

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 : Matériaux semi-conducteurs en biomédecine

Présentée par :

SACI Lynda

Intitulée

ETUDE DE LA DIFFUSION ET DE LA REDISTRIBUTION DU BORE DANS DES FILMS BICOUCHES PolySi/NIDOS DESTINES A DES STRUCTURES MOS

Soutenue le : 07/07/2009.

DEVANT LE JURY :

Présidente :	Mme. F. MANSOUR	Prof. Université de Constantine.
Rapporteur :	M. R. MAHAMDI	M.C. Université de Batna.
Examineur :	Mme. S. LASSOUED	Prof. Université de Constantine.
Examineur :	M. A. MAHDJOUR	Prof. Université Oum El-Bouaghi.
Examineur :	M. A. BENHAYA	M.C Université de Batna.

*Ce travail a été réalisé avec l'appui du projet de coopération :
CNRS (LAAS-CNRS de Toulouse) /DEF (LEMEAMED, Université de Constantine).*

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Madame *Farida MANSOUR*, Professeur au Département d'Electronique Université Mentouri, Constantine. Directrice du Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales (LEMEAMED), pour m'avoir intégré dans son laboratoire, pour les conseils qu'elle m'a prodigué tout au long de ce travail de thèse et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury.

Mes plus vifs remerciements vont à mon encadreur de thèse, Monsieur *Ramdane MAHAMDI*, Maître de Conférences au Département d'Electronique, Université de Batna, membre au laboratoire LEMEAMED, pour avoir proposé et dirigé ce travail efficacement, ses remarques et conseils fructueux. Je lui témoigne ma profonde reconnaissance pour son soutien constant, ses encouragements et sa patience ainsi que sa disponibilité qui a fortement contribué à mener à bien mon travail et à faire de ces quatre années de thèse une période très enrichissante.

Je suis très reconnaissante envers les membres de jury de thèse :

- Madame *Saida LASSOUED*, Professeur à l'Université Mentouri, Constantine, pour avoir accepté d'examiner mon travail.
- Monsieur *Abdelhakim MAHDJOUR*, Professeur à l'Université Oum El Bouaghi, qui m'a fait l'honneur de venir pour faire partie du jury
- Monsieur *Abdelhamid BENHAYA*, Maître de Conférences à l'Université de Batna, pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

Mes remerciements sont également adressés à :

- Messieurs *Pierre TEMPLE-BOYER*, *Emmanuel SCHEID* et *Laurent JALABERT* du LAAS-CNRS de Toulouse, pour leur collaboration technique dans le cadre de la coopération DEF/CNRS et pour les nombreuses discussions scientifiques qui ont enrichi ce travail.

- Monsieur *Mohammed-Salah AIDA*, Professeur au Département de physique, Université Mentouri, Constantine, pour ses conseils et ses discussions enrichissantes et précieuses.
- Monsieur *Salah. SAHLI*, Professeur au Département d'Electronique, Université Mentouri, Constantine, pour ses conseils et surtout son aide à la réalisation des expérimentations FTIR.
- Monsieur *Najim MERABTINE*, Professeur au Département d'Electronique, Université Mentouri, Constantine, pour son amabilité et son entière disponibilité.
- Monsieur *Hachemi BOURIDAH*, Maître de Conférences à l'Université de JIJEL pour m'avoir aidé à la réalisation de la diffraction des rayons X.
- Monsieur *Azzedine BELLEL*, Maître de Conférences à l'Université de Constantine pour, sa disponibilité dans la progression de ce travail.
- Monsieur *Abdelmalek KHEZZAR*, Professeur au Département d'Electrotechnique, Université Mentouri, Constantine pour son soutien, ses conseils, ses encouragements et son aide au cours de la réalisation de ce travail.
- Les membres du Laboratoire de Physique de l'Université de Skikda.
- Les membres du Laboratoire de Physique de l'Université de Constantine.
- Tous les membres de notre laboratoire LEMEAMED, pour leur aide scientifique précieuse et leur sympathie et disposition.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, techniquement ou moralement, à l'avancement de ce travail.

À mes très chers parents

À mon mari

À mon frère et mes sœurs

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
---	---

Chapitre I: Elaboration et méthodes de caractérisation des films bicouches

I. INTRODUCTION.....	11
II. CHRONOLOGIE DE LA PROPOSITION DU SUJET ET POSITION DES PROBLEMES.	11
III.STRUCTURE DE SILICIUM.....	15
III.1 Silicium monocristallin	15
III.2 Silicium amorphe	16
III.3 Silicium polycristallin.....	16
IV. FOUR DE DEPOT	18
IV.1 Généralités sur les dépôts CVD.....	18
IV.2 Le réacteur annulaire	19
IV.3 Dopage in-situ	20
V. RECUITS THERMIQUES	22
V.1 Généralités	22
V.2 Four CARBOLITE MTF	22
V.3.Générateur d'azote.....	24
V.4 Etude expérimentale du recuit	24
VI. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES	26
VI.1 Films poly1/poly2.....	27
VI.2 Films polySi/NIDOS	27
VII. METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS	29
VII.1 Caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes.....	29
VII.1.1 <i>Principe</i>	29
VII.1.2 <i>Montage expérimental</i>	29

VII.2 Caractérisation physico-chimique par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	31
VII.2.1 <i>Principe</i>	32
VII.2.2 <i>Interpretation d'un spectre infrarouge</i>	34
VII.3 Caratérisation par diffraction des rayons X	35
VII.3.1 <i>Principe</i>	35
VII.3.2 <i>Appareillage</i>	37
VIII. CONCLUSION.....	37
IX. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....	38

Chapitre II : Eude experimentale de la diffusion et de la redistribution du bore dans des films bicouches par la technique SIMS

I. INTRODUCTION.....	43
II. SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (SIMS)	43
II.1 Principe de la technique SIMS.....	44
II.2 Analyse et détection de l'impureté dopante	46
III. ETUDE DES PROFILS SIMS EXPERIMENTAUX	47
III.1 Profils SIMS des films poly1/poly2	47
III.1.1 <i>Film non recuit</i>	47
III.1.2 <i>Films recuits</i>	48
III.2 Profils SIMS des films polySi/NIDOS.....	50
III.2.1 <i>Film non recuit</i>	50
III.2.2 <i>Films recuits.</i>	51
III.3 Effet des conditions de recuit sur la diffusion du bore dans les deux séries de films..	52
IV. SEGREGATION DU BORE A L'INTERFACE PolySi/NIDOS	58
IV.1 Etude théorique du coefficient de ségrégation du bore à l'interface polySi/NIDOS. .	58
IV.2 Calcul de la concentration du bore à l'interface polySi/NIDOS	60
IV.3 Calcul du coefficient de ségrégation du bore dans les films polySi/NIDOS	63
V. CONCLUSION.....	65
VI. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	66

Chapitre III : Modélisation de la diffusion du bore dans les films bicouches à base de polysilicium

I. INTRODUCTION.....	70
II. EQUATIONS DE FICK	70
II.1 Effet du champ électrique	72
II.2 Effet des différentes lacunes sur le coefficient de diffusion	74
II.3 Effet du pourcentage d'activation sur l'expression du flux	74
II.4 Effet de la diffusion et de la recristallisation du bore sur l'expression du flux	75
II.5 Expression générale du flux des films bicouches	75
II.6 Equation de la diffusion du bore dans les films bicouches.....	75
II.6.1 <i>Films poly1/poly2</i>	75
II.6.2 <i>Films polySi/NIDOS</i>	76
III. RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS DE FICK	77
III.1 Méthode numérique	77
III.2 Forme analytique du profil initial des films poly1/poly2 et polySi/NIDOS	78
III.2.1 <i>Film poly1/poly2</i>	78
III.2.2 <i>Film polySi/NIDOS</i>	79
III.3 Critère de convergence	80
IV. MODELISATION DE LA DIFFUSION DU BORE DANS LES FILMS BICOUCHES.....	81
IV.1 Superposition des profils théoriques et expérimentaux des films poly1/poly2.....	82
IV.2 Résultats obtenus des films poly1/poly2	85
IV.2.1 <i>Pourcentage d'activation du bore</i>	85
IV.2.2 <i>Coefficient de diffusion du bore</i>	86
IV.2.3 <i>Facteur d'accélération du bore</i>	87
IV.3 Superposition des profils théoriques et expérimentaux des films polySi/NIDOS	88
IV.4 Résultats obtenus des films polySi/NIDOS.....	92
IV.4.1 <i>Pourcentage d'activation du bore</i>	92
IV.4.2 <i>Coefficient de diffusion du bore</i>	93
IV.4.3 <i>Facteur d'accélération du bore</i>	93
V. CONCLUSION.....	94
VI. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.....	96

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussions

I. INTRODUCTION.....	100
II. PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS PolySi/NIDOS.....	100
II.1 Effet de la durée de recuit sur la résistivité des films	100
II.2 Effet de la température de recuit sur la résistivité des films	103
III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES FILMS POLYSI/NIDOS DOPE BORE	105
III.1 effet de la durée de recuit sur les films	106
III.1.1 <i>Films recuits à 600°C</i>	106
III.1.2 <i>Films recuits à 700°C</i>	108
III.1.3 <i>Films recuits à 850°C</i>	110
III.2 Effet de la température de recuit sur les films	114
III.2.1 <i>Films recuits pour une durée de 60 min</i>	114
III.2.2 <i>Films recuits pour des durées de 120 et 480 min</i>	115
IV. RESULTATS DE LA CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ...	121
IV.1 Spectre de diffraction des RX du film non recuit.....	121
IV.2 Influence de recuit sur la structure cristalline des films polySi/NIDOS	122
IV.2.1 <i>Films recuits à 600°C</i>	122
IV.2.2 <i>Films recuits à 700°C</i>	124
IV.2.3 <i>Films recuits à 850°C</i>	126
V. CONCLUSION	128
VI. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	129

<i>Conclusion générale et perspectives</i>	132
---	-----

Introduction générale

Introduction générale

L'évolution des technologies en microélectronique reste orientée vers la miniaturisation des composants, afin d'obtenir une plus grande complexité de circuit, de meilleures performances, ainsi qu'une diminution des coûts [1-4]. Cette miniaturisation entraîne une réduction globale des dimensions des matériaux utilisés dans la fabrication des transistors à effet de champ métal-oxyde-semi-conducteur ou transistor MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) dans la technologie MOS complémentaire ou CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semi-conductor*) [1,2]. La maîtrise de la technologie CMOS nous a permis d'accéder à de nouveaux composants à savoir les microcapteurs chimiques à effet de champ ou ChemFETs (*Chemically Modified Field Effect Transistors*) [5,6], tels que, les capteurs chimiques à ion sélectif à effet de champ ou ISFETs (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*)[7-10]. Notons que, le capteur ISFET est un transistor MOS à effet de champ à grille isolée dans une solution dont le principe est basé sur la détection des espèces chimiques dans un milieu liquide [9-12]. Le concept de la miniaturisation de ces composants, tend à réduire la longueur du canal, l'épaisseur de l'isolant de grille, de maintenir un fort couplage capacitif entre la grille et le canal du transistor, et d'éviter l'augmentation du courant de fuite à travers l'oxyde de grille qui limite ou dégrade sa qualité [13-22]. Pour s'affranchir des problèmes engendrés par la forte diffusivité du dopant à travers l'oxyde de grille, la poursuite de l'intégration de nouveaux composants doit se faire par l'introduction de nouvelles structures de grille à base de silicium. Pour cela, plusieurs solutions ont été données telles que :

- La substitution du SiO_2 , par un diélectrique de plus grand permittivité (HfO_2) permettant d'augmenter l'épaisseur de l'isolant pour une réduction de 4 décades du courant de fuite de grille [23-25], mais divers problèmes sont rencontrés et non maîtrisés, à savoir : au cours du procédé de dépôt, une couche de SiO_2 s'interpose entre le silicium et le nouvel isolant et une réduction de la mobilité des porteurs dans le canal attribuée à des charges présentes dans l'empilement de grille $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ à été observée. La caractérisation de ces empilements, de leurs défauts et l'étude de leur fiabilité ne sont qu'à leurs débuts [26-27].

- L'utilisation des grilles semi-conductrices à base de silicium polycristallin faiblement dopé au bore par implantation ionique (grille de type P⁺) et traité thermiquement à haute température. Ceci a engendré des problèmes liés à la pénétration du bore à travers l'oxyde et la déplétion de la grille qui entraînent, entre autre, une chute de la mobilité des porteurs du canal et une augmentation de l'épaisseur de l'isolant [28-31].
- La contribution de notre laboratoire LEMEAMED (Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques, pour Applications Médicales), Département d'Electronique Université de Constantine, avec la collaboration du laboratoire LAAS-CNRS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) de Toulouse (France), consiste à résoudre le problème posé par la forte diffusivité du bore dans l'oxyde. Deux solutions ont été proposées. La première est l'utilisation de recuits à faibles budgets thermiques afin d'éviter la redistribution trop longue du dopant, la deuxième concerne l'introduction de l'azote à différentes teneur dans les films de polysilicium dans le but de freiner le bore [32-39].

Rappelons que dans ce contexte, notre équipe de laboratoire a étudié deux types d'échantillons bien distincts obtenus par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ou LPCVD (*Low Pressure chemical Vapor Deposition*). La première série des films minces de polysilicium obtenus à partir de disilane (Si₂H₆) fortement implantés au bore, la deuxième série des films codopés (bore-azote) déposés à partir d'un mélange de disilane et d'ammoniac (NH₃) formant une couche amorphe dopé in-situ à l'azote ou couche de NIDOS (*Nitrogen Doped Silicon*). Les propriétés électriques, structurales, morphologiques et physico-chimiques de ces deux catégories d'échantillons ont été largement étudiées [30,37-39].

Les résultats des travaux de notre équipe sur, la première série de films polysilicium fortement dopé bore ont montré un comportement conducteur des films à basse température et courte durée de recuit, tout en évitant une longue redistribution du bore. Dans la deuxième série de films, la présence d'une faible teneur en azote (1% à 2%) dans les films de NIDOS est suffisante pour réduire, d'une part, la diffusivité du bore, et d'autre part assurer une bonne conductivité du matériau [30,40].

Ces études ont permis de poser la question suivante : ***Quelle est la combinaison optimale qui permet d'extraire les avantages de ces deux types de films tout en évitant leurs inconvénients?***

C'est dans ce contexte que notre travail se situe, l'idée est d'insérer une couche spécifique de NIDOS prise en "sandwich" entre la grille de silicium polycristallin dopé bore (polySi) et

la couche SiO₂, dans le but de bénéficier de la bonne conductivité de la couche de grille et d'éviter la pénétration du bore à travers l'oxyde.

Suite aux différents phénomènes rencontrés lors de l'étude expérimentale et théorique, de chaque couche (polySi et NIDOS) indépendamment l'une de l'autre, nous prévoyons l'existence d'autres phénomènes complexes (codopage bore-azote, effets d'interfaces, ségrégation, etc.) dus à l'empilement de ces deux couches (polySi/NIDOS). Pour cela, nous avons jugé nécessaire une étude préliminaire sur une structure en bicouche moins complexe que la précédente en remplaçant la couche de NIDOS par une couche de silicium amorphe non dopé (poly2). Donc, la nouvelle structure à étudier est le film poly1/poly2/SiO₂.

Ce travail, de thèse intitulée "**Etude de la diffusion et de la redistribution du bore dans des films bicouches polySi/NIDOS destinés à des structures MOS**", est développé au long de quatre chapitres.

Le premier chapitre présente la chronologie de la proposition du sujet étudié et la position des problèmes. Puis nous décrivons, l'élaboration de ces films par LPCVD, en présentant le réacteur de dépôt et nous abordons le mode de dopage qui permet d'introduire les atomes dopants dans nos films. En suite, nous exposons les films bicouches étudiés après avoir présenté le four utilisé pour les traitements thermiques. Enfin, Les méthodes de caractérisations de la deuxième série des films (polySi/NIDOS) font aussi l'objet de ce chapitre. La caractérisation, électrique par la méthode de quatre pointes, physico-chimique au moyen de l'analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier ou FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) et structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Le deuxième chapitre, est consacré à l'étude expérimentale de la diffusion et de la redistribution du bore dans les films bicouches au moyen de la technique de Spectrométrie de masse des ions secondaires ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Cette méthode de caractérisation physico-chimique permet de déceler et de détecter les impuretés présentes en surface ou en volume dans le matériau. Nous abordons succinctement le principe de cette technique, la détection des impuretés et des profils de concentration du bore en fonction de la profondeur de l'échantillon. Les variations des profils de dopage en fonction des paramètres de recuit sont étudiées. Cette partie est complétée par une étude qualitative de la ségrégation du bore à l'interface NIDOS/SiO₂.

Le troisième chapitre traite la modélisation de la diffusion du bore dans les films bicouches à base de polysilicium. Nous exposons les équations de la diffusion qui supportent notre modèle, ainsi que la résolution numérique. Ensuite, nous présentons les profils théoriques et les profils SIMS expérimentaux. Le bon ajustement des profils permis d'accéder aux différents paramètres dans le modèle à savoir, les coefficients de diffusion, les pourcentages d'activation de dopant et le facteur d'accélération du bore, dans chaque série des films bicouches.

Le dernier chapitre sera réservé aux résultats expérimentaux, des films bicouche polySi/NIDOS/SiO₂. Pour les propriétés électriques, nous déterminons l'évolution de la résistivité des films bicouches fortement dopés bore, en fonction de la température et de la durée de recuit. De plus, nous optimisons les paramètres expérimentaux assurant la bonne conduction électrique des films. Quant aux propriétés physico-chimiques, nous identifions la nature des liaisons chimiques qui composent la couche déposée par l'analyse FTIR. De plus, nous contribuons à la mise en évidence de la formation de complexe influant sur les différentes propriétés des films polySi/NIDOS. L'évolution de la cristallisation du matériau étudié par l'utilisation de la DRX en fonction des conditions de recuit. Terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Elaboration et Méthodes de caractérisation des films bicouches

Elaboration et méthodes de caractérisation des films bicouches

I. INTRODUCTION:

Les progrès technologiques dans le domaine de la microélectronique permettent de répondre à la demande croissante du marché en circuits intégrés rapides, consommant peu d'énergie, et offrant la possibilité d'intégrer des fonctions électroniques de plus en plus complexes. Le matériau fréquemment utilisé dans le domaine de la microélectronique est le silicium, plus particulièrement le polysilicium préparé par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à base pression LPCVD.

Dans ce chapitre, nous situerons tout d'abord la chronologie de la proposition du sujet et la position des problèmes. Ensuite, nous présentons la méthode d'élaboration des deux séries de films bicouches, à savoir les films poly1/poly2 (polysilicium dopé in-situ au bore/ polysilicium amorphe) et les films polySi/NIDOS (polysilicium dopé in-situ au bore/ silicium amorphe dopé in-situ à l'azote). Ces deux séries de films sont élaborés dans un nouveau réacteur horizontal LPCVD. Afin d'activer le dopants, ces films sont traités thermiquement à différentes températures et durées dans un four de type LTA (Low Thermal Annealing). Les méthodes de caractérisation des films polySi/NIDOS font aussi l'objet de ce chapitre, telles que les mesures de la résistivité par la méthode des quatre pointes, les spectres d'absorption et de transmission par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR), et les propriétés structurales par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX).

II. CHRONOLOGIE DE LA PROPOSITION DU SUJET ET POSITION DES PROBLEMES

Au cours de ces dernières années, l'industrie de la microélectronique a connu un progrès considérable, tant en terme de performances des circuits intégrés, qu'en réduction des

coûts de fabrication. Progressivement, elle a été amenée à jouer un rôle important, pratiquement dans tous les secteurs de l'activité économique et industrielle. La clé de son succès a été la réduction en dimension du transistor, l'unité de base du circuit intégré.

Le premier circuit intégré qui comportait, dans un même bloc de silicium, un transistor, quatre diodes et quelques résistances est réalisé en 1958 par Jack Kilby de Texas Instruments [1,2]. Ce premier circuit intégré utilisait un transistor bipolaire, dont le principe de fonctionnement avait été énoncé en 1947 par John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley des laboratoires Bells [1,2]. Mais ce qui a réellement révolutionné la microélectronique, c'est l'élaboration du premier transistor MOS par D. Kahn et M. Attala en 1960 [1,2].

Aujourd'hui, la technologie CMOS (Complementary MOS) est la technologie de semi-conducteur la plus dominante. Elle utilise l'association de deux types de transistor : PMOS et NMOS sur le même substrat. Cette technologie offre les avantages d'une facilité de conception, faible dissipation de puissance, favorise une intégration plus dense sur un substrat, un bon fonctionnement est assuré sur une grande plage d'alimentation et d'une bonne immunité au bruit. La technologie CMOS n'a cessé de progresser grâce à une meilleure maîtrise d'une part, des matériaux semi-conducteurs utilisés comme grille (le silicium polycristallin), et d'autre part, des mécanismes de dépôts (la CVD) [3,4].

C'est dans ce contexte qu'on va situer notre travail par rapport au sujet accompli par d'autres chercheurs et particulièrement par notre équipe de recherche.

Au cours de ces dernières années, le silicium polycristallin dopé par implantation ionique est utilisé comme couche de grille des transistors MOS. Les travaux de J. M. Sung et al. et M. Cuscuna`T et al. [5,6], sur des matériaux de grille MOS à base de polysilicium obtenue à partir du silane (SiH_4), dopé par implantation ionique avec une faible dose de bore et recuit à haute température. a rendu possible l'auto-alignement de la source et le drain, mais elle s'accompagne par la pénétration du dopant dans l'oxyde de grille. Cette pénétration entraîne une dégradation des propriétés électriques telle qu'un décalage de la tension de seuil [7], qui va mener au vieillissement prématuré des dispositifs. Dans ce contexte, R. Mahamdi et al. [8], ont travaillé sur des matériaux de grille en polysilicium fortement implanté au bore ($4 \times 10^{15} \text{at/cm}^2$), élaboré à base de disilane (Si_2H_6). A partir des études électrique, structurale et physico-chimique sur leurs films de polysilicium, ils ont pu mettre en évidence, d'une part, l'existence d'une durée de recuit minimale de 15 minutes pour une température de 700°C , dite "seuil de conduction en durée" nécessaire à une activation importante du dopant, et d'autre

part, les tailles de grains de polysilicium obtenu à partir de disilane sont plus grandes que celles du polysilicium élaboré à partir de silane. De plus, la température de 750°C, pour une durée de recuit de 1 minute, appelée "seuil de conduction en température", est suffisante pour assurer un comportement conducteur de ces films. Les problèmes posés par la très forte diffusivité du bore vers l'interface grille/isolant ont été réglés en utilisant une basse température et courte durée de recuit (faible budget thermique) [9].

En se basant sur ces travaux précédemment cités et d'autres [10-14], et dans le but de chercher des conditions optimales d'élaboration et de traitement thermique d'une grille en polysilicium codopé bore-azote, la contribution de notre équipe de recherche a été faite également sur une autre série de films déposés à partir d'un mélange de disilane (Si_2H_6) et d'ammoniac (NH_3) constituant des couches minces de silicium dopé azote in-situ ou NIDOS [15-20]. Ces films de NIDOS sont dopés par implantation ionique au bore à deux fortes doses différentes (10^{15} et 5×10^{15} atomes/cm²). Ces dépôts sont recuits, d'abord à la température de 850 °C pour une durée de 15 minutes, puis à des températures plus hautes allant jusqu'à 1100°C et pour des durées plus longues, pouvant atteindre deux heures. Les résultats obtenus, montrent bien que tous les films de NIDOS dopés bore ($5 \cdot 10^{15}$ at/cm²) dont la teneur en azote est comprise entre 1 et 2% ont un caractère conducteur pour diverses conditions de recuit. Au delà de 2% d'azote, tous les échantillons sont nettement résistifs. La présence d'azote in-situ dans le polysilicium influe donc sur les caractéristiques électriques de ces échantillons par l'augmentation de la résistivité. De plus, 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'activation de cette impureté. Ce résultat 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. En effet, l'atome d'azote appartenant à la cinquième colonne du tableau périodique, peut se comporter sous certaines conditions technologiques comme impureté de type N dans le silicium [9,21].

Les résultats des travaux précédents sur les films de NIDOS, illustrent les solutions trouvées pour la préservation de la qualité de l'interface grille/oxyde, et sa possibilité de freiner, avec un faible taux d'azote, la diffusion du bore. Toutes ces conclusions ont permis de proposer une nouvelle grille de structure MOS, qui est le sujet de notre travail. La nouvelle structure proposée est d'intercaler une couche de silicium amorphe dopé in-situ à l'azote prise

en "sandwich" entre la grille polysilicium dopé in-situ au bore et l'oxyde. Cette structure est le polySi/NIDOS/SiO₂. L'avantage principal de la couche de NIDOS est d'assurer une bonne protection de la grille contre la pénétration du bore à partir d'une grille de polysilicium fortement dopé vers l'oxyde. Le choix du mode de dopage in-situ (dopage qui s'opère en même temps avec la croissance de la couche déposée) au lieu du mode d'implantation ionique qui engendre des dégradations lors de la collision des ions, où il se produit des déplacements des atomes (un désordre), Ce déplacement va ensuite se propager dans le réseau cristallin. Ces dégradations persistent toujours même après les traitements thermiques. La figure I-1 montre les dommages générés par l'implantation ionique pour des ions légers et lourds [22].

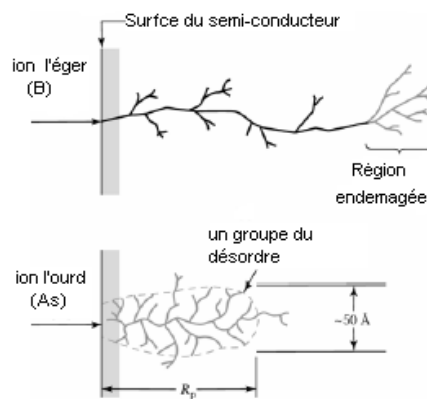


Figure I.1 : Dommages générés par implantation ionique [22].

La maîtrise et la distinction de tous les phénomènes dus aux effets du codopage et d'interface sont difficiles. Donc l'étude d'une telle structure complexe nécessite un appel à une autre structure similaire moins complexe. C'est pour cette raison que nous avons remplacé la couche de silicium amorphe dopé azote (NIDOS) par une couche de silicium amorphe non dopé, dans le but de séparer l'effet de l'azote de la couche de silicium amorphe, vu que le silicium amorphe est un matériau largement connu. L'étude préliminaire des films bicouches de polysilicium (poly1)/silicium amorphe (poly2) est limitée sur la distribution du bore dans cette structure à différents conditions de recuit. L'investigation de la diffusion est faite par spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS). Cette étude a été renforcée par la modélisation de la diffusion du bore. Les résultats obtenus sur les films poly1/poly2/SiO₂ ont été prises en compte dans l'étude de la structure complexe polySi/NIDOS/SiO₂. Du point de vue technologique le dépôt de cette structure polySi/NIDOS, est le même que celui de la structure poly1/poly2, sauf l'ajout d'un flux gazeux d'azote.

III. STRUCTURE DU SILICIUM

Le silicium étant un matériau semi-conducteur de la famille des cristaux covalents, comme tous les éléments de la colonne IV de la classification périodique des éléments (Si, C, Ge, ...). Ces éléments ont quatre électrons périphériques (électrons de valence) qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes. Ces électrons de valence sont liés, leur énergie de liaison est forte dans le cas du carbone diamant (isolant), nulle pour le métal (conducteur) et intermédiaire dans le silicium et de germanium (semiconducteurs). De plus, le silicium étant un matériau semi-conducteur de largeur de bande interdite moyenne s'adapte bien aux contraintes imposées par les applications des différentes températures. Au cours de l'élévation de la température de dépôt le silicium prend trois différentes formes (*amorphe, monocristalline polycristalline*) [23-24].

III. 1 Silicium monocristallin

Dans un cristal idéal de silicium les atomes sont arrangés selon la structure diamant avec une distance inter-atomique $d = 2.35 \text{ \AA}$ (fig.I-2). La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent [25]. A ce type de liaison correspondent des états électroniques, qui sont couplés entre eux dont le potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permise et interdite pour les électrons. La bande interdite séparant la bande permise supérieure appelée bande de valence de la bande permise au-dessus appelée bande de conduction qui est égale à $E_g = 1,12 \text{ eV}$ à la température ambiante.

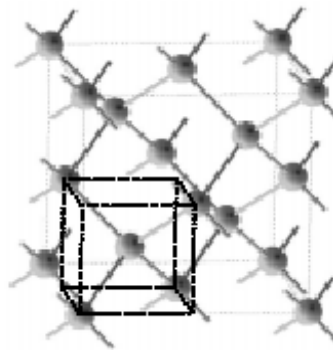


Figure I. 2 : Réseau du silicium et sa cellule élémentaire (*En pointillé noir*) [25].

III.2 Silicium Amorphe

Le silicium amorphe est une forme non cristalline du silicium. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin. Cependant, ce qu'il gagne en pouvoir d'absorption, il le perd en mobilité

des charges électriques. A cause d'une certaine distribution de la distance inter-atomique et de l'angle de liaison, des distorsions apparaissent dans le réseau, induisant une distribution des états électroniques, ce qui se traduit par l'apparition d'états localisés dans la bande interdite en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction. Ils forment ce que l'on appelle les queues de bande. D'autre part, ces distorsions peuvent devenir suffisamment importantes pour empêcher une liaison de se former et ainsi de donner lieu à des liaisons insatisfaites que l'on appelle également liaisons pendantes (Fig.I-3). Ces dernières ont une très grande influence sur les propriétés électroniques du silicium amorphe. Elles sont caractérisées par la présence d'un électron célibataire de l'atome concerné. Un second électron peut aisément s'y fixer, pour former une paire d'électron, 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 [24-26].

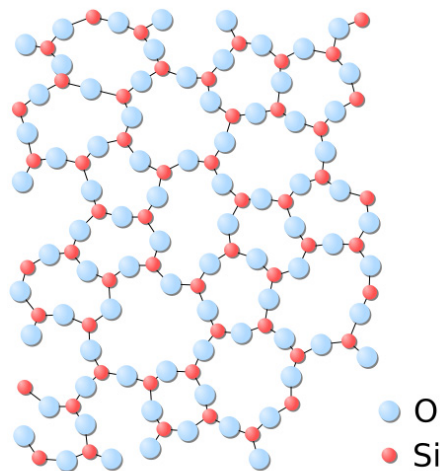


Figure I- 3 : le silicium amorphe [24].

III.3 Silicium polycristallin

C'est une structure intermédiaire entre les deux états extrêmes amorphe et monocristallin. 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 ou le polysilicium. Ce matériau est un assemblage de petits cristaux dits grains, séparés les uns aux autres par des zones inter-grains ou joints de grains. A l'intérieur de chaque grain, les atomes sont arrangés d'une manière périodique de façon qu'on puisse considérer chaque grain comme un mono cristal, qui a une orientation cristallographique propre à lui. D'autre part, le joint de grain est une

structure complexe, qui se compose de quelques couches d'atomes désordonnées (zone fortement désordonnée riches en défauts cristallins que l'on peut assimiler au silicium amorphe). Ces atomes constituent une région de transition entre grains adjacents. Il est couramment admis que l'influence de joint de grain reste prépondérante sur les propriétés électriques et structurales des poly-cristaux de silicium. On peut dire que 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 de polysilicium 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 suit : la texture et taille de grain, la densité de défauts intragranulaires et intergranulaires, le rapport du volume cristallin sur le volume amorphe et la porosité. Ces paramètres dépendent totalement des conditions de dépôt et du post-traitement (*recuit, hydrogénation, etc.*) du silicium [27]. La figure II-3 illustre la structure d'un film de polysilicium prise par l'équipe de notre laboratoire [28]. Cette photographie est obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), d'un film de polysilicium recuit à une température de 700°C et pour une durée de 15 minutes. Elle montre l'apparition des joints de grains et des grains dont la taille devrait augmenter avec l'augmentation des conditions de recuit pour l'obtention d'une couche de silicium polycristallin quasiment cristallisée.

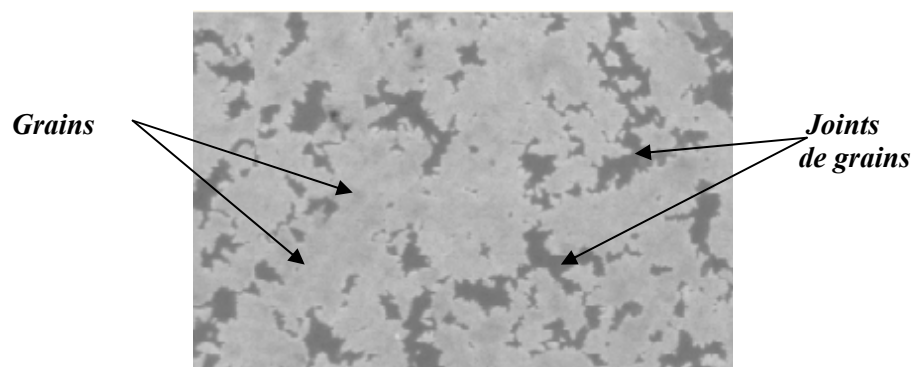


Figure I-4 : Observations MEB du film de polysilicium recuit à 700°C/15min [28].

IV. FOUR DE DEPOT

IV.1 Généralités sur les dépôts CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD est un procédé utilisé pour élaborer des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction.

La technique de dépôt CVD comprend : CVD à pression atmosphérique ou APCVD, (*Atmospheric Pressure CVD*), CVD assisté par plasma ou PECVD, (*Plasma Enhanced CVD*), mais le plus souvent utilisé pour la fabrication des circuits intégrés, et le dépôt en phase vapeur à basse pression (LPCVD), car cette technique offre une bonne uniformité de la couche déposée ainsi qu'une bonne reproductibilité [29]. Le dépôt CVD s'effectue dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600°C. Le processus de dépôt chimique peut être décomposé en diverses étapes, comme indiqué sur la figure I-5 [30] :

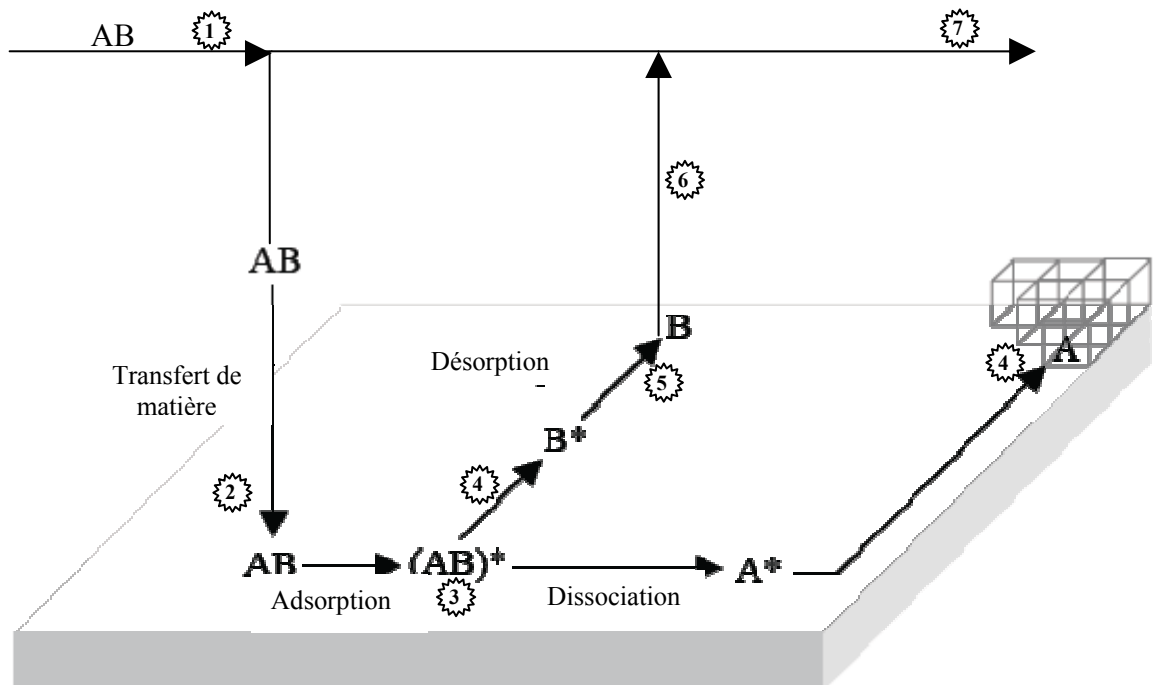


Figure I-5 : Les différentes phases d'un dépôt CVD [30].

- 1 Transport des réactants dans la zone de dépôt par convection forcée.
- 2 Transport des réactants par diffusion de la région de flux gazeux jusqu'à la surface de croissance.
- 3 Adsorption des réactants sur la surface.
- 4 Réaction de surface : décomposition chimique, migration, incorporation sur un site.
- 5 Désorption des produits de la surface.
- 6 Transport des produits par diffusion vers la région de flux gazeux.
- 7 Transport des produits par convection forcée vers l'évacuation.

La première et la sixième étape sont dépendantes puisque les produits sont évacués (vitesse de diffusion) avec une vitesse qui va dépendre de celle de l'arrivée des réactants sur la surface.

Il est à noter que le processus est contrôlé par l'étape la plus lente, et c'est cette dernière qui va ralentir les autres étapes plus rapides (c'est dans ce contexte que l'on parle de contrôle du processus). Ainsi, à basse température, la vitesse de réaction est faible et peut être inférieure à la vitesse d'arrivée des réactifs : les réactions de surface limitent donc la vitesse de dépôt.

La pression des gaz influe aussi énormément sur le dépôt : la diffusivité des gaz augmente fortement lorsque la pression diminue : le dépôt résultant est alors de meilleure qualité.

Le mécanisme de transfert de masse est influencé par la température, et les phénomènes chimiques de surface sont activés thermiquement.

IV.2 Le réacteur annulaire

Les réacteurs tubulaires à parois chaudes, à la géométrie verticale ou horizontale, sont les plus utilisés en microélectronique. Dans ce type de réacteur le flux des gaz est perpendiculaire aux plaquettes. L'obtention des couches minces horizontalement uniforme, de l'épaisseur de quelques microns, est irréalisable.

Le laboratoire de Génie Chimique de Toulouse a mis au point une nouvelle géométrie de réacteur de telle sorte que l'écoulement des gaz se fasse parallèlement aux plaquettes : le réacteur annulaire (Figure I-6). Ce réacteur peut contenir jusqu'à 90 plaquettes en position verticale sur un support horizontal en quartz, il est constitué de deux tubes coaxiaux verticaux également en quartz. Ces deux tubes sont chauffés par des résistances électriques enroulées autour du tube externe et à l'intérieur du tube interne. Les gaz sont introduits par le haut et

évacués par le bas. Il en résulte une meilleure homogénéité car les gaz entrent en contact avec une surface limitée de substrats [31,32].

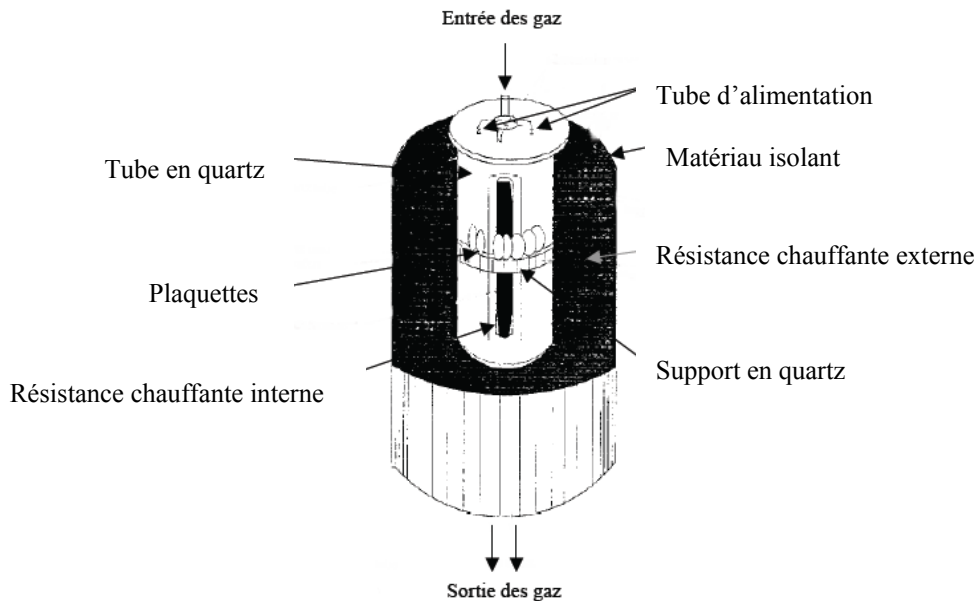


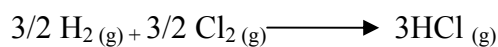
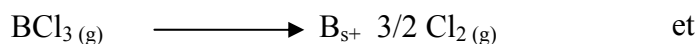
Figure I.6 : Schéma du réacteur annulaire [31,32]

IV.3 Dopage in-situ:

Il existe trois techniques de dopage utilisées pour l'introduction des impuretés dopantes. Dopage par diffusion thermique, dopage par implantation ionique et dopage par mode in-situ. Nos échantillons sont dopés par ce dernier, c'est pour quoi nous présenterons par la suite cette technique de dopage.

Le dopage "in-situ" s'effectue pendant la phase de la formation de la couche polycristalline. 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 polycristallin, et l'autre véhiculant l'atome dopant. Par cette technique on peut réaliser les dépôts de silicium polycristallin fortement dopés bore en ajoutant au disilane (Si_2H_6), du trichloroborane (BCL_3)

La décomposition du trichlorure de bore est supposée être [33] :



La pression des gaz est de 360mtorr pour des dépôts effectués à 480°C pour une durée de 30min. La vitesse de dépôt du film, fonction de la pression et de la température, est un facteur

prépondérant puisqu'elle détermine la structure de la couche obtenue. En effet, dans la couche qui croît, il y a compétition entre plusieurs phénomènes : l'arrivée de molécules Si_2H_6 (gaz porteur) à la surface du polysilicium, la diffusion des atomes de silicium et la formation des noyaux. Si le taux d'arrivée des molécules est supérieur au taux de la diffusion des atomes de silicium, la probabilité que deux molécules migrantes de Si_2H_6 se rencontrent avant de rencontrer un noyau existant est grande: Chaque paire devient alors un noyau et la couche de silicium obtenue est amorphe [34]. Par contre, si le taux d'arrivée des molécules est inférieur au taux de la diffusion des atomes de silicium, les molécules ont une grande probabilité de rencontrer un noyau existant et de faire croître sa taille. On obtient alors une couche de silicium polycristallin. D'après Bloem et al. [35], la stabilité et la reproductibilité de la formation des noyaux sont meilleures aux températures inférieures à 700°C . A ces températures, la nature du substrat a peu d'influence sur la nucléation et la croissance. C'est la raison pour laquelle les systèmes de dépôt LPCVD opèrent dans une gamme de températures inférieures à 650°C .

D'après Bloem et al. et Beers et al. [35,36], il existe une température critique T_c , au dessous de laquelle la couche obtenue est amorphe. T_c dépend de la vitesse de dépôt et augmente avec ce paramètre. Au dessus de cette température, quand on augmente la température de dépôt, la structure devient progressivement polycristalline et à 620°C le matériau est quasiment polycristallin. D'après l'équipe du LAAS, T_c est au environ de 600°C au dessous de cette température la structure est amorphe (température de dépôt $T_d=580^\circ\text{C}$). Pour une température de dépôt proche de 600°C la couche déposée à une structure semi-cristalline (figure I.8). Lorsque $T_d > 600^\circ\text{C}$ le silicium déposé est polycristallin. La cristallisation du silicium, conduit à une structure colonnaire qui se caractérise par des grains traversant de bas en haut l'épaisseur du film de polysilicium comme le montre la figure I.9. La dimension latérale de ces grains augmente dans cette direction [37]. Cette taille de grain latérale augmente quand l'épaisseur du film de polysilicium augmente [38] cette forme particulière de grain, révèle que le film a été directement obtenu sous forme polycristalline [37].

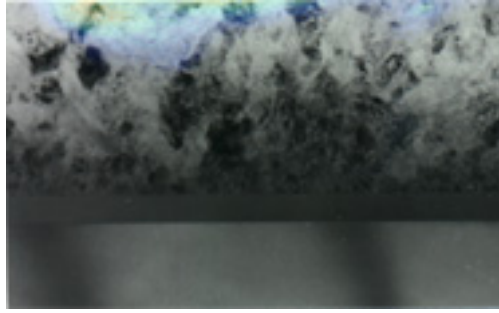


Figure I- 8. Structure semi-cristalline obtenue après un recuit, d'un dépôt de silicium initialement amorphe élaboré à partir de silane à 580°C [39].

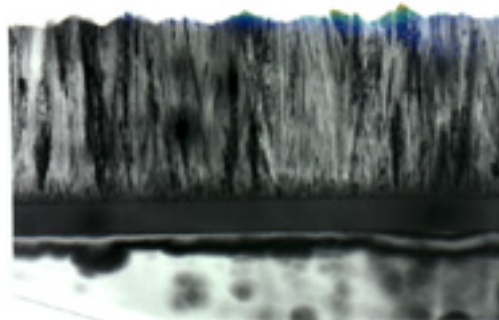


Figure I- 9. Structure polycristalline colonnaire obtenue par LPCVD à partir de silane à 620°C (cristallisation « surfacique » lors du dépôt) [39].

V. RECUITS THERMIQUES

V.1. Généralités

Le recuit est un traitement thermique à différentes températures et durées. Il existe sous plusieurs formes à savoir le recuit thermique lent (classique) ou LTA (Low Thermal Annealing) et le recuit thermique rapide ou RTA (Rapid Thermal Annealing), recuit laser, etc.

Les recuits thermiques sont réalisés pour plusieurs raisons à savoir :

- L'activation des dopants après implantation ionique c'est-à-dire une redistribution des atomes dopants par le phénomène de diffusion.
- La recristallisation de matériau, c'est-à-dire un réarrangement de la structure cristalline, afin de minimiser la concentration des défauts.

- La contribution à la redistribution des dopants à l'intérieur d'une région de silicium pour délimiter une profondeur de jonction.
- Le traitement des échantillons semiconducteurs à des températures relativement élevées pour voir leurs comportements et leurs propriétés électriques et physiques (résistivité, mobilité, structure cristalline,...).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un four de recuit classique LTA, dont nous disposons au laboratoire LEMEAMED, qui permet d'effectuer des traitements isochrones (même durée de recuit et à température variable) ou isothermes (même température et à durée variable).

V.2. Four CARBOLITE MTF :

Les traitements thermiques sont réalisés au sien du laboratoire LEMEAMED, Département d'Electronique, Université de Constantine, au moyen d'un four de type CARBOLITE MTF 12/38/250. Ce 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 côtés par des trous.

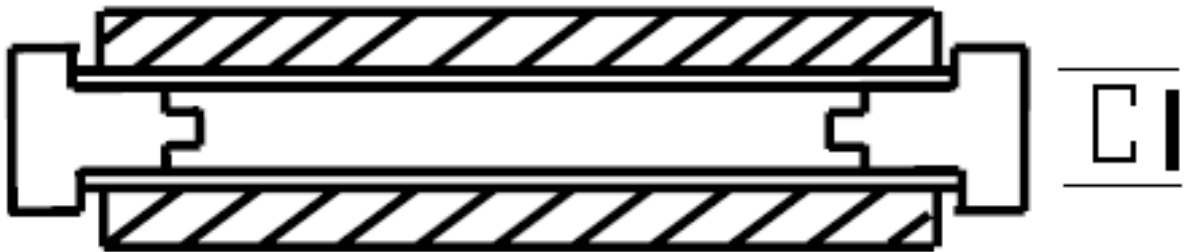


Figure. I.10 : Coupe transversale du four.

Le four est équipé d'un contrôleur E201, fabriqué par CARBOLITE EUROTHERM CONTROLLER, et qui partage beaucoup de caractéristiques avec la série EUROTHERM 2000, spécialement le modèle 2132. Les caractéristiques techniques et le dimensionnement de ce four sont représentés sur le tableau suivant :

Modèle	MFT 12/38/250
Contrôleur	E201
Température Max (°C)	1200
Longueur du tube (mm)	300
Diamètre intérieur de 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. I.1 : Caractéristiques techniques du four.

La photographie ci-dessous montre le four de recuit classique utilisé dans notre travail ainsi que le générateur d'azote.

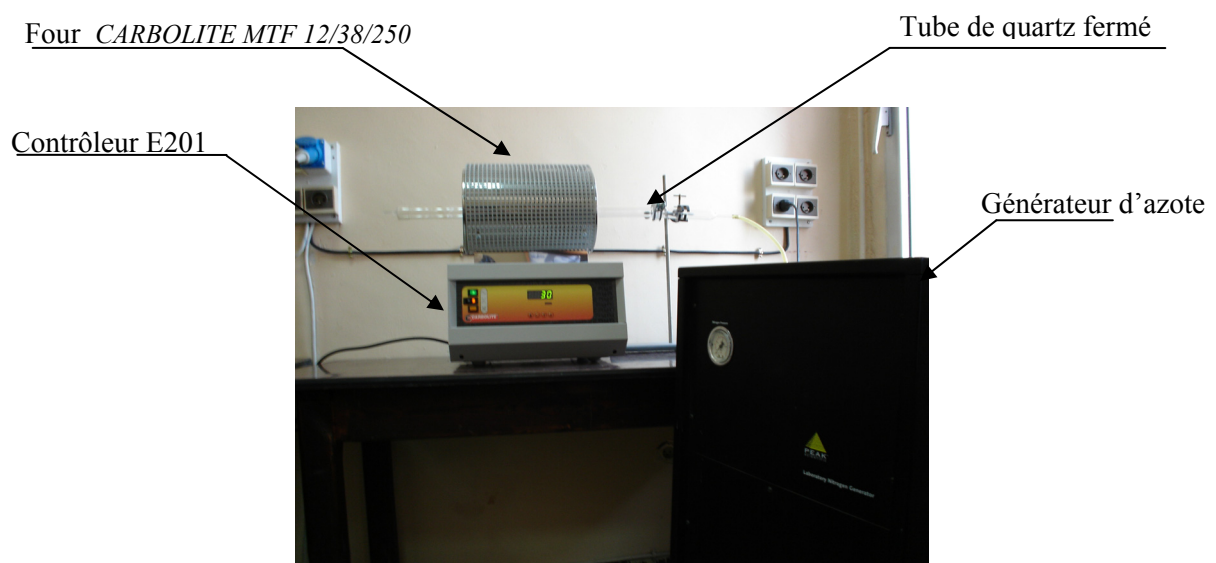


Figure I.11 : La photographie du four CARBOLITE MTF 12/38/250.

V.3. Générateur d'azote

Un générateur d'azote du modèle NG250A fabriqué par Peak Scientific, a été utilisé pour effectuer les recuits thermiques des échantillons sous atmosphère neutre, c'est à dire sous azote. Ceci permet d'éviter le phénomène d'oxydation qui risque de se produire lorsqu'on réalise des recuits à l'atmosphère ambiante (l'air).

Nous avons commencé par 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 purge dépasse les deux heures afin d'assurer une pureté d'azote plus de 99%. Après l'étape de purge nous amorçons la programmation des différents paramètres de four tels que la température et la durée de recuit, la vitesse de la montée, et le mode du cycle de recuit.

V.4. Étude expérimentale d'un recuit

Dans ce travail, nous avons effectué 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, c'est-à-dire nous avons appliqué des montées et des descentes en température.

La figure (I.12) montre l'allure d'un cycle de recuit typique LTA (Low Thermal Annealing) 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), et la durée de cette montée est t_m (temps de montée). Le palier est atteint à la température T_{cons} (température de consigne) et sa durée est de X minutes, qui est considérée 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 $t_m = t_d$.

Pour 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 conclure que la durée X va être nécessairement inférieure au temps " t " prévue initialement pour le recuit à T_{cons} .

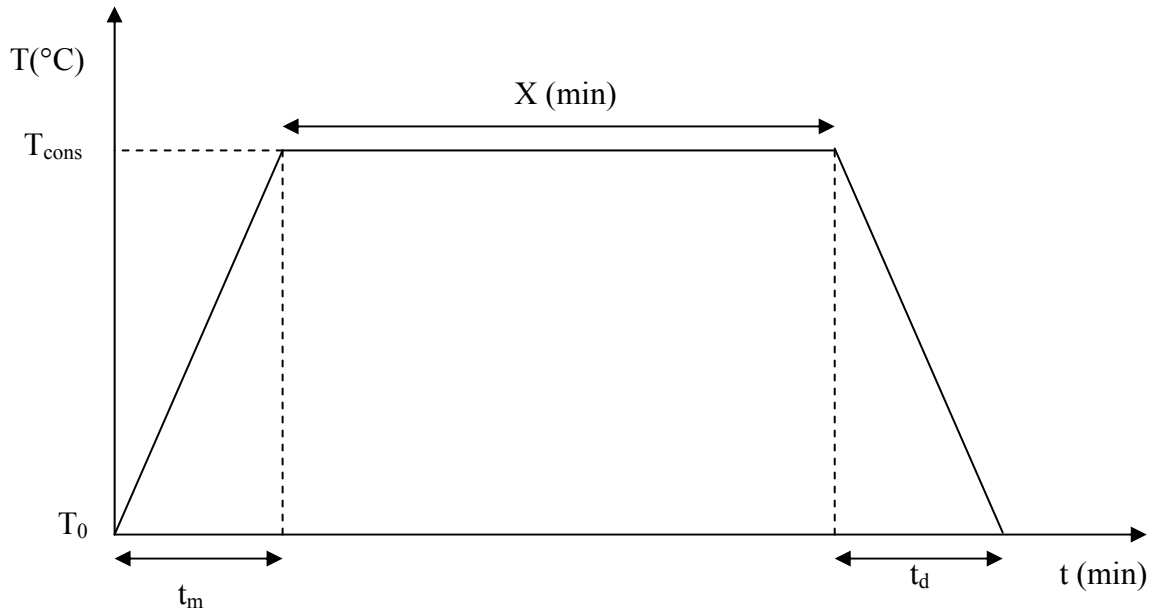


Figure. I.12 : Représentation d'un cycle de recuit typique.

Pour obtenir cette durée effective X , il faut d'abord calculer le temps $t_{m,d}$. Le calcul de ce temps $t_{m,d}$ prend en compte l'apport thermique reçu par l'échantillon durant les deux phases de montée et de descente ($t_{m,d}$), il est défini par la formule suivante [40]:

$$t_{m,d} \exp\left[\frac{-E_a}{kT_{\text{cons}}}\right] = 2 \int_0^{t_m} \exp\left(-\frac{E_a/K}{T_0 + (T_{\text{cons}} - T_0) \frac{t}{t_m}}\right) dt \quad (\text{I.1})$$

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

Avec :

E_a : énergie d'activation apparente du matériau ($E_a=2,7\text{eV}$ pour le poly-silicium).

k : constante de Boltzman.

t : Variable temporelle ou représentant la durée du recuit.

$t_{m,d}$: est obtenu par la résolution de l'équation (II.1), à l'aide d'un programme que nous avons établi en MATLAB, en appliquant le théorème de TCHEBYCHEV.

Après l'obtention de la valeur t_{cons} , il s'en découle que la durée effective du recuit s'exprime par :

$$X = (t - t_{cons}) \quad (I.2)$$

Où "t" est la durée de recuit initialement prévue.

VI. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES

Les deux séries d'échantillons utilisées dans notre étude sont élaborées, au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) du CNRS de Toulouse dans le cadre d'une convention de coopération DEF/CNRS. Les films bicouches (poly1/poly2 et polysi/NIDOS), ont été élaborés dans un four LPCVD vertical à 480°C. Les films bicouches des deux séries d'échantillons sont déposées sur un substrat de silicium, de diamètre 4 pouces, de type N, orienté (100) et dont la résistivité est comprise entre 0,008 et 0,02 Ω .cm, préalablement oxydé.

VI.1 Films poly1/poly2 :

La première série des films bicouche poly1/poly2, est composée d'un dépôt de silicium amorphe non dopé d'épaisseur 0,05 μ m (poly2), puis un dépôt de silicium amorphe dopé in-situ bore d'épaisseur 0,13 μ m (poly1). Ces deux couches ont été déposées l'une sur l'autre respectivement sur un substrat préalablement oxydé (Fig. I-13).

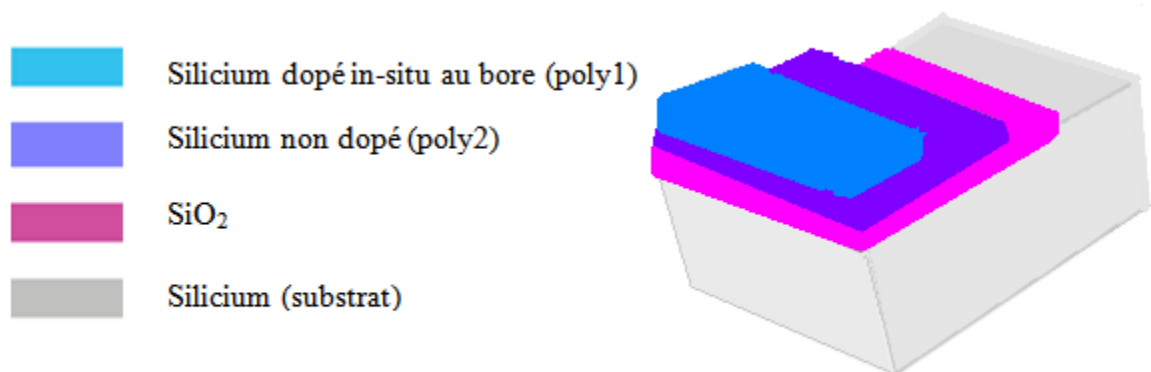


Figure I-13 : Film mince LPCVD poly1/poly2 déposé sur un substrat oxydé.

VI.2. Films polySi/NIDOS :

La deuxième série d'échantillons (Fig.I-14) est constituée de deux couches déposées l'une sur l'autre respectivement, la première couche de NIDOS est élaborée à partir d'un mélange gazeux de disilane (Si_2H_6) et d'ammoniac (NH_3) jusqu'à obtenir une épaisseur de $0,2\mu\text{m}$. Cette couche est dopée in-situ à l'azote. Le débit du gaz d'ammoniac est contrôlé pour obtenir une teneur en azote $X = [\text{N}] / [\text{Si}] = 1\%$. Après avoir fermé la vanne d'arrêt du gaz NH_3 , la deuxième couche de polysilicium est déposée, à partir du mélange du disilane et un gaz dopant in-situ au bore, le trichlorure de bore (BCl_3). Jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée de $0.13\mu\text{m}$ (polySi).

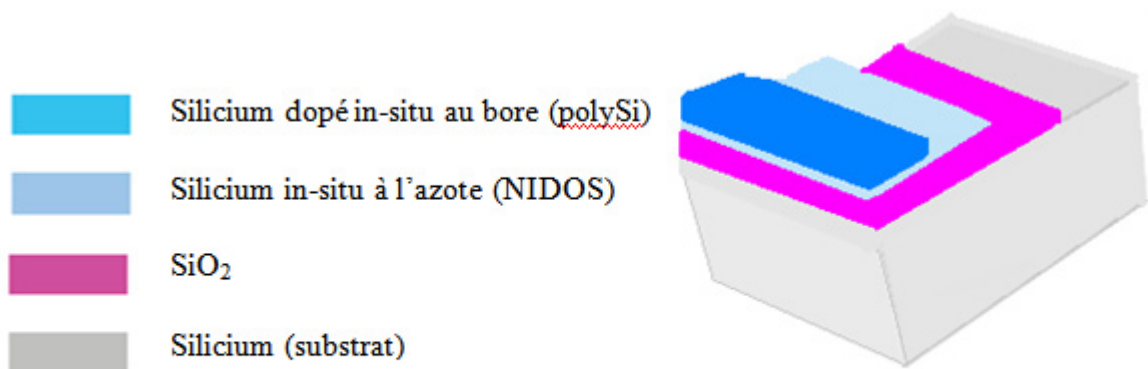


Figure I-14 : Film mince LPCVD polySi/NIDOS déposé sur un substrat oxydé.

Les deux séries d'échantillons sont destinées à l'analyse par la technique SIMS (poly1/poly2 et polySi/NIDOS). Ces films sont traités à différents budgets thermiques dans un four LTA sous atmosphère neutre d'azote (N_2), (tableau I.2).

Temperature de recuit ($^{\circ}\text{C}$)	Durée de recuit (min)
Non recuit	Non recuit
600	120
600	480
700	30
700	120
850	15
850	60

Tableau I.2: Conditions de recuit.

La deuxième série d'échantillons polySi/NIDOS est destinée également aux autres caractérisations. Ces films sont également traités thermiquement dans un four LTA, le tableau I.3 récapitule les conditions des différents recuits établis.

Temperature de recuit (°C)	Durée de recuit (min)
600	15
600	30
600	60
600	120
600	480
700	15
700	30
700	60
700	120
700	480
850	15
850	30
850	60
850	120
850	480

Tableau I.3: Conditions de recuit.

VII. METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS

Il existe une variété de méthodes de caractérisation des films minces semi-conducteurs à base de silicium: électrique, optique, structurale, physicochimique, etc. Dans ce travail nous avons utilisé trois méthodes, la première électrique, la seconde physico-chimique et la dernière structurale.

VII-1 Caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes

VII.1-1 Principe de la méthode

La méthode des quatre pointes, par sa simplicité, est la méthode la plus utilisée pour déterminer la résistivité des films minces [41]. Ces mesures sont effectuées au moyen d'un résistivimètre de type "EPS-08 alessi" disponible dans notre laboratoire LEMEAMED. La

figure (I-15) montre une photo du banc de mesure. Les quatre pointes métalliques sont équidistantes et alignées. Elles sont appliquées sur la surface de l'échantillon avec une pression appropriée.



Figure I.15 : Photo d'un banc de mesure par les quatre pointes.

VII.1-2 *Montage expérimental*

Pour mieux expliquer la procédure de mesure, nous donnerons le montage expérimental de la méthode utilisée. Ce montage est schématisé sur la figure I-16, il s'agit d'injecter un courant continu " I " entre les deux pointes externes à l'aide d'une source de courant et de mesurer la tension résultante entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Dans notre cas, nous avons utilisé une source de courant et un multimètre digital comme voltmètre dont les précisions respectives sont de l'ordre de 10^{-3} mA et 10^{-3} mV.

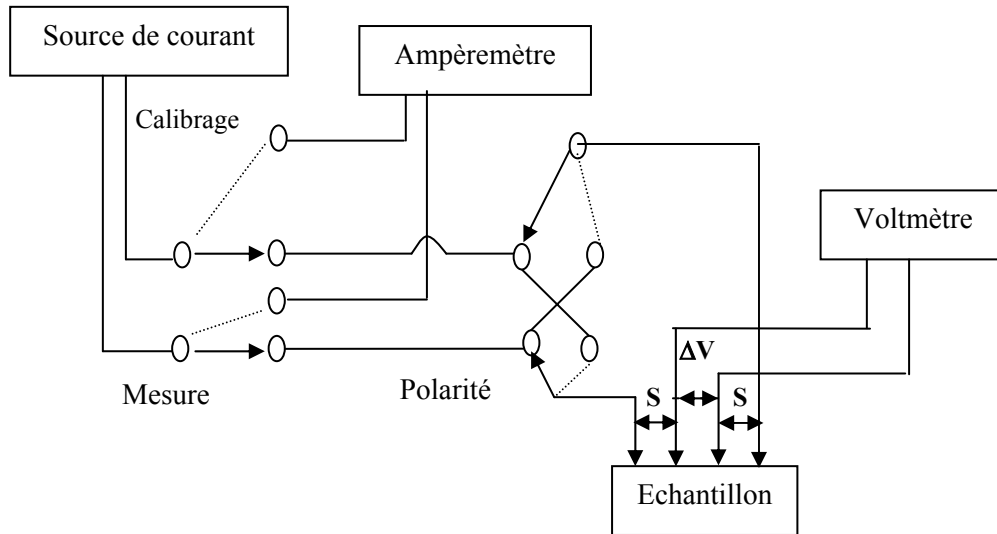


Figure I.16 : Montage expérimental d'une mesure par les quatre pointes [42]

La mesure de la tension, nous a permis de mesurer la résistivité en se basant sur les hypothèses suivantes [42] :

- Le diamètre du contact des pointes sur l'échantillon est petit devant S (figure I. 16).
- L'épaisseur 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.

(i) La résistivité :

Ce calcul suppose que le dopage est uniforme en volume, et que la longueur et la largeur sont très grandes devant l'épaisseur de film. La résistivité s'écrit [41,42] :

$$\rho = W \cdot R_{\square} = 4,53.W \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{I-2})$$

(ii) La conductivité :

La conductivité est par définition l'inverse de la résistivité.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-3})$$

VII.2 Caractérisation physico-chimique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. L'absorption par la surface d'un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes. La dégénérescence de ces niveaux en plusieurs niveaux vibrationnels se traduit sur le spectre par l'apparition de différentes bandes d'absorption. Chacune d'elles, associée à un mode de vibration donné d'une molécule, apparaît dans un domaine particulier de nombres d'onde.

Le spectromètre que nous avons utilisé est un Nicolet Avatar disponible au laboratoire LMI (Laboratoire Micro Instrumentation) de notre Département (Fig.I-17). Cet appareil est piloté par un ordinateur. Il permet d'observer des radiations infrarouges dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure. I-17 : Photo du banc de mesure de caractérisation FTIR.

VII.2-1. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge a été détaillé notamment par Bertrand et par Rouessac [43,44]. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature

électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\,800\text{ cm}^{-1}$ et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR), qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ à $25\text{ }\mu\text{m}$). Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions.

Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. Les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques, car une liaison n'est pas parfaitement élastique. Si une liaison oscille à la même fréquence que la composante électrique de l'onde lumineuse IR, celle-ci pourra transmettre son énergie à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée pourra être absorbé ce qui conduira à l'état excité, caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques de la molécule analysée. Notons que s'il n'y a pas de dipôle permanent, c'est-à-dire si les charges électriques sont parfaitement symétriques, il n'y aura pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Il n'y aura donc aucune absorption d'énergie. Les molécules non polaires sont « transparentes » dans l'IR, on parle de transition inactive. Une transition active possède donc nécessairement un dipôle dont le module fluctue avec la distance inter-atomique.

Le spectre IR est ainsi constitué de nombreuses bandes d'absorption. Il représente pour chaque longueur d'onde (λ), le rapport entre la puissance de radiations transmises (I) et la puissance incidente sur l'échantillon (I_0) est donné par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{I-4})$$

Ce rapport s'appelle la transmittance.

L'absorbance "A" est défini par la relation suivante :

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{I-5})$$

En abscisse, la position de l'absorption IR est en général présentée en nombre d'onde (σ) qui est relié à la longueur d'onde (λ) de radiation par :

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{I-6})$$

Dans le cadre de ce travail l'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier qu'utilise un interféromètre de Michelson (figure I-18), séparant le faisceau issu de la source en deux faisceaux distincts, l'un dirigé vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile. La recombinaison des deux faisceaux au niveau du détecteur donne lieu à une figure d'interférence, appelée interférogramme et représentant la transformée de Fourier du spectre infrarouge. L'application de la transformée inverse permet alors de récupérer le spectre attendu.

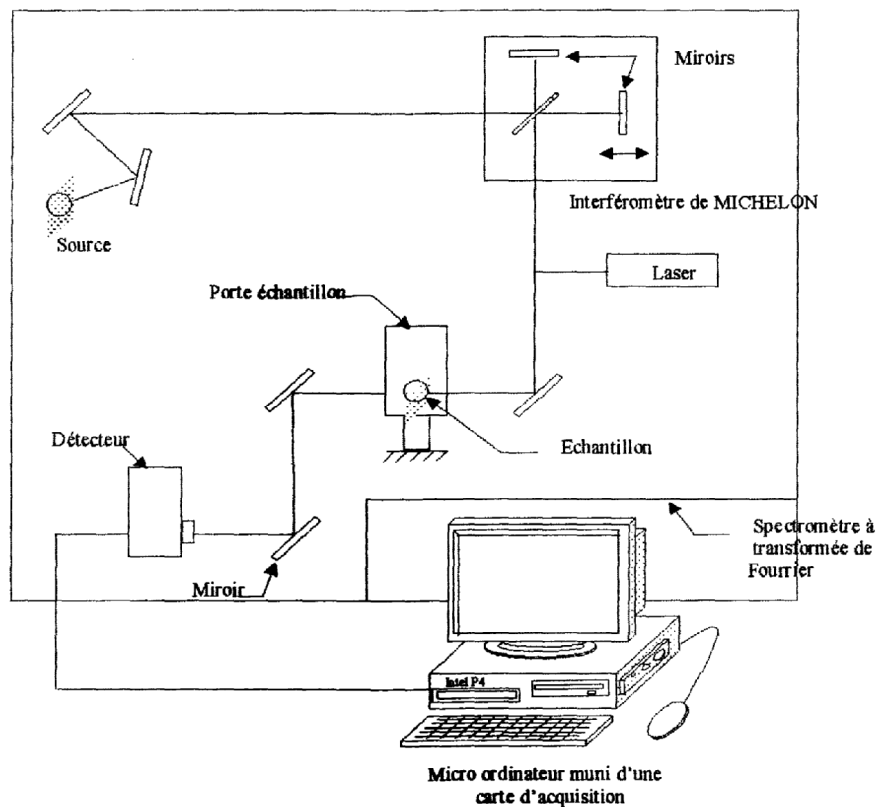


Figure I-18 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Pour obtenir le spectre infrarouge du film étudié, il convient au préalable d'enregistrer le spectre d'un substrat vierge qui sert comme référence (Background) et ensuite de le retrancher lors de l'analyse du film. Dans notre cas, nous avons utilisé le film non recuit de chaque série d'échantillon.

Suite à des interférences parasites due au système de mesure, la ligne de base n'est pas toujours plane donc nous devons faire une correction par la fonction ligne de base incluse dans le logiciel d'acquisition du spectre.

VII.2-2 *Interprétation d'un spectre infrarouge*

Le spectre IR est composé de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption dans le MIR ($400-4000\text{cm}^{-1}$) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux. L'interprétation des spectres est empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenue avec ceux de la bibliographie.

La position d'une bande dépend de la nature du vibreur et de son environnement. Les liaisons entre les atomes légers vibrent à plus haute fréquence que les liaisons entre les atomes plus lourds. L'intensité de la bande dépend de :

- La concentration ;
- La nature de la polarité de la liaison ;
- Des facteurs externes ou internes à la molécule : taille, électronégativité des atomes ; environnant, liaison hydrogène, etc :

L'étude des spectres IR permet de tirer les types d'informations suivantes :

- *informations qualitatives* : les longueurs d'ondes pour lesquelles l'échantillon absorbe un rayonnement caractérisent des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables IR permettant d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- *Informations quantitatives* : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

VII. 3. **Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)**

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau dépendent non seulement de sa composition chimique mais aussi, et en grande partie, de ses caractéristiques structurales.

Donc, pour une utilisation pratique éventuelle d'un matériau nouvellement élaboré il est nécessaire de bien déterminer ses paramètres structuraux. Pour cette raison nous avons eu recours à une technique d'analyse complémentaire, la diffraction des rayons X (DRX). A l'heure actuelle l'étude de monocristaux par diffraction des rayons X est l'une des techniques principales de détermination expérimentale de la structure cristalline. Elle fournit une information à haute résolution, détaillée au niveau atomique. De plus, la DRX peut être utilisée pour caractériser les phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les films minces, etc. La diffraction de rayons X a été utilisée sur nos films pour analyser la structure cristallographique de la deuxième série des échantillons (polySi/NIDOS) et mettre en évidence les différentes structures cristallines présentes dans les films au cours du traitement thermique, afin de compléter l'analyse FTIR.

VII.3.1 Principe

Un réseau cristallin est composé d'un empilement de mailles élémentaires, répétées par le réseau cristallin. Le solide idéal décrit par la figure I.19 comporte des plans réticulaires noté (hkl)

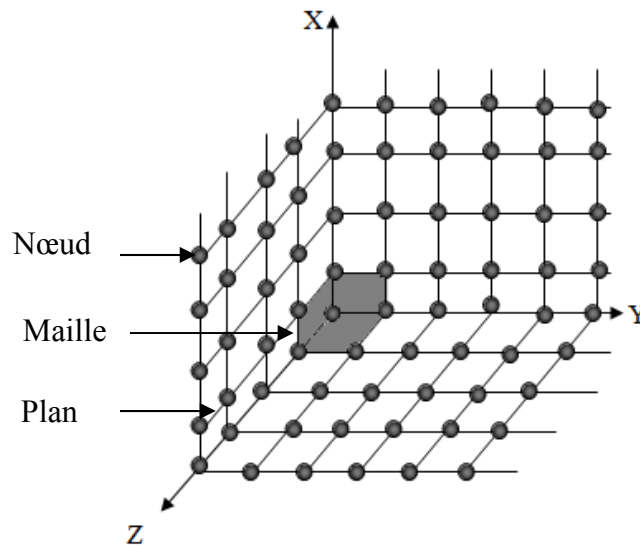


Figure I. 19 : Représentation de l'organisation d'un solide idéal.

En diffraction des RX, l'expérience de base consiste à placer un monocristal dans un faisceau de RX et à enregistrer les intensités des ondes diffractées par une famille de plans (hkl) (Fig. II.19), si l'angle entre le faisceau incident et la surface des plans (hkl) est égale à l'angle de Bragg θ_B défini par la loi de Bragg [45]:

$$2.d_{hkl} \sin \theta_{B(hkl)} = n\lambda \quad (I-7)$$

Avec d_{hkl} : est la distance inter réticulaire, λ : longueur d'onde du rayonnement X, et $\theta_{B(hkl)}$: est l'angle de Bragg et "n" est un nombre entier positif (ordre d'interférence).

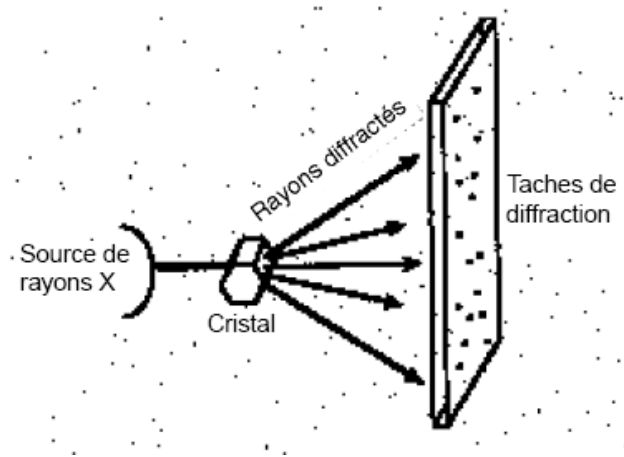


Figure I.20 : Schéma de principe de la cristallographie par rayons X [46]

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

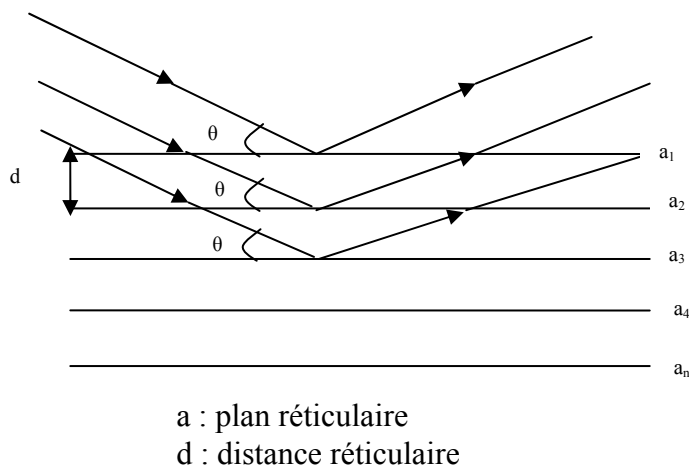


Figure I.21 Principe de la loi de Wulff-Bragg [47]

VII.3. 2 Appareillage

La diffraction des rayons X a été réalisée au Laboratoire de Cristallographie du Département de Physique, de l'Université de Jijel, au moyen d'un diffractomètre 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.

IIX. CONCLUSION

Ce chapitre présente en détail la chronologie de la proposition du sujet étudié ainsi que la position des problèmes. Nous avons décrit, l'élaboration de ces films par la technique LPCVD, en présentant le réacteur de dépôt. Puis, nous avons abordé le mode de dopage qui permet d'introduire des atomes dopants dans nos films. En suite, les deux séries de films bicouches étudiés et le four utilisé pour les traitements thermiques ont été exposés. Enfin, nous avons présenté succinctement les méthodes et les principes des caractérisations, électriques; structurales et physico-chimiques à savoir: la méthode des quatre pointes, l'analyse FTIR, et la diffraction des rayons X. Ces méthodes vont être exploitées pour analyser les films bicouches polySi/NIDOS étudiés dans le cadre de cette thèse. Notons que l'utilisation de ces méthodes de caractérisation nécessite une préparation préalable des échantillons.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] "Transistor à effet de champ à grille métal-oxyde", Wikipédia, encyclopédie.
- [2] "Transistor", Wikipédia, encyclopédie.
- [3] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", 2nd ed, John & sons (New-york), 1981.
- [4] T. Stkotnicki, "Transistor MOS et sa technologie de fabrication" Technique de l'ingénieur, E 2 430.
- [5] J. M. Sung, and C.Y.Lu., "A comprehensive study on p+ polysilicon gate MOSFETs instability with fluorine incorporation", IEEE Trans.Electron Devices, (1990), Vol. 37, p.2312.
- [6] M. Cuscuna`T, L. Mariucci, G. Fortunato, A. Bonfiglietti, A. Pecora, A. Valletta., "Improved electrical stability in asymmetric fingered polysilicon thin film transistors", Thin Solid Films, (2005), Vol.487, pp. 237–241.
- [7] K.S.Krisch, M.L. Green, F.H. Baumann, D. Brasen, L.C. Feldman, L. Machanda, "Thickness dependence of boron penetration through O₂ and N₂O-grown gate oxides and its impact on threshold voltage variation " IEEE Trans. Elect. Devices, Vol. 43, 1996, pp. 982-990.
- [8] R. Mahamdi, F. Mansour, E Scheid, P Temple-Boyer and L Jalabert. "Boron diffusion and activation during heat treatment in heavily doped polysilicon thin films for P⁺ metal-oxide-semiconductor transistors gates". Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.40, 2001, pp.6723-6727.
- [9] R. Mahamdi. "Etude de la redistribution et de l'activation -après traitement thermique- des dopants dans des films Si LPCVD dopés bore et codopés bore-azote a des fortes concentrations". Thèse de Doctorat Université de Constantine (2003).
- [10] T. Kuroi, S. Kusunoki, M. Shirahata, Y. Okumura, M. Kobayashi, M. Inuishi and N. Tsubouchi. "The effects of nitrogen implantation into P⁺ polysilicicion gate oxide proprieties", Symposium on VLSI Technoligt Digest of Technical Papers, 1994, pp. 107-108.
- [11] Wein-Town Sun, Ming-Chi Liaw, Kuang-Chien Hsieh, "Impact of nitrogen (N⁺₂) implantation into polysilicon gate on thermal stability of cobalt silicide formed on polysilicon gate" IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 45, 1998, pp.1912-1919.

- [12] A.J. Bauer, P. Mayer, L. Frey, V. Häublein and H. Ryssel. "*Implantation of nitrogen into polysilicon to suppress boron penetration through the gate oxide*", International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings, 1998, Vol.1, 1999, pp.30-33.
- [13] S. Nakayama and T. Sakai "*The Effect of Nitrogen in a p+ Polysilicon Gate of Boron Penetration Trough the Gate Oxide*". J. Electrochem. Soc. Phys. Vol. 144, N°12, 1997, p. 4326.
- [14] S. Nakayama and T. Sakai. "*Redistribution of in situ doped or ion-implanted nitrogen in polysilicon*", J.Appl.Phys., Vol.79 (8), (1996), p. 4024.
- [15] Temple-Boyer, L.Jalabert, E.Couderc, E.Scheid, P.Fadel and B.Rousset, "*Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low pressure chemical vapor deposition from disilane and ammonia*" Thin Solid Films, Vol. 414, 2002, pp.13-17.
- [16] L.Jalabert, P.Temple-Boyer, G.Sarrabayrouse, F.Cristiano, B.Colombeau, F.Voillot and C.Armand, "*Reduction of boron penetration through thin silicon oxide with a nitrogen doped silicon layer* ", Microelectronics Reliability, Vol 41, 7, 2001, pp. 981-985.
- [17] P.Temple-Boyer, L.Jalabert, L.Masarotto, J.Alay and J.R.Morante, "*Properties of nitrogen doped silicon films deposited by LPCVD from silane and ammonia*" J. Vac. Science & Technology A, Vol A18, 5, Sept-Oct 2000, pp.2389-2393.
- [18] H. Bouridah, F. Mansour, R. Mahamdi, N.Boumar, and P. Temple-boyer, "*Effect of thermal annealing and nitrogen content on amorphous silicon thin-film crystallization*", Physica. Status. Solidi (a) Vol. 204, N°7, 2007, pp. 2347-2354.
- [19] 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, 2005 pp. 1405-1408.
- [20] 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, Vol. 434/1-2, 2003, pp.152-156.
- [21] H. Bouridah, "*Etude des propriétés de couches minces de silicium dopé azote obtenues par LPCVD et implantées au bore pour grille polysilicium de transistors MOS*", Thèse de Doctorat en-sciences de l'université de Constantine (2005).
- [22] J. Janata. "*Equilibrium Noise in Ion Selective Fieled Efect Transistors*". Sensors and Actuators.Vol. 4, 1983, pp. 255-265.
- [23] Alexandre Arnoult, "*Dopage par modulation d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI semimagnétiques en épitaxie par jets moléculaires*". Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier, Grenoble (1998).

- [24] P. Chabloz "Les couche épaisses en silicium amorphe application comme détecteurs de rayons X" Thèse de doctorat, Lausanne (1996).
- [25] Raul-Andrés Blanchi, "Technique de conception des circuits intégrés analogiques pour des applications en haute température, en technologie sur substrat de silicium", thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Grenoble 1999.
- [26] M. Shur and M. Hack, "Physics of amorphous silicon based alloy field effect transistors", Appl. Phys, Vol.55, N°.10, 1984, pp.3831.
- [27] A.S. Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices", p. 63, Wiley, New York. 1967.
- [28] R. Mahamdi, F. Mansour, A. Boulouf et P. Temple-Boyer. "Évolution des propriétés de couches de silicium amorphe LPCVD recristallisé" Premier Congrès International sur Génie Electrique (CIGE'04), 10-12 Octobre 2004, Setif, Algérie. Proceeding, pp. 462-466.
- [29] T. Morie, and J. Murota, "Trench coverage characteristics of polysilicon deposited by thermal decomposition of silane" Jpn. J. Appl. Phys. 1984, Vol. 23, pp. 482-484
- [30] L. Mercaderre "Propriétés cristallines et électroniques des dépôts de silicium LPCVD dopés in-situ (dopants bore et phosphore)". Thèse de Doctorat de l'institut national des sciences appliquées – Toulouse France (1988).
- [31] V. CochetEAU, B. Caussat, E. Blanquet, P. DonnadiEU, M. C. Schouler, M. Pons, E. Scheid, P. Mur, M. N. Semeria. "Elaboration de nanocristaux de silicium par LPCVD analyse expérimentale et théorique des phénomènes" Colloque Matériaux, Tours, France , Vol. 10, 2002, pp.21-25.
- [32] E. Sheid, L. Furgal and H. Vergnes. "Boron doped polysilicon deposition in a sector: Specific phenomena and properties" J. Phys. IV France 9, 1999, pp.885-892.
- [33] B. Caussat; E. Scheid; B. De Mauduit; R. Berjoan, "Influence of dopant concentration and of substrate nature on the local organization of LPCVD in situ boron doped silicon films from silane and boron trichloride", Thin Solid Films. Vol. 446, 2004, pp. 218-226,
- [34] J. Bloem and L.J. Giling, "Mechanisms of the chemical vapor deposition of silicon. In: E. Kaldis, Editor", Current Topics in Materials Science, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam 1978, pp. 147-342.
- [35] J. Bloem, "Nucleation and growth of silicon by CVD" Journal of Crystal Growth, vol. 50, 1980, pp. 581-604
- [36] A. M. Beers, H.T.J.M. Hintzen, j. Bloem. "Time-Resolved Optical Reflectivity and Emissivity during and after Chemical Vapor Deposition of Amorphous and Crystalline Silicon", J.Electrochem.Soc., Vol. 130, 1983, pp. 1426-1433.

- [37] T. I. Kamins, M.M. Mandurah and K. C. Saraswat, "Structure and Stability of Low-Pressure Chemically-Vapor-Deposited Silicon Films," Journal of Electrochemical Society, Vol. 125, No. 6, June, 1978. pp. 927~932.
- [38] Y. Wada, S. Nishimatsu, "Grain Growth Mechanism of Heavily Phosphorus-Implanted Polycrystalline Silicon". J. Electrochem. Soc., Vol.125, 1978, pp.1499-1504.
- [39] P. Temple-Boyer, B. de Mauduit, B. caussat and J.P. Couderc. "Correlations between stress and microstructure into LPCVD silicon films" J. Phys. IV France 9 1999, pp. 1107-1114.
- [40] E. Couderc, "Etude de dépôts de silicium dopé azote $SiNx$ obtenus par LPCVD à partir du mélange Si_2H_6/NH_3 ", Rapport de stage LAAS-CNRS de Toulouse (1999).
- [41] L. B. Valdez, "Resistivity measurements on germanium for transistors", Proc. IRE, Vol.42, 1954, pp. 420-457.
- [42] A. Vapaille et R. Castagne, "Dispositifs et circuits intégrés", Edition 1990.
- [43] D. Bertrand et D. Dufour, "La spectroscopie et ses applications analytiques", Ed.Tec et Doc, Paris (2000), 31-74.
- [44] F.Rouessac et A. Rouessac, "Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes". Ed Dunod, (1998), 147-171.
- [45] J.P.Eberhart, "Analyse structurale et chimique des matériaux", Ed. Dunod, 1989, p.191.
- [46] M. Deleu, B. Wathelet, R. Brasseur, M. Paquot. "Aperçu des techniques d'analyse conformationnelle des macromolécules biologiques", Biotechnol. Agron. Soc. Environ. Vol. 2, 1999, pp. 234-247.
- [47] B.E. Warren "X-Ray diffraction". Addison-Wesley publishing Company.
[http: www. wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

Bibliographie introduction générale

- [1] E.C.Jones and E.Ishida, "*Ishida, Shallow junction doping technologies for ULST*" Mat.Sci.Eng, R24, 1998(1–2), pp.1-80.
- [2] T.Ghani, S.Ahmed, P.Aminzadeh, J.Bielefeld, P.Charvat, C.Chu, M.Harper, P.Jacob, C.Jan, J.Kalieros, C.Kenyon, R.Nagisetty, P.Packan, J.Sebastian, M.Taylor, J.Tsai, S.Tyagi, S.Yang and M.Bohr,"*100 nm gate length high performance/low power CMOS transistorstructure*" IEDM, 1999, pp. 415-418.
- [3] H.Iwai, "*CMOS Technology – Year 2010 and beyond*", IEEE Journal of Solid State Circuits, Vol. 34(3), 1999, pp. 357-366.
- [4] P.M.Solomon, "*Device innovation and material challenges at the limits of CMOS technology*", Annu.Rev.Mater.Sci, Vol. 30, 2000, pp. 681-697.
- [5] T. S. Chao, C. H. Chu, C. F. Wang, K. J. Ho, T. F. Lei and C. L. Lee, "*Suppression of Boron penetration in BF_2^+ implanted Poly-Si Gate*".Jpn. Journal of Appl. Phys., Vol. 35, 1996, p. 6003.
- [6] S. M. SZE "*Physics of semiconductor devices*".2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [7] P. Bohuslav. "*Conception de microcapteurs pH-ISFET faible bruit et d'inductances Intégrées suspendues a fort facteur de qualité Q*". Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble. (2002).
- [8] B. Hajji. "*Réalisation technologique des capteurs chimique ISFET: Etude des oxynitrures de silicium en tant que grille ionosensible*". Thèse de doctorat LAAS de Toulouse. (1999).
- [9] J. Bausells, J. Carrabina, A. Errachid and A Merlos. "*Ion-sensitive field-effect transistors fabricated in a commercial CMOS technology*". Sensors and Actuators B 57 (1999) 56-62.
- [10] A.Errachid, A. Ivorra, J. Aguilo, J. Bausells, N. Zine and R. Villa. "*New technology for multi-sensor silicon needles for biomedical applications*". Sensors and actuators B 78 (2001) 279-284.
- [11] Miao Yuqing a,b, Guan Jianguo a, Chen Jianrong b. "*Ion sensitive field effect Transducer-based biosensors*".Biotechnologies Advances 21 (2003) 527-534.
- [12] M .Daniel, M. Janicki, W. Wroblewski, A. Dybko, Z. Brzozka and A. Napicralski."*Ion selective transistor modelling for behavioural simulations*".Water Sience & Technology 50 N°11 -115-123 (2004).

-
- [13] S. Horiuchi and J. Yamaguchi, " *Diffusion of Boron in Silicon through Oxide Layer* "Japan J. Appl. Phys., Vol.1, 1962, pp. 314-323.
- [14] A.S. Grove, O. Leistiko, Jr. and C. T. Sah. " *Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon* " J. Appl.Phys., Vol. 35, 1964, pp.2695-1964.
- [15] M.L. Barry and P. Olofsen, " *Doped oxides as diffusion sources* "This Journal, Vol. 116, 1969, pp. 854-860.
- [16] D. M. Brown and P.R. Kennicott, " *Glass Source Diffusion in Si and SiO₂* ", J.Electrochem. Soc., Vol. 118, 1971, p. 293.
- [17] R.O. Schwenker, " *Etch Rate Characterization of Borosilicate Glasses as Diffusion Sources* " This Journal, Vol. 118, 1971, p. 313.
- [18] K. Shimakura, T. Suzuki and Y. Yadoiwa, " *Boron and phosphorus diffusion through an SiO₂ layer from a doped polycrystalline Si source under various drive-in ambient* " Solide State Electronics, Vol. 18, 1975, p. 991.
- [19] Y. Sato, K. Ehara and K. Saito, " *Enhanced boron diffusion through thin silicon dioxide in a wet oxygen atmosphere* " J. Electrochem. Soc., Vol. 136, 1989, p.1777.
- [20] C.W. Wong and F.S. Lai, " *Ambient and dopant effects on boron diffusion in oxides* " Appl. Phys. Lett., Vol.48, 1986, p. 1658.
- [21] T. Matsuura, J. Murota and M. Mikoshiba, " *Diffusion of As, P, and B from doped polysilicon through thin SiO₂ films into Si substrates* ". J. Electrochem. Soc., Vol. 138, 1991, pp. 3474-3480.
- [22] M. Miyake, " *Shallow boron-doped layer formation by boron diffusion from poly-Si through thin SiO₂* " J. Electrochem. Soc., vol. 141, p. 1702, 1994.
- [23] K. Suzuki, H. Tashiro, Y. Morisaki and Y. Sugita, " *Diffusion coefficient of B in HfO₂* " IEEE Trans. Electron Dev. ED-50, 2003, p. 1550-1552.
- [24] Jang-Hyuk Hong, Tae-Hyoung Moon and Jae-Min Myoung, " *Microstructure and characteristics of the HfO₂ dielectric layers grown by metalorganic molecular beam epitaxy* " Microelectronic Engineering, Vol. 75, Issue 3, September 2004, pp 263-268.
- [25] S. Lee and D.L. Kwong, " *Reliability Characteristics of poly Si-gated High Quality Chemical Vapor Deposition Hafnium Oxide Gate Dielectric* ", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 43, 2004, pp. 427-431.
- [26] Jean-Marie Hausonne, " *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique* " Presss Polytechnique et Universitaires Romades. www.eyrolles.com/Sciences/Livre

- [27] S.C. Song, Z. Zhang and B. H. Lee., "Effects of boron diffusion in pMOSFETs with TiN-HfSiO gate stack", IEEE Electron Device Letters. Vol. 26, (2005), pp. 366-368.
- [28] C.-Y.Hu, D.L.Kencke, S.Banerjee, B.Bandyopadhyay, E.Ibok, S.Garg, "Determining effective dielectric thicknesses of metal-oxide-semiconductor structures in accumulation mode ", Appl.Phys.Lett, 1995 27 march. 66(13): pp. 1638-1640.
- [29] R. Rios and N.D. Arora, "Determination of Ultra-Thin Gate Oxide Thicknesses for CMOS Structures Using Quantum Effects", IEDM 1994 Tech. Digest, pp. 613-316.
- [30] R. Mahamdi. "Etude de la redistribution et de l'activation -après traitement thermique- des dopants dans des films Si LPCVD dopés bore et codopés bore–azote a des fortes concentrations". Thèse de Doctorat de l'université de Constantine (2003).
- [31] L. Jalabert, "Ingénierie de grille pour application à la microélectronique MOS sub-micronique". Thèse de Doctorat Université Paul Sabatier Toulouse III France, (2001).
- [32] R. Mahamdi, F. Mansour, E Scheid, P Temple-Boyer and L Jalabert. "Boron diffusion and activation during heat treatment in heavily doped polysilicon thin films for P⁺ metal-oxide-semiconductor transistors gates". Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.40, 2001, pp.6723-6727.
- [33] L. Jalabert, P. Temple Boyer, F. Olivié, G. Sarrabayrouse, F. Cristiano and B. Colombeau, "Relation between residual stress and electrical properties of polysilicon/oxide/silicon structures Microelectronics reliability", vol.40, 2000, pp.597-600.
- [34] Temple-Boyer, L.Jalabert, E.Couderc, E.Scheid, P.Fadel and B.Rousset, "Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low pressure chemical vapor deposition from disilane and ammonia" Thin Solid Films, Vol. 414, 2002, p.13-17.
- [35] L.Jalabert, P.Temple-Boyer, G.Sarrabayrouse, F.Cristiano, B.Colombeau, F.Voillot and C.Armand, "Reduction of boron penetration through thin silicon oxide with a nitrogen doped silicon layer ", Microelectronics Reliability, Vol 41, 7, July 2001, pp. 981-985.
- [36] P.Temple-Boyer, L.Jalabert, L.Masarotto, J.Alay and J.R.Morante, "Properties of nitrogen doped silicon films deposited by LPCVD from silane and ammonia" J. Vac. Science & Technology A, Vol A18, 5, Sept-Oct 2000, pp.2389-2393.
- [37] H. Bouridah, F. Mansour, R. Mahamdi, N.Boumar, and P. Temple-boyer, "Effect of thermal annealing and nitrogen content on amorphous silicon thin-film crystallization", Physica. Status. Solidi (a) Vol. 204, N°7, 2007, pp. 2347-2354.

- [38] 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, 2005 pp. 1405-1408.
- [39] 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, Vol. 434/1-2, 2003, pp.152-156.
- [40] H. Bouridah, "*Etude des propriétés de couches minces de silicium dopé azote obtenues par LPCVD et implantées au bore pour grille polysilicium de transistors MOS*", Thèse de Doctorat en-sciences Université de Constantine (2005).

Chapitre II

*Etude expérimentale de la Diffusion
et de la redistribution du bore dans
des films bicouches par
la technique SIMS.*

Etude expérimentale de la diffusion et de la redistribution du bore dans des films bicouches par la technique SIMS.

I. INTRODUCTION

L'utilisation du silicium polycristallin élaboré par LPCVD ouvre un vaste espace de recherche pour améliorer les performances de divers composants électroniques, en particulier les transistors MOS [1-3]. La recherche vise à améliorer la grille en polysilicium, pour satisfaire aux exigences de la miniaturisation des dispositifs et de veiller aux bonnes conditions de fonctionnement des structures MOS. Parmi ces conditions, il est nécessaire d'être en mesure de maintenir la qualité de l'interface grille/oxyde. Pour éviter la profonde diffusion de bore dans la couche d'oxyde, plusieurs solutions ont été publiées [4-7]. Dans ce chapitre, nous allons donner notre contribution dans ce domaine par l'étude expérimentale de la diffusion et de redistribution du bore dans deux nouvelles séries de films bicouches à base de polysilicium (Poly1/Poly2/SiO₂ et PolySi/NIDOS/SiO₂) par la technique SIMS, où nous donnons un bref aperçu sur cette technique SIMS, puis nous présentons les profils expérimentaux obtenus, de la concentration du bore, en fonction de la profondeur. Ces profils seront étudiés et commentés selon les différentes conditions de recuit, tout en montrant les avantages et les inconvénients de chaque série de films. Finalement, nous discutons la ségrégation du bore à l'interface polySi/NIDOS.

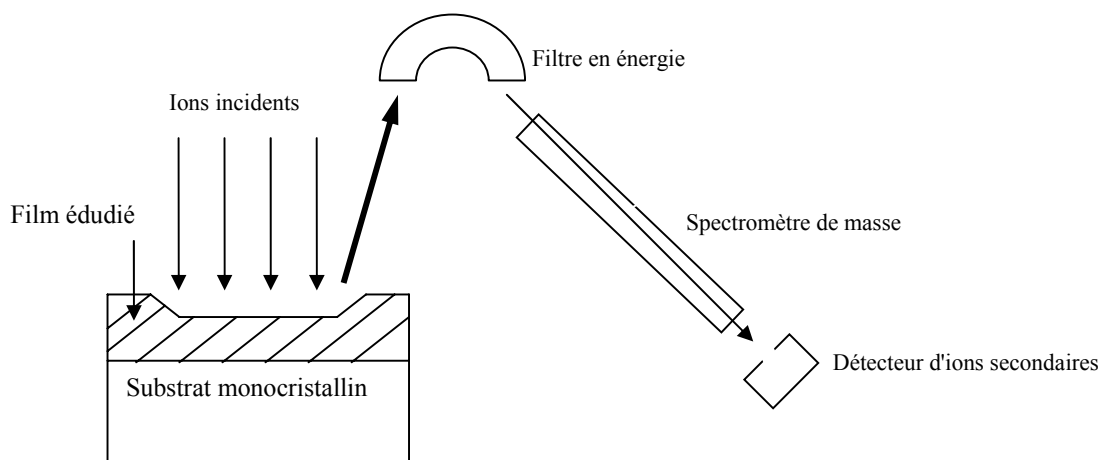
II. SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES (SIMS)

Que ce soit l'étude de la diffusion du bore dans les films Poly1/Poly2/SiO₂ ou dans PolySi/NIDOS/SiO₂, les profils de la concentration du bore obtenus par la technique SIMS dans les structures seront exploités. Ces profils ont été obtenus à l'aide d'un analyseur de type

CAMECA 4F6 à l'INSA de Toulouse. La grande sensibilité de détection et la bonne résolution en profondeur de cette technique permet de détecter des contaminants et de renseigner sur la localisation d'impuretés. Nous allons présenter brièvement le principe de cette technique avant d'entamer une étude détaillée sur les profils expérimentaux de la concentration de bore obtenus dans les deux séries de films.

II.1 Principe de la technique SIMS

Le principe de la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires, utilise un faisceau d'ions primaires neutres ou réactifs de quelques keV pour bombarder la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau primaire et l'échantillon induit des cascades de collision sous la surface de l'échantillon conduisant à l'éjection de différentes espèces, parmi ces espèces on trouve des photons (UV, Visible, IR), des électrons, des atomes neutres (sous forme simple ou d'agrégat) et des ions mono ou poly-atomiques, dits "ions secondaires" par analogie avec les ions primaires issus de la source (Fig.II-1) [8]. L'analyse SIMS s'intéresse à l'information contenue dans les ions secondaires. Ces ions sont accélérés par une tension d'extraction appliquée à l'échantillon, triés en énergie par un champ électrostatique, puis triés en masse par un champ électromagnétique et en fin les différentes espèces pulvérisées sont discriminées selon le rapport de leurs masses et de leurs charges. Ainsi, on peut accéder à la composition de l'échantillon analysé. A partir de ces données nous pouvons tracer la concentration du bore en fonction de la profondeur de l'échantillon, d'où nous obtenons l'allure d'un profil SIMS expérimental [9,10].



FigureII-1:Principe de la sonde ionique [8]

A partir du principe on peut tirer les principales remarques sur cette analyse physico-chimique, elle est directe, puisque l'on détecte directement les constituants de la cible, et destructive, car l'échantillon est pulvérisé. De plus, cette technique à une grande sensibilité, car elle permet de compter les ions secondaires avec un bruit de fond extrêmement faible. Au moyen de cette méthode, On peut définir la profondeur d'échappement (des ions secondaires) et la profondeur de pénétration (des ions primaires). Outre, c'est une technique d'analyse de surface, puisque la profondeur d'échappement ne dépasse pas trois couches atomiques (les ions sont issus principalement de la couche la plus externe).

II. 2 Analyse et détection de l'impureté dopante

Un faisceau d'ions primaires (C_s^+ , O_2^+ , etc.), 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 ion-électrons. On peut ainsi, en envoyant ces électrons sur un scintillateur couplé à un photomultiplicateur, mesurer un courant en fonction de l'ion analysé. La figure II-3 représente schématiquement un spectre de masse utilisé en SIMS [8]. L'information donnée par la sonde ionique est le nombre de coups en fonction du temps de pulvérisation. Ces données brutes sont converties en concentration de l'atome dopant en fonction de la profondeur respectivement.

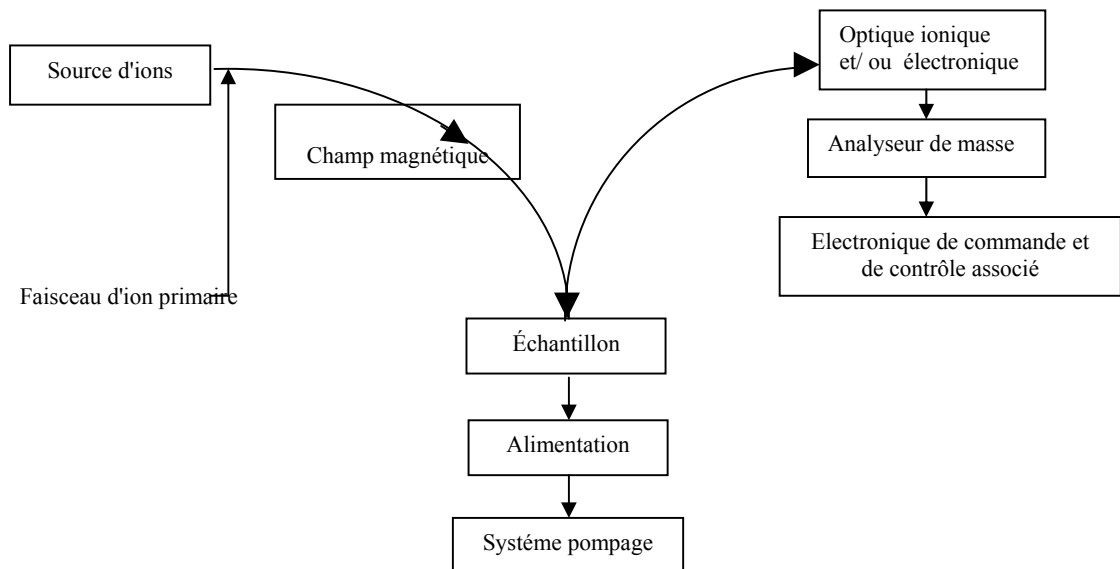


Figure II-2: Appareillage de la technique SIMS [8].

A titre d'exemple, nous présentons deux profils SIMS avant recuit thermique, représentant la concentration du bore implanté à forte dose pour les films de polysilicium et de NIDOS respectivement.

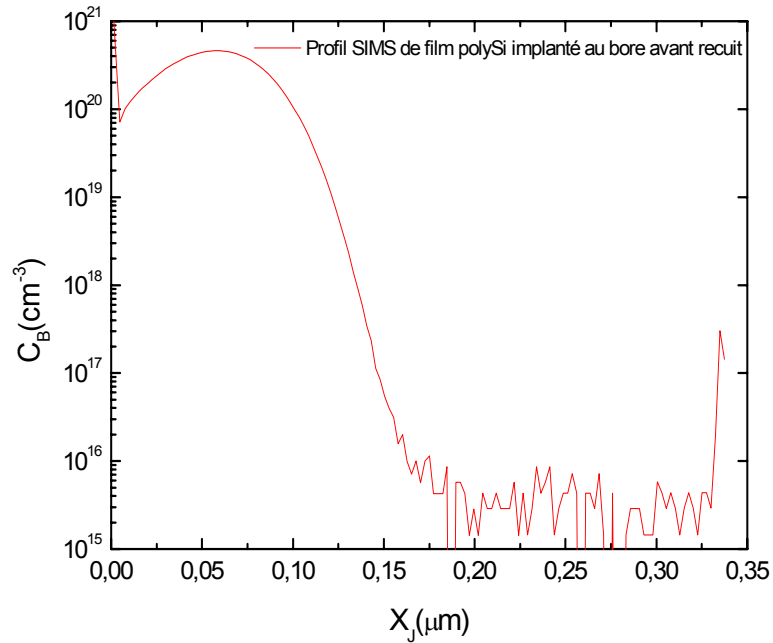


Figure II-3: Profil SIMS de la concentration du bore dans un film de polysilicium avant recuit. [11]

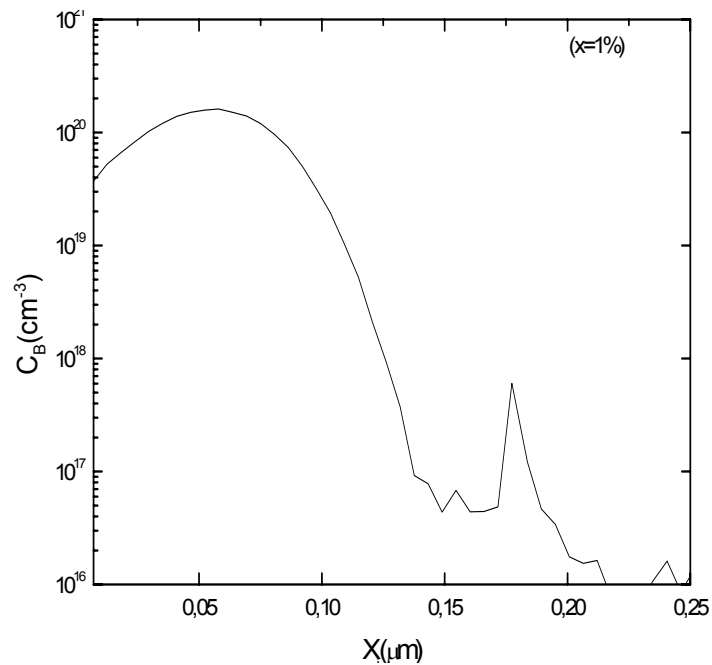


Figure II-4: Profil SIMS de la concentration du bore dans un film de NIDOS pour une teneur d'azote $X=(1\%)$ [12]

III. ETUDE DES PROFILS SIMS EXPERIMENTAUX

Dans ce qui suit, nous allons présenter et comparer les allures des profils expérimentaux obtenus par la technique SIMS, pour les deux séries de films, Poly1/Poly2 et PolySi/NIDOS respectivement.

III.1 Profils SIMS des films poly1/poly2

III.1-1 Film non recuit :

La Figure II-5 représente un profil de la concentration du bore dans un film bicouches non recuit de la première série d'échantillons.

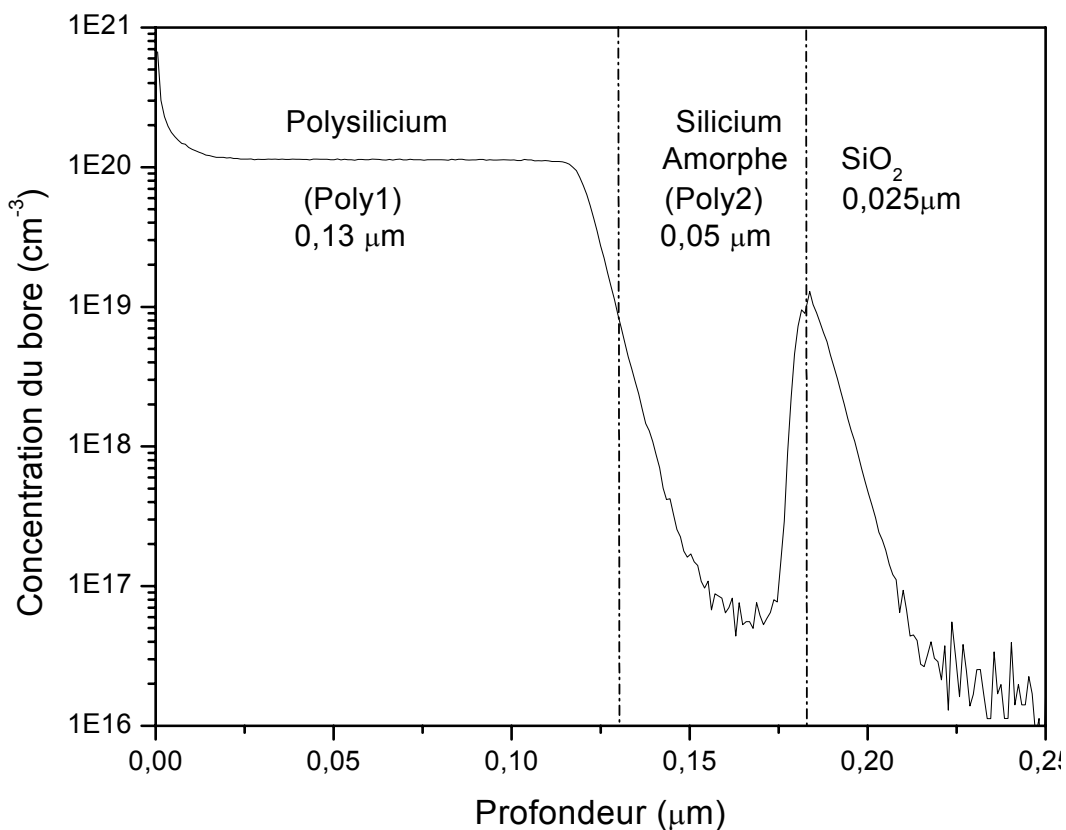


Figure II.5 : Profil SIMS du film Poly1/Poly2/SiO₂ non recuit.

Nous remarquons que le profil reste quasiment plat jusqu'à une profondeur de 0,11µm, au-delà de cette profondeur la concentration du bore diminue.

Dans la couche polysilicium dopé bore (Poly1), la concentration du dopant est autour de 10^{20} cm^{-3} . Cette concentration reste constante jusqu'à une profondeur de 0,11µm, c'est-à-dire à 85% de l'épaisseur du Poly1 (0,13µm), où le profil est quasiment plat. Ceci représente la caractéristique principale du dopage in-situ (c'est à dire que le dopage s'opère pendant l'élaboration elle-même du silicium). Au delà de cette profondeur la concentration du bore diminue pour arriver à $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ qui correspondent à une profondeur de 0,13µm (Interface Poly1/Poly2).

Dans la couche Poly2 la concentration du bore continue à chuter jusqu'à atteindre la valeur 10^{17} cm^{-3} pour une profondeur de 0,16µm. Donc, la pénétration du bore a pu atteindre 17 % seulement de l'épaisseur de la couche Poly2.

La deuxième interface des échantillons Poly2/SiO₂, a été détectée par la technique SIMS, en se repérant par rapport au plus haut pic qui est situé à 0.18µm de l'épaisseur de l'échantillon.

III.1-2 Films recuits

La figure II-6, montre l'allure générale des profils SIMS des films recuits à différentes températures et durées. Ces profils illustrent également la concentration du bore dans les films Poly1/Poly2.

Nous remarquons sur tous les profils :

- Une concentration maximale de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , qui représente un fort niveau de dopage dans la couche Poly1.
- Pour une température de 600°C/2h, la concentration du bore a chuté de 10^{20} à $8.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ correspond à une profondeur de 0,17µm de la couche Poly2. A cette température, le bore est censé peu diffuser à cause des défauts existants dans la couche Poly2 qui ralentissent son progression. Donc, nous pouvons dire que le bore sera peu présent dans la couche d'oxyde.

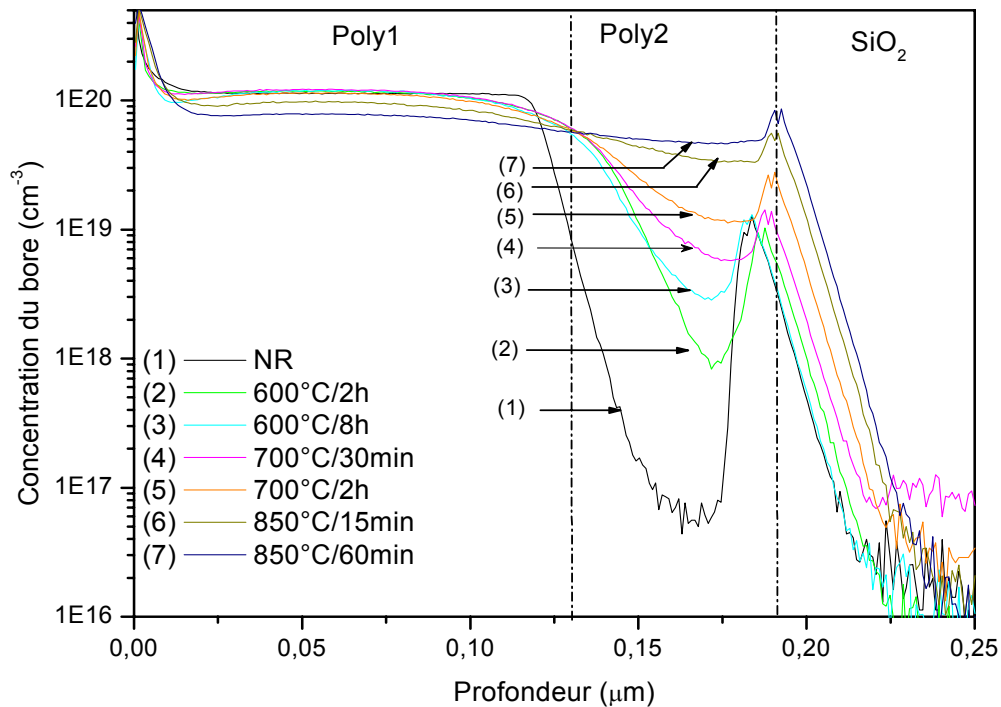


Figure II.6 : Superposition des profils SIMS des films Poly1/Poly2/SiO₂ avant et après recuit thermique [13].

Pour des budgets thermiques plus élevés, la concentration du bore augmente de plus en plus dans la couche Poly2 en fonction des conditions de recuit (de 10^{18} pour $600^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ jusqu'à 10^{19}cm^{-3} pour 850°C). Ceci peut être traduit par l'accroissement de la diffusion dans la structure. De plus, pour un traitement thermique correspond à $850^{\circ}\text{C}/60\text{min}$, nous remarquons que le profil de dopage est pratiquement plat sur l'ensemble Poly1/Poly2. Ce qui peut être expliqué par la cristallisation quasi totale de la couche amorphe (Poly2). Donc le bore sera aisément présent dans l'oxyde. Cette présence du bore dégrade la qualité de SiO₂. Donc, l'application de ce type de matériau Poly1/Poly2 comme couche de grille revient à l'utiliser à faible température (600°C) et à courte durée de recuit (2h). Au delà de ces conditions optimales, la couche poly2 ne sera pas utilisée comme une couche de protection de l'oxyde. Cette limitation de condition de recuit (limitation d'application de la structure), nous a encouragé à étudier la structure polySi/NIDOS. De plus, en se basant sur les résultats des travaux de notre équipe de recherche [12, 14-18], nous prévoyons des résultats positifs dus à la présence de l'impureté l'azote, qui ralentit facilement la pénétration du bore [19-22].

III.2 Profils SIMS des films polySi/NIDOS

III.2-1 Film non recuit

La figure II-7 représente un profil de la concentration du bore dans un film bicouches PolySi/NIDOS non recuit. Nous observons que le profil reste quasiment plat, le plateau étant situé au voisinage de 10^{20} cm^{-3} jusqu'à une profondeur de $0,11 \mu\text{m}$, au-delà de cette profondeur la concentration du bore diminue.

Dans la couche polysilicium, nous remarquons que la concentration du bore ($1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) reste constante jusqu'à une profondeur de $0,11 \mu\text{m}$, c'est à dire à 85% de l'épaisseur du polysilicium ($0,13 \mu\text{m}$), où le profil est quasiment plat. Ceci représente la caractéristique principale du dopage in-situ. Au delà de cette profondeur la concentration du bore chute pour arriver à $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ qui correspond à une profondeur de $0,17 \mu\text{m}$.

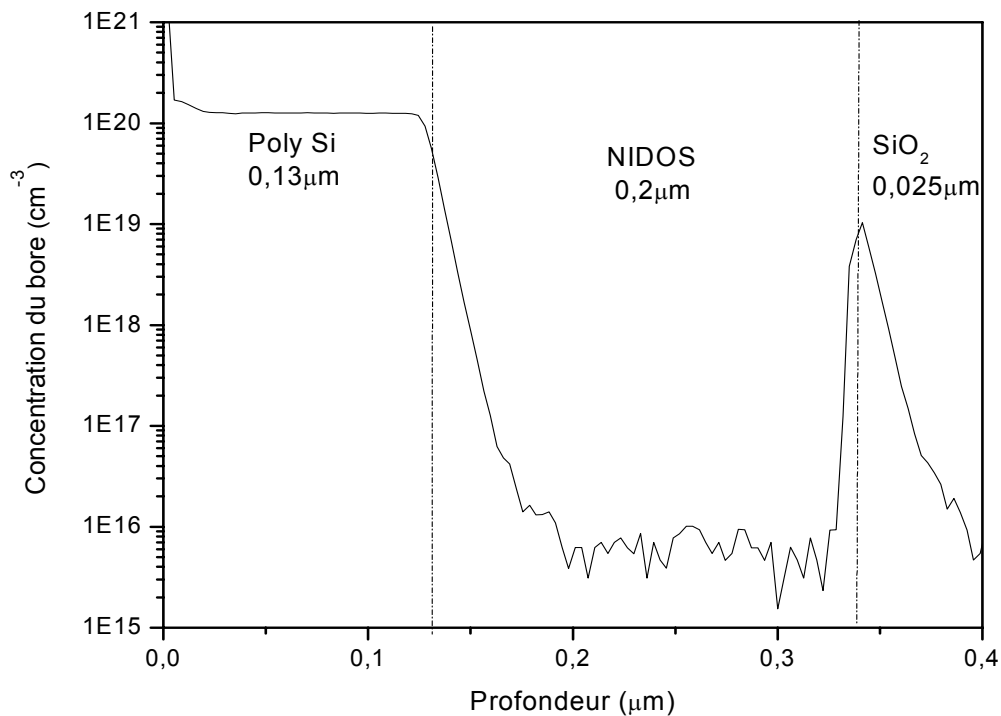


Figure II.7 Profil SIMS du film PolySi/NIDOS/SiO₂ non recuit [23].

Dans la deuxième couche de NIDOS la concentration du bore continue à chuter jusqu'à atteindre la valeur $1,4 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^3$ pour une profondeur de $0,16 \mu\text{m}$. Donc, le bore a pu atteindre 22 % seulement de l'épaisseur de NIDOS, et il pénètre dans les 14% de l'épaisseur totale du film bicouche.

La deuxième interface NIDOS/Oxyde, a été également détectée par la technique SIMS, au moyen d'un pic situé à une profondeur égale à $0,33 \mu\text{m}$ de l'épaisseur de l'échantillon.

III.2-2 Profils SIMS des films recuits

La figure II-8, montre l'allure générale des profils SIMS des films traités à différentes températures et durées. Ces profils illustrent la redistribution du bore en fonction de la profondeur. Le profil SIMS du film non recuit a été ajouté dans le but de le prendre comme référence

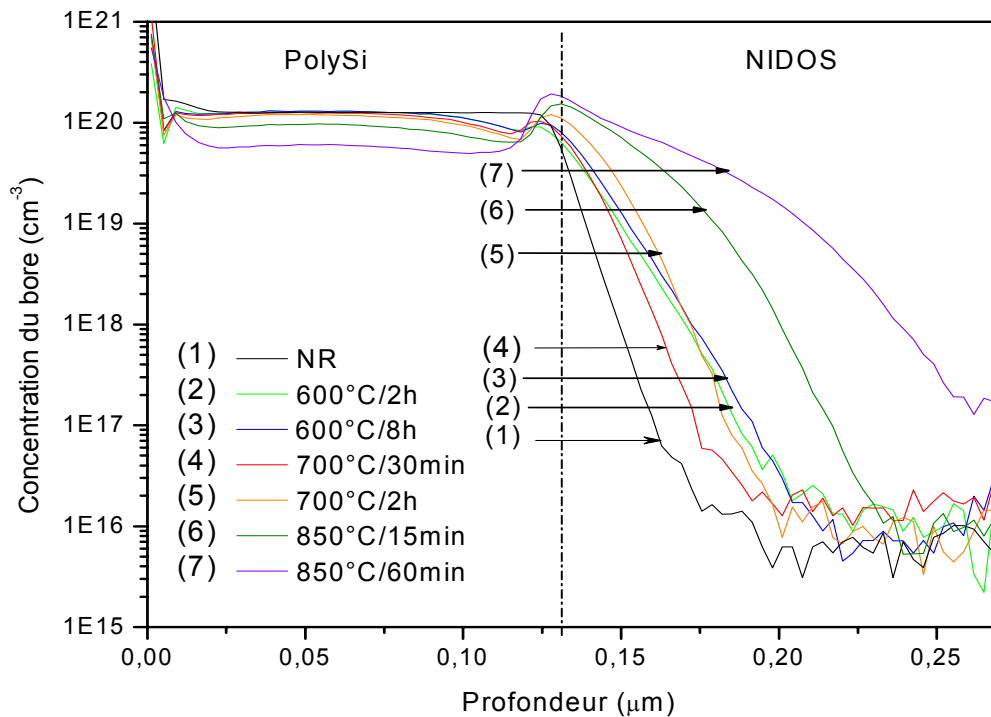


Figure II.8 : Superposition des profils SIMS des films Poly Si/NIDOS avant et après recuit thermique.

Nous remarquons sur tous les profils :

- Une concentration maximale de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} qui s'étend jusqu'à une profondeur de $0,10 \mu\text{m}$. Cette concentration présente un fort niveau de dopage dans la couche PolySi.
- Sur un intervalle de profondeur situé entre $0,10 \mu\text{m}$ et $0,14 \mu\text{m}$ (autour de l'interface PolySi/NIDOS), nous remarquons une légère diminution (10^{19} cm^{-3}) suivie directement par une augmentation successive de la concentration du bore (10^{20} cm^{-3}) en fonction de l'accroissement de la température allant de $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ jusqu'à $700^\circ\text{C}/2\text{h}$, c'est-à-dire qu'une quantité de dopant a disparu de la couche PolySi, et retrouvée dans la couche NIDOS sous forme d'un rehaussement. Ceci explique que le bore diffuse plus dans la couche PolySi que dans la couche de NIDOS à cause de la ségrégation du bore à l'interface polySi/NIDOS. Nous pouvons expliquer ce rehaussement par la non homogénéité des deux couches déposées. Ce phénomène apparait de plus en plus à $850^\circ\text{C}/15 \text{ min}$ et qui est accentué à $850^\circ\text{C}/60\text{min}$, où nous remarquons une importante descente du plateau de concentration coté PolySi suivie d'une bosse à l'interface PolySi/NIDOS.
- Dans la couche NIDOS, nous remarquons une chute de la concentration du bore de 10^{20} à 10^{16} cm^{-3} pour des faibles budgets thermiques ($T \leq 700^\circ\text{C}/2\text{heures}$). Ceci peut être expliqué par la présence de l'azote qui freine la diffusion du bore. Au-delà de cette température nous pouvons constater que les deux profils ($850^\circ\text{C}/15 \text{ min}$ et $850^\circ\text{C}/60\text{min}$) s'éloignent rapidement des autres films, et la concentration du bore augmente de 10^{16} à 10^{17} cm^{-3} respectivement. A cette température, le bore est censé peu diffuser et que sa diffusion reste toujours faible que dans le polySi. De plus, la pénétration du bore ne dépasse pas les 60% de la couche de NIDOS à une température de 850°C . Donc, nous pouvons dire que l'azote a pu freiner la diffusion du bore sans lui permettre d'atteindre l'interface NIDOS/SiO₂. Finalement, nous concluons que la couche de NIDOS permet d'assurer une bonne protection de la couche d'oxyde.

III.3 Effet des conditions de recuit sur la diffusion du bore dans les deux séries de films

Pour mieux illustrer la diffusion du bore dans les deux séries d'échantillons en fonction des conditions de recuit, nous avons superposé, pour chaque condition de recuit, une paire de profils SIMS expérimentaux des films (Poly1/Poly2 et PolySi/NIDOS) respectivement.

Tout d'abord, nous observons les courbes correspondantes aux superpositions des deux profils SIMS avant recuit thermique (Fig. II-9).

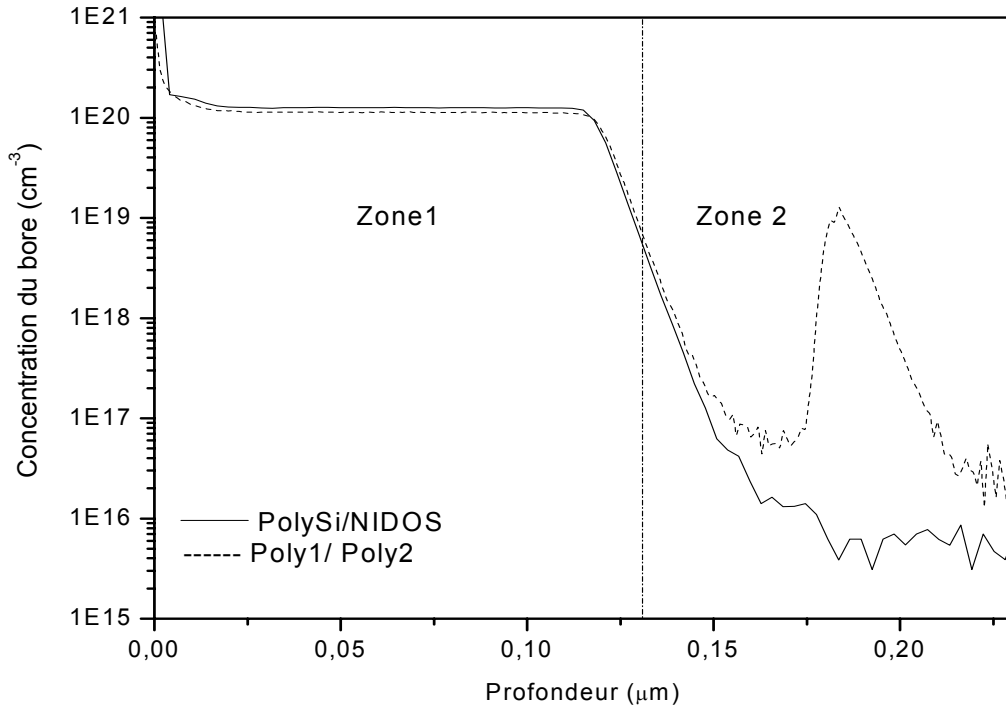


Figure II.9 : Superposition des profils SIMS des films non recuit Poly1/Poly2 et Poly Si/NIDOS.

Comme nous nous y attendions, les deux profils sont en bonne superposition entre eux dans les deux zones.

- (i) Zone1 (poly1 et PolySi): c'est du polysilicium dopé in-situ au bore dans les deux séries de films.
- (ii) Zone 2 (poly2 et NIDOS): c'est du silicium amorphe dans les deux séries : non dopé dans la première série de films, et dopé in-situ à l'azote dans la deuxième série avec une teneur de 1% dans la couche de NIDOS.

La figure II-10 montre la superposition des deux profils SIMS expérimentaux étudiés à 600°C/2h. Nous remarquons que la superposition est satisfaisante dans les deux zones. Donc à cette température la redistribution du bore dans les deux films se produit de la même façon. Ceci peut être expliqué par un rapprochement structural ou morphologique des deux séries de films.

De plus, l'effet de l'azote n'apparaît pas à 600°C/2h, à cause de la bonne concordance des deux profils SIMS.

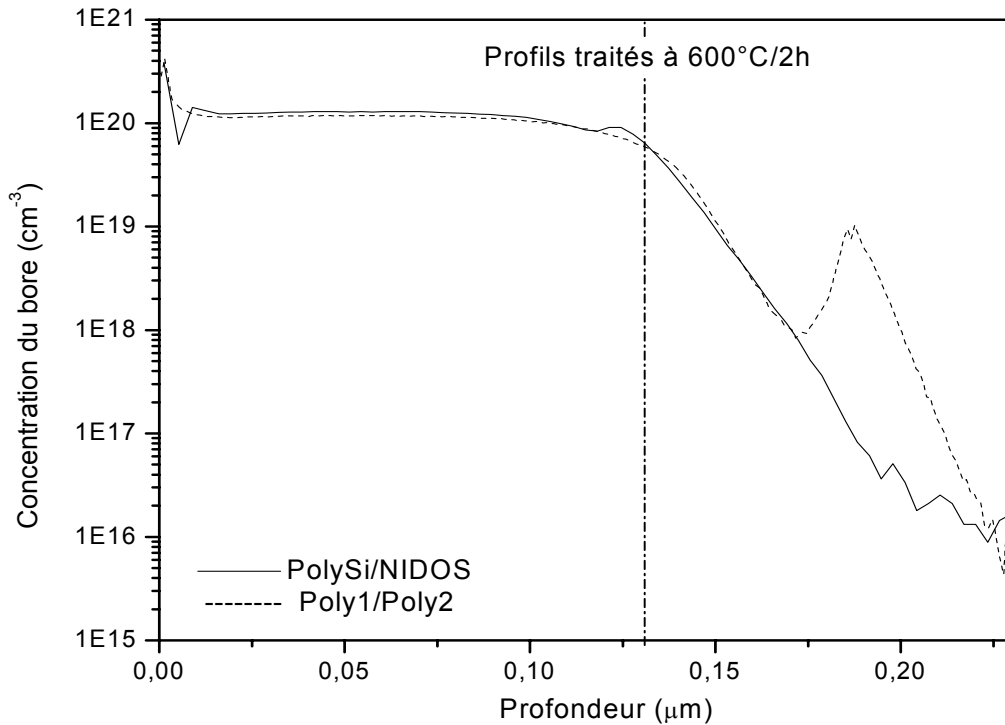


Figure II.10 : Superposition des profils SIMS des films Poly Si/NIDOS et Poly1/Poly2 traités à 600°C/2h.

Les figures II.11, 12 et 13, illustrent la superposition des profils SIMS expérimentaux des deux séries des films traités thermiquement à 600°C/8h, 700°C/ 30min et 700°C/ 2h. Nous constatons que la superposition dans la première zone est toujours respectée. Ceci peut être expliqué par la même homogénéité des deux couches poly1 et polySi. Donc, la redistribution du bore se déroule pratiquement de la même manière, dans la première zone. Par contre, dans la deuxième zone, il est clair que l'augmentation de la température a influé sur la redistribution du bore d'une façon différente pour les deux couches amorphes poly2 et NIDOS.

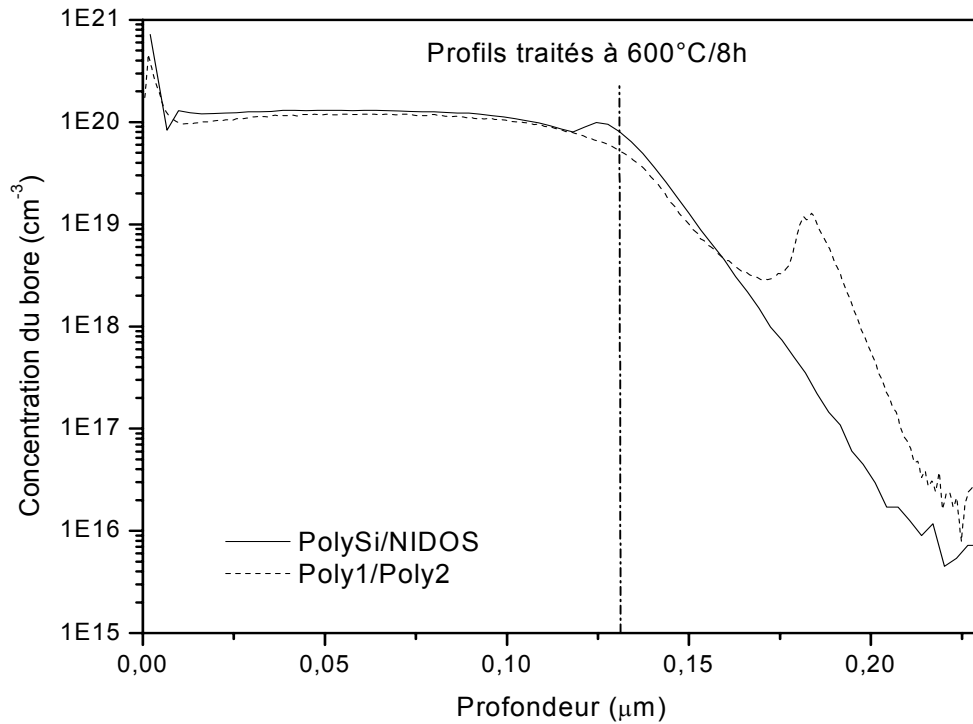


Figure II.11: Superposition des profils SIMS des films Poly Si/NIDOS et Poly/Poly2 traités à 600°C/8h.

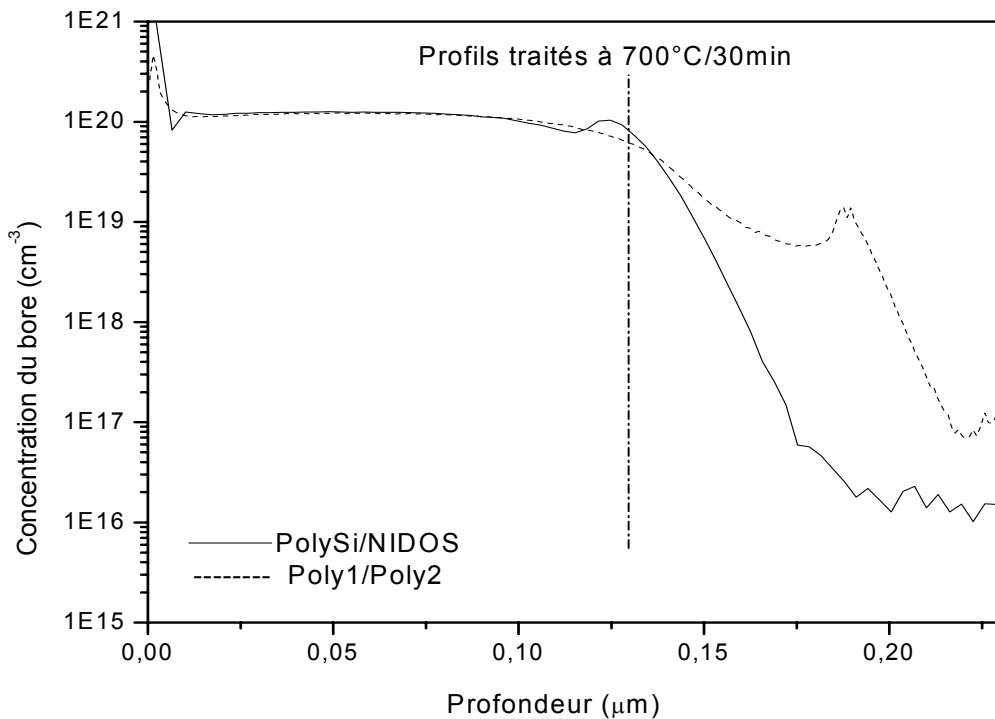


Figure II.12 : Superposition des profils SIMS des films Poly Si/NIDOS et Poly1/Poly2 traités à 700°C/30min.

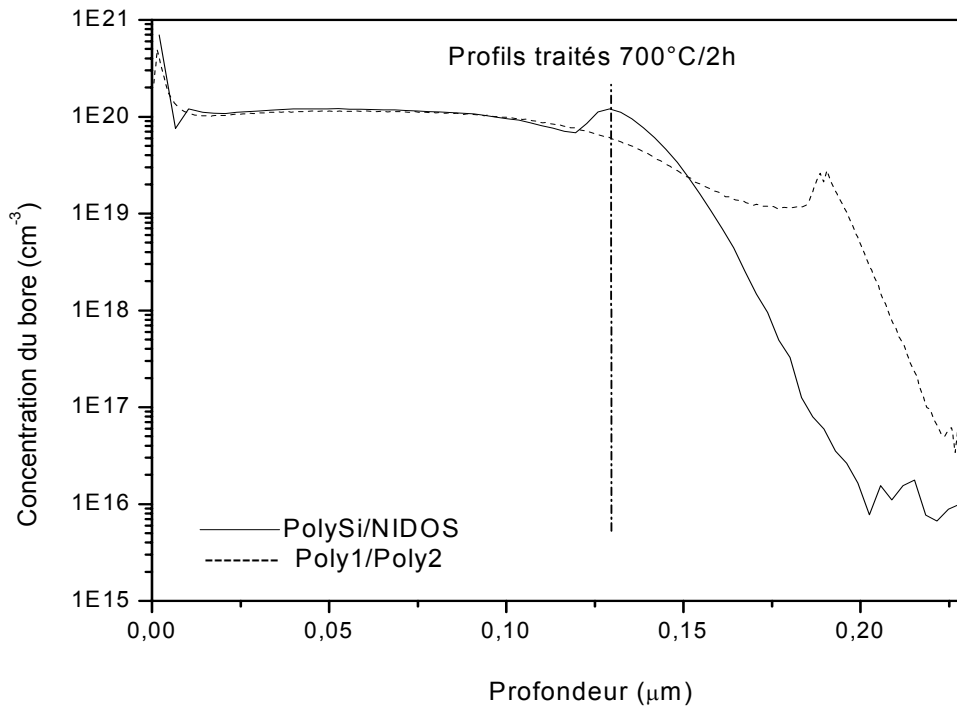


Figure II.13 : Superposition des profils SIMS des films Poly Si/NIDOS et Poly1/Poly2 traités à 700°C/2h.

D'après les figures (II.11, 12,13), nous remarquons un décalage des profils vers la droite de l'axe des profondeurs. Ce décalage est prononcé dans la couche poly2 que dans la couche de NIDOS. Ceci peut être expliqué par :

- Dans la couche amorphe (poly2), la concentration du bore augmente rapidement en fonction de l'accroissement de la température. Donc, le bore diffuse de plus en plus, car la couche Poly2 s'est quasiment cristallisée, à cause de la disparition progressive des défauts, présents lors de l'état amorphe. De ce fait, nous pouvons parler d'une disparition quasi totale de la couche amorphe du matériau poly1/poly2. La conséquence est un profil de dopage pratiquement plat sur l'ensemble poly1/poly2 (Fig. II-14-15). D'autre part, cette pénétration du bore dans la couche d'oxyde conduit à la détérioration de la grille de structures MOS.

- Dans la couche amorphe de NIDOS, la présence de l'azote a réduit la diffusion du bore en fonction de l'augmentation de la température. Alors, ici l'azote, joue le rôle d'une barrière

contre la redistribution du bore, puisque il est connu par sa grande taille atomique par rapport à celle du bore, et par sa présence dans le réseau. Donc, l'azote ralenti efficacement la pénétration des atomes de bore à l'interface NIDOS/SiO₂ même à haute température (Fig. III-14-15), et par conséquence la couche de NIDOS protège la couche du SiO₂ contre la pénétration du bore. De ce fait, nous pouvons conclure que la structure polySi/NIDOS peut être utilisée comme une structure de grille favorable pour éviter les problèmes de contamination de l'oxyde.

- De plus, nous remarquons, sur tous les profils PolySi/NIDOS un rehaussement près de l'interface (0.13µm). Ce rehaussement apparaît clairement à 850°C/15min et persiste à 850°C/60min. Ceci est dû, d'une part, à la forte diffusion du bore dans la première couche de PolySi, et d'autre part, à sa faible diffusion dans la deuxième couche de NIDOS. Cette discontinuité de la diffusion du bore entre les deux couches de silicium, peut être attribuée à un phénomène de ségrégation. Ce phénomène, va être discuté ultérieurement.

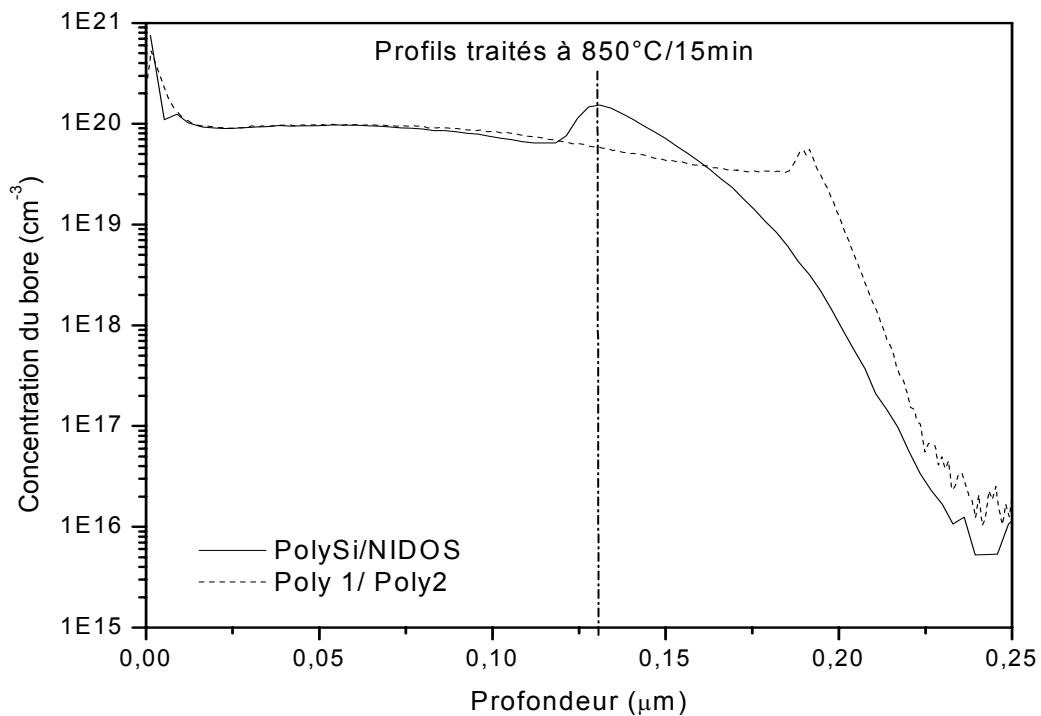


Figure II.14: Superposition des profils SIMS des films Poly Si/NIDOS et Poly1/poly2 traités à 850°C/15min.

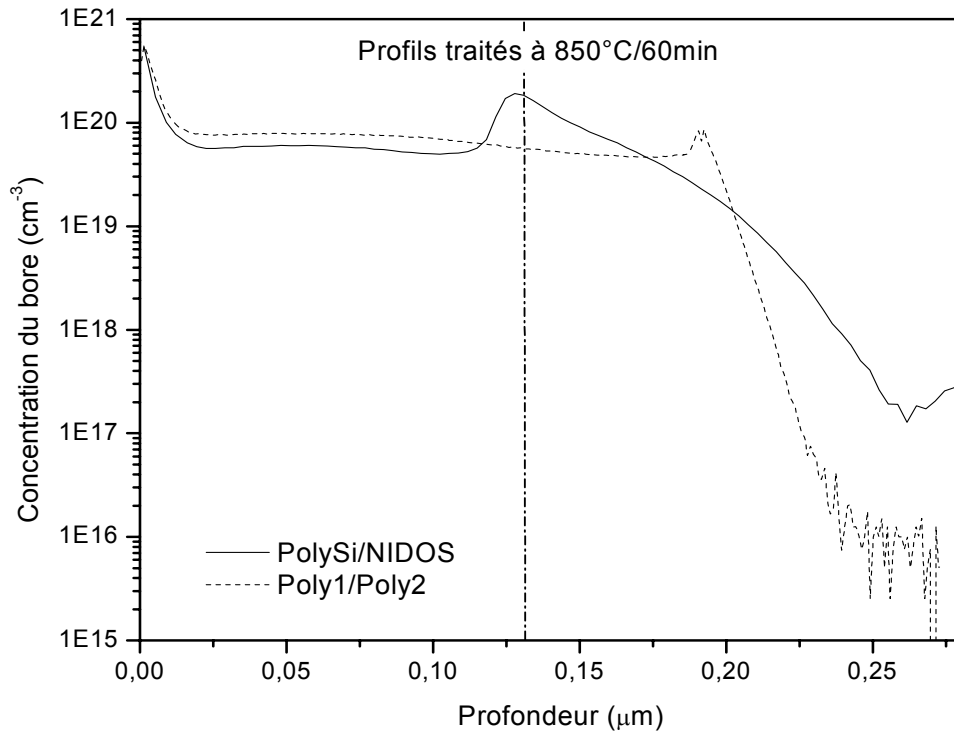


Figure II.15: Superposition des profils SIMS des films Poly Si/NIDOS et Poly1/Poly2 traités à 850°C/60min.

IV. SEGREGATION DU BORE A L'INTERFACE PolySi/NIDOS

D'après l'étude des profils SIMS des films PolySi/NIDOS, les deux profils typiques que nous avons obtenus sont présentés schématiquement sur les figures II.12 et II.13. Nous avons observé un rehaussement à l'interface PolySi/NIDOS. Ce rehaussement a été remarqué à 850°C/15min et accentué à 850°C/60min. Nous pouvons dire, que cet épaulement est un résultat obtenu, à partir de la caractéristique du profil réel relatif à l'interface PolySi/NIDOS, et non pas un artefact de mesure par la technique SIMS, puisque, il a une continuité d'augmentation de la concentration du bore à l'interface pour tous les profils SIMS en fonction des conditions de recuit.

IV-1 Etude théorique du coefficient de ségrégation du bore à l'interface PolySi/NIDOS

D'après l'étude bibliographique [24,25], le phénomène de ségrégation peut être étudié à partir du coefficient de ségrégation. L'extraction du coefficient de ségrégation d'un dopant, à

l'interface de deux couches, est possible à partir des profils SIMS expérimentaux. Dans notre cas les valeurs du coefficient de ségrégation du bore "m" à l'interface PolySi/NIDOS sont calculés à partir de la formule suivante [24,25].

$$m = \frac{N_{NIDOS}}{N_{PolySi}} \dots \dots \dots II. 1$$

Où :

N_{NIDOS} : Concentration du bore coté NIDOS près de l'interface PolySi/NIDOS.

N_{PolySi} : Concentration du bore coté PolySi près de l'interface PolySi/NIDOS

Les valeurs choisie de N_{poly} et N_{NIDOS} peuvent être extraites du profil SIMS à partir de la figure.II-16,

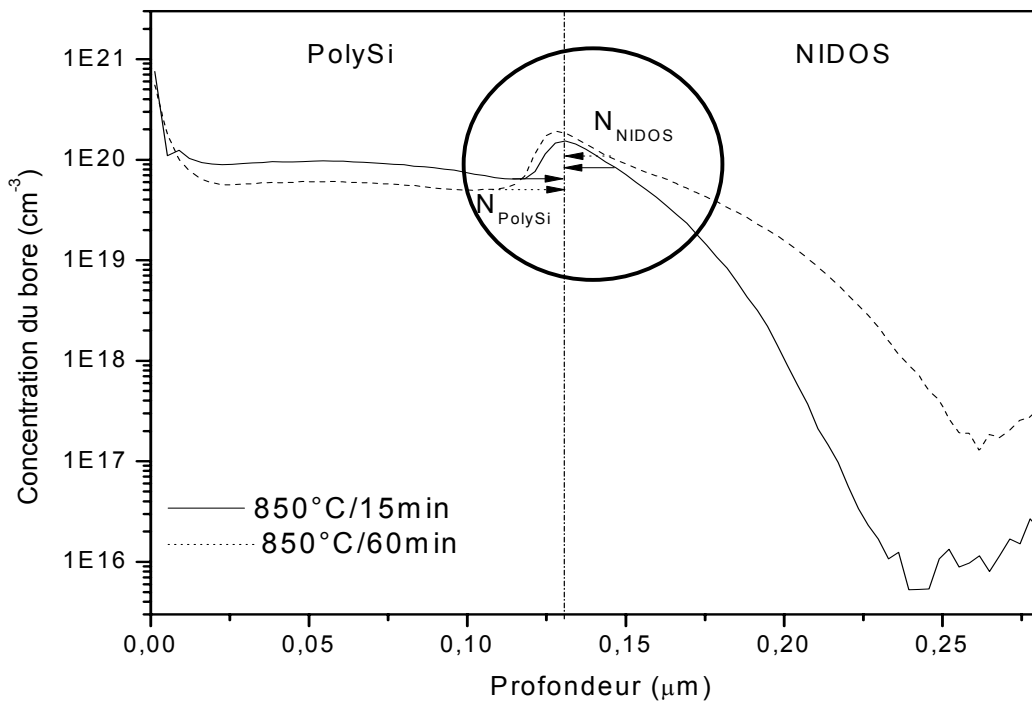


Figure II.16: Détermination de la concentration du bore à l'interface Poly Si/NIDOS à partir des profils SIMS.

Pour sélectionner le point optimal de concentration du bore à l'interface côté PolySi sur le profil SIMS (Fig.II-16), nous avons choisi un point de concentration optimal qui correspond au prolongement du profil plat vers l'interface (ou à la tangente du profil plat). Les valeurs de la concentration du bore côté NIDOS sont prises de la même manière, par contre, l'erreur peut atteindre une valeur allant jusqu'à $\pm 50\%$ d'après [24].

IV.2 Calcul de la concentration du bore à l'interface polySi/NIDOS

Les figures II-17 (a,b,c,d,e), montrent un agrandissement de part et d'autre à l'interface des films polySi/NIDOS, pour calculer concentration du bore dans chaque côté de l'interface en fonction des conditions de recuit.

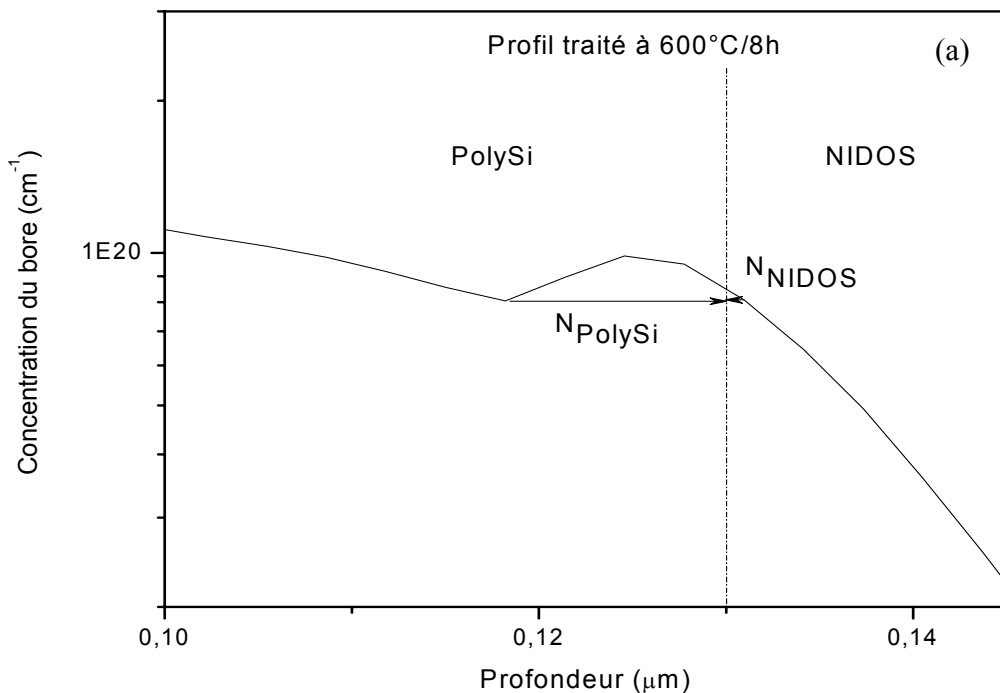


Figure II.17: Détermination de la concentration du bore à l'interface PolySi/NIDOS à partir du profil SIMS, (a) $600^\circ\text{C}/8\text{h}$.

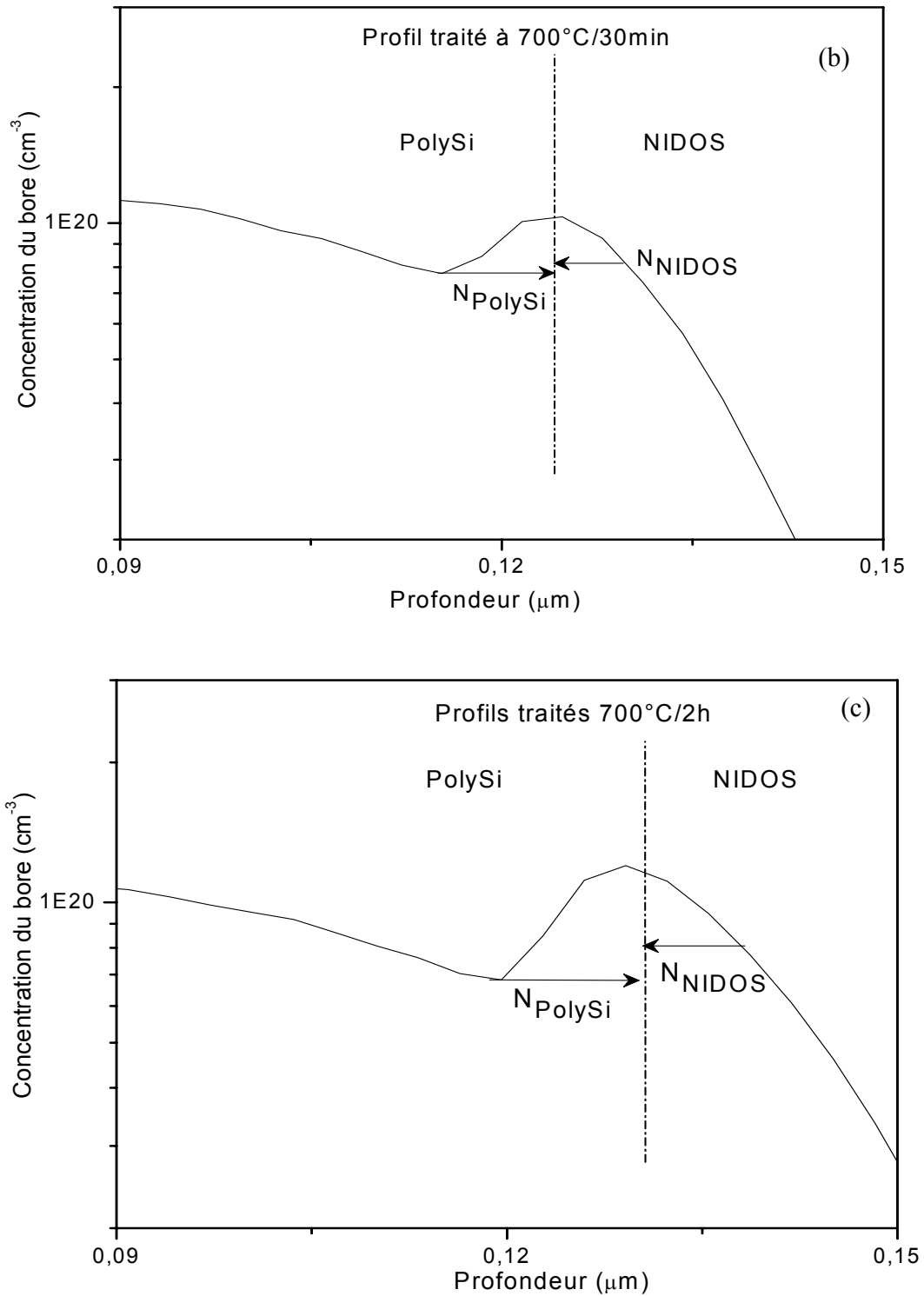


Figure II.17: Détermination de la concentration du bore à l'interface Poly Si/NIDOS à partir des profils SIMS, (b) 700°C/30min, (c) 700°C/2h.

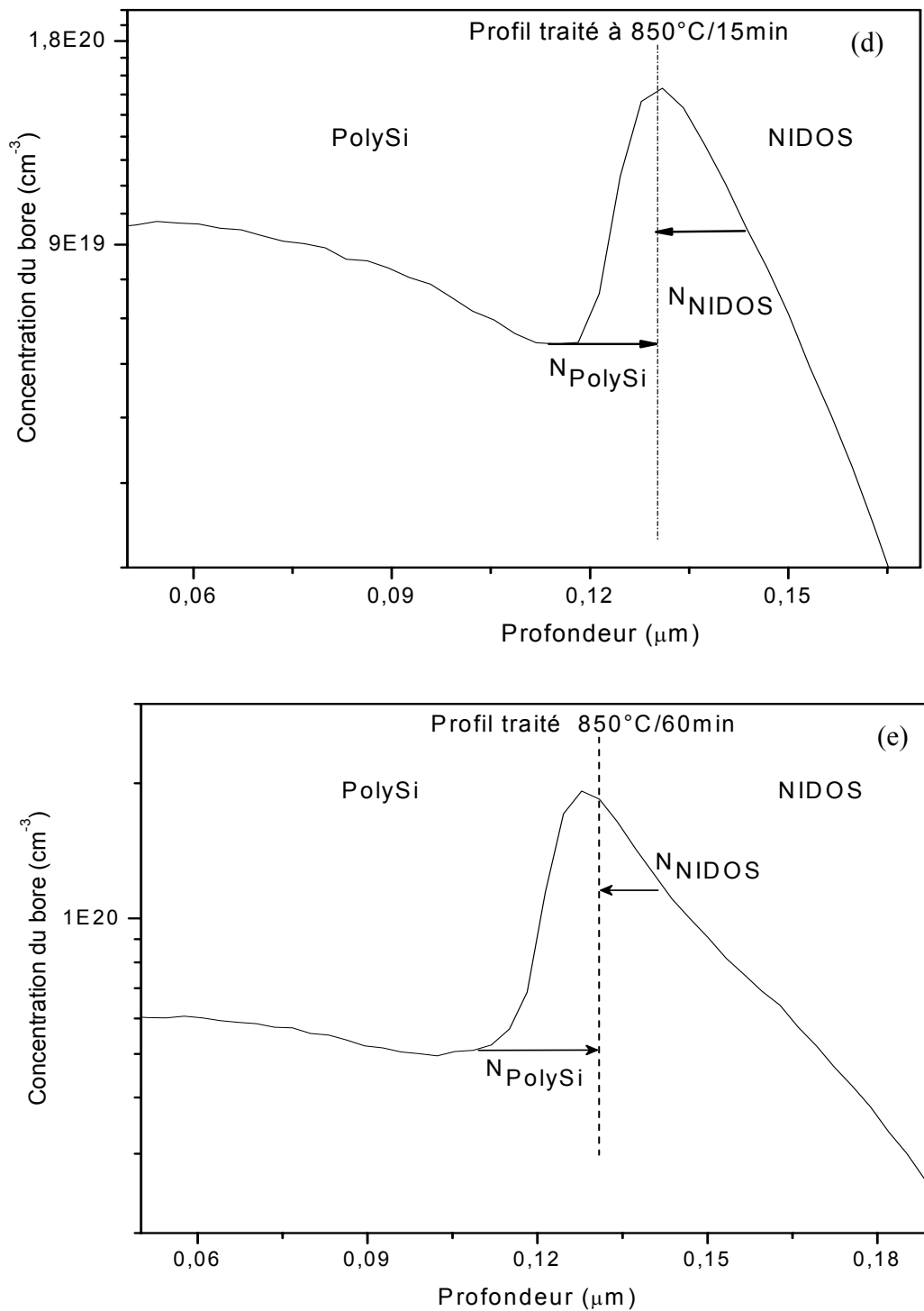


Figure II.17: Détermination de la concentration du bore à l'interface Poly Si/NIDOS à partir des profils SIMS, (d) 850°C/15min, (e) 850°C/60min.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant :

T (°C)/t	600/8h	700/30min	700/2h	850/15min	850/60min
N (cm ⁻³)					
N _{polySi}	7,7 .10 ¹⁹	7,8.10 ¹⁹	6,8 .10 ¹⁹	6,2 .10 ¹⁹	4,9 .10 ¹⁹
N _{NIDOS}	7,7 .10 ¹⁹	8 .10 ¹⁹	8,6 .10 ¹⁹	9,4 .10 ¹⁹	1,1 .10 ²⁰

Tableau II-1 : Valeurs de la concentration du bore à l'interface PolySi/NIDOS en fonction des conditions de recuit.

D'après le tableau II-1, nous remarquons que la concentration du bore côté polySi diminue en fonction de l'augmentation des conditions de recuit. Par contre, cette concentration augmente coté NIDOS. De plus, il est à remarquer qu'à 600°C/8h, la valeur de la concentration du bore reste la même à l'interface PolySi/NIDOS. Cette valeur de concentration présente un seuil de l'effet de l'interface. Au delà de cette température nous constatons que les valeurs de la concentration du bore à l'interface divergent. Ceci peut être expliqué par l'existence d'un échange de concentration entre les deux interfaces. C'est-à-dire que l'effet d'interface commence à apparaître.

IV.3 Calcul du coefficient de ségrégation du bore à l'interface polySi/NIDOS

Pour déduire les coefficients de ségrégation du bore à l'interface PolySi/NIDOS, il suffit simplement d'appliquer la formule II.1, les résultats sont présentés sur le tableau suivant :

T (°C)/t	600/8h	700/30min	700/2h	850/15min	850/60min
m	1	1,03	1,26	1,52	2,24

Tableau II-2 : Valeurs des coefficients de ségrégation du bore à l'interface PolySi/NIDOS en fonction des conditions de recuit.

Les valeurs de "m" ne sont que des estimations approximatives, mais toutes les valeurs sont comprises entre 2,24 et 1 à l'interface PolySi/NIDOS en fonction des conditions de recuit. Pour bien mettre en évidence l'effet de la température sur la variation de "m", nous avons tracé le coefficient de ségrégation en fonction de la température et en fonction du rapport $1/k_B T$ figure II-18.

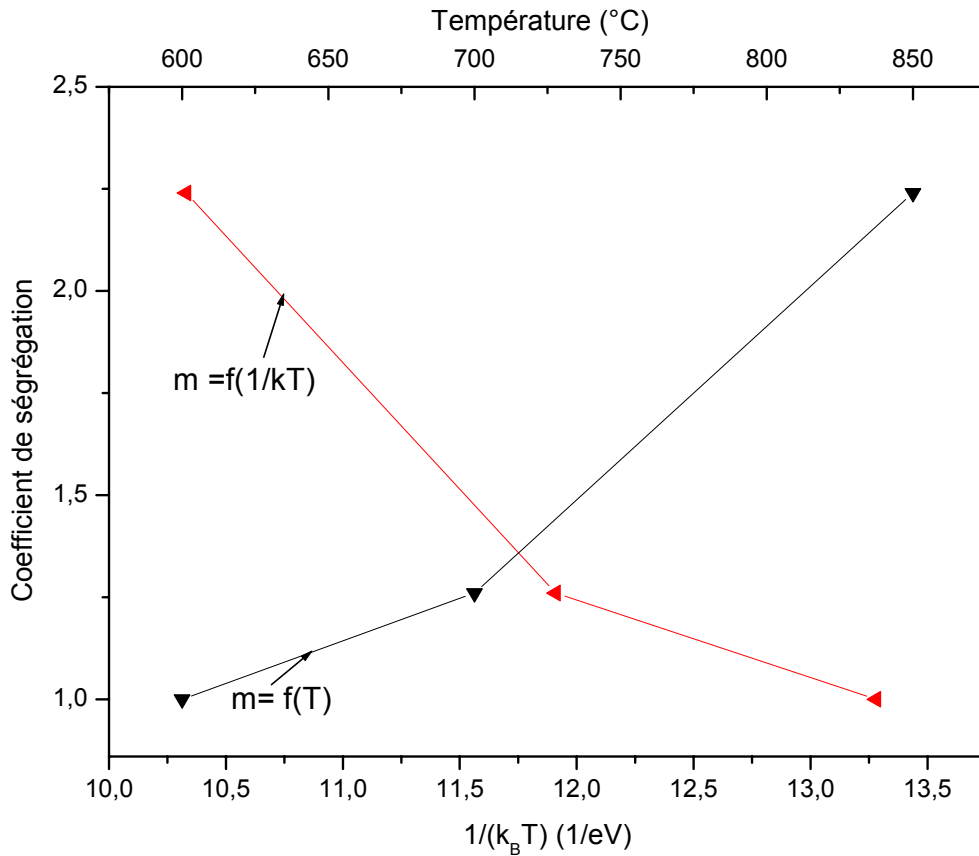


Figure II.18: Variation du coefficient de ségrégation en fonction de la température et en fonction du rapport $1/k_B T$.

Nous remarquons que le coefficient de ségrégation augmente en fonction de l'augmentation de la température. Ceci explique l'augmentation de l'épaule à l'interface PolySi/NIDOS, qui conduit à un ralentissement de la diffusion bore de la couche polySi à la couche NIDOS. Donc, nous pouvons dire que le budget thermique influe sur la pénétration du bore dans l'interface polySi/NIDOS. Ce résultat est en bon accord avec la littérature pour des matériaux similaires [24,25] où, à l'interface polySi/HfO₂ et Si/SiO₂. De plus, et d'après la littérature, les valeurs de "m" sont sensibles à la pénétration du bore en fonction des températures de recuit allant de 800 jusqu'à 1000°C [24]. Dans notre cas, d'une part, nous pouvons confirmer la sensibilité du coefficient de ségrégation de notre système (polySi/NIDOS) avec la température, et d'autre part, nous considérons la couche de NIDOS comme une couche diélectrique, ce qui assure une protection supplémentaire contre la pénétration du bore dans la couche d'oxyde.

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés physico-chimiques au moyen de la technique SIMS pour les deux séries d'échantillons, à savoir les films poly1/poly2/SiO₂ et les films polySi/NIDOS/SiO₂. Les profils SIMS expérimentaux montrent la redistribution du bore dans les deux séries d'échantillons pour des températures de recuit comprises entre 600°C et 850°C à différentes durées.

Concernant les films poly1/poly2/SiO₂, les profils SIMS ont montré qu'un faible budget thermique : faibles températures (600°C) et courte durée (2 heures) permet d'éviter une longue redistribution du bore jusqu'à l'interface poly1/poly2. Par contre, à forte budget thermique la deuxième couche (poly2) s'est carrément recristallisée et le dopant a pu atteindre l'oxyde, ce qui dégrade sa qualité.

Quant aux films polySi/NIDOS/oxyde, les profils SIMS ont confirmé que la présence d'un faible taux d'azote (X=1%) parvient à réduire de façon efficace la pénétration du bore à l'interface polySi/NIDOS, ce qui améliore la qualité d'oxyde.

La superposition entre les deux séries d'échantillons nous a permis d'extraire les résultats suivants :

- Les deux séries de films non recuits ont presque la même structure cristalline à cause de la redistribution similaire du bore dans les deux profils SIMS.

- Une redistribution identique du bore dans la première zone (poly1 ou polySi) des deux séries d'échantillons.

- A 600°C/2h nous pouvons utiliser n'importe quelles séries de films comme grille de structure MOS à cause de la bonne concordance des deux profils SIMS. Ceci peut être dû à l'absence de l'effet d'azote. Au-delà de ces conditions, la présence de l'azote dans la couche de NIDOS améliore la qualité de l'oxyde.

Enfin, l'étude qualitative de la ségrégation a permis d'expliquer le rehaussement dans les profils SIMS expérimentaux à l'interface polySi/NIDOS.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] 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.
- [2] R. Mahamdi, F. Mansour, E. Scheid, P. Teemple-Boyer and L. Jalabert. "*Boron diffusion and activation during heat treatment in heavily doped polysilicon thin films for p+ metal-oxide-semiconductor transistors gates*", Jpn. Journal Appl. Phys, Vol.40, 2001, pp. 6723-6727.
- [3] M. Cuscuna`T, L. Mariucci, G. Fortunato, A. Bonfiglietti, A. Pecora, A. Valletta, "*Improved electrical stability in asymmetric fingered polysilicon thin film transistors*", Thin Solid Films, Vol.487, 2005, pp. 237– 241.
- [4] T. Kuroi, S. Kusunoki, M. Shirahata, Y. Okumura, M. Kobayashi, M. Inuishi and N. Tsubouchi. "*The effects of nitrogen implantation into P+ poly-silicon gate on gate oxide properties*". Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 1994, pp. 107-108.
- [5] J. T. Yount and P. M. Lenahan and J. T. Krick., "*Comparison of defect structure in N₂O-and NH₃-nitrided oxide dielectrics*", J. Appl. Phys, Vol. 76 (3), 1994, pp.1754-1758.
- [6] L. K. Han, D. Wristers, J. Yan, M. Bhat, and D. L. Kwong. "*Highly suppressed boron penetration in no-nitride siO₂ for gated MOS device p+ polysilicon*" IEEE Electron Device Letters, Vol. 16, 1995, pp. 319-321.
- [7] L. Jalabert, P. Temple-Boyer, G. Sarabayrouse, F. Cristiano, B. Colombeau, F. Voillot, C. Armand "*Reduction of boron penetration through thin silicon oxide with a nitrogen doped silicon layer*", Microelectronics Reliability, Vol. 41, .2001, pp. 981-985.
- [8] B. Gautier. "*Etude de la résolution en profondeur lors de l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaire*". Thèse de Doctorat institut national des sciences appliquées de Lyon, 1997, p. 231
- [9] H. H. Andersen and H. I. Bay. "*Sputtering by particular bombardment*". J. Appl. Phys. Vol. 47, Springer Verlay, Berlin, 1981, p.145,
- [10] A. Brown and J.C. Vickerman. "*Static SIMS for applied surface analysis surface and interface analyses*". Vol 6, N°. 1, 1984, pp 1-14.

- [11] R. Mahamdi, F. Mansour, E. Scheid, P. Temple-Boyer and L. Jalabert. "Boron diffusion and activation during heat treatment in heavily doped polysilicon thin films for P^+ metal-oxide-semiconductor transistors gates". Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.40, 2001, pp.6723-6727.
- [12] 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, Vol. 434/1-2, 2003, pp.152-156.
- [13] R. Mahamdi, L. Saci, F. Mansour, P. Temple-Boyer, E. Scheid and L. Jalabert. "Boron diffusion and activation in polysilicon multilayer films for P^+ MOS structure: Characterization and modelling ". Microelectronics Journal , Vol.40, 2009, pp. 1-4.
- [14] Temple-Boyer, L.Jalabert, E.Couderc, E.Scheid, P.Fadel and B.Rousset, "Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low pressure chemical vapor deposition from disilane and ammonia" Thin Solid Films, Vol. 414, 2002, p.13-17.
- [15] L.Jalabert, P.Temple-Boyer, G.Sarrabayrouse, F.Cristiano, B.Colombeau, F.Voillot and C.Armand, "Reduction of boron penetration through thin silicon oxide with a nitrogen doped silicon layer ", Microelectronics Reliability, Vol. 41, 7, July 2001, pp. 981-985.
- [16] P.Temple-Boyer, L.Jalabert, L.Masarotto, J.Alay and J.R.Morante, "Properties of nitrogen doped silicon films deposited by LPCVD from silane and ammonia" J. Vac. Science & Technology A. Vol. A18, 5, Sept-Oct 2000, pp.2389-2393.
- [17] H. Bouridah, F. Mansour, R. Mahamdi, N.Bounar, and P. Temple-boyer, "Effect of thermal annealing and nitrogen content on amorphous silicon thin-film crystallization", Physica. Status. Solidi (a) Vol. 204, N°7, 2007, pp. 2347-2354.
- [18] 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, 2005 pp. 1405-1408.
- [19]T. Kuroi, S. Kusunoki, M. Shirahata, Y. Okumura, M. Kobayashi, M. Inuishi and N. Tsubouchi. "The effects of nitrogen implantation into P^+ polysilicicion gate oxide properties", Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 1994, pp. 107-108.
- [20] A.J. Bauer, P. Mayer, L. Frey, V. Häublein and H. Ryssel. "Implantation of nitrogen into polysilicon to suppress boron penetration through the gate oxide", International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings, 1998, Vol.1, 1999, pp.30-33.

- [21] S. Nakayama and T. Sakai "The Effect of Nitrogen in a p^+ Polysilicon Gate of Boron Penetration Trough the Gate Oxide". J. Electrochem. Soc. Phys. Vol. 144, N°12, 1997, p. 4326.
- [22] S. Nakayama and T. Sakai. "Redistribution of in situ doped or ion-implanted nitrogen in polysilicon", J.Appl.Phys. Vol.79 (8), (1996), p. 4024.
- [23] L. Saci, R. Mahamdi, F. Mansour, P. Temple-Boyer, E. Scheid and L. Jalabert. "Contribution to the study of multilayer films by SIMS indented for PMOS gate transistor" The First International Engineering Sciences Conference, IESC2008, November 2- 4, 2008. Aleppo–Syria.
- [24] K. Suzuki, H. Minakata, T. Sakota, M. Yamaguchi and Y. Tamura." Segregation coefficient of impurities at polycrystalline Si/HfO₂ interfaces", Solid-State Electronics, Vol. 49, Issue 1, January 2005, pp. 137-139
- [25] K. Suzuki, Y. Yamashita, Y. Kataoka, K. Yamazaki, and K. Kawamura. "Segregation Coefficient of Boron and Arsenic at Polycrystalline Silicon/SiO₂ Interface". J. Electrochem. Soc., Volume 140, Issue 10, October 1993, pp. 2960-2964.

Chapitre III

Modélisation de la diffusion du bore dans les films bicouches à base de polysilicium

Modélisation de la diffusion du bore dans les films bicouches à base de polysilicium

I. INTRODUCTION :

La diffusion est un processus physique qui gouverne le phénomène de transport de masse dans les matériaux, où les espèces dopantes sont soumises à se mouvoir sous l'effet du gradient de concentration. La diffusion dans les semi-conducteurs est gouvernée par les deux lois classiques de Fick, pour des concentrations moyennes et faibles (concentration inférieure à la concentration intrinsèque) [1-4]. Ces lois ne conviennent plus pour les très forts niveaux de dopage, car les phénomènes physiques où les effets, qui étaient négligeables dans les conditions habituelles de dopage, deviennent très efficaces pour les très forts niveaux de dopage. Pour cela, nous allons donc introduire des termes additifs ou des termes correctifs dans les lois classiques de Fick, traduisant les effets liés au très fort niveau de dopage. Dans le cadre de la continuité des travaux de notre équipe, qui a étudié séparément la diffusion du bore implanté dans le polysilicium et dans le NIDOS. Dans ce travail, nous abordons la diffusion du bore in-situ dans des films bicouches à base de polysilicium, à savoir les films poly1/Poly2 et polySi/NIDOS. La diffusion du bore dans les deux séries de films sera étudiée après avoir maîtrisé les différents phénomènes physiques existant dans chaque série de films.

Dans ce chapitre, nous allons adapter, le modèle proposé par l'équipe de notre laboratoire [4-7] basé sur la résolution numérique unidimensionnelle des lois de Fick, aux équations de la diffusion du bore dans ces films bicouches, avec un bref aperçu sur la résolution numérique des équations de Fick, ainsi que les résultats obtenus. Ces résultats vont être comparés avec la littérature.

II. EQUATIONS DE FICK :

La première loi de Fick traduit la tendance à l'étalement. Le flux d'atomes est proportionnel au gradient de concentration de ces atomes et s'exprime par [8,9,10] :

$$F_e = -D_e \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \dots\dots\dots (III-1)$$

Equation dans laquelle D_e est le coefficient de diffusion d'une impureté, F_e le flux d'une impureté "e" par unité de surface, et C_e la concentration d'une impureté "e".

L'équation (III -1) est applicable dans un système unidirectionnel, et non soumis à des forces extérieures. Cependant, cette expression n'est utilisable qu'en régime permanent. En régime transitoire, la première loi de Fick est complétée par l'équation de transport à une dimension :

$$\frac{\partial C_e(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial F_e}{\partial x} \dots\dots\dots (III -2)$$

La combinaison des deux équations précédentes, permet d'aboutir à la loi de Fick suivante :

$$\frac{\partial C_e(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) = D_e \frac{\partial^2 C_e(x,t)}{\partial x^2} \dots\dots\dots (III -3)$$

Les expressions analytiques, solutions de l'équation III-3, diffèrent suivant les conditions initiales et les conditions aux limites. Ces solutions expriment la forme du profil de concentration $C(x,t)$ et permettent de calculer le coefficient de diffusion D_e à partir de l'ajustement des profils théoriques et expérimentaux.

Dans la loi de Fick le paramètre le plus important est le coefficient de diffusion. Ce paramètre varie avec la température et l'énergie d'activation. Il obéit à une loi d'activation thermique de type Arrhenius de forme [10] :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \dots\dots\dots (III -4)$$

Où E_a est l'énergie d'activation et D_0 est le facteur pré-exponentiel, ces deux termes dépendent de l'impureté et la nature du cristal.

Puisque les lois de Fick, traduisent le mouvement naturel des particules, ces lois donnent une description insuffisante du processus de diffusion à forte concentration de dopant. Pour obtenir un modèle susceptible de donner des résultats quantitatifs valables dans le domaine de concentrations employées, néanmoins au niveau microscopique, le modèle que

nous avons développé pour les deux séries de films prend en considération plusieurs effets dans l'équation de diffusion tels que : l'influence du champ électrique interne, créé par le gradient de la distribution des dopants ionisés à hautes concentrations [10]. De plus, l'effet des lacunes en fonction de la concentration des impuretés ionisées, influe beaucoup sur l'accélération de la diffusion [10,11]. Aussi, nous tenons compte du pourcentage d'ionisation ou d'activation des impuretés après recuit thermique [5,6]. Finalement, un nouveau terme pour cerner le phénomène complexe, liant les mécanismes de la diffusion et de la recristallisation au cours du traitement thermique, est introduit [12].

II-1 Effet du champ électrique :

Dans un milieu isotrope contenant des impuretés, le flux d'une impureté « e » peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux termes, le premier terme décrit la force motrice du gradient de potentiel chimique, et le deuxième terme présente l'effet du champ électrique interne. Dans le cas de notre étude, c'est-à-dire pour un niveau de dopage très élevés, et en tenant compte du champ électrique interne, le flux s'exprime par [13,14]

$$\vec{F}_e = -D_e \vec{\nabla} C_e + Z_e \mu_e C_e \vec{E} \dots \dots \dots (III.5)$$

Avec : D_e : coefficient de diffusion de l'impureté "e", C_e : concentration de l'impureté "e",
 Z_e : Charge de l'impureté (1 pour les donneurs, -1 pour les accepteurs et 0 pour les neutres),
 \vec{E} : champ électrique interne. μ_e : Mobilité d'une impureté "e".

Si on prend en considération, d'une part, la relation d'Einstein reliant la mobilité et la diffusivité, et d'autre part, le potentiel électrostatique dans la structure, l'expression du flux s'écrit [10]:

$$\vec{F}_e = -D_e \left[\vec{\nabla} C_e + \sum Z_e C_e \vec{\nabla} \ln \left(\frac{n}{n_i} \right) \right] \dots \dots \dots (III -6)$$

Avec : n : Densité d'électrons, n_i : Densité intrinsèque d'électrons.

En prenant en considération la différence existant entre les constantes de temps relatives à la diffusion d'impuretés et des porteurs de charges, ces deux hypothèses seront prises en considération : la neutralité électrique de charge partielle et la loi d'action de masse.

- La neutralité électrique de charge:

$$\sum Z_j C_j^* + p - n = 0 \dots\dots\dots (III -7)$$

- C_j^* : Présente la concentration de l'impureté "j" ionisée après recuit, et dépend aussi du pourcentage d'activation de l'impureté "j".
- n : Concentration des électrons.
- p : Concentration des trous.

- La loi d'action de masse

Les hypothèses d'équilibre thermodynamique et de neutralité obéissent souvent à la statistique de Boltzmann.

$$np = n_i^2 \dots\dots\dots (III -8)$$

Où, n_i : Concentration intrinsèque à la température du recuit.

A partir de III -7 et III -8 on obtient l'équation suivante :

$$n^2 - \left(\sum_j Z_j C_j^* \right) n - n_i^2 = 0 \dots\dots\dots (III -9)$$

La résolution de cette équation donne la densité des électrons "n" dans la structure :

$$n = \frac{1}{2} \left[\sum_j Z_j C_j^* + \sqrt{\left(\sum_j Z_j C_j^* \right)^2 + 4n_i^2} \right] \dots\dots\dots (III -10)$$

De même la concentration des trous " p " sera exprimée par la résolution de l'équation suivante :

$$p = \frac{1}{2} \left[-\sum_j Z_j C_j^* + \sqrt{\left(\sum_j Z_j C_j^* \right)^2 + 4n_i^2} \right] \dots\dots\dots (III -11)$$

D'après les équations III -6 et III -10 l'équation du flux sous l'effet du champ électrique sera exprimée par :

$$\vec{F}_e = -D_e \left[\vec{\nabla} C_e + Z_e C_e \frac{\sum_J Z_J \vec{\nabla} C_J^*}{\sqrt{\left(\sum_J Z_J C_J^*\right)^2 + 4n_i^2}} \right] \dots \dots \dots \text{(III -12)}$$

II-2 Effet des différentes lacunes sur le coefficient de diffusion :

En tenant compte de l'influence des différents types de lacunes sur le coefficient de diffusion D_e , l'équation III -12 devient [15,16,17]

$$\vec{F}_e = -D_i \frac{1 + \beta_e f}{1 + \beta_e} \left[\vec{\nabla} C_e + Z_e C_e \frac{\sum_J Z_J \vec{\nabla} C_J^*}{\sqrt{\left(\sum_J Z_J C_J^*\right)^2 + 4n_i^2}} \right] \dots \dots \dots \text{(III -13)}$$

Avec

- D_i : Coefficient de diffusion intrinsèque de l'impureté « e »
- $f = n/n_i$ pour une impureté donatrice
- $f = p/n_i$ pour une impureté acceptrice
- $\beta_a = \frac{D_i^+}{D_i^0}$ présente le rapport de la diffusivité induite par les lacunes chargées une fois

et la diffusivité globale induite par les lacunes neutres.

II-3 Effet du pourcentage d'activation sur l'expression du flux

De plus, nous avons pris en considération dans l'expression du flux l'effet du pourcentage d'activation appelé « α ». Ce dernier est un rapport de concentration compris entre $0 \leq \alpha \leq 1$. Dans le cas où toutes les impuretés sont ionisées " α " sera égale à 1, et dans le cas où toutes les impuretés sont électriquement inactives " α " sera égale à 0. Son expression en fonction de la concentration des ions est donnée par : [5,6].

$$\alpha = \frac{C_j^*}{C_j} \dots \dots \dots \text{(III -14)}$$

Avec,

- C_j^* : Concentration ionisée de l'impureté " j "

- C_j : Concentration totale de l'impureté " j ".
- α : Pourcentage d'activation de l'impureté " j ".

II-4 Effet de la diffusion et de la recristallisation du bore sur l'expression du flux

Durant la simulation des profils SIMS, nous avons rencontré une difficulté d'avoir un bon ajustement entre les courbes expérimentales et théorique, et plus précisément dans les zones amorphes dopé ou non dopé azote. Cette difficulté qui, nous a obligées de supposer l'apparition d'un nouveau phénomène physique complexe en fonction du traitement thermique. Ce phénomène a été longuement discuté, une première signification physique lui a été attribuée. Cette approche prévoit un couplage de la diffusion et de la recristallisation dans la couche amorphe [12] et de même dans la couche de NIDOS. Par conséquent, ce phénomène peut être nommé : taux d'accélération de la diffusion du bore du à la recristallisation de la sous couche de silicium amorphe (dopé ou non dopé azote). Ce résultat nous à permis d'effectuer une simulation fine des profils SIMS, par l'élargissement du modèle théorique de la diffusion du bore dans les films bicouches poly1/poly2 et polySi/NIDOS. Cet élargissement du modèle a été élaboré par l'introduction de ce phénomène d'accélération de la diffusion du bore lié à la recristallisation dans la sous couche poly2 et NIDOS. Ce phénomène a été illustré dans le modèle par un nouveau facteur appelé "R" [12].

II-5 Expressions générale du flux sur les films bicouches

En introduisant dans l'équation (III -9) le pourcentage d'activation " α " et le facteur "R", nous aboutissons à l'expression générale du flux :

$$\vec{F}_e = -D_e \frac{1 + \beta_e f}{1 + \beta_e} \left[R \vec{V} C_e + Z_e C_e \frac{\sum_J Z_J \vec{V}(\alpha C_J)}{\sqrt{\left(\sum_J Z_J (\alpha C_J) \right)^2 + 4n_i^2}} \right] \dots \dots \dots (III -15)$$

II-6 Equation de la diffusion du bore dans les films bicouches

II-6-1 Films poly1/poly2

En se basant sur l'équation fondamentale de Fick (III-2), pour un système unidimensionnel, et non soumis à des forces extérieures, alors en dérivant l'équation générale du flux III-15 par rapport à x , pour le cas d'une seule impureté (bore) dans les films poly1/poly2, nous obtenons l'équation suivante [12]:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \nabla \left\{ D_{iB} \frac{(1 + \beta_B f_B)}{(1 + \beta_B)} \left[R + \frac{\alpha_B C_B}{\sqrt{(\alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}} \right] \nabla C_B \right\} \dots \dots \dots (III-16)$$

Avec :

$$f_B = \frac{2n_i}{(-\alpha_B C_B) + \sqrt{(-\alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}}$$

$$D_{iB} = D_{i0} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

Où

D_{iB} : Coefficient de diffusion intrinsèque du bore.

n_i : Densité intrinsèque d'électrons dans la structure.

β : Rapport de la diffusivité induite par les lacunes chargées une fois et la diffusivité globale induite par les lacunes neutres.

C : Concentration ionisé de l'impureté bore.

α : Pourcentage d'activation de l'impureté bore ($0 \leq \alpha \leq 1$)

R : Facteur introduit dans le modèle traduisant le phénomène complexe de la diffusion et de la cristallisation qui se passent en même temps dans la couche amorphe.

D_{i0} : Coefficient de diffusion du bore dans le polysilicium, il est proportionnel au coefficient de diffusion dans le monosilicium.

Le coefficient de diffusion du bore dans la structure poly1/poly2 est donné par

$$D_B = D_{iB} \frac{(1 + \beta_B f_B)}{(1 + \beta_B)} \left(R + \frac{\alpha_B C_B}{\sqrt{(\alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}} \right) \dots \dots \dots (III-17)$$

II.6-2 Films polySi/NIDOS

Pour le cas des films polySi/NIDOS où il existe deux types d'impuretés qui sont : acceptrice (bore) et donnatrice (l'azote). En écrivant l'équation III-15 en fonction des

deux types d'impureté. La dérivation de cette dernière par rapport à x nous donne l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_B}{\partial x} = \nabla \left\{ D_{iB} \frac{(1 + \beta_B f_B)}{(1 + \beta_B)} \left[R + \frac{\alpha_B C_B}{\sqrt{(\alpha_N C_N - \alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}} \right] \nabla C_B - \frac{\alpha_N C_B}{\sqrt{(\alpha_N C_N - \alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}} \nabla C_N \right\} \dots\dots\dots (III-18)$$

Où : f_B : Rapport de la concentration des porteurs et la concentration intrinsèque, pour une impureté acceptrice (le bore dans notre cas).

$$f_B = \frac{2n_i}{(\alpha_N C_N - \alpha_B C_B) + \sqrt{(\alpha_N C_N - \alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}}$$

A partir de cette équation (III-18), nous pouvons tirer deux coefficients de diffusion :

(i) le coefficient de diffusion du bore dans la couche polySi est donné par :

$$D_{BP} = D_{iB} \frac{(1 + \beta_B f_B)}{(1 + \beta_B)} \left(R + \frac{\alpha_B C_B}{\sqrt{(\alpha_N C_N - \alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}} \right) \dots\dots\dots (III-19)$$

(ii) Le coefficient de diffusion du bore dans la couche de NIDOS s'écrit :

$$D_{BN} = D_{iB} \left\{ \frac{(1 + \beta_B f_B)}{(1 + \beta_B)} \left[\left(R + \frac{\alpha_B C_B}{\sqrt{(\alpha_N C_N - \alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}} \right) - \frac{\alpha_N C_B}{\sqrt{(\alpha_N C_N - \alpha_B C_B)^2 + 4n_i^2}} \right] \right\} \dots\dots\dots (III-20)$$

III RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS DE FICK

III.1 Méthode numérique

Pour résoudre les équations de Fick aux dérivées partielles, nous avons établi une méthode numérique basée sur les différences finies traitant les équations de la diffusion du bore (III-16 et III-18) dans les films poly1/poly2 et polySi/NIDOS respectivement.

La méthode numérique choisie est celle de double balayage de Choleski. Cette méthode s'est avérée bien adaptée à la résolution de ce type d'équations. Elle prend en considération la condition initiale. Dans notre cas cette condition initiale est la concentration du bore avant

recuit thermique ou profil SIMS initial. Cette concentration doit être introduite dans le programme de calcul sous sa forme analytique.

III.2 Forme analytique du profil initial des films poly1/poly2 et polySi/NIDOS

III.2.1 Film poly1/poly2

La concentration initiale du bore dans notre modèle est prise comme une expression analytique déduite du profil SIMS expérimental obtenu avant recuit. Pour avoir l'allure de notre profil nous avons utilisé deux demi-gaussiennes associées à une troisième fonction exponentielle :

- Une demi-gaussienne centrée sur une profondeur moyenne de pénétration R_{P1} (Range en anglais) et un écart type ΔR_{P1} .
- Une demi-gaussienne centrée sur une profondeur moyenne de pénétration R_{P2} (Range en anglais) et un écart type ΔR_{P2} .
- Une fonction en exponentielle qui suit la précédente.

Les expressions analytiques de ces fonctions sont données par :

$$\left. \begin{aligned} C_{B_{int}} &= C_M \exp\left[-\frac{(x - R_{P1})^2}{2\Delta R_{P1}^2}\right] & x \in [0, 0,10] \\ C_{B_{int}} &= C_M \exp\left[-\frac{(x - R_{P2})^2}{2\Delta R_{P2}^2}\right] & x \in [0,10, 0,13] \\ C_{B_{int}} &= A \exp(-b.B(x-c)^2) & x \in [0,13, 0,16] \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-23})$$

Où
$$B = \frac{1}{(x_0 - x_m)^2 \log\left(\frac{C_M}{C_0}\right)}$$

et

- C_M : concentration maximale.
- C_0 : concentration à $X=0$.
- A : terme pré-exponentiel.
- X_m, X_{f1}, X_{f2} : différents abscisses.
- b, c : termes ajustables.

La figure (III-1) montre l'ajustement entre les deux profils SIMS expérimental et théorique. Les valeurs ajustables sont les suivantes : $b = 9.3$ et $c = 3 \cdot 10^{-7}$.

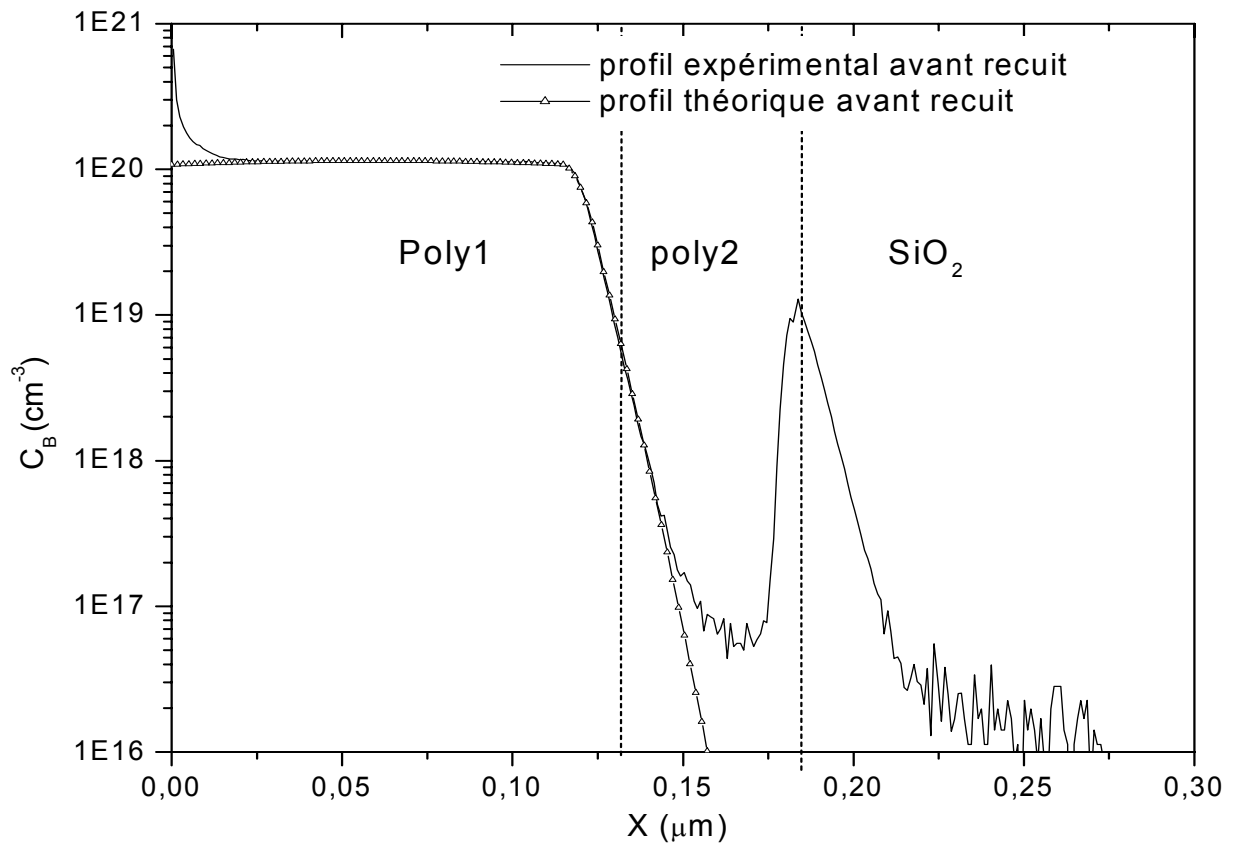


Figure III-1: Superposition des profils théorique et expérimental du film poly1/poly2 avant recuit [12].

III.2.2 Film polySi/NIDOS

Après avoir présenté la superposition des profils SIMS avant recuit. Nous avons suivi la même procédure précédente, pour déterminer l'expression analytique des films polySi/NIDOS. La figure (III-2) montre un bon ajustement entre les deux profils SIMS expérimental et théorique. Les valeurs ajustables sont les suivantes : $b = 9.3$ et $c = 3 \cdot 10^{-7}$.

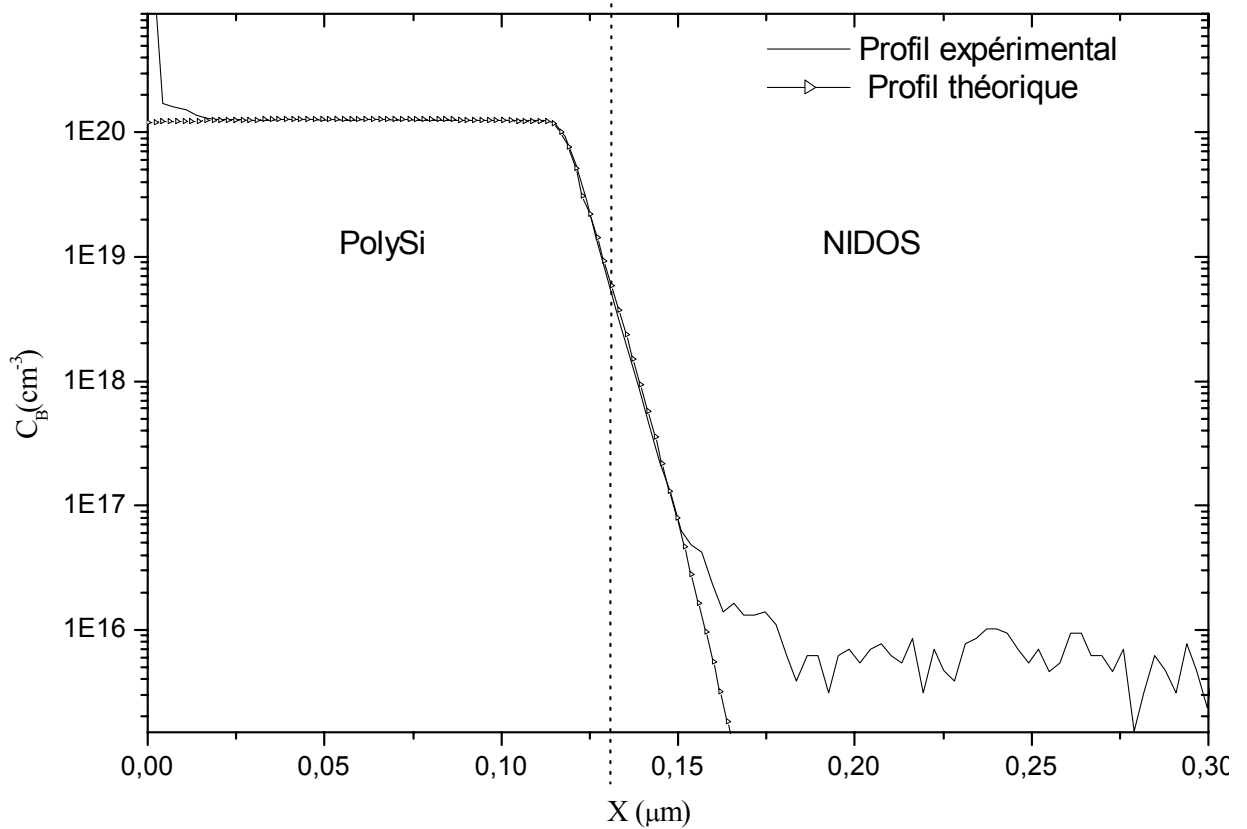


Figure III-2: Superposition des profils théorique et expérimental du film polySi/NIDOS avant recuit [18]

III.3 Critère de convergence

A partir du modèle physique décrit auparavant pour les types de films poly1/poly2 et polySi/NIDOS, nous avons établi un programme de calcul en langage Fortran, qui nous a permis de simuler les profils de diffusion du bore dans les films bicouches à partir des profils de redistribution initial obtenu avant recuit thermique. Pour obtenir une bonne précision dans les calculs, nous avons fixé un degré de précision ou critère de convergence, comme le montre la relation suivante :

$$\sum_{j=1}^k \left| \frac{(C_n^i)^P - (C_n^i)^{P-1}}{(C_n^i)^{P-1}} \right| < \varepsilon$$

- ε : degré de précision entre (10^{-4} à 10^{-3}).
- Concentration à l'itération P : $(C_n^i)^P$
- Concentration à l'itération $P-1$: $(C_n^i)^{P-1}$

Il faut répéter chaque fois les étapes sur un pas du temps, jusqu'à atteindre un temps maximal " t_{\max} " qui représente le temps de recuit.

IV RESULTATS DE LA MODELISATION DE LA DIFFUSION DU BORE DANS LES FILMS BICOUCHES:

L'ajustement des profils théoriques obtenus par notre modèle et des profils SIMS expérimentaux est réalisé en:

(i) Prenant :

- l'énergie d'activation $E_a = 3,46$ eV et $3,42$ eV respectivement dans les films poly1/poly1 et polySi/NIDOS.
- la valeur optimale β_B après l'ajustement est égale 0.13 , elle est en accord avec la littérature [6].

(ii) Variant tous les paramètres introduits dans chaque équation des films bicouches

➤ Films poly1/poly2

- F : Pré-facteur de diffusivité.
- α_1 : Pourcentage d'activation du bore dans la couche poly1.
- α_2 : Pourcentage d'activation du bore dans la couche poly2.
- R_1 : Facteur d'accélération du bore dans la couche poly1.
- R_2 : Facteur d'accélération du bore dans la couche poly2.

➤ Films polySi/NIDOS

- F : Pré-facteur de diffusivité.
- α_{BN} : Pourcentage d'activation du bore dans le NIDOS.
- α_{BP} : Pourcentage d'activation du bore dans le silicium.
- R_{BN} : Facteur d'accélération du bore dans la couche NIDOS.
- R_{BP} : Facteur d'accélération du bore dans la couche de polysilicium.

Ces paramètres contrôlent les différents phénomènes pris en compte dans la diffusion du bore dans les deux séries de films. Chaque paramètre permet de donner une information sur le phénomène qui lui est associé après l'obtention d'un bon ajustement dans les deux zones de chaque série de films.

IV.1 Superposition des profils théoriques et expérimentaux des films poly1/poly2:

Les figures (III-3 a-e), montrent dans l'ensemble une superposition satisfaisante des profils, pour des températures de 600°C, 700°C et 850°C, à différentes durées de recuit. Ceci nous permettra de pouvoir extraire les différents paramètres pris en compte dans le modèle.

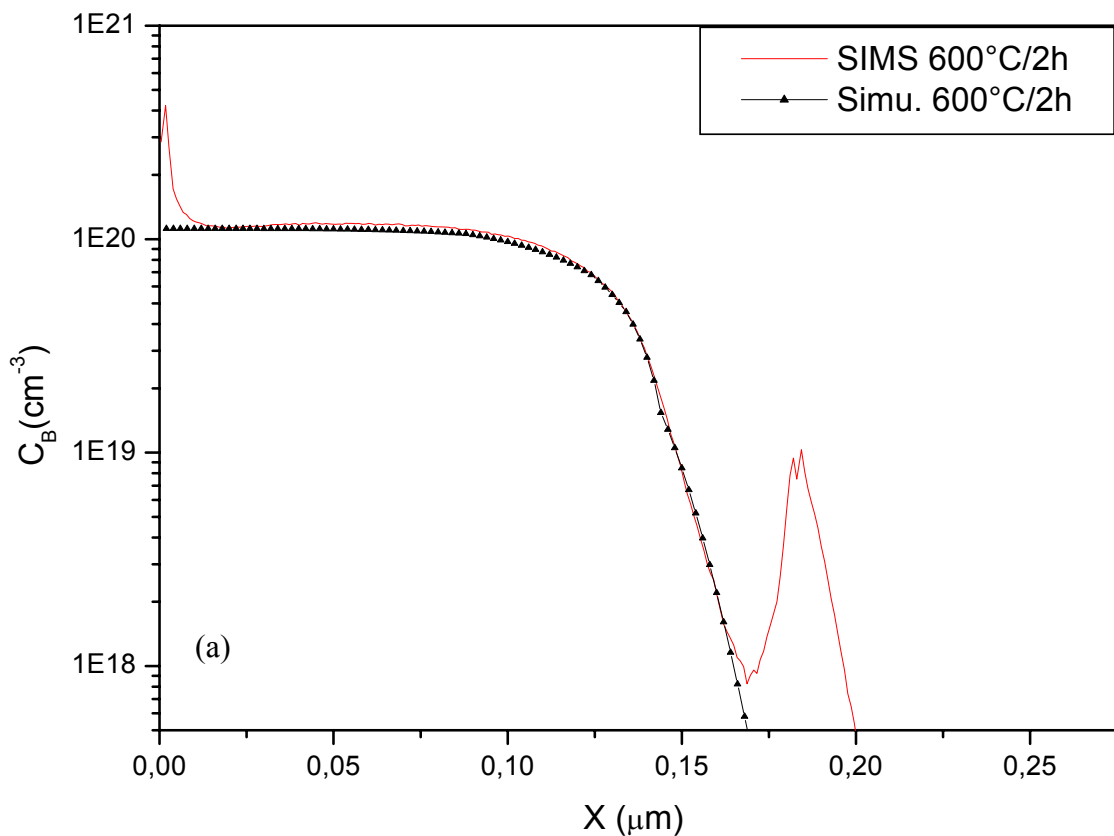


Figure III-3 Superposition des profils SIMS et simulés après recuit thermique [12]
(a) 600°C/2h.

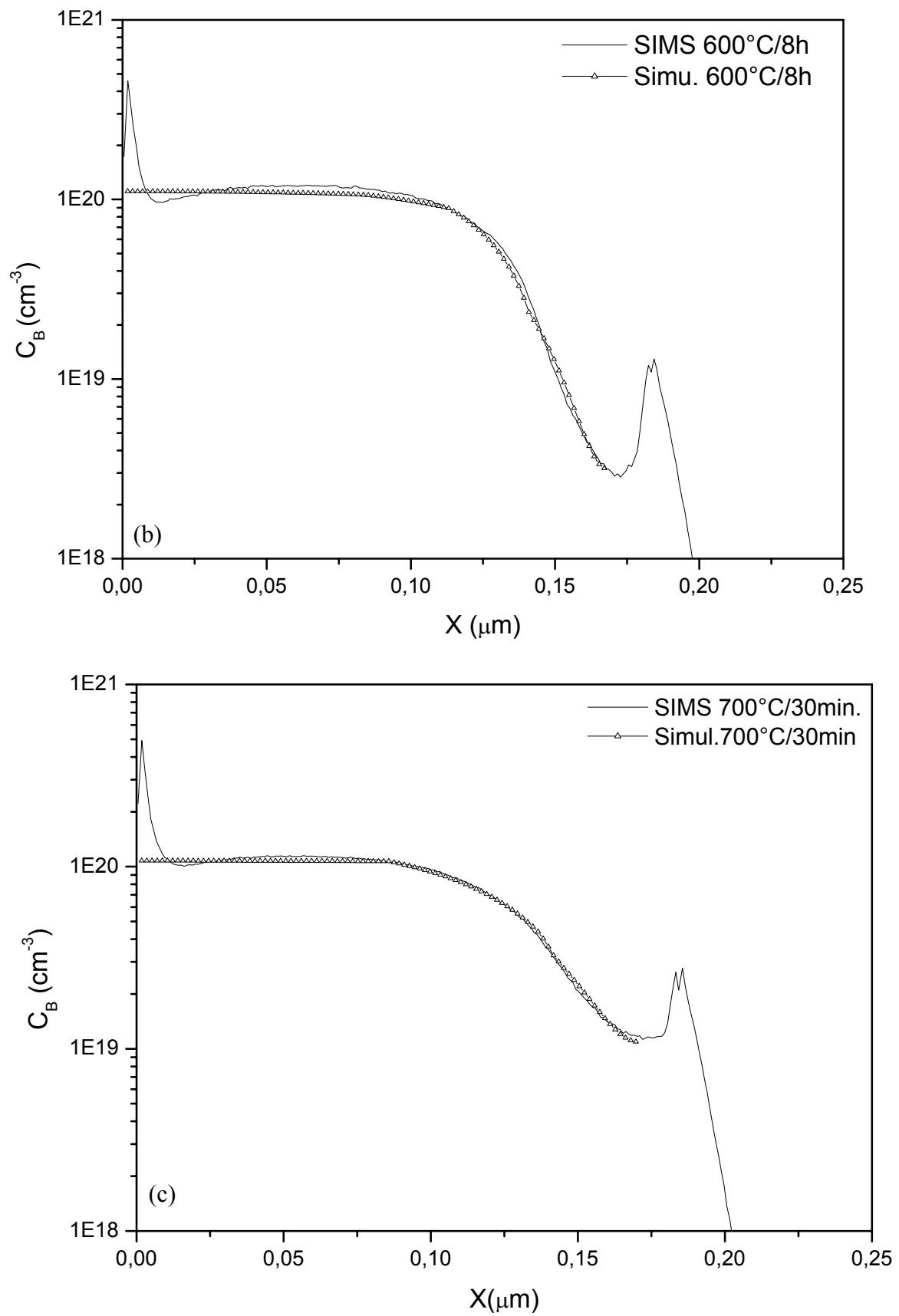


Figure III-3 Superposition des profils SIMS et simulés après recuit thermique [12]
(b) $600^\circ\text{C}/8\text{h}$, (c) $700^\circ\text{C}/30\text{min}$.

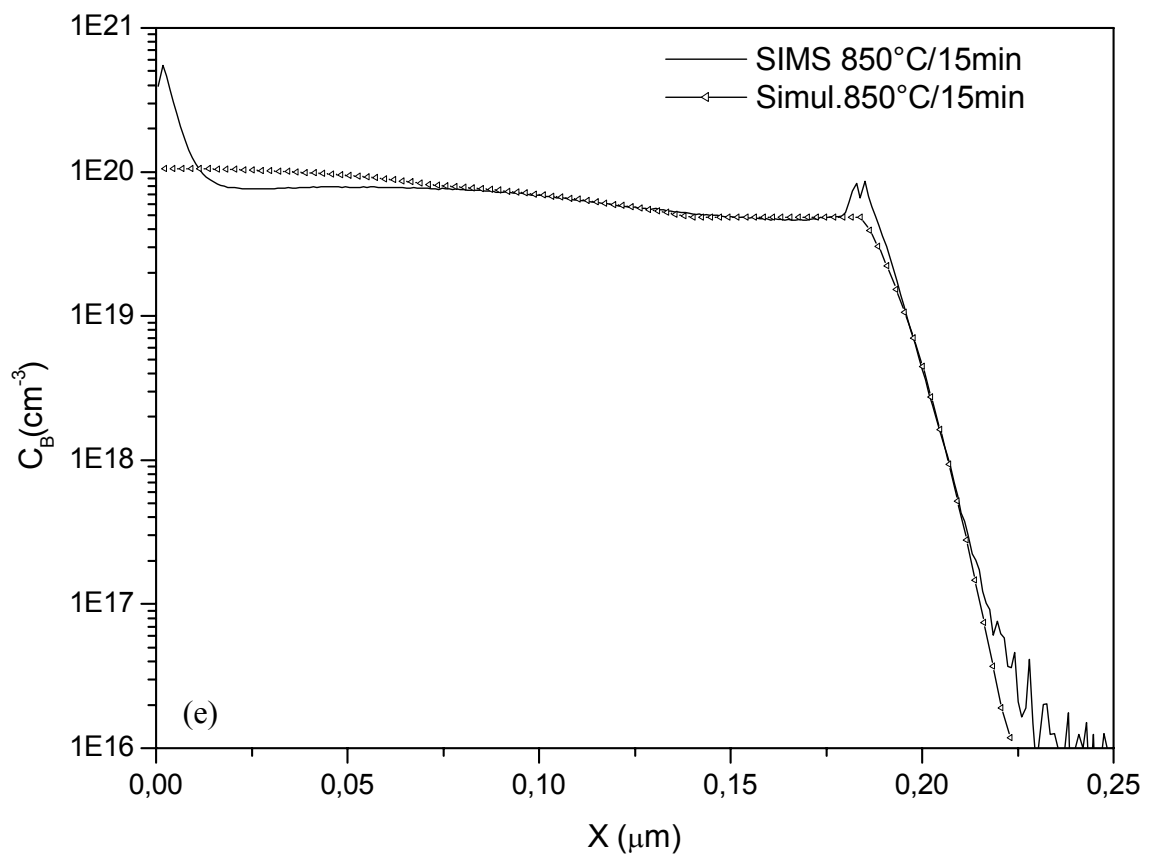
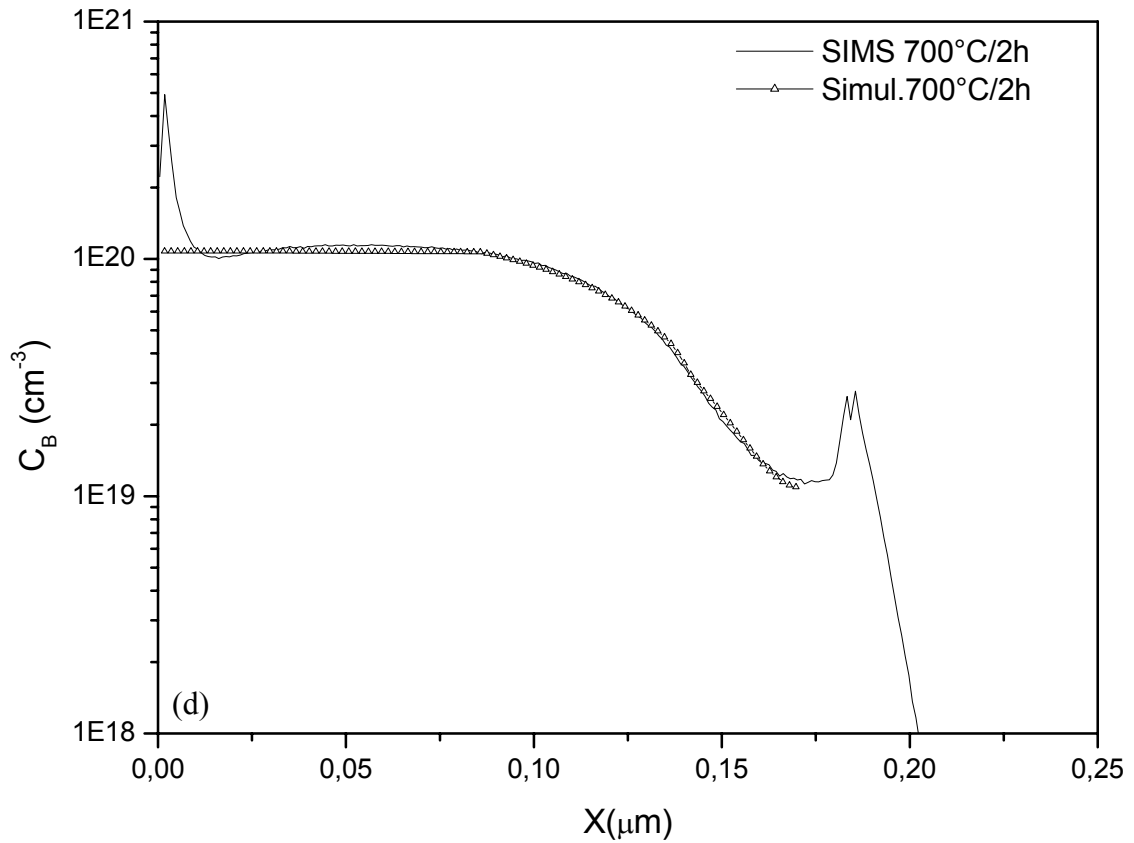


Figure III-3 Superposition des profils SIMS et simulés après recuit thermique [12].
(d) $700^\circ\text{C}/2\text{h}$, (e) $850^\circ\text{C}/15\text{min}$.

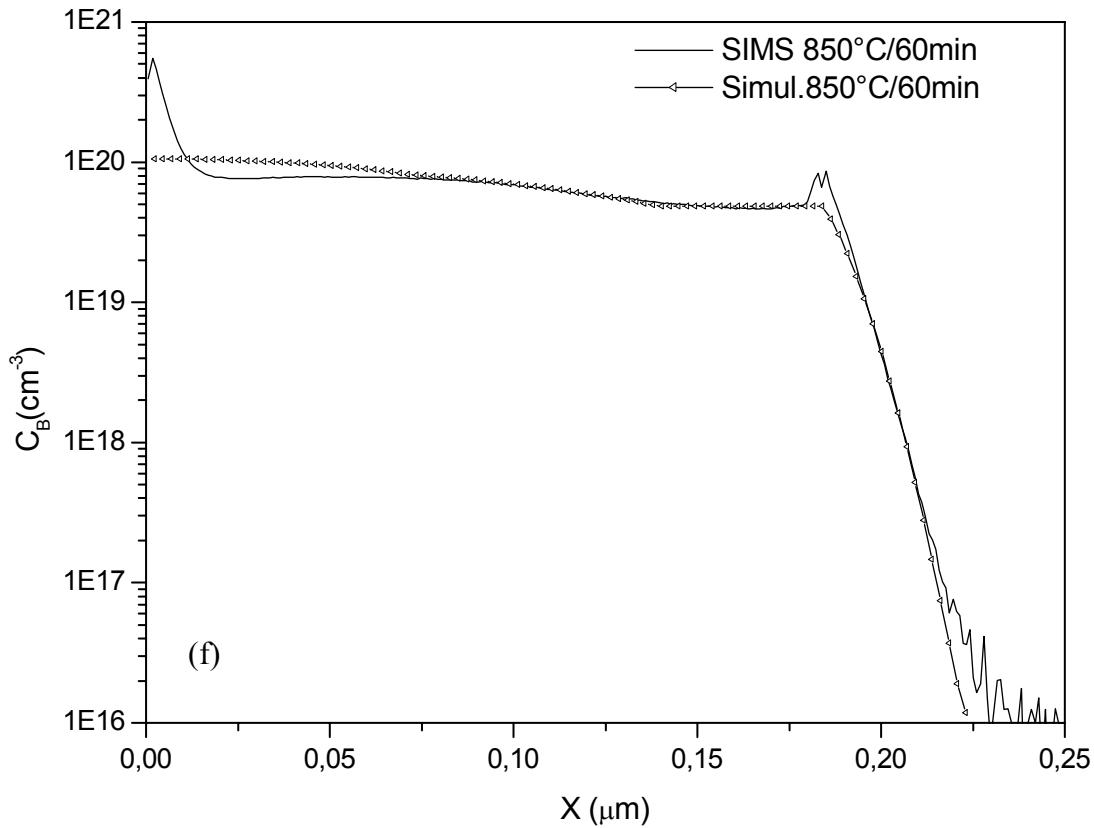


Figure III-3 Superposition des profils SIMS et simulés après recuit thermique [12] (f) 850°C/60min

IV.2- Résultats obtenus des films poly1/poly2

Dans qui ce suit nous présentons les résultats obtenus de la modélisation de la diffusion du bore dans ces films.

IV.2-1: Pourcentages d'activation du bore

Les valeurs du pourcentage d'activation du bore α_1 et α_2 dans les couches poly1 et poly2 respectivement sont récapitulées dans le tableau (III-1). Ces valeurs correspondent à la fraction d'imputée dopante électriquement active dans les différentes couches (poly1 et poly2). Par contre, la quantité d'impureté dopante électriquement inactive conduit à la formation des clusters ou des amas. Ces clusters dégradent la cristallinité des films [19].

Recuits (Températures/durées)	Pourcentage d'activation du bore (%)	
	α_1 (poly1)	α_2 (poly2)
600°C/2h	12	5
600°C/8h	14	8
700°C/30min	24	23
700°C/2h	26	23
850°C/15min	43	27
850°C/60min	63	29

Tableau III-1 : Valeurs du pourcentage d'activations du bore dans les films poly1/poly2 [12].

D'après le tableau ci-dessus, nous remarquons que la valeur du pourcentage d'activation du bore est faible à 600°C et ne dépasse pas les 25%. Par contre, pour une température de 700°C nous constatons, que le pourcentage d'activation augmente jusqu'à atteindre 50%. Cette valeur du pourcentage d'activation est en bonne concordance avec les films obtenus par LPCVD à partir de disilane et fortement implanté dopé au bore pour des faibles budgets thermiques [6]. A partir de cette comparaison, nous pouvons dire que cette valeur de α est suffisante pour obtenir une bonne conductivité de la couche polysilicium. D'autre part, à 850°C le pourcentage d'activation du bore dépasse 70%. De plus, ces résultats montrent que le bore est de plus en plus actif dans la couche poly1 que dans la couche poly2. Donc, nous pouvons noter que durant le recuit thermique la couche de polysilicium, dopé in-situ au bore, se cristallise en donnant une bonne conductivité électrique [20,21].

IV.2-2: Coefficient de diffusion du bore

Les valeurs des coefficients de diffusion sont regroupées dans le tableau suivant

Recuits (Températures/durées)	Coefficients de diffusion du bore (cm^2/s)
600°C/2h	$5,90 \times 10^{-16}$
600°C/8h	$1,42 \times 10^{-15}$
700°C/30min	$1,74 \times 10^{-14}$
700°C/2h	$1,80 \times 10^{-14}$
850°C/15min	$1,92 \times 10^{-14}$
850°C/60min	$6,16 \times 10^{-14}$

Tableau III-2 : Valeurs du coefficient de diffusion du bore du bore dans les films poly1/poly2 [12].

A partir du tableau, nous remarquons que le coefficient de diffusion du bore dans la matrice de silicium croit de 10^{-16} à 10^{-14} cm²/s en fonction des conditions de recuit. Cette augmentation se stabilise autour de 10^{-14} cm²/s pour des recuits thermiques \geq à 700°C, la diffusion du bore est significative. Ce qui est remarquable sur les profils SIMS expérimentaux. Alors, cette redistribution est due à la structure cristalline du polysilicium. Contrairement à la structure monocristalline qui est très bien ordonnée, c'est pour cette raison nous avons trouvé que la diffusivité du bore dans le polysilicium est de 100 à 1000 fois plus élevée que celle dans le silicium monocristallin pour des conditions de traitement thermique similaires. De plus, les valeurs du coefficient de diffusion sont en bon accord avec la littérature [6,22]. Ceci peut être interprété par l'amélioration de la structure cristalline des films poly1/poly2 en fonction des conditions de recuit.

IV.2-3: Facteur d'accélération du bore

Les valeurs du facteur d'accélération du bore sont présentées sur le tableau ci-dessous.

Recuits (Températures/durées)	Facteur d'accélération du bore	
	R ₁ (poly1)	R ₂ (poly2)
600°C/2h	1	4,5
600°C/8h	1	4,4
700°C/30min	1	3,9
700°C/2h	1	3,5
850°C/15min	1	1
850°C/60min	1	1

Tableau III-3 : Valeurs du facteur d'accélération du bore déduites de la simulation pour les films poly1/poly2 [12].

Ce paramètre, présente le "linkage" ou le couplage entre la diffusion et la cristallisation de la couche poly2 durant le recuit thermique. D'après ce tableau, nous constatons que le facteur d'accélération de la diffusion du bore persiste dans cette couche (poly2), ces valeurs diminuent en fonction de l'augmentation de la température et de la durée de recuit jusqu'à 850°C. A partir de cette température les valeurs de "R" sont égales à 1, donc cet effet devient négligeable, ceci peut être traduit par la recristallisation quasi-totale de la couche poly2. De même, nous pouvons dire que ce phénomène n'apparaît pas dans la couche poly1 puisque les valeurs de R sont toutes égales à 1 en fonction des conditions de recuit.

IV.3 Superposition des profils théoriques et expérimentaux des films polySi/NIDOS:

Les figures (III 8, a-e), montrent un ajustement satisfaisant entre les profils SIMS théoriques et les profils expérimentaux. Cette bonne superposition, nous a permis d'extraire les différents paramètres introduits dans le modèle théorique, tels que, le pourcentage d'activation, le coefficient de diffusion du bore et le facteur d'accélération du bore dans chaque zone. Par contre les figures III-8 f1 et f2, montrent la limite de notre modèle à haute température et durée de recuit pour les films polySi/NIDOS, puisque nous n'avons pas pu dominer la superposition dans les deux zones en même temps. C'est-à-dire, soit nous obtenons la bonne superposition coté polySi et nous ratons la zone de NIDOS (figure III-8.f₁), soit le contraire (maîtriser la zone de NIDOS et perdre la zone du polySi) (figure III-8.f₂). Ceci peut être expliqué par l'apparition d'un nouveau phénomène qui persiste à haute température et qui n'est pas pris en considération dans le modèle. Ce phénomène peut être attribué à l'effet de la ségrégation à l'interface polySi/NIDOS.

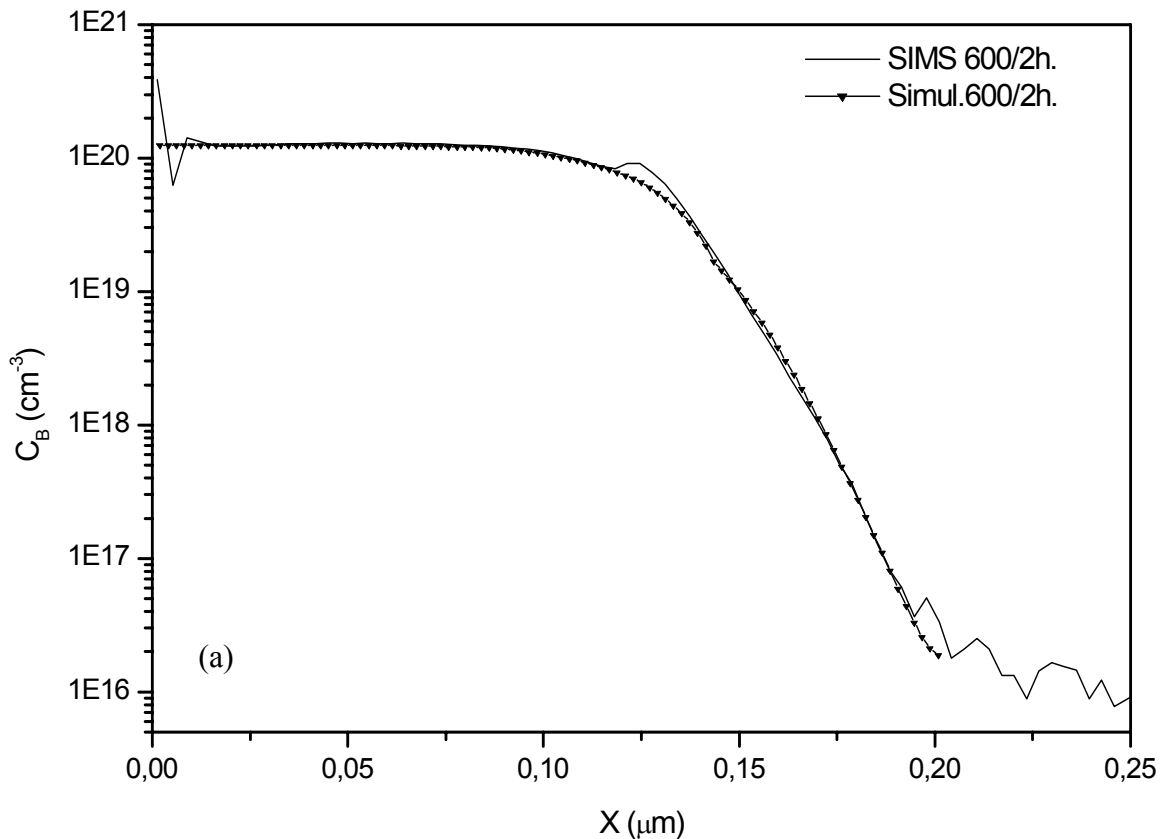


Figure III.8: Superposition des profils SIMS et simulés après recuit thermique [18] (a) 600°C/2h

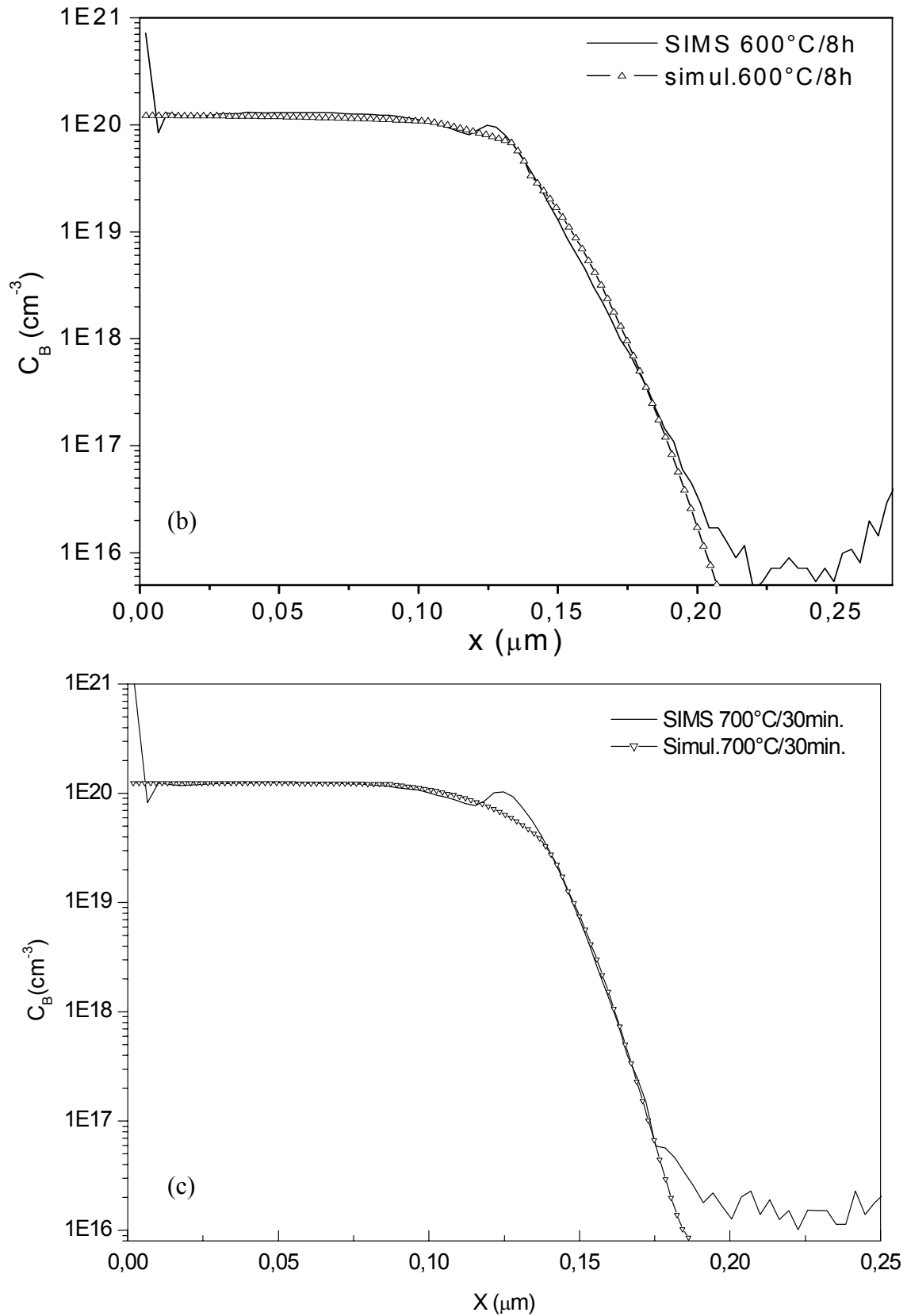


Figure III.8: Superposition des profils SIMS et simulés après recuit thermique. (b) 600°C/8h, (c) 700°C/30min. [18]

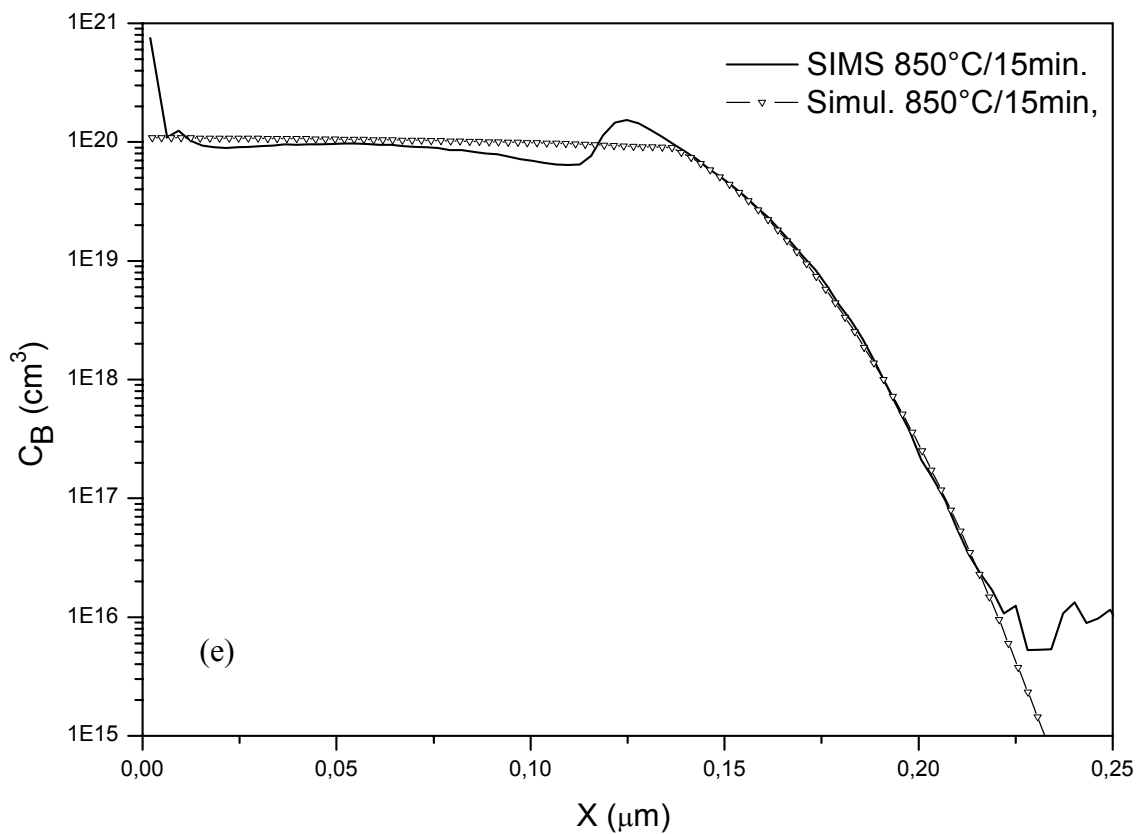
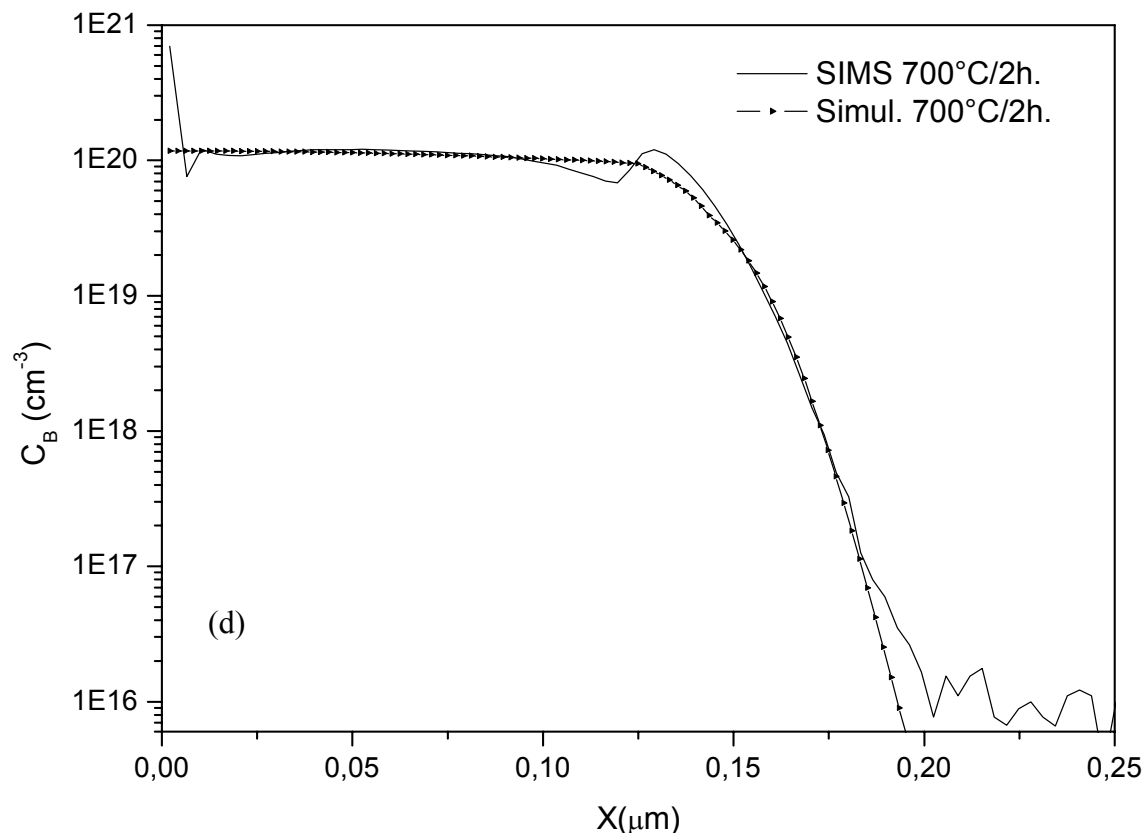


Figure IV.8: Superposition des profils SIMS et simulés après recuit thermique [18]
(d) $700^\circ\text{C}/2\text{h}$, (e) $850^\circ\text{C}/15\text{min}$.

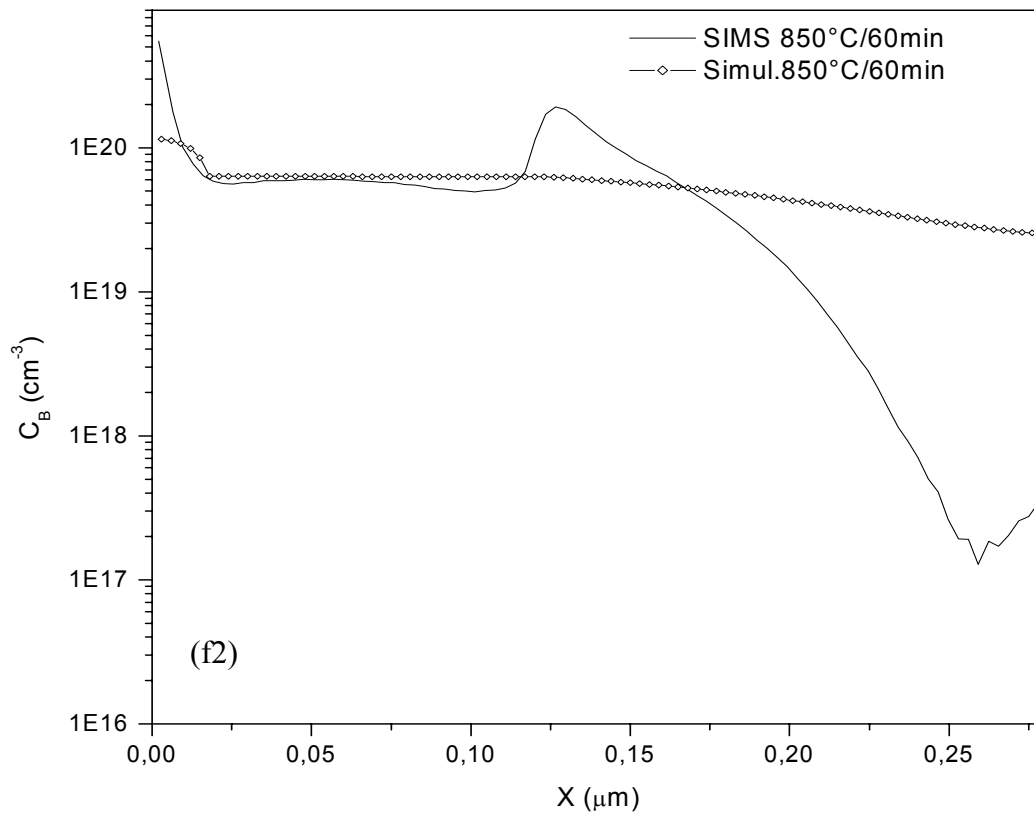
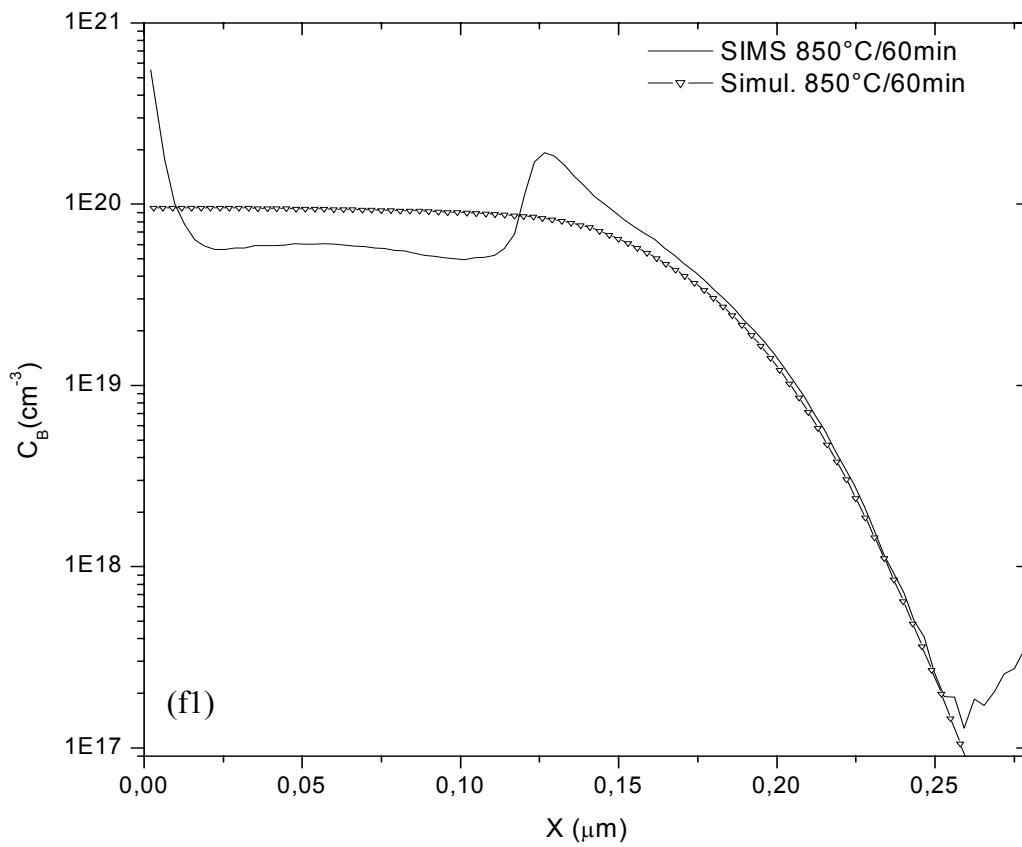


Figure III.8: Superposition des profils SIMS et simulés après recuit Thermique (f1) et (f2) 850°C/60min.

IV.4 Résultats obtenus des films PolySi/NIDOS

IV.4-1: Pourcentage d'activation du bore

Les valeurs du pourcentage d'activation du bore des films polySi/NIDOS sont reportées sur le tableau suivant :

Recuits (Températures/durées)	Pourcentage d'activation du bore (%)	
	α_P (polySi)	α_N (NIDOS)
600°C/2h	51	5,0
600°C/8h	62	5,8
700°C/30min	65	6,3
700°C/2h	73	8,0
850°C/15min	76	9.6
850°C/60min	XX	XX

Tableau III-4 : Valeurs du pourcentage d'activation du bore dans les films polySi/NIDOS.

Nous remarquons que, les valeurs du pourcentage d'activation du bore augmentent de 51% à 76% dans la couche polysilicium. Cette activation du bore est de plus en plus accélérée en fonction de l'augmentation de la température et de la durée de recuit, ceci représente la bonne activation électrique du bore dans la couche de polySi. Il est à noter, que durant le traitement thermique des films de polysilicium LPCVD implantés au bore à des conditions similaires donne une très bonne conductivité électrique des films [20,21]. Par contre, Nous remarquons une faible augmentation du pourcentage d'activation du bore dans la couche de NIDOS qui ne dépasse pas les 10%, pour les mêmes conditions de traitement. Ce comportement peut être dû à la présence de l'azote dans cette couche. La valeur du pourcentage d'activation de l'azote dans la couche polysilicium est égale à zéro ($\alpha_{N1} = 0$), où l'effet de l'azote n'est pas pris en compte. Alors que, dans la couche de NIDOS, ce facteur ne doit pas dépasser 0,01% en fonction de la température. Cette faible valeur d'activation est probablement due à la complexité de la structure et à l'existence de la faible teneur en azote (1%), ce qui est suffisant pour réduire la diffusion du bore et améliorer la qualité de l'oxyde.

IV.4-2: Coefficient de diffusion du bore

Le coefficient de diffusion du bore dans la couche de silicium polycristallin augmente de 10^{-15} à 10^{-13} cm²/s en fonction de la température (tableau III-5). Cette augmentation est due à la recristallisation de la couche de silicium en fonction de l'augmentation de la température. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux rapportés dans la littérature [6,23].

Recuits (Températures/durées)	Coefficients de diffusion du bore (cm ² /s%)	
	D _{BP} (polySi)	D _{BN} (NIDOS)
600°C/2h	$1,5 \times 10^{-15}$	$1,1 \times 10^{-16}$
600°C/8h	$4,5 \times 10^{-14}$	$3,1 \times 10^{-16}$
700°C/30min	$3,6 \times 10^{-14}$	$2,3 \times 10^{-16}$
700°C/2h	$8,6 \times 10^{-14}$	$5,3 \times 10^{-16}$
850°C/15min	$1,1 \times 10^{-13}$	$9,9 \times 10^{-15}$
850°C/60min	XX	XX

Tableau III-5 : Valeurs du coefficient de diffusion du bore dans les films polySi/NIDOS.

Toutefois, le coefficient de diffusion du bore dans le NIDOS prend des faibles valeurs par rapport à celles obtenues dans la couche de silicium polycristallin. Les valeurs sont autour de 10^{-16} cm²/s et 10^{-15} cm²/s. Ces valeurs sont proches de celles citées dans la littérature pour, les mêmes conditions de traitement [5,24,25]. Cela s'explique probablement par la complexité de la structure et par la présence de l'azote.

IV.4-3: Facteur d'accélération du bore

Les valeurs du facteur d'accélération du bore sont illustrées dans le tableau suivant :

Recuits (Températures/durées)	Facteur d'accélération du bore	
	R _P (polySi)	R _N (NIDOS)
600°C/2h	1	4,0
600°C/8h	1	2,2
700°C/30min	1	1,4
700°C/2h	1	1,2
850°C/15min	1	1,1
850°C/60min	X	XX

Tableau III-6 : Valeurs du facteur d'accélération du bore dans les films polySi/NIDOS.

Le facteur R introduit dans le modèle, traduit le phénomène physique dû à la complexité de la diffusion du bore dans la couche amorphe de NIDOS. Ce phénomène, illustre d'une part, le couplage de la diffusion du bore et la recristallisation de la couche de NIDOS, et d'autre part, la formation des amas par la présence du bore et de l'azote dans la matrice de silicium. L'ajustement a été obtenu pour une valeur de l'accélération de bore d'environ 1 dans la couche de silicium polycristallin. Ceci est justifié par l'absence de ce phénomène. Par contre, cette valeur d'accélération de bore diminue dans la couche de NIDOS de 4 à 1.1. Cette diminution peut être expliquée par la dissociation des complexes boro-azotés et la recristallisation de la couche amorphe en fonction de l'augmentation du recuit thermique.

V. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, le modèle physique de la diffusion du bore dans les films bicouche que nous avons présenté a tenu compte, en plus des phénomènes classiques propres à la diffusion, tels que l'influence du champ électrique interne et des lacunes, des particularités qui apparaissent pour les forts dopages à savoir l'activation électrique du dopant bore et l'existence d'une étape transitoire physique très importante, qui est le couplage entre la diffusion de l'impureté de dopage et de la recristallisation de la couche amorphe dopé ou non dopé azote. De plus, nous avons explicité pour les deux séries de films les expressions analytiques des conditions initiales en s'appuyant sur les profils SIMS du bore avant recuit thermique. Finalement, nous avons présenté les résultats de la modélisation qui se résument comme suit:

(i) Concernant, les films poly1/poly2 : nous avons remarqué que l'augmentation du recuit thermique active de plus en plus les dopants dans la couche poly1 et poly2. Cet accroissement dans les conditions conduit à une quasi recristallisation de la couche poly2 (amorphe), ce qui explique l'augmentation du coefficient de diffusion et la diminution des valeurs du paramètre R. Donc, ceci provoque la disparition progressive de la couche amorphe au cours du traitement thermique, et l'amélioration de la conductivité du film. Pour cela, l'application de ce type de matériau comme couche de grille des transistors MOS, nécessite l'optimisation des conditions de recuit pour assurer la protection de la couche d'oxyde. Donc, il est avantageux de conserver les valeurs de 600°C/2h, puisque, à ces conditions de recuit, la couche poly2 garde toujours son état amorphe. Les défauts existants dans cette couche peuvent freiner la diffusion du bore et améliorent la qualité de l'interface poly2/oxyde.

(ii) Concernant les films polySi/NIDOS : nous avons constaté que le pourcentage d'activation du bore dans la couche de polysilicium est presque dix fois plus grand que dans la couche de NIDOS. Ceci reflète les résultats du coefficient de diffusion du bore, où nous avons remarqué que le coefficient de diffusion du bore dans la couche polySi est de 10 à 100 fois plus grand que dans la couche NIDOS en fonction de l'augmentation de la température et de la durée de recuit. Ceci est expliqué par la diminution du facteur d'accélération du bore dans la couche de NIDOS. D'autre part, nous pouvons conclure que le recuit thermique des films recristallise la structure. L'introduction du bore, impureté électriquement active, améliore la conductivité du film polysilicium. Par contre, la présence d'azote freine le bore, et ne lui permet pas d'atteindre l'interface NIDOS/oxyde. Finalement, nous pouvons suggérer l'utilisation de ce matériau comme une couche de grille des structures MOS.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] Lawrence L. Kazmerski. "Polycrystalline and amorphous thin films and devices", Academic press, 1980.
- [2] A. Vapaille and R. Castagné. "Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, physique et technologie", Bordas, Paris, 1987.
- [3] G.D. Watkins. "A review of EPR studies in irradiated silicon. On Radiation damage in Semiconductor". P 97, Edited by P. baruch (Dunod) 1965.
- [4] L. Pelaz, M. Saraiz, G.H. Gilmer, C. S. Raffetry, D. J. Eaglesham, and J. M. Poat "Materials Science and Technology, Electronic structure and properties of semiconductors", Vol 16, P 494, (April 1991).
- [5] 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, Vol. 434/1-2, 2003, pp.152-156.
- [6] R. Mahamdi, F. Mansour, E Scheid, P Temple-Boyer and L Jalabert. "Boron diffusion and activation during heat treatment in heavily doped polysilicon thin films for P^+ metal-oxide-semiconductor transistors gates". Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.40, 2001, pp.6723-6727.
- [7] S. Abadli, F. Mansour, and P Temple-Boyer. "Study of the boron transient enhanced diffusion in heavily doped polycrystalline silicon thin films" Phys. Chem. News, Vol. 27, 2006, pp. 43-49.
- [8] J. Philibert et coll., "Métallurgie, du minerai au matériau", Dunod, 2002, pp. 398-437.
- [9] Wikipedia l'encyclopédie libre. Diffusion de la matière.
- [10] S. M. Sze. "Physics of semiconductor devices", 2nd Edition; New York: John Wiley & Son 1981.
- [11] M. Uematsu. "Simulation of high-concentration Boron Diffusion in silicon during post-implantation annealing" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, 1999, pp.3433-3439.
- [12] R. Mahamdi, L. Saci, F. Mansour, P. Temple-Boyer, E. Scheid and L. Jalabert. "Boron diffusion and activation in polysilicon multilayer films for P^+ MOS structure: Characterization and modeling ". Microelectronics Journal, Vol.40, 2009, pp. 1-4.

- [13] R. W. Dutton. "Modeling of the silicon integrated-circuit design and manufacturing process." IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED30 (9), 1983, pp. 968-986.
- [14] S.M. Hu. and S. Shmidt. "Interactions in sequential diffusion process in semiconductors". J Appl. Phys., Vol. 39, N°9, (1968), pp. 4272-4282.
- [15] C. P. Ho, J. D. Plummer, S. E. Hansen and R. W. Dutton. "VLSI Process Modelling SUPREM III". IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-30, N°11, November (1983), p. 1438.
- [16] R. B. Fair. "Impurity Doping Processes in Silicon", ed. F. F. Y. Wang, North-Holland, Amsterdam, (1981), p. 315.
- [17] S. M. HU. "General theory of impurity diffusion in semiconductors via the vacancy mechanism". Pys. Rev., Vol. 180, p.773-784, (1969).
- [18] R. Mahamdi, L. Saci, F. Mansour and P. Temple-Boyer. "Study of boron diffusion in bi-layer codoped boron/nitrogen films". LAAS Report N°06829, November 2007.
- [19] L. Pelaz, G.H. Gilmer, H.J. Gossmann, C.S. Rafferty, M. Jaraiz, J. Barbolla, Appl. Phys. Lett. Vol. 74 N°24, 1999, pp. 3657-3659.
- [20] E. Scheid, L. Furgal, H. Vergens, "Boron doped polysilicon deposition in a reactor: Specific phenomena and properties" J. Phys. IV France 9 (Part 8), 1999, pp. 1107-1114.
- [21] M. Ylonen, A. Torkkeli, H. Kattelus, "In situ boron-doped LPCVD polysilicon with low tensile stresses for MEMS applications." Sensors Actuators A: Physical, Vol.109, 2003, pp.79-87.
- [22] S. Nedelec, D. Mathio, M. Gauneau, ESSDERC'96 (Bologna—September 96), in: Proceedings of the ESSDERC'96, Editions Frontier, 1996, p. 153.
- [23] S. Horiuchi and R. Blanchard. "Boron-diffusion in polycrystalline silicon layers", Solid-State Electron, Vol. 18, 1975, pp.529-532.
- [24] S. Nakayama and T. Sakai "The Effect of Nitrogen in a p+ Polysilicon Gate of Boron Penetration Through the Gate Oxide". J. Electrochem. Soc. Phys. Vol. 144, N°12, 1997, pp. 4326-4340.
- [25] S. Nakayama and T. Sakai. "Redistribution of in situ doped or ion-implanted nitrogen in polysilicon", J.Appl.Phys. Vol.79 (8), (1996), p. 4024-4028.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et discussions

Résultats expérimentaux et discussions

I. INTRODUCTION:

Pour mieux adapter le matériau polySi/NIDOS comme couche de grille de structures MOS, il est nécessaire de compléter notre étude théorique par une autre étude expérimentale, et de valider les résultats issus de ces deux études. Ce chapitre sera consacré à l'étude expérimentale des propriétés électrique, physico-chimique et structurale de films polySi/NIDOS dopé in-situ au bore après recuit thermique. La caractérisation électrique de ces films sera réalisée par la méthode des quatre pointes. L'évolution de la résistivité sera étudiée en fonction des conditions de recuit. L'identification de la nature des liaisons chimiques qui composent le film, sera effectuée par FTIR. Cette analyse contribue à la mise en évidence de la formation des liaisons influant sur la conductivité électrique des films. Enfin, ces films seront également analysés par la diffraction des rayons X, afin de suivre l'évolution de la structure cristalline du matériau, au cours de la recristallisation et de compléter l'analyse FTIR.

II. PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS PolySi/NIDOS

II-1 Effet de la durée de recuit sur la résistivité des films

Les figures (IV.1 a-c) présentent la variation de la résistivité des films polySi/NIDOS dopés in-situ au bore en fonction de la durée de recuit pour différentes températures de recuit.

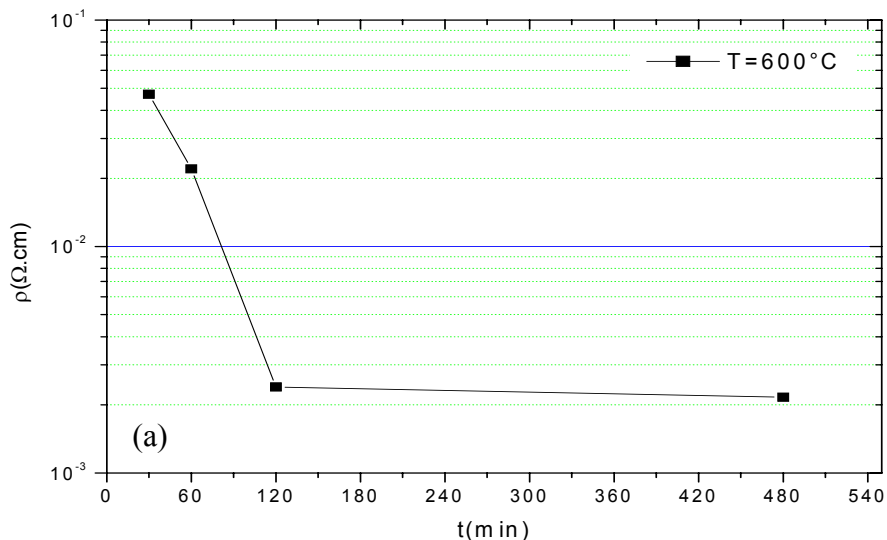


Figure IV. 1-a : Evolution de la résistivité en fonction de la durée de recuit [1]

La figure IV.1 (a), montre une diminution de la résistivité électrique en fonction l'augmentation de la durée de recuit jusqu'à 120min. Cette variation peut être expliquée par l'accroissement de l'activité électrique des atomes de bore. Au delà de cette durée, nous remarquons une stabilité de la résistivité autour de $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, ce qui correspond à une bonne conductivité électrique des films [1].

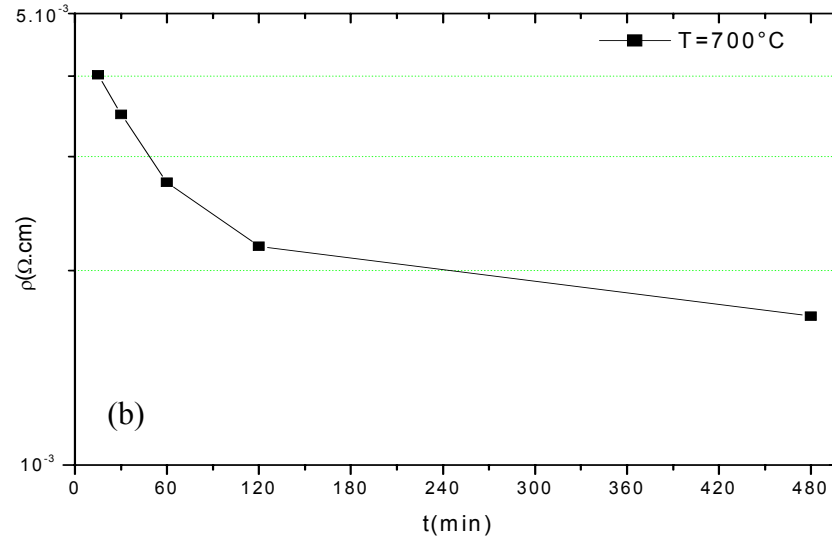


Figure IV. 1-b : Evolution de la résistivité en fonction de la durée de recuit [2,3].

La figure IV.1 (b), illustre une légère décroissance de la résistivité de 4×10^{-3} à $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, lorsque la durée de recuit augmente de 15 à 120 min respectivement. Au delà de 120min nous remarquons que les valeurs de la résistivité électrique augmentent de $4,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ durant un intervalle de température compris entre 120min. et 480min. Ce résultat affirme également la bonne conductivité électrique des films [2,3].

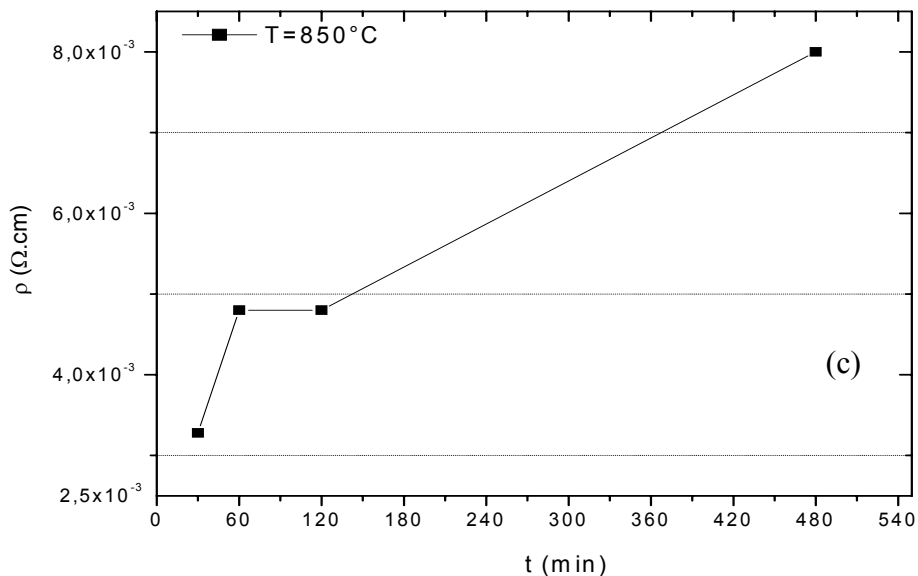


Figure IV. 1-c : Evolution de la résistivité en fonction de la durée de recuit [4]

A 850°C (Fig. IV.1 (c).), nous remarquons, que les valeurs de la résistivité sont autour de $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ pour des durées $\leq 120 \text{ min}$, au-delà de 120min nous constatons une légère augmentation de la résistivité jusqu'à $8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Ceci peut être expliqué par une faible diminution de l'activité électrique des atomes de bore. Ce phénomène peut être attribué à la formation des complexes boro-azotés, tout en gardant le caractère conducteur du film [4].

Pour mieux mettre en évidence l'effet de la durée de recuit sur l'évolution de la résistivité électrique des films PolySi/NIDOS, nous avons superposé toutes les courbes de la résistivité (fig.IV.2)

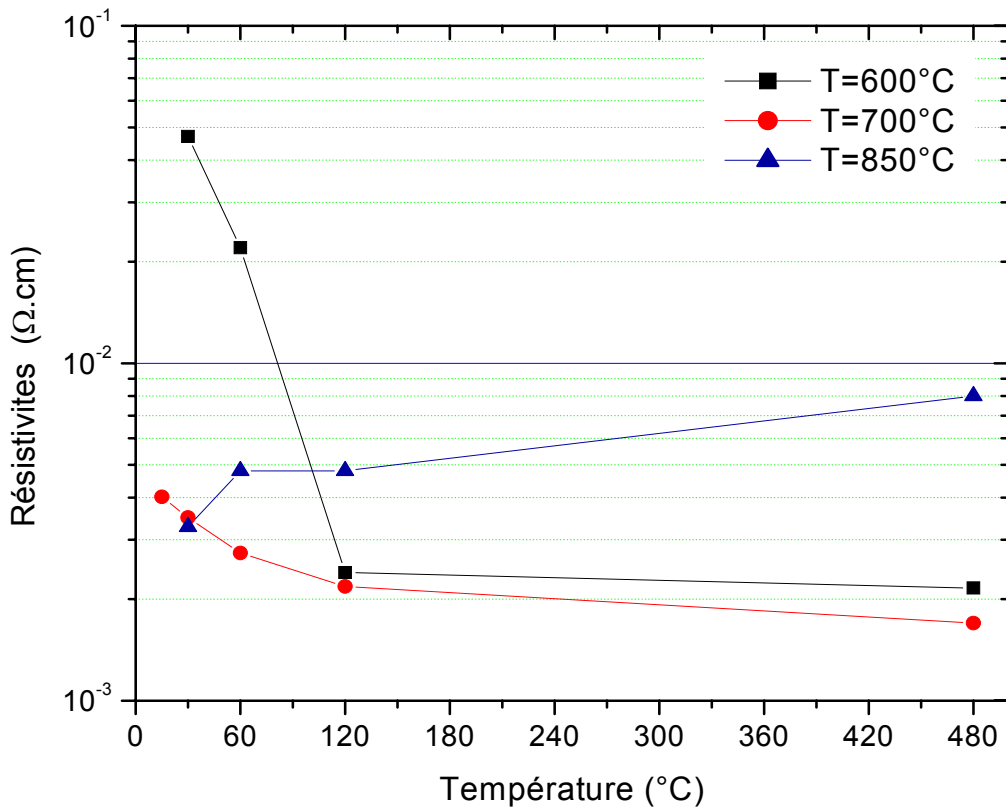


Figure IV. 2 : Superposition des courbes de la résistivité électrique des films polySi/NIDOS.

Sur cette figure, nous remarquons que les variations de la résistivité s'effectuent pour des durées de recuit $\leq 120 \text{ min}$, où toutes les valeurs de la résistivité sont comprises entre 10^{-2} et $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Au delà de cette durée, la résistivité électrique se stabilise autour de la valeur de la résistivité obtenue à 120min. Ces valeurs varient de 2×10^{-3} à $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Ce qui explique la bonne conductivité des films pour les durées supérieures ou égale à 120min.

II-2 Effet de la température de recuit sur la résistivité des films

Les figures (IV.3 a-c) représentent la variation de la résistivité électrique des films polySi/NIDOS en fonction de la température à différentes durées.

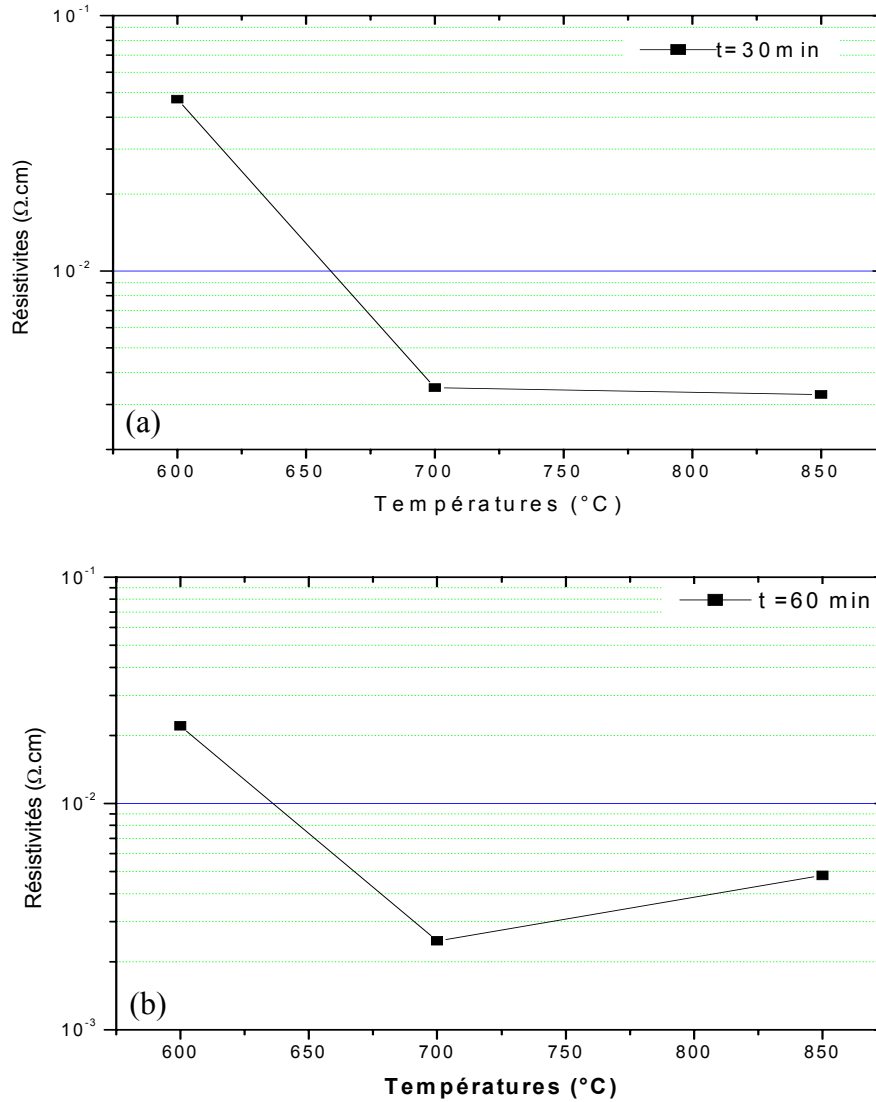


Figure IV. 3a-b : Evolution de la résistivité en fonction des températures de recuit

Les figures IV.3 (a,b), montrent une diminution de la résistivité lorsque la température augmente de 600 et 700 $^{\circ}\text{C}$ respectivement. Au delà de cette dernière nous remarquons une quasi-stabilité de la résistivité électrique des films autour de la valeur obtenue à 700 $^{\circ}\text{C}$. Donc, l'augmentation du budget thermique a activé électriquement, et d'une façon efficace, les atomes de bore.

Les figures IV.4 (c,d), montrent que la résistivité électrique des films est quasiment stable au voisinage de $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, pour des recuits thermiques $\leq 700^{\circ}\text{C}$. Ceci confirme la

bonne conductivité électrique des films. Au delà de cette température nous observons une légère augmentation de la résistivité. Cette légère variation persiste à la température 850°C. Ce qui peut être expliqué par une apparition des complexes boro-azotés sous forme d'amas. Ces clusters vont gêner ou réduire partiellement l'activation électrique du bore dans les films polySi/NIDOS, sans que le film perde son caractère conducteur.

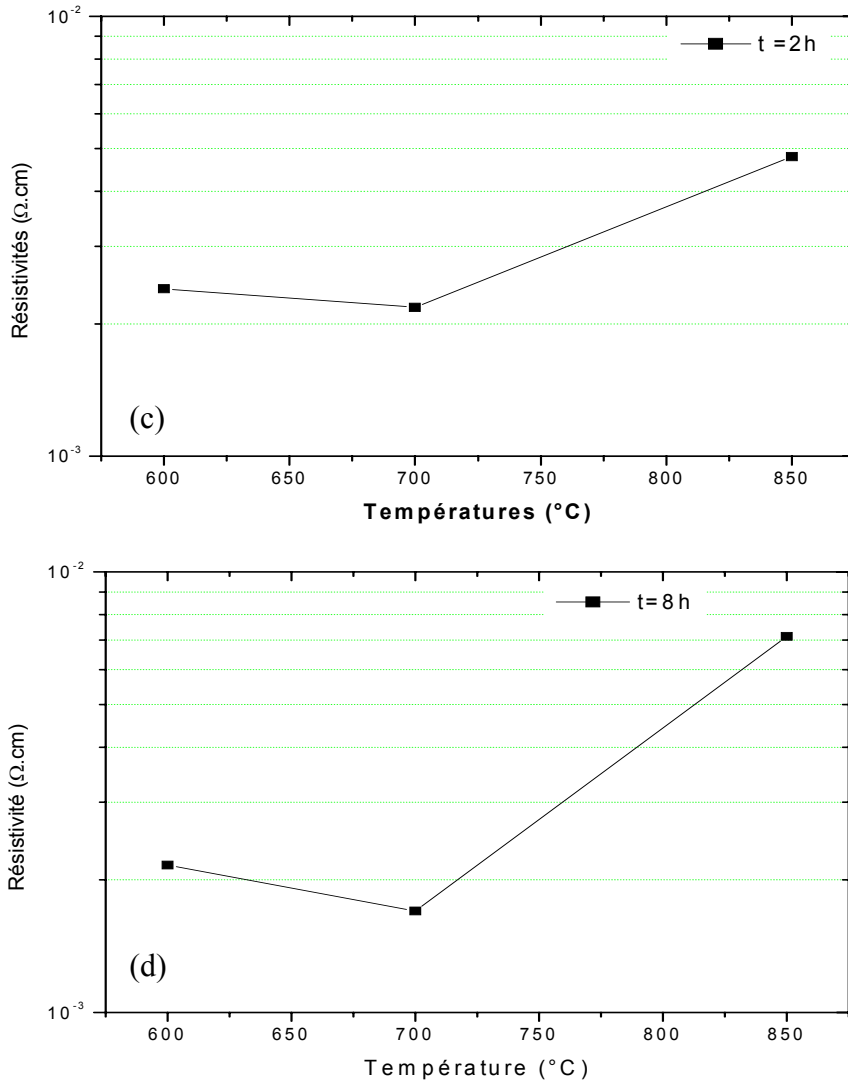


Figure IV. 4 (c,d): Evolution de la résistivité en fonction des températures de recuit

Pour mieux illustrer l'effet de la température de recuit nous avons superposé toutes les courbes de la résistivité (Fig. IV.5).

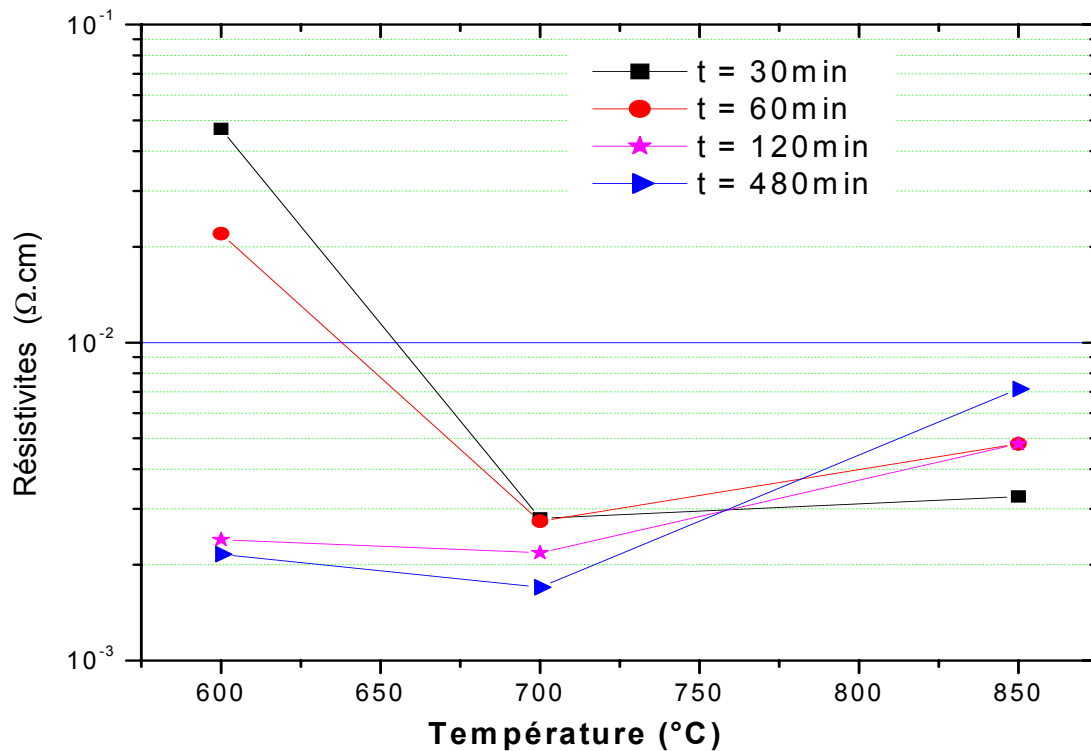


Figure IV. 5 : Superposition de la résistivité électrique des films polySi/NIDOS en fonction des températures de recuit.

A partir de cette figure, nous pouvons optimiser les conditions de recuit pour utiliser ce matériau comme couche de grille. A 700°C pour des durées $\geq 120\text{min}$, où les valeurs de la résistivité affirment le très bon caractère conducteur. Contrairement, à 850°C où les valeurs de la résistivité augmentent à cause du développement des complexe boro-azotés. Pour justifier ce phénomène nous avons fait appel à une autre technique d'analyse physico-chimique complémentaire la Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier ou FTIR.

III. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES FILMS MINCES DE PolySi/NIDOS DOPES BORE

L'analyse des films par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, nous a permis d'identifier les liaisons chimiques pouvant se former entre les différents atomes constituant la structure. Pour étudier l'évolution de ces liaisons chimiques existantes dans le matériau, nous nous sommes intéressés aux effets des conditions de recuit (température et durée).

III.1 Effet de la durée de recuit sur les films

III.1.1. Films recuits à 600°C

La figure (IV.6 a), montre une superposition des spectres d'absorption IR délivré par l'appareil entre 400 et 4000 cm^{-1} , des films minces multicouches en fonction de la durée pour une température égale 600°C.

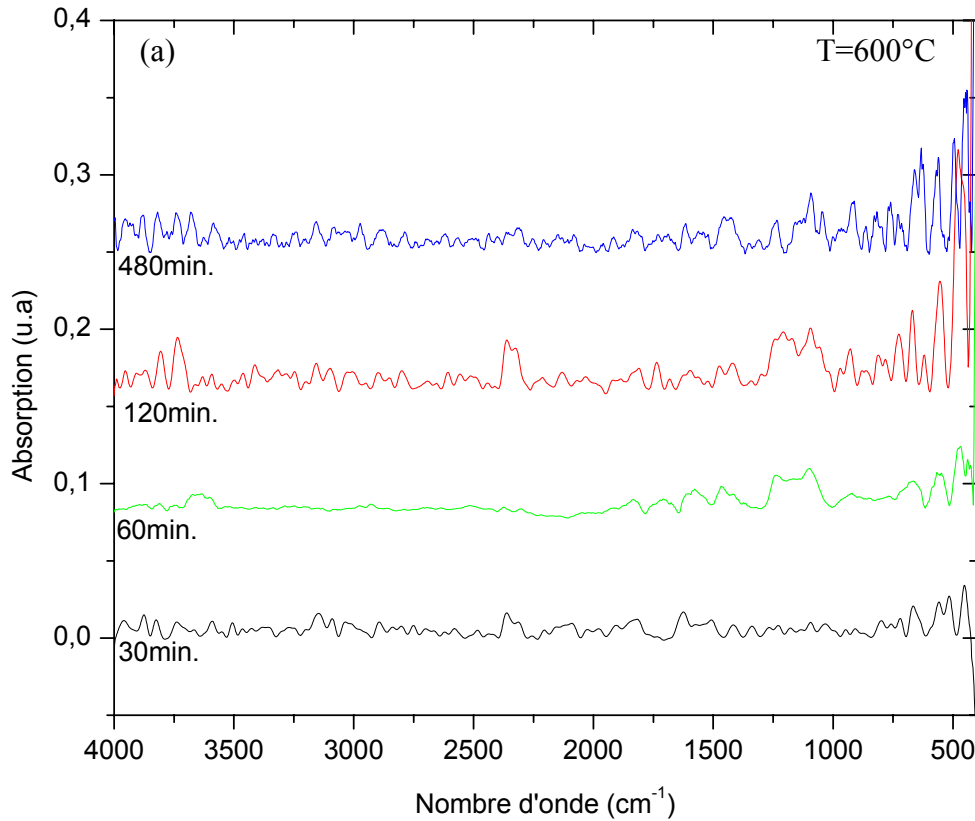


Figure IV.6 a : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS recuit à 600°C

Dans notre matériau, les principaux atomes à pouvoir engager des liaisons sont : Si, B et N, pour cela la zone de spectre la plus importante qui nous intéresse correspond à la liaison B-N et Si-N reporté sur la figure (IV.6 b) dans un intervalle de nombre d'onde compris entre 600 et 1500 cm^{-1} . Les différentes liaisons qui peuvent exister sur ce spectre sont regroupées dans le tableau IV-1.

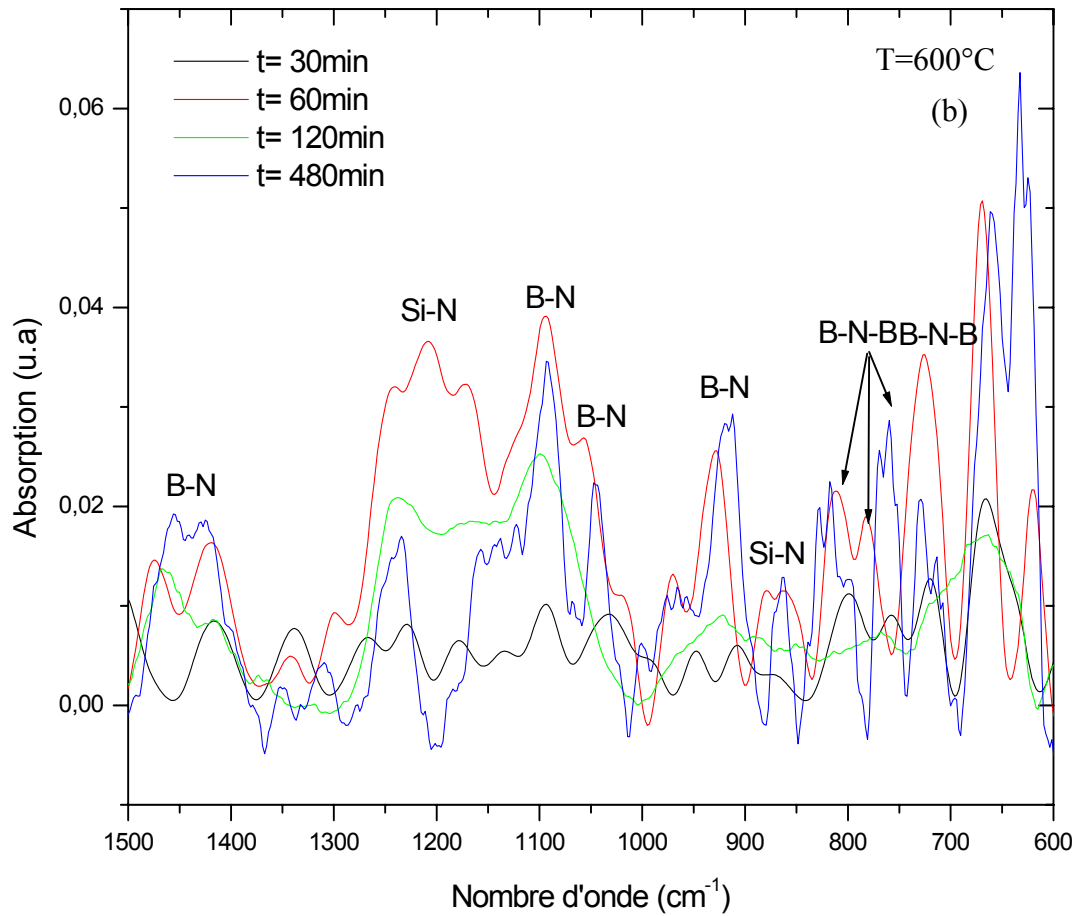


Figure IV.6b : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS dans un intervalle de 600 à 1500 cm^{-1}

Nous remarquons que les pics situés autour de 1400, 1080, 1040 et 912 cm^{-1} sont associés à la liaison B-N [5,6]. La liaison chimique B-N-B est détectée autour de 730, 750, 782 et 815 cm^{-1} [7]. De plus, le pic Si-N est repéré autour de 860, 1320 et de 1250 cm^{-1} [8]. D'après cette figure, nous remarquons que l'intensité des majorités des pics attribuées aux liaisons chimiques B-N, B-N-B et Si-N, diminue en fonction de l'augmentation des durées de recuit. Ceci peut être traduit par une dissociation partielle des liaisons B-N et Si-N, d'où la libération d'un atome de bore dans la matrice de silicium. Cette libération du bore permet son activation électrique, ce qui explique par la suite l'amélioration de la conductivité électrique des films à ces conditions de traitement.

Assignment	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Références
B-B	1100	[7], [9], [11], [26].
B-N-B	735, 750, 782, 810,	[7], [8], [9], [10], [26], [27], [28].
B-N	626, 900, 1040, 1080, 1350, 1400, 1450, 1510	[5], [6], [7], [8], [9],[11] [14], [17], [18], [19] [21], [22], [24],[25], [26], [27].
Si-N	830, 840, 860, 890 950, 1150,1250, 1320	[7], [8], [9], [11] [14], [15], [16], [32].

Tableau IV.1 : Assignment des liaisons observées dans les films polySi/NIDOS.

III.1.2 Films recuits à 700°C

La figure IV.7a, montre des spectres d'absorption IR de 400 à 4000 cm⁻¹ des films minces multicouches pour une température de 700°C à différentes durées de recuit.

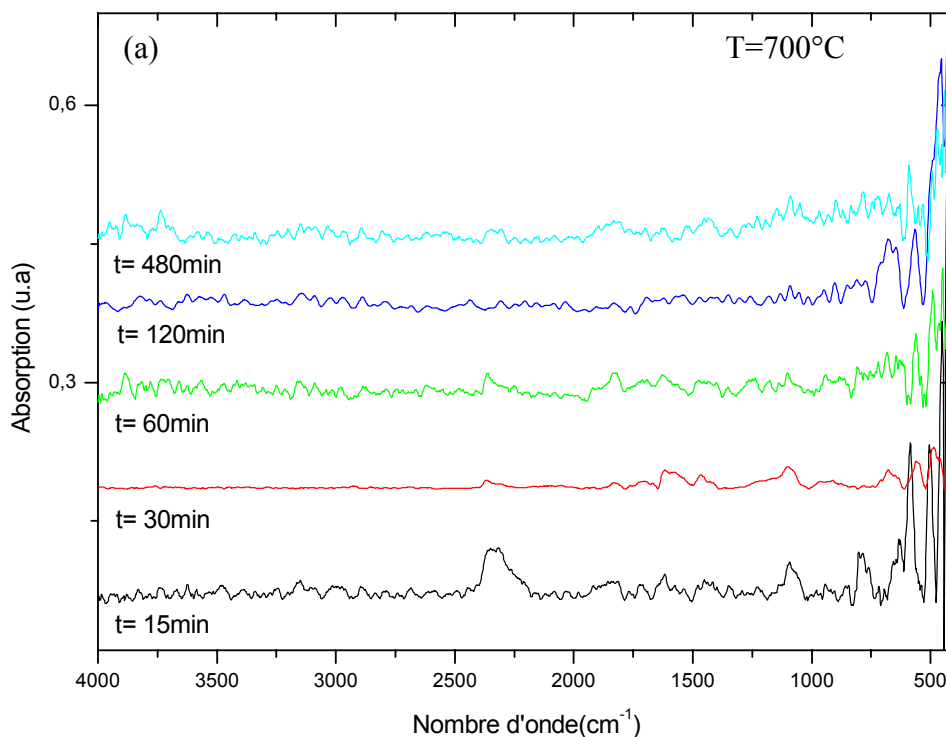


Figure IV.7 a : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS.

L'analyse IR, met en évidence une large bande d'absorption entre 1500 et 600 cm^{-1} caractéristique des liaisons chimiques des principaux atomes dans le film (figure IV.7b). Nous remarquons que, le pic attribué à la liaison chimique B-B, est situé autour de 1100 cm^{-1} [9], il se déplace en fonction l'augmentation de la durée vers une longueur d'onde au voisinage de 1083 cm^{-1} [8], qui correspond à la liaison B-N [5-8]. La transformation du pic B-B en B-N peut être expliquée, par la fragmentation de la liaison B-B, d'où libération du bore, ce dernier subit deux état, soit, il est capté par un atome d'azote, pour former par la suite un complexe de type B-N, soit, il est libéré dans la matrice, d'où l'augmentation de sa densité. De plus, la liaison B-N est également repérée autour de 1400 et 626 cm^{-1} . Par contre, la liaison B-N-B est détectée autour 750 cm^{-1} [10]. Les pics localisés à 950, 850, 840 et 830 cm^{-1} sont assignés à la liaison chimique Si-N [11].

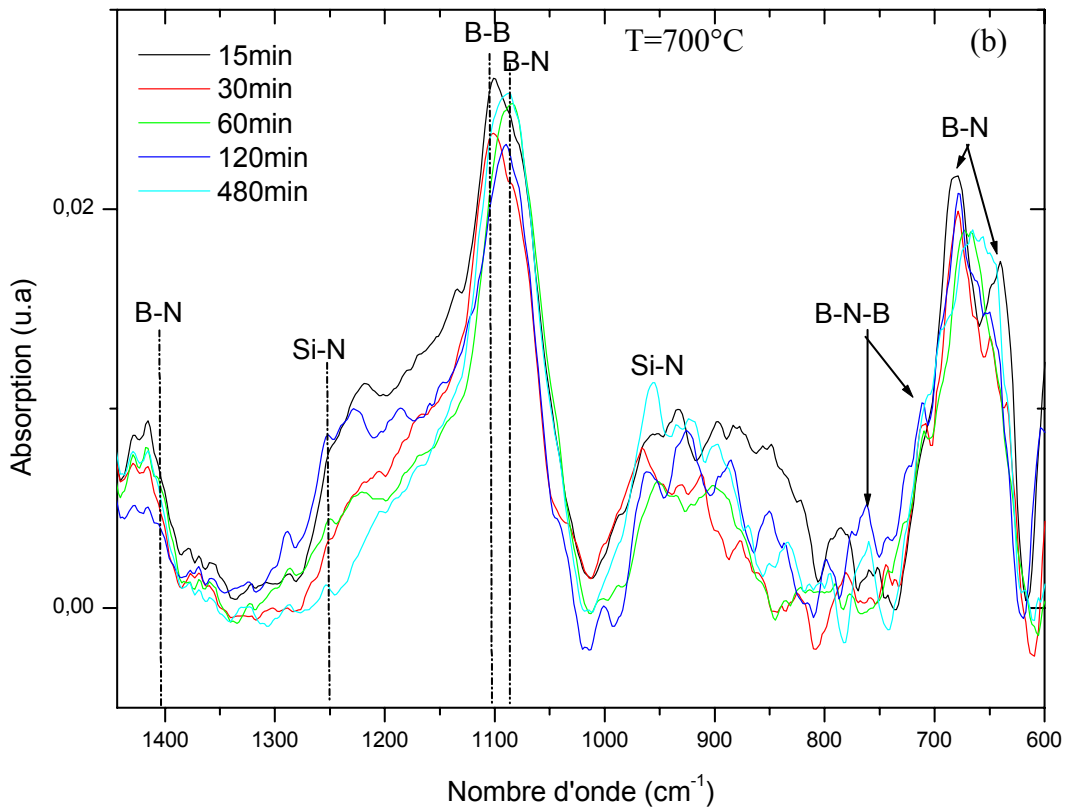


Figure IV.7 b: Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS dans un intervalle 600 à 1500 cm^{-1} .

Pour mieux illustrer l'effet de la durée de recuit nous avons pris deux spectres correspondant aux deux températures extrêmes (15min et 480min) (fig. IV.7c).

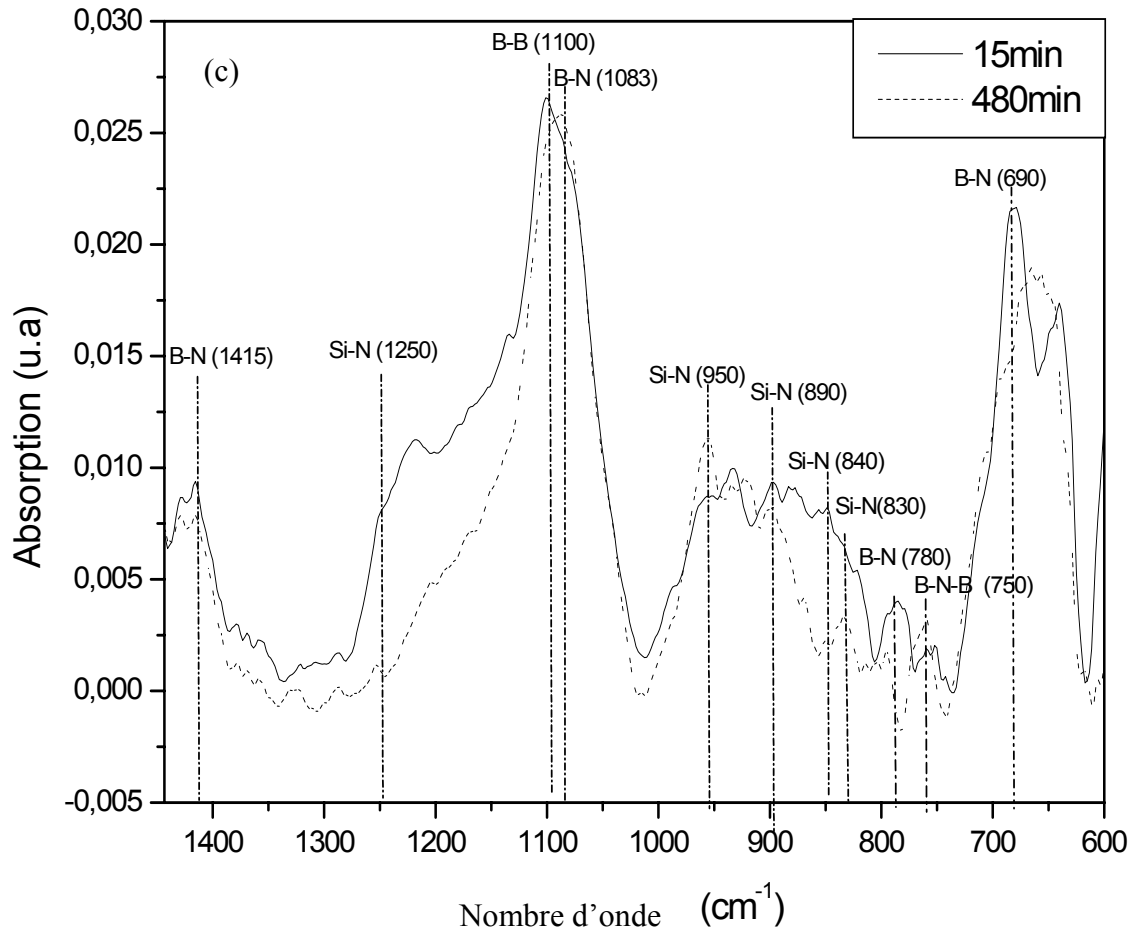


Figure IV.7 c : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS recuit à 700°C [12]

D'après la figure IV.7.c, nous remarquons que l'intensité des pics Si-N et B-N-B situés respectivement à 950 cm^{-1} et 750 cm^{-1} [13] augmente en fonction de la durée de recuit. Ceci peut être traduit par la diminution des intensités des pics B-N, B-B et Si-N localisés respectivement à 625 , 750 , 1100 et 1250 cm^{-1} [9,7,11]. Ceci peut être traduit par la dissociation partielle de ces liaisons, d'où la libération d'un atome de bore dans la matrice de silicium. Cette libération du bore permet son activation, ce qui explique par la suite l'augmentation de la conductivité électrique des films en fonction de l'accroissement de la durée [12]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de la résistivité de ces films.

III.1.3 Films recuits à 850°C

La figure IV.8 a, représente un spectre d'absorption IR pour les films polySi/NIDOS recuit à 850°C pour différentes durées de recuit.

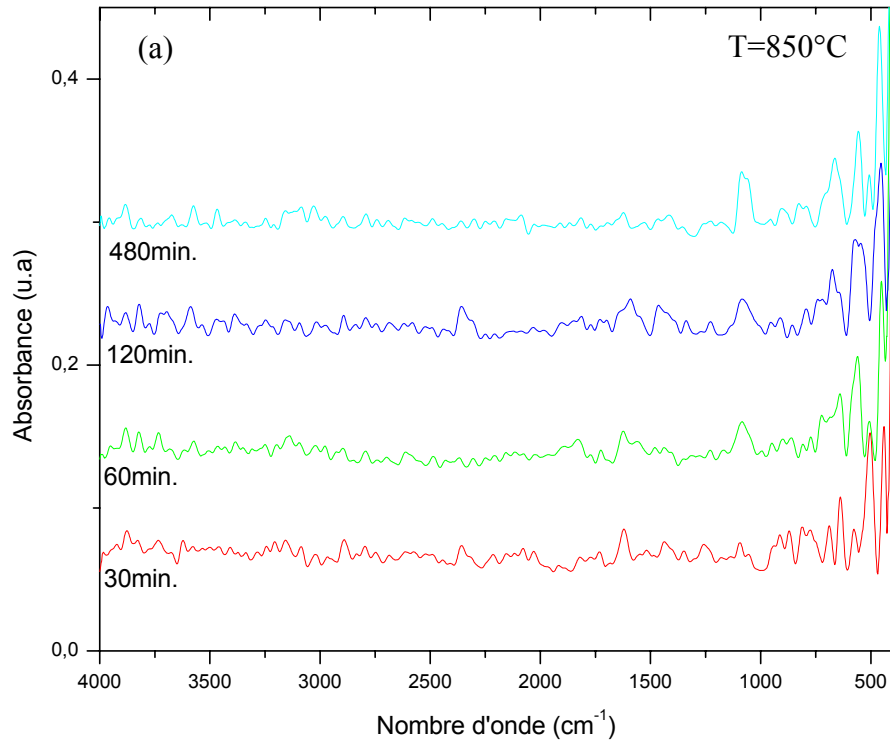


Figure IV.8 a : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS.

Les principaux pics apparaissent dans la gamme de nombre d'onde compris entre 600cm^{-1} et 1700cm^{-1} (figure IV.8 b). Les pics situés autour de 730cm^{-1} , 790cm^{-1} sont attribués à la bande d'absorption B-N-B [7,8 ,9]. De plus, les nombres d'ondes situées à 910cm^{-1} , 950cm^{-1} , 860cm^{-1} , 1150cm^{-1} , 1250cm^{-1} et 1320cm^{-1} correspondent à la liaison Si-N [14, 15,16]. La liaison B-N se situe à 808 , 1382 , 1400 , 1450 et 1610cm^{-1} [14,17,18,19].

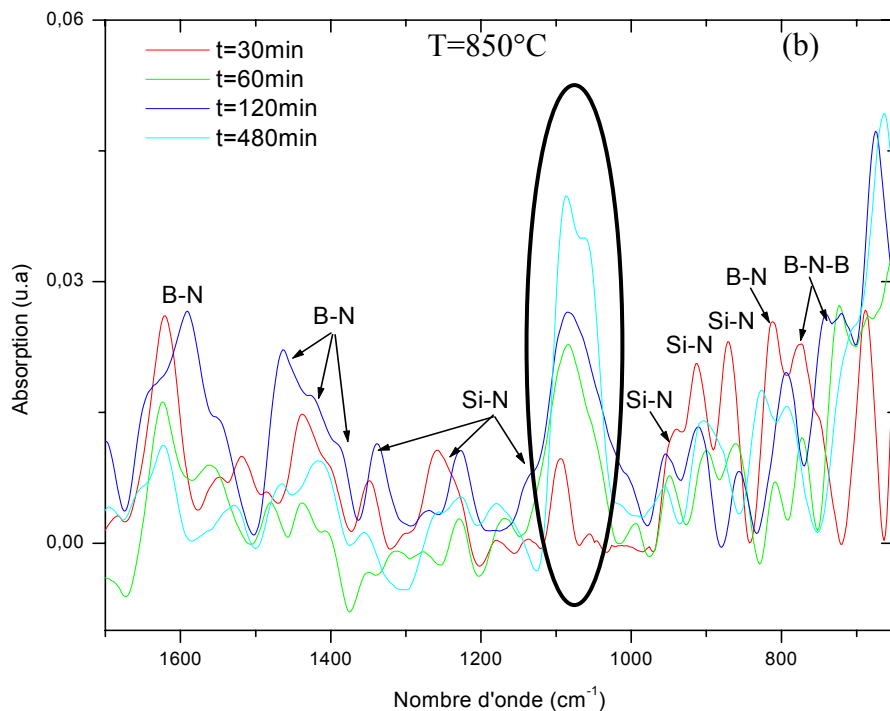


Figure IV.8 b : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS dans un intervalle 600 à 1700cm^{-1} .

D'après cette figure nous remarquons, une décroissance de l'intensité des majorités des pics Si-N et B-N-B en fonction de l'augmentation de la durée de recuit. Ce qui peut être expliqué par la dissociation de ces liaisons à des durées élevées. Par contre, nous constatons une apparition d'une large bande d'absorbance autour de 1075 cm^{-1} , avec un pic intense (Fig. IV.8 c)

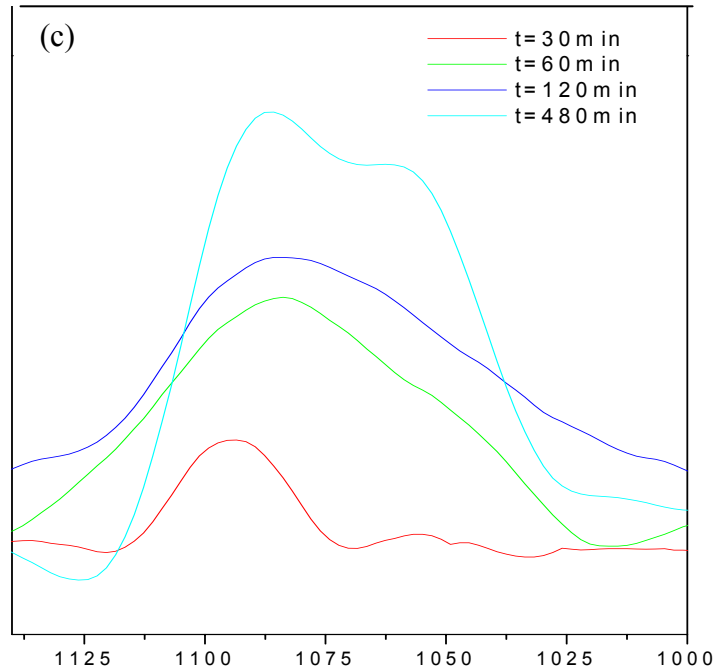


Figure IV.8 c : Agrandissement de la région autour de 1075 cm^{-1} .

D'après la figure IV.8c, l'étude des liaisons existantes dans cette zone nécessite une déconvolution de cette bande en un ensemble de gaussiennes. Le résultat de cette déconvolution est présenté sur les figures IV.9 a, b.

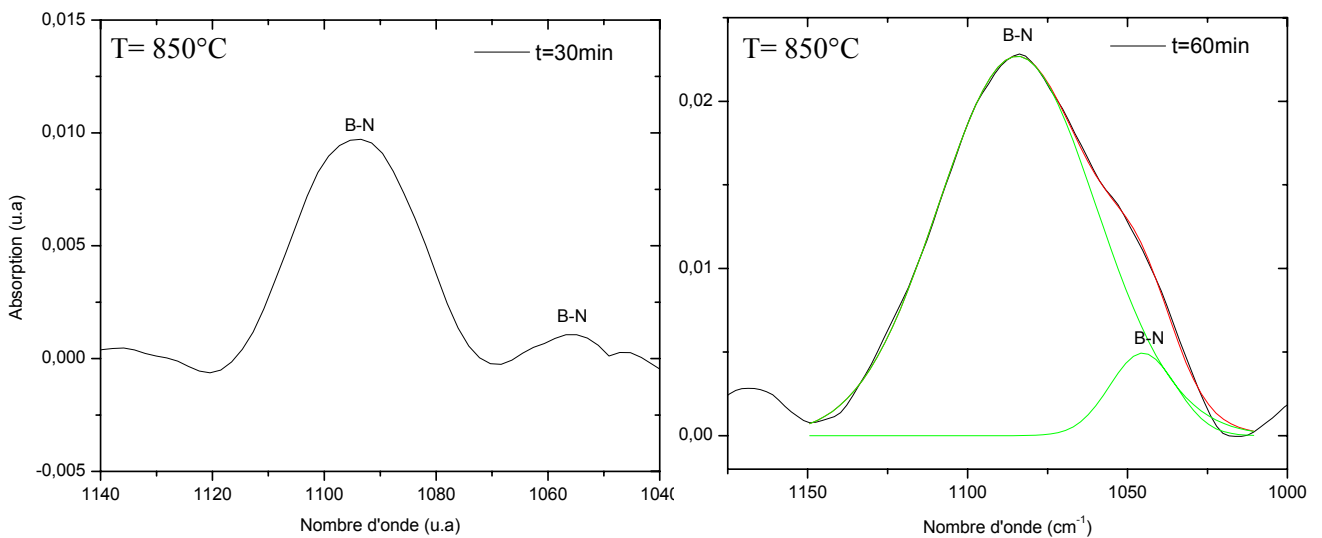


Figure IV.9 : Déconvolution de la bande d'absorption comprise entre 1000 et 1150 cm^{-1} à 850°C pour les deux durées 30 et 60min.

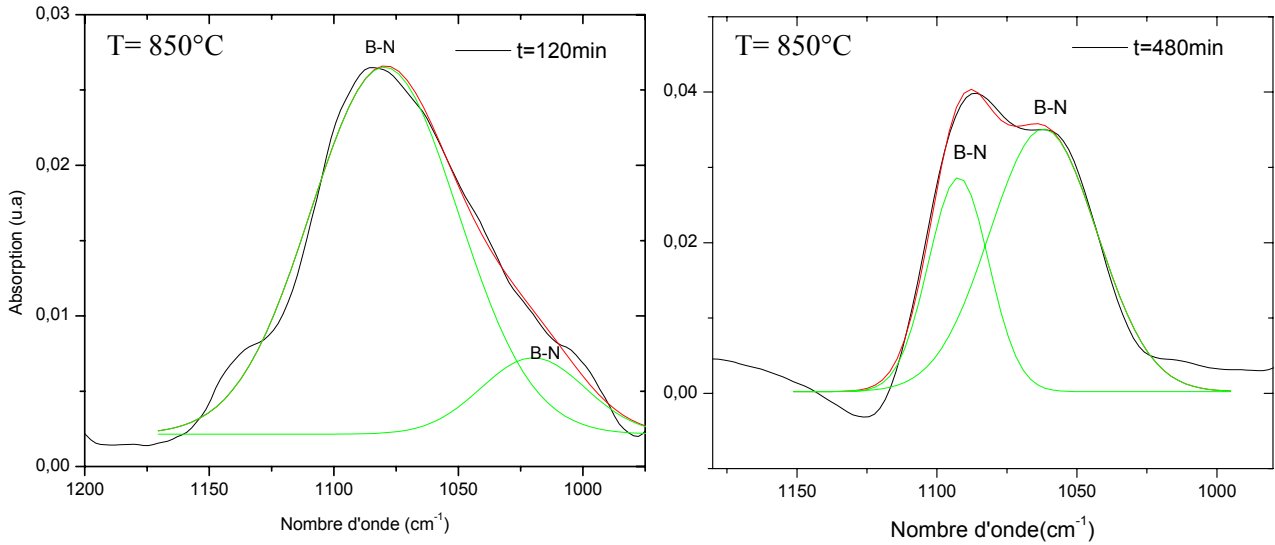


Figure IV.9 : Déconvolution de la bande d'absorption comprise entre 1000 et 1150 cm^{-1} à 850°C pour les deux durées 120 et 480min.

Sur ces courbes déconvoluées, nous observons l'apparition de deux nouveaux pics d'absorbance liés à la liaison B-N situés respectivement au voisinage de 1050 à 1083 cm^{-1} [14,17]. Les figures IV. 10 (a et b), montrent l'évolution des ces deux pics obtenus par déconvolution en fonction de l'accroissement de la durée de recuit.

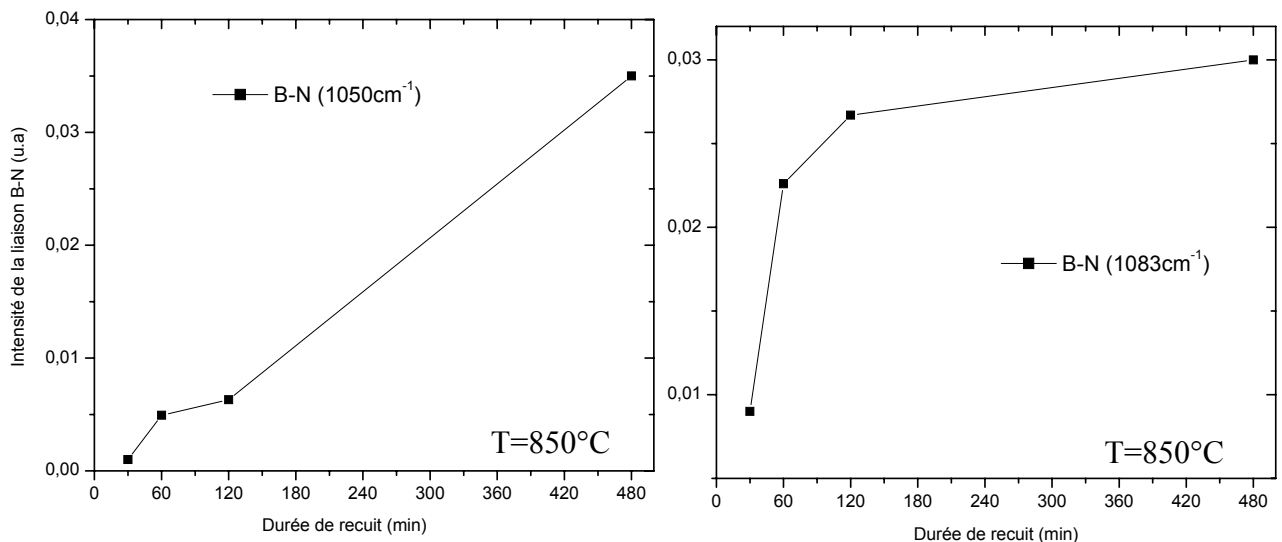


Figure IV.10 : Evolution de l'intensité des pics B-N situés de 1050 à 1083 cm^{-1} en fonction des durées de recuit.

Les résultats de la déconvolution montrent une nette croissance de l'intensité du pic B-N situés à 1058 et à 1083 cm^{-1} à partir de 120min. Ce qui explique l'accroissement de la concentration du complexe B-N dans les films. Ce résultat peut être expliqué par les résultats des analyses FTIR réalisées par Chao et al [20] sur des films polycristallins implantés bore et azote. Ces auteurs, ont trouvé que l'augmentation de la densité des paires B-N s'oppose à la diffusion des atomes de bore. Ceci peut renforcer nos résultats, relatifs aux mesures de la résistivité des films de polySi/NIDOS, qui ont montré une légère augmentation de la résistivité attribuée à une faible inactivation électrique du bore. D'autre part, ce phénomène persiste également sur les profils SIMS expérimentaux, traités à 850°C, par l'apparition d'un rehaussement à l'interface polySi/NIDOS, qui s'accroît en fonction du budget thermique.

III.2 Effet de la température de recuit sur les films

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressées à l'effet de la température sur l'évolution des différentes liaisons existantes dans un spectre d'absorbance bien défini dans cette partie, nous présentons une étude détaillée ou poussée.

III.2.1 Films recuits pour une durée de 60min

La figure IV.11a, représente les spectres d'absorption des films de polySi/NIDOS obtenus à différentes températures pour une durée de 60min dans un spectre d'absorbance de 400 à 4000 cm^{-1}

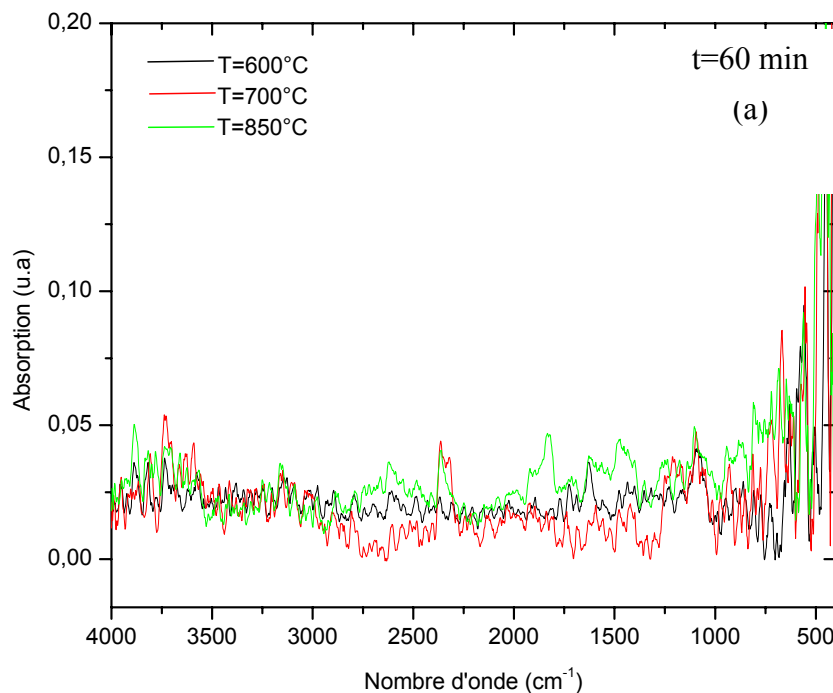


Figure IV.11a : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS.

Les pics caractéristiques de ces films sont compris dans un intervalle de nombre d'ondes de 600 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} (Fig.IV.11b). Les pics contenant de l'azote, sont localisés autour de 800 , 1321 , 1400 et 1500 cm^{-1} , et sont attribués à la bande d'absorption B-N dans sa phase cubique (c-BN) et la liaison h-BN : nitrure de bore hexagonale est situé à 1040 et 1080 cm^{-1} [5-7]. Les pics situés au environ de 1150 , 934 , 900 et 830 cm^{-1} sont assignés à la liaison Si-N [7-9]. Quant au nombre d'onde localisé à 730 cm^{-1} représente la bande d'absorbance B-N-B [10].

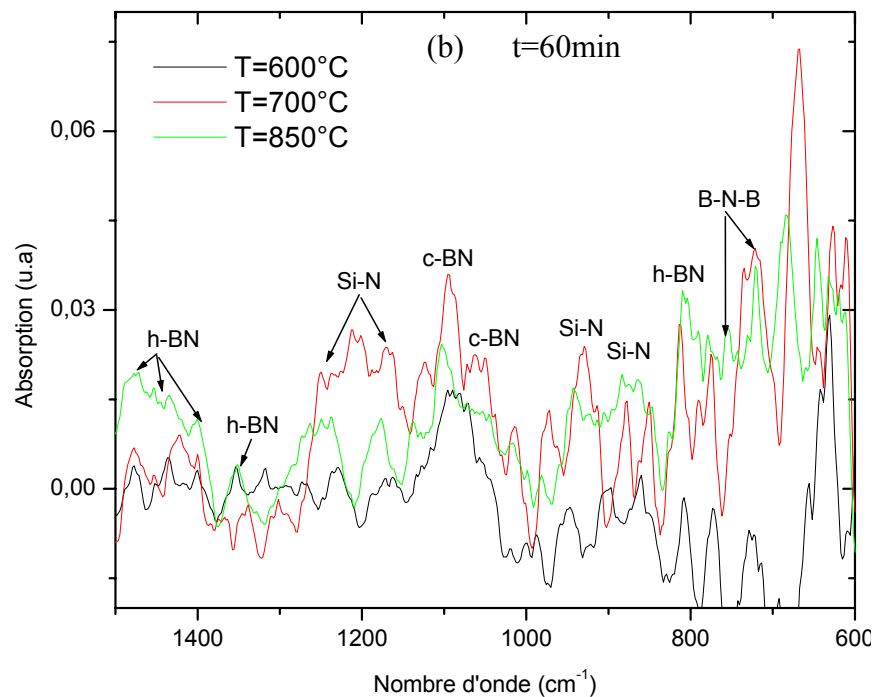


Figure IV.11b : Spectre d'absorbance IR des films des films polySi/NIDOS dans un intervalle 600 à 1450 cm^{-1} .

D'après la figure IV.11b nous remarquons que l'intensité, dans la majorité des pics liés à l'azote, h-BN, B-N-B et Si-N, diminue en fonction de l'accroissement de la température. Ce qui peut être expliqué, par la fragmentation de ces liaisons, d'où la libération d'un atome de bore dans la matrice. Ce résultat est en accord avec les valeurs de la résistivité obtenues aux mêmes conditions de traitement.

III.2.2 Films recuits pour des durées de 120 et de 480min

Les figures (IV-12-a, IV-13-a), représentent les spectres d'absorption des films multicouches polySi/NIDOS dopés bore pour les différentes températures de recuit.

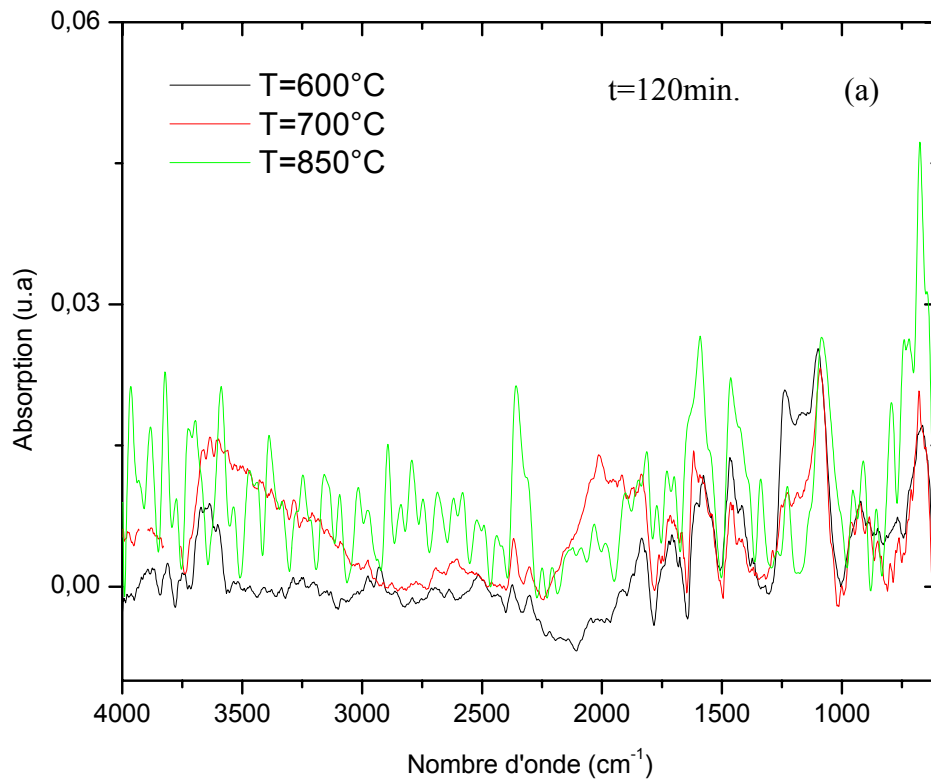
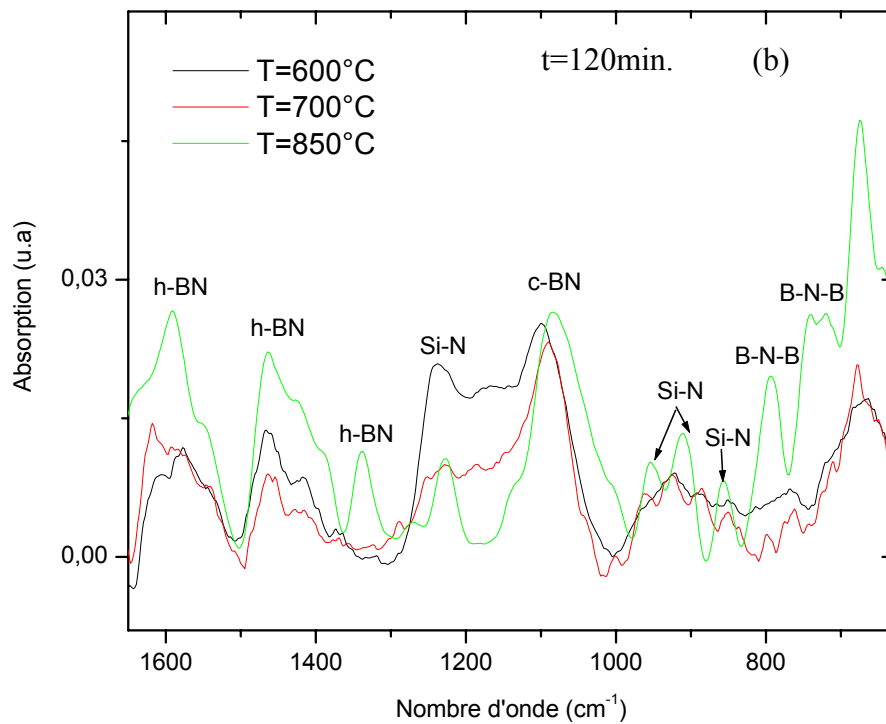


Figure IV.12 a : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS

Figure IV.12. b : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS dans un intervalle 600 à 1600 cm^{-1} .

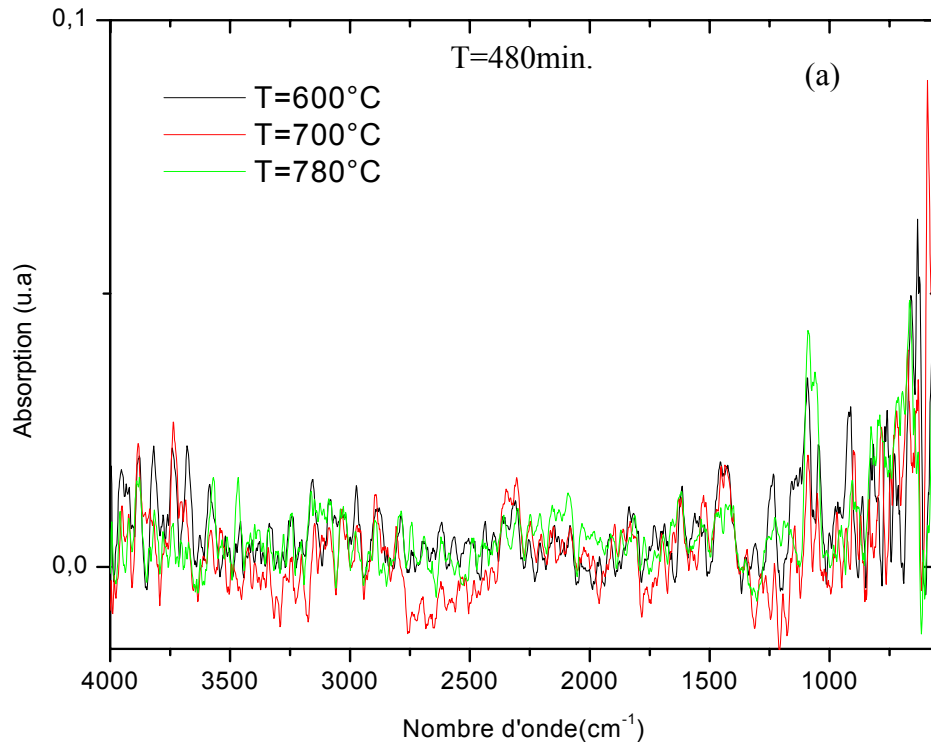


Figure IV.13 a : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS

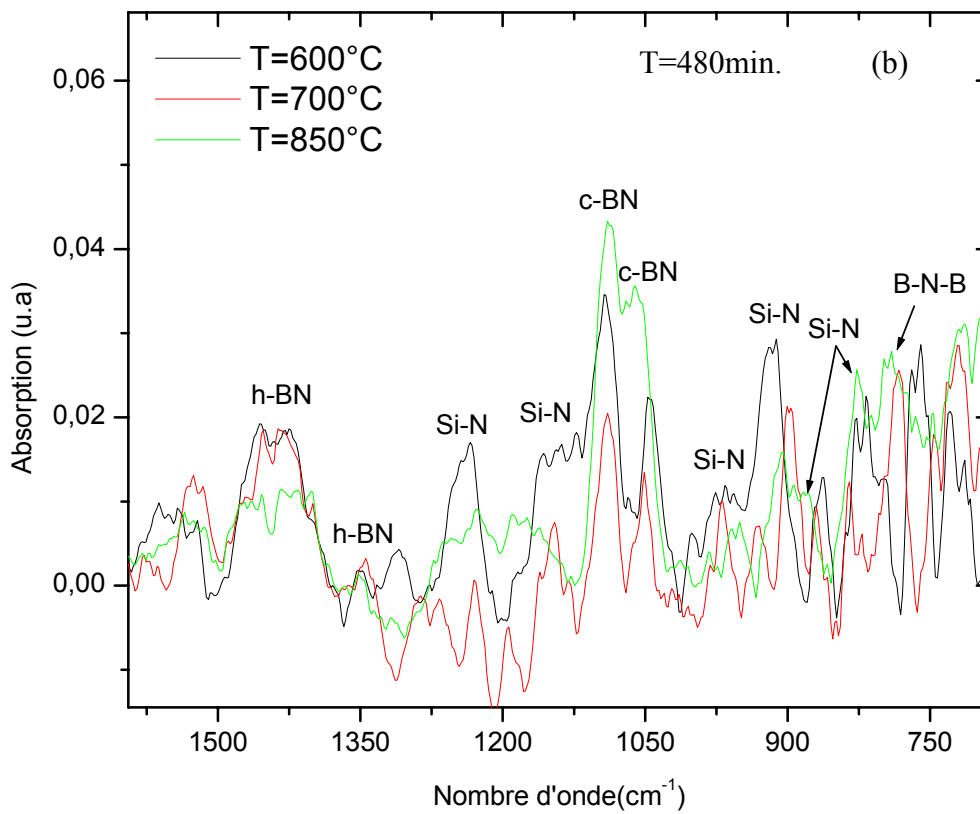


Figure IV.13. b : Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS dans un intervalle 600 à 1600 cm^{-1} .

Les figures (IV-12-b, IV-13-b), présentent presque les mêmes pics trouvés dans l'étude précédente. Plusieurs pics intenses apparaissent à 1350, 1400, 1450 et 1600 cm^{-1} correspondants à la liaison h-BN [14,17-22,24-27], la liaison c-BN est localisée autour de 1080. De plus, le pic B-N-B est situé au voisinage de 735 et 790 cm^{-1} [10,26]. De plus, les nombres d'ondes 860, 900 et 950 cm^{-1} sont assignées à la liaison Si-N [14-16].

Sur la figure IV-12-b-c nous remarquons, une augmentation importante d'intensité d'absorbance des liaisons h-BN, B-N-B et Si-N, et une quasi-stabilité de croissance du pic c-BN, pour des recuits thermiques \geq à 700°C. Ce qui explique la diminution d'adhérence du film [28]. De plus, la figure IV-13-b-c, montre, une diminution de l'intensité d'absorbance de pic Si-N et h-BN, avec l'augmentation des liaisons c-BN en fonction de l'accroissement de la température. Ce qui explique, la dissociation des liaisons Si-N qui encouragent la formation des complexes BN à cause de la concordance entre un atome donneur et un atome accepteur [29]. Outre, ces constatations peuvent s'expliquer par la transformation de la liaison h-BN à une liaison c-BN à hautes températures [17], ce qui entraîne une amélioration des propriétés structurales des films

De plus, nous observons une large bande d'absorbance attribuée au pic c-BN situé autour de 1000 et 1300 cm^{-1} (Fig. IV.14), nécessite une déconvolution. Les résultats de cette déconvolution sont illustrés sur les figures IV.15 et IV.16.

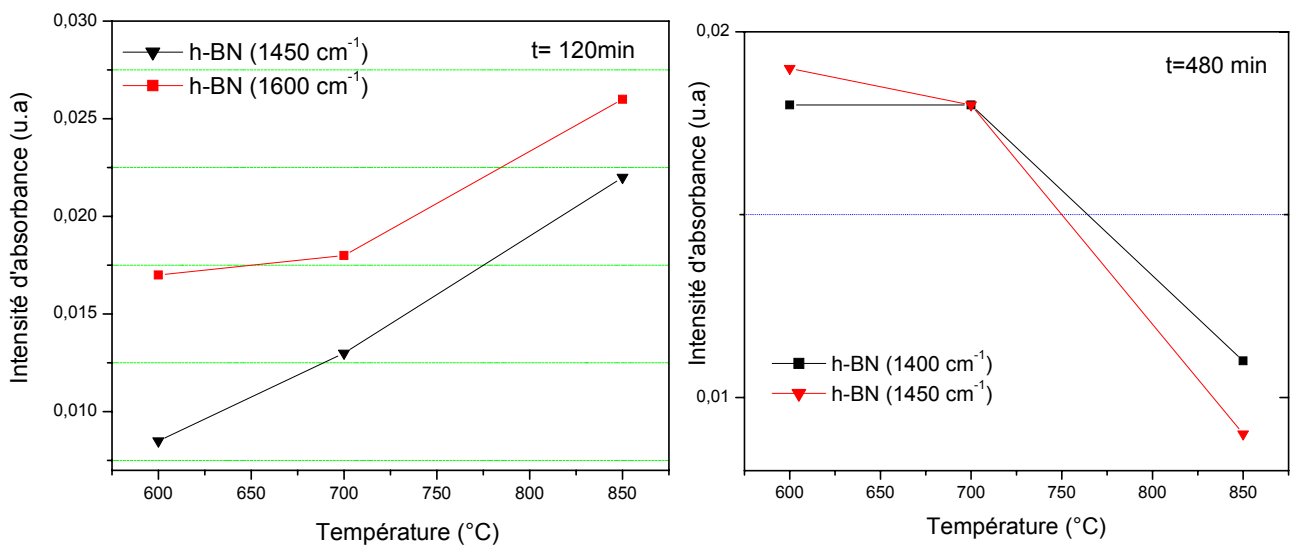


Figure IV-12-c : Variation des pic h-BN en fonction de la température pour les durées 120min et 480min

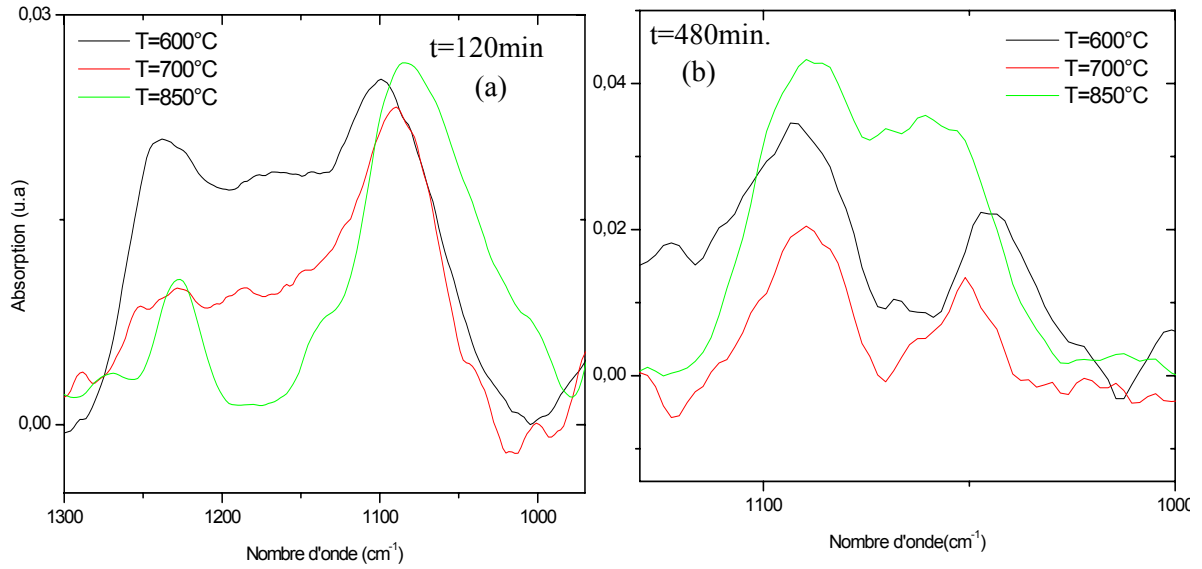


Figure IV.14 Spectre d'absorbance IR des films polySi/NIDOS dans un intervalle de nombre d'onde de 600 à 1600cm⁻¹.

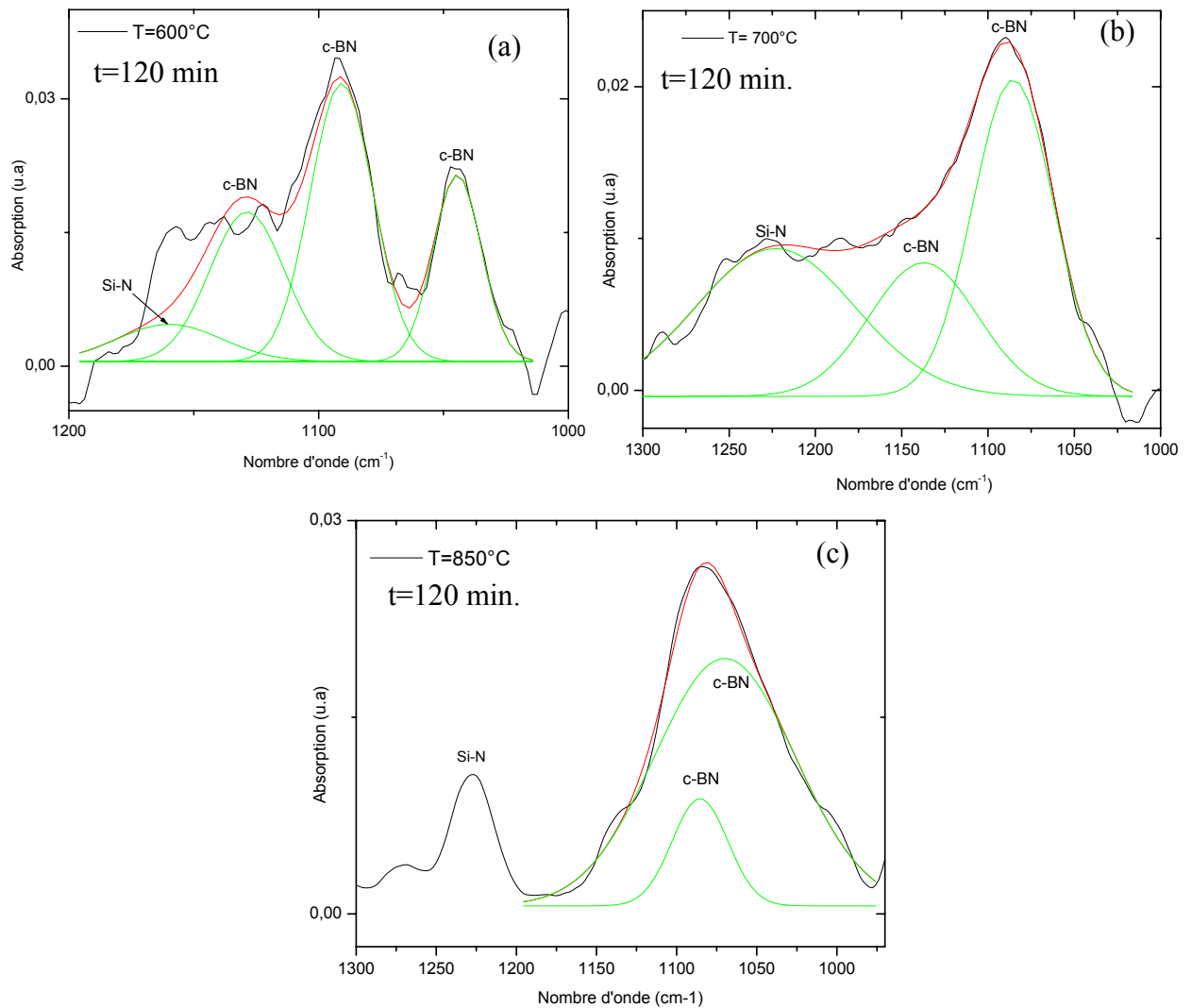


Figure V.15 : Déconvolution de la bande 1300-1000cm⁻¹ à différentes température.

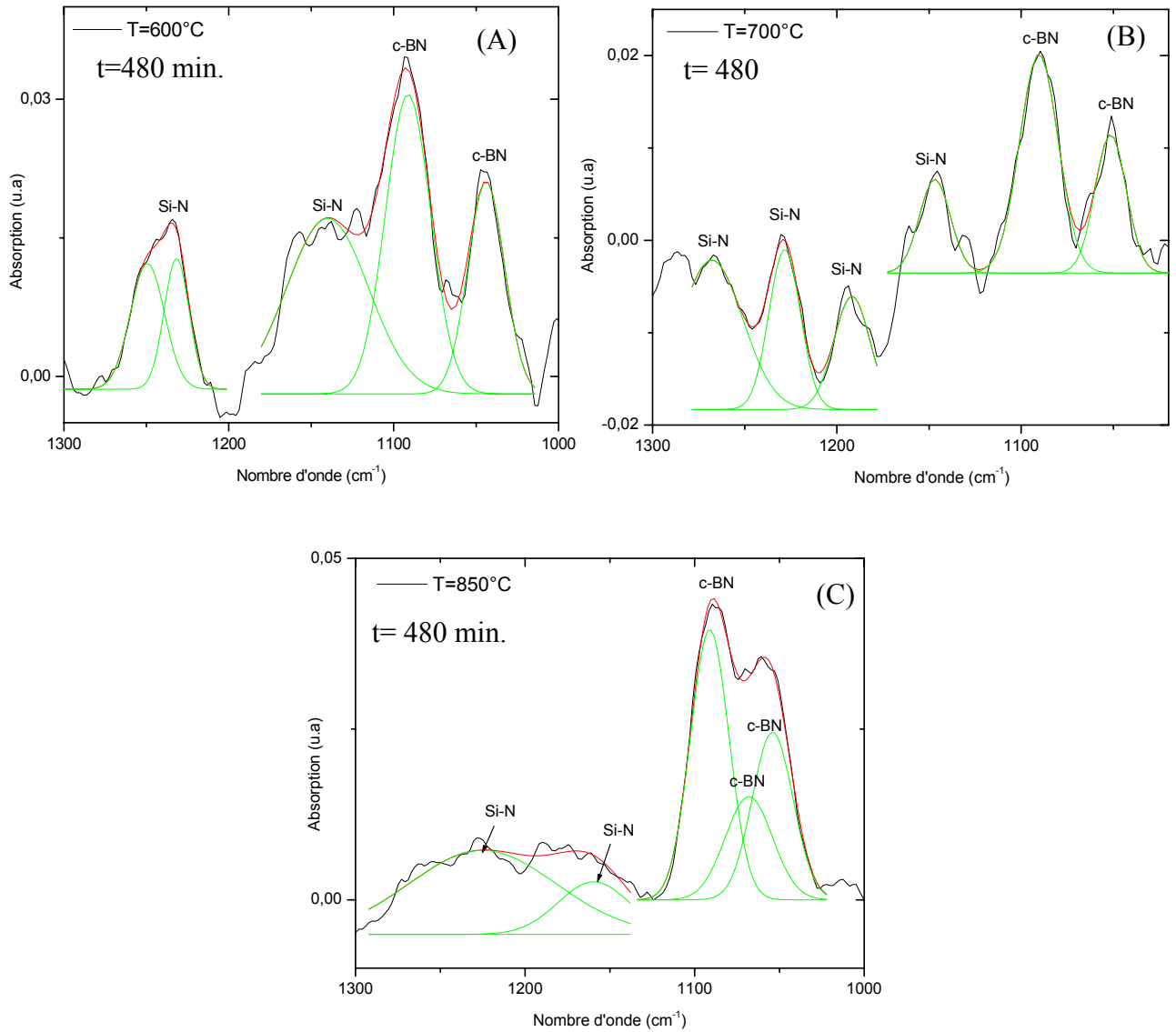


Figure IV.16 : Déconvolution de la bande 1300-1000cm⁻¹
à différentes température.

Sur ces figures, nous remarquons l'apparition d'autres pics, B-N à 1083 cm⁻¹ et Si-N à 1250 cm⁻¹. Pour mieux interpréter l'évolution des intensités des pics B-N et Si-N, nous avons tracé l'intensité d'absorbance de ces pics en fonction de la température (Fig. IV.17 a et b).

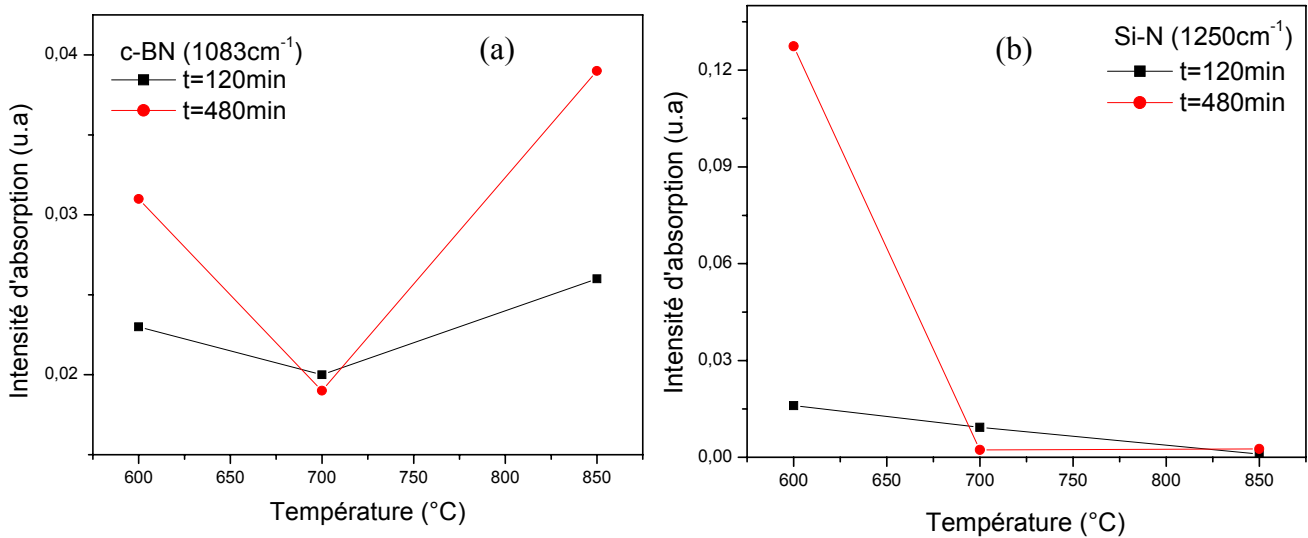


Figure IV.17 : Variation de l'intensité d'absorption des pics B-N et Si-N en fonction de l'accroissement de la température.

Ces résultats montrent clairement la décroissance de l'intensité du pic B-N (Fig.IV.17a,b) pour les températures inférieures à 700°C. Au delà de cette dernière, nous remarquons un accroissement de l'intensité du pic c-BN qui est dû à la décroissance de l'intensité du pic Si-N. Donc, nous pouvons dire, que pour les températures $\leq 700^{\circ}\text{C}$ la concentration du complexe c-BN diminue, ce qui montre un affaiblissement de l'adhérence du film [28,30]. Contrairement, pour les températures $\geq 700^{\circ}\text{C}$, la concentration du complexe c-BN augmente avec la diminution du pic h-BN. Ceci peut être expliqué par l'amélioration de l'adhérence des films [30,31].

IV. RESULTATS DE LA CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous présentons dans ce qui suit, les spectres des diffractions des rayons X des films minces de polysilicium. Notons que cette étude sera orientée particulièrement vers la détection de la présence du complexe BN. La formation de ce complexe a une influence majeure sur différentes caractérisation du film.

IV.1 Spectre de diffraction des RX du film non recuit

La figure IV-18 représente un spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'un film bicouche avant recuit thermique.

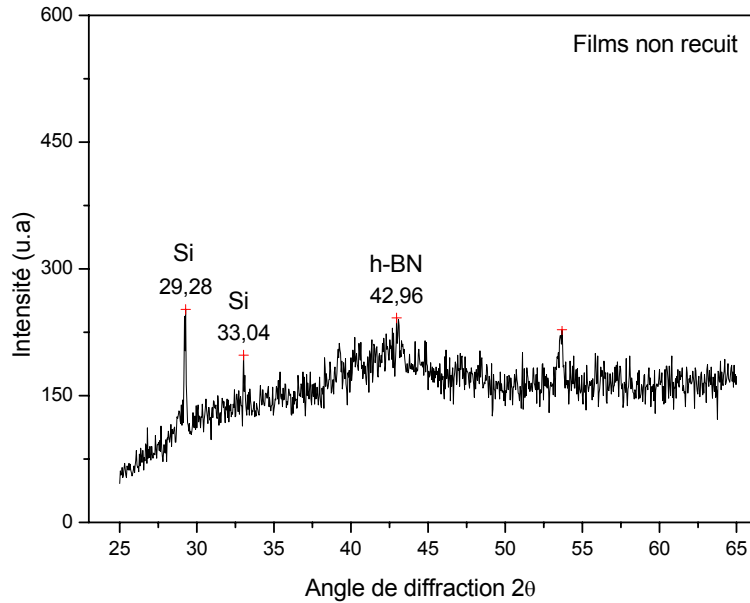


Figure IV. 18 : Spectre de diffraction des rayons X du film polySi/NIDOS avant recuit.

D'après cette figure nous remarquons la dominance du bruit de fond, ce qui rend la détection des raies significatives difficile. Ce spectre montre la présence de trois pics de diffraction dont deux situés à $2\theta = 29,28^\circ$ et à $2\theta = 33,04^\circ$ qui sont assignés au silicium. Ce dernier peut provenir soit de la couche polysilicium (polySi) soit de la couche amorphe de silicium NIDOS. La troisième raie est détectée à $2\theta = 42,96^\circ$ qui correspond à la liaison BN de symétrie hexagonale selon la fiche ASTM. Ce qui peut être traduit par un début de formation d'une cristallite BN sous orientation hexagonale (h-BN).

IV.2 Influence de recuit sur la structure cristalline des films polySi/NIDOS

IV-2-1 Films recuits à 600°C

Les figures (IV.19 et IV. 20) montrent les spectres de diffraction des rayons X des films bicouches polySi/NIDOS, recuit à 600° pour les durées 120 et 480 minutes respectivement.

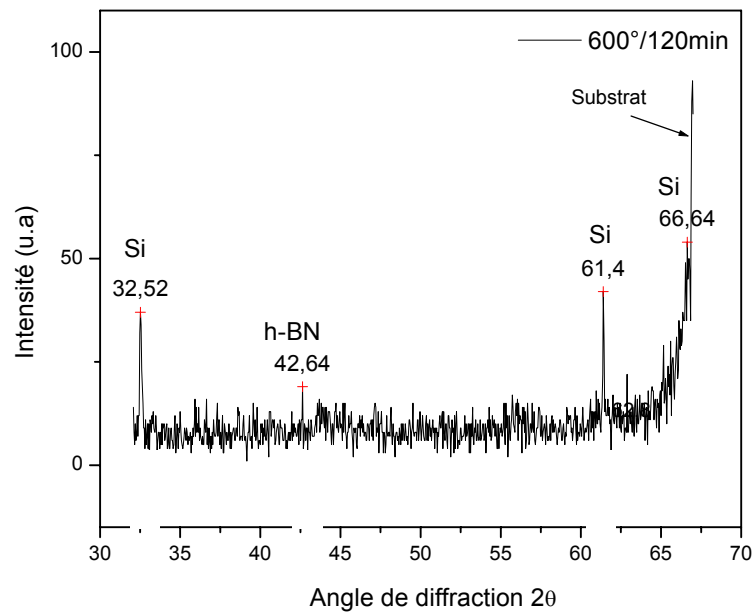


Figure IV. 19 : Spectre de diffraction des rayons X du film polySi/NIDOS pour une durée de 2h.

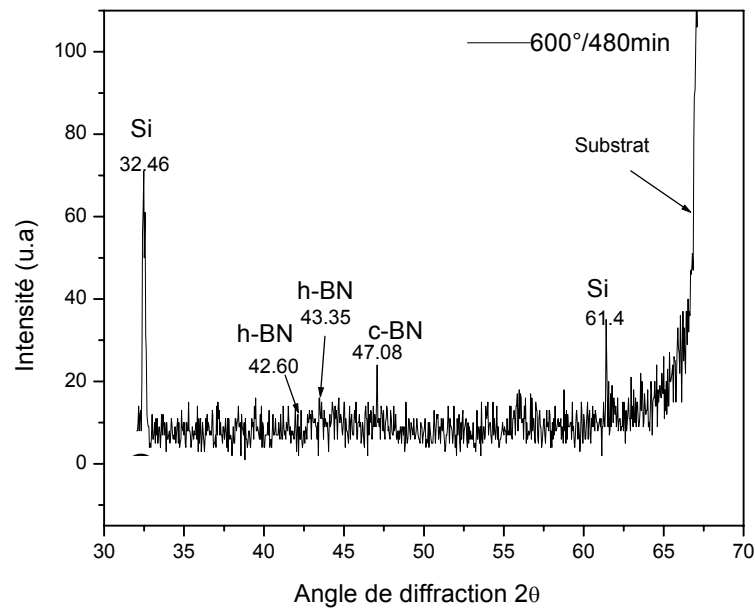


Figure IV. 20 : Spectre de diffraction des rayons X du film polySi/NIDOS pour une durée de 8h.

Les figures IV-19 et IV-20, montrent clairement l'apparition d'un pic très intense relatif au substrat. Ce pic a été localisé autour d'un angle de diffraction $2\theta \geq 65^\circ$. De plus, l'augmentation de la durée de recuit a permis l'émergence d'autres raies de diffraction situées à $2\theta = 42,60^\circ$; à $2\theta = 43,35^\circ$ et à $2\theta = 47,08^\circ$; qui correspondent aux raies h-BN, h-BN et c-BN respectivement selon la fiche ASTM. Ces résultats corroborent avec l'analyse FTIR.

IV-2-2 Films recuits à 700°C

Les figures (IV.21 et IV. 22) montrent les spectres de diffractions des rayons X, recuit à 700°C pour différentes durées.

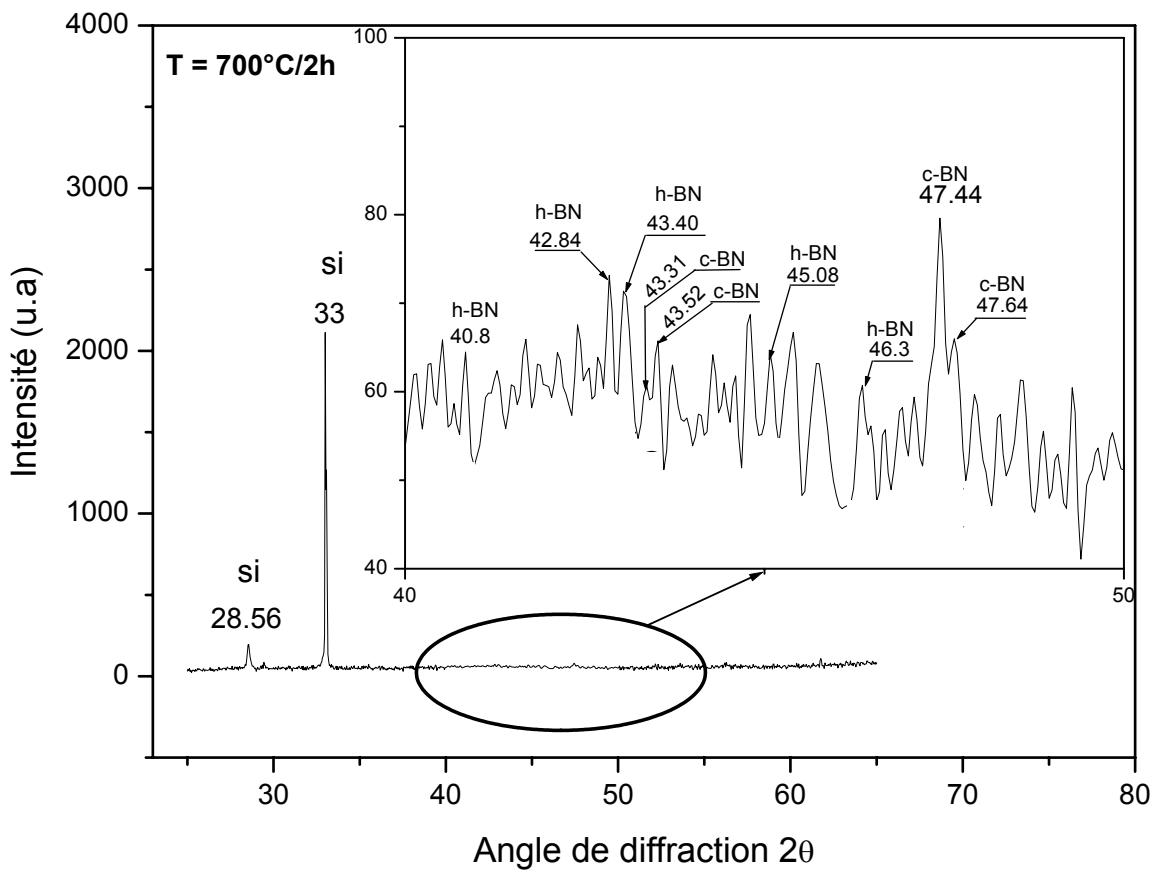


Figure IV. 21 : Spectre de diffraction des rayons X du film polySi/NIDOS pour une durée de 2h.

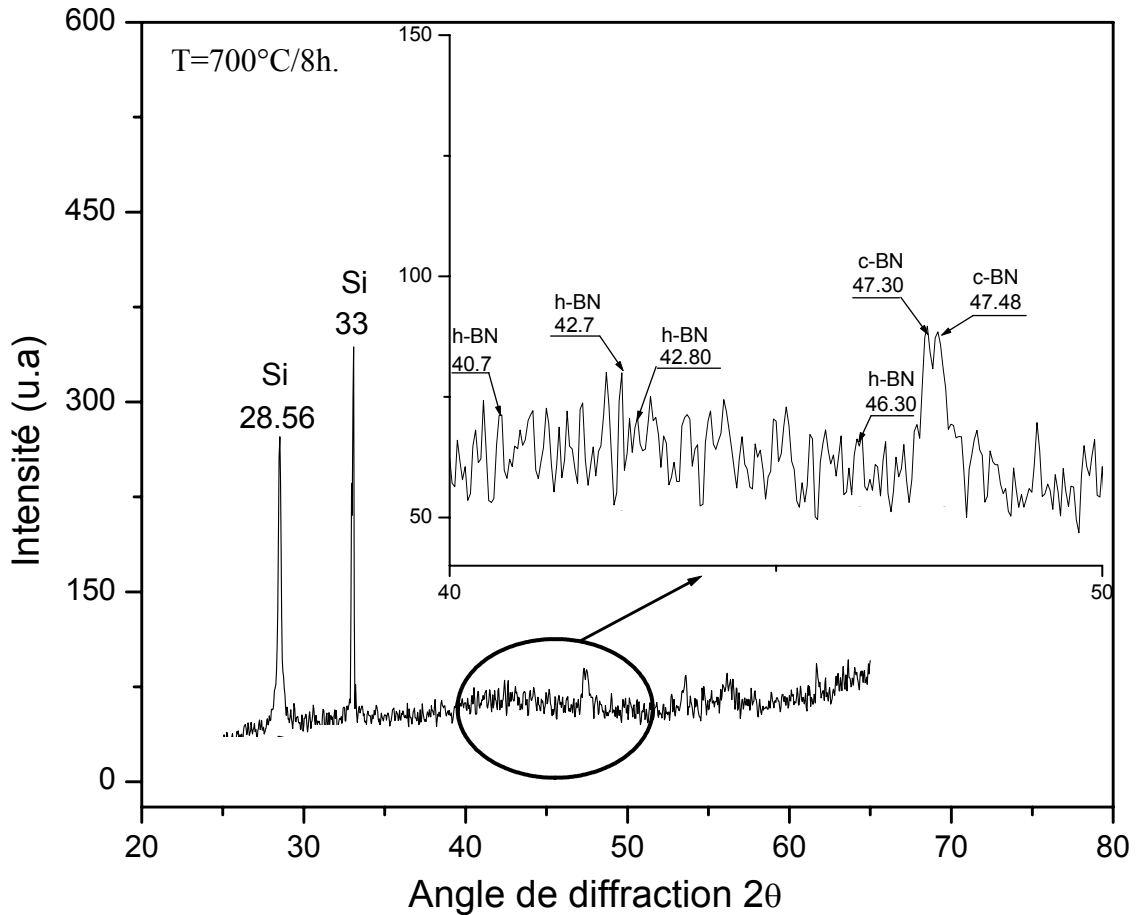


Figure IV. 22 : Spectre de diffraction des rayons X du film polySi/NIDOS pour une durée de 8h.

Les figures IV-21 et IV-22, montrent l'apparition de deux pics intenses attribués au silicium du films, localisés respectivement à $2\theta = 28,56^\circ$ et $2\theta = 33^\circ$. De plus, nous avons constaté l'existence de plusieurs raies significatives situées entre 40° et 50° assignées au pic BN. Le tableau IV.1 récapitule les différents angles de diffraction en fonction des liaisons correspondante, selon la fiche ASTM.

2 θ	Identification
40,8°	h-BN
42,84°	h-BN
43,40°	h-BN
43,31°	c-BN
43,52°	c-BN
45,08°	h-BN
46,3°	h-BN
47,44	c-BN
47,64°	c-BN

Tableau IV.1: Indexation et identification des raies des films polySi/NIDOS traités à 700°C.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le film polySi/NIDOS devient de plus en plus dense au complexe BN. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse FTIR réalisée aux mêmes conditions de recuit.

IV-2-3 Films recuits à 850°C

Nous présentons dans ce qui suit les spectres DRX recuit à 850°C pour les durées de 120 et 480 minutes.

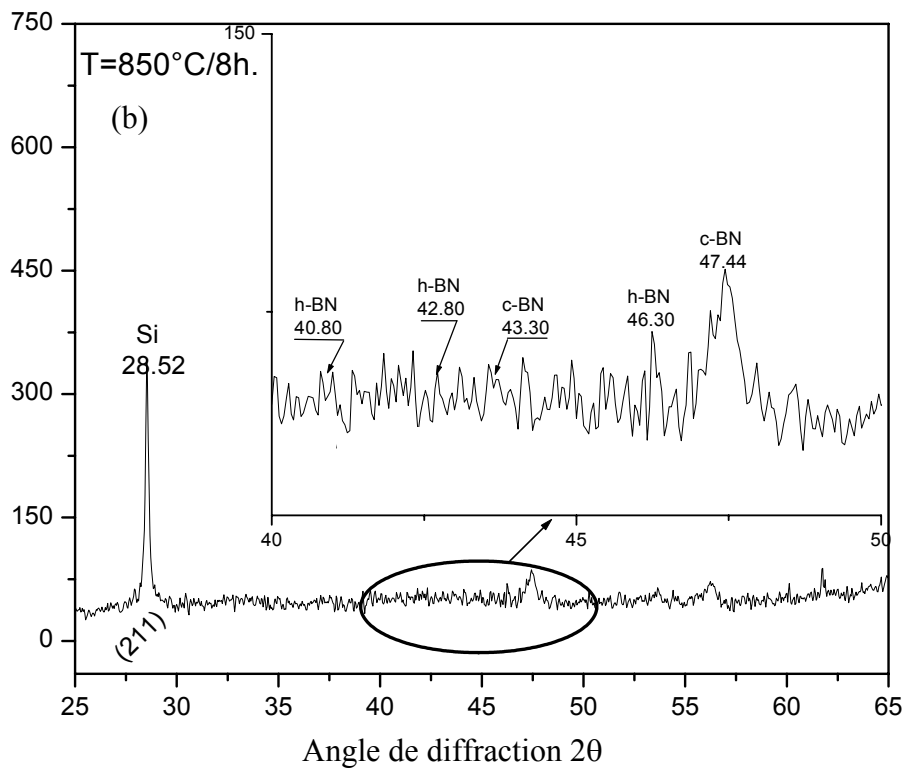
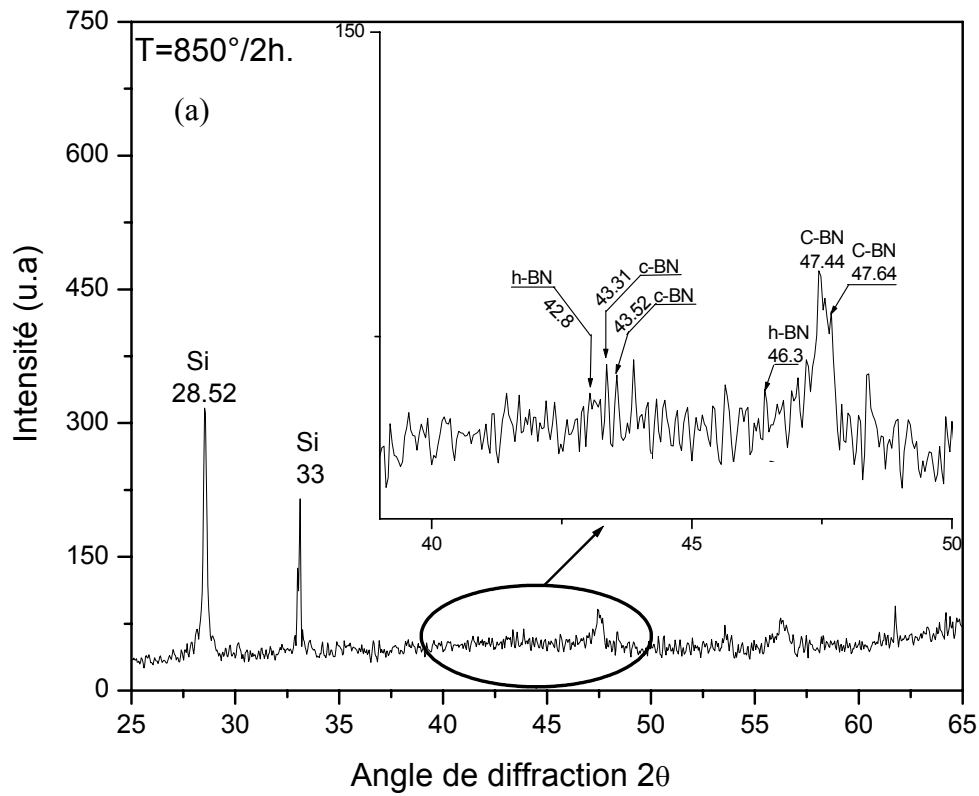


Figure IV. 23 : Spectre de diffraction des rayons X du film polySi/NIDOS pour une durée de (a) 2h et (b) 8h.

D'après ces figures, nous constatons que les angles des raies détectées à 850°C sont proches de celle décelées à 700°C. De plus, nous remarquons : (i) la disparition progressive de la raie située à 33° attribuée au silicium, (ii) l'élargissement de la largeur à mi-hauteur, désignée les initiales anglaises FWHM (Full Width at Half Maximum), de la raie c-BN située à 47,44° en fonction de l'augmentation de la durée. Ceci peut être expliqué par l'accroissement de la taille du cristallite c-BN sous forme de complexe très résistif. Ce résultat explique, d'une part, l'augmentation de l'intensité d'absorbance du pic c-BN issu de l'analyse FTIR, et d'autre part, l'accentuation du rehaussement à l'interface polySi/NIDOS du profil SIMS.

V. CONCLUSION :

Ce chapitre présente les propriétés électriques, physico-chimiques et structurales des films de la deuxième série polySi/NIDOS/SiO₂, dont nous disposons, en fonction des conditions de recuit. L'étude de la résistivité a montré qu'à 700°C pour des durées ≥ 120 min, les films étudiés ont un caractère conducteur ($\approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$). Au-delà de ces conditions, les valeurs de la résistivité augmentent légèrement. Ceci peut être causé par la formation des complexe boro-azotés sous forme d'amas. Les différents spectres de l'analyse FTIR déconvolués ont montré que pour les températures $\leq 700^\circ\text{C}$, l'intensité de liaison BN diminue, contrairement, pour les températures $\geq 700^\circ\text{C}$, les intensités des liaisons BN augmentent. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la résistivité. De plus, l'étude la diffraction des rayons X de ces films a montré une augmentation de la taille de la cristallite c-BN en fonction des conditions de recuit. Ce résultat est bon corrélation avec l'analyse FTIR.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] R. Mahamdi, **L. Saci**, F. Mansour, P. Temple-Boyer, and L. Jalabert. "*Properties of multilayer semiconductor thin films*". International Meeting on Materials for Electronic Application, (IMMEA-2007), April 30-Mai 02, 2007, Marrakech, morocco, abstracts book pp.39.
- [2] R. Mahamdi, **L. Saci**, F. Mansour, P. Temple-Boyer and E. Scheid "Characterization of bi-layers PolySilicon/NIDOS thin films" International Conference on Micro and Nanotechnologies (ICMNT 2006) November 19-23 Tizi-Ouzou- Algeria, Abstracts Book pp.213- 214.
- [3] R. Mahamdi, **L. Saci**, F. Mansour, P. Temple-Boyer and E. Scheid "*Characterization of bi-layers PolySilicon/NIDOS thin films*". The African Physical Review Vol. 2 Special Issue (Materials), 2008, pp. 149-150, ISSN: online 19704097.
- [4] R. Mahamdi, **L.Saci**, F. Mansour, P. Temple-Boyer, and L. Jalabert. "Traitement thermique et caractérisation des matériaux semi-conducteurs multicouches". Deuxièmes journées de la physique et de ses applications 06-08 Mai **2007** Tiaret Algérie, Recueil des résumés p.74.
- [5] M. Y Yu, D.L. Cui, K. Li, S.G. Chen, Q.L. Wang, Y.S. Yin and X. Wang. "*Mixed nitrogen source effect in the hydrothermal synthesis of cubic BN*" Material letters. MLBLUE-07242 (2006).
- [6] T. Jaschke and M. Jansen. "*A new borazine-type signale source precursor for Si/B/N/C ceramics*". Journal of materials chemistry, 2006, pp.2792-2799.
- [7] A. Essafti, E. Ech-chamikh and J.L.G. Fierro. "*Structural and chemical analysis of amorphous B-N-C thin films deposited by RF sputtering*" Diamond and related materials, Vol. 14, 2005, pp. 1663-1668.
- [8] A. Essafti, C. Gomez-Aleixander, J.L.G. Fierro. M. Fernandez and J. M. Albella. "*Chemical vapor deposition synthesis and chracterization of co-deposited silicon-nitrogen-boron materials*". Journal of materials research Vol. 11, No. 10, Oct 1996, pp. 2565-2574
- [9] M. W. Mortensen, P. G. Sorensen, O. Bjorkdahl, M. R. Jensen. H. J. G. Gundersen and T. Bjornholm: "*Preparation and characterization of boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided boron neutron capture therapy*". Applied Radiation and Isotopes: Vol. 64, 2006, pp. 315-324
- [10] T. Jaschke and M. Jansen: "*A new borazine-type signale source precursor for Si/B/N/C ceramics*". Journal of materials chemistry: Vol. 16, 2006, pp. 2792-2799.

- [11] C. Wang, X. Yu, J. Yu and H. Meng: "*A study of fundamental mechanisms of Si-B-N composite films deposited by duplex treatment*". *Vacuum*, Vol. 71, 2003, pp. 451-457.
- [12] R. Mahamdi, L.Saci, F. Mansour, P. Temple-Boyer, E. Scheid and L. Jalabert. "*Physicochemical characterization of annealed polySi/NIDOS/SiO₂ structures*". *Spectroscopy Letters* .Vol. 42, N°3. 2009, pp. 167-170. ISSN: print 0038-7010 /ISSN: online 1532-2289.
- [13] F. Cheng, S. M. Kelly, F. Lefebvre, B. Toury and J. S. Bradley: "*Mesoporous Si-B-N ceramics from a single source precursor via an Imide gel*". *Journal of the ceramic society of Japan*. Vol.114, 2006, pp. 545-548.
- [14] K. Nakamura and T. Sasaki, "*Preparation of SiBN films deposited by MOCVD*", *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 177, 2004, pp. 542–546.
- [15] 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, No.6, 2004, pp. 1161-1213.
- [16] L. Chen, M. Huang, T. Luo, Y. Gu, L. Shi, Z. Yang, Y. Qian, "*A low-temperature route to nanocrystalline boron nitride whiskers and flakes*", *Materials Letters*. Vol. 58, 2004, pp.3634–3636.
- [17] Giovanni A. Battiston , Davide Berto , Annalisa Convertino , Dario Emiliani , Albert Figueras , Rosalba Gerbasi , Sesto Viticoli, "*PECVD of h-BN and c-BN films from boranedimethylamine as a single source precursor*", *Electrochimica Acta*. Vol. 50, 2005, pp. 4600–4604.
- [18] X.W.Zhang, H.-G. Boyen, H. Yin, P. Ziemann, F. Banhart, "*Microstructure of the intermediate turbostratic boron nitride layer*", *Diamond & Related Materials*. Vol. 14, 2005, pp. 1474–1481.
- [19] C.Y. Chan, S. Eyhusen , X.M. Meng , I. Bello , S.T. Lee , C. Ronning , H. Hofsa'ss , "*The effect of substrate surface roughness on the nucleation of cubic boron nitride films*", *Diamond & Related Materials*. Vol. 15, 2006, pp. 55–60.
- [20] H.Fang, K.S.Krisch, B.J.Gross, C.Sodini, J.Chung, and D. Antoniadis."Low temperature furnace-grown deoxidised nitrated oxide gate dielectrics as a barrier to boron penetration". *IEEE Electron Device Lett.*, Vol.13, (1992), pp.217-219.
- [21] R.Z. Wang, H. Zhou, X.M. Song, B. Wang, H. Wang, H. Yan, "*Effects of phase formation on electron field emission from BN films*" *Journal of Crystal Growth*. Vol. 291, 2006, pp. 18–21.

- [22] L.B. Ruppalt , S. Sta.ord , D. Yuan , K.A. Jones , M.H. Ervin , K.W. Kirchner , T.S. Zheleva , M.C. Wood , B.R. Geil , E. Forsythe , R.D. Vispute , T. Venkatesan, "*Using a PLD BN/AlN composite as an annealing cap for ion implanted SiC*", Solid-State Electronics. Vol. 47, 2003, pp. 253–257.
- [23] Weiqing Li, Guangrui Gu, Yingai Li, Zhi He, Wei Feng, Lihua Liu, Chunhong Zhao, Yongnian Zhao, "*Influence of heat treatment on field emission characteristics of boron nitride thin films*", Applied Surface Science. Vol. 239, 2005, pp. 432–436.
- [24] David Franz, "*Déposition assistée par plasma à arc à haut courant continu de couches minces de nitrure de bore et de silicium microcristallin hydrogéné*" thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne, 1999.
- [25] M. Lattemann, K. Sell, J. Ye, P.A.O. Persson and S. Ulrich. "*Stress reduction in nanocomposite coatings consisting of hexagonal and cubic boron nitride*". Surface & Coatings Technology. Vol. 200, 2006, pp. 6459-6464.
- [26] C. Morant, P. Prieto, J. Bareño, J.M. Sanz and E. Elizalde. "*Hard BCxNy thin films grown by dual ion beam sputtering*". Thin Solid Films. Vol. 515, 2006, pp.207-211.
- [27] S. Ulrich, E. Nold, K. Sell, M. Stüber, J. Ye, C. Ziebert. "*Constitution of thick oxygen-containing cubic boron nitride films*". Surface & Coatings Technology. Vol. 200, 2006, pp. 6465-6468.
- [28] C. Wang, X. Yu, J. Yu and H. Meng. "*A study of fundamental mechanisms of Si-B-N composite films deposited by duplex treatment*". Science Direct Vacuum. Vol 71, 2003, pp. 451-457.
- [29] Thierry Briere, "Atomes et molécules", <http://www2.univ-reunion.fr/~briere>.
- [30] M. Hua, Y. Xiang, Y. Junfeng and W. Chengbiao. "*Effect of dc negative-bias and silicon introduction on performance of Si-B-N composite film by RF-PECD technique*". Applied Surface Science. Vol. 245, 2005, pp. 45-50.
- [31] T. Watanabe, R. Sataka and K. Yamamoto. "*Effect of bias application on c-BN synthesis by induction thermal plasmas under atmospheric pressure*". Thin Solid Films. Vol. 516, 2008, 4462-4467.
- [32] A. Boultif. "*Application de la cristallographie des poudres : Indexation des diagrammes de poudre de basse symétrie par dichotomies successives et microstructure de l'oxyde de zinc issu de la décomposition de l'oxalate*". Thèse de doctorat Université de RENNES I, (1993).
- [33] A. Boultif and D. Louër. "Indexing of Powder Diffraction Patterns Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method". J. Appl. Cryst., Vol. 24, (1991), p. 987.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à l'amélioration des performances de la grille de structure MOS pour différents composants microélectroniques (Transistor, capteur chimique de type ISFET, etc.). Notre apport est de minimiser les problèmes engendrés par la forte diffusivité du bore dans la grille en polysilicium vers l'oxyde. Pour cela, une étude théorique et expérimentale a été réalisée sur la diffusion et la redistribution du bore dans un nouveau matériau de grille en bicouche à base de silicium. Ce matériau en bicouche est élaboré à basse température dans un réacteur LPCVD vertical. Sur un substrat préalablement oxydé, la première couche est déposée à partir du disilane (Si_2H_6) et d'ammoniac (NH_3), constituant une couche mince de silicium amorphe dopé in-situ à l'azote ou NIDOS (Nitrogen Doped Silicon). Sur cette dernière une autre couche de silicium amorphe dopé in-situ au bore (polySi) est déposée, à partir du Si_2H_6 et du trichlorure de bore (BCl_3). Afin de rendre le bore électriquement actif, ces films polySi/NIDOS/ SiO_2 ont subi des traitements thermiques à des températures de 600, 700 et 850°C, pour les durées de 15, 30, 60, 120 et 480min.

D'après les études établies précédemment sur chaque type de couche séparément, nous prévoyons l'existence de plusieurs phénomènes physiques complexes dus à la recristallisation de la structure amorphe bicouche, aux codopages (bore-azote), et aux effets d'interfaces, etc. Tous ces phénomènes rendent l'étude d'une telle structure difficile. Pour bien maîtriser l'étude de la structure polySi/NIDOS/ SiO_2 , nous avons jugé nécessaire de faire une étude préliminaire sur les des films bicouches similaires, en remplaçant la couche de NIDOS par une couche de silicium amorphe non dopé, tout en maintenant les mêmes conditions de dépôt et de recuit. La nouvelle structure "jumelle", qui est moins complexe, est composée du polysilicium dopé in-situ au bore (poly1)/silicium amorphe non dopé (poly2) ou films poly1/poly2/ SiO_2 .

En premier lieu, nous avons réalisé une étude expérimentale sur l'effet des conditions de recuit sur la redistribution du bore dans les films poly1/poly2/ SiO_2 et polySi/NIDOS/ SiO_2 . Cette investigation a été réalisée au moyen de la technique SIMS. Les résultats obtenus se résument comme suit :

(i) Avant recuit thermique : la concentration du bore, de l'ordre de 10^{20}cm^{-3} , obtenue sur les profils SIMS est quasiment plat dans la zone de polysilicium des deux séries d'échantillons. Ceci peut être dû au dopage in-situ au bore.

(ii) A près recuit thermique :

- Les profils SIMS des films poly1/poly2/SiO₂, ont montré que 600°C/120min est une condition nécessaire et suffisante pour activer le dopant et éviter sa longue redistribution à l'interface poly2/ SiO₂. Au-delà, de ces conditions de recuit le bore atteint facilement l'oxyde, lors de la recristallisation quasi-totale de la couche poly2, ce qui dégrade sa qualité.

- Les profils SIMS des films polySi/NIDOS, ont confirmé que la présence d'un faible taux d'azote (X=1%) parvient à supprimer de façon efficace la pénétration du bore à l'interface NIDOS/SiO₂, ce qui améliore la qualité d'oxyde. Notons que l'effet du freinage du bore sous l'effet d'azote à engendré la formation d'un rehaussement au niveau de l'interface polySi/NIDOS. Ce rehaussement, s'accroît à fort budget thermique, peut être interprété par l'apparition du phénomène de ségrégation.

De plus, la comparaison des profils SIMS des deux séries d'échantillons, nous a permis d'extraire les résultats suivants :

- Une redistribution identique du bore dans les deux structures à été obtenue par la bonne superposition des deux profils SIMS avant recuit thermique. Ceci peut être expliqué par le rapprochement structural ou morphologique des deux séries de films.

- L'effet de l'azote n'apparaît pas à 600°C/2h, à cause de la bonne concordance des deux profils SIMS. Par contre, au-delà de 600°C/8h l'effet de l'azote à été observé par la divergence des profils SIMS de films poly1/poly2 par rapport aux films polySi/NIDOS.

En deuxième lieu, pour approfondir l'étude de la diffusion du dopant en fonction des conditions de recuit, nous avons proposé un modèle par la mise en équation de la diffusion du bore dans notre film bicouche. Le processus de la diffusion a été simulé par la résolution numérique unidimensionnelle des équations de Fick, en appliquant le formalisme de la méthode des différences finies. Ce modèle prend en considération, les phénomènes de la diffusion, tels que l'influence du champ électrique interne, et la dépendance de la diffusivité sur la concentration du bore par des termes additifs tels que, le pourcentage d'activation " α " du dopant dans chaque série de films, et un terme "R", qui traduit l'effet de couplage entre la diffusion du bore lors de la

recristallisation de la structure étudiée au cours du traitement thermique, appelé facteur d'accélération du bore. En plus, l'immobilité de l'atome d'azote, indiquée par les profils SIMS expérimentaux, et sa très faible activité électrique ont été prises en considération pour les films polySi/NIDOS. Ces paramètres nous ont permis de bien contrôler les différents phénomènes possibles de diffusion du bore dans ces deux types de matériaux.

La superposition satisfaisante des profils simulés et expérimentaux, a permis d'accéder aux valeurs des coefficients de diffusion du bore aussi bien dans les films de poly1/poly2, que dans les films polySi/NIDOS. De plus, chaque paramètre introduit dans le modèle permet de donner une information sur le phénomène qui lui est associé. Les paramètres déduits de la simulation sont:

- i) Pour la première série d'échantillons de films poly1/poly2, le pourcentage " α " augmente de 25 à 50% pour les températures 600 et 700°C respectivement, et dépasse les 70% à 850°C. Cette bonne activation du bore justifie, d'une part, l'augmentation du coefficient de diffusion, et d'autre part, la disparition progressive des défauts de la couche amorphe par la recristallisation de la structure, qui accélère la diffusion du bore en fonction de l'élévation de la température. Outre, le facteur d'accélération " R " de la diffusion du bore persiste dans la couche amorphe (poly2) pour des températures \leq à 700°C. Au-delà de cette température, ce phénomène devient négligeable dans la couche poly1 ($R=1$). Ceci peut être expliqué par la recristallisation quasi-totale de la couche amorphe poly2. Ce phénomène a été également négligé dans la couche poly1.
- ii) Par ailleurs, dans la deuxième série d'échantillon polySi/NIDOS : le coefficient de diffusion du bore dans la couche polySi est de 100 fois plus grand que dans la couche de NIDOS. De plus, le pourcentage d'activation du bore dans la couche de polysilicium est presque dix fois plus grand que dans la couche de NIDOS en fonction de l'augmentation de la température et de la durée de recuit. Ceci peut être expliqué par :
 - La présence des atomes (bore et azote) peut former des complexes de type $Si_xB_yN_z$ au niveau du polysilicium amorphe. Ces complexes azotés réduisent efficacement la diffusivité du bore même avec une faible teneur d'azote (1%).
 - Les effets d'interfaces qui sont de plus en plus accentués en fonction de la température et de la durée de recuit.

La diminution du facteur "R", peut être expliquée par la dissociation des complexes boro-azotés et la recristallisation de la couche amorphe en fonction des conditions de recuit. Par contre, dans la couche polySi l'effet du facteur "R" n'est pas pris en considération.

A partir de ces résultats, nous avons suggéré l'utilisation de films polySi/NIDOS comme couche de grille des structure MOS (Transistor, capteur chimique de type ISFET, etc.), à cause de leurs fiabilités par rapports aux films poly1/poly2. Pour cela, nous avons jugé nécessaire d'approfondir les investigations expérimentales des films polySi/NIDOS/SiO₂.

En dernier lieu, une autre étude expérimentale consiste à présenter les propriétés électriques, physico-chimiques et structurales des films de la deuxième séries polySi/NIDOS/SiO₂, en fonction des conditions de recuit.

L'étude de la résistivité a montré qu'à 700°C pour des durées ≥ 120 min, les films étudiés ont un caractère conducteur ($\approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$). Au-delà de ces conditions, les valeurs de la résistivité augmentent légèrement. Ceci peut être causé par la formation des complexe boro-azotés sous forme d'amas. Pour mieux illustrer ce phénomène nous avons fait appel à une autre technique d'analyse physico-chimique complémentaire désigné par FTIR. Les différents spectres obtenus ont été déconvolués. Les résultats de la déconvolution montrent que pour les températures $\leq 700^\circ\text{C}$, l'intensité de liaison BN diminue. Contrairement, pour les températures $\geq 700^\circ\text{C}$, les intensités des liaisons BN augmentent. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la résistivité.

L'étude de la diffraction des rayons X de ces films minces de polysilicium dopés bore a montré clairement, d'une part, l'existence du complexe BN, et d'autre part, l'augmentation de la taille de la cristallite c-BN en fonction des conditions de recuit. Ce résultat est en bonne corrélation avec l'analyse FTIR.

Par analogie des résultats obtenus sur notre matériau bicouche, nous pouvons proposer une nouvelle structure de grille polySi/NIDOS. Dans ce matériau la couche polySi a une bonne conductivité électrique, et la couche de NIDOS assure une bonne protection de la couche d'oxyde. Avec ces avantages nous pouvons améliorer les performances des composants MOS tels que les transistors, les capteurs chimiques de type ISFET, etc.

Enfin, parmi les perspectives envisagées, l'ensemble des résultats obtenus pourrait être enrichi et complété en abordant différents aspects, dont principalement :

- Sur le plan théorique : Nous proposons d'élargir notre modèle, en ajoutant l'effet de l'interface c'est-à-dire l'effet de la ségrégation en introduisant de nouveaux paramètres dans le modèle.
- Sur le plan expérimental, nous suggérons de faire d'autres caractérisations à savoir, MEB, TEM, EDAX, etc. Ces caractérisations vont nous renseigner de plus en plus sur le matériau étudié.

Résumé Arabe

MOS

LPVCD (Low

Pressure Chemical Vapor)

(... ISFET) MOS

(Nitrogen Doped Silicon) NIDOS

polySi/NIDOS/SiO₂

(polySi)

(-)

/(poly1)

NIDOS

poly1/poly2/SiO₂

(poly2)

600°C/2h

poly1/poly2/SiO₂

SIMS

(poly2)

poly2/SiO₂

(X=1%)

SIMS

polySi/NIDOS/SiO₂

850°C

NIDOS/SiO₂

ségrégation

SIMS

"R"

poly2 poly1

poly1/poly2

.poly2

R

.600°C/2h

MOS

NIDOS

polySi/NIDOS

R

.NIDOS

.NIDOS/SiO₂

NIDOS

⁻³.(Ω.cm)

120

700°C

polySi/NIDOS

10

DRX

B-N

FTIR

.FTIR

c-BN

,) MOS

polySi/NIDOS/SiO₂

(... ISFET

.B-N

SIMS NIDOS

Résumé Anglais

"Study of diffusion and redistribution of boron in bilayer films for MOS structures"

Abstract:

The present work focuses on the study of bilayer films obtained by Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD), for use as material to MOS gate structures (transistors, chemical sensor ISFET, etc.). Boron is a doping impurity, diffuse rapidly in polycrystalline silicon during the annealing step and reached the gate oxide, causing so an intense electrical deterioration in the component. The aim of the author in this work is to solve the problems caused by the high diffusivity of boron, by proposing a new gate structure on the basis of bilayer polysilicon films.

According to literature studies made on each layer separately, we expect the existence of several complex physical phenomena due to the recrystallization of amorphous bilayer structure, the co-doping (boron-nitrogen), and the interfaces effects, etc. For that, one have adjudged that it necessary to make a preliminary study on similar bilayer films, replacing the NIDOS layer by a non-doped amorphous silicon layer, in the same conditions of deposit and annealing. This new structure, which is less complex, is composed of polysilicon doped in-situ with boron (poly1)/non-doped amorphous silicon (poly2) or poly1/poly2/SiO₂ films.

SIMS profiles of poly1/poly2/SiO₂ films have shown a low thermal annealing budget at 600°C/2h, ensures long boron redistribution to the interface poly2/SiO₂. At the contrary, a high thermal budget the second layer (poly2) was recrystallized and reached to the doped oxide. For films polySi/NIDOS/SiO₂, SIMS profiles confirmed the presence of low nitrogen (X = 1%) which can effectively suppress the boron penetration at the interface NIDOS/SiO₂ even at 850°C, which improves the quality of oxide. Moreover, a qualitative segregation study was discussed.

From a theoretical model proposed for the study of the diffusion of boron, adapted to both types of samples, taking into account more phenomena to classical diffusion, electrical activation of the doped and the effect of the diffusion coupling of boron with the recrystallization of amorphous layer non-doped and nitrogen doped called "R". Following a satisfactory fit between theoretical and experimental profiles, obtained by the developed model and SIMS, the results are summarized as follows:

- Regarding poly1/poly2 films: the increase of heat treatment has activated more and more the doped in poly1 and poly2 layer, led to an increase in the coefficient of diffusion in films and lower R values in poly2. The optimum annealing condition for the application of such material as a layer of MOS structure gate is 600°C/2h.
- About PolySi/NIDOS films: the percentage of boron activation in polysilicon layer is almost 10 times larger than that in NIDOS layer, the diffusion coefficient of boron in the layer PolySi is 100 times larger that in NIDOS layer. As against a decrease in the R factor in NIDOS layer depending on annealing is observed. The presence of nitrogen retards the boron, and unable it to reach the interface NIDOS/SiO₂.

The study of electrical resistivity of PolySi/NIDOS films has shown that at 700 °C for periods \geq 120min, the films have a conductivity character 10^{-3} (Ω .cm). Beyond these conditions, the values of resistivity increase slightly due to complex formation of boron-nitrogen in the form of clusters. This effect is clearly observed through the FTIR analysis by the increase of the peak intensity of BN according to the conditions of annealing. In addition, the XRD showed the apparition of the BN bond in complex form, and an increase in the BN crystallite dimension during the treatment. This result is concordance with the FTIR analyze.

Finally, and according to the above results, one can propose the use of this bilayer material polySi/NIDOS/SiO₂ as a MOS gate structures (transistors, ISFET chemical sensor, etc.) as one of possible application.

Keywords: Bilayer, polysilicon, NIDOS, SIMS, model, diffusion, BN bond.

Thèse de Mme. SACI Lynda intitulée
"Etude de la diffusion et de la redistribution du bore dans des films bicouches destinés à des structures MOS"

Résumé:

Ce travail s'intéresse à l'étude des films bicouches obtenus par décomposition chimique en phase vapeur à basse pression ou LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) en vue de l'utiliser comme matériau de grille de structures MOS (transistors, capteur chimique ISFET, etc.). Le bore est une impureté dopante, diffuse rapidement dans le silicium polycristallin pendant l'étape de recuit et atteint l'oxyde de grille, causant ainsi de fortes dégradations électriques du composant. L'objectif de notre travail, est de résoudre les problèmes engendrés par la forte diffusivité du bore, en proposant une nouvelle structure de grille en bicouche à basse de polysilicium. Les films bicouche sont déposés sur un substrat préalablement oxydée. La première couche est du silicium amorphe dopé in-situ à l'azote ou NIDOS (Nitrogen Doped Silicon). La deuxième couche est du silicium amorphe dopé in-situ au bore (polySi). Ces films polySi/NIDOS/SiO₂ ont été traités thermiquement.

D'après les études précédemment établies sur chaque type de couche séparément, nous prévoyons l'existence de plusieurs phénomènes physiques complexes dus à la recristallisation de la structure amorphe bicouche, aux codopages (bore-azote), et aux effets d'interfaces, etc. Nous avons jugé nécessaire de faire une étude préliminaire sur les films bicouche similaire, en remplaçant la couche de NIDOS par une couche de silicium amorphe non dopé, tout en maintenant les mêmes conditions, de dépôt et de recuit. Cette nouvelle structure "jumelle", qui est moins complexe, est composée du polysilicium dopé in-situ au bore (poly1)/silicium amorphe non dopé (poly2) ou films poly1/poly2/SiO₂.

Les profils SIMS des films poly1/poly2/SiO₂, ont montrés qu'un faible budget thermique de recuit 600°C/2h, permet d'éviter une longue redistribution du bore jusqu'à l'interface poly2/SiO₂. Par contre, à fort budget thermique la deuxième couche (poly2) s'est recristallisée et le dopant a atteint l'oxyde. Pour les films polySi/NIDOS/SiO₂, les profils SIMS ont confirmé que la présence d'un faible taux d'azote (X=1%) parvient à supprimer de façon efficace la pénétration du bore à l'interface NIDOS/SiO₂ même à 850°C, ce qui améliore la qualité d'oxyde. De plus, une étude qualitative de la ségrégation a été abordée.

Quant à l'aspect théorique, le modèle proposé pour l'étude du processus de la diffusion du bore, adapté aux deux types d'échantillons, prend en considération en plus des phénomènes classiques propres à la diffusion, l'activation électrique du dopant et l'effet du couplage de la diffusion du bore avec la recristallisation de la couche amorphe non dopé et dopé azote appelé "R". Suite à un ajustement satisfaisant entre les deux profils théoriques et expérimentaux, obtenus respectivement par notre modèle, et par SIMS, les résultats obtenus se résument comme suit :

- Concernant les films poly1/poly2 : l'augmentation du traitement thermique, a activé de plus en plus le dopant dans la couche poly1 et poly2, a conduit à l'augmentation du coefficient de diffusion dans les films et à la diminution des valeurs R dans poly2. La condition optimale de recuit pour l'application de ce type de matériau comme couche de grille de structure MOS, est 600°C/2h.
- À propos des films polySi/NIDOS : le pourcentage d'activation du bore dans la couche de polysilicium est presque 10 fois plus grand que celui dans la couche de NIDOS, le coefficient de diffusion du bore dans la couche polySi est 100 fois plus grand que dans la couche NIDOS. Par contre, une diminution du facteur R dans la couche de NIDOS, en fonction des conditions de recuit est observée. La présence d'azote freine le bore, et ne lui permet pas d'atteindre l'interface NIDOS/SiO₂.

L'étude de la résistivité électrique des films polySi/NIDOS a montrée qu'à 700°C pour des durées ≥ 120 min, les films ont un caractère conducteur 10^{-3} ($\Omega \cdot \text{cm}$). Au-delà de ces conditions, les valeurs de la résistivité augmentent légèrement à cause de formation des complexes boro-azoté sous forme d'amas. Ce phénomène effet est clairement remarqué au moyen de l'analyse FTIR par l'accroissement de l'intensité du pic B-N en fonction des conditions de recuit. De plus, la DRX a montré clairement, d'une part, l'existence du complexe BN, et d'autre part, l'augmentation de la taille de la cristallite c-BN en fonction des conditions de recuit. Ce résultat est en bon corrélation avec l'analyse FTIR.

Enfin, et d'après ces résultats, nous proposons l'utilisation de ce matériau bicouches polysilicium/NIDOS/SiO₂ comme couche de grille pour des structures MOS (transistors, capteur chimique ISFET, etc.).

Mots clés : Bicouche, polysilicium, NIDOS, SIMS, modèle, diffusion, liaisons BN.