

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Mentouri - Constantine
Faculté des sciences de l'Ingénieur
Département d'Electronique

N° d'ordre :
Série :.....

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Doctorat en sciences en Electronique
Option
Composants électroniques

Présentée par
Hachemi BOURIDAH

Intitulée

**ETUDE DES PROPRIETES DE COUCHES MINCES DE SILICIUM DOPE
AZOTE OBTENUES PAR LPCVD ET IMPLANTEES AU BORE POUR GRILLE
POLYSILICIUM DE TRANSISTORS MOS**

Soutenu le :.....

DEVANT LE JURY :

Présidente :	Mme. M. BERRABAH	Prof. Univ. Constantine
Rapporteur :	Mme. F. MANSOUR	Prof. Univ. Constantine
Examineur :	M. A. MAHDJOUR	Prof. C. U. Oum El-Bouaghi
Examineur :	M. M. S. AIDA	Prof. Univ. Constantine
Examineur :	M. S. SAHLI	Prof. Univ. Constantine .
Examineur :	M. A. BENHAYA	M.C. Univ. Batna

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
 Chapitre I : TECHNOLOGIE MOS A GRILLE POLYSILICIUM	
I- Introduction.....	5
II- Position du problème.....	5
III- Structure cristalline du silicium.....	7
III-1- Etat cristallin.....	8
III.1.1 Etat monocristallin	8
III.1.2 Etat polycristallin	8
III.1.3 Etat amorphe.....	8
III.2- Propriétés du matériau.....	9
III.2 .1 Le silicium monocristallin.....	9
III.2.2 Le silicium amorphe.....	9
III.2 .3 Le silicium polycristallin	11
IV- Les procédés de fabrication de couche minces de silicium.....	12
IV-1- La CVD à basse pression ou LPCVD	12
V - Les méthodes de cristallisation.....	13
V.1- La cristallisation en phase solide.....	14
V.2 - La cristallisation par LASER après un passage en phase liquide.....	15
VI - Méthodes d'augmentation de la taille des grains.....	15
VII- Avantage de la grille polysilicium obtenue par LPCVD à partir de la filière disilane...	17
VIII - L'azote dans la structure MOS.....	18
VIII .1- Implantation d'azote dans la grille.....	18
VIII .2 - Incorporation de l'azote par voie thermique.....	18
VIII .3- Autres procédés.....	19
IX- Conclusion.....	20

Chapitre II : METHODES D'ELABORATION, DE TRAITEMENT ET DE CARACTERISATION DES FILMS

I - Introduction.....	21
II- Dopage du silicium par le mode in-situ.....	21
III- Elaboration du silicium dopé in- situ azote ou NIDOS (Nitrogen Doped Silicon).....	22
III.1- Présentation du four LPCVD	22
III.2- Mécanismes réactionnels des dépôts à partir du mélange Si_2H_6	23
III.3- Description de la première série des échantillons.....	25
IV- Dopage au bore des films de NIDOS par implantation ionique.....	25
IV.1- Principe de dopage par implantation ionique.....	25
IV.2- Dose implantée.....	26
IV.3- Profil de concentration.....	26
IV.4- Description de la deuxième série des échantillons.....	28
V - Recuit thermique des couches minces étudiées.....	29
V.1- Recuit thermique long.....	29
V.2 - Recuit thermique rapide.....	30
V.3- Etude expérimentale du recuit.....	31
VI-Méthodes de caractérisation des films.....	32
VI.1- Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.....	33
VI.1.1- Préparation des échantillons pour la mesure des quatre pointes.....	35
VI.2- Microscopie électronique à balayage.....	35
VI.2.1- Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon.....	36
VI.2.2- Principe de base.....	39
VI.2.3- Paramètres influant sur la résolution des images.....	41
VI.2-4- Préparation des échantillons.....	41
VI.3 – Caractérisation par diffraction des rayons- X.....	41
VI.3.1- Principe.....	41
VI.3.2- Appareillage.....	43
VI.4- Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	43
VI.4-.1- Principe	43
VI.5 - Analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires	45
VI.5.1- Principe de l'analyse par SIMS	46

VI.5.2- Description de la technique d'analyse	47
VI.5.3- Sensibilité de la technique SIMS	47
VI.5.4- Profils SIMS.....	48
VII- Conclusion.....	49

Chapitre III : ETUDE DES PROPRIETES DES FILMS DE SILICIUM DOPES AZOTE

I- Introduction.....	50
II- Comportement de l'azote dans le silicium.....	50
III- Cinétique de dépôt et composition des films de silicium dopés azote.....	51
IV- Caractérisation électrique des films de silicium dopés azote.....	53
IV.1- Conduction dans les films de silicium polycristallin.....	53
IV.2- Effet du recuit thermique sur la résistivité des films de silicium dopés azote.....	60
IV.3- Effet du taux d'azote sur la résistivité des films	62
V- Analyse des films par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	64
VI- Propriétés structurales des films de silicium dopés azote.....	67
VI.1- Méthodes de caractérisation structurale de silicium polycristallin.....	67
VI.2- Caractérisation des films de silicium dopés azote par microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
VI.2.1- Influence des paramètres de recuit sur la cristallisation.....	68
VI.2.2- Influence du taux d'azote sur la cristallisation.....	70
VI.2.3- Etude de l'évolution de la taille des grains en fonction des conditions de recuit et des taux d'azote.....	75
VI.3- Caractérisation des films par diffraction des rayons X (DRX).....	79
VI.3.1- Spectre de diffraction pour le silicium.....	79
VI.3.2- Texture d'un polycristal.....	80
VI.3.3- Résultats de la caractérisation par DRX.....	81
VII- Conclusion.....	86

Chapitre IV : CINÉTIQUE DE CRISTALLISATION DES FILMS DE SILICIUM DOPÉS AZOTE

I- Introduction.....	88
II- Transformation en phase solide.....	88
II.1- Croissance cristalline.....	88
II.2- Nucléation homogène.....	89
II.3- Cinétique de germination.....	92
II.4- Nucléation hétérogène.....	93
III- Théorie classique de la cinétique de cristallisation.....	93
IV- Cinétique de croissance en phase solide des films de silicium amorphe.....	101
V- Modélisation de la cristallisation en phase solide.....	102
A- Régime de cristallisation induit en volume (BIC).....	105
B- Régime de cristallisation induit en surface (SIC).....	107
VI- Méthodes de détermination expérimentale de la fraction cristalline.....	108
VI.1- Calcul de la fraction cristalline par les mesures de conductivité	108
VI.2- Calcul de la fraction cristalline par diffraction des rayons X.....	109
VII- Cinétique de croissance des films de NIDOS	109
VII.1- Détermination du mode de croissance des films de silicium dopés azote.....	110
VII.2- Discussion sur la vitesse de cristallisation.....	115
VII.3- Discussion sur le mode de croissance du NIDOS.....	117
VIII- Conclusion.....	119

Chapitre V : CARACTÉRISATION DES FILMS DE NIDOS IMPLANTÉS BORE

I- Introduction.....	120
II- Modélisation du décalage de la tension de seuil	120
III- Étude des profils de diffusion du bore dans le silicium dopé azote.....	130
IV- Étude des profils de diffusion du bore dans la couche d'oxyde.....	132

V- Propriétés électriques des films de NIDOS dopés bore.....	134
VI- Identification du complexe B-N par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	143
VII - Caractérisation structurale des films de silicium codopés bore et azote.....	147
VII.1- Résultats des observations par microscopie électronique à balayage (MEB)....	148
VII.2- Influence du bore sur la taille des grains.....	156
VII.3- Influence de l'azote sur la taille des grains.....	157
VIII- Conclusion.....	158
CONCLUSION GENERALE.....	160
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	164

INTRODUCTION GENERALE

Le développement des circuits intégrés nécessite leur réduction à des dimensions toujours plus petites afin d'augmenter les densités d'intégration ainsi que les fréquences d'utilisation, cette évolution ne doit pas être responsable d'une détérioration des performances des dispositifs, d'où la nécessité d'une amélioration des procédés technologiques.

L'évolution de la structure CMOS, dans ce contexte de réduction des dimensions et d'intégration, a été émaillée d'innovations majeures, soit au niveau technologique, soit dans l'architecture du transistor. La miniaturisation de la structure CMOS, consiste à diminuer la longueur du canal qui a engendré des problèmes liés aux effets du canal court. Pour réduire ces effets, une solution consiste à diminuer l'épaisseur de l'isolant de grille pour renforcer le couplage entre la grille et le substrat.

Au niveau de l'élaboration du matériau de grille, une attention particulière est portée sur les films de silicium polycristallin, ce matériau a permis l'autoalignement des zones de source et de drain avec la grille et une amélioration significative de la fiabilité de l'oxyde [1,2]. En effet, cette grille polysilicium permet d'ajuster les tensions de seuil des transistors par implantation de dopants de types différents, ce qui définit les transistors NMOS et PMOS.

L'épaisseur de l'isolant étant très faible, les dopants peuvent facilement diffuser vers le substrat après recuit thermique. Ce phénomène apparaît essentiellement pour le bore (dopant de type P) vu sa faible dimension [3,4,5]. Une solution consiste à effectuer un recuit thermique en réduisant le budget thermique, mais elle se heurte à l'effet de la déplétion de grille lié à une mauvaise activation du bore à l'interface grille / oxyde [6,7,8].

Ainsi la présence du bore dans le substrat de type N, où sera créé le canal, et dans le volume de l'isolant de grille, cause d'une part des instabilités dans la tension de seuil et d'autre part fait augmenter le nombre de défaut dans l'oxyde, ce qui dégrade la fiabilité du transistor [3,9,10,11].

Une structure polycristalline à gros grain de la grille couplée à un dopage à l'azote permet à la fois le freinage de la diffusion du bore et l'amélioration des propriétés de l'isolant de grille [12,13,14,15].

En effet le polysilicium présente une structure caractérisée par une juxtaposition de grains, séparés les uns des autres par les joints de grains. Ces derniers étant le siège de nombreux défauts et constituent des ‘canaux’ pour diffusion, ce qui renforce la diffusion du bore caractérisé par sa faible taille après recuit thermique visant son activation électrique. L’augmentation de la taille des grains qui a pour conséquence la diminution des joints de grains parvient donc à améliorer les propriétés électroniques du matériau. Plusieurs techniques ont été proposées afin d’augmenter la taille des grains, en particulier le dépôt de silicium par LPCVD à basse température à partir du disilane (Si_2H_6)[16,17,18]. Cependant, les films obtenus sous ces conditions de dépôt nécessitent des recuits d’activation importants favorisant ainsi la pénétration du bore, d’où la nécessité d’incorporer l’azote dans la structure MOS. La présence d’azote dans le volume de la grille et à l’interface grille / oxyde bloque efficacement la pénétration du bore dans le substrat tout en améliorant les propriétés diélectriques de l’oxyde mince [12,19]. En revanche, les interactions chimiques pouvant avoir lieu entre les différents atomes de la structure (silicium, azote, bore) parviennent à influencer sur les propriétés électriques et structurales des films, d’où la nécessité d’une optimisation des niveaux de dopage dans le matériau.

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail à l’étude et à l’analyse d’une structure à base de silicium dopé in-situ azote élaboré par LPCVD à basse température afin de coupler les avantages liés au silicium déposé à l’état amorphe et ceux relatifs à la présence de l’azote, dans un souci de remédier technologiquement aux problèmes de pénétration du bore dans le substrat. Deux séries d’échantillons sont étudiés, à savoir :

- Une première série de films minces de silicium dopé azote obtenu par LPCVD à partir d’un mélange de disilane et d’ammoniac, et recuit à différentes températures et durées de recuit. Ces films sont appelés aussi NIDOS (Nitrogen Doped Silicon).
- Une deuxième série de films de NIDOS implantés bore et recuits à différentes durées et températures de recuit.

La détermination et l’analyse des différentes propriétés de ces films, s’inscrit dans le cadre général de l’étude de leurs potentialités technologiques pour une utilisation en tant que matériau de grille de transistor MOS.

L’organisation du mémoire comprendra cinq parties :

Le premier chapitre visant à positionner le problème, présente un passage en revue des différentes solutions technologiques proposées pour l’amélioration des performances de la

structure CMOS, et qui s'orientent vers la structure du matériau de grille et vers la présence de l'azote dans la cellule MOS. Nous exposons donc les méthodes d'obtention et de cristallisation des films de silicium, ainsi que les techniques utilisées pour l'augmentation de la taille des grains. Les méthodes d'incorporation de l'azote dans la structure MOS, sont aussi présentées.

Le second chapitre est consacré à la description des méthodes d'obtention, de traitement et de caractérisation des films dopés azote et codopés bore et azote. Nous présentons les caractéristiques du système LPCVD ainsi que les conditions et les paramètres de dépôt et de dopage des films. Vu que les films élaborés subiront un recuit thermique permettant d'une part la cristallisation des structures déposées à l'état amorphe, et d'autre part l'activation et la distribution des dopants, nous décrivons les techniques de recuit thermique utilisées dans ce travail. Les méthodes d'investigation au moyen desquelles les propriétés électriques, structurales et physico-chimiques sont déterminées et analysées font l'objet, en grande partie, de ce chapitre.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'étude des différentes propriétés des films de silicium dopés azote. Nous évoquons dans un premier temps les différents résultats concernant la cinétique et la composition des films étudiés. Les propriétés électriques et structurales des films seront étudiées en fonction des taux d'azote dans les films et des conditions de recuit thermique (durée et température). Ceci permettra de montrer l'influence de chaque paramètre sur la microstructure et la conductivité des films. Nous accédons par le biais des différentes méthodes de caractérisation aux valeurs de résistivités des films, aux tailles des grains de la structure ainsi qu'aux différentes orientations cristallines des films de NIDOS après recuit thermique. L'identification des interactions chimiques entre les atomes de la structure avant et après recuit thermique constituera une donnée clef pour la compréhension de certains phénomènes liés à la présence de l'azote dans les films.

Dans le contexte de l'étude de la microstructure des films de silicium dopé azote, la cinétique de cristallisation des films, vient compléter notre analyse en apportant des paramètres caractéristiques à la croissance cristalline des couches minces de NIDOS en particulier, le mode et la vitesse de cristallisation des films. Ceci fera l'objet du quatrième chapitre, dans lequel, après avoir abordé la théorie classique de croissance cristalline en phase solide et quelques résultats bibliographiques concernant la cristallisation en phase solide des

films minces de silicium amorphe, nous avons proposé un modèle traitant la cinétique de croissance. A partir de ce modèle et du tracé de la courbe donnant la fraction cristalline en fonction du temps de recuit, il nous sera possible d'accéder aux différents paramètres caractérisant et gouvernant le phénomène de cristallisation de films de silicium dopés azote.

Le dernier chapitre, portera sur l'étude des différentes propriétés des films de silicium codopé bore et azote. Nous développons dans un premier temps un modèle analytique à travers lequel nous montrons les effets indésirables de la pénétration du bore dans le substrat sur la tension de seuil des structures MOS à grille polysilicium. Dans ce chapitre il s'agira d'une part d'évaluer l'apport des taux d'azote, des budgets thermiques, des doses de bore implantées et des interactions chimiques des atomes présents dans le matériau sur la conductivité et la cristallisation des films, et d'autre part de définir les conditions technologiques optimales relatives aux niveaux de dopages et aux paramètres de recuit, permettant d'améliorer les propriétés électriques et structurales des films.

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale présentant la synthèse des principaux résultats établis dans ce mémoire ainsi que les perspectives.

I- Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents procédés technologiques relatifs à l'amélioration des performances de transistors PMOS à grille polysilicium, dégradées par la présence du bore dans l'oxyde de grille et dans le substrat.

L'intérêt d'une grille à base de polysilicium à gros grains dopé azote, réside dans son pouvoir de remédier aux problèmes causés par la pénétration du bore. Pour cela, nous exposons dans ce chapitre, les différentes techniques d'obtention du silicium ainsi que les méthodes de recuit thermique et d'augmentation de la taille des grains. Les procédés d'incorporation de l'azote dans la structure MOS, font aussi l'objet de ce chapitre.

II- Position du problème

L'architecture des circuits intégrés de première génération réalisée sur la base de transistors à canal N (NMOS), était limitée par une puissance dissipée élevée et des temps de commutation importants. Ces limites ont conduit au développement de la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) comprenant des transistors à canal N et à canal P (PMOS).

Parmi les types de technologies CMOS, on peut citer les trois qui sont les plus connues: la technologie CMOS à caisson N, la technologie CMOS à caisson P, et la technologie CMOS à double caisson. Une technologie CMOS à caisson N utilise un substrat en silicium de type P dans lequel est formé un caisson en silicium de type N. Des transistors PMOS sont alors réalisés dans ce caisson et des transistors NMOS dans le substrat. Une technologie CMOS à caisson P, permet de réaliser des transistors PMOS sur le substrat de type N et des transistors NMOS dans un caisson P. Enfin, la technologie CMOS à double caisson utilise un substrat en silicium de type quelconque, sur lequel sont déposés des caissons de type N et des caissons de type P [20].

Au niveau de l'élaboration des matériaux, le développement du silicium polycristallin par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) pour remplacer la grille métallique (aluminium) a permis l'autoalignement des zones de source et de drain avec la grille et une amélioration significative de la tenue au claquage du diélectrique.

La miniaturisation des composants a permis d'augmenter la densité d'intégration et la vitesse de fonctionnement des circuits. Cette réduction des dimensions a engendré des phénomènes parasites qui ont conduit à la dégradation des performances des transistors.

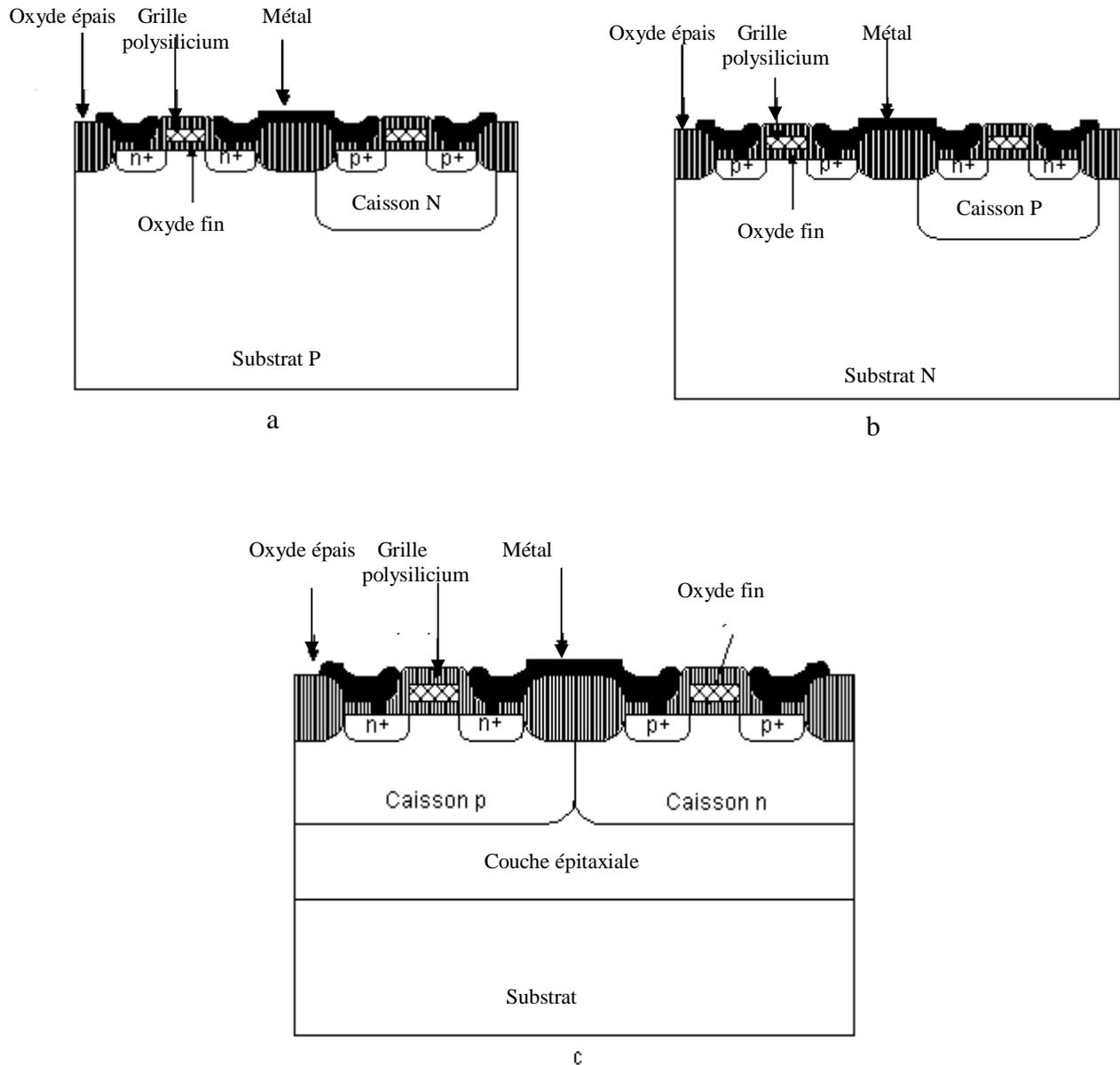


Figure I.1 Vue en coupe des transistors CMOS réalisés par trois différents procédés de fabrication CMOS. (a) : technologie CMOS à caisson N ; (b) : technologie CMOS à caisson P (c) : technologie CMOS à double caisson [20]

La réduction des dimensions se traduit par une diminution des profondeurs de jonction des zones de source et de drain et par une réduction de l'épaisseur de la grille qui reste

supérieure à la profondeur de jonction du fait de la diffusion plus rapide des dopants à travers les joints de grain d'une structure polycristalline.

La ségrégation à l'interface grille / oxyde dépend de la taille des impuretés. Dans le cas des dopants de type N, comme l'arsenic, le phosphore ou l'antimoine, l'oxyde joue un rôle de barrière à la diffusion et, par conséquent, la réduction de l'épaisseur de l'oxyde n'est pas contraignante de ce point de vue. En revanche dans le cas de dopage de type P par implantation de bore suivie d'un recuit, la diffusion du dopant à travers l'oxyde est possible du fait de la faible taille des atomes de bore (le coefficient de ségrégation du bore à l'interface avec l'oxyde est inférieur à 1, contrairement aux dopants précédemment cités [12]). En conséquence, la présence du bore dans l'oxyde et dans le substrat de type N pour les transistors P(MOS), induit d'une part des instabilités de la tension de seuil et d'autre part tend à augmenter le nombre de défauts dans l'oxyde ce qui dégrade la fiabilité du transistor [3,5].

L'une des solutions technologiques proposées pour remédier aux problèmes de diffusion accélérée du bore, s'oriente vers la structure du silicium. En effet, une grille en silicium déposé à l'état amorphe conduit après recuit thermique à une structure polycristalline à gros grains [21,22]. Une telle structure offre la possibilité de réduire la pénétration du bore dans l'isolant et le substrat grâce aux faibles tailles des joints de grains. En revanche, du fait de la réduction de la diffusion du dopant, la plus grande résistivité de la grille déposée amorphe peut devenir limitative. Pour conserver les avantages de ce type de structure, des recuits d'activation plus importants sont nécessaires, au détriment de la réduction de la pénétration du dopant dans le substrat.

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

III- Structure cristalline du silicium

En cristallographie, la structure d'un cristal est complètement décrite par les paramètres de réseau d'une de ses mailles élémentaires, son groupe d'espace et la position des atomes qui lorsque toutes les opérations de symétrie du groupe d'espace seront appliquées sur eux, généreront tout le contenu de la maille.

La structure d'un cristal est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie.

III.1- Etat cristallin

Un solide cristallin est constitué par la répétition périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un motif atomique ou moléculaire, appelé maille. Un cristal est donc constitué d'un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé réseau cristallin et les points le constituant sont appelés nœuds du réseau.

A cause de la périodicité du réseau, toute paire de nœuds (O, M) définit un vecteur :

$$\overrightarrow{OM} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$$

m_1, m_2, m_3 : étant des entiers relatifs

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$: sont trois vecteurs de translation fondamentaux qui lient deux bases proches voisines

dans les trois directions, on distingue :

III.1.1- Etat monocristallin

Dans l'état monocristallin l'arrangement atomique se répète d'une manière régulière dans les trois directions de l'espace à travers tout le solide. Cette répétition est identique en terme de composition, orientation et position des atomes, un monocristal a une seule orientation.

III.1.2- Etat polycristallin

Dans le polycristallin l'arrangement comporte plusieurs orientations se juxtaposent les unes aux autres.

III.1.3- Etat amorphe

Toute structure de la matière qui n'est pas cristalline est dite "amorphe". Dans cet état on perd la périodicité, l'état amorphe se caractérise par un certain degré d'ordre uniquement au voisinage immédiat d'un point donné (généralement les premiers atomes voisins). Il y a peu ou pas d'ordre sur une longueur comparable à la distance entre deux points identiques de l'état cristallin.

III.2- Propriétés du matériau

Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état amorphe et l'état cristallin. Il est habituel de considérer que le silicium polycristallin est composé d'une manière hétérogène de ces deux formes, c'est à dire de grains cristallins séparés par des zones amorphes.

III.2 .1- Le silicium monocristallin

Dans un cristal idéal de silicium les atomes sont arrangés selon la structure diamant avec une distance inter-atomique de $d = 2.35 \text{ \AA}$. La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent [23]. A ce type de liaison correspondent des états électroniques, qui sont couplés entre eux dans le potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permise et interdite pour les électrons. La bande interdite appelée « gap » séparant la bande permise supérieure appelée bande de valence (BV) (pleine au zéro absolu), de la bande permise au-dessus, appelée bande de conduction (BC) (vide au zéro absolu) est égale à $E_g=1.12\text{eV}$ à température ambiante.

L'importance du gap, E_g , détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques du semi-conducteur.

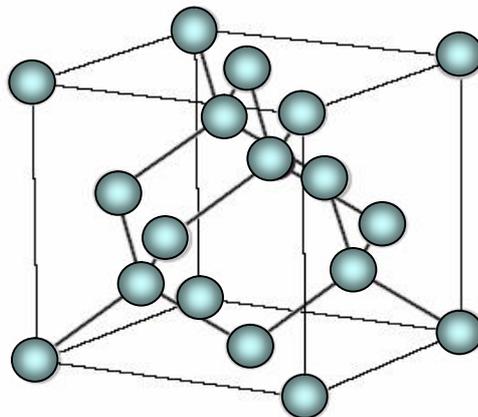


Figure I.2 Maille cubique conventionnelle de la structure diamant [23]

II.2 .2- Le silicium amorphe

Dans le silicium amorphe les liaisons chimiques satisfont la plupart du temps la configuration tétraédrique où un atome de silicium est lié à quatre atomes voisins ; la distance

entre cet atome et ses voisins est caractéristique de la liaison covalente Si-Si et vaut 0.23nm. Cette organisation locale est très semblable à celle rencontrée dans le silicium cristallin. On dit pour cette raison que dans le silicium amorphe, l'ordre local est préservé si l'organisation tétraédrale précédente était parfaitement respectée par tous les atomes on retrouverait nécessairement l'ordre cristallin pour l'ensemble du matériau. En réalité, les angles sont légèrement différents de ceux rencontrés dans un tétraèdre régulier, on dit que l'on a affaire à des tétraèdres distordus, cette distorsion présente un caractère aléatoire, fonction de l'atome choisi pour centre. La conséquence est que la distance entre un atome et son deuxième proche voisin présente une dispersion appréciable. Cette dispersion augmente avec la distance de sorte que lorsque la distance à un atome donné dépasse quatre ou cinq distances inter-atomiques, les positions inter-atomiques relatives à cet atome sont aléatoirement distribuées. On peut caractériser ce désordre en décrivant l'organisation de manière statistique.

Une conséquence du désordre est qu'il y a nécessairement des atomes de silicium qui ne sont pas tétracoordonnés, on dit d'un tel atome qu'il a une liaison non satisfaite ou encore une liaison pendante (figure I.3). Cette liaison pendante a une très grande influence sur les propriétés électroniques du silicium amorphe. Elle est caractérisée par la présence d'un électron célibataire de l'atome concerné. Un second électron peut aisément s'y fixer, pour former une paire d'électrons, le centre est alors chargé négativement. Les liaisons pendantes constituent de ce fait des pièges à électrons très efficaces. L'électron célibataire peut aussi éventuellement quitter l'atome, laissant un centre chargé positivement.

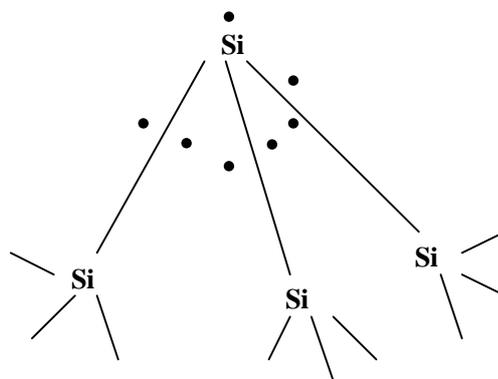


Figure I.3 Le silicium amorphe [23]

III.2 .3- Le silicium polycristallin

On peut imaginer les structures intermédiaires entre ces deux états extrêmes. En particulier, il peut exister des phases constituées de l'état cristallin et de l'état amorphe, c'est ainsi que l'on définit le silicium polycristallin, ce matériau est constitué de grains monocristallins séparés entre eux par des zones désordonnées et riches en défauts cristallins, que l'on peut assimiler à du silicium amorphe et que l'on nomme joints de grains. Chacun de ces deux composants de silicium polycristallin, grains et joints de grains, possède des caractéristiques propres que nous rappelons brièvement :

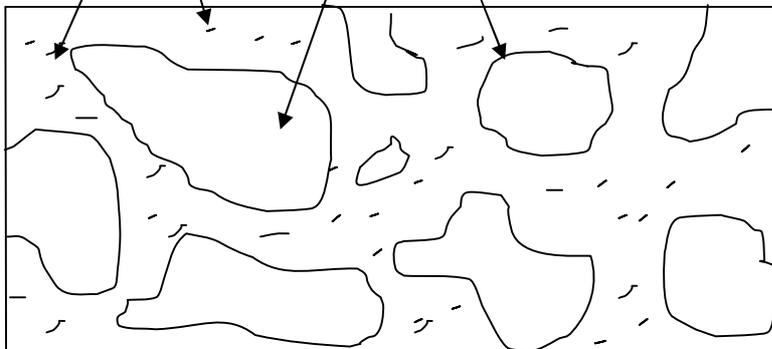
- Le grain peut être défini par sa taille et par sa qualité cristalline.
- Les caractéristiques essentielles du joint de grain sont ses dimensions c'est-à-dire son épaisseur, et également sa densité de défauts.

Parler d'un type unique du silicium polycristallin serait donc une erreur et c'est pourquoi il est toujours nécessaire de définir le silicium polycristallin selon certains critères que l'on peut résumer comme ceci

- Texture et taille de grains ;
- Densité de défauts intragranulaires et intergranulaires ;
- Rapport du volume cristallin sur le volume amorphe ;
- Porosité.

Joints de grains

grains



IV- Les procédés de fabrication de couches minces de silicium [14].

Il existe un grand nombre de méthodes de dépôt de silicium en couche mince, telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide ainsi que les techniques du type CVD (Chemical Vapor Deposition : décomposition chimique en phase vapeur) qui sont certainement les plus utilisées.

Le terme CVD signifie toute technique de dépôt de film à partir de précurseurs en phase gazeuse, où le film résulte de la décomposition des substances en phase gazeuse, via des réactions chimiques.

La CVD offre donc une large gamme de possibilités. Non seulement le type des gaz initiaux peut être très différent, mais également les paramètres comme la pression ou la température dans le réacteur peuvent changer. En outre, plusieurs géométries de réacteur sont utilisées : des fours tubulaires, qui peuvent contenir beaucoup de substrats ou des petits réacteurs sphériques à substrat unique.

Les gaz les plus couramment utilisés sont le silane (SiH_4), le disilane (Si_2H_6) ou le dichlorosilane (SiH_2Cl_2) pour ne mentionner que les plus importants.

La décomposition chimique du gaz réactif peut être obtenue soit par voie thermique, soit par formation d'un plasma.

Les techniques CVD comprennent : l'APCVD (Atmospheric Pressure CVD : CVD à pression atmosphérique), la PECVD (Plasma Enhanced CVD : CVD assistée par plasma) et la LPCVD (Low Pressure CVD : CVD à basse pression).

Les couches de silicium, obtenues par APCVD, sont généralement inhomogènes d'une plaquette à une autre ou sur une même plaquette, ainsi le nombre de plaquettes pouvant être traitées simultanément est restreint, ce qui augmente le coût du procédé.

La technique PECVD quant à elle, a été développée pour le dépôt des films de silicium polycristallin avec des grandes vitesses de dépôts, mais présente le même problème de limitation du nombre de plaquettes utilisables pendant le même cycle de dépôts.

IV.1- La CVD à basse pression ou LPCVD

Dans ce cas les molécules du gaz réactif sont décomposées à basse pression ($\leq 2\text{mbar}$) par voie thermique. Cette technique de dépôt en couches minces est aujourd'hui la plus répandue dans l'industrie micro-électronique et s'effectue dans un réacteur tubulaire

horizontal à paroi chaude. En fonction des conditions de pression, de température et de débit, des réactions de dissociations ou de formation de molécules se produisent, de nature homogène et hétérogène. Les vitesses de dépôt se situent autour de 50-100Å/min.

Ces types de dépôts interviennent comme résistances ou interconnexions, grilles des composants MOS, émetteurs de transistors bipolaires, sources dopantes, etc.....

Un four industriel LPCVD permet de traiter un grand nombre de plaquettes lors d'un même cycle de dépôt tout en obtenant des couches de bonne qualité et d'épaisseur uniforme sur toute les plaquettes avec une réduction de température et une faible consommation de gaz. Ainsi, la technique LPCVD permet de répondre à la double préoccupation de qualité des couches et du coût du procédé en milieu industriel [25].

Compte tenu de la variété des gaz réactifs qui peuvent être utilisés, la technique LPCVD se prête à l'élaboration de matériau divers. L'utilisation de cette technique, doit tenir compte, outre des particularités chimiques propres aux réactifs, de l'influence des conditions expérimentales auxquelles le processus de dépôt est sensible, à savoir la pression, la température et la nature du gaz vecteur.

En effet, pour toutes les techniques CVD, il existe une température de transition au dessous de laquelle les films de silicium sont amorphes. Pour la technique LPCVD, à $T = 580^{\circ}\text{C}$ et à haute pression partielle de silane, les couches de silicium sont déposés à l'état amorphe : "a-Si". Tandis que pour une température supérieure à 580°C , les films sont déposés directement polycristallin : "Si-poly direct". Dans cette dernière gamme de température, la taille des grains, la texture ainsi que la rugosité de surface dépendent fortement de la pression de dépôt.

L'étude de la filière gazeuse, le disilane utilisé comme nouvelle source gazeuse pour le dépôt de silicium par LPCVD, semble offrir de meilleures potentialités, grâce à la structure polycristalline à gros grains obtenue après recuit thermique[26].

V- Les méthodes de cristallisation

Comme nous l'avons vu, on peut déposer du silicium directement cristallisé ou amorphe. Un objectif important des études sur le matériau polycristallin est d'arriver au matériau possédant les meilleures propriétés électriques, c'est-à-dire les caractéristiques se rapprochant le plus des celles du matériau monocristallin.

Le principe de la cristallisation d'un matériau amorphe consiste en fait à fournir suffisamment d'énergie aux atomes de la couche déposée de manière à ce qu'ils puissent

s'arranger selon le réseau cristallin du silicium. Le système passe ainsi de l'état méta-stable amorphe à l'état stable cristallin.

Pour cristalliser le silicium amorphe, il existe plusieurs techniques, dont les plus importantes, présentées dans la suite, sont la cristallisation en phase solide et la méthode de cristallisation par LASER, c'est-à-dire après un passage en phase liquide.

V.1- La cristallisation en phase solide

- **Le recuit thermique conventionnel**

Est appelé typiquement SPC (Solid Phase Crystallization). Les substrats sont placés dans un four à des températures supérieures à 500°C pendant une période allant de plusieurs minutes à quelques heures suivant la température et le type de silicium à recuire. Le silicium et le substrat sont portés à la même température. Le chauffage est généralement assuré par des résistances chauffantes placées autour d'une enceinte. Cette technique a l'avantage de pouvoir traiter uniformément un grand nombre de plaquettes en même temps. Les temps de nucléation et de croissance de grains (la cristallisation) sont généralement élevés et la densité de défauts cristallins assez importante du fait de la faible température utilisée[27].

- **Le recuit thermique rapide ou RTA (Rapid Thermal Annealing)**

Est utilisé pour diminuer considérablement la durée de cristallisation des couches sur substrat imposant une température de procédé basse (650°C). Le principe consiste à illuminer la couche de silicium à l'aide d'une ou plusieurs lampes halogènes émettant dans la gamme d'ondes absorbées par le silicium, et cela pendant une durée de l'ordre de la minute. De cette façon, le silicium est porté à une température supérieure à celles employées en recuit conventionnel, grâce à la faible conductivité thermique du substrat et au gradient de température entre le substrat et la couche, qui s'établit ainsi.

- **Le recuit assisté par un métal**

Si un certain métal, par exemple Al, Cu, Au, Ag ou Ni, est déposé sur une couche de silicium amorphe, celle-ci cristallise à une température plus basse que sa « température SPC ». Ce phénomène est appelé « MIC » (Metal Induced Crystallization). Une

telle accélération de la cristallisation est due à l'interaction des électrons libres du métal avec les liaisons covalentes de silicium proche de l'interface de la croissance [28,29]. Pour des métaux formant de siliciures avec le silicium (Ni, Co, etc...), il est nécessaire que leurs siliciures aient la même structure de réseau que le silicium et une constante de réseau similaire.

V.2- La cristallisation par LASER après un passage en phase liquide

La cristallisation d'une couche de silicium sur verre après un passage en phase liquide est possible si la durée de ce passage est suffisamment courte pour éviter une déformation de verre. C'est la technique de cristallisation par LASER pulsé, qui répond à ces exigences, cette technique a été très étudiée depuis que le silicium polycristallin s'est placé en candidat potentiel dans la réalisation des transistors destinés aux écrans plats. L'apport d'énergie est ici local et le silicium peut donc être porté à autre température tendit que le substrat reste à température relativement basse. La cristallisation s'opère en déplaçant le front solide-liquide, c'est-à-dire en laissant la zone fondue se refroidir. L'avantage est que le matériau est porté à très haute température et que les conditions de cristallisation sont nettement meilleures. Il s'ensuit des densités de défauts cristallins moindres qui conduisent à des propriétés électriques remarquables, proche des celles du monocristal. C'est un LASER excimere émettant dans l'ultraviolet qui est utilisé généralement car il fournit des densités d'énergie suffisantes. Malheureusement, l'ultraviolet est très absorbé dans le silicium amorphe et la cristallisation par LASER ne s'applique jusqu'à présent qu'aux couches très minces de l'ordre de 1000 Å. De plus, vu la dimension du faisceau, c'est une technique difficile à mettre en œuvre pour cristalliser une grande surface de façon homogène [30].

VI- Méthodes d'augmentation de la taille des grains

Les propriétés électroniques des films de silicium polycristallin dépendent essentiellement de leur structure cristalline et de la taille des grains. Ainsi l'augmentation de la taille des grains a un effet direct sur les caractéristiques électriques des transistors à effet de champ[31].

Les couches de silicium déposées directement à l'état polycristallin sont caractérisées par un grand nombre d'états de pièges dans les joints de grains formant des barrières de potentiel intergranulaires qui détériorent les performances électriques des transistors.

Plusieurs techniques sont proposées pour augmenter la taille des grains, telles que la cristallisation des films après une amorphisation par implantation ionique, et la cristallisation par balayage laser permettant d'obtenir des grains de grande taille et de bonne qualité. La première technique présente l'inconvénient de nécessiter des étapes technologiques supplémentaires ainsi que des temps de recuit très longs. La deuxième méthode s'avère très coûteuse et difficile à mettre au point pour une utilisation industrielle.

Pour les films de silicium amorphe déposés sur substrat oxydé, l'interface a-Si / SiO₂ est une région préférentielle à la nucléation[32]. Le grand nombre de sites de nucléation présent dans cette interface conduit après une cristallisation en phase solide à une structure polycristalline avec des tailles de grains très faibles. Ryu et al[33], ont rapporté que la diminution des sites de nucléation à l'interface a-Si/SiO₂ par l'incorporation de l'oxygène près de cette interface a fait augmenter la taille des grains de 1 à 5µm. Cependant cette méthode nécessite une optimisation de la quantité d'oxygène vu que cette impureté cause la formation de complexes détériorant les performances de transistors.

M.K.Hatalis et al[34], ont étudié l'effet des températures de dépôts et de recuit sur la cristallisation d'une couche amorphe déposée par LPCVD à partir du silane, sur un substrat de silicium monocristallin oxydé. Ces auteurs ont montré que pour une température de dépôt donnée, la taille des grains est plus grande lorsque la couche amorphe est recuite à basse température de recuit ($T_r = 550^\circ\text{C}$) et que dans ce cas, elle est maximale (0.4µm) quand la couche est déposée à 545°C. Ce même travail a mis en évidence l'augmentation, de la taille des grains avec l'accroissement des vitesses de dépôt. Cette dernière croît quand la température de dépôt diminue. Mais il existe une température critique ($T_d = 545^\circ\text{C}$) à partir de laquelle on observe une augmentation simultanée de la vitesse de dépôt et de la vitesse de germination, ce qui a pour conséquence la diminution de la taille des grains.

En effet, la structure du silicium amorphe cristallisé peut être liée au désordre structurale du matériau déposé à l'état amorphe[35]. En augmentant le désordre initial du réseau de silicium, un élargissement significatif de la taille des grains du silicium cristallisé peut être réalisé.

Le désordre dans le réseau du silicium peut être alternativement augmenté en utilisant les basses températures de dépôt combinées avec des vitesses de dépôt élevées. Si le silane est utilisé comme source d'obtention du silicium, les vitesses de dépôt sont sensiblement réduites pendant que la température de dépôt diminue en dessous de 530°C[31]. Par contre, l'utilisation du disilane a permis des vitesses de dépôts élevées mêmes aux températures en

dessous de 500°C, ce qui a conduit à l'obtention des grandes tailles de grains pouvant aller jusqu'à 5µm, dépassant de loin les tailles obtenues par la filière silane [18].

VII- Avantage de la grille polysilicium obtenue par LPCVD à partir de la filière disilane

Vu la possibilité d'obtention des structures polysilicium à gros grains par l'utilisation du disilane comme source gazeuse pour le dépôt du silicium, cette filière s'avère très adaptée à la technologie MOS à grille polysilicium. En effet, une structure du matériau de grille à gros grains, améliore d'une part les performances électriques du transistor ainsi que la qualité et la fiabilité de l'oxyde de grille.

Une étude faite par M.Koda et al [15], portant sur l'effet d'une structure à gros grains sur les caractéristiques de transistors PMOS, a montré que la petite taille des grains de polysilicium dégrade l'intégrité de l'oxyde de grille conduisant à des tensions de claquage au-dessous de 2V. Ces auteurs ont montré que l'utilisation d'une structure à gros grain, a amélioré la qualité de l'oxyde de grille. L'analyse par TEM a mis en évidence une plus faible rugosité de l'interface poly Si / SiO₂. Notons que par effet de « pointes » (causé par la petite taille des grains près de l'interface poly Si / SiO₂) des interfaces rugueuses, peuvent causer des claquages précoces des composants. Une plus grande activation du bore a été aussi observée avec une augmentation de la transductance du transistor et une diminution du décalage de la tension de seuil.

Les travaux de J.Poyatos[36], ont mis en évidence une différence de qualité structurale pour les films obtenus par la filière silane et la filière disilane. Cette différence se retrouve sur leur taux d'oxydation à basse température (600°C) en ambiance humide : les films obtenus à partir de disilane s'oxyde toujours plus vite que ceux déposés à partir de silane. Ces phénomènes renforcent l'intérêt potentiel de la filière disilane au niveau industriel. Ces mêmes travaux ont montré que les films de silicium à gros grains obtenus par LPCVD à partir du disilane présentent des qualités électriques plus que satisfaisantes en terme de mobilité plus élevée comparée à celle obtenue par utilisation de la filière silane.

Les études de D.N.Kouvatsos et al [22], faites sur des structures P MOS à base d'une grille de silicium obtenu par LPCVD à partir du disilane présentant des tailles de grains de 1.8µm, ont rapporté que ces structures sont caractérisées par des faibles courants de fuite avec des grandes valeurs de mobilité.

VIII- L'azote dans la structure MOS

La présence d'azote dans la structure MOS apporte un élément de réponse aux problèmes de la pénétration du bore dans le substrat via l'oxyde de grille et sur l'amélioration de la fiabilité de l'isolant. Nous présentons dans ce qui suit, certaines techniques utilisées pour incorporer l'azote dans le MOS. Chaque technique présente des avantages et des inconvénients vis à vis de la réduction de la pénétration du bore et de la fiabilité de l'oxyde.

VIII .1- Implantation d'azote dans la grille

L'implantation de l'azote dans la grille a fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature [19,37,38]. Il est montré une ségrégation de l'azote à l'interface grille / oxyde et une présence d'azote dans le volume de la grille. L'implantation de l'azote dans la grille en polysilicium permet de réduire la pénétration du bore depuis la grille vers le substrat d'autant plus que la dose d'azote implantée est importante. Cependant cette augmentation a un effet néfaste sur l'activation électrique du bore d'une part à l'interface grille / oxyde ce qui a pour conséquence l'accroissement de l'effet de déplétion de grille, et d'autre part dans le volume de la grille faisant augmenter la résistance série de la grille. Cette dernière peut être diminuée en réalisant une siliciuration. En effet, une optimisation du procédé (dose et énergie d'implantation, recuit) conduit à une amélioration des charges aux claquages et diminue les instabilités de la tension de seuil et de bandes plates.

VIII .2- Incorporation de l'azote par voie thermique

L'azote est introduit dans la structure MOS par procédé thermique, soit par RTP (Rapid Thermal Processing) ou bien par recuit et / ou croissance dans un four horizontal à murs chauds [39].

Lorsque la croissance de l'isolant est réalisée en présence d'une source gazeuse d'azote (NH_3 , N_2O , NO), le diélectrique est qualifié d'oxynitride. Lorsque ces sources sont utilisées après la croissance de l'oxyde SiO_2 dans des étapes de recuit thermique, il porte la dénomination d'oxyde nitruré. Ces différents procédés conduisent à des différences de concentration et de distribution d'azote dans l'isolant et près des interfaces.

L'utilisation de l'ammoniac (NH_3) permet d'incorporer des grandes quantités d'azote dans l'oxyde SiO_2 . La formation d'une couche riche en azote à l'interface grille / SiO_2

constitue une barrière à la diffusion de dopants dans l'oxyde réduisant ainsi la présence du bore dans le substrat[40]. Cependant cette technique demande de fortes températures de nitruration, de plus la présence d'hydrogène conduit à une augmentation des états d'interface, et des charges fixes positives.

L'utilisation du protoxyde d'azote N_2O pour l'incorporation d'azote permet la répartition de l'azote dans le volume de l'isolant présentant un maximum à l'interface Si / SiO_2 [41,42]. La présence d'azote à cette interface agit comme une barrière à la diffusion du bore ce qui permet de réduire les instabilités de la tension de seuil et des tensions de bandes plates [43,44,45,46]. Le coefficient de diffusion du bore dans les oxynitrides élaborés à partir de N_2O est inférieur à celui du bore dans l'oxyde. Les liaisons Si-N à l'interface, sont plus énergétiques que les liaisons Si-O et sont à l'origine de l'amélioration des charges de claquage ainsi que des paramètres électriques des transistors.

Cependant l'utilisation du N_2O exige des grands bilans thermiques. En effet, la décomposition du protoxyde d'azote donne du monoxyde d'azote (NO) qui est le principal réactif. Pour cela l'utilisation direct du monoxyde d'azote a permis l'incorporation d'une grande quantité d'azote à l'interface Si/ SiO_2 avec de plus faibles bilans thermiques[47,48,49,50].

VIII .3- Autres procédés

Il existe d'autres types de procédés, tels que les dépôts d'oxynitrides par LPCVD à partir d'un mélange de silane, d'ammoniac et de protoxyde d'azote[39]. L'intérêt des dépôts CVD réside principalement en l'obtention d'oxyde de bonne qualité isolante avec de faibles bilans thermique à 800°C par LPCVD ou LPRTCVD (Low Pressure Rapid Thermal CVD).

Dans les structures PMOS (grille dopée bore) à oxydes ultra – minces, l'obtention par PECVD de bi-couches oxyde / nitrure ultra – minces 0.4 / 0.8 nm suffit à bloquer totalement le bore, et à améliorer la fiabilité par l'absence de bore dans le volume de l'isolant.

La nitruration sous plasma He/ N_2 du substrat avant oxydation permet d'incorporer de l'azote à l'interface d'autant plus que la durée de traitement augmente. Le bore piégé à l'interface Si/ SiO_2 crée des complexes B-N[44], qui peuvent dégrader la mobilité et se comporter comme des précurseurs de défauts. La présence de nitrure améliore fortement les caractéristiques en diminuant les densités des courants tunnel sans dégrader la mobilité des porteurs avec un accroissement de la charge au claquage.

IX- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les problèmes causés par la diffusion accélérée du bore dans la structure MOS à grille polysilicium et les solutions proposées pour y remédier, en particulier celles qui s'orientent vers la structure cristalline de la grille et la présence de l'azote dans la cellule MOS. En effet, la structure de polysilicium à gros grains et la présence d'azote apportent un élément de réponse à la réduction du dopant dans la grille et à la qualité de l'interface grille / oxyde. Pour cela, les méthodes d'obtention du silicium sont présentées avec les différents procédés de recuits thermiques. Les techniques d'amélioration de la taille des grains ont fait aussi l'objet de ce chapitre. Il s'avère que l'obtention du silicium par LPCVD à partir du disilane conduit après recuit thermique à une structure polycristalline avec une taille importante de grains. Les procédés d'incorporation de l'azote dans la structure MOS, ont montré que la présence d'azote avec des quantités optimales à l'interface grille / oxyde parvient à bloquer efficacement la pénétration du bore et améliore la fiabilité de l'oxyde.

Dans cette perspective, nous nous intéressons dans ce travail aux propriétés d'une grille à base de silicium dopé azote obtenu par LPCVD à partir d'un mélange de disilane et d'ammoniac. L'utilisation du disilane est motivée par la possibilité de dépôt des films avec de faibles bilans thermiques et des grandes vitesses de dépôt, conduisant à des tailles de grains importantes et à une faible rugosité de l'interface grille / oxyde. L'optimisation des paramètres relatifs aux concentrations des dopants dans la grille et aux conditions de recuit thermique est nécessaire afin de trouver un compromis entre les différents effets liés à la présence de l'azote et de bore dans la grille polysilicium.

I- Introduction

Deux séries de films sont étudiées dans le cadre de ce travail, à savoir les films de silicium dopé azote et les films de silicium codopé bore et azote. La description des méthodes d'obtention et de dopage des films est donc exposée dans ce chapitre.

Les méthodes de caractérisations des films étudiés font aussi l'objet de ce chapitre. Pour l'étude des propriétés électriques des films, nous avons utilisé la méthode de test des quatre pointes permettant d'accéder à la mesure des résistivités des films. Les propriétés structurales des films ont été étudiées à travers les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et les analyses par diffraction des rayons X (DRX). Les spectres d'absorption et de transmission des échantillons ont été identifiés par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF). Les profils de diffusion du bore dans le silicium dopé azote sont obtenus par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

II- Dopage du silicium par le mode in-situ

Le dopage "in-situ" s'effectue pendant la phase de formation de la couche de silicium elle-même. Le procédé qui permet de réaliser cela, consiste à faire introduire dans le four de dépôt deux gaz vecteurs, l'un véhiculant les atomes qui constitueront le film de silicium, et l'autre véhiculant l'atome dopant. Ce mode de dopage permet d'obtenir une distribution homogène des impuretés en ne nécessitant qu'une seule étape technologique. Par cette technique, on réalise les dépôts de silicium fortement dopés bore en ajoutant au silane (SiH_4) ou au disilane (Si_2H_6) du trichlorure de bore (BCl_3) ou du diborane (B_2H_6).

Il a été montré [51,52] que l'adjonction d'une source dopante en bore a tendance à promouvoir le dépôt de silicium. On parle alors d'une exaltation de la réaction en présence du bore. Chimiquement, ceci s'explique par le fait que le bore possédant moins d'électrons sur sa couche périphérique que le silicium, il diminue la densité locale en électrons de ces voisins silicium, il affaiblit donc les liaisons chimiques entre les atomes de silicium et d'hydrogène, ce qui facilite la désorption de ce dernier, il en résulte la fixation plus facile du silane et une augmentation de la vitesse de dépôt.

Contrairement au cas du bore, le phosphore a tendance à inhiber la croissance du dépôt. D'après Meyerson et al [53], un gaz dopant de type N comme la phosphine PH_3 , s'adsorbe fortement sur la surface en raison de sa facilité à se lier par un doublet libre d'électron de valence. La structure électronique de la liaison silicium phosphore a pour conséquence

d'augmenter la charge locale en électron sur les atomes de silicium voisins, ce qui renforce les liaisons chimiques entre le silicium et l'hydrogène.

Un dopage à l'azote par le mode in-situ présente l'avantage de pouvoir incorporer de fortes concentrations d'azote à l'interface grille/ oxyde en utilisant qu'une seule étape technologique [54].

III - Elaboration du silicium dopé in- situ azote ou NIDOS (Nitrogen Doped Silicon)

Les films de silicium dopé azote sont obtenus par LPCVD, à partir d'un mélange de disilane (Si_2H_6) et d'ammoniac (NH_3). Les films sont déposés à basse température.

III .1- Présentation du four LPCVD

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

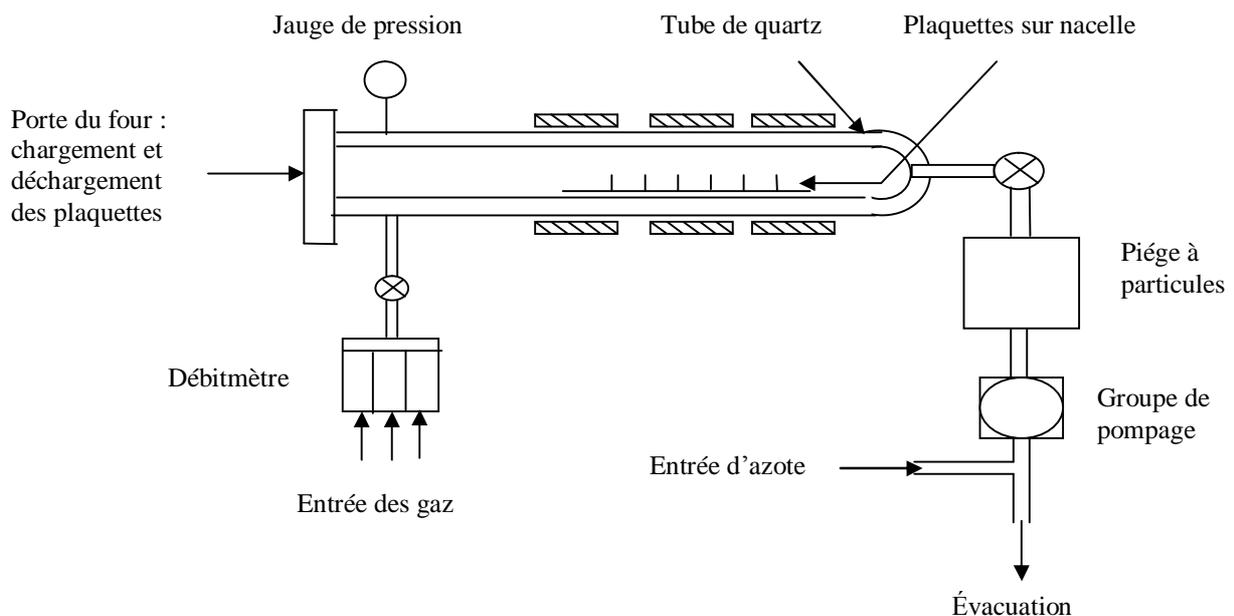


Figure II.1 Schéma de principe du four LPCVD [55]

Le groupe de pompage ROOTS d'Alcatel (RSV250) assure l'évacuation par l'arrière du tube des gaz résiduels issus des différentes réactions, avec un débit supérieur à $15\text{m}^3/\text{h}$ dans une gamme de pression s'échelonnant entre 0.02 et 7 mbars. Une vanne papillon permet de régler la pression dans le tube par l'intermédiaire de deux capteurs de pression capacitifs (jauges BARATRON) couvrant une gamme de 1.3 à 13.33 mbars. Les gaz impliqués dans le procédé étant particulièrement nocifs, toxiques, inflammables et/ ou corrosifs, l'entrée du four (qui est aussi l'entrée des gaz) comporte une porte hérmétique en acier inox, et la sortie quant à elle, est équipée d'un piège à particules (issues notamment de la pyrolyse des gaz réactants) qui permet de protéger les pompes. Enfin l'évacuation des gaz refoulés par les pompes est assurée par un extracteur antidéflagrant et résistant aux gaz corrosifs.

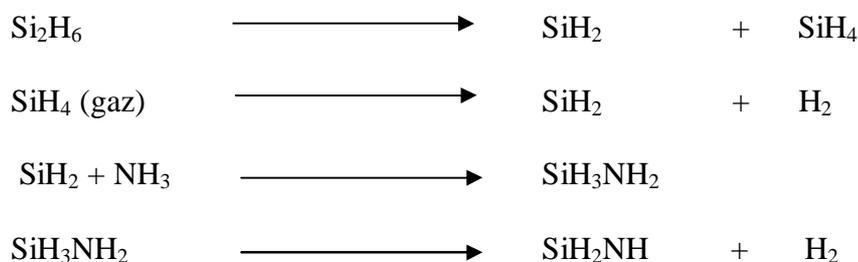
Des débitmètres massiques TYLAN peuvent délivrer les débits maximums suivants :

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

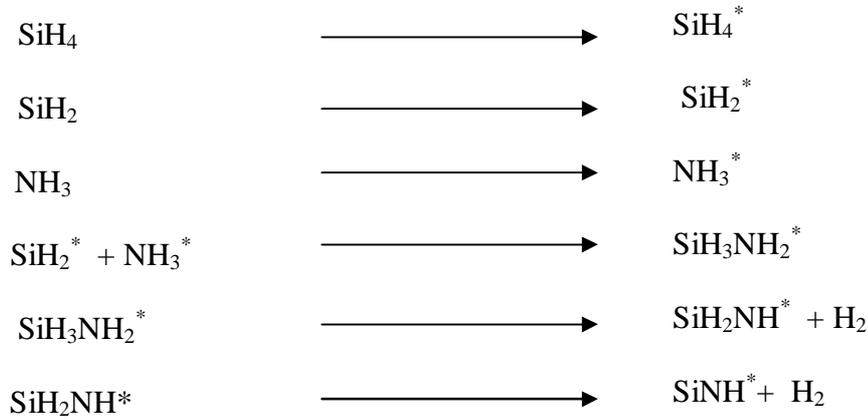
Le contrôle en température précis de la zone centrale impose une charge de 15 à 20 plaquettes avec un espacement minimal de 5 mm.

III.2- Mécanismes réactionnels des dépôts à partir du mélange Si_2H_6

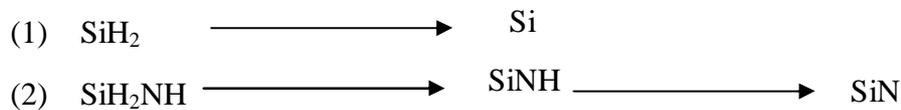
Dans la littérature, les étapes de la synthèse de silicium dopé azote à partir de disilane et d'ammoniac se présentent ainsi [54] :



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



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



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

Dans le cas de forts débits d'ammoniac, l'azote inhibe fortement la réaction (1) au profit de la réaction (2) pour former des couches de nitrure riche en silicium.

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

III.3- Description de la première série des échantillons

Les films de silicium dopés azote ont été déposés sur des plaquettes 4 pouces, d'orientation cristallographiques (1 1 1), ayant été préalablement oxydées (120 nm environ).

Les plaquettes sont positionnées verticalement sur une nacelle en quartz placée au centre du four lors du dépôt, leur face polie tournée vers l'entrée du tube pour recevoir le flux des gaz.

L'écartement entre plaquettes est pris constant pour avoir une bonne homogénéité de dépôt le long de la charge. Les conditions de dépôts pour le mélange disilane/ammoniac:

- Température : 480°C
- Pression totale : 200mtorr
- Epaisseur de la couche déposée : 200nm
- Distance inter - plaquette : 20mm

Une première série de films de silicium dopé azote appelé aussi NIDOS (Nitrogen Doped Silicon) en fonction de la teneur en azote définie comme étant le rapport des concentrations totales d'azote et de silicium dans le NIDOS ($X = N/Si$) est donc obtenue avec des taux d'azote de 0, 1, 2 et 4% et sera étudiée et caractérisée après recuit thermique.

IV- Dopage au bore des films de NIDOS par implantation ionique

Au niveau de l'évolution technologique des procédés, l'implantation ionique a permis de développer le dopage du silicium par des impuretés de type N et P, remplaçant ainsi le procédé de diffusion de dopants à partir de sources solides. Actuellement, l'implantation est largement utilisée dans le canal submicronique du transistor, notamment dans la réalisation d'extension faiblement dopée des zones de source et de drains sous la grille (Lightly Doped Drain) afin de réduire le champ électrique latéral et par la même les effets de porteurs chauds.

IV.1- Principe de dopage par implantation ionique

Cette technique consiste à introduire des atomes ionisés projectiles avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible [56]. Cette pénétration ne s'effectue que dans des régions de surface. Les atomes dopants sont en général : le bore, le phosphore, l'arsenic, l'azote, etc.....

Les énergies des atomes ionisés peuvent être dans la gamme 3 à 500 keV. En fonction de la nature du matériau implanté, de la nature de l'ion accéléré et de l'énergie d'accélération la profondeur moyenne de pénétration peut aller de 100 Å à 1 µm. En effet, un calcul approximatif montre qu'une centaine d'électrons-volts est perdue par couche atomique (environ 2,5 Å). L'implantation ionique a pour avantages de permettre un contrôle précis de la quantité totale d'atomes implantés (dose d'implantation) et du profil de concentration du dopant. Cette précision permet en particulier l'ajustement de la valeur du gain en courant d'un transistor bipolaire ou l'ajustement de la tension de seuil d'un transistor. Notons que ce procédé s'effectue sous vide et donc en atmosphère sèche. Le profil de l'impureté implantée et sa concentration peuvent être réglés séparément : le profil par variation de l'énergie des ions et la concentration, par variation de la dose de bombardement ionique. Ce mode de dopage offre la possibilité de pouvoir balayer une gamme très étendue de niveaux de dopage, pouvant aller de 10^{15} à 10^{21} cm⁻³.

Le bombardement d'un matériau par des atomes crée des dommages dans la structure cristalline implantée. Il y a donc nécessité de restituer la cristallinité du matériau ; ceci est réalisé par un recuit thermique. Ce recuit thermique permet aussi une redistribution des atomes dopants et donc une modification du profil de dopage par phénomène de diffusion. Notons que ce recuit permet l'activation du dopant implanté (passage en site substitutionnel).

IV.2- Dose implantée

Celle-ci se mesure en nombre d'atomes par unité de surface. Cette mesure est possible car le flux d'ions atteignant la surface de l'échantillon correspond à un courant. L'intégration du courant pour une surface bien définie sur la durée de l'implantation permet de mesurer la dose. On l'appelle en général la dose implantée.

IV.3- Profil de concentration

Les ions incidents vont perdre leur énergie par chocs successifs avec les atomes du réseau cristallin. Ceci explique d'une part, la dispersion des trajectoires et d'autre part, que l'on définisse statistiquement une profondeur moyenne de pénétration. La statistique qui convient assez bien est gaussienne.

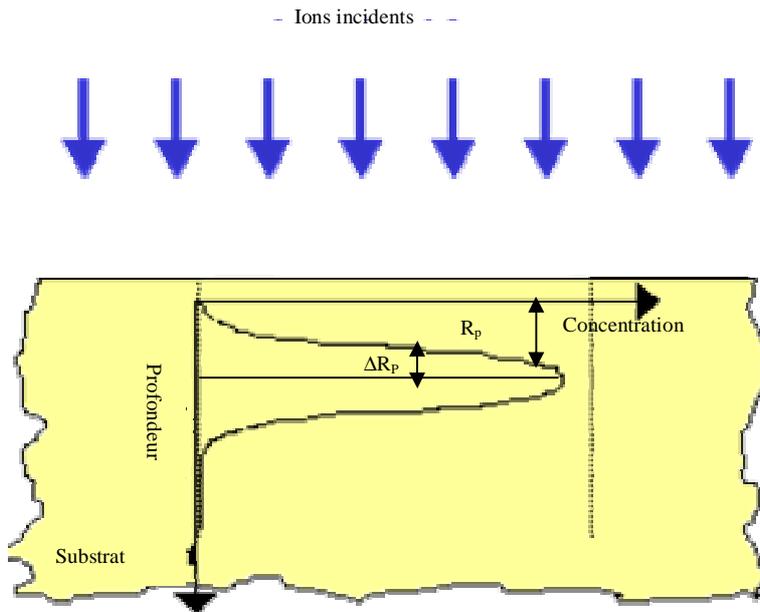


Figure II.2 Profil de concentration en fonction de la profondeur [56]

Notons que si la direction d'incidence est parallèle à un plan réticulaire du réseau, les atomes peuvent effectuer un parcours de pénétration plus important sans choc. Cet effet s'appelle la canalisation. Pour éviter ce phénomène qui est en général mal contrôlé, on crée un angle d'incidence de l'ordre de 7° pour le Silicium.

Statistiquement le profil obtenu est gaussien en première approximation.

$$N(x) = N(R_p) \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (\text{II-1})$$

Avec

R_p : valeur moyenne de la projection du parcours de l'ion sur la direction du faisceau (projected range)

ΔR_p : l'écart type de R_p qui décrit la largeur de la distribution.

$$N(R_p) = \frac{f}{\sqrt{2p} \Delta R_p} \quad (\text{II-2})$$

ϕ étant la dose implantée

$$f = \int_0^{\infty} N(x) dx \quad (\text{II-3})$$

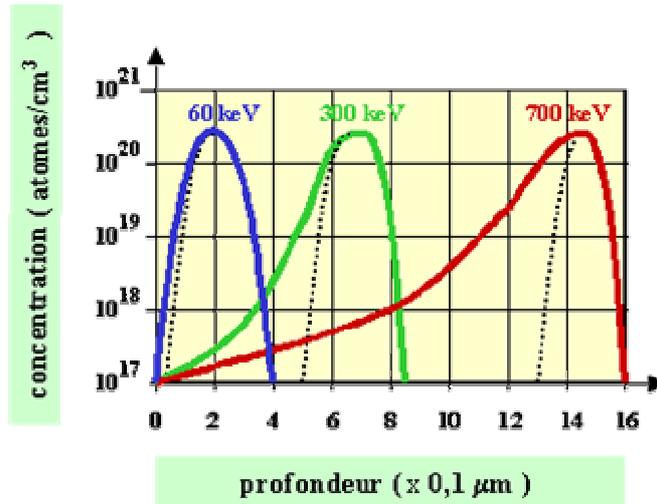


Figure II.3 Distribution des atomes de Bore implantés dans du Silicium [56]

Suivant la nature des ions implantés, on propose des profils plus précis. Pour le phosphore ou l'arsenic, on propose des modèles "double gaussiens" pour lesquels l'écart type est différent avant et après le maximum de concentration. Dans le cas du bore, pour les fortes énergies, le profil peut s'éloigner de la gaussienne. On peut expliquer simplement cet écart par le fait que l'ion bore, de très petite dimension, peut être rétrodiffusé dans le cristal.

IV.4- Description de la deuxième série des échantillons

Cette série des échantillons correspond aux films de silicium codopé bore et azote. Les films de NIDOS obtenus sous les mêmes conditions que ceux de la première série, sont dopés par implantation ionique au bore à des doses de 10^{15} et $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ avec une énergie de 15 KeV.

Ces échantillons avec différents taux d'azote et doses de bore subiront des traitements thermiques à différentes durées et températures de recuit.

V - Recuit thermique des couches minces étudiées

Afin de permettre à la fois l'activation des dopants et leur redistribution dans la couche ainsi que la cristallisation du matériau, les deux séries des films étudiés subissent des recuits thermiques à différentes températures et durées de recuit.

Deux types de recuit sont utilisés dans notre étude, à savoir le recuit thermique long (classique) ou LTA (Low Thermal Annealing), et le recuit rapide ou RTA (Rapid Thermal Annealing).

V.1- Recuit thermique long

Les recuits LTA sont réalisés au moyen d'un four CARBOLITE MTF 12/38/250. Ce dernier est un four électrique composé des résistances de chauffage autour desquelles est enroulé un corps isolant, ces résistances sont arrangées de façon à générer une température uniforme autour du tube de travail, le corps est fabriqué par des matériaux bons isolants de température (céramique), de telle façon que la température générée ne diffuse pas à l'extérieur ; il est perforé sur deux cotés par des trous de diamètre de $D = 38\text{mm}$.

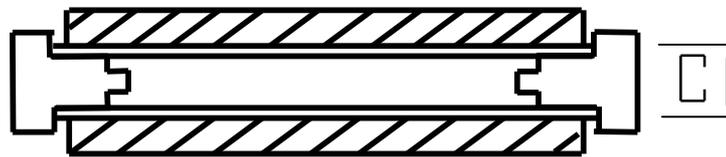


Figure II.4 Coupe transversale du four

Les caractéristiques techniques et le dimensionnement du four sont représentés sur le tableau ci-dessous :

Un générateur de gaz azote modèle NG250A fabriqué par Peak Scientific, a été utilisé pour effectuer les recuits des échantillons sous atmosphère neutre, et éviter leur oxydation qui risque de se produire lorsqu'on réalise des recuits à l'atmosphère ambiante.

Modèle	MTF 12/38/250
Contrôleur	E201
Température max (°C)	1200
Longueur du tube (mm)	300
Diamètre intérieur du tube (mm)	38
Puissance max (W)	1000
Longueur externe du four (mm)	370
Largeur externe du four (mm)	375
Hauteur externe du four (mm)	430

Tableau II. 1 Caractéristiques techniques du four

Dans un premier temps, nous procédons d'abord à l'étape de la purge qui consiste à faire évacuer l'air du tube. Comme le cylindre de quartz est équipé de caches à ses deux extrémités, il s'agit ensuite de maintenir une atmosphère neutre dans le four. La durée de cette étape de purge est de deux heures afin d'assurer une pureté d'azote de 99%. Après cette période de purge nous amorçons la programmation des différents paramètres du four tel que la température et la durée de recuit, la vitesse de la montée, et le mode du cycle de recuit.

V.2- Recuit thermique rapide

Les recuits RTA sont réalisés au moyen d'un four RTP Jetlight 200. Les différentes parties constituant ce four sont [54] :

- Une chambre de traitement munie d'un système de chargement/ déchargement de la plaquette et d'un système de refroidissement de l'ensemble.
- Un système de chauffage muni d'une batterie de 18 lampes en quartz tungstène- halogène, leur émission atteint le substrat à travers un système de deux hublots entre lesquels s'écoule le circuit secondaire d'eau (pour le refroidissement). Le chauffage de la plaquette est obtenu par l'absorption du rayonnement infrarouge.
- Un système de pompage de la chambre, un système de distribution des gaz et un ensemble de capteurs permettant le contrôle des divers paramètres d'utilisation.

V.3- Etude expérimentale du recuit

Dans notre travail, il s'agit d'effectuer des recuits isothermes (température constante), à haute température. Pour éviter l'enfournement et le défournement direct de nos échantillons, nous avons procédé à un cycle de recuit (application des montées et des descentes en température).

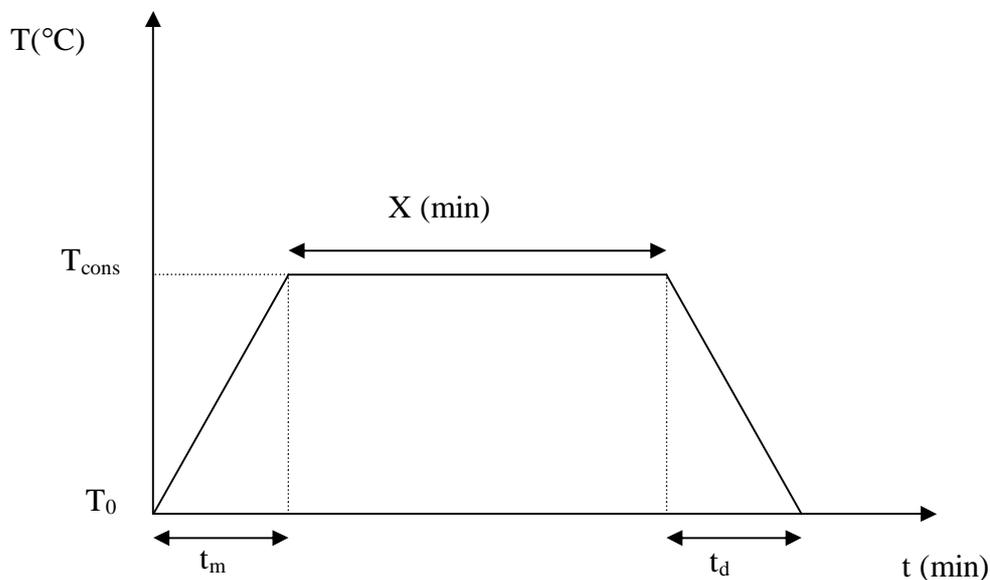


Figure II.5 Représentation d'un cycle de recuit typique

La figure (II.5), montre l'allure d'un profil de recuit typique LTA représentant la variation de la température en fonction de la durée de recuit.

Pour ce cycle la montée débute à partir d'une température initiale T_0 (préalablement fixée), pendant une durée t_m (temps de montée). Le palier est atteint à la température T_{cons} (température de consigne) et sa durée est de X minutes, considéré comme étant la durée effective du recuit. La descente permet de revenir à la température initiale T_0 , sa durée est t_d (temps de descente), pour ce cycle les vitesses de montée et de descente sont identiques d'où $t_m = t_d$.

Afin de mieux contrôler le cycle de recuit, il faut savoir distinguer la durée réelle t du recuit et la durée effective X qui tient compte des temps de montée et de descente. En effet,

les durées de montée et de descente peuvent, dans certains cas, ne pas être négligeables devant la durée réelle 't'. Ceci va donc imposer la prise en compte de l'apport thermique emmagasiné par l'échantillon durant les deux phases (montée, descente) qui s'ajoute évidemment à l'énergie thermique reçue durant la phase de palier.

Ainsi, si nous voulons tenir compte des trois phases du cycle typique LTA, il est nécessaire de calculer la durée effective X du recuit à la température de consigne (ou palier). On peut déjà en conclure que la durée X va être nécessairement inférieure au temps t prévu initialement pour le recuit à T_{cons} .

Pour obtenir cette durée effective X, il faut d'abord calculer le temps $t_{m,d}$. Le calcul de ce dernier prend en compte l'apport thermique reçu par l'échantillon durant les deux phases de montée et de descente, défini par :

$$t_{m,d} \exp\left[\frac{-E_a}{KT_{cons}}\right] = 2 \int_0^{t_m} \exp\left[\frac{E_a/K}{T_0 + (T_{cons} - T_0)t/t_m}\right] dt \quad (II-4)$$

Le facteur 2 est justifié par la symétrie de la montée et de la descente.

E_a : énergie d'activation du matériau ($E_a = 2.7$ eV pour le polysilicium)

K : constante de Boltzmann.

t : Variable temporelle représentant la durée du recuit.

La résolution de l'équation (II-4), permet la détermination du temps $t_{m,d}$, d'où l'obtention de la durée effective du recuit donnée par

$$X = (t - t_{m,d})$$

t : durée de recuit initialement prévue.

VI- Méthodes de caractérisation des films

Dans ce travail, une variété de méthodes de caractérisation des films a été utilisée afin de déterminer les propriétés électriques, structurales ainsi que les propriétés physico-chimiques des films. Les propriétés électriques des films sont déterminées à travers les

mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes. La structure et l'orientation cristallines des films sont étudiées via les observations par microscope électronique à balayage et les analyses par diffraction des rayons X. Les profils de diffusion sont obtenus par spectrométrie de masse des ions secondaires. Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier vont nous permettre l'identification des différentes interactions entre les éléments constituant les films.

VI.1- Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La caractérisation électrique des deux séries d'échantillons étudiés dans ce travail, a été effectuée par le biais des mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes, au moyen d'un résistivimètre de type 'EPS-08 alessi'. Les quatre pointes de cet appareil sont alignées et équidistantes.

La méthode des quatre pointes est une méthode de mesure rapide et très avantageuse. Le principe de mesure est simple et est schématisé sur la figure (II.6).

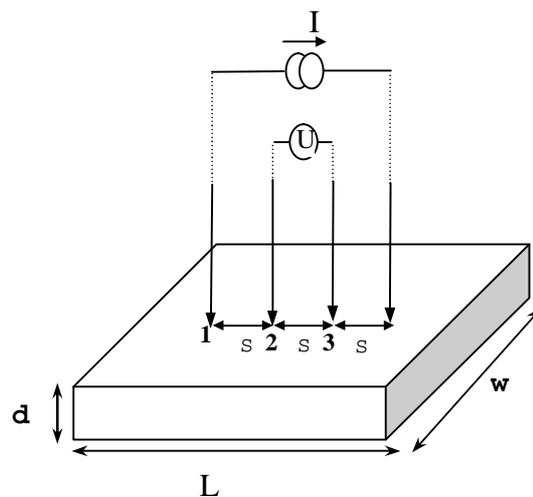


Figure II.6 Schéma de principe d'une mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes

Quatre pointes alignées et distantes du même espacement sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension U peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Ce dernier est choisi avec une impédance interne grande devant celle de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir des

contacts, tant du point de vue de leur valeur que de leur nature (ohmique ou redresseur). Il n'est donc pas nécessaire de déposer des plots de contact ni de définir une géométrie précise.

La mesure de la tension conduit à la valeur de résistance. La résistance R mesurée dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des quatre pointes sur ce dernier, car ils définissent les lignes de champ [57]. Le problème concerne l'expression du facteur de correction K qui résulte de la prise en compte de ces différents paramètres dans l'expression :

$$R = K \frac{U}{I} \quad (\text{II-5})$$

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

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

$$R(\Omega/\text{carrée}) = \left(\frac{rL}{Wd} \right) = \frac{r}{d} \quad (\text{II-6})$$

où ρ est la résistivité en $\Omega.\text{cm}$. La résistivité sera évaluée à partir du produit entre la résistance obtenue par l'équation II-6 et l'épaisseur du film. Ce calcul suppose que le dopage est uniforme en volume, et que les longueur et largeur sont très grandes devant l'épaisseur du film. Ainsi, la résistance par carrée est donnée par la formule II-6.

Notons que l'expression de la résistivité est déterminée en se basant sur les hypothèses suivantes[57] :

- Les diamètres de contact des pointes sur l'échantillon est petit devant S .
- L'épaisseur d de la couche est très inférieure à la distance entre les pointes S .
- La vitesse de recombinaison à l'interface pointes – échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés s'y recombinent et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

Mesure du courant : Electrodes n°		Mesure du potentiel : Electrode n°		Facteur correctif K
1,4	2,3	2,3	1,4	
1,2	3,4	3,4	1,2	21.84
1,3	2,4	2,4	1,3	15.50

Tableau II.2 Valeurs des coefficients correctifs en fonction des conditions de mesure

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

VI.1.1- Préparation des échantillons pour la mesure des quatre pointes

Les mesures sont effectuées en plusieurs points d'un échantillon, dont la surface est soigneusement désoxydée, par l'immersion de l'échantillon dans un bain d'acide hydrofluorhydrique HF(48%) dilué, durant quelques secondes suivie d'un rinçage à l'eau et d'un séchage. Enfin, l'échantillon est nettoyé à l'aide de méthanol avant la mesure.

VI.2- Microscopie électronique à balayage

Le microscope à balayage (MEB) peut être utilisé pour l'étude analytique des surfaces sous fort grossissement. Par rapport au microscope optique il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante, mais en plus le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse. Le grossissement varie généralement de 20 à 10^5 , tandis que la résolution est typiquement de 10nm et peut dans certains matériels descendre à moins de 3nm [58].

Le choix d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par plusieurs critères :

- La masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique ;
- Une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre ;
- Les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes ;
- L'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

VI.2.1 - Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

- **Emission d'électrons secondaires :**

Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de

l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

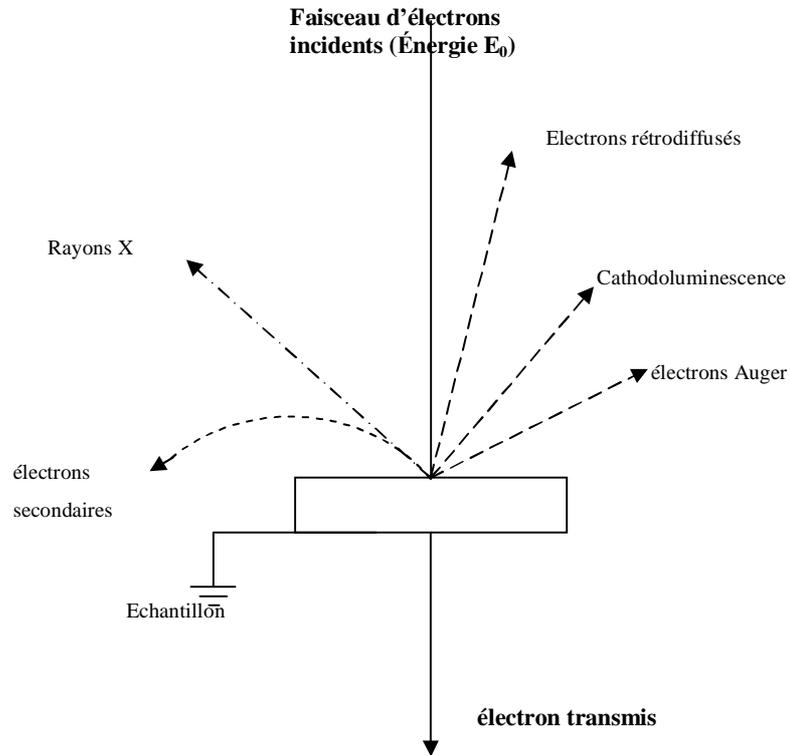


Figure II.7 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [58]

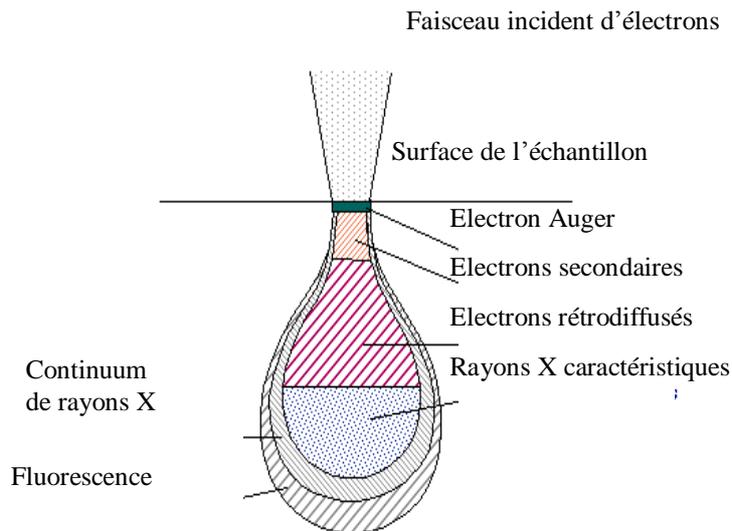


Figure II.8 Poire de diffusion [58]

- **Emission d'électrons rétrodiffusés :**

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique)[59].

- **Emission de rayons X :**

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

- **Emission d'électrons Auger :**

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

- **Cathodoluminescence :**

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

- **Canalisation d'électrons :**

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interréticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

La figure (II-9) montre un spectre de distribution d'énergie selon le type d'électron émis.

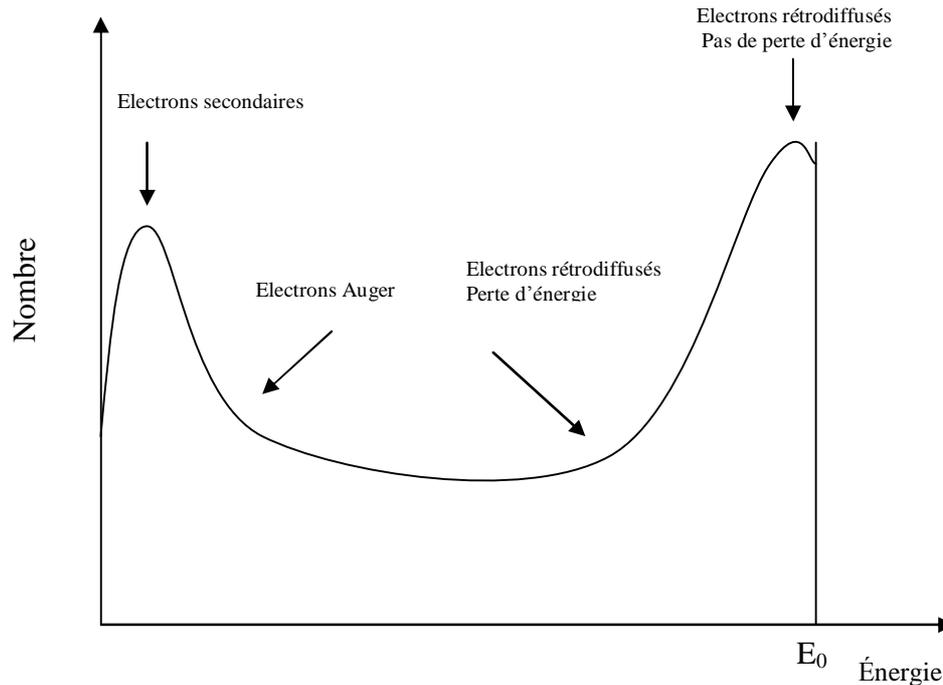


Figure II.9 Représentation schématique de l'énergie de distribution des électrons émis par un échantillon [59]

VI.2.2- Principe de base

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Le microscope électronique à balayage comporte :

- **Colonne**

Une source de rayonnement : canon à filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6) ; ce filament, parcouru par un courant électrique, émet spontanément des électrons qui sont accélérés par un champ électrique leur conférant une certaine énergie.

Une « optique » : diaphragme et lentilles électrostatiques ou magnétiques corrigées des aberrations d'ouverture et chromatiques (réduction du diamètre du faisceau et focalisation sur l'objet).

Un système de balayage : bobines défectrices qui commandent le point d'impact des électrons sur l'échantillon.

Une platine porte-objet : permet le déplacement selon trois directions, la rotation dans son plan et l'inclinaison (variation de l'angle d'incidence).

Des détecteurs d'électrons : reliés à un écran de visualisation et un système de prise de vues photographiques.

- **Ensemble électronique**

Des dispositifs d'observation et d'enregistrement : tubes cathodiques à écran rémanent ou non.

Des sources de tensions continues ou variables

Des dispositifs de commande : grandissement, contraste, focalisation, correction d'astigmatisme, vitesse et type de balayage...

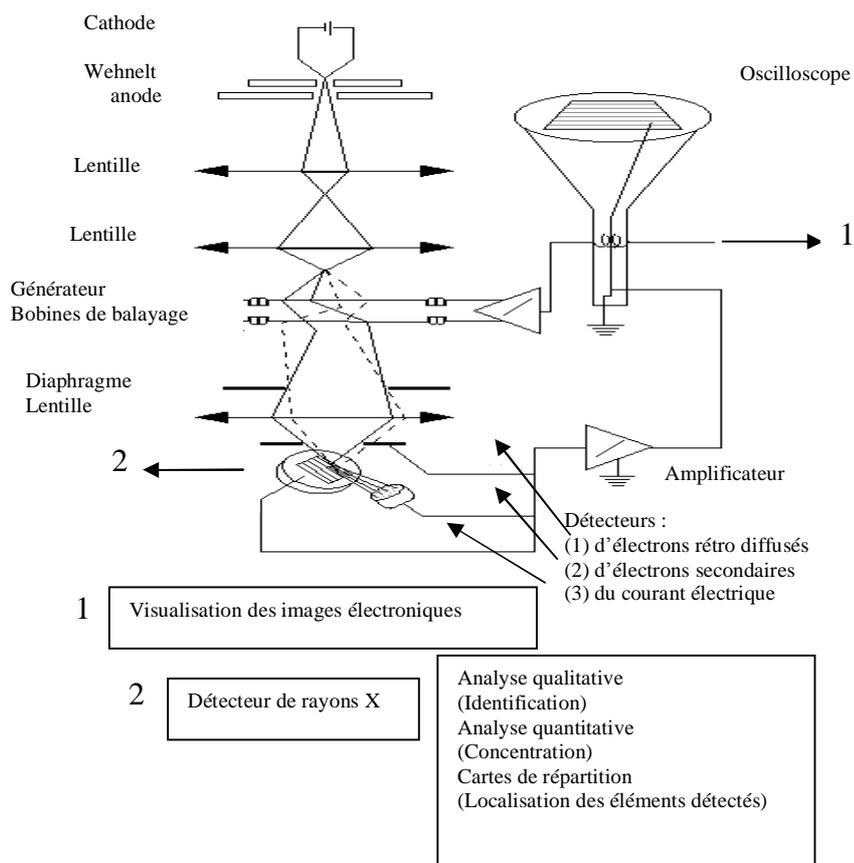


Figure II.10 Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X [58].

- **Système d'analyse et de traitement des données**

Un programme d'analyse qualitative : identification des éléments chimiques détectés.

Un programme d'analyse quantitative avec ou sans étalon: calcul de concentration.

Des cartes de répartition des éléments : représentation de la localisation d'éléments par des niveaux de gris ou des couleurs différentes (à chaque couleur un niveau de concentration).

VI.2.3- Paramètres influant sur la résolution des images

- Tension d'accélération des électrons ;
- Courant de sonde : plus il est élevé, plus le diamètre du faisceau est grand ;
- Distance de travail : c'est la distance entre l'échantillon et la lentille objectif. Plus la distance est courte, meilleure est la résolution. La plus grande profondeur de champ est obtenue à grande distance de travail

VI.2.4- Préparation des échantillons

L'observation des films polycristallins nécessite une étape de préparation qui consiste à faire tromper les films pendant quelques secondes dans une solution SECCO [55] qui vise à révéler les grains en attaquant les joints de grains qui sont des régions amorphes.

Après séchage, l'échantillon, est placé dans la chambre du microscope ; il reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet.

VI.3 – Caractérisation par diffraction des rayons- X

VI.3.1- Principe

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du matériau. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du

crystal considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du matériau [60].

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II-7})$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg et n est un nombre entier positif (ordre d'interférence).

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés.

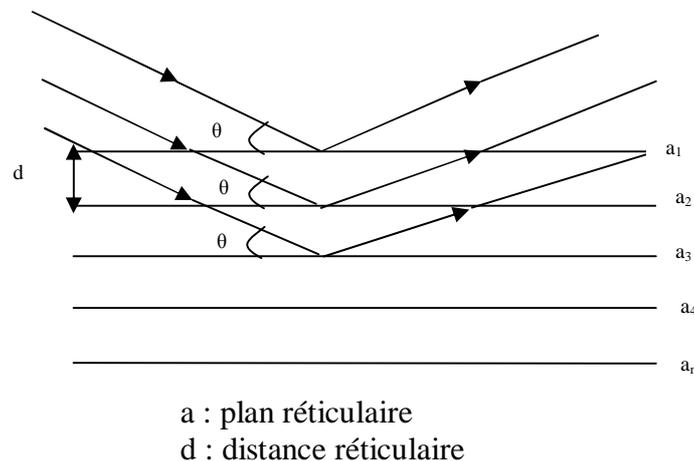


Figure II.11 Principe de la loi de Wulff-Bragg [60]

Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des goniomètres classiques qui servent à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres) si ce n'est la présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont

généralement une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique.

VI.3.2- Appareillage

Le diffractomètre des rayons X utilisé dans ce travail est de type D8-advance de Bruker – AXS. Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre, elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40KV avec une intensité de 40mA. Le diffractomètre est muni de fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables et d'un monochromateur arrière en graphite.

Les mesures ont été effectuées en mode $\theta - 2\theta$ avec un pas de 0.02 et un temps par pas de 10s.

VI.4- Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau[61].

VI.4.1- Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un

spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

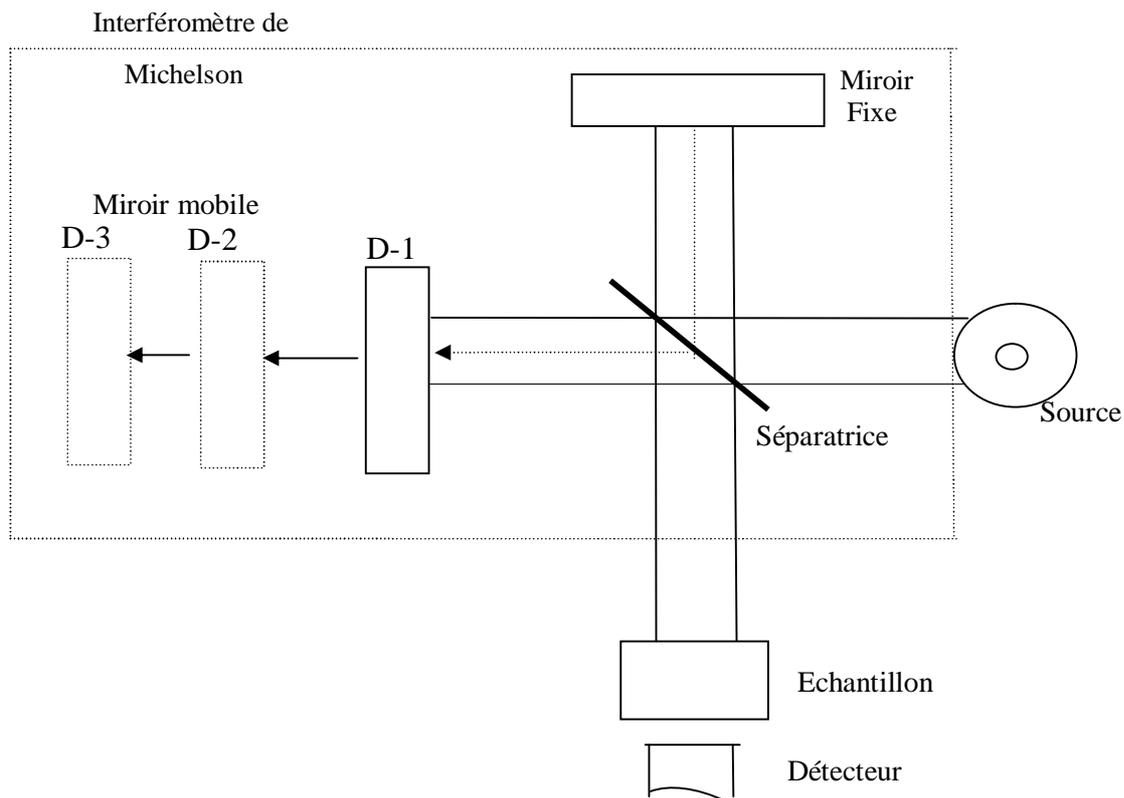


Figure II.12 Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [62]

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

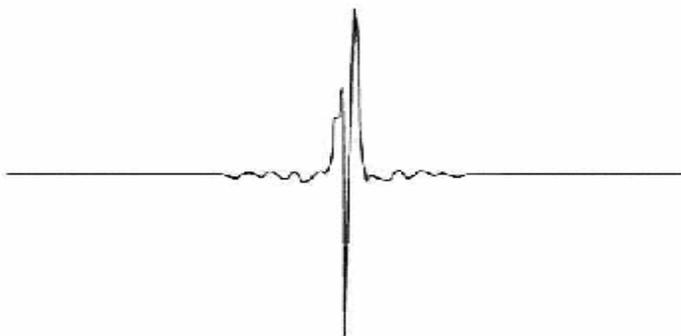


Figure II.13 Interférogramme en sortie du détecteur [62]

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Dans ce travail les analyses par spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier, sont effectuées sur les films de silicium dopé azote et sur les films codopé bore et azote.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier FTIR-8400 S.

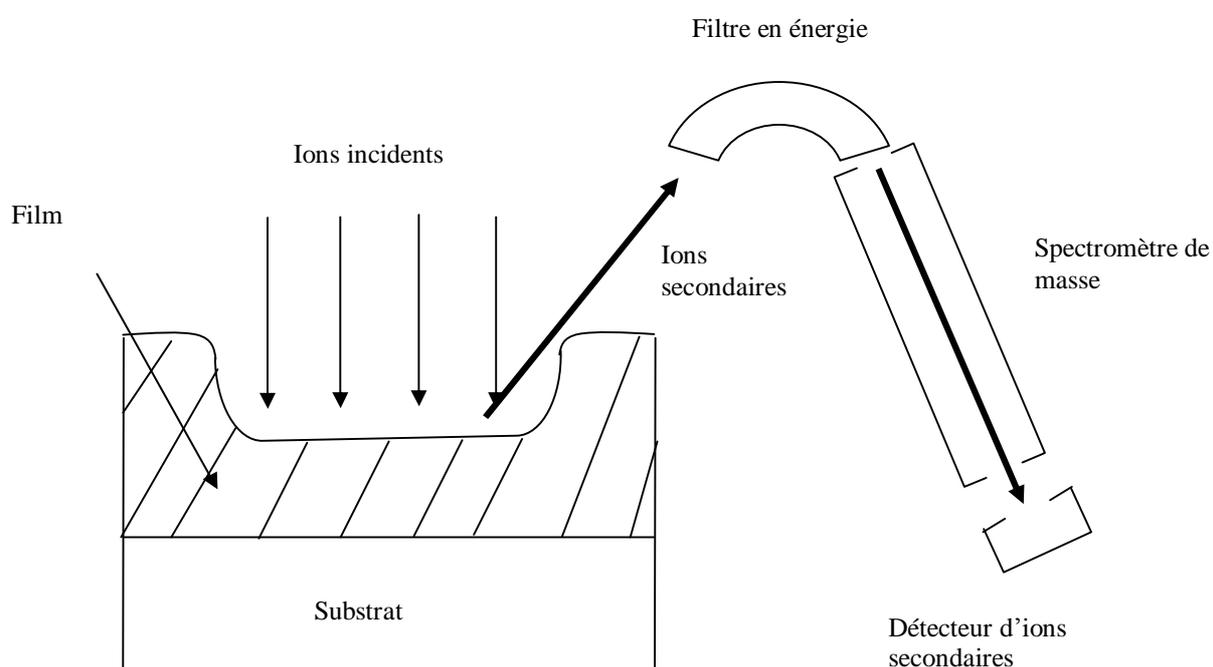
VI.5 - Analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires

La sonde ionique (ou SIMS = Secondary Ion Mass Spectrometry) [63], est une méthode de caractérisation, utilisée le plus souvent pour obtenir des profils de concentration des divers constituants du matériau en fonction de la profondeur.

VI.5.1- Principe de l'analyse par SIMS

Le principe se base sur un faisceau d'ions primaires de quelques KeV qui bombarde l'échantillon à analyser. Ce bombardement induit une émission de diverses particules (des électrons, des atomes, des molécules neutres ou ionisées, des photons, ...). Ce sont ici les ions secondaires qui sont collectés et analysés au moyen d'un spectrographe de masse [64,65].

Chaque point de surface devient donc une source d'ions secondaires caractéristiques des éléments ou isotopes qui s'y trouvent.



L'information donnée par la sonde ionique est le nombre de coups en fonction du temps de pulvérisation : il faut donc convertir les données brutes en concentration en fonction de la profondeur.

A partir de ce principe trois remarques s'imposent :

- § Il s'agit d'une méthode destructive, car l'échantillon est pulvérisé.
- § C'est une méthode d'analyse physico-chimique directe puisque l'on détecte directement les constituants de la cible.

§ C'est une méthode qui permet de compter les ions secondaires avec un bruit de fond assez faible.

VI.5.2- Description de la technique d'analyse

Un faisceau d'ions primaires (C_S , O_2 , Ar, ...) provenant d'un plasma entretenu, est projeté sur l'échantillon à analyser. Sous l'impact de ces ions, sa surface est alors pulvérisée, et les ions secondaires qui en résultent sont focalisés vers un double prisme magnétique qui assure leur filtrage en masse. A sa sortie, les ions sont accélérés vers un convertisseur ions - électrons. On peut ainsi, en envoyant les électrons sur un scintillateur couplé à un photomultiplicateur, mesurer un courant en fonction de l'ion analysé.

VI.5.3- Sensibilité de la technique SIMS

Elle est illustrée dans le tableau (II.3) montrant sa dépendance du faisceau incident et de l'élément détecté.

Elément	Espèces primaires	Espèces détectées	Limite de détection atomes/cm ³
B	O_2^+	$^{11}B^+$	1.10^{15}
P	C_5^+	$^{31}P^-$	1.10^{16}
As	C_5^+	$^{75}As^-$	1.10^{16}
Sb	C_5^+	$^{121}Sb^-$	1.10^{16}
Li	O_2^+	$^7Li^+$	1.10^{14}
Na	O_2^+	$^{23}Na^+$	1.10^{14}
K	O_2^+	$^{39}K^+$	1.10^{14}
Fe	O_2^+	$^{56}Fe^+$	1.10^{17}
Cu	O_2^+	$^{63}Cu^+$	1.10^{16}
Al	O_2^+	$^{27}Al^+$	1.10^{15}
F	O_2^+	$^{19}F^+$	1.10^{17}
Cl	C_S^+	$^{35}Cl^-$	1.10^{16}

Tableau II.3 Limites de détection de la sonde ionique en fonction des espèces étudiées et du gaz ionisant [64]

VI.5.4- Profils SIMS

Le SIMS donne pour chaque élément l'intensité détectée en fonction du temps d'érosion.

Les concentrations sont obtenues en effectuant la conversion du courant dû au faisceau secondaire en quantité atomique de l'espèce analysée [66].

La concentration est proportionnelle au courant I d'un facteur K appelé constante de conversion :

$$C = K.I \quad (\text{II.8})$$

$$Z = V.t \quad (\text{II.9})$$

Z = Profondeur, t = temps de décapage et V = vitesse d'érosion.

La dose D est l'intégrale du profil de concentration, on a donc :

$$D = \int C(Z) d.Z = \int K.I(t).V.dt. \quad (\text{II.10})$$

Ce qui permet de déterminer la constante de conversion K :

$$K = D/V.\int I(t).dt \quad (\text{II.11})$$

On pose : $\int I(t).dt = A$

A = l'aire limitée par la courbe I(t) et le temps de décapage t ; elle peut être déterminée numériquement :

$$K = D/A.V \quad (\text{II.12})$$

Sachant que : $V = P/t \quad (\text{II.13})$

Où P est la profondeur d'érosion formée pendant le temps t de pulvérisation.

A l'aide de deux formules (II.12) et (II.13), on peut convertir l'intensité en concentration et le temps de décapage en profondeur.

VII - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents aspects technologiques relatifs à l'élaboration, au dopage, ainsi qu'au traitement thermique des films.

Nous avons exposé succinctement les méthodes et les principes de caractérisation utilisés dans ce travail. Ces méthodes vont être exploiter pour extraire et analyser les caractéristiques électriques, structurales et physico-chimiques des films. Notons que certaines méthodes d'investigation nécessitent des étapes de préparation des échantillons avant la caractérisation.

I- Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude des propriétés électriques et structurales des films de silicium dopés azote par le mode *in-situ* après recuit thermique à hautes températures. Dans un premier temps, nous décrivons le comportement de l'azote dans le silicium et les phénomènes de transport dans le silicium polycristallin. Les différentes propriétés des films seront étudiées en fonction du taux d'azote introduit dans le matériau et en fonction des conditions de recuit, ces dernières visent d'une part à améliorer la conductivité des films et d'autre part, à cristalliser les couches déposées à l'état amorphe. Vu que les conditions de dépôt sont des paramètres clefs lors de la réalisation des films, nous présentons dans ce chapitre les différents résultats concernant la cinétique et la composition des films étudiés. La caractérisation électrique des films est étudiée à travers les mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes. Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) vont nous permettre d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes dans la structure. Les propriétés structurales des films sont déterminées à partir d'observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et d'analyses par diffraction de rayons X (DRX). Ces deux méthodes de caractérisation structurale, vont nous permettre de suivre l'évolution de la structure cristalline des films en fonction des paramètres de recuit thermique (température et durée) et des taux d'azote présent dans le matériau. L'orientation cristalline des films ainsi que la taille des grains sont aussi accessibles au moyen de ces deux méthodes de caractérisation.

Certains résultats exposés dans ce chapitre ont fait l'objet de communications internationales [67,68].

II- Comportement de l'azote dans le silicium

L'azote est introduit dans le silicium, par implantation ionique ou par le mode *in-situ*. Les diverses caractéristiques des atomes d'azote dans le silicium sont encore méconnues à cause du double comportement de l'azote dans le silicium [69]. D'une part, l'atome d'azote peut se trouver dans le silicium comme impureté substitutionnelle de type n et d'autre part, il peut se trouver dans des sites interstitiels et demeure électriquement inactif, suivant les liaisons atomiques Si-N présentes dans le matériau. L'étude de la conductivité des films nous permettra d'éclairer ce point.

La solubilité solide de l'azote dans le silicium a été déterminée par Yatsurugi et al [70], sa valeur est de l'ordre de $(4.5 \pm 1.0) \cdot 10^{15}$ atomes/cm³, qui est une valeur très faible par rapport à celle du carbone ($3.2 \cdot 10^{17}$ /cm³), et de l'oxygène ($2.8 \cdot 10^{18}$ /cm³). L'azote au dessous de sa limite de solubilité solide, existe dans le silicium sous forme de paires d'atomes fortement liées [71]. Pavlov et al [72] suggèrent que l'azote peut exister sous forme moléculaire dans des sites interstitiels. Stein [73] quant à lui propose plusieurs possibilités de combinaison entre deux centres Si-N-Si à travers une liaison N-N avec la paire d'azote située dans un site lacunaire ou bilacunaire.

Des travaux publiés dans la littérature ont montré comment l'azote électriquement inactif peut se comporter comme une impureté de type n dans le silicium sous certaines conditions expérimentales. Clark et al [74] ont implanté à faibles doses des ions (N-14)⁺, dans une plaque de silicium de type p et des mesures d'effet Hall ont montré la formation d'une couche de type n après recuit thermique. L'épaisseur de cette couche dépend fortement de la température et du temps de recuit. Pavlov et al [72] ont décrit comment l'azote électriquement inactif peut être activé comme donneur par irradiation par des ions de Néon.

La redistribution de l'azote introduite par implantation ionique ou par dopage in-situ dans le silicium polycristallin, ainsi que sa ségrégation à l'interface polysilicium / SiO₂ durant un traitement thermique de 700 à 1000°C, a été rapporté par Nakayama et al [12] à travers une étude des profils de dopage de l'azote par des analyses SIMS. Ces auteurs ont montré que pour une température de recuit supérieure à 800°C, l'azote diffuse à l'interface polysilicium / silicium et s'accumulent à l'interface SiO₂. Une partie de l'azote est immobile quand la concentration est supérieure à une certaine concentration "seuil" particulière. Cette quantité d'azote immobile devient mobile sous l'effet de l'apport thermique et diffuse durant le recuit. La concentration seuil de la diffusion d'azote dépend de la taille des grains. Une comparaison des caractéristiques des films de polysilicium étudiés suggère que la redistribution de l'azote dans ces films est limitée par le processus de transformation par lequel l'azote immobile devient mobile.

III- Cinétique de dépôt et composition des films de silicium dopés azote

Des études menées au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) du CNRS de Toulouse concernant la cinétique de dépôt des films de silicium dopés azote ont

abouti à mettre en évidence une relation entre les débits des gaz R et la vitesse des dépôts des films de la forme [54].

$$V_d = V_{d0} \frac{1}{1+R} \quad (\text{III-1})$$

où V_{d0} représente la vitesse de dépôt du silicium amorphe en disilane pur et R le rapport des débits des gaz donnés par :

$$R = \frac{d(\text{NH}_3)}{d(\text{Si}_2\text{H}_6)} \quad (\text{III-2})$$

On obtient donc

$$V_d = V_{d0} \frac{d(\text{Si}_2\text{H}_6)}{d(\text{Si}_2\text{H}_6) + d(\text{NH}_3)} = V_{d0} \frac{P(\text{Si}_2\text{H}_6)}{P(\text{Si}_2\text{H}_6) + P(\text{NH}_3)} = V_{d0} \frac{P(\text{Si}_2\text{H}_6)}{P_{\text{totale}}} \quad (\text{III-3})$$

Où $P(\text{Si}_2\text{H}_6)$, $P(\text{NH}_3)$ et P_{totale} représentent respectivement les pressions partielles de disilane, d'ammoniac et la pression totale du dépôt.

D'après l'équation (III-3), l'ammoniac se comporte comme un gaz neutre sur la cinétique de dépôt. En effet, son influence sur la vitesse se réduit à la diminution de la pression partielle de disilane due à sa présence. Les variations de V_{d0} avec la température et la pression sont connues à travers l'étude des dépôts de silicium en disilane pur.

Le tableau suivant récapitule les vitesses de dépôts des couches étudiées dans le cadre de ce travail ainsi que leurs compositions.

$R = d(\text{NH}_3)/d(\text{Si}_2\text{H}_6)$	0	0.25	0.5	1
X= N/ Si (%)	0	1	2	4
V_d (nm / sec)	0.12	0.08	0.067	0.057

Tableau II-1. Vitesses et composition des dépôts

IV- Caractérisation électrique des films de silicium dopés azote

IV-1 Conduction dans les films de silicium polycristallin

Les propriétés électriques des films polysilicium ont été interprétées en termes de deux modèles distincts [75,76]. La théorie de ségrégation, selon laquelle les atomes d'impureté tendent à s'isoler aux joints de grain où ils sont électriquement inactifs. La seconde est la théorie de piégeage aux joints de grain, qui suppose que la présence d'une grande quantité d'états piège aux joints de grains est capable de capturer, et donc d'immobiliser, les porteurs libres. Ces états chargés aux joints de grain créent des barrières de potentiel, comme cela est illustré sur la figure (III-1), qui s'opposent au passage des porteurs d'un grain à son voisin. La limitation du modèle de ségrégation est qu'il n'explique pas la dépendance de la résistivité du film en fonction de la température, alors que la résistivité est thermiquement active. En combinant le modèle de piégeage au joint de grain avec un mécanisme d'émission thermoionique à travers les barrières de potentiel, Seto [77] a développé une théorie complète de phénomènes de transport pour les matériaux polycristallins qui explique la plupart de leurs propriétés électriques. Cependant, la théorie de Seto qui stipule la création d'une densité d'états pièges au niveau du joint de grain, n'inclut pas la possibilité que ces états peuvent être partiellement remplis quand la région de déplétion ne s'étale pas dans toute la cristallite. Par conséquent, cette théorie est limitée à la situation particulière où l'énergie des pièges est au-dessous du niveau de Fermi. Dans ce qui suit, l'étude de la conductivité des films polysilicium sera expliquée en se basant sur le modèle de piégeage aux joints de grains.

Kamins [78] a supposé que le joint de grain agit en tant que piège pour les atomes des impuretés à cause de la ségrégation de ces derniers aux joints de grains. En conséquence, la quantité d'impuretés dans la cristallite est réduite, ce qui conduit à une concentration en porteurs libres beaucoup plus petite que la concentration d'impuretés uniformément distribuées. L'existence d'un grand nombre de défauts au niveau des joints de grains, dus aux liaisons atomiques inachevées, a pour conséquence la formation des états pièges, capables de piéger les porteurs de charge et de les immobiliser. Ceci réduit le nombre de porteurs libres disponibles pour la conduction électrique. Après avoir figé les porteurs mobiles, les pièges

deviennent électriquement chargés, et forment une barrière de potentiel qui empêche le mouvement des porteurs d'une cristallite à l'autre, réduisant de ce fait leur mobilité.

Dans un matériau polycristallin, les cristallites ont une distribution avec des tailles et des formes irrégulières. Pour simplifier le modèle, Seto a supposé les hypothèses suivantes:

- 1) Le polysilicium est composé de cristallites identiques ayant une taille de grain "L" (en cm).
- 2) La présence d'un seul type d'impureté,
- 3) Les impuretés sont totalement ionisées, uniformément distribuées avec une concentration N (en cm^{-3}).
- 4) Le joint de grain a une épaisseur négligeable comparée à la taille de grain L et contient $Q_t \text{ cm}^{-2}$ pièges situés à une énergie E_t du niveau de Fermi intrinsèque.
- 5) Les pièges sont initialement neutres et deviennent chargés en piégeant les porteurs.

Bien que le polysilicium soit une structure tridimensionnelle, il est suffisant pour le calcul de ses propriétés de transport, de traiter le problème à une seule dimension. En utilisant l'approximation ci-dessus, l'équation de Poisson s'écrit

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{qN}{\epsilon} \quad |x| \leq \frac{L}{2} \quad (\text{III-4})$$

où ϵ est la constante diélectrique de polysilicium. En intégrant deux fois l'équation (III-4) et par application des deux conditions aux limites suivantes : $V(x)$ est continue et dV/dx est nulle en $x = l$ il vient

$$V(x) = \left(\frac{qN}{2\epsilon} \right) (x-l)^2 + V_{i0} \quad (\text{III-5})$$

où V_{v0} est le potentiel à la frontière de la bande de valence au centre de la cristallite. Pour une taille donnée de cristallite, il existe deux conditions possibles qui dépendent des conditions de dopage:

(a) $LN < Q_t$, et (b) $Q_t < LN$. Sous la condition $LN < Q_t$, la cristallite est complètement dépourvue des porteurs et les pièges sont partiellement remplis, de sorte que $l = 0$. L'équation. (III-5) devient

$$V(x) = V_{v0} + \left(\frac{qN}{2e} \right) x^2 \quad |x| \leq \frac{1}{2}L \quad (\text{III-6})$$

La hauteur de la barrière de potentiel, V_B , est la différence entre $V(0)$ et $V(L/2)$, c'est à dire,

$$V_B = \frac{qL^2N}{8e} \quad (\text{III-7})$$

montrant que V_B augmente linéairement avec N . En utilisant la statistique de Boltzmann, la concentration en porteurs libres, $p(x)$, devient

$$p(x) = N_V \exp \left[\frac{-(qV(x) - E_f)}{KT} \right] \quad (\text{III-8})$$

où N_V est la densité d'états effectifs et E_f le niveau de Fermi. La concentration moyenne, p_a , est obtenue en intégrant l'équation (III-8) de $-L/2$ à $L/2$ et en divisant par la taille de grain. On obtient

$$p_a = \frac{n_i}{Lq} \left(\frac{2peKT}{N} \right)^2 \exp \left(\frac{E_B + E_f}{KT} \right) \operatorname{erf} \left[\frac{qL}{2} \left(\frac{N}{2eKT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{III-9})$$

où $E_B = qV_B$, et $n_i = N_V \exp(-E_g/2KT)$ est la concentration intrinsèque en trous dans le silicium monocristallin (avec une énergie de gap E_g) à la température T .

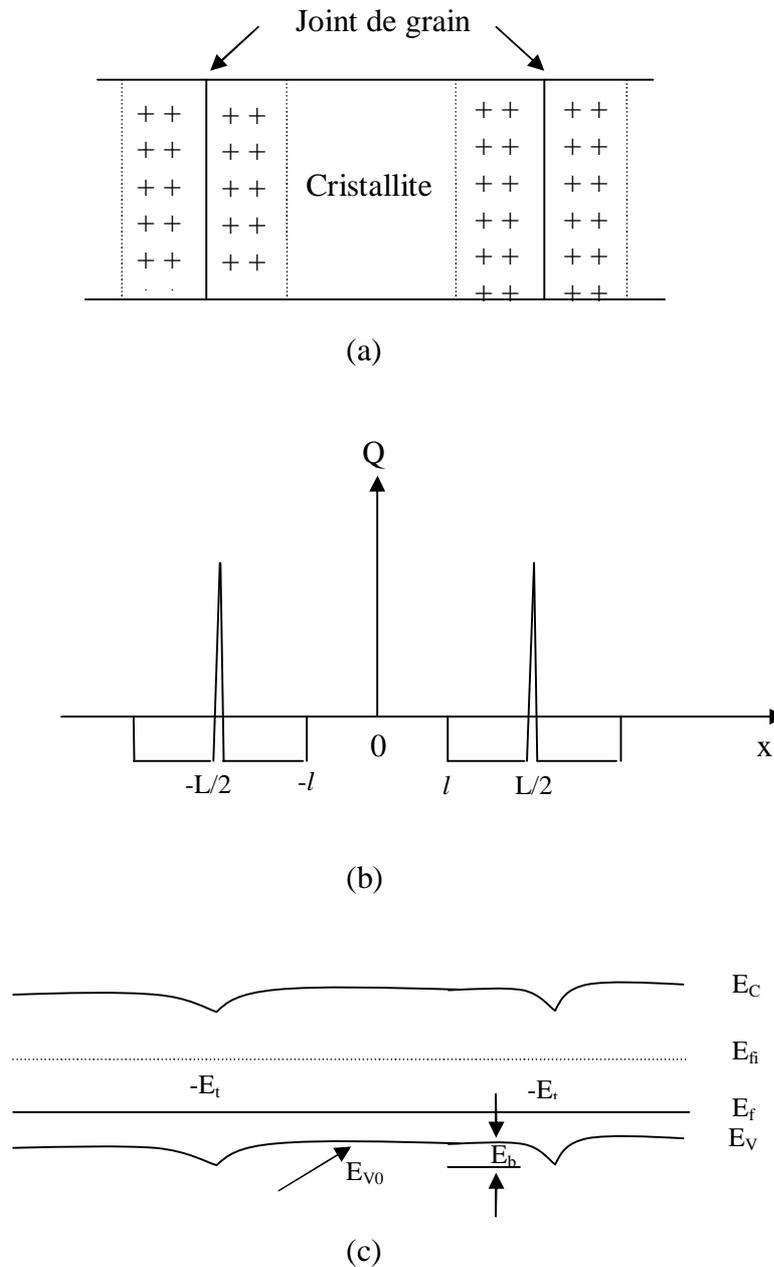


Figure III.1 (a) Modèle de la structure cristalline des films poly-Silicium. (b) La distribution de charge dans la cristallite et les joints de grain. (c) La structure de bande d'énergie pour les cristallites poly-Silicium[77].

Dans l'équation (III-9), le niveau de Fermi est déterminé en égalisant le nombre de porteurs piégés au nombre total des états piégés occupés, il vient

$$LN = \frac{Q_t}{2 \exp\left[\frac{E_t - E_f}{KT}\right] + 1} \quad (\text{III-10})$$

Les pièges sont considérés comme étant identiques; chaque piège est capable de piéger un seul trou et il n'existe aucune interaction entre les pièges. A partir de l'équation (III-10), le niveau de Fermi est donné par

$$E_f = E_t - KT \ln\left[\frac{1}{2}\left(\frac{Q_t}{LN} - 1\right)\right] \quad (\text{III-11})$$

si $LN > Q_t$, seulement une partie de la cristallite est dépourvue de porteurs et $l > 0$. La taille de la barrière de potentiel devient alors [à partir de l'équation (III-5)]

$$V_B = \frac{qQ_t^2}{8eN} \quad (\text{III-12})$$

La figure (III-2) montre la dépendance de la hauteur de barrière de potentiel en fonction de la concentration du dopage, en utilisant les équations (III-7) et (III-12). Il est à noter que lorsque la concentration du dopage augmente, la barrière de potentiel augmente linéairement dans un premier temps atteignant un maximum en $LN = Q_t$, puis diminue rapidement. La concentration moyenne en porteur, p_a , est obtenue comme précédemment. Dans la région non dépletée, la concentration en porteur, p_b est la même que celle d'un film de silicium monocristallin dopé avec les mêmes conditions, pour un échantillon dopé et non dégénéré.

$$p_b = N_v \exp\left(-\frac{E_{v0} - E_f}{KT}\right) \quad (\text{III-13})$$

La concentration en porteur dans la région de déplétion est donnée par l'équation (III-8). La concentration moyenne des porteurs, p_a , peut être donnée par

$$p_a = p_b \left\{ \left(1 - \frac{Q_t}{LN} \right) + \frac{1}{qL} \left(\frac{2peKT}{N} \right) \operatorname{erf} \left[\frac{qQ_t}{2} \left(\frac{1}{2eKTN} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (\text{III-14})$$

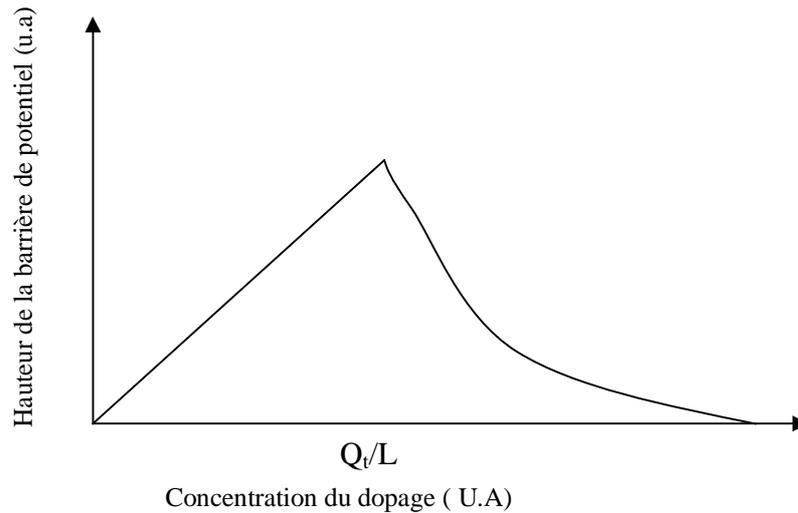


Figure III.2 Hauteur de la barrière de potentiel en fonction du dopage [77]

Quand la barrière est étroite et haute, le courant par effet tunnel peut devenir comparable ou plus grand qu'un courant créé par émission thermoionique. Dans le polysilicium, la barrière de potentiel est la plus haute quand la largeur de la barrière est la plus large. La hauteur de barrière diminue rapidement et prend une petite valeur pour un film poly-Silicium fortement dopé, on s'attend donc à ce que le courant par effet tunnel soit toujours plus petit que le courant d'émission thermoionique. Pour cette raison, le courant par effet tunnel sera négligé dans nos calculs. La densité de courant d'émission thermoionique, J_{th} , pour une tension appliquée, V_a , à travers un joint de grain est,

$$J_{th} = qp_a \left(\frac{KT}{2pm^*} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{qV_B}{KT} \right) \left[\exp \left(\frac{qV_a}{KT} \right) - 1 \right] \quad (\text{III-15})$$

où m^* est la masse effective du porteur. L'équation (III-15) a été obtenue en négligeant ces collisions dans la région de déplétion et en assumant que la concentration en porteur dans la cristallite est indépendante du courant parcouru. Ainsi elle est applicable seulement si le

nombre de porteurs participant au transport du courant est petit devant le nombre de porteurs dans la cristallite. Cette condition impose à la hauteur de la barrière d'être plus grande ou comparable à kT . Si V_a est petite, $qV_a \ll kT$, et l'équation (III-15) devient

$$J_{th} = q^2 p_a \left(\frac{1}{2pm^*KT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{qV_B}{KT} \right) V_a \quad (\text{III-16})$$

qui est une relation courant-tension linéaire. De l'équation (III-17) la conductivité d'un film polysilicium en fonction de la taille de grain L est

$$S = Lq^2 p_a \left(\frac{1}{2pm^*KT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{qV_B}{KT} \right) \quad (\text{III-17})$$

En remplaçant les équations (III-9) et (III-15) dans l'équation. (III-18), on trouve

$$S \propto \exp\left(-\frac{E_g - E_f}{2KT} \right) \quad \text{si } NL < Q_t \quad (\text{III-18})$$

et

$$S \propto T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_B}{KT} \right) \quad \text{si } NL > Q_t \quad (\text{III-19})$$

Le tracé du logarithme de la résistance en fonction de $1/kT$ devrait donner une droite avec une pente égale à $(E_g/2 - E_f)$ si $LN < Q_t$ et à E_g si $LN > Q_t$. Cette interprétation n'est plus valable pour la condition $E_B \ll kT$, qui est probable pour un matériau fortement dopé.

La mobilité effective est donnée par

$$m_{eff} = Lq \left(\frac{1}{2pm^*KT} \right) \exp\left(-\frac{V_B}{KT} \right) \quad (\text{III-20})$$

IV-2 Effet du recuit thermique sur la résistivité des films de silicium dopés azote

Au vu des résultats du paragraphe précédent, il est à noter que la structure cristalline des films de silicium polycristallin en terme de taille de grain, affecte d'une manière significative leurs propriétés électriques.

En effet, il est bien connu que le recuit, indépendamment du dopage, permet des réarrangements atomiques par diminution des contraintes internes et conduit normalement à un accroissement de la taille des grains[79], et ainsi à une amélioration de la conductivité des films [79,80]. Les mesures de résistivité des films de NIDOS en fonction des paramètres de recuit (températures et durées) et des taux d'azote dans les films, permettra de mettre en évidence l'influence des niveaux de dopage et des budgets thermiques utilisés sur les caractéristiques électriques des films de NIDOS.

Les mesures de résistivité ont été réalisées dans un premier temps sur des films recuits dans une gamme de températures s'étalant de 700 à 1000°C pendant une durée de recuit de 15 minutes pour des films soit dépourvus d'azote ($x=0\%$), soit contenant un taux d'azote de 1%. Au-delà d'un taux d'azote de 2%, il a été observé que la résistivité était trop élevée pour qu'elle puisse être mesurée par la technique des quatre pointes.

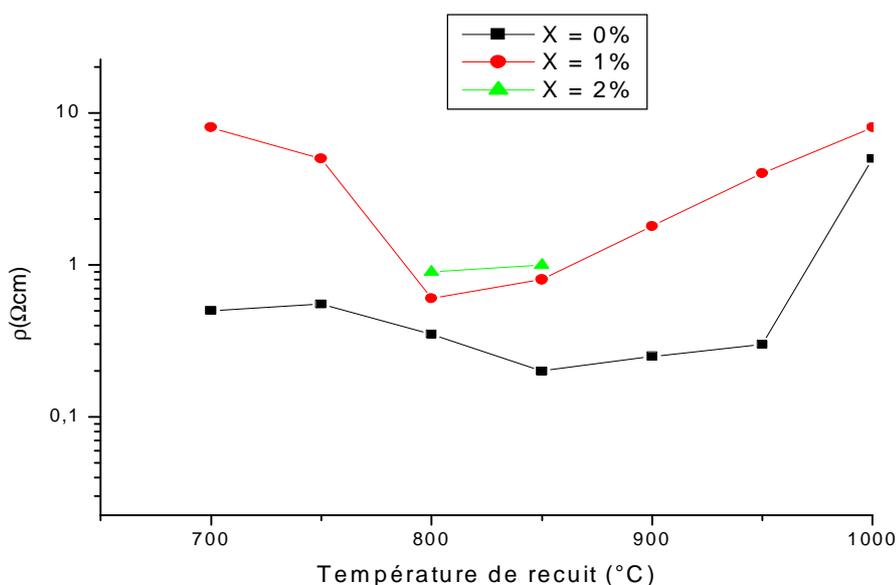


Figure III .3 Variation de la résistivité des films de silicium dopés azote en fonction de la température de recuit pour une durée de recuit de 15min

De la figure (III-3) nous pouvons conclure que les films de silicium dopés azote (ou NIDOS) sont plus résistifs que les films non dopés ($x=0\%$) et que cette résistivité tend à croître avec l'augmentation de la concentration de l'azote dans les films. Pour un taux d'azote de 1% une résistivité minimale ($\rho \approx 6.10^{-1}\Omega.cm$) est observée à une température de recuit de $800^{\circ}C$. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que l'azote, sous ces conditions de recuit, demeure électriquement inactif dans le silicium. La faible conductivité du NIDOS par rapport à celle du silicium est probablement liée à sa grande résistivité intrinsèque (avant recuit thermique) et à une influence de l'azote sur la cristallisation du silicium. En effet, les résultats du paragraphe (IV-1) montrent bien la corrélation importante entre les propriétés électriques et structurales des films polycristallins. En présence d'azote, les joints de grain deviennent de plus en plus importants au fur et à mesure que les grains deviennent de plus en plus petits ce qui entraîne une diminution de la conductivité électrique des films[55,81]. De ce résultat, il s'avère nécessaire, pour une éventuelle amélioration des propriétés électriques et structurales des films de NIDOS de réaliser des recuits à des températures supérieures à $1000^{\circ}C$.

Les figures (III-4) et (III-5) ci dessous représentent respectivement la variation de la résistivité en fonction de la durée de recuit, pour deux températures de recuit, 1100 et $1200^{\circ}C$ avec des taux d'azote de 1, 2 et 4%.

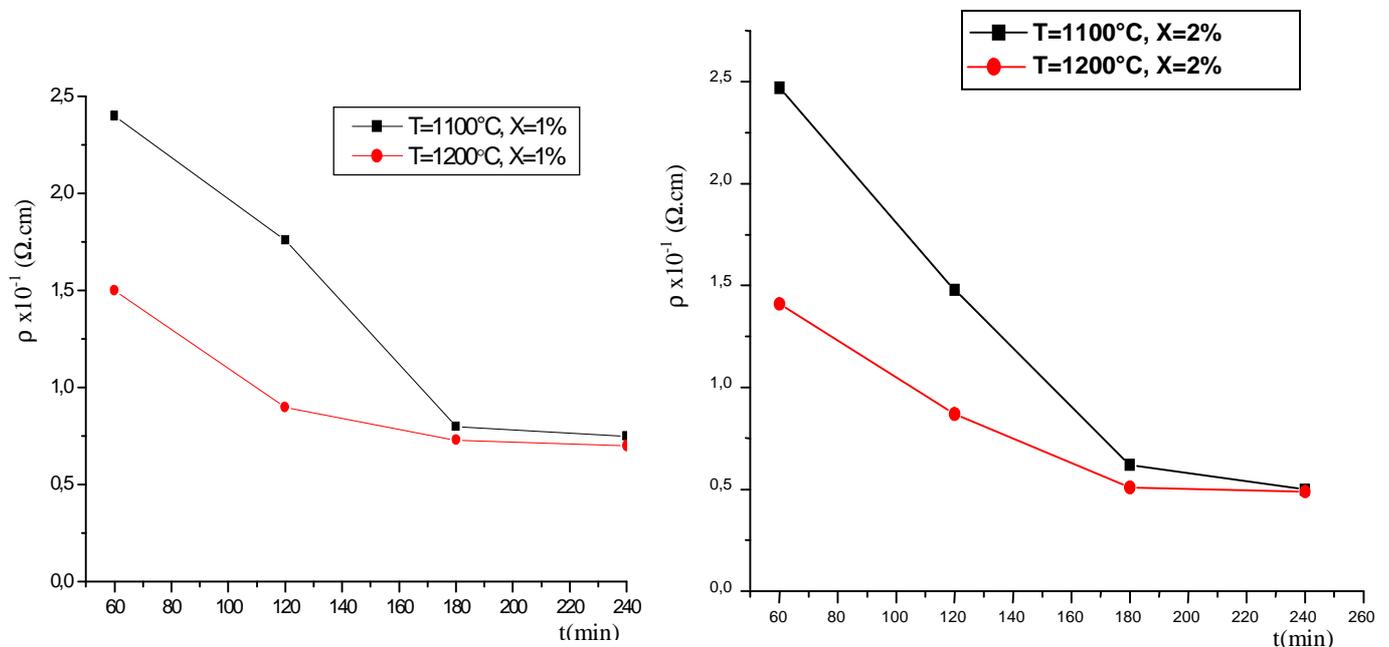


Figure III.4 Variation de la résistivité dans des films de NIDOS en fonction de la durée de recuit

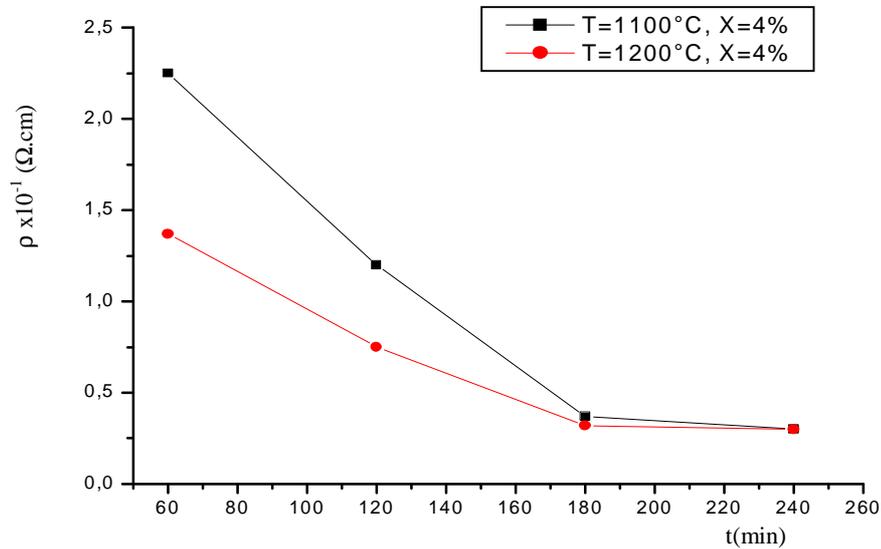


Figure III.5 Variation de la résistivité dans des films de NIDOS en fonction de la durée de recuit

L'effet des conditions de recuit (température et durée) sur les valeurs de la résistivité s'est manifesté par une amélioration des propriétés électriques des films au fur et à mesure que la température et la durée de recuit augmentent. Cet effet devient négligeable à partir d'une durée de recuit de 3 heures où les valeurs de la résistivité tendent à se stabiliser.

Les valeurs de la résistivité sont toujours plus faibles pour la plus haute température 1200°C pour des durées inférieures à 3 heures de recuit. Une valeur minimale de la résistivité ($\rho = 2,5 \cdot 10^{-2} \Omega.cm$) est obtenue pour une température de recuit de 1200°C , une durée de recuit de 240min et un taux d'azote de 4%.

IV-3 Effet du taux d'azote sur la résistivité des films

Afin de mieux cerner le comportement électrique de l'azote dans le silicium à haute température de recuit (supérieure à 1000°C), nous avons tracé les valeurs de la résistivité en fonction des taux d'azote dans les films pour différentes températures et durées de recuit. Les figures (III-6- a) et (III-6- b) ci dessous montrent une légère baisse des valeurs de la

résistivité quand la teneur en azote augmente. Cette amélioration dans la conductivité des films devient plus apparente, quand la durée et la température de recuit augmentent.

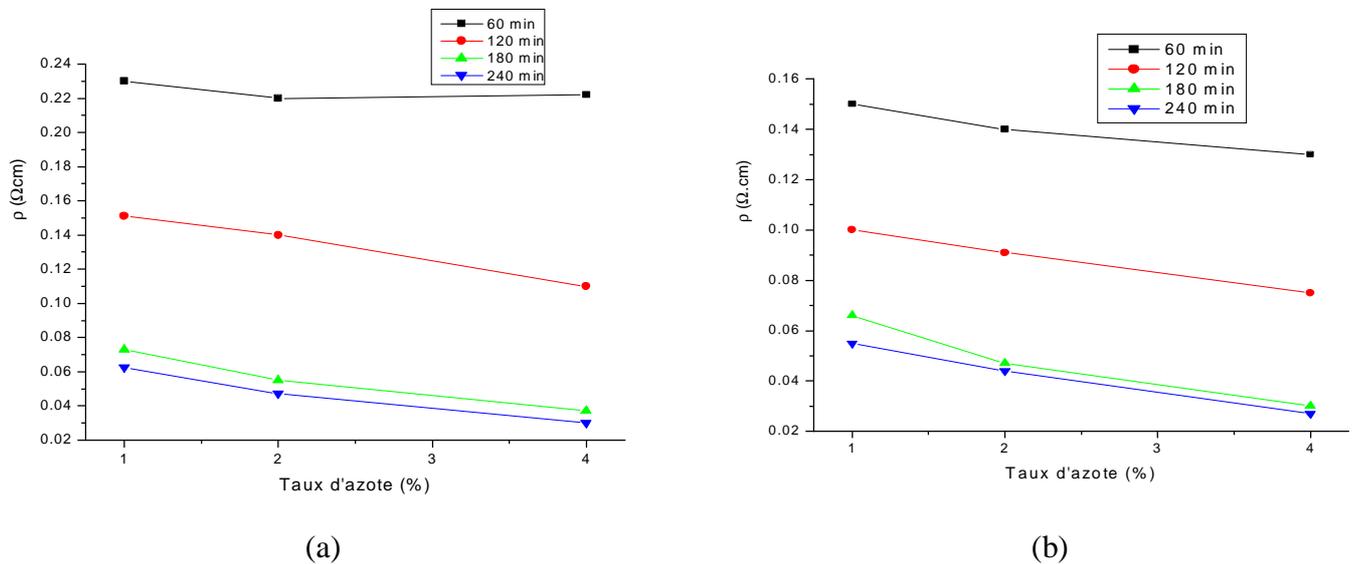


Figure III.6 Variation de la résistivité en fonction du taux d'azote
(a) température de recuit 1100°C (b) température de recuit 1200°C

L'amélioration des propriétés électriques des films en fonction des paramètres de recuit et des concentrations d'azote dans les films, met en évidence le début de l'activation électrique de l'azote dans les films suite à un recuit à haute température. Les atomes d'azote agissent principalement, sous ces conditions de recuit, comme des donneurs d'électrons et la résistivité diminue conformément avec une augmentation du dopage. L'atome d'azote appartenant à la cinquième colonne du tableau périodique, se comporte comme impureté de type N dans le silicium à haute température de recuit [67,68]. Ce résultat peut être expliqué par un affaiblissement des liaisons Si-N causé par le budget thermique important mis en jeu lors des traitements thermiques, ce qui a permis aux atomes d'azote d'acquiescer suffisamment d'énergie pour diffuser dans le réseau cristallin du silicium et occuper des sites substitutionnels. Notons que malgré l'appartenance de cette impureté au groupe V de la classification des éléments périodiques, ses propriétés électriques dans le silicium ne peuvent pas être comparables à celles des impuretés usuelles, comme le phosphore ou l'arsenic (pour le polysilicium dopé phosphore à 10^{20} atomes/cm³, la résistivité est d'environ $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). La plus faible résistivité mesurée pour les films de NIDOS est d'environ $2.5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Cet écart

de différence dans les valeurs de la résistivité est lié principalement aux faibles diffusivité et solubilité des atomes d'azote dans le silicium [70,74].

En comparant les valeurs de résistivités des films de NIDOS recuits à des températures de 1100 et 1200°C (qui décroissent avec l'augmentation du taux d'azote) à celles des films recuits à des températures inférieures ou égales à 1000°C (qui augmentent avec la teneur en azote), nous pouvons confirmer d'une part l'hypothèse de l'ambivalence de l'azote dans le silicium et d'autre part, l'inhibition de la cristallisation par la présence de cette impureté. Ce dernier point sera éclairé dans la partie de ce chapitre concernant la cristallisation des films de NIDOS.

V- Analyse des films par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

L'analyse des films de silicium dopé azote et déposé sur substrat de silicium monocristallin préalablement oxydé, va nous permettre d'identifier les liaisons chimiques pouvant se former entre les différents atomes de la structure.

Les figures (III.7) à (III.9) ci dessous, représentent les spectres de transmission des échantillons avant et après recuit thermique. Les pics apparaissant à 600 et à 1080 cm^{-1} correspondent respectivement au substrat de silicium monocristallin et à la liaison Si-O dans l'oxyde SiO_2 [82]. La liaison Si-N est apparue à 460 cm^{-1} [82,83].

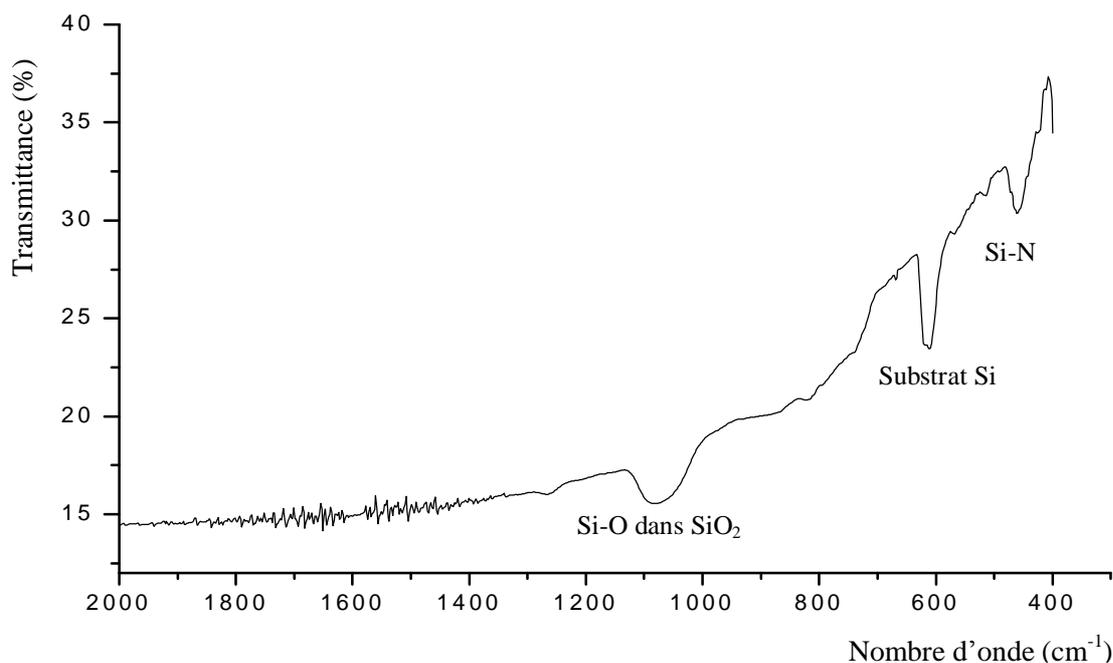


Figure III.7 Spectre de transmittance IRTF du NIDOS avec un taux d'azote de 2% déposé sur substrat oxydé avant recuit thermique

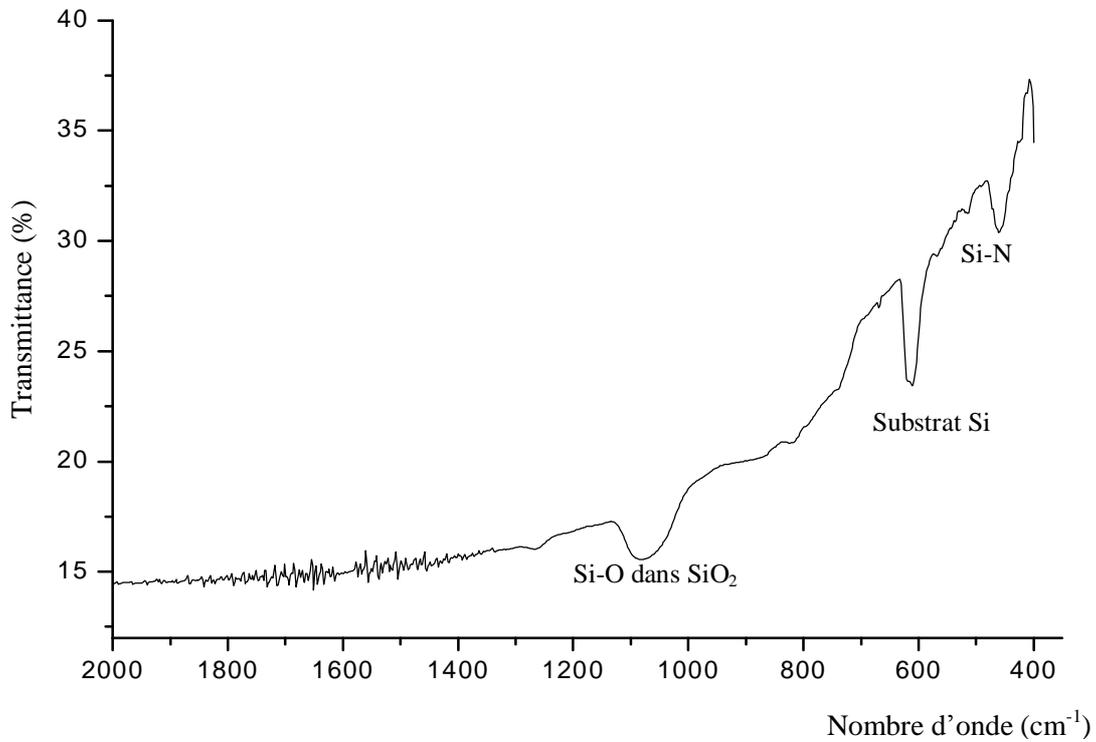


Figure III.8 Spectre de transmittance IRTF du NIDOS avec un taux d'azote de 4% déposé sur substrat oxydé avant recuit thermique

La figure (III.10), illustre la variation en fonction du taux d'azote, de l'intensité correspondant à la liaison Si-N et qui représente l'aire mesurée du pic relatif à cette liaison [84]. Nous remarquons, un accroissement de l'intensité traduisant une augmentation de la concentration de la paire Si-N, avec l'augmentation du taux d'azote dans les films non recuit. Après recuit thermique à 1200°C/2h, une diminution dans l'intensité pour un taux d'azote de 2%, révèle une probable dissociation de cette liaison à haute température. Ceci explique la diminution des valeurs de la résistivité avec l'accroissement des taux d'azote dans les films après recuit à haute température.

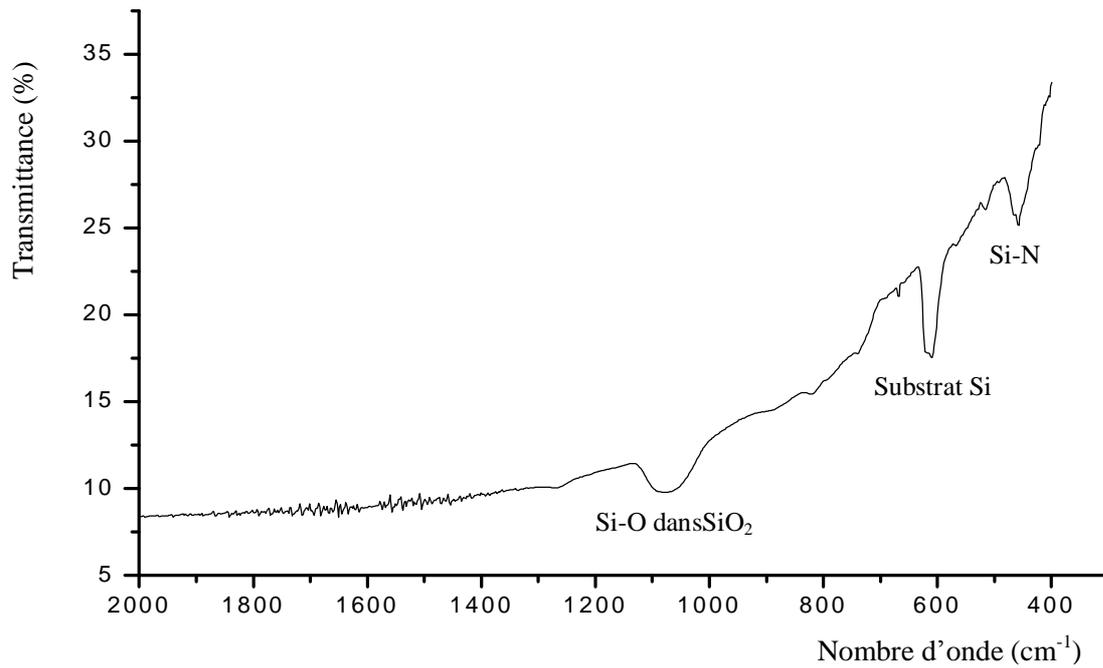


Figure III.9 Spectre de transmittance IRTF du NIDOS avec un taux d'azote de 2% déposé sur substrat oxydé après recuit thermique à 1200°C/2h

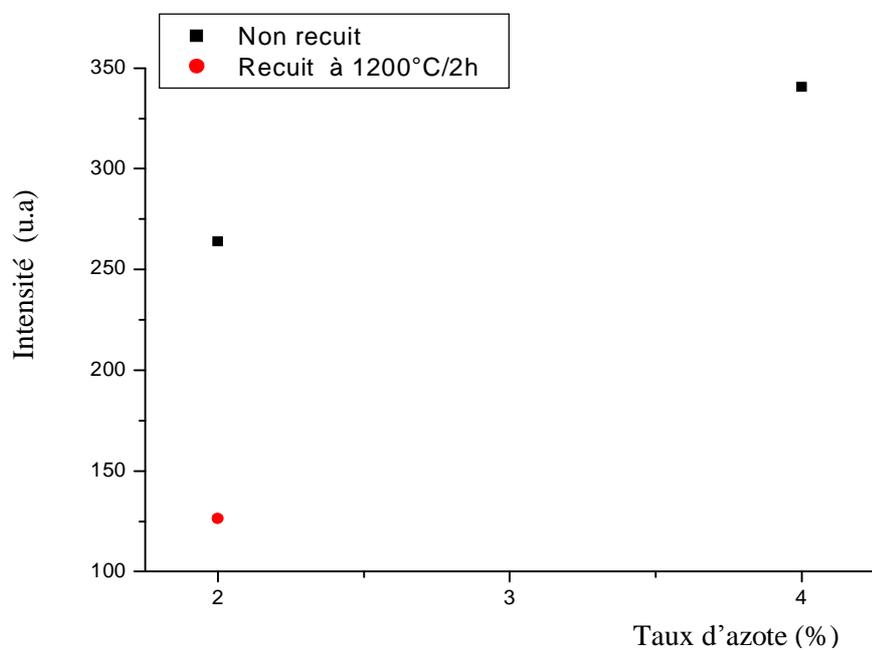


Figure III.10 Variation de l'intensité relative à la liaison Si-N en fonction du taux d'azote dans les films

VI- Propriétés structurales des films de silicium dopés azote

VI-1 Méthodes de caractérisation structurale du silicium polycristallin

Pour caractériser les films de silicium polycristallin, il existe une variété de méthodes de mesures telles que, la spectroscopie Raman, les observations par microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), les observations par microscope électronique à transmission (MET), etc....Le tableau (III-2) présente les différents paramètres structuraux pouvant être déterminés par les différentes méthodes de caractérisation.

Méthode de mesure	Etat de l'échantillon pour la mesure des paramètres	Paramètres structuraux accessibles
MEB	Les films poly-Si doivent subir une solution de révélation SECOO	<ul style="list-style-type: none"> - Taille des grains - Forme des grains
RDX	Poly-Si déposé sur substrat monocristallin ou sur verre.	<ul style="list-style-type: none"> - Orientation des grains - Fraction cristalline
Spectroscopie Raman	Poly-Si déposé sur verre	<ul style="list-style-type: none"> - Fraction volumique - Désordre cristallin
MET	Amincissement des films poly-Si	<ul style="list-style-type: none"> - Taille des grains - Forme des grains - Orientation cristalline

Tableau III.2 Paramètres structuraux des films de silicium polycristallins accessibles par différentes méthodes de caractérisation

VI-2 Caractérisation des films de silicium dopés azote par microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans notre étude, cette méthode a été utilisée à l'aide d'images topographiques pour observer l'état de cristallisation des films de silicium dopé azote après recuit thermique au moyen d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL 30, permettant un grossissement de 400 000 fois sous une tension d'accélération de 30KV, disponible à l'Université de Jijel.

Les échantillons destinés aux observations MEB doivent subir une préparation qui consiste à révéler la partie du film à observer par application d'une solution "SECOO". Cette dernière est composée de 2 volumes de HF (40%) pour un volume de $K_2Cr_2O_7$ (44g/litre), et a pour but d'enlever le silicium amorphe entourant les cristallites de façon à bien mettre celles-ci en évidence [36]. Les échantillons sont trempés dans cette solution pendant une durée n'excédant pas quelques secondes.

Sur la figure (III-11), nous présentons l'image de surface obtenue par observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dépourvu d'azote, pris comme échantillon de référence, et recuit à 1100°C pendant une durée de 1h. Le film présente une structure polycristalline à gros grains. Les régions cristallisées sont représentées par les régions éclairées sur la photo MEB.

Les figures (III-12) à (III-21), représentent les images obtenues par les observations MEB réalisées sur les films de NIDOS à différents taux d'azote après recuit thermique. Tous les films de silicium dopés azote et déposés à l'état amorphe ont évolué vers une structure typiquement polycristalline à gros grains de la même manière que le film de silicium dépourvu d'azote de la figure (III-11). Sur les images MEB, nous pouvons observer l'influence de plusieurs paramètres sur la cristallisation des films qui font l'objet des paragraphes suivants :

VI-2 –1 Influence des paramètres de recuit sur la cristallisation

L'effet de la durée de recuit sur la cristallisation des films s'est manifesté par une augmentation des régions cristallisées quand la durée de recuit augmente. Cet accroissement de la cristallisation est bien visible pour les deux températures de recuit (1100 et 1200°C). Pour un taux d'azote de 2%, et une température de recuit de 1100°C, nous remarquons sur les

figures (III-12) à (III-19) l'amélioration de l'état cristallin des films au fur et à mesure que la durée de recuit augmente. Le même phénomène est observé pour les films recuits à 1200°C. En effet, les cristallites qui se créent auront plus de temps pour se développer et se transformer en grains qui fusionnent ensuite entre eux par coalescence. Ces observations MEB montrent aussi l'augmentation du taux de cristallisation des films quand la température de recuit augmente.

Les figures (III-13) et (III-18) mettent bien en évidence un accroissement de la cristallisation quand la température de recuit augmente. L'élévation de la température de recuit, comme dans le cas de tout mécanisme de diffusion, conduit à un accroissement de la taille des grains, et à une diminution des contraintes mécaniques internes, qui ont pris naissance lors du dépôt, ce qui permet le réarrangement des atomes aux températures élevées.

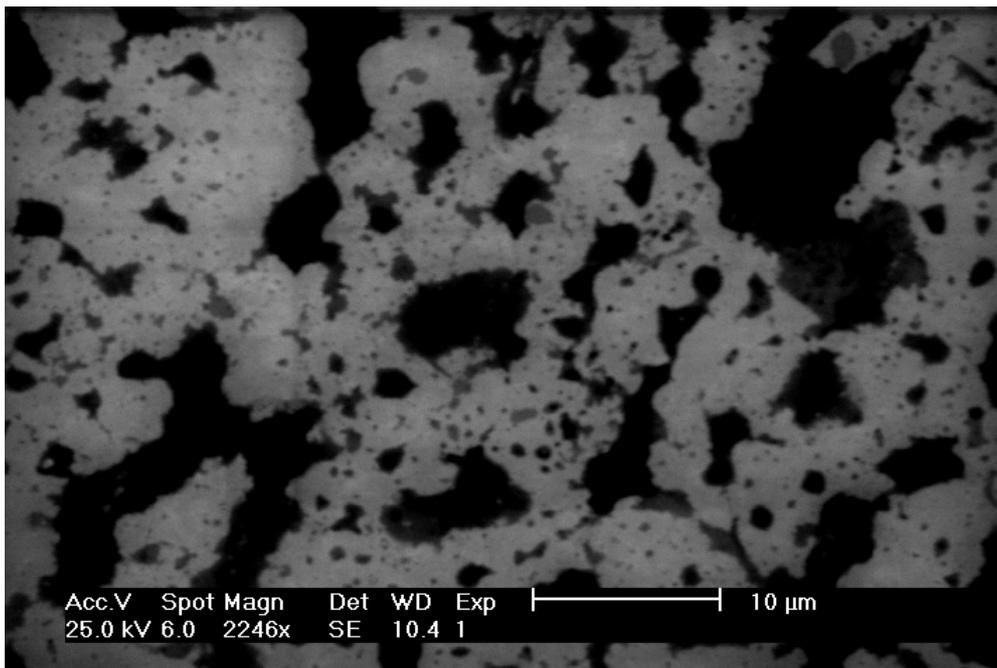


Figure III.11 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium non dopé azote après recuit thermique à 1100° C durant 1 heure

Pour un taux d'azote de 2% et un recuit thermique à une température de 1200°C, nous observons le début de la phase de saturation à partir d'une durée de recuit de 3h, durant laquelle les grains augmentent de taille pour former une couche entièrement cristallisée [68].

Ce résultat est en bonne corrélation avec les mesures de résistivité qui ont montré une stabilisation dans les valeurs de la résistivité à partir d'une durée de recuit de 3h.

VI-2 –2 Influence du taux d'azote sur la cristallisation

L'inhibition de la cristallisation par l'augmentation du dopage à l'azote, s'exprime clairement sur les figures (III-20) et (III-21), par une faible cristallisation de ces films contenant un taux d'azote de 4%. Ce retard dans la cristallisation peut être attribué à l'influence des forts taux d'azote sur les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des films.

La réduction du taux de cristallisation par la présence d'azote a été expliquée par Han et al [85] pour des dépôts par PECVD, par une augmentation des groupements Si-N pouvant inhiber la formation des grains de silicium. Ce résultat s'accorde bien avec nos résultats des analyses IRTF, qui ont montré un accroissement de la concentration relative aux liaisons Si-N avec l'augmentation du taux d'azote et sa diminution après recuit.

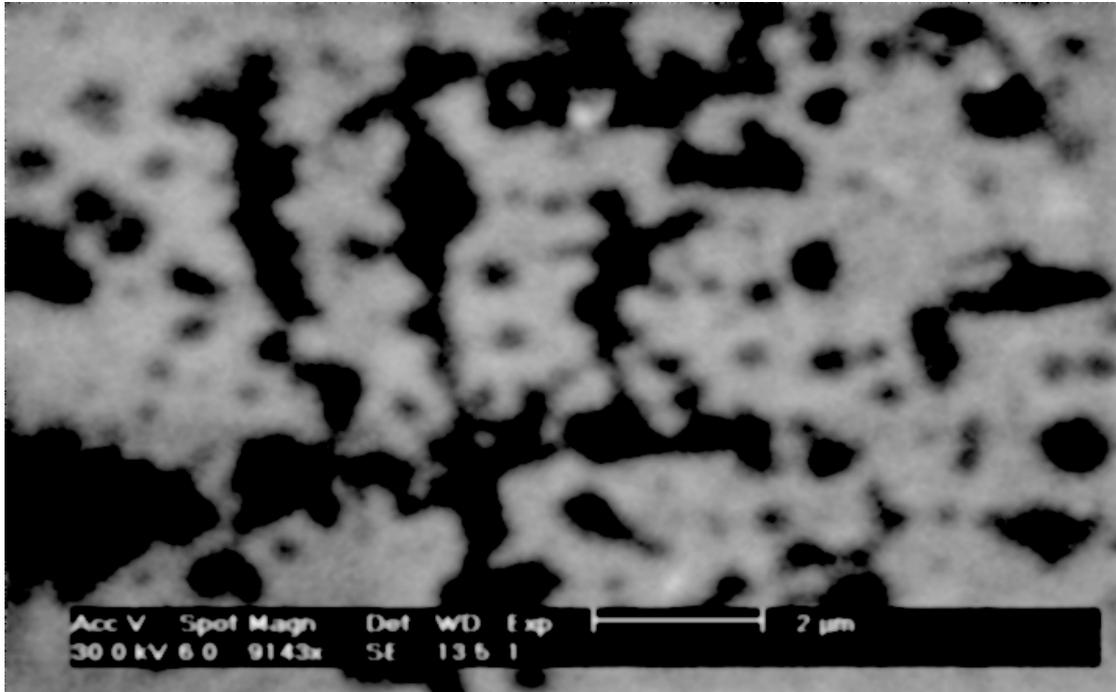


Figure III.12 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé azote après recuit thermique à 1100° C/2h avec un taux d'azote de 2%

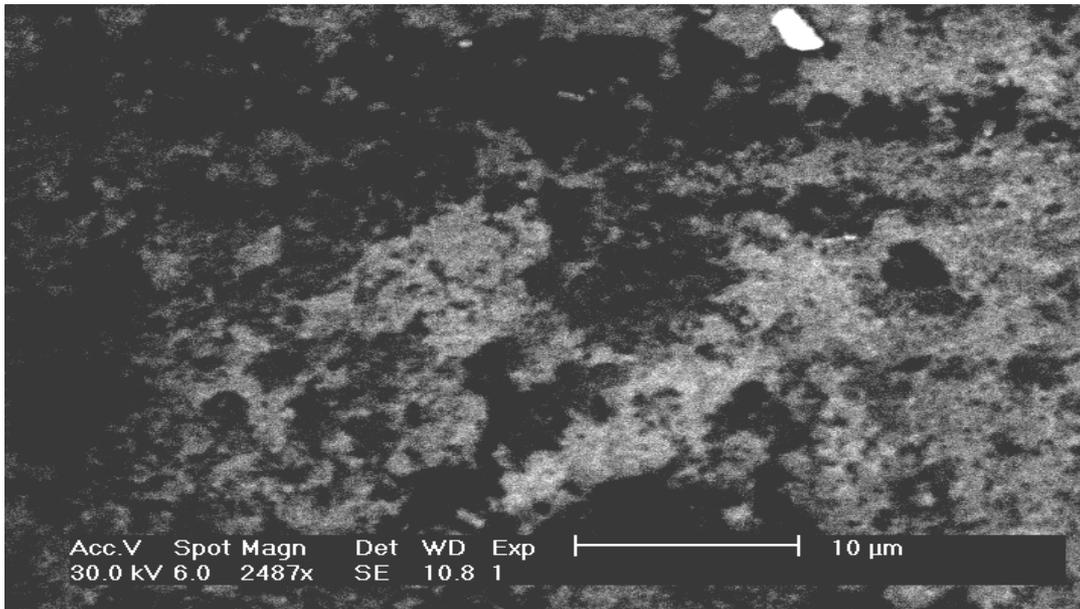


Figure III.13 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé azote après recuit thermique à 1100° C/3h avec un taux d'azote de 2%

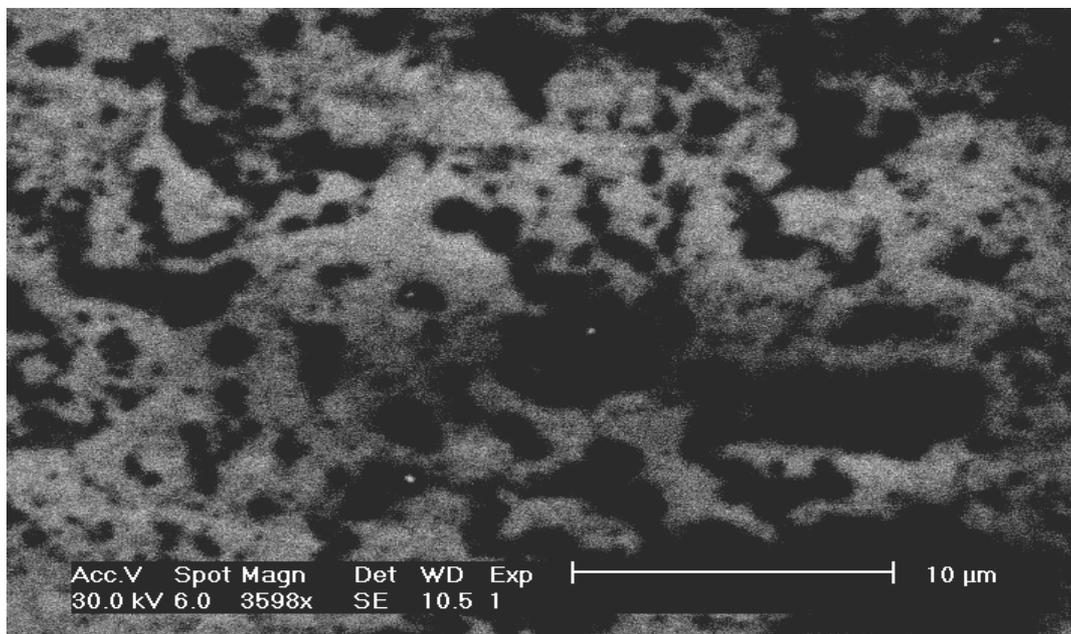


Figure III.14 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé azote après recuit thermique à 1100° C / 4h avec un taux d'azote de 1%

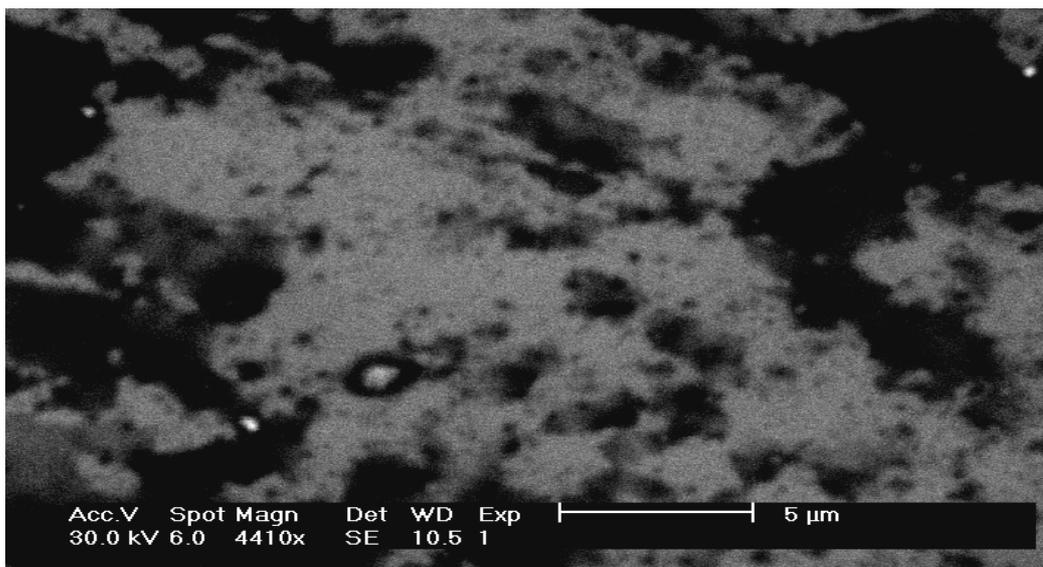


Figure III.15 Observation MEB réalisée sur un échantillon silicium dopé azote après recuit thermique à 1100° C/ 4h avec un taux d'azote de 2%

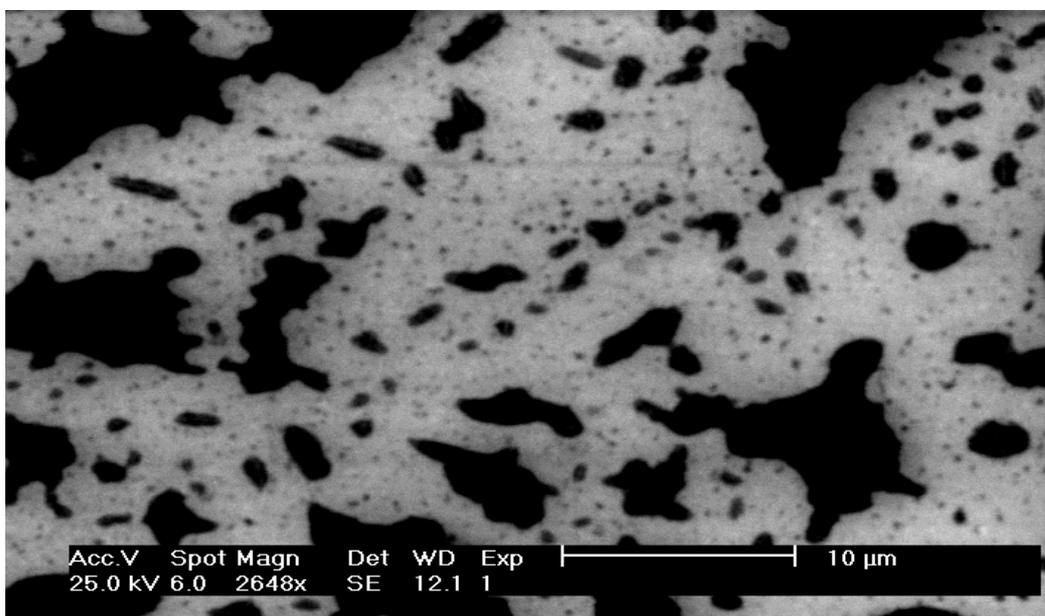


Figure III.16 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé azote après recuit thermique à 1200° C/ 1h avec un taux d'azote de 2%

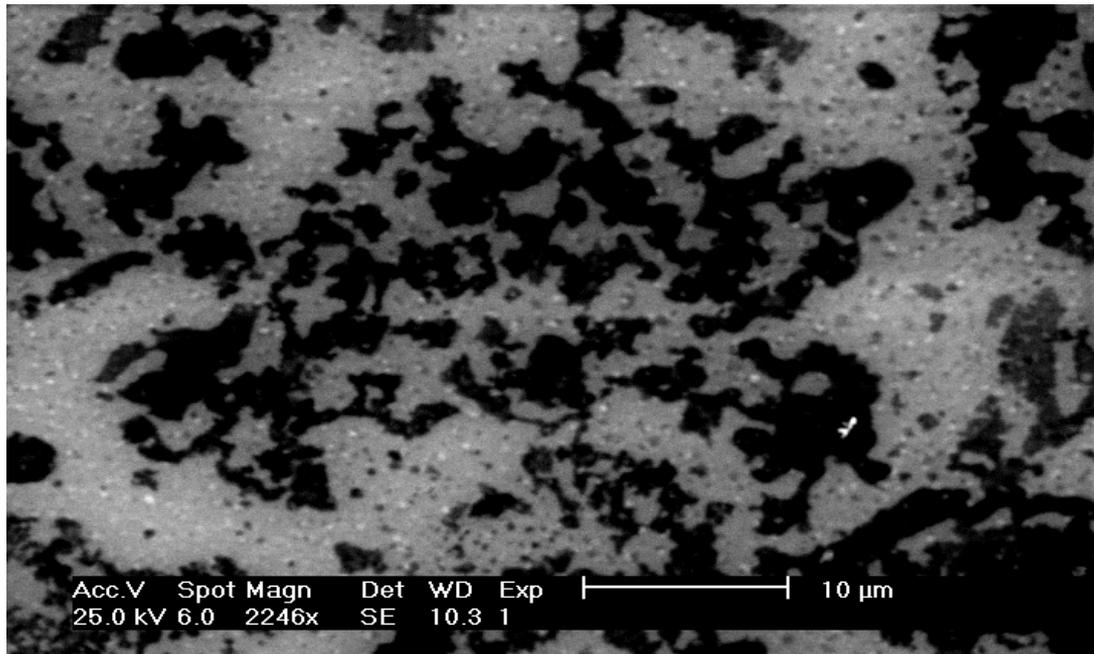


Figure III.17 Observation MEB réalisée sur un échantillon silicium dopé azote après recuit thermique à 1200° C/2h avec un taux d'azote de 2%

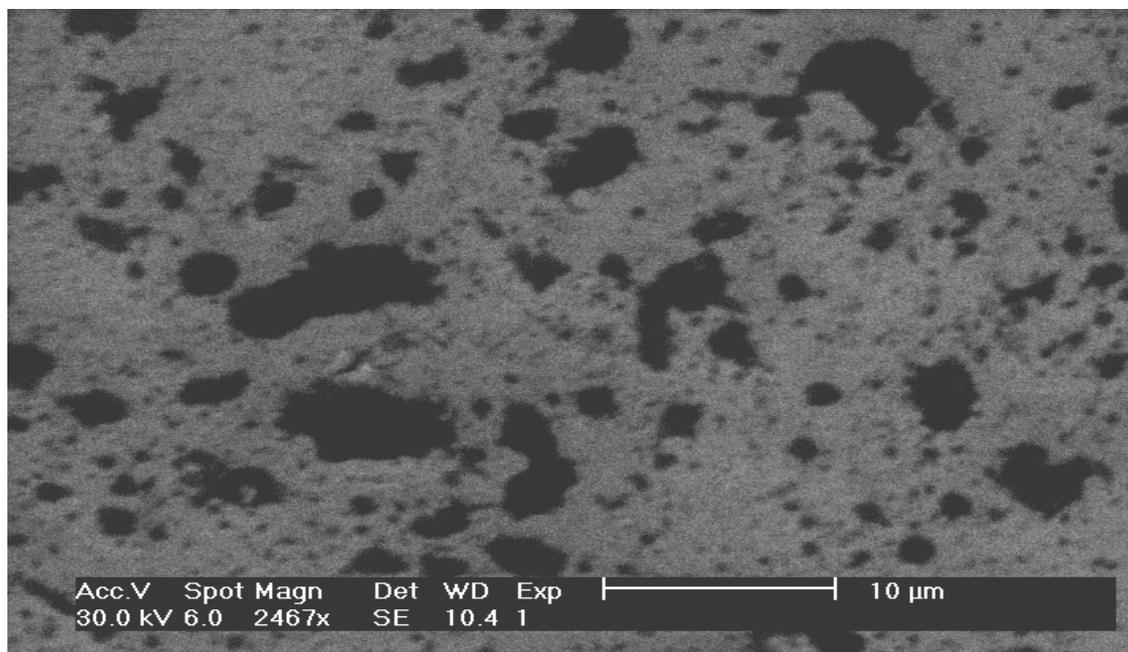


Figure III.18 Observation MEB réalisée sur un échantillon silicium dopé azote après recuit thermique à 1200° C/ 3h avec un taux d'azote de 2%

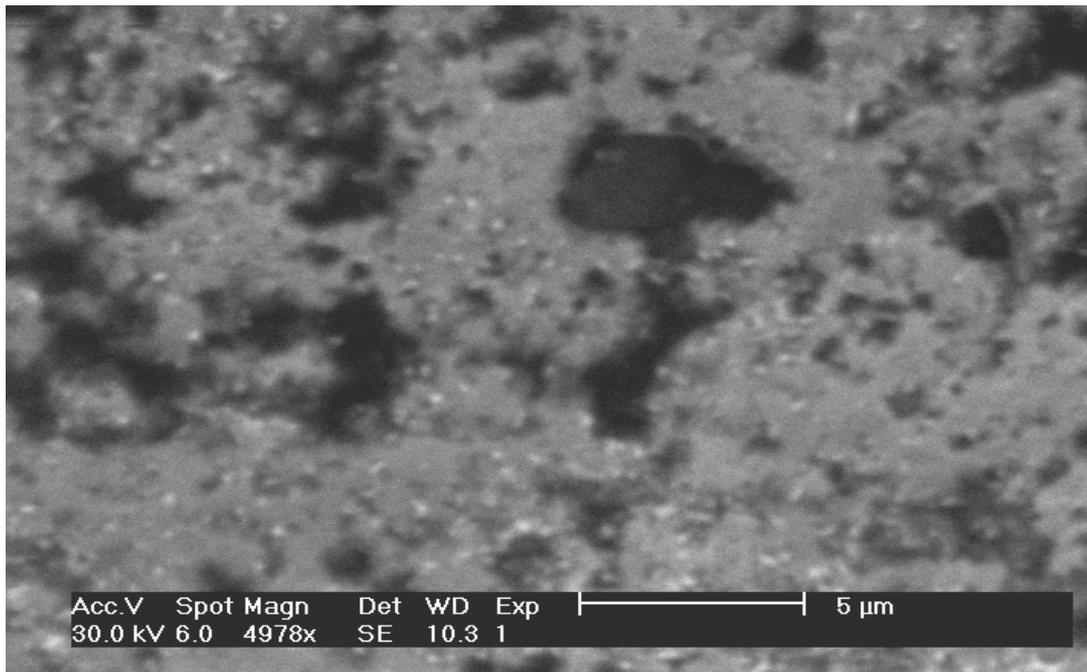


Figure III.19 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé azote après recuit thermique à 1200° C/ 4h avec un taux d'azote de 2%

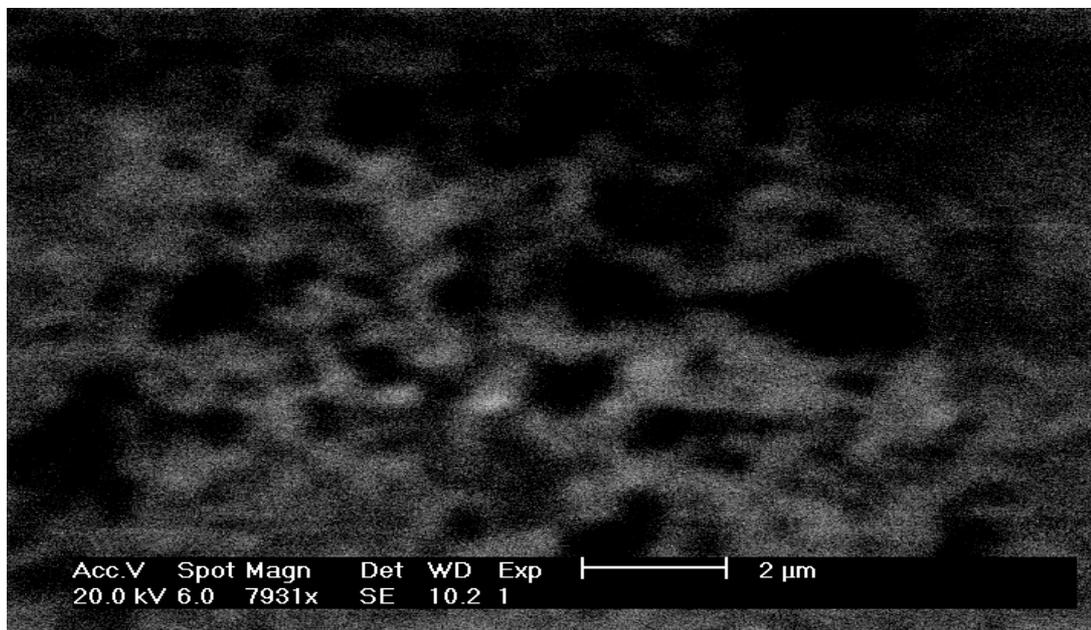


Figure III.20 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé azote après recuit thermique à 1200° C / 2h avec un taux d'azote de 4%

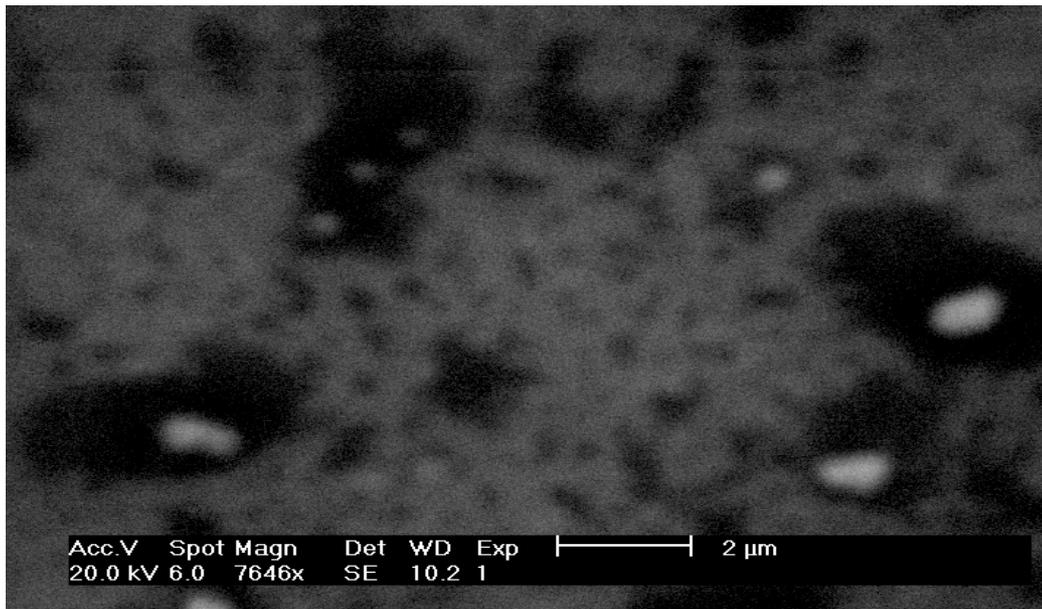


Figure III.21 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé azote après recuit thermique à 1200° C / 4h avec un taux d'azote de 4%

Les photographies MEB nous permettent en outre, de déterminer la taille des grains développée par les films durant le traitement thermique.

VI-2-3 Etude de l'évolution de la taille des grains en fonction des conditions de recuit et des taux d'azote.

Les figures (III-22) à (III-25) montrent que la taille moyenne des grains varie en fonction de la température et de la durée de recuit ainsi que de la quantité d'azote présente dans le matériau. Sur la figure (III-22), nous remarquons une augmentation de la taille moyenne des grains de 2µm pour une durée de recuit de 1h, à 2.8µm pour une durée de recuit de 4h. Durant le temps de recuit thermique, les grains ont tendance à augmenter de taille, jusqu'à ce qu'ils forment une couche entièrement cristallisée. C'est la phase de saturation de la cristallisation thermique où les grains atteignent leurs tailles maximales.

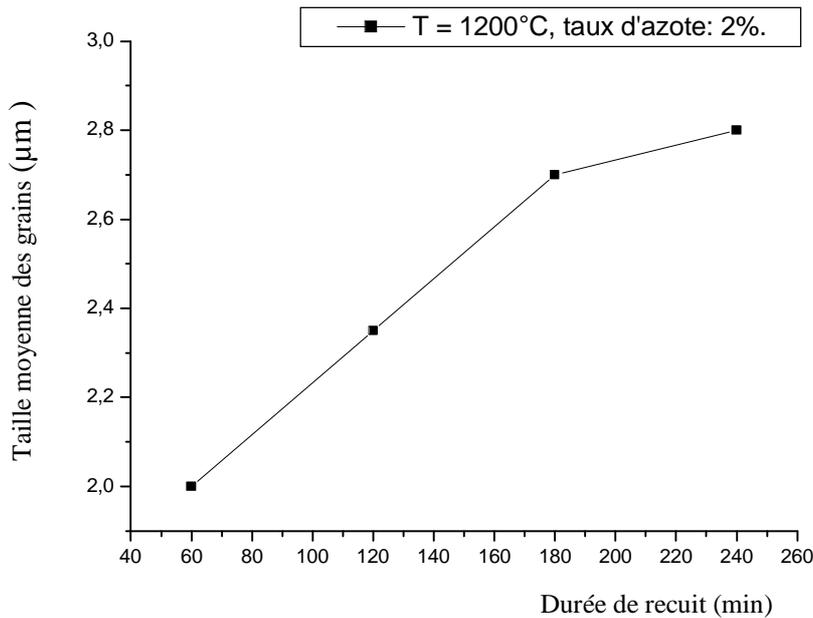


Figure III.22 Evolution de la taille des grains en fonction de la durée de recuit.

Sur la figure (III-23), on note une augmentation dans la taille des grains quand la température de recuit augmente. En effet, une plus haute température de recuit, devrait permettre un réarrangement plus rapide des atomes du système, ainsi qu'un accroissement plus important des vitesses de cristallisation [86], ce qui conduirait nécessairement à une augmentation dans la taille des grains.

Contrairement aux conditions de recuit qui favorisent l'augmentation de la taille des grains, la présence d'azote tend à la réduire comme cela est montré sur la figure (III-24). Nous mesurons une taille moyenne des grains de $3.5\mu\text{m}$ pour l'échantillon non dopé azote et recuit à $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$, ce qui représente la plus grande taille mesurée. Alors que la plus faible taille des grains mesurée est de $0.53\mu\text{m}$ et correspond au film contenant un taux d'azote de 4%. Ce résultat peut être attribué principalement au rôle de l'azote dans l'inhibition de la cristallisation par une diminution des vitesses de croissance des films et une probable retardation du phénomène de nucléation.

La structure à gros grains des couches obtenues après recuit thermique et qui témoigne d'une haute qualité polycristalline des films, est probablement liée aux conditions de dépôt des films à savoir, le disilane utilisé comme source de gaz pour le dépôt de silicium et la faible température de dépôt.

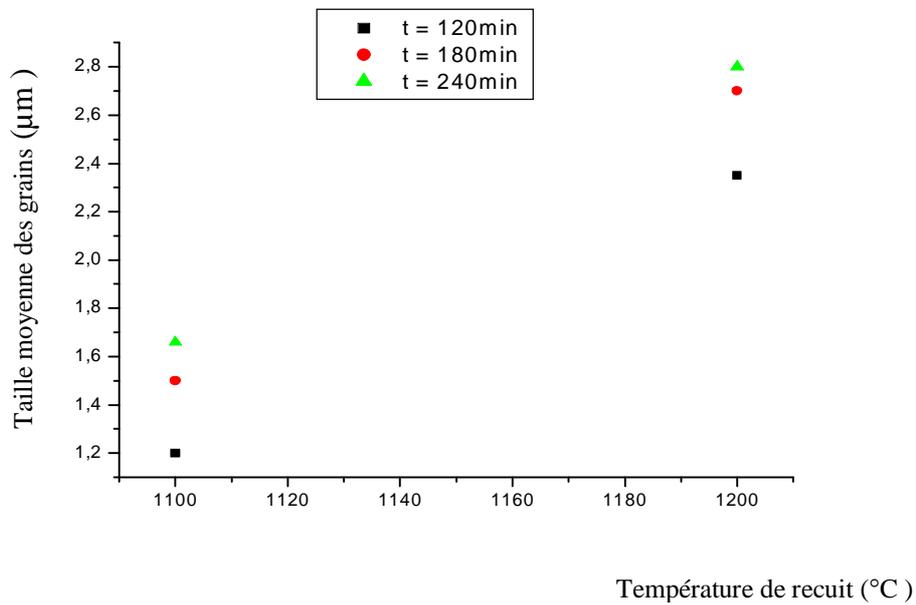


Figure III.23 Evolution de la taille des grains en fonction de la température de recuit pour un taux d'azote de 2%.

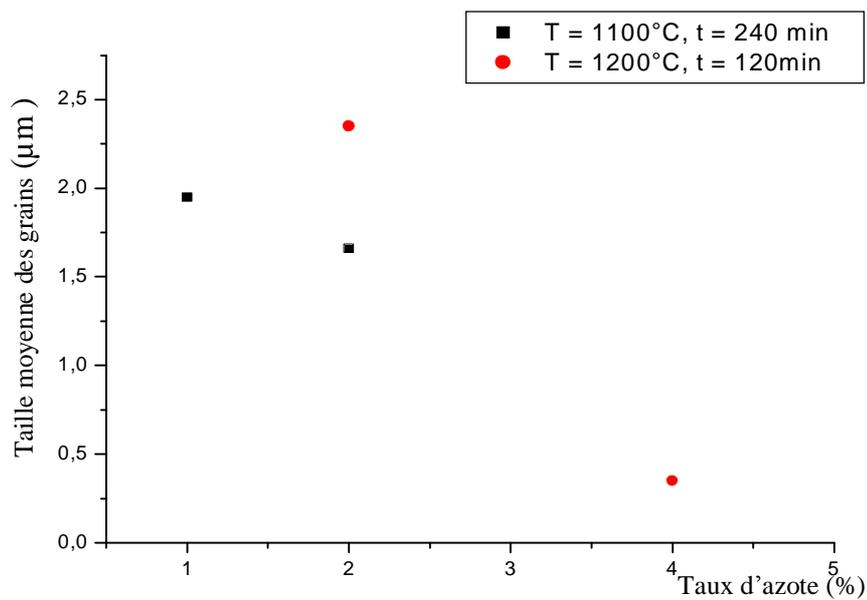


Figure III.24 Variation de la taille des grains en fonction du taux d'azote

En effet, plusieurs travaux dans la littérature [18,22,35,36] ont rapporté que la structure des films de silicium cristallisés est fortement liée au désordre structural du matériau initialement déposé à l'état amorphe, combiné avec les grandes vitesses de dépôt. Quand le silane est utilisé comme source de gaz de dépôt, les vitesses de dépôt chutent de manière significative avec la décroissance des températures de dépôt au dessous de 530°C. D'autre part, l'utilisation du disilane a permis d'atteindre des grandes vitesses de dépôt pour des températures inférieures à 500°C.

Nakazawa et al [18] ont rapporté des tailles de grain allant jusqu'à 5µm pour des films obtenus par LPCVD à partir du disilane et déposés à 465°C. Ce qui donne des tailles 50 fois plus importantes que la taille maximale obtenue par recuit thermique des films amorphes déposés par LPCVD à partir du silane. Ce résultat a été expliqué par une vitesse de croissance des grains supérieure, alors que le taux de germination est inférieur, et de ce fait, les grains obtenus sont plus gros. Ces mêmes auteurs ont donné des taux de germination exprimés par unité de volume, ce qui fait penser à une germination, non seulement à l'interface couche- substrat comme il a été admis pour les couches déposées à partir du silane mais aussi à une germination dans le volume. Ceci pourra être vérifié pour les films étudiés dans le cadre de ce travail dans le chapitre consacré à l'étude de la cinétique de cristallisation des films de silicium dopés azote.

Enfin, notons que la taille des grains obtenue pour nos films, est comparable à celle publiée dans la littérature pour les films de silicium déposés à basse température à partir du disilane[18,22,35].

VI-3 Caractérisation des films par diffraction des rayons X (DRX)

En métallurgie des poudres ou des monocristaux, il est de coutume d'analyser la structure des matériaux au moyen de la diffraction des rayons X . Avec les films étudiés, vu leur faible épaisseur, il faudra prendre des précautions particulières si l'on veut, à l'aide des RX, obtenir des informations utiles sur la structure. Ainsi pour des couches minces déposées sur substrat monocristallin, ce dernier peut induire des angles de diffraction spécifiques qui se superposent et dépassent en intensité le signal couche mince. La solution dans ce cas consiste à orienter le substrat par rapport au faisceau de telle sorte que la condition de Bragg ne puisse être satisfaite pour le substrat, ce qui en général n'aura pas d'incidence sur le film qui est le plus souvent polycristallin. Les effets des contraintes internes peuvent se traduire par des

changements de position et l'élargissement des raies du spectre de RX. La dérive des lignes est caractéristique d'un changement de paramètre du réseau dû, soit aux contraintes, soit à l'influence d'atomes étrangers présents dans le réseau. En général, ce paramètre augmente avec l'épaisseur ce qui est caractéristique d'une décroissance des contraintes quand l'épaisseur augmente [87].

VI-3-1 Spectre de diffraction pour le silicium

Dans le cas du silicium, les cinq premières raies de diffraction sont les plus intenses [88,89,90] ; les réflexions correspondantes sont : (111), (220), (311), (400) et (331) ; pour chacune d'elles, l'intensité diffractée en fonction de 2θ (θ : angle de Bragg), est enregistrée. Nous obtenons des pics de diffraction de forme quasi-gaussienne dont le maximum se trouve à une valeur bien définie de 2θ . L'intensité diffractée est alors obtenue par intégration du pic de diffraction au-dessus du bruit de fond.

VI-3-2 Texture d'un polycristal

Lorsque les différents cristaux formant un solide ne sont pas orientés de façon absolument quelconque, leurs axes sont groupés de façon plus ou moins serrée autour de certaines directions privilégiées. La description de la répartition statique des cristaux individuels détermine la texture cristalline de l'échantillon.

Un facteur d'orientation (O_{hkl}) est alors défini [90] donnant le pourcentage, en volume, des cristallites orientées dans la direction $\langle hkl \rangle$. Il est défini par :

$$O_{hkl} = 100 \cdot \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^0}{\sum_{hkl} I_{hkl} / I_{hkl}^0} \quad (\text{III-21})$$

Où I_{hkl} est l'intensité intégrée, mesurée, du pic correspondant à la raie (hkl). Cette intensité est proportionnelle au volume des cristallites orientées $\langle hkl \rangle$. I_{hkl}^0 est l'intensité intégrée de la raie (hkl) pour une couche référence de silicium polycristallin infiniment épaisse [90].

L'intensité intégrée I_{hkl} mesurée pour chacune des raies (hkl) est corrigée par un facteur d'absorption qui tient compte du fait que la couche n'est pas infiniment épaisse. La correction consiste à diviser l'intensité mesurée, par le facteur :

$$A_{hkl} = 1 - \left[\exp\left(-\frac{2\mu d}{\sin\theta_{hkl}}\right) \right] \quad (\text{III-22})$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire du silicium pour la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\mu = 141 \text{ cm}^{-1}$), θ_{hkl} est l'angle de Bragg et d l'épaisseur de la couche.

Par ailleurs, à volume cristallisé égal, les intensités diffractées selon les directions $\langle 220 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$ sont plus faibles que celles diffractées selon la direction $\langle 111 \rangle$. Ainsi, elles sont corrigées par un facteur C_{hkl} , défini comme suit [87,90] :

$$C_{hkl} = \frac{A_{hkl}}{A_{111}} \times \frac{I_{hkl}^0}{I_{111}^0} \quad (\text{III-23})$$

Ce facteur C_{hkl} tient compte à la fois du fait que la couche n'est pas infiniment épaisse et que le pouvoir réflecteur des plans [220] et [311] est plus faible que celui des plans [111]. Nous donnons dans le tableau ci dessous les différentes valeurs des facteurs d'absorption A_{hkl} et de correction C_{hkl} .

Raie	θ_{hkl}	I_{hkl}^0 / I_{111}^0	A_{hkl}	C_{hkl}
(111)	14.22	1	0.023	1
(220)	23.70	0.60	0.014	0.37
(311)	28.05	0.35	0.012	0.182

Tableau III-3 Valeurs des facteurs de correction pour différentes raies de diffraction :
d = 200nm.

VI.3.3 Résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X vont nous permettre d'une part, de suivre l'évolution de la fraction cristallisée durant le temps de recuit et d'autre part de déterminer les différentes orientations des films polycristallins après recuit thermique. Les figures (III-25) à (III-29) montrent des spectres de diffraction des films contenant 2% d'azote et traités à différentes températures et durées de recuit. Sur ces spectres, nous remarquons que les films de silicium dopés azote, cristallisent selon trois directions cristallines à savoir, les directions (111), (220) et (311) avec une nette texture ou direction cristallographique préférentielle (111) [68].

Les figures (III-30) à (III-32) représentent les intensités diffractées selon les trois directions, obtenues par intégration de pics de diffraction au-dessus du bruit de fond et corrigées par les facteurs de correction du tableau (III-3). Nous remarquons que les courbes ont des allures similaires et que l'intensité diffractée selon la raie (111) est la plus intense.

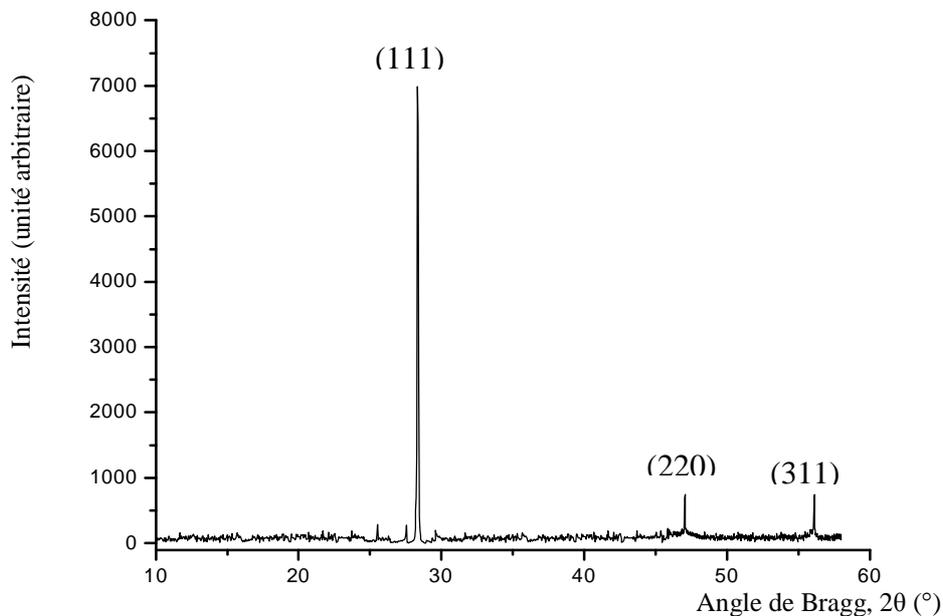


Figure III.25 Spectre de diffraction du silicium dopé azote recuit à 1100°C durant 4h pour un taux d'azote de 2%

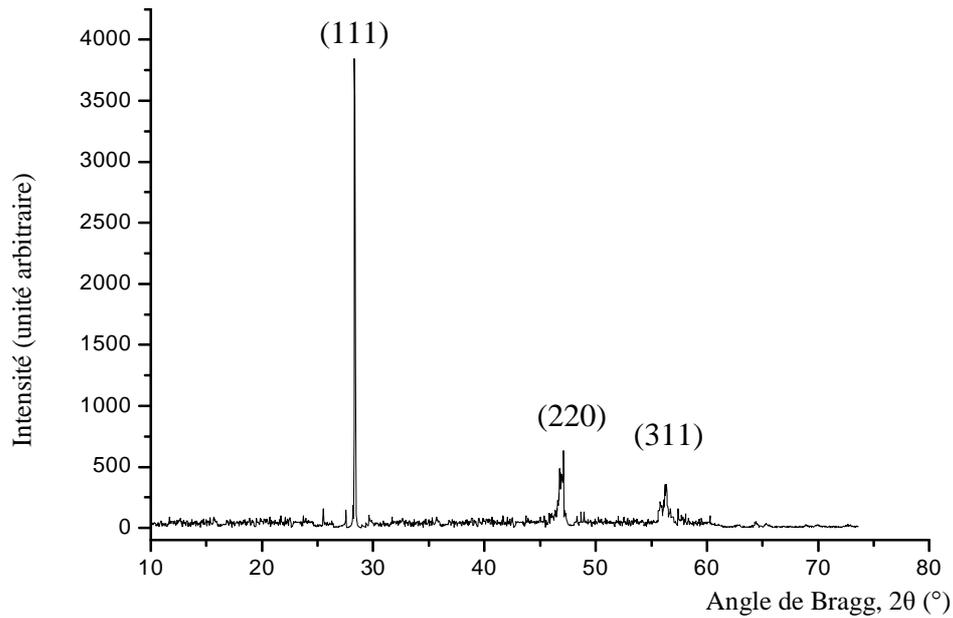


Figure III.26 Spectre de diffraction du silicium dopé azote recuit à 1200°C durant 1h pour un taux d'azote de 2%

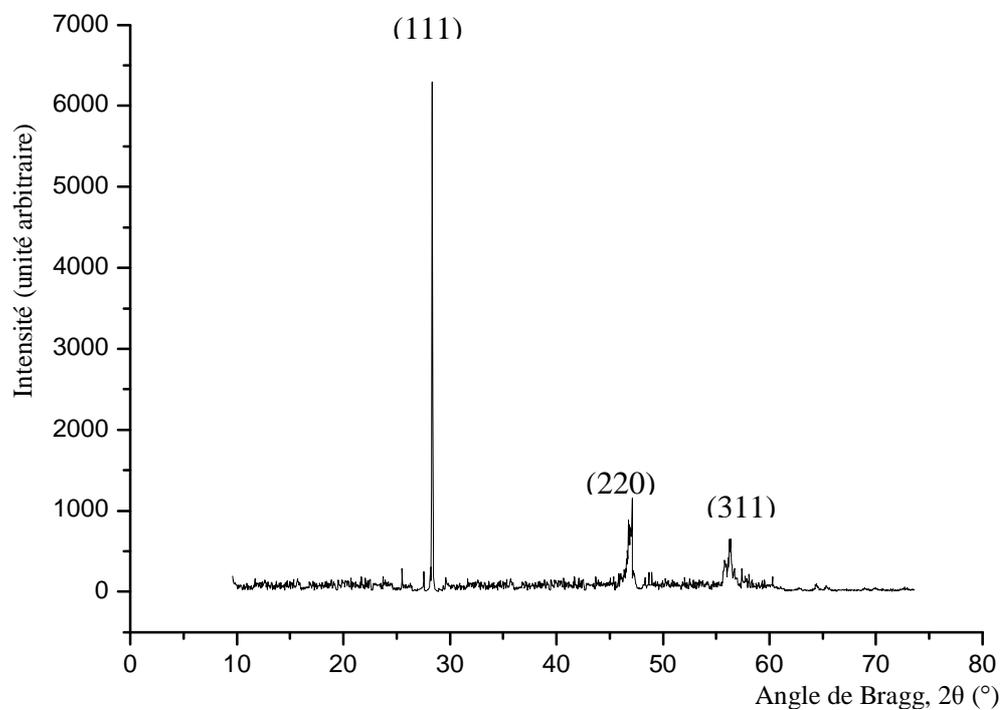


Figure III.27 Spectre de diffraction du silicium dopé azote recuit à 1200°C durant 2h pour un taux d'azote de 2%

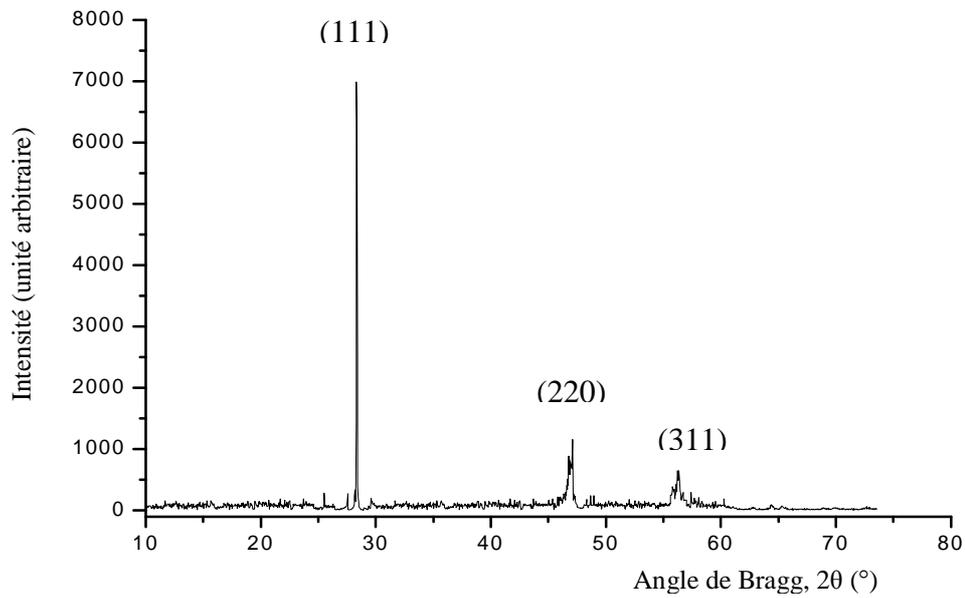


Figure III.28 Spectre de diffraction du silicium dopé azote recuit à 1200°C durant 3h pour un taux d'azote de 2%

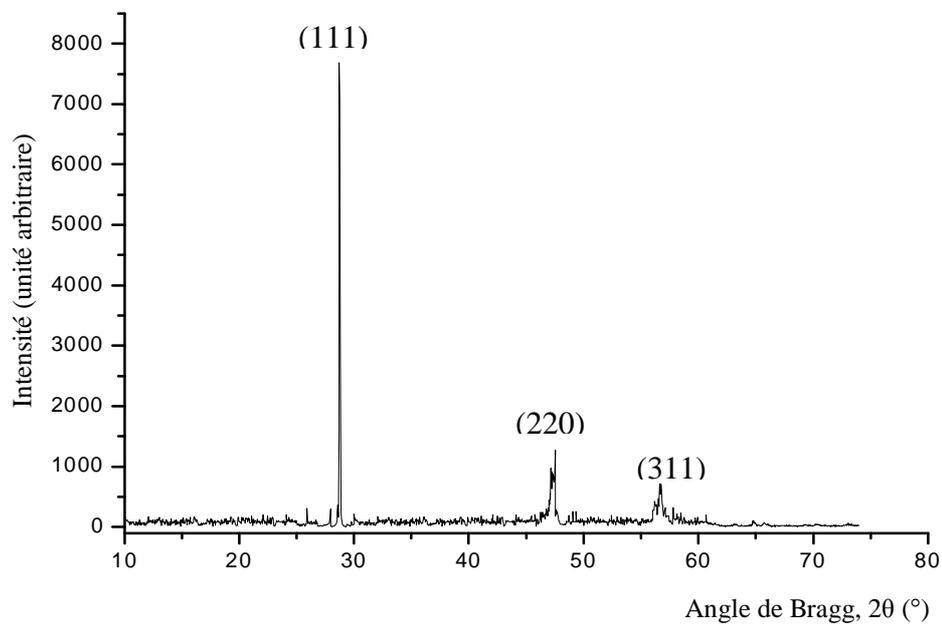


Figure III.29 Spectre de diffraction du silicium dopé azote recuit à 1200°C durant 4h pour un taux d'azote de 2%

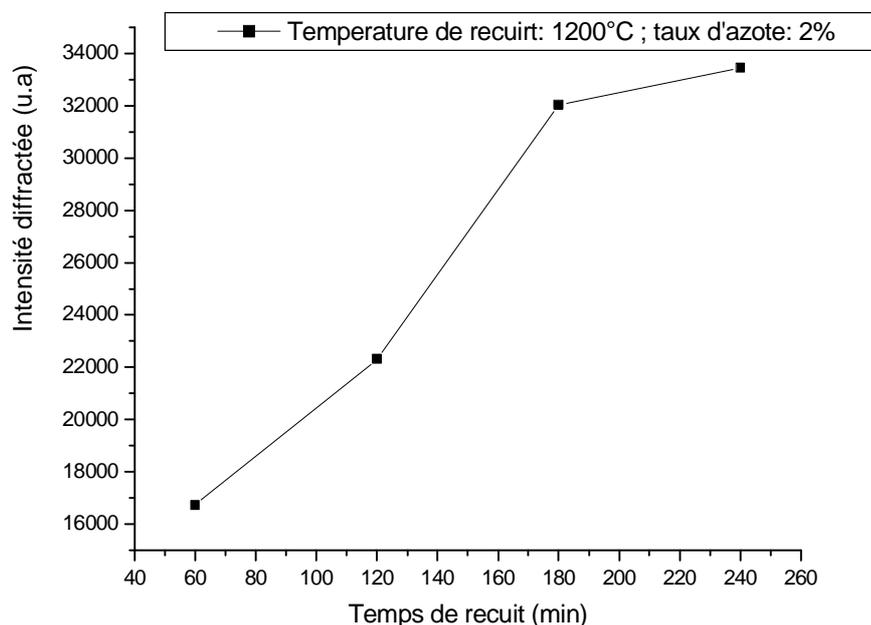


Figure III.30 Variation de l'intensité diffractée en fonction du temps de recuit pour la raie (111)

L'effet des conditions de recuit sur la cristallisation des films s'est manifesté par l'augmentation des intensités de diffraction, quand la durée de recuit augmente. L'intensité diffractée étant proportionnelle au volume cristallisé, ce dernier a tendance à augmenter avec l'accroissement de la durée de recuit. Ce résultat s'accorde bien avec les observations MEB qui ont montré l'augmentation des régions cristallisées avec la durée de recuit thermique.

La variation de l'intensité diffractée tend à devenir constante à partir d'une durée de recuit de 3h ce qui dénote et confirme à la fois le début à partir de ce temps, de la phase de saturation durant laquelle la couche est complètement cristallisée. Ce résultat est en bonne corrélation avec les observations MEB et les mesures de résistivité des films.

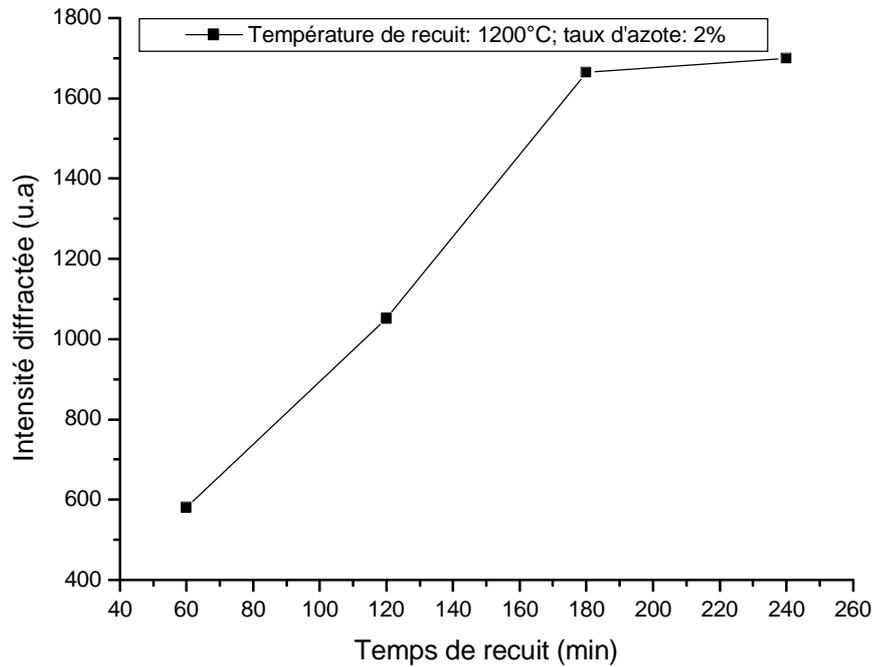


Figure III.31 Variation de l'intensité diffractée en fonction du temps de recuit pour la raie (220)

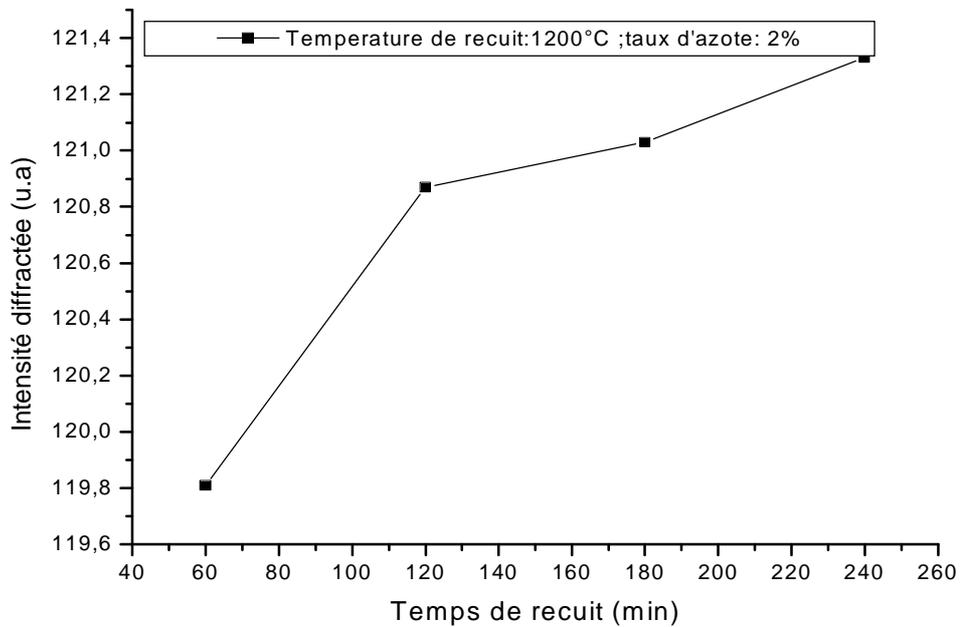


Figure III.32 Variation de l'intensité diffractée en fonction du temps de recuit pour la raie (311)

VII- Conclusion

Ce chapitre axé sur l'aspect expérimental, présente les propriétés électriques et structurales des films de silicium dopé in-situ à l'azote et recuits à hautes températures durant différents temps de recuit.

D'un point de vue théorique, la description du comportement de l'azote dans le silicium nous a permis de mettre l'accent sur les propriétés de cette impureté dans le silicium, en terme de solubilité et de diffusivité. Il s'est avéré que l'azote a une faible solubilité, et il diffuse lentement dans le silicium. De plus il peut se comporter dans certaines conditions comme une impureté donatrice.

Nous avons montré la corrélation existant entre les propriétés électriques et structurales des films de silicium polycristallin, en se servant de modèles publiés dans la littérature.

La caractérisation des dépôts avant recuit thermique réalisés sur nos films a été également présentée et a montré l'influence des débits d'ammoniac et de disilane sur les vitesses de dépôt des films.

Les propriétés électriques des films ont été étudiées à travers les mesures de la résistivité par la méthode des quatre pointes. Les résultats ont permis de mettre en évidence l'effet du traitement thermique et du taux d'azote sur la conductivité des films. L'augmentation de la température, des durées de recuit et de la teneur en azote présente dans les films ont conduit à une baisse dans les valeurs des résistivités des films. L'évaluation des effets de ces paramètres sur la résistivité des films nous a permis de confirmer le "double" comportement de l'azote dans le silicium. Pour des températures inférieures ou égales à 1000°C, les films de NIDOS sont nettement résistifs et la résistivité de ces films augmente avec l'accroissement de la quantité d'azote. Pour des recuits à des températures de 1100 et 1200°C, nous avons observé la réduction de la résistivité des films avec l'augmentation de la teneur en azote présente dans les films, ce qui dénote un début d'ionisation de cette impureté à hautes températures. En effet, à températures de recuit supérieures à 1000°C, les atomes d'azote arrivent par le biais de l'apport thermique important reçu par l'échantillon à occuper des sites substitutionnels où ils se comportent comme des impuretés de type N.

Les spectres IRTF de transmission ont montré l'apparition d'une liaison Si-N dont la concentration dépend de la quantité d'azote dans les films et du traitement thermique. En

effet, l'augmentation du taux d'azote dans les films a conduit à un accroissement de la concentration de la paire Si-N, alors qu'un recuit à haute température a permis sa réduction. Ce résultat montre clairement l'influence des interactions chimiques entre les atomes de silicium et ceux de l'azote sur les propriétés électriques et structurales des films, d'où la nécessité d'un compromis entre les niveaux de dopage à l'azote et les budgets thermiques utilisés afin d'assurer un comportement conducteur des films de NIDOS.

Les observations MEB, ont montré que les films de silicium dopé in-situ azote et déposé à l'état amorphe se transforment en une structure polycristalline à gros grains après recuit thermique à haute température. Le taux de cristallisation et la taille des grains sont fortement liés aux conditions de dépôts, aux conditions de recuit thermique ainsi qu'aux concentrations d'azotes présentes dans les films. Les observations MEB ont montré une faible cristallisation des films dont le taux d'azote est de 4% mettant en évidence le rôle des liaisons Si-N dans les propriétés structurales des films.

Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que les films cristallisent selon une texture ou une orientation préférentielle, en l'occurrence la raie (111). Ces analyses ont mis en évidence l'effet du traitement thermique sur l'augmentation du taux de cristallisation des films qui s'est manifestée par un accroissement des intensités diffractées avec les paramètres de recuit thermique (températures élevées, durées les plus longues).

I- Introduction

Nous abordons à ce stade de travail, l'étude de la cinétique de cristallisation des films de silicium dopé azote et recuit à haute température. Nous présentons dans un premier temps quelques approches théoriques concernant le phénomène de nucléation et de croissance cristalline des couches amorphes. La théorie classique de la cinétique de cristallisation et les différents modes de croissance qui en découlent, seront aussi exposés.

Nous développons un modèle mathématique traitant le phénomène de cristallisation avec nucléation homogène et hétérogène. A travers ce modèle et les résultats expérimentaux relatifs à la cristallisation des films de silicium dopés azote, nous déterminons le mode de croissance de ces films ainsi que certains paramètres caractérisant ce mode.

A partir des résultats déduits de ce travail et qui seront discutés et justifiés, il nous sera possible d'apporter quelques éclaircissements concernant les propriétés structurales des films de silicium dopé azote.

II- Transformation en phase solide

La cristallisation thermique en phase solide d'un matériau amorphe correspond à un changement de phase : transformation de la phase amorphe en phase cristalline. Pour qu'une transformation de phase peut s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ($\Delta G < 0$). Cette condition est cependant loin d'être suffisante.

En effet, la transformation d'une phase dans une autre exige généralement, lors de l'amorçage de la transformation, l'apparition de germes de la nouvelle phase, c'est-à-dire de petits éléments de volume qui ont la même structure que la phase en formation et qui sont séparés de la phase non transformée par une interface à énergie élevée. Ces germes qui sont caractérisés par un rapport surface sur volume élevé, possèdent une enthalpie de transformation plus élevée que celle de la phase en transformation. La cristallisation des semi conducteurs amorphes se produit donc par nucléation (germination) suivie de croissance des cristallites (germes).

II.1- Croissance cristalline

La croissance cristalline est décrite phénoménologiquement [91] par des sauts atomiques à l'interface amorphe- cristal. Lors de tels sauts, le système doit passer une barrière d'énergie libre. On admet que les sauts peuvent se produire dans les deux sens. La fréquence de saut atomique de l'amorphe vers le cristal v_{ac} est donnée par :

$$v_{ac} = v \exp(-(\Delta g_m / KT)) \quad (IV-1)$$

où v est une fréquence atomique, Δg_m la barrière d'énergie libre à franchir lors de cette migration ($\Delta g_m > 0$). La fréquence de processus inverse est v_{ca} :

$$v_{ca} = v \exp(-[(\Delta g_m - \Delta g')/KT]) \quad (IV-2)$$

où $\Delta g'$ est la variation d'énergie libre lors de la cristallisation ($\Delta g' < 0$). La vitesse de croissance V_g est proportionnelle à la différence entre ces deux fréquences et à δ , longueur du saut atomique à l'interface, on a :

$$V_g = v \delta \exp(-(\Delta g_m / KT)) [1 - \exp(\Delta g' / KT)]. \quad (IV-3)$$

Si on écrit Δg_m en fonction des enthalpie et entropie de migration (Δh_m et ΔS_m), on a :

$$\Delta g_m = \Delta h_m - T \Delta S_m \quad (IV-4)$$

La vitesse de cristallisation s'écrit alors :

$$V_g = v \delta \exp(\Delta S_m / KT) \exp(-(\Delta h_m / KT)) [1 - \exp(\Delta g' / KT)] \quad (IV-5)$$

Dans l'hypothèse où $\exp(\Delta g' / KT) \ll 1$, l'expression (IV-5) se simplifie et prend la forme :

$$V_g = v \delta \exp(\Delta S_m / KT) \exp(-(\Delta h_m / KT)) \quad (IV-6)$$

II. 2- Nucléation homogène

L'apparition d'une nouvelle phase dans une phase existante se produit en général de manière discontinue. Dans le domaine de température où la transformation se produit spontanément, on observe la formation d'îlot microscopique ayant la structure de la phase qui se forme. Ce sont les germes qui croissent progressivement pour former les grains, jusqu'à occuper tout l'espace disponible pour la transformation. Dans une couche mince, la germination peut s'effectuer soit à la surface du solide, soit dans le volume de la couche elle-même, soit enfin à l'interface substrat - couche mince. Le dernier cas est le plus courant.

La nucléation homogène est le processus de création permanente de nouveaux germes cristallins apparaissant au sein du matériau homogène et ayant une taille suffisante pour être stable. On admet dans un modèle simple [91] que la vitesse de formation des nouveaux germes, n , est proportionnelle au nombre de germes de taille critique à l'équilibre thermique et à la vitesse à laquelle ces germes sont susceptibles de croître. Le modèle permet d'exprimer la vitesse de nucléation en fonction de l'énergie libre de formation du germe de taille critique et de l'énergie libre de migration Δg_m .

La variation d'énergie libre [91] ΔG lors de la formation d'une cristallite de m atomes est :

$$\Delta G = m.(g_c - g_a) + g.m^{3/2} \sigma \quad (\text{IV-7})$$

Où g_c : énergie libre par atome dans la phase cristalline,
 g_a : énergie libre par atome dans la phase amorphe,
 g : facteur de forme,
 σ : tension superficielle (énergie libre par unité de surface).

On a:

$$\Delta g' = g_c - g_a \quad (\text{IV-8})$$

Le terme proportionnel à m (énergie libre de volume) est négatif et donc en compétition avec le terme en $m^{3/2}$ (énergie libre de surface) qui est positif. La courbe ΔG en fonction de m présente un maximum:

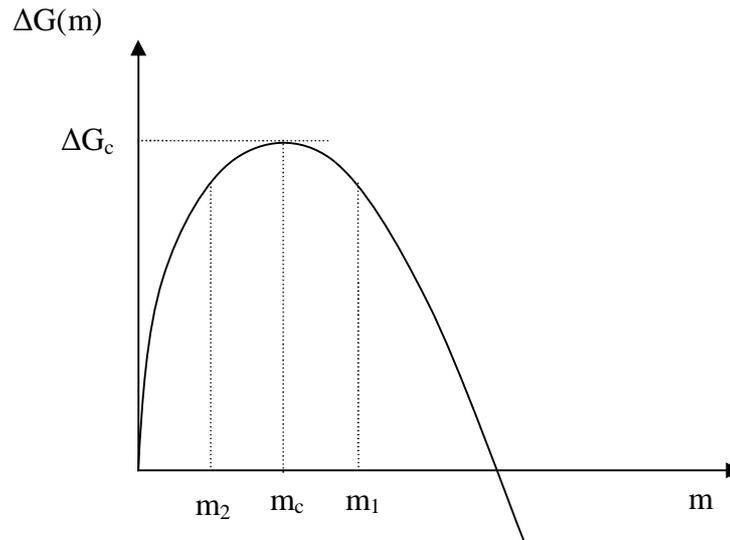


Figure IV.1 Variation de l'énergie libre en fonction du nombre d'atome [91]

$$\Delta G_c = 4g^3 \sigma^3 / 27(\Delta g')^2 \quad (\text{IV-9})$$

Pour $m = m_c$:

$$m_c = (2g \sigma / 3 \Delta g')^2 \quad (\text{IV-10})$$

Le nombre m_c joue un rôle important dans la germination, car un germe possédant m_1 atomes ($m_1 > m_c$) a thermo dynamiquement intérêt à croître pour diminuer son énergie libre, alors qu'un germe possédant m_2 atomes ($m_2 < m_c$) aura thermo dynamiquement intérêt à décroître pour la même raison. Les cristallites de taille critique m_c jouent donc un rôle important dans la germination.

La vitesse de germination n est par définition le nombre de germes apparaissant par unité de volume de la phase non transformée et par unité de temps. n est proportionnel au nombre de germes de taille critique donc à $\exp(-(\Delta g_c/KT))$, n est d'autre part proportionnel à la vitesse avec laquelle les germes de taille critique sont capable de croître ; la croissance de ces germes se produisant par saut atomique à l'interface amorphe – cristal, n est proportionnel à $v \exp(-(\Delta g_m/KT))$. On a:

$$n = N_0 \delta \exp(\Delta S_m + \Delta S_C/K) \exp[-(\Delta h_m + \Delta h_C)/KT] \quad (\text{IV-11})$$

Avec: $\Delta G_c = \Delta h_C - T \Delta S_C$

N: nombre de germe.

II.3- Cinétique de germination

Les courbes de cinétique de germination représentent la variation du nombre de germes stables par unité de surface et unité de temps. Ces courbes présentent trois régimes [92] :

* **le régime d'incubation** : de courte durée et qui correspond aux instants de germination. La vitesse de germination $n(t)$ est nulle à l'origine puis tend exponentiellement vers une valeur constante I_0 .

$$n(t) = I_0[1 - \exp(-t/t_i)] \quad (\text{IV-12})$$

t_i : temps d'incubation

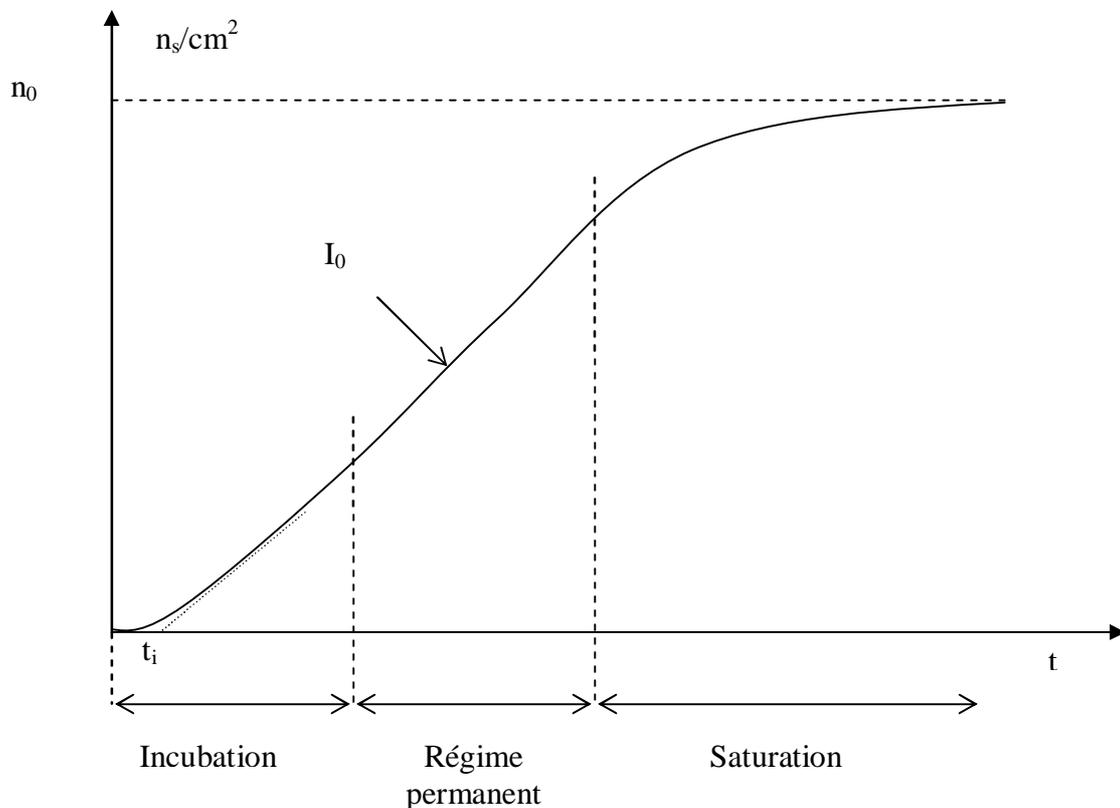


Figure IV.2 Allure générale des courbes de germination donnant le nombre de germes par unité de surface en fonction du temps.

* **le régime permanent** : pendant lequel, la vitesse de germination est constante et est égale à I_0 . Le nombre de germes stables par unité de surface est égal à :

$$n_s = I_0(t-t_i) \quad (\text{IV-13})$$

* **le régime de saturation** : pendant lequel le nombre de germes tend vers une valeur limite n_0 . La saturation est obtenue lorsqu'il y a coalescence des germes et recouvrement de toute l'interface.

II .4- Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène est le processus de création de germes cristallins due, soit aux inhomogénéités du matériau ou à la présence des impuretés à l'intérieur du dépôt, qui réduisent l'énergie libre nécessaire à la formation d'une cristallite de taille critique.

En phase solide, les noyaux se forment de manière préférentielle aux joints de grains et sur les dislocations. Les travaux de J.W.Christian [92], ont montré que les phénomènes de nucléation hétérogène en volume pouvait apparaître sur des surfaces de joints de grains, des arêtes, des coins ou des dislocations. Des processus voisins pouvaient apparaître à l'interface amorphe- cristal.

Il a été montré [93,94], que pour les couches de silicium amorphe déposé sur des substrats oxydés, que la nucléation est souvent hétérogène et se produit à l'interface couche amorphe-SiO₂. L'énergie de cette interface réduit considérablement l'énergie de formation d'un germe stable. La présence d'impureté à cette interface fait exalter ce phénomène.

Dans la plus part de cas, les sites potentiels à la nucléation hétérogène sont actifs dès le début de la transformation [92].

III- Théorie classique de la cinétique de cristallisation

La transformation de la phase amorphe en phase cristalline lors d'une cristallisation thermique en phase solide, s'effectue en général selon un processus de germination de cristallites suivi par un processus de croissance de ces cristallites.

Selon la théorie classique, la germination dans une couche mince de silicium s'effectue à l'interface substrat – couche mince. De plus il est supposé que la germination est

homogène, c'est-à-dire qu'elle ne s'effectue pas sur des sites préférentiels et que la probabilité pour qu'un germe soit formé est la même en tout point de cette interface. Au début de la germination, un arrangement tétraédrique à courte distance des atomes de silicium donne progressivement naissance à des germes qui cristallisent selon la structure diamant. Les germes dont le rayon est supérieur à une valeur critique sont stables, c'est-à-dire que la probabilité est plus forte pour qu'ils croissent par absorption d'atomes de silicium que pour qu'ils décroissent par désorption.

Une théorie de la cinétique de cristallisation à partir de la transformation d'une phase à l'autre a été élaborée par M. Avrami [95,96,97], qui décrit la portion du matériau cristallisé en fonction du temps. Nous supposons que la croissance est isotrope, sachant que dans la pratique ce n'est pas le cas puisque la croissance du silicium varie selon les directions cristallographiques. Nous supposerons en outre que la formation des germes s'effectue à partir de l'interface substrat – couche.

Soit V_T le volume total d'une couche de silicium amorphe d'épaisseur d , qui va cristalliser à une température constante ; et V_c le volume transformé à l'instant t , de la phase amorphe à la phase cristalline. Le volume d'une cristallite dont la cristallisation a démarré au temps $t = \tau$ est donné par :

$$\begin{aligned} V_c(t) &= 0 & , \text{ pour } t < \tau \\ V_c(t) &= g \cdot V_g^3 (t - \tau)^3 & , \text{ pour } t > \tau \end{aligned} \quad (\text{IV-14})$$

Où V_g est la vitesse de croissance des cristallites et g un facteur de forme tenant compte de la géométrie des régions transformées. Pour une cristallisation qui s'effectue à la surface du substrat, les zones transformées sont hémisphériques, dans ce cas $g = (2\pi/3)$.

Soit V_a le volume non cristallisé à l'instant $t = \tau$ et I_0 la vitesse de germination par unité de surface et unité de temps, alors entre τ et $\tau + d\tau$, le nombre de germe créé est égal à : $I_0 \cdot (V_a/d) \cdot d\tau$ où V_a/d représente la surface non occupée par les germes et les cristallites (d : épaisseur de la couche).

Durant les premières étapes de transformation, $V_c(t) \ll V_a$ et les germes sont considérés être largement espacés et donc l'interface entre deux germes voisins est négligeable, par conséquent le volume transformé est :

$$dV_c(t) = V_c(t) \cdot I_0 \cdot (V_a/d) \cdot d\tau. \quad (\text{IV-15})$$

le volume total transformé au temps t est :

$$V_c(t) = g \cdot (V_T/d) \cdot V_g^3 \int_t^t I_0(t-t)^3 dt \quad (\text{IV-16})$$

I_0 étant constant au cours du temps :

$$V_c(t) = g/4 \cdot (V_T/d) \cdot V_g^3 I_0 (t - \tau)^4 \quad (\text{IV-17})$$

Si on considère que $t \gg \tau$

$$V_c(t) = g/4 \cdot (V_T/d) \cdot V_g^3 I_0 t^4 \quad (\text{IV-18})$$

Pour $g = (2\pi/3)$:
$$V_c(t) = (\pi/6) \cdot (V_T/d) \cdot V_g^3 I_0 t^4 \quad (\text{IV-19})$$

La fraction cristalline est donnée par :

$$x(t) = (V_c(t)/V_T) = (\pi/6) \cdot V_g^3 (I_0/d) \cdot t^4 \quad (\text{IV-20})$$

La fraction cristalline est proportionnelle à t^4 .

Dans cette étude, le phénomène de coalescence n'a pas été pris en considération, en réalité ce phénomène existe et a pour conséquence la saturation de la croissance cristalline. En effet deux cristallites qui croissent à partir de deux germes différents et qui coalescent, développent une interface commune sur laquelle la croissance cesse. En dehors de cette interface, la croissance continue. La croissance est limitée d'une part par les autres cristallites voisines et d'autre part par la surface de la couche d'épaisseur finie d . M. Avrami a introduit la notion du volume étendu tenant compte ainsi de l'interaction possible entre les régions cristallines. Le volume étendu diffère du volume réel V_c par :

$$V_{ce}(t) = V_c(t) + V_A(t) + V_{A'}(t) + V_B(t) + V_E(t). \quad (\text{IV-21})$$

V_c : volume cristallisé réel

$V_A, V_{A'}$: volume cristallisé virtuel lié à la coalescence des cristallites A et A'.

V_B : volume cristallisé virtuel lié à la non prise en considération de la surface physique de la couche dans la croissance d'une cristallite B.

Nous considérons qu'il n'y a pas limitation de la germination par le recouvrement de l'interface couche – substrat par les cristallites. Ainsi nous considérons qu'une cristallite "fantôme" peut germer et se développer à partir du point E malgré que ce point est déjà recouvert par la cristallite B. Le volume étendu ainsi calculé obéit à la relation (IV-16) car les hypothèses de départ sont les mêmes.

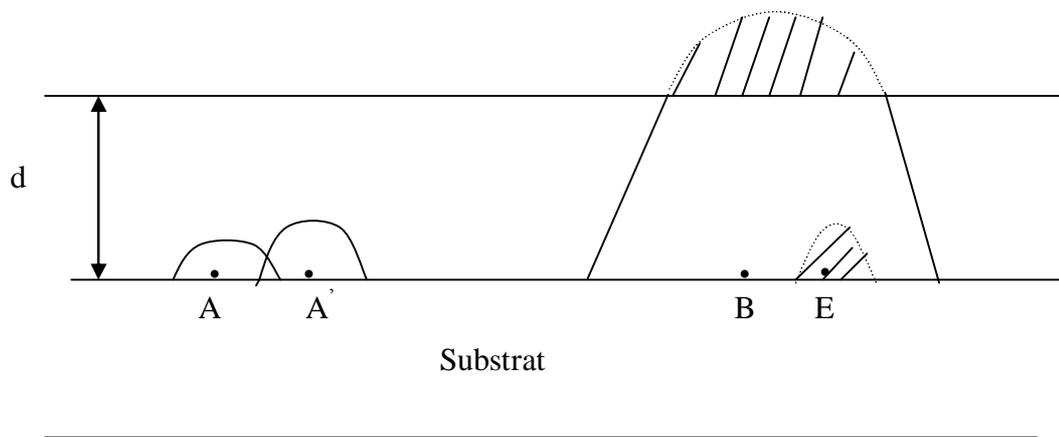


Figure IV.3 Schéma montrant la différence entre le volume réel et le volume étendu. A, A' et B sont trois germes réels alors que E est un germe "fantôme".

Pour tenir compte de l'effet de saturation, M.Avrami a établi une relation entre le volume réel et le volume cristallisé étendu de la forme

$$dV_c(t) = (1 - V_c(t)/V_T) dV_{ce}(t) \quad (IV-22)$$

$(1 - V_c(t)/V_T)$ représente la fraction amorphe non transformée, après intégration on obtient :

$$V_{ce}(t) = -V_T \cdot \log(1 - V_c(t)/V_T) \quad (IV-23)$$

Cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$x(t) = V_c/V_T = 1 - \exp(-V_{ce}(t)/V_T) \quad (IV-24)$$

Nous remarquons dans la relation (IV-23), que lorsque t est petit (absence de phénomène de coalescence) $\log(1 - V_c(t)/V_T) \sim -V_c(t)/V_T$ et donc $V_c(t) = V_{ce}(t)$.

Sachant que le volume étendu obéit à la relation (IV-16), l'expression de $V_{ce}(t)$ est alors obtenue par intégration à I_0 constante. Cette expression sera identifiée à l'expression (IV-23), nous déduisons l'expression générale de la fraction cristallisée :

$$x(t) = (V_{ce}(t)/V_T) = 1 - \exp[-(\pi/6)(I_0/d)V_g^3 t^4] \quad (\text{IV-25})$$

Afin de généraliser les différents cas de cinétique Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) [95,98,99] ont proposé une équation générale de la forme :

$$\log[1/(1 - x(t))] = k.t^m \quad (\text{IV-26})$$

K est une constante qui dépend de la nucléation et du taux de croissance et m est un exposant caractéristique des conditions expérimentales, appelé exposant de KJMA.

Les résultats expérimentaux sont souvent analysés en traçant les courbes de cinétique $\log((1-x(t))^{-1})$ en fonction du temps en échelle 'Log-Log'. Ces courbes sont des droites de pente positive m .

Selon la valeur du facteur m , on peut distinguer plusieurs cas de croissance cristalline:

a) $m = 1$: ce cas correspond à une distance moyenne entre deux centres de germination petite devant l'épaisseur d de la couche, phénomène qui se produit lorsque la vitesse de germination est très élevée. La fraction cristalline $x(t)$ obéit alors à l'équation :

$$\text{Log} [1/(1-x(t))] = k (t - t_0) + x_0 \quad \text{pour } t > t_0 \quad (\text{IV-27})$$

avec t_0 le temps au bout duquel toute l'interface couche – substrat est recouverte de cristallites. La cristallisation totale de la couche se produit au bout d'un temps $\tau_c = d/V_g$ où V_g est la vitesse de croissance des cristallites dans la direction perpendiculaire au substrat. La couche ainsi obtenue a une structure de type colonnaire.

Une cinétique similaire peut être observée lorsque la croissance cristalline se produit pareillement à une croissance épitaxiale, dans ce cas il existe, à l'instant initial, des germes supposés circulaires et dont le rayon a_0 est très grand devant l'épaisseur de la couche.

b) $m = 2$: Ce cas correspond à une distance entre deux centres de germination très grande devant l'épaisseur d de la couche. Ce phénomène se produit lorsque la densité de germes est très faible ($I_0 \neq 0$). La croissance cristalline dans la couche est alors bidimensionnelle, c'est-à-dire que les cristallites, peu nombreuses, atteignent très vite la surface et continuent alors à croître latéralement.

c) $m = 3$: Ce cas correspond à une distance moyenne entre deux centres de germination du même ordre de grandeur que l'épaisseur d de la couche. La vitesse de germination est alors considérée comme étant nulle ($I_0 = 0$), les germes préexistent à l'instant $t = 0$ avec un rayon a_0 . La croissance cristalline dans la couche est alors tridimensionnelle.

d) $m \geq 4$: Ces cas correspondent à une croissance cristalline tridimensionnelle avec vitesse de germination I_0 non nulle. Dans le cas où $m > 4$, la vitesse de germination est une fonction croissante du temps et le nombre de germes est proportionnel à $k.t^n$ avec $n > 1$.

Deux cas particuliers de cette théorie appliquée à la cristallisation en phase solide des films de silicium amorphe ont été sujet de plusieurs discussions dans la littérature [100,101,102], à savoir le cas de la nucléation hétérogène appelé aussi saturation de site et qui correspond à une croissance bidimensionnelle ($m = 2$), et le cas d'une croissance tridimensionnelle ($m = 4$) où la nucléation est homogène, ce mécanisme est nommé aussi nucléation continue où les cristallites sont produites durant chaque étape de la transformation. En pratique, dans certains cas le tracé des courbes expérimentales de cinétiques de cristallisation $\text{Log}((1-x)^{-1})$ en fonction du temps en échelle Log-Log ne donne pas des courbes tout à fait droites. Ceci a été expliqué par le fait que la nucléation est hétérogène non pas d'une manière phénoménologique [103]. Le matériau n'est pas parfaitement homogène mais contient des sites potentiellement favorables à la nucléation hétérogène (inhomogénéités, présence d'impuretés).

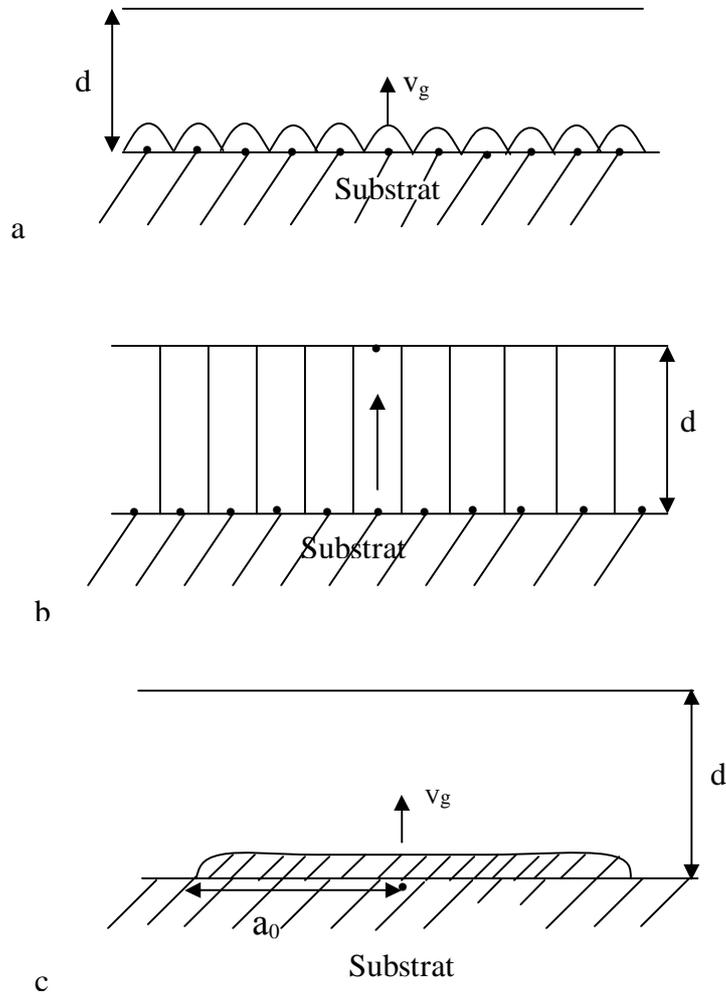


Figure IV.4 Représentation schématique de la croissance linéaire : a) distance moyenne entre deux germes, faible devant l'épaisseur d de la couche ; b) structure colonnaire de la couche après cristallisation totale ; c) croissance épitaxiale $a_0 \gg d$

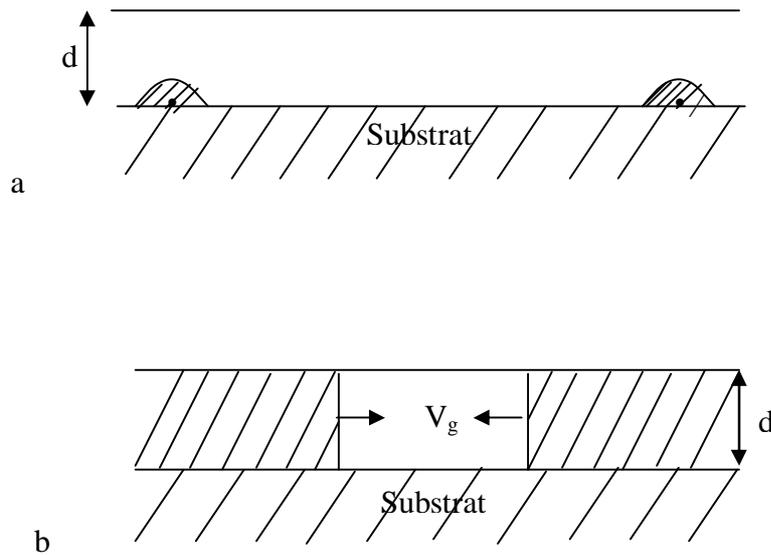


Figure IV.5 Représentation schématique de la croissance bi-dimensionnelle : distance moyenne entre deux germes, grande devant l'épaisseur d de la couche, avec $a_0 \ll d$; a) à un instant t très petit ; b) l'instant $t + dt$.

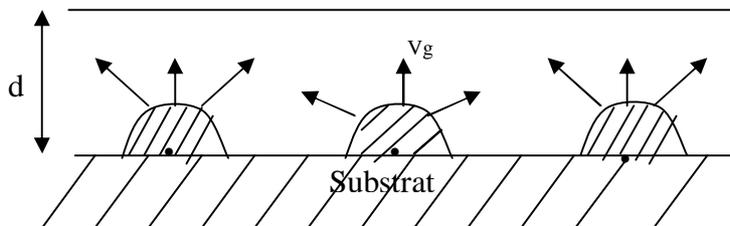


Figure IV.6 Représentation schématique de la croissance tri-dimensionnelle : distance moyenne entre deux germes, du même ordre que l'épaisseur d de la couche

Le phénomène de germination et de croissance cristalline ainsi décrit reste donc schématique et, dans la pratique, la croissance peut combiner plusieurs cas particuliers. Dans ce cas, les courbes expérimentales représentant $\text{Log}(1/1-x(t))$ en fonction du temps peuvent être assimilées à des droites de pentes strictement comprises entre deux valeurs particulières de m .

Prenons le cas d'une croissance bidimensionnelle prédominée par une nucléation hétérogène où la croissance combine deux cinétiques, l'une en t^1 et l'autre en t^2 . Dans ce cas

les cristallites issues d'une nucléation hétérogène apparaissant aux premiers instants de la transformation ont un rayon moyen supérieur à l'épaisseur de la couche. Les cristallites croissent en une seule dimension (cinétique en t^1) et atteignent la surface durant un temps court et puis croissent latéralement (cinétique en t^2). La courbe expérimentale de cinétique de cristallisation peut être assimilée à une droite de pente strictement comprise entre 1 et 2 [103].

Un autre cas de cristallisation bidimensionnelle dominé par une nucléation hétérogène est observé pour des pentes comprises entre 2 et 3[90]. Dans ce cas les cristallites ont un rayon négligeable devant l'épaisseur de la couche et donc croissent dans un premier temps en trois dimensions jusqu'à ce qu'elles atteignent la surface (durant un temps court), puis continuent à croître latéralement.

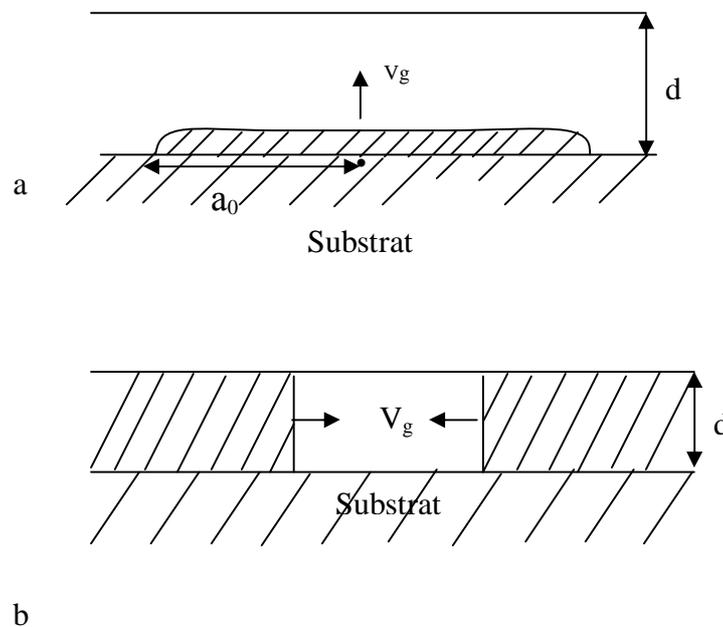


Figure VI.7 Représentation schématique d'une combinaison de deux croissances (en t^1 et en t^2) ; à deux instants successifs t_1 (a) et t_2 (b)

IV- Cinétique de croissance en phase solide des films de silicium amorphe

Les premiers travaux portant sur la cristallisation en phase solide des couches amorphes ont été effectués par K.Zellama [91] et P.Germain [104]. Les mesures de conductivité électrique leur ont permis d'étudier l'évolution de la fraction cristallisée en fonction du temps de recuit et d'en déduire les cinétiques de cristallisation. Dans ces études, la cristallisation est décrite par deux modèles de croissance en phase solide : La cristallisation

peut se produire, soit à partir de la surface ce qui correspond à un régime SIC (Surface Induced Crystallization) ou dans le volume ce qui correspond à un régime BIC (Bulk Induced Crystallization) avec nucléation homogène ou hétérogène. Un régime SIC suivie d'un régime BIC a été aussi observé. Le premier régime correspond à une croissance unidimensionnelle et le second correspond soit à une croissance bidimensionnelle ou tridimensionnelle.

Les travaux concernant la cinétique de cristallisation en phase solide du silicium amorphe, ont montré que le mode de croissance dépend essentiellement, de certains paramètres liés aux conditions de dépôt, aux températures de cristallisation, à la présence des impuretés dans la couche ainsi qu'à la nature du substrat.

R. Bisaro et al [105], ont montré, que pour une couche de silicium amorphe déposée par CVD sur un substrat de silice fondue et cristallisée thermiquement à 600°C, que la cinétique de cristallisation variait en t^1 ce qui correspond donc à une croissance des grains unidimensionnelle.

Une étude faite par M. Guendouz [90], sur la cinétique de cristallisation thermique en phase solide des couches de silicium amorphe d'épaisseurs 0.5 μm déposés par LPCVD à 550°C et recuit à 600°C, a montré l'influence de la nature du substrat sur le mode de cristallisation des films. Il a été observé que pour les films déposés sur substrat de verre que la croissance était en t^4 , alors qu'elle est en $t^{2.4}$ pour les couches déposées sur substrat de silice (SiO_2).

K. Zellama et al [106], ont montré que la cinétique de cristallisation du silicium amorphe obtenu par PECVD et déposé sur substrat en quartz dépend de la température du substrat. Un régime SIC a été observé pour les faibles températures du substrat, alors qu'un régime BIC a apparut pour les hautes températures.

H. Wee et al [87], ont montré que la cinétique de cristallisation des films de silicium amorphe déposé dans une gamme de température comprise entre 560 et 600°C dépend essentiellement des conditions de dépôt en terme de température et de pression. Ces auteurs ont observé que le régime BIC s'est produit pour une température de dépôt minimale.

V- Modélisation de la cristallisation en phase solide

Dans un but de décrire d'une manière quantitative les résultats expérimentaux relatifs à la croissance des films de silicium dopé azote, nous développons un modèle mathématique, permettant la détermination du mode de cristallisation des films et d'en déduire certains

paramètres liés au phénomène de croissance cristalline. Ce modèle est une extension de plusieurs approches théoriques concernant l'analyse de la nucléation et de la croissance des films de silicium amorphe[87,107,108].

Le modèle tenant compte à la fois d'une nucléation homogène et hétérogène est formulé en se basant sur les hypothèses suivantes :

- La phase amorphe possède des sites potentiellement favorables à la nucléation. Ces sites produisent des cristallites aux premiers stades de la transformation.
- Les cristallites issues de la nucléation homogène et hétérogène sont distribuées aléatoirement à l'intérieure du dépôt pour le moment.
- Les taux de nucléation et de croissance demeurent constants durant la phase de transformation.

La variation du volume cristallisé de la couche amorphe dans le temps est donnée par :

$$\frac{dV_C}{dt'} = V' \cdot I_0 \cdot V_{0C} + N_g \cdot \frac{dV''}{dt'} V_{0C} \quad (\text{IV-28})$$

V_C : volume total cristallisé.

V' : volume d'une cristallite formée par nucléation homogène à l'instant t' .

I_0 : vitesse de nucléation par unité de volume et unité de temps.

V_{0C} : volume amorphe apte à la transformation.

V'' et N_g : représentent respectivement le volume et la densité par unité de volume des cristallites formées par nucléation hétérogène.

Le volume V' d'une cristallite formée à l'instant t' est donné par :

$$V' = g \cdot V_g^3 (t - t')^3 \quad (\text{IV-29})$$

V_g : vitesse de croissance des grains.

g : facteur de forme tenant compte de la forme des cristallites ($g = 4 \pi/3$) pour une forme sphérique.

$(t-t')$: intervalle de temps de croissance.

Le volume V_{0C} apte à la transformation est donné par :

$$V_{0C} = V_0 (1 - x(t)) \quad (\text{IV-30})$$

V_0 : volume total de la couche.

$x(t)$: fraction cristallisée au temps t .

Le volume V'' des cristallites produites par nucléation hétérogène est donné par :

$$V'' = g (V_g t' + a_0)^3 \quad (\text{IV-31})$$

a_0 : rayon initial de la cristallite.

En remplaçant les équations (IV-29), (IV-30) et (IV-31) dans l'équation (IV-28) on obtient :

$$\frac{dV_c}{dt} = I_0 \cdot g \cdot V_g^3 (t-t')^3 \cdot V_0 (1-x(t)) + N_g \cdot \frac{d}{dt} (g \cdot (V_g \cdot t' + a_0)^3) V_0 (1-x(t)) \quad (\text{IV-32})$$

Sachant que $V_c = V_0 \cdot x(t)$ l'intégral de (IV-32) donne

$$\log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = I_0 g V_g^3 \int_{t_i}^t (t-t')^3 dt' + 3N_g \cdot g \cdot V_g \int_0^t (V_g t' + a_0)^2 dt' \quad (\text{IV-33})$$

τ_i représente le temps d'incubation relatif à la nucléation homogène.

De l'équation (IV-33) on déduit l'expression générale de la fraction cristalline

$$1-x(t) = \exp \left[- \left(I_0 \cdot g \cdot V_g^3 \int_{t_i}^t (t-t') dt + 3N_g \cdot g \cdot V_g \int_0^t (V_g t' + a_0)^2 dt' \right) \right] \quad (\text{IV-34})$$

En apportant des modifications à l'équation (IV-33), plusieurs cas de cristallisation peuvent être étudiés.

A) Régime de cristallisation induit en volume (BIC)

- **Cas d'une croissance prédominée par une nucléation hétérogène**

Dans ce cas l'équation (IV-33) peut se mettre sous la forme suivante en remplaçant I_0 par 0,

$$\log \left(\frac{1}{1-x(t)} \right) = g \cdot N_g (V_g \cdot t + a_0)^3 \quad (\text{IV-35})$$

La croissance est dans ce cas tridimensionnelle avec une vitesse de nucléation homogène nulle.

- **Cas d'une croissance prédominée par une nucléation homogène**

Dans ce cas l'équation (IV-33) se met sous la forme suivante en remplaçant N_g par 0 :

$$\log \left(\frac{1}{1-x(t)} \right) = \frac{g}{4} \cdot I_0 \cdot V_g^3 (t - t_i)^4 \quad (\text{IV-36})$$

La croissance cristalline est tridimensionnelle avec une vitesse de nucléation I_0 non nulle.

Nous retrouvons l'équation donnée par Avrami pour le cas d'une cristallisation tridimensionnelle dominée par une nucléation homogène avec un temps d'incubation faible et

une forme hémisphériques des germes (nucléation à l'interface couche-substrat), en remplaçant dans l'équation (IV-36), g par $2\pi/3$ et en négligeant τ_i devant t , il vient

$$\log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = \frac{p}{6} \cdot I_0 \cdot V_g^3 (t)^4 \quad (\text{IV-37})$$

- **Cas d'une croissance avec nucléation homogène et hétérogène :**

Dans ce cas, la cristallisation combine deux cinétiques de croissance. Les cristallites issues de la nucléation hétérogène croissent en trois dimensions tant que leurs rayons est inférieur ou égal à l'épaisseur d de la couche pendant un temps $t \leq \tau_1$ avec $\tau_1 = (d - a_0) / V_g$, au-delà de ce temps, elles continuent à croître latéralement. L'équation (IV-33) dans ce cas peut se mettre sous la forme tant que $t \leq \tau_1$

$$\log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = \frac{g}{4} \cdot I_0 \cdot V_g^3 (t - t_i)^4 + g N_g (V_g \cdot t + a_0)^3 \quad (\text{IV-38})$$

Si pour $t > \tau_1$ seules les N_g cristallites changent de cinétique de croissance et croissent latéralement, dans ce cas l'équation (IV-33) se met sous la forme suivante :

$$\log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = \frac{g}{4} \cdot I_0 \cdot V_g^3 (t - t_i)^4 + 3g N_g V_g (V_g \cdot t_1 + a_0) \int_0^t (V_g t' + a_0) dt' \quad (\text{IV-39})$$

Après intégration on obtient

$$\log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = \frac{g}{4} \cdot I_0 \cdot V_g^3 (t - t_i)^4 + \frac{3g N_g d}{2} (V_g \cdot t + a_0)^2 \quad (\text{IV-40})$$

Germain et al [109], ont décrit cette cinétique de cristallisation par les équations suivantes pour un temps d'incubation τ_i supposé très faible :

$$\text{pour } t \leq \tau_1 \quad \log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = \frac{p}{3} \cdot \frac{I}{d} \cdot V_g^3(t)^4 + \frac{4}{3} \frac{N}{Sd} (V_g \cdot t + a_0)^3 \quad (\text{IV-41})$$

$$\text{pour } t > \tau_1 \quad \log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = \frac{p}{3} \cdot \frac{I}{d} \cdot V_g^3(t)^4 + \frac{pN}{S} (V_g \cdot t + a_0)^2 \quad (\text{IV-42})$$

I et N représentent respectivement la vitesse de germination par unité de surface et unité de temps et le nombre de cristallites. Toutes les cristallites sont supposées dans un plan parallèle à la surface de la couche.

Nous retrouvons ces équations par le biais de notre modèle (équations IV-38 et IV-40), en tenant compte des considérations suivantes : le facteur de forme $g = 4\pi/3$ pour la croissance tridimensionnelle et $g = 2\pi/3$ pour la croissance bidimensionnelle ; la densité des cristallites est donnée dans notre modèle par unité de volume donc N_g sera remplacée par N/V_0 avec $V_0 = S \cdot d$ (S : surface de la couche) ; la vitesse de nucléation est donnée dans notre modèle par unité de volume et unité de temps donc I_0 est remplacée par I/d .

B) Régime de cristallisation induit en surface (SIC)

Dans le cas où la cristallisation s'effectue par l'intermédiaire des sites favorables à la nucléation hétérogène, les cristallites ont une épaisseur négligeable devant l'épaisseur de la couche et un rayon a_0 grand devant l'épaisseur de la couche. Dans ce cas le volume V'' des cristallites est donné par

$$V'' = \pi(V_g t') \cdot a_0^2 \quad (\text{VI-43})$$

L'équation (IV-33) prend la forme suivante

$$\log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = p \cdot N_g \cdot a_0^2 \cdot V_g \cdot t \quad (\text{IV-44})$$

Cette équation décrit bien une croissance unidimensionnelle qui s'accorde avec la théorie de la cristallisation induite par la surface [95,109].

VI- Méthodes de détermination expérimentale de la fraction cristalline

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour la détermination de la fraction cristalline dont les plus connues sont : la spectroscopie Raman, la microscopie électronique, les mesures de conductivité électrique et les analyses par diffraction de rayons X. Ces deux dernières méthodes seront exploitées pour le calcul de la fraction cristalline du NIDOS.

VI.1- Calcul de la fraction cristalline par les mesures de conductivité

Connaissant la variation de la conductivité au cours de recuit thermique, il est possible de contrôler la fraction cristallisée $x(t)$. Dans ce cas, la conductivité d'une couche amorphe présentant des cristallites est la conductivité moyenne σ_m d'un mélange de deux phases réparties aléatoirement (amorphe 1 et cristalline 2). Cette conductivité moyenne peut être calculée à partir des conductivités de ces deux phases (σ_1 et σ_2) et des fractions volumiques correspondantes (x_1 et x_2). L'expression de σ_m est donnée par [91].

$$\sigma_m = \frac{1}{4} \left\{ \alpha_2 \cdot s_2 + \alpha_1 \cdot s_1 + \left[(\alpha_2 \cdot s_2 + \alpha_1 \cdot s_1)^2 + 8s_1 s_2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{IV-45})$$

où $\alpha_i = 3x_i - 1$ ($i = 1, 2$)

On peut calculer la fraction cristallisée, $x = x_2$ en fonction de σ_m / σ_1 quand σ_2 / σ_1 est connu. Pour un matériau donné, le rapport σ_2 / σ_1 varie peu dans la gamme de températures de cristallisation. Ce rapport est de l'ordre de 30 pour le silicium et de 20 pour le germanium. On peut obtenir directement les variations de $\text{Log}(1-x)^{-1}$ sous la forme [91].

$$\text{Log} \frac{1}{1-x} = \text{Log} \left[1 - \left(\frac{s_1 - s_m}{s_1 + 2s_m} \right) \left(\frac{s_2 - s_m}{s_2 + 2s_m} \right)^{-1} \right] \quad (\text{IV-46})$$

La figure (IV-8), représente la variation de la conductivité moyenne déduite des mesures de résistivité, en fonction du temps de recuit d'une couche de silicium dopé azote. Notons que l'augmentation des valeurs de la conductivité avec les durées de recuit est liée à une amélioration des propriétés structurales de la couche en terme d'un accroissement des taux de cristallinité et des tailles de grains, comme cela a été démontré dans le chapitre III. En effet, la durée de recuit, indépendamment de la teneur en azote présente dans les films, agit de

façon appréciable sur la taille des grains. Un élargissement de cette dernière favorise l'accroissement de la conductivité du matériau [77,78,79].

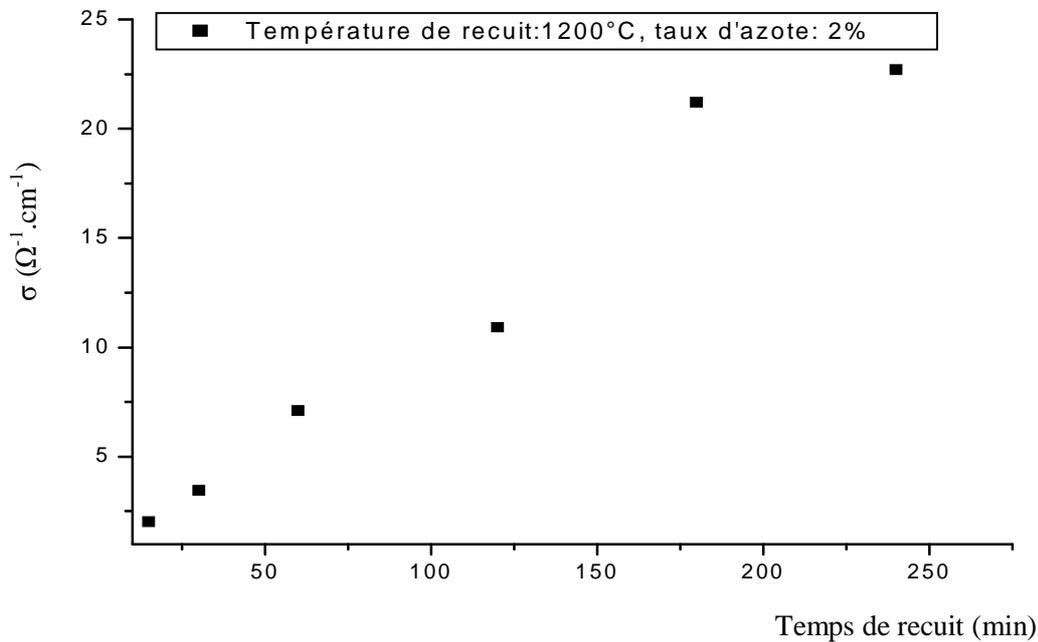


Figure IV.8 Variation de la conductivité moyenne d'une couche de NIDOS en fonction du temps de recuit

VI.2- Calcul de la fraction cristalline par diffraction des rayons X

A partir de la variation de l'intensité diffractée selon une orientation préférentielle (h k l) en fonction du temps de recuit, la fraction cristallisée à l'instant t est donnée par [90]

$$x(t) = I_{\text{diff}(hkl)}(t) / I_{\text{diff}(hkl)}(\text{sat}) \quad (\text{IV-47})$$

où $I_{\text{diff}(hkl)}(t)$ et $I_{\text{diff}(hkl)}(\text{sat})$ sont respectivement les intensités intégrées, mesurées, du pic correspondant à la raie (h k l) à l'instant t et à la saturation, c'est-à-dire lorsque la couche est complètement cristallisée.

VII- Cinétique de croissance des films de NIDOS

La variation de l'intensité diffractée déduite des analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les films de NIDOS recuits à 1200°C et contenant 2% d'azote, a montré que les

intensités diffractées selon les deux orientations cristallines (220) et (311) sont faibles. La cinétique de cristallisation sera déterminée essentiellement à partir de l'évolution de l'intensité diffractée selon la raie (111) qui est la plus intense.

La fraction cristallisée est déterminée essentiellement à partir des résultats de la diffraction des rayons X. Etant donnée que les analyses par DRX ne sont pas sensibles aux faibles taux de cristallisation, nous avons utilisé que les mesures de la conductivité électrique pour évaluer la fraction cristallisée pour les durées de recuit inférieures à 60min.

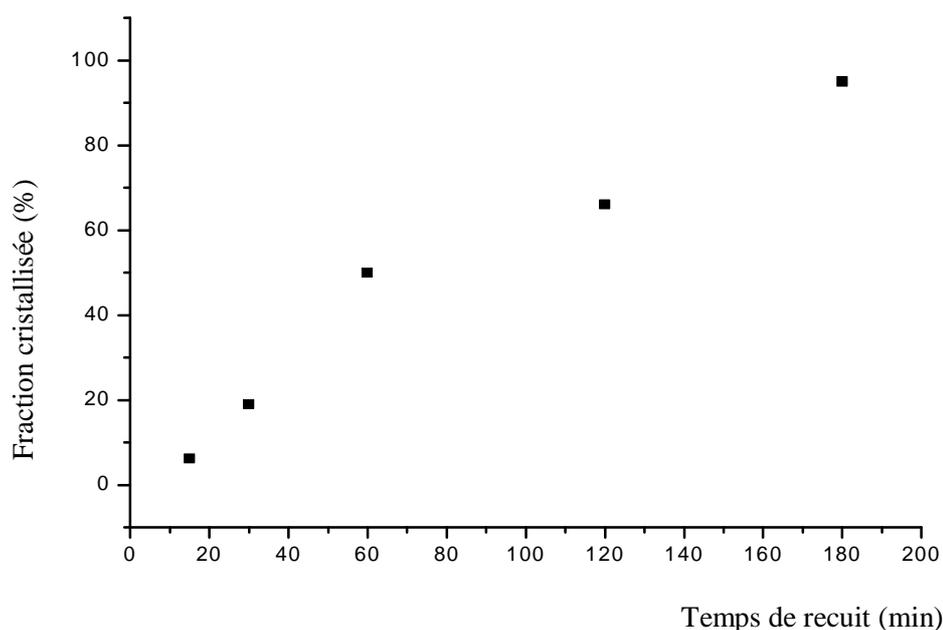


Figure IV.9 Variation de la fraction cristallisée en fonction du temps de recuit pour une température de recuit de 1200°C et un taux d'azote de 2%

La figure (IV-9) montre l'accroissement de la fraction cristallisée en fonction des durées de recuit mettant en évidence l'augmentation du volume cristallisé de la couche durant le traitement thermique.

VII.1- Détermination du mode de croissance des films de silicium dopés azote

Le mode de croissance sera déterminé en analysant les résultats expérimentaux à partir du tracé de la fonction $\text{Log}(1/(1-x(t)))$ en fonction du temps de recuit en échelle 'Log-Log'.

L'interpolation de la courbe expérimentale de la figure (IV-10), donne une équation de droite de pente égale à 1.50. Cette valeur de pente strictement comprise entre 1 et 2, révèle une croissance bidimensionnelle en phase solide, prédominée par une nucléation hétérogène. La vitesse de nucléation homogène est dans ce cas très faible ($I_0 \sim 0$) et la croissance se fait essentiellement par l'intermédiaire des cristallites générées par une nucléation hétérogène.

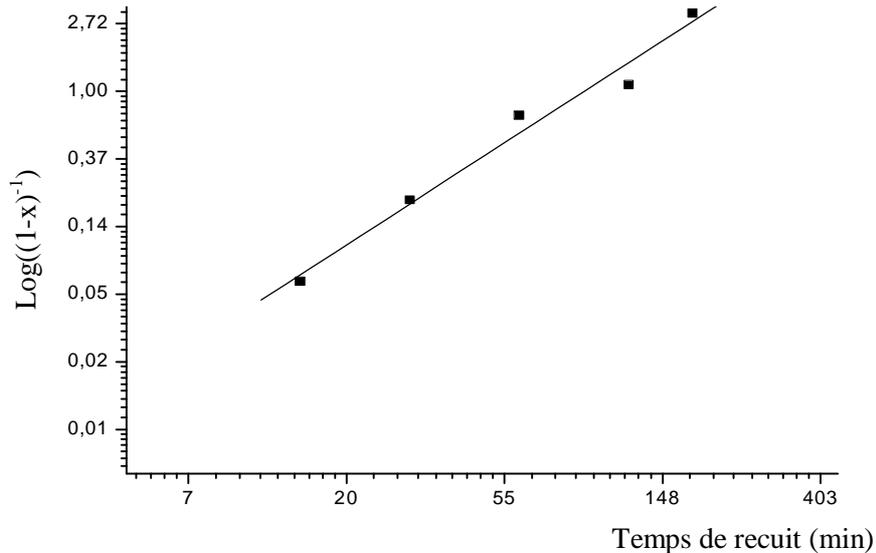


Figure IV.10 Variation de $\text{Log}((1-x)^{-1})$ en fonction du temps de recuit pour une température de recuit de 1200°C et un taux d'azote de 2%

Les cristallites avec un rayon moyen supérieur à l'épaisseur de la couche (épaisseur des cristallites très faible devant l'épaisseur de la couche) ont cru, dans un premier temps en une seule dimension (cinétique en t^1) de l'interface couche/SiO₂ à la surface de la couche durant un temps court τ , puis elles ont continué à croître latéralement à partir de ce temps.

En se basant sur le modèle de cristallisation développé, la cristallisation du NIDOS recuit à haute température peut être décrite par les deux équations suivantes en négligeant dans l'équation (IV-28) le terme relatif à la nucléation homogène :

$$\text{Pour } t < \tau \quad (V'' = \pi (V_g t') \cdot a_0^2) \quad \log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = p \cdot N_g \cdot a_0^2 \cdot V_g \cdot t \quad (\text{IV-48})$$

$$\text{Pour } t > \tau \quad (V'' = g \cdot d \cdot (V_g t' + a_0)^2) \quad \log\left(\frac{1}{1-x(t)}\right) = g N_g d (V_g \cdot t + a_0)^2 \quad \text{avec } g = 2\pi/3 \quad (\text{IV-49})$$

A partir des observations par microscope électronique à balayage, nous pouvons évaluer la vitesse de cristallisation en mesurant l'accroissement de la taille moyenne des grains les plus gros entre deux recuits successifs [90]. Nous avons calculé une vitesse de cristallisation moyenne $V_g = 44 \text{ \AA}/\text{min}$. Cette dernière est une valeur calculée sur toutes les directions cristallographiques. Connaissant la vitesse de cristallisation et la fraction cristallisée à l'instant t , nous évaluons à partir des équations IV-48 et IV-49, le rayon initial des cristallites et leur densité. Le temps critique τ durant lequel, les cristallites atteignent la surface et changent de cinétique de cristallisation est donné par [106,109]

$$\tau = d/V_g \quad (\text{IV-50})$$

La densité des cristallites peut être exprimée par unité de surface, il vient

$$N_s = N_g \cdot d \quad (\text{IV-51})$$

Température de recuit (°C)	Taux d'azote(%)	$a_0(\mu\text{m})$	$N_s(\text{cm}^{-2})$	τ (min)
1200	2	0.72	$2.2 \cdot 10^7$	45.44

Tableau IV.1 Paramètres déduits de la cinétique de cristallisation d'une couche de NIDOS contenant 2% d'azote et recuit à 1200°C

Afin d'appuyer notre étude de cinétique de cristallisation des films de silicium dopé azote, nous avons exploité les observations par microscope électronique à balayage pour un calcul statistique de la densité des grains après recuit thermique. Ce calcul se fait sur une région sélectionnée d'un échantillon (figure IV-11), découpée en surfaces égales.

L'histogramme de la figure(IV-12), représente la densité des grains par unité de surface en fonction de la fréquence représentant le nombre de fois où la même densité se répète. Cette étude statistique a permis de calculer une valeur moyenne de la densité des grains par unité de surface de $3.25 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Cette valeur de la densité est très proche de celle

déduite du modèle de cristallisation ce qui appuie la validité de ce dernier. La légère différence entre les deux valeurs peut être attribuée au fait qu'on a négligé dans le modèle la nucléation homogène permettant la création de germes permanents durant le temps de cristallisation, vu que la courbe expérimentale de la cinétique de cristallisation a révélé une croissance prédominée par une nucléation hétérogène.

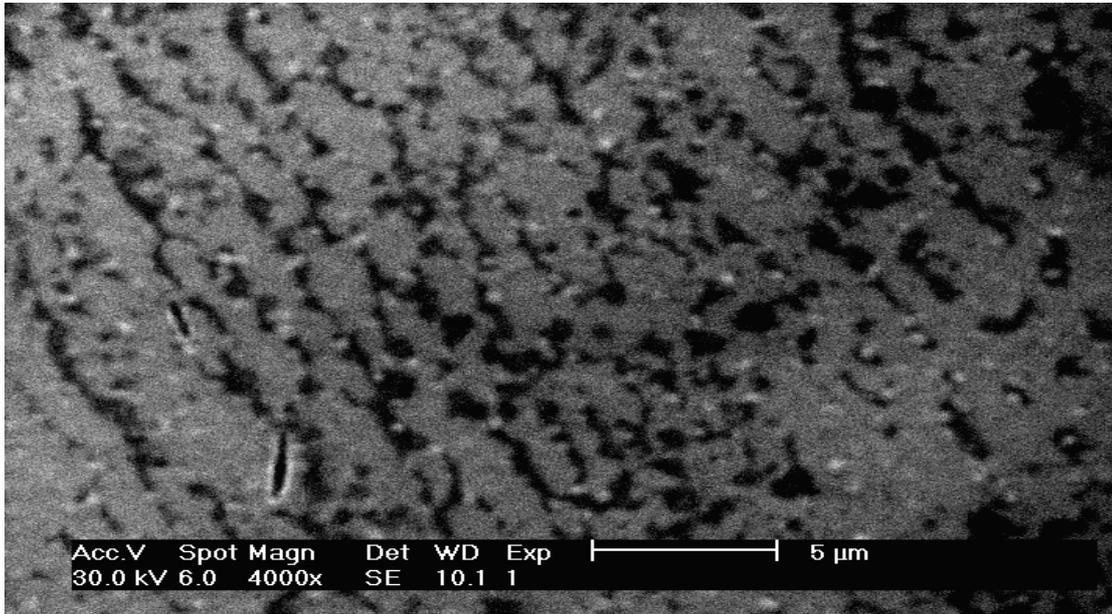


Figure IV.11 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé azote après recuit thermique à 1200° C/2h avec un taux d'azote de 2%

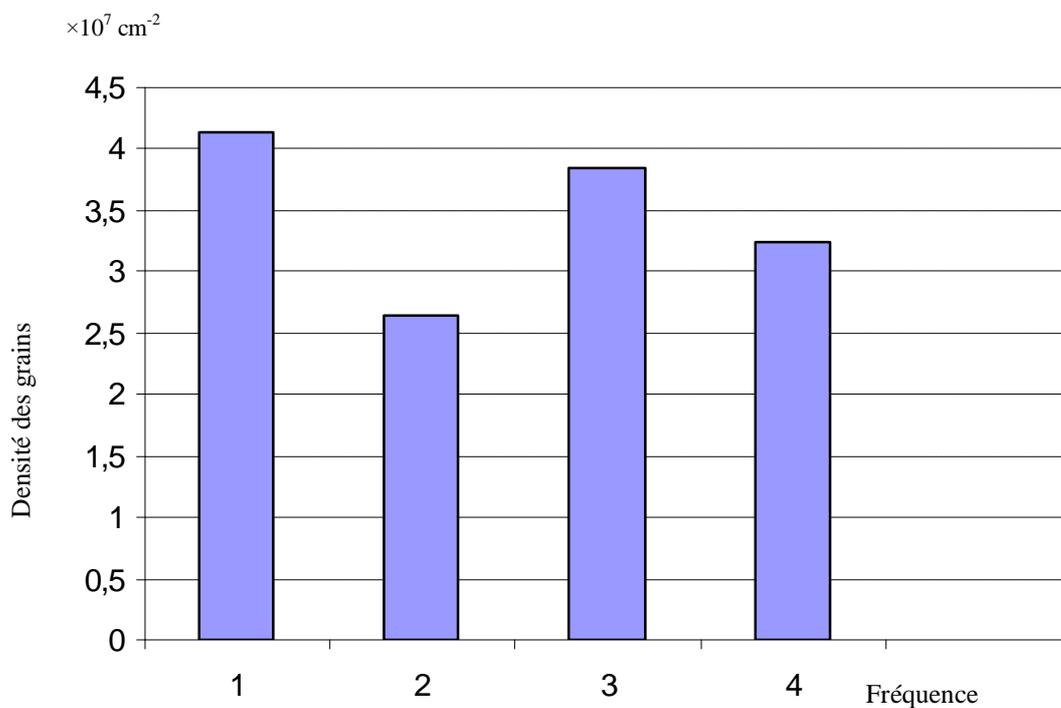


Figure IV.12 Histogramme de distribution de la densité des grains en fonction de la fréquence

Des travaux publiés dans la littérature ont montré que la cinétique de cristallisation déduite des tracés des courbes expérimentales permettant de caractériser l'évolution de la morphologie des grains n'est pas suffisante pour la détermination du mode de croissance, du fait que la cristallisation n'est pas isotrope, mais se fait selon des directions préférentielles conduisant à des changements dans les taux de nucléation et de croissance. Une étude supplémentaire sur la forme de la distribution statistique des tailles des grains [103] est donc nécessaire. En effet, il a été démontré que l'énergie libre du germe n'obéit plus à la forme prévue par la théorie basée sur la nucléation homogène pour décrire l'évolution de la distribution de la taille des grains pour les structures à gros grains [94].

La figure (IV-13), représente les formes de la distribution des tailles des grains pour une croissance tridimensionnelle due à une nucléation homogène et une croissance bidimensionnelle due à une nucléation hétérogène. Cette dernière est caractérisée par une forme Gaussienne de la distribution. La distribution de la taille des grains pour une nucléation continue décroît en exponentiel. Cette dernière s'explique par le fait que les grandes vitesses de nucléation permettant des grandes densités de cristallites, conduisent à des faibles vitesses de cristallisation et ainsi à des grains de petites tailles.

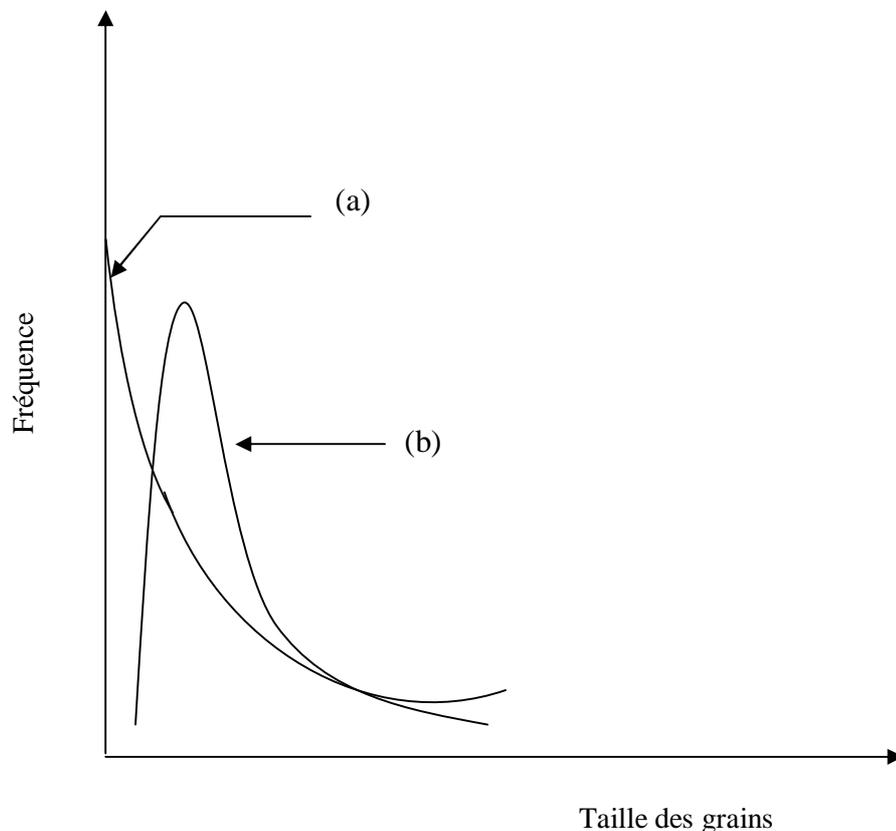


Figure IV.13 Modèle de distribution de la taille des grains [103] : (a) croissance tridimensionnelle par nucléation homogène ; (b) croissance bidimensionnelle par nucléation hétérogène

La figure (IV-14), illustre la distribution statistique des tailles des grains, représentant la fréquence normalisée des grains pour les différentes tailles des grains dans le film de NIDOS recuit à 1200°C et contenant une teneur de 2% en azote. On appelle fréquence normalisée des grains à une valeur particulière de la taille de grain, le rapport entre le nombre de grains dont les tailles varient dans un intervalle de tailles de grains centré à cette valeur particulière, et le nombre totale des grains [22].

La figure (IV-14), montre la forme gaussienne de la distribution de la taille des grains dans un film de NIDOS recuit à 1200°C/2h qui s'accorde parfaitement avec la théorie de la distribution d'une croissance bidimensionnelle par nucléation hétérogène. La large distribution est caractéristique d'une structure à gros grains[22].

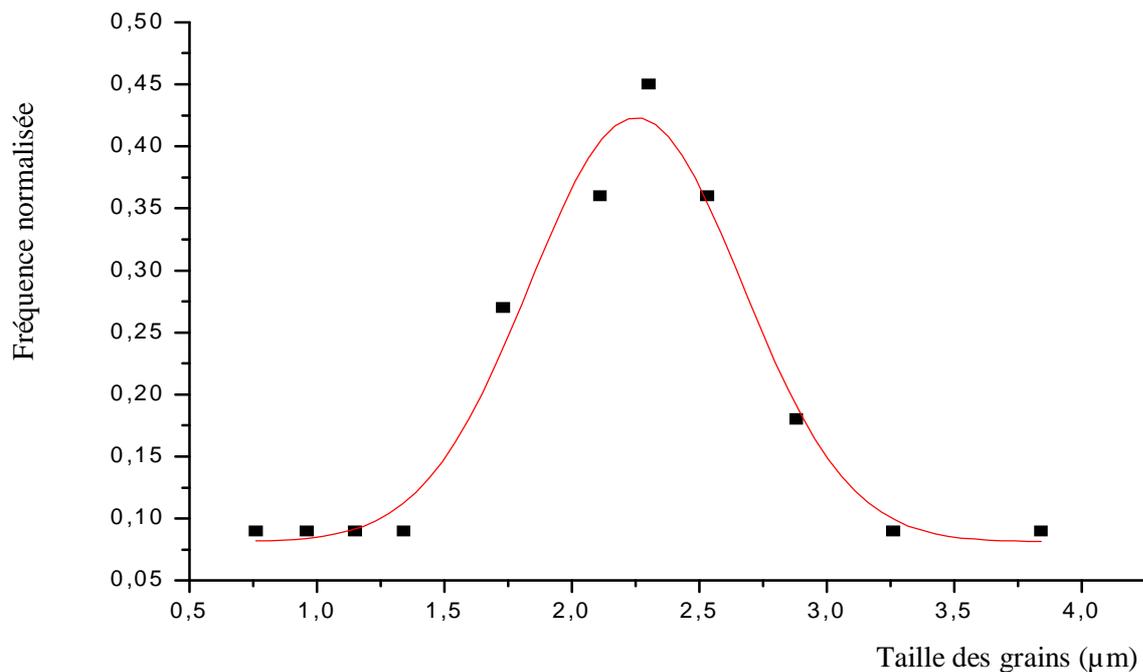


Figure IV.14 Fréquence normalisée des grains en fonction de la taille des grains pour un film de silicium dope azote recuit 1200° C/2h avec un taux d'azote de 2% (taille moyenne des grains 2.35 µm)

VII.2- Discussion sur la vitesse de cristallisation

Dans la littérature, plusieurs valeurs de la vitesse de cristallisation ont été obtenues par plusieurs auteurs. Nous avons récapitulé dans le tableau IV-2, quelques valeurs de la vitesse

de cristallisation. Notons que les procédés de dépôt, les températures d'élaboration des couches ainsi que les substrats sont différents. Les méthodes de détermination des vitesses de croissance sont aussi différentes. Certaines sont déterminées directement sur des micrographies obtenues par microscope électronique, d'autres sont déduites à partir des cinétiques de cristallisation.

Indépendamment des procédés de dépôt et des méthodes d'investigation, la vitesse de croissance reste une fonction du taux de nucléation et de la quantité d'impuretés dans le matériau.[90].

Il est évident, que la comparaison entre la vitesse de cristallisation du silicium dopé azote calculé dans ce travail ($V_g = 44 \text{ \AA}/\text{min}$) et celles illustrées dans le tableau IV-2, reste difficile vu que les procédés de dépôt et la composition des films ne sont pas les mêmes.

Substrat	Dépôt	V_g ($\text{\AA}/\text{min}$)	Références
Quartz	LPCVD(Si_2H_6) $T_d = 460^\circ\text{C}$	120	Nakazawa [110]
Quartz	PECVD $T_d = 320^\circ\text{C}$	40	Nakazawa [111]
Verre recouvert d'une couche SiO_2	LPCVD $T_d = 550^\circ\text{C}$	30 - 40	M.Guendouz[90]
Quartz	APCVD $T_d = 600^\circ\text{C}$	75	Bisaro [105]
Quartz	Evaporation $T_d = 300^\circ\text{C}$	111	Zellama [106]
Si-mono oxydé	LPCVD $T_d=465^\circ\text{C} +$ amorphisation	60	C.Spinella[94]

Tableau IV.2 Valeurs de la vitesse de cristallisation des différentes couches de silicium cristallisé à 600°C

Néanmoins, cette valeur de la vitesse reste comprise entre la plus faible et la plus grande valeur des vitesses données dans ce tableau.

Selon E.Kennedy et al [86] la vitesse de cristallisation varie suivant les directions cristallines de 10 à 230 Å/min selon le type et la quantité des impuretés présentes dans le matériau. La valeur de la vitesse de croissance déterminée pour la couche de NIDOS recuit à 1200°C, et contenant 2% d'azote et qui intègre la croissance dans plusieurs directions est tout à fait plausible.

VII.3- Discussion sur le mode de croissance du NIDOS

La cinétique de cristallisation des films de silicium dopé azote, n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'aucun travail publié dans la littérature. Cependant la cinétique de cristallisation des films de silicium amorphe a été sujet de plusieurs travaux et les résultats des différents auteurs ont montré que la croissance cristalline du silicium amorphe dépend de plusieurs paramètres liés aux conditions de dépôt, aux températures de recuit ainsi qu'à la nature des substrats utilisés et aux épaisseurs des couches étudiées [90,94,105,106,108]. Ainsi nous nous basons pour discuter le mode de croissance des films de NIDOS recuits à haute température et dominé par une nucléation hétérogène sur les paramètres expérimentaux suivants :

- Conditions de dépôts (gaz utilisé, dopage à l'azote, température de dépôt)
- Le dépôt sur substrat oxydé (couche d'oxyde de 120nm)

Nous optons à travers ces considérations de justifier la prédominance de la croissance des films par une nucléation hétérogène.

En effet, l'utilisation du disilane permet le dépôt des films à grande vitesse de dépôt à des faibles températures. Ceci se répercute alors sur les taux de germination qui diminuent et sur les vitesses de croissance des cristallites qui augmentent. La basse température de dépôt utilisée pour l'obtention du NIDOS semble avoir un effet sur la diminution du taux de nucléation homogène.

La nucléation et la cinétique de croissance sont fortement influencées par les impuretés présentes dans la couche amorphe. En particulier, dans une gamme de concentration comprise entre 0.1 et 1%, toutes les impuretés appartenant aux groupes III et V diminuent le taux de nucléation [94] d'où l'apport de l'azote dans la diminution de la création permanente des cristallites. En effet, il a été montré [32] que la présence des impuretés (oxygène, carbone, azote) dans le volume et à l'interface des couches de silicium amorphe

réduit considérablement l'énergie libre nécessaire à la formation de germes stables de tailles critiques. Rappelons qu'un germe stable résulte de la concurrence entre l'énergie libre de surface et la différence des énergies libres des phases cristalline et amorphe conduisant à

l'apparition d'une barrière d'énergie qui doit être surmontée pour former un germe de taille critique. Ce schéma simplifié de nucléation a été contesté par plusieurs auteurs dans la littérature [93,112,113], qui ont montré que la nucléation homogène n'est pas entièrement applicable aux expériences pour deux raisons : D'une part, cette théorie de nucléation prévoit une barrière d'énergie souvent loin de la valeur expérimentale, ainsi cette nucléation pourrait être à peine probable aux températures utilisées. D'autre part, la nucléation s'effectue généralement pour les couches de silicium déposées sur substrat oxydé, à l'interface couche/SiO₂ favorable à la nucléation hétérogène à cause, soit de la présence des inhomogénéités soit à la présence des impuretés. De ce fait, l'introduction de l'azote dans les films aura un effet néfaste sur la formation des germes de tailles critiques.

Ainsi la présence d'azote et le dépôt des couches de NIDOS sur substrat oxydé justifient la croissance de ces couches avec une nucléation hétérogène.

A partir de cette analyse concernant le mode de croissance des films de NIDOS, nous pouvons apporter quelques éclaircissements au rôle prédominant de l'azote sur les propriétés électriques et structurales des films. Un résultat important a été mis en évidence au chapitre III : Pour des températures inférieures à 1000°C, les films ont été amorphes et ont présenté un caractère très résistif. La résistivité des films de NIDOS était plus importante que celle du silicium dépourvu d'azote. A partir d'une température de 1100°C, nous avons observé une amélioration des propriétés électriques et une cristallisation des films. En effet, pour des températures inférieures à 1000°C, les films sont amorphes d'une part à cause de l'inhibition de la formation des germes de taille critique (nucléation homogène) liée à des conditions de dépôt et à la présence d'azote dans les films, et d'autre part cette gamme de température ne semble pas être suffisante pour l'activation des sites favorables à la nucléation hétérogène. Notons que le temps de nucléation est thermiquement actif [114].

Des températures supérieures à 1000°C, ont permis donc la génération des cristallites et le début de la cristallisation des films prédominée par une nucléation hétérogène. La faible cristallisation des films de NIDOS recuits même à 1200°C pour un taux d'azote de 4% montre bien l'influence de l'azote même sur le déclenchement du processus de nucléation hétérogène.

La structure polycristalline à gros grains des films de silicium dopé azote après recuit thermique à haute température, peut être attribuée d'une part à l'absence ou à la très faible nucléation homogène (des grandes vitesses de nucléation donnent naissance à des grandes densités de cristallites et donc un faible accroissement des grains conduisant à une structure des grains généralement colonnaire avec des petites tailles), et d'autre part aux cristallites qui, avec une taille latérale initiale supérieure à l'épaisseur de la couche, atteignent la surface et continuent à croître latéralement donnant naissance à une structure à gros grains.

VIII- Conclusion

Le travail exposé dans ce chapitre nous a permis d'extraire les principaux paramètres de la cristallisation en phase solide d'une couche de silicium dopé azote et recuit à haute température. A travers le développement d'un modèle mathématique de croissance cristalline et la courbe expérimentale de la cinétique de cristallisation qui nous avons tracé en se servant des résultats déduits des analyses par diffraction des rayons X et des mesures de conductivité, nous avons montré que la croissance était prédominée par une nucléation hétérogène. Cette nucléation est suivie par une croissance bidimensionnelle des grains qui ont crû d'abord et pendant un temps court d'une manière unidimensionnelle. La cinétique de cristallisation des films a été appuyée par une étude statistique concernant d'une part, la densité des grains et d'autre part la distribution de la taille des grains. Connaissant la valeur moyenne de la vitesse de cristallisation déterminée à travers les observations par microscope électronique à balayage, nous avons pu accéder par le biais du modèle au calcul de la taille initiale des cristallites ainsi qu'à leur densité.

A travers cette étude, il nous a été possible d'affirmer que l'azote joue un rôle déterminant dans le phénomène de nucléation et de croissance des films de silicium dopé azote.

V- Propriétés électriques des films de NIDOS dopés bore

Nous étudions les propriétés électriques des films de NIDOS dopés bore par implantation ionique et recuits à différentes températures et durées de recuit à travers les mesures de résistivités. L'étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux à savoir, la quantité d'azote dans les films, la dose de bore implantée, les températures et les durées de recuit sur la conductivité des films nous permettra d'optimiser les conditions expérimentales assurant un comportement conducteur des films.

Les figures(V-11) et (V-12), représentent la variation de la conductivité des films ($\sigma = 1/\rho$) en fonction de la quantité d'azote pour différents paramètres de recuit thermique. On note une chute brutale de la conductivité des films quand le taux d'azote dans les films passe de 0 à 1%. Au - delà de cette teneur en azote la conductivité des films tend à se stabiliser.

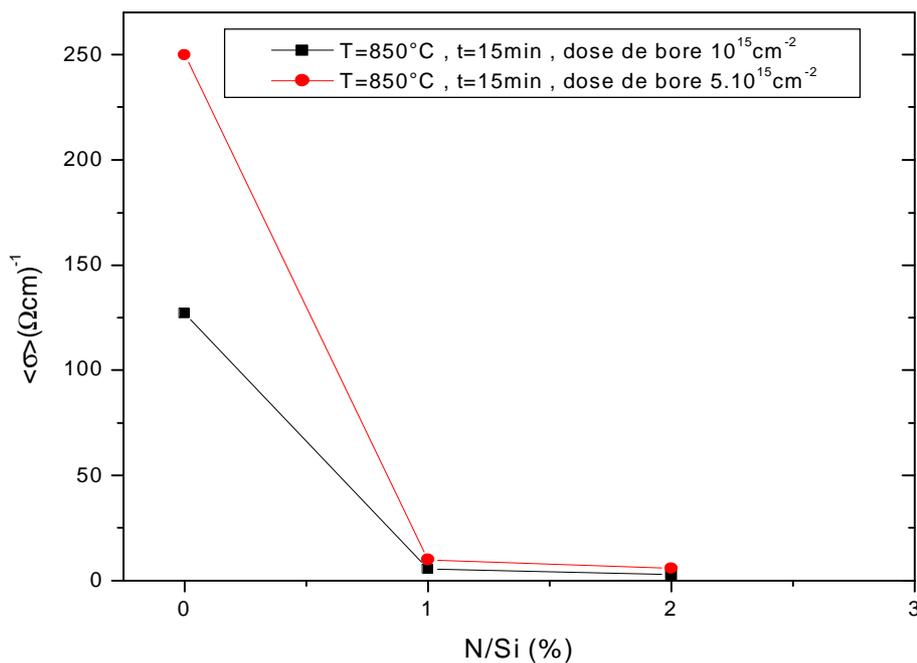


Figure V.11 Variation de la conductivité en fonction du taux d'azote

Une amélioration de la conductivité des films est observée quand la dose de bore et la température de recuit sont augmentées pour les films dépourvus d'azote. Ceci est dû à une augmentation de la densité du bore électriquement actif dans les films [116]. Cette

amélioration devient de moins en moins sensible à la variation de la dose de bore et de la température de recuit quand le taux d'azote augmente dans les films. Ce résultat révèle la difficulté des atomes de bore à s'ioniser en présence d'azote sous ces conditions de recuit thermique. Pour un taux d'azote aussi faible que 1%, la valeur de la conductivité du film recuit à 1000°C durant 15 minutes est de $25 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour la plus grande dose de bore (5.10^{15}cm^{-2}). Comme nous pouvons le constater, l'effet escompté des recuits (850°C/15min et 1000°C/15min) sur une amélioration appréciable des propriétés électriques des films n'a pas lieu, Pour cela nous avons augmenté la température et la durée de recuit afin de permettre une éventuelle augmentation dans les valeurs de la conductivité des films, sachant pertinemment qu'un accroissement dans l'énergie thermique reçue par les films permettra aux atomes de bore d'atteindre des sites substitutionnels favorables à leurs ionisations.

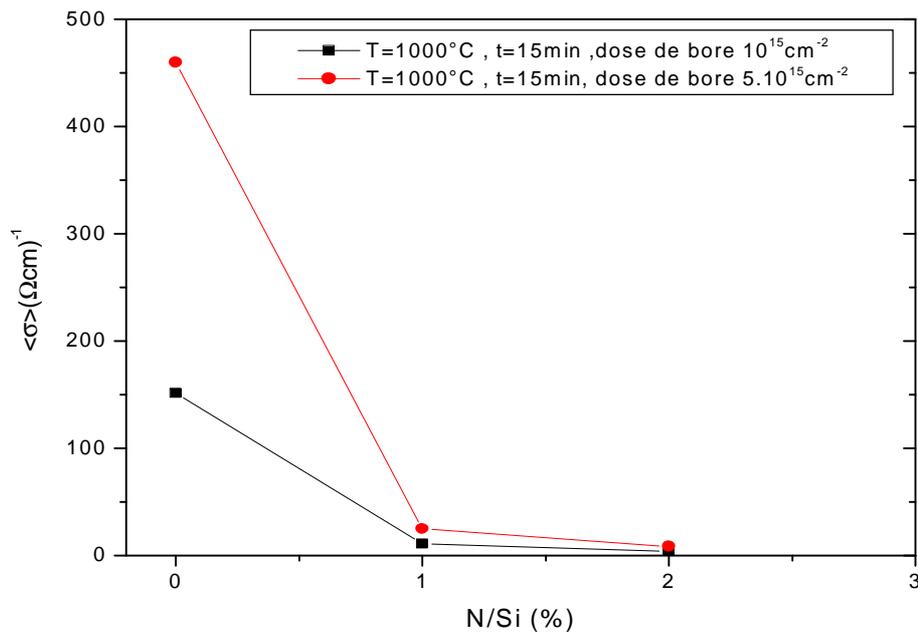


Figure V.12 Variation de la conductivité en fonction du taux d'azote

L'augmentation dans les valeurs des conductivités relatives aux films recuits à 1100°C et illustrées par les figures(V-13) et (V-14) montre qu'une importante activation électrique du bore s'est produite quand les paramètres de recuit ont été augmentés, malgré la présence de l'azote dans les films [116,118]. Cette amélioration est d'autant plus importante quand la dose de bore implantée dans les films passe de 10^{15} à 5.10^{15}cm^{-2} . La valeur de la

conductivité électrique caractéristique d'un comportement conducteur des films de NIDOS dopés bore est obtenue pour un taux d'azote inférieur ou égal à 2% [115].

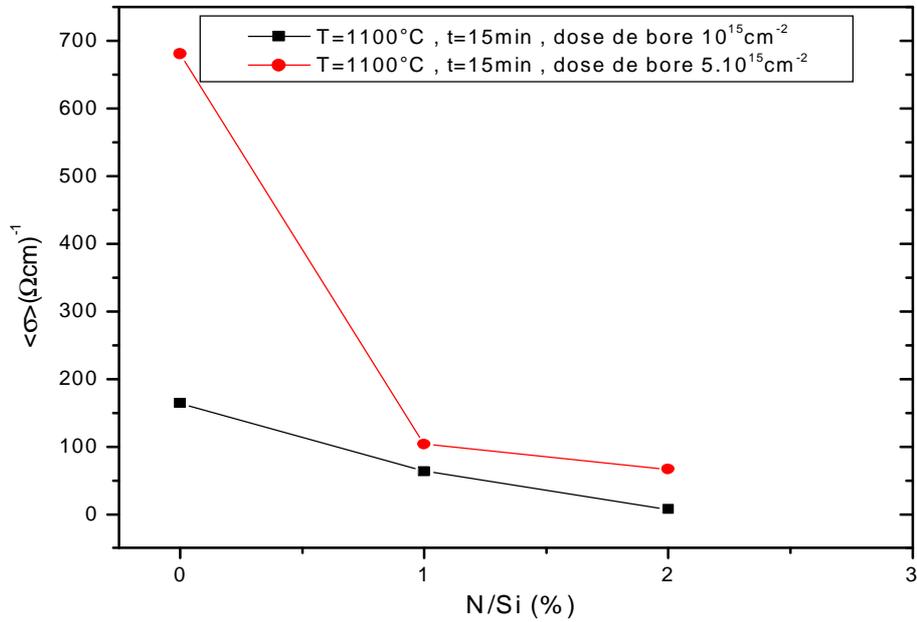


Figure V.13 Variation de la conductivité en fonction du taux d'azote

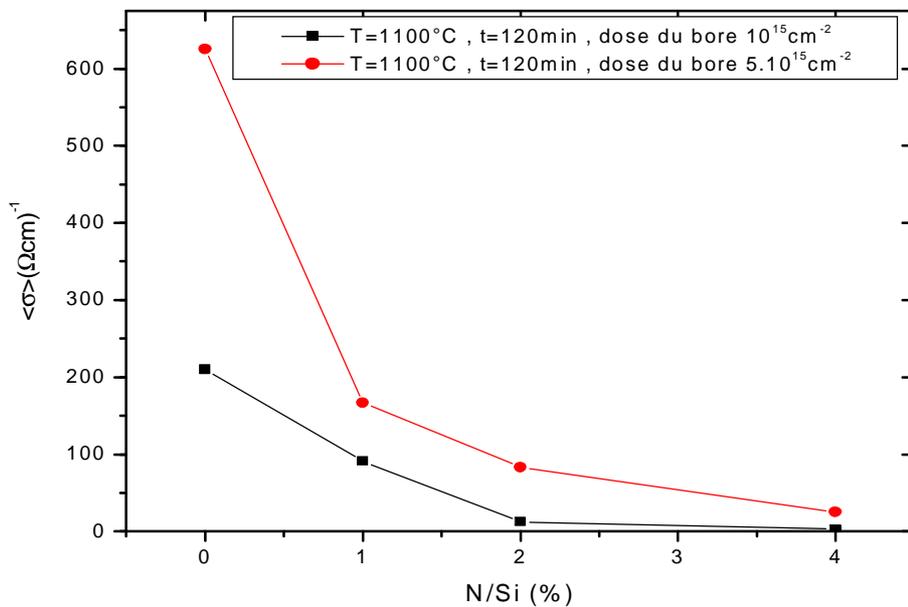


Figure V.14 Variation de la conductivité en fonction du taux d'azote

A priori, nous avons eu à constater l'effet du traitement thermique et des quantités d'azote et de bore sur le comportement électrique des films de NIDOS dopés bore. La valeur

de la conductivité révélant un comportement conducteur des films ($\sigma \sim 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) est apparue autour d'une température de 1100°C pour une forte dose de bore de 5.10^{15}cm^{-2} et des teneurs en azote inférieures ou égales à 2% [115]. Pour cela, nous nous intéressons dans ce qui suit à la caractérisation électrique des films sous les conditions expérimentales suivantes :

- une température fixe de 1100°C,
- une dose de bore de 5.10^{15}cm^{-2} ,
- des taux d'azote de 0%, 1%, 2%, et 4%,
- des durées de recuit thermique de 60min, 120min, et 180min.

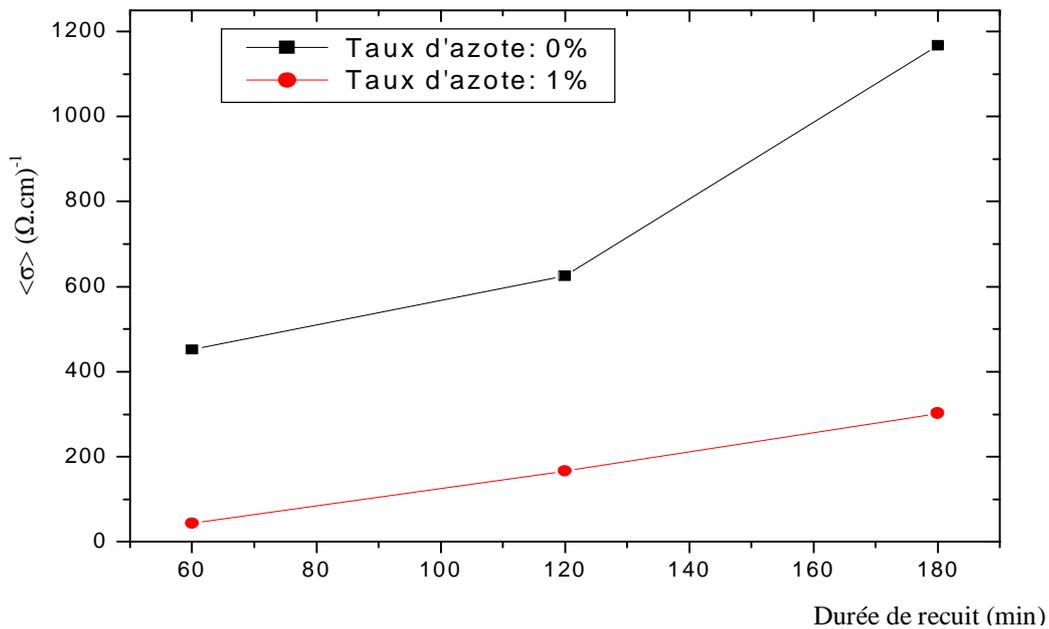


Figure V.15 Variation de la conductivité en fonction du temps de recuit pour une température de recuit de 1100°C

Les résultats représentés par les figures(V-15) et (V-16), illustrent l'effet des durées de recuit et des taux d'azote sur la conductivité des films. Une nette amélioration des valeurs de la conductivité est observée avec l'augmentation des durées de recuit. En effet, l'augmentation de l'apport thermique reçu par les films augmente la densité de bore électriquement active, par un accroissement dans l'aptitude des atomes de bore à se mouvoir dans le réseau cristallin pour occuper des sites substitutionnels où ils seront électriquement actifs. Nous notons sur ces mêmes figures, que l'azote sous ces conditions de recuit thermique favorables à un comportement conducteur des films, demeure une barrière à l'ionisation thermique du bore quand il est présent à forte teneur, contrairement aux films de NIDOS non dopés bore dont les propriétés électriques étudiées dans le chapitre III sous les

mêmes conditions de traitement thermique ont révélé une diminution de la résistivité avec l'augmentation du taux d'azote attribuée à un début d'ionisation de cette impureté à haute température de recuit. Cependant, les films codopés bore et azote présentent des propriétés électriques meilleures que celles des films de silicium dopés azote à cause de la plus grande aptitude du bore (impureté usuelle) à diffuser et à s'ioniser dans le silicium par rapport à celle de l'azote.

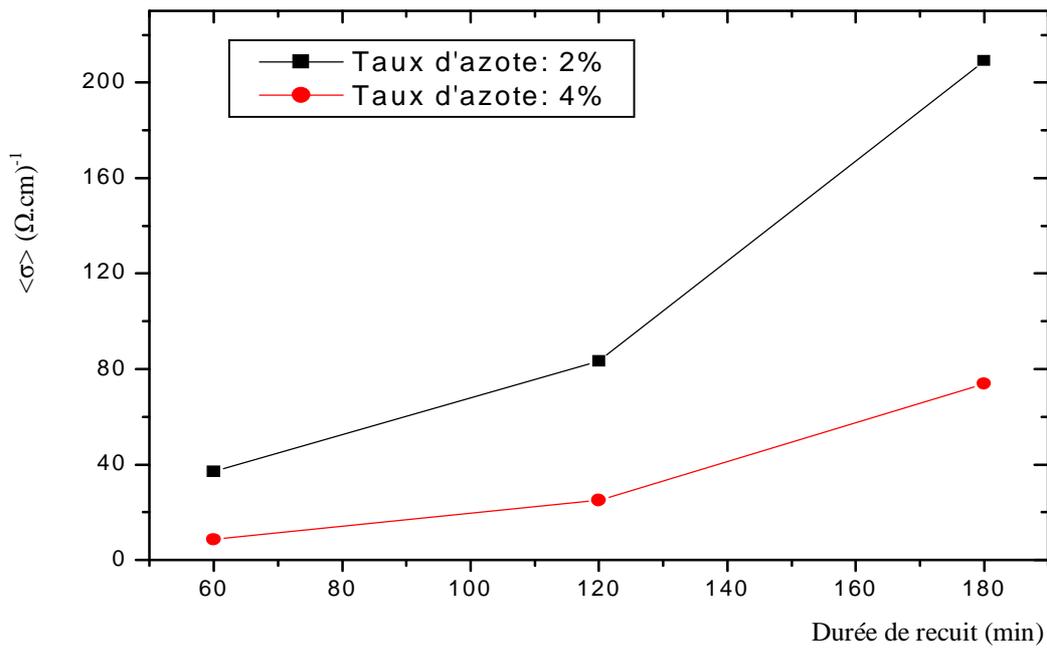


Figure V.16 Variation de la conductivité en fonction du temps de recuit pour une température de recuit de 1100°C et une dose de bore de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Nous définissons un facteur d'exaltation moyen de la conductivité dû au dopage au bore, F_{moy} , représentant le rapport des conductivités des films de NIDOS implantés bore et des conductivités des films de NIDOS :

$$F_{\text{moy}} = \frac{S_{\text{NIDOS dopé bore}}}{S_{\text{NIDOS}}} \quad (\text{V-27})$$

Nous observons sur la figure(V-17), la diminution du facteur d'exaltation de la conductivité avec l'augmentation du taux d'azote dans les films, en passant d'une valeur de 20 pour un taux d'azote de 1% à une valeur de 7.54 pour un taux d'azote de 4%, soit une

baisse moyenne d'un facteur d'environ 2.65 dans l'amélioration de la conductivité électrique des films visée par un dopage au bore.

Nous traçons sur la figure(V-18), le rapport des conductivités des films de silicium dépourvu d'azote et dopés bore et des films de NIDOS dopés bore, afin de mieux cerner l'apport de l'azote dans la désactivation du bore. Nous observons une légère variation du rapport des conductivités quand l'azote passe d'une teneur de 1%, à une teneur de 2%. Cette variation s'accroît quand le taux d'azote atteint les 4% pour les trois durées de recuit thermique. On note d'une autre part, la diminution du rapport des conductivités avec l'augmentation des durées de recuit, mettant en évidence une influence moins importante de l'azote sur la conductivité des films pour les plus longues durées de recuit.

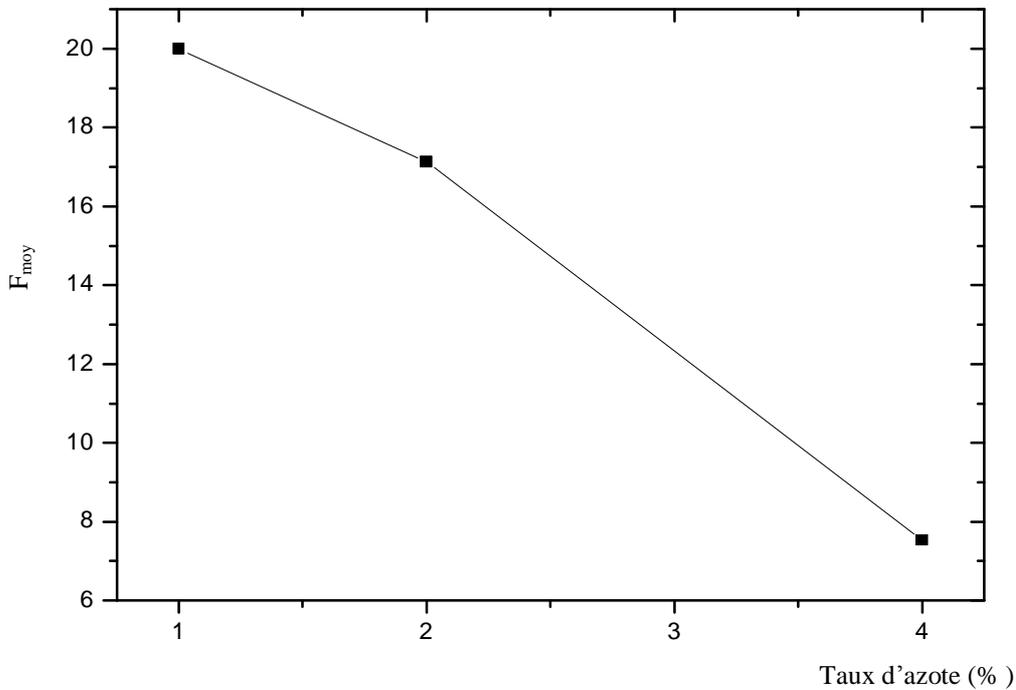


Figure V.17 Variation du facteur d'augmentation moyen des conductivités pour un recuit thermique à 1100°C

Au vu de ces différentes constatations, nous pouvons d'abord remarquer que la durée de recuit, indépendamment du dopage, agit de façon appréciable sur les propriétés électriques des films. Quant à l'effet des dopants, il est à noter qu'une augmentation dans la dose de bore et une diminution dans la quantité d'azote parviennent à croître la conductivité des films de NIDOS implantés bore [115,117].

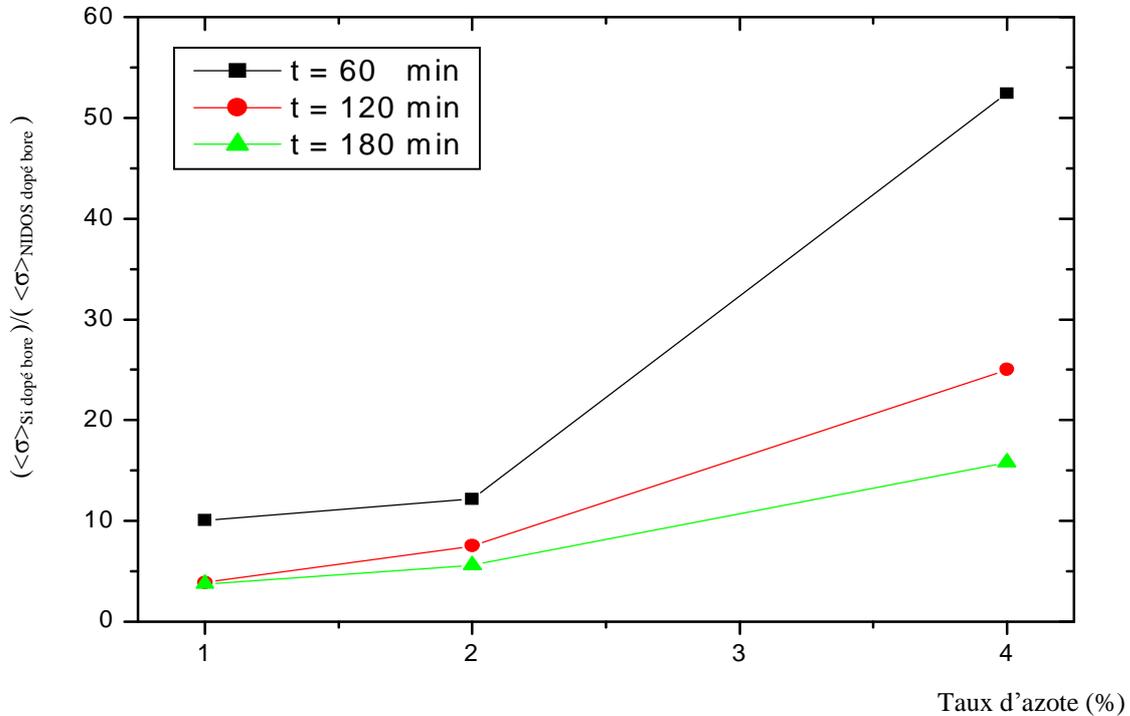


Figure V.18 Variation du rapport des conductivités en fonction du taux d'azote dans les films pour un recuit thermique à 1100°C et une dose de bore de $5.10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Le modèle traitant les propriétés électriques des films de silicium polycristallin et présenté dans le paragraphe IV.1 du chapitre III, montre bien la dépendance de la conductivité électrique de plusieurs paramètres relatifs au niveau de dopage, et à la structure cristalline des films en terme de taille des grains. Une corrélation entre ces différentes propriétés peut être vérifiée par le calcul de l'énergie d'activation de la conductivité électrique. La relation qui lie la conductivité à l'énergie d'activation de la conductivité est donnée par [126]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/K_B T) \quad (\text{V-28})$$

où σ_0 est un préfacteur de conductivité, K_B la constante de Boltzmann et T la température de recuit. E_a est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau d'énergie effectif du haut de la bande de valence pour un semiconducteur de type P et du bas de la bande de conduction pour un semiconducteur de type N. L'équation (V-28) peut se mettre sous la forme

$$\text{Log}\sigma = \text{Log}\sigma_0 - E_a/K_B T \quad (\text{V-29})$$

Le tracé de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1/K_B T$ permet le calcul de l'énergie d'activation de la conductivité représentant la pente de la droite de l'équation (V-29).

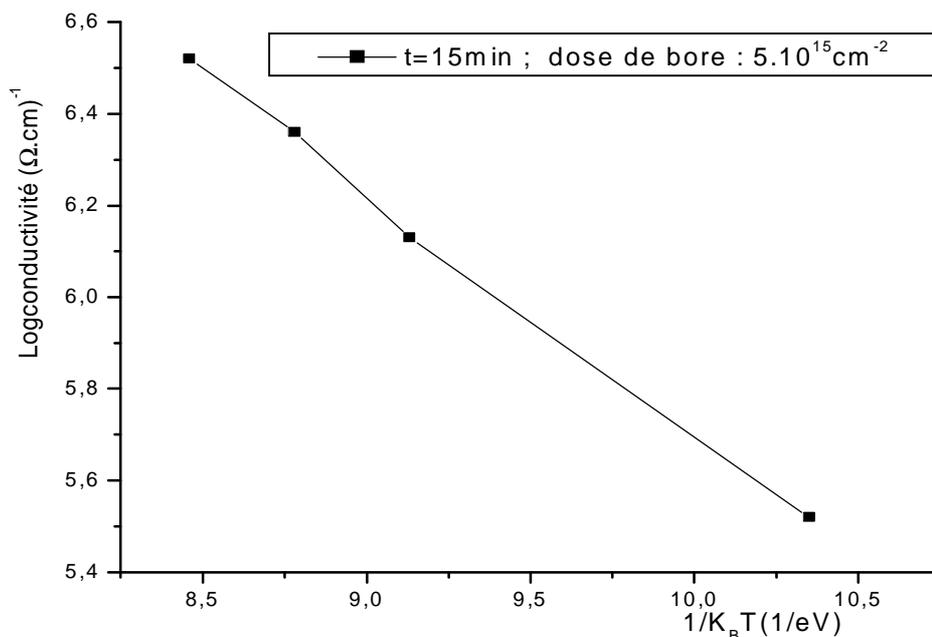


Figure V.19 Conductivité du silicium dopé bore en fonction de la température

Une augmentation importante dans la valeur de l'énergie d'activation passant de 0.17 eV pour le film dépourvu d'azote à 0.72 eV pour un contenu d'azote de 1% dans la couche. L'énergie d'activation de la conductivité est d'environ 0.56 eV pour une couche polycristalline de bonne qualité [127]. On considère généralement, qu'un E_a plus élevé correspond à un matériau plus désordonné [127,128]. L'augmentation de l'énergie d'activation de la conductivité qui traduit un éloignement du niveau de Fermi de la bande de

valence, montre que la diminution de la densité électriquement active du bore en présence d'azote retarde aussi la cristallisation des films et que la durée de recuit de 15 minutes n'agit pas de façon appréciable sur les propriétés électrique et structurale des films de NIDOS implantés bore. En effet, il a été observé que l'accroissement de la cristallisation en présence du bore se fait uniquement par le biais de l'augmentation de la densité du bore électriquement actif induisant un décalage de la position du niveau de Fermi[105], ce qui s'accorde bien avec nos résultats. L'influence du bore et de l'azote sur la cristallisation des films de NIDOS implantés bore sera détaillée dans le paragraphe concernant les propriétés structurales des films.

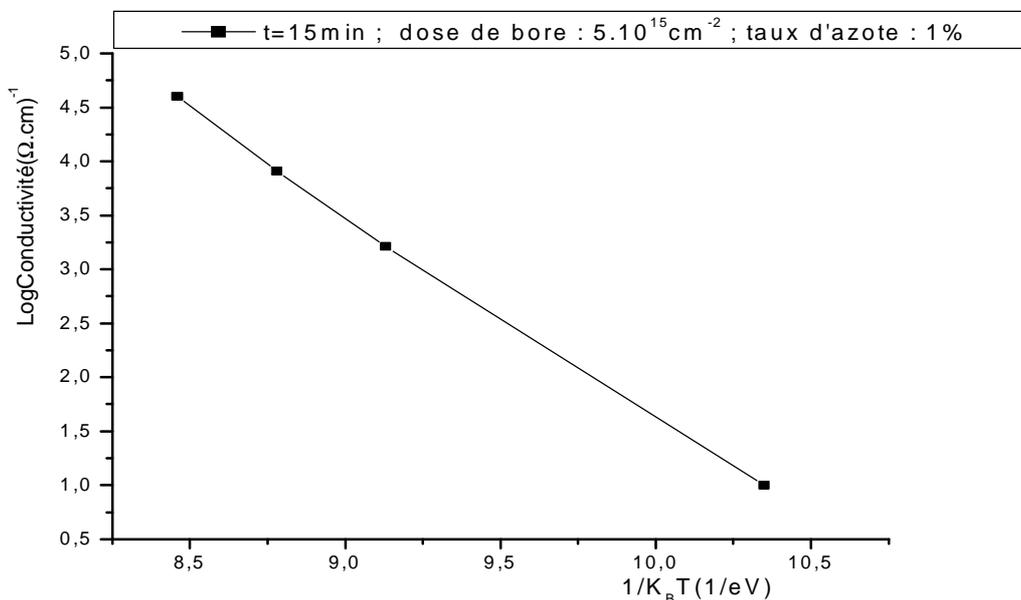


Figure V. 20 Conductivité du NIDOS dopé bore en fonction de la température

La réduction de la quantité du bore électriquement actif en présence d'azote a été attribuée à la formation d'un complexe B-N responsable aussi de la réduction de la diffusion du bore dans le silicium [44]. Le freinage du bore par l'azote rend son déplacement plus difficile dans le cristal et l'empêche d'atteindre des sites substitutionnels, ce qui diminue son activité électrique. Une réduction de 7% a été observée dans la densité de bore électriquement actif présente dans un canal de silicium dopé bore quand la dose d'azote a augmenté de 0 à 4.10^{14}cm^{-2} [129].

La diminution de la densité du bore électriquement actif en présence d'azote a été aussi expliquée en utilisant des calculs de pseudopotential Ab initio de l'énergie de formation

des systèmes [130]. Une valeur négative de $(E^-)_f$ est caractéristique d'un dopage de type P du silicium. Il a été constaté que $(E^-)_f$ devient positif quand l'azote est présent dans le système. Un modèle physico-chimique a été aussi proposé [130] pour expliquer la désactivation du bore par l'azote : les atomes de bore et d'azote forment par interaction une liaison covalente et les deux atomes deviennent trivalents. Tous les électrons dans le système sont alors fortement liés, et la réduction de la densité électriquement active du dopant augmente avec l'augmentation des paires B-N. L'interaction des atomes de bore et d'azote a été également mise en évidence par Takayanagi et al [131] qui ont montré une augmentation des résistances série parasites de source et de drain dans les transistors PMOSFET quand des monoxydes d'azote (NO) ont été employés comme isolants de grille.

Afin de mettre en évidence la formation du complexe B-N, nous avons réalisé des analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).

VI- Identification du complexe B-N par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

Les figures (V-21) à (V-25), représentent les spectres d'absorption des échantillons de silicium codopés bore et azote. La liaison chimique correspondant au complexe B-N est identifié à 670cm^{-1} [44,67]. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique, est reliée à la concentration des paires B-N [44,84].

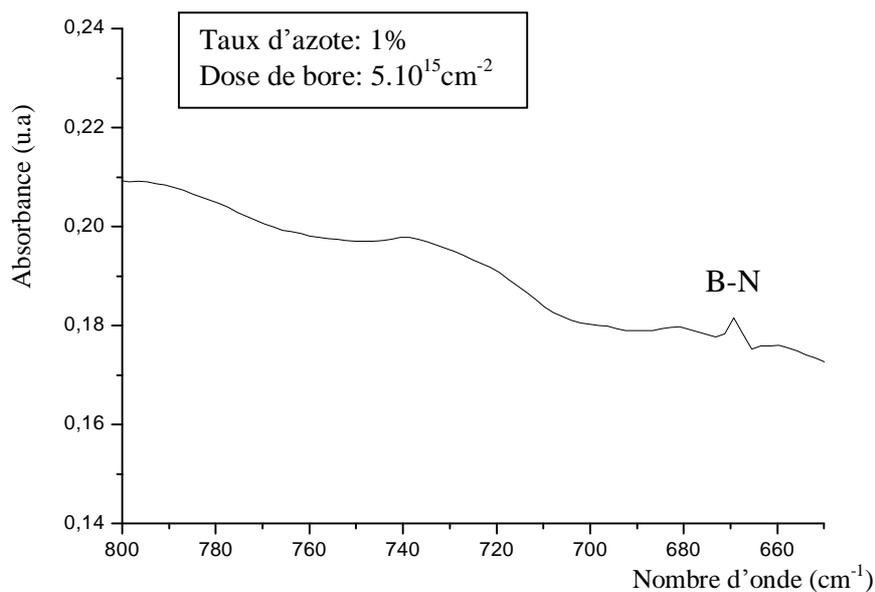


Figure V. 21 Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit à 1100 °C/1h

L'intensité du pic correspondant au complexe B-N dépend de la quantité d'azote dans les films et de la durée de recuit thermique. Une forte absorption est observée pour les films contenant la plus forte teneur en azote.

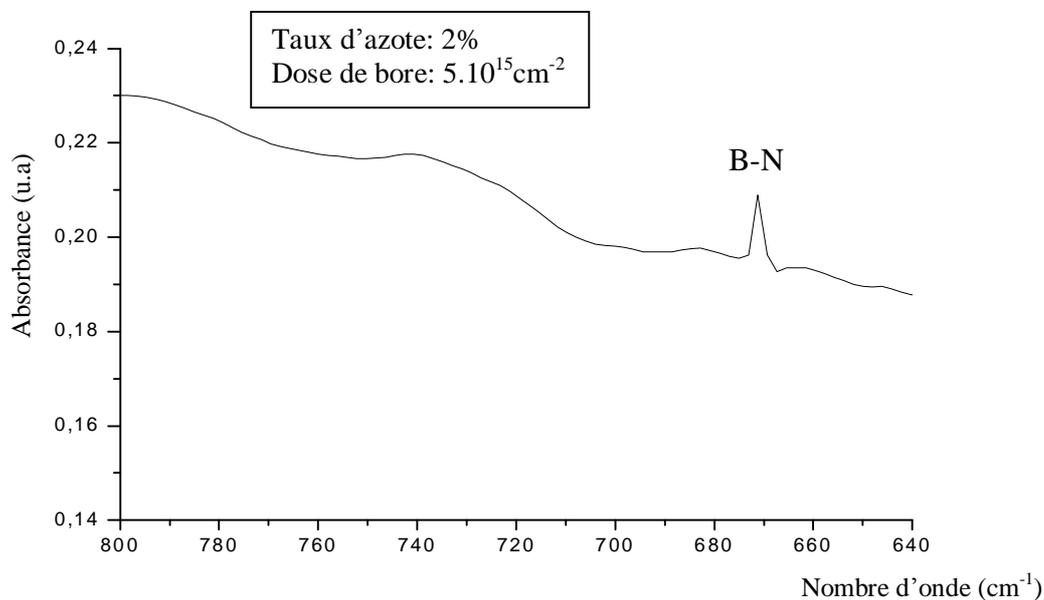


Figure V. 22 Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit à 1100°C/1h

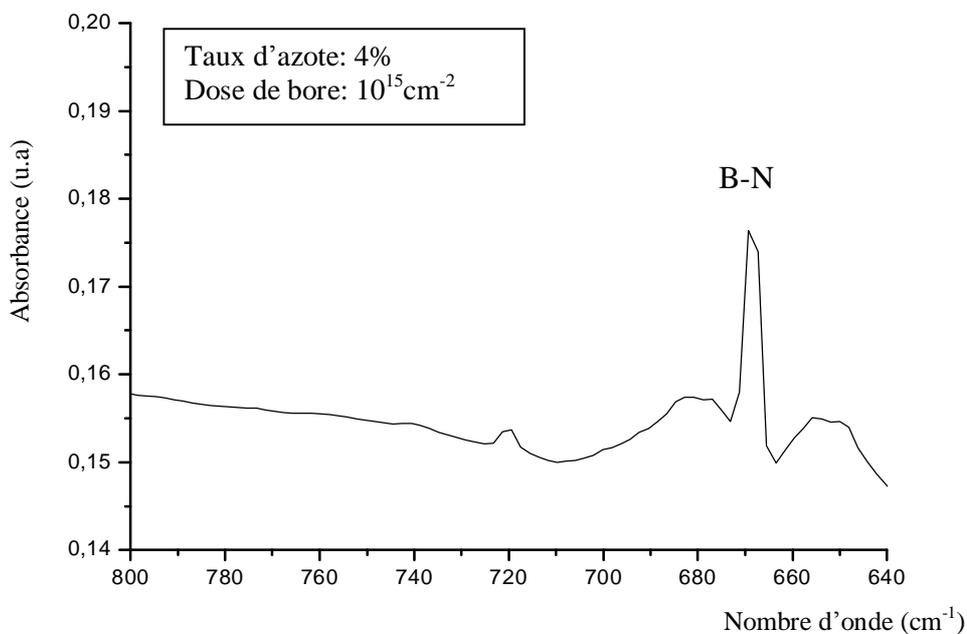


Figure V. 23 Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit à 1100°C/1h

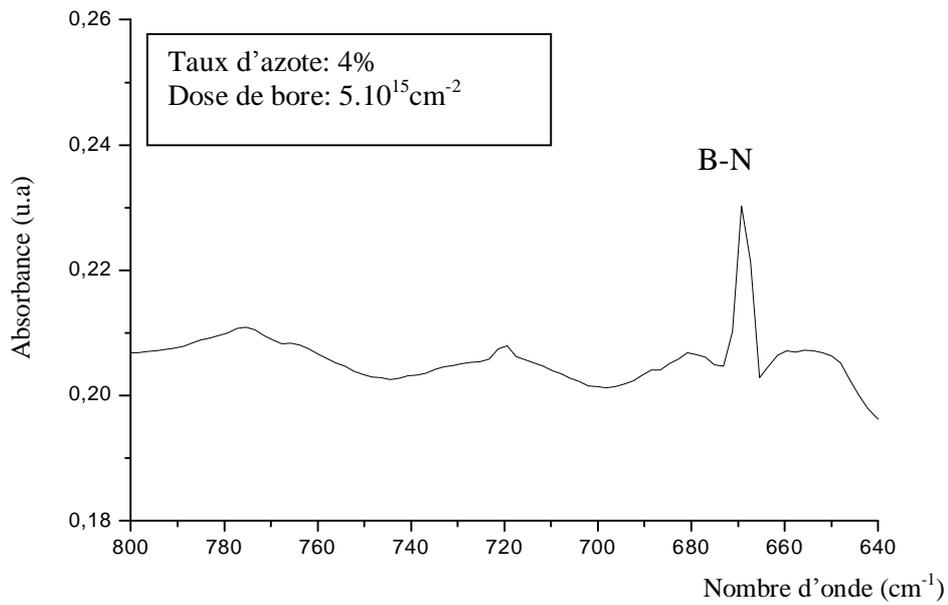


Figure V. 24 Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit à 1100°C/1h

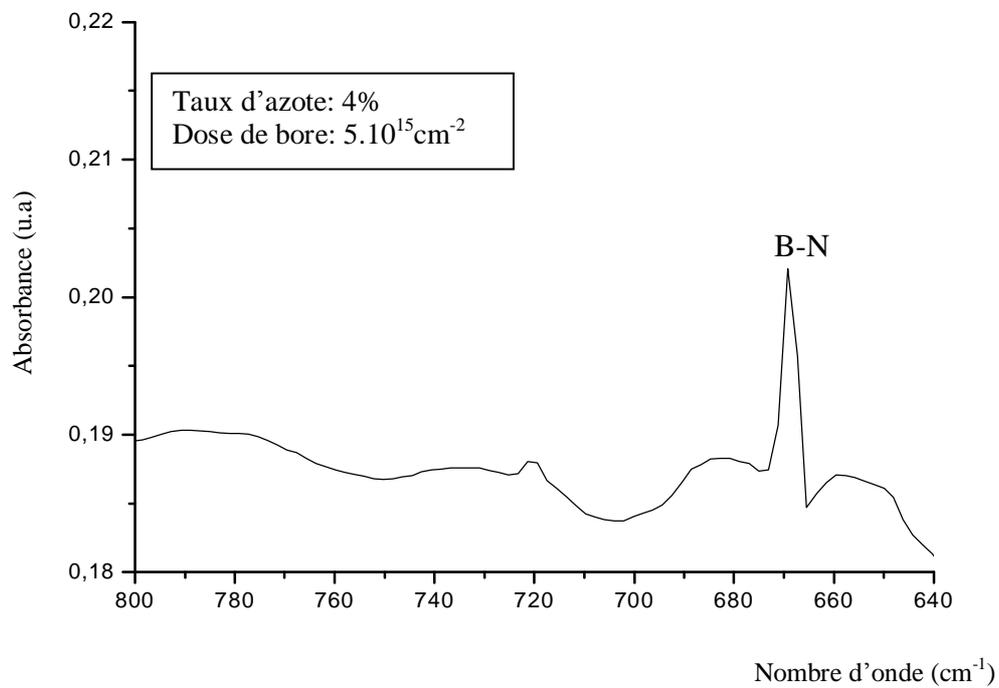


Figure V. 25 Spectre d'absorption IRTF d'un échantillon recuit à 1100 °C/2h

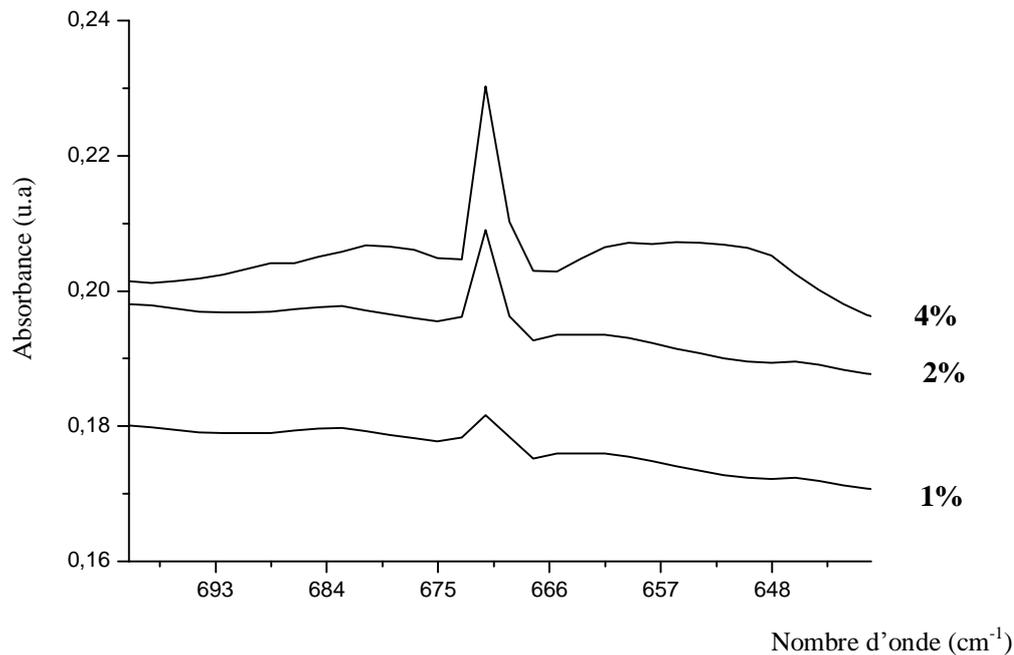


Figure V-26 Superposition des Spectres d'absorption IRTF des échantillons recuits à 1100°C/1h

Les résultats illustrés sur la figure (V-27), montrent une augmentation de l'intensité absorbée quand la quantité d'azote augmente dans les films indiquant un accroissement de la concentration du complexe B-N. Ce résultat est en bon accord avec les résultats d'analyse par IRTF réalisées par Chao et al [44] sur des films polycristallins implantés bore et azote. L'augmentation de la quantité d'azote dans les films fait croître la densité des paires B-N qui s'opposent à la diffusion des atomes de bore en les empêchant ainsi d'atteindre des sites substitutionnels.

En se référant aux résultats relatifs aux mesures de la résistivité des films de NIDOS vus au chapitre III et qui ont montré un début d'activation électrique de l'azote à haute température, nous pouvons conclure que les atomes d'azote en présence des atomes de bore sont plus disposés à interagir avec les atomes de bore que d'occuper des sites substitutionnels.

Nous observons d'une autre part sur le tableau (V-1) la diminution de l'intensité relative au complexe B-N quand la durée de recuit passe de 60 à 120min.

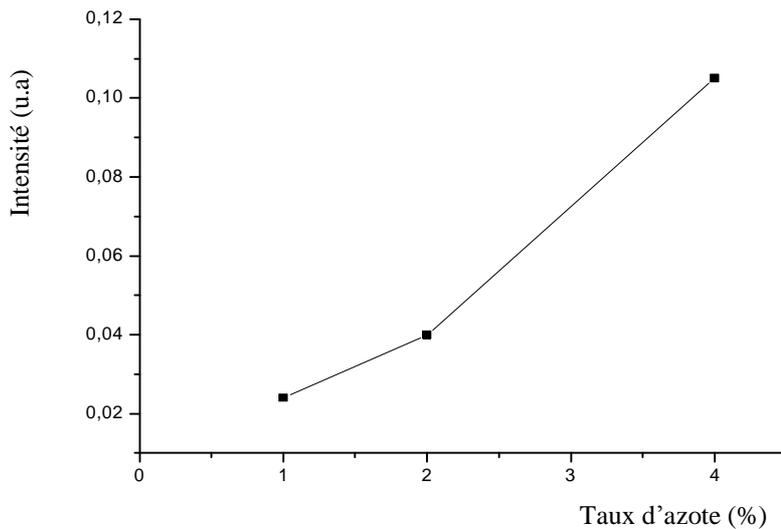


Figure V. 27 Variation de l'intensité absorbée en fonction du taux d'azote pour un échantillon recuit à 1100 °C/1h et dopé à une dose de bore de $5.10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Durée de recuit (min)	Intensité absorbée (u-a)
60	0.105
120	0.08

Tableau V-1 Intensité absorbée en fonction de la durée de recuit pour un taux d'azote de 4%, une dose de bore de $5.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et une température de recuit de 1100°C

En effet, quand la durée de recuit augmente, le nombre d'atomes de bore électriquement inactifs avec lesquels les atomes d'azote combinent diminue à cause d'une importante activation électrique des atomes de bore. Ces résultats expliquent bien les résultats de la caractérisation électrique des films qui ont montré une croissance dans les valeurs de la conductivité des films avec l'augmentation de la durée de recuit, et une baisse dans ses valeurs quand le taux d'azote augmente.

VII - Caractérisation structurale des films de silicium codopés bore et azote

Les observations MEB, sont réalisées sur les échantillons de NIDOS implantés bore à des doses de 10^{15} cm^{-2} et $5.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ avec différents taux d'azote, après recuit thermique. Ces observations vont nous permettre d'étudier l'influence des dopants et des conditions de recuit sur la cristallisation des films.

VII.1- Résultats des observations par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de mettre en évidence la corrélation entre les propriétés électrique et structurale des films de NIDOS dopés bore prévue par les résultats de la mesure de l'énergie de la conductivité électrique pour une durée de recuit de 15min, les observations MEB ont été effectuées dans un premier temps sur les films recuits à 850°C/15min. Rappelons que sous cette condition de traitement thermique les films ont demeuré résistifs pour un taux d'azote aussi faible que 1%.

Nous observons clairement sur les figures (V-28) et (V-29), l'influence de l'azote sur la cristallinité des films. La cristallisation presque complète pour le film dépourvu d'azote, n'est qu'à son début quand l'azote est introduit dans le film avec un taux de 1%. Ceci s'accorde bien avec les valeurs de la conductivité des films recuits à 850°C/15min passant d'une valeur de 250 ($\Omega.cm$)⁻¹ en absence de l'azote à une valeur d' environ 10 ($\Omega.cm$)⁻¹ quand le taux d'azote est de 1%.

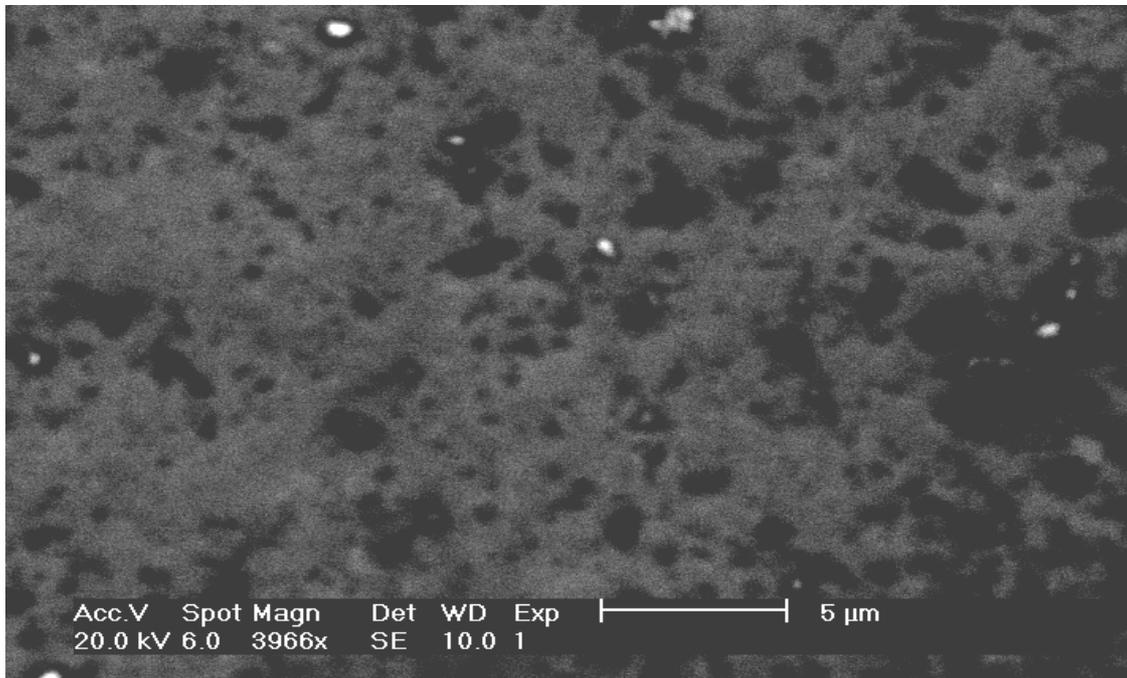


Figure V. 28 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé bore à une dose de $5.10^{15}cm^{-2}$ après recuit thermique à 850°C/15min

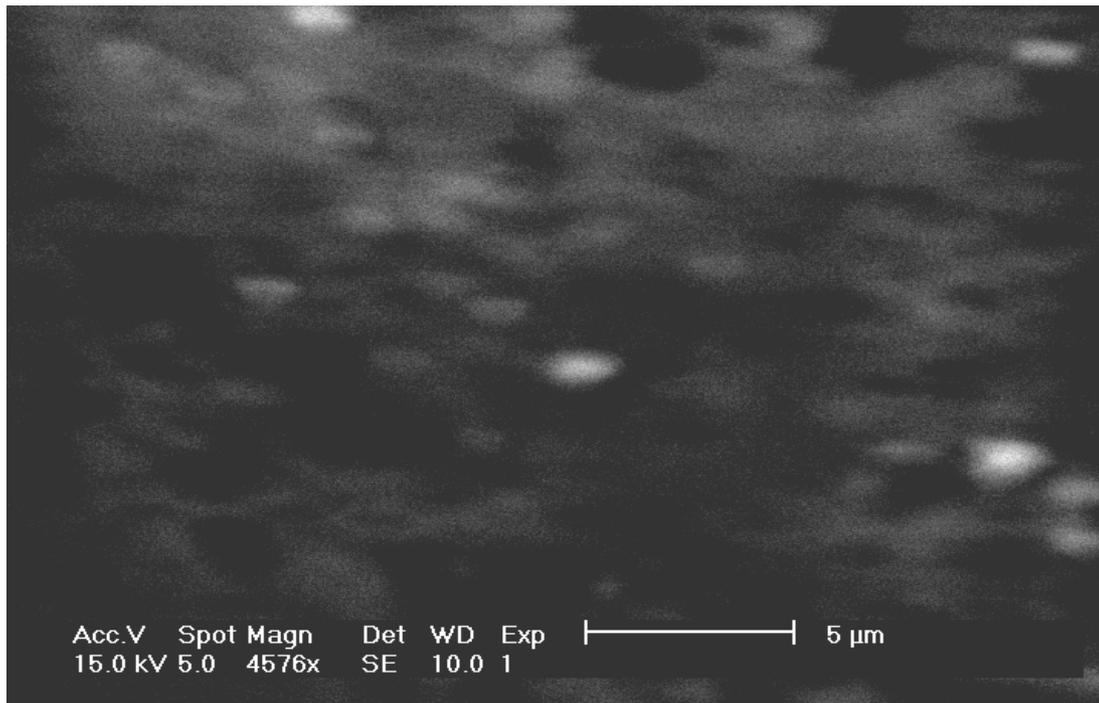


Figure V. 29 Observation MEB réalisée sur un échantillon de NIDOS dopé bore avec un taux d'azote de 1% et une dose de bore de 5.10^{15}cm^{-2} après recuit thermique à $850^{\circ}\text{C}/15\text{min}$

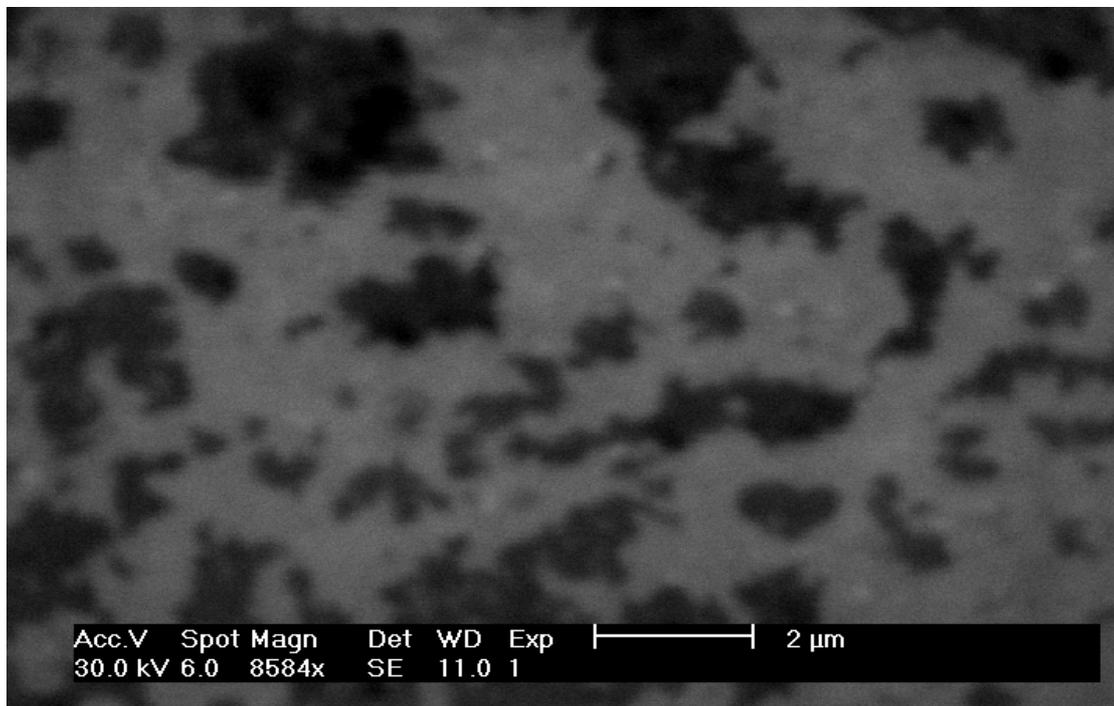


Figure V.30 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé bore à une dose de 5.10^{15}cm^{-2} après recuit thermique à $1100^{\circ} \text{C}/1\text{h}$

Nous présentons sur les figures (V-30) à (V-32), les résultats des observations MEB pour les films recuits à 1100°C/60min. Ces images montrent clairement que l'azote persiste à influencer sur l'état cristallin des films sous ces conditions de recuit thermique en comparant l'état cristallin du film non dopé azote à celui du film contenant un taux d'azote de 1%. Nous observons une diminution dans le taux de cristallisation quand la quantité d'azote dans les films passe de 0 à 1%, ceci est traduit par une augmentation des régions amorphes représentées par les parties sombres des images. La cristallisation quasi-totale pour le film dépourvu d'azote devient partielle quand l'azote est introduit dans le film sous un taux de 1%.

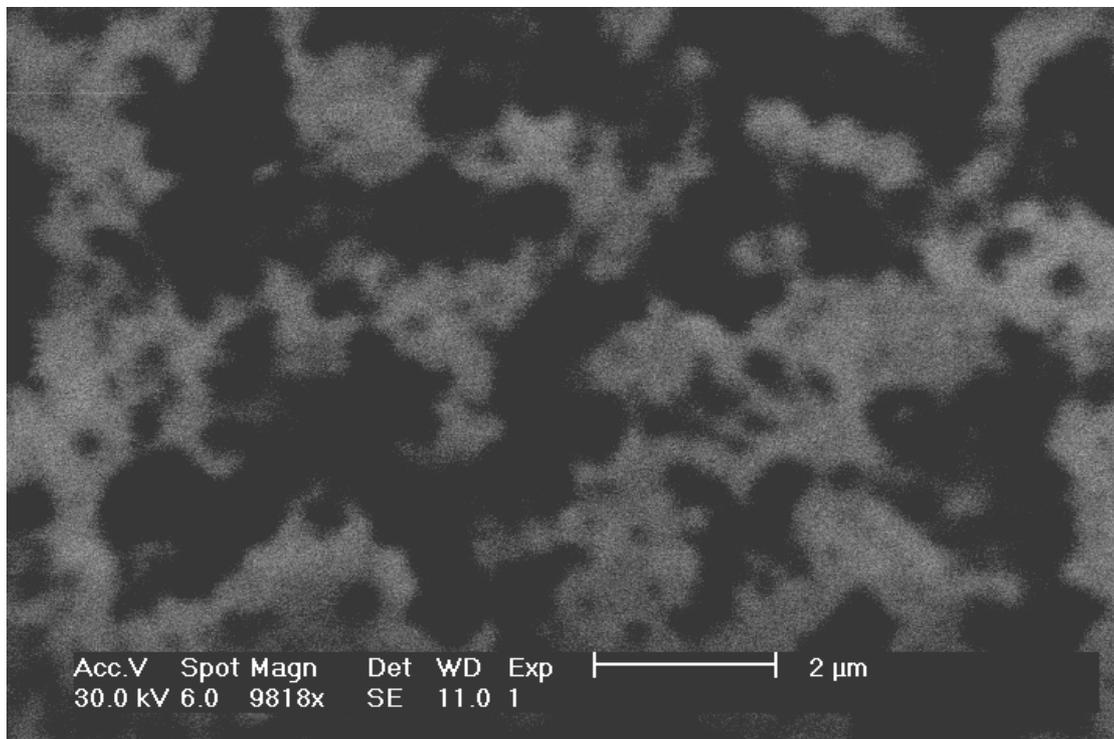


Figure V.31 Observation MEB réalisée sur un échantillon de NIDOS dopé bore avec un taux d'azote de 1% et une dose de bore de 5.10^{15}cm^{-2} après recuit thermique à 1100° C/1h

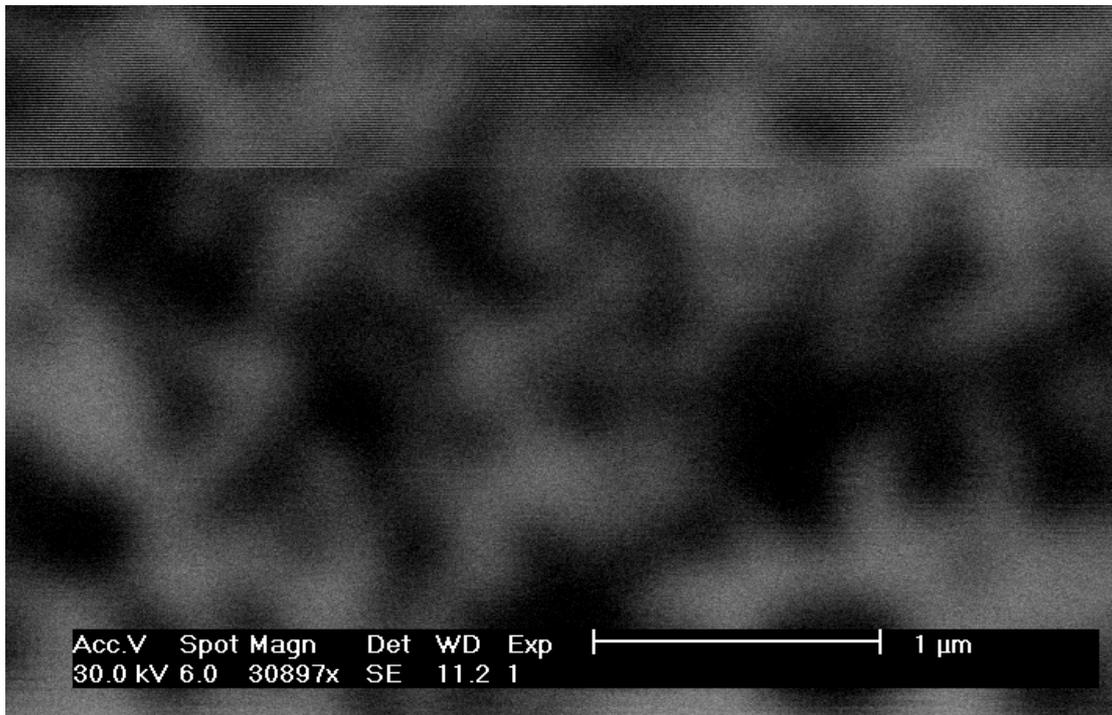
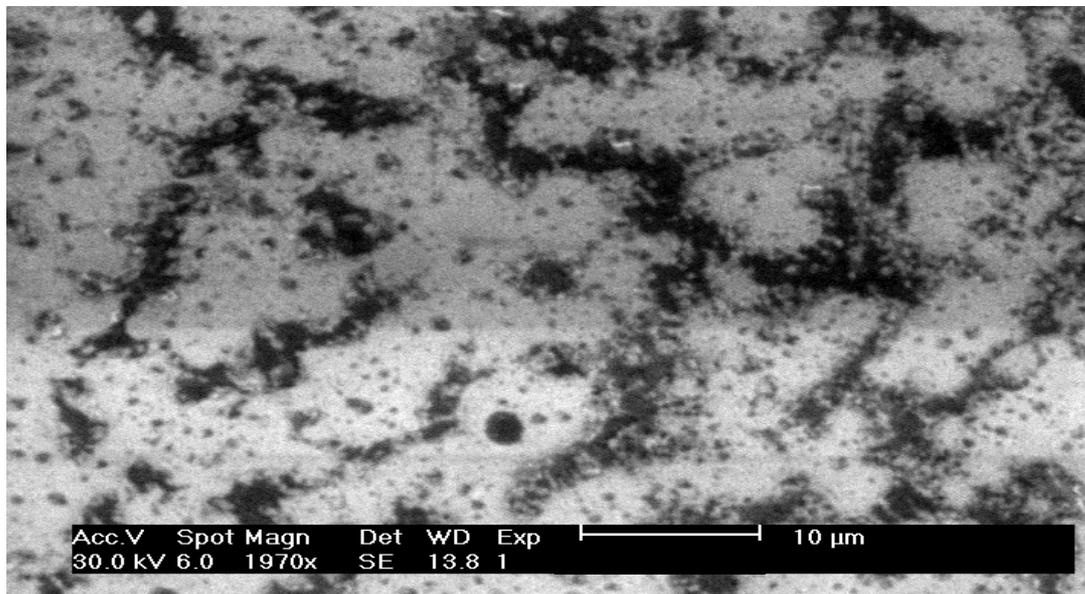


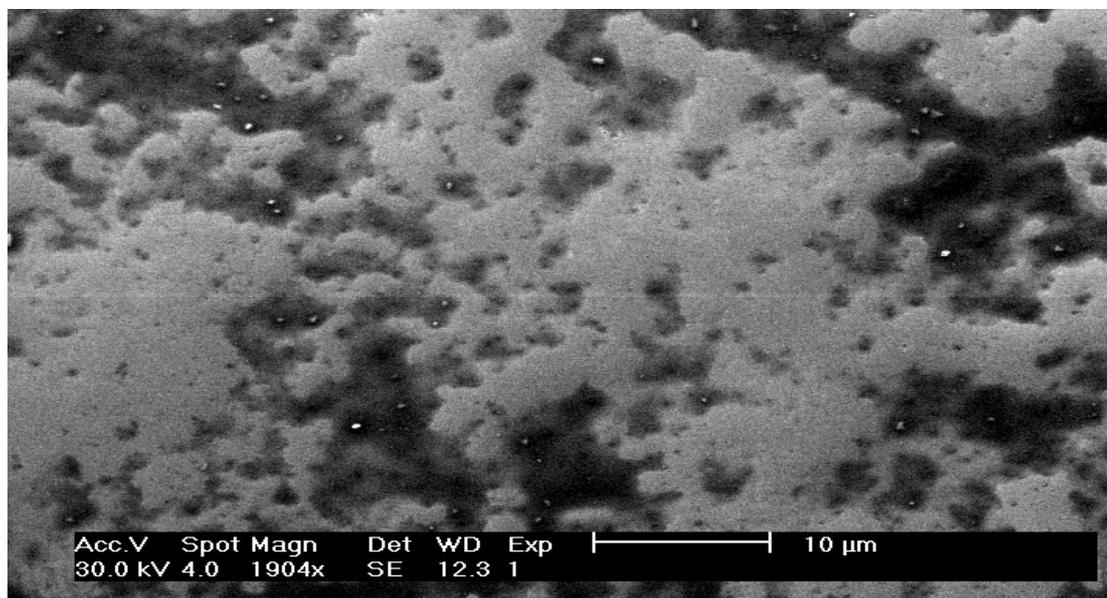
Figure V.32 Observation MEB réalisée sur un échantillon de NIDOS dopé bore avec un taux d'azote de 2% et une dose de bore de 5.10^{15}cm^{-2} après recuit thermique à $1100^\circ \text{C}/1\text{h}$

Ces résultats montrent aussi l'amélioration de la cristallisation des films pour un taux d'azote de 1% sous l'effet d'une augmentation de la température et de la durée de recuit. Ceci s'est manifesté par une augmentation importante dans la taille des grains quand on passe d'un recuit de $850^\circ\text{C}/15\text{min}$ à un recuit de $1100^\circ\text{C}/60\text{min}$. Cependant ces paramètres de recuit thermique ($1100^\circ\text{C}/60\text{min}$) restent insuffisants pour la cristallisation des films contenant un taux d'azote de 2%.

Nous observons sur la figure (V-32), un début de cristallisation pour un taux d'azote de 2%. De ces résultats nous déduisons qu'il existe un taux d'azote critique pour la cristallisation des films dépendant des conditions de recuit thermique. Ce taux d'azote critique est de 1% pour des films recuits à $850^\circ\text{C}/15\text{min}$ alors qu'il est de 2% pour un recuit thermique à $1100^\circ\text{C}/60\text{min}$. Ceci s'accorde bien avec les résultats de la caractérisation électrique des films.



(a)



(b)

Figure V.33 Observation MEB réalisée sur un échantillon de silicium dopé bore après recuit thermique à 1100° C/2h

(a) : dose de bore = 1.10^{15}cm^{-2}

(b) : dose de bore = 5.10^{15}cm^{-2}

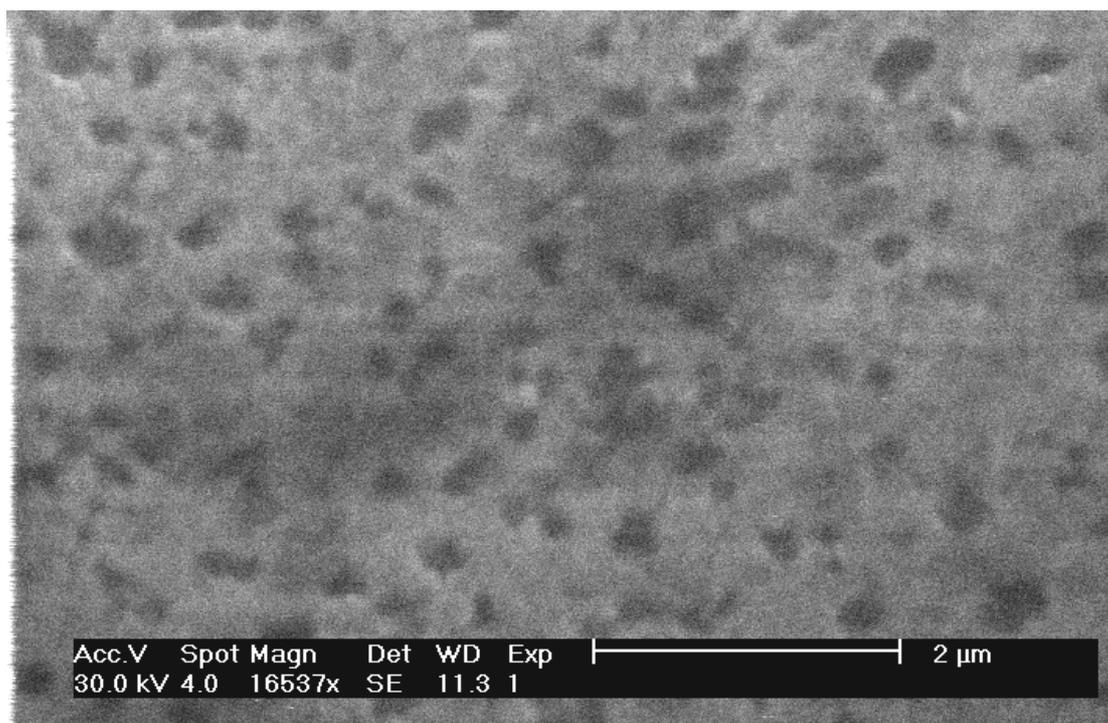


Figure V.34 Observation MEB réalisée sur un échantillon de NIDOS dopé bore avec un taux d'azote de 1% et une dose de bore de 1.10^{15}cm^{-2} après recuit thermique à $1100^\circ \text{C}/2\text{h}$

Les images des figures (V-33) à (V-37), illustrent l'état cristallin des films pour un recuit thermique à $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$. Rappelons qu'un comportement conducteur des films a été observé sous ces conditions de traitement thermique. Ces images MEB montrent d'une part l'effet positif de l'augmentation de la durée de recuit sur la cristallisation des films dopés bore et d'autre part, l'inhibition de la cristallisation toujours causée par la présence d'azote.

En ce qui concerne l'influence de la durée de recuit, une importante cristallisation est observée quand la durée de recuit a été augmentée à 2h. Une augmentation de 60 minutes dans la durée de recuit thermique a permis aux cristallites d'augmenter dans la taille et de se transformer en grains qui coalescent entre eux. On note sur les figures (V-33), (V-34) et (V-35), une cristallisation totale des films dépourvus d'azote alors qu'elle est quasi-totale pour les films contenant un taux d'azote de 1%. Nous observons sur les images relatives aux films contenant des taux d'azote de 2 et 4% (figure V-36 et V-37), que les taux de cristallinité des films diminuent avec l'augmentation de la quantité d'azote [115].

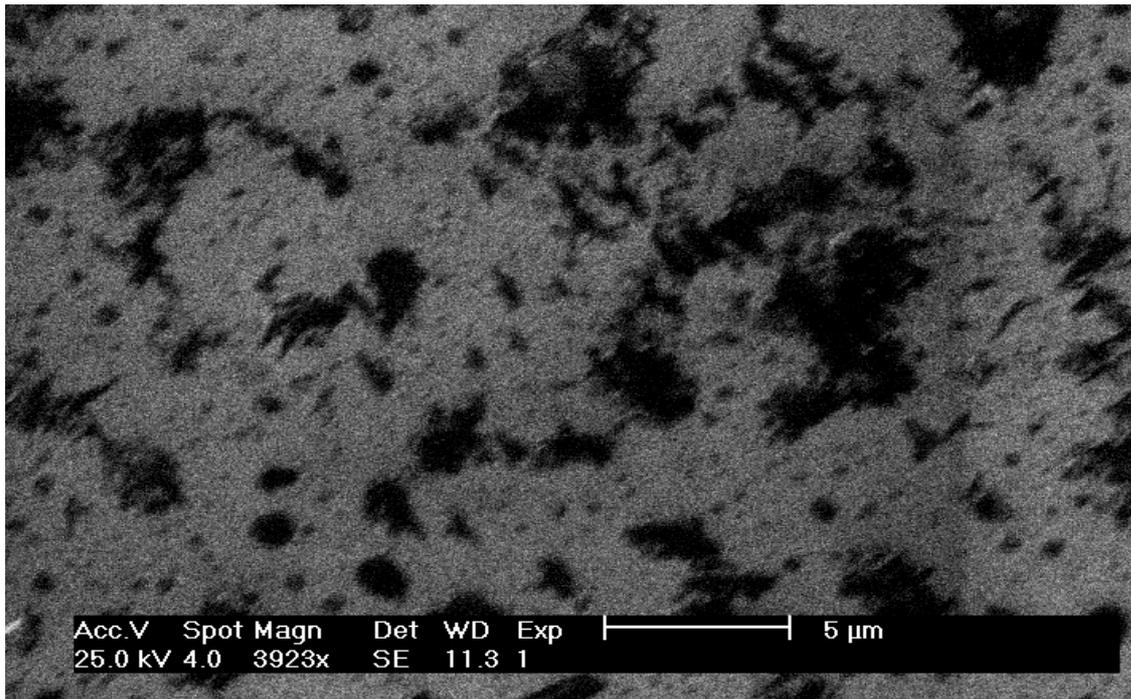


Figure V.35 Observation MEB réalisée sur un échantillon de NIDOS dopé bore avec un taux d'azote de 1% et une dose de bore de $5.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ après recuit thermique à 1100° C/2h

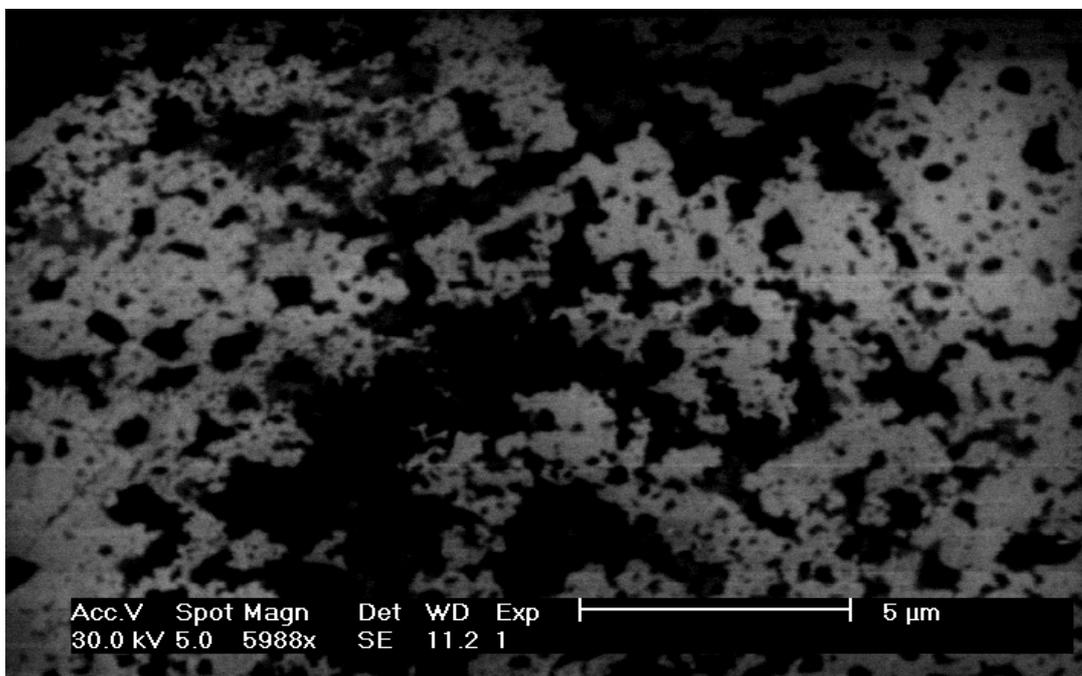


Figure. V.36 Observation MEB réalisée sur un échantillon de NIDOS dopé bore avec un taux d'azote de 2% et une dose de bore de $5.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ après recuit thermique à 1100° C/2h

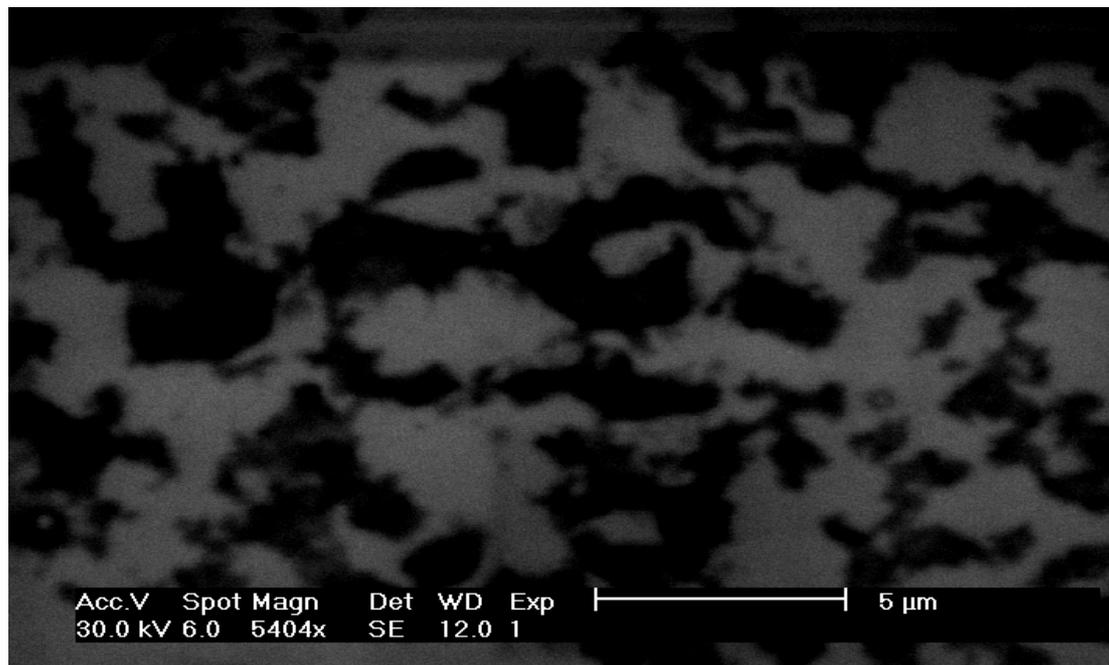


Figure V.37 Observation MEB réalisée sur un échantillon de NIDOS dopé bore avec un taux d'azote de 4% et une dose de bore de 5.10^{15}cm^{-2} après recuit thermique à $1100^\circ \text{C}/2\text{h}$

L'influence de la teneur en azote sur la cristallisation des films traduite par une augmentation des régions amorphes avec l'augmentation de la quantité d'azote dans les films malgré la présence du bore et l'augmentation de la durée de recuit thermique, a été observé pour les films de NIDOS non dopés bore et a été attribué à la formation des liaisons Si-N lors de dépôts des films retardant la formation des germes aptes à croître durant le traitement thermique. Cependant, en comparant l'image obtenue pour le film recuit à $1100^\circ\text{C}/60\text{min}$ et contenant une teneur en azote de 2% à celle obtenue pour le film recuit à $1100^\circ\text{C}/120\text{min}$ pour un taux d'azote de 4%, nous remarquons que l'effet de la présence d'azote dans les films devient de moins en moins néfaste sur la cristallisation avec l'augmentation de la durée de recuit.

A partir des résultats obtenus par les observations MEB, nous déduisons l'influence de plusieurs facteurs sur la cristallisation des films, en l'occurrence les paramètres de recuit thermique en terme de température et de durée, et le taux d'azote dans les films. En effet, une augmentation dans la durée et la température de recuit a conduit à un accroissement de la cristallisation des films lié principalement à un plus grand réarrangement des atomes de la

structure et une augmentation de la densité du bore électriquement actif favorable à l'augmentation des vitesses de cristallisation de films de polysilicium[105,114].

L'effet néfaste de la présence d'azote dans le NIDOS s'est manifesté par une diminution de la cristallisation des films quand le taux d'azote dans les films augmente. Les résultats ont montré que le silicium dépourvu d'azote cristallise à une température de 850°C, alors qu'une température de 1100°C est nécessaire pour la cristallisation du NIDOS. Ceci est relié aux interactions de l'azote, d'une part avec les atomes de silicium lors des dépôts des films et qui a pour conséquence d'inhiber la formation des cristallites, et d'autre part avec les atomes de bore qui conduit à une diminution de l'apport du bore électriquement actif sur l'activation de la croissance cristalline des films.

Les observations MEB réalisées sur les films NIDOS implantés bore montrent la transformation des films après recuit thermique à une température de 1100°C en une structure polycristalline à gros grains. Notons que la taille des grains est reliée principalement aux conditions de dépôt auxquelles vient s'ajouter le dopage au bore.

VII.2- Influence du bore sur la taille des grains

Pour une couche de NIDOS non dopée bore et contenant 2% d'azote, nous avons mesuré une taille moyenne des grains de 1.20 µm pour un recuit thermique de 1100°C/2h. Cette taille augmente à 1.94 µm quand le bore est implanté dans les films à une dose de 5.10^{15}cm^{-2} pour le même taux d'azote et sous les mêmes conditions de recuit thermique. Cette valeur est comparable à la taille mesurée pour une couche de NIDOS non dopée bore et recuite à 1200°C/1h pour la même quantité d'azote. Ces résultats montrent l'activation de la cristallisation des films en présence du bore.

Sur la figure (V-38), nous présentons la variation de la taille moyenne des grains en fonction de la dose de bore dans les films pour un recuit thermique de 1100°C/2h. Notons que l'accroissement de la taille des grains est une indication de l'augmentation des vitesses de cristallisation des films[22,35,107]. Nous remarquons une légère variation dans la taille des grains en fonction de la quantité de bore pour les films dépourvus d'azote. Cependant une augmentation importante dans la taille des grains est observée quand la dose de bore augmente pour un taux d'azote de 1%.

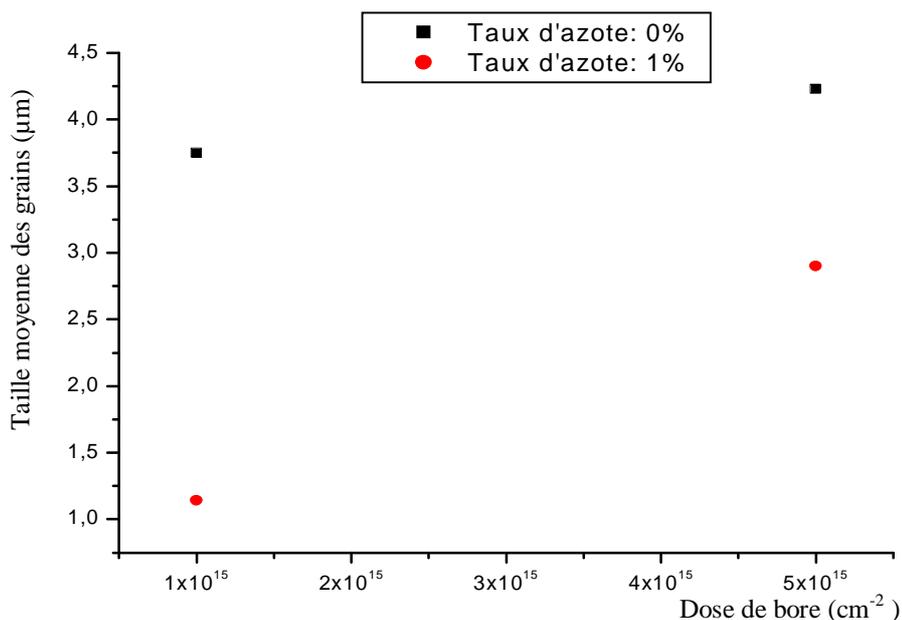


Figure V.38 Evolution de la taille des grains en fonction de la dose de bore pour un recuit à 1100°C/120min

Une augmentation dans la dose de bore fait augmenter sa densité électriquement active favorisant le phénomène de cristallisation à laquelle les paires B-N ont tendance à s'opposer en causant une baisse dans la densité du bore électriquement actif. La croissance des vitesses de cristallisation pour des films de polysilicium dopés bore avec l'accroissement des niveaux de dopage au bore, a été rapporté par plusieurs auteurs dans la littérature [132,133]. Csepregi et al [132], ont obtenu un accroissement dans les vitesses de cristallisation d'un facteur 6, alors que Leietoila et al[133], ont observé une augmentation d'un facteur de 10 par un dopage au bore à $1.7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

VII.3- Influence de l'azote sur la taille des grains

L'influence de la quantité d'azote dans les films sur la taille des grains est illustrée sur la figure (V-39). La taille des grains diminue avec l'accroissement des taux d'azote dans les films. Ce résultat peut être attribué principalement au rôle de l'azote dans la diminution des vitesses de cristallisation des films, par ses interactions chimiques avec les atomes de silicium et de bore.

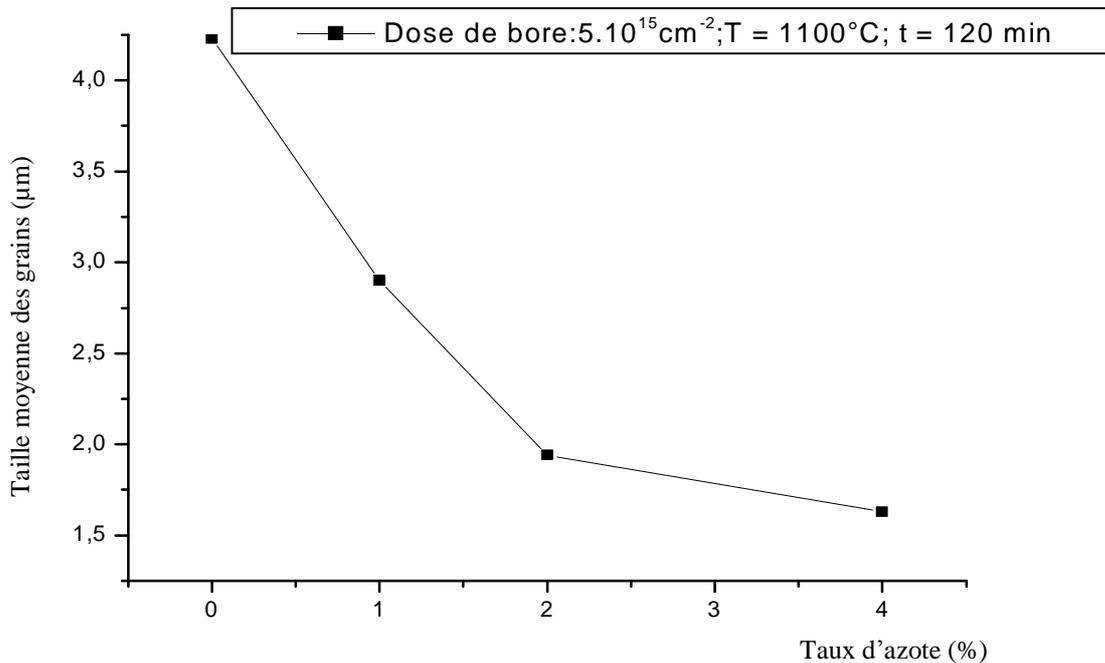


Figure V.39 Variation de la taille des grains en fonction du taux d'azote

VIII- Conclusion

Nous avons étudié le long de ce chapitre, les propriétés des films de NIDOS implantés bore après recuit thermique. Nous avons jugé nécessaire de montrer à travers le développement d'un modèle analytique, l'effet indésirable engendré par la pénétration du bore dans le canal de transistor MOS sur la stabilité et le contrôle de la tension de seuil. La validation de ce modèle sur un cas pratique de la littérature, qui s'est avérée très satisfaisante nous a permis d'aborder avec assurance la modélisation du décalage de la tension de seuil en prenant en considération quelques effets liés à la pénétration du bore dans le canal.

A partir des profils SIMS de diffusion du bore dans le NIDOS, nous avons eu à constater que l'azote freine efficacement la diffusion du bore, ce qui a pour conséquence une diminution, voire un blocage de la pénétration du bore dans le substrat à travers la couche d'oxyde sous-jacente.

L'amélioration des propriétés électriques des films, escomptée par un dopage au bore a été étudiée à travers les variations de la conductivité des films déduites des mesures de la résistivité, en fonction des paramètres de recuit thermique, de la dose de bore et des taux d'azote dans les films. Nos résultats ont montré la forte dépendance de la conductivité des films de ces paramètres. A partir de là, différentes conditions optimales assurant un

comportement conducteur des films ($\sigma \geq 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) sont déduites pour une couche mince de NIDOS de 200nm d'épaisseur, à savoir :

- Une forte dose de bore de 5.10^{15}cm^{-2} ,
- Un taux d'azote inférieur ou égale à 2%,
- Une température de recuit supérieure à 850°C.

L'interaction des atomes de bore avec les atomes d'azote, responsable du freinage et de la diminution de la densité électriquement active du bore a été mise en évidence par les analyses infrarouge à transformé de Fourier, qui ont montré la formation d'un complexe B-N. La densité de ces paires est liée à la teneur de l'azote dans les films et à la durée de recuit thermique.

Les observations par microscopie électronique à balayage ont montré la transformation des films en une structure polycristalline à gros grain après recuit thermique. Le taux de cristallinité des films et la taille des grains dépendent des conditions de recuit et des niveaux de dopage. Pour un recuit à 1100°C/2h la plus grande taille des grains (environ 2.9 μm) est obtenue pour les films contenant la plus faible teneur en azote (1%), et la plus forte dose de bore (5.10^{15}cm^{-2}).

En se basant sur l'ensemble des résultats, il s'avère que le matériau NIDOS peut être intégré dans la structure MOS vu que la présence de l'azote et la structure polycristalline à gros grains sont deux paramètres souvent cités dans la littérature comme solutions efficaces pour remédier aux problèmes liés aux effets de miniaturisation des composants, en particulier les instabilités de la tension de seuil et la fiabilité de l'oxyde de grille. Cependant un compromis est nécessaire au niveau du choix des niveaux de dopages, de l'épaisseur du matériau et du recuit thermique (température et durée), afin d'obtenir une résistance faible et un oxyde de bonne qualité tout en évitant la déplétion de la grille polysilicium et la contamination de l'oxyde par les atomes de bore.

I- Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés électriques et structurales des films de NIDOS implantés bore après recuit thermique. La détérioration des propriétés électriques des transistors MOS causée par la pénétration du bore à l'intérieur du substrat monocristallin est étudiée à travers le développement d'un modèle analytique traitant le décalage de la tension de seuil par la présence de bore dans le canal. Ce modèle sera validé sur un cas pratique de la littérature et va nous permettre de se rendre compte de la nécessité de contrôler la diffusion du bore à l'intérieur de la structure MOS.

Les propriétés électriques et structurales des films de NIDOS implantés bore déterminées à travers les mesures de résistivité et les observations par microscopie électronique à balayage, seront étudiées en fonction des niveaux de dopage et des conditions de traitement thermiques. Ceci va permettre l'optimisation des paramètres expérimentaux assurant la conduction et la cristallisation des films.

Les interactions chimiques entre les impuretés présentes dans le matériau seront identifiées par l'étude de spectres d'absorption des films de NIDOS implantés bore obtenus par les analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF). Ces analyses contribueront à la mise en évidence de la formation de complexe influant sur les différentes propriétés des films de NIDOS dopés bore.

Les profils SIMS de diffusion du bore dans le NIDOS et dans la couche d'oxyde sous-jacente seront aussi présentés dans ce chapitre.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication internationale [115], et de plusieurs communications [116,117,118,119].

II- Modélisation du décalage de la tension de seuil

Nous présentons un modèle analytique traitant l'influence de la pénétration du bore dans le canal sur la tension de seuil. Ce modèle permettra de montrer l'importance de contrôler la diffusion du bore dans la grille polysilicium afin de minimiser les instabilités de la tension de seuil causées par la pénétration de cette impureté dans le substrat, où sera créé le canal, via l'oxyde de grille.

La figure (V-1) montre une représentation typique d'une implantation ionique du bore dans une grille polysilicium avant recuit thermique. La gaussienne peut être modélisée par les deux équations suivantes [120] :

$$C_B(x) = n_{\max} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2dR_{p1}^2}\right] \quad \text{pour } x < R_p \quad (\text{V-1})$$

$$C_B(x) = n_{\max} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2dR_{p2}^2}\right] \quad \text{pour } x > R_p \quad (\text{V-2})$$

Où n_{\max} représente la concentration au sommet de la gaussienne et R_p son abscisse correspondant, δR_{p1} et δR_{p2} sont respectivement les écarts types de la partie avant et de la partie arrière de la fonction Gaussienne décrivant les largeurs de distribution. L'expression de n_{\max} est donnée par

$$n_{\max} = \frac{2j}{\sqrt{2p}(dR_{p1} + dR_{p2})} \quad (\text{V-3})$$

où j est la dose de bore implantée.

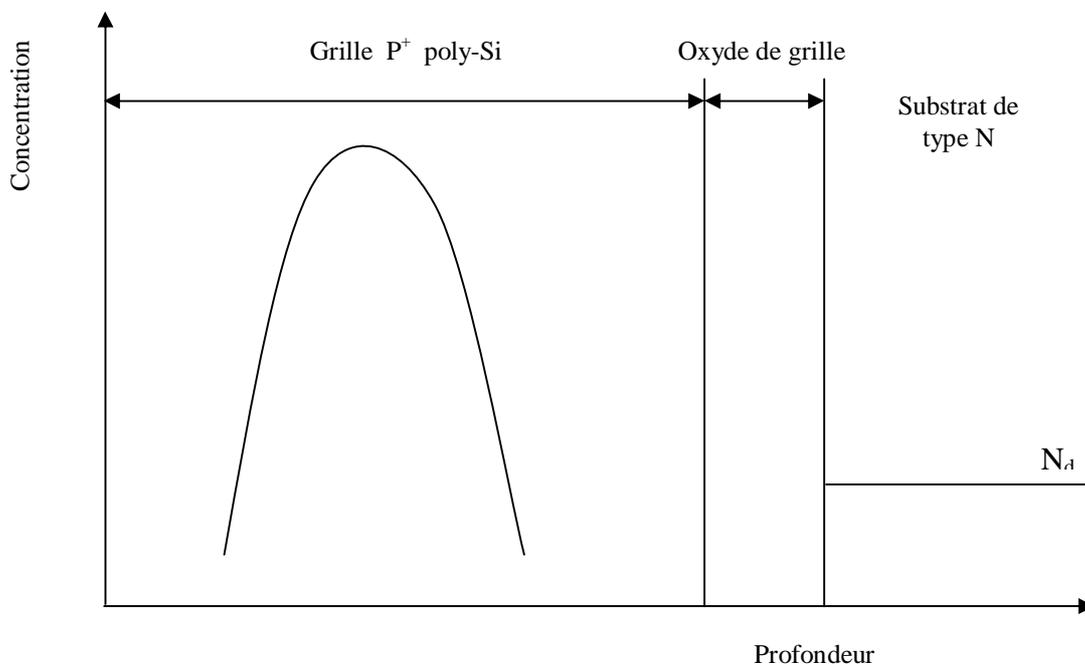


Figure V-1 Modèle de profil de dopage par implantation ionique du bore avant recuit thermique [121]

Après recuit thermique, le bore diffuse rapidement dans la grille polysilicium et atteint le substrat monocristallin de type N où sera créé le canal, à travers la couche d'oxyde sous-jacente (figure V-2). Le profil de diffusion dans le substrat après recuit thermique peut aussi être modélisé par l'équation (V-2).

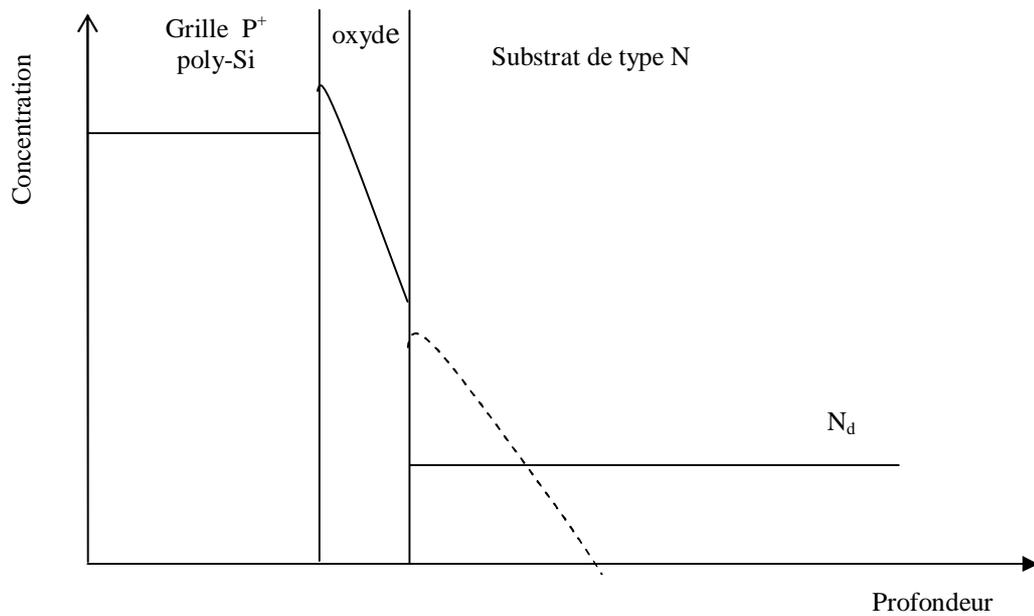


Figure V-2 Modèle de la distribution du bore dans une structure MOS après recuit thermique [122].

Nous supposons dans notre modèle que le substrat est uniformément dopé par N_d atomes donneurs, que toutes les impuretés sont ionisées à la température de recuit et que la zone de charge d'espace est dépourvue de porteurs libres, dans ce cas l'équation de Poisson est donnée par [118,120]

$$\frac{d^2 \mathcal{F}}{dx^2} = \frac{-q [N_d(x) - N_a(x)]}{\epsilon_{si}} \quad (\text{V-4})$$

En intégrant cette équation on obtient

$$\frac{df}{dx} = -\frac{q}{e_{Si}} \int_w^x [N_d(x) - N_a(x)] dx \quad (V-5)$$

En utilisant la condition $\frac{df}{dx} = 0$ pour $x=w$ où w représente l'épaisseur de la zone dépeuplée,

l'intégrale de l'équation (V-5) donne

$$f(x) = -\frac{q}{e_{Si}} \left\{ x \int_w^x [N_d(x) - N_a(x)] dx - \int_w^x x [N_d(x) - N_a(x)] dx \right\} \quad (V-6)$$

Le potentiel de surface est donné par

$$f_s \equiv f(0) = -\frac{q}{e_{Si}} \int_0^w x [N_d(x) - N_a(x)] dx \quad (V-7)$$

En absence de pénétration l'équation (V-7) se réduit à

$$f_s = -\frac{q}{e_{Si}} \int_0^{w_0} x N_d(x) dx \quad (V-8)$$

w_0 est l'épaisseur de la zone dépeuplée sans pénétration.

On suppose en outre que le transistor est en état de forte inversion quand le potentiel de surface atteint $2f_f$ indépendamment de la pénétration du bore avec :

$$f_f = \frac{K_B T}{q} \ln \left[\frac{N_d(w)}{n_i} \right] \quad (V-9)$$

K_B : constante de Boltzmann

n_i : concentration intrinsèque

De l'équation (V-7) et (V-8) on a

$$\frac{q}{e_{Si}} \int_0^w x [N_d(x) - N_a(x)] dx = \frac{q}{e_{Si}} \int_0^{w_0} x N_d(x) dx \quad (V-10)$$

On obtient

$$\int_0^w x N_d(x) dx = \int_{w_0}^w x N_d dx \quad (V-11)$$

$$\begin{aligned} \int_{w_0}^w x N_d(x) dx &= \frac{1}{2} N_d (w^2 - w_0^2) = \frac{1}{2} N_d (w + w_0)(w - w_0) \\ &\approx N_d \cdot w_0 \cdot (w - w_0) \end{aligned} \quad (V-12)$$

La variation de l'épaisseur de la zone dépeuplée due à la pénétration du bore est donnée par

$$(w - w_0) \approx \frac{\int_0^x x N_d(x) dx}{N_d w_0} \quad (V-13)$$

L'expression générale de la tension de seuil est donnée par

$$V_i = V_{FB} + 2 \cdot f_f - \frac{Q_d}{C_{ox}} \quad (V-14)$$

V_{FB} est la tension de bandes plates supposée indépendante de la pénétration, Q_d les charges de déplétion et C_{ox} la capacité de l'oxyde,

avec

$$Q_d = \frac{d f_s}{dx} \cdot e_{Si} \quad (V-15)$$

$$C_{ox} = \frac{e_{ox}}{d_{ox}} \quad (V-16)$$

Où ϵ_{ox} et d_{ox} sont respectivement la permittivité et l'épaisseur de l'oxyde.

On note V_{th} la tension de seuil avec pénétration et V_{th0} la tension de seuil sans pénétration

$$C_{ox}(V_{th} - V_{FB} - 2.f_f) = -q \int_0^w [N_d(x) - N_a(x)] dx \quad (V-17)$$

$$C_{ox}(V_{th0} - V_{FB} - 2.f_f) = -q \int_0^{w_0} N_d(x) dx \quad (V-18)$$

De l'équation (V-17) et (V-18) on obtient

$$C_{ox}(V_{th} - V_{th0}) = q \left[\int_w^{w_0} N_d(x) dx + \int_0^x N_a(x) dx \right] \quad (V-19)$$

$$C_{ox}(V_{th} - V_{th0}) \approx q \left[N_d(w_0 - w) + \int_0^x N_a(x) dx \right] \quad (V-20)$$

$$C_{ox}(V_{th} - V_{th0}) \approx q \int_0^x N_a(x) dx \left[1 - \frac{\int_0^x x N_a(x) dx}{w_0 \int_0^x N_a(x) dx} \right] \quad (V-21)$$

Soit D_T la quantité totale de bore pénétrant dans le substrat monocristallin donnée par

$$D_T = \int_0^x N_a(x) dx \quad (V-22)$$

et R_p la valeur de la projection du parcours de l'impureté dans le substrat monocristallin donnée par

$$R_p = \frac{\int_0^x x N_a(x) dx}{D_T} \quad (V-23)$$

Dans le cas où R_p est très faible devant W_0 l'équation (V-21) se réduit à

$$V_{th} - V_{th0} = \frac{q \cdot D_r}{C_{ox}} \quad (V-24)$$

Pour notre modèle, nous tenons compte de la partie droite de la gaussienne donnée par l'équation (V-2). Dans cette équation l'origine des abscisses est prise à la surface de la grille. Dans notre cas, la pénétration se fait à partir de l'interface oxyde- substrat. Pour cela, nous faisons une translation d'origine à l'interface oxyde – substrat. Dans ce cas la concentration au sommet de la Gaussienne serait la concentration à l'interface couche d'oxyde – substrat, il vient donc

$$C_B(x) = N_{a(x) = n_{max}} \exp\left[-\frac{(x+a)^2}{2dR_{p2}^2}\right] \quad (V-25)$$

avec $a = d_{ox} + d_G - R_p$

où d_G est l'épaisseur de la grille polysilicium.

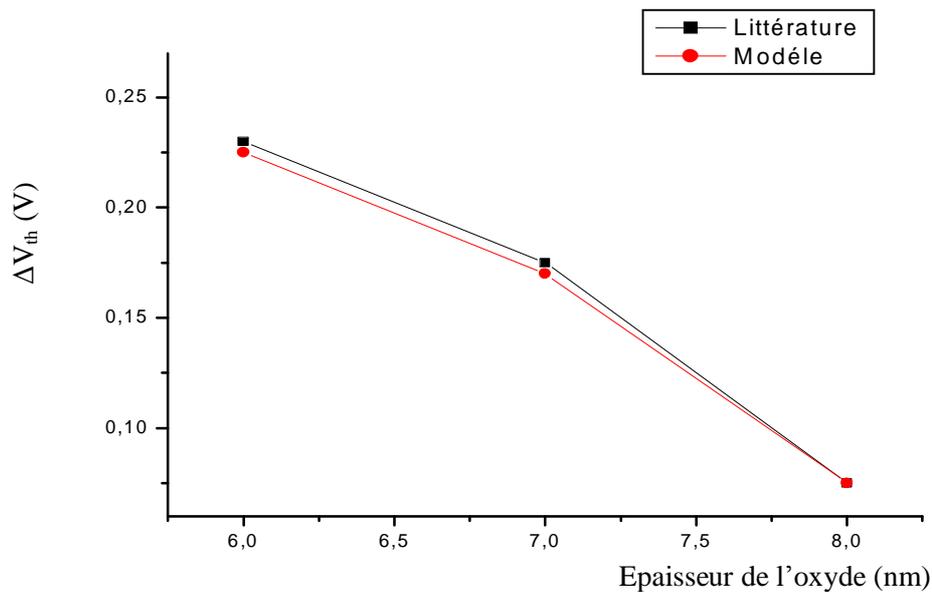
On suppose que $R_p < d_{ox} + d_G$ il vient

$$\Delta V_{th} = V_{th} - V_{th0} = \frac{q}{C_{ox}} \sqrt{\frac{p}{2}} \cdot n_{max} dR_{p2} \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{a}{\sqrt{2}dR_{p2}}\right] \quad (V-26)$$

Nous validons notre modèle en se basant sur les valeurs du décalage de la tension de seuil et de la quantité de bore pénétrée dans le substrat après recuit thermique, mesurées par Krish et al [122] pour des capacités MOS réalisées sous les conditions technologiques suivantes :

- Epaisseur d'oxyde de 6 à 8nm,
- Epaisseur de la couche poly-Si de 140nm,
- Dose de bore implanté de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ avec une tension d'accélération de 25KeV,
- Recuit thermique à 1030°C/10s.

Aux épaisseurs d'oxydes de 6, 7 et 8nm correspondent respectivement des quantités de bore dans le substrat de type N de $8 \cdot 10^{11}$, $5 \cdot 10^{11}$ et $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

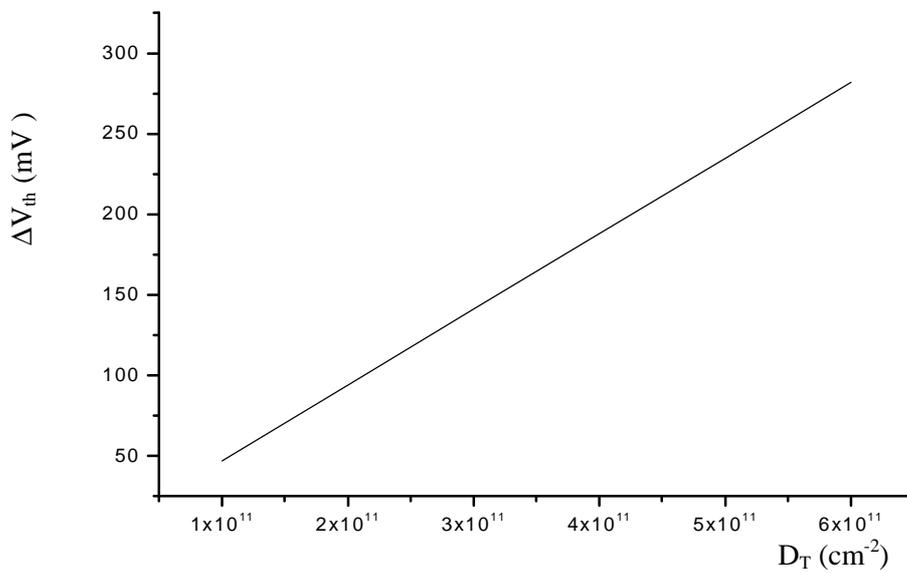


FigureV-3 Variation du décalage de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur d'oxyde

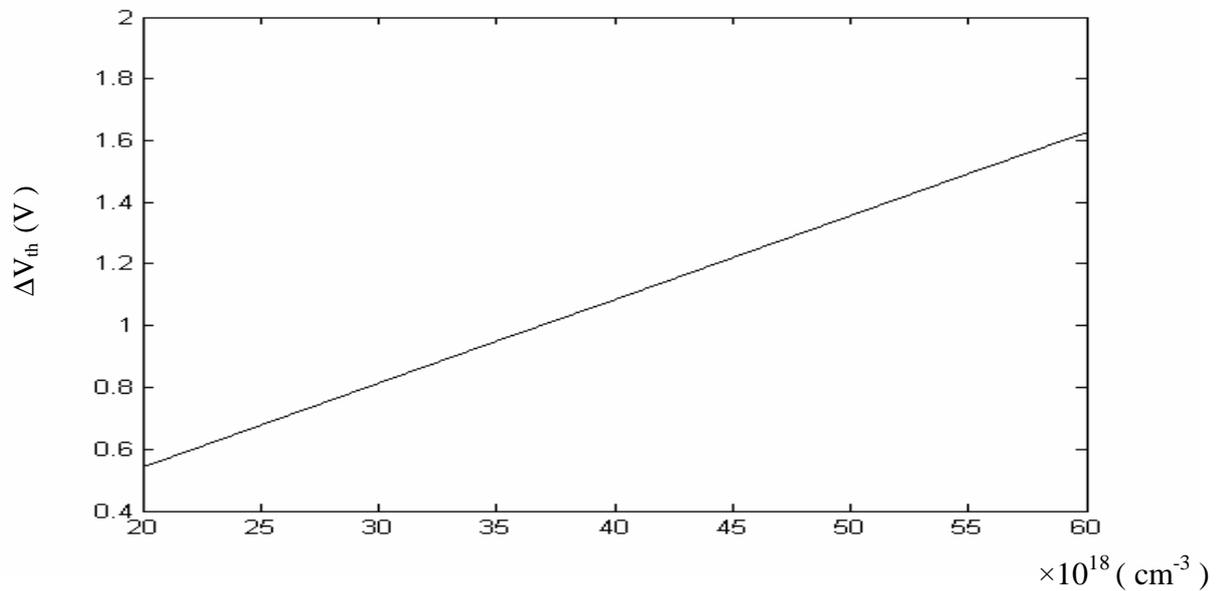
Nous observons sur la figure(V-3), un bon accord entre nos résultats et les résultats de la littérature [122]. Ces résultats montrent l'effet indésirable de la diminution de l'épaisseur de l'isolant de grille sur la stabilité et le contrôle de la tension de seuil. En effet, la réduction des dimensions des oxydes de grille vise principalement à augmenter la densité d'intégration ainsi que les fréquences d'utilisation.

Nous traçons sur la figure (V-4) les variations de ΔV_{th} en fonction de la quantité de bore présente dans le substrat en utilisant l'équation (V-24) pour une épaisseur d'oxyde de 10nm. On note une augmentation linéaire de ΔV_{th} avec l'augmentation de la quantité de bore dans le substrat. La concentration du bore à l'interface grille / oxyde et sa largeur de distribution dans le substrat monocristallin sont directement liées aux paramètres technologiques de la cellule MOS[11,12,120,123], en particulier la nature et la dose du dopant, les conditions de recuit, et les dimensions de l'oxyde de grille et son aptitude à jouer le rôle de barrière à la diffusion des porteurs.

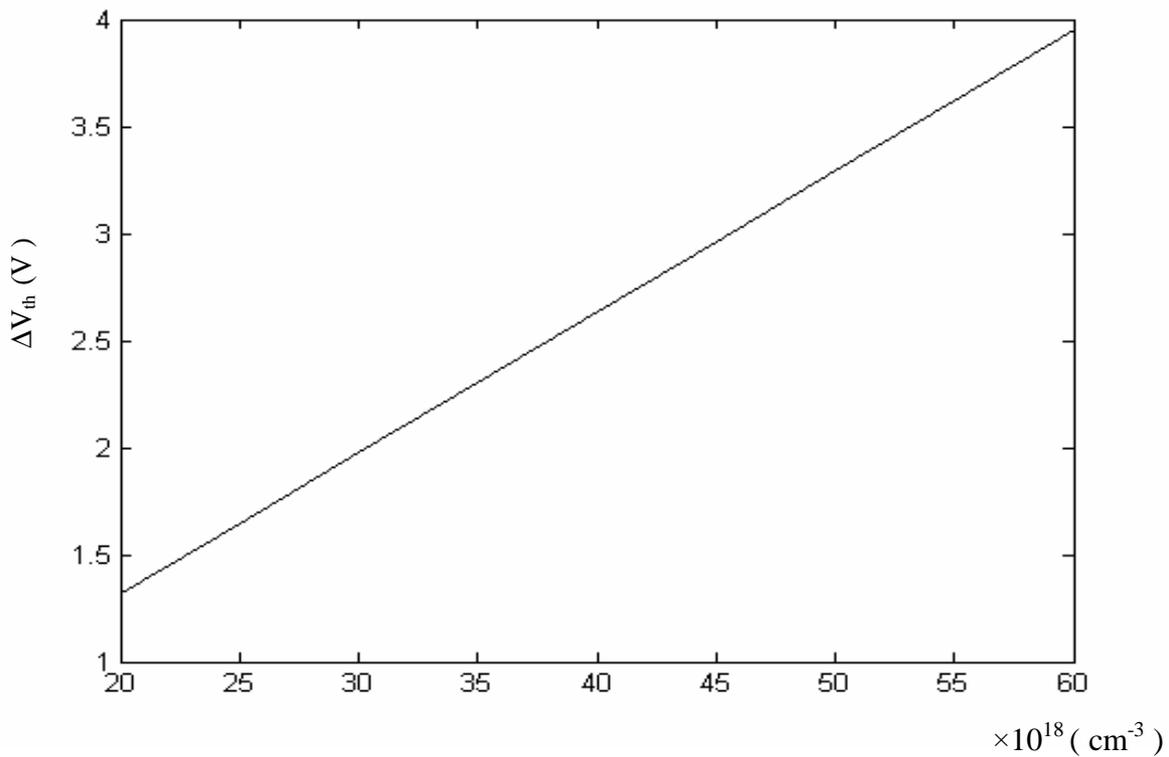
Les résultats de modélisation du décalage de la tension de seuil en fonction de la concentration du bore à l'interface oxyde – substrat pour deux valeurs de l'épaisseur de l'isolant représentés par les figures (V-5) et (V-6), montrent une augmentation linéaire du décalage en fonction de la concentration du bore à l'interface. Cette augmentation est d'autant plus remarquable que l'épaisseur de l'isolant soit faible.



FigureV-4 Variation du décalage de la tension de seuil en fonction de la quantité totale de bore dans le substrat (dox =10nm)



FigureV-5 Variation du décalage de la tension de seuil en fonction de la concentration du bore à l'interface oxyde – substrat pour une largeur de distribution de 60 nm (dox = 10nm)



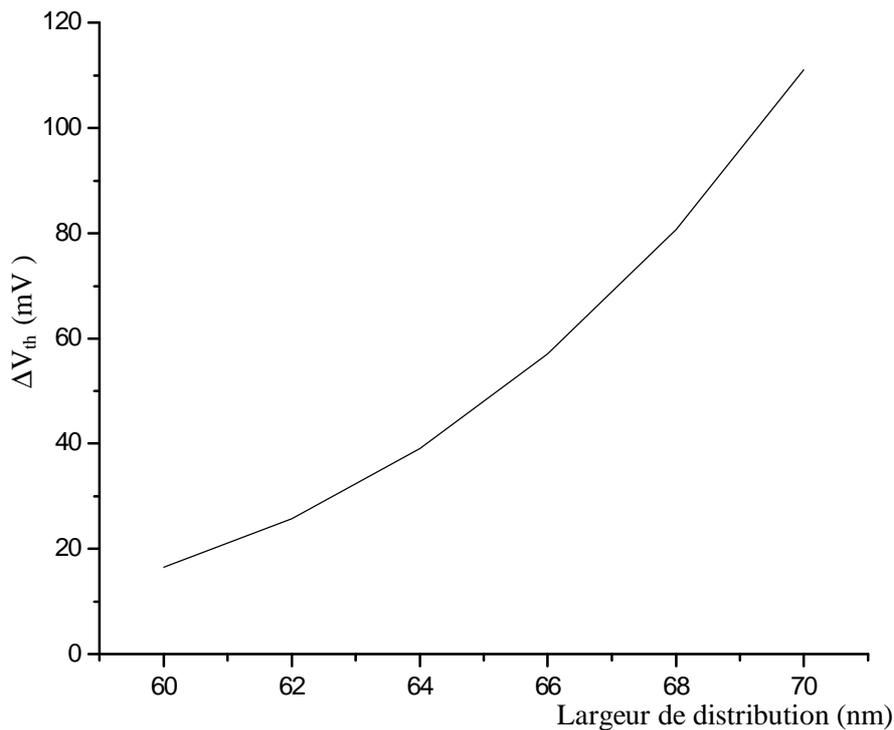
FigureV-6 Variation du décalage de la tension de seuil en fonction de la concentration du bore à l'interface oxyde – substrat pour une largeur de distribution de 60 nm ($d_{ox} = 5\text{nm}$)

Il a été montré [3,5,7,9,10] que les propriétés électriques de transistors CMOS sont fortement détériorées pour les structures submicroniques avec des oxydes de grille inférieurs à 5nm, par un décalage de la tension de seuil et une diminution de la rentabilité de l'isolant. Ceci a été attribué à la forte pénétration du bore dans le canal à travers l'oxyde de grille.

La figure (V-7) illustre la variation de ΔV_{th} en fonction de la largeur de distribution du bore dans le substrat. Notons que cette grandeur est liée au coefficient de diffusion du bore à l'interface oxyde/substrat et à la durée de recuit thermique[12]. Une augmentation de la largeur de distribution dans le substrat qui traduit une forte pénétration de l'impureté, conduit à une augmentation dans les instabilités de la tension de seuil.

La présence d'azote dans la grille polysilicium et dans l'oxyde va donc répondre au double problème causé par la pénétration du bore dans le canal en freinant la diffusion du bore dans la grille et en améliorant les propriétés diélectriques de l'isolant. Ma et al [124], ont montré que les instabilités de la tension de seuil diminuent d'une manière significative quand

la concentration d'azote dans l'oxyde de grille augmente. Les résultats expérimentaux de ces mêmes auteurs suggèrent qu'une quantité d'azote (environ 2.2%) incorporée à l'interface grille/oxyde est suffisante pour empêcher la pénétration du bore dans le substrat à travers des oxydes de grille dont les épaisseurs allant de 6 à 11 nm.

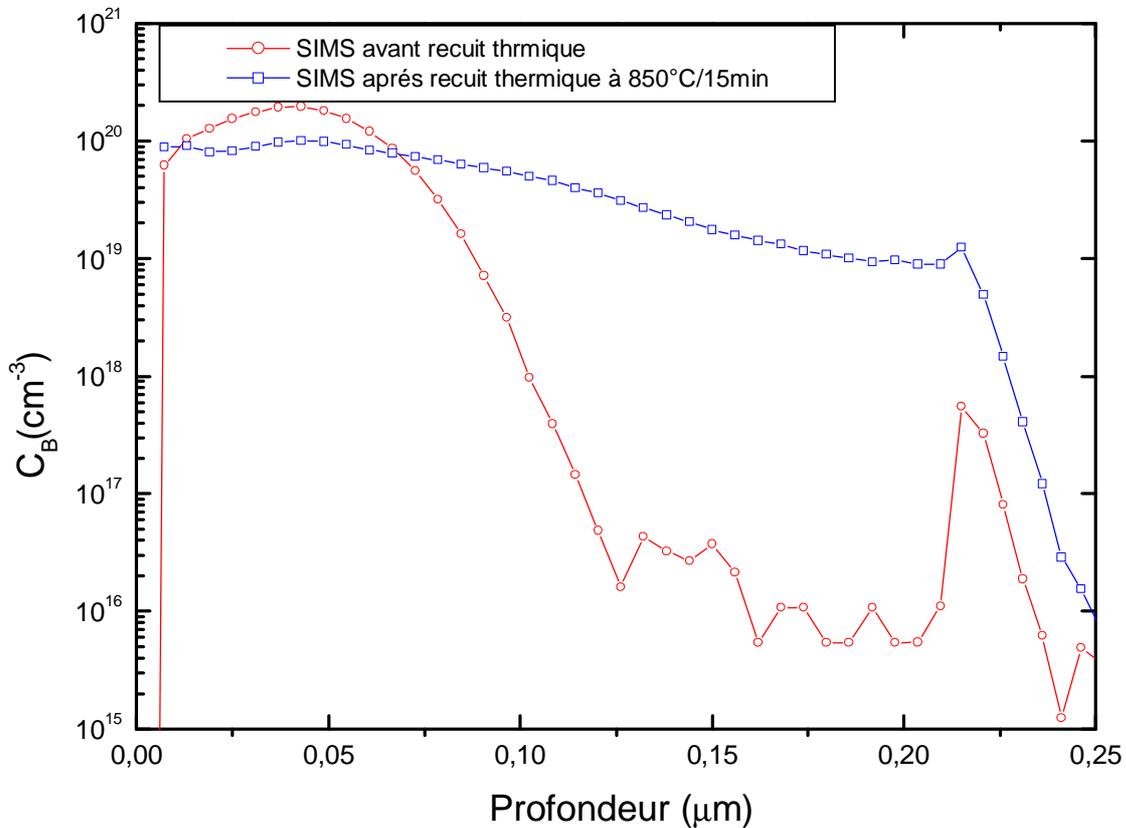


FigureV-7 Variation du décalage de la tension de seuil en fonction de la largeur de distribution pour une concentration du bore à l'interface oxyde – substrat de 10^{19}cm^{-3} (dox = 5nm)

III- Etude des profils de diffusion du bore dans le silicium dopé azote.

L'étude expérimentale et théorique des profils de diffusion de bore dans le silicium dopé azote a été sujet de plusieurs travaux dans la littérature[12,124,125]. Ces études ont montré que la diffusion de bore dans le silicium dopé azote est d'autant plus ralentie que la teneur en azote du film est importante. Ce mécanisme a été expliqué par la formation d'un complexe B-N [44] responsable du ralentissement des atomes de bore dans le silicium. Les valeurs des coefficients de diffusion déduits de la modélisation de la diffusion du bore en

présence d'azote, ont montré une réduction dans la diffusivité de bore d'un facteur 10 pour un contenu d'azote aussi faible que 1%.



FigureV-8 Profils SIMS du bore dans la couche de silicium

Les figures (V- 8) et (V-9) représentent les profils SIMS de diffusion de bore dans le NIDOS et dans le silicium avant et après recuit. On note clairement que l'azote parvient à freiner efficacement la redistribution du bore dans le NIDOS durant le recuit. Le bore atteint une profondeur de 0,15µm pour une concentration de 2.10^{19}cm^{-3} dans le silicium dépourvu d'azote. A cette même profondeur correspond une concentration de 5.10^{17}cm^{-3} lorsque l'azote est présent dans le film à une teneur de 2%.

IV- Etude des profils de diffusion du bore dans la couche d'oxyde

Sur la figure (V-10), nous présentons la distribution du bore dans la couche d'oxyde après recuit thermique. On note une concentration de bore d'environ $2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ pour une profondeur de 15.4 nm pour un taux d'azote dans le film de 2%, alors qu'elle est de $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ quand le silicium est dépourvu d'azote pour la même profondeur de pénétration dans l'oxyde.

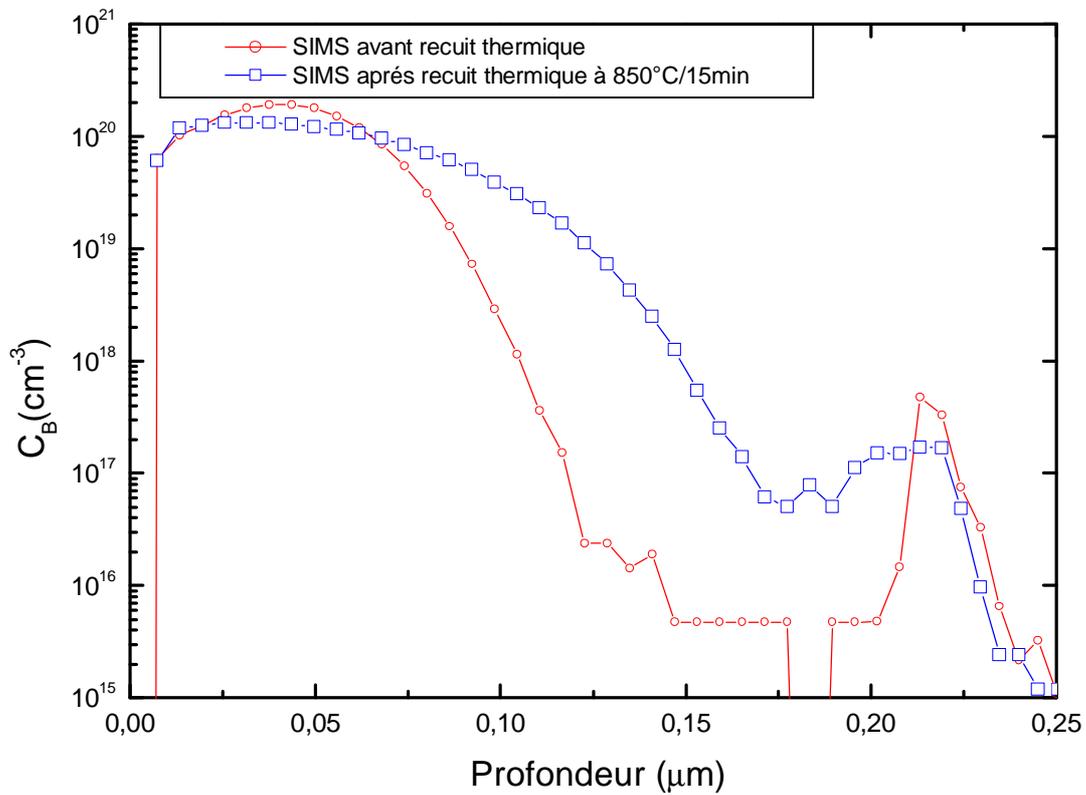
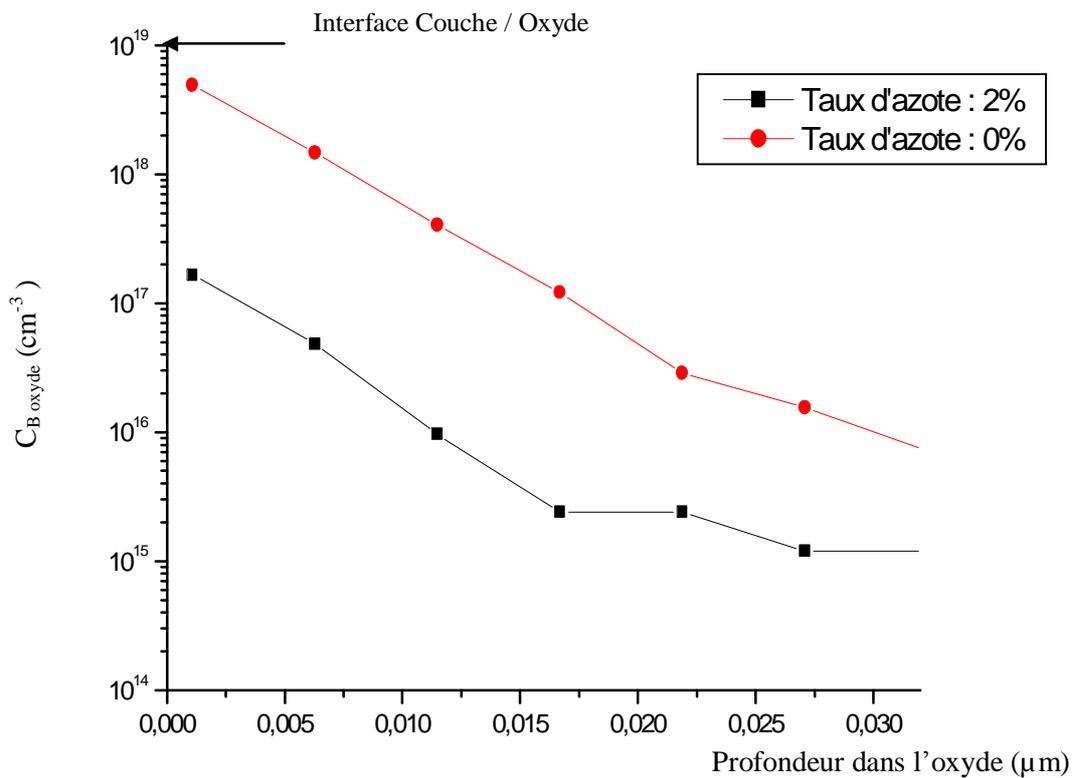


Figure V-9 Profils SIMS de bore dans la couche de NIDOS pour un taux d'azote de 2%

La diminution de la distribution du bore dans l'oxyde et qui conduit à une diminution de sa pénétration dans le substrat peut être attribuée d'une part au freinage des atomes de bore dans la couche de NIDOS, et d'autre part à une éventuelle ségrégation de l'azote à l'interface NIDOS/ oxyde. Nakayama et al [12], ont montré que le ralentissement du bore par l'azote est dû principalement à la présence d'azote dans la couche de silicium dopé azote (par implantation ou par mode in-situ). La diffusion et l'empilement de l'azote à l'interface poly-Si / SiO₂ sont indépendants de la concentration initiale de l'azote dans les films de silicium dopé azote. Or les valeurs des coefficients de diffusion du bore dans le silicium dopé azote ont montré la diminution de ces derniers avec l'augmentation de la concentration d'azote dans les films. Ceci prouve que le ralentissement de la diffusion du bore est causé principalement par la présence d'azote dans le volume de la couche du silicium dopé azote.



FigureV-10 Profils SIMS de diffusion de bore dans la couche d'oxyde après recuit thermique à 850°C / 15min

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons mené dans ce mémoire concerne l'étude et l'analyse des propriétés des films minces de silicium dopé azote appelés aussi NIDOS (Nitrogen Doped Silicon), obtenus par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à basse température (480°C) ; nous nous sommes également intéressés aux propriétés de ces films implantés bore.

Les problèmes engendrés par l'augmentation des fréquences d'utilisation et des densités d'intégration des circuits intégrés à base d'une structure CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) en particulier la diffusion accélérée du bore dans la grille polysilicium après recuit thermique, ont suscité un intérêt croissant pour de nouveaux matériaux répondant aux exigences de la miniaturisation des composants. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail présenté dans ce mémoire. La motivation de nos recherches est d'étudier les potentialités technologiques des films minces de silicium dopé in situ azote visant à leurs intégrations dans la structure MOS. Une grande partie de notre travail est axée sur la détermination des propriétés électriques et structurales des films après recuit thermique à hautes températures.

L'étude bibliographique réalisée dans le premier chapitre, nous a montré qu'une grille polysilicium à gros grains et dopée azote permet d'améliorer les performances électriques des transistors PMOS.

Dans un premier temps, nous avons centré notre travail essentiellement sur la caractérisation électrique et structurale des films minces de NIDOS, ayant subi des traitements thermiques sous différentes conditions expérimentales.

Les mesures de résistivité électrique en fonction des taux d'azotes dans les films, et des paramètres de recuit thermique (températures et durées) ont permis de mettre en évidence l'ambivalence de l'impureté azote dans le silicium. Pour des températures inférieures à 1000°C, les films de NIDOS sont nettement résistifs, alors que pour des températures

supérieures à 1000°C, une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la teneur en azote a été observée révélant ainsi un début d'ionisation de cette impureté, connue par son pouvoir de céder un électron au réseau cristallin du silicium sous certaines conditions technologiques bien spécifiques que nous avons exposé dans ce travail. Une décroissance dans les valeurs de la résistivité en fonction de la température et de la durée de recuit a été aussi mise en évidence. La plus faible valeur mesurée de la résistivité est de $2.5.10^{-2}\Omega.cm$. Notons que la conduction des films sera sujet d'une amélioration par un dopage au bore.

L'investigation de certains phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans ce type de matériaux, offre l'intérêt de permettre la mise en évidence des mécanismes influant sur la conduction et la microstructure des films. Dans cette optique, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), sur les films de NIDOS avant et après recuit. Les différents spectres obtenus, ont montré l'apparition d'une liaison Si-N à $460cm^{-1}$, dont la concentration augmente avec le taux d'azote dans les films et décroît après recuit thermique. Ces résultats montrent clairement, la dépendance des interactions chimiques entre les atomes d'azote et les atomes de silicium, et par conséquent des différentes propriétés des films, des paramètres technologiques relatifs aux conditions de dépôt en terme de teneur en azote, et aux budgets thermiques utilisés.

Les observations par microscope électronique à balayage (MEB), ont montré que les films déposés à l'état amorphe, se sont transformés en une structure typiquement polycristalline à gros grains après recuit thermique. L'étude structurale par observations MEB, a été menée en fonction des paramètres de recuit et des quantités d'azote dans les films. Ceci a permis de montrer, d'une part l'évolution de la microstructure des films avec la température et la durée de recuit selon une croissance de la taille des grains et du taux de cristallinité, et d'autre part l'apport de la quantité d'azote dans l'inhibition de la croissance cristalline des couches de NIDOS, due aux liaisons Si-N s'opposant à la formation et à la croissance des grains.

La caractérisation structurale des films de NIDOS, a été complétée par une étude par diffraction des rayons X (DRX). Celle-ci a montré un effet des conditions de recuit similaire à celui observé durant les observations MEB. Les spectres de diffraction ont montré que les films de NIDOS, cristallisent selon trois directions cristallines à savoir, les directions (111), (220) et (311) avec la direction cristallographique préférentielle (111).

Nous nous sommes ensuite intéressés à déterminer le mécanisme de cristallisation du NIDOS par l'utilisation conjointe des résultats expérimentaux et d'un modèle théorique développé et validé par la suite sur différents cas de cristallisation en phase solide. Ce modèle traite à la fois le phénomène de croissance cristalline par nucléation homogène et hétérogène. Nous avons donc pu accéder aux différents paramètres caractérisant la croissance cristalline des couches. La cristallisation du NIDOS est prédominée par une nucléation hétérogène suivie d'une croissance bidimensionnelle des grains. La fraction cristalline croît selon une cinétique en $t^{1.5}$. Des valeurs de la densité des grains, du rayon initial des cristallites, et de la vitesse moyenne de cristallisation ont pu être déduites.

Afin de situer l'effet de dopage, nous avons opté pour l'étude des différentes propriétés des films de NIDOS implantés bore. L'influence du dopage au bore en fonction des paramètres technologiques a été évaluée du point de vue de sa diffusion et en grande partie des valeurs de conductivités mesurées et de la structure cristalline des films. Les profils SIMS ont montré que l'azote parvient à freiner efficacement la diffusion du bore dans le NIDOS et dans la couche d'oxyde. Ceci a pour effet la diminution de la pénétration du bore dans le substrat monocristallin. Les mesures de résistivité ont montré que la conductivité des films décroît avec l'augmentation de la teneur en azote et augmente avec les paramètres de recuit et de la dose de bore. La valeur moyenne de la conductivité caractérisant un comportement conducteur des films ($\sigma \sim 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) a été obtenue pour les films recuits à 1200°C/2h avec un taux d'azote inférieur ou égal à 2% et une dose de bore de $5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Les analyses par IRTF, ont révélé que les atomes de bore interagissent avec ceux de l'azote pour former un complexe B-N, responsable d'une part, du ralentissement de la diffusion du bore, et d'autre part de la diminution de la quantité du bore électriquement actif. La concentration de ce complexe dépend fortement du taux d'azote dans les films et des durées du recuit thermique. Par observations MEB, nous avons pu évaluer l'influence des paramètres de recuit thermique et des niveaux de dopage sur la cristallinité des films: nous avons ainsi déduit que le bore électriquement actif entraîne un accroissement de la taille des grains et active la cristallisation des films, contrairement à l'azote qui apparaît comme inhibiteur de la croissance cristalline malgré la présence du bore. Cependant, l'azote devient de moins en moins néfaste pour la cristallisation des films au fur et à mesure que les paramètres de recuit thermique augmentent. Ces résultats ont montré la grande corrélation entre les propriétés électriques et structurales des films.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de définir les différentes conditions technologiques assurant l'obtention d'un matériau susceptible d'améliorer les performances de la grille. Un bon compromis est obtenu pour les conditions de base suivantes :

- Une teneur en azote inférieure ou égale à 2%,
- Une dose de bore de 5.10^{15}cm^{-2} ,
- Une réduction de l'épaisseur des films est nécessaire afin de pouvoir diminuer les bilans thermiques tout en maintenant un comportement conducteur des films.

Des résultats et conclusions de notre travail que nous prétendons être une étude détaillée des différentes propriétés des films de NIDOS dopés et non dopés bore, ressort l'intérêt de l'enrichir et le compléter en abordant différents aspects, dont principalement :

- Sur le plan scientifique, une modélisation des mécanismes physico-chimiques intervenant lors des dépôts des films et une investigation approfondie de l'influence de l'azote sur la variation des énergies libre et d'interface sur lesquelles reposent les phénomènes de transformation de phase, pour permettre l'ajustement des conditions opératoires afin d'obtenir des qualités structurales et électriques optimales pour l'application visée.

- Sur le plan technologique, il serait intéressant de réaliser des structures PolySi /NIDOS/SiO₂/Si et d'évaluer leurs fiabilités et propriétés électriques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] W.G.HAWKINS

“Polycrystalline – silicon Device technology for large area electronics “.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.33, N°. 4, (1986), p.477.

[2] B.YU, D.G.JU, W.C.LEE, N.KEPLER, T.J.KING, and C.HU

“ Gate engineering for deep-submicron CMOS transistors”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.45, (1998), p.1253.

[3] J.R.PFIESTER, F.K.BAKER, T.C.MELE, H.H.TSENG, P.J.TOBIN, J.D.HAYDEN, J.W.MILLER, C.D.GUNDERSON, and L.C.PARRILLO

“The effects of boron penetration on p⁺ polysilicon gated PMOS Devices”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.37, N°. 8, (1990), p.1842.

[4] G.HU, and R.H.BRUCE.

“Design tradeoffs between surface and buried- channel FETs”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.32, (1985), p.584.

[5] Y.H.LIN, C.L.LEE, T.I.LEI, and T.S.CHAO

“Suppression of boron penetration in PMOS by using oxide gatterring effect in poly-Si gate”.

Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, (1995), p.752

[6] N.D.ARORA, R.RIOS, and C.L.HUANG

“Modeling the polysilicon depletion effects and its impact on submicrometer CMOS circuit performance”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.42, N°.5, (1995), p.935.

[7] T.AOYAMA, K.SUZUKI, H.TASHIRO, Y.TODA, T.YAMAZAKI, Y.ARIMOTO, and T.ITO

“Boron diffusion through pure silicon oxide and oxynitride used of metal-oxide-semiconductor devices”.

J.Electrochem.Soc., Vol.140, N°. 12, (1993), p.3624.

[8] C.H.CHOI, P.R.CHIDAMBARAM, R.KHAMANKAR, C.F.MACHALA, Z.YU, and R.W.DUTTON

“Dopant profile and gate geometric effects on polysilicon gate depletion in scaled MOS”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.49, N°. 7, (2002), p.1227.

[9] J.M.SUNG, and C.Y.LU

“A comprehensive study on p^+ polysilicon gate MOSFETs instability with fluorine incorporation”.
IEEE Trans.Electron Devices, Vol.37, (1990), p.2312.

[10] C.Y.LU, and J.M.SUNG

“Negative charge induced degradation of PMOSFET's with BF_2 implanted p^+ - poly gate”.
IEEE Electron .Lett., Vol.25, (1989), p.1685.

[11] G.O.LO, D.L.KWONG, and S.LEE

“Anomalous capacitance-voltage characteristics of BF_2 implanted and rapid thermal annealed p^+ polycrystalline silicon gate metal-oxide-semiconductor structures”.
Appl.Phys.Lett., Vol.57, (1990), p.2573.

[12] S.NAKAYAMA, and T.SAKAI

“The effect of nitrogen in a p^+ polysilicon gate on boron penetration through the gate oxide”.
J.Electrochem.Soc., Vol.144, N°.12, (1997), p.4326.

[13] V.W.C.CHAN, P.C.H.CHAN, and M.CHAN

“Multiple layers of CMOS integrated circuits using recrystallized silicon”.
IEEE Electron Device Lett., Vol.22, N°.12, (2001), p.77.

[14] H.H.TSENG, P.J.TOBIN, F.K.BAKER, J.R.PFIESTER, K.EVANS, P.FEJES

“ The effect of silicon gate microstructure and gate oxide process on threshold voltage instabilities in BF_2 implanted p^+ gate p-channel MOSFETs”.
Symposium on VLSI Technology, p.111

[15] M.KODA, Y.SHIDA, J.KAWAGUCHI, and Y.KANEKO

“Improving gate oxide integrity in p^+ PMOSFET by using large grain size polysilicon gate”.
Symposium on VLSI Technology, (1993), p.471.

[16] E.SCHEID, B.DEMAUDUIT, P.TAURINES, and D.BIELLE-DASPET

“ Super large grain polycrystalline silicon obtained from pyrolysis of Si_2H_6 and annealing”.
Jpn, J.Appl.Phys., Vol.29, N°.11, (1990), p.2105.

[17] E.SCHEID, J.J.PEDROVIEJO, P.DUVERNEVIL, M.GUEYE, J.SAMITIER, A.ELHASSANI, and D.BIELLE-DASPET

“ Silicon deposited by low pressure chemical vapour deposition from Si_2H_6 : Experiments, modelling and properties”.
Mat.Sci, Eng., Vol.B17, (1993), p.72.

[18] K.NAKAZAWA

“Recrystallization of amorphous silicon films deposited by low pressure chemical vapour deposition from Si_2H_6 gas”.
J.Appl.Phys., Vol.69, N°.3, (1991), p.1703.

[19] B.YU, D.H.JU, N.KEPLER, and C.HU

“Impact of nitrogen (N₁₄) implantation into polysilicon gate on high-performance dual-gate CMOS transistors”.

IEEE Electron Device.Lett., Vol.18, N°.7, (1997), p.312

[20] J.P.COLINGE

“Silicon on insulator Technology: Materials to VLSI”.

Kluwer Academic publishers, Boston, (1991).

[21] C.Y.LIN, K.C.YUAN, C.Y.CHANG, F.M.PAN, P.F.CHOU, S.F.HUNG, and L.J.CHEN

“A comprehensive study of suppression of boron penetration by amorphous Si gate in p⁺ gate PMOS devices”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.42, (1995), p.2080.

[22] D.N.KOUVATSOS, A.T.VOUTSAS, and M.K.HATALIS

“High performance thin film transistors in large grain size polysilicon deposited by thermal decomposition of disilane”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.43, N°. 9 (1996), p.1399.

[23] M.SHUR, and M.HACK

“Physics of amorphous silicon based alloy field effect transistors”.

J.Appl.Phys., Vol.55, N°.10, (1984), p.3831.

[24] T.KAMIMS

“Polycrystalline silicon for integrated circuits and displays”.

Kluwer Academic publishers, second edition, (1998).

[25] F.MANSOUR

“Propriétés électriques et technologiques de films de silicium LPCVD fortement dopés bore”.

Thèse de Doctorat d'état, Université de Constantine, Algerie, 1996.

[26] S.E. NAIMI

“Optimisation et compréhension des performances électriques de nouvelles technologies de transistors MOS en couche mince”.

Thèse de Doctorat, Université P.Sabatier, Toulouse, France, (1996).

[27] J. STOEMENOS, N. A. ECONOMOU, L. HAJI, M. BONNEL, N. DUHAMEL and B. LOISEL

“Microstructure of poly-Si obtained by rapid thermal annealing of amorphous silicon films”.

Solid State Phenomena, Vol. 37, N°.38, (1994), p. 287.

[28] C.F.CHENG, T.C.LEUNG, M.C.POON,, C.W.KOK, and M.CHAN

“Modelling of large grain polysilicon formation under retardation effect of SPC”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.51, N°. 12, (2004), p.2205.

[29] K.W.PARK, K.T.CHO, J.Y.AHN, and D.K.CHOI

“Low-temperature crystallization of amorphous silicon using Cu Field-aided lateral crystallization at 350°C”.

Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol.33, N°7,(2004), p.1511.

[30] F.V.FARMAKIS, J.BRINI, G.KAMARINOS, C.T.ANGELIS, C.A.DIMITIRIADIS, and M.MIYASAKA

“On – current modelling of large-grain polycrystalline silicon thin film transistors”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.48, N°. 4, (2001), p.701.

[31]C.A.DIMITRIADIS, P.A.COXON, L.DOZSA, L.PAPADMITRIOUS, and N.ECONOMOU

“Performance of thin film transistors on polysilicon films grown by low pressure chemical vapor deposition at various pressures”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.39, N°.3, (1992), p.598.

[32] X.Z.BO, N.YAO, S.R.SHIEH, T.S.DUFFY, and J.C.STURM

“Large grain polycrystalline silicon films with low intragranular defect density by low temperature solid phase crystallization without underlying oxide”.

J.Appl.Phys., Vol. 91, N°.5, (2002), p.2910.

[33] M.K.RYU, J.Y.KWON, and K.B.KIM

“Solid phase crystallization (SPC) behavior of amorphous Si bilayer films with different concentration of oxygen”.

Appl.Phys. Lett., Vol.71, (1997), p.3063.

[34] M.K.HATALIS, and D.W.GREVE

“Large grain polycrystalline silicon by low temperature annealing of low pressure chemical vapor deposition amorphous silicon films”.

J.Appl.Phys., Vol.63, N°.7, (1991), p.2260.

[35] A.T.VOUTSAS, and M.K.HATALIS

“Deposition and Crystallization of a-Si Low-Pressure Chemically Vapor Deposited Films Obtained by Low-Temperature Pyrolysis of Disilane”.

J.Electrochem.Soc., Vol.140, N°.3, (1993), p.871.

[36] J.J.PEDROVIEJO POYATOS

“Films de silicium déposés par LPCVD à partir de disilane: Mécanismes de dépôt, propriétés et aptitude à la réalisation de transistors sur films minces”.

Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, France, 1993.

[37]T.KUROI, S.KUSUNOKI, M.SHIROHATA, Y.OKUMURA, M.INUISHI, N.TSZUBOUCHI

“The effect of nitrogen implantation into p⁺ poly-silicon gate on gate oxide properties”.

Symposium on VLSI Technology, (1994), p.107.

[38] K.HIBARAYASHI

“Interface states in nitrogen incorporated gate oxides”.

Appl.Phys.Lett., Vol 68, N°.14, (1996), p.1978.

[39] L.JALABERT

“Ingénierie de grille pour application à la microélectronique MOS sub-micronique”.

Thèse de Doctorat, Université P.Sabatier, Toulouse III, France, 2001.

[40] W.L.HILL, E.M.MISRA, V.MCLARTY, P.K.WORTMAN

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.43, N°. 1, (1996), p.15.

[41] Z.LIU, H.J.WANN, P.K.KO, C.HU, Y.C.CHENG

“Effects of N₂O anneal and reoxidation on thermal oxide characteristics”.

IEEE Electron Device Lett., Vol.13, N°.8, (1992), p.402.

[42] J.AHN, J.KIM, G.Q.LO, and D.L.KWONG

“Suppression of stress-induced leakage current in ultrathin N₂O oxides”.

Appl.Phys. Lett., Vol.60, N°.22, (1992), p.2809.

[43] J.HU, J.KEUHNE, T.GRIDER, M.RODDER, and I.CHEN

“A comparative pMOS study of 33Å nitrided oxides prepared by either N₂O or nitrogen implant before gate oxidation for 0.18-0.13 μm CMOS Technologies”.

Symposium on VLSI Technology, Systems and application, (1997), p.167.

[44] T.S.CHAO, M.C.LIAW, C.H.CHU, and C.Y.CHANG

“Mechanism of nitrogen coimplant for suppressing boron penetration in P⁺ polycrystalline silicon gate of p metal-oxide-semiconductor field effect transistor”.

J.Appl.Phys.Lett., Vol.69, N°.12, (1996), p.1781.

[45] Y.WU, and J.HWU

“Characterization of metal-oxide-semiconductor capacitors with improved gate oxide by repeated thermal annealing in N₂O”.

J.Vac.Sci.Technol., Vol.B12, N°4, (1994), p.2400.

[46] J.AHN, A.JOSHI, G.LO, and D.KWONG

“Time dependent dielectric breakdown characteristics of N₂O oxide under dynamic stressing”.

IEEE Electron Device Lett., Vol.13, N°.18, (1992), p.513.

[47] E.P.GUSEV, H.C.LU, E.GARFUNKEL, T.GUSTAFSSON

“Nitrogen engineering of ultrathin oxynitrides by a thermal NO/O₂/NO process”.

J.Appl.Phys., Vol.84, N°.5, (1998), p.2980.

[48] L.HAN, D.WRISTERS, M.BHAT, and D.KWONG

“Highly suppressed boron penetration in NO-Nitrided SiO₂ for p⁺ polysilicon gated MOS devices applications”.

IEEE Electron Devices Lett., Vol.16, (1995), p.3198.

[49] D.LIN, J.CABLE, and J.WOO

“Temperature and electric field characteristics of time dependent dielectric breakdown for silicon dioxide and reoxidized nitrided oxide”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.42, (1995), p.1329.

[50] M.GBHAT, J.KIM, J.YAN, G.YOON, L.HAN, and D.KWONG

“MOS characteristics of ultrathin NO-grown oxynitrides”.

IEEE Electron Devices Lett., Vol.15, N°.10, (1994), p.513.

[51] F.C.EVERTEYN and B.H.PUI

“Influence of AsH₃, PH₃ and B₂H₆ on the growth rate and resistivity of polycrystalline silicon films a SiH₄-H₂ mixture”.

J.Electrochem.Soc., Vol.120, (1973), p.106.

[52] C.AZZARO

“Analyse et simulation du fonctionnement des réacteurs de LPCVD”.

Thèse de l’Université, INP-IGC, Toulouse-France, (1991).

[53] B.S.MEYERSON

“Phosphorus doped polycrystalline silicon via LPCVD, II-surface interactions of the silane (phosphine) silicon system”.

J.Electrochem.Soc., Vol.131, N°.10,(1984), p.2367.

[54] P.TEMPLE-BOYER

“Nouveaux procédé d’obtention d’oxynitride de silicium”.

Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, France, 1995.

[55] P.TEMPLE-BOYER, L.JALABERT, and LMASAROTTO

“Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low pressure chemical vapour deposition from silane and ammonia”.

J.Vac.Sci.Technol., Vol.A18, N°.5, (2000), p.2389.

[56] S.M.ZSE

“VLSI Technology”.

2nd Edition, Murray Hill, New Jersey, (1988).

[57] R.MAHAMDI

“Etude de la distribution et de l’activation après traitement thermique des dopants des films SiLPCVD dopes bore et codopés bore-azote à des fortes concentrations”.

Thèse de Doctorat d’état, Université de Constantine, Algérie, 2003.

[58] B.AGIUS and M.FROMENT

“Surfaces interfaces et films minces, observation et analyse”.

Bordas, Paris, (1990), p.470.

[59] D.C.JOY

“Scanning Electron Microscopy in materials science and technology: A comprehensive treatment”.
Weinheim, New York, (1992).

[60] B.E. WARREN

“X-Ray diffraction ‘’.
Addison-Wesley publishing Company.

[61] S.PERKOWITZ

“Optical characterisation of semiconductor’’.
Acod.Press., London, (1993).

[62] J.R.FERRARO and K.KRISHNNAN

“Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy’’.
Acod.Press., SanDiego, (1990).

[63] P.SIGMOND

“Sputtering by particle bombardment’’.
J.App.phys., Vol.47, Spring Verlag, Berlin, (1987), p.9.

[64] B.GAUTIER

“Etude de la résolution en profondeur lors de l’analyse par spectrométrie de masse d’ions secondaires. Détermination de la fonction de résolution pour le bore dans le silicium, mise au point d’une procédure de déconvolution et applications’’.
Thèse de Doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon, (1997).

[65] S.R.BRYAN, W.S.WOODWARD, R.W.LIUTEN, and D.P.GRIFFIS

“Secondary ion mass spectrometry/ digital imaging for the tree dimensional chemical characterisation of solid state devices’’.
J.Vac.Sc.Technol., Vol.A3., (1985), p.2101.

[66] G.SLODZIAN

“Microscopie ionique par émission secondaire ’’.
Laboratoire de physique des solides, Orsay, (1972).

[67] H.BOURIDAH, F.MANSOUR, R.MAHAMDI, and P.TEMPLE-BOYER

“Study of nitrogen doped silicon films used for p⁺ polysilicon gates’’.
IEEE Proceeding of The 16th International Conference on Microelectronics (ICM 2004), ISBN 0-7803-8656-6, (2004), Hammamat (Tunisia), p.578.

[68] H.BOURIDAH, F.MANSOUR, R.MAHAMDI, and P.TEMPLE-BOYER

“Electrical and structural characterization of nitrogen doped silicon films deposited by LPCVD at low temperature’’.
IEEE Proceeding of The 3rd International Conference on Systems and devices (SSD’05), ISBN 9973-959-01-9, Volume IV, Sousse (Tunisia), (2005).

[69] P.J.ASHBY

“Diffusion of N in Si”.

Properties of silicon, EMIS.Data reviews series N°.4 An INSPEC Publication, (1988).

[70] Y.YATSURUGI, N.AKAIYAMA, Y.ENDO, and T.NOZAKI

“ Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon”.

J.Electrochem.Soc., Vol.120, (1973), p.975.

[71] T.ABE, H.HARADA, N.OZAWA, and K.ADOMI

“Deep level generation- annihilation in nitrogen doped FZ crystal”.

Mat.Res.Soc.Symp.(USA)., Vol.59, (1986), p.537.

[72] P.V.PAVLOV, E.I.ZORIN, D.I.TETEBEBAUM, and A.F.KHOKHLOV

“Nitrogen as dopant in silicon and germanium”.

Phys.Status Solidi (Germany), Vol.35, (1976), p.11.

[73] H.J.STEIN

“Nitrogen in crystalline Si”.

Mat.Res.Soc.Symp.Proc.(USA)., Vol.59, N°.35, (1986), p.523.

[74] A.CLARK, J.D.MACDOOGALL, D.E.MANCHESTER, P.E.ROGHAN, and F.W.ANDERSON

Bull.Amer.Phys.Soc.(USA)., Vol.13, (1986), p.376.

[75] A.L.FRIPP

“Dependence of resistivity on doping level of polycrystalline silicon”.

J.Appl.Phys., Vol.46, (1975), p.1240.

[76] K.SUZUKI, N.MIYAT, K.KAWAMURA

“Resistivity of heavily doped polycrystalline silicon subjected to furnace annealing”.

Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, (1995), p.1748.

[77] J.Y.W.SETO

“The electrical properties of polycrystalline silicon films”.

J.Appl.Phys., Vol.46, (1975), p.5247.

[78] T.I.KAMINS

“Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon”.

J.Appl.Phys., Vol.42, (1971), p.4357.

[79] T.I.KAMINS

“Structure and properties of LPCVD silicon films”.

J.Electrochem.Soc., Vol.127, (1980), p.686.

[80] M.LEMITI, S.AUDISIO, B.BALLAUD

“Evolution de la taille des grains du silicium polycristallin pendant les traitements thermiques ou oxydation”.

Rev.Phys.Appl., Vol.24, (1989), p.133-41.

[81] T.EHARA

“Electron spin resonance study of nitrogen doped microcrystalline silicon and amorphous silicon”.

Applied Surface Science, Vol.113, (1997), p.126.

[82] S.DREER and P.WILHARTITZ

“Critical evaluation of the state of the art of the analysis of light elements in thin films demonstrated using the examples of SiO_xN_y and AlO_xN_y films”.

Pure Appl.Chem., Vol.76, N°.6, (2004), p.1161.

[83] S.K.GHOSH and T.K.HATWAR

“Synthesis and physicochemical characterization of silicon”.

Thin Solid Films., Vol.166, (1988), p.359.

[84] D.YANG, R.FAN, L.LI, and D.QUE

“Donor formation in nitrogen doped silicon”.

J.Appl.Phys., Vol.80, N°.3, (1996), p.1493.

[85] W.K.HAN, G.R.HAN, S.S.FAN, and B.L.GU

“Effect of nitrogen and hydrogen on the crystallization of nanocrystalline silicon”.

Chin.Phys.Lett., Vol.14, (1997), p.682.

[86] E.F.KENNEDY, L.CSEPREGI, J.W.MAYER, and T.W.SIGMON

“Influence of ^{16}O , ^{12}C , ^{14}N , and noble gases on the crystallization of amorphous Si layers”.

J.Appl.Phys., Vol.48, N°.10, (1997), P.4241.

[87] H.WEE, C.LEE, S.C.SHIN

“Growth mechanism of crystallites in the mixed phase silicon films deposited by low pressure chemical vapour deposition”.

Thin Solid Films, Vol.376, (2000), p.38.

[88] Y.ZHANG, T.Y.ZHANG, M.WONG, and Y.ZOHAR

“Rapid thermal annealing of polysilicon thin films”.

Journal of micromechanical systems, Vol.7, N°.4, (1998) p.356.

[89] S.H.WON, J.H.YOON, and J.JANG

“Study of polycrystalline silicon films deposited by inductively coupled plasma chemical vapor deposition”.

Journal of the Korean Physical Society, Vol.39, N°.1, (2001), p.123.

[90] M.GUENDOZ

“Cristallisation thermique en phase solide du silicium amorphe déposé par LPCVD ; Effet de la nature du substrat”.

Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, France, 1990.

[91] K.ZELLAMA

“Contribution à l’étude des transports atomiques dans les semiconducteurs amorphes du groupe IV”.

Thèse de Doctorat d’Etat, Université de Paris Sud, France, (1981).

[92] J.W.CHRISTIAN

“Phase transformation physical Metallurgy”.

Ed.P.W.Cahn, North Holland, HY, Chap.X., (1970).

[93] R.SINCLAIR, J.MORGIEL, A.S.KIRTIKAR, L.W.WU, and A.CHIANG

“Direct observation of crystallization in silicon by In situ high resolution electron microscopy”.

Ultramicroscopy, Vol.51, (1993), p.41.

[94] C.SPINELLA, S.LOMBARDO, and F.PRIOLO

“Crystal grain nucleation in amorphous silicon”.

J.Appl.Phys., Vol.84, (1998), p.5383.

[95] M.AVRAMI

“Kinetics of phase change. I General theory”.

J.Chem.Phys., Vol.7, (1939), p.1103.

[96] M.AVRAMI

“Kinetics of phase change. II Transformation – Time relations for random distribution of nuclei”.

J.Chem.Phys., Vol.8, (1940), p.212.

[97] M.AVRAMI

“Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III”.

J.Chem.Phys., Vol.9, (1941), p.177.

[98] A.N.KOLMOGOROV

IZV.Akad.Nank.SSR.Ser.Fiz.Mat.Nank., Vol.3, (1937), p.355.

[99] W.A.JOHNSON and R.F.MEHL

Trans.Am.Inst.Min.Metall.Pet.Eng., Vol.135, (1939), p.135.

[100] V.SESSA, M.FANFONI, and M.TOMELLINI

“Validity of Avrami’s kinetics for random and nonrandom distributions of germs”.

Phys.Rev.B., Vol.54, (1996), p.836.

[101] M.FONFONI and M.TOMELLINI

“Beyond the Kolmogorov Johnson Mehl Avrami kinetics inclusion of the spatial correlation”.

Eur.Phys.J.B., Vol.34, (2003), p.331.

[102] C.W.VANSICLEN

“Random nucleation and growth kinetics”.

Phys.Rev.B., Vol.54, (1996), p.14845.

[103] M.CASTRO, F.D.ADAME, A.SANCHEZ, and T. RODRIGUEZ

“Model of crystallization kinetics: Deviation from Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami kinetics”.

Appl.Phys.Lett., Vol.75, N°.15, (1999), p.2205.

[104] P.GERMAIN, K.ZELLAMA, S.SQUELARD, and J.C.BOURGOIN

“Crystallization in amorphous germanium”.

J.Appl.Phys., Vol.50, N°.11,(1979), p.6986.

[105] R.BISARO, J.MAGARINO, K.ZELLAMA, S.SQUELARD, P.GERMAIN, and J.F.MOREHANG

“Solid phase crystallization kinetics in doped a-Si chemical vapor deposition films”.

Phys.Rev.B., Vol.31, N°.65, (1985), p.3568.

[106] K.ZELLAMA, P.GERMAIN, S.SQUELARD, and J.C.BOURGOIN

“Crystallization in amorphous silicon”.

J.Appl Pys., Vol.50, N°.11, (1979), p.6995.

[107] M.K.HATALIS and D.GREVE

“Large grain polycrystalline silicon by low temperature annealing of low pressure chemical vapour deposited amorphous silicon films”.

J.Appl.Phys., Vol.63, N°.7, (1988), p.2260.

[108] A.T.VOUTSAS and M.K.HATALIS

“Experimental and theoretical study of the crystallization of chemical vapour deposited mixed phase silicon films”.

J.Appl.Phys., Vol.76, N°.2, (1994), p.777.

[109] P.GERMAIN, S.SQUELARD, and J.C.URGOIN

“Crystallization kinetics of amorphous germanium”.

J.Appl.Phys., Vol.48, N°.5, (1977), p.1909.

[110] K.NAKAZAWA, K.TANAKA, S.SUYAMA, K.KATO, and S.KONDA

SID 90 Digest, (1990), p.311.

[111] K.NAKAZAWA and K.TANAKA

“Effect of substrate temperature on crystallization of plasma chemical deposition amorphous silicon films”.

J.Appl.Phys., Vol.68, N°.3, (1990), p.1029.

[112] M.CASTRO

“Phase-field approach to heterogeneous nucleation”.

Phys.Rev.B., Vol.67, (2003), p.35412.

[113] M.CASTRO, A.SANCHEZ, T.D.ADAM

“Lattice model for kinetics and grain size distribution in crystallization”.

Phys.Rev.B., Vol.61, N°.10, (2000), p.6579.

[114] P.MUNSTER

“Silicium intrinsèque et dopé in situ déposé amorphe par SPCVD puis cristallisé en phase solide”.

Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, (2001).

[115] H.BOURIDAH, F.MANSOUR, R.MAHAMDI, and P.TEMPLE-BOYER

“Study of electrical and structural properties of boron doped polysilicon films with a low nitrogen content”.

Journal of Materials Science, Vol.40, N°.6, (2005), p.1405.

[116] F.MANSOUR, H.BOURIDAH, R.MAHAMDI, and P.TEMPLE-BOYER

“Thermal annealing effect on the properties evolution of boron implanted NIDOS film”.

Proceeding of the 3rd International Conference on The coating in Manufacturing Engineering, ISBN 960-431-826-8, (2002), Thessaloniki, Greece, p.539.

[117] H.BOURIDAH, F.MANSOUR, R.MAHAMDI, and P.TEMPLE-BOYER

“Study of electrical and structural properties of boron doped SiN_x films”.

International Conference on the Physics, Chemistry and Engineering of Solar Cells (SCCELL 2004), 13-15 Mai (2004), Badajoz (Spain).

[118] H.BOURIDAH, F.MANSOUR, R.MAHAMDI, and P.TEMPLE-BOYER

“Effet de la teneur en azote sur les films SiN_x implantés bore”.

3^{eme} Congrès International en Sciences et Geni des Matériaux (CISGM 3), 25-27 Mai (2004), Jijel (Algerie).

[119] H.BOURIDAH, F.MANSOUR, R.MAHAMDI, and P.TEMPLE-BOYER

“The effect of nitrogen on NIDOS films”.

International Symposium on Multifunctional and Functionally Graded Materials (FGM 2004), July 11-14 (2004), Leuven (Belgium).

[120] K.SUZUKI and R.SUDO

“Condition ion implantation into thin amorphous Si layers for suppressing threshold voltage shift”.

Solid-State Electronics, Vol.44, (2000), p.1043.

[121] J.R.PFIESTER, L.C .PARRILLO, and F.K.BAKER

“A physical model of boron penetration through thin gate oxides from p⁺ polysilicon gate”.

IEEE Electron Device Lett., Vol.11, N°.6, (1990), p.247.

[122] K.S.KRISCH, M.L.GREEN, F.H.BAUMANN, D.BRASEN, L.C.FELDMAN, and L.MANCHANDA

“Thickness dependence of boron penetration through O₂- and N₂O- grown gate oxides and its impact on threshold voltage variation ”.

IEEE Trans.Electron Devices, Vol.43, N°.6, (1996), p.982.

[123] G.HOBLER, J.BEVK, and A.AGARWAL

“Channelling of low- energy implanted ions through the poly-Si gate”.

IEEE Electron Device Lett., Vol.20, N°.7, (1999), p.357.

[124] Z.J.MA, J.C.CHEN, Z.H.LIU, J.T.KRICK, Y.C.CHENG, C.HU, and P.K.KO

“Suppression of boron penetration in p⁺ polysilicon gate p-MOSFET’s using low temperature gate oxide N₂O anneal”.

IEEE Electron Device Lett., Vol.15, N°.3, (1994), p.109.

[125] F.MANSOUR, R.MAHAMDI, L.JALABERT, and P.TEMPLE-BOYER

“Boron diffusion into nitrogen doped silicon films for p⁺ polysilicon gate structures”.

Thin Solid Films, 434/1-2, (2003), p.152.

[126] C.A.DIMITRIADIS, N.A.ECONOMU, and P.A.COXON

“Field effect conductance activation energy in an undoped polycrystalline silicon thin film transistor”.

Appl.Phys.Lett., Vol.59, (1991), p.172.

[127] T.MOHAHED-BRAHIM, M.SAPRET, K.KIS-SION, L.HAJI, O.BONNAUD, D.LOUER, and A.HADJAJ

“Effect of the starting amorphous structure on the solid phase crystallization of silicon”.

Philosophical Magazine B, Vol.76, N°.2, (1997), p.193.

[128] M.SAITO, M.AOMORI, and H.KUWANO

“Effects of hydrogen passivation on the electrical conduction in undoped polycrystalline silicon films”.

J.Appl.Phys., Vol.81, N°.2, (1997), p.754.

[129] S.ARONOWITZ, V.ZUBKOV, H.POCHNER, and J.KIMBAL

“Activation of group III combinations in silicon and modifications introduced by nitrogen”.

J.Vac.Sci.Technol.B., Vol.20, N°.1, (2002), p.230.

[130] K.Z.AHMED, P.A.KRAUS, C.OLSEN, S.HUNG, and F.NOURI

“Observation of nitrogen enhanced doping deactivation at the polysilicon-oxynitride interface of pMOSFETs with 12-Å gate dielectrics”.

IEEE Electron Device Lett., Vol.24, N°.7, (2003), p.445.

[131] M.TAKAYANAGI-TAKAGI, H.YOSHIMURA, and Y.TOYOSHIMA

“Increase of parasitic resistance of pMOSFET’s due to nitrogen atoms incorporation into silicon substrate by N₂O oxynitride dielectric process”.

International Electron Devices Meeting (IEDM) Technical Digest, (1997), p.235.

[132] L.CSEPREGI, E.F.KENNEDY, T.J.GALAGHER, J.W.MAYER, and T.W.SIGMON

“Reordering of amorphous layers of Si implanted with ³¹p, ⁷⁵As and ¹¹B ions ”.

J.Appl.Phys., Vol.48, N°.10, (1977), p.4234.

[133] A.LIETOILA, A.WAKITA, T.W.SIGMON, and J.F.GIBBONS

“Epitaxial regrowth of intrinsic ³¹P-doped and compensated (³¹p⁺ ¹¹B-doped) amorphous Si”.

J.Appl.Phys., Vol.53, N°.6, (1982), p.4399.

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de couches de silicium dopé in situ azote et des couches de silicium codopé bore et azote, en vue de leurs intégrations dans la structure MOS afin de remédier aux problèmes causés par la diffusion accélérée du bore dans les grilles p⁺MOS. Les films de silicium dopé azote ou NIDOS (Nitrogen Doped Silicon) sont déposés à l'état amorphe par décomposition chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) d'un mélange de disilane (Si₂H₆) et d'ammoniac (NH₃) à basse température (480°C). Ces films sont ensuite cristallisés en phase solide. Nous visons ainsi à coupler les avantages liés à la structure de silicium polycristallin à gros grains et ceux relatifs à la présence de l'azote dans cette structure.

La caractérisation électrique des films de NIDOS en fonction des paramètres de recuit et des niveaux de dopage à l'azote a permis de mettre en évidence l'effet du traitement thermique et de la quantité d'azote sur la conductivité des films. Pour des températures inférieures ou égales à 1000°C, nous avons observé un comportement résistif des films qui s'accroît avec l'accroissement des taux d'azote. Ceci nous a conduit à entretenir des budgets thermiques plus importants pour une éventuelle amélioration des propriétés électriques et structurales des films. Il s'avère qu'à des températures de 1100 et 1200°C, la résistivité des films décroît avec l'augmentation des paramètres de recuit et des taux d'azote dans les films. Ces résultats confirment d'une part l'influence de l'azote sur la cristallinité des films et d'autre part l'ambivalence de cette impureté dans le silicium. En effet, à très haute température les atomes d'azote agissent principalement comme des impuretés de type N. Sous ces conditions de recuit, la plus faible valeur de la résistivité mesurée est de $\rho = 2.5.10^{-2}\Omega.cm$.

Les analyses par Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) réalisées sur les films de NIDOS ont révélé l'apparition d'une liaison Si-N à 460cm⁻¹ dont la densité dépend de la quantité d'azote et du traitement thermique. Nous avons observé un accroissement de la concentration des paires Si-N avec l'augmentation du taux d'azote et une réduction du nombre de ces paires après recuit à haute température. Ceci explique la diminution des valeurs de résistivité avec l'augmentation des durées et températures de recuit.

La caractérisation structurale des films de NIDOS a été réalisée au moyen des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et des analyses par diffraction des rayons X (DRX). Les images MEB, ont montré la transformation, après recuit des films de NIDOS en une structure typiquement polycristalline à gros grains dont la taille excède 1µm. Les observations MEB, ont montré une croissance cristalline activée par la température et la durée de recuit, et inhibée par les taux d'azote les plus importants. Les spectres de diffraction de rayons X des films de NIDOS, ont montré que le silicium dopé azote cristallise selon trois directions cristalline, à savoir les directions (111), (220) et (311), avec une nette texture (111). Ces résultats qui ont montré un accroissement des intensités diffractées durant les traitements sont en bonne corrélation avec les observations MEB. L'étude de la cinétique de cristallisation des films de NIDOS a montré que La cristallisation du NIDOS est prédominée par une nucléation hétérogène suivie d'une croissance bidimensionnelle des grains. Des valeurs de la densité de grains, du rayon initial des cristallites et de la vitesse moyenne de cristallisation ont pu être déduites.

L'étude des différentes propriétés des films de NIDOS implantés bore a été précédée par le développement d'un modèle analytique traitant le décalage de la tension de seuil dans les structures p⁺MOS, à travers lequel, nous avons montré l'effet indésirable de la pénétration du bore sur la stabilité de la tension de seuil. La comparaison entre les profils SIMS de diffusion du bore dans le silicium dépourvu d'azote et ceux relatifs à la diffusion du bore dans le NIDOS, a montré que l'azote parvient à freiner efficacement la distribution du bore dans la couche de NIDOS et dans la couche d'oxyde sous-jacente.

L'étude des propriétés électriques des films de NIDOS implantés bore, a montré un comportement résistif des films recuits à des températures de 850 et 1000°C. La résistivité de ces films tend à augmenter avec le taux d'azote, révélant une faible activation des atomes de bore en présence d'azote. Pour les films recuits à très haute température (1100°C), les résultats ont montré une nette amélioration de la conductivité. La valeur de la conductivité caractéristique d'un comportement conducteur des films ($\sigma \sim 10^2 (\Omega cm)^{-1}$) a été décelée pour une température de 1100°C, une dose de bore de $5.10^{15} cm^{-2}$ et des taux d'azote inférieurs ou égales à 2%. Les spectres d'absorption IRTF des couches ont montré l'apparition d'un complexe B-N à 670cm⁻¹ du freinage et de la désactivation du bore, dont la densité dépend essentiellement de la quantité d'azote dans les films et des durées de recuit.

La caractérisation structurale au moyen des observations MEB a mis en évidence la forte corrélation entre les propriétés électrique et structurale des films. Une très faible cristallisation a été observée pour les films recuits à une température de 850°C pour un taux d'azote aussi faible que 1%. Ces résultats ont montré une importante cristallisation des films recuits à 1100°C et qui ont présenté une structure polycristalline à gros grains. La plus grande taille des grains (2.9µm) est obtenue pour le film recuit pendant une durée de 2h et contenant la plus faible teneur en azote (1%) et la plus forte dose de bore ($5.10^{15} cm^{-2}$).

Mots clés : structure CMOS, silicium dopé azote, résistivité, analyses IRTF, image MEB, DRX, croissance cristalline, cinétique de cristallisation, structure polycristalline, taille des grains.

Study of properties of nitrogen doped silicon thin films obtained by LPCVD and boron implanted for polysilicon gate of MOS transistors

Summary

This work aims to the study of an in situ nitrogen doped films and nitrogen and boron codoped silicon layers for their integrations in the MOS structure in order to cure the problems caused by the boron accelerated diffusion in the p+ MOS gate structure. The Nitrogen Doped Silicon films called also NIDOS were deposited by low-pressure chemical vapour deposition (LPCVD) from disilane Si_2H_6 and ammonia NH_3 at low temperature (480°C). These films are then crystallized by solid phase crystallization. We aim thus, to couple the advantages related to the polycrystalline silicon with a large grains size and those relating to the nitrogen presence on this structure.

The electrical characterization of NIDOS films according to the annealing parameters and to the nitrogen doping levels made it possible to highlight the effect of the thermal treatment and the nitrogen amount on the films conductivity. For temperatures lower or equal to 1000°C , we have observed a resistive behaviour of films, which is accentuated with the increase in the nitrogen rates. This led us to maintain the more significant thermal budgets for a possible improvement of the electrical and the structural properties of films. Results showed that at temperatures of 1100 and 1200°C , the films resistivity decreases with the increase in the parameters of annealing and the nitrogen rates in films. These results confirm on the one hand the influence of nitrogen on the crystallinity of films and on the other hand the ambivalence of this impurity in silicon. Indeed, at very high temperature the nitrogen atoms act mainly as N type impurities. Under these conditions of annealing, the low value of the measured resistivity is of $\rho = 2.5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.

Fourier Transform Infrared Spectrometry measurements (FTIR) revealed the appearance of a Si-N bond to 460cm^{-1} , which the density depends on the nitrogen quantity and on the thermal treatment. We observed an increase in the concentration of the Si-N pairs with the increase in the nitrogen rate and a reduction of the number of these pairs after high annealing temperature. This explains the reduction in the resistivity values with the increase in the annealing durations.

The structural characterization of NIDOS films was carried using the Scanning Electronic Microscopy (SEM) observations and the x-rays diffraction analysis. The SEM images showed the transformation of NIDOS films after annealing in a typically polycrystalline structure with large grains size exceeds $1\mu\text{m}$. These observations showed a crystalline growth activated by the annealing temperature and duration, and inhibited by the most significant nitrogen rates. The XRD intensity exhibits (111), (220) and (311) crystalline peaks, and the (111) peak is dominant. These results, which showed an increase in the intensities diffracted during the thermal treatments, are in strong correlation with the SEM observations. The study of the crystallization kinetics of NIDOS films showed that the crystallization of NIDOS is dominated by an heterogeneous nucleation followed by a two-dimensional grains growth. The grains density Value, The initial crystallites radius and the mean crystallization rate could be deduced.

The study of the various properties of boron implanted NIDOS films was preceded by the development of an analytical model treating the shift of the threshold voltage in the p+MOS structures, through which, we showed the adverse effect of boron penetration on the threshold voltage stability. The comparison between the SIMS profiles of boron diffusion in nitrogen un-doped silicon and those relating to the boron diffusion in NIDOS showed that the nitrogen can effectively suppress boron distribution in NIDOS film and in the oxide layer.

The study of the electrical properties of films showed a resistive behaviour of boron doped NIDOS films annealing at temperatures of 850 and 1000°C . The resistivity of these films tends to increase with the nitrogen rate, revealing a weak activation of the boron atoms in the presence of nitrogen. For films annealed at very high temperature (1100°C), the results showed a clear improvement of conductivity. The value of conductivity characteristic of a conducting behaviour of films ($\sigma \sim 10^2 (\Omega\text{cm})^{-1}$) was detected for a temperature of 1100°C , a boron amount of $5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ and nitrogen content less or equal than 2%. The FTIR absorption spectra showed the appearance of a B-N complex to 670cm^{-1} responsible of the boron deactivation. The density of this complex depends principally on the nitrogen quantity in films and on the annealing durations.

The structural characterization using the SEM observations highlighted the strong correlation between the electrical and the structural properties of films. A very weak crystallization was observed for the film annealed at a temperature of 850°C for a nitrogen rate as weak as 1%. These results showed a significant crystallization of films annealed at 1100°C and characterized by a large grains size polycrystalline structure. The largest grains size ($2.9\mu\text{m}$) is obtained for film annealed during 2h and containing the lowest nitrogen content (1%) and the strongest boron amount ($5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$).

Key words: CMOS structure, nitrogen doped silicon, resistivity, FTIR analysis, SEM image, XRD, crystalline growth, kinetics of crystallization, polycrystalline structure, grains size.