hradsky, S. Straub, B. Acred, W. Paulson, W. Chen, L. Parker, S.G.H. Anderson, M. Rossow, T. Merchant, M. Paransky, T. Huynh, D. Hadad, K.-M. Chang, B.E. White Jr, ‘*A 6V Embedded 90nm Silicon Nonvolatile Memory*’, IEDM 2003 Tech. Digest, pp 601-604, 2003.
- [Nakagawa-97] K. Nakagawa, M. Fukuda, S. Miyazaki, M. Hirose, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 452, 1997.

CHAPITRE I : Mémoires non volatiles, les enjeux

- [Nicotra-03] G. Nicotra, S. Lombardo, C. Spinella, G. Ammendola, C. Gerardi, C. Demuro, ‘*Observation of the nucleation kinetics of Si quantum dots on SiO₂ by energy filtered transmission electron microscopy*’, Applied Surface Science **205**, 304, 2003.
- [Ostraat-01] M.L. Ostraat, J. De-Blauwe, M.L. Grenn, L.D. Bell, H. Atwater, R. Flagan, JECS **148**(5), G265, 2001.
- [Poole-03] Ch.P. Poole Jr., F.J. Owens, ‘*Introduction to nanotechnology*’, Wiley & sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2003.
- [Sargentis-05] C. Sargentis, K. Giannakopoulos, A. Travlos, N. Boukos, D. Tsamakias, “*Simple method for the fabrication of a high dielectric constant metal-oxide-semiconductor capacitor embedded with Pt nanoparticles*”, Applied Physics Letters, **88**, p. 073106, 2006.
- [See-02] J. Sée, P. Dollfus, S.Galdin, ‘*Comparison of a density functional theory and a Hartree treatment of silicon quantum dot*’ J. Appl. Phys. **92**, p. 3141, 2002.
- [She-03] M. She, T.-J. King, “*Impact of Crystal Size and Tunnel Dielectric on Semiconductor Nanocrystal Memory Performance*”, IEEE Transactions on Electron Devices, **50** (9), pp. 1934-1940, 2003.
- [Srolovitz-95] D.J. Srolovitz, M.G. Goldiner, “*The Thermodynamics and Kinetics of film Agglomeration*”, Journal of Materials, tutorial pp. 31-36 et 76-77, 1995.
- [Srolovitz-86.1] D.J. Srolovitz, S.A. Safran, “*Capillary instabilities in thin films. I. Energetics*”, Journal of Applied Physics, **60** (1), pp. 247-254, 1986.
- [Srolovitz-86.2] D.J. Srolovitz, S.A. Safran, “*Capillary instabilities in thin films. II. Kinetics*”, Journal of Applied Physics, **60** (1), pp. 255-260, 1986.
- [Swihart-03] Mark T. Swihart, ‘*Vapor phase synthesis of nanoparticles*’, Current opinion in colloid and interface science, **8**, p 127-133, 2003.
- [Tang-05] Shan Tang, Chuanbin Mao, Yueran Liu, David Q. Kelly, and Sanjay K. Banerjee, ‘*Nanocrystal Flash Memory Fabricated with Protein-mediated Assembly*’, IEEE
- [Tiwari-96] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, K. Chan, ‘*A silicon nanocrystals based memory*’, Applied Physics Letters **68**, p. 1377, 1996.
- [Trice-07] J. Trice, D. Thomas, C. Favazza, R. Sureshkumar, R. Kalyanaraman, “*Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: Theory and experiments*”, Physical Review B, **75** 235439, 2007.
- [Venable-84] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbücken, ‘*Nucleation and growth of thin films*’, Rep. Prog. Phys., Vol. 47, pp 399-459, Great Britain, 1984.
- [Vinviguerra-00] V. Vinviguerra, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, C. Spinella, ‘*Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices*’, Journal of Applied Physics, **87**, p. 8165, 2000.
- [Wautelet-03] M. Wautelet et coll., ‘*Les nanotechnologies*’, Dunod, Paris, 2003.
- [Zahi-07.1] I. Zahi, H. Vergnes, B. Caussat, A. Estève, M. Djafari Rouhani, P. Mur, P. Blaise, E. Scheid, ‘*Modeling of Silicon Nanodots Nucleation and Growth Deposited by LPCVD on SiO₂: From Molecule/Surface Interactions to reactor scale simulations*’, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **959**, 2007.

CHAPITRE I : Mémoires non volatiles, les enjeux

[Zahi-07.2] I. Zahi, H. Vergnes, B. Caussat, A. Estève, M. Djafari Rouhani, P. Mur, P. Blaise, E. Scheid, 'Towards multiscale modeling of Si nanocrystals LPCVD deposition on SiO₂: From ab initio calculations to reactor scale simulations', Surface & Coating Technology, **201**, pp. 8854-8858, 2007.

[Zhang-05] M. Zhang, W. Chen, S.-J. Ding, X.-P. Wang, D. W. Zhang et L.-K. Wang, 'Investigation of atomic-layer-deposited ruthenium nanocrystal growth on SiO₂ and Al₂O₃ films' J. Vac. Sc. & Tech A, **25** (4), pp. 775-780, 2007.

Chapitre II Outils d'élaboration et de caractérisation des nanocristaux

Nous présentons dans ce chapitre les outils d'élaboration et de caractérisation des nanocristaux que nous avons utilisés dans le cadre de ce travail de thèse.

La première partie décrit les équipements monoplaques et les fours qui ont servi à la réalisation des oxydes tunnel, au dépôt des nanocristaux de silicium, à la nitruration des nanocristaux, à la réalisation des nanocristaux métalliques et au dépôt des oxydes de contrôle des cellules mémoires.

La deuxième partie est consacrée aux méthodes de caractérisation morphologiques et physico-chimiques des nanocristaux et des oxydes. Nous avons développé plus particulièrement la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) que nous avons utilisée pour étudier la structure chimique des nanocristaux de silicium nitrurés et des nanocristaux métalliques passivés.

II.1 Outils d'élaboration

Les équipements industriels d'élaboration de matériaux en couches minces se divisent principalement en deux types : les machines monoplaques qui traitent les plaques séquentiellement et les fours qui traitent les plaques par lots.

Dans le cadre de ma thèse, nous avons utilisé à la fois des machines monoplaques et des fours pour la réalisation des oxydes tunnel, des nanocristaux, leur nitruration et le dépôt des oxydes de contrôle. Dans les deux parties ci-après, nous décrivons les caractéristiques de ces deux types d'équipements.

II.1.1 Equipements monoplaques

Au cours de la thèse, nous avons utilisé différents équipements monoplaques que nous allons successivement présenter:

- un équipement d'épitaxie d'Applied Materials situé chez ATMEL-Rousset pour le dépôt des nanocristaux de silicium par le procédé en deux étapes.
- un équipement RTO/ RTN (Rapid Thermal Oxydation/Nitridation) d'Applied Materials situé chez ATMEL-Rousset pour la nitruration des nanocristaux et la croissance de l'oxyde tunnel.
- les équipements de pulvérisation d'Applied Materials situés au CEA-LETI pour la réalisation des nanocristaux métalliques.

II.1.1.a Machine d'épitaxie Centura 5200

Pour l'élaboration des nanocristaux de silicium, nous avons utilisé un équipement mono plaque de dépôt en phase vapeur (CVD) à pression réduite (RP-CVD) de type Epi Centura 5200 de la société Applied Materials.

Comme son nom l'indique, cet équipement est initialement conçu pour la réalisation de couches épitaxiées de silicium, de germanium ou d'alliages.

C'est un équipement multi-chambres, représenté sur la Figure II-1, qui comprend :

- deux sas de chargement, pouvant contenir un panier de 25 plaques 200 mm chacun. Ce sont les seules parties ayant un contact avec l'air de la salle blanche.
- trois chambres de croissance mono-plaque.
- une chambre de refroidissement.

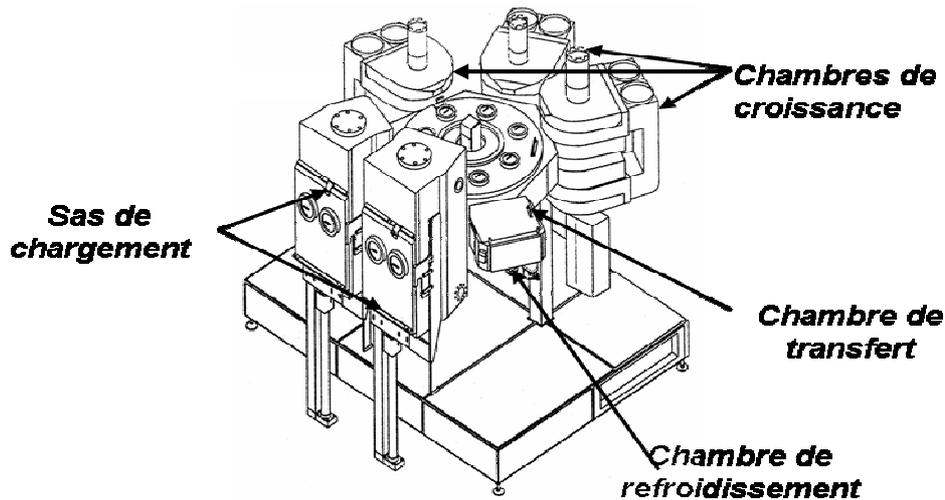


Figure II-1 Schéma de l'équipement Epi Centura 5200

Le panier de tranches de Si est chargé dans un des deux sas de chargement, chaque tranche est ensuite transférée dans la chambre de croissance choisie pour y être processée, puis elle est déchargée dans la chambre de refroidissement avant de rejoindre sa position initiale dans le panier. Le gaz vecteur utilisé dans les chambres de croissance, de transfert et de refroidissement est l'hydrogène. Seuls les sas de chargement utilisent l'azote.

La Figure II-2 est un schéma détaillé d'une des chambres de croissance. Celle-ci est constituée de deux dômes en quartz. Le substrat repose sur un suscepteur, qui est mis en rotation pendant les dépôts (environ 30 tours/minute) pour assurer une bonne uniformité des couches sur la plaque. L'injection des gaz contenant les espèces actives est latérale par rapport au substrat. Ces gaz s'écoulent de façon laminaire à la surface du substrat et sont évacués par une voie d'extraction située à l'opposé de l'injection.

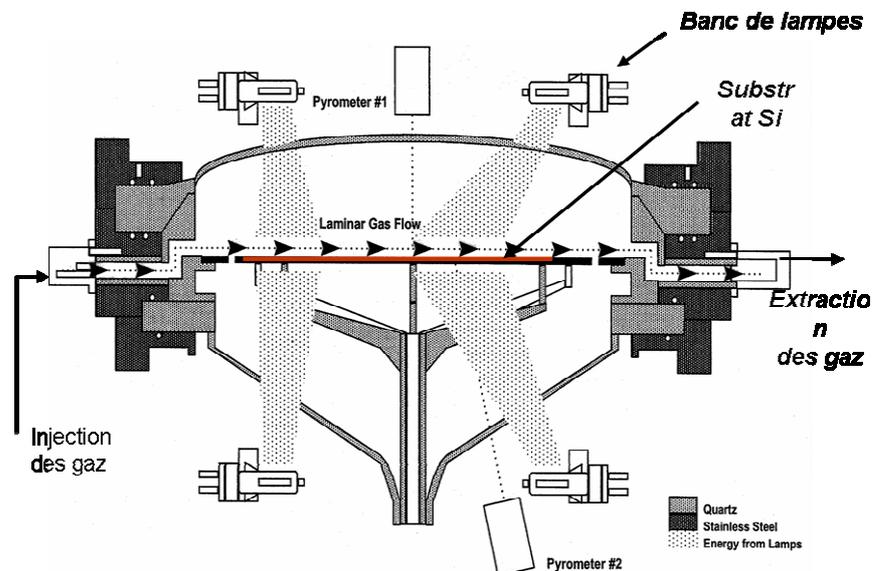


Figure II-2 Schéma détaillé de la chambre de croissance de l'Epi CENTURA 5200.

Le chauffage est assuré par deux bancs de lampes situés respectivement au dessus et au dessous des dômes supérieur et inférieur. Chaque banc est constitué de 20 lampes de 2 kW, dont 8 sont orientées vers le centre et 12 vers les bords de la plaque. Ce type de chauffage permet d'obtenir des rampes de température très abruptes (quelques dizaines de secondes seulement sont nécessaires pour atteindre 1000°C). La gamme de température accessible s'étend de 400°C à 1200°C et elle est contrôlée par

deux pyromètres sondant les températures, respectivement à la surface de la plaque et en face arrière du suscepteur.

La pression de travail de l'Epi Centura 5200 a été fixée à 20 Torr. Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène H₂. Cet équipement présente une grande variété de gaz disponibles (répertoriés dans le Tableau II-a) qui le rend particulièrement flexible et nous permet d'avoir à la fois le silane (SiH₄) et le dichlorosilane (DCS = SiH₂Cl₂) nécessaire au dépôt des nanocristaux de silicium par le procédé de dépôt en deux étapes.

Gaz	Fonction
HCl	Nettoyage des chambres
H ₂	Gaz vecteur
SiH ₄	Précurseur Si
GeH ₄	Précurseur Ge
SiH ₂ Cl ₂	Précurseur Si
PH ₃	Précurseur P
B ₂ H ₆	Précurseur B
AsH ₃	Précurseur As
SiCH ₆	Précurseur C

Tableau II-a Liste et fonctions des gaz disponibles dans le bâti Epi centura.

II.1.1.b Equipement RTO/RTN d'Applied Materials

Les autres équipements monoplques sont basés sur une architecture semblable à celle de l'Epi Centura. Seules les caractéristiques des chambres de procédé diffèrent en fonction de l'application désirée.

α) Chambre SiNGen utilisée pour la Nitruration par le monoxyde d'azote NO

Le traitement de nitruration par le monoxyde d'azote est effectué dans une chambre industrielle monoplque 200 mm de type SiNGen.

Ce type de chambre est utilisé en industrie pour le dépôt d'oxydes HTO (High Temperature Oxide) qui s'effectue selon la réaction $2 \text{N}_2\text{O} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2 + 2 \text{N}_2$ ou pour le dépôt de Nitrure de silicium Si₃N₄ qui s'effectue selon la réaction $3 \text{SiH}_4 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{H}_2$. La présence du précurseur gazeux NO a permis d'étudier la nitruration des nanocristaux.

Dans ce type de chambre, la montée en température est réalisée par un élément chauffant immobile (le heater), sur lequel repose la tranche de Si (Figure II-3).

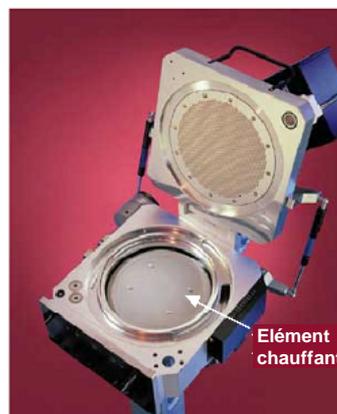


Figure II-3 Photographie d'une chambre RTO 200 mm d'Applied Materials.

Les conditions de traitement sont décrites par le schéma représenté en Figure II-4. Le traitement de nitruration s'effectue à pression atmosphérique et la montée en température est réalisée en présence du

gaz réactif. Les rampes de montée en température sont en effet comprises ici entre 20 et 75°C/s et la vitesse de refroidissement est de 35°C/s.

Les temps de réaction choisis sont courts, ils sont compris entre 30 secondes et 1 minute et les températures sont dans la gamme 700-1050°C. Le déchargement de la plaque s'effectue en deux étapes : la plaque est transférée à 650°C de la chambre de traitement vers une chambre de refroidissement qui permet un retour à la température ambiante sous un flux de diazote.

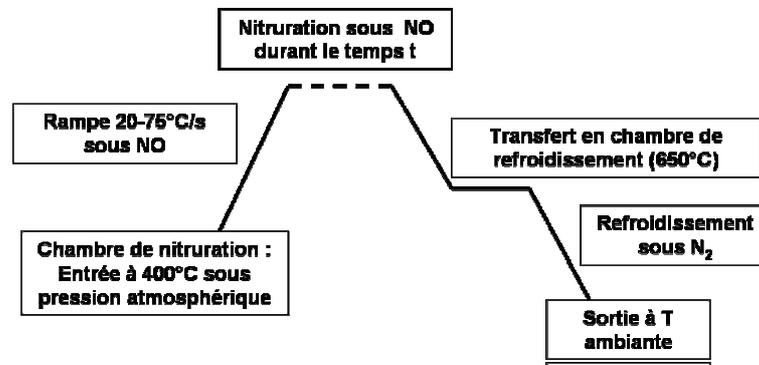


Figure II-4 Schéma représentatif des conditions de nitruration sous NO en réacteur monoplaque industriel 200 mm.

β) Chambre RTO de croissance d'oxydes ISSG.

Ces chambres fonctionnent à pression réduite (typiquement inférieure à 10 Torr) et elles permettent la croissance d'oxydes thermiques comme les oxydes tunnel des cellules mémoires par exemple.

Les gaz réactifs utilisés ici sont l'oxygène O_2 et l'hydrogène H_2 d'où le nom du procédé : « ISSG pour In Situ Steam Generation » [Luo-00, Festes-05]. Ils permettent la croissance rapide des oxydes (<1min) par un processus de type radicalaire en ambiance humide selon la réaction chimique $H_2 + O_2 + Si$ (Substrat) \rightarrow SiO_2 . Ce procédé est illustré par la Figure II-5 :

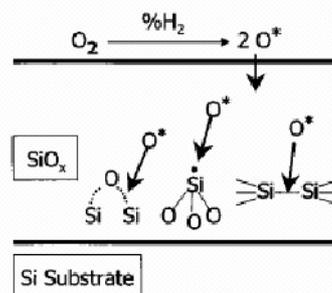


Figure II-5 Schéma de principe de formation de l'oxyde SiO_2 par le procédé ISSG

La principale différence avec un oxyde HTO est la suivante : dans le cas d'une croissance ISSG, le silicium est apporté par le substrat (donc le substrat est consommé) alors qu'il est introduit par un précurseur gazeux pour le HTO.

La chambre ISSG diffère de la chambre SiNGen de part son chauffage par lampes (Figure II-6), qui permet d'atteindre des températures supérieures à 1000°C en quelques secondes. De plus, la tranche a un mouvement de rotation pour améliorer l'uniformité de l'oxyde.

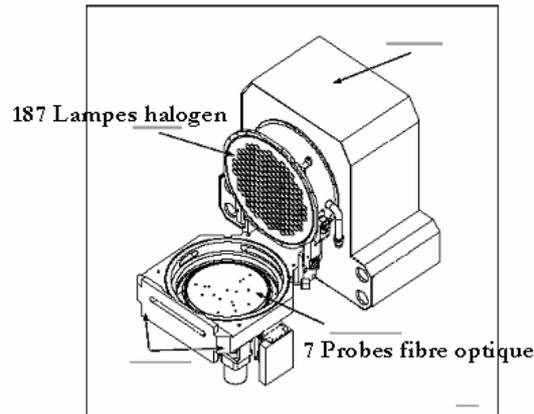


Figure II-6 Schéma d'une chambre d'oxydation ISSG 200 mm d'Applied Materials.

La gamme de température est de 950 à 1100°C et la pression est réduite dans la gamme de 5 à 10 Torr. Nous avons choisi d'utiliser les oxydes ISSG pour la réalisation des diélectriques de grille des cellules mémoires du fait :

- de la flexibilité (machine mono plaque) et de la rapidité des procédés.
- de leur qualité diélectrique (en terme de $Q_{BD} = \text{Charge-to-breakdown}$) meilleure que celle des oxydes thermiques humides élaborés en four ($Q_{DB \text{ ISSG}} > 10 \text{ Cb.cm}^{-2}$ contre $Q_{BD \text{ FOUR}} < 5 \text{ Cb.cm}^{-2}$ d'après Festes *et al.* [Festes-05]).

II.1.1.c Equipements de pulvérisation

α) Endura 5500, équipement 200mm

Les dépôts de nickel et de platine sont effectués par pulvérisation cathodique magnétron. Son principe est la pulvérisation d'une cible constituée de l'élément à déposer par un plasma d'argon qui entraîne le dépôt des atomes pulvérisés sur le substrat à traiter [Bessot-1]. Le dispositif de création du plasma dans l'équipement utilisé au LETI (endura 5500) est un dispositif DC (Direct Current) assisté par un magnétron qui permet d'homogénéiser et de densifier le plasma. Une représentation schématique de cet équipement est fournie par la Figure II-7. Le dépôt de plusieurs métaux est ici possible suivant les chambres de dépôt utilisées (titane, platine, nickel, chrome, Aluminium sous forme AlSi et AlCu). De plus, une chambre de recuit rapide (RTA) de type MAC (Métal Anneal Chamber) est présente sur l'équipement, ce qui permet d'effectuer des recuits sans retour des plaques à l'atmosphère. La gamme de température de recuit dans cet équipement est comprise dans la gamme de 280°C à 850°C.

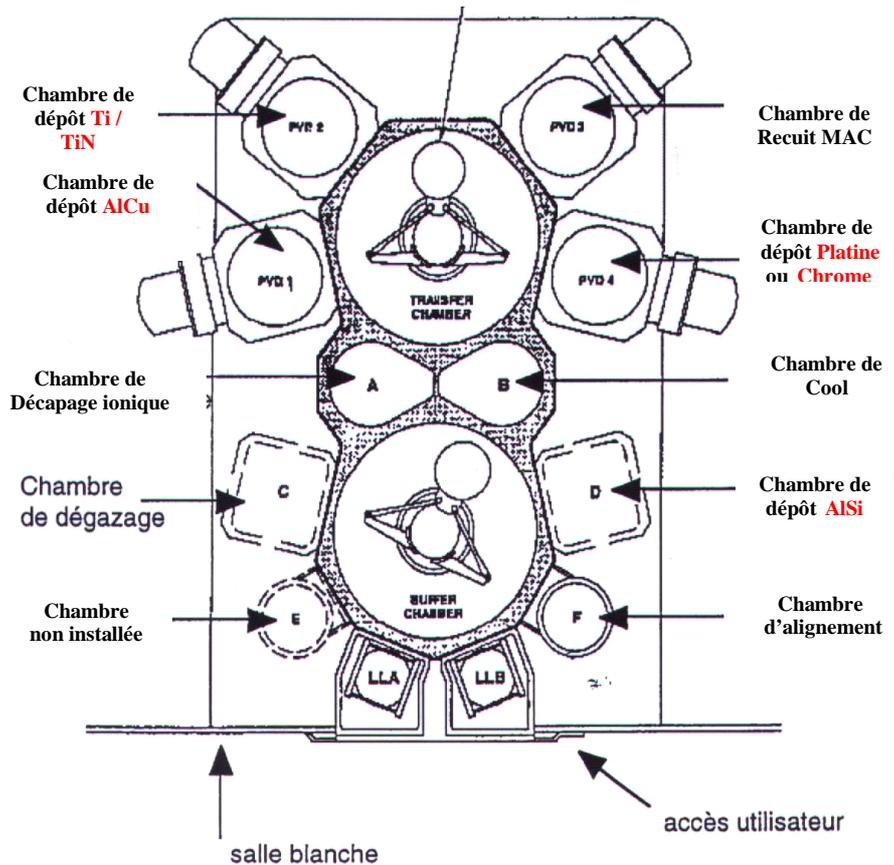


Figure II-7 Schéma d'un équipement de dépôt par pulvérisation cathodique Endura 5500.

β) Machine de pulvérisation RF

Dans le cadre de nos expériences, nous avons aussi utilisé un équipement de dépôt de métal par pulvérisation Radio Fréquence (RF) qui permet de déposer des couches de platine avec des vitesses plus lente que dans l'Endura. C'est un équipement de pulvérisation radio fréquence assisté par magnétron modèle Alcatel SCM 600-239.

II.1.2 Fours LPCVD

Les fours sont de conception très différente des équipements monoplagues. Ils autorisent la mise en œuvre de procédés plus lents et traitent simultanément un grand nombre de tranches de silicium (jusqu'à 150). Nous avons utilisé des fours pour le dépôt de nanocristaux de silicium sur substrat d'aluminine Al_2O_3 avec un procédé en une étape, pour le dépôt d'oxydes HTO (High Temperature Oxide) et pour la nitruration des nanocristaux sous ammoniac NH_3 .

II.1.2.a Fours 'Poly-silicium'

Nous avons utilisé au CEA-LETI un équipement vertical de croissance par CVD à basse pression (LP-CVD), de marque TEL (Tokyo Electronic Limited). Il est initialement conçu pour le dépôt de couches de silicium polycristallin ou amorphe sur des plaques de silicium de 200 mm de diamètre. La Figure II-8 présente un schéma général du four.

L'élément principal de ce four est une enceinte étanche en quartz où les plaques sont disposées sur une nacelle pouvant contenir 150 substrats (ce qui représente 6 lots de 25 plaques). Les gaz sont injectés par le bas du réacteur, montent le long du contre-tube et redescendent entre le contre-tube et la cloche. Le chauffage est assuré par des résistances disposées autour du tube. La température le long de la

colonne est maîtrisée grâce à un système de régulation cinq zones. La gamme de température accessible s'étend de 500°C à 700°C.

La gamme de pression de travail de ce four varie entre 35 mTorr et 1,2 Torr. Le précurseur du silicium utilisé est du silane (SiH_4) pur.

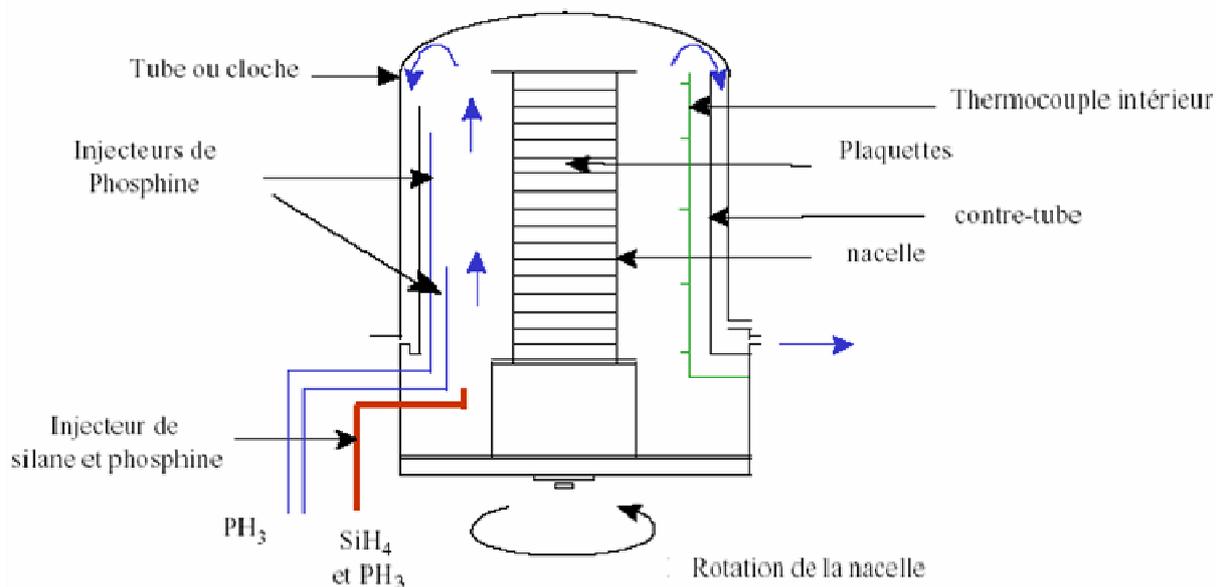


Figure II-8 Représentation schématique d'un four de dépôt LPCVD de marque TEL.

II.1.2.b Fours LPCVD de nitruration et de dépôt d'oxyde

α) Nitruration par l'ammoniac NH_3

Le traitement de nitruration par l'ammoniac est effectué au CEA-LETI dans un four tubulaire vertical 200 mm de type VT400 ASM et chez ATMEL-Rousset dans un four TEL LPCVD. Leurs conditions de fonctionnement sont similaires. Les traitements de nitruration avec NH_3 s'effectuent dans une gamme de pression réduite, située entre 0,5 et 1 torr. Comme cela est décrit sur la Figure II-9, le gaz réactif est introduit dans le réacteur durant la rampe de montée en température. Cela a pour but de limiter les réoxydations parasites dues à des traces d'oxygène éventuellement présentes dans le four. Le cycle complet de traitement dure plusieurs heures car les rampes de montée et de descente en température sont d'environ de 10°C par minutes. La réaction de nitruration a donc lieu à la fois durant la rampe de montée en température et pendant la stabilisation à la température de consigne (temps de stabilisation est choisi entre 0 et 60 minutes). La descente en température s'effectue ensuite sous un flux de diazote N_2 jusqu'à 400°C, elle est suivie du déchargement du four.

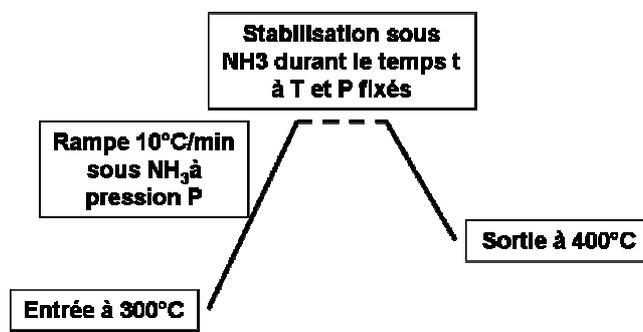


Figure II-9 Schéma représentatif des conditions de nitruration sous NH_3 en four vertical 200 mm (ASM VT400)

β) Dépôt d'oxydes HTO.

Le four TEL utilisé pour le dépôt d'oxydes dits HTO pour High Temperature Oxide est semblable à celui de nitruration, seuls les gaz précurseurs diffèrent, il s'agit ici d'oxyde nitreux N_2O et de dichlorosilane SiH_2Cl_2 qui permettent le dépôt d'oxyde SiO_2 .

II.1.2.c Fours d'oxydation à pression atmosphérique

Les fours d'oxydation à pression atmosphérique permettent la réalisation des oxydes tunnels et constituent une alternative à l'utilisation des chambres monoplaques ISSG. Ils fonctionnent :

- en configuration dite sèche avec le dioxygène O_2 comme précurseur, auquel peut être ajouté un précurseur d'acide chlorydrique tel que le Trans-Dichloroéthylène (TLC). La fonction du TLC est d'éliminer les contaminants métalliques.
- en configuration humide, avec le dioxygène O_2 et le dihydrogène H_2 tous deux dilués dans du diazote N_2 .

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1 Imagerie MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'imagerie couramment utilisé en microélectronique. Son principe de fonctionnement est basé sur la détection des signaux provenant de l'interaction entre un faisceau d'électrons incident et la surface de l'échantillon. La génération du faisceau incident s'effectue dans une colonne électronique munie d'un canon à électrons, d'un système de focalisation du faisceau et d'un système permettant le balayage de la surface de l'échantillon (Figure II-10).

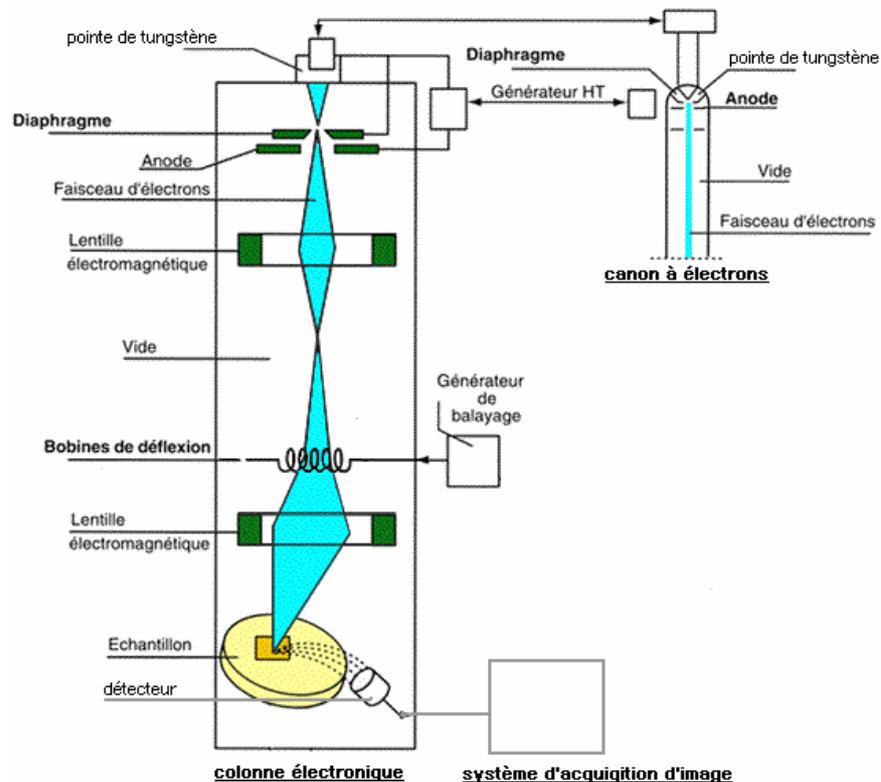


Figure II-10: Schéma de principe de fonctionnement d'un MEB

Les signaux recueillis sont de plusieurs types en fonction des détecteurs utilisés et des informations recherchées (Figure II-11). On distingue trois principaux types de signaux constitués :

- des électrons secondaires provenant de la bande de conduction des atomes constituant l'échantillon. Ils sont émis de l'extrême surface de l'échantillon (<10nm) par interaction avec les électrons du faisceau incident et sont peu énergétiques. Leur détection permet d'obtenir des images rendant compte de la topologie de surface de l'échantillon.

- des électrons rétrodiffusés qui sont renvoyés de manière élastique après collision avec les atomes de l'échantillon. Ils permettent d'obtenir des images contrastées par la composition chimique de la surface de l'échantillon.

- des rayons X issus des transitions électroniques des atomes soumis au faisceau incident. La longueur d'onde de ces rayons est caractéristique des éléments constitutifs de l'échantillon. Leur analyse permet donc de connaître précisément la nature des éléments présents dans un volume d'interaction d'environ 1 micron cube.

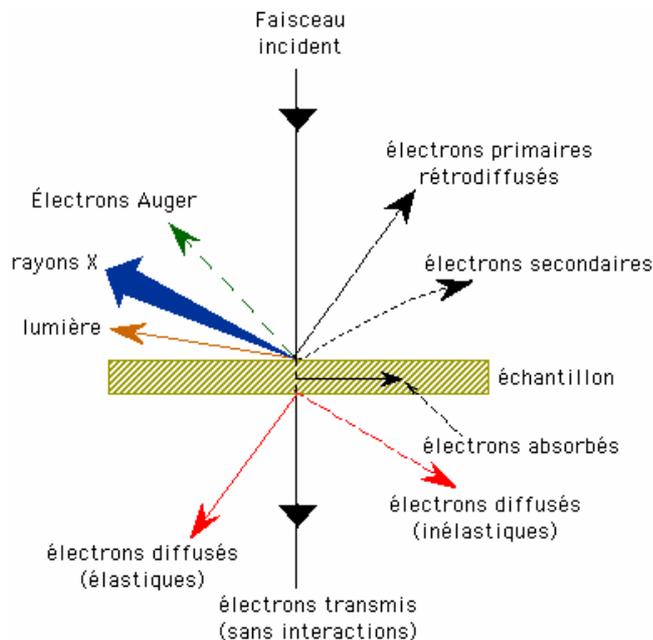


Figure II-11 Schéma représentant les interactions faisceau d'électrons-matière

Dans le cadre de ma thèse, nous avons utilisé un MEB à effet de champ de type Hitachi 5000 suffisamment puissant pour observer des objets aussi petits que les nanocristaux. Son grossissement maximal est de 1 million de fois et sa résolution théorique atteint 0,6 nm pour une tension d'accélération des électrons de 30 KV.

II.2.2 TEM

La microscopie en transmission (TEM) permet une imagerie, par optique électronique, des interactions entre les électrons du faisceau incident et des atomes de l'échantillon. Ce dernier doit être préalablement préparé sous forme de lame mince (d'épaisseur comprise entre 10 nm et 5 μm) par attaque mécanique et/ou chimique.

- En TEM haute résolution (HR-TEM) (Figure II-12), on visualise les plans atomiques des matériaux cristallins. Cependant, dans ce mode d'imagerie, seuls les nanocristaux ayant une certaine orientation sont visibles.

- En TEM à énergie filtrée (EFTEM) qui permet d'obtenir un contraste chimique en fonction du numéro atomique des espèces observées. Ainsi il est possible de distinguer le cœur des nanocristaux de silicium de leur coquille oxydée. Cette méthode permet ainsi de déterminer la dispersion en taille des nanocristaux à partir de clichés en vue plane.

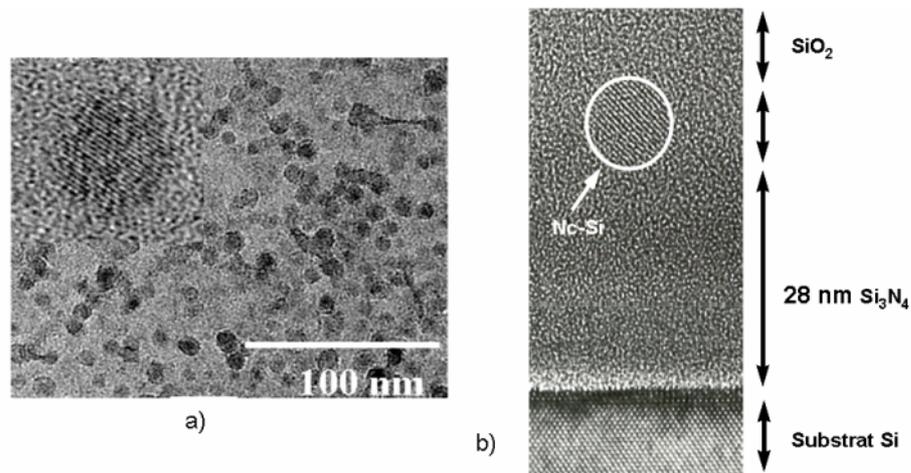


Figure II-12 Imagerie TEM des nc-Si. (a) Image TEM en vue plane de nc-Si. On voit en insert un nc-Si imagé en haute résolution, on voit très clairement les plans (111) du silicium. (b) Image haute résolution en coupe transversale des nc-Si ([Mazen-03]).

II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection de leurs vibrations caractéristiques.

En effet lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise se traduisant par un pic d'absorption. Le domaine spectral d'analyse est l'infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

II.2.4 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode non destructive destinée à mesurer l'épaisseur des couches minces. Elle est fondée sur la mesure de variation de polarisation d'une lumière incidente polarisée circulairement et réfléchi par la couche mince à analyser. Cette variation de polarisation est fonction de l'épaisseur de la couche et de son indice optique.

De par son importance industrielle, cette technique a subi de grandes évolutions ces vingt dernières années. L'ellipsométrie spectroscopique présente notamment l'avantage de mesurer des épaisseurs de matériaux multicouches [Aspnes-79, Bernoux-1]. L'appareil que nous avons utilisé est un ellipsomètre spectroscopique de marque KLA Tencor qui permet un balayage en longueur d'onde de 250 à 750 nm. Nous avons mesuré l'épaisseur de couches de SiO₂ déposé sur Si et éventuellement nitrurées sous NH₃ ou NO en considérant que l'indice optique est le même pour toutes les couches étudiées (voir Chapitre IV).

II.2.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) est une méthode classique pour caractériser la structure cristallographique d'un matériau. Elle est uniquement consacrée à l'étude des matériaux cristallisés et se base sur les principes de diffraction des rayons X par les réseaux atomiques de l'échantillon selon loi de Bragg [Bowen-98, Holy-99].

Nous avons utilisé cette méthode dans un mode de mesure que nous appelons 'mode films minces' [Nemouchi-05]. Ce mode utilise un faisceau incident de rayons X rasants (entre $0,5$ et 2°) qui favorise la diffraction des nanocristaux (situés en surface de l'échantillon) par rapport au substrat. Le détecteur

parcourt une large gamme angulaire pour rechercher les angles de diffraction des plans cristallins caractéristiques de la phase cristalline analysée.

II.2.6 Spectroscopie des photoélectrons X appliquée aux nanocristaux de silicium [Briggs–03]

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) est une méthode d'analyse de surface non destructive particulièrement adaptée à la caractérisation des nanocristaux de silicium, objets de taille nanométrique. Elle permet de déterminer l'épaisseur et la composition élémentaire des couches analysées ainsi que la nature des liaisons chimiques entre les éléments. Dans le cadre de nos études, nous avons utilisé un équipement XPS de laboratoire à angle variable (ARXPS) et un équipement à source synchrotron (SRXPS). Après avoir présenté les principes théoriques de la méthode, nous abordons les caractéristiques des équipements employés puis notre méthodologie.

II.2.6.a Principe de la spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons X consiste à analyser l'énergie cinétique E_c d'électrons de coeur photo-émis sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monochromatique de photons d'énergie $h\nu$. Cela permet de déterminer précisément, typiquement à 0,1 eV près, l'énergie de liaison E_L de ces électrons aux atomes du matériau analysé (Figure II-13).

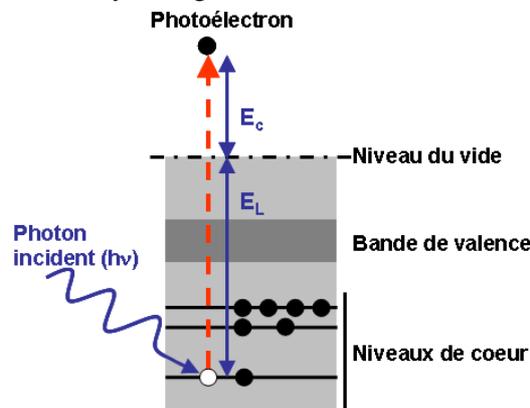


Figure II-13 Principe de la spectroscopie des photoélectrons

En effet, ces trois grandeurs sont liées par la relation de conservation de l'énergie du système source-échantillon donnée par l'Equation II-1 :

$$E_L = h\nu - E_c \quad \text{Equation II-1}$$

Le phénomène de photoémission se décompose en trois étapes :

- la photo-excitation vers un état libre d'un électron de coeur par le rayonnement incident
- le transfert de l'électron vers la surface à travers le matériau analysé
- l'échappement du photoélectron dans le vide de l'enceinte d'analyse et la détection par l'analyseur.

La probabilité de la détection d'un photoélectron est fonction de la photoexcitation et du transfert à travers le matériau.

La photoexcitation dépend de la section efficace de photoionisation σ . Cette grandeur mesure la probabilité de photoexciter un niveau électronique. Elle est fonction de l'énergie de ce niveau et de l'énergie des photons incidents. Lorsque l'énergie des photons incidents se rapproche de l'énergie de liaison des photoélectrons considérés, σ augmente, ce qui augmente la sensibilité de la détection [Yeh-85].

Lors du transfert des électrons photoexcités vers la surface, c'est le paramètre « libre parcours moyen inélastique λ » (IMFP, Inelastic Mean Free Path) qui est en jeu. λ représente le trajet moyen parcouru par les électrons dans la matière avant de subir un choc inélastique et se définit comme la distance au bout de laquelle un faisceau d'électrons d'intensité I et d'énergie E est atténué d'un facteur $1/e$. Deux phénomènes limitent ainsi le transfert des photoélectrons vers la surface puis jusqu'au détecteur :

- Ils peuvent se recombiner ou être diffusés élastiquement avant d'atteindre la surface.
- Ils peuvent également perdre de l'énergie avant d'atteindre la surface.

En conséquence, plus le libre parcours moyen inélastique est petit, plus les électrons obtenus en photoémission proviennent de la surface.

Sur la courbe présentée sur la Figure II-14, on observe que λ est fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons et ne dépasse pas 100 Å. Ceci confère à l'XPS sa sensibilité à la surface. D'autre part, d'après l'Equation II-1, le choix de l'énergie des rayons X incidents permet de modifier l'énergie cinétique des photoélectrons, ce qui, d'après la Figure II-14, va résulter en différentes profondeurs sondées. Cet effet est utilisé avantageusement lors des analyses SRXPS.

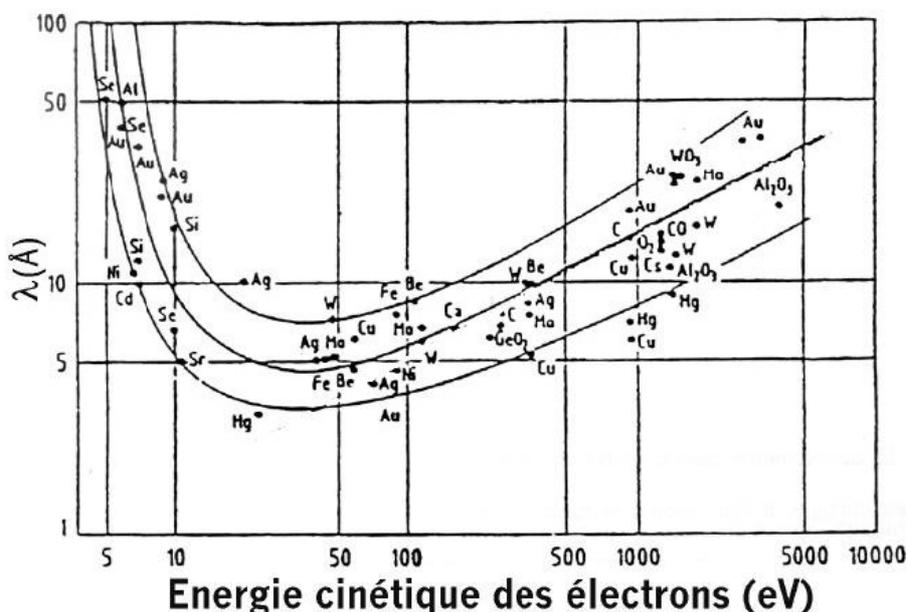


Figure II-14 Variation du libre parcours moyen inélastique λ des électrons dans la matière en fonction de leur énergie cinétique pour plusieurs éléments.

II.2.6.b Acquisition des spectres des photoélectrons

L'XPS est une méthode d'analyse spectroscopique qui permet l'acquisition de spectres dits « généraux » sur de larges gammes spectrales et de spectres dits de « haute résolution » mieux résolus en énergie.

Un spectre général tel que celui de la Figure II-15 rassemble le signal des photoélectrons émis sur une plage d'énergie de liaison étendue (0 à 1000 eV), avec une résolution énergétique supérieure à 1 eV et un temps d'acquisition très court. Ces spectres se caractérisent par un rapport signal sur bruit (S/N) assez important. Ils permettent une analyse qualitative rapide des tous les éléments de la classification périodique pour $Z \geq 2$ et permettent de repérer les éléments présents dans l'échantillon à analyser.

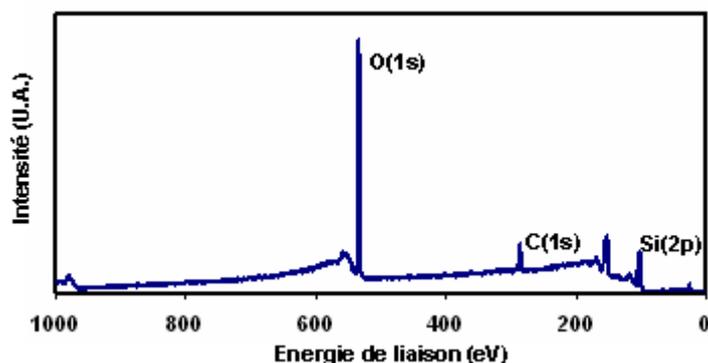


Figure II-15 Spectre XPS général acquis sur un échantillon d'oxyde SiO₂ sur silicium

Les spectres haute résolution sont acquis dans la gamme spectrale spécifique du niveau de cœur analysé. Ils ont pour but d'apporter une analyse élémentaire quantitative (concentration des éléments) ainsi qu'une analyse qualitative des états de liaisons chimiques. Ils se caractérisent par leur position, c'est-à-dire l'énergie de liaison E_L des photoélectrons, et par leur largeur à mi-hauteur FWHM (Figure II-16).

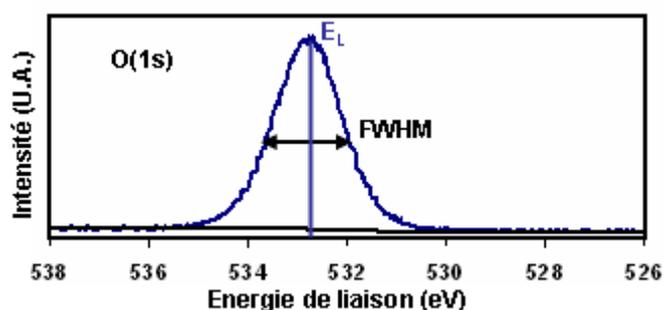


Figure II-16 Spectre haute résolution du niveau de cœur O(1s) des atomes d'oxygène d'un oxyde SiO₂

La largeur à mi-hauteur des spectres haute résolution est la conséquence d'un élargissement d'origine physique ΔE_n provenant de la dispersion des états de liaisons chimiques et d'un élargissement d'origine instrumental du à la largeur du faisceau X incident ΔE_{hv} et de la résolution de l'analyseur ΔE_a . Ainsi l'élargissement total ΔE est exprimé par l'Equation II-2.

$$LWHM = \Delta E = \left(\Delta E_n^2 + \Delta E_{hv}^2 + \Delta E_a^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation II-2}$$

Par conséquent, pour des conditions d'analyse indentiques, une variation de la largeur à mi hauteur d'un pic reflète une modification des états de liaison du matériau.

Pour un équipement de laboratoire, la résolution de l'analyse est généralement de l'ordre de 0,6 eV.

La sensibilité sur la position du spectre, c'est-à-dire la sensibilité de la mesure de E_L , est au mieux de 0,1 eV.

Comme nous le montrons dans le paragraphe suivant, la sensibilité et la résolution de l'analyse sont grandement améliorées par l'utilisation d'un équipement à source synchrotron.

II.2.6.c Caractéristiques comparées des équipements de laboratoire et synchrotron

Comme nous l'avons précisé auparavant, le transfert des photoélectrons jusqu'à la surface du matériau puis jusqu'à l'analyseur dépend de leur libre parcours moyen (donc de leur énergie qui dépend elle-même de l'énergie $h\nu$ de photon X incidents) et de l'épaisseur de matériau traversée. Nous avons utilisé dans nos études deux techniques d'analyse XPS basées sur ces caractéristiques.

La technique de laboratoire est dite à angle variable ou ARPXS (Angle Resolved XPS). Elle utilise une source de rayons X d'énergie fixe $h\nu=1486.6$ eV (raie Al K α). Son principe est d'ajuster la

profondeur sondée dans le matériau, c'est-à-dire la profondeur maximale de laquelle proviennent les photoélectrons, en faisant varier l'angle de position de l'analyseur par rapport à la surface de l'échantillon : plus l'angle est rasant plus la distance à parcourir dans le matériau est grande et plus la profondeur sondée est faible (Figure II-17).

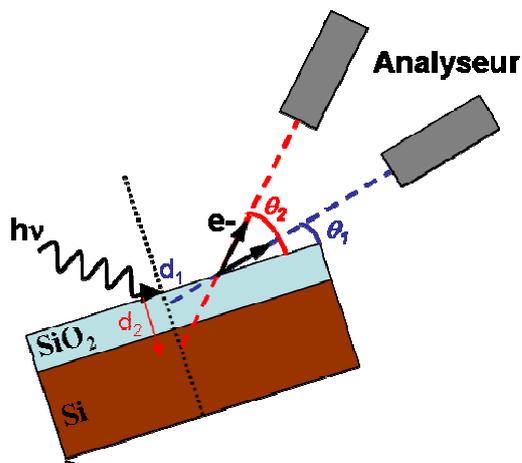


Figure II-17 Principe de l'analyse ARXPS

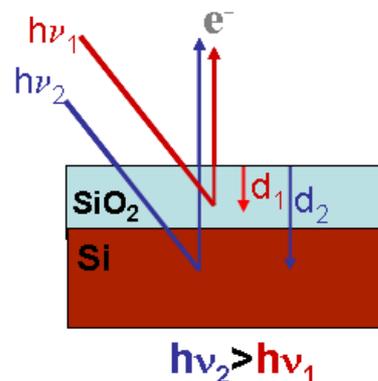


Figure II-18 Principe de l'analyse SRXPS au synchrotron

La technique XPS à rayonnement Synchrotron, ou SRXPS, est, pour sa part, basée sur l'ajustement de l'énergie de faisceau incidente qui, faisant varier l'énergie cinétique des photoélectrons permet d'ajuster le libre parcours moyen et donc la profondeur sondée.

Ces deux méthodes diffèrent principalement par leur source de photoélectron et la résolution sur la mesure que cela implique. Le Tableau II-b présente les caractéristiques comparées des sources de rayons X de la ligne VUV du synchrotron ELETTRA et du laboratoire.

	Source synchrotron ELETTRA	Source de laboratoire
Energie de faisceau	Ajustable de 17 à 900 eV	Fixe (AlK α) 1496,6 eV
Brillance *	10^{19}	10^7
Temps d'acquisition	Quelques minutes	Plusieurs heures
Résolution énergétique	<0,15eV	>0,6 eV

Tableau II-b Tableau comparatif entre une source synchrotron et une source X de laboratoire (* exprimée en photons/s/ mrad²/mm² pour 0,1% de la largeur spectrale de la source).

Les trois avantages majeurs apportés par la source synchrotron, notamment pour l'analyse du profil des nanocristaux de silicium, sont :

- La brillance du faisceau beaucoup plus élevée qu'au laboratoire. L'intensité du signal est donc beaucoup plus grande, ce qui permet des acquisitions beaucoup plus rapides (quelques minutes contre plusieurs heures) tout en réduisant le rapport signal sur bruit.
- La meilleure résolution énergétique. Elle peut atteindre 0,05 eV au synchrotron ELETTRA alors qu'elle n'est que de 0,7 eV dans les meilleures conditions d'analyse du laboratoire.
- L'énergie du faisceau beaucoup plus basse que celle d'une source de laboratoire. cela permet d'améliorer le rendement de photoionisation en augmentant la section efficace σ . Elle est de plus ajustable dans la gamme de 17 à 900eV, ce qui permet de réduire la profondeur sondée.

II.2.6.d Analyse quantitative des spectres de photélectrons haute résolution

α) Intensité des raies de cœur, analyse quantitative :

L'intensité photoélectronique d'une couche d'épaisseur élémentaire dz s'exprime de la manière suivante ([Briggs-03]) :

$$dI(\theta) = \underbrace{\phi N \left(\frac{A_0}{\sin \theta} \right) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)}_{\text{Photoionisation}} \underbrace{\Omega_0 L \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta} \right)}_{\text{Transport}} \underbrace{\times T(E_K, E_P) D(E_K, E_P) dz}_{\text{Détection}} \quad \text{Equation II-3}$$

avec

A_0	Aire analysée (cm ²)	Ω_0	Angle solide d'acceptance de l'analyseur
θ	Angle d'analyse	L	Facteur d'anisotropie d'émission
ϕ	Flux de photons X (photons/cm ²)	T	Facteur de transmission de l'analyseur
N	Nombre d'atomes/cm ³	D	Facteur d'efficacité de la détection

Trois contributions à l'intensité du signal apparaissent :

- un facteur de photoionisation
- un facteur d'atténuation du signal pendant le transport des électrons jusqu'à la surface du matériau
- un facteur du à la fonction de transfert de l'analyseur.

Pour un type de photoélectron donné dans un matériau donné, les trois variables qui influencent principalement l'intensité du signal sont contenues dans le facteur de transport. Ce sont l'épaisseur de la couche z , l'angle d'analyse θ et le libre parcours moyen λ . Les autres facteurs de l'expression sont des constantes. Ainsi lorsqu'on intègre l'Equation II-3 sur toute l'épaisseur Z de la couche analysée on obtient l'intensité totale du signal :

$$I_\theta(Z) = I^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta} \right) \right] \quad \text{Equation II-4}$$

avec $I^\infty = \phi N A_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Omega_0 L \lambda T D$, correspondant à l'intensité émise par une couche du même matériau et d'épaisseur infinie.

β) Concentration des espèces

Les pourcentages atomiques des éléments constituant un échantillon analysé se déduit de l'intensité, c'est-à-dire de l'aire, des spectres analysés. En effet, à un angle d'analyse θ donné, l'intensité I_A d'un élément A est directement liée à la concentration atomique n_A par la relation :

$$I_A = n_A \cdot S_A \quad \text{Equation II-5}$$

avec S_A défini comme le facteur de sensibilité du niveau électronique de l'élément A étudié. Ce facteur est aussi appelé le facteur de Scofield .

Ainsi pour obtenir le pourcentage C_A de l'élément A dans la couche étudiée contenant k éléments, on calcule :

$$C_A = \frac{(I_A / S_A)}{\sum_k (I_K / S_K)} \quad \text{Equation II-6}$$

De la même manière, avec un spectre haute résolution d'un élément A présentant plusieurs pics décalés du fait de leurs différents environnements chimiques, il est possible d'obtenir le pourcentage

d'un type de liaison donné parmi l'ensemble des liaisons chimiques qu'établissent les atomes A. La précision de la mesure de concentration est donnée à 20% près.

χ) Profondeur sondée maximale

D'après l'Equation II-4, l'intensité des photoélectrons qui parviennent à la surface de l'échantillon évolue de manière exponentielle décroissante avec la profondeur d'émission. Ainsi, comme représenté sur la Figure II-19, 95 % des électrons qui parviennent à l'analyseur ont parcouru une distance dans le matériau de 3λ .

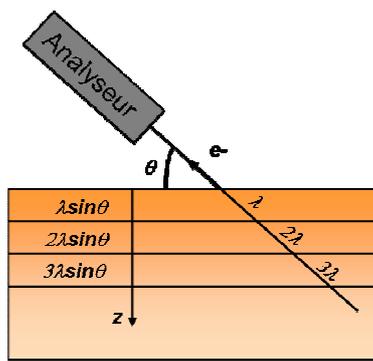


Figure II-19 Profondeur sondée en fonction de l'angle d'analyse.

Par convention, on considère donc que la profondeur maximale d sondée en XPS est reliée à λ par la relation :

$$d = 3.\lambda.\sin \theta \quad \text{Equation II-7}$$

où θ est l'angle d'analyse mesuré entre la surface de l'échantillon et l'axe de l'optique d'entrée de l'analyseur.

Il est donc possible de choisir la profondeur sondée en faisant varier l'angle d'analyse (voir ARXPS sur la Figure II-17).

δ) Epaisseur des couches

Les analyses XPS permettent de calculer l'épaisseur t_{ox} d'une couche nanométrique analysée. La formule permettant ce calcul est reportée ici dans le cas d'un oxyde de silicium SiO_2 déposée sur du silicium massif :

$$t_{ox} = L_{ox(Si)} . \sin \theta . \ln \left(1 + \frac{R}{R^\infty} \right) \quad \text{Equation II-8}$$

Avec

θ : angle d'analyse

$L_{ox(Si)}$: longueur d'atténuation effective des photoélectrons Si (2p) dans le SiO_2 (en nm)

$R = \frac{I_{SiO_2}}{I_{Si}}$ et $R^\infty = \frac{I_{SiO_2}^\infty}{I_{Si}^\infty}$ sont les rapports des intensités de la composante oxydée I_{SiO_2} et

métallique I_{Si} des spectres du Silicium (Si2p), respectivement dans le cas de l'échantillon analysé (oxyde chimique) et dans celui d'échantillons témoins infiniment épais (références du laboratoire).

Notons que $L_{ox(Si)}$ correspond au libre parcours moyen inélastique λ des photoélectrons corrigé expérimentalement pour tenir compte des effets de diffusion élastique qui modifient l'intensité du signal notamment aux petits angles d'analyse.

L'erreur sur la mesure de l'épaisseur des couches est calculée d'après l'expression suivante :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \cos \theta \cdot \frac{\Delta \theta}{\theta} \quad \text{Equation II-9}$$

II.2.6.e Déplacement chimique des niveaux de cœur, cas du silicium

L'énergie de liaison des électrons de cœur est caractéristique du niveau d'énergie (1s, 2s, 2p...) et de l'élément considéré. Cette énergie peut varier très significativement (plusieurs eV), d'une grandeur appelée déplacement chimique, en fonction de l'environnement chimique local de l'atome considéré. Prenons le cas d'un échantillon de SiO₂ sur silicium, le spectre haute résolution des électrons du niveau Si(2p) est représenté sur la Figure II-20 [Marlier-04]. Différents pics apparaissent pour chaque environnement chimique des atomes de silicium dans l'échantillon [Himpsel-88, Rochet-97, Joly-01, Rouchon-02].

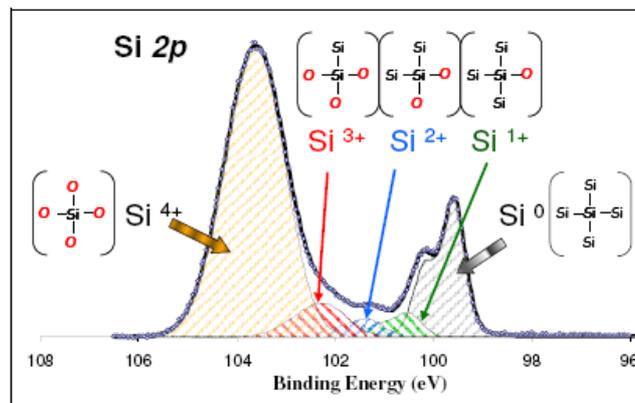


Figure II-20 Déplacements chimiques dus aux liaisons Si-O dans un oxyde SiO₂.

Le pic du silicium massif (où chaque atome de Si est lié à quatre autres atomes de Si) est noté Si⁰ et se situe à 99,2 eV. Sur la Figure II-20, d'autres pics se situent à des énergies de liaison plus élevées et correspondent aux configurations d'un atome de silicium avec un ou plusieurs atomes d'oxygène premiers voisins. Ils sont notés Si⁺, Si²⁺, Si³⁺ et Si⁴⁺ en rapport avec le degré d'oxydation du silicium. Chaque liaison Si-O provoque un décalage d'environ 0,9 eV par rapport au pic Si⁰. Les atomes de type Si⁺, Si²⁺ et Si³⁺ correspondent à des états d'interface entre le silicium et le SiO₂. Les atomes de type Si⁴⁺ correspondent à des atomes de Si reliés à quatre atomes de O, c'est-à-dire à des atomes de silicium contenu dans un oxyde SiO₂.

Ainsi pour chaque élément analysé, le déplacement chimique renseigne sur l'environnement chimique des atomes et permet de déterminer la structure chimique du matériau analysé.

II.3 Conclusion du chapitre II

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents outils d'élaboration et de caractérisation que nous avons utilisés dans le cadre de cette thèse. Les chapitres suivants présentent les expériences que nous avons réalisées sur les nanocristaux de silicium et les nanocristaux métalliques en vue de leur intégration dans des cellules mémoire. Nous commençons donc par présenter au chapitre III les problématiques d'intégration des nanocristaux de silicium dans les dispositifs mémoires ATMEL fabriqués en filière industrielle.

Bibliographie du chapitre II

- [Aspnes-79] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, 'Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry', *Physical Review B*, **20** (8), p 3292, 1979.
- [Bernoux-1] F. Bernoux, J-P. Piel, J-H. Lecat, J.L. Stehlé, 'Ellipsométrie', *Techniques de l'Ingénieur*, R6490.
- [Bessot-1] J.-J. Bessot, 'Dépôts par pulvérisation cathodique', *Techniques de l'Ingénieur*, Traité de Matériaux métalliques M 1657.
- [Bowen-98] D.K. Bowen and B.K. Tanner, 'High Resolution X-ray Diffractometry and Topography', Taylor & Francis, ISBN 0-8506-6758-5, 1998.
- [Briggs-03] D. Briggs et J.T. Grant, 'Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy', Surface Spectra Limited, Manchester, 2003.
- [Festes-05] G. Festes, S. Angle, J.-M. Bédrine, M. Berrebi, M. Cerisier, E. Daemen, A. Duma, M. Grégoire, E. Hugonnard, P. Rohr, E. Serres, A. Solere, 'ISSG RTO (In-Situ Steam Generation Rapid Thermal Oxidation) Grown Tunnel Oxide on Advanced FLOTOX E2PROM Memories', conférence ICMTD, p215, 2005.
- [Himpsel-88] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, j.A. Yarmoff, G. Hollinger "Microscopic structure of SiO₂/Si interface", *Physical Review B*, **38**, pp. 6084-6096, 1988.
- [Holy-99] V. Holy, U. Pietsch and T. Baumbach, 'High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers, Springer tracts in Modern Physics', vol.149. ISBN 3-540-62029 1999.
- [Jolly-01] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp, A Taleb-Ibrahimi "Oxidized silicon surfaces studied by high resolution Si 2p core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation", *Journal of Non-Crystalline solids*, **280** , pp. 150-155, 2001.
- [Luo-00] T.Y. Luo, M. Laughery, G.A.Brown, H.N. Al-Shareef, W.C.H. Watt, A. Karamcheti, M.D. Jackson, H.R. Huff, 'Effect of H₂ Content on reliability of Ultrathin In-Situ Steam Generated (ISSG) SiO₂', *IEEE Electron Device Letters*, **21** (9), p 430, 2000.
- [Marlier-04] Rapport de stage de R. Marlier, ' Etude de nanocristaux de silicium par spectroscopie de photoélectrons pour application dans les mémoires non volatiles', CEA-LETI, 2004.
- [Mazen-03] F. Mazen, 'Etude de la nucléation et de la croissance de nanocristaux de silicium élaborés par dépôt chimique en phase vapeur pour dispositifs nanoélectroniques', thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [Nenouchi-05] F. Nemouchi, 'Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium', Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2005.
- [Rochet-97] F. Rochet, Ch. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot, F. Sirotti "Suboxides at the Si/SiO₂ interface: a Si2p core level study with synchrotron radiation", *Journal of Non-Crystalline solids*, **216**, pp. 148-155, 1997.

CHAPITRE II : Outils d'élaboration et de caractérisation des nanocristaux

[Rouchon-02] D. Rouchon, N. Rochat, F. Gustavo, A. Chabli, O. Renault, P. Besson, “*Study of ultrathin silicon oxide films by FTIR-ATR and ARXPS after wet chemical cleaning processes*”, *Surface And Interface Analysis*, **34**, pp. 445-450, 2002.

[Yeh-85] J.J. Yeh, I. Lindau, ‘*Atomic datas and nuclear data tables*’, 32, p 1, 1985.

Chapitre III Intégration des nanocristaux de silicium

Ce chapitre est consacré à la réalisation des mémoires à nanocristaux de silicium en filière industrielle 200 mm ATMEL avec une technologie 130 nm.

Dans une première partie, nous abordons les différentes options d'enchaînement des étapes de réalisation d'une puce mémoire complète. Nous considérons à la fois les cellules mémoires et les circuits périphériques (basés sur des transistors CMOS) afin de déterminer les options d'élaboration les plus favorables à l'obtention de bonnes performances électriques.

Une fois la voie de fabrication choisie, nous nous focalisons sur les étapes importantes de la fabrication du module mémoire à nanocristaux, à savoir l'élaboration de l'oxyde tunnel, celle des nanocristaux et celle du diélectrique de contrôle.

Nous abordons ainsi chaque étape d'élaboration du point de vue de son influence sur la couche de nanocristaux et sur les performances électriques afin de présenter les choix technologiques que nous avons réalisés.

III.1 Réalisation de puces mémoires flash

III.1.1 Enchaînement des étapes de réalisation des mémoires flash

III.1.1.a Technologie des mémoires Flash conventionnelles

Les puces mémoires contiennent, outre des cellules mémoires, de nombreux autres composants électroniques dits 'de périphérie'. Citons les transistors MOS dits 'basse tension' pour réaliser les opérations logiques et les transistors dits 'haute tension' pour commander les opérations d'écriture et d'effacement des cellules mémoires. Ces différents composants sont représentés sur la Figure III-1. Leur réalisation sur une même puce implique l'enchaînement d'un grand nombre d'étapes de procédés. Certaines sont communes à tous les composants, c'est par exemple le cas des dépôts d'oxyde d'isolation STI (Shallow Trench Isolation en vert clair sur la figure), et d'autres, telles que les dopages par implantation ionique et les oxydes de grille sont spécifiques à chaque zone. Il est ainsi primordial de tenir compte des effets d'un traitement destiné à une zone précise sur les autres zones de la puce. Par exemple, les oxydes de grille de chaque type de transistor ont une épaisseur spécifique. Les recuits d'oxydation associés ont un effet non seulement sur le substrat en silicium de la zone considérée, mais aussi sur toutes les autres parties de la puce. Ils peuvent donc faire recroître d'autres oxydes préalablement formés ou détériorer des zones non protégées et sensibles à l'oxydation.

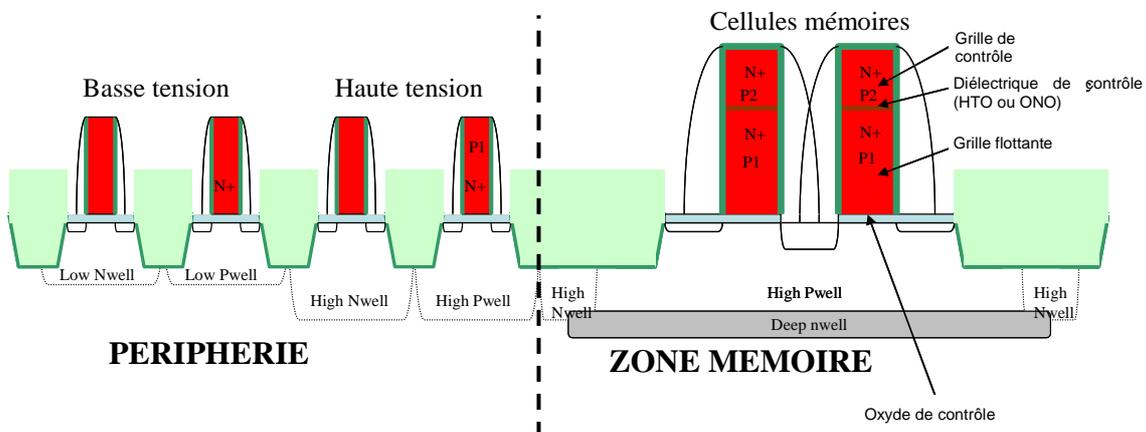


Figure III-1 Schéma des principaux composants électroniques d'une puce mémoire flash

L'enchaînement des étapes de procédé et les impacts de chacune d'entre elles sur les dispositifs sont bien connus et maîtrisés dans le cas des puces mémoires conventionnelles. Ces effets doivent être pris en compte lors de la réalisation de puces mémoires à nanocristaux.

III.1.1.b Problématique d'intégration des nanocristaux

L'intégration d'une couche de nanocristaux de silicium dans une filière flash industrielle constitue une nouveauté. Plusieurs options sont possibles pour réaliser ce type de puces. Nous décrivons ici les deux voies principales :

- La première (voie d'intégration n°1) consiste à réaliser l'empilement de grille « diélectrique tunnel/nanocristaux/oxyde de contrôle » avant de réaliser les circuits de périphérie.
- La seconde (voie d'intégration n°2) consiste à réaliser d'abord les circuits de périphérie puis les cellules mémoires.

α) Voie d'intégration n°1.

Les étapes décrites sont illustrées par la Figure III-2 :

- Etape A : Après avoir réalisé les implantations qui délimitent les différentes zones caisson dopées (notées N- et P-wells), l'empilement « diélectrique tunnel/nanocristaux/oxyde de contrôle » est élaboré sur toute la puce.

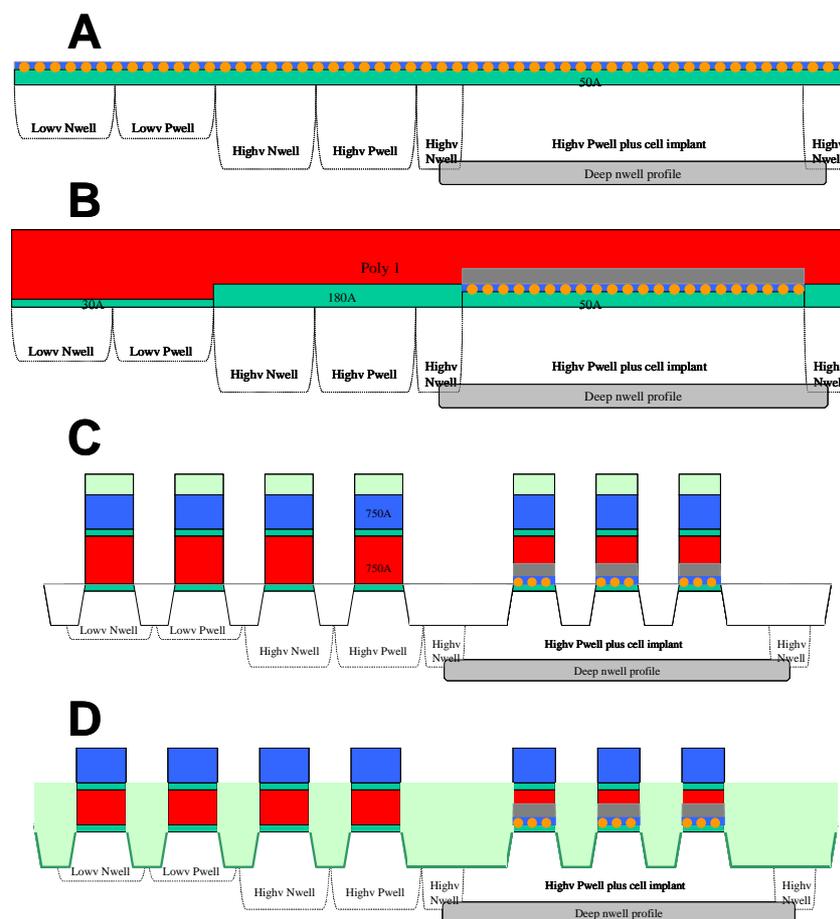


Figure III-2 Principales étapes de réalisation d'une puce mémoire à nanocristaux par la voie d'intégration n°1. A : dépôt de l'empilement oxyde tunnel/nanocristaux/oxyde de contrôle sur pleine plaque. B : retrait des nanocristaux sur les zones périphériques, réalisation des oxydes de grille de périphérie et dépôt du silicium polycristallin de grille sur pleine plaque. C : gravure auto-alignée de l'ensemble des motifs. D : dépôt des oxydes STI.

CHAPITRE III : Intégration des nanocristaux de silicium

- Etape B : Une photolithographie suivie d'une étape de gravure retire les nanocristaux des zones périphériques. Il est alors possible d'élaborer les oxydes de grille des transistors basse et haute tension. Puis, une couche de silicium polycristallin, est déposée sur l'ensemble de la surface.

- Etape C : Elle consiste en une photolithographie suivie d'une gravure de l'ensemble des empilements de grille sur toute la puce. De cette manière, tous les transistors sont fabriqués en une seule étape et sur toute la hauteur des empilements de grille. Ce procédé est dit auto-aligné, en anglais SASTI pour Self Aligned Shallow Trench Isolation.

- Etape D : elle consiste à réaliser les oxydes STI puis à continuer vers les étapes de Back-end (réalisation des interconnexions métalliques) qui ne sont pas représentées ici.

Cette voie d'intégration présente l'avantage de réaliser les transistors de périphérie et les cellules mémoires en un nombre réduit d'étapes. Cela permet de limiter le nombre de masques de lithographie et grâce au procédé SASTI, d'éviter les problèmes d'alignement des dispositifs.

Toutefois, dans cette voie d'intégration, les nanocristaux sont élaborés avant les transistors de périphérie. Ils subissent donc d'importants traitements oxydants à haute température liés à l'élaboration des oxydes de grille de périphérie. Ces traitements risquent d'oxyder les nanocristaux et d'avoir, au final, un impact néfaste sur les propriétés électriques des cellules mémoires. Nous appellerons cette voie d'intégration « procédé chaud ».

β) Voie d'intégration n°2

La deuxième voie d'intégration proposée est plus complexe que la précédente. L'objectif est d'éviter l'utilisation de procédés chauds et oxydants après le dépôt des nanocristaux. Cette voie s'articule donc de la manière suivante, comme illustré par la Figure III-3 :

- Etapes A et B : après la réalisation des implants caisson, les oxydes de grille des transistors de périphérie sont élaborés et recouverts du silicium polycristallin de grille.

- Etape C : une étape de photolithographie est suivie de la gravure des empilements de grille. Elle permet de délimiter les transistors de périphérie et les cellules mémoires sous forme de transistors MOS conventionnels.

- Etape D : c'est une étape de remplissage des isolations STI.

- Etape E : les circuits de périphérie sont protégés de manière à ne travailler que sur les cellules mémoires. Lors de cette étape, le silicium polycristallin et l'oxyde de grille sont retirés des cellules mémoires afin de revenir au substrat de silicium.

- Etape F : après l'élaboration de l'oxyde tunnel, les nanocristaux sont déposés sur toute la puce, puis recouverts par l'oxyde de contrôle et le silicium polycristallin de la grille de contrôle.

- Etape G : les nanocristaux, l'oxyde et le silicium polycristallin sont retirés des circuits de périphérie lors d'une étape de photolithographie suivie d'une gravure. Cette étape est ensuite suivie d'étapes de photolithographie et de gravure sur la partie mémoire qui ont pour but de définir les contacts de grille. Ces contacts doivent être alignés sur les motifs des transistors définis lors de l'étape C. Le procédé d'élaboration des cellules mémoires n'est donc plus auto-aligné comme dans la voie d'intégration n°1.

Cette voie d'intégration est plus complexe que la voie n° 1 et fait appel à un plus grand nombre d'étapes de lithographie. Cela est désavantageux en termes de complexité de procédés, néanmoins cette méthode présente l'avantage de réaliser les cellules mémoires à la fin du processus de manière à ce que les nanocristaux ne soient pas exposés à des procédés chauds et oxydants. Nous l'appellerons « procédé froid ».

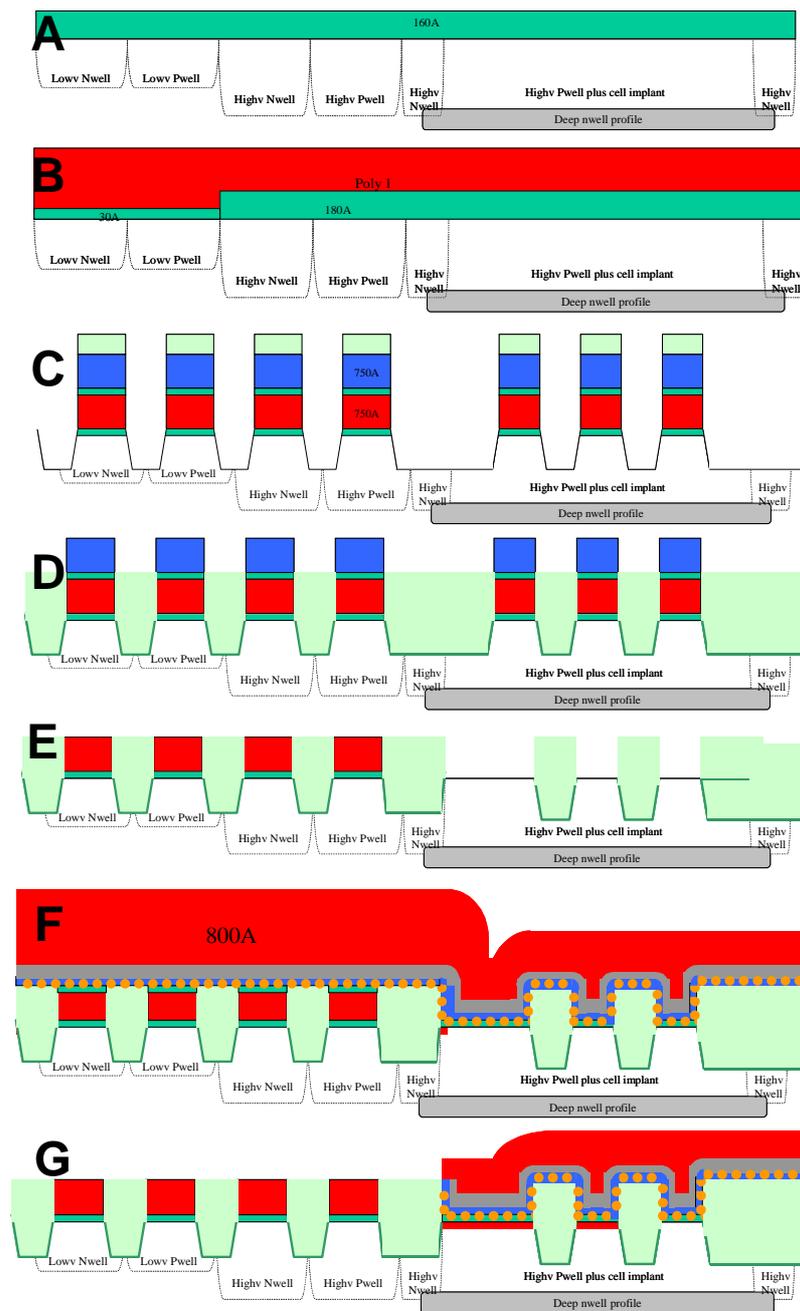


Figure III-3 Principales étapes de réalisation d'une puce mémoire à nanocristaux par la voie d'intégration n°2. A et B réalisation des oxydes de grille de périphérie et dépôt du silicium poly-cristallin de grille. C : gravure auto-alignée des transistors de périphérie. D : dépôt des oxydes STI. E : mise à nue des zones mémoires par gravure. F : réalisation des empilements de grille à nanocristaux avec dépôt des nanocristaux sus toute la plaque. G : retrait des nanocristaux sur les zones périphériques suivi ensuite par la gravure des motifs en zone mémoire.

III.1.2 Choix de la voie d'intégration la plus favorable

Afin de préserver au mieux l'intégrité des nanocristaux de silicium, nous avons fait le choix technologique de réaliser les cellules mémoires avec le procédé froid, c'est-à-dire en suivant la voie d'intégration n°2.

Toutes les cellules mémoires à nanocristaux de silicium présentées dans les chapitre III et IV sont donc élaborées selon cette voie dans une filière industrielle ATMEL.

III.1.2.a Exemple de dépôt de nanocristaux sur substrat avec motifs de gravure

La Figure III-4 montre un exemple de dépôt de nanocristaux de densité d'environ $9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ réalisé selon le procédé en deux étapes développé au laboratoire (voir chapitre I) et transféré dans l'équipement industriel monoplaque d'ATMEL. On observe que les nanocristaux sont déposés sur un substrat comportant des motifs de gravure (lignes parallèles) comme cela est prévu dans la voie de synthèse n°2. Les lignes dites 'lignes d'active' (Figure III-4 (b)) sont les lignes creuses en silicium monocristallin sur lesquelles sont élaborées les cellules mémoires (source, canal, drain) et les lignes en relief surélevées sont les isolations STI. On observe un dépôt de nanocristaux de silicium conforme à la topologie de l'oxyde et dont les tailles et densités sont identiques à celles obtenues sur substrats plans.

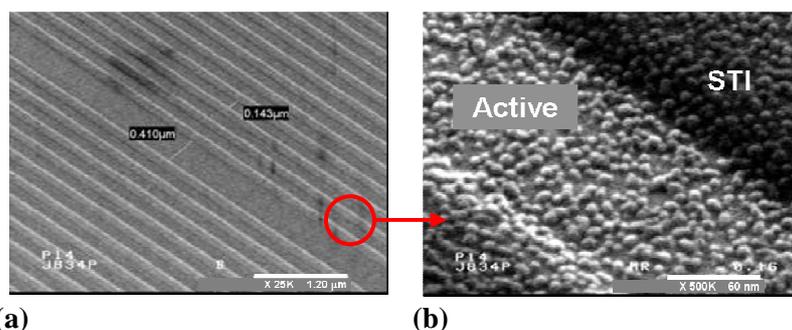


Figure III-4 Images MEB de nanocristaux de silicium déposés sur les motifs des zones mémoires selon la voie d'intégration n°2.

Ces nanocristaux sont ensuite intégrés dans des cellules mémoires.

III.1.2.b Exemple de réalisation de cellules mémoires

La Figure III-5 et la Figure III-6 montrent des coupes de cellules mémoires intégrant les nanocristaux de silicium et obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM). La Figure III-5 est une observation des cellules dans le sens des lignes d'actives qui supportent les cellules mémoires (voir architecture d'une mémoire Flash NOR au Chapitre I.1.2.b). On y reconnaît ainsi les contacts de source, grille et drain.

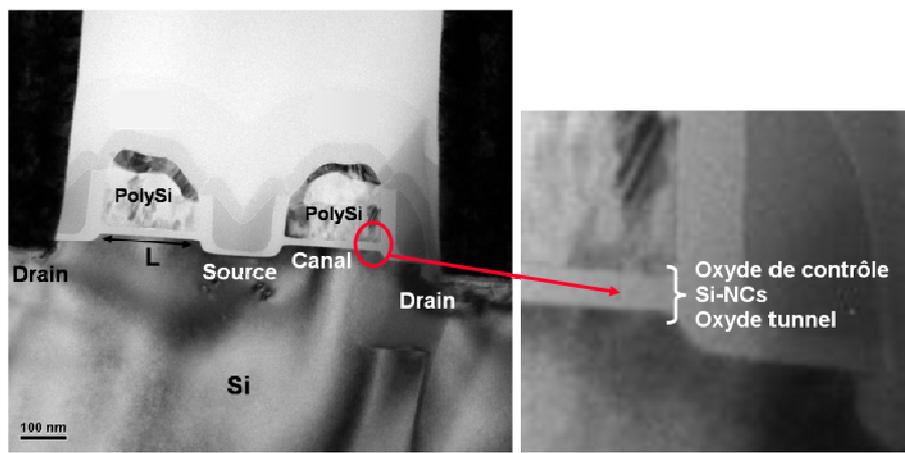


Figure III-5 Images de cellules mémoires à nanocristaux élaborées par la voie d'intégration n°2, observées dans le sens des lignes d'active par microscopie électronique en transmission (TEM).

Sur la Figure III-6, ces mêmes cellules mémoires sont observées dans le sens perpendiculaire aux lignes d'active. Cette vue montre la séparation des lignes d'active par les oxydes STI.

Sur les images des Figure III-5 et III-6, les nanocristaux de silicium, situés entre l'oxyde tunnel et l'oxyde de contrôle, ne sont pas visibles. Nous émettons deux hypothèses pour expliquer cela : la première est que la résolution de la technique d'observation n'est pas suffisante pour observer des objets aussi petits que les nanocristaux et la deuxième est que la méthode de préparation de

l'échantillon pour l'observation TEM a rendu les nanocristaux amorphes, donc non observables. Les nanocristaux sont toutefois présents comme l'ont montré les observations MEB (Figure III-4).

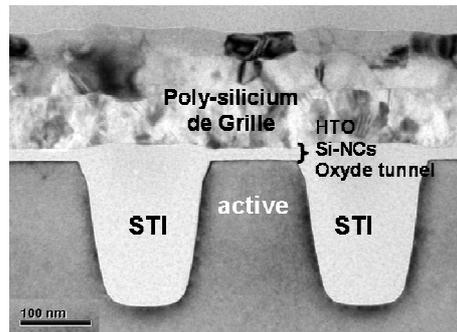


Figure III-6 Image de cellules mémoires à nanocristaux élaborées par la voie d'intégration n°2, observée dans le sens perpendiculaire aux lignes d'active par microscopie électronique en transmission (TEM).

III.1.3 Conclusion

Nous avons décrit dans cette partie la procédure de fabrication de cellules mémoires en filière industrielle et expliqué le choix d'une voie d'intégration dite 'froide' visant à préserver au mieux les nanocristaux de silicium. Nous avons ensuite montré que ces procédés permettent d'élaborer des cellules mémoires à nanocristaux de silicium. Dans les paragraphes suivants, nous nous focalisons plus précisément sur les étapes de réalisation de l'empilement de grille qui contient les nanocristaux.

III.2 Réalisation du module mémoire à nanocristaux

L'empilement de grille « diélectrique tunnel/nanocristaux/oxyde de contrôle » constitue le module mémoire des cellules flash à nanocristaux.

La Figure III-7 représente l'enchaînement des étapes de réalisation des couches qui le composent. Elles sont au nombre de trois :

- (a) Réalisation du diélectrique tunnel en SiO_2 .
- (b) Dépôt LPCVD des nanocristaux de silicium.
- (c) Dépôt de l'oxyde de contrôle. Dans les technologies mémoires conventionnelles, cet oxyde est composé soit de SiO_2 déposé par LPCVD à haute température (HTO), soit d'un empilement de couches diélectriques $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ (noté ONO pour oxyde/nitruure/oxyde) lui aussi déposé par LPCVD.
- Enfin, pour être exhaustif, l'étape (d) s'ajoute aux trois précédentes. Elle correspond au dépôt par LPCVD du contact de grille en silicium poly-cristallin. Ce dépôt est suivi des étapes de photolithographie et gravure (non représentées ici) qui font apparaître les motifs des transistors.

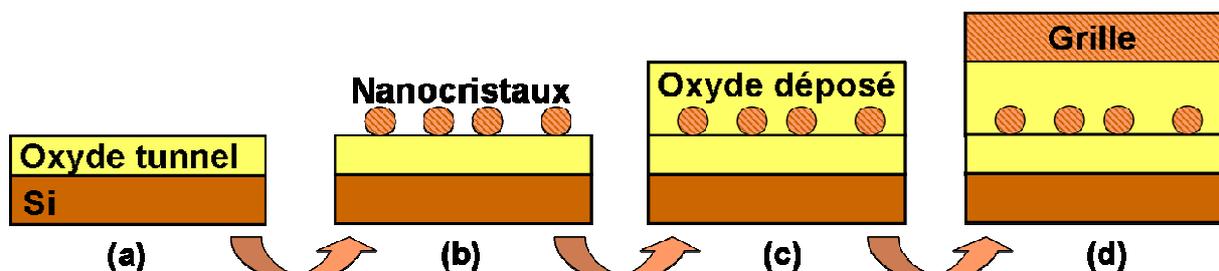


Figure III-7 Etapes de réalisation de l'empilement de grille. (a) Croissance de l'oxyde tunnel. (b) Dépôt des nanocristaux. (c) Dépôt de l'oxyde contrôle. (d) Dépôt de la grille en silicium poly-cristallin.

Dans la suite de cette étude, nous considérons séparément les trois étapes (a), (b) et (c) afin de montrer leur influence sur la morphologie des nanocristaux et sur les performances électriques des dispositifs mémoires.

III.3 Influence de l'oxyde tunnel sur la densité des nanocristaux

III.3.1 Elaboration des oxydes thermiques tunnels

Dans les études menées au laboratoire, l'oxyde SiO_2 qui supporte les nanocristaux de silicium est élaboré par oxydation thermique à l'aide d'un mélange $\text{O}_2 + \text{HCl}$.

Son principe de croissance est représenté sur la Figure III-8. Largement décrit dans la littérature [Deal-65], il se base sur la réaction d'une espèce oxydante, en général du dioxygène O_2 , avec le substrat de silicium monocristallin. Le produit de la réaction est l'oxyde de silicium de stoechiométrie SiO_2 . La croissance de la couche s'effectue par diffusion de l'oxygène gazeux à travers l'oxyde déjà formé et par réaction à l'interface Si-SiO_2 .

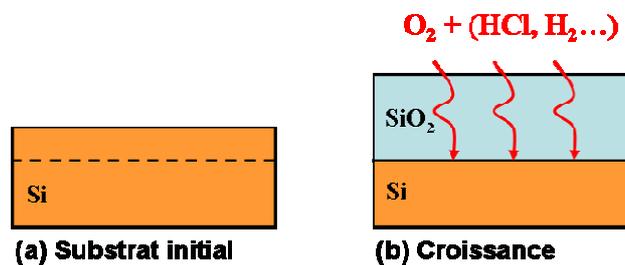


Figure III-8 Principe de croissance d'oxyde de silicium par oxydation thermique du substrat.

Outre le procédé du laboratoire, d'autres possibilités s'offrent à nous pour la réalisation des oxydes en filière industrielle. Ces différents types d'oxydes sont eux aussi obtenus par croissance selon le processus décrit ci-avant mais avec des gaz précurseurs et des conditions de travail différentes.

Ces oxydes sont :

- Les oxydes secs dits 'dry oxides'. Ils sont généralement élaborés en four par recuit sous oxygène O_2 ou avec un mélange $\text{O}_2 + \text{HCl}$.
- Les oxydes humides dits 'wet oxides'. Ceux-ci sont élaborés en four à partir d'un mélange $\text{O}_2 + \text{H}_2$ qui permet de former des molécules d'eau par combustion de H_2 par O_2 dans une torche d'injection. Ce mélange est éventuellement dilué dans de l'azote N_2 selon la configuration des équipements.
- Les oxydes humides dits 'ISSG' (In Situ Steam Generation). Ils sont élaborés en réacteur monoplaque avec un mélange $\text{O}_2 + \text{H}_2$ [Luo-00, Festes-05]. Ici, la réaction de H_2 et O_2 s'effectue à proximité de la plaque à oxyder. Cela conduit à la formation d'espèces radicalaires O^\bullet et OH^\bullet qui réagissent avec la surface.

Leurs propriétés électriques répondent aux exigences des technologies mémoires en terme d'isolation électrique et de robustesse dans le temps. Toutefois, du point de vue de l'élaboration des nanocristaux de silicium, ce sont leurs propriétés chimiques qui nous intéressent.

Nous avons rappelé au Chapitre I que la densité des nanocristaux élaborés par LPCVD est proportionnelle à la quantité de liaisons silanol Si-OH présentes à la surface de l'oxyde. Or, les différents oxydes que nous avons énumérés utilisent pour leur élaboration des quantités plus ou moins importantes d'hydrogène. Il est donc légitime de se demander si cette présence d'hydrogène conduit à des compositions chimiques différentes qui peuvent influencer la nucléation des nanocristaux. On peut ainsi supposer que les liaisons Si-OH puissent être plus nombreuses dans l'oxyde et à sa surface lorsque les quantités d'hydrogène augmentent.

Outre les choix des méthodes d'oxydation, les oxydes tunnels peuvent être nitrurés de manière à améliorer leurs performances électriques. Pour cela, des recuits thermiques avec du monoxyde d'azote

NO sont réalisés et permettent de fixer des molécules d'azote à l'interface Si/SiO₂. Là encore la réaction peut modifier la surface des oxydes et donc influencer la nucléation des nanocristaux. Nous nous proposons d'analyser à la fois l'influence des conditions d'élaboration des oxydes tunnel et de leur préparation de surface sur la nucléation des nanocristaux.

III.3.2 Influence des conditions d'élaboration de l'oxyde tunnel sur la nucléation des nanocristaux

III.3.2.a Cas des Oxydes thermiques

La Figure III-9 présente les densités de nanocristaux obtenues avec le même procédé de dépôt de nanocristaux sur les différents types d'oxydes énumérés ci-avant. Nous avons considérés deux conditions de préparation des échantillons avec d'une part une préparation dans un bain ozoné sans acide fluorhydrique HF (partie gauche de la figure) et d'autre part une préparation avec du HF dilué (partie droite). Lors de l'élaboration des oxydes, nous avons tenu compte de leur consommation par le HF (environ 1,5 nm) de manière à ce que leur épaisseur après préparation de surface soit de 5 nm pour tous les échantillons.

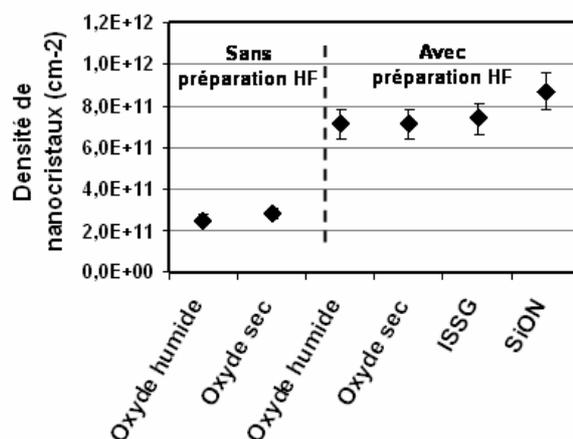


Figure III-9 Densités de nanocristaux obtenues pour les différents types d'oxydes, avec ou sans préparation de surface HF.

Dans le cas de la préparation dans le bain ozoné, les densités de nanocristaux sont basses (environ $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) et sensiblement identiques pour les deux oxydes testés.

Dans le cas d'une préparation dans un bain de HF qui génère des liaisons Si-OH à la surface de l'oxyde [Baron-02], les trois types d'oxydes testés donnent sensiblement les mêmes densités de nanocristaux, soit environ $7,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ dans cette expérience.

La Figure III-10 montre deux exemples de couches de nanocristaux obtenus sur des oxydes ISSG sans et avec préparation HF pour un même procédé de dépôt en deux étapes.

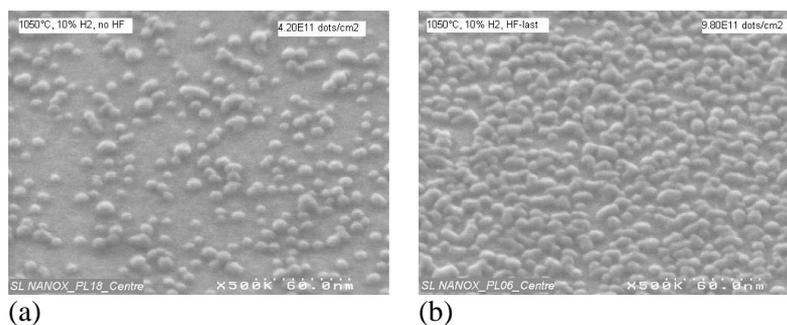


Figure III-10 Nanocristaux de silicium sur oxyde SiO₂ élaborés avec la même recette de dépôt en deux étapes avec en (a) le substrat préparé sans HF et (b) le substrat préparé avec HF.

On observe donc que, conformément aux données de la littérature [Baron-02], la préparation des surfaces avant le dépôt des nanocristaux joue un rôle essentiel dans le contrôle de la densité. Nous montrons de plus ici que les densités obtenues sont sensiblement identiques pour tous les oxydes thermiques testés.

Donc, vis-à-vis de la densité des nanocristaux, le procédé de préparation de surface à un rôle prépondérant par rapport au procédé d'élaboration de l'oxyde.

Notons toutefois que les nanocristaux déposés sur un oxyde nitruré, noté SiON sur la Figure III-9, sont plus denses (environ $9.10^{11} \text{ cm}^{-2}$) que sur les autres oxydes. Cet oxyde est élaboré par recuit sous monoxyde d'azote NO d'un oxyde thermique ISSG de manière à incorporer des atomes d'azote dans l'oxyde et préférentiellement à l'interface Si-SiO₂. En comparant les densités des nanocristaux obtenues sur des oxydes thermiques et des oxydes nitrurés Si₃N₄, Baron *et al.* [Baron-00,-02] ont montré l'influence des atomes d'azote sur la nucléation. Cette tendance est confirmée dans le cas de notre expérience.

Pour tenter d'expliquer cette exaltation de la nucléation pour les atomes d'azotes, on peut invoquer la différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène et d'azote présents à la surface du substrat (3,5 contre 3 sur l'échelle de Pauling). On peut donc émettre l'hypothèse que les atomes d'oxygène appauvrissent la surface en électrons susceptibles d'établir des liaisons chimiques avec les espèces adsorbées de manière plus importante que les atomes d'azote. Ainsi, des électrons plus disponibles à la surface du substrat favoriseraient l'adsorption et la décomposition des précurseurs gazeux, augmentant la densité des nanocristaux sur les oxydes nitrurés.

En conclusion, dans cette expérience, il apparaît que le choix du procédé d'oxydation thermique a peu d'effet sur la densité des nanocristaux, mais que le traitement de ces oxydes par une espèce nitrurante augmente légèrement la densité.

III.3.2.b Cas des oxydes ISSG

Pour compléter cette étude, nous avons considéré différentes conditions d'élaboration des oxydes ISSG. En effet, de manière à optimiser les vitesses de croissance des oxydes (pour obtenir des temps de réaction inférieurs à 1 min), différentes températures (950 et 1050°C) et différentes concentrations d'hydrogène (2 à 10%) dans le mélange oxygène-hydrogène peuvent être utilisées.

Nous avons ainsi reporté sur la Figure III-11 les densités de nanocristaux obtenues en fonction de la concentration d'hydrogène dans le mélange gazeux pour des températures de croissance et des préparations de surface différentes. Les durées des procédés des différentes recettes d'oxydations ont été ajustées de manière à obtenir une épaisseur finale d'oxyde de 5 nm pour tous les procédés quelle que soit la préparation de surface.

Sans préparation avec de l'acide HF, les densités de nanocristaux sont faibles. Elles sont légèrement supérieures pour les oxydes élaborés à 950°C par rapport à ceux qui sont élaborés à 1050°C. Avec une préparation avec HF, la tendance s'inverse, les densités sont plus élevées et les meilleurs résultats sont obtenus avec les oxydes élaborés à 1050°C.

La préparation de surface reste le paramètre prépondérant par rapport à la température d'élaboration de l'oxyde pour contrôler la densité des nanocristaux. En effet, les différences de densités dues à la température d'élaboration sont proches des incertitudes de comptage des nanocristaux (10%). Nous considérons donc qu'il est possible de transférer les procédés de dépôt de nanocristaux du laboratoire vers la filière industrielle en s'affranchissant du procédé d'élaboration des oxydes tunnel.

Dans le cadre des réalisations de structures mémoires à nanocristaux, nous avons donc choisi d'utiliser les oxydes ISSG qui sont susceptibles d'être plus fiables que les oxydes secs [Festes-05]. Ils sont en outre réalisés en machines monoplques permettant des procédés rapides (< 5min) et offrent la possibilité d'ajuster facilement les épaisseurs désirées.

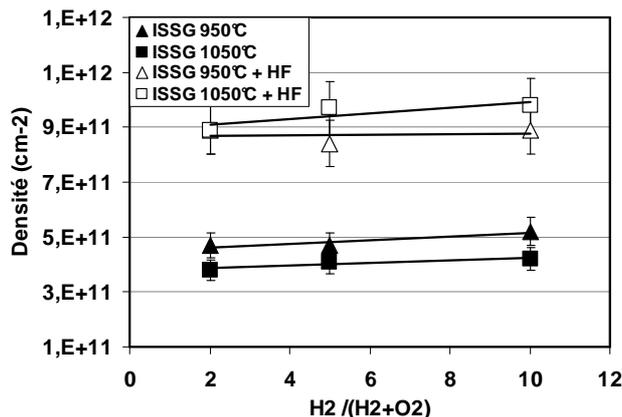


Figure III-11 Densités de nanocristaux en fonction de la concentration d'hydrogène pour deux températures d'élaboration d'oxyde ISSG et pour des préparations de surface différentes.

III.3.3 Influence de contraintes technologiques : délais d'attente

Dans l'optique de rendre industriel le procédé d'élaboration des nanocristaux, il est nécessaire d'évaluer les délais d'attentes autorisés entre la préparation de surface avec HF et le dépôt des nanocristaux. Pour cela nous avons utilisé le même procédé de dépôt en deux étapes sur des oxydes ayant eu des temps d'attente différents entre la préparation de surface et le dépôt. La Figure III-12 indique les quantités de silicium déposées sur les substrat en fonction du temps d'attente.

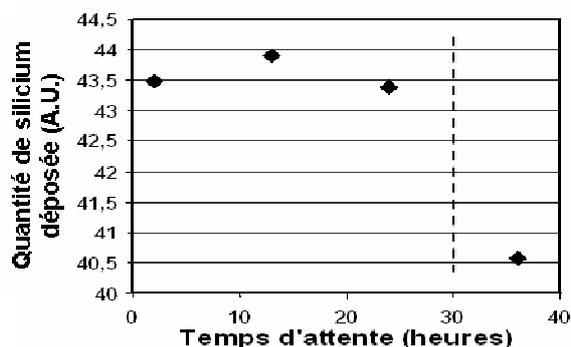


Figure III-12 Influence du temps d'attente entre la préparation HF et le dépôt de nanocristaux.

Ces quantités de silicium sont évaluées par mesures ellipsométriques, elles fournissent une valeur d'épaisseur de silicium correspondant à la quantité de silicium de la couche de nanocristaux. Or, pour un procédé de dépôt en deux étapes, les nanocristaux sont en théorie de même taille quelle que soit leur densité. Donc la quantité de silicium déposée dépend essentiellement de la densité des nanocristaux. Ainsi, l'évolution de cette quantité de silicium rend compte de la densité des nanocristaux présents sur la surface.

Il apparaît sur la Figure III-12 que la quantité de silicium déposé reste stable pour des temps d'attente allant jusqu'à environ 30 heures. Elle chute significativement au-delà de ce délai. Nous en concluons donc qu'une contrainte d'enchaînement s'impose entre la préparation de surface avec HF et le dépôt des nanocristaux.

Ce délai s'explique par la nature des liaisons chimiques (liaisons Si-OH) présentes à la surface de l'oxyde après préparation avec HF. A température ambiante, ces liaisons ont tendance à disparaître avec le temps pour donner des liaisons Si-O-Si selon la réaction :



Réaction IV-1

Comme l'ont démontré Baron *et al.* [Baron-02] ces liaisons sont moins favorables à la nucléation des nanocristaux. Il est donc impératif de respecter un délai inférieur à 30 heures pour que le dépôt haute densité des nanocristaux de silicium soit reproductible.

Ces études ont démontré que les propriétés de nucléation des nanocristaux sur les oxydes SiO_2 sont principalement contrôlées par la préparation de surface des substrats et que les procédés de fabrication des oxydes n'ont pas d'influence majeure. Un délai maximal doit toutefois être respecté après le traitement de surface pour que la densité de nanocristaux soit reproductible. Nous nous intéressons maintenant à la taille des nanocristaux et à son influence sur les performances électriques des dispositifs mémoires.

III.4 Contrôle de la taille des nanocristaux

Le procédé de dépôt en deux étapes (voir Chapitre I) permet de dissocier l'étape de nucléation des nanocristaux de l'étape de croissance [Mazen-03]. Dans le premier paragraphe, nous présentons l'évolution de la morphologie des nanocristaux au fur et à mesure de leur croissance et l'influence de leur taille sur les résultats électriques des cellules mémoires. Dans le deuxième nous montrons l'intérêt du procédé du dépôt en deux étapes par rapport au procédé en une seule étape.

III.4.1 Effet de la taille des nanocristaux

La Figure III-13 (a) présente les images MEB de nanocristaux de densités d'environ $7,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et de tailles croissantes de 6 à 13 nm. La densité des nanocristaux est initialement identique pour les quatre échantillons (à la fin de l'étape de nucléation sous SiH_4), leurs tailles croissantes sont le résultat de l'augmentation des temps de croissance durant la deuxième étape sous dichlorosilane. La Figure III-13 (b) présente les images EFTEM en vue plane correspondantes. Le cœur en silicium y apparaît en blanc sur fond noir. On remarque qu'au fur et à mesure de leur croissance, les nanocristaux coalescent de plus en plus faisant de fait diminuer leur densité par rapport à la densité initiale visée : elles sont successivement de $7,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $5,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $5,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et $2,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

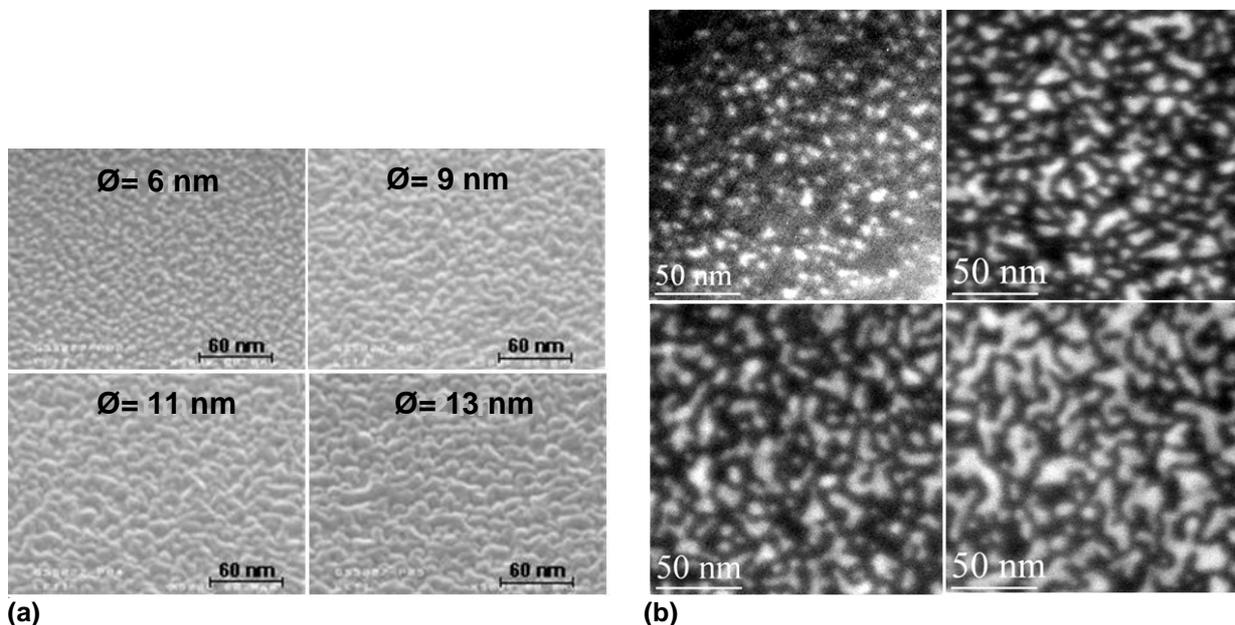


Figure III-13 Images MEB (a) et EFTEM (b) de nanocristaux fabriqués avec le procédé LPCVD 2 étapes avec la première étape de nucléation réalisée dans des conditions identiques et la deuxième étape de croissance conduisant à des diamètres croissants de 6 nm, 9 nm, 11 nm et 13 nm qui correspondent à des diamètres de cœur de 4 nm, 6,5 nm, 8 nm et 12 nm. Les taux de couverture correspondants sont : 0,11 ; 0,25 ; 0,35 ; 0,43. Dans l'image EFTEM, les nanocristaux apparaissent en blanc et le SiO_2 en noir.

Cependant, si la croissance des nanocristaux conduit à leur coalescence, elle permet d'accroître le taux de couverture des nanocristaux sur la surface R_{dot} . Or, d'après De Salvo *et al.* [DeSalvo-03], la largeur de fenêtre de programmation des cellules mémoires est directement proportionnelle à R_{dot} par la relation :

$$\Delta V_{th} = V_{th} - V_{th0} = -R_{dot} \cdot \frac{Q_{FG}}{C_{CGox}} \quad \text{Equation III-1}$$

Où

ΔV_{th} est la fenêtre de programmation en Volt

V_{th} est la tension de seuil à l'état écrit

V_{th0} est la tension de seuil à l'état effacé (nanocristaux non chargés)

R_{dot} est la fraction de surface couverte par les nanocristaux

Q_{FG} est la charge surfacique répartie dans les nanocristaux de silicium (FG = Floating Gate)

C_{CGox} est la capacité de l'oxyde de contrôle ($CGox$ = Control Gate Oxide)

D'après cette équation, pour obtenir une large fenêtre de programmation, il est nécessaire d'avoir un taux de couverture R_{dot} élevé sachant que dans le modèle de DeSalvo *et al.* ([DeSalvo-01]), Q_{FG} est considéré comme constant, ce qui est une hypothèse forte du modèle. Notons toutefois que pour des nanocristaux de petite taille (< 5nm), les effets quantiques et/ou de blocage de Coulomb limitent le stockage des charges, réduisant Q_{FG} ([DeSalvo-01]). Donc pour une densité de nanocristaux donnée, la fenêtre de programmation augmente en augmentant la taille des nanocristaux et leur taux de couverture.

Cependant, cette augmentation de la taille des nanocristaux conduit à leur coalescence et fait tendre la morphologie de la couche de nanocristaux vers celle d'une couche continue (Figure III-13).

Nous avons donc cherché à déterminer expérimentalement les effets de l'augmentation de la taille des nanocristaux et de leur coalescence sur les performances électriques des cellules mémoires. Ainsi, la Figure III-14 présente les tensions de seuil mesurées pour des groupes de 20 cellules mémoires intégrant les nanocristaux présentés sur la Figure III-13. Ces cellules mémoires ont été élaborées suivant la voie d'élaboration n°2 (que nous avons appelée « procédé froid ») de manière à ne pas dégrader les nanocristaux. L'oxyde tunnel de 5 nm d'épaisseur finale a été préparé avec une solution d'acide fluorhydrique pour avoir une haute densité de nanocristaux et le diélectrique de contrôle est un oxyde HTO déposé de 10 nm d'épaisseur.

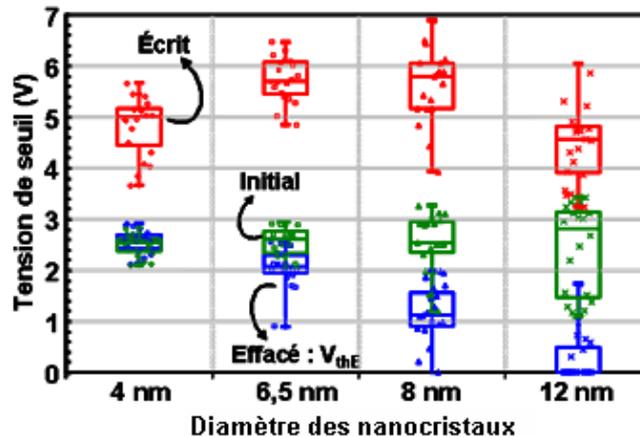


Figure III-14 Valeurs de la tension de seuil en fonction du diamètre des nanocristaux sur des groupes de 20 cellules écrites avec $V_g=8$ V, $V_d=3,75$ V, $V_b=-1,5$ V, $t=10\mu s$ et effacées avec $V_g=-8$ V, $V_b=V_d=V_s=8$ V, $t=10ms$. La lecture est effectuée à $V_d=1$ V et $I_d=1 \mu A$.

Les tensions de seuil des états écrits des dispositifs sont reportées en rouge et celles des états effacés en bleu.

Nous considérons dans un premier temps la fenêtre de programmation définie comme la différence entre les tensions seuil des états écrits et effacés (calculée avec les valeurs médianes de tensions de seuil de chaque groupe de cellules). Elle est reportée pour chaque taille de nanocristaux dans le

graphique de la Figure III-15. Il apparaît qu'elle augmente avec la taille des nanocristaux (de 2,5V pour les nanocristaux de 4 nm à 4,5V pour les nanocristaux de 8nm). Ainsi, la tension seuil augmente avec la surface couverte R_{dot} et avec la taille des nanocristaux conformément aux affirmations de De Salvo *et al.* [DeSalvo-03]. Toutefois le phénomène de coalescence entraîne une dispersion des valeurs des tensions de seuil [Perniola-03] qui est néfaste au bon fonctionnement collectif des cellules (Figure III-14).

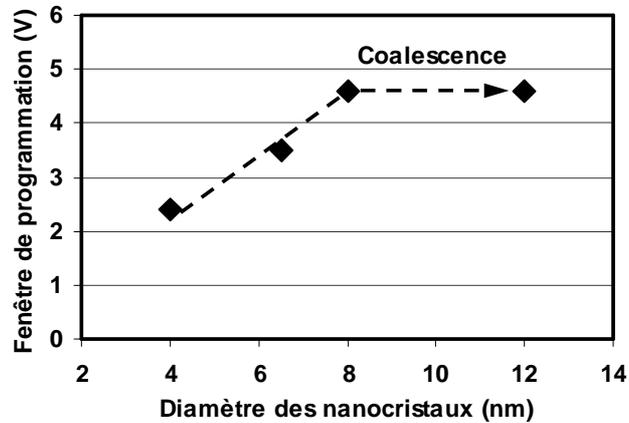


Figure III-15 Amplitude moyenne des fenêtres de programmation en fonction du diamètre des nanocristaux.

De plus lorsqu'elle devient trop importante comme dans le cas des plots de 12 nm, cette coalescence limite l'amplitude de la fenêtre de programmation à 4,5 Volts (Figure III-15). On peut supposer que des fuites de charges par percolation sont possibles dans ces nanocristaux compte tenu du fait qu'avec la voie d'élaboration choisie ici (voie n°2 dite 'procédé froid'), les nanocristaux couvrent à la fois les zones actives des cellules mémoires et les oxydes d'isolation STI.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse des propriétés de programmation de ces cellules nous avons reporté dans la Figure III-16 les décalages de tension de seuil des états écrits et effacés par rapport à l'état initial, supposé ici comme étant un état de charge neutre. On peut alors supposer que les états écrits, correspondent à un stockage d'électrons dans les nanocristaux et que les états effacés sont le fait d'un stockage de trous (charges positives). Il apparaît de nouveau que conformément au modèle de DeSalvo *et al.*, les décalages de tension de seuil augmentent avec la taille des nanocristaux et la surface couverte pour les tailles de nanocristaux de 4, 6.5 et 8 nm. De plus ces résultats montrent clairement que ce comportement n'est plus vrai pour les nanocristaux coalescés de 12 nm.

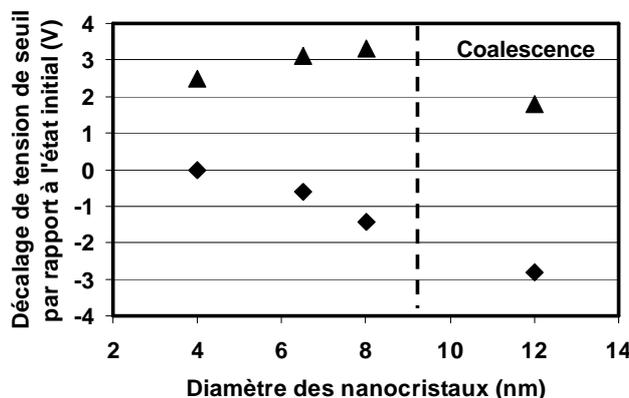


Figure III-16 Décalage de la tension de seuil par rapport à l'état initial pour les états écrits (triangles) et les états effacés (losanges).

D'autre part, l'injection de trous débute pour les dispositifs usant de nanocristaux de 6,5 nm et s'accroît fortement pour les dispositifs avec des nanocristaux de 8 et 12 nm. Ici la nature des centres

de stockage peut être différente du cas des électrons car la coalescence des nanocristaux de 12 nm n'affecte pas le décalage de tension de seuil de l'état effacé contrairement au cas de l'état écrit.

Le choix des tailles et densités des nanocristaux relève donc d'un compromis entre des densités et des tailles élevées afin d'avoir une grande fenêtre de programmation et une coalescence maîtrisée pour éviter une dispersion des tensions de seuil de cellule à cellule trop importante. L'emploi du procédé d'élaboration en deux étapes offre donc la possibilité d'adapter au mieux la densité et la taille des nanocristaux en fonction des performances électriques désirées. Dans nos conditions d'intégration, une densité (initiale avant croissance) de $7,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et une taille finale de 8 nm ont permis d'obtenir une fenêtre de programmation maximale de 4,5V.

III.4.2 Intérêt du procédé de dépôt en deux étapes

Mazen *et al.* [Mazen-03] ont montré que le procédé d'élaboration en 2 étapes permet de contrôler indépendamment les phases de nucléation et de croissance des nanocristaux. Cela permet d'améliorer l'uniformité en taille des nanocristaux et donc, d'après De Salvo *et al.* [Desalvo-03], de diminuer la dispersion des valeurs de tension de seuil des cellules mémoires. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des dispositifs mémoires contenant d'une part des nanocristaux réalisés avec un procédé en une étape (avec du silane), et d'autre part des nanocristaux élaborés avec le procédé en deux étapes (silane puis DCS).

La Figure III-17 indique les distributions statistiques des tensions de seuil des états écrits pour des secteurs mémoire de 512Kbits avec :

- en (a) des nanocristaux déposés avec un procédé en 1 étape avec une densité de $7,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et un diamètre moyen de 8 nm, ce qui correspond à un taux de couverture $R_{dot} = 36\%$.
- en (b) des nanocristaux déposés avec un procédé en 2 étapes avec une densité de $9,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et un diamètre moyen de 7 nm, ce qui correspond à un taux de couverture $R_{dot} = 37\%$.

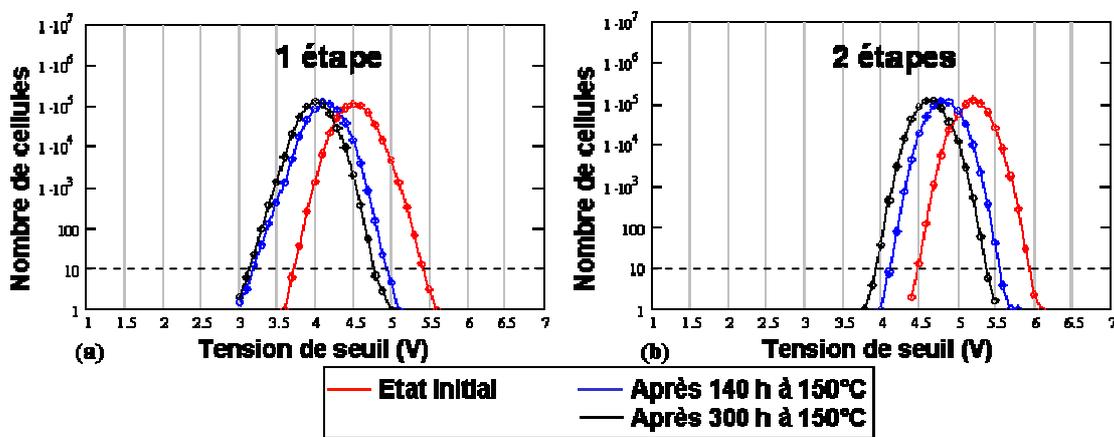


Figure III-17 Distributions statistiques des tensions de seuil des états écrits pour des secteurs mémoires de 512Kbits avec : (a) des nanocristaux déposés avec un procédé en 1 étape, (b) des nanocristaux déposés avec un procédé en 2 étapes. Les conditions d'écritures sont : $V_g=9V$, $V_d=4V$, $V_b=-1.5V$, $V_s=0V$, $t=8\mu s$.

Les valeurs de dispersion sont lues pour un nombre minimum de 10 cellules (ligne en pointillé) afin de s'affranchir d'éventuelles cellules dites 'ératiques' encore appelées 'bit faibles' dont les propriétés électriques ne seraient pas représentatives de la population de cellules.

On observe que la dispersion des tensions de seuil est réduite d'environ 300 mV par l'emploi du procédé en deux étapes par rapport au procédé en une étape (1,4V contre 1,7V). Ceci est directement lié à la meilleure uniformité en taille des nanocristaux élaborés par le procédé en deux étapes.

La Figure III-17 indique de plus l'évolution des états écrits lors d'un vieillissement accéléré par chauffage des cellules à $150^\circ C$ pendant plusieurs heures. Il apparaît que les valeurs des tensions seuil se décalent progressivement vers les basses tensions (environ 500mV au bout 300 h à $150^\circ C$), il y a

donc perte des charges stockées lors du vieillissement. D'après ces résultats, ce décalage progressif n'entraîne pas d'élargissement des dispersions des tensions de seuil.

Le procédé en deux étapes n'améliore donc pas la rétention des charges dans les dispositifs mais il permet néanmoins de réduire avantageusement la dispersion des tensions de seuil des cellules.

III.5 Encapsulation des nanocristaux de Silicium

La qualité du diélectrique de contrôle utilisé pour la réalisation des cellules mémoires est primordiale pour garantir une bonne rétention des charges et une bonne endurance des dispositifs vis-à-vis des cycles d'écriture et effacement.

III.5.1 Choix du diélectrique de contrôle

Dans les mémoires Flash à grilles flottantes conventionnelles, l'empilement ONO (Oxyde/nitride/Oxyde) est le diélectrique de contrôle le plus utilisé car il permet à la fois d'avoir un bon couplage capacitif entre la grille et la grille flottante et de limiter les courants de fuite vers la grille lors des opérations d'écriture. Son emploi permet de stocker plus de charges dans la grille flottante qu'en utilisant un oxyde HTO.

Comme cela est souligné dans les travaux de Gérardi *et al.* [Gérardi-07], la couche de nitride Si_3N_4 permet de plus de protéger les nanocristaux contre d'éventuelles contamination et oxydations incontrôlées.

Cependant, comme dans le cas d'une mémoire de type SONOS, le Si_3N_4 est susceptible de piéger des charges de manière irréversible [Gérardi-07].

Il s'agit donc, dans le cas de nos dispositifs à nanocristaux, de déterminer quel type de diélectrique est le plus adapté. Nous avons donc intégré ces deux types de diélectrique de contrôle dans des cellules mémoires à nanocristaux : l'un est un oxyde HTO de 10 nm d'épaisseur et l'autre est un empilement ONO d'épaisseur électrique équivalente (EOT) à 10nm. Ces deux diélectriques sont déposés par LPCVD dans une machine monoplaque (RTO). La Figure III-18 présente les dynamiques d'effacement de quatre cellules mémoire. Deux de ces cellules ont des nanocristaux et les deux autres, servant de références, en sont dépourvues. Les deux types de diélectriques sont testés avec et sans nanocristaux.

Les cellules sont initialement à l'état écrit (points reportés au temps d'effacement de 10^{-4} s). Il apparaît que les tensions de seuil les plus élevées sont obtenues avec les ONO (4,4V). Une valeur intermédiaire est obtenue pour la cellule à nanocristaux et HTO (2,6V). La tension la plus basse est donnée pour le dispositif avec HTO sans nanocristaux.

Lorsque des impulsions d'effacement sont appliquées, deux cas se distinguent :

- avec le HTO, les cellules à nanocristaux s'effacent complètement jusqu'à la tension de seuil des cellules de référence à HTO sans nanocristaux.

- avec l'ONO, les cellules s'effacent beaucoup plus difficilement et leurs tensions seuil n'atteignent jamais la valeur de celle des cellules à HTO.

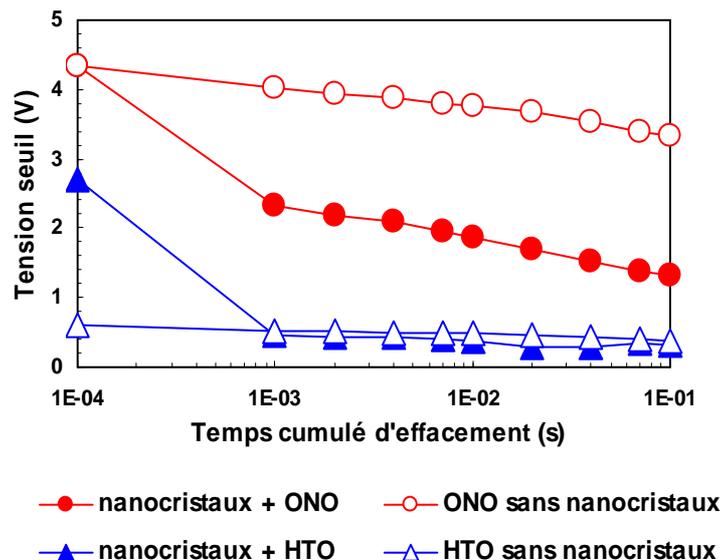


Figure III-18 Dynamiques d'effacement de cellules mémoires avec et sans nanocristaux pour 2 diélectriques de contrôle : HTO et ONO.

Lorsque l'ONO est utilisé comme diélectrique de contrôle, il apparaît que les cellules avec des nanocristaux s'effacent mieux que celles sans nanocristaux. Cela prouve qu'une partie des charges est stockée dans les nanocristaux (charges effaçables) alors que l'autre partie de la charge est stockée sous forme de charges fixes dans le Si_3N_4 de l'ONO (charges non effaçables).

En conclusion, bien qu'il permette d'atteindre des tensions de seuil à l'état écrit élevées, le diélectrique de contrôle de type ONO empêche un effacement correct des charges, il est donc à écarter pour une intégration dans des mémoires à nanocristaux.

III.5.2 Densifications de l'oxyde de contrôle

La qualité électrique de l'oxyde de contrôle est essentielle pour garantir la fiabilité des cellules mémoires. Il doit en particulier avoir le moins de défauts possible pour éviter de piéger des charges fixes et de faire dériver les tensions de seuil des cellules mémoires. Il est donc nécessaire d'avoir un oxyde dense et stoechiométrique afin de s'approcher au mieux de la qualité d'un oxyde thermique. Nous présentons donc l'étude réalisée sur les procédés de densification visant à améliorer la densité et la stoechiométrie des oxydes HTO déposés.

III.5.2.a Procédé d'élaboration et qualité électrique des oxydes déposés

Contrairement aux oxydes tunnel qui sont réalisés par croissance, c'est-à-dire par oxydation thermique du substrat, les oxydes HTO sont déposés par LPCVD. Ces deux modes d'élaboration sont illustrés par la Figure III-19. Dans le cas de la croissance d'oxyde thermique (b), les atomes d'oxygène diffusent jusqu'à l'interface Si-SiO_2 en réagissant avec le silicium, le substrat est alors consommé pour apporter le silicium nécessaire à la formation de l'oxyde SiO_2 . Pour les oxydes déposés (c), les molécules de gaz précurseur réagissent ensemble à la surface du substrat pour former l'oxyde SiO_2 sans consommation du substrat. Deux précurseurs sont donc nécessaires, l'un pour apporter de l'oxygène et l'autre pour apporter des atomes de silicium.

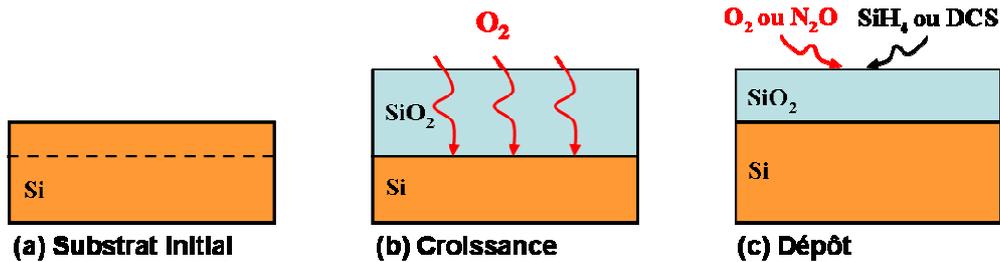


Figure III-19 Schéma de principe de croissance (b) et de dépôt d'oxydes SiO₂ (c).

Du fait de cette différence de procédé d'élaboration, les oxydes déposés sont généralement de moins bonne qualité électrique que les oxydes thermiques. Afin d'améliorer leur densité et leur stoechiométrie pour les rapprocher de celles des oxydes thermiques, il est nécessaire d'effectuer des recuits de densification. Généralement, ces recuits sont effectués sous atmosphère oxydante de manière à réarranger les atomes et à rapprocher leur stoechiométrie de celle d'un oxyde thermique. Cependant, dans le cas des cellules à nanocristaux de silicium, les nanocristaux sont très sensibles aux traitements oxydants car l'oxygène traverse la couche d'oxyde et les consomme jusqu'à les faire disparaître [Coffin-06]. Une solution pour préserver les nanocristaux lors de la réalisation de l'empilement mémoire est donc de mettre au point des recuits de densification non oxydants qui améliorent la qualité de l'oxyde déposé.

III.5.2.b Caractérisations physico-chimiques des oxydes HTO densifiés

α) Mesures d'épaisseurs électriques.

Pour évaluer l'effet des recuits de densification, des oxydes HTO d'une épaisseur physique de 12 nm sont déposés en four sur des substrats de silicium pour être recuits et caractérisés. Les densifications testées sont des recuits sous diazote N₂ à des températures allant de 850°C à 1000°C durant 5 minutes, un recuit sous O₂ à 950°C et un recuit avec NO à 950°C pendant 60s. Les recuits sous N₂ et O₂ sont réalisés en four, les recuits sous NO dans un équipement RTO monoplaque.

La Figure III-20 présente les épaisseurs électriques (Equivalent Oxide Thickness = EOT) mesurées sur ces échantillons par la technique Quantox[®] (Equipement de mesure sans contact commercialisé par la société KLA TENCOR). Pour une épaisseur physique donnée (ici 12 nm), cette méthode, sensible aux défauts des oxydes, rend compte de leur qualité électrique. Ainsi, dans le cas de l'HTO non recuit, l'EOT n'est pas mesurable (étoile orangée) car il contient de trop nombreux défauts qui piègent des charges électriques et empêchent la mesure. Lorsque cet oxyde est recuit sous N₂, son EOT devient mesurable et augmente avec la température de recuit pour tendre vers la valeur physique attendue de 12 nm. Comme le N₂ n'est pas oxydant, il n'y a pas de recroissance physique d'oxyde, ces recuits éliminent donc les pièges de charge et améliorent la qualité de l'oxyde déposé. Cela montre de plus que l'oxyde HTO recuit à 950 ou 1050°C atteint une qualité proche de celle d'un oxyde thermique.

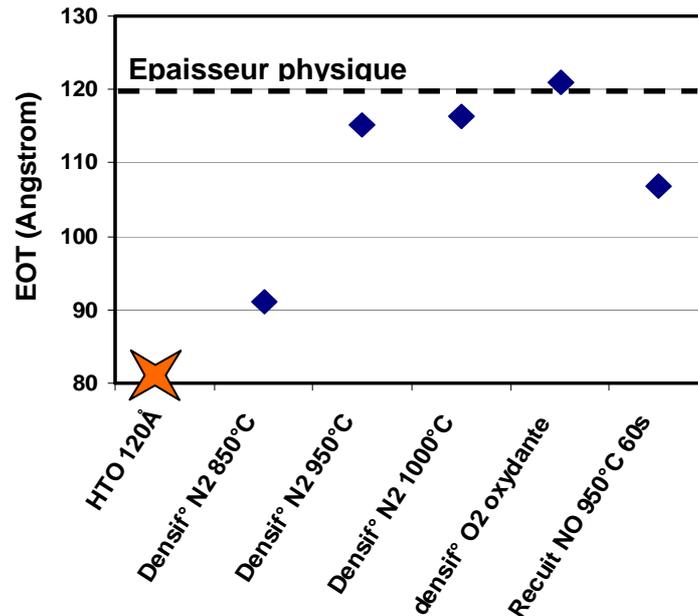


Figure III-20 Mesures d'EOT par technique Quantox[®] après différents recuits des HTO.

Les recuits oxydants sous O₂ et NO témoignent eux aussi d'une amélioration de la qualité électrique de l'oxyde car ils rendent la mesure possible. Toutefois, du fait du pouvoir oxydant de ces espèces gazeuses, il est difficile de comparer les valeurs mesurées ici avec celles des recuits sous N₂ car des recroissances physiques des oxydes peuvent intervenir et fausser la comparaison.

La mesure d'EOT par Quantox[®] a donc mis en évidence l'effet des recuits sur la qualité électrique des oxydes. Une densification sous azote N₂ à 950°C, en particulier, permet d'améliorer la qualité de l'oxyde déposé tout en gardant un budget thermique raisonnable.

β) Mesures de vitesse de gravure

Une deuxième manière d'évaluer l'effet de la densification des oxydes déposés est de mesurer leur vitesse de gravure dans une solution d'acide fluorhydrique dilué. En effet, plusieurs auteurs [Spierings-93] ont montré la corrélation entre la qualité des oxydes SiO₂ et leur vitesse de gravure. Plus la vitesse de gravure est lente et plus l'oxyde est dense et stoechiométrique.

La Figure III-21 rassemble les vitesses de gravure d'oxydes HTO en fonction de leur température de recuit sous diazote N₂ et sous monoxyde d'azote NO. Il apparaît que les recuits ralentissent les vitesses de gravure pour les rapprocher de celle d'un oxyde thermique. Ce phénomène est d'autant plus important que la température de recuit est importante. De plus, ces vitesses de gravure sont plus basses dans le cas des recuits sous NO que dans le cas des recuits sous N₂. On peut penser que l'action du NO entraîne une densification de l'oxyde et apporte en plus des atomes d'oxygène qui améliorent la stoechiométrie de l'oxyde.

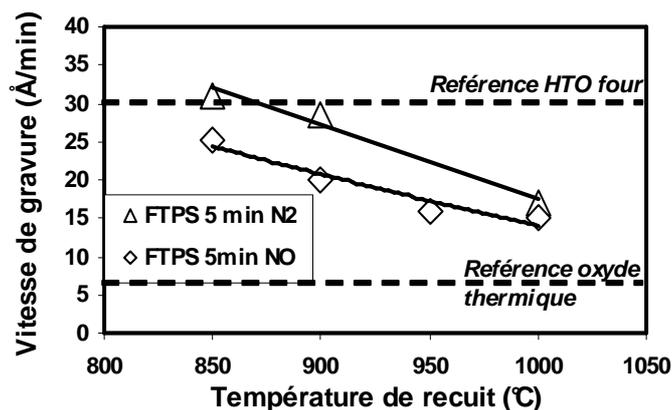


Figure III-21 Vitesses de gravure d'oxydes HTO en fonction de leur température de recuit sous diazote N_2 et sous monoxyde d'azote NO.

χ) Analyse infrarouge des liaisons chimiques

Un moyen complémentaire d'analyser ces oxydes est de mesurer les longueurs d'ondes de vibration des liaisons chimiques par caractérisation infrarouge. La Figure III-22 montre un exemple de spectre d'absorbance obtenu sur un oxyde HTO par mesure infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les différents modes de vibration des liaisons des oxydes y sont reportés. Ces modes de vibration sont pour les liaisons Si-O-Si :

- le mode élongation dans le sens longitudinal ('stretching LO'), c'est-à-dire parallèlement au plan du substrat.
- le mode élongation dans le sens transversal ('stretching TO'), c'est-à-dire perpendiculairement au plan du substrat.
- Le mode torsion ('bending').

Des vibrations d'autres liaisons peuvent éventuellement venir s'ajouter : ce sont les vibrations des liaisons Si-OH et OSi-H.

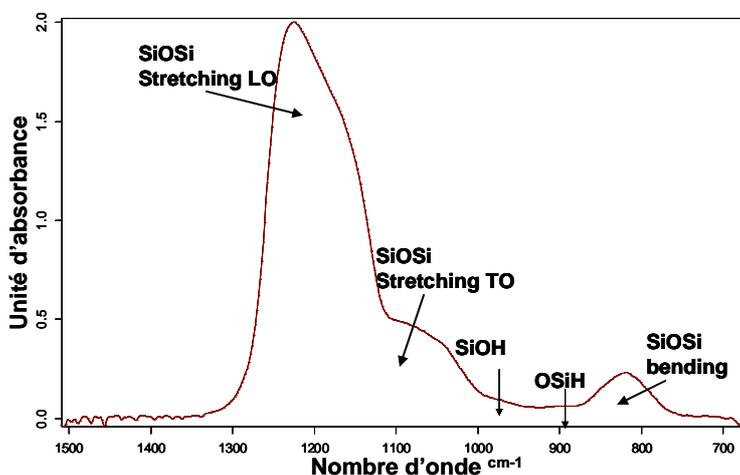


Figure III-22 Spectre d'un oxyde SiO_2 obtenu par mesure infrarouge à transformée de fourier (FTIR).

D'après les études de Queeney *et al.* [Queeney-00], la position du pic de vibration 'stretching LO' de la liaison Si-O-Si, témoigne de la stoechiométrie et de l'ordre dans le matériau. Elle est d'environ 1255 cm^{-1} dans le cas des oxydes thermiques considérés comme les meilleurs d'un point de vue des propriétés électriques [Mur-01]. Ces positions sont reportées dans la Figure III-23 pour les oxydes HTO en fonction des recuits de densification utilisés. On observe que ces traitements entraînent une élévation du nombre d'onde des pics LO. Ces recuits apportent donc une amélioration qui fait tendre la structure des HTO vers celle d'un oxyde thermique. Le meilleur résultat est obtenu dans le cas du recuit sous N_2 à 1000°C .

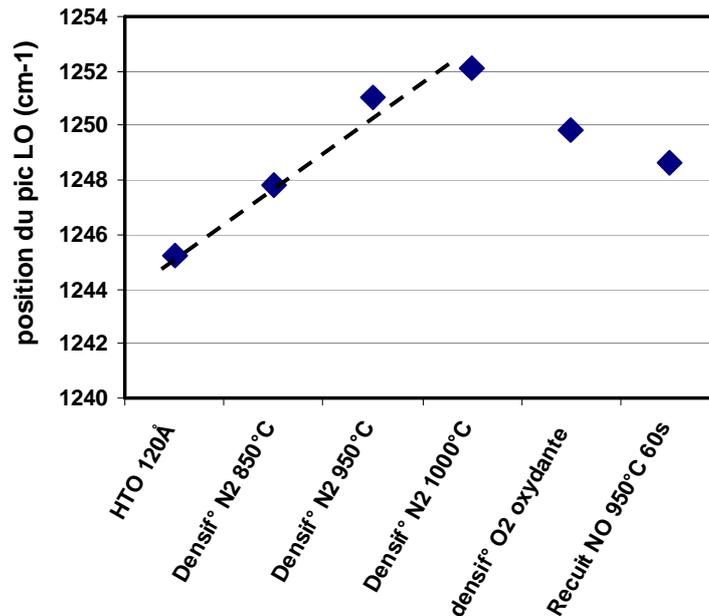


Figure III-23 Position des pics LO d'élongation des liaisons Si-O-Si après différents recuits des HTO.

δ) Conclusion

Les trois techniques de caractérisation utilisées : mesure des épaisseurs électriques par Quantox[®], mesure de la vitesse de gravure par attaque chimique et analyse de la fréquence de vibration des liaisons par FTIR ont donc montré que les recuits sous N₂, O₂ et NO entraînent des modifications de la structure chimique des HTO pour les rapprocher des caractéristiques des oxydes thermiques. Les recuits sous diazote sont particulièrement intéressants car ils permettent d'améliorer la qualité sans oxydation et avec des budgets thermiques raisonnables. Une température de recuit de 950 ou 1000°C permet d'obtenir un diélectrique de très bonne qualité.

III.5.2.c Résultats électriques

Pour pouvoir corréler les résultats matériaux avec les propriétés électriques des HTO, nous avons réalisé des cellules mémoires intégrant des oxydes HTO déposés en four LPCVD et densifiés avec les différents procédés que nous venons de décrire. Ces cellules ont des oxydes tunnels de 5 nm d'épaisseur, des nanocristaux de silicium avec une densité de $8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour un diamètre de 9 nm déterminé par imagerie MEB et des oxydes HTO d'épaisseur physique de 12 nm mesurée par ellipsométrie.

La Figure III-24 représente les tensions de seuil des états écrits et effacés en fonction du nombre de cycles d'écriture/effacement pour une cellule mémoire intégrant un oxyde HTO non recuit. Leur dérive témoigne de l'apparition de charges fixes, elle est caractéristique de la dégradation des oxydes qui entourent les nanocristaux.

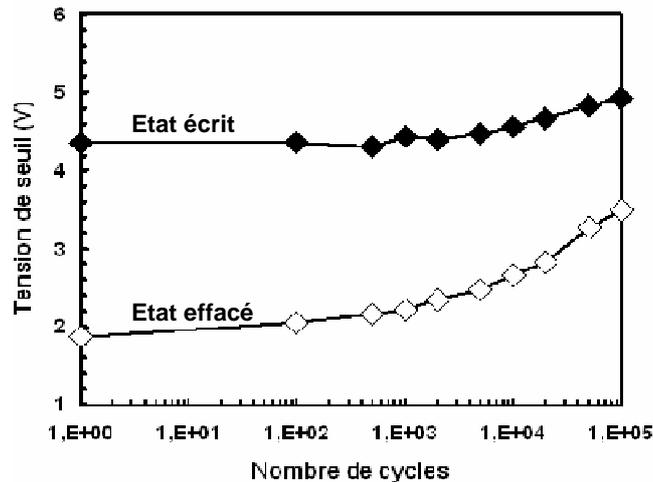


Figure III-24 Exemple d'évolution des tensions seuil des états écrits et effacés d'une cellule mémoire à nanocristaux en fonction du nombre de cycles d'écriture/effacement avec un oxyde HTO non densifié.

La Figure III-25 reporte les valeurs des dérives des tensions de seuil pour les différents oxydes HTO que nous avons testés.

A l'état écrit, la dérive est très similaire pour toutes les cellules mémoire. A l'état effacé, en revanche, l'effet des traitements de recuit est clairement mis en évidence. A 10^5 cycles, la dérive de la tension seuil est supérieure de plus de 0,5V dans le cas des HTO non recuits que dans le cas des HTO recuits. La différence entre les recuits de densification est pour sa part trop faible (dans l'incertitude des mesures électriques) pour qu'une tendance claire apparaisse.

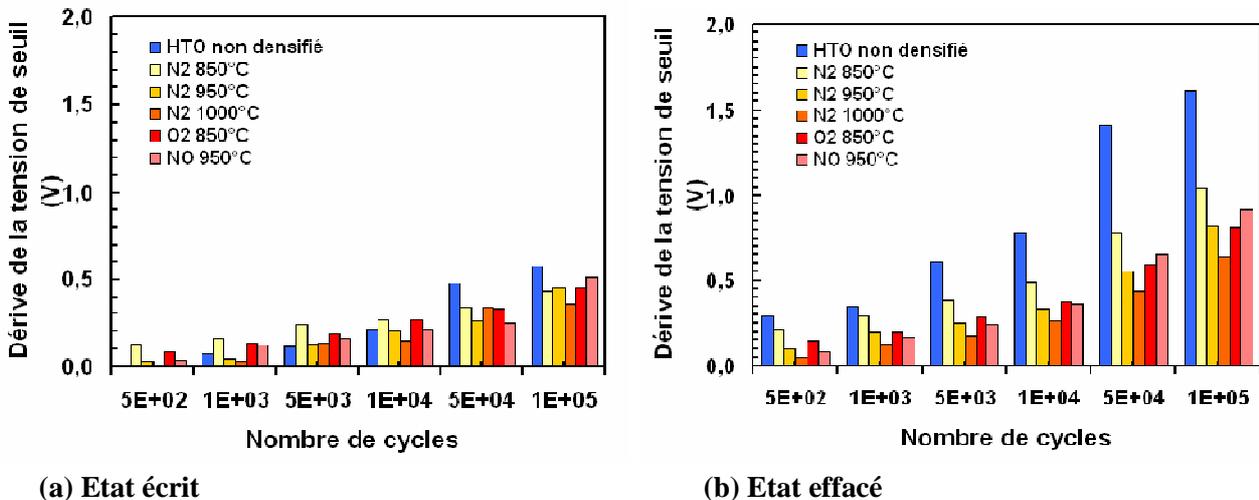


Figure III-25 Evolution des tensions seuil des états écrits et effacés en fonction du nombre de cycles d'écriture/effacement après différents recuits des HTO.

Ces mesures électriques ont confirmé que les recuits de densification améliorent la qualité de l'oxyde de contrôle. Les recuits sous diazote à 950°C et 1000°C apparaissent ici comme les plus intéressants.

III.6 Conclusion du chapitre III

Ce chapitre a détaillé les différents choix technologiques qui se sont présentés lors du transfert en filière industrielle des nanocristaux de silicium. Nous avons analysé l'impact des différentes étapes de réalisation de l'empilement de grille sur les nanocristaux et sur les propriétés électriques de cellules mémoires. Cela a permis de montrer :

CHAPITRE III : Intégration des nanocristaux de silicium

- Que l'utilisation de traitements à haute température et oxydants (que nous avons appelé procédés chauds) après le dépôt des nanocristaux entraîne une oxydation de ces derniers et affecte fortement la fenêtre de programmation des cellules mémoires. Nous avons donc modifié l'ordre des étapes de fabrication des puces mémoires de manière à limiter l'utilisation des traitements chauds et oxydants post-dépôt de nanocristaux (ce que nous avons appelé procédés froids).

- Que la qualité de l'oxyde d'encapsulation, améliorée par l'emploi de recuits de densification, est essentielle à la tenue en endurance des dispositifs mémoire. Nous avons mis en œuvre de nouveaux procédés de densification sous N_2 (non oxydants) pour remplacer les procédés classiques sous O_2 de manière à garantir à la fois la qualité de l'oxyde et la préservation des nanocristaux.

- Que le procédé d'élaboration des oxydes tunnel a peu d'impact sur la densité de nanocristaux ; la préparation de surface avec HF constitue le principal facteur qui contrôle la densité de nanocristaux. Un délai entre la préparation de surface et le dépôt des nanocristaux doit à ce titre être respecté de manière à assurer la reproductibilité du procédé.

- Qu'un contrôle de la taille et de la densité des nanocristaux est nécessaire pour obtenir de larges fenêtres de programmation en évitant une dispersion des résultats de cellule à cellule. Ce contrôle est rendu possible par l'élaboration des nanocristaux avec le procédé en deux étapes qui permet de contrôler indépendamment la nucléation et de la croissance.

La mise en œuvre de ces différentes améliorations de procédés a permis la réalisation de cellules mémoires avec des fenêtres de programmation supérieures à 3V. Cependant, la nécessité d'éviter tout procédé oxydant post-dépôt de nanocristaux complique grandement la filière d'intégration des nanocristaux par rapport à une filière mémoire conventionnelle. Nous avons donc cherché à rendre les nanocristaux résistant aux procédés oxydants de manière à simplifier la procédure de réalisation des cellules mémoires. Ceci est l'objet du chapitre IV.

Bibliographie du Chapitre III

- [Baron-00] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, C. Busseret, A. Souifi, G. Guillot, 'Low pressure chemical vapour deposition growth of silicon quantum dots on insulator for nanoelectronics devices', Applied Surface Science, **164**, pp 29-34, 2000.
- [Baron-02] T. Baron, F. Mazen, C. Busseret, A. Souifi, P. Mur, F. Fournel, M. N. Séméria, H. Moriceau, B. Aspard, P. Gentile and N. Magne, 'Nucleation control of CVD growth silicon nanocrystals for quantum devices, Microelectronic Engineering', **61-62**, pp 511-515, 2002.
- [Coffin-06] H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, N. Cherkashin, G. Ben Assayag, and A. Claverie, M. Respaud, P. Dimitrakakis and P. Normand, 'Oxidation of Si nanocrystals fabricated by ultralow-energy ion implantation in thin SiO₂ layers', Journal of Applied Physics **99**, p 044302, 2006.
- [Deal-65] B.E. Deal and A.S. Grove, 'General relationship for the thermal oxidation of silicon', Journal of Applied Physics, 36 (12), pp 3770-3778, 1965.
- [DeSalvo-01] B. De Salvo, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, P. Masson, T. Baron, N. Buffet, A. Fernandes, B. Guillaumot, 'Experimental and Theoretical Investigation of Nano-Crystal and Nitride-Trap Memory Devices', IEEE Trans. On El. Dev., **48** (8), p. 1789, 2001.
- [DeSalvo-03] B. De Salvo, C. Gerardi, S. Lombardo, T. Baron, L. Perniola, D. Mariolle, P. Mur, A. Toffoli, M. Gely, M. N. Semeria, S. Deleonibus, G. Ammendola, V. Ancarani, M. Melanotte, R. Bez, L. Baldi, D. Corso, I. Crupi, R. A. Puglisi, G. Nicotra, E. Rimini, F. Mazen, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, C. Monzio Compagnioni, D. Ielmini, A. Lacaita, A. Spinelli, Y. M. Wan, K. van der Jeugd, "How far will Silicon nanocrystals push the scaling limits of NVMs technologies?", IEDM 2003 Tech. Dig., pp.597-600, 2003.
- [Festes-05] G. Festes, S. Angle, J.-M. Bédrine, M. Berrebi, M. Cerisier, E. Daemen, A. Duma, M. Grégoire, E. Hugonnard, P. Rohr, E. Serres, A. Solere, 'ISSG RTO (In-Situ Steam Generation Rapid Thermal Oxidation) Grown Tunnel Oxide on Advanced FLOTOX E2PROM Memories', conférence ICMTD, p215, 2005.
- [Gerardi-07] C. Gerardi, V. Ancarani, R. Portoghese, S. Giuffrida, M. Bileci, G. Bimbo, O. Brafa, D. Mello, G. Ammendola, E. Tripiciano, R. Puglisi, S. A. Lombardo, 'Nanocrystal Memory Cell Integration, in a Stand-Alone 16-Md NOR Flash Device', IEEE Transactions on electron device, **54** (6), p. 1376, 2007.
- [Jacob-08] S. Jacob, Thèse de doctorat, 'Intégration, caractérisation, et modélisation des mémoires non volatiles avancées à sites de stockage discrets', Université de Provence, Marseille, 2008 (en attente de publication).
- [Luo-00] T.Y. Luo, M. Laughery, G.A. Brown, H.N. Al-Shareef, W.C.H. Watt, A. Karamcheti, M.D. Jackson, H.R. Huff, 'Effect of H₂ Content on reliability of Ultrathin In-Situ Steam Generated (ISSG) SiO₂', IEEE Electron Device Letters, **21** (9), p 430, 2000.
- [Mazen-03] F. Mazen, T. Baron, A.M. Papon, R. Truche, J.M. Hartmann, 'A two steps CVD process for the growth of silicon nano-crystals', Applied Surface Science, **214**, 359–363, 2003.
- [Mur-01] P. Mur, M. N. Semeria, M. Olivier, A. M. Papon, Ch. Leroux, G. Reibold, P. Gentile, N. Magnea, T. Baron, R. Clerc and G. Ghibaudo, 'Ultra-thin oxides grown on silicon (1 0 0) by rapid thermal oxidation for CMOS and advanced devices', Applied Surface Science, **175-176**, pp 726-733, 2001.

CHAPITRE III : Intégration des nanocristaux de silicium

[Perniola-03] L. Perniola, B. DeSalvo, G. Ghibaudo, A. Foglio Para, G. Pananakakis, V. Vidal, T. Baron, S.A. Lombardo, '*Modeling of the Programming Window Distribution in Multinano-crystals Memories*', IEEE Transactions on Nanotechnology, **2** (4), p 277, 2003.

[Queeney-00] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta, and R. L. Opila, '*Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon*', Journal of applied Physics, **87** (3), pp 1322-1330, 2000.

[Spierings-93] G.A.C.M. Spierings, '*Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions*', Journal of materials science, **28**, pp 6261-6273, 1993.

Chapitre IV Passivation des nanocristaux de silicium

Ce chapitre est consacré à l'étude de la nitruration de l'interface entre le cœur de silicium et la coquille d'oxyde SiO_2 des nanocristaux de silicium.

Dans une première partie, nous présentons le principe des traitements de nitruration afin d'introduire notre démarche expérimentale.

Dans la deuxième partie, nous présentons une étude de la nitruration d'oxydes SiO_2 minces sur pleine plaque. Celle-ci sert à la mise au point des procédés de nitruration qui sont ensuite transférés aux nanocristaux.

Nous présentons alors les résultats des caractérisations physico-chimiques que nous avons menées par la mise en œuvre de techniques telles que les imageries MEB et TEM et la spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Nous présentons notamment une étude des nanocristaux nitrurés par XPS Haute Résolution (SRXPS) au synchrotron ELETTRA de Trieste (Italie).

Enfin nous montrons les effets de ces traitements sur les performances électriques des cellules Flash à nanocristaux élaborées en filière industrielle ATMEL.

IV.1 Introduction à l'étude de la nitruration des nanocristaux

Les nanocristaux de silicium s'entourent naturellement d'une coquille d'oxyde natif lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène atmosphérique, sa formation est donc inévitable lors de la fabrication des cellules mémoires. Afin d'assurer sa reproductibilité, cette coquille est, dans notre cas, élaborée par immersion dans une solution aqueuse contenant de l'ozone O_3 et de l'acide chlorhydrique HCl immédiatement après dépôt des nanocristaux.

L'objectif de notre étude est d'améliorer la tenue des nanocristaux à l'oxydation, c'est-à-dire de limiter la recroissance de la coquille lors d'une exposition à des traitements oxydants ultérieurs.

Nous présentons tout d'abord le principe de la nitruration de l'interface Si-SiO_2 des nanocristaux et son rôle pour améliorer leur résistance à l'oxydation.

Ensuite, les caractéristiques des différents gaz précurseurs d'azote utilisés en microélectronique sont rappelées afin de montrer pourquoi nous avons choisi d'utiliser l'ammoniac NH_3 et le monoxyde d'azote NO .

Enfin nous présentons notre démarche expérimentale, fil conducteur de ce chapitre.

IV.1.1 Barrières de diffusion

Rendre les nanocristaux de silicium résistants aux traitements oxydants consiste à les protéger de l'action d'espèces oxydantes comme le dioxygène. Cela revient à les passiver, c'est-à-dire à empêcher ces espèces oxydantes de diffuser jusqu'au cœur des nanocristaux.

L'un des matériaux barrières les plus connus pour cela est le nitrure de silicium Si_3N_4 . Une couche continue de ce matériau déposée sur les nanocristaux pourrait donc servir de couche protectrice. Cette option a été rapportée dans les travaux de Rao *et al* [Rao-04] pour une application aux mémoires DRAM avec un oxyde tunnel de 1,8 nm. Cependant, ils précisent que cette solution n'est pas envisageable pour des oxydes tunnels de 5 nm. En effet, comme nous l'avons montré au Chapitre III, une telle couche située à plusieurs nm du canal (cas des diélectriques de contrôle de type ONO) piège des charges de manière irréversible, ce qui est néfastes aux propriétés électriques de cellules à nanocristaux.

Pour s'affranchir de l'effet de ces pièges, la quantité de nitrure doit être très faible. L'idée est donc d'élaborer une couche très mince de nitrure sur chaque nanocristal au niveau de l'interface entre le cœur en silicium et la coquille en oxyde SiO_2 .

Le principe de ce traitement est décrit sur la Figure IV-1 : il consiste à traiter les nanocristaux à l'aide d'un gaz précurseur d'azote. Celui-ci diffuse au travers de l'oxyde de silicium (SiO_2) qui entoure les nanocristaux et réagit avec la surface du cœur de silicium pour former la couche protectrice de nitrure de silicium.

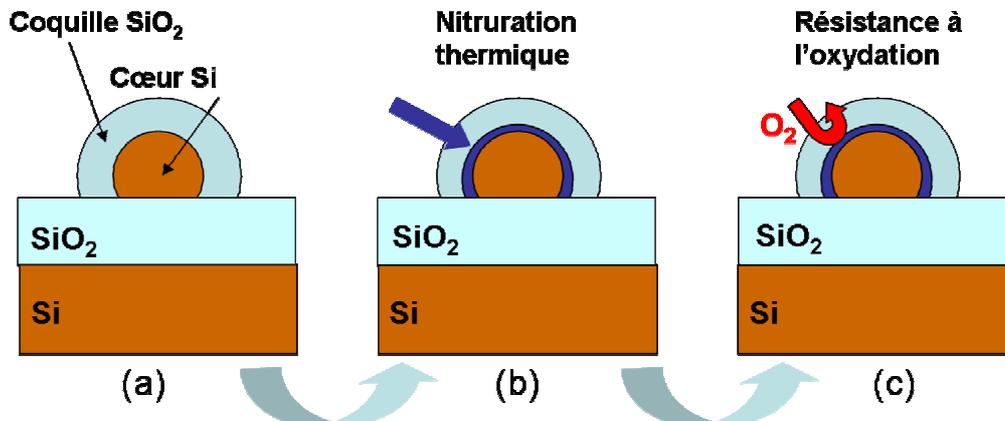


Figure IV-1 : Schéma du principe de passivation de la surface des nanocristaux de silicium. (a)= nanocristaux entourés de leur oxyde chimique. (b)=étape de nitruration de l'interface silicium-oxyde par un gaz nitrurant. (c)=nanocristaux plus résistants à l'oxydation.

La difficulté est de passiver suffisamment la surface des nanocristaux sans pour autant consommer leur cœur de silicium. Il s'agit donc maintenant de choisir le ou les gaz les mieux adaptés pour réaliser ce traitement.

IV.1.2 Choix des gaz

Plusieurs précurseurs gazeux à base d'azote sont utilisés dans l'industrie microélectronique : il s'agit entre autre du diazote (N_2), de l'ammoniac (NH_3), de l'oxyde nitreux (N_2O) et du monoxyde d'azote (NO). Nous rappelons ici les principales spécificités de chacun quant à leurs conditions de réaction avec le silicium et à nature de la couche nitrurée qu'ils permettent d'obtenir.

IV.1.2.a Description des nitrurations avec différents précurseurs

α) La nitruration sous diazote (N_2)

Bien que généralement considéré comme peu réactif, le diazote peut avoir une action nitrurante sur le silicium dans certaines conditions de pression et de température. Ainsi pour une température supérieure à 1100°C , le recuit sous azote N_2 d'un oxyde de silicium d'épaisseur inférieure à 5 nm peut conduire à la formation d'une couche d'oxynitride SiO_xN_y à l'interface Si- SiO_2 . En effet il est nécessaire que l'épaisseur de l'oxyde soit suffisamment faible pour que les molécules de N_2 diffusent jusqu'à l'interface silicium-oxyde, et que la température soit suffisamment élevée pour que la réaction ait lieu. Cependant, une température de procédé supérieure à 1000°C peut occasionner des dommages dans les dispositifs électroniques tels que la diffusion des dopants dans les substrats de silicium.

β) La nitruration sous ammoniac (NH_3)

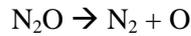
L'ammoniac est un gaz beaucoup plus réactif que le diazote. L'incorporation d'atomes d'azote à l'interface silicium-oxyde peut atteindre des concentrations de 10 à 15 % atomiques pour des températures inférieures à 1000°C . D'après Hori et al. [Hori-92-93], la concentration d'azote est principalement contrôlée par la température de la réaction et par l'épaisseur initiale du film de SiO_2 .

Il faut souligner que les oxydes minces nitrurés avec NH_3 sont enrichis en atomes d'hydrogène. Cette accumulation peut générer des charges fixes et des pièges qui pourraient s'avérer néfastes pour les performances électriques des dispositifs comme c'est le cas pour les oxydes de grille nitrurés des transistors MOS. Il est impossible de dire a priori si cette caractéristique des couches nitrurées avec NH_3 peut aussi devenir problématique dans le cas des nanocristaux.

CHAPITRE IV : Passivation des nanocristaux de silicium

χ) La nitruration sous oxyde nitreux (N₂O)

L'oxyde nitreux (N₂O) a pour particularité d'être oxynitrurant, c'est-à-dire que sa réaction avec le silicium ou à une interface silicium-oxyde entraîne à la fois une croissance d'oxyde et l'accumulation d'azote à l'interface Si-SiO₂. En effet, sa décomposition conduit à la formation de diazote selon la Réaction IV-1. Ce produit de réaction se désorbe libérant majoritairement des atomes d'oxygène qui font croître l'oxyde.



Réaction IV-1

L'effet de la croissance d'oxyde est donc prépondérant devant celui de nitruration. L'utilisation de N₂O conduit donc à la formation d'oxydes nitrurés moins riches en azote que dans le cas de l'ammoniac NH₃.

δ) La nitruration sous monoxyde d'azote (NO)

Le Monoxyde d'azote (NO) est une alternative à l'utilisation de l'oxyde nitreux (N₂O). Comme pour ce dernier, son action est oxynitrurante mais les concentrations d'azotes incorporées sont plus importantes et atteignent des concentrations de 10 % atomiques à l'interface Si-SiO₂.

IV.1.2.b Choix des gaz utilisés pour la passivation des surfaces des nanocristaux

Le Tableau IV-a récapitule les avantages et inconvénients des quatre gaz nitrurants.

Gaz nitrurant utilisé	Avantages	Inconvénients
N ₂	- N seule espèce présente - Concentrations interfaciales élevées	Températures de réactions très élevées >1100°C
NH ₃	- Concentrations interfaciales élevées - Températures compatibles avec les technologies CMOS	- Accumulation d'hydrogène pouvant avoir un effet néfaste
N ₂ O	- Températures compatibles avec les technologies CMOS	- Concentrations interfaciales peu élevées - Recroissance d'oxyde par les atomes d'oxygène
NO	- Concentrations interfaciales élevées - Températures compatibles avec les technologies CMOS	- Recroissance d'oxyde par les atomes d'oxygène

Tableau IV-a Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des méthodes de nitruration.

Notons que les travaux de Scheer *et al.* [Scheer-03] ont étudié l'intérêt d'une nitruration des nanocristaux de silicium par le NO. Ils ont en particulier démontré que l'utilisation de ce gaz améliore la résistance à l'oxydation des nanocristaux en formant une couche nitrurée protectrice autour des nanocristaux tout en préservant leur cœur en silicium.

Notre choix s'est donc porté d'une part sur ce même gaz, disponible dans équipement industriel (RTO Chambre SINGen) chez ATMEL-Rousset et d'autre part sur l'ammoniac NH₃ disponible dans un four de LPCVD au CEA-LETI.

IV.1.2.c Organisation de l'étude

L'étude de la nitruration des nanocristaux de silicium par l'ammoniac et le monoxyde d'azote s'organise de la manière suivante :

- Nous avons tout d'abord mis au point des procédés de nitruration sur un cas simple, à savoir des oxydes SiO₂ minces sur pleines plaques. Pour simuler l'oxyde qui entoure les nanocristaux, nous avons utilisé des oxydes chimiques dont l'épaisseur est inférieure à 1 nm. Nous avons d'abord étudié les caractéristiques de ces oxydes avant nitruration puis après nitruration et enfin après réoxydation afin d'évaluer la résistance à l'oxydation des couches nitrurées.

- Les procédés de nitruration par NH_3 mis au point dans la première partie ont ensuite été transférés aux nanocristaux de silicium. Nous avons débuté l'étude de ces nanocristaux nitrurés par des analyses ARXPS afin de les comparer au cas des nitrurations d'oxyde en pleine plaque.

- Afin d'approfondir l'étude de la nitruration de la coquille d'oxyde des nanocristaux, nous avons ensuite effectué une analyse par Spectroscopie des Photoélectrons X à Haute Résolution (SRXPS) au synchrotron ELETTRA de Trieste (Italie). Cette méthode de caractérisation originale a permis d'analyser la structure chimique des nanocristaux nitrurés avec une résolution très supérieure aux possibilités des instruments de laboratoire.

- Enfin nous avons intégré les nanocristaux nitrurés dans des dispositifs mémoires pour évaluer le rôle et l'impact de la nitruration sur les performances électriques des cellules Flash à nanocristaux.

IV.2 Nitruration des interfaces Si/SiO₂ sur pleine plaque

IV.2.1 Caractérisation de l'oxyde chimique de référence

IV.2.1.a Conditions d'élaboration de l'oxyde chimique de référence

Dans cette étude, nous avons utilisé comme référence un oxyde chimique élaboré sur substrat de silicium plan monocristallin (100) afin de simuler de manière simple l'oxyde mince qui entoure les nanocristaux. Cet oxyde est, comme pour les nanocristaux, élaboré par immersion de la plaque de silicium dans une solution aqueuse contenant de l'ozone O_3 et de l'acide chlorhydrique HCl . Son épaisseur, mesurée par ellipsométrie, est de 0,7 nm. Nous l'avons ensuite caractérisé par Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS) pour décrire ses liaisons chimiques.

IV.2.1.b Etats de liaison du silicium dans l'oxyde chimique

La Figure IV-2 représente le spectre XPS haute résolution du niveau de cœur (2p) du silicium (noté Si(2p)) pour un angle d'analyse de 5° (angle rasant). Elle fait apparaître plusieurs pics qui témoignent des différents états de liaison des atomes du silicium dans la couche d'oxyde et dans le substrat. Ainsi, d'après les études publiées sur ce sujet dans la littérature scientifique [Grunthaner-87, Rouchon-02], ce spectre peut se décomposer en cinq pics (ou composantes) distincts qui correspondent à différents états de liaison chimiques des atomes de silicium présents dans la couche.

Le pic situé à l'énergie de liaison de 99 eV correspond au silicium non oxydé du substrat (Si^0). Ensuite, les pics situés à des énergies de liaison croissantes sont attribués à des états de liaison du silicium de 1 à 4 fois oxydés, c'est-à-dire liés à un nombre d'atomes d'oxygène croissant de 1 à 4. Ces états sont notés sur la Figure IV-2 sous la forme Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+} .

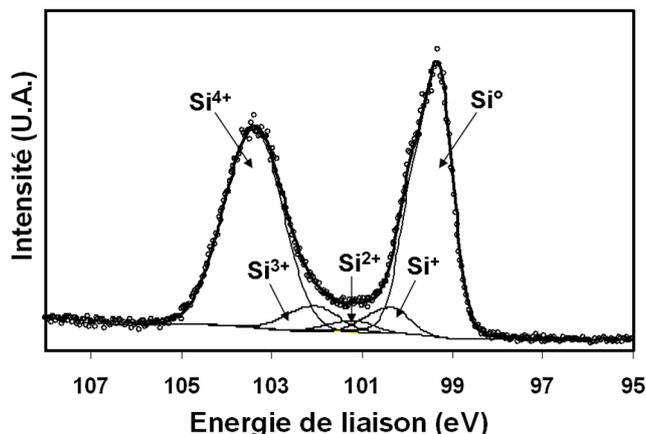


Figure IV-2 Spectre ARXPS haute résolution du pic Si(2p) d'un oxyde de silicium chimique (bain ozoné) acquis à $\theta=5^\circ$.

Nos paramètres de déconvolution utilisés (déplacement chimique ΔE_L et la largeur à mi-hauteur FWHM) sont définis d'après les paramètres utilisés par Himpfel *et al.*, Grunthaner *et al.* et Rouchon *et*

al. [Himpsel-88, Grunthner-87, Rouchon-02] dans leurs études respectives d'oxydes thermiques et chimiques. Ils sont reportés dans le Tableau IV-b.

	Si ⁰	Si ⁺	Si ²⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺
ΔE_L (eV)	-	+0,85	+1,8	+2,6	+3,9
FWHM (eV)	0,73	0,85	0,9	1,1	1,35

Tableau IV-b Paramètres de déconvolution du spectre Figure IV-2

Ces paramètres servent à déterminer les intensités relatives des différents états du silicium. Celles-ci sont définies comme le rapport des aires de chaque contribution sur la surface totale du spectre haute résolution du niveau Si(2p). Elles nous permettent de déterminer le profil de répartition des espèces dans la couche et l'épaisseur totale de l'oxyde.

IV.2.1.c Répartition des espèces et épaisseur de la couche d'oxyde chimique

L'évolution des intensités relatives des différents états d'oxydation du silicium en fonction de la profondeur sondée permet de déterminer leur profil de répartition. Nous les avons reportées sur la Figure IV-3 pour les angles d'analyse 5° et 25°, ce qui correspond aux profondeurs sondées de 1 et 5 nm.

On observe que l'intensité du pic Si⁴⁺ diminue en augmentant l'angle d'analyse, celle des sous oxydes Si⁺, Si²⁺, Si³⁺ reste stable et celle Si⁰ augmente. On en déduit donc que la couche de SiO₂ (Si⁴⁺) est située en surface et que les sous oxydes de silicium (Si^{+,2+,3+}) se situent à l'interface entre le silicium du substrat (Si⁰) et l'oxyde SiO₂.

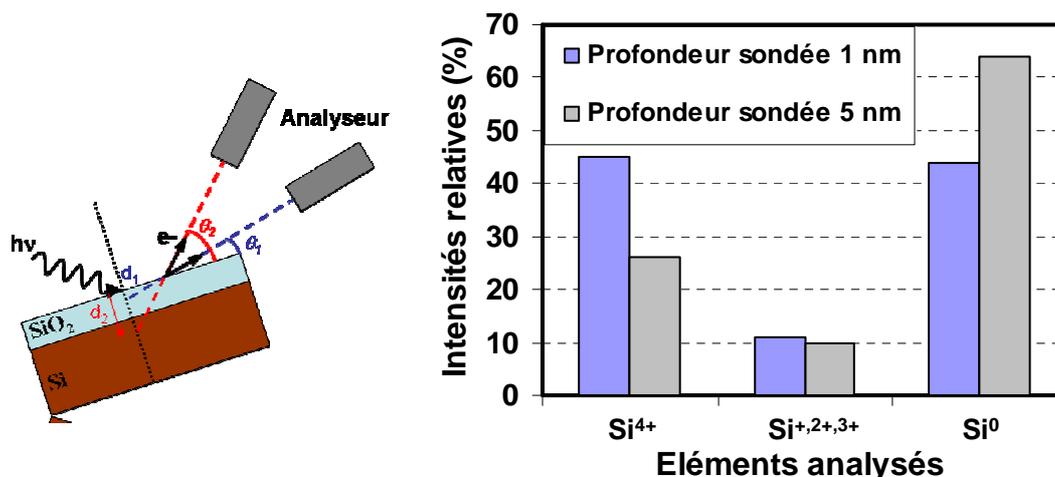


Figure IV-3 : Intensités relatives des pics des sous oxydes dans l'oxyde chimique en fonction de la profondeur sondée.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Grunthner *et al.* ainsi que ceux de Rouchon *et al.* [Grunthner-87, Rouchon-02] qui ont étudié respectivement des oxydes de silicium thermiques et des oxydes chimiques semblables aux nôtres.

De plus, dans leur étude, Grunthner *et al.* déduisent une structure de l'interface Si-SiO₂ représentée en Figure IV-4. Cette dernière est proposée dans le cas d'une surface de silicium plane monocristalline (100). On y retrouve les atomes de silicium quatre fois oxydés dans le SiO₂ (cercles verts), les états sous-oxydés à l'interfaces (cercles rouges) et le silicium non oxydé dans le substrat.

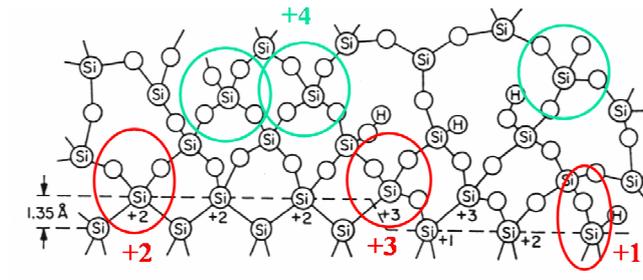


Figure IV-4 Etats de liaison du silicium à l'interface Si-SiO₂ pour une surface de silicium (100) d'après Grunthaner *et al.* [Grunthaner-87].

Nos analyses sont donc cohérentes avec les données de la littérature et on peut supposer que la structure de l'interface Si-SiO₂ de notre oxyde chimique est la même que celle proposée par Rouchon *et al.*

Nous avons évalué l'épaisseur de l'oxyde chimique par la méthode décrite au chapitre II. Le calcul est effectué avec les intensités I_{SiO_2} et I_{Si} issus de la déconvolution du spectre Si(2p) acquis à 25° et en considérant que I_{SiO_2} comprend les aires de toutes les composantes oxydées du silicium. On trouve expérimentalement la valeur $R = I_{Si} / I_{SiO_2} = 0,55$.

L'épaisseur de l'oxyde chimique calculée d'après l'analyse XPS est alors est de $0,64 \pm 0,2$ nm, ce qui est cohérent avec l'épaisseur de 0,7 nm mesurée par ellipsométrie.

IV.2.1.d Conclusions sur l'analyse de l'oxyde chimique

L'analyse en ARXPS de l'oxyde chimique formé par immersion d'un substrat de silicium (100) dans un bain ozoné a permis de décrire sa structure chimique. Elle a notamment confirmé la présence de sous oxydes de silicium au niveau de l'interface entre l'oxyde SiO₂ et le substrat. Cette analyse sert de référence à l'étude des couches minces d'oxydes nitrurées par les gaz NH₃ et NO.

IV.2.2 Etude de l'oxyde chimique nitruré sous NH₃

Cette étude des oxydes chimiques nitrurés sous NH₃ s'organise en deux parties : tout d'abord des mesures de résistance à l'oxydation mettent en évidence le pouvoir passivant des procédés de nitruration, puis des caractérisations par ARXPS nous permettent de décrire la structure chimique des couches nitrurées.

IV.2.2.a Evaluation de la résistance à la l'oxydation

La mesure de la résistance à l'oxydation d'une couche d'oxyde nitrurée est un moyen simple pour connaître le pouvoir passivant de la nitruration. Après avoir présenté notre protocole de mesures nous présentons les résultats obtenus avec les oxydes chimiques nitrurés.

α) Calcul de la résistance à l'oxydation de couches de SiO₂ nitruré

Nous évaluons la résistance à l'oxydation en comparant la recroissance d'un oxyde nitruré avec celle de l'oxyde chimique de référence lors d'un même traitement d'oxydation thermique sous oxygène O₂. La Figure IV-5 indique les différentes étapes de cette expérience. Les échantillons sont initialement des plaques de silicium (100) recouvertes de l'oxyde chimique d'épaisseur h_1 . L'épaisseur après nitruration est notée h_2 et les épaisseurs h_3 et h_4 sont respectivement les épaisseurs des couches oxydées sous oxygène O₂ des échantillons nitrurés et de la référence non nitrurée.

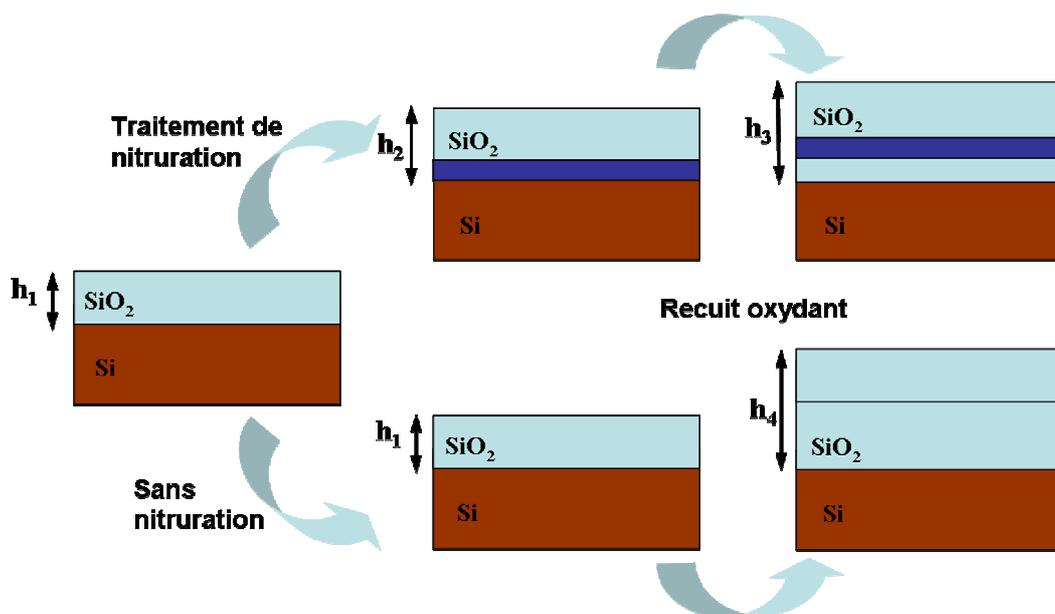


Figure IV-5 Schéma de principe de la méthode d'évaluation de la résistance à l'oxydation de couches d'oxydes de silicium nitrurées.

La résistance à l'oxydation R , décrite par l'Equation IV-1, est le rapport des épaisseurs de recroissance h_3-h_1 et h_4-h_1 . Elle est exprimée en pourcentage. Sa valeur est d'autant plus faible que la résistance à l'oxydation est élevée.

$$R = 100 \times \frac{h_3 - h_1}{h_4 - h_1} \quad \text{Equation IV-1}$$

avec h_3 : Epaisseur d'oxyde nitruré après réoxydation

h_1 : Epaisseur de l'oxyde natif non nitruré et non oxydé

h_4 : Epaisseur de l'oxyde natif réoxydé et non nitruré.

Les épaisseurs des oxydes sont mesurées par ellipsométrie spectroscopique, méthode de mesure très sensible aux variations d'épaisseur d'un film mince (<0,1 nm) qui dépend aussi de l'indice optique de la couche d'oxyde.

Or, la quantité d'azote incorporée lors des traitements de nitruration est inconnue, l'indice optique réel des couches est donc lui aussi inconnu et se situe entre ceux de l'oxyde et du nitrure de silicium. Une approximation est donc nécessaire pour pouvoir comparer les mesures ellipsométriques, c'est pourquoi l'indice optique de toutes les couches mesurées est pris égal à celui du SiO₂ thermique. L'erreur sur la mesure a été évaluée dans la thèse de Maud Bidaud [Bidaud-01] dans le cadre d'une étude de la nitruration d'oxydes de grille ultraminces (1 à 2,5 nm). Il y est montré que dans le cas de l'incorporation de faibles quantités d'azote (< 5%), cette erreur est inférieure à 2%. Dans le cas de notre étude, il sera montré que les quantités d'azote incorporées dans les couches de SiO₂ sont faibles et valident cette approximation.

Notons de plus que la résistance à l'oxydation R n'a réellement de sens que dans le cas où $h_1 \approx h_2$. Dans le cadre de l'étude de la nitruration par NH₃, nous avons obtenu expérimentalement des valeurs h_1 et h_2 sensiblement identiques (différence <0,1 nm) pour les différentes conditions de procédé que nous avons étudiées. Nous avons donc validé cette méthode comme représentative de la résistance à l'oxydation.

β) Conditions d'élaboration des échantillons

Les substrats de départ sont des oxydes chimiques de 0,7 nm d'épaisseur.

Pour évaluer la résistance à l'oxydation des oxydes nitrurés, nous utilisons un procédé d'oxydation sèche sous dioxygène O₂ pur à 850°C durant 80s avec lequel l'épaisseur finale obtenue sur notre oxyde chimique de référence atteint 3,5 nm.

Les oxydes sont nitrurés sous NH₃ en four dans une gamme de température comprise entre 550°C et 750°C. Les conditions de pression sont de 0,6 et 1 torr et le temps de réaction à la température de consigne est compris entre 0 (descente de la température dès que la consigne est atteinte) et 1 heure.

Les épaisseurs mesurées dans notre expérience se situent donc dans une gamme allant de 0,7 (épaisseur initiale) à 3,5 nm.

χ) Influence de la température de traitement

La Figure IV-6 montre l'évolution de la résistance à l'oxydation en fonction de la température de nitruration. Il apparaît que la résistance à l'oxydation R est d'autant plus grande que la température de nitruration est élevée. La valeur de R passe de 62% à 550°C à 33% à 750°C. En d'autres termes, la vitesse d'oxydation est jusqu'à trois fois moindre dans le cas de la nitruration à 750°C que dans le cas de l'échantillon témoin non nitruré. De plus, cette vitesse est divisée par deux lorsque la nitruration passe de 550 à 750°C.

Lu *et al* [Lu-97] ainsi que Green *et al* [Green-95-97] ont montré que la résistance à l'oxydation est d'autant plus importante que la quantité d'azote est élevée. Cela signifie que la quantité d'azote incorporée dans les couches de SiO₂ chimique par le traitement de nitruration sous NH₃ augmente avec la température de traitement.

D'autre part, comme le montre la Figure IV-6, le changement de pression de travail, dans la gamme 0,6 à 1 Torr, n'a pas d'effet significatif. La température de traitement a ici un effet prépondérant.

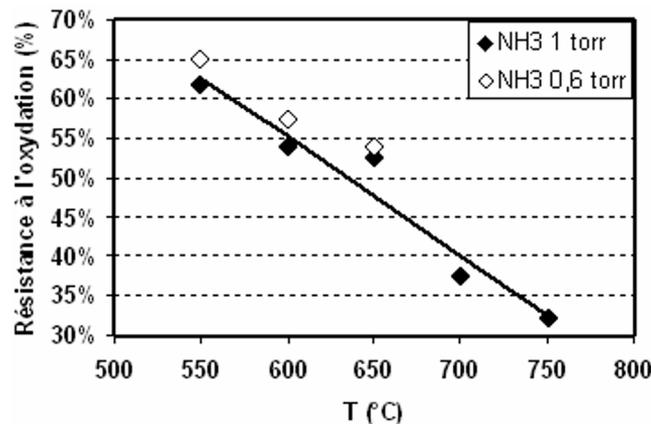


Figure IV-6 Evolution de la résistance à l'oxydation de couches d'oxydes chimiques nitrurés sous NH₃ en fonction de la température de nitruration, pour des conditions de pression de 0,6 et 1 torr.

δ) Influence du temps de traitement

La Figure IV-7 montre son évolution en fonction du temps de nitruration choisi dans une gamme allant de 0 (descente immédiate de la température) à 1 heure. Nous avons testé des températures de nitruration de 650 et 750°C sous une pression de 1 Torr. Les résultats montrent que la résistance à l'oxydation (donc la quantité d'azote incorporé) tend vers des valeurs limites pour les temps de traitement longs. Dans le cas de la nitruration à 750°C, cette valeur est atteinte dès le temps minimal de traitement alors qu'un temps plus élevé est nécessaire à 650°C. On suppose alors que l'augmentation de la température favorise la cinétique de réaction et permet d'atteindre le niveau de saturation de la concentration d'azote durant la rampe de montée en température dans le four.

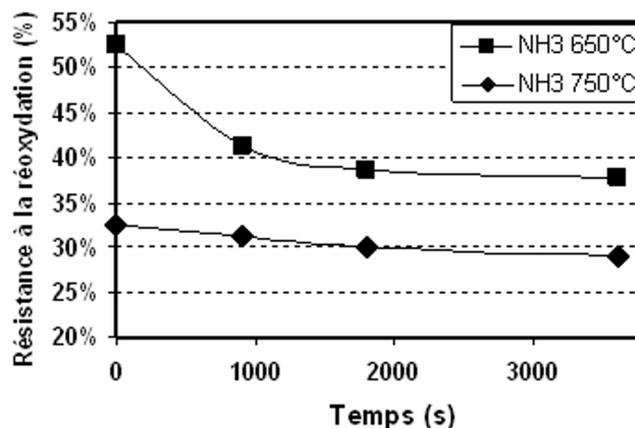


Figure IV-7 Evolution de la résistance à la réoxydation de couches d'oxydes chimiques nitrurés sous NH_3 en fonction du temps de nituration.

ε) Conclusion sur les mesures de résistance à l'oxydation

Les mesures de résistance à l'oxydation ont montré l'effet passivant du traitement de nituration sous ammoniac NH_3 . Nous avons montré que cet effet est d'autant plus fort que la température de nituration est élevée et que le temps de traitement est long. Nous avons ensuite choisi certains de ces échantillons pour les caractériser par XPS afin d'analyser les liaisons chimiques des oxydes nitrurés.

IV.2.2.b Caractérisation des structures chimiques par ARXPS des oxydes nitrurés sous NH_3

Nous présentons dans cette partie les analyses ARXPS des oxydes chimiques nitrurés sous NH_3 que nous avons effectuées pour déterminer la localisation de l'azote dans les oxydes et décrire la nature de ses liaisons chimiques et leur évolution lors d'une réoxydation.

α) Les échantillons étudiés

La liste des échantillons analysés en ARXPS et leurs conditions d'élaboration sont regroupées dans le Tableau IV-c. Nous avons choisi de caractériser des oxydes nitrurés sous NH_3 à la pression de 1 Torr pendant 40 minutes, à des températures comprises dans la gamme 550-650°C. Trois échantillons (échantillons 4, 5 et 6) sont ensuite réoxydés pour les mesures de résistance à l'oxydation.

Référence	Echantillons nitrurés			Echantillons nitrurés et réoxydés		
	1	2	3	4	5	6
SiO_2 chimique	SiO_2 chimique + NH_3 550°C	SiO_2 chimique + NH_3 600°C	SiO_2 chimique + NH_3 650°C	SiO_2 chimique + NH_3 550°C + O_2 850°C	SiO_2 chimique + NH_3 600°C + O_2 850°C	SiO_2 chimique + NH_3 650°C + O_2 850°C

Tableau IV-c Résumé des conditions d'élaboration des échantillons nitrurés sous NH_3 et analysés en ARXPS.

β) Effet de la nituration sous NH_3 sur les liaisons chimiques du silicium

Afin de montrer l'évolution des liaisons du silicium dans l'oxyde lors de la nituration, le spectre haute résolution des photoélectrons du niveau de cœur $\text{Si}(2p)$ de l'oxyde nitruré sous NH_3 à 650°C (échantillon 2) est présenté en Figure IV-8 (b). Pour faciliter la comparaison, le même spectre acquis sur l'oxyde chimique de référence est reporté en Figure IV-8 (a).

Il apparaît tout d'abord que l'aire de la composante oxydée (Si^{4+}) augmente par rapport à celle de la composante Si^0 durant la nituration, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche augmente sous l'effet de l'incorporation d'azote.

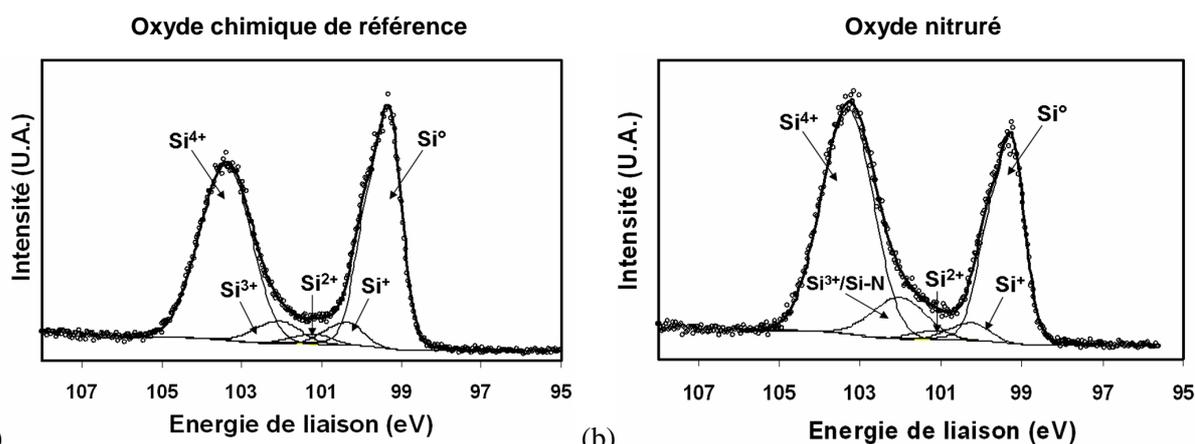


Figure IV-8 Spectre ARXPS haute résolution du pic Si(2p) de l'oxyde chimique de référence (a) et d'un oxyde de silicium chimique nitruré sous NH₃ à 650°C acquis à $\theta=5^\circ$ (b).

La deuxième différence se situe au niveau de la composante Si³⁺ dont l'intensité augmente également lors de la nitruration. Ainsi, le rapport de l'aire du pic Si³⁺ sur celles des composantes oxydées Si^{x+} ($1 \leq x \leq 4$) est multiplié par 2 lors de la nitruration. Afin de préciser cette évolution, nous avons déconvolué le spectre de l'échantillon nitruré avec les paramètres utilisés pour l'échantillon de référence et les valeurs sont reportées dans le Tableau IV-d.

Les déplacements chimiques des pics des états oxydés du silicium par rapport au pic référence Si⁰ sont les mêmes que pour l'oxyde non nitruré. De plus, les largeurs à mi-hauteur des pics Si⁺, Si²⁺ et Si⁴⁺ sont quasiment inchangées par la nitruration, seule la largeur du pic Si³⁺ est modifiée. Celle-ci est en effet plus large que pour la référence (1,36 eV contre 1,1 eV) et son intensité devient plus importante.

		Si ⁰	Si ⁺	Si ²⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺
Oxyde chimique de référence	ΔE_L (eV)	-	+0,85	+1,8	+2,6	+3,9
	FWHM (eV)	0,73	0,85	0,9	1,1	1,35
		Si ⁰	Si ⁺	Si ²⁺	Si ³⁺ /Si-N	Si ⁴⁺
Oxyde nitruré à 650°C échantillon 2	ΔE_L (eV)	-	+0,9	+1,8	+2,7	+3,9
	FWHM (eV)	0,74	0,91	0,91	1,36	1,32

Tableau IV-d Paramètres de déconvolution des spectres de la Figure IV-8

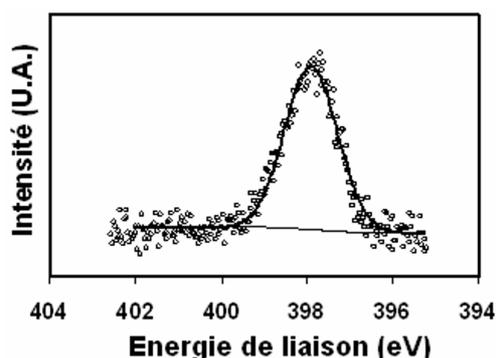
Or d'après les études présentées dans la littérature sur la nitruration de silicium (100) sous NH₃ [Ishidzuka-98, Peden-93, Oshima-04], la contribution des atomes de silicium liés à l'azote sous la forme d'un nitrure Si₃N₄ est attendue à une énergie située à +2,5 eV par rapport au pic Si⁰.

Le pic situé ici à +2,7 eV, plus intense et plus large que le pic Si³⁺ de l'échantillon de référence, est donc attribué à la fois aux atomes de silicium partiellement oxydés Si³⁺ du SiO₂ et aux atomes de silicium liés à l'azote, notés Si³⁺/Si-N sur la Figure IV-8 et dans le tableau Tableau IV-d.

La nitruration de l'oxyde chimique sous NH₃ se traduit donc par une évolution du spectre Si(2p) du silicium au niveau du pic Si³⁺ et témoigne de l'établissement de liaisons chimiques entre des atomes de silicium et d'azote.

χ) Détermination des liaisons chimiques de l'azote

La Figure IV-9 montre un exemple de spectre haute résolution de l'azote contenu dans une couche de SiO₂ chimique nitruré à 650°C. Les spectres obtenus pour les températures de nitruration de 550 et 600°C ne sont pas reportés car ils sont très similaires à celui de la figure IV.9.



T nitruration (°C)	Avant oxydation		Après oxydation 3,5 nm	
	EI (eV)	FWHM (eV)	EI (eV)	FWHM (eV)
550	398	1,9	398,4	1,4
600	397,8	1,5	398,5	1,4
650	397,9	1,45	398,4	1,3

Figure IV-9 Spectre ARXPS haute résolution du pic N(1s) d'un oxyde de silicium chimique nitruré sous NH_3 à 650°C acquis à $\theta=5^\circ$.

Tableau IV-e Paramètres de déconvolution des spectres N(1s) d'oxydes chimiques nitrurés sous NH_3 en fonction de la température de nitruration avant et après réoxydation.

Les caractéristiques des spectres obtenus sont reportées dans le Tableau IV-e pour des températures de nitruration allant de 550 à 650°C . Les résultats sont donnés à la fois pour les oxydes nitrurés et pour ces mêmes oxydes nitrurés et réoxydés (épaisseur équivalente de réoxydation sur silicium témoin : $3,5$ nm).

Les pics obtenus après nitruration se situent à environ 398 eV et ont une largeur à mi-hauteur allant de $1,9$ eV à $1,45$ eV, qui diminue lorsque la température de nitruration augmente. De plus, la position des pics N(1s) est déplacée d'environ $0,5$ eV lors de l'oxydation thermique.

D'après l'étude de J.L. Bischoff *et al.*[Bischoff-91] sur la nitruration du silicium (100) par l'ammoniac, l'azote se lie de trois manières différentes avec le silicium en fonction du nombre d'atomes de silicium liés à l'azote. Des atomes d'hydrogène complètent alors les liaisons restantes. Selon l'auteur, les trois configurations possibles et leurs énergies de liaison associées sont : $(\text{Si})_3\text{-N}$ à $397,4$ eV, $(\text{Si})_2\text{-N-H}$ à 398 eV et Si-N-(H)_2 à $398,6$ eV. Ces trois pics ont, dans leurs conditions expérimentales, une largeur à mi-hauteur de $1,4$ eV. Si l'on compare la position du pic N(1s) obtenu dans notre étude ($398,5$ eV) avec les 3 pics possibles selon J.L.Bischoff, les liaisons de l'azote les plus probables sont Si-N-(H)_2 . L'azote intégré lors de la nitruration n'est donc pas complètement lié à des atomes de silicium mais garde un ou plusieurs atomes d'hydrogène issus de la molécule d'ammoniac initiale.

Concernant le déplacement du pic N(1s) de $0,5$ eV vers les hautes énergies lors de la réoxydation, nous avons pris soin de vérifier que, dans le même temps, la position du silicium Si^0 des échantillons correspondant reste stable (à environ $99,3 \pm 0,1$ eV). Cela montre qu'il s'agit d'un déplacement lié aux liaisons chimiques et pas à des effets électrostatiques.

Ce déplacement des pics N(1s) a déjà été décrit par différents auteurs dans le cas des croissances d'oxy-nitrures à partir de NO et N_2O . Une explication de ce phénomène a été fournie par Riganese *et al.*[Riganese-97] : ils proposent que ce déplacement chimique vers les hautes énergies de liaison soit lié aux nombres d'atomes d'oxygène seconds voisins des atomes d'azote. Comme l'illustre la Figure IV-10, dans les oxy-nitrures de silicium, les atomes de silicium ne sont pas liés uniquement à des atomes d'azote, l'effet des atomes d'oxygène seconds voisins, qui sont au maximum neuf dans le cas du groupement $\text{N-(Si-O}_3)_3$, peut induire un déplacement chimique atteignant $0,4$ eV. Cela peut expliquer le déplacement chimique observé lors de l'oxydation des oxydes chimiques nitrurés avec NH_3 .

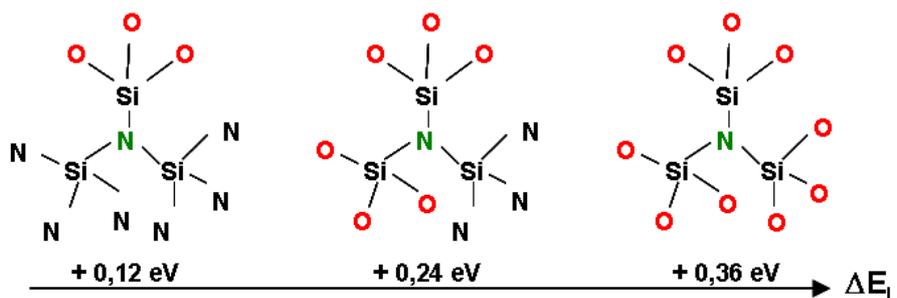


Figure IV-10 Schéma de l'effet de l'augmentation des énergies de liaison des photoélectrons N(1s) dans un oxy-nitride en fonction du nombre d'atomes d'oxygène second voisins de l'azote (Valeurs simulées [Rignanese-97]).

Les atomes d'azote initialement localisés à l'interface Si-SiO₂ sont liés à des atomes de silicium qui sont en partie liés au substrat de silicium cristallin. Lors de la recroissance de l'oxyde, de nouveaux atomes d'oxygène viennent se lier aux atomes de silicium de l'interface non totalement oxydés et font augmenter le nombre d'atomes seconds voisins de l'azote en même temps qu'ils font croître la couche d'oxyde. Ils constituent donc une explication probable au déplacement chimique observé en XPS.

δ) Localisation de l'azote

La Figure IV-11 résume les concentrations relatives (calculées à partir des intensités des pics de cœur correspondantes) des espèces chimiques présentes dans un oxyde nitruré à 650°C pour des angles d'analyse de 5 et 25° ce qui correspond à des profondeurs sondées de 1 et 5 nm respectivement.

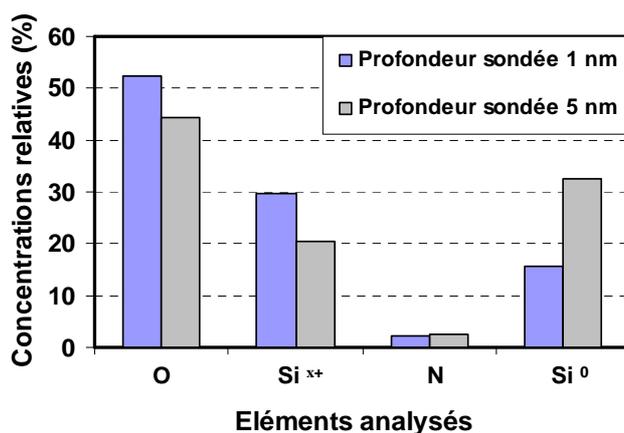


Figure IV-11 Concentrations relatives des éléments contenus dans la couche d'oxyde chimique nitrurée sous NH₃ à 650°C en fonction de l'angle d'acquisition en ARXPS.

D'après cette figure, les intensités des composantes de l'oxygène et des différentes formes oxydées du silicium (Si⁺, Si²⁺, Si³⁺ et Si⁴⁺ notées Si^{x+}) contenus dans la couche de SiO₂, diminuent avec la profondeur sondée.

L'intensité du signal de l'azote, quant à elle, varie peu avec l'angle d'analyse alors que celle du silicium Si⁰ augmente fortement. Les atomes d'azote incorporés dans l'oxyde se localisent donc à l'interface entre l'oxyde et le substrat de silicium. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature [Bhat-94, Cerofolini-00]

ε) Concentration d'azote en fonction de la température de traitement

La Figure IV-12 rassemble les concentrations atomiques de l'azote dans les couches d'oxydes nitrurés pour les températures de 550 à 650°C. Ces concentrations sont obtenues en calculant le rapport de l'intensité du pic de l'azote sur la somme des intensités de l'oxygène, de l'azote et des atomes de silicium oxydés, pour des acquisitions à 5° et après élimination de la contribution de la composante Si⁰ du silicium du substrat. Comme la répartition de l'azote n'est pas homogène dans la couche de SiO₂ mais localisée à l'interface Si-SiO₂, ces valeurs sous estiment la concentration atomique réelle. Elles

sont toutefois comparables entre elles et confirment l'augmentation de la quantité d'azote incorporé avec la température de nitruration.

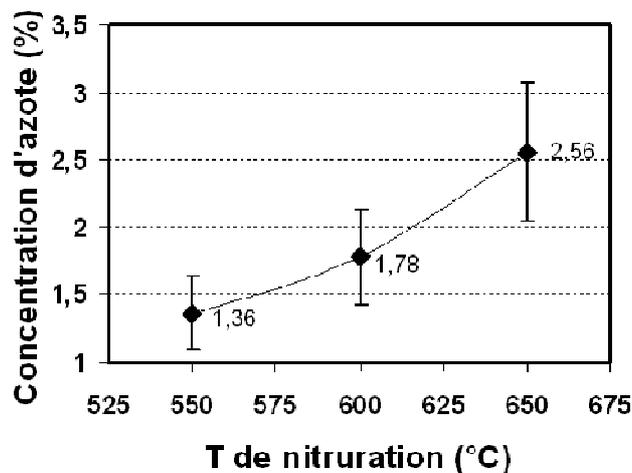


Figure IV-12 Concentrations d'azote dans les oxydes chimiques nitrurés établies à partir de l'analyse des spectres haute résolution acquis en ARXPS à $\theta=5^\circ$.

Ainsi, la concentration d'azote dans les oxydes chimiques nitrurés augmente de 1,36 à 2,56% lorsque la température de nitruration passe de 550 à 650°C. La corrélation entre la quantité d'azote incorporé et la résistance à l'oxydation de la couche nitrurée est donc confirmée ici conformément à la littérature [Hori-92,-93].

φ) Epaisseur des couches

Le calcul des épaisseurs des couches nitrurées et oxydées est effectué par la même méthode que dans le cas de l'oxyde chimique en faisant l'hypothèse que le libre parcours moyen des photoélectrons dans l'oxyde n'est pas perturbé par l'incorporation des atomes d'azote. Les valeurs ainsi déterminées sont reportées sur la Figure IV-13 pour les oxydes nitrurés de 550 à 650°C, avant et après oxydation. Comme l'ont déjà montré les mesures ellipsométriques, la nitruration n'entraîne pas de croissance significative de la couche d'oxyde. Les épaisseurs après réoxydation diminuent avec la température de nitruration, ce qui confirme l'amélioration de la résistance à l'oxydation lorsque la température augmente.

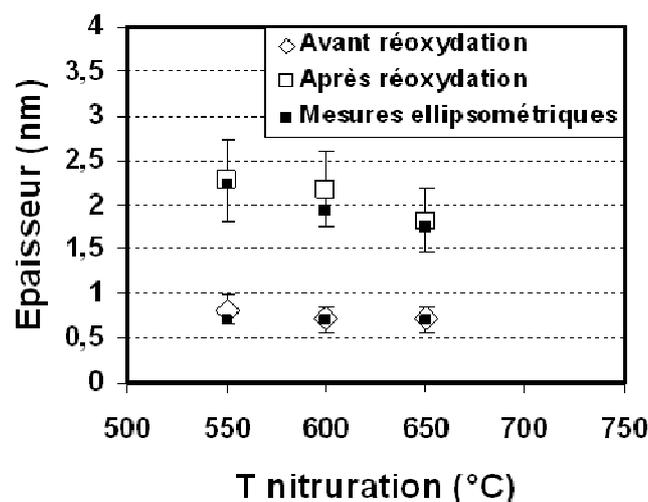


Figure IV-13 Epaisseur des oxydes chimiques nitrurés sous NH_3 en fonction de la température de nitruration avant et après réoxydation. Les résultats sont établis à partir de l'analyse des spectres haute résolution des pics Si(2p) acquis en ARXPS à $\theta=25^\circ$.

IV.2.2.c Conclusion sur la nitruration de l'oxyde chimique par l'ammoniac

Les expériences de résistance à l'oxydation et les caractérisations par ARXPS ont donc montré l'effet passivant de la nitruration de l'oxyde chimique par l'ammoniac. Nous avons ainsi montré que ces traitements permettent d'incorporer des atomes d'azote à l'interface Si-SiO₂. Ceux-ci se lient aux atomes de silicium sous la forme de liaisons Si-NH_x (x ≤ 3) et permettent d'améliorer la résistance de l'oxyde aux traitements oxydants. Dans la gamme de températures explorée (de 500 à 750°C), l'intégration de l'azote n'entraîne pas de croissance de l'oxyde et nous avons donc choisi de transférer aux nanocristaux les procédés à 650 et 750°C qui garantissent les meilleures résistances à l'oxydation tout en espérant conserver intact le cœur des nanocristaux.

Nous présentons maintenant une étude similaire effectuée sur des oxydes chimiques nitrurés sous monoxyde d'azote (NO) afin de déterminer ici aussi les meilleurs procédés pour une application aux nanocristaux de silicium.

IV.2.3 Etude de l'oxyde chimique nitruré sous NO

L'étude de la nitruration de l'oxyde chimique sous monoxyde d'azote NO sur pleine plaque s'organise selon le même plan que celle de la nitruration sous NH₃ : la première partie est consacrée à l'évaluation de la résistance à l'oxydation des couches nitrurées et la partie suivante porte sur la caractérisation des liaisons chimiques par ARXPS.

IV.2.3.a Résistance à l'oxydation des oxydes chimiques nitrurés sous NO

α) Mesure de la résistance à l'oxydation.

A la différence de l'ammoniac, le monoxyde d'azote NO oxyde en même temps qu'il nitrure : on observe donc une recroissance de l'oxyde durant la nitruration. Ce phénomène est illustré sur la Figure IV-14 où l'épaisseur de l'oxyde nitruré h₂ est supérieure à l'épaisseur initiale de l'oxyde h₁. Dans ces conditions, le calcul de résistance à l'oxydation (Equation IV-1) tel qu'il est utilisé dans le cas de NH₃ n'a plus de sens.

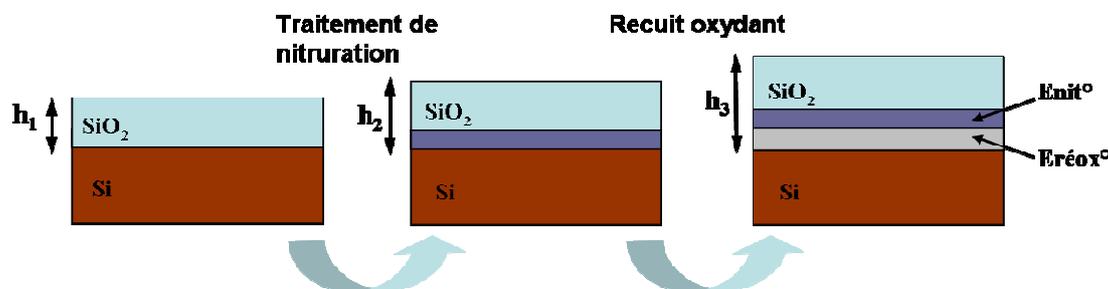


Figure IV-14 Schéma de principe de la nitruration sous NO d'un oxyde SiO₂ puis recroissance d'oxyde lors d'un recuit oxydant.

Afin de tenir compte de cette caractéristique de la nitruration sous NO, nous présentons dans l'étude suivante à la fois les valeurs de recroissance de l'oxyde $Enit^{\circ} = h_2 - h_1$ dues à la nitruration et les valeurs de la recroissance dues à la réoxydation qui lui succède $Eréox^{\circ} = h_3 - h_2$.

β) Conditions d'élaboration des échantillons

Les oxydes chimiques sont nitrurés sous monoxyde d'azote NO dans un équipement multi-chambres mono-plaque d'Applied Materials. La chambre de nitruration est maintenue à pression atmosphérique, la durée de nitruration est comprise entre 30 et 60 secondes et la température varie dans une gamme comprise entre 700°C et 1050°C.

Le procédé d'oxydation thermique utilisé pour évaluer la résistance à l'oxydation est, comme pour la nitruration sous NH₃, une oxydation sèche sous dioxygène O₂ pur à 850°C durant 80s réalisé en four d'oxydation. L'épaisseur finale de l'oxyde chimique de référence non nitruré est de 3,5 nm.

χ) Recroissance d'oxyde due à la nitruration sous NO

La Figure IV-15 représente les variations d'épaisseur des oxydes chimiques après nitruration sous NO (Enit° en bleu), puis après oxydation thermique (Eréox° en gris) en fonction des températures de nitruration. Ces dernières sont comprises entre 700 et 1050°C pour un temps de nitruration de 30s.

D'après ces résultats, la recroissance d'oxyde liée à l'action oxy-nitrurante du NO est d'autant plus importante que la température de traitement est élevée : alors que Enit° est inférieure à 0,2 nm à 700 et 750°C, elle atteint 1 nm à 1050°C.

Parallèlement à cela, la valeur de la croissance due à l'oxydation sèche post-nitruration Eréox° diminue fortement avec l'augmentation de la température de nitruration. Cela signifie que la résistance à l'oxydation des couches nitrurées augmente avec la température de nitruration. La quantité d'azote incorporée augmente donc également avec la température de nitruration.

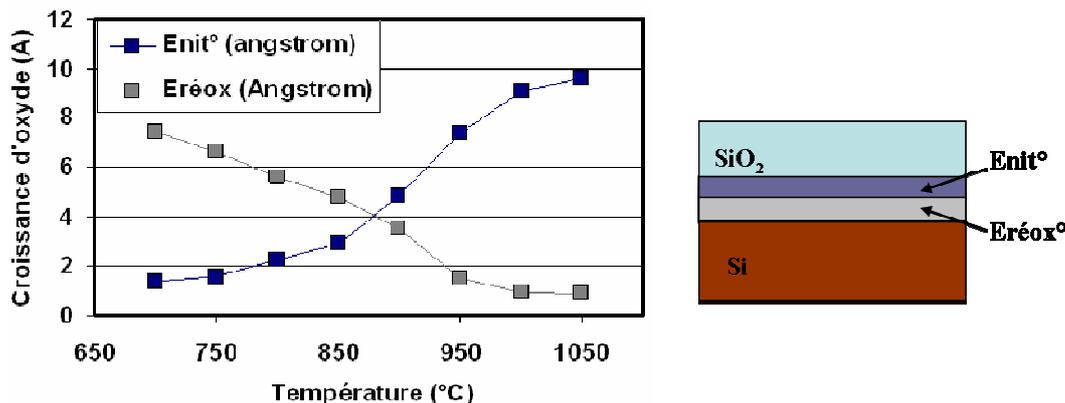


Figure IV-15 Recroissance des couches d'oxydes chimiques nitrurées sous NO en fonction de la température de nitruration, Enit° = recroissance due à la nitruration, Eréox° = recroissance due à la réoxydation.

De plus, la Figure IV-16 montre l'évolution des épaisseurs pour différentes températures de nitruration (de 700 à 850°C) et pour des temps de nitruration de 30 et 60 secondes. Les résultats sont très similaires pour les deux temps testés ici tant en terme de recroissance d'oxyde lors de la nitruration que lors de la réoxydation sous oxygène. La température est donc, dans ces conditions un paramètre plus important pour l'incorporation de l'azote que le temps de la réaction.

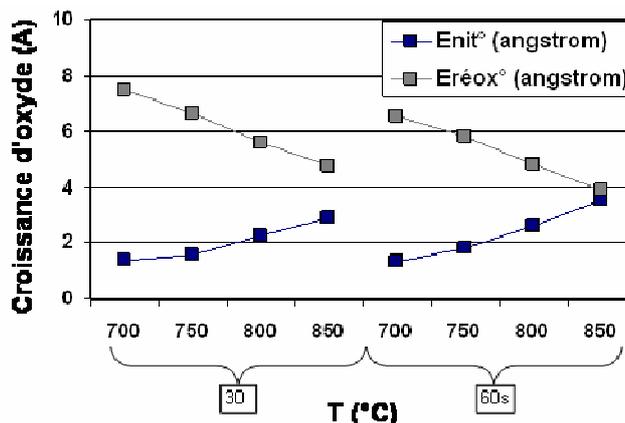


Figure IV-16 Recroissance des couches d'oxydes chimiques nitrurées sous NO en fonction de la température et du temps de nitruration, Enit° = recroissance due à la nitruration, Eréox° = recroissance due à la réoxydation.

Ces expériences de nitruration ont montré l'effet de la nitruration de l'oxyde chimique sous monoxyde d'azote NO. Celui-ci entraîne une recroissance de la couche d'oxyde en même temps qu'il incorpore de l'azote. Pour aller plus loin dans la compréhension de ce traitement, nous proposons une analyse chimique par ARXPS.

IV.2.3.b Caractérisation des structures chimiques par ARXPS des oxydes nitrurés sous NO

De la même manière que pour la nitruration NH_3 , les couches de SiO_2 nitrurées sous NO sont étudiées par ARXPS. Nous allons d'abord présenter les échantillons utilisés avant de détailler les liaisons du silicium et de l'azote.

α) Echantillons analysés

Nous avons ici comparé les trois échantillons décrits dans le Tableau IV-f. Il s'agit d'un oxyde chimique de référence et de deux échantillons nitrurés à 950°C sous NO pendant 30s ; l'échantillon 2 a ensuite été réoxydé alors que l'échantillon 1 n'a pas reçu ce traitement.

Référence	Echantillon nitruré	Echantillon nitruré et réoxydé
	1	2
SiO_2 chimique	SiO_2 chimique	SiO_2 chimique
	+	+
	NO 950°C	NO 950°C
		+
		O_2 850°C

Tableau IV-f Résumé des conditions d'élaboration des échantillons nitrurés sous NO et analysés en ARXPS.

β) Effet de la nitruration sous NO sur les liaisons chimiques du silicium

Les spectres à haute résolution des photoélectrons du niveau de cœur $\text{Si}(2p)$ de l'oxyde chimique de référence et de l'oxyde nitruré sous NO à 950°C sont présentés sur les Figure IV-17 (a) et (b) respectivement. Cette acquisition est effectuée à un angle rasant de 5° . La déconvolution proposée ici se base sur les paramètres utilisés pour l'échantillon de référence non nitruré (Figure IV-17 (a)).

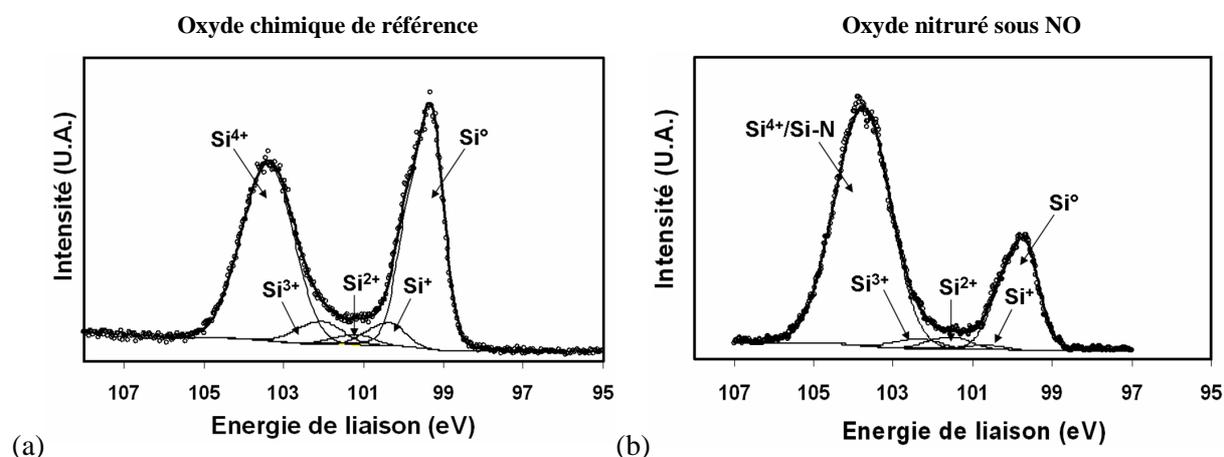


Figure IV-17 Spectre ARXPS haute résolution du pic $\text{Si}(2p)$ d'un oxyde de silicium chimique nitruré sous NO à 950°C acquis à $\theta=5^\circ$.

La première différence entre ces deux spectres est l'intensité de la composante Si^0 du substrat. Pour une analyse à 5° , celle-ci n'est plus que de 18% après nitruration alors qu'elle est initialement de 45% pour l'échantillon de référence. Cela montre la recroissance de la couche d'oxyde durant la nitruration. L'épaisseur finale est ici évaluée à $1,1 \pm 0,2$ nm. Or nous avons évalué l'épaisseur de l'oxyde de référence à $0,64 \pm 0,2$ nm. D'après ces analyses en ARXPS, la recroissance de la couche d'oxyde est donc d'environ 0,46 nm pour la nitruration à 950°C . Cette valeur est inférieure à celle déterminée par ellipsométrie (0,7 nm), il est possible que, dans le cas de la nitruration sous NO, l'effet de l'incorporation d'azote sur les indices optiques de l'oxyde et/ou le libre parcours moyen des photoélectrons soit plus important que dans le cas de la nitruration sous NH_3 , entraînant une erreur plus importante pour la détermination des épaisseurs.

CHAPITRE IV : Passivation des nanocristaux de silicium

Du point de vue de la forme des pics, la première différence avec le spectre de référence réside dans la largeur à mi-hauteur du pic Si^{4+} qui passe de 1,35 eV à 1,49 eV alors que les autres paramètres de déconvolution, reportés dans le Tableau IV-g restent inchangés. Nous en déduisons que ce pic comprend à la fois le signal des atomes à l'état Si^{4+} et celui des atomes de silicium liés à l'azote. Les photoélectrons émis par les atomes de silicium liés aux atomes d'azote sont donc ici englobés sous la composante Si^{4+} à la différence du cas de la nitruration sous NH_3 pour lequel les photoélectrons se positionnaient au niveau du pic Si^{3+} . Nous expliquons cette caractéristique par un nombre d'atomes d'oxygène liés aux atomes de silicium plus important que dans le cas de la nitruration sous NH_3 [Bouvet-96] (tout en respectant une valence de 4 pour les atomes de silicium). Cela correspond donc à des atomes de silicium à la fois liés à des atomes d'oxygène et des atomes d'azote ($(\text{>N})_x\text{Si}(\text{O})_{4-x}$) avec une proportion d'atomes d'oxygène plus importante que dans le cas de la nitruration sous NH_3 .

		Si^0	Si^+	Si^{2+}	Si^{3+}	Si^{4+}
Oxyde chimique de référence	ΔE_L (eV)	-	+0,85	+1,8	+2,6	+3,9
	FWHM (eV)	0,73	0,85	0,9	1,1	1,35
		Si^0	Si^+	Si^{2+}	Si^{3+}	$\text{Si}^{4+}/\text{Si-N}$
Oxyde nitruré à 950°C par NO	ΔE_L (eV)	-	+0,9	+1,8	+2,6	+3,9
	FWHM (eV)	0,83	0,9	1	1,1	1,49

Tableau IV-g Paramètres de déconvolution du spectre Figure IV-17

χ) Nature des liaisons de l'azote

Le Tableau IV-h donne les paramètres des spectres haute résolution de l'azote N(1s) de l'oxyde chimique nitruré sous NO à 950°C avant et après oxydation sous oxygène. Dans le cas de l'oxyde nitruré non réoxydé, le pic de l'azote se situe à 398,6 eV et possède une largeur à mi-hauteur de 1,45 eV. Après oxydation, ce pic s'élargit à 1,6 eV et se positionne à une énergie de liaison plus basse à 398,2 eV.

D'après les études publiées dans la littérature [Hegde-95, Lu-96], l'utilisation du NO conduit principalement à des liaisons de l'azote de type $\text{N}[\text{Si}(\text{O})_3]_3$ dont le pic apparaît en XPS dans la gamme 397-399 eV pour des largeurs de pic à mi-hauteur proches de 1,5eV. Des calculs théoriques effectués par Cerofolini *et al.*[Cerofolini-00] ont validé cette proposition et précisent la position de ce pic en le situant à 398,3 eV.

	Nitruration 950°C	Nitruration 950°C + Oxydation 3 nm
E_L (eV)	398,6	398,2
FWHM (eV)	1,45	1,6

Tableau IV-h Paramètres de déconvolution des spectres N(1s) d'oxydes chimiques nitrurés sous NO avant et après réoxydation.

Les pics enregistrés dans le cas de l'oxyde nitruré sont donc cohérents avec les études antérieures. L'environnement chimique de l'azote est donc de la forme $\text{N}[\text{Si}(\text{O})_3]_3$ et celui du silicium de la forme $(\text{>N})_x\text{Si}(\text{O})_{4-x}$. Cette nitruration conduit ainsi à la formation d'une couche de type oxy-nitride à l'interface entre le silicium et le SiO_2 initial.

Nous expliquons de plus l'élargissement du pic de l'azote après réoxydation par l'introduction d'atomes d'oxygène supplémentaires dans la couche qui peuvent avoir un effet de dispersion du signal en rajoutant des atomes d'oxygène second voisins de l'azote par exemple.

δ) Localisation des liaisons nitrurées

La Figure IV-18 montre les concentrations relatives de l'azote, de l'oxygène et des composantes oxydées et non oxydées du silicium pour les angles d'analyse de 5° et 25° (respectivement 1 et 5nm de profondeur sondée) d'un oxyde nitruré à 950°C.

D'après cette figure, les intensités des composantes de l'oxygène et des différentes formes oxydées du silicium (Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+} notées Si^{x+}) contenus dans la couche de SiO_2 , diminuent avec l'augmentation de l'angle d'analyse, donc avec l'augmentation de la profondeur sondée.

L'intensité du signal de l'azote, quant à elle, augmente légèrement avec l'angle d'analyse, de 3,4 à 4,3 %, tout comme celle du silicium Si^0 qui passe de 21,9 à 27 %. Les atomes d'azote incorporés dans l'oxyde se localisent donc à l'interface entre l'oxyde et le substrat de silicium. Ce résultat est conforme aux données de la littérature [Hegde-95, Lu-96, Cerofolini-00].

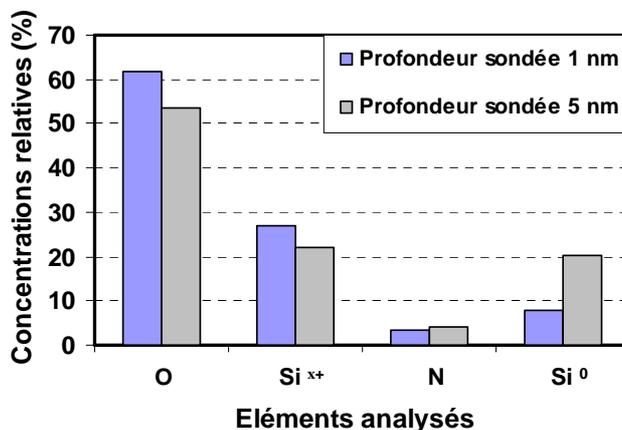


Figure IV-18 Concentrations relatives des éléments contenus dans la couche d'oxyde chimique nitrurée sous NO à 850°C pour deux angles d'acquisition en ARXPS.

Enfin, nous avons calculé la concentration d'azote dans la couche d'oxyde nitrurée. Celle-ci atteint $3,7 \pm 0,7$ % pour un angle d'analyse de 5°. Elle est cependant sous estimée compte tenu de la localisation des atomes d'azote à l'interface Si-SiO₂. Toutefois la comparaison les concentrations obtenues par la nitruration sous NH₃, d'une valeur maximale de $2,58 \pm 0,5\%$ à 750°C, montre que la nitruration sous NO permet d'incorporer de plus grandes quantités d'azote que la nitruration sous NH₃.

IV.2.4 Conclusion sur la nitruration des interfaces Si/SiO₂ pleine plaque

L'amélioration de la résistance à l'oxydation d'oxydes chimiques minces par des traitements thermiques utilisant l'ammoniac NH₃ d'une part et le monoxyde d'azote NO d'autre part a été vérifiée. Le rôle de ces gaz précurseurs est d'incorporer des atomes d'azote à l'interface entre le silicium du substrat et l'oxyde initial afin de limiter la cinétique des traitements oxydants ultérieurs. Quel que soit le précurseur d'azote, la température de nitruration a un rôle prépondérant dans la quantité d'azote incorporé. Plus celle-ci est élevée, plus la quantité d'azote est grande et meilleure est la résistance à l'oxydation.

Le NH₃ et le NO ne se comportent pas de la même manière lors du traitement de nitruration: la nature des liaisons chimiques établies par l'azote diffère en fonction du précurseur gazeux.

Dans le cas de NH₃, l'azote se lie au silicium de l'interface SiO₂/Si par des liaisons de type Si-N-(H)₂ et des atomes d'hydrogène issus de la molécule initiale restent présents dans la couche nitrurée. Ce traitement n'entraîne pas de recroissance mesurable de la couche d'oxyde. Dans la suite de nos études nous avons choisi d'utiliser la nitruration sous NH₃ à 650 et 750°C.

Dans le cas de NO, les analyse XPS ont montré que ce traitement entraîne la formation d'une couche d'oxy-nitride de silicium pour laquelle les liaisons de l'azote sont de la forme N[Si(O-)₃]₃. Une recroissance de l'oxyde initial est observée. Elle est d'autant plus importante que la température de traitement est élevée. Le choix d'un procédé de nitruration sous NO relève donc d'un compromis entre la recroissance d'oxyde et la résistance à l'oxydation. Les procédés à 950°C nous sont apparus comme un compromis convenable et facile de mise en œuvre dans des équipements industriels.

IV.3 Etude de la nitruration des nanocristaux

L'étude de la nitruration des oxydes chimiques sur silicium monocristallin (100) est un moyen simple d'analyser l'effet de l'incorporation d'azote sur la résistance à l'oxydation. Elle a permis la mise au point des procédés de nitruration qui sont, à ce stade, transposables aux nanocristaux de silicium. Cependant, si les expériences sur pleine plaque constituent un cas simple d'étude où les surfaces sont planes et le substrat monocristallin (plan (100)), la géométrie des nanocristaux est convexe et les plans cristallins de surface ne sont plus du même type ; leur comportement vis-à-vis des traitements de nitruration peut donc être différent. C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans cette partie.

Nous utilisons pour cela une démarche originale qui consiste à déposer les nanocristaux de silicium sur une couche d'alumine Al_2O_3 afin de s'affranchir du signal des photoélectrons du substrat de silicium. Cependant, pour éviter tout risque de contamination des équipements industriels de nitruration sous NO par l'alumine, nous avons limité notre étude aux nanocristaux de silicium nitrurés en laboratoire sous NH_3 à 650 et 750°C.

Nous analysons ainsi la manière dont l'azote s'incorpore dans les nanocristaux :

- par ARXPS nous mettons en évidence l'incorporation d'azote dans les nanocristaux sous NH_3 et la préservation du cœur en silicium.

- puis par spectroscopie des photoélectrons X sous rayonnement synchrotron (SRXPS) dans le cadre d'une étude réalisée au synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie) et consolidée par des analyses en microscopie électronique, nous présentons une étude approfondie de la structure cœur-coquille des nanocristaux nitrurés sous NH_3 .

IV.3.1 Mise en évidence de la nitruration des nanocristaux sous NH_3

L'ARXPS est une technique généralement utilisée pour l'analyse des couches planes continues pour laquelle la profondeur sondée dépend de l'angle d'analyse (Figure IV-19). Or les nanocristaux constituent une couche granulaire pour laquelle le substrat est toujours sondé quel que soit l'angle d'analyse. Lorsque les nanocristaux sont déposés sur une couche d'oxyde SiO_2 , il est impossible de différencier le signal du cœur et de la coquille des nanocristaux de celui provenant du silicium du substrat. C'est pourquoi nous avons intercalé une couche d'alumine Al_2O_3 entre le substrat de silicium et les nanocristaux. Ainsi, à la différence des travaux antérieurs où les nanocristaux sont déposés sur SiO_2 [Scheer-03], il nous est ici possible de s'affranchir des signaux parasites du substrat de silicium et de l'oxyde SiO_2 [Renault-02,-05]. Pour valider cette méthode, nous avons vérifié qu'une couche continue d' Al_2O_3 de 6nm suffit à éliminer le signal du silicium Si(2p) du substrat aux petits angles d'analyse (5°). En effet, pour l'énergie de faisceau de l'XPS de laboratoire ($h\nu=1486,6$ eV), le libre parcours moyen des photoélectrons Si(2p) dans Al_2O_3 est $\lambda=2,71$ nm, ce qui, pour un angle d'analyse de 10° , correspond à une profondeur sondée de 1,4 nm, très inférieure aux 6 nm de notre couche d' Al_2O_3 .

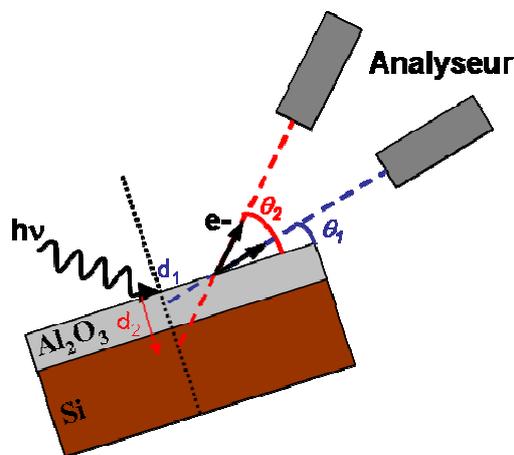


Figure IV-19 Schéma de principe de la profondeur sondée en fonction de l'angle d'analyse.

Nous avons par ailleurs vérifié que l'alumine reste inerte vis-à-vis de la nitruration, c'est-à-dire que les atomes d'azote ne s'incorporent pas dans le substrat afin que le signal de l'azote soit attribuable aux nanocristaux.

Cette technique originale a été appliquée pour l'étude de la nitruration sous NH_3 .

IV.3.1.a Nitruration des nanocristaux sous NH_3

α) Caractéristiques des nanocristaux déposés sur Al_2O_3

Baron *et al.* [Baron-03] ont démontré que des nanocristaux semblables à ceux réalisés sur SiO_2 peuvent être déposés par LPCVD sur Al_2O_3 . Une image MEB de nanocristaux ainsi élaborés est présentée sur la Figure IV-20. Les nanocristaux ont une densité d'environ $8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour un diamètre moyen de 7 nm. Ces nanocristaux sont ensuite nitrurés sous NH_3 pour être analysés.

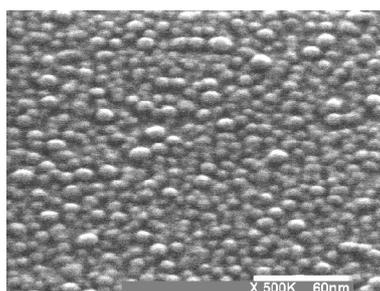


Figure IV-20 Image MEB de nanocristaux de silicium déposés sur Al_2O_3 par LPCVD, tilt=50°.

β) Evolution des liaisons de l'azote durant la nitruration et l'oxydation des nanocristaux

Les conditions de nitruration des nanocristaux analysés en XPS sont reportées dans le Tableau IV-h. Deux échantillons comportent des nanocristaux nitrurés à 650°C et 750°C et deux autres échantillons comportent des nanocristaux nitrurés à 650°C puis oxydés à 800°C sous oxygène. Ces recuits oxydants sont tels qu'ils permettent d'obtenir des oxydes de 0,8 et 3 nm sur silicium (100).

Le Tableau IV-i rassemble les énergies de liaisons et les largeurs à mi-hauteur des pics des niveaux N(1s) de l'azote incorporé dans les nanocristaux nitrurés ainsi qu'un rappel des valeurs obtenues dans le cas des analyses des oxydes chimiques nitrurés sur pleine plaque.

La position des pics N(1s) des nanocristaux nitrurés à 650 et 750°C est identique à celle des pics obtenus sur les oxydes chimiques sur pleine plaque. Les énergies de liaisons après recuit oxydant sont inférieures de 0,4 à 0,9 eV selon le temps d'oxydation par rapport au cas pleine plaque. Ces pics sont, comme dans le cas des nitrurations pleine plaque, attribués à des liaisons de type Si-N- H_x .

	Nanocristaux				Rappel oxyde pleine plaque	
	Nitruration 650°C	Nitruration 750°C	Nitruration 650°C + Oxydation 0,8 nm	Nitruration 650°C + Oxydation 3 nm	Nitruration 650°C	Nitruration 650°C + Oxydation 3,5 nm
EI (eV)	397,6	397,7	397,5	398	397,9	398,4
FWHM (eV)	1,8	1,6	1,6	1,6	1,45	1,3

Tableau IV-i Paramètres de déconvolution des spectres à haute résolution des pics N(1s) de l'azote contenu dans les nanocristaux de silicium déposés sur alumine et nitrurés sous NH_3 à 650°C.

Dans le cas des nanocristaux, les largeurs à mi-hauteur, comprises entre 1,6 et 1,8 eV, sont supérieures à celles obtenues sur pleine plaque (de l'ordre de 1,4 eV) alors que la résolution en énergie de l'appareil d'analyse est identique dans les deux cas. Ce phénomène peut être du à un désordre chimique et/ou structural des liaisons de l'azote. Nous aborderons plus précisément ce point dans le paragraphe consacré aux analyses par SRXPS.

χ) Conservation du cœur des nanocristaux lors de la nitruration

La Figure IV-21 représente les spectres haute résolution du pic Si(2p) des nanocristaux de silicium nitrurés à 650°C (spectre (a)) puis oxydés suivant deux procédés différents (spectre (b) : réoxydation 0,8 nm, spectre (c) : réoxydation 3 nm). Les acquisitions ont été effectuées à un angle rasant de 5°. Le spectre (a) montre clairement deux composantes correspondant au cœur et à la coquille des nanocristaux nitrurés. La nitruration sous NH₃ à 650°C a donc permis de préserver l'intégrité du cœur de silicium des nanocristaux. Cependant, la comparaison avec les 2 autres spectres montre que l'oxydation entraîne une consommation du cœur des nanocristaux.

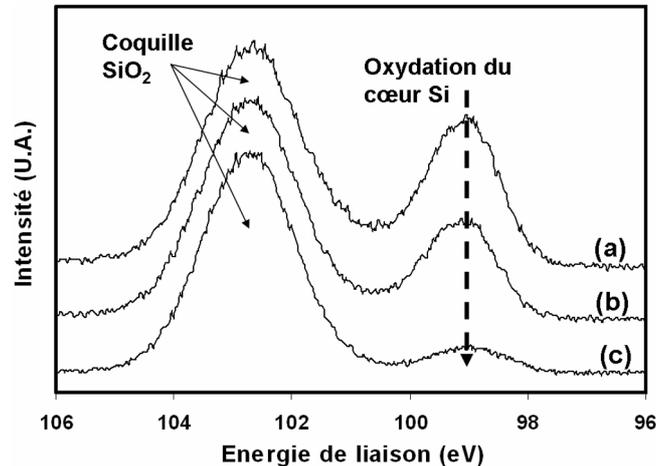


Figure IV-21 Evolution des spectres haute résolution du pic Si(2p) des nanocristaux de silicium déposés sur 6nm d'alumine en fonction de la réoxydation. (a) après nitruration sous NH₃ à 650°C (b) après nitruration sous NH₃ à 650°C et réoxydation épaisseur équivalente 0,8 nm (c) après nitruration sous NH₃ à 650°C et réoxydation épaisseur équivalente 3 nm.

Dans cette étude nous n'avons pas mis clairement en évidence l'effet de la nitruration sur la résistance à l'oxydation des nanocristaux. La comparaison des spectres Si(2p) de nanocristaux nitrurés et non nitrurés n'as pas montré de tendance claire. Nous supposons que cette méthode d'analyse, à un angle très faible, introduit trop d'incertitudes de mesures pour mettre en évidence le rôle de la nitruration.

IV.3.1.b Conclusion sur les caractérisations ARXPS des nanocristaux

L'analyse des nanocristaux de silicium par ARXPS a permis d'effectuer des comparaisons avec les résultats obtenus sur pleine plaque. Dans le cas de la nitruration NH₃, il a été montré que l'azote se fixe au niveau des nanocristaux tout en préservant leur cœur en silicium. La nature des liaisons chimiques de l'azote est semblable à celle obtenue sur pleine plaque avec toutefois une dispersion plus grande dans le signal XPS. La nitruration sous NH₃ à 650°C n'est toutefois pas suffisante pour empêcher une oxydation partielle de nanocristaux.

IV.4 Etude par SRXPS de la structure cœur/coquille des nanocristaux de Si nitrurés sous NH₃

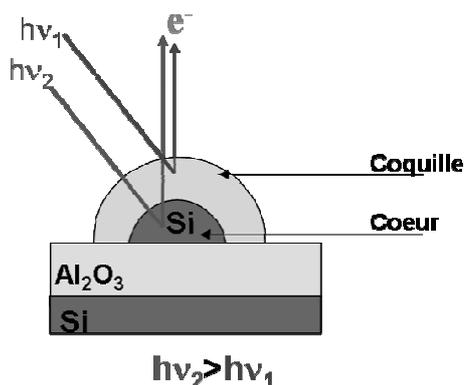
La spectroscopie des photoélectrons X à haute résolution (SRXPS) utilise une source de rayon X synchrotron. Cette technique permet d'analyser des couches minces avec une résolution pouvant atteindre 0,05 eV dans les meilleures conditions contre 0,5 eV avec un équipement de laboratoire. Cette partie présente les résultats obtenus avec cette méthode pour l'étude de la nitruration des nanocristaux de silicium sous NH₃. L'équipement utilisé pour ces analyses est un analyseur XPS de la ligne de lumière « VUV emission » du synchrotron ELETTRA à Trieste (Italie).

IV.4.1 Conditions d'analyse et échantillons

IV.4.1.a Conditions d'analyse

La technique SRXPS diffère de l'ARXPS de laboratoire par l'utilisation d'une source de rayon X synchrotron très brillante d'énergie variable et ajustable (voir Chapitre II). Dans le cas des nanocristaux de silicium, elle permet d'obtenir à la fois une description des liaisons chimiques et un profil de répartition des atomes d'azote dans la coquille des nanocristaux nitrurés.

Le schéma (a) de la Figure IV-22 présente le principe de cette analyse. Comme précédemment, pour s'affranchir du signal du substrat de silicium, les nanocristaux sont déposés sur 3 nm d'alumine et les énergies du faisceau incident sont choisies de manière à sonder les nanocristaux sans atteindre le substrat de silicium. L'analyseur est placé perpendiculairement au plan du substrat ($\theta=90^\circ$), et on fait varier la profondeur sondée en ajustant l'énergie du faisceau incident.



	Si(2p)	N(1s)
E_L	≈ 100 eV	≈ 400 eV
$h\nu_1$	160 eV	460 eV
Profondeurs sondées	1,9 nm	1,9 nm
$h\nu_2$	250 eV	700 eV
Profondeurs sondées	2,25 nm	2,7 nm

(a)

(b)

Figure IV-22 Principe d'une analyse SRXPS de nanocristaux de silicium déposés sur Al_2O_3 . (a) Variation de la profondeur sondée en fonction de l'énergie de faisceau (b) Energies de faisceau et profondeurs sondées correspondantes en fonction du type de photoélectron.

Les énergies de photoélectrons des niveaux électroniques de cœur Si(2p) et N(1s) sont respectivement situés à des énergies de liaison d'environ 100 eV et 400 eV. Les énergies des photons incidents $h\nu_1$ et $h\nu_2$ sont donc choisies de manière à ce que les énergies cinétiques des photoélectrons émis soient les mêmes pour les photoélectrons N(1s) et Si(2p). Les profondeurs sondées sont donc les mêmes pour les atomes de N et de Si. Elles sont reportées dans le tableau (b) de la Figure IV-22.

IV.4.1.b Les échantillons analysés

Le Tableau IV-j résume les conditions d'élaboration des trois échantillons de nanocristaux de silicium analysés par SRXPS. L'échantillon de référence est constitué de nanocristaux de silicium déposés sur Al_2O_3 dont la surface est oxydée par immersion dans un bain ozoné ($H_2O + O_3 + HCl$). Les deux autres échantillons sont en plus de cela nitrurés sous NH_3 à 650 et 750°C en four.

Echantillon de référence	Echantillon nitruré 650°C	Echantillon nitruré 750°C
Nanocristaux de silicium sur Al_2O_3	Nanocristaux de silicium sur Al_2O_3	Nanocristaux de silicium sur Al_2O_3
+	+	+
Oxydation chimique bain ozoné	Oxydation chimique bain ozoné	Oxydation chimique bain ozoné
	+	+
	Nituration NH_3 650°C	Nituration NH_3 750°C

Tableau IV-j Conditions d'élaboration des échantillons de nanocristaux de silicium déposés sur Al_2O_3 pour l'étude SRXPS.

IV.4.2 Mise en évidence de l'évolution de la coquille d'oxyde lors de la nitruration

La Figure IV-23 représente les spectres SRXPS des niveaux de cœur Si(2p) enregistrés à 160 eV et 250 eV sur l'échantillon de référence (noté (a)) et l'échantillon nitruré à 750°C (noté(b)).

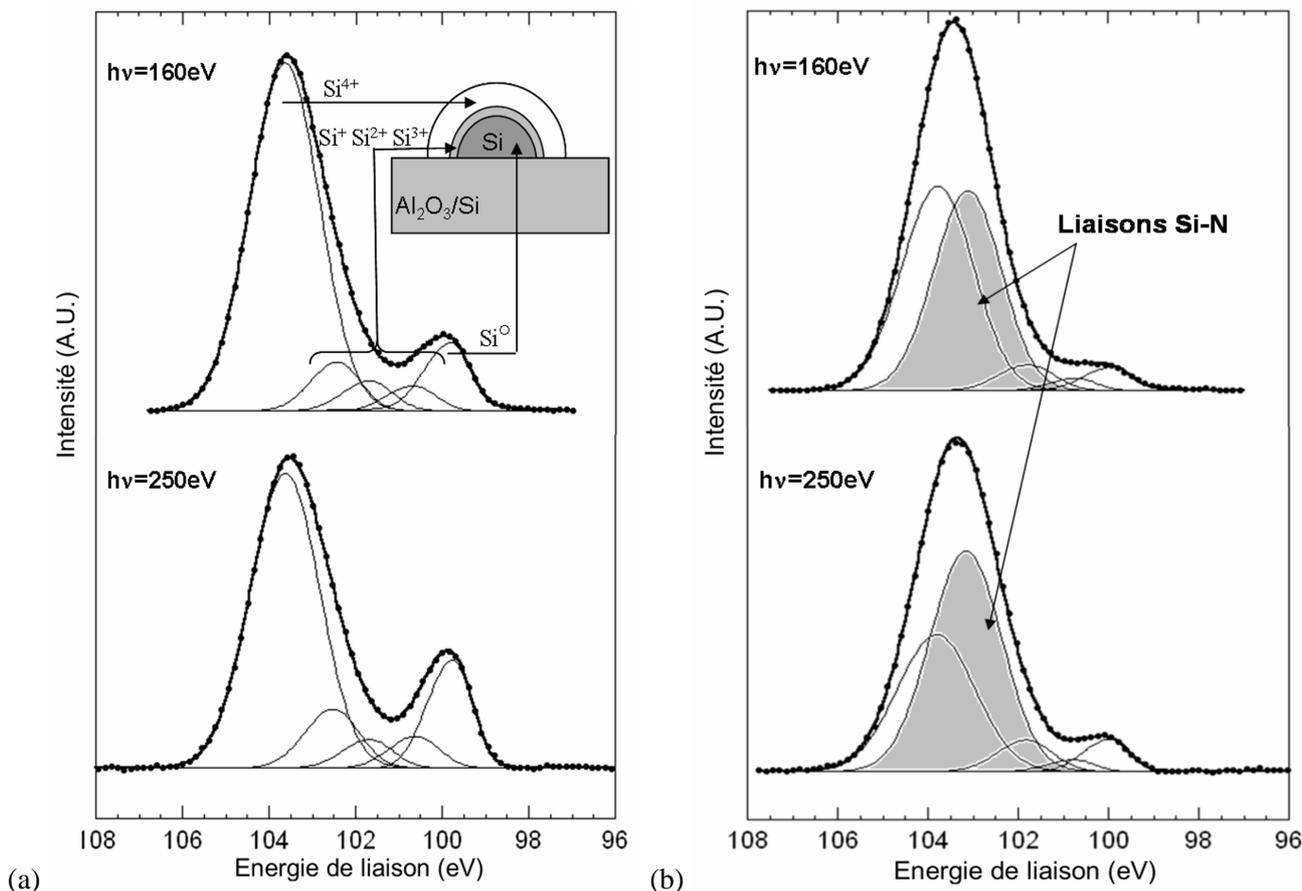


Figure IV-23 Spectres SRXPS des niveaux de cœur Si(2p): (a) spectres acquis à 160 eV et 250 eV sur l'échantillon de référence constitué de nanocristaux de silicium sur Al₂O₃ (b) spectres acquis à 160 eV et 250 eV sur l'échantillon constitué de nanocristaux de silicium sur Al₂O₃ et nitrurés à 750°C sous NH₃.

IV.4.2.a Echantillon de référence

Le Tableau IV-k présente les paramètres de déconvolution des spectres Si(2p) de l'échantillon de référence pour les énergies de 160 et 250 eV. Les intensités relatives des différentes composantes des états sur silicium sont reportées dans le Tableau IV-1. La comparaison des intensités intégrées de ces composantes aux deux énergies de faisceau utilisées permet de déterminer la structure cœur-coquille des nanocristaux. En effet, à 160 eV, l'intensité du pic Si⁰ est moins importante qu'à 250 eV (10,5% contre 15,3%), le silicium Si⁰ est donc situé en dessous de la coquille d'oxyde, les sous-oxydes Si⁺, Si²⁺, Si³⁺ sont à l'interface entre le cœur et la coquille. Le schéma de cette structure est représenté en insert sur la Figure IV-23.

		Si ⁰	Si ⁺	Si ²⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺
Oxyde chimique plan [Renault-05]	ΔE_L (eV)	-	+0,93	+1,73	+2,53	+3,88
	FWHM (eV)	0,55	0,63	0,72	1	1,26
Echantillon nanocristaux de référence	ΔE_L (eV)	-	+0,8	+1,85	+2,6	+3,75
	FWHM (eV)	0,95	1,1	1,1	1,2	1,75

Tableau IV-k Paramètres de déconvolution des spectres Si(2p) à 160 et 250 eV de l'échantillon de référence

CHAPITRE IV : Passivation des nanocristaux de silicium

Notons que, conformément aux travaux précédemment publiés par O. Renault *et al.* [Renault-05], ces spectres présentent plusieurs particularités par rapport à ceux acquis par la même méthode sur des oxydes plans :

- La position du pic Si^0 est décalée vers les hautes énergies d'environ 0,4-0,5 eV par rapport au cas de silicium monocristallin plan situé à environ 99,2 eV [Himpsel-88, Renault-05].
- Le pic Si^0 est plus large que celui du silicium massif plan avec une largeur à mi-hauteur de 0,95 eV contre 0,55-0,65 eV [Peden-93, Marlier-04]. Il en est de même pour les autres pics et en particulier pour le pic Si^{4+} (1,75 eV contre 1,3 eV).

	160 eV					250 eV				
	Si^0	Si^+	Si^{2+}	Si^{3+}	Si^{4+}	Si^0	Si^+	Si^{2+}	Si^{3+}	Si^{4+}
Référence NCs	10,5	3,6	4,5	7,3	74,1	15,3	4,9	4,4	10,1	65,2
	Si^0	Si^+	Si^{2+}	$\text{Si}^{3+}/\text{Si-N}$	Si^{4+}	Si^0	Si^+	Si^{2+}	$\text{Si}^{3+}/\text{Si-N}$	Si^{4+}
Nit° 650°C	4	2	3,9	24,7	65,3	7,6	2,5	3,4	32,2	54,4
Nit° 750°C	3,9	1,7	4,4	43,1	46,9	4,9	1,7	5,6	52,5	35,3

Tableau IV-1 Récapitulatif des intensités relatives des différentes composantes des pics Si(2p) pour les trois échantillons analysés aux énergies de faisceau incident de 160 et 250 eV.

Ces particularités peuvent être dues à plusieurs effets dont les plus probables sont :

- un effet des fortes contraintes mécaniques au sein des nanocristaux. Celles-ci peuvent déformer les liaisons chimiques et entraîner un désordre structural qui fait varier les énergies de liaison des photoélectrons et augmente leur dispersion. Ces contraintes ont été modélisées dans le cas des nanocristaux de silicium par Dalla Torre [DallaTorre-02].

- un effet de confinement électronique dû à la petite taille des nanocristaux et agissant sur l'énergie du photoélectron émis avant son analyse (effet d'état final de la photoionisation). Ce confinement a pour effet une exaltation de la perturbation électrostatique occasionnée par la création d'une lacune électronique dans les nanocristaux, donnant lieu à une relaxation plus importante des électrons environnants et qui influence directement l'énergie du photoélectron.

A ce jour nous, ne savons pas dire lequel de ces effets est prépondérant sur la dispersion du signal des photoélectrons.

IV.4.2.b Echantillons nitrurés

La déconvolution des spectres Si(2p) de l'échantillon témoin a servi de base pour l'analyse des échantillons nitrurés. La position des pics évolue cependant avec le traitement de nitruration. En prenant pour hypothèse que, conformément au cas sur pleine plaque, la nature de la coquille de SiO_2 chimique n'évolue pas durant le traitement et que seule son interface avec le cœur de silicium se niture, le déplacement chimique du pic Si^{4+} par rapport à Si^0 est conservé égal à 3,75 eV. On considère alors que les éventuelles liaisons Si-N qui se forment font apparaître un pic au niveau de celui de la composante Si^{3+} . La composante notée Si-N, (Figure IV-23) est donc attribuée à la fois aux états Si^{3+} et Si^{n+} du sous-oxyde trois fois oxydé et des atomes des silicium liés à l'azote par des liaisons Si-N respectivement. Dans les cas des deux échantillons nitrurés à 650 et 750°C, cette composante apparaît à +3,1 eV par rapport à Si^0 et sa largeur à mi-hauteur est comprise entre 1,6 et 1,7 eV. Cette position est décalée d'environ +0,5 eV par rapport à la position déterminée par Peden *et al.* [Peden-93] pour la composante Si-N d'un nitrure stœchiométrique Si_3N_4 . On peut donc supposer que, dans le cas des nanocristaux nitrurés, les atomes de silicium sont à la fois liés à des atomes d'azote et d'oxygène sous la forme de liaisons $\text{O}_{4-x}\text{-Si-N}_x$ ($1 < x < 3$).

	Si^0	Si^+	Si^{2+}	$\text{Si}^{3+}/\text{Si-N}$	Si^{4+}
ΔE_L (eV)	-	+0,8	+1,8	+3,1	+3,75
FWHM (eV)	0,83	0,9	1,1	1,6 ¹ -1,7 ²	1,7 ¹ -1,9 ²

Tableau IV-m Paramètres de déconvolution des spectres Si(2p) à 160 et 250 eV des échantillons nitrurés à 650 et 750°C sous NH_3 , (¹ largeur à mi-hauteur des pics à 160 eV, ² largeur à mi-hauteur des pics à 250 eV).

De plus, l'évolution des intensités relatives des états du silicium renseigne sur l'évolution des couches durant le traitement de nitruration.

D'après le Tableau IV-1, à énergie de photon donnée, la composante Si^0 du cœur des nanocristaux diminue avec la nitruration, ce qui signifie que la coquille des nanocristaux croît durant le traitement et donc que le cœur est consommé.

La composante $Si^{3+}/Si-N$, pour sa part, augmente à la fois avec la température de nitruration et l'énergie de photons. Cela signifie que la zone nitrurée se situe à l'interface entre le cœur et la coquille et que son épaisseur augmente avec la température de nitruration.

Enfin les largeurs à mi-hauteur des composantes Si^{4+} et $Si^{3+}/Si-N$ sont plus importantes que pour l'échantillon de référence. Elles témoignent de l'augmentation du désordre chimique dans les liaisons du silicium qui peut s'expliquer par le nombre de type de liaisons possibles (de la forme $O_{4-x}-Si-N_x$) auquel peuvent s'ajouter des contraintes mécaniques, augmentant d'autant la largeur des pics.

IV.4.3 Les environnements chimiques des atomes

L'étude des spectres $Si(2p)$ des nanocristaux nitrurés a révélé l'apparition de liaisons de type $O_{4-x}-Si-N_x$ à l'interface entre le cœur de Si et la coquille de SiO_2 des nanocristaux lors de la nitruration sous NH_3 . La suite de l'étude s'intéresse maintenant à l'analyse des spectres $N(1s)$ de l'azote afin de déterminer quelles sont les liaisons chimiques de la couche nitrurée du point de vue des atomes d'azote.

La Figure IV-24 représente, pour les deux échantillons de nanocristaux nitrurés, les spectres $N(1s)$ de l'azote à 460 et 700 eV correspondant aux profondeurs sondées de 1,9 et 2,7 nm respectivement. Deux composantes apparaissent dans ces spectres, l'une à environ 398,3 eV et l'autre à 396,8-397 eV.

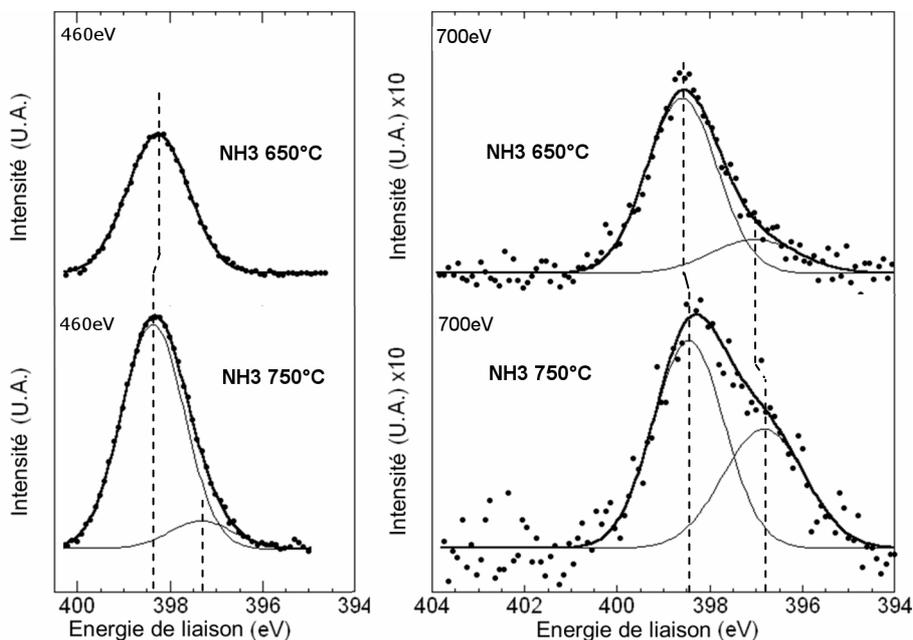


Figure IV-24 Spectres SRXPS de l'azote $N(1s)$ à 460 et 700 eV pour les nanocristaux de silicium nitrurés à 650 et 750°C.

Les paramètres de déconvolution de ces pics sont reportés dans le Tableau IV-n. La position du pic à 398,3 eV est décalée de +0,2 eV lorsque l'énergie de photons incidents passe de 460 à 700 eV alors que sa largeur à mi-hauteur passe de 1,5-1,6 eV à 1,8 eV.

A l'issue de leurs travaux sur la nitruration de silicium plan sous NH_3 , Bischoff *et al.* [Bischoff-91] ainsi que Peden *et al.* [Peden-93] ont attribué leurs pics expérimentaux situés à 398 eV et 398,6 eV à des liaisons $(Si)_2=N-H$ et $Si-N=(H)_2$ respectivement. Le pic déterminé expérimentalement dans le cas

des nanocristaux se situe donc à une position intermédiaire entre ces deux types de liaisons. De plus, les largeurs à mi-hauteur obtenues dans notre étude sont plus importantes que dans la littérature (1,15 eV pour Bischoff *et al.*, 1,4 eV pour Peden *et al.*). On peut donc supposer que, dans le cas des nanocristaux, des liaisons $(\text{Si})_2=\text{N}-\text{H}$ et $\text{Si}-\text{N}=(\text{H})_2$ se forment durant la nitruration.

	460 eV				700eV			
	N-H _x		N-(Si) ₃		N-H _x		N-(Si) ₃	
	E _L (eV)	LWHM						
nitruration 650°C	398,3	1,57	-	-	398,6	1,8	397	2,2
nitruration 750°C	398,3	1,52	397,3	1,52	398,5	1,8	396,8	2,09

Tableau IV-n Paramètres de déconvolution des spectres de l'azote N(1s)

Nous attribuons le pic à 396,8-397 eV à des liaisons de type $(\text{Si})_3\equiv\text{N}$ bien qu'il soit situé à une énergie de liaison plus basse de 0,4 à 0,6 eV que les pics trouvés par Bischoff *et al.*, 1,4 eV et Peden *et al.* pour des nitrures de silicium Si_3N_4 .

Enfin, le Tableau IV-o rassemble les intensités relatives des pics de l'azote N(1s) en fonction de la température de nitruration et de l'énergie de faisceau. Le pic attribué aux liaisons $(\text{Si})_2=\text{N}-\text{H}$ et $\text{Si}-\text{N}=(\text{H})_2$ (noté N-H_x) apparaît dès l'énergie de faisceau de 460 eV alors que le pic $(\text{Si})_3\equiv\text{N}$ n'est visible qu'à 700 eV. Les liaisons hydrogénées de l'azote sont donc situées plus en surface (au niveau de la coquille SiO_2 ou bien sur la partie extérieure de l'interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$) que la composante $(\text{Si})_3\equiv\text{N}$.

	460 eV		700eV	
	% N-H _x	%(Si) ₃ ≡N	% N-H _x	%(Si) ₃ ≡N
Nitruration 650°C	100	0	81	19
Nitruration 750°C	89	11	60	40

Tableau IV-o Intensités relatives des pics de l'azote N(1s) en fonction de la température de nitruration et de l'énergie de faisceau

IV.4.4 Hypothèses sur la structure chimique

Les liaisons du silicium et de l'azote déduites de l'analyse des spectres XPS permettent de faire une hypothèse sur la structure chimique de l'interface cœur-coquille nitrurée des nanocristaux. Cette structure est représentée sur la Figure IV-25. Elle différencie les liaisons situées le plus à l'extérieur de l'interface et/ou dans la coquille de SiO_2 (schéma (a)) des liaisons situées proche du cœur des nanocristaux (schéma (b)). Dans les deux cas, les atomes de silicium sont liés à la fois à des atomes d'azote et d'oxygène, les atomes d'azote sont, quant à eux, liés à des atomes de silicium et d'hydrogène pour la périphérie et uniquement à des atomes de silicium pour les liaisons proches du cœur.

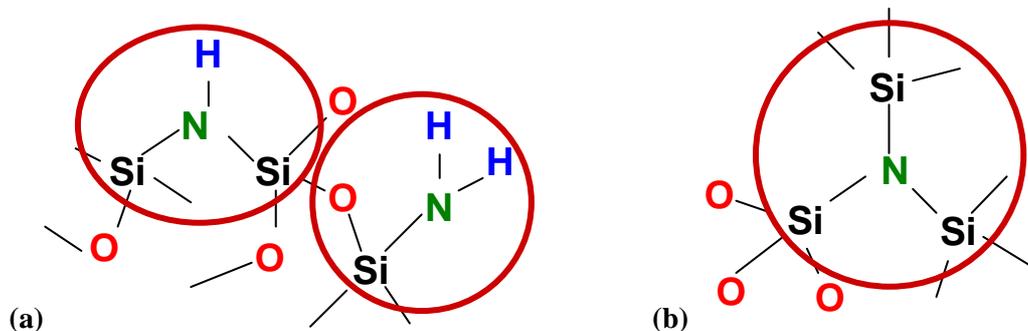


Figure IV-25 Liaisons de l'azote dans la coquille nitrurée sous NH_3 . (a) : liaisons dans le SiO_2 , (b) : liaisons à l'interface Cœur(Si)-Coquille(SiO_2).

IV.5 Quantification de la croissance de la coquille d'oxyde

L'analyse des spectres Si(2p) des échantillons analysés en SRXPS a révélé une augmentation de l'épaisseur de la coquille des nanocristaux durant la nitruration. Trois méthodes différentes visant à quantifier cette croissance de la coquille des nanocristaux sont ici présentées. La première méthode se base sur l'analyse des images MEB des nanocristaux, la deuxième sur l'analyse des spectres Si(2p) des nanocristaux et la valeur du rapport d'intensité Si^{x+}/Si^0 et la troisième méthode est issue de la microscopie en transmission en énergie filtrée (EFTEM).

IV.5.1 Mise en évidence par imagerie MEB

La Figure IV-26 présente les images MEB des trois échantillons de nanocristaux déposés sur Al_2O_3 ainsi que la répartition des tailles des nanocristaux déduites des images correspondantes. Les diamètres moyens obtenus sont de 6,3 nm pour l'échantillon témoin et de 7,2 nm pour les échantillons nitrurés. La morphologie des nanocristaux a donc évolué durant la nitruration et l'augmentation du diamètre moyen révèle une croissance de la coquille durant la nitruration.

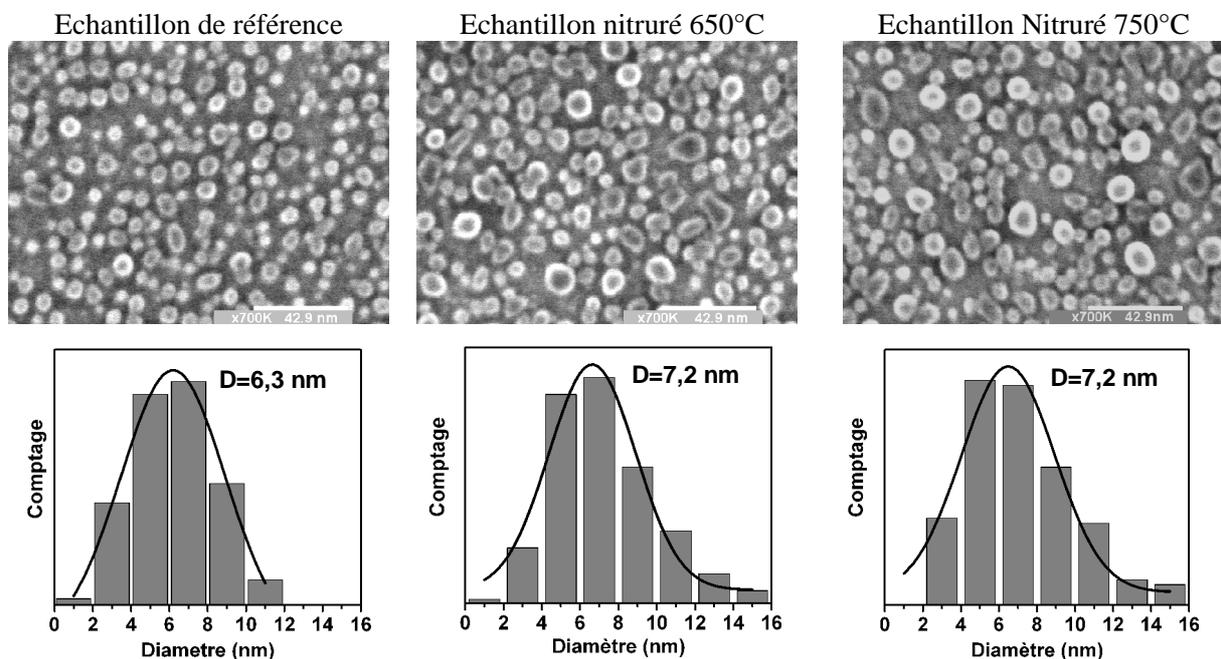


Figure IV-26 En haut : images MEB des nanocristaux de silicium déposés sur Al_2O_3 en vue de dessus. En bas : répartition en taille des nanocristaux issues de l'analyse des images MEB situées au dessus.

Connaissant la valeur de cette augmentation de diamètre (environ 1nm), nous avons tenté de calculer la variation d'épaisseur de la coquille et la quantité de silicium consommée.

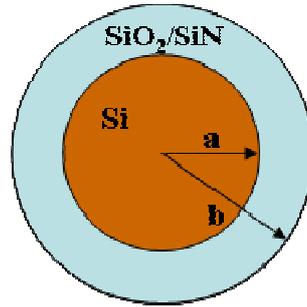
Pour cela, nous nous basons sur les études de Coffin *et al.* [Coffin-05] et Chen *et al.* [Chen-01] portant sur l'oxydation des nanocristaux. Pour simplifier le problème, nous considérons les couches d'oxyde (et dans un second temps de nitrure) comme des fluides incompressibles afin de ne pas tenir compte des contraintes mécaniques et des accommodements de volume qui entrent en jeu dans l'oxydation (et la nitruration) des nanocristaux [Coffin-05].

Etant donné que les nanocristaux et leur coquille sont du même ordre de grandeur (quelques nm), nous raisonnons alors en volume et considérons les nanocristaux comme sphériques. Sachant que lors d'une oxydation de silicium, le volume de Si consommé V_{Si} et celui du SiO_2 formé V_{SiO_2} sont liés par la relation de conservation du volume suivante [Trapp-93]:

$$V_{Si} = 0,44V_{SiO_2} \quad \text{Equation IV-2}$$

CHAPITRE IV : Passivation des nanocristaux de silicium

On considère l'oxydation d'un nanocristal de dimensions initiales sont 'a₀' et 'b₀' avec a = rayon de cœur et de b = rayon total (cœur + coquille).



l'équation devient ([Chen-01] :

$$\frac{4}{3}\pi(a_0^3 - a^3) = 0,44 \left[\frac{4}{3}\pi(b^3 - a^3) - \frac{4}{3}\pi(b_0^3 - a_0^3) \right] \quad \text{Equation IV-3}$$

C'est-à-dire :

$$b^3 + 1,25a^3 = b_0^3 + 1,25a_0^3 \quad \text{Equation IV-4}$$

Donc connaissant trois valeurs parmi les 4 il est possible de déduire la dernière.

Or d'après les images MEB de la Figure IV-26, nous ne connaissons que 'b' et 'b₀' mais l'épaisseur initiale de la coquille (valant 'a₀-b₀') n'étant pas nulle, il est impossible de connaître 'a₀', le diamètre final 'a' du cœur des nanocristaux et la recroissance de la coquille ne peuvent donc pas être déterminées par cette méthode.

Pour y parvenir, nous avons choisi de simplifier le modèle en approximant le cas de l'oxydation des nanocristaux au cas d'une oxydation plane d'une surface de silicium tel que représentée sur la Figure IV-27.

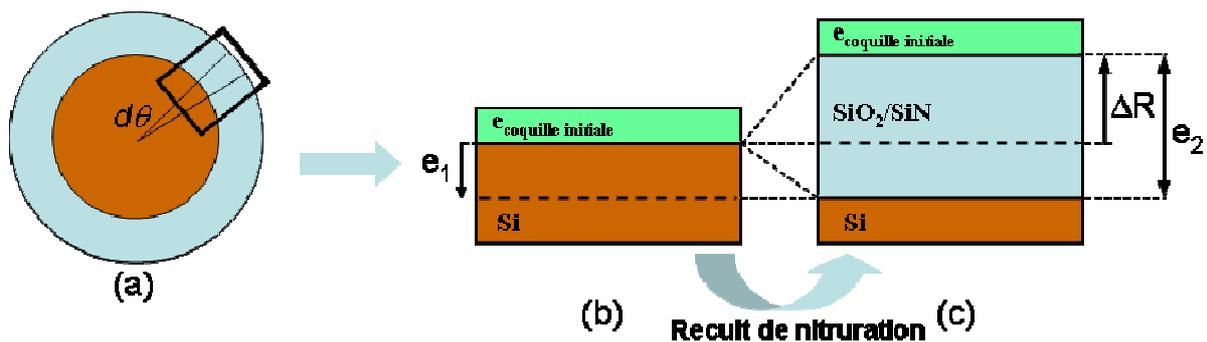


Figure IV-27 Schéma de principe de croissance d'oxyde.

avec

$e_{\text{coquille initiale}}$ = épaisseur initiale de la coquille

e_1 = épaisseur de silicium consommé lors de l'oxydation

e_2 = épaisseur de coquille formée durant la nitruration

ΔR = variation de rayon des nanocristaux au cours de la nitruration.

CHAPITRE IV : Passivation des nanocristaux de silicium

La variation de rayon des nanocristaux ΔR vaut :

$$\Delta R = e_2 - e_1 \quad \text{Equation IV-5}$$

Dans le cas des nanocristaux, e_2 correspond à la variation de l'épaisseur de l'oxyde durant l'oxydation. Sachant que, d'après les données de la littérature [Trapp-93], la relation entre la quantité de silicium consommé lors d'une croissance d'oxyde et l'oxyde qui en résulte est $e_1 = 0,44 e_2$, l'Equation IV-5 devient :

$$e_2 = 1,79 \times \Delta R \quad \text{Equation IV-6}$$

Soit avec $\Delta R \approx 0,5$ nm, $e_2 = 0,8$ nm. Ainsi l'épaisseur de silicium consommée est $e_1 = 0,3$ nm.

Cependant, dans notre cas il s'agit d'évaluer la recroissance due à la nitruration, la relation entre le l'épaisseur de Si consommés e_1 et de nitrure formé e_2 est différente du cas de l'oxydation.

Pour connaître cette nouvelle relation liant e_1 et e_2 (avec e_2 représentant maintenant l'épaisseur de nitrure), nous nous sommes basés sur la relation qui lie un volume de nitrure (d'épaisseur $e_{\text{Si}_3\text{N}_4}$) avec le volume d'oxyde (d'épaisseur e_{SiO_2}) contenant le même nombre d'atomes de silicium $e_{\text{SiO}_2} = 1,64 e_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ [Trapp-93].

Ainsi, pour une nitruration, on obtient la relation $e_1 = 0,72 e_2$

Il est donc possible d'estimer la recroissance de la coquille en tant que nitrure de silicium de la même manière que précédemment (l'Equation IV-5) pour obtenir l'expression suivante :

$$e_2 = 3,57 \times \Delta R \quad \text{Equation IV-7}$$

Avec $\Delta e_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ = épaisseur de Si_3N_4 .

Cela conduit ici à une valeur de 1,8 nm pour l'épaisseur de coquille supplémentaire obtenue lors de la nitruration des nanocristaux et à une diminution du rayon des nanocristaux de $e_1 = 1,3$ nm.

Les caractérisations par XPS ont montré que la nitruration des nanocristaux conduit à la formation d'un matériau de type oxy-nitrides dont la densité se situe entre celle d'un SiO_2 et d'un Si_3N_4 respectivement stœchiométriques. Il est donc possible de situer la recroissance de la coquille entre les deux valeurs extrêmes 0,8 et 1,8 nm et de même pour la consommation du cœur des nanocristaux comprise entre 0,3 et 1,3 nm.

IV.5.2 Quantification de la croissance de la coquille d'oxyde par les mesures SRXPS

La deuxième méthode pour estimer l'épaisseur de la coquille d'oxyde et de sa recroissance due à la nitruration est de retrouver les valeurs expérimentales des intensités des signaux XPS à partir d'un modèle d'émission de photoélectrons par les nanocristaux.

IV.5.2.a Le modèle utilisé

L'objectif de cette modélisation est de retrouver par le calcul la valeur des rapports d'aire des composantes oxydées et non oxydées du silicium dans les spectres Si(2p) acquis par les mesures en SRXPS. Pour cela, nous nous sommes basés sur le modèle de photoémission utilisé par R Marlier *et al.* [Marlier-04, Renault-06] dans lequel les nanocristaux sont considérés comme composés d'un cœur et d'une coquille cylindrique. Dans notre modèle et de manière à se rapprocher au mieux de la géométrie réelle, les nanocristaux sont considérés comme une demi-sphère de révolution de rayon total R comprenant un cœur de rayon R_{tox} et une coquille d'épaisseur tox (Figure IV-28). Dans les conditions expérimentales de la SRXPS, le détecteur étant placé en position orthogonale par rapport au plan du substrat, les seuls photoélectrons considérés dans ce modèle sont ceux qui sont émis orthogonalement par rapport au substrat.

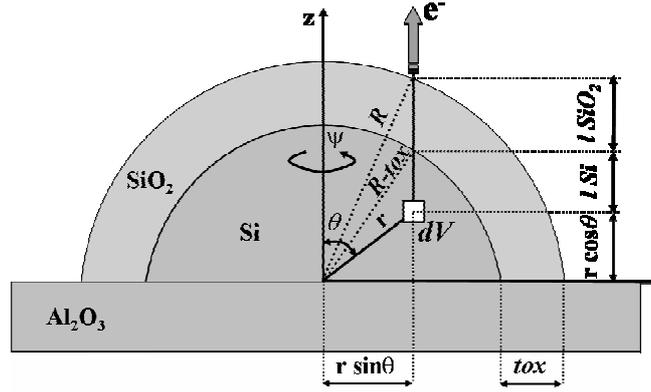


Figure IV-28 Schéma de principe du modèle d'émissions des photoélectrons par les nanocristaux de silicium

Ainsi pour un élément de volume dV émettant des photoélectrons Si(2p) depuis le cœur du nanocristal, la distance à parcourir pour cet électron pour sortir du nanocristal est la somme des distances l_{Si} et l_{SiO_2} exprimées en coordonnées cylindriques respectivement dans l'Equation IV-8 et l'Equation IV-9.

$$l_{Si} = \sqrt{(R - tox)^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta \quad \text{Equation IV-8}$$

$$l_{SiO_2} = \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta} - \sqrt{(R - tox)^2 - r^2 \sin^2 \theta} \quad \text{Equation IV-9}$$

De même pour un élément de volume situé dans la coquille la distance à parcourir par un photoélectron est donnée par l'Equation IV-10 :

$$l'_{SiO_2} = \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta \quad \text{Equation IV-10}$$

L'intensité du signal élémentaire (d^3I_{Si}) des photoélectrons émis par un élément de volume du cœur des nanocristaux est exprimé par la relation suivante (Equation IV-11) [Renault-06] :

$$d^3I_{Si} = n_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot e^{-\frac{l_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} \cdot e^{-\frac{l_{Si}}{\lambda_{Si}}} \cdot dV \quad \text{Equation IV-11}$$

Où n_{Si} est la densité volumique d'atome de silicium dans le cœur du nanocristal en atomes.cm⁻³
 σ_{Si} la section efficace de photo-ionisation
 l_{Si} et l_{SiO_2} les distances parcourues par les photoélectrons dans le nanocristal
 λ_{Si} et λ_{SiO_2} les libres parcours moyens des photoélectrons Si(2p) dans le silicium et dans l'oxyde SiO₂ respectivement.

En exprimant l'élément de volume dV en coordonnées cylindriques, l'Equation IV-11 devient :

$$d^3I_{Si} = r^2 \cdot \sin \theta \cdot n_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot e^{-\frac{l_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} \cdot e^{-\frac{l_{Si}}{\lambda_{Si}}} \cdot dr d\theta d\psi \quad \text{Equation IV-12}$$

En intégrant sur tout le volume du cœur du nanocristal, on obtient l'expression suivante pour l'intensité totale du signal émis par le cœur des nanocristaux (Equation IV-13) :

$$I_{Si} = n_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot \int_0^{2\pi} d\psi \cdot \int_0^{R-tox} \int_0^{\pi/2} r^2 \sin \theta \cdot e^{-\frac{l_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} \cdot e^{-\frac{l_{Si}}{\lambda_{Si}}} \cdot d\theta \cdot dr \quad \text{Equation IV-13}$$

CHAPITRE IV : Passivation des nanocristaux de silicium

Ce même raisonnement s'applique au signal Si(2p) élémentaire émis par les atomes de silicium de la coquille en SiO₂ du nanocristal (Equation IV-14)

$$d^3 I_{SiO_2} = n_{SiO_2} \cdot \sigma_{SiO_2} \cdot e^{-\frac{l'_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} \cdot dV \quad \text{Equation IV-14}$$

Où n_{SiO_2} est la densité volumique d'atome de silicium dans le SiO₂ de la coquille en atomes.cm⁻³
 σ_{SiO_2} la section efficace de photo-ionisation dans le SiO₂
 l'_{SiO_2} la distance parcourue par les photoélectrons dans la coquille
 λ_{SiO_2} les libres parcours moyens des photoélectrons Si(2p) dans l'oxyde SiO₂.

En intégrant en coordonnées cylindriques sur tout le volume de la coquille, cette expression devient alors (Equation IV-15) :

$$I_{SiO_2} = n_{SiO_2} \cdot \sigma_{SiO_2} \cdot \int_0^{2\pi} d\psi \cdot \int_{R-t_{ox}}^R \int_0^{\pi/2} r^2 \cdot \sin \theta \cdot e^{-\frac{l'_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} \cdot d\theta \cdot dr \quad \text{Equation IV-15}$$

Finalement, l'expression du rapport des intensités de photoélectrons émis par le cœur et la coquille des nanocristaux se résume par l'expression de l'Equation IV-16 où le rapport des intensités des photoélectrons du cœur et de la coquille est une fonction du rayon R des nanocristaux et de l'épaisseur t_{ox} de la coquille:

$$\frac{I_{SiO_2}}{I_{Si}} = \frac{n_{SiO_2} \cdot \sigma_{SiO_2} \cdot \int_{R-t_{ox}}^R \int_0^{\pi/2} r^2 \cdot \sin \theta \cdot e^{-\frac{l'_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} \cdot d\theta \cdot dr}{n_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot \int_0^{R-t_{ox}} \int_0^{\pi/2} r^2 \cdot \sin \theta \cdot e^{-\frac{l'_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} e^{-\frac{l'_{Si}}{\lambda_{Si}}} \cdot d\theta \cdot dr} \quad \text{Equation IV-16}$$

avec

$$l_{Si} = \sqrt{(R-t_{ox})^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta$$

$$l_{SiO_2} = \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta} - \sqrt{(R-t_{ox})^2 - r^2 \sin^2 \theta}$$

$$l'_{SiO_2} = \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta$$

IV.5.2.b Variables d'entrée de la simulation

Ce calcul fait appel à des variables d'entrée qui sont des constantes déterminées expérimentalement et dépendant des matériaux. Elles nécessitent de faire certaines approximations. La première consiste à considérer que toutes les contributions des photoélectrons des sous-oxydes Si⁺, Si²⁺ et Si³⁺ sont assimilées au signal Si⁴⁺, ce qui revient à simplifier l'expression du rapport des sections efficaces de photo-ionisation de la manière suivante (Equation IV-17) :

$$\frac{\sigma_{SiO_2}}{\sigma_{Si}} = \frac{\sigma_{Si^{4+}}}{\sigma_{Si^0}} \quad \text{Equation IV-17}$$

Ceci sous-entend de plus que l'on considère que, dans le cas des nanocristaux nitrurés, la composante nitrurée du signal est assimilée à du SiO₂.

Une autre approximation importante consiste à considérer les densités atomiques pour les atomes de silicium dans la coquille et le cœur des nanocristaux comme les densités atomiques d'un oxyde thermique et du silicium massif cristallin respectivement. Ainsi on a (Equation IV-18) :

$$\frac{n_{SiO_2}}{n_{Si}} = \frac{2,28 \cdot 10^{22}}{5 \cdot 10^{22}} = 0,46 \quad \text{Equation IV-18}$$

Finalement, les valeurs des constantes de ce calcul sont reportées dans le Tableau IV-p en fonction des énergies de faisceau.

	$\sigma_{Si^{4+}}/\sigma_{Si^0}$	$(\sigma_{Si^{4+}}/\sigma_{Si^0}) \cdot (n_{SiO_2}/n_{Si})$	λ_{SiO_2}	λ_{Si}	$I_{SiO_2^\infty}/I_{Si^\infty}$
160 eV	1,8	0,83	0,63	0,37	1,4
250 eV	1,14	0,52	0,75	0,62	0,62

Tableau IV-p Variables d'entrée du calcul d'intensité des signaux XPS du niveau Si(2p) des nanocristaux

IV.5.2.c Résultats du calcul

La Figure IV-29 est une représentation graphique du calcul de l'épaisseur de la coquille des nanocristaux en fonction du rapport des intensités des signaux XPS du cœur et de la coquille pour différents rayons de nanocristaux. En reportant dans cet abaque les valeurs des rapports d'intensités expérimentaux (Tableau IV-q) et les rayons de nanocristaux déterminés par analyse des images MEB pour les trois échantillons de nanocristaux, il est possible de lire les épaisseurs calculées de la coquille dans chacun des cas.

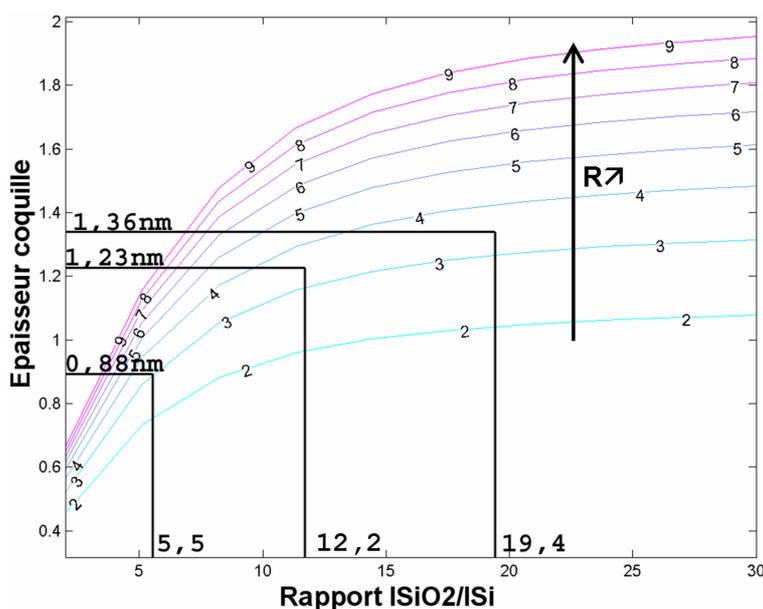


Figure IV-29 Epaisseur de la coquille des nanocristaux en fonction du rapport des intensités pour différents rayons de nanocristaux.

Ces résultats sont reportés dans le Tableau IV-q. Les épaisseurs de coquille ainsi déterminées sont comprises entre 0,9 et 1,4 nm. La croissance de la coquille due à la nitruration est donc selon ce modèle de 0,5 nm au maximum. Cette valeur est inférieure aux valeurs déterminées par l'analyse des images MEB du paragraphe IV.5.1.

		référence	nitruration 650°	nitruration 750°
Valeurs expérimentales	I_{SiO_2}/I_{Si}	5,5	12,2	19,4
Valeurs simulées	$T_{ox}(nm)$	0,9	1,2	1,4

Tableau IV-q Valeurs expérimentales des rapports I_{SiO_2}/I_{Si} pour les trois échantillons de nanocristaux et valeurs de l'épaisseur de la coquille déduites de la simulation.

IV.5.3 Quantification de la croissance de la coquille par imagerie TEM

La troisième méthode possible pour déterminer l'évolution des nanocristaux lors de leur nitruration est la microscopie en transmission (TEM). La Figure IV-30 reporte les images TEM en énergie filtrée (EFTEM) des trois échantillons de nanocristaux. Les deux gammes d'énergie sélectionnées, à 16 eV et 26 eV permettent de faire apparaître respectivement à l'image le cœur (images du haut) et la coquille des nanocristaux (images du bas).

D'après ces images, la densité des nanocristaux de l'échantillon témoin est conforme à celle déterminée par imagerie MEB, en l'occurrence $8.10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Chaque nanocristal est entouré de sa coquille d'oxyde. Après nitruration, il apparaît que la densité des nanocristaux a été divisée par deux. Cela est dû à la consommation du cœur des plus petits d'entre eux. Les cercles blancs représentés sur les images des nanocristaux nitrurés signalent des zones où les coquilles en SiO_2 des nanocristaux sont repérables alors que leur cœur a disparu. Ces images confirment donc la consommation d'une partie des nanocristaux lors de la nitruration.

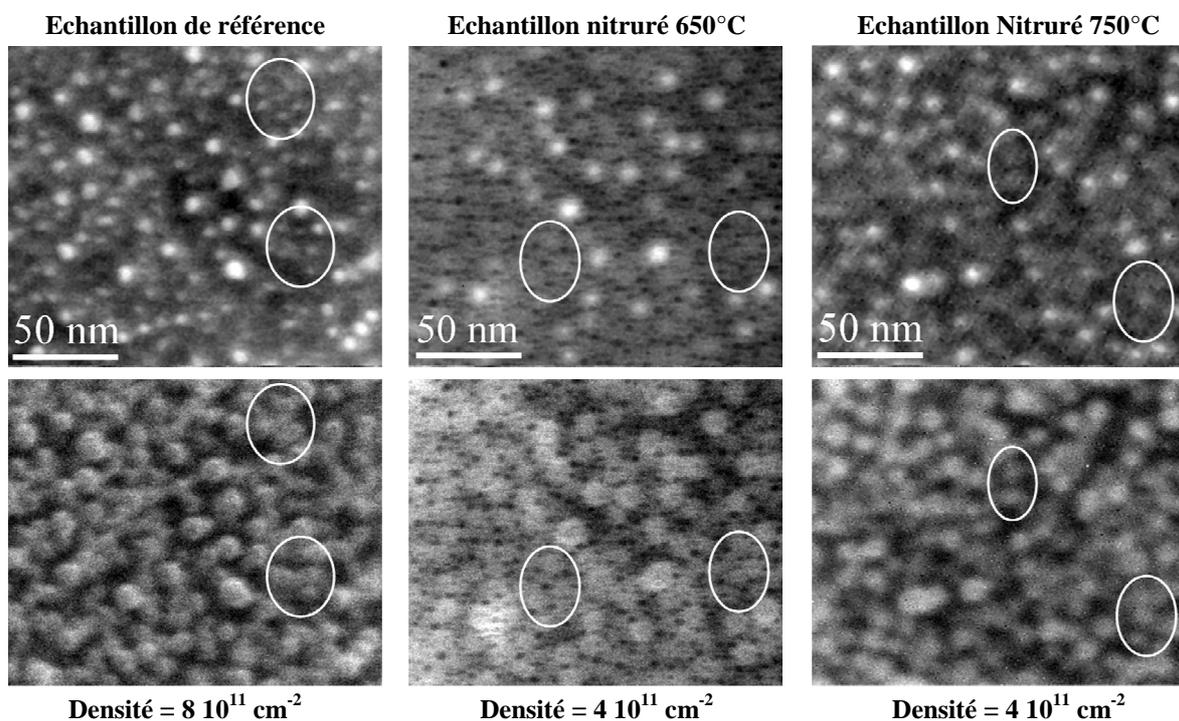


Figure IV-30 Images TEM en vue plane et en énergie filtrée des nanocristaux de silicium déposés sur Al_2O_3 . En haut : à 16 eV, mise en évidence du cœur en Si. En bas : à 26 eV, mise en évidence de la coquille en SiO_2 .

Pour déterminer l'épaisseur de la coquille des nanocristaux sur ces trois échantillons, des observations en coupe sont nécessaires. L'image reportée sur la Figure IV-31 représente une coupe EFTEM obtenue sur un nanocristal. Le cœur y apparaît en contraste blanc sur fond noir. Les lignes blanches ajoutées sur l'image représentent les contours du nanocristal. Il est donc possible à partir de ce type d'image de déterminer l'épaisseur de la coquille qui entoure les nanocristaux.

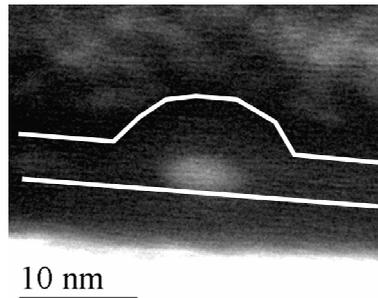


Figure IV-31 Image EFTEM en coupe d'un nanocristal de silicium nitruré à 750°C

Le Tableau IV-r rassemble les informations sur la morphologie des nanocristaux déduites de l'analyse des images EFTEM en coupe et en vue plane. Il apparaît en particulier que l'épaisseur moyenne de la coquille déterminée par cette méthode est de 2 nm pour l'échantillon témoin et de 4 à 5 nm pour les échantillons nitrurés. De plus les tailles moyennes des cœurs de silicium restent à peu près constantes mais la densité des nanocristaux gardant un cœur de silicium est divisée par deux durant la nitruration.

Echantillon de référence	Echantillon nitruré 650°C	Echantillon nitruré 750°C
Diamètre moyen = 5 nm	Diamètre moyen = 6 nm	Diamètre moyen = 6 nm
Densité = $8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	Densité = $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	Densité = $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
Epaisseur coquille = 2 nm	Epaisseur coquille = 4-5 nm	Epaisseur coquille = 4-5 nm

Tableau IV-r Résultats des observations EFTEM des nanocristaux nitrurés.

L'analyse des images EFTEM des nanocristaux nitrurés a donc révélé une consommation du cœur des nanocristaux importante et une recroissance de la coquille de SiO_2 d'environ 2 à 3 nm.

IV.5.4 Conclusion sur la structure cœur/coquille des nanocristaux nitrurés sous NH_3

Deux points essentiels se dégagent de l'étude des nanocristaux nitrurés sous NH_3 :

- nous avons décrit le profil de répartition des états chimiques de l'azote dans la coquille nitrurée des nanocristaux de silicium (Figure IV-32) avec des liaisons de type Si-NH_x dans la coquille et des liaisons de type $\text{Si}\equiv\text{N}$ au niveau de l'interface cœur-coquille.

- Nous avons constaté la recroissance de la coquille des nanocristaux de silicium lors de la nitruration sous NH_3 . Les valeurs quantitatives de l'épaisseur de la coquille et la valeur de la recroissance sont différentes selon les méthodes de mesure employées. L'épaisseur de la coquille initiale est comprise entre 0,9 nm et 2 nm et celle de la recroissance d'oxyde varie entre 0,5 et 3 nm.

- Les valeurs d'épaisseur et de recroissance de la coquille déterminées par SRXPS sont sous estimées par rapport aux valeurs déterminées par imagerie MEB et TEM. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat : il est possible qu'avec les énergies de faisceau utilisées, les profondeurs sondées ne soient pas suffisantes pour que le signal enregistré nous permette de chiffrer avec précision le rapport $I_{\text{SiO}_2}/I_{\text{Si}}$. Des énergies de faisceau plus importantes auraient éventuellement permis d'avoir un signal I_{Si} plus important. Mais l'hypothèse la plus probable est que le signal photoélectronique I_{Si} soit plus important que ne le prévoit la théorie (ce qui donne une coquille plus mince que la valeur réelle) du fait de la géométrie particulière des nanocristaux. Des photoélectrons ayant subi des rebonds élastiques avant de parvenir au détecteur peuvent venir renforcer le signal et fausser la mesure, la part de ces photoélectrons n'est malheureusement pas quantifiable.

- Malgré ces disparités dans les résultats, les trois méthodes montrent que la morphologie des nanocristaux évolue au cours du traitement de nitruration sous NH_3 . La recroissance de la coquille constitue une différence majeure avec le cas des oxydes sur pleine plaque. Une explication possible provient du procédé de nitruration pendant lequel la phase d'enfournement des échantillons s'effectue à pression atmosphérique avec la présence possible d'oxygène. On peut supposer que les nanocristaux soient plus sensibles à l'oxygène que les substrats plans.

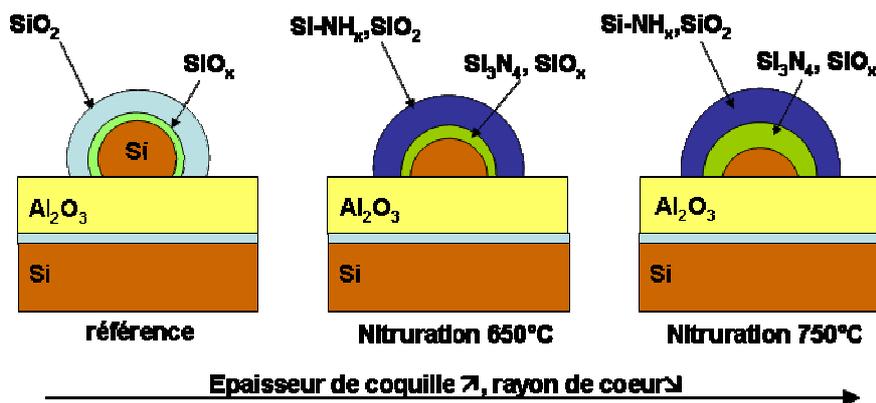


Figure IV-32 Schéma récapitulatif des effets de la nitruration des nanocristaux sous NH_3

IV.5.5 Localisation de l'azote dans l'empilement nanocristaux sur SiO_2

La couche de nanocristaux de silicium est de nature granuleuse. Une partie du substrat d'oxyde de silicium sous-jacent est donc exposée à l'air libre. L'action de la nitruration peut donc avoir un effet à la fois sur l'interface SiO_2/Si des nanocristaux et sur l'interface entre l'oxyde tunnel et le substrat de silicium. L'analyse par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) de l'empilement nanocristaux/ SiO_2 /substrat permet de déterminer où se localise l'azote après nitruration. La Figure IV-33 représente un profil SIMS de nanocristaux de silicium (densité : $8\text{-}10 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) déposés sur 5 nm de SiO_2 et nitrurés sous NO à 850°C . Les concentrations atomiques d'azote et d'oxygène y sont portées en fonction de la profondeur sondée. Le pic de l'oxygène, représenté en bleu correspond à la position de la couche de SiO_2 tunnel sous les nanocristaux. Deux pics de l'azote (en vert) l'entourent. Le premier d'entre eux, situé au niveau de la surface, est celui de l'azote localisé sur les nanocristaux, alors que le deuxième pic, plus en profondeur, est celui de l'azote qui s'incorpore à l'interface entre l'oxyde tunnel et le substrat de silicium monocristallin.

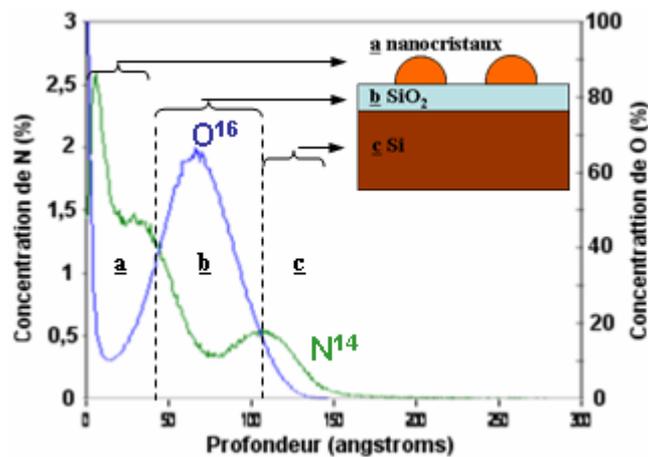


Figure IV-33 Profil SIMS des éléments oxygène et azote dans un empilement de nanocristaux de silicium déposés sur SiO_2 et nitrurés sous NO à 850°C .

Ce résultat montre donc que dans le cas de la nitruration sous NO , l'azote s'incorpore effectivement sur les nanocristaux mais traverse également l'oxyde tunnel pour nitrurer l'interface sous-jacente entre cet oxyde et le substrat.

Un autre profil SIMS a été réalisé sur des nanocristaux nitrurés sous NH_3 à 750°C et sur des échantillons témoins pour lesquels l'oxyde tunnel a été nitruré préalablement au dépôt des nanocristaux. La Figure IV-34 représente les concentrations d'azote en fonction de la profondeur pour ces trois types d'échantillons.

D'après cette figure, la quantité d'azote incorporée au niveau des nanocristaux avec le NO est supérieure à celle incorporée avec du NH₃. De plus, l'échantillon nitruré sous NH₃ ne présente qu'un seul pic proche de la surface, signifiant que la nitruration sous NH₃ se limite aux nanocristaux, alors que sous NO, l'interface entre le substrat de Si et l'oxyde tunnel est elle aussi nitrurée. On suppose que cette différence de localisation de l'azote provient d'une différence de vitesse de diffusion entre le NO et le NH₃ dans la couche d'oxyde. Donc, contrairement au NO, l'emploi de NH₃ permet de localiser l'azote uniquement au niveau des nanocristaux.

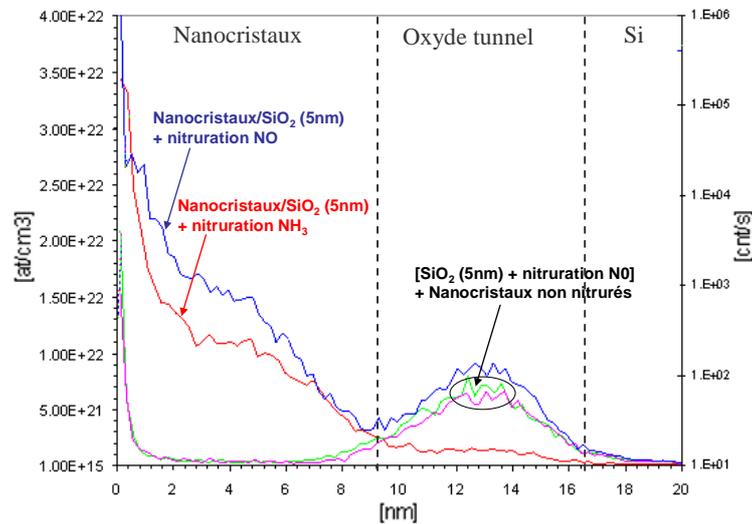


Figure IV-34 Profils SIMS de l'azote. Comparaisons de nanocristaux déposés sur SiO₂ 5 nm nitrurés avec NH₃ à 750°C et NO 950°C.

IV.5.6 Conclusions sur les procédés de nitruration

Les études de résistances à l'oxydation, les caractérisations par microscopie électronique ainsi que par spectroscopie des photoélectrons ont prouvé l'effet des traitements de nitruration de l'interface SiO₂-Si. Elles ont démontré que l'application de ces traitements sur des nanocristaux de silicium permet de fixer l'azote à l'interface cœur-coquille. Afin de valider l'effet de tels traitements sur les performances électriques des dispositifs à nanocristaux, la réalisation de cellules mémoires est nécessaire. Pour cela, les nanocristaux de silicium ont été intégrés dans des cellules Flash fabriquées dans une filière industrielle d'ATMEL et les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.6 Intégration des nanocristaux nitrurés dans les cellules flash

Cette dernière partie de chapitre s'intéresse à l'intégration des nanocristaux de silicium nitrurés dans les cellules mémoires. Elle est organisée en deux parties :

- La première partie est consacrée à l'influence de la nitruration sur la fenêtre de programmation de cellules mémoires uniques.

- La seconde partie présente les résultats finaux de réalisation de structures mémoires de grande densité basées sur une technologie industrielle flash ATMEL 32 Mbits qui intègre les nanocristaux de silicium nitrurés.

Notons que pour de plus amples détails sur les performances électriques obtenues, le lecteur pourra se reporter au travail de thèse de S. Jacob [Jacob-08] portant sur la caractérisation et la modélisation de ces dispositifs mémoire.

IV.6.1 Effet de la nitruration sur les performances des cellules mémoires à nanocristaux

Notre étude de l'effet de la nitruration des nanocristaux sur les performances des cellules mémoires est organisée en deux parties. Dans la première, nous avons évalué l'effet de la nitruration sur la fenêtre de programmation puis dans la deuxième partie, nous avons utilisé des traitements oxydants post-nitruration pour comparer la résistance à l'oxydation des cellules à nanocristaux nitrurés.

IV.6.1.a Influence des nitrurations sous NH₃ et NO sur la fenêtre de programmation

La Figure IV-35 montre les évolutions des fenêtres de programmation de cellules mémoires à nanocristaux nitrurés sous NH₃ à 650 et 750°C et sous NO à 950°C. Trois procédés d'intégration différents sont utilisés, ils diffèrent par l'utilisation de recuits chauds et oxydants. Les conditions d'écritures et d'effacement sont les mêmes pour chaque cellule.

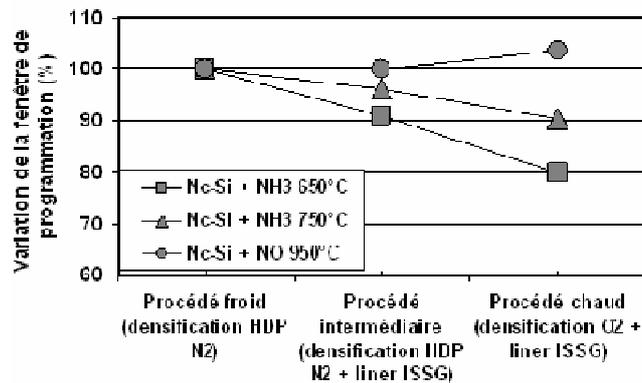


Figure IV-35 Evolution des fenêtres de programmation des cellules mémoires à nanocristaux en fonction des traitements de nitruration et des procédés d'intégration.

Dans le cas d'un procédé de fabrication froid, la fenêtre de programmation est identique quel que soit le traitement appliqué sur les nanocristaux ; le procédé froid a l'avantage de ne pas modifier l'intégrité des nanocristaux et le fait de les nitrurer n'apporte pas d'avantage visible dans cette expérience.

Dans le cas d'un procédé de fabrication intermédiaire, les nanocristaux peuvent être oxydés lors de la réalisation de l'oxyde liner. Lorsqu'ils sont nitrurés sous NH₃, la fenêtre de programmation diminue ; cette diminution est moindre lorsque la température de nitruration augmente, c'est-à-dire lorsque la passivation des nanocristaux est renforcée. Les nanocristaux nitrurés sous NO sont complètement passivés et la fenêtre de programmation est inchangée.

Dans le cas d'un procédé chaud, les nanocristaux sont soumis à deux procédés oxydants : la densification oxydante (épaisseur d'oxyde sur Si de 70Å) et l'oxydation liner (épaisseur d'oxyde sur Si de 50Å). La fenêtre de programmation est réduite à 80 et 90% lorsque la nitruration se fait sous NH₃ à 650 et 750°C ; les nanocristaux se sont donc pas suffisamment passivés pour empêcher leur oxydation. Lorsque la nitruration a lieu sous NO à 950°C, la fenêtre de programmation est inchangée.

Il apparaît donc que, dans le cas d'un procédé de fabrication froid, il n'est pas nécessaire de nitrurer les nanocristaux. Par contre, dans le cas d'un procédé chaud où des oxydations d'épaisseur de l'ordre de 70Å sur Si (cas des oxydations de grille Low Voltage) sont réalisées après le dépôt des nanocristaux, les fenêtres de programmation sont réduites avec la nitruration sous NH₃ alors qu'elles restent stables pour les cellules à nanocristaux nitrurés avec NO ; la résistance à l'oxydation est donc meilleure en utilisant la nitruration sous NO.

IV.6.1.b Tenue aux procédés oxydants des dispositifs mémoire avec des nanocristaux nitrurés

Dans cette seconde partie de l'étude des cellules à nanocristaux nitrurés, nous avons comparé des dispositifs à nanocristaux nitrurés et non nitrurés puis exposés à un recuit oxydant sous O₂ à 950°C, traitement qui correspond à une croissance d'oxyde sur Si de 140Å (cas des oxydations de grille High Voltage). Lorsque ce recuit est réalisé sur HTO, la recroissance d'oxyde est d'environ 70Å.

Le Tableau IV-s présente les caractéristiques des 4 échantillons considérés. Deux traitements de nitruration sont ici évalués et comparés aux performances de dispositifs à nanocristaux non nitrurés.

Les résultats des tests électriques de ces dispositifs sont reportés dans la Figure IV-36. Nous avons testé ici 6 cellules dans chaque cas. Les cellules à nanocristaux nitrurés sous NO et NH₃ (échantillons 3 et 4) présentent après le traitement oxydant une fenêtre de programmation significative (<1 Volt) et nettement supérieure à celle des cellules à nanocristaux non nitrurés. Il apparaît de plus que les nanocristaux nitrurés sous NO résistent mieux à la réoxydation (fenêtre supérieure de 0,4 V environ).

Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
Nanocristaux Si	Nanocristaux Si	Nanocristaux Si	Nanocristaux Si
+	+	+	+
Oxyde de contrôle	Oxyde de contrôle	Nitruration NO 950°C	Nitruration NH ₃ 750°C
+	+	+	+
Densification N ₂	Densification O ₂	Oxyde de contrôle	Oxyde de contrôle
		+	+
		Densification O ₂	Densification O ₂

Tableau IV-s Récapitulatif des traitements des nanocristaux dans les dispositifs visant à montrer l'effet du traitement de nitruration des nanocristaux vis-à-vis des traitements oxydants.

Toutefois les fenêtres de programmations obtenues en utilisant des densifications oxydantes de l'oxyde de contrôle sont ici bien moins grandes que dans le cas témoin de nanocristaux non nitrurés et sans oxydation. Dans le cas d'un procédé de fabrication chaud où les oxydations de grille des transistors périphériques High Voltage de l'ordre de 140 Å sont réalisées après les nanocristaux, des études complémentaires restent à effectuer. On peut en effet penser que la nitruration avec le NO est dans ce cas à améliorer ou que que l'oxydation entraîne une recroissance importante de l'oxyde tunnel néfaste aux fenêtres de programmation.

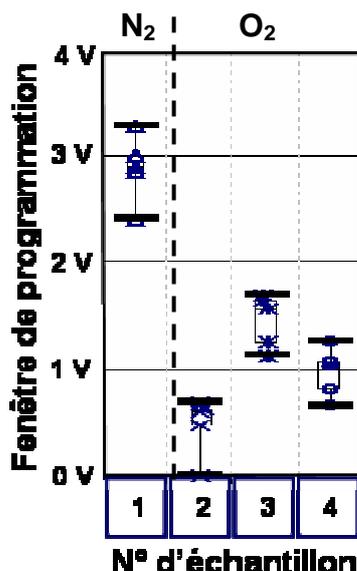


Figure IV-36 Fenêtres de programmation comparées en fonction des traitements de nitruration et des traitements oxydants (lecture après écriture par électrons chauds 5 μs).

L'effet de la nitruration en termes de résistance à l'oxydation a donc été électriquement démontré avec des performances meilleures lorsque nous avons utilisé du NO. Son emploi constitue une option technologique prometteuse pour faciliter l'intégration des nanocristaux dans les dispositifs mémoires. Nous avons donc intégré des nanocristaux nitrurés sous NO dans des puces mémoires ATMEL de grande capacité.

IV.7 Résultats sur des aires mémoires avec des procédés optimisés

L'intégration des nanocristaux de silicium dans des puces mémoires complètes et de grande capacité permet d'étudier le comportement des cellules mémoires de manière statistique. La Figure IV-37 présente un exemple de réalisation de puce mémoire de 32 Mbits réalisée en filière industrielle ATMEL en technologie 130 nm avec des nanocristaux de silicium. Les images de gauche sont des images TEM en coupe des cellules mémoires. L'image MEB de droite représente la puce complète sur laquelle les secteurs mémoires de 512Kbit apparaissent en contraste sombre et les circuits de périphérie en contraste plus clair.

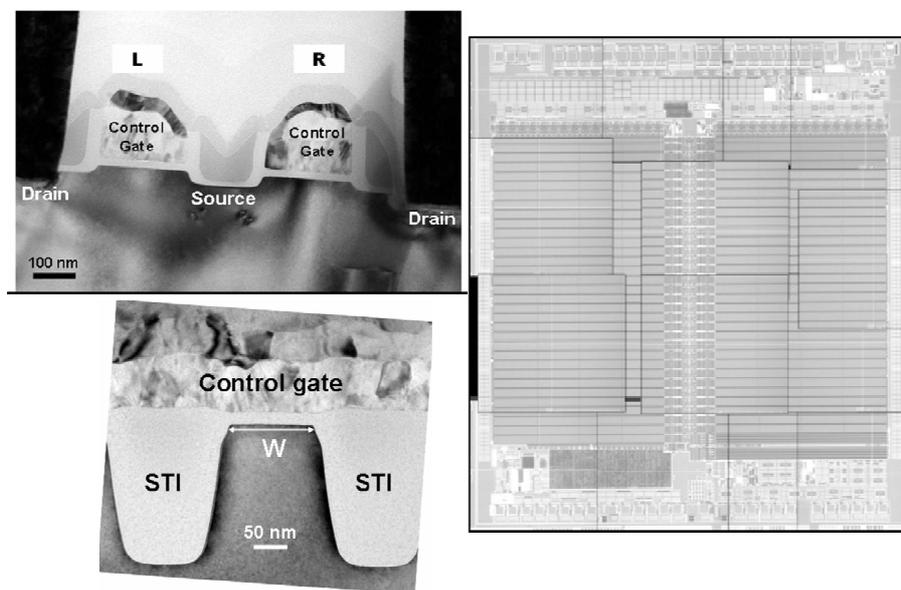


Figure IV-37 Dispositifs mémoire à nanocristaux ATMEL 32 Mbits. A gauche : images TEM en coupe dans les sens longitudinal et transverse de cellules mémoires. A droite : image MEB d'une puce entière.

Des nanocristaux de silicium de taille et densité optimisées sont intégrés dans ces dispositifs et les nanocristaux sont nitrurés sous NO à 950°C. L'oxyde de contrôle qui encapsule les nanocristaux est un HTO densifié sous azote à 950°C de manière à renforcer leur robustesse. Les résultats des tests électriques effectués sur ces dispositifs sont reportés en Figure IV-38. Ils représentent la répartition statistique des états écrits et effacés des cellules d'un secteur mémoire de 512 Kbits.

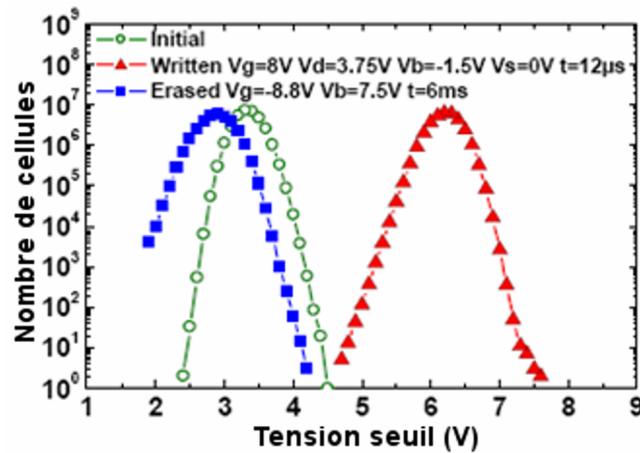


Figure IV-38 Répartition statistique des états écrits et effacés des cellules optimisées sur un secteur mémoire de 512Kbits.

Deux états de programmation distincts apparaissent avec l'état écrit en rouge et l'état effacé en bleu tous deux séparés d'environ 3 volts. Il est important de souligner que les courbes de répartitions ne se recouvrent pas et définissent une limite claire entre l'état écrit et l'état effacé à environ 4,5 V de tension seuil. Les cellules de ces puces sont donc ici toutes fonctionnelles. Nous avons donc validé l'emploi des nanocristaux nitrurés pour réaliser des mémoires à nanocristaux de silicium. Notons que des caractérisations électriques complémentaires sont très largement détaillées dans la thèse de Stéphanie Jacob [Jacob-08] consacrée à l'intégration des nanocristaux dans ces mêmes dispositifs industriels.

IV.8 Conclusion du Chapitre IV

Les études exposées dans ce chapitre ont démontré la possibilité de nitrurer l'interface cœur-coquille des nanocristaux de silicium. Les liaisons qu'établissent les atomes d'azote avec les atomes des interfaces sont semblables aux liaisons obtenues avec des oxydes chimiques sur pleine plaque. Il s'agit de liaisons de type NH_x et N-Si dans le cas de l'utilisation de l'ammoniac NH_3 et de liaisons de type $N[Si(O)_3]_3$ pour l'utilisation du monoxyde d'azote NO.

Une étude SRXPS des nanocristaux nitrurés sous NH_3 a montré le profil de répartition des espèces et la nature des liaisons de l'azote : NH_x en surface et N-Si à l'interface cœur-coquille. Contrairement au cas sur pleine plaque, la nitruration des nanocristaux consomme une partie de leur cœur et entraîne une croissance de la coquille. Cependant cette consommation est difficile à chiffrer : l'épaisseur de la coquille initiale est, d'après nos analyses, comprise entre 0,9 nm et 2 nm et celle de la recroissance entre 0,5 et 3 nm.

Enfin, le rôle protecteur de la nitruration vis-à-vis des traitements oxydants a été démontré : une nitruration sous NH_3 est insuffisante dans le cas d'un procédé de fabrication chaud alors qu'une nitruration sous NO à 950°C permet de stabiliser les nanocristaux vis-à-vis d'oxydations périphériques de 70Å d'épaisseur sur Si. Par contre, elle reste à optimiser pour des oxydations périphériques plus agressives (par exemple 140Å).

Ce travail a conduit à l'intégration des nanocristaux passivés dans des dispositifs mémoires fabriqués dans une filière industrielle. Le résultat final est la réalisation d'aires mémoires de capacités 32 Mbits fonctionnelles qui présente une fenêtre de programmation supérieure à 3 Volts.

Bibliographie du chapitre IV

- [Baron-03] T. Baron, A. Fernandes, J.F. Damlencourt, B. De Salvo, F. Martin, F. Mazen, S. Haukka, ‘*Growth of Si nanocrystals on alumina and integration in memory devices*’, Applied Physics Letters, **82** (23), p 4151, 2003.
- [Bhat-94] M. Bhat, G. W. Yoon, J. Kim, D. L. Kwong, M. Arendt and J. M. White “*Effects of NH₃ nitridation on oxides grown in pure N₂O ambient*”, Applied Physics Letters, **64** (16), pp. 2116-2118, 1994.
- [Bidaud-01] M. Bidaud “*Croissance et caractérisation d’oxydes de grille ultra-minces (1-2,5 nm) pour les technologies CMOS 0,10-0,12 μm*”, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, n° d’ordre 2001 ISAL, 2001, Lyon, France.
- [Bischoff-91] J.L. Bischoff, F. Lutz, D. Bolmont, L. Kubler, “*Use of multilayer techniques for XPS identification of various nitrogen environments in the Si/NH₃ system*”, Surface Science, **251-252**, pp. 170-174, 1991.
- [Cerofolini-00] G.F. Cerofolini, A.P. Caricato, L. Meda, N. Re, A. Sgamellotti, “*Quantum-mechanical study of nitrogen bonding configuration at the nitrided Si-SiO₂ interface via model molecules*”, Physical Review B, **61** (20), pp. 14157-14166, 2000.
- [Chen-01] Y. Chen, Y. Chen, ‘*Modeling silicon dots fabrication using self-limiting oxidation*’, Microelectronic Engineering, **57-58**, pp. 897-901, (2001).
- [Coffin-05] H. Coffin, ‘*Etude de l’oxydation de nanocristaux de Si fabriqués par implantation ionique à basse énergie dans des couches minces de SiO₂. Application aux mémoires non volatiles à base de nanocristaux*’, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse, 2005.
- [Dalla Torre-02] J. Dalla Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin, P. Mur “*Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations*”, Journal of Applied Physics, **92** (2), pp. 1084-1094, 1995.
- [Green-95] M.L.Green, D. Brasen, L.C. Feldman, W. Lennard H.-T. Tang, “*Effect of incorporated nitrogen on the kinetics of thin rapid thermal N₂O oxides*”, Applied Physics Letters, **67** (11), pp. 1600-1602, 1995.
- [Green-97] M.L.Green, T. Sorsch, L.C. Feldman, W. Lennard, E.P. Gusev, E. Garfunkel, H.C. Lu, T. Gustafsson “*Ultrathin SiO_xN_y by rapid thermal heating of silicon in N₂ at T=760-1050°C*”, Applied Physics Letters, **67** (11), pp. 1600-1602, 1995.
- [Grunthaner-87]P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, N.M. Johnson, “*The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the SiO₂/Si interface*”, Journal of Applied Physics, **61** (2), pp. 629-638, 1987.
- [Hegde-95] R.I. Hegde, P.J. Tobin, K.G. Reid, B. Maiti, and S.A. Ajuria “*Growth and surface chemistry of oxynitride gate dielectric using nitric oxide*”, Applied Physics Letters, **66** (21), pp. 2882-2884, 1995.
- [Himpfel-88] F.J. Himpfel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, j.A. Yarmoff, G. Hollinger “*Microscopic structure of SiO₂/Si interface*”, Physical Review B, **38**, pp. 6084-6096, 1988.
- [Ishidzuka-98] S. Ishidzuka, Y. Igari, T. Takaoka, I. Kusunoki, “*Nitridation of Si(100) surface with*

CHAPITRE IV : Passivation des nanocristaux de silicium

NH_3 ”, Applied Surface Science, **130-132**, pp. 107-111-, 1998.

[Jacob-08] S. Jacob, Thèse de doctorat, ‘*Intégration, caractérisation, et modélisation des mémoires non volatiles avancées à sites de stockage discrets*’, Université de Provence, Marseille, 2008 (en attente de publication).

[Lu-96] H.C. Lu, E.P. Gusev, T. Gustafsson, E. Garfunkel, M. L. Green, D. Brasen, L. C. Feldman “*High resolution ion scattering study of silicon oxynitridation*”, Applied Physics Letters, **69** (18), pp. 2713-2715, 1996.

[Lu-97] H.C. Lu, E.P. Gusev, T. Gustafsson, E. Garfunkel “*Effect of near-interfacial nitrogen on the oxidation behaviour of ultrathin silicon oxynitrides*”, Journal of Applied Physics, **81** (10), pp. 6992-6995, 1997.

[Marlier-03] rapport de stage de R. Marlier. CEA-LETI, 2004

[Oshima-03] M. Oshima, K. Kimura, K. Ono, K. Horiba, K. Nakamura, H. Kumigashira, J.-H. Oh, M. Niwa, K. Usuda, N. Hirashita, “*Interfacial chemistry and structures of ultrathin Si oxynitride films*”, Applied Surface Science, **216**, pp. 291-295, 2003.

[Peden-93] C.H.F. Peden, J.W. Rogers, N.D. Shinn, K.B. Kidd, K.L. Tsang, “*Thermally grown Si₃N₄ thin films on Si(100): Surface and interfacial composition*”, Physical Review B, **47** (23), pp. 15622-15629, 1993.

[Rao-04] R.A. Rao, R.F. Steimle, M. Sadd, C.T. Swift, B. Hradsky, S. Straub, T. Merchant, M. Stoker, S.G.H. Anderson, M. Rossow, J. Yater, B. Acred, K. Harber, E.J. Prinz, B.E. White Jr., R. Muralidhar, ‘*Silicon nanocrystals based memory devices for NVM and DRAM applications*’, Solid-State Electronics, **48**, pp. 1463-1473, 2004.

[Renault-02] O. Renault, L.G. Gosset, D. Rouchon, A. Ermollieff, ‘*Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of ultrathin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition*’, Journal of Vacuum Science and Technology A, **20** (6), p1867, 2002.

[Renault-04] O. Renault, E. Martinez, “*Determination d’épaisseur d’oxydes par XPS : synthèse de la littérature récente*”, Compte rendu interne CEA Grenoble, 2004.

[Renault-05] O. Renault, R. Marlier, M. Gely, B. De Salvo, T. Baron, M. Hansson; N.T. Barrett, “*Synchrotron radiation x-ray photoelectron spectroscopy of Si nanocrystals grown onto Al₂O₃ surfaces*”, Applied Physics Letters, **87**, 163119, 2005.

[Renault-06] O. Renault, R. Marlier, N. Barrett, E. Martinez, T. Baron, M. Gely, B. De Salvo, “*Modeling the XPS Si2p core level intensities of silicon nanocrystals for determination of oxide shell thickness*”, Surf. Interface Anal., **38**, pp 486-488, 2006.

[Rouchon-02] D. Rouchon, N. Rochat, F. Gustavo, A. Chabli, O. Renault, P. Besson, “*Study of ultrathin silicon oxide films by FTIR-ATR and ARXPS after wet chemical cleaning processes*”, Surface And Interface Analysis, **34**, pp. 445-450, 2002.

[Scheer-03] K.C. Scheer, R.A. Rao, R. Muralidhar, S. Bagchi, J. Conner, L. Lozano, C. Perez, M. Sadd, B.E. White, “*Thermal oxydation of silicon nanocrystals in O₂ and NO ambient*”, J. Appl. Phys., **93** (9), pp. 5637-5642, 2003.

[Trapp-93] O.D. Trapp, L.J. Lopp, R.A. Blanchard, “*Semiconductor Technology Handbook*”, Technology Associates, 51 Hillbrook Drive, Portola Valley, USA, Sixth Edition 1993.

Chapitre V Nanoparticules métalliques

Nous avons rappelé au chapitre I que du fait de leur grande densité d'états électroniques et de l'absence de confinement quantique, les nanocristaux métalliques représentent une solution prometteuse pour augmenter le nombre de charges stockées dans les dispositifs mémoires à nanocristaux.

Dans ce chapitre, nous abordons la problématique d'élaboration et d'intégration des nanocristaux métalliques dans des dispositifs mémoires. Pour cela, notre étude s'organise en quatre parties :

- la première est consacrée à la réalisation de nanocristaux métalliques par la méthode de dépôt d'une couche mince de métal suivi d'un recuit.
- la deuxième partie aborde le problème de réactivité entre les nanocristaux métalliques et le substrat d'oxyde SiO_2 .
- dans la troisième partie, nous montrons les résultats électriques obtenus avec des dispositifs mémoires simples (capacités MOS) intégrant nos nanocristaux.
- enfin, dans la quatrième partie, nous présentons une méthode innovante permettant l'intégration des nanocristaux métalliques dans une filière mémoire conventionnelle.

V.1 Démouillage de couches minces métalliques : exemples du platine et du nickel

Nous avons choisi de mener nos expériences sur les nanocristaux métalliques en utilisant deux métaux déjà utilisés en microélectronique pour la réalisation des contacts source et drain des transistors CMOS, à savoir le platine et le nickel. Ceux-ci sont disponibles au laboratoire dans une machine de pulvérisation magnétron DC 200 mm de type industriel.

Pour les études présentées ci-après, nous avons donc utilisé cet équipement avec pour objectif d'intégrer les nanocristaux métalliques dans une filière mémoire. Dans le cas particulier du platine, nous avons également utilisé une machine de pulvérisation Radio Fréquence (RF) de laboratoire permettant de déposer des couches très minces de métal sur des substrats de diamètre inférieur ou égal à 100 mm.

Ces deux équipements sont décrits au chapitre II.

V.1.1 Réalisation de nanocristaux métalliques par démouillage

Cette partie présente les résultats de notre étude du démouillage des couches minces de nickel et de platine afin de déterminer les effets des différents paramètres que sont l'épaisseur initiale des films métalliques, la température et le temps de recuit.

V.1.1.a Effet de l'épaisseur initiale du film : exemple du platine

Dans cette première expérience, des couches continues de platine de 3, 7, et 10 nm ont été déposées sur un oxyde SiO_2 de 4,5 nm et recuites à 650°C sous hydrogène H_2 à pression réduite (1-50 Torr) pendant plusieurs minutes. Les images MEB des trois couches ainsi obtenues sont reportées sur la Figure V-1 :

Figure V-1a), le dépôt de platine le plus épais a une structure polycristalline où apparaissent les grains, en contraste clair, séparés par les joints de grains, lignes en contraste plus sombre.

Figure V-1b), le film de platine d'épaisseur intermédiaire comporte des cavités de taille supérieure à 100 nm de diamètre. Ils mettent au jour le substrat en SiO_2 en contraste foncé entouré de métal polycristallin. Ces cavités sont des polygones dont les arêtes sont délimitées par les bords des grains de platine et les angles sont les points triples entre deux grains et le trou. Ces cavités témoignent de l'évolution du film sous l'influence du recuit par le mécanisme de séparation/creusement de joints

de grains caractéristique de la plupart des métaux décrit par Mullins *et al.* [Mullins-57], et Srolovitz *et al.* [Srolovitz-86].

Figure V-1c), des plots de platine en contraste clair sur fond sombre sont formés. Ces plots sont complètement isolés les uns des autres, l'agglomération du film de métal qui conduit à leur formation est complètement achevée.

Ces trois images illustrent les différentes étapes du processus d'agglomération du film décrites au chapitre II. Elles montrent de plus l'importance de l'épaisseur initiale du film sur la vitesse de formation des plots à température et temps de recuit fixe. Alors que les deux couches les plus fines ont eu le temps de démouiller complètement (c) ou partiellement (b), la couche la plus épaisse (a) recouvre encore complètement le substrat.

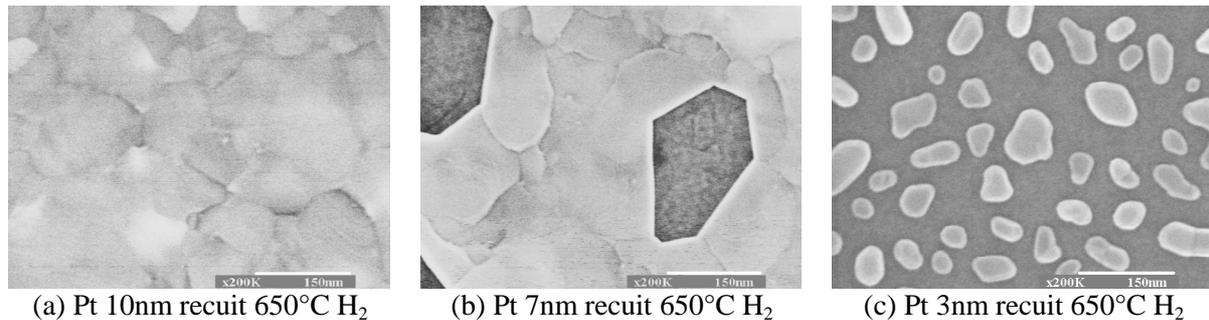


Figure V-1 : Images MEB de films de platine de différentes épaisseurs recuites à 650°C sous H₂.

Conformément aux études de Liu *et al.* [Liu-02.1], la faible épaisseur du film déposé facilite le démouillage des films métalliques et la formation des nanocristaux.

V.1.1.b Effet de la température de recuit

Pour aller plus loin dans notre étude, nous avons déposé des films plus minces de platine et de nickel dans la machine de pulvérisation 200 mm et étudié leur morphologie avant et après démouillage. Les épaisseurs de métal déposées sont évaluées par pesée à 3 nm pour le nickel et 1,2 nm pour le platine. Par la suite et pour le cas particulier du platine, nous avons utilisé la machine de pulvérisation DC pour réduire encore les quantités de métal déposées et obtenir des plots de petite taille et de très haute densité.

α) Nature des films pulvérisés à température ambiante

Afin de révéler les joints de grains des films de platine et de nickel déposés dans l'Endura 5500, nous avons réalisé des attaques chimiques des couches de métal. Pour cela les échantillons ont été immergés dans les solutions d'attaque suivantes :

- Dans le cas du nickel, l'échantillon a été immergé pendant une minute dans de l'acide acétique pur (CH₃COOH) à température ambiante.
- Dans le cas du platine, l'échantillon a été immergé pendant 1h30min dans de l'eau régale diluée.

Les images MEB des échantillons après attaque chimique sont rassemblées sur la Figure V-2. Elles révèlent que les couches minces de platine et de nickel sont semblables avec de nombreux joints de grains en contraste sombre qui séparent les grains métalliques en contraste plus clair. Ces joints de grain sont de formes sinueuses et ramifiées. D'après les études de Srolovitz *et al.* [Srolovitz-95], la formation des îlots métalliques provient de l'apparition et de la croissance de cavités au niveau des joints de grain des films métalliques. Un matériau métallique polycristallin à petits grains paraît donc favorable à l'obtention d'une forte densité de nanocristaux. Notre méthode de pulvérisation cathodique paraît donc a priori adaptée pour atteindre cet objectif.

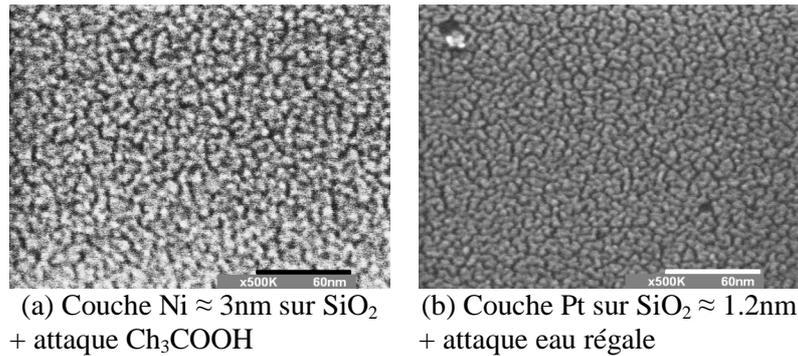


Figure V-2 : Images MEB (tilt 40°) de films minces (a) de nickel et (b) de platine déposées par pulvérisation après révélation des joints de grains (attaque acide).

β) Comportement de démouillage à basse température (<300°C)

Afin d'observer le phénomène qui conduit à l'agglomération des couches métalliques puis à la formation des nanocristaux, des recuits ont été réalisés in-situ dans les chambres de dépôt de métal sous argon à 280°C. Les temps de recuit sont compris entre 40s et 480s et la pression entre 1 et 50 Torr.

On observe l'apparition de trous entre les grains métalliques tant dans le cas du nickel (Figure V-3 a) que dans le cas du platine (Figure V-3 b).

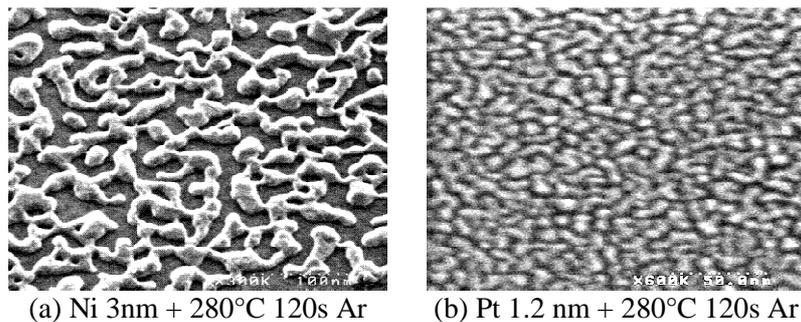


Figure V-3 : Images MEB (tilt 40°) de films minces (a) de nickel et (b) de platine après agglomération durant 120s à 280°C sous argon.

Cependant, même pour les temps de recuit les plus longs testés (300s pour Ni et 480s pour Pt), ces recuits ne conduisent pas à la formation de plots métalliques séparés les uns des autres.

Le pourcentage de surface couverte par le métal en fonction du temps de recuit a été déterminé par analyse des images MEB et reporté sur la Figure V-4. Il témoigne du changement de morphologie des couches métalliques qui s'agglomèrent sous l'effet de la température. Comme l'ont décrit Srolovitz et al. [Srolovitz-86.1, -86.2, -95], les cavités croissent au détriment de zones couvertes par le métal.

En outre, l'agglomération est plus rapide dans le cas du nickel que dans le cas du platine bien que celui-ci soit initialement déposé en couche plus mince. L'agglomération du nickel est donc plus aisée que celle du platine.

Remarquons que les cavités ne sont pas de forme circulaire comme dans le cas du film de platine de 7 nm recuit à 650°C mais au contraire très ramifiées comme les joints de grains de la couche initiale.

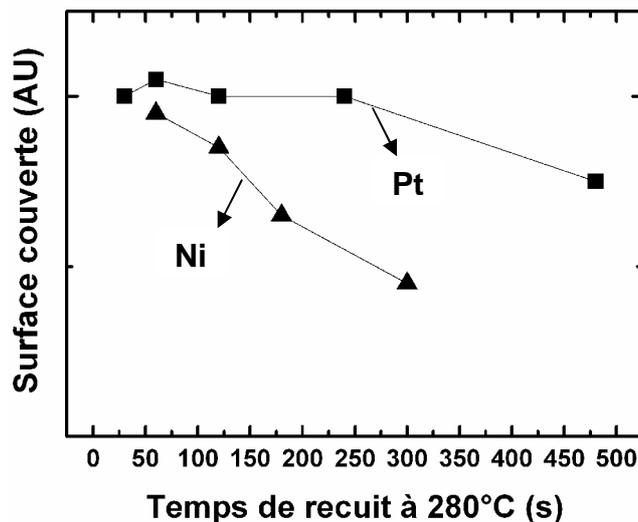


Figure V-4 : Evolution des surfaces couvertes par des films minces de nickel et de platine en fonction du temps d'agglomération à 280°C sous argon.

χ) Démouillage complet des couches métalliques : rôle de la température

Afin de parvenir à un démouillage complet des films de platine et de nickel, les températures de recuit ont été fixées dans une gamme allant de 450°C à 850°C pour une durée constante de 60s sous Argon. Les épaisseurs de platine et de nickel déposées sont respectivement de 1,2 et 3nm. Les films sont recuits dans une chambre connectée au même bâti que les chambres de pulvérisation, ce qui permet de s'affranchir de toute remise à l'air entre le dépôt de métal et le recuit de démouillage. Les images MEB des couches métalliques recuites sont reportées sur les Figure V-5 pour le nickel et Figure V-6 pour le platine.

Elles montrent que la température de 450°C est suffisante pour former des plots isolés de nickel et de platine.

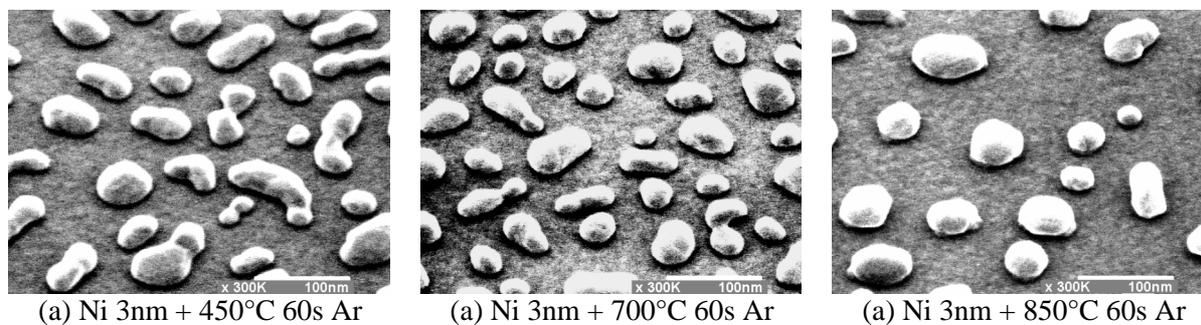


Figure V-5 : Images MEB (tilt 40°) de couches minces de nickel agglomérées à différentes températures.

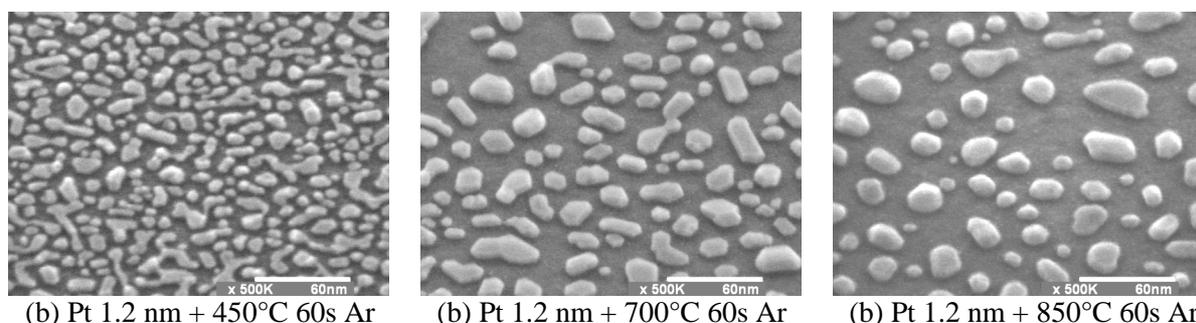


Figure V-6 : Images MEB (tilt 40°) de couches minces de platine agglomérées à différentes températures.

Les plots de nickel sont arrondis et non facettés (Figure V-5). Ces îlots sont allongés à 450°C et se mettent sous forme sphérique lorsque la température augmente. Cette évolution de la forme se traduit par une diminution de la surface couverte par les plots avec l'élévation de la température de recuit (Figure V-7) : la forme des plots se rapproche de la configuration la plus favorable énergétiquement, c'est-à-dire une forme de goutte [Srolovitz-95].

Dans le cas du platine (Figure V-6), la forme des plots est différente. En effet, à 450°C, les plots sont très ramifiés et facettés. Lorsque la température augmente, ils s'agglomèrent de manière à perdre leurs ramifications mais ils restent facettés. Enfin à 850°C, ils perdent leur facettage et se mettent en gouttes. De plus, comme dans le cas du nickel, l'agglomération s'accompagne d'une diminution de la surface couverte avec l'élévation de la température de recuit (Figure V-7).

L'analyse de la surface couverte par le métal confirme une tendance déjà évoquée dans le cas des recuits à 280°C : le démouillage des films de nickel s'effectue plus facilement et à plus basse température que celui des couches de platine.

Les densités des nanocristaux formés sont reportées dans la Figure V-8 en fonction de la température de recuit pour les deux métaux. La densité de cristaux est la plus élevée dans le cas du platine (environ 10 fois supérieure à celle des plots de nickel), c'est-à-dire pour la couche la plus mince. De plus, les densités évoluent peu avec l'élévation de la température, même si une tendance à la diminution du nombre de plots de platine est observée.

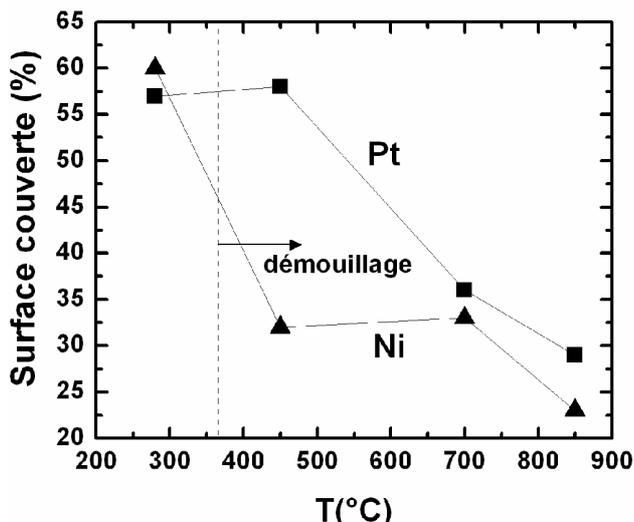


Figure V-7 : Surface couverte par les plots de platine et de nickel en fonction de la température de recuit.

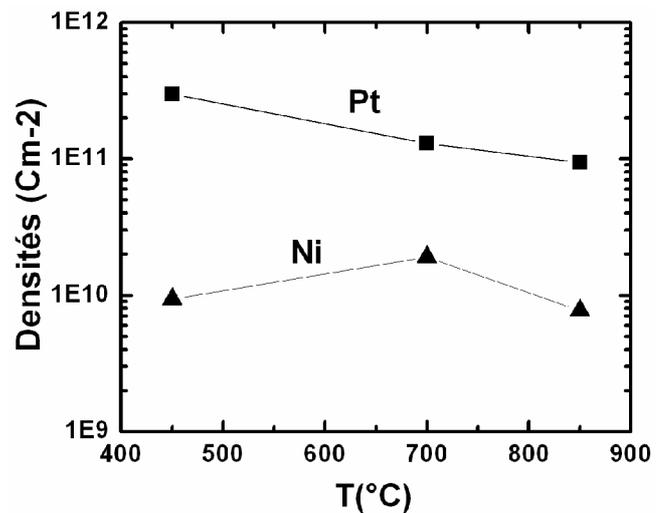


Figure V-8 : Densités de plots de platine et de nickel en fonction de la température de recuit

Nous sommes parvenus à élaborer des nanocristaux de platine et de nickel sur oxyde SiO_2 par la méthode de dépôt par pulvérisation suivie d'un recuit d'agglomération. Le démouillage du nickel s'effectue plus facilement que celui du platine, cependant les densités les plus élevées sont obtenues avec le platine du fait de la faible épaisseur des films déposés. De plus, les machines de pulvérisation du laboratoire offrent la possibilité de réduire encore l'épaisseur de platine déposé afin d'augmenter les densités. L'augmentation de la densité des nanocristaux de platine en vue de la réalisation de dispositifs mémoires intégrant des nanocristaux de haute densité ($\geq 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) est l'objet du paragraphe suivant.

V.1.2 Obtention de plots de platine de hautes densités

Afin de réduire les quantités de métal déposées lors de la pulvérisation, deux possibilités ont été abordées. La première a été de modifier les paramètres du dépôt de platine dans la machine de pulvérisation 200 mm.

La deuxième a consisté à utiliser une machine de dépôt par plasma radio fréquence (RF) pour laquelle les vitesses de dépôt sont plus lentes. Cette deuxième machine présente néanmoins les inconvénients de ne pas accepter les substrats 200 mm et ne pas autoriser les recuits in-situ (absence d'élément chauffant). C'est pourquoi, dans ce cas, nous avons effectué les dépôts de platine sur des morceaux de plaques de diamètre inférieur ou égal à 100mm et les recuits dans une chambre de recuit 200mm.

V.1.2.a Résultats obtenus en machine de pulvérisation magnétron DC 200 mm

Pour réduire la quantité de platine déposé, nous avons réduit les temps de dépôt et diminué le rendement de pulvérisation en abaissant la puissance du plasma. Celle-ci était initialement de quelques dizaines de Watt pour un temps de procédé de 3 secondes. Elle a été réduite à de moitié pour des temps de dépôt de 3 secondes et 1 seconde. Les températures de recuit sont fixées à 450°C durant 60 secondes sous argon à une pression comprise entre 1 et 50 Torr. Les images MEB des nanocristaux de platine obtenus selon ce procédé sont reportées sur la Figure V-9. Nous ne connaissons pas les épaisseurs exactes de métal déposées, celles-ci étant trop faibles pour être évaluées par la méthode classique par pesée avant et après dépôt.

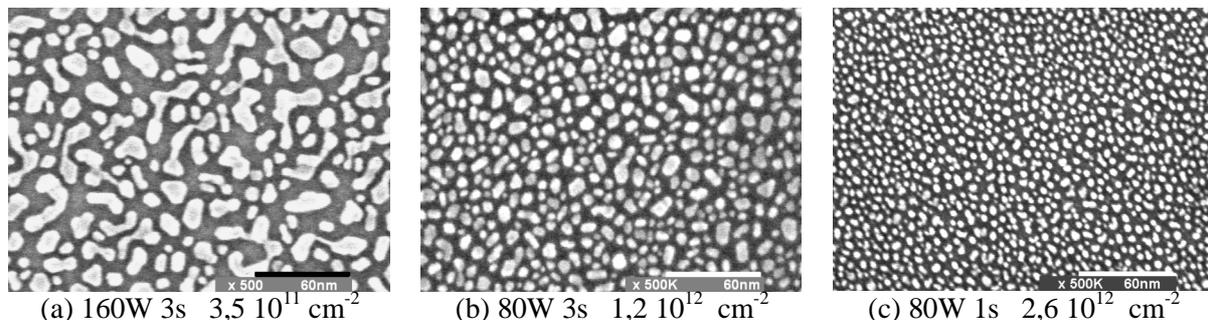


Figure V-9 : Images MEB (tilt 0) de nanocristaux de platine obtenus par agglomération de couches minces de différentes épaisseurs initiales et recuites pendant 60 secondes, à 450°C sous argon.

Les images montrent une très nette augmentation de la densité des nanocristaux qui atteint $2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour la puissance réduite et le temps de pulvérisation de 1 seconde. La réduction de l'épaisseur de platine déposé a donc permis d'améliorer la densité d'un ordre de grandeur. Ces résultats sont comparables et même meilleurs que les spécifications retenues pour la réalisation des nanocristaux de silicium par CVD. Cependant un dépôt d'une durée d'une seconde est trop court et pose le problème de sa reproductibilité. Des optimisations complémentaires sont donc nécessaires afin de réduire encore la vitesse de dépôt. Etant donné que la puissance du plasma a été réduite à son minimum, peu de paramètres sont encore modifiables dans ce procédé.

La réduction de la vitesse de pulvérisation passe donc par une modification du matériel, en particulier par une augmentation des capacités de débits d'argon pour augmenter la pression totale dans la

chambre de dépôt. Ainsi, on diminue la densité du plasma c'est à dire la concentration d'espèces ionisées. Les ions Ar^+ qui viennent percuter et pulvériser la cible sont donc moins nombreux, ce qui abaisse le rendement de la pulvérisation.

Notre étude a donc démontré la faisabilité de nanocristaux de platine haute densité sur substrats 200 mm, des travaux d'optimisation restent cependant à réaliser pour rendre ce procédé fiable et reproductible.

V.1.2.b Résultats obtenus en machine de pulvérisation RF

L'autre solution pour obtenir des couches très minces de platine est d'utiliser un équipement de pulvérisation par plasma dont la source de puissance est un générateur Radio Fréquence (RF).

Ce dispositif permet d'avoir des vitesses de dépôt plus lentes que le générateur DC magnétron de la machine 200 mm et d'avoir des temps de dépôt compris entre 10s et 30s.

Dans cette expérience, les recuits de démouillage sont réalisés dans un chambre monoplaque de dépôt d'oxydes de silicium assisté par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le choix de cette chambre en tant que chambre de recuit découle de notre volonté de rendre la réalisation des nanocristaux de platine compatible avec une intégration dans des dispositifs mémoire. En effet, les oxydes PECVD sont susceptibles d'être utilisé comme oxyde d'encapsulation des nanocristaux métalliques car ils sont déposés à basse température à partir de la décomposition du précurseur TEOS (TetraEthoxyOrthoSiloxane).

Afin de simuler les conditions de dépôt d'oxyde tout en gardant les nanocristaux non encapsulés, les recuits sont effectués à 400°C pendant 60s dans un mélange d'hélium et d'oxygène. La décharge plasma n'est pas déclenchée et le précurseur TEOS n'est pas introduit dans le réacteur durant les recuits de démouillage.

Les images MEB de la Figure V-10 sont des vues planes des films de platine obtenus par la technique de pulvérisation RF avec une puissance de 20W pendant 10s. L'image (a) montre la couche avant recuit de démouillage et l'image (b) montre le résultat final obtenu après démouillage dans la chambre de dépôt PECVD. Le dépôt initial est, comme dans le cas des couches déposées en machine de pulvérisation magnétron RF, d'aspect rugueux et très divisé. Les nanocristaux obtenus après recuit sont de grande densité, d'une valeur de $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

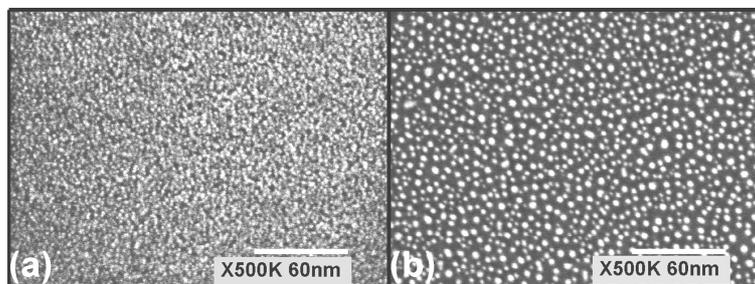


Figure V-10 : Images MEB (tilt 0) des films de platine déposés par pulvérisation RF avant (a) et après (b) recuit à 400°C durant 60s en atmosphère He +O₂.

Afin d'obtenir des informations plus précises sur la morphologie des nanocristaux de platine, il a été nécessaire de réaliser des images en TEM.

Pour cela les plots de platine ont été encapsulés dans 15 nm d'oxyde TEOS à 400°C après l'étape de recuit de démouillage. Ensuite, des vues planes ont été réalisées par TEM sur l'échantillon.

Les résultats de ces observations sont rassemblés sur la Figure V-11. L'image (a) est obtenue en énergie filtrée (EFTEM). Elle permet d'accéder à la taille réelle des nanocristaux et de confirmer qu'ils sont correctement séparés les uns des autres.

Une analyse d'image a permis de déterminer la distribution en taille des nanocristaux (image (b)) : Leur diamètre moyen est centré sur 2,2 nm et leur distribution est relativement large puisque certains nanocristaux ont un diamètre inférieur à 0,5 nm alors que d'autres atteignent 4 nm.

Des informations sur la structure cristalline de ces nanocristaux sont fournies par l'image (c) obtenue par imagerie TEM en haute résolution (HRTEM). Les nanocristaux apparaissent clairement monocristallins et entourés de leur matrice amorphe en SiO₂. L'orientation cristalline diffère d'un

nanocristal à l'autre. L'agrandissement de l'image de l'un des plots (image (d)) permet de distinguer les familles de plans cristallins de type {111} et {100} de la maille cubique à face centrée (CFC) du platine. Une mesure de l'espacement entre les plans (111) de cette image a permis de déterminer une valeur d'interfrange de 2,26 Angström qui correspond à la valeur du paramètre de maille du platine massif. Ces observations ont donc permis de vérifier la nature monocristalline des nanocristaux. Ils sont cristallisés dans le même système CFC que le platine massif.

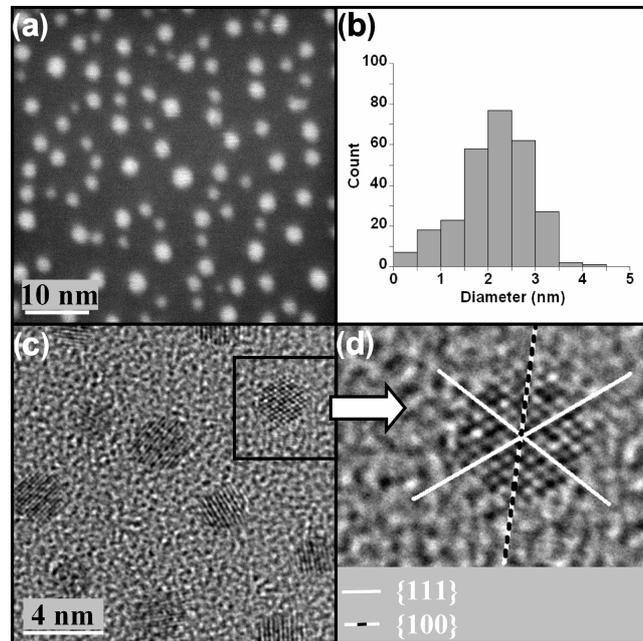


Figure V-11 (a) Image EFTEM de nanocristaux de platine sur SiO₂. (b) Répartition des diamètres des nanocristaux de platine. (c) Image HRTEM des nanocristaux de platine. (d) Zoom sur les plans cristallins d'un nanocristal de platine.

V.1.2.c Conclusion sur l'obtention de plots haute densité

Des nanocristaux de très petites tailles (< 5 nm) avec des densités surfaciques très élevées (> 2,5 10¹² cm⁻²) ont pu être élaborés par des méthodes simples de dépôt de métal et de recuit. Nous avons dans ces études mis l'accent sur deux principaux paramètres que sont l'épaisseur de métal déposé et la température de recuit. Il est nécessaire de préciser que, d'après les données de la littérature [Eriksson-99, Wu-85], l'atmosphère utilisée lors du recuit de démouillage peut avoir une importance capitale pour faciliter/inhiber le démouillage des nanocristaux. Ainsi, la présence d'oxygène peut fortement accroître la cinétique du démouillage du platine [Wu-86]. A ce stade de nos expériences, nous n'avons pas observé de différences significatives entre les couches de platine recuites sous argon (atmosphère inerte) et sous oxygène plus hélium (atmosphère oxydante) dans la gamme de température comprise entre 250 et 400 °C. Une étude systématique de l'influence des gaz utilisés pour les recuits de démouillage est toutefois à prévoir dans le cadre d'une amélioration de la répétabilité des procédés. Rappelons de plus que nous avons utilisé des machines de pulvérisation RF 100 mm et de pulvérisation magnétron DC 200 mm. Cette dernière est installée en salle blanche et utilisable dans le cadre d'une filière microélectronique, ce qui ouvre de fait la voie à une intégration des nanocristaux métalliques dans des dispositifs mémoire.

V.2 Stabilité des nanocristaux métalliques

Afin de poursuivre sur la voie de l'intégration des nanocristaux métalliques dans des dispositifs mémoires, il est nécessaire d'évaluer leur stabilité sur un film d'oxyde de silicium. Pour cela, les nanocristaux élaborés par la méthode de pulvérisation puis recuits sous argon en machine 200 mm ont été caractérisés après exposition à l'atmosphère d'une part et après avoir subi des recuits prolongés à température élevée (850°C) d'autre part.

V.2.1 Stabilité des nanocristaux métalliques à l'atmosphère

L'enthalpie libre de la réaction d'oxydation du nickel en NiO à température ambiante est négative (-450 KJ.mol^{-1} d'après les diagrammes d'Ellingham [Ellingham-01]), ce qui signifie que le nickel s'oxyde naturellement à l'air. Le platine, pour sa part, est un métal noble. L'enthalpie libre de la réaction de formation de PtO_2 à température ambiante est positive (167 KJ.mol^{-1} à 25°C sous 1 atmosphère d'après les études de Barin *et al.* [Barin-89]), il reste donc à l'état métallique lors de son exposition à l'atmosphère. Ces prévisions sont confirmées par les analyses XPS effectuées sur des nanocristaux de nickel et de platine qui, après avoir été élaborés par recuit à 450°C , ont été exposés à l'air. Les spectres XPS sont reportés sur la Figure V-12.

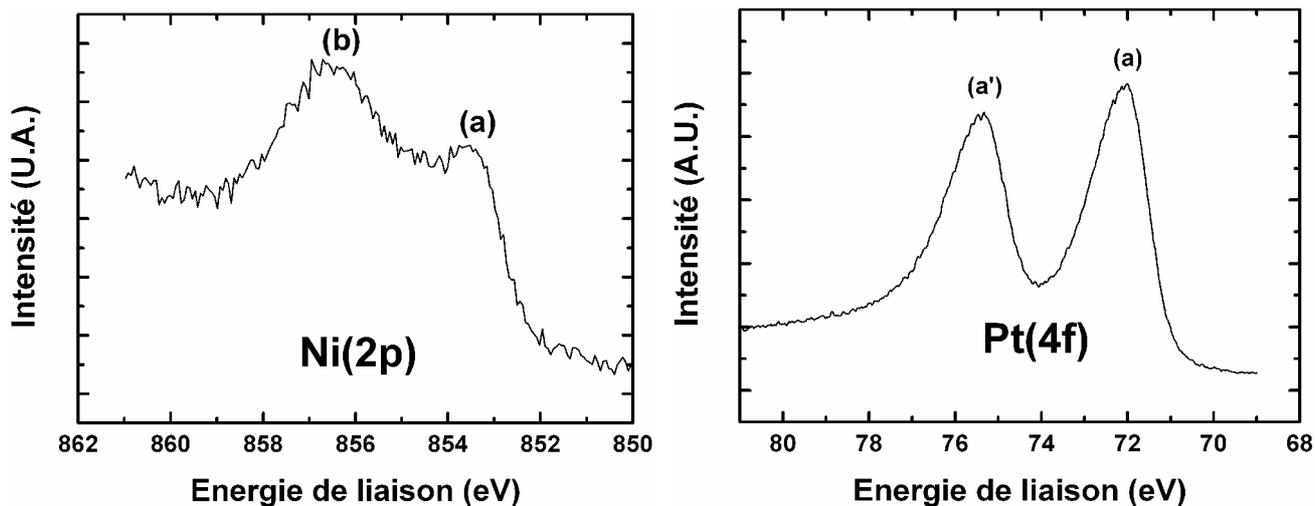


Figure V-12 Spectres haute résolution Ni(2p) et Pt(4f) acquis sur des nanocristaux de nickel et de platine.

Dans le cas du nickel, nous avons analysé le spectre des électrons Ni(2p). Il présente deux pics distincts : l'un (a) aux alentours de 853 eV et le second (b) vers 856-857 eV. D'après les données bibliographiques [Kitakatsu-98], le pic (a) se situe dans la gamme d'énergie du nickel à l'état d'oxydation zéro, soit le nickel pur. Le pic (b) est quant à lui est situé dans la gamme d'énergie du nickel à l'état oxydé. Ces résultats confirment les prévisions thermodynamiques qui prédisent que le nickel exposé à l'oxygène atmosphérique se recouvre d'une couche d'oxyde.

Dans le cas du platine, l'analyse porte sur le spectre des électrons Pt(4f) qui comporte un doublet : le pic (a) correspondant aux électrons de cœur $\text{Pt}(4f)_{7/2}$ et le pic (a') aux électrons $\text{Pt}(4f)_{5/2}$. Le pic $\text{Pt}(4f)_{7/2}$, généralement suivi pour décrire les liaisons chimiques du platine, est dans notre cas, situé à environ 72 eV, ce qui est une valeur légèrement plus élevée que la valeur théorique attendue pour du platine pur (71,2 eV) mais toutefois nettement en deçà des positions du platine oxydé. Ces résultats montrent que les nanocristaux de platine ne s'oxydent pas à l'atmosphère.

Cette étude a donc prouvé que l'évolution des nanocristaux de nickel et de platine diffère lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène atmosphérique. Alors que le platine reste stable, le nickel se recouvre d'une couche d'oxyde de nickel. Ce point est à souligner car, dans les dispositifs mémoires, on désire encapsuler des nanocristaux de métal pur à l'intérieur d'une couche de SiO_2 en évitant qu'un oxyde métallique interfacial ne se forme. Cependant, avec les machines que nous utilisons pour fabriquer les nanocristaux, une remise à l'air est incontournable avant l'encapsulation par l'oxyde de silicium. Dans cette situation, la présence d'une couche d'oxyde de nickel sera inévitable entre les plots de nickel et le SiO_2 qui les entoure. Les nanocristaux de platine, qui restent à l'état métallique, permettent d'éviter ce problème.

V.2.2 Stabilité des nanocristaux métalliques lors de recuits à haute température

Pour évaluer la stabilité des nanocristaux de platine et de nickel sur SiO₂, nous les avons soumis à des recuits de démouillage sous atmosphère inerte (Ar) à haute température, 850°C pendant plusieurs minutes. Nous observons une dégradation du SiO₂ dans le cas des nanocristaux de nickel mais pas dans le cas du platine. Nous présentons d'abord les résultats de cette étude puis nous proposons d'expliquer les mécanismes de cette dégradation à la lumière des analyses publiées dans la littérature.

V.2.2.a Cas du nickel

Les plots de nickel ont été recuits à 850°C sans remise à l'air pendant des durées allant de 0 seconde (température qui monte jusqu'à la température de consigne et qui redescend immédiatement) à 360 secondes. La pression d'argon lors du recuit est fixée à 15 Torr.

Le comptage des nanocristaux montre une diminution de la densité pour les temps de recuit supérieurs à 50s : elle passe de 2,2 10¹⁰ cm⁻² à 1,6 10¹⁰ cm⁻² (Figure V-13). Pour les temps plus longs, une stabilisation de la densité est observée. Celle-ci est accompagnée d'une réaction interfaciale entre les nanocristaux et le substrat de SiO₂. Des images MEB de ces réactions sont reportées sur la Figure V-14.

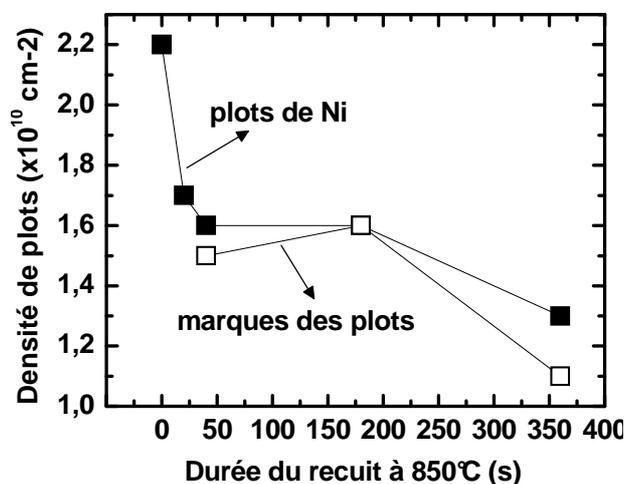


Figure V-13 Densités de plots de nickel en fonction du temps de recuits à 850°C.

Ces images correspondent au temps de recuit le plus long (6 minutes). Les images (a) et (b) montrent la morphologie des plots tels qu'ils sont après le recuit. On observe qu'une réaction se produit à la base des nanocristaux, celle-ci prend la forme d'une couronne de matière (notée A) qui apparaît au pied des cristaux. De plus, sur l'image (a), on observe des zones rectangulaires (notées B) où la couche de SiO₂ s'est volatilisée mettant à jour le substrat en silicium monocristallin sous jacent.

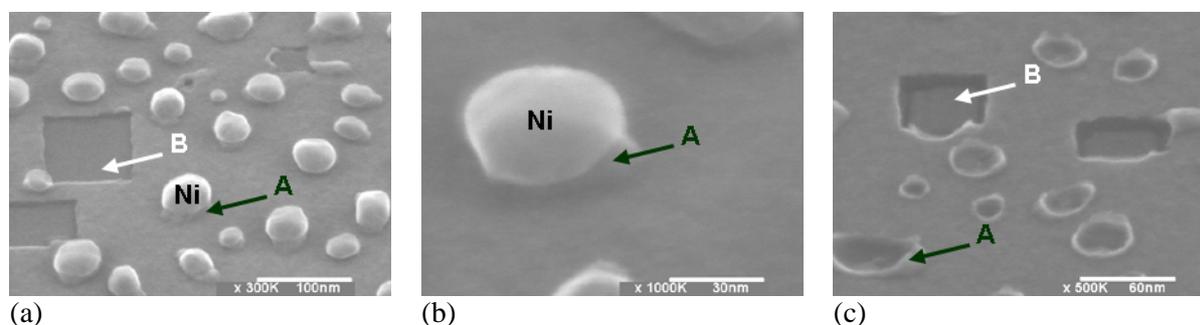


Figure V-14 (a) Image MEB de nanocristaux de nickel sur SiO₂ après un recuit à 850°C, 6 min sous argon. (b) Zoom sur le pied d'un nanocristal de nickel (c) Image MEB de l'échantillon après retrait du métal par attaque chimique dans du H₂SO₄ dilué.

Pour observer plus facilement la morphologie du pied des nanocristaux, nous avons réalisé une attaque chimique du nickel. Elle est effectuée en immergeant l'échantillon dans de l'acide sulfurique H_2SO_4 dilué à température ambiante pendant quelques minutes. Les couronnes produites par la réaction entre les plots et le substrat de SiO_2 sont ainsi révélées, celles-ci n'ont pas été consommées par l'acide. Nous en déduisons donc que ces couronnes ne sont pas en nickel ou en oxyde de nickel.

Afin de savoir si du nickel reste présent sur l'échantillon après l'attaque chimique, nous avons comparé des images MEB en électrons secondaires (Figure V-15 (a) et Figure V-16(a)) et en électrons rétrodiffusés (Figure V-15(b) et Figure V-16 (b)). Ainsi les parties de l'image qui apparaissent en clair en mode rétrodiffusé contiennent du métal alors que les parties sombres sont en oxyde SiO_2 . Nous observons trois zones distinctes sur cet échantillon (Figure V-15):

- Zone A : il s'agit des couronnes au pied des nanocristaux. Celles-ci sont observables mode d'électrons secondaires mais pas en mode rétrodiffusé, ce qui signifie qu'elles ne contiennent pas de nickel et sont en SiO_2 .

- Zone B : ce sont les parties rectangulaires où l'oxyde s'est volatilisé. Ces zones apparaissent en clair en mode d'électrons rétrodiffusés, elles contiennent donc du nickel. De plus, comme ces atomes de nickel n'ont pas été consommés par l'attaque chimique, nous en déduisons qu'il s'agit d'un siliciure de nickel qui résiste à l'acide. Le nickel a donc réagi avec le substrat de silicium présent sous l'oxyde SiO_2 .

- Zone C : cette zone est un plot de nickel en cours de réaction avec le substrat de silicium. Afin de l'analyser, nous avons reporté sur la Figure V-16 un zoom des images de la Figure V-15. Nous distinguons alors deux parties distinctes notées C_1 et C_2 . La partie C_1 est ce qu'il reste du plot de nickel après attaque acide. Elle apparaît en clair en mode rétrodiffusé, elle est donc en siliciure de nickel. La zone C_2 est formée par l'oxyde SiO_2 environnant le nanocristal. Elle apparaît également en clair sur l'image en mode rétrodiffusé, ce qui signifie qu'elle contient du nickel. Toutefois, cet oxyde n'est pas encore volatilisé. Nous expliquons cela par le fait que nous observons le nickel par « transparence » sous l'oxyde, le nickel ayant diffusé sous l'oxyde depuis la zone du nanocristal C_1 .

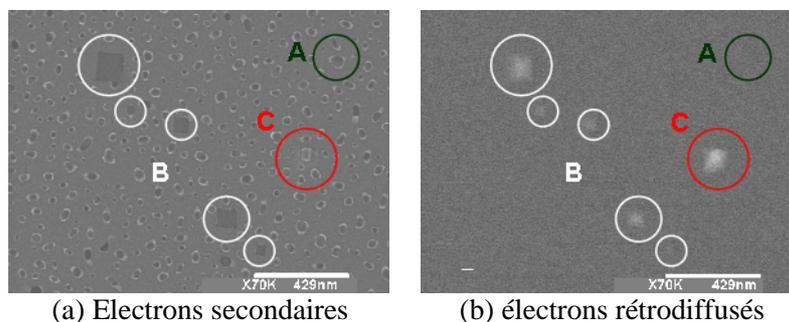


Figure V-15 (a) Image MEB en électrons secondaires de l'échantillon de nanocristaux de nickel recuits à 850°C, 6 min sous argon, après retrait du métal par attaque chimique dans H_2SO_4 dilué. (b) Image MEB en électrons rétrodiffusés de la même zone de l'échantillon.

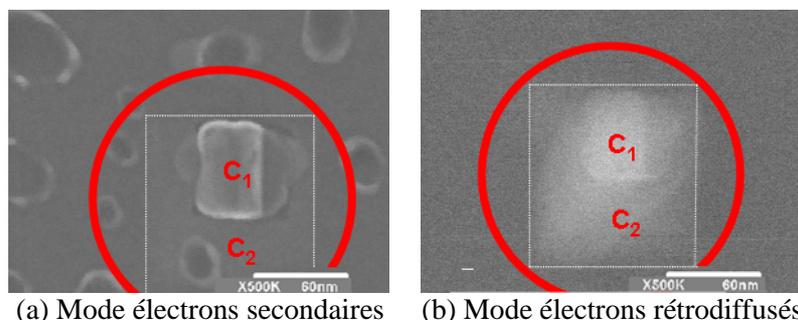


Figure V-16 Zoom sur un point particulier de l'échantillon présenté en Figure V-15. (a) Images MEB en électrons secondaires. (b) Image MEB en électrons rétrodiffusés.

Nous avons donc montré que pour une température élevée (850°C) et pour des temps de recuits suffisamment long (6 minutes) les nanocristaux de nickel dégradent l'oxyde SiO₂. Nous proposons un mécanisme pour expliquer ce phénomène dans le paragraphe V.2.2.c.

V.2.2.b Cas du platine

Lorsque les nanocristaux de platine sont portés à haute température (850°C pendant 6 minutes), le substrat d'oxyde SiO₂ n'est pas dégradé de la même manière qu'avec le nickel. Une observation MEB (Figure V-17) effectuée après le retrait des nanocristaux par de l'eau régale diluée révèle cependant l'apparition de marques à l'emplacement des nanocristaux, témoin d'une réaction locale entre l'oxyde et les nanocristaux [Eppler -00]. Toutefois, celles-ci sont beaucoup moins profondes que dans le cas du nickel.

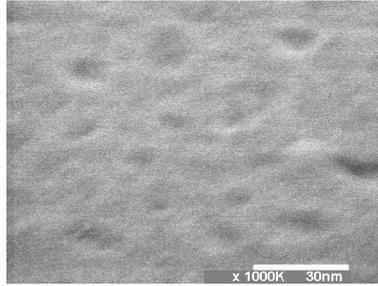


Figure V-17 : Image MEB (tilt 40°) d'une surface de SiO₂ après retrait chimique à l'eau régale de nanocristaux de platine recuits à 850°C.

Ces observations montrent néanmoins que les nanocristaux de platine peuvent eux aussi faire évoluer l'oxyde SiO₂ lorsqu'ils sont recuits à 850°C.

V.2.2.c Mécanismes de dégradation des oxydes par les nanocristaux métalliques

Pour expliquer les phénomènes intervenant dans la dégradation des oxydes SiO₂ par les nanocristaux de nickel et de platine, nous nous référons aux études publiées dans la littérature scientifique.

D'après Fu *et al.* [Fu-07], quatre types d'interactions peuvent avoir lieu entre un plot de métal et l'oxyde SiO₂ : réactions d'oxydo-réduction, formation d'alliages (siliciure de métal), encapsulation des plots par l'oxyde, interdiffusion du métal et de l'oxyde. Nous discutons donc maintenant chacune de ces interactions dans le cas des nanocristaux de nickel et de platine déposés sur l'oxyde SiO₂.

α) Réaction d'oxydo-réduction

La réaction d'oxydo-réduction entre les plots métalliques et l'oxyde SiO₂ correspond à la réaction d'oxydation du métal et à la réduction du silicium (Réaction V-1). Cette réaction est favorisée (sens 1) lorsque le métal est moins noble que le silicium [Beyers-84]. Or le platine et le nickel sont tous les deux plus nobles que le silicium [Ellingham-1], la réaction d'oxydo réduction n'a donc pas lieu ce qui signifie que le métal reste stable sur l'oxyde SiO₂.



β) Formation d'alliages

Prétorius *et al* [Pretorius-78] et Nwandwe *et al.* [Ndwandwe-05] ont étudié les possibilités de réaction entre un métal et l'oxyde SiO₂. Ils ont en particulier étudié la formation de siliciure métallique à l'interface entre le métal et l'oxyde selon la réaction suivante (Réaction V-2) :



Cette réaction est favorisée (sens 1) lorsque l'enthalpie libre de réaction est négative, elle est défavorisée (sens 2) lorsque l'enthalpie libre est positive. Nwandwe *et al.* [Nwandwe-05] ont calculé les valeurs d'enthalpie libre pour différents métaux et les ont reportées sur la Figure V-18. On observe que l'enthalpie libre de réaction est positive pour le nickel et le platine, ces deux métaux ne réagissent donc pas avec l'oxyde SiO₂.

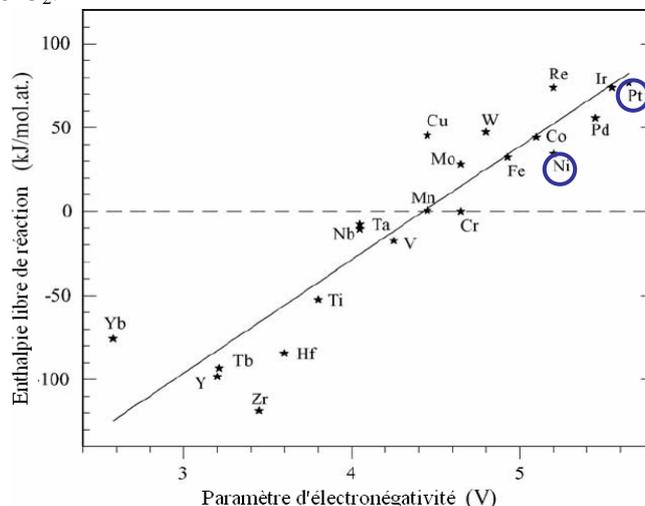


Figure V-18 Enthalpie libre standard de réaction de différents métaux déposés sur oxyde SiO₂.

χ) Encapsulation

Powell *et al.* [Powell-83], ont montré qu'une encapsulation de nanocristaux de platine par un oxyde SiO₂ peut avoir lieu sans qu'il y ait pour autant de réaction chimique entre eux. Fu *et al.* [Fu-05,-07] expliquent ce phénomène par une minimisation de l'énergie du système nanocrystal sur oxyde. Ils précisent de plus que cette encapsulation est possible pour le platine et le nickel déposés sur SiO₂. Nous en déduisons donc que les couronnes d'oxydes que nous avons observées aux pieds de nos nanocristaux de nickel et dans une moindre mesure au pied des nanocristaux de platine est due à ce type d'encapsulation.

δ) Interdiffusion

Différents auteurs ont étudié la diffusion des métaux dans l'oxyde SiO₂ [Dallaporta-90, McBrayer-83,-86, Willis-04]. Le Tableau V-a rassemble les coefficients de diffusion de quelques un de ces métaux dans l'oxyde SiO₂ [Dallaporta-90]. Il montre que les coefficients de diffusion du platine et du nickel sont respectivement $6 \cdot 10^{-6}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ cm².s⁻¹ à 900K. Le nickel diffuse donc plus vite dans l'oxyde que le platine.

métaux	oxydation	T de fusion (°C)	Coeff. de diffusion 900K (cm ² /s)	Réactivité avec SiO ₂
Al	oui	660		oui
Mg	oui	650		oui
Ti	oui	1668		oui
W	oui	3410	$2 \cdot 10^{-6}$	non
Ni	oui	1453	$2 \cdot 10^{-4}$	non
Pd	oui	1552	$5 \cdot 10^{-5}$	non
Pt	non	1796	$6 \cdot 10^{-6}$	non
Cu	oui	1083	$1 \cdot 10^{-4}$	non
Ag	oui	960	$2 \cdot 10^{-8}$	non
Au	non	1063	$8 \cdot 10^{-5}$	non

Tableau V-a Coefficients de diffusion de différents métaux dans l'oxyde SiO₂ à 900K.

Par ailleurs, Dallaporta *et al.* [Dallaporta-90] ont montré que lorsqu'un métal diffuse à travers l'oxyde et qu'il parvient à l'interface silicium/oxyde, une réaction de siliciuration a lieu selon la réaction suivante (Réaction V-3) :



Cette réaction s'accompagne d'un dégagement d'énergie qui entraîne la dégradation et la volatilisation de l'oxyde SiO₂. Nous en déduisons que ce phénomène s'est produit dans le cas de nos nanocristaux de nickel entraînant le perçage des oxydes et la formation de zones siliciurées rectangulaires sur la surface de l'échantillon.

La Figure V-19 résume les mécanismes de dégradation de l'oxyde SiO₂ par le nickel lors d'un recuit en atmosphère inerte que nous avons déduits de nos études et des données bibliographiques.

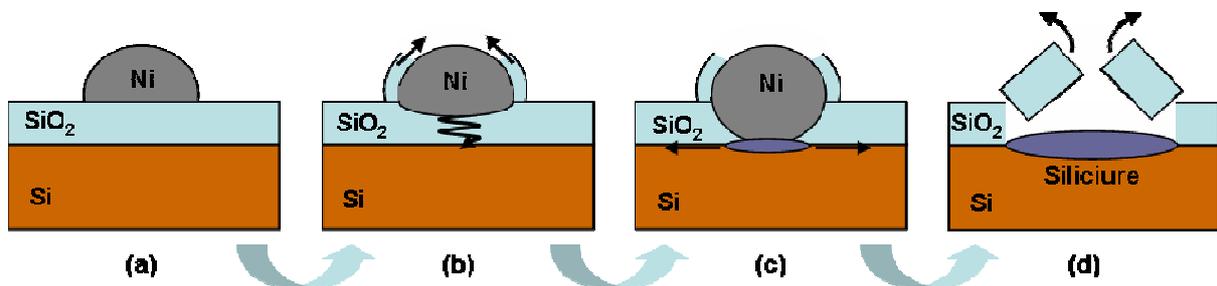


Figure V-19 Mécanismes de dégradation de l'oxyde SiO₂ par les nanocristaux de nickel lors d'un recuit. (a) état initial (b) diffusion du métal à travers l'oxyde et encapsulation du métal par le SiO₂ (c) réaction de siliciuration du métal à l'interface Si-SiO₂ (d) volatilisation du SiO₂ activée par la formation du siliciure.

Deux mécanismes se déroulent simultanément (Figure V-19(b)) : d'une part les nanocristaux sont encapsulés par l'oxyde environnant ce qui conduit à la formation d'une couronne d'oxyde au pied des nanocristaux et d'autre part, la diffusion d'atomes métalliques à travers l'oxyde entraîne la formation d'un siliciure de nickel sous les nanocristaux. Ce siliciure se forme à l'interface entre l'oxyde et le substrat de silicium (Figure V-19(c)), il diffuse latéralement et entraîne la volatilisation de l'oxyde pour aboutir à la formation de zones siliciurées non recouvertes par l'oxyde (Figure V-19(d)).

Dans nos expériences sur les nanocristaux de platine, nous n'avons pas observé de tels phénomènes mais les données bibliographiques signalent toutefois qu'ils peuvent avoir lieu [Fu-07]. Nous supposons que les températures et les temps de recuit n'étaient pas suffisants pour mettre en évidence une telle dégradation de l'oxyde SiO₂.

V.2.3 Conclusion sur la stabilité des métaux sur SiO₂

Nous avons donc montré qu'il est possible de réaliser des nanocristaux de nickel et de platine sur un oxyde SiO₂ par pulvérisation et recuit de couches minces métalliques. Le dépôt de couches très minces (<1nm) de platine a permis de fabriquer des nanocristaux de haute densité (3 10¹² cm⁻²) en utilisant des recuits à des températures comprises entre 400 et 450°C. Nous avons également montré que des recuits à trop haute température (850°C) peuvent entraîner la dégradation des oxydes, particulièrement dans le cas du nickel qui diffuse et s'encapsule dans le SiO₂ menant au perçage de l'oxyde et à sa destruction. Nous avons de plus observé que, dans nos conditions expérimentales, ces dégradations sont importantes pour le nickel mais restent faibles pour le platine. Nous en déduisons que les nanocristaux métalliques sont sensibles à la température et que les bilans thermiques importants sont à proscrire pour les intégrer dans des dispositifs mémoires.

V.3 Propriétés électriques des nanocristaux de platine

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet mémoire des nanocristaux de platine dans des dispositifs simples, en l'occurrence des capacités MOS (Métal Oxyde Silicium).

V.3.1 Elaboration de capacités MOS à nanocristaux de platine

Pour fabriquer nos dispositifs, des nanocristaux de platine ont été élaborés par pulvérisation RF recuit à 400°C. Ces nanocristaux, d'une densité d'environ $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et un diamètre 2,2 nm, ont été déposés sur des oxydes thermiques de 4,5nm d'épaisseur (Figure V-20). Le substrat sous-jacent est en silicium monocristallin (100) de type N. Ensuite, les nanocristaux sont encapsulés par 15 nm d'oxyde déposé à 400°C par dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et enfin, des électrodes carrées en aluminium de 300 µm de côté ont été élaborées par dépôt d'une couche d'aluminium suivie d'une lithographie. Un échantillon témoin sans nanocristaux a également été réalisé de la même manière.

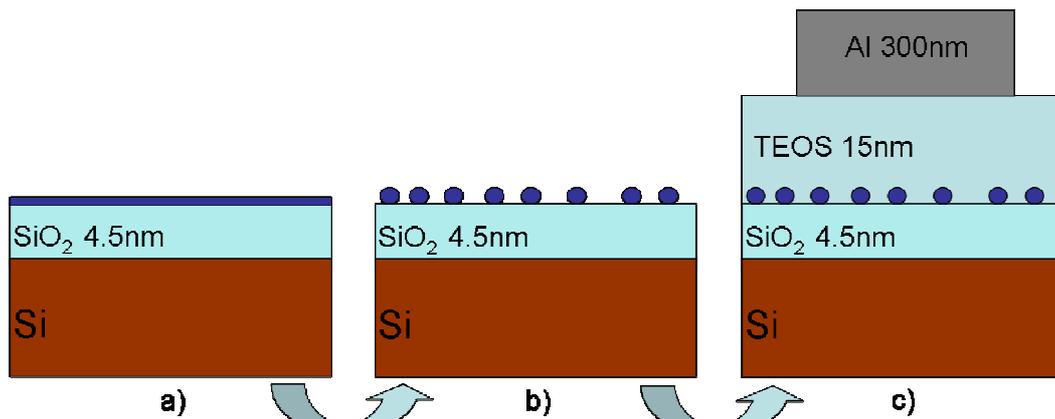


Figure V-20 Etapes de réalisation de capacités MOS à nanocristaux de platine. (a) dépôt de métal sur SiO₂ (b) recuit de démouillage, formation des nanocristaux de platine (c) encapsulation dans l'oxyde TEOS et réalisation des contacts de grille en aluminium.

V.3.2 Résultats électriques

V.3.2.a Mise en évidence du chargement des plots : mesures C(V)

Les propriétés de chargement des nanocristaux sont mises en évidence par la mesure de la capacité des dispositifs en fonction de la tension de grille. Les courbes C(V) sont mesurées à une fréquence de 100 KHz à l'aide d'un capacimètre HP 4284A. Afin de mettre en évidence le chargement des nanocristaux métalliques, des balayages C(V) aller et retour sont réalisés : d'abord du régime d'inversion vers le régime d'accumulation, c'est-à-dire, dans le cas de capacités de type N, d'une tension négative vers une tension positive appliquée sur l'électrode métallique et suivis ensuite d'un balayage dans l'autre sens pour retourner en régime d'inversion. De cette manière, un courant tunnel passe à travers l'empilement de grille lorsque la tension appliquée atteint une valeur suffisante. C'est ainsi qu'il est possible de charger les nanocristaux avec des électrons lorsque la tension appliquée sur les contacts en aluminium est positive et inversement de les décharger en appliquant des tensions négatives.

Par conséquent, en comparaison avec la courbe C(V) de référence obtenue pour des nanocristaux non chargés avec un balayage de -3V à 3V, des décalages apparaissent au niveau de la tension de bande plate (ΔV_{FB}) lorsque les tensions appliquées croissent (Figure V-21). Les décalages vers les tensions positives correspondent au piégeage des électrons dans les nanocristaux ou encore à une opération d'écriture du dispositif mémoire et à l'inverse, les décalages négatifs sont dus à l'enlèvement des électrons, soit à une opération d'effacement voire de sur-effacement de la mémoire (Figure V-21).

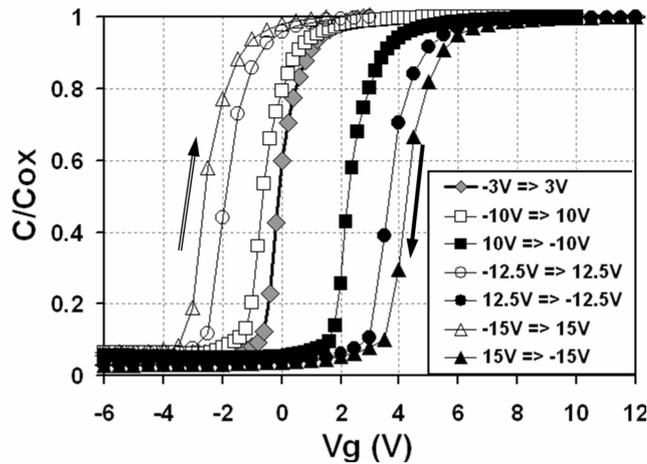


Figure V-21 Courbes C(V) aller et retour mesurées sur une capacité MOS à nanocristaux de platine.

V.3.2.b Fenêtre de programmation

Les valeurs de ΔV_{FB} obtenues expérimentalement en fonction des valeurs absolues des maxima de tension appliquées sont reportées sur la Figure V-22. Deux cas distincts ont été envisagés ici avec d'une part un échantillon comportant des nanocristaux de platine à haute densité et d'autre part une référence sans nanocristaux. La fenêtre de programmation, somme des ΔV_{FB} positifs et négatifs, atteint **7,1V** dans le cas d'un balayage en tension $-16V \Rightarrow 16V \Rightarrow -16V$. Cette valeur est à comparer à la valeur atteinte dans le cas des dispositifs sans nanocristaux où la fenêtre de programmation atteint seulement 0,5V. C'est ici une confirmation de la fonction mémoire des nanocristaux métalliques et de leur rôle dans la rétention des charges.

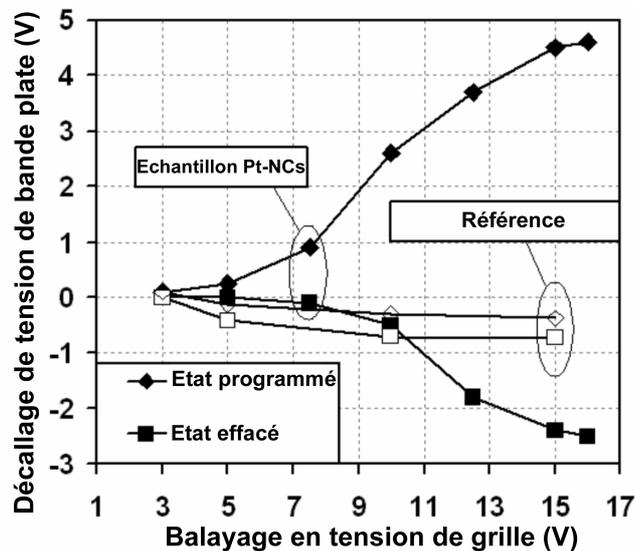


Figure V-22 Décalage de la tension de bande plate de capacités à nanocristaux de platine en fonction de l'amplitude de balayage en tension de grille.

De plus, pour des tensions appliquées plus faibles, par exemple à 7,5V, le ΔV_{FB} positif est de 0,95V alors que le ΔV_{FB} négatif reste négligeable. L'opération d'écriture, c'est-à-dire de chargement d'électrons dans les nanocristaux, est plus aisée que l'opération d'effacement. Notons que dans le cas de l'effacement, plusieurs phénomènes sont envisagés. Il peut s'agir soit d'enlèvement d'électrons disponibles en grand nombre dans les nanocristaux métalliques ou bien d'une injection de trous depuis le substrat. Cette dernière hypothèse est cependant limitée par le fait que, dans notre cas de capacités utilisant un substrat de type N, il n'y a pas de source de porteurs minoritaires (ici les trous). Les

valeurs des fenêtres de programmation atteintes sont toutefois significatives dès les plus faibles tensions de programmation (7V) et donnent à ces dispositifs de très bonnes performances mémoires.

V.3.2.c Calcul du nombre de charges par nanocristal

En utilisant la formule (Equation V-1) qui relie le décalage de tension de bande plate (ΔV_{FB}) avec la capacité de l'oxyde de contrôle (ici un oxyde TEOS) et la densité surfacique de charges, il est possible de déterminer le nombre de charges contenues dans chaque nanocristal.

$$\Delta V_{FB} = - (n \times q) / C_{IPD} \quad \text{Equation V-1}$$

Avec q : charge élémentaire,
 n : densité surfacique de charges
 C_{IPD} : capacité de l'oxyde de contrôle

La capacité de l'oxyde de contrôle s'exprime en fonction de sa constante diélectrique et de son épaisseur équivalente (Equation V-2).

$$C_{IPD} = (\epsilon_{IPD}) / EOT_{IPD} \quad \text{Equation V-2}$$

Avec ϵ_{IPD} : Constante dielectrique de l'oxyde
 EOT_{IPD} : Epaisseur d'oxyde équivalente

Le nombre de charges contenues dans chaque nanocristal s'obtient donc en considérant que la charge totale est uniformément répartie entre les nanocristaux. Ainsi, pour la valeur maximale de $\Delta V_{FB} = 5V$ obtenue expérimentalement, le résultat du calcul est proche de 2 électrons par nanocristal (de diamètre moyen = 2,2 nm).

V.3.2.d Mesures de rétention

En complément des mesures précédentes, le temps de rétention des charges à température ambiante a été évalué. Les résultats sont reportés sur la Figure V-23. Pour cela, deux dispositifs à nanocristaux de platine ont été testés durant environ 4 jours. Le chargement des nanocristaux est effectué au début de l'expérience en appliquant respectivement des tensions positives de +12V et négatives de -15V à ces deux dispositifs. Les tensions utilisées pour la lecture du décalage de la tension de bande plate en fonction du temps, c'est-à-dire pour suivre la perte des charge stockées, sont choisies de manière à ne pas réécrire les dispositifs à chaque lecture. Ainsi pour le dispositif programmé, le balayage de lecture est choisi de 0 à 6V et pour le dispositif qui est sur-effacé, de -3V à 0. A la fin de l'expérience, la tension de bande plate des dispositifs effacés a rattrapé sa valeur initiale alors que dans le cas du chargement des électrons, il reste une fenêtre de programmation de 4,2V environ.

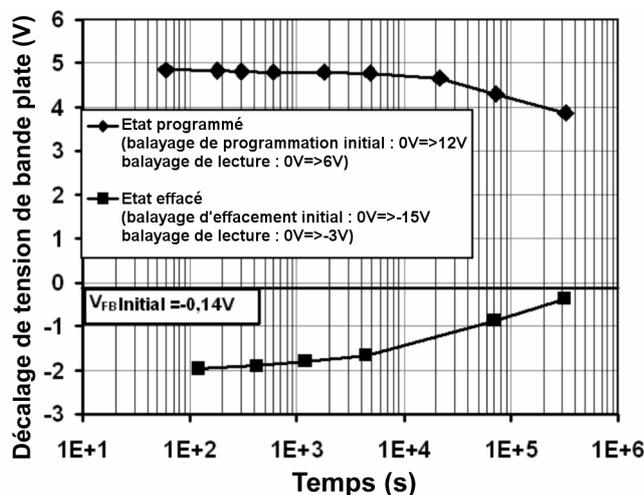


Figure V-23 Evolution des tensions de bande plate de capacités MOS à nanocristaux de platine en fonction du temps pour des états initiaux écrit et sureffacés.

Cela montre des propriétés de rétention très prometteuses étant donné la qualité médiocre de l'oxyde employé comme diélectrique de contrôle. En effet celui-ci, déposé à basse température par PECVD, est de moins bonne qualité en terme d'isolation électrique qu'un oxyde de type HTO déposé à plus haute température. Cependant nous avons choisi cet oxyde PECVD car il a été élaboré à basse température et ne risque donc pas de dégrader les nanocristaux de platine.

Le rôle des nanocristaux métalliques dans la rétention de charge a donc été démontré lors de ces expérimentations, les résultats obtenus en terme de fenêtre de programmation et de temps de rétention sont très prometteurs mais nécessitent néanmoins des améliorations dans la qualité des matériaux employés pour obtenir des performances comparables aux dispositifs mémoires Flash conventionnels.

V.4 Amélioration de la stabilité des nanocristaux métalliques

La volonté d'intégrer des nanocristaux métalliques dans des dispositifs mémoires est justifiée par leurs propriétés électriques. En effet, à la différence des semi-conducteurs, ce sont de très bons conducteurs du courant électrique. Les propriétés physiques qui sont associées à cette caractéristique, telles que la grande densité d'états électroniques, les positionnent comme remplaçants potentiels des nanocristaux de silicium. Les expériences menées dans les parties précédentes ont montré qu'il est possible de fabriquer des nanocristaux métalliques aux caractéristiques morphologiques convenables pour une application mémoire. Toutefois leur tenue en température et leur stabilité dans un empilement mémoire peuvent représenter des difficultés pour leur intégration. Deux procédés innovants visant à stabiliser les nanocristaux métalliques ont été mis en œuvre.

Le premier consiste à réaliser des nanocristaux de silicium par LPCVD puis déposer un film métallique de manière à élaborer un siliciure métallique lors d'un recuit de siliciuration. Les nanocristaux ainsi formés présentent des caractéristiques électriques proches d'un métal pur et, de plus, d'après les études menées par Dallaporta et al. [Dallaporta-90], ont l'avantage d'être plus stable que le métal pur et donc de limiter les risques de dégradation des oxydes de silicium.

Le deuxième procédé consiste à former des nanocristaux métalliques par démouillage puis à les passiver à basse température par réaction avec un précurseur gazeux qui apporte l'élément stabilisant que nous appellerons par la suite l'élément X.

V.4.1 Procédé 1 : Siliciuration de plots de Silicium par le métal

V.4.1.a Principe

Le principe d'élaboration des nanocristaux siliciurés (notés MeSi) envisagé ici consiste à convertir des nanocristaux de silicium en siliciures par réaction avec un métal déposé par dessus. Les nanocristaux de silicium sont élaborés par LPCVD, le métal est ensuite déposé par pulvérisation. Le métal et le silicium interdiffusent lors d'un recuit dit de siliciuration [Massara-93]. Ensuite, le métal excédentaire est retiré par une attaque chimique sélective.

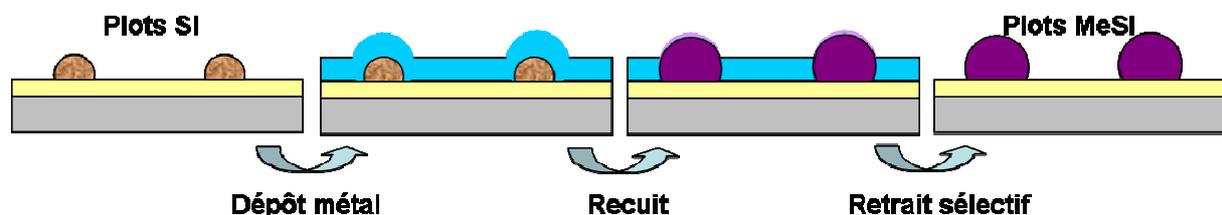


Figure V-24 : Principe de fabrication de nanocristaux de siliciures métalliques à partir de nanocristaux de silicium.

V.4.1.b Essais de siliciuration de nanocristaux de silicium par le platine

La Figure V-25 rassemble les images MEB des nanocristaux de silicium aux différentes étapes du procédé de siliciuration. Les nanocristaux ont initialement une densité de $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (Figure V-25 a).

Ils sont immergés dans une solution de HF diluée afin de retirer la coquille d'oxyde SiO₂ qui les entoure. Nous avons ensuite déposé 1,2 nm de platine par pulvérisation avant de recuire l'échantillon à 400°C. A ce stade, la surface de l'échantillon présente une couche de métal non totalement démouillée (Figure V-25 (b)). Puis nous avons retiré le métal en immergeant l'échantillon dans un bain d'eau régale pour effectuer un retrait sélectif du métal et obtenir des nanocristaux séparés (Figure V-25 (c)).

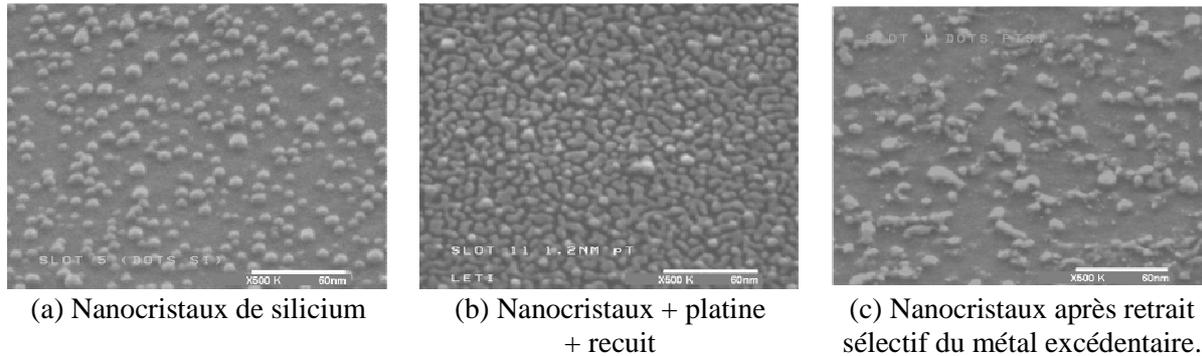


Figure V-25 Image MEB des différentes étapes de siliciuration de nanocristaux de silicium par du platine.

Pour savoir si les nanocristaux ainsi obtenus sont en siliciure de platine, nous avons effectué une analyse XPS et nous l'avons comparée à l'analyse XPS d'une plaque de référence sans nanocristaux de silicium qui a subi les mêmes traitements. Le Tableau V-b rassemble les concentrations relatives des éléments présents sur ces deux échantillons. Il apparaît que la concentration de platine est très faible (<1%) pour les deux échantillons. Nous en déduisons donc que le procédé de siliciuration n'a pas fonctionné dans cette expérience.

	% Pt	% Si	% O
Témoin SiO ₂	0,7	30,7	68,6
Nanocristaux	0,60	31,2	68,2

Tableau V-b Concentrations relatives de Pt, Si, O obtenues par XPS sur un échantillon de nanocristaux siliciurés et un oxyde témoin.

L'obtention de nanocristaux siliciurés par la voie de siliciuration de nanocristaux de silicium est difficile à mettre en œuvre et n'a pas fourni de résultats concluants dans nos expériences. Nous pensons en effet que la coquille d'oxyde qui entoure les nanocristaux de silicium est un obstacle à sa réussite car elle bloque la diffusion du métal dans les nanocristaux. Afin de s'affranchir de cette difficulté, nous avons donc envisagé une autre voie d'élaboration que nous présentons dans la partie suivante.

V.4.2 Procédé 2 : Passivation de nanocristaux métalliques

Nous avons testé ce procédé dans le cas des nanocristaux de platine.

V.4.2.a Principe

Les nanocristaux métalliques sont élaborés à basse température par démouillage d'un film mince de métal, puis passivés dans des conditions appropriées par réaction avec un précurseur gazeux amenant l'élément que nous désignons par la lettre X. L'objectif est de faire réagir localement le précurseur avec les nanocristaux métalliques sélectivement par rapport au substrat.

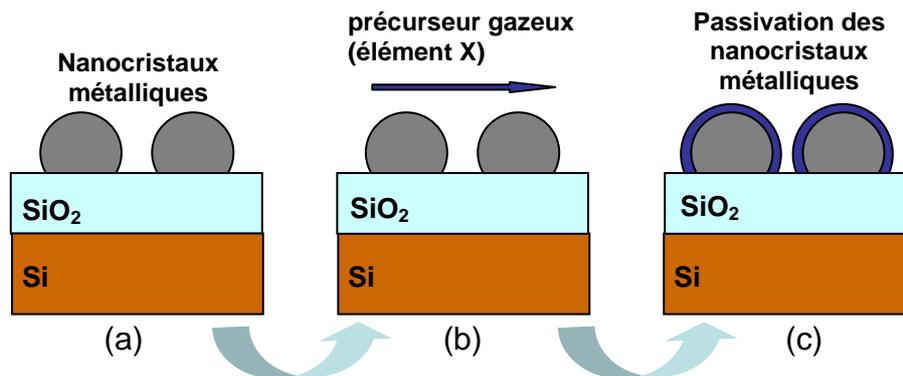


Figure V-26 Principe de passivation de nanocristaux par réaction avec un gaz précurseur de l'élément X. (a) nanocristaux métalliques initiaux (b) réaction sélective d'un précurseur gazeux sur les nanocristaux (c) état final de nanocristaux passivés localement.

Dans le cas particulier du platine, la passivation s'effectue à des températures inférieures à 500°C, suffisantes pour décomposer le précurseur tout en évitant de faire évoluer la densité et la taille des nanocristaux.

Le choix d'utiliser du platine se justifie par son caractère noble et donc par sa capacité à rester à l'état métallique après une exposition à l'atmosphère. Ceci permet de s'affranchir de la nécessité de garder les plots métalliques à l'abri de l'air pour empêcher la formation d'un oxyde natif en surface des plots. Cet oxyde pourrait en effet faire office de barrière de diffusion et empêcher une passivation correcte des nanocristaux métalliques.

V.4.2.b Mise en évidence de la passivation

La passivation des plots de platine a tout d'abord été testée avec des nanocristaux de platine d'une densité d'environ $8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et des diamètres de 5 à 20 nm environ. Les températures de réaction T_1 et T_2 que nous avons choisies tout au long de ces expériences sont comprises entre 50 et 500°C avec $T_1 < T_2$.

La pression du gaz précurseur est très faible de manière à favoriser la sélectivité de la réaction par rapport au substrat et les temps de procédés t_1 et t_2 durent quelques dizaines de secondes avec $t_1 < t_2$.

α) Images MEB des plots de platine passivés

Les images reportées sur la Figure V-27 montrent l'évolution des nanoplots de platine en fonction du temps de réaction avec le précurseur gazeux à T_1 . La comparaison des images (a) et (b) montre que la réaction entre le métal et le précurseur gazeux démarre dès les temps de traitement courts. Les plots apparaissent clairement plus gros sur l'image (b) et commencent à coalescer pour un temps plus long (image (c)).

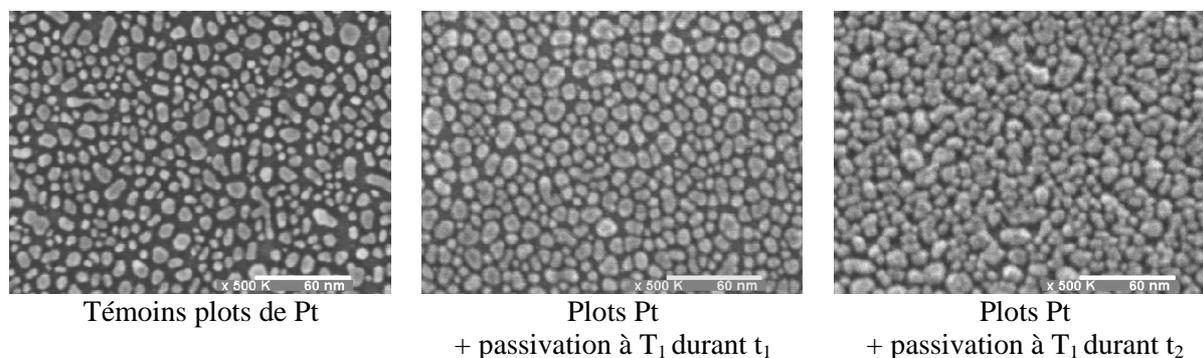


Figure V-27 : Images MEB de nanocristaux de platine et de nanocristaux de platine traités avec le précurseur de l'élément X.

Ces résultats sont reportés sur le graphe de la Figure V-28. L'analyse des images MEB montre l'évolution de la surface couverte par les plots en fonction du temps de passivation pour les températures de T_1 et T_2 . Il y apparaît que les réactions, aux incertitudes de mesures près, sont similaires pour les deux températures.

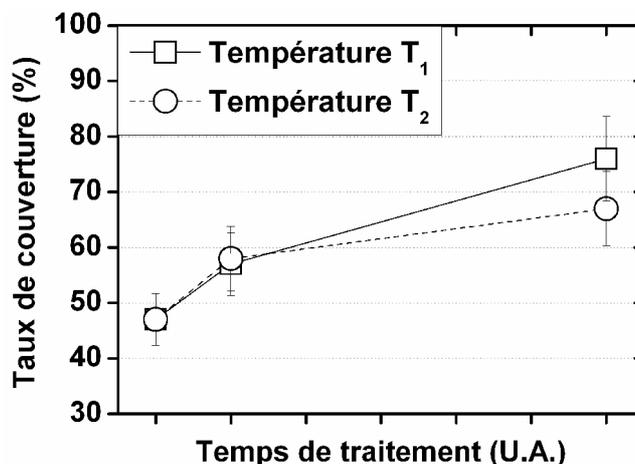


Figure V-28 : Evolution de la surface couverte par les nanocristaux de platine en fonction du temps de passivation pour deux températures différentes.

Cette analyse d'images confirme donc le fait qu'une réaction du précurseur a lieu entraînant le grossissement des plots de platine.

β) Diffraction des Rayons X (XRD)

Des analyses par diffraction des rayons X en incidence rasante donne des informations sur l'évolution de la structure cristalline des nanocristaux de platine lors de la passivation (Figure V-29). Les pics de diffraction qui apparaissent sont moins bien résolus que dans le cas d'un matériau massif à cause de la petite taille des cristaux analysés et le bruit de fond est important car la quantité de matière qui diffracte les rayons incidents est très faible. Cependant les pics de type (a) qui ont été enregistrés sur les plots de platine de référence correspondent effectivement à des pics caractéristiques du platine. Ces pics de référence évoluent durant le traitement de passivation. En effet, durant les temps courts de passivation (t_1), une disparition des pics caractéristiques du platine est observée.

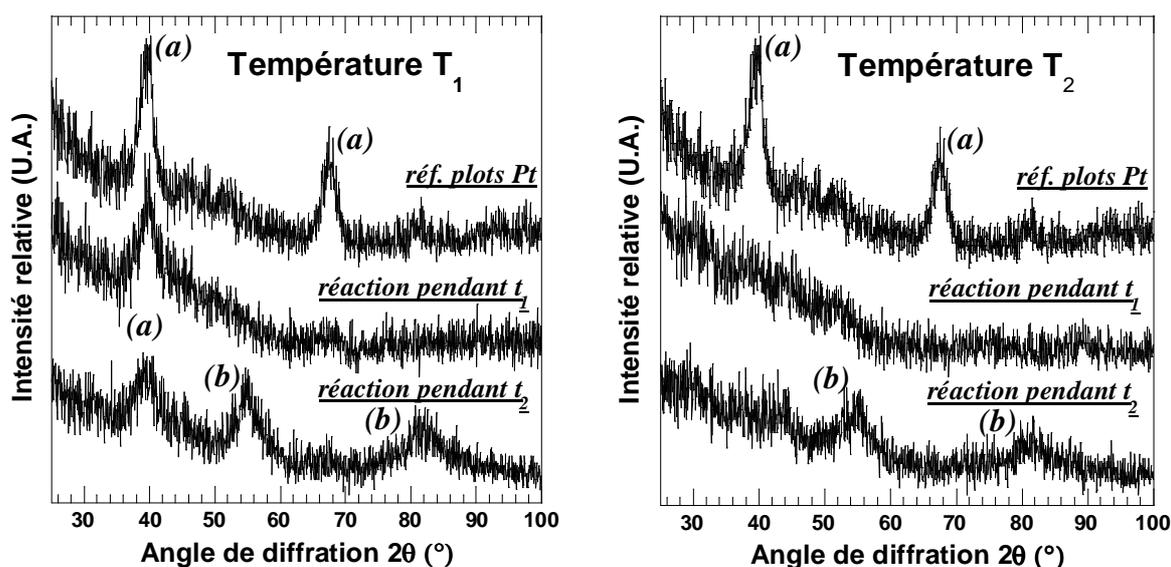


Figure V-29 : Diffractogrammes obtenus par diffraction X sous incidence rasante de nanocristaux de platine passivés à T_1 et T_2 durant t_1 et t_2 .

Dans le cas de la passivation à T_2 , les deux pics disparaissent en même temps alors qu'à T_1 , c'est seulement le pic situé à $2\theta=69^\circ$ qui disparaît. Ensuite pour les temps de réaction les plus longs de nouveaux pics notés (b) apparaissent à des positions différentes des premiers. Etant donné leur manque de résolution il est difficile de déterminer avec précision à quelle phase ces pics correspondent exactement. Il est tout de même possible de conclure que l'évolution des diffractogrammes montre que soit les nanoplots de platine cristallisé disparaissent progressivement jusqu'à leur totale consommation, soit ils deviennent trop petits pour faire diffracter le rayonnement X. De plus une nouvelle phase cristalline apparaît au bout d'un temps de réaction suffisamment long. Cette phase est attribuée à une forme d'alliage de platine PtX (X étant l'élément d'alliage apporté par le précurseur gazeux).

χ) Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Des informations complémentaires sont fournies par des caractérisations en Spectroscopie de photoélectrons (XPS). La Figure V-30, fournit les spectres haute résolution des niveaux électroniques 4f du platine pour les plots de platine témoins et les plots de platine passivés pendant t_1 à T_1 et T_2 .

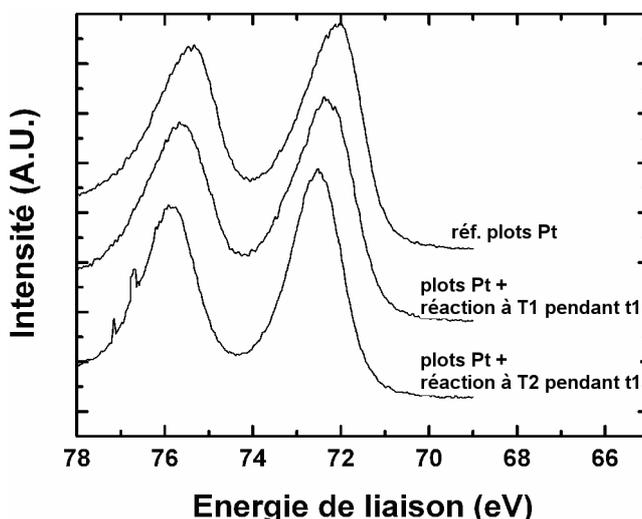


Figure V-30 : Spectres Pt(4f) de plots de Pt sur SiO_2 avant et après réaction avec le précurseur de l'élément X à T_1 pendant t_1 et t_2 .

Les spectres Pt(4f) sont formés de deux composantes distinctes qui correspondent aux électrons des niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ pour lesquels l'énergie liaison est légèrement différente. La position suivie pour déterminer l'environnement chimique du platine est le pic $4f_{7/2}$ situé à la plus basse énergie de liaison, ici entre 72 et 73 eV. Le signal des plots Pt de référence est mesuré à une énergie de liaison de 72 eV environ, cette valeur est un peu élevée pour du platine pur attendu à 71,2 eV. Cependant il a été montré que le signal émis par des nanoplots métalliques peut être décalé vers les hautes énergies du fait de leur petite taille.

Les positions comparées d'échantillon à échantillon montrent un décalage vers les hautes énergies de liaisons pour les nanocristaux passivés en restant toutefois dans une fourchette inférieure à 0,8 eV. Les liaisons du platine évoluent donc lors de la réaction de passivation et de l'ajout de l'élément X.

Les analyses XPS et de diffraction des rayons X ont donc confirmé la réaction entre les nanocristaux de platine et l'élément X apporté lors de la passivation.

V.4.2.c Oxydation des nanocristaux passivés

Le but recherché lors de la passivation des nanocristaux métalliques est d'améliorer leur stabilité en température en vue d'une intégration dans des dispositifs mémoires. Il est en particulier nécessaire de

connaître le comportement de ces objets lors d'un recuit sous atmosphère oxydante comme par exemple lors du dépôt de l'oxyde de contrôle. Les spectres XPS de l'élément X de 2 échantillons de nanocristaux de platine passivés sont reportés sur la Figure V-31. Le premier échantillon est constitué de nanocristaux passivés à T_2 pendant t_1 secondes et le second échantillon a, après la passivation, été soumis à un recuit à 650°C pendant 300 secondes à pression atmosphérique dans un mélange d'argon et d'oxygène. Le four utilisé pour ce recuit est un four tubulaire d'oxydation et de recuit de petits échantillons (quelques mm). Son utilisation, dans ce cas, a pour but de simuler le budget thermique et les conditions légèrement oxydantes d'un enfournement en machine de dépôt d'oxyde de type HTO (High Temperature Oxyde).

Le spectre du premier échantillon comporte 2 pics distincts notés (a) et (b) : le pic (a) est attribué aux liaisons oxydées de l'élément X, le pic (b) est attribué à des liaisons de type X-Pt caractéristiques d'un alliage entre le platine des nanocristaux et l'élément X.

Lors du recuit oxydant, ce pic (b) disparaît du spectre l'élément X alors que le pic (a) reste présent. Cela témoigne d'une disparition des liaisons X-Pt. Dans le même temps, les spectres enregistrés sur le pic Pt(4f) de ces mêmes échantillons (non fourni ici) ne montre pas de décalage significatif, il est donc possible de confirmer que le platine n'est pas oxydé. En définitive, nous concluons à une oxydation de l'élément X contenu dans l'alliage X-Pt des nanocristaux (coquille des nanocristaux) et à un cœur en métal.

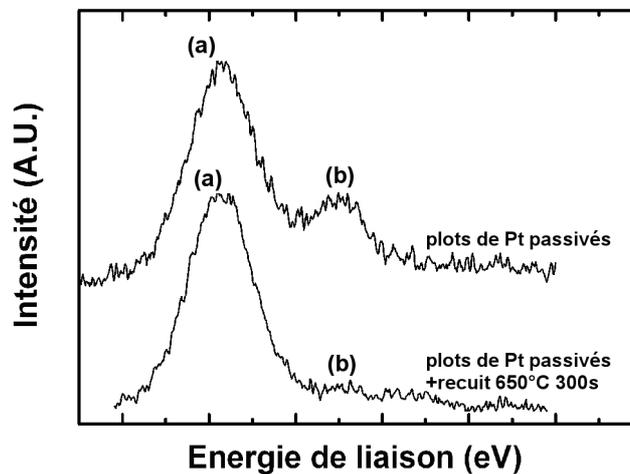


Figure V-31 Spectres Si(2p) de plots de platine passivés avant et après recuit oxydant.

L'image MEB de la Figure V-32 illustre ces conclusions, il apparaît en effet clairement une structure cœur-coquille sur ces nanocristaux de platine passivés à T_2 durant t_1 et recuits à 650°C pendant 300 secondes. Le cœur des nanocristaux, en contraste brillant est attribué au métal, alors que la périphérie des nanocristaux est attribuée à l'oxyde de l'élément X formé à la fois de manière native lors de l'exposition des nanocristaux passivés à l'oxygène de l'air et de manière forcée lors du recuit oxydant.

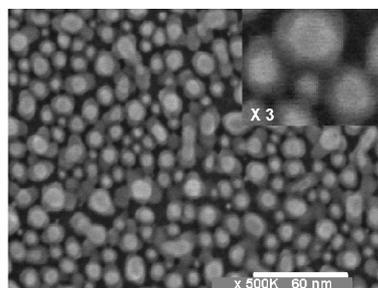


Figure V-32 Image MEB de nanocristaux de platine passivés et réoxydés.

La simulation d'une étape d'encapsulation des nanocristaux passivés par un recuit en conditions oxydantes a permis de décrire l'évolution des nanocristaux. Ceux-ci s'oxydent en surface conduisant à la formation d'une coquille en oxyde de l'élément X alors que leur cœur reste métallique.

V.4.2.d Tenue en température des plots haute densité

Les expériences de recuit des nanocristaux de platine passivés ont montré la formation d'une coquille d'oxyde, il est maintenant nécessaire de montrer les propriétés de préservation de la morphologie des nanocristaux lors de l'encapsulation. Pour cela, les mêmes traitements de passivation sont effectués sur des nanocristaux de très haute densité ($3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) et de petite taille (2-3 nm). Les conditions de traitement sont adaptées à ces petits cristaux, la température choisie est de T_1 et le temps de réaction avec le précurseur gazeux est de l'ordre de t_1 . Afin de forcer la formation à basse température de la coquille de d'oxyde qui entoure ces nanocristaux, les échantillons ont été immergés durant 300 secondes dans un bain de CARO dilué ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

α) Tenue au recuit

Les images MEB de la Figure V-33 mettent en évidence l'effet de la passivation sur la tenue de ces nanocristaux haute densité lors d'un recuit similaire à celui décrit dans le paragraphe précédent, soit 300s à 650°C et à pression atmosphérique sous argon et oxygène. L'image (a) montre la morphologie des nanocristaux métalliques initiaux, l'image (b) est un échantillon de référence de nanocristaux de platine non passivés et recuits à 650°C , l'image (c) est un échantillon avec les nanocristaux passivés et recuits. La comparaison de ces trois images met en évidence l'effet très significatif de l'étape de passivation sur la stabilité en température des nanocristaux de platine. Alors que leur densité est divisée par 15 lorsque aucun traitement n'est effectué, les nanocristaux passivés gardent une densité très élevée et une petite taille. Il semble tout de même que la morphologie des nanocristaux ne soit pas restée totalement figée, la dispersion en taille parait avoir un peu augmentée. Toutefois, l'effet bénéfique du traitement de passivation sur la tenue des nanocristaux métalliques à un recuit à haute température a été ici clairement démontré.

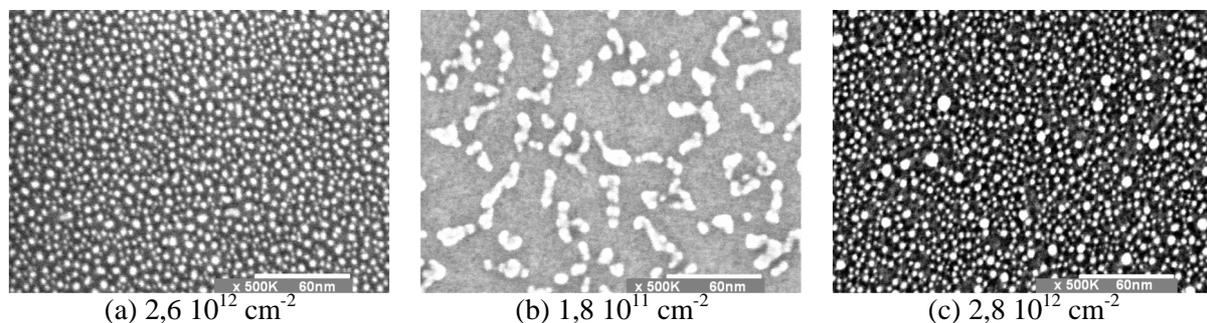


Figure V-33 : (a) Nanocristaux de platine sur SiO_2 . (b) Nanocristaux de platine sur SiO_2 recuits à 650°C pendant 5 min. (c) Nanocristaux de platine sur SiO_2 passivés puis recuits à 650°C pendant 5 min.

β) Tenue à l'encapsulation HTO

La tenue des nanocristaux passivés vis-à-vis des recuits haute température et en atmosphère légèrement oxydante a été démontrée dans le paragraphe précédent. Cette démonstration ouvre la voie à une intégration des nanocristaux de platine dans un dispositif mémoire. Afin de montrer complètement la compatibilité de ce procédé avec une filière mémoire 200 mm, un échantillon de nanocristaux de platine identique à l'échantillon de la Figure V-33 (a) a été introduit, après passivation, dans un four tubulaire vertical de dépôt d'oxyde SiO_2 à pression réduite. Nous avons ainsi déposé 10 nm d'oxyde HTO à 730°C sur les nanocristaux.

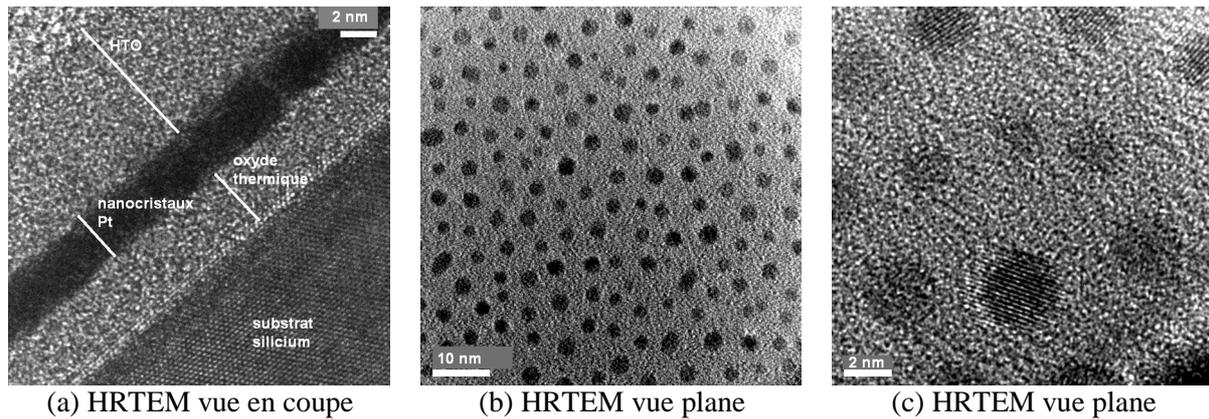


Figure V-34 Images HRTEM de nanocristaux de platine siliciurés et encapsulés dans un oxyde HTO déposé à 730°C.

Les images TEM haute résolution de la Figure V-34 montrent des vues en coupe d'une part (a) et plane d'autre part (b et c) de l'échantillon des nanocristaux de platines encapsulés dans l'oxyde. L'image en coupe confirme que le procédé a permis d'encapsuler les nanocristaux de platine entre les deux couches d'oxyde, l'une est l'oxyde thermique d'une épaisseur initiale de 4,5 nm sur lequel sont déposés les nanocristaux, l'autre est l'oxyde HTO déposé. Les nanocristaux apparaissent en contraste sombre et ne sont pas discernables les uns des autres sur la vue en coupe, ce sont les vues planes qui permettent de confirmer l'isolation des nanocristaux, leur petite taille, leur grande densité (image (b)) et leur nature cristalline (image (c)).

En conclusion ces images montrent qu'il est possible d'encapsuler à haute température des nanocristaux métalliques de taille nanométrique et de grande densité dans des oxydes couramment utilisés en microélectronique et élaborés à plus haute température que la température de formation initiale des nanocristaux.

V.5 Conclusion du chapitre V

Ce chapitre a été consacré à l'intégration de nanocristaux métalliques dans les dispositifs mémoires Flash à nanocristaux en remplacement des nanocristaux de silicium. Les motivations de ce changement sont fondées sur les propriétés électriques des nanocristaux métalliques qui sont potentiellement avantageuses par rapport à celles de leurs homologues semi-conducteurs.

Cette volonté a donc conduit à évaluer la faisabilité d'une telle intégration dans des dispositifs mémoires. C'est la stabilité thermodynamique qui, la première, permet de sélectionner certains métaux candidats plutôt que d'autres. Ainsi les métaux tels que l'aluminium et le titane potentiellement instables lorsqu'ils sont en contact avec de l'oxyde de silicium ne sont pas choisis. Au contraire, des métaux plus nobles que le silicium semblent présenter un meilleur potentiel.

Le choix d'une méthode d'élaboration simple et réalisable avec des équipements conventionnels a ensuite été pris en compte. C'est pour cette raison que le dépôt d'une couche mince de métal sur un film d'oxyde de silicium suivi d'un recuit d'agglomération a été choisi. Cette méthode simple utilise des techniques de dépôt courantes en microélectronique, telles que la pulvérisation cathodique suivie de recuits in-situ qui permettent d'éviter l'exposition à l'atmosphère des métaux avant la formation des nanocristaux. Les études expérimentales se sont alors portées sur des métaux présents dans le domaine de la microélectronique. Ils permettent une élaboration dans des équipements de génération 200 mm en vue d'une intégration dans une filière mémoire conventionnelle. Le choix du platine et du nickel s'est donc avéré le plus favorable.

La faisabilité de nanocristaux de platine et de nickel a été démontrée et des résultats compatibles avec les spécifications des dispositifs mémoires ont été obtenus en terme de taille et de densité dans le cas du platine. Il a également été montré que ces métaux ne sont pas complètement inertes vis-à-vis du substrat d'oxyde et qu'ils peuvent même conduire à la destruction de l'oxyde de silicium.

CHAPITRE V : Nanoparticules métalliques

La volonté d'améliorer la tenue de ces objets en température dans des conditions oxydantes a alors orienté la recherche vers la passivation des nanocristaux de platine. Cette dernière est basée sur la réalisation de nanocristaux métalliques par la méthode de dépôt suivi d'un recuit de démouillage, et sur la réaction postérieure entre les nanocristaux de métal et un précurseur gazeux réagissant à basse température. Cette réaction permet d'obtenir des particules nanométriques avec une structure cœur-coquille où le cœur est de nature métallique et la coquille est en oxyde protecteur. La réalisation de ces objets a donc ouvert la voie à une intégration des nanocristaux métalliques dans des dispositifs mémoire. En améliorant leur tenue en température ils permettent de réaliser des empilements mémoires avec des procédés chauds usuellement utilisés dans les filières microélectroniques.

Ensuite les nanocristaux les plus denses ont été intégrés dans les dispositifs de type capacités MOS afin d'évaluer les performances de rétention de charges des nanocristaux métalliques. Ces dispositifs ont permis de montrer que les nanocristaux métalliques présentent effectivement une fonction de stockage de charge comme attendu. Cependant des expériences complémentaires sont encore à effectuer dans les cas de dispositifs mémoires réels, c'est-à-dire basés sur une technologie de transistors mémoires Flash.

Références bibliographiques du chapitre V

- [Barin-89] Barin, “*Thermochemical data of pure substances*”, Weinheim, VCH, 1989.
- [Beyers -84] R. Beyers, “*Thermodynamic considerations in refractory metal-silicon-oxygen systems*”, Journal of Applied Physics, **56** (1), pp. 147-152, 1984.
- [Bordoloi-83] A.K. Bordoloi, S. Auluck, “*Electronic structure of platinum*”, Journal of physics F: metal Physics, **13**, pp. 2101-2105, 1983.
- [Dallaporta-90] H. Dallaporta, M. Liehr, J.E. Lewis, “*Silicon dioxide defects induced by metal impurities*”, Physical Review B, **41** (8), 1990, pp. 5075-5083.
- [Ellingham-1] diagrammes d’Ellingham :
http://www.chem.mtu.edu/skkawatr/skkres_files/MY2200.Primary.Metal.2002.pdf
- [Eppler -00] A.S. Eppler, G. Rupprechter, E.A. Anderson, G.A. Somorjai, “*Thermal and Chemical Stability and Adhesion Strength of Pt Nanoparticle Arrays Supported on Silica Studied by Transmission Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy*”, Journal of Physical Chemistry B, **104**, pp. 7286-7292, 2000..
- [Fu-05] Q. Fu, T. Wagner, S. Olliges, H.-D. Carstangen, “*Metal-oxide interfacial reactions: Encapsulation of Pd in TiO₂ (110)*”, Journal of Physical Chemistry B, **109**, pp 944-951, 2005.
- [Fu-07] Q. Fu, T. Wagner, “*Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces*”, Surface Science Reports, **62**, pp 431-498, 2007.
- [Goislard de Monsabert-06] T. Goislard de Monsabert, “*Couches de nanotubes et filaments de carbone pour l’émission froide d’électrons - Intégration au écrans plats à émission de champ*”, Thèse, Université J. Fourier, Grenoble. 2006.
- [Hou-06] T.-H. Hou, C. Lee, V. Narayanan, U. Ganguly, E.C. Kan, “*Design Optimization, of Metal Nanocrystal Memory-Part I: Nanocrystal Array Engineering*”, IEEE Transaction on Electron Devices, **53** (12), pp. 3095-3102, 2006.
- [Kitakatsu-98] N. Kitakatsu, V. Maurice, C. Hinnen, P. Marcus, “*Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni(111)*”, Surface Science, **407**, pp. 36-58, 1998.
- [Lee-00] P.S. Lee, D. Manginck. K.L. Pey, J. Ding, J.Y. Dai, C.S. Ho, A. See, “*On the Ni-Si phase transformation with/wihtout native oxide*”, Microelectronic Engineering, **51-52**, pp. 583-594, 2000.
- [Massara-93] R. Massara, P. Feshotte, “*Le système binaire Pt-Si*”, Journal of alloys and compounds, **201**, pp. 223-227, 1993.
- [McBrayer-83] J.D. McBrayer, Thèse de doctorat, Stanford Electronics Laboratories, Stanford University, Stanford, California, 1983.
- [McBrayer-86] J.D. McBrayer, R.M. Swanson, T.W. Sigmon, “*Diffusion of Metals in Silicon Dioxide*”, Journal of The Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology, pp. 1242-1246, June 1986.

CHAPITRE V : Nanoparticules métalliques

- [Molas-06] G. Molas, D. Deleruyelle, B. De Salvo, G. Ghibaudo, M. Gely, L. Perniola, D. Lafond, S. Deleonibus, “*Degradation of Floating-Gate Memory Reliability by Few Electron Phenomena*”, IEEE Transaction on Electron Devices, 53 (10), pp. 2610-2619, 2006.
- [Mullins-57] W.W. Mullins, “*Theory of Thermal Grooving*”, Journal of Applied Physics, **28** (3), pp. 333-339, 1957.
- [Ndwandwe-05] O.M. Ndwandwe, Q.Y. Hlatshwayo, R. Pretorius, “*Thermodynamic stability of SiO₂ in contact with thin metal films*”, Materials Chemistry and Physics, **92** (2005) pp. 487-491.
- [Powell-83] B.R. Powell et S.F. Whittington, ‘*Encapsulation: A new mechanism of catalyst deactivation*’, journal of catalysis, **81**, p 382, 1983.
- [Pretorius-78] R. Pretorius, J.M. Harris, M.-A. Nicolet, “*Reaction of thin films with SiO₂ substrates, Solid –State Electronics*”, 21, pp. 667-675, 1978.
- [Srolovitz-95] D.J. Srolovitz, M.G. Goldiner, “*The Thermodynamics and Kinetics of film Agglomeration*”, Journal of Materials, tutorial pp. 31-36 et 76-77, 1995.
- [Srolovitz-86.1] D.J. Srolovitz, S.A. Safran, “*Capillary instabilities in thin films. I. Energetics*”, Journal of Applied Physics, **60** (1), pp. 247-254, 1986.
- [Srolovitz-86.2] D.J. Srolovitz, S.A. Safran, “*Capillary instabilities in thin films. II. Kinetics*”, Journal of Applied Physics, **60** (1), pp. 255-260, 1986.
- [Takahashi-85] Y. Takahashi, H. Ishii, J. Murota, “*New platinum silicide formation method using reaction between platinum and silane*”, Journal of Applied Physics, Vol. **58** (8), pp. 3190-3194, 1985.
- [Willis-04] B.G. Willis, D.V. Lang, “*Oxidation mechanism of ionic transport of copper in SiO₂ dielectrics*”, Thin Solid Films, **467**, pp. 284-283, 2004.

Conclusion générale

Nous avons introduit dans le premier chapitre les mémoires Flash à nanocristaux de silicium et les mémoires à nanocristaux métalliques comme des alternatives prometteuses aux grilles flottantes en silicium poly-cristallin des mémoires Flash conventionnelles. Puis, dans le deuxième chapitre nous avons présenté les équipements de fabrication et les méthodes de caractérisation des nanocristaux que nous avons utilisés dans ce travail de thèse.

Les choix technologiques et les premiers résultats expérimentaux exposés dans le troisième chapitre ont permis de définir notre meilleure voie d'intégration des nanocristaux de silicium en filière industrielle 200 mm d'ATMEL Rousset. A cette occasion, nous avons présenté les possibilités d'enchaînement des étapes technologiques qui nous garantissent de conserver au mieux l'intégrité des nanocristaux de silicium. Notre voie d'intégration dans des puces mémoires complètes a consisté à fabriquer en premier les transistors et les circuits périphériques puis les cellules mémoires, ce qui a pour effet de protéger les nanocristaux de traitements thermiques oxydants potentiellement destructeurs.

Dans un deuxième temps, la problématique de l'intégration des nanocristaux à l'échelle de l'empilement de grille a été abordée. Nous avons montré que les procédés de fabrication développés en laboratoire sont transférables à une filière industrielle avec notamment l'utilisation d'un procédé en deux étapes pour l'élaboration des nanocristaux de silicium. Ce procédé permet de contrôler séparément la densité et la taille des nanocristaux de silicium. Nous avons de plus vérifié que des oxydes de grille industriels tels que les oxydes ISSG et les oxydes WET sont compatibles avec les procédés de dépôt des nanocristaux et confirmé l'intérêt de la préparation de la surface des oxydes par un traitement pré-dépôt à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique dilué. Enfin nous avons abordé dans ce chapitre la problématique de l'encapsulation des nanocristaux de silicium dans des oxydes déposés à haute température (oxydes HTO) en mettant au point des procédés de densification des oxydes non oxydants qui permettent d'améliorer la qualité électrique des oxydes.

Ensuite, dans le quatrième chapitre, les procédés de nitruration des nanocristaux de silicium par l'ammoniac NH_3 et le monoxyde d'azote NO ont été étudiés. Des études sur pleine plaque ont été menées pour mesurer l'effet de la nitruration sur la résistance à l'oxydation d'oxydes chimiques. Ces oxydes chimiques, élaborés par immersion de plaques de silicium (100) dans une solution aqueuse ozonée sont semblables à l'oxyde qui entoure les nanocristaux de silicium. Leur étude est un moyen simple d'étudier les procédés de nitruration. Nous avons ainsi mis au point des procédés de nitruration sous NH_3 à pression réduite (1 Torr) dans la gamme de température 650-750°C et sous NO à pression atmosphérique à 950°C. Puis des caractérisations XPS en laboratoire ont permis de montrer que l'azote se fixe à l'interface Si-SiO_2 et de décrire les liaisons chimiques de ces oxydes nitrurés, de type Si-N(H)_x ($0 < x < 3$) pour NH_3 et de type $\text{N[Si(O-)}_3\text{]}_3$ pour NO . Ces procédés ont été ensuite transférés aux nanocristaux de silicium. Nous avons mis en œuvre une méthode de caractérisation par XPS originale qui consiste à déposer les nanocristaux sur une couche d'alumine Al_2O_3 de manière à sonder spécifiquement les nanocristaux en s'affranchissant du signal du substrat de silicium. En utilisant de plus les installations XPS à haute résolution du synchrotron ELETTRA, nous avons pu caractériser finement les nanocristaux nitrurés sous NH_3 . Nous avons montré que dans nos conditions de nitruration, l'azote se fixe sur les nanocristaux de silicium sans consommer totalement leur cœur en silicium, entraînant toutefois une recroissance de la coquille des nanocristaux évaluée par XPS à environ 1,4 nm. Nous avons de plus déduit de cette étude un profil de répartition de l'azote à l'échelle de l'oxyde qui entoure les nanocristaux et montré que l'azote se fixe dans l'oxyde sous la forme de liaisons $(\text{Si})_2=\text{N-H}$ et $\text{Si-N}=(\text{H})_2$ et sous la forme de liaisons $(\text{Si})_3\equiv\text{N}$ à l'interface entre la coquille de SiO_2 et le cœur en silicium. Des caractérisations par microscopie électronique (MEB et TEM) ont confirmé la croissance de la coquille des nanocristaux lors de la nitruration sous NH_3 .

Pour valider l'intérêt des traitements de nitruration, des cellules et des puces mémoires intégrant des nanocristaux nitrurés sous NH_3 et sous NO ont été réalisées dans une filière industrielle d'ATMEL

Rousset. Nous avons ainsi montré que les performances des cellules mémoires à nanocristaux nitrurés sont équivalentes à celles des cellules à nanocristaux non nitrurés lorsqu'on emploie des traitements non oxydants. Puis nous avons démontré l'effet de la nitruration lors de l'emploi de traitements oxydants postérieurs à l'élaboration des nanocristaux. Les cellules avec des nanocristaux nitrurés avec NH_3 et NO ont conservé des fenêtres de programmation d'environ 1 V là où les nanocristaux non nitrurés ont perdu leur effet mémoire. Enfin, des puces mémoires de 32 Mbits à nanocristaux nitrurés sous NO ont atteint des fenêtres de programmation de 3V avec des répartitions statistiques suffisamment resserrées pour définir des états écrits et effacés distincts pour toutes les cellules.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié la faisabilité de grilles flottantes à nanocristaux métalliques. Des nanocristaux de platine et de nickel ont été réalisés par dépôt par pulvérisation et recuit de démouillage. Nous avons montré que la densité des nanocristaux dépend essentiellement de la quantité initiale de métal déposée. Les densités les plus élevées ont été obtenues dans le cas du platine avec une densité de $3 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ pour une taille moyenne de 2 nm. Nous avons intégré ces nanocristaux dans des dispositifs mémoires simples -des capacités MOS- afin de démontrer un effet mémoire potentiel. Des fenêtres de programmation supérieures à 7 V ont été atteintes. Nous avons de plus analysé les difficultés d'intégration de ces nanocristaux métalliques notamment en étudiant la dégradation des oxydes tunnel par le nickel lors de recuits à 850°C. Ces expériences ont montré que le métal s'encapsule et diffuse dans l'oxyde finissant par le volatiliser. Nous avons mis en évidence ce phénomène dans le cas du nickel et les expériences publiées dans la littérature scientifiques montrent que ces phénomènes peuvent apparaître dans le cas du platine. C'est pourquoi nous avons proposé et validé une méthode de traitement des nanocristaux de platine qui permet de passiver les nanocristaux pour améliorer leur tenue en température. Nous avons ainsi réussi à intégrer des nanocristaux de platine à haute densité dans un oxyde HTO déposé à 730°C. La mise au point de ce procédé ouvre la voie à l'intégration des nanocristaux métalliques en filière industrielle 200 mm.

A ce jour, plusieurs défis restent à relever pour voir les nanocristaux de silicium et/ou les nanocristaux métalliques intégrés dans des dispositifs mémoires commerciaux. Au niveau des nanocristaux de silicium, des optimisations de dimensionnement des cellules mémoires et des études complémentaires de procédés -de nitruration notamment- sont encore à réaliser pour atteindre les spécifications recherchées pour les puces mémoires commerciales. Cette technologie est toutefois beaucoup plus avancée que celle des nanocristaux métalliques. Dans leur cas, nous avons développé une filière 200 mm, potentiellement compatible en termes de procédés d'élaboration avec la technologie des mémoires flash. La réalisation de capacités et transistor mémoire MOS sont prévus sur substrats 200 mm pour déterminer les caractéristiques électriques des mémoires à nanocristaux de platine.

Résumé

Aujourd'hui, les développements des dispositifs mémoire non volatile de type Flash se font à la fois pour des architectures mémoire dites "stand-alones" (plans mémoire de densité de plus en plus élevée de l'ordre de quelques gigabits), et pour des architectures dites "embedded" (embarquées), facilement intégrables dans des circuits logiques très basse consommation. En vue de pousser toujours plus loin la miniaturisation des dispositifs électroniques, les industriels du secteur de la microélectronique portent aujourd'hui beaucoup d'attention aux mémoires non volatiles à pièges discrets. L'idée de base est de remplacer la grille flottante continue des mémoires FLASH actuelles par une multitude de sites discrets de piégeage. Dans le cadre de cette thèse, les pièges discrets sont constitués de nanocristaux de silicium ou métalliques (Ni et Pt). Après un état de l'art sur les technologies des mémoires à nanocristaux et sur les problèmes que pose leur intégration dans une filière industrielle, la passivation des nanocristaux de silicium est abordée. Les nanocristaux sont spécifiquement traités pour résister aux divers recuits ultérieurs à leur élaboration. L'étude des recuits de passivation sous ammoniac et sous oxyde nitreux, pour nitrurer l'interface (cœur de silicium des nano cristaux)/(oxyde de surface), est ainsi menée au moyen d'analyse XPS, SEM et Energy Filtered TEM. Afin de comprendre la nature exacte de la coquille nitrurée formée autour des nanocristaux par les traitements NH_3 , une série d'analyses HRXPS ont été conduite au synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie). Les meilleurs procédés de nitruration ont ensuite été utilisés sur une filière mémoires industrielle et les principaux résultats électriques sont exposés. Enfin, les nanocristaux métalliques (Ni, Pt), plus en amont par rapport à l'industrie microélectronique, sont aussi étudiés. Les principaux résultats montrent qu'une forte densité de plots de platine est obtenue par pulvérisation cathodique et recuit de démouillage; la valeur de la densité est supérieure à $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et la taille des nanocristaux est comprise entre 2 et 3 nm. Les analyses HRTEM montrent le caractère cristallin des nanocristaux de platine. Les mesures C(V) révèlent un excellent effet mémoire avec des fenêtres pouvant atteindre 7,1 V. Les performances en rétention s'avèrent prometteuses et la charge stockée est estimée à 2 électrons par nanocristal. Enfin les problèmes liés à l'intégration de tels nanocristaux métalliques dans une filière mémoire industrielle ont été traités. Ces travaux ont abouti à la mise en œuvre de procédés innovants qui rendent compatible l'intégration des nanocristaux métalliques avec les filières mémoires flash 200 mm conventionnelles.

Mots clé : nanocristaux de silicium, nanocristaux métalliques, mémoires FLASH, mémoires non volatiles, XPS, nitruration.

The recent developments of non volatile flash memory technologies have focused both on stand alone devices, allowing large density memory areas (some gigabits) fabrication, and on architectures, called embedded devices which are employed in low consumption logic circuits. In order to follow the scaling of microelectronic circuits, industrial companies pay increasing attention to discrete trap non volatile memories. The main idea is to replace the conventional continuous floating gate by a high number of discrete storage nodes. In this PhD research, we studied silicon and metallic nanocrystals (Ni, Pt) as discrete traps. After an overview of the state of the art of nanocrystal memories, the integration issues of the silicon nanocrystal in industrial devices are taken up. The passivation of the silicon nanocrystal is then presented. Nanocrystals are specifically treated to resist to post deposition oxidant anneals. The study of processes under ammonia and nitrous oxide is carried out by employing analytic methods such as XPS, SEM, and energy filtered TEM. In order to understand the exact nature of the nitrated shell, surrounding the nanocrystals after ammonia treatment, HRXPS analysis were carried out at the ELETTRA synchrotron (Trieste, Italy). The best nitridation recipes were then used for industrial memory flows and the main obtained results are presented as a function of post deposition annealing conditions. In addition, platinum and nickel metallic nanocrystals are studied. The main results show that high density assemblies of small sized platinum nanocrystals (2 nm , $3 \cdot 10^{12} / \text{cm}^2$) can be elaborated using a sputtering process, followed by a dewetting anneal. HRTEM analysis confirmed the crystalline structure of these nanocrystals. C(V) measurements revealed an excellent memory effect with a maximal programming window of 7.1 V. A charge of 2 stored electrons per nanocrystal is estimated and promising retention performances were shown as well. Finally, the challenges of the integration of metallic nanocrystals in industrial devices are discussed and our work has led to innovative processes compatible with conventional 200 mm memory processes.

Keywords : silicon nanocrystals, metallic nanocrystals, FLASH memories, non volatile memories, XPS, nitridation.