

# THESE

Présentée devant

**L'UNIVERSITE DE PROVENCE AIX-MARSEILLE I**

Par

**Bertrand PELLETIER**

en vue d'obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR**

École doctorale ED353 "Sciences Pour l'Ingénieur :  
Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique"  
Spécialité : Micro et nanoélectronique

## Modélisation et simulation numérique de l'exo-diffusion du bore dans les oxydes encapsulés des technologies CMOS déca-nanométriques

Directeur de thèse : Jean-Luc AUTRAN (IM2NP)  
Co-encadrant: Pierre MORIN (ST)

Soutenue le XX juin 2011 devant la commission d'examen :

|                            |  |                    |
|----------------------------|--|--------------------|
| <b>M. Daniel MATHIOT</b>   | Professeur, UDS, Strasbourg            | Rapporteur         |
| <b>M. Gilbert VINCENT</b>  | Professeur, UJF, Grenoble              | Rapporteur         |
| <b>M. Fuccio CRISTIANO</b> | Chargé de Recherche CNRS, Toulouse     | Examineur          |
| <b>M. Olivier THOMAS</b>   | Professeur, UPCAM, Marseille           | Examineur          |
| <b>M. Jean-Luc AUTRAN</b>  | Professeur, UP, Marseille              | Directeur de Thèse |
| <b>M. Pierre MORIN</b>     | Ingénieur, STMicroelectronics, Crolles | Co-encadrant       |
| <b>Mme. Kathy BARLA</b>    | Ingénieur, STMicroelectronics, Crolles | Invitée            |

Thèse préparée à STMicroelectronics (Crolles) et l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP, UMR 6242) dans le cadre d'une convention CIFRE

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Table des matières</b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>Table des symboles</b> .....  | <b>5</b>  |
| <b>Table des abréviations</b> .....  | <b>9</b>  |
| <b>Introduction</b> .....  | <b>11</b> |
| <b>Chapitre I : Problématique</b> .....  | <b>15</b> |
| <b>I.A. Caractéristiques du transistor PMOS</b> .....                                  | <b>16</b> |
| I.A.1. Principe de fonctionnement .....  | 16        |
| I.A.2. Impact des zones dopés sur les performances électriques .....                   | 17        |
| I.A.2.(a) <i>Les effets de canaux courts : SCE et DIBL</i> .....                       | 17        |
| I.A.2.(b) <i>Résistances séries</i> .....  | 19        |
| I.A.2.(c) <i>Etapas de fabrication</i> .....   | 19        |
| <b>I.B. Impact de l'exo-diffusion du bore sur les performances du transistor</b> ..... | <b>23</b> |
| I.B.1. Introduction .....  | 23        |
| I.B.2. Principe de l'exo-diffusion du bore .....                                       | 24        |
| I.B.2.(a) <i>La diffusivité dans le silicium et poly-silicium</i> .....                | 24        |
| I.B.2.(b) <i>L'interface oxyde/silicium</i> .....                                      | 25        |
| I.B.2.(c) <i>La diffusivité du bore dans l'oxyde</i> .....                             | 25        |
| I.B.2.(d) <i>L'empilement nitrure/oxyde/silicium</i> .....                             | 26        |
| <b>I.C. L'exo-diffusion bidimensionnelle dans le PMOS</b> .....                        | <b>29</b> |
| I.C.1. Exo-diffusion depuis la grille .....  | 30        |
| I.C.2. Exo-diffusion depuis les LDD et S/D .....                                       | 30        |
| <b>I.D. Conclusion et objectif des travaux</b> .....                                   | <b>33</b> |
| <b>Chapitre II : Modèle physique et numérique</b> .....                                | <b>35</b> |
| <b>II.A. Diffusion du bore</b> .....   | <b>36</b> |
| II.A.1. Concept basique .....  | 36        |
| II.A.1.(a) <i>Diffusion avec une dose initiale fixe</i> .....                          | 38        |
| II.A.1.(b) <i>Diffusion avec une concentration superficielle constante</i> .....       | 38        |
| II.A.2. Diffusion dans le silicium .....   | 39        |
| II.A.3. La diffusion dans les matériaux amorphes (oxyde).....                          | 41        |
| II.A.3.(a) <i>Oxyde de croissance</i> .....  | 42        |
| II.A.3.(b) <i>Oxyde déposé</i> .....   | 44        |
| II.A.4. Flux de bore aux Interface oxyde/silicium .....                                | 45        |
| II.A.5. Cas particulier du nitrure et de l'interface nitrure/oxyde .....               | 47        |
| <b>II.B. Cinétique Chimique des espèces hydrogénées</b> .....                          | <b>49</b> |
| II.B.1. Concept élémentaire .....  | 49        |
| II.B.2. Les films de nitrure de silicium .....   | 53        |
| II.B.3. Les films d'oxyde de silicium .....  | 56        |
| II.B.4. Empilement nitrure/oxyde/silicium. ....  | 59        |
| <b>II.C. Modèle global</b> .....   | <b>64</b> |
| II.C.1. Discrétisation du modèle .....   | 67        |
| II.C.1.(a) <i>Rappel sur les différences finies</i> .....                              | 67        |
| II.C.2. Discrétisation des équations de diffusion du bore .....                        | 68        |
| II.C.2.(a) <i>Equations de Fick</i> .....  | 68        |
| II.C.2.(b) <i>Ségrégation trois phases, interface SiO<sub>2</sub>/Si</i> .....         | 71        |

## Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| II.C.3. Discretisation de la cinétique chimique de l'hydrogène.....   | 71         |
| II.C.3.(a) Problématique.....   | 71         |
| II.C.3.(b) Méthode explicite.....   | 72         |
| II.C.3.(c) Simplification des équations.....  | 73         |
| II.C.3.(d) Fonction d'optimisation.....   | 76         |
| <b>II.D. Résumé du chapitre.....</b>  | <b>78</b>  |
| <b>Chapitre III : Validation du modèle physique.....</b>  | <b>81</b>  |
| <b>III.A. Protocole d'étude.....</b>  | <b>81</b>  |
| <b>III.B. Elaborations des échantillons.....</b>  | <b>84</b>  |
| III.B.1. Implantations ioniques.....  | 85         |
| III.B.2. Les dépôts.....  | 86         |
| III.B.2.(a) Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).....   | 86         |
| III.B.2.(b) Le dépôt en phase vapeur à faible pression (LPCVD).....   | 87         |
| III.B.3. Recuit à rampe rapide Spike.....   | 88         |
| <b>III.C. Méthodes de caractérisation.....</b>  | <b>90</b>  |
| III.C.1. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires.....   | 90         |
| III.C.1.(a) Principe et appareillage.....   | 90         |
| III.C.1.(b) L'instrumentation SIMS.....   | 91         |
| III.C.1.(c) Performances de la technique.....   | 92         |
| III.C.1.(d) Le traitement du signal (RSF).....  | 93         |
| III.C.1.(e) Calibration d'un empilement.....  | 95         |
| III.C.2. Mesure des contraintes mécaniques couplée à la spectroscopie de désorption thermique TDS.....  | 96         |
| III.C.2.(a) Principe et appareillage.....   | 96         |
| III.C.2.(b) Mesure de stress.....   | 97         |
| III.C.2.(c) Spectroscopie de désorption thermique (TDS).....  | 99         |
| <b>III.D. Résultats expérimentaux.....</b>  | <b>101</b> |
| III.D.1. Profils de bore.....   | 101        |
| III.D.2. Cinétique chimique des nitrures.....   | 105        |
| III.D.2.(a) Liaisons SiN.....   | 105        |
| III.D.2.(b) Profil de désorption d'hydrogène.....   | 106        |
| <b>III.E. Simulation.....</b>   | <b>109</b> |
| III.E.1. Cinétique chimique des nitrures.....   | 109        |
| III.E.1.(a) Nitrures SIPROTECT et DEPUV.....  | 110        |
| III.E.1.(b) Nitrure HCD.....  | 113        |
| III.E.2. Simulation de l'exo-diffusion du bore.....   | 114        |
| III.E.2.(a) Profils de bore.....  | 114        |
| III.E.2.(b) Dose de bore perdue ( $Q_p$ ).....  | 116        |
| <b>III.F. Discussion.....</b>   | <b>118</b> |
| III.F.1. Diffusion du bore.....   | 118        |
| III.F.1.(a) Paramètre du bore dans le silicium (diffusivité et concentration initiale).....   | 119        |
| III.F.1.(b) L'interface oxyde/silicium (ségrégation trois phases).....  | 121        |
| III.F.1.(c) Diffusivité dans le $\text{SiO}_2$ ( $D_{\text{SiO}_2}$ ), le rôle des liaisons OH.....   | 123        |
| III.F.2. Cinétique chimique des liaisons OH.....  | 126        |
| III.F.2.(a) La diffusivité de l'hydrogène dans les films SiN ( $D_{\text{H}}$ ).....  | 129        |
| III.F.2.(b) La dissociation de l'hydrogène dans les films SiN.....  | 131        |
| III.F.2.(c) Les mécanismes de désorption et d'absorption des films $\text{SiO}_2$ .....   | 135        |
| <b>III.G. Résumé du chapitre.....</b>   | <b>137</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>   | <b>139</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>   | <b>143</b> |
| <b>Annexe A : Calcul des paramètres de cinétique chimique et de diffusivité de l'hydrogène dans les films de nitrure par la mesure couplée stress et TDS.....</b> | <b>151</b> |

*Table des matières*

## Table des symboles

### A, a

|             |   |
|-------------|---|
| Asi         | Probabilité d'absorption du bore depuis le silicium par l'interface |
| $A_{SiO_2}$ | Probabilité d'absorption du bore depuis l'oxyde par l'interface     |

### B, b

|                              |   |
|------------------------------|---|
| $[B]$ (at.cm <sup>-3</sup> ) | Concentration de bore   |
| BI                           | Impureté interstitielle   |
| Bs                           | Impureté substitutionnelle  |
| $\beta$                      | Paramètre de proportionnalité pour la numérisation de la diffusion de l'hydrogène |

### C, c

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| $C$ (at.cm <sup>-3</sup> )         | Concentration d'une espèce quelconque  |
| $C_0$ (at.cm <sup>-3</sup> )       | Concentration constante de surface     |
| $C_{min}$ (at.cm <sup>-3</sup> )   | Concentration de défauts à l'interface |
| $C_{Si}$ (at.cm <sup>-3</sup> )    | Solubilité limite dans le silicium     |
| $C_{SiO_2}$ (at.cm <sup>-3</sup> ) | Solubilité limite dans l'oxyde         |
| c-Si                               | Silicium monocristallin                |

### D, d, D

|   |  |
|---|--|
| $D$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )         | Diffusivité effective d'une espèce           |
| dt (s)  | Pas de temps dans le modèle numérique        |
| dx (nm)   | Pas d'espace dans le modèle numérique        |
| $D_b$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )       | diffusivité par les défauts silanol          |
| $D_{Si}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )    | Diffusivité du bore dans le silicium         |
| $D_H$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )       | Diffusivité effective de l'hydrogène         |
| $D_{lH}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )    | Diffusivité limite de l'hydrogène            |
| $D_{SiO_2}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | Diffusivité du bore dans l'oxyde             |
| $D_0$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )       | Pré facteur de la diffusivité                |
| $D_{0H}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )    | Pré facteur de la diffusivité de l'hydrogène |

### E, e

|                 |  |
|-----------------|--|
| $E_a$ (eV)      | Energie d'activation   |
| $E_{aSiN}$ (eV) | Energie d'activation de création de liaisons SiN                   |
| $E_{Si}$        | Probabilité d'émission du bore depuis l'interface vers le silicium |
| $E_{SiO_2}$     | Probabilité d'émission du bore depuis l'interface vers le silicium |

### F, f

|   |   |
|---|---|
| f   | Rapport de concentration                      |
| $F$ (at.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )         | Flux de bore à travers à l'interface          |
| $F_{Si}$ (at.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )    | Flux de bore entre l'interface et le silicium |
| $F_{SiO_2}$ (at.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | Flux de bore entre l'interface et l'oxyde     |

### H, h

|        |           |
|--------|-----------|
| H (eV) | Enthalpie |
|--------|-----------|

*Table des symboles*

|  |  |
|--|--|
| h  | Coefficient de ségrégation (modèle deux phases)        |
| [H] (at.cm <sup>-3</sup> )                 | Concentration d'hydrogène                              |
| [H] <sub>SiO2</sub> (at.cm <sup>-3</sup> ) | Concentration d'hydrogène dans l'oxyde                 |
| [H] <sub>Si</sub> (at.cm <sup>-3</sup> )   | Concentration d'hydrogène dans le silicium             |
| [H] <sub>SiN</sub> (at.cm <sup>-3</sup> )  | Concentration d'hydrogène dans le nitrure              |
| <b>I, i</b>                                |  |
| I  | Site interstitiel                                      |
| I <sub>OH</sub> (at.cm <sup>-2</sup> )     | Intégrale du profil OH en fonction du temps            |
| i <sub>SiN</sub> (m)                       | Epaisseur du nitrure                                   |
| i <sub>SiO2</sub> (m)                      | Epaisseur de l'oxyde                                   |
| Ion (A.µm)                                 | Courant du transistor à l'état On                      |
| J (at.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )  | Flux d'une espèce                                      |
| <b>K, k</b>                                |  |
| k (s <sup>-1</sup> )                       | Vitesse de réaction                                    |
| kd <sub>SiO2</sub> (s <sup>-1</sup> )      | Vitesse de dissociation des liaisons OH dans l'oxyde   |
| kt <sub>SiO2</sub> (s <sup>-1</sup> )      | Vitesse d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde       |
| k <sub>SiN</sub> (s <sup>-1</sup> )        | Vitesse de création des liaisons SiN                   |
| K (s <sup>-1</sup> )                       | Pré facteur de vitesse de réaction                     |
| K <sub>SiN</sub> (s <sup>-1</sup> )        | Pré facteur de la vitesse de création des liaisons SiN |
| k <sub>b</sub>                             | Constante de Boltzmann                                 |
| <b>L, l</b>                                |  |
| L <sub>eff</sub> (m)                       | Longueur effective de grille                           |
| <b>M, m</b>                                |  |
| m  | Coefficient de ségrégation 2 phases                    |
| <b>N, n</b>                                |  |
| n  | Ordre de réaction                                      |
| <b>O</b>                                   |  |
| [OH] (at.cm <sup>-3</sup> )                | Concentration en liaison silanol dans l'oxyde          |
| <b>Q, q</b>                                |  |
| Q (at.cm <sup>-2</sup> )                   | Dose de bore initiale                                  |
| Q <sub>p</sub> (at.cm <sup>-2</sup> )      | Dose de bore perdue par exo-diffusion                  |
| <b>R, r</b>                                |  |
| R <sub>canal</sub> (Ω.µm)                  | Résistance du canal                                    |
| R <sub>recouv</sub> (Ω.µm)                 | Résistance de recouvrement                             |
| R <sub>ext</sub> (Ω.µm)                    | Résistance des extensions                              |
| R <sub>S/D</sub> (Ω.µm)                    | Résistance source drain                                |
| R <sub>cont</sub> (Ω.µm)                   | Résistance de contact                                  |
| R <sub>p</sub> (m)                         | Profondeur du maximum de concentration                 |
| <b>S, s</b>                                |  |
| S  | Site substitutionnelle                                 |
| Si   | Silicium cristallin                                    |
| SiO <sub>2</sub>                           | Oxyde de silicium                                      |
| SiN  | Nitrure de silicium                                    |
| [SiN] (at.cm <sup>-3</sup> )               | Concentration instantanée de liaisons SiN créés        |

*Table des symboles*

|  |   |
|--|---|
| $[\text{SiNH}]$ (at.cm <sup>-3</sup> ) | Concentration instantanée de liaisons hydrogène dans le nitrure |
| $\text{SiNH0}$ (at.cm <sup>-3</sup> )  | Concentration initiale de liaisons hydrogène dans le nitrure    |
| <b>T, t</b>                            |   |
| t (s)                                  | Temps   |
| t <sub>max</sub> (s)                   | Temps de recuit   |
| T (K)                                  | Température   |
| T <sub>pic</sub> (K)                   | Température maximale du recuit spike                            |
| T <sub>dep</sub> (K)                   | Epaisseur déplétée de la grille                                 |
| T <sub>ox</sub> (m)                    | Epaisseur physique du diélectrique de grille                    |
| <b>V, u</b>                            |   |
| V (V)                                  | Tension   |
| V <sub>dd</sub> (V)                    | Tension d'alimentation positive                                 |
| V <sub>TH</sub> (V)                    | Tension de seuil  |
| <b>X, x</b>                            |   |
| x (m)                                  | Profondeur  |
| x <sub>max</sub> (m)                   | Profondeur totale   |
| X <sub>j</sub> (m)                     | Profondeur de jonction  |

*Table des symboles*

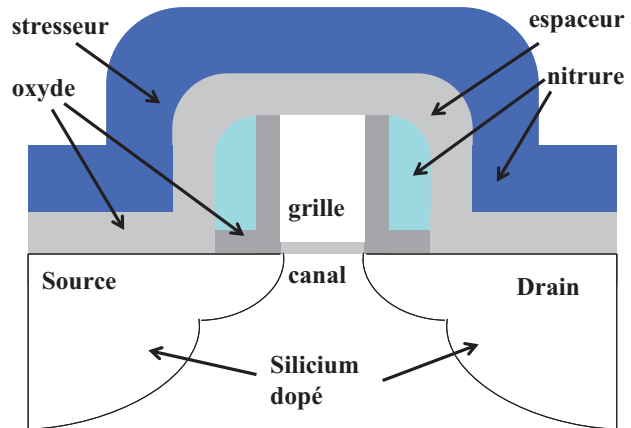


## Table des abréviations

| <b>Abréviation</b> | <i>Développement</i>                             | <b>Signification</b>                           |
|--------------------|--|--|
| <b>BIC</b>         | Boron Interstitial Clusters                      | Agglomérat de bore et d'interstitiels          |
| <b>EOR</b>         | End of Range                                     | Défauts de fin de parcours                     |
| <b>CMOS</b>        | Complementary MOS                                |  |
| <b>CVD</b>         | Chemical Vapour Deposition                       | Dépôt chimique en phase vapeur                 |
| <b>FET</b>         | Field Effect Transistor                          | Transistor à effet de champ                    |
| <b>LPCVD</b>       | <i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>    | Procédé de dépôt basse pression                |
| <b>MOS</b>         | Metal-Oxide-Semiconductor                        | Métal oxyde semi-conducteur                    |
| <b>EOR</b>         | <i>End Of Range</i>                              | Défauts de fin de parcours                     |
| <b>EOT</b>         | <i>Equivalent Oxide Thickness</i>                | Epaisseur effective d'oxyde de grille          |
| <b>PAI</b>         | <i>PreAmorphisation Implant</i>                  | Implant de pre amorphisation                   |
| <b>PECVD</b>       | <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> | Procédé de dépôt assisté par plasma            |
| <b>RSF</b>         | Relative Sensitivity Factors                     | Facteur de sensibilité                         |
| <b>RTA</b>         | <i>Rapid Thermal Anneal</i>                      | Recuit thermique rapide                        |
| <b>RTCVD</b>       | <i>Rapid Thermal Chemical Vapour Deposition</i>  | Procédé de dépôt thermique rapide              |
| <b>RTP</b>         | <i>Rapid Thermal Processing</i>                  | Procédé thermique rapide                       |
| <b>SCE</b>         | <i>Short Channel Effects</i>                     | Effets de canaux courts                        |
| <b>S/D</b>         | <i>Source-Drain</i>                              |  |
| <b>SIMS</b>        | <i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>           | Spectroscopie de masse d'ions<br>Secondaires   |
| <b>TDS</b>         | <i>Thermal desorption spectroscopy</i>           | Spectroscopie de désorption thermique          |
| <b>SMT</b>         | <i>Stress Memorization Technique</i>             | Technique de mémorisation de la<br>contrainte  |
| <b>SPER</b>        | <i>Solid Phase Epitaxy Regrowth</i>              | Reconstruction par épitaxie en phase<br>solide |
| <b>STI</b>         | <i>Shallow Trenches Isolation</i>                | Tranchées profondes d'isolation                |
| <b>TED</b>         | <i>Transient Enhanced Diffusion</i>              | Diffusion accélérée et transitoire             |
| <b>ZCE</b>         | <i>Zones de charge d'espace</i>                  |  |
| <b>DIBL</b>        | <i>Drain Induced Barrier Lowering</i>            |  |
| <b>MOSFET</b>      | <i>MOS field-effect transistor</i>               | Transistor a effet de champ                    |
| <b>PLD</b>         | <i>Peroy linkage defect</i>                      | Défaut peroxy                                  |
| <b>HRD</b>         | <i>Hydrogen relative defect</i>                  | Défaut hydrogène                               |
| <b>HCD</b>         | <i>Hexachlorodisilane</i>                        |  |
| <b>TEOS</b>        | <i>Tetraethylorthosilicate</i>                   |  |
| <b>USG</b>         | <i>Undoped silicate glass</i>                    |  |
| <b>TCAD</b>        | Technology Computer-Aided Design                 | Outils de Simulation de Composants             |

*Table des abréviations*

## Introduction



**Figure 1 : Représentation des différentes couches de matériaux dans un transistor sur silicium massif.**

L'amélioration continue de la densité d'intégration des transistors en microélectronique est rendue possible d'abord grâce à l'optimisation et l'évolution de tous les procédés classiques déjà utilisés. L'introduction de nouveaux types de matériaux dans l'architecture du transistor permet également d'améliorer sensiblement les performances électriques. Depuis quelques années, les empilements de matériaux nitrure de silicium, sur oxyde de silicium largement employé dans la fabrication des transistors, sont déposés avec des procédés basse température. Dans ces structures, l'oxyde de silicium est généralement utilisé comme couche d'arrêt lors de l'étape de gravure du nitrure. Dans l'application espaceur auto-aligné, ce dernier est utilisé pour ses propriétés mécaniques qui lui permettent d'agir comme une barrière à l'implantation de dopant pour contrôler la taille des zones dopées (Figure 1). Dans d'autres applications, il est déposé au-dessus des transistors pour induire une contrainte mécanique sur le substrat et ainsi améliorer la mobilité des porteurs. Si ces procédés sont intégrés dans les technologies depuis un certain temps, la diminution du bilan thermique a permis leur introduction dans les technologies avancées sans dégrader la jonction. La combinaison des faibles températures à la diminution des dispositifs a induit l'apparition de phénomènes nouveaux influençant les performances du transistor. De nombreuses études ont montré que l'empilement nitrure sur oxyde module la diffusion du dopant bore depuis le silicium vers l'oxyde durant le recuit d'activation. Ce phénomène est appelé exo-diffusion du bore et peut provoquer une modification du dopage du silicium et par conséquent altérer la fonctionnalité de ces zones très influentes sur les performances électrique du transistor.

Le phénomène de diffusion du bore dans les oxydes de silicium a été largement étudié dans l'ingénierie des couches minces. Son origine physique a été abondamment détaillée par Fair [Fai97] spécifiquement dans le cadre de l'exo-diffusion du bore à travers l'oxyde de

grille. Durant un traitement thermique, l'hydrogène présent dans le film d'oxyde modifie sa concentration en liaison silanol (OH). Ce type de défaut, appelés aussi HRD pour «Hydrogène Relative Defect», favorise d'un point de vue thermodynamique le déplacement du bore dans l'oxyde et donc sa diffusivité. En augmentant la diffusivité du bore dans l'oxyde, qui est en contact direct avec le silicium dopé, on augmente donc son exo-diffusion.

La corrélation entre l'hydrogène et l'exo-diffusion du bore permet de mieux comprendre les nouveaux défis posés par les empilements nitrure sur oxyde. Ces matériaux permettent en effet de moduler la concentration en espèces hydrogénées dans le volume du transistor et ce en fonction de leurs caractéristiques de dépôt. En effet, les oxydes déposés contiennent une grande quantité de liaisons hydrogène comparativement aux oxydes de croissance. Les films nitrure sont reconnus comme étant une barrière à la diffusion de l'hydrogène et/ou un réservoir d'hydrogène. En associant ces deux matériaux dans un empilement on favorise une cinétique particulière de l'hydrogène qui à pour conséquence d'augmenter le nombre de défauts OH dans l'oxyde et donc l'exo-diffusion du bore.

Pour contre balancer l'influence de l'exo-diffusion du bore sur le dopage du silicium la solution la plus simple est d'ajuster la dose de bore implantée. Mais la multiplication des empilements nitrure oxyde ainsi que la diversité des techniques de dépôt employées rend cette méthode délicate en l'absence de modèle prédictif. Par ailleurs, il a été montré que la modification des zones dopées peu avoir un effet positif sur les performances en limitant la diffusion de bore dans le silicium et certains phénomènes indésirables comme l'effet de canal court.

Pour ces raisons, une étude approfondie du mécanisme physico-chimique impliquant l'hydrogène dans l'empilement nitrure-oxyde au court d'un recuit et son influence sur la diffusion du bore dans l'oxyde est nécessaire afin de mieux ajuster les doses d'implantation en fonction des matériaux utilisés. C'est précisément l'objet de ce travail de thèse, qui a consisté à développer un modèle à une dimension couplant autour des défauts OH, la cinétique de l'hydrogène dans l'empilement nitrure/oxyde et la diffusion du bore depuis le silicium vers l'oxyde. Ce modèle a ensuite été testé pour simuler des résultats expérimentaux.

### ***Description du manuscrit***

- Pour débiter ce manuscrit, nous rappelons dans le premier chapitre le contexte de l'étude du phénomène d'exo-diffusion du bore dans les transistors PMOS. Nous précisons notamment le type de modifications électriques induites par une perte de dose des zones

dopées et la problématique des empilements nitrure oxyde dans l'architecture des transistors à 2 ou 3 dimensions.

- Dans le deuxième chapitre, nous présentons les données et la bibliographie qui ont été utilisées pour la modélisation du phénomène d'exo-diffusion dans un empilement nitrure/oxyde/silicium. Ce modèle est divisé en deux parties. La première concerne la diffusion du bore depuis les sites d'implantation jusque dans l'oxyde, ce qui comprend la diffusion dans le silicium, les effets d'interfaces oxyde/silicium et la diffusion dans l'oxyde par les défauts OH. Cependant cette étude se focalise principalement sur les phénomènes dans l'oxyde. Le modèle de diffusion du bore dans le silicium sera simplifié pour faciliter les calculs. La deuxième partie s'attache à établir la cinétique chimique des défauts OH, sa dépendance vis-à-vis de la concentration d'hydrogène dans l'oxyde et la modulation de celle-ci par l'empilement nitrure/oxyde. Les approximations nécessaires à la numérisation sont également détaillées.

- Le but du dernier chapitre est principalement de valider le modèle physique proposé. Cette étape est réalisée en simulant numériquement les profils de bore obtenus après recuit pour différent type de matériaux nitrure et oxyde. A cette fin, nous avons développé un protocole d'étude spécifique pour obtenir les paramètres du modèle. Ce protocole d'étude inclut notamment une technique de caractérisation originale des films amorphe basée sur les mesures couplés de stress et de désorption d'hydrogène durant un traitement thermique. Cette technique, abondamment détaillé dans l'annexe A, permet de remonter aux paramètres de cinétique chimique et de diffusion de l'hydrogène. Son utilisation dans cette étude présente le double avantage de valider le modèle de cinétique chimique de l'hydrogène pour chaque type de nitrure par deux méthodes différentes et de diminuer le nombre de paramètres à optimiser lors de la simulation des profils de bore.

## *Introduction*

# Chapitre I : Problématique

Ce chapitre situe les phénomènes d'exo-diffusion du bore dans le contexte d'étude des transistors PMOS. Dans une première partie nous abordons les caractéristiques d'intérêt du transistor, son fonctionnement électrique et en particulier le rôle des zones dopées. Ensuite, nous aborderons l'impact d'une modification des jonctions sur les performances électriques du transistor. L'ensemble des étapes de fabrication d'un transistor PMOS sera ensuite décrite en détail, afin de mettre en relation les matériaux couches minces présents dans l'architecture du PMOS avec les zones dopées. A partir de ces données nous abordons dans une deuxième partie la problématique de cette étude, c'est-à-dire l'impact de l'exo-diffusion sur les jonctions et donc sur les performances électriques du PMOS ainsi que le rôle respectif des matériaux nitrure et oxyde dans ce mécanisme. Nous rappelons dans un premier temps les concepts basiques de la diffusion du bore depuis le silicium vers l'oxyde. Le cas dans l'oxyde notamment dépend principalement de la concentration d'hydrogène dans le film et donc des caractéristiques physico-chimiques des matériaux nitrure et oxyde régulant cette concentration. Pour illustrer ce phénomène, nous utilisons un exemple d'empilement à une dimension nitrure/oxyde/silicium soumis à un recuit d'activation. A partir de cette explication simplifiée du phénomène nous cherchons dans un deuxième temps à établir l'action de l'hydrogène sur la structure en deux dimensions du transistor et ainsi identifier les différents cas d'exo-diffusion. Cette étape nous permet d'identifier les phénomènes ayant une influence significative sur les performances électriques et ainsi identifier les caractéristiques à prendre en compte pour poser un modèle physico-chimique pertinent.

## I.A. Caractéristiques du transistor PMOS

### I.A.1. Principe de fonctionnement

Le doublement du nombre de transistors sur une puce tout les deux ans régit par la loi de Moore est rendu possible grâce à la miniaturisation continue du transistor à effet de champ, le MOSFET [Moo65]. Avec la diminution de leurs dimensions, les transistors deviennent aussi moins coûteux à fabriquer (coût similaire aujourd'hui à l'impression d'un caractère d'imprimerie), plus rapides et permettent d'obtenir plus de fonctions par secteur d'unité de surface de silicium. En conséquence, des circuits intégrés de silicium plus denses peuvent être réalisés, offrant une performance supérieure avec un coût réduit par fonction. Le transistor MOSFET est un transistor, dit « à effet de champ », constitué d'un substrat semi-conducteur (typiquement en silicium) recouvert d'une couche d'oxyde (ou de diélectrique high- $\kappa$  pour les générations les plus actuelles) sur laquelle est déposée l'électrode de grille. Une différence de potentiel appliquée entre grille et substrat crée un champ électrique qui a pour effet de repousser les porteurs majoritaires loin de l'interface oxyde/semi-conducteur. En revanche, les porteurs minoritaires peuvent circuler entre les zones dopées source et le drain. Ceux-ci forment en inversion une couche de charges mobiles appelée canal. Ces charges sont susceptibles de transiter entre le drain et la source situés aux extrémités du canal lorsqu'un champ latéral est appliqué. La Figure I - 1 (a) montre le schéma d'un MOSFET, composante de base d'un circuit intégré. Dans la technologie CMOS (Complementary MOS), un transistor NMOS et un transistor PMOS sont placés de manière symétrique et réalisent chacun la même fonction au sein d'un inverseur. Du fait de leur caractéristique de fonctionnement inversée, un transistor est passant alors que l'autre est bloquant. Le schéma électrique d'un tel inverseur CMOS est présenté sur la Figure I - 1(b). En régime établi, il n'y a aucun chemin entre  $V_{dd}$  (l'alimentation positive) et  $V_{ss}$  (la masse), offrant ainsi une faible consommation statique.



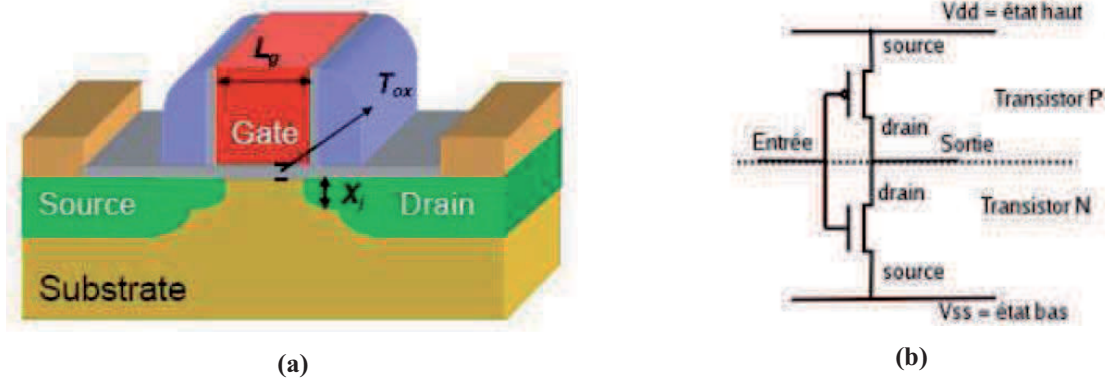


Figure I - 1: schéma en 3 dimensions d'un transistor MOSFET (a) et schéma électrique d'un inverseur CMOS (b).

## I.A.2. Impact des zones dopées sur les performances électriques

Dans la partie précédente nous avons rappelé le principe de fonctionnement d'un transistor MOS et d'un inverseur CMOS. Les performances électriques du transistor dépendent des caractéristiques physiques (dimension, dopage, défauts cristallins) des couches minces le constituant. En particulier, le contrôle des zones dopées (source, drain et grille polysilicium) est primordial pour maintenir des performances électriques optimales. Dans ce qui suit nous précisons les modifications significatives induites par une altération des zones dopées du bore dans le cas du PMOS : effets de canal courts ; SCE et DIBL ainsi que les effets de résistance série.

### I.A.2.(a) Les effets de canaux courts : SCE et DIBL

Lorsque la longueur  $L$  de la grille du transistor diminue, à largeur de grille constante (la largeur de la grille étant sa dimension dans la direction perpendiculaire à la longueur de la grille), plusieurs effets viennent perturber le comportement du transistor MOS dans le régime sous le seuil. En effet, les zones de charge d'espace (ZCE) des jonctions source/canal et canal/drain s'étendent principalement dans le canal (dopage plus faible) et réduisent sa longueur effective ( $L_{\text{eff}}$ ) d'une quantité  $W_{\text{ZCE}}$  (Figure I - 2). Dans le transistor long, le champ vertical de grille commence par désertier le canal et réalise ensuite l'inversion. La diminution de la longueur de grille des transistors entraîne un partage des charges entre la grille et les accès (source et drain). La déplétion étant déjà partiellement induite par les jonctions, l'inversion sera atteinte pour des tensions de grille plus faibles que pour les grilles longues.

Cet effet de canal court direct (SCE pour Short Channel Effect [Yu97]) se traduit alors par un abaissement de la barrière de potentiel entre la source et le drain (Figure I - 3), donc par un abaissement de la tension de seuil ( $V_{th}$ ).

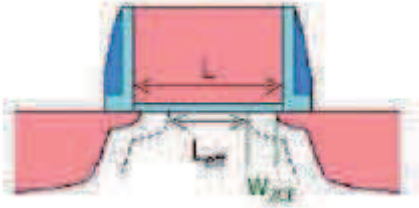


Figure I - 2 Réduction de la longueur du canal  $L$  induite par la présence des zones de charge d'espace (d'épaisseur  $W_{ZCE}$ ) au niveau des jonctions source-canal et canal-drain.

Ce phénomène est accentué par la polarisation du drain ( $V_D$ ) qui va encore abaisser la barrière de potentiel puisque l'extension de la zone de charge d'espace au drain dépend de  $V_D$ . C'est l'effet DIBL pour Drain Induced Barrier Lowering (Figure I - 3).

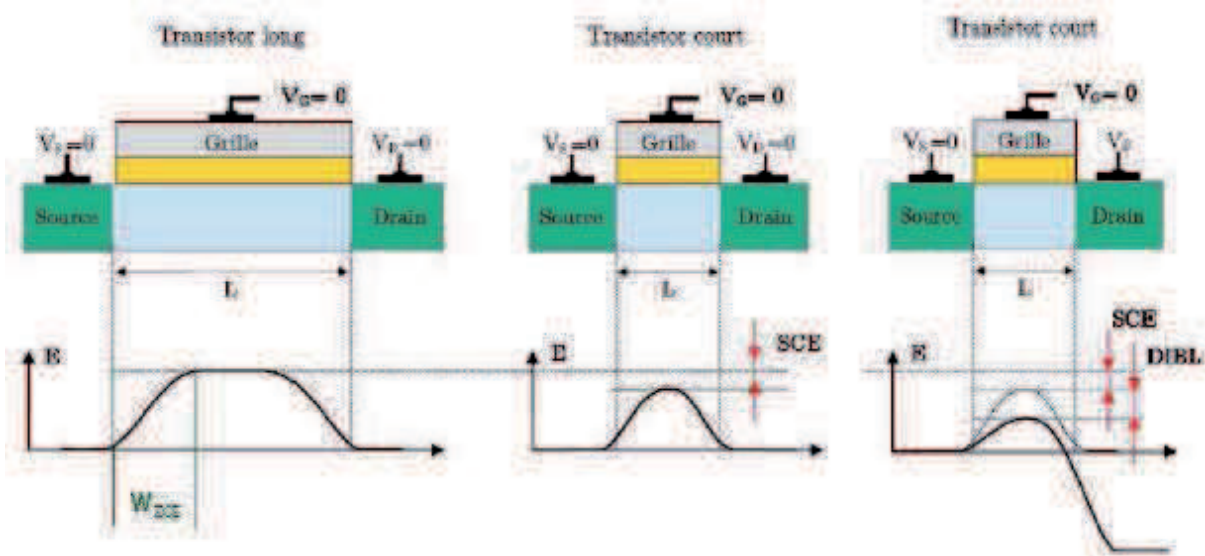


Figure I - 3: Abaissement de la barrière de potentiel source-drain lorsque la longueur du canal est réduite: effet de canal court direct (SCE) et lorsque de le drain est polarisé (DIBL).

Contrôler les dimensions des zones dopées source et drain a un double effet sur la réduction des effets de canaux courts. Tout d'abord, la réduction latérale sous la grille augmente  $L_{eff}$ . Enfin la profondeur de jonction ( $X_j$ ) module la longueur  $L_{eff}$  à travers un effet de champ. En effet, plus la jonction est fine, plus les lignes de champ électrique entre la source et le drain sont longues, ce qui a également pour effet d'augmenter  $L_{eff}$  (Figure I - 4).

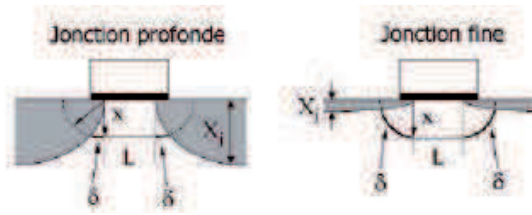


Figure I - 4: Schéma d'une ligne de champ située à une profondeur  $x$  dans le cas d'une jonction profonde et d'une jonction fine. La longueur effective du canal est égale à  $L+2\delta$ .

### I.A.2.(b) Résistances séries

Pour les transistors submicroniques, les effets de résistance série sont une cause significative de perte de performance. La résistance totale d'un transistor peut être décomposée en plusieurs composantes (Figure I - 5): la résistance du canal ( $R_{\text{canal}}$ ), la résistance de recouvrement des extensions sous la grille ( $R_{\text{recouv}}$ ), la résistance des extensions ( $R_{\text{ext}}$ ), la résistance des source-drain ( $R_{\text{S/D}}$ ), la résistance de contact ( $R_{\text{cont}}$ ) et les résistances des interconnexions. Au total 5 résistances séries (les résistances d'interconnexion ne sont pas représentées). La réduction des profondeurs de jonction à dopage égal induit l'augmentation des résistances  $R_{\text{ext}}$  et  $R_{\text{S/D}}$ . Il faut alors augmenter le dopage pour maintenir de faibles niveaux de résistance.

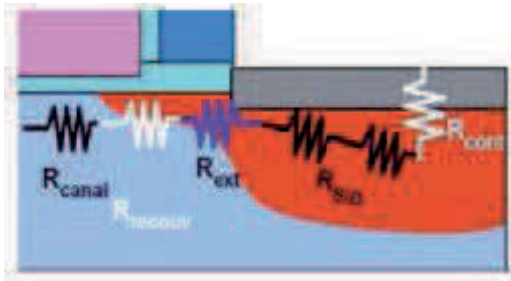


Figure I - 5: Schéma de la décomposition de la résistance d'un transistor entre le canal et le source /drain.

### I.A.2.(c) Etapes de fabrication

Après les étapes d'élaboration des tranchées profondes d'isolation (Shallow Trenches Isolation – STI) et des grilles de poly-silicium, la brique « jonction » est réalisée et cela avant la réalisation des contacts. Les séquences successives des procédés utilisés pour la réalisation de cette brique sont présentées sur la Figure I - 6.

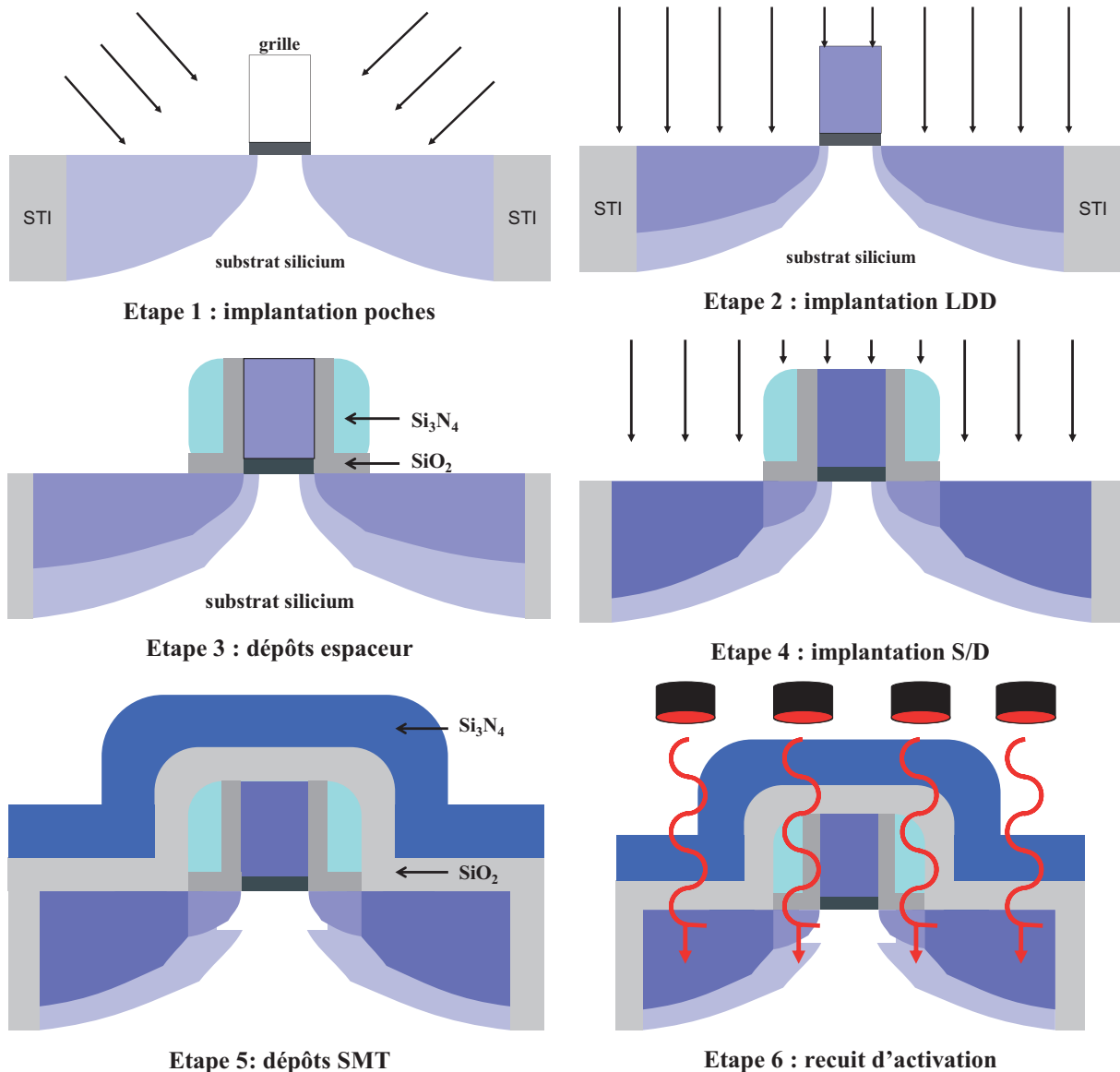


Figure I - 6: étapes de fabrications des zones dopés ainsi que des architectures espaceur et SMT.

*Étape 1 et 2 : implantation des poches et LDD :*

Après la gravure de la grille, les poches sont implantées en premier car ce sont les implantations les plus profondes. Elles servent à éviter le passage du courant (fuites) par un chemin plus profond que le canal: elles évitent la dispersion des lignes de courant. De plus, elles améliorent la délimitation des jonctions source-drain et de leurs extensions. Elles sont implantées avec un angle de l'ordre de 25-45° pour pénétrer sous la grille et englober toutes les jonctions des implantations ultérieures, aussi bien latéralement qu'en profondeur. Le dopant est de type opposé à celui des autres zones dopées (de type N pour un PMOS ou de type P pour un NMOS) et les doses utilisées sont de l'ordre de quelques  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les extensions des source-drain (ou LDD) sont implantées ensuite par auto alignement sur la

grille. De dopage plus faible que les régions source et drain, ils permettent d'avoir un gradient de dopage plus progressif entre la source et le canal (dopé à quelques  $10^{12}$  at.cm<sup>-2</sup>). Ceci permet de réduire les comportements anormaux des charges dus aux forts champs électriques au voisinage de la jonction (porteurs chauds). L'espèce implantée de type N pour un NMOS et de type P pour un PMOS. Les doses utilisées sont de l'ordre de quelques  $1.10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>.

*Etape 3 et 4 : dépôt espaceur et implantation S/D*

Les espaceurs sont formés de part et d'autre de la grille. Ils sont composés typiquement d'un empilement de films oxyde et de nitrure, gravé après son dépôt. La gravure est sélective vis-à-vis du nitrure et dans une moindre mesure du silicium. De fait, pour éviter de dégrader le substrat, l'oxyde est utilisé comme couche d'arrêt. Cette architecture permet notamment d'éloigner les régions source et drain de la grille lors de leur implantation (réalisée en auto alignement avec ces espaceurs). Les doses utilisées dans les technologies 65nm sont de l'ordre de quelques  $10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

*Etape 5 : Les dépôts de la technique de mémorisation du stress (Stress Memorization Technique SMT)*

La technique SMT consiste à déposer une bicouche d'oxyde et de nitrure de silicium sur un dispositif et à appliquer un recuit permettant le transfert du stress du film SMT à la grille du transistor [Ort06]. Cette technique est utilisée pour augmenter les performances électriques du NMOS uniquement en appliquant un stress à la grille, bien qu'elle soit déposée à la fois sur le PMOS et NMOS dans un schéma d'intégration faible cout.

*Etape 6 : recuit d'activation*

Ce traitement thermique permet de former les jonctions par recristallisation en phase solide (Solid Phase Epitaxial Regrowth – SPER), et ainsi d'obtenir un niveau acceptable de défauts au niveau des jonctions et de transférer le stress des couches SMT vers la grille (dans le cas des NMOS). En outre, ce recuit conduit à l'obtention d'un profil de dopage plat et homogène dans la grille du transistor par la diffusion accélérée dans les joints de grains [Cho85]. Enfin le recuit d'activation augmente l'activité des dopants (c'est-à-dire les positionner en site substitutionnel où ils sont électriquement actifs). Néanmoins, au cours de ces traitements à haute température, les profils de dopants (c'est-à-dire leur répartition dans le matériau) sont déformés à cause du phénomène tout à fait général de la diffusion thermique et/ou d'exo-diffusion. Entre autres choses, ces phénomènes de diffusion sont particulièrement

## *Chapitre I*

critiques pour le contrôle des performances électriques du transistor notamment par les effets de canal court, porteur chaud, fuites et résistances cités plus haut.

## **I.B. Impact de l'exo-diffusion du bore sur les performances du transistor**

### **I.B.1. Introduction**

Maintenant que nous avons rappelé le fonctionnement d'un transistor ainsi que défini les diverses zones et couches minces qui le constituent nous sommes à même de mieux comprendre l'impact du phénomène d'exo-diffusion. Sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes de bore initialement implantés dans les matériaux silicium et poly-silicium peuvent se déplacer, on parle alors de diffusion. Durant leur déplacement, les atomes de bore peuvent entrer en contact avec d'autres couches/zones du transistor. Sous certaines conditions, ceux-ci peuvent se déplacer depuis le matériau initial vers le matériau en contact, on parle alors d'exo-diffusion. Comme nous pouvons le constater sur la Figure I - 7 les zones silicium du PMOS (S/D et LDD) ainsi que le poly-silicium de grille sont toutes dopées bore (dans différentes proportions) et sont également en contact avec une ou plusieurs couches d'oxyde. De fait, durant le recuit d'activation, et conjointement à la diffusion dans le silicium, le bore peut exo-diffuser depuis la zone dopée vers l'oxyde. Ce phénomène peut modifier la répartition du dopage et par conséquent les performances électriques du transistor. Comme nous allons le voir, son intensité dépend au premier ordre de la diffusivité du bore dans l'oxyde. De plus, nous verrons que la diffusion du bore dans l'oxyde est modulée par les films nitrure. Avant d'énumérer les différents cas d'exo-diffusion dans le PMOS il convient donc de rappeler dans un premier temps l'origine physique de l'influence du nitrure sur l'exo-diffusion.

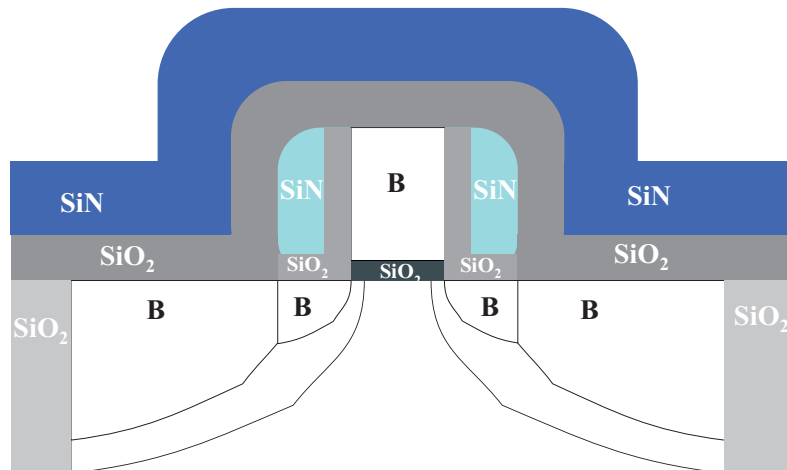


Figure I - 7 : schéma de répartition des zones dopées bore et des films oxyde (SiO<sub>2</sub>) et nitrure (SiN). On note que les zones dopées sont systématiquement en contact avec un film d'oxyde.

## I.B.2. Principe de l'exo-diffusion du bore

Ce phénomène dépend de trois facteurs fondamentaux : la diffusivité dans la zone dopée (poly-silicium ou silicium cristallin), l'interface entre les matériaux, et la diffusivité dans l'oxyde. Ces points seront abondamment discutés dans le chapitre II. Un des aspects clefs est que la diffusivité dans l'oxyde est particulièrement modulée par la présence de film nitrure. Pour mieux comprendre ce phénomène nous terminerons par un exemple d'exo-diffusion dans le cas d'un empilement de couches mince nitrure/oxyde/silicium.

### I.B.2.(a) La diffusivité dans le silicium et poly-silicium

La compréhension de la diffusivité des dopants dans le silicium a fait des progrès notables ces dernières années en particulier avec la diffusion accélérée et transitoire (Transient Enhanced Diffusion – TED). Cette diffusion accélérée est générée par les excès d'interstitiels créés lors de l'implantation des dopants [Sto97]. Le bore diffusant par mécanisme interstitiel, la TED peut être jusqu'à  $10^7$  fois plus rapide que la diffusion à l'équilibre et se manifeste aux premiers instants d'un recuit thermique. De plus la co-implantation de dopant comme le germanium ou le fluor peut augmenter encore de manière significative la diffusivité [Duf04].

La diffusivité des dopants dans le poly-silicium est plus importante que dans le silicium cristallin d'un facteur 10 à 100 [Buo83]. Cette différence s'explique par la très forte



diffusivité dans les joints de grain, régions à très forte densité de défauts. Un grain ayant la même structure que le silicium monocristallin, les mêmes mécanismes gouverneront la diffusion [Kam72].

### I.B.2.(b) L'interface oxyde/silicium

Les interfaces représentent un cas particulier dans l'étude des couches minces. La présence sur la surface du substrat avant dépôt de nombreuses liaisons pendantes [Jin95] et de contaminants dans la chambre de dépôt (C, N, H, etc....) inévitables même dans des conditions de fabrication d'une salle blanche, induisent des irrégularités physico-chimiques entre le matériau déposé (oxyde) et le substrat (silicium) (Figure I - 8). Ces interfaces ont donné lieu à de nombreuses études, notamment à cause de leur rôle de passivation [Ste09]. Cependant ces irrégularités peuvent également représenter une zone de discontinuité pour la diffusion. En fonction des caractéristiques du dépôt d'oxyde ce phénomène peut modifier le transfert de matière entre les deux matériaux et dans certain cas le favoriser [Chi01, Duf03].

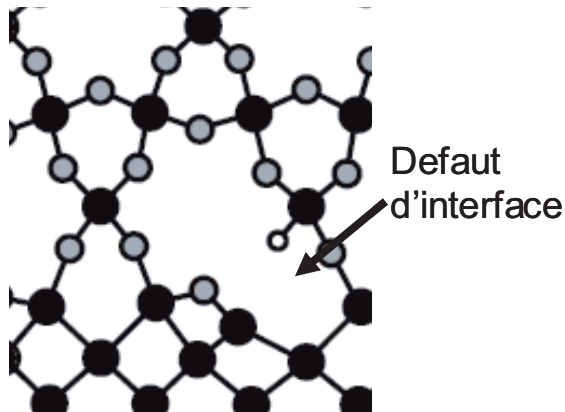


Figure I - 8: Schéma d'une interface oxyde silicium. En fonction des conditions de dépôt, des défauts peuvent être générés à l'interface entre les deux matériaux.

### I.B.2.(c) La diffusivité du bore dans l'oxyde

Les études réalisées sur la diffusion du bore dans les oxydes de silicium ont mis en évidence [Aoy99, Sha85, Fai98] dans le cas de recuits d'activation sous dihydrogène ( $H_2$ ) une augmentation de la diffusivité du bore dans l'oxyde. En effet, la particularité des films d'oxyde vis-à-vis de la diffusion du bore est que la diffusivité dépend de la concentration d'hydrogène dans le film durant le recuit d'activation. Comme on peut le voir sur la Figure I - 9 plus la quantité d'hydrogène est importante dans la chambre de recuit et plus la diffusivité du bore augmente. Ces études ont également montré que cette élévation de la diffusivité du

bore a pour conséquence une augmentation de la quantité de bore pouvant exo-diffuser du silicium vers l'oxyde.

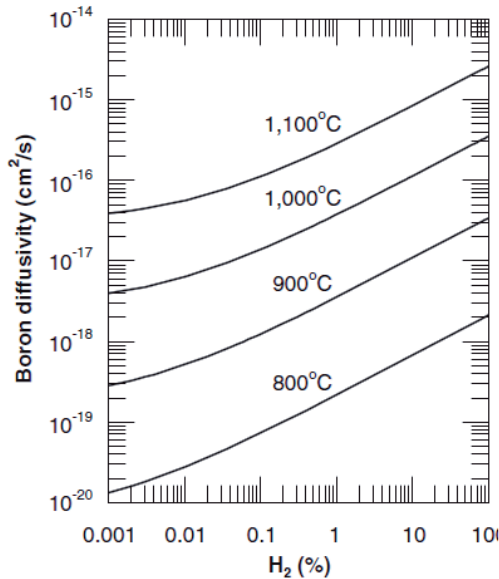


Figure I - 9: Diffusivité effective du bore dans un oxyde thermique en fonction de la quantité de H<sub>2</sub> présente dans la chambre durant le recuit d'activation [Jon08].

Les recuits de cette thèse sont réalisés sous une atmosphère O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, mais en présence d'espaceur latéral et de SMT à forte teneur en hydrogène ce phénomène a pris une nouvelle importance vis-à-vis de la répartition des dopants. En effet, les oxydes et nitrures de l'espaceur et du SMT sont déposés par CVD à basse température et de fait contiennent une grande quantité d'hydrogène [ava95, The90], contrairement aux oxydes de grilles fabriqués par oxydation du silicium. De plus, les nitrures ont la particularité, en fonction des processus de dépôt, de moduler la diffusivité de l'hydrogène, ce qui peut induire une rétention de l'hydrogène dans les couches de matériau du transistor (dans notre cas l'oxyde). Cet effet, appelé effet « capping » [Koh04], implique que la quantité de bore échangée entre les zones dopées et l'oxyde ne dépend plus des gaz utilisés lors du recuit, mais des interactions entre les matériaux nitrure et oxyde utilisés dans les étapes (briques) de fabrication des espaceurs et SMT. L'étude de cet effet « capping » est à l'origine d'une partie importante de nos travaux présentés dans ce manuscrit. Il s'agit d'étudier le système d'échange d'hydrogène entre deux matériaux présentant, comme nous le verrons, une variété de propriétés physico-chimiques régulant l'hydrogène en fonction des modes de dépôts.

### I.B.2.(d) L'empilement nitrure/oxyde/silicium

Pour mieux comprendre l'impact des empilements nitrure/oxyde sur l'exo-diffusion il faut raisonner sur une vue en coupe du transistor (empilement à une dimension), par exemple

l'empilement nitrure/oxyde/silicium situé au niveau de l'espaceur [Mor05] (Figure I - 10 (a)). Pour identifier l'impact de chaque matériau de l'empilement nous allons comparer les profils de bore après un recuit d'activation dans les trois empilements : silicium dopé, oxyde/silicium dopé, nitrure/oxyde/silicium dopé (Figure I - 10 (b)).

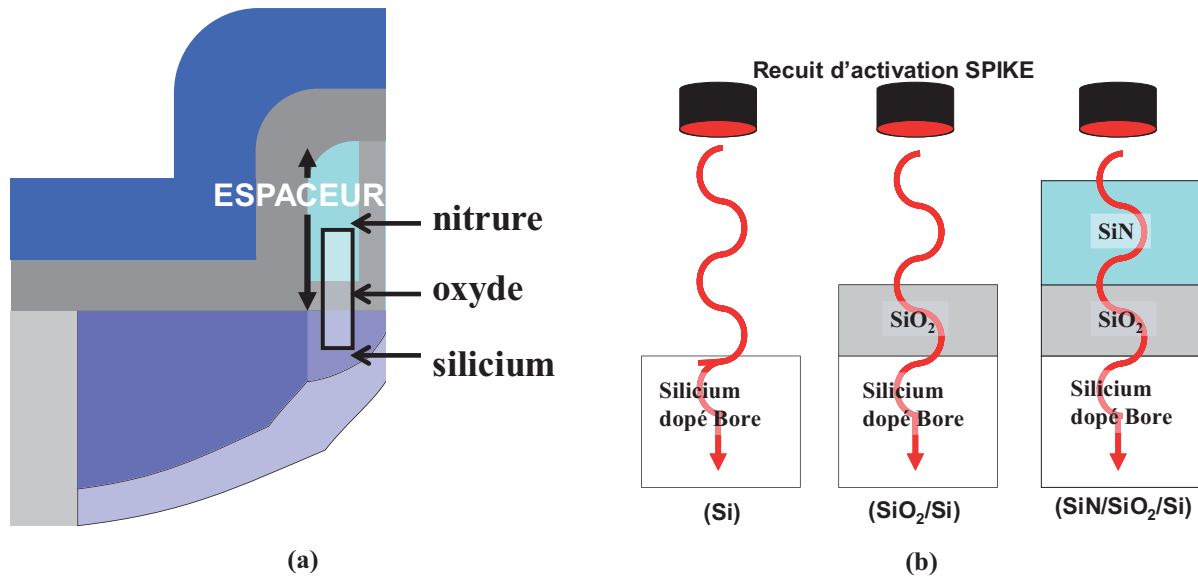


Figure I - 10: Expérience réalisée pour différencier l'impact de chaque matériau d'un empilement nitrure/oxyde/silicium sur l'exo-diffusion du bore [Mor05]. L'empilement choisi correspond à l'architecture espaceur (a). Nous comparons les profils de bore obtenus pour trois empilements correspondant respectivement au silicium dopé seul, oxyde/silicium dopé, nitrure/oxyde/silicium dopé (b).

Les atomes de bore, initialement implantés dans la partie silicium, vont diffuser dans les différentes couches de l'empilement durant le recuit d'activation (silicium, interface SiO<sub>2</sub>/Si et oxyde). En comparant les profils mesurés par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) pour chaque empilement (Figure I - 11), on note que les profils pour les empilements Si et SiO<sub>2</sub>/Si sont identiques dans le silicium. A l'inverse, dans le cas où une couche de nitrure est déposée sur l'oxyde (SiN/SiO<sub>2</sub>/Si), la profondeur maximale de bore a diminué. De plus, cet effet est corrélé avec une augmentation de la concentration de bore dans l'oxyde.

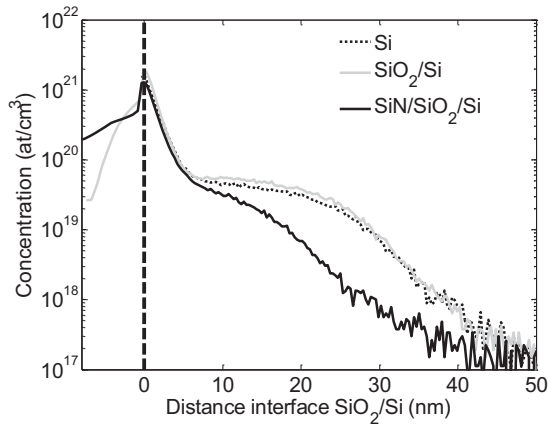


Figure I - 11: profils de bore dans un échantillon à une dimension après un recuit d'activation spike [Mor05]. L'origine correspond à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Dans le cas où l'oxyde est surmonté d'une couche de type nitrure la concentration de bore a diminué dans le silicium et augmenté dans l'oxyde, dans ce cas le bore a exo diffusé massivement depuis le silicium vers l'oxyde.

Cette expérience montre que le phénomène d'exo-diffusion dépend principalement de la présence d'un nitrure sur l'oxyde. Dans ce cas, l'hydrogène retenu dans l'oxyde, situé en dessous, augmente la diffusivité du bore et donc l'exo-diffusion depuis le silicium vers l'oxyde. En l'absence de nitrure l'hydrogène dégaze rapidement à l'extérieur de l'empilement et la diffusivité du bore demeure trop faible pour influencer notablement la zone dopée. Ce modèle proposé par Kohli [Koh04a] est schématisé sur la Figure I - 12.

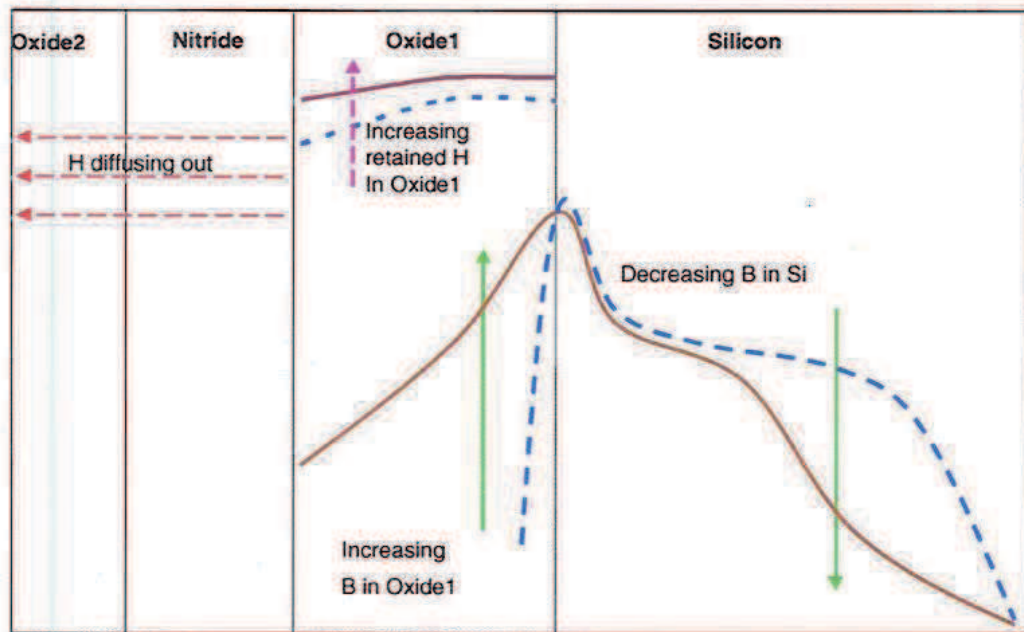
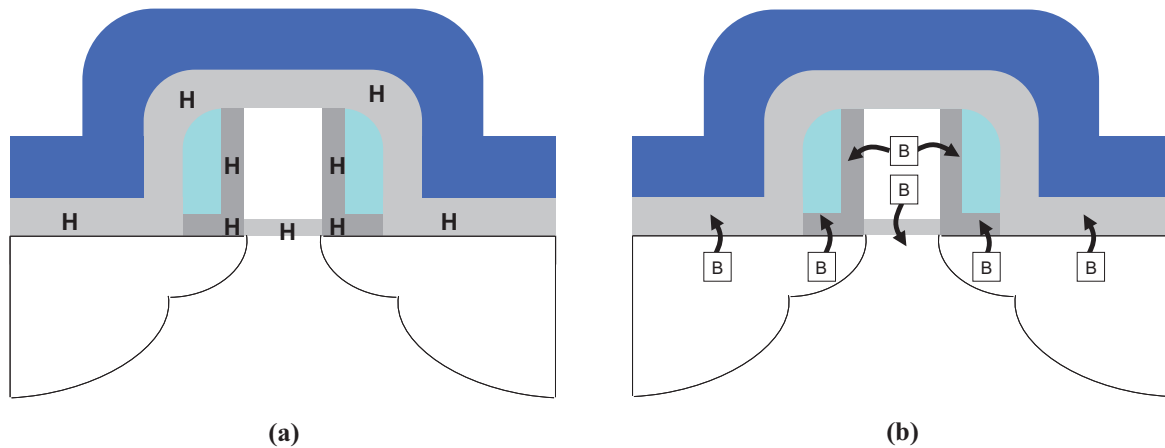


Figure I - 12: schéma de l'effet des matériaux nitrure et oxyde sur l'exo-diffusion du bore depuis le silicium dopé vers l'oxyde. Le nitrure retient l'hydrogène dans l'oxyde durant le recuit ce qui augmente la diffusivité du bore [Koh04a].

## I.C. L'exo-diffusion bidimensionnelle dans le PMOS

Nous avons expliqué dans le paragraphe précédent que l'empilement de couches matériaux nitrure/oxyde augmente l'exo-diffusion du bore, à cause d'une augmentation significative de l'hydrogène dans l'oxyde. Revenons à présent au cas du transistor en 2D (Figure I - 13). Dans ce dispositif, les zones dopés bore du PMOS sont systématiquement en contact avec un oxyde (thermique pour la grille et CVD pour l'espaceur et la SMT). De plus, les films oxydes sont recouverts par une ou plusieurs couches de nitrure de différentes natures. Durant le recuit d'activation cette configuration particulière va augmenter la concentration d'hydrogène présent dans les couches d'oxyde par rapport à un transistor sans nitrure (Figure I - 13 (a)). Par conséquent, la diffusivité du bore peut augmenter dans toutes les couches d'oxyde et favoriser le phénomène d'exo-diffusion (Figure I - 13 (b)).



**Figure I - 13: impact des matériaux oxyde et nitrure sur l'hydrogène encapsulé dans l'architecture du transistor durant le recuit d'activation (a). L'hydrogène va augmenter la diffusivité du bore dans l'oxyde et modifier ainsi le dopage du silicium par exo-diffusion (b).**

Cependant, les différents cas possible d'exo-diffusion dans le transistor PMOS dépendent de nombreux facteurs, des spécificités de la zone dopée (diffusion, répartition de la concentration) et de la nature des matériaux oxyde et nitrure. De fait, nous pouvons distinguer deux groupes en fonction de la zone de dopage : la grille d'une part et les zones sources/drain d'autre part.

### **I.C.1. Exo-diffusion depuis la grille**

Le poly silicium de grille est caractérisé par une concentration de bore importante. En effet le processus de dopage est auto aligné sur celui des sources et drain ( $\sim 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). Nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'exo-diffusion du bore dans l'oxyde de grille. Ce cas a déjà été largement étudié tant au niveau des performances électriques que des modèles physiques [Fair97, Wu99, Sha85, Aoy99]. Il est également à la base des connaissances acquises sur l'impact de l'hydrogène sur la diffusion du bore dans les oxydes. Après avoir exo-diffusé dans l'oxyde de grille à partir du poly-silicium, le bore présent dans l'oxyde peut atteindre le canal situé en dessous. Ce phénomène est équivalent à un dopage du canal qui entraîne un décalage de la tension de seuil très importante. Dans les technologies récentes (90nm et en deçà) cet effet est minimisé par la nitruration des oxydes de grille. Ce traitement a d'abord pour objectif la réduction des courants de fuite à travers l'oxyde de grille par la passivation des défauts. Il augmente également la capacité diélectrique qui module l'effet de champ du transistor. La nitruration est actuellement réalisée par plasma qui permet d'introduire une quantité importante d'azote dans le volume de l'oxyde. L'azote se fixe préférentiellement sur les sites de diffusion du bore dans l'oxyde (liaisons O-N) augmentant de manière significative l'énergie d'activation de diffusion du bore [Eli98, Kri96, Wri96, Rig01].

### **I.C.2. Exo-diffusion depuis les LDD et S/D**

La spécificité de ces zones vis-à-vis de l'exo-diffusion du bore tient au fait qu'à la différence de l'oxyde de grille, l'oxyde utilisé dans les processus SMT ou espaceur est obtenu par dépôt. Ceci implique qu'il contient une quantité importante d'hydrogène avant le recuit d'activation et que la qualité de l'interface est réduite. La répartition du bore, dans les zones LDD notamment, est concentrée sur une épaisseur de quelques nanomètres en contact avec l'oxyde ce qui rend ces zones particulièrement sensibles aux effets d'exo-diffusion. Or, la répartition du dopage dans les zones LDD et S/D doit être contrôlée rigoureusement tant en terme de dose qu'en terme de taille de zone de bore actif, à cause notamment des effets de canaux courts (section (I.A.2.(a))). La perte de dose peut donc induire des modifications importantes des caractéristiques électriques du transistor comme on peut le voir sur les tracés Ion/Ioff de la Figure I - 14 (on trace les caractéristiques de courant du transistor bloqué en fonction des

courants de saturation, ceci pour des transistors des longueurs différentes). Cette figure compare les résultats obtenus sur deux types de transistors PMOS, l'un avec une étape de dépôt SMT (oxyde et nitrure) et le deuxième sans (référence). On note que dans le cas avec SMT, c'est-à-dire avec un empilement oxyde/nitrure présent sur les zones dopées lors du recuit, le tracé s'est décalé sur la gauche. Cela signifie que les performances sont dégradées. Dans ce cas il a été montré [Ort06] que la dégradation observée est causée par une perte de dose dans les zones LDD. Cependant, d'autres études ont montré que l'exo-diffusion du bore au niveau des zones LDD et S/D peut améliorer les performances électriques du PMOS. Pour illustrer cette apparente contradiction nous présentons sur la Figure I - 15 une simulation en deux dimensions de la répartition de la dose de bore dans les zones S/D et LDD avec et sans exo-diffusion. Dans le deuxième cas les zones sont plus resserrées, ce qui implique que les effets de canaux courts sont minimisés.

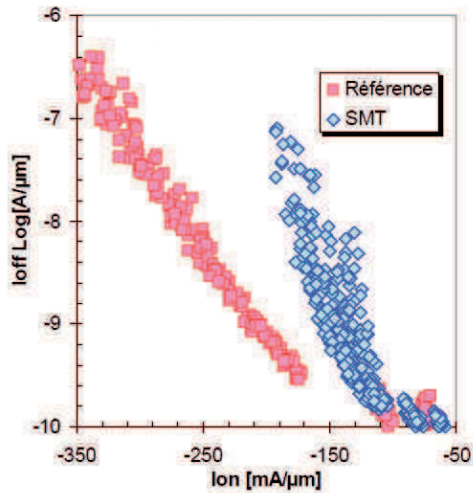


Figure I - 14: Courbe de mérite  $I_{on} / I_{off}$  mesuré sur deux architectures de transistor. La référence correspond à un transistor sans les étapes de dépôt SMT (oxyde et nitrure). Lorsque cette étape est réalisée la courbe est décalée sur la droite ce qui montre que les performances électriques du transistor sont dégradées. Ce phénomène est induit par la perte de dose du bore dans le substrat par exo-diffusion.

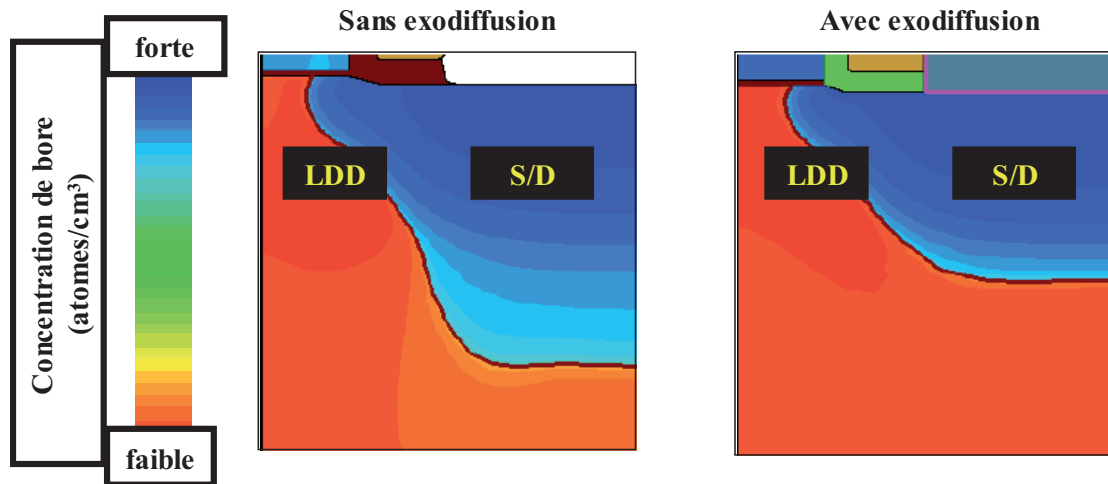
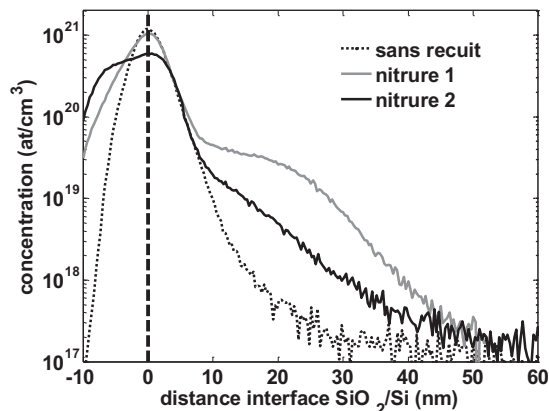


Figure I - 15: simulation TCAD en 2D de l'impact du pompage de dose par l'oxyde sur la répartition de la dose après recuit dans le LDD et le Source/Drain. Dans cette simulation l'exo-diffusion est approximée par une ségrégation équivalente à la perte de bore.

Ce qu'il faut retenir ici, c'est que l'influence positive ou négative de l'exo-diffusion du bore depuis les zones S/D sur les performances électriques dépend au premier ordre de la quantité de bore transférée. Nous avons expliqué précédemment que la diffusivité du bore dans l'oxyde dépend de la concentration d'hydrogène. Ces dernières années de nombreuses études ont permis de mettre en évidence le rôle des films de nitrure et d'oxyde dans la modulation de la concentration d'hydrogène dans les dispositifs CMOS en fonction des techniques utilisés lors du dépôt [Ben06]. En effet, les processus utilisés peuvent varier grandement d'une génération de transistor à une autre, ou même entre les étapes de fabrication. Pour illustrer ce dernier point, notons que le dispositif utilisé comme exemple dans ce chapitre (technologie 45nm) utilise un procédé four pour l'empilement espaceur et un procédé de dépôt assisté par plasma pour l'empilement SMT. On peut voir sur la Figure I - 16 qu'en fonction du type de dépôt du film nitrure, la perte de dose dans le substrat peut effectivement varier de manière importante après recuit.



**Figure I - 16: profils de bore obtenus après recuit spike pour différents type de dépôt du film nitrure. En fonction de ses propriétés physico-chimique vis-à-vis de l'hydrogène le nitrure impacte différemment l'intensité de l'exo-diffusion.**

Par conséquent, l'objectif de cette étude est de développer un modèle permettant de rendre compte de l'intensité du phénomène d'exo-diffusion du bore en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux utilisés dans les dispositifs PMOS. Néanmoins pour réaliser cet objectif il faut prendre en compte une quantité importante de paramètres physico-chimiques que ce soit pour la diffusion ou la cinétique de l'hydrogène. Nous faisons le choix de centrer notre étude sur l'oxyde et donc de simplifier le modèle de diffusion du bore dans le silicium. En effet le modèle final ainsi développé pourra être implanté dans le simulateur industrielle TCAD (Sprocess de Synopsis). Ces travaux sont prévus dans le cadre du programme FP7 ATEMOX.



## I.D. Conclusion et objectif des travaux

Ce chapitre a permis de préciser la problématique des phénomènes d'exo-diffusion observés dans les dispositifs PMOS. En particulier, nous avons montré par quels mécanismes ce phénomène peut modifier les performances électriques du transistor en bien ou en mal. Durant le recuit d'activation le bore implanté dans le substrat silicium peut diffuser en direction des couches d'oxydes présentant une interface en contact avec le silicium. Il en résulte une perte de dose dans les zones de dopage. Dans le cas particulier des technologies étudiées dans cette thèse, la répartition du bore dans les zones dopées source et drain est un facteur clef pour optimiser les performances électrique du transistor. Notre objectif est donc maintenant de déterminer les facteurs physico chimique influençant l'exo-diffusion du bore dans les oxydes, de manière à moduler à dessein son intensité. Pour réaliser cet objectif il faut avant tout saisir l'influence de la nature des films de nitrure et oxyde sur la cinétique de l'hydrogène. Nous avons rappelé que le rôle de l'hydrogène dans l'augmentation de l'exo-diffusion du bore a déjà été mis en évidence dans la littérature depuis ces vingt dernières années du fait de son influence sur la diffusivité du bore dans l'oxyde à partir de la grille polysilicium. Dans ces conditions, l'intensité du phénomène d'exo-diffusion du bore dépend des caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés dans l'architecture PMOS. La difficulté principale de notre étude est ainsi identifiée : coupler dans un même modèle physique la cinétique chimique de l'hydrogène et la diffusion du bore dans un empilement nitrure/oxyde/silicium. De par l'originalité de ce modèle (coupler la diffusion du bore et la cinétique de l'hydrogène) nous serons amenés à faire un certain nombre de simplifications et en particulier en ce qui concerne la diffusivité du bore dans le silicium.



## Chapitre II : Modèle physique et numérique

Le but de ce chapitre est de présenter d'une part l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu dans le mécanisme d'exo-diffusion du bore du silicium vers les oxydes encapsulés par des nitrures et d'autre part le modèle numérique associé. Dans une première partie, nous présentons un résumé des principaux mécanismes de la diffusion du bore dans un empilement oxyde silicium à partir des études menées sur les oxydes de grille. Ce mécanisme de diffusion modulé par des défauts chimiques (les liaisons OH), qui a permis de rendre compte avec précision des effets observés dans les oxydes de grille, n'est pas suffisant pour décrire les variations de diffusion du bore quel que soit la nature des matériaux utilisés dans un empilement nitrure/oxydes/silicium. En effet, ce sont les différences physico-chimiques des matériaux employés qui sont au premier ordre responsables de l'augmentation de la diffusivité, en particulier la concentration en liaisons OH dans l'oxyde. Il convient donc de décrire les mécanismes de cinétique chimique en phase solide qui gouvernent les concentrations en liaisons hydrogène lors des traitements thermiques. C'est ce que nous explicitons dans une deuxième partie en décrivant la modulation des concentrations de défauts hydrogénés par la cinétique chimique particulière d'un empilement nitrure sur oxyde. Après avoir posé les différentes équations physiques, un modèle global incluant le bore et l'hydrogène sera proposé en troisième partie pour rendre compte de l'influence des matériaux de l'empilement sur la diffusion du bore dans l'oxyde. La quatrième partie détaille les opérations de discrétisation de ces équations selon la méthode des différences finies.

## II.A. Diffusion du bore

Le déplacement des atomes, ions ou molécules dans un milieu, que celui-ci soit solide (cristallin ou amorphe), liquide ou gazeux, sans l'action d'un champ, est appelé de manière générale diffusion. La diffusion est la migration des espèces chimique sous l'effet de l'agitation thermique. De manière générale on observe un flux des constituants des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations. D'un point de vue phénoménologique, et au premier ordre, ce phénomène est régi par une loi de Fick. La diffusion du bore s'effectue principalement par sauts entre les défauts, quelque soit le type de matériaux traversés. Notre étude est réalisée sur des empilements de matériaux amorphes avec une espèce bore préalablement implantée dans le substrat. Nous allons dans un premier temps rappeler les concepts des mécanismes de diffusion avant de détailler le cas particulier de la diffusion du bore dans les différentes couches traversées : silicium Si cristallin, oxyde de silicium SiO<sub>2</sub>, nitrure de silicium amorphe SiN et les interfaces SiN/SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/Si.

### II.A.1. Concept basique

Au cours de son déplacement, l'espèce diffusante saute d'un site à un autre, la diffusivité effective  $D$  (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) dépend de la température en suivant une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{II - 1}$$

Dans cette équation,  $T$  est la température absolue en Kelvin,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $D_0$  le paramètre de diffusion pré-exponentiel de l'espèce diffusante. La différence entre la théorie d'écoulement d'un fluide/gaz (équation de Navier Stokes) et la diffusion est la dépendance du flux de matière au gradient de concentration comme on peut le voir avec l'exemple suivant [Jon08]. Considérons un profil de concentration à  $t = 0$  illustré sur la Figure II - 1. Si l'agitation thermique permet à 20% des atomes de sauter d'un site à un autre pour chaque unité de temps, 10% des atomes vont aller à droite et 10% a gauche à  $t = 1$ . Si cette opération se répète à chaque pas de temps et pour chaque position, la zone de forte concentration aura plus de sauts à l'extérieur que de saut à l'intérieur. Le bilan de l'agitation thermique est un étalement graduel du profil. Au bout d'un temps suffisamment long, le profil tend vers un niveau moyen de concentration.

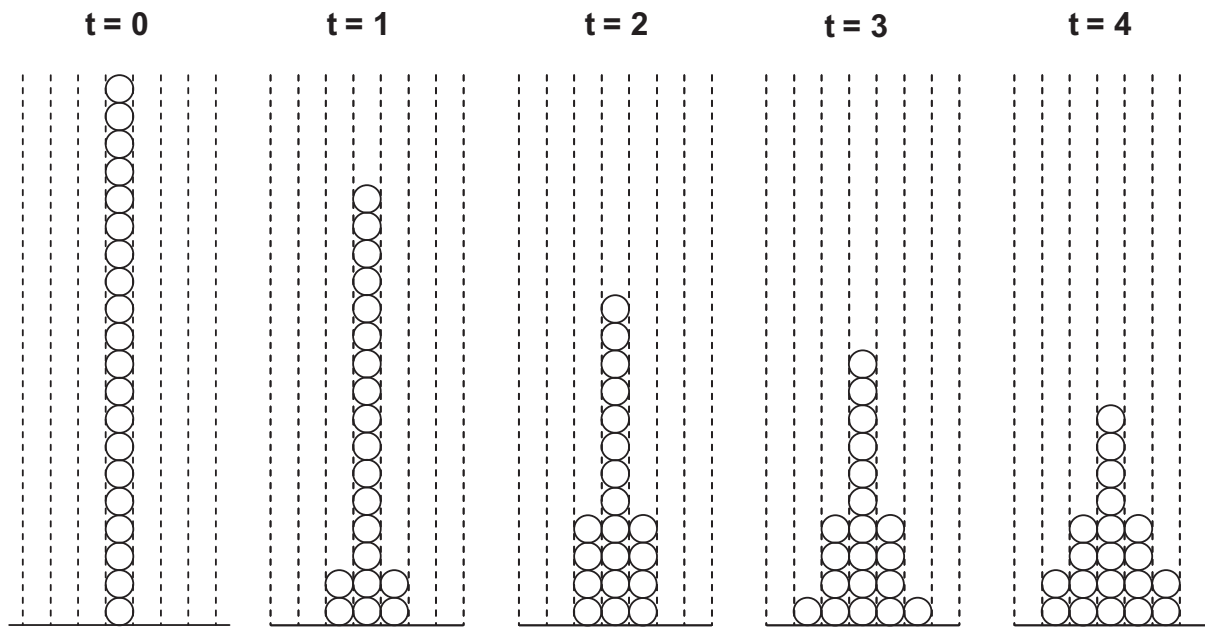


Figure II - 1 : profil d'atome obtenu après des déplacements successifs. Le profil de concentration initiale à  $t = 0$  subi un étalement sous l'effet du gradient de concentration [Jon08].

Pour rendre compte mathématiquement de l'effet observé sur la Figure II - 1, la première loi de Fick stipule que le flux d'impureté  $J$  (nombre d'atomes traversant l'unité de surface par unité de temps) est proportionnel (en valeur absolue) au gradient de concentration  $C$  de l'impureté, selon l'équation :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}(C) \quad \text{II - 2}$$

Le signe "-" de l'équation II - 2 traduit le fait que la diffusion a lieu des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations, ce qui tend à une homogénéisation pour minimiser l'énergie du système. Par définition, le coefficient de proportionnalité  $D$  est le coefficient de diffusion. Le flux est généralement exprimé en atomes par centimètre carré et par seconde ( $\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et les concentrations en nombre d'atomes par centimètre cube ( $\text{at.cm}^{-3}$ ). Il faut bien réaliser que le flux est une grandeur vectorielle et donc, dans le cas le plus général d'un milieu anisotrope,  $D$  est un tenseur. De fait, le flux n'est pas nécessairement parallèle au gradient de concentration. Néanmoins, étant donné que le silicium et les films de  $\text{SiO}_2$  sont considérés isotropes, le flux donné par la première équation de Fick est parallèle au gradient de concentration. Nous considérons dans la suite uniquement le cas unidimensionnel pour lequel la première loi de Fick se réduit à :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{II - 3}$$

Un simple bilan de matière conduit à l'équation de conservation (ou équation de continuité) suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{II - 4}$$

Si D peut être considéré comme indépendant par rapport à la concentration, et donc indépendant de x et de t, dans l'hypothèse d'une diffusion sous le seul effet d'un gradient de concentration, l'équation II - 4 conduit à la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{II - 5}$$

L'équation II - 5 est une équation aux dérivées partielles de type « parabolique ». Elle possède des solutions analytiques pour les conditions initiales particulières détaillées dans la suite.

### II.A.1.(a) Diffusion avec une dose initiale fixe

Le premier cas correspond à une espèce diffusante déposée à l'instant initial sous forme d'un film de dose total Q (at.cm<sup>-2</sup>). Si la profondeur x (m) de pénétration est très grande devant l'épaisseur du film initial, le profil de concentration suit une loi gaussienne:

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{II - 6}$$

$$Q = \int_0^{\infty} C(x) dx \quad \text{II - 7}$$

### II.A.1.(b) Diffusion avec une concentration superficielle constante

Il s'agit ici du cas où une source extérieure infinie permet de maintenir à la surface de l'échantillon une concentration constante C<sub>0</sub>. La solution de la deuxième équation de Fick (II - 6) fait alors appel à la fonction erreur complémentaire (erfc) :

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right) \quad \text{II - 8}$$

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-\eta^2) d\eta \quad \text{II - 9}$$

La Figure II - 2 montre les profils obtenus en utilisant les équations II - 6 et II - 8, pour un même couple de coefficient (D, t). Les intégrales des profils de concentrations sont égales. On remarque que les profils sont très différents à l'origine des abscisses en échelle linéaire.

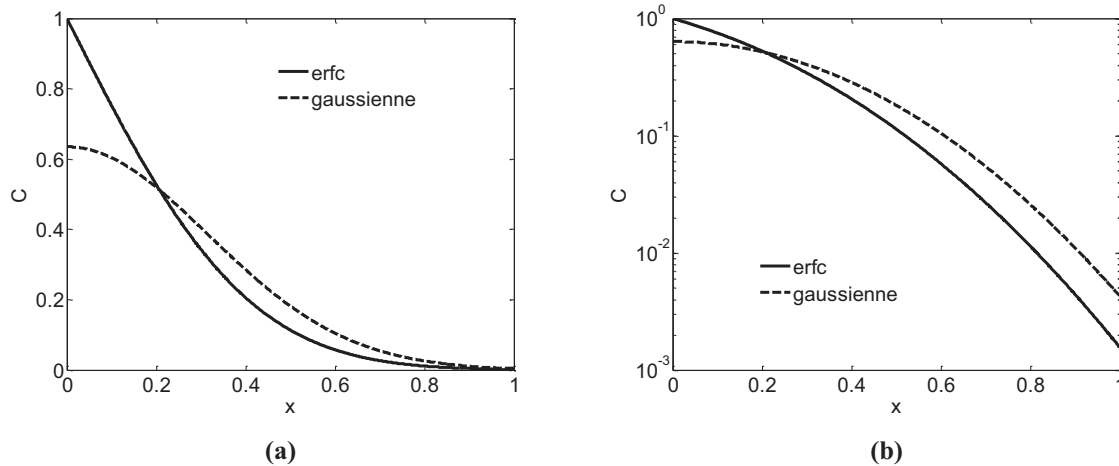


Figure II - 2 : profils de concentrations erfc et gaussien obtenus pour les deux conditions initiales définies dans le texte en échelle linéaire (a) et en échelle logarithmique (b).

## II.A.2. Diffusion dans le silicium

La diffusion du bore dans le silicium est un phénomène fondamental en microélectronique, cet espèce chimique étant largement utilisée dans le dopage des transistors PMOS (S/D, LDD) et NMOS (poche). De fait, ces mécanismes ont été énormément discutés dans la littérature [Mathiot]. Cette étude porte principalement sur la diffusion du bore à partir du silicium dans l'oxyde c'est pourquoi nous avons centré notre attention sur la diffusivité dans l'oxyde et que le modèle physique de diffusion du bore dans le silicium sera simplifiée. Pour comprendre ces simplifications ainsi que les hypothèses associées il convient de rappeler quelques principes fondamentaux de la diffusion. Le bore diffuse principalement dans le silicium par l'intermédiaire de défauts présents dans le réseau cristallin. Ces défauts peuvent être des interstitiels (insérés en dehors des sites du réseau) ou des lacunes (sites vacants). Le bore diffuse préférentiellement par l'intermédiaire des interstitiels, comme on peut le voir sur la figure II - 3 le bore saute de proche en proche de site interstitiel en site interstitiel et peut ainsi parcourir aisément des distances importantes, ce mécanisme est schématisé sur la.

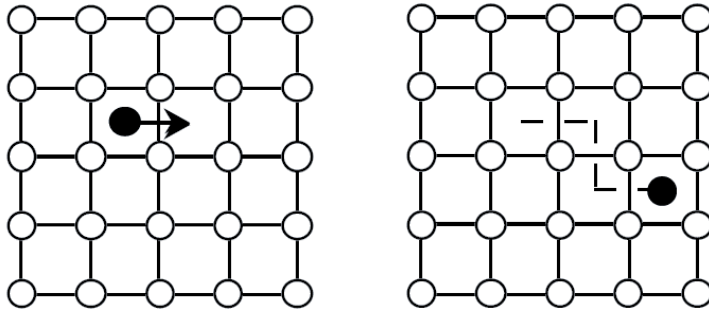


Figure II - 3: Diffusion assistée par les interstitiels.

Dans des conditions idéales, le système est à l'équilibre, la diffusivité du bore dans le silicium est obtenue en sommant les diffusivités respectives des mécanismes mis en jeu :

$$D(B)_{Si} = D_I^* + D_V^* \quad \text{II - 10}$$

Où les coefficients  $D_I^*$  et  $D_V^*$  correspondent respectivement aux coefficients de diffusivités à l'équilibre pour les mécanismes interstitiels et lacunaires. Cette formulation de la diffusivité nécessite que la concentration de bore dans le silicium  $[B]_{Si}$  soit inférieure à une concentration de saturation  $C_s$  du matériau et que les concentrations de défauts soient à l'équilibre. Dans la pratique ces conditions ne sont jamais réalisées, les méthodes de fabrications industrielles impliquent que le système est hors équilibre, l'implantation ionique utilisée pour doper le substrat silicium génère en effet des défauts en grande quantité. Ce phénomène a deux conséquences importantes sur la diffusion du bore dans le silicium :

- La concentration en bore est en sursaturation et des agglomérats de bore (clusters) regroupant jusqu'à quelques dizaines d'atomes peuvent ainsi se former dans le substrat. Il existe également des agglomérats mixtes composés d'interstitiels de silicium et d'impuretés. Parmi eux, on recense les agglomérats bore/interstitiels (BIC pour Boron-Interstitial-Clusters) connus pour immobiliser le pic du profil de bore implanté et peut être à l'origine de sa désactivation.
- La TED pour Transient-Enhanced-Diffusion. Ce mécanisme est associé aux auto-interstitiels créés par l'implantation ionique qui ont survécu à la recombinaison directe avec les lacunes. Cette concentration résiduelle peut accélérer jusqu'à  $10^7$  la diffusion du bore par rapport à la diffusion intrinsèque [Fai75]. Cependant, ce mécanisme de diffusion est transitoire car il est très marqué en tout début de recuit et s'estompe rapidement pour les temps de recuit plus longs quant on retrouve la concentration de défauts à l'équilibre.

La simulation d'une diffusion hors équilibre induite par ces phénomènes nécessite des modèles qui dépassent le cadre de cette étude centrée sur l'oxyde, comme nous l'avons



expliqué en début de paragraphe. Il est toutefois possible de considérer une diffusivité à l'équilibre les mécanismes de diffusion du bore dans le silicium, il nous faut pour cela négliger les phénomènes hors équilibre induits par l'implantation ionique ce qui nous amène à faire les hypothèses suivantes :

1. le temps de recuit utilisé pour les échantillons expérimentaux (120sec) est suffisamment long pour négliger la concentration d'interstitielle résiduelle et par conséquent la diffusion transitoire TED.
2. La concentration de bore est inférieure à celle de saturation dans le silicium durant le recuit.
3. La diffusivité effective du bore dans le silicium est supérieure à celle dans l'oxyde. En effet, le système en série composé de l'oxyde sur silicium est modulé par la diffusivité la plus faible.

Ainsi, nous pouvons poser que la diffusion du bore dans le silicium dépend d'un unique paramètre de diffusivité globale  $D(B)_{Si}$  à 1000°C. Le profil de bore dans le silicium durant le recuit est obtenu avec la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial[B]_{Si}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(B)_{Si} \frac{\partial[B]_{Si}}{\partial x} \right) \quad \text{II - 11}$$

De plus, la concentration de bore initiale est égale à  $B_0$ . Le profil d'implantation correspond à une gaussienne (équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ou  $Q$  est la dose de bore totale et  $R_p$  la profondeur du maximum de concentration :

$$B_0 = Q \exp \left( -\frac{(x - R_p)^2}{2R_p^2} \right) \quad \text{II - 12}$$

### II.A.3. La diffusion dans les matériaux amorphes (oxyde)

La diffusion du bore dans les amorphes et notamment dans l'oxyde de silicium a été abondamment étudiée par Fair, en particulier dans le cadre des oxydes thermiques de croissance [Fai97]. Il a été en effet observé que le bore implanté dans le poly-silicium de grille diffuse à travers l'oxyde de grille vers le canal entraînant une importante dégradation des performances et notamment un décalage de tension de seuil du transistor de type p. Ces

études ont permis de mettre en évidence de nombreux phénomènes modifiant la diffusivité du bore. Ces résultats servent de base théorique à notre étude.

### II.A.3.(a) Oxyde de croissance

Dans un oxyde idéal fabriqué par l'oxydation d'un substrat de silicium et donc composé exclusivement de liaisons Si-Si, Si-O et O-O, le bore peut diffuser par l'intermédiaire de défauts peroxyde Si-O-O-Si appelés Peroxy-Linkage-Defect (PLD). Les défauts PLD sont caractérisés par une distance importante entre deux atomes de Si, approximativement égale à 5Å. Ces défauts sont à la fois stables et présents en grande quantité dans les oxydes de silicium thermiques. Ils sont créés par réaction de l'oxygène (O) avec la matrice SiO<sub>2</sub> selon la réaction:



Cette réaction est réversible, ce qui implique qu'une partie de la matrice sera transformée en PLD lors de l'oxydation jusqu'à une certaine valeur d'équilibre dépendant de la température. L'enthalpie libre de cette réaction est égale à  $\Delta H = -0.6\text{eV}$ . La diffusion du bore par les PLD est un processus activé thermiquement, de manière similaire à la diffusion du bore dans le silicium cristallin. Le bore est piégé dans la matrice SiO<sub>2</sub> et se déplace en cassant la liaison O-O avant de retourner en site substitutionnel. Ce mécanisme peut être résumé selon la réaction chimique suivante :

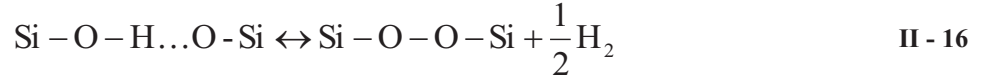


En conséquence, les défauts PLD agissent comme des « portes » situées entre les sites de piégeage de la matrice SiO<sub>2</sub>. La différence d'enthalpie de cette réaction est de  $\Delta H = -2.96\text{eV}$ . Dans les oxydes thermiques il faut prendre en compte les différences d'enthalpies des réactions II - 13 et II - 14 pour obtenir l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion du bore par les PLD :

$$E_{a_{\text{PLD}}} = -0.6\text{eV} - 2.96\text{eV} = -3.56\text{eV} \quad \text{II - 15}$$

Pour calculer la diffusivité du bore par le mécanisme des PLD il faut également déterminer le paramètre D<sub>0</sub>. Celui-ci dépend du rapport de PLD/SiO<sub>2</sub> et de la section efficace de capture des PLD. Dans un oxyde thermique, la valeur D<sub>0</sub> a été estimée [Fai97] égale à  $3.63 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette valeur conduit pour une température de recuit (1000°C) à une diffusivité de  $7.76 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette valeur est très faible si on la compare à la mesure de diffusivité intrinsèque du

silicium cristallin. Pour expliquer les valeurs importantes de diffusivité du bore observées dans les oxydes de grilles des transistors CMOS [Aoy99, Sha85, Fai98], le rôle des liaisons OH a été rapidement mis en évidence. En effet, durant un recuit sous atmosphère H<sub>2</sub> une réaction entre le gaz et les défauts PLD est possible, suivant la réaction :



Elle correspond à une variation d'enthalpie  $\Delta H = -2.25\text{eV}$ . Le produit de cette réaction est appelé défaut HRD pour Hydrogen-Relative-Defect. La liaison O-H étant particulièrement faible, le bore peut s'insérer dans cette liaison, suivant le même mécanisme que pour les PLD. Ce phénomène est décrit par la réaction chimique ci-dessous :



En effet l'enthalpie de cette réaction est  $\Delta H = -0.87\text{eV}$ , valeur beaucoup plus faible que celle obtenue pour la réaction de diffusion par les PLD ( $-2.96\text{eV}$ ). L'énergie d'activation du mécanisme de diffusion par les HRD est finalement la somme des enthalpies des réactions II - 16 et II - 17, comme indiqué ci dessous:

$$E_{a_{\text{HRD}}} = -2.25\text{eV} - 0.87\text{eV} = -3.12\text{eV} \quad \text{II - 18}$$

Dans un oxyde pur, la diffusion du bore par le mécanisme des HRD dépend directement de la quantité d'hydrogène présente durant le recuit. La diffusion totale du bore dans l'oxyde dépend donc des réactions par les PLD et HRD. En considérant la valeur de  $D_0$  calibrée pour la réaction II - 16 on obtient la diffusion totale du bore dans l'oxyde pur recuit sous atmosphère H<sub>2</sub> [Fai97]:

$$D_{\text{B}} = D_{\text{PLD}} + D_{\text{HRD}} \\ D_{\text{B}} = 3.63e^{-4} \exp\left(\frac{-3.56}{k_b T}\right) + 2.65e^{-5} \exp\left(\frac{-3.12}{k_b T}\right) [\text{H}_2]^{1/2} \quad \text{II - 19}$$

Où  $[\text{H}_2]$  est la concentration d'H<sub>2</sub> dans la chambre de recuit. Notons que l'exposant  $\frac{1}{2}$  provient des conditions stœchiométriques de la réaction II - 16. Pour une température de recuit de 1000°C et un pourcentage de H<sub>2</sub> de 1%, on obtient une valeur de  $D_{\text{B}} \sim 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ . Si on compare cette valeur à celle obtenue avec une diffusion uniquement par les PLD ( $10^{-20} \text{cm}^2/\text{s}$ ) on remarque que la contribution de  $D_{\text{PLD}}$  est négligeable par rapport a celle de  $D_{\text{HRD}}$ . Dans ces conditions nous concluons que la diffusion du bore dans le SiO<sub>2</sub> dépend au premier ordre de la concentration de H<sub>2</sub> dans l'oxyde.

### II.A.3.(b) Oxyde déposé

Les résultats exposés précédemment ont été obtenus dans un oxyde de croissance, les défauts HRD étant créés pendant le recuit ultérieur sous H<sub>2</sub> selon la réaction II - 16. La principale différence avec le cas des oxydes déposés est qu'une quantité importante de liaisons OH est créée dans ces matériaux pendant le dépôt [Haq96]. Ces liaisons sont considérées, en première approximation, comme autant de défauts HRD. Par conséquent, la diffusivité totale du bore est ici directement proportionnelle à la quantité [OH] dans l'oxyde. Une équation a été proposée dans le cas des oxydes thermiques [Aoy99] puis réutilisée pour les oxydes déposés [Cha03] :

$$D_{\text{SiO}_2} = D_0 \left( 1 + \frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]^{\text{ref}}} \right)^n \quad \text{II - 20}$$

Dans cette expression, D<sub>0</sub> est la diffusivité dans l'oxyde thermique, [OH] et [OH]<sup>ref</sup> respectivement les concentrations en liaisons OH dans l'oxyde déposé et dans l'oxyde de référence, n est un paramètre de calibration. La particularité de l'équation II - 20 est que la concentration [OH] correspond à la concentration de défauts à l'équilibre et est déterminée en fonction du type d'oxyde et du temps de recuit. Les simulations du profil de bore, après recuit, réalisées à partir de cette équation dans des empilements nitrure/oxyde/Si n'ont pas permis de rendre compte des effets observés expérimentalement. En effet Kohli a montré [Koh04a, koh04b] que si l'exo-diffusion du bore dépend effectivement d'une concentration [OH] importante au sein de l'oxyde avant recuit, cette quantité peut varier après recuit en fonction du type de nitrure utilisé, il s'agit donc d'un système hors équilibre. Nous avons donc développé une équation de la diffusivité du bore D(B)<sub>SiO2</sub> originale dans laquelle celle-ci dépend du ratio de concentration de bore dans l'oxyde [B]<sub>SiO2</sub> sur la concentration [OH]:

$$\begin{aligned} D(\text{B})_{\text{SiO}_2} &= f D b_{\text{OH}} \\ D b_{\text{OH}} &= D 0_{\text{OH}} \exp\left(\frac{-0.8}{k_b T}\right) \\ [\text{B}]_{\text{SiO}_2} > [\text{OH}], \quad f &= \frac{[\text{OH}]}{[\text{B}]_{\text{SiO}_2}} \\ [\text{B}]_{\text{SiO}_2} < [\text{OH}], \quad f &= 1 \end{aligned} \quad \text{II - 21}$$

L'énergie d'activation du terme Arrhénien provient de la réaction du bore avec les défauts OH [Fai97]. Les conditions définissant le rapport f s'expliquent par le fait que le bore diffuse préférentiellement par les défauts OH, avec les paramètres D b<sub>OH</sub> et D 0<sub>OH</sub> correspondant

respectivement à la diffusivité effective à la diffusivité pré-exponentielle, seul le paramètre  $D_{OH}$  nécessite d'être calibré durant l'étape de simulation. La particularité de cette formulation est que la concentration  $[OH]$  peut varier au cours du temps en fonction de la cinétique chimique des liaisons hydrogène dans l'empilement, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, consacré à l'étude de la cinétique des liaisons OH.

#### II.A.4. Flux de bore aux Interface oxyde/silicium

Les interfaces jouent un rôle très important dans les phénomènes de diffusion. La présence sur la surface du substrat avant dépôt de nombreuses liaisons pendantes [Jin95, Nan93] et de contaminants (C, N, H, etc...), inévitables même dans des conditions de fabrication d'une salle blanche, induisent des irrégularités physico chimiques entre le matériau déposé et le substrat. Ces irrégularités induisent une zone de discontinuité pour la diffusion et par conséquent des effets d'interface entre deux matériaux. Un premier modèle de ségrégation a été développé par Groove et al. [Gro64] Le flux  $F$  de bore à travers l'interface est obtenu avec :

$$F = h([B]_{SiO_2} - m[B]_{Si}) \quad \text{II - 22}$$

Le paramètre  $h$  est un terme de vitesse et  $m$  le coefficient de ségrégation,  $[B]_{SiO_2}$  et  $[B]_{Si}$  les concentrations de bore respectivement coté silicium et coté oxyde. Ce modèle, qui considère uniquement le flux à l'équilibre, c'est révélé insuffisant pour rendre compte des effets observés sur les échantillons que nous avons réalisés. En effet l'interface est caractérisée par une concentration importante de liaisons pendantes directement assimilables à des pièges pour les phénomènes de diffusion [Fur04]. De plus la stœchiométrie des matériaux dans les plans atomiques proches de l'interface n'est pas celle du matériau « pur » correspondant et doit être décrite par un gradient de composition chimique. Dans le cas de l'oxyde thermique obtenu par croissance sur un substrat de silicium, on trouve une variété de liaisons  $SiO_x$  avec  $x$  variant de 0 à 2 ainsi que de nombreuses liaisons pendantes et hydrogène [Shi00, Hat79], présentes sur une épaisseur de quelques angströms. Dans ces conditions, l'interface est considérée comme un matériau différent pouvant piéger le bore, phénomène connu sous le nom d'effet « pilleup » [Rub05]. Cette description se retrouve finalement dans la méthode que nous avons utilisée pour simuler le flux du bore à travers une interface : la ségrégation trois phases. En reprenant l'exemple de l'interface  $SiO_2/Si$  on identifie les trois phases constituées respectivement du  $SiO_2$  volumique, de l'interface et du Si monocristallin. La deuxième loi de

Fick ne s'applique plus, le flux de bore entre les différents matériaux s'obtient avec les équations II - 23 pour le flux oxyde/interface ( $F_{SiO_2}$ ) et l'équation II - 25 pour le flux Si/interface ( $F_{Si}$ ) [Lau98] :

$$F_{SiO_2} = A_{SiO_2} \frac{(Cm_{int} - [B]_{int})}{Cm_{int}} [B]_{SiO_2} - E_{SiO_2} \frac{(Cm_{SiO_2} - [B]_{SiO_2})}{Cm_{ox}} [B]_{int} \quad \text{II - 23}$$

$$F_{Si} = A_{Si} \frac{(Cm_{int} - [B]_{int})}{Cm_{int}} [B]_{Si} - E_{Si} \frac{(Cm_{Si} - [B]_{Si})}{Cm_{Si}} [B]_{int} \quad \text{II - 24}$$

dans lesquelles  $A_{SiO_2}$  et  $E_{SiO_2}$ ,  $A_{Si}$  et  $E_{Si}$  sont les probabilités d'émission et d'absorption respectivement de l'oxyde et du Silicium,  $[B]_{Si}$ ,  $[B]_{SiO_2}$  et  $[B]_{int}$  les concentrations dans le silicium, l'oxyde et l'interface. Le transfert de matière à travers l'interface est modulé par la concentration maximum de pièges à l'interface  $Cm_{int}$  et de solubilité limite  $Cm_{SiO_2}$  et  $Cm_{Si}$ . La Figure II - 4 présente un schéma de ce modèle où les flux de bore  $F$  entre chaque couche sont représentés.

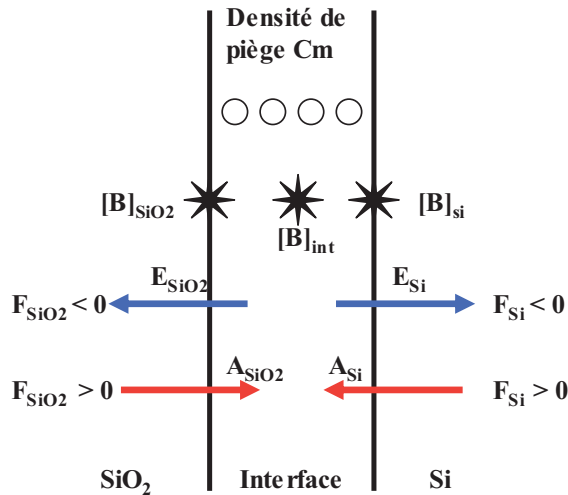
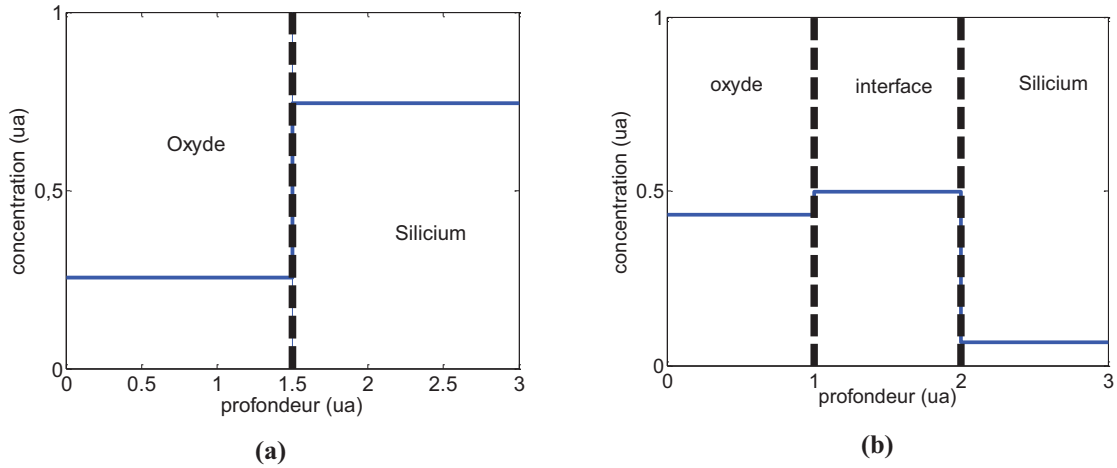


Figure II - 4 : schéma du modèle de ségrégation trois phases. L'interface est considérée comme un film distinct du silicium et de l'oxyde. Le flux total à travers cet empilement dépend des flux respectif à travers l'oxyde/interface et interface/Si.

Le modèle de ségrégation 3 phases permet de rendre compte de certains profils de concentration qui ne peuvent pas être simulés à partir du modèle 2 phases. La Figure II - 5 montre une comparaison de l'impact des modèles de ségrégation sur l'évolution de la concentration au niveau de l'interface oxyde/silicium. A l'instant initial l'intégralité de la concentration est située coté silicium.



**Figure II - 5 : les concentrations de bore respectives dans un empilement oxyde silicium dans le cas d'un modèle 2 phases (a) et 3 phases (b). Le modèle trois phases permet d'obtenir une concentration de bore dans l'oxyde supérieur à celle dans le silicium. De plus une partie du bore est piégée à l'interface.**

On remarque qu'une partie de la concentration est piégée à l'interface dans le cas du modèle de ségrégation trois phases. De plus la concentration peut être supérieure coté oxyde, en fonction des paramètres de ségrégation et des paramètres de diffusion dans l'oxyde et dans le silicium. Pour finir il faut noter que la calibration du modèle 3 phases est complexe puisque le flux total dépend au total de 7 paramètres. Ce processus est abondamment détaillé dans la littérature dans le cas des oxydes thermiques [Oh98] mais ces valeurs ne correspondent pas à priori à celles des oxydes déposés. Nous verrons en effet, dans les parties suivantes, que des valeurs très différentes de ces coefficients sont nécessaires pour rendre compte des effets d'exo-diffusion observés dans les oxydes déposés recouvert d'un film de nitrure. En revanche, pour faciliter le calcul de ces paramètres, nous faisons l'approximation suivante :

- Les valeurs des paramètres de ségrégation pour le flux interface/silicium  $A_{Si}$ ,  $E_{Si}$  et  $C_{mSi}$  sont très proches de celles publiées dans la littérature [Oh98].
- Les valeurs  $A_{SiO_2}$ ,  $E_{SiO_2}$  et  $C_{mSiO_2}$  à déterminer dans le cas d'oxyde déposés sont identiques quel que soit le type de dépôt.

## II.A.5. Cas particulier du nitrure et de l'interface nitrure/oxyde

Les films nitrure présentent une particularité importante dans l'étude de l'exo-diffusion du bore dans l'empilement à une dimension SiN/SiO<sub>2</sub>/Si. En effet les études réalisées sur ce type d'empilement [Koh04a, Koh04b, Mor05] n'ont mesuré aucune trace de bore après recuit dans le film nitrure et cela quels que soient les différents types de dépôt

utilisés. Rappelons que lors de l'incorporation d'azote dans un film  $\text{SiO}_2$ , il a été montré [Wu99, Eli98] que l'azote peut se fixer sur l'oxygène, à la place des sites préférentiels du bore pour la diffusion. Dans ces conditions, l'énergie d'activation des réactions II - 14 et II - 17 augmente de plusieurs eV, ce qui a pour conséquence d'annuler la diffusivité du bore. Cet effet a notamment inspiré le développement d'une technique permettant de bloquer les effets d'exo-diffusion dans les oxydes de grilles des transistors pMOS [Wri96]. Cela consiste à insérer des atomes d'azote dans le squelette d'oxyde de silicium, lors d'un recuit nitrurant. En considérant ces phénomènes nous faisons les approximations suivantes :

- Le film nitrure bloque la diffusion du bore. Le phénomène d'exo-diffusion est localisé dans l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .
- Les effets de ségrégation à l'interface  $\text{SiN}/\text{SiO}_2$  sont négligés.



## II.B. Cinétique Chimique des espèces hydrogénées

L'étude de l'exo-diffusion du bore implique, selon l'équation II - 22, de connaître en fonction du temps la concentration de liaisons OH dans l'oxyde (noté [OH]), puisque la diffusion du bore dans l'oxyde est modulée par la présence de pièges de cette nature. Cette concentration dépend initialement de la nature et des paramètres de dépôt. Par ailleurs, lors du recuit ultérieur, la concentration [OH] va évoluer, notamment en fonction des interactions entre les différents matériaux de l'empilement à travers la génération et la diffusion d'hydrogène dans le nitrure et l'oxyde. Ces mécanismes mettent en jeu des équations de cinétique chimique et de diffusion. Pour les formuler plus précisément, il convient de rappeler dans une première partie, les concepts de base de la cinétique chimique avant de détailler les processus physico-chimiques impliquant les espèces hydrogénées dans les nitrures et oxydes. A partir de ces éléments, nous développons un modèle original de cinétique chimique des espèces hydrogénées dans l'empilement nitrure/oxyde/silicium en incluant la diffusion de ces espèces. Nous posons ensuite les équations et approximations permettant d'obtenir les concentrations en liaisons OH dans l'oxyde et hydrogène dans l'empilement, en fonction du temps et de la température.

### II.B.1. Concept élémentaire

La cinétique chimique traite de la manière dont les réactions chimiques procèdent (mécanismes) et de la vitesse des ces réactions [Hou07]. Dans le cas des réactions dites élémentaires, les réactifs réagissent simultanément en un même point et conduisent directement aux produits finaux sans former d'espèces intermédiaires. La vitesse de réaction dépend donc de la probabilité de rencontre entre les réactifs, c'est-à-dire de la fréquence des interactions entre eux. Cette fréquence est proportionnelle à leur concentration et dépend de la température. On appelle molécularité le nombre de molécules qui entrent simultanément en contact lors d'une réaction élémentaire. Les réactions élémentaires sont dites mono-moléculaires, bi-moléculaire ou tri-moléculaire selon la valeur de leur molécularité (respectivement 1, 2 ou 3). Dans notre étude nous utilisons principalement des réactions bi-

moléculaires. Considérons la réaction chimique suivante telle que les réactifs A et B conduisent aux produits C et D :



A, B, C et D sont les composés chimiques et a, b, c, d les coefficients stœchiométriques respectifs. La vitesse de la réaction en fonction du temps est défini par :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad \text{II - 26}$$

La vitesse de réaction est également proportionnelle à la concentration des réactifs limitants (par exemple l'espèce produit C) élevée à une certaine puissance :

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = c k [C]^n \quad \text{II - 27}$$

Le paramètre k est la constante de vitesse et n l'ordre partiel de la réaction par rapport à C. Le paramètre de vitesse k dépend la température T (l'agitation thermique), donc de l'énergie cinétique des réactifs et suit traditionnellement une loi d'Arrhenius :

$$k = K \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad \text{II - 28}$$

Le paramètre K étant le coefficient pré-exponentiel et  $E_a$  l'énergie d'activation. A partir de ces équations on obtient l'équation de cinétique chimique correspondant à la génération de C en fonction de la température :

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = c K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) [C]^n \quad \text{II - 29}$$

L'équation II - 29 est une équation différentielle d'ordre n, sa résolution conduit à la variation de concentration du produit C en fonction de la température et du temps. Notons par ailleurs que la concentration en réactif étant limitée, on observe une saturation de la réaction au cours du temps. De plus cette équation décrit localement l'évolution de la concentration au cours du temps, dans la suite nous serons amenés à travailler sur les pressions de gaz partielles à l'extérieur du film ce qui implique de considérer le volume de réaction chimique au sein du matériau. Pour comprendre le phénomène de saturation d'une réaction considérons par exemple le cas d'un échantillon soumis à une rampe linéaire de température telle que  $T = \alpha t + \beta$ , avec  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont deux constantes. La résolution en fonction de la température de l'équation II - 29 conduit à un pic de réaction du produit C tel que présenté sur la Figure II - 7 (a) et à une évolution de la concentration lors de la montée en température (b), dans la suite on

parlera de pic de désorption étant donné qu'il s'agit d'une désorption de matière à l'extérieure du film étudié. Cette figure montre un exemple de pic de désorption et une inflexion du profil de concentration tracé pour trois valeurs de  $E_a$  dans le cas d'une température croissante.

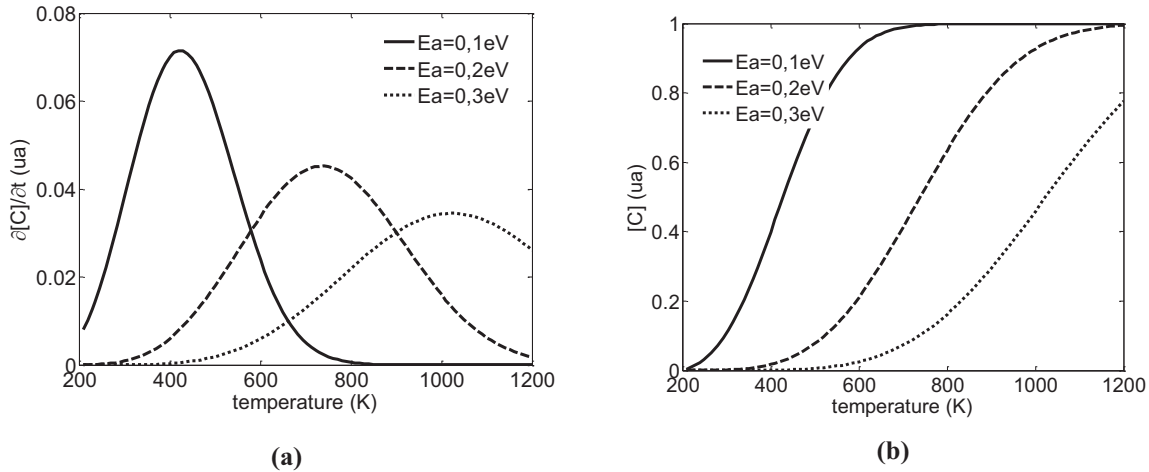


Figure II - 6: Résolution de l'équation de cinétique chimique II - 29, profil de désorption (a) et de concentration (b) avec une température croissante pour trois valeurs quelconques de  $E_a$ .  $c = 1$ ,  $K_0 = 10$  et  $n = 1$ .

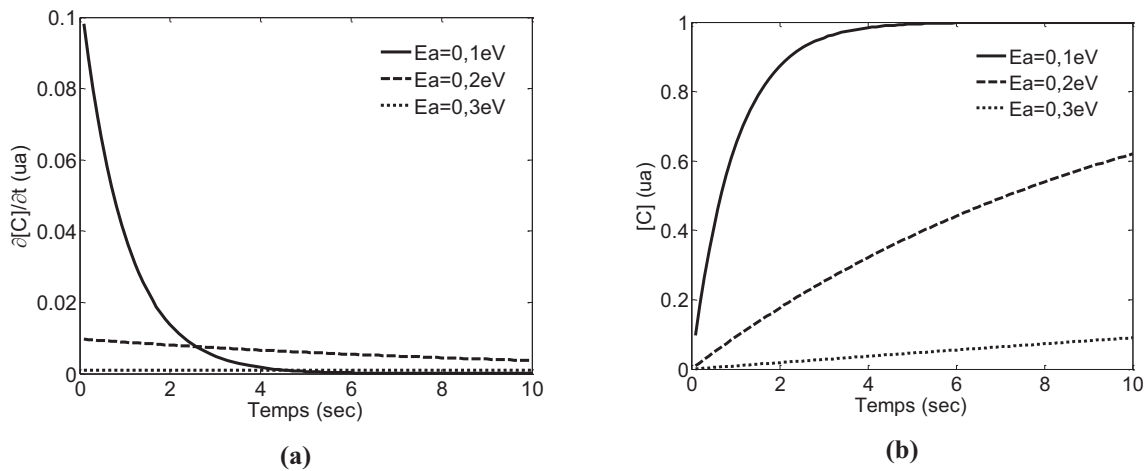
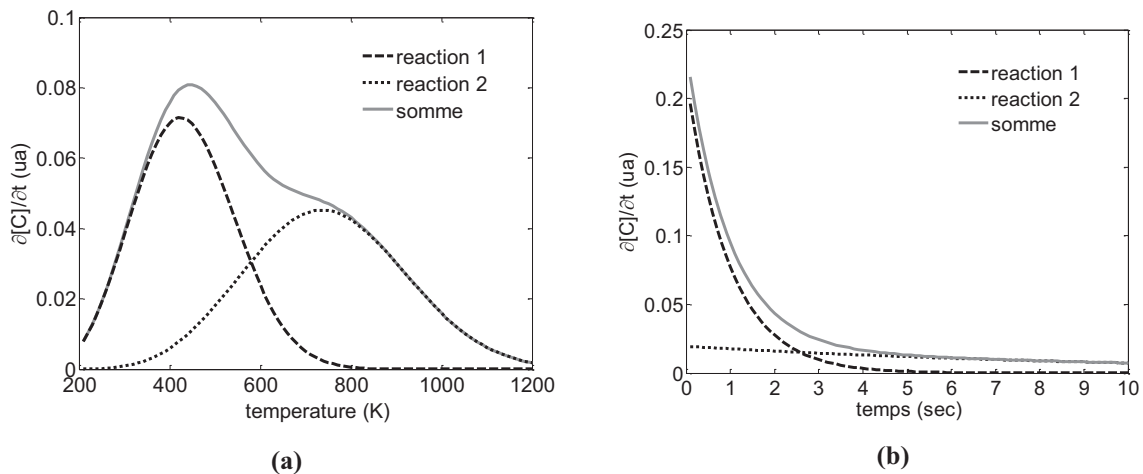


Figure II - 7: résolution de l'équation de cinétique chimique II - 28, profil de désorption (a) et de concentration (b) avec une température constante de 500K pour trois valeurs de  $E_a$ .  $c = 1$ ,  $K_0 = 10$  et  $n = 1$ .

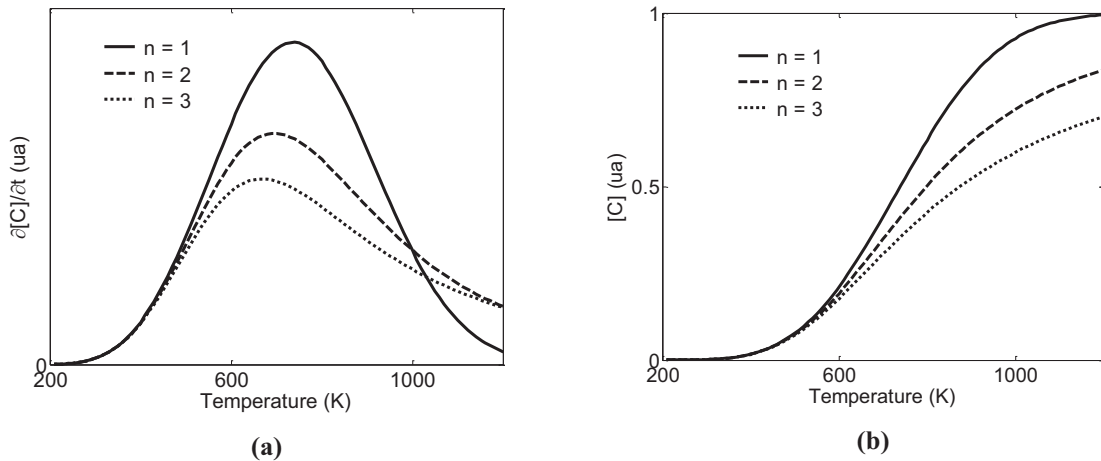
On remarque un décalage vers les températures croissantes du pic de désorption et du profil de concentration en fonction de  $E_a$  et un étalement de la courbe. La Figure II - 7 montre une simulation de l'équation II - 28, pour les mêmes valeurs que précédemment mais dans le cas d'un traitement isotherme. On observe une décroissance de la concentration, l'absence de pic de désorption, et une différence plus importante en fonction de  $E_a$ . Dans la réalité, l'analyse des spectres de désorptions d'hydrogène des films mince de diélectrique (nitrure et oxyde) peut amener à observer la présence de plusieurs pics, révélateurs de mécanismes plus

complexes impliquant différentes réactions chimiques successives. Comparons maintenant le profil obtenu dans le cas de deux réactions présentant une énergie d'activation différente toutes choses égales par ailleurs ( $E_{a1}=0.1\text{eV}$  et  $E_{a2}=0.2\text{eV}$  respectivement pour la réaction 1 et réaction 2). On note que le profil obtenu sur un matériau soumis à une montée en température permet effectivement de distinguer les deux réactions. Par conséquent le fait de distinguer les profils de concentration correspondant à l'expression isotherme ou bien à la montée régulière en température revêt une importance particulière dans notre étude. En effet, l'analyse des paramètres de cinétique chimique est réalisée à partir d'échantillons recuits sous une rampe de température croissante alors que l'analyse des profils d'exo-diffusion est principalement réalisée en soumettant les échantillons à un recuit isotherme durant 120 secondes (la rampe en température est suffisamment rapide pour être négligée).



**Figure II - 8: profil de désorption dans le cas d'une cinétique à deux réactions pour une montée en température (a) et température constante de 500 K (b).  $c = 1$ ,  $K_0 = 10$  et  $n = 1$ . On observe clairement la présence de deux réactions dans le cas d'une mesure par montée en température (a).**

Nous avons vu précédemment l'influence de  $E_a$  sur les profils de désorption. La valeur du paramètre d'ordre de réaction  $n$  influence également de manière significative les profils de concentration en fonction de la température, comme on peut le voir sur la Figure II - 9. Cette figure de l'expression analytique montre que plus la valeur de  $n$  est élevée, plus le pic de désorption est fin (a) et plus la pente du profil de concentration est importante (b).



**Figure II - 9: résolution de l'équation de cinétique chimique II - 29, profil de désorption (a) et de concentration (b) avec une température croissante pour trois valeurs de l'ordre de réaction  $n$ .  $E_a = 0.2\text{eV}$ ,  $c = 1$ ,  $K_0 = 10$ .**

A la différence de l'influence du paramètre  $E_a$  il est délicat d'interpréter l'ordre de réaction en fonction des mécanismes mis en jeu dans le cas de réaction chimique en phase solide [Hou07]. Le paramètre  $n$  doit donc être considéré au premier ordre comme un paramètre de calibration. En effet, les concepts détaillés précédemment sont valables principalement dans les gaz et les liquides. Dans ces milieux, la probabilité de rencontre est forte du fait que les espèces sont très mobiles à cause de l'agitation thermique et du libre parcours moyen des espèces. Cela n'est plus le cas lorsqu'on étudie des solides. La probabilité de mise en contact des réactifs est limitée par la rigidité du réseau et (ou) par la diffusion des espèces en phase solide. De fait nous faisons l'approximation que les cinétiques chimiques des matériaux étudiés (nitrure et oxyde) peuvent être simulées à l'aide des équations II - 28 et II - 29. Cette approximation impose néanmoins que :

- le matériau est amorphe (type nitrure et oxyde de silicium).
- les espèces sont suffisamment proches dans le matériau (concentration élevée).

## II.B.2. Les films de nitrure de silicium

Les films de nitrure de silicium, notés SiN, étudiés ici sont amorphes. La structure microscopique du nitrure de silicium amorphe stoechiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) est idéalement un réseau d'atomes quadruplement liés par des liaisons covalentes à des atomes d'azotes, eux même liés triplement à des atomes de silicium. La distance moyenne entre deux atomes liés est comprise entre  $1.707 \text{ \AA}$  et  $1.779 \text{ \AA}$ , tandis que la distance entre deux premiers voisins non

liés est comprise entre 2.673 Å et 2.977 Å. [Boe00]. Dans des conditions de dépôt réel, une quantité d'hydrogène est incorporé dans le réseau sous forme de liaisons Si-H ou N-H [Ava95]. Cette concentration dépend fortement du mode et des paramètres du procédé de dépôt. Le taux de liaisons hydrogène peut atteindre 40% pour certains nitrures déposés à 400°C. Durant un traitement thermique ultérieur, ces liaisons peuvent se briser et ainsi libérer un atome d'hydrogène selon les réactions suivantes [Gad98]:



Ces réactions sont réversibles et par conséquent représentative d'un mécanisme de rupture et d'absorption d'un atome d'hydrogène par le réseau SiN. Cependant, en fonction de la densité de liaisons Si-H et N-H, l'hydrogène libéré peut réagir pour former une molécule de dihydrogène H<sub>2</sub> [Gad98] selon les réactions suivantes :



On note que les différences d'enthalpie sont négatives, ce qui signifie que ces réactions sont favorisées thermo-dynamiquement. Par conséquent les films nitrures peuvent désorber durant le traitement thermique une concentration variable d'espèces hydrogénées H<sup>+</sup> et/ou H<sub>2</sub> qui peuvent réagir avec les films matériaux en contact. Intéressons nous un moment à ce point important de notre étude. Les empilements étudiés présentent la particularité d'associer un film nitrure et un film d'oxyde. La désorption des espèces hydrogénées (atomique ou moléculaire) depuis les films nitrure vers l'oxyde en contact est prise en compte dans la simulation de la cinétique chimique des liaisons OH dans l'oxyde. Elle dépend au premier ordre de la concentration d'hydrogène comme nous allons le voir. Dans une structure à une dimension, les espèces hydrogénées désorbées par le film diffusent à l'extérieur du film et vers les couches matériau en contact (Figure II - 10). Néanmoins, en plus de la diffusivité des espèces hydrogénées, qui sera traitée ultérieurement, la vitesse de réaction de dissociation peut varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction des paramètres de dépôt [Ben06]. Cette particularité impose une analyse de la cinétique chimique de chaque type de dépôt par une méthode de caractérisation spécifique (Thermal Désorption Spectroscopy TDS) [Ben06, Boe00]. Cette technique utilise une montée en température permettant en outre, comme nous l'avons vu sur la Figure II - 8, une bonne lecture des différents mécanismes réactionnels. Dans le cas des dépôts nitrure il a été montré [Mar01] que le nombre de réactions chimiques

dépend notamment du ratio N/Si dans le film. Cependant, cette technique ne permet pas actuellement de différencier les quantités d'espèces atomiques et moléculaire désorbées avec suffisamment de précision. Par conséquent, nous faisons les approximations suivantes :

- Les espèces hydrogénées atomiques et moléculaires pouvant diffuser dans le film sont rassemblées dans une même famille notée H.
- L'hydrogène ainsi désorbé ne réagit pas avec le réseau SiN (pas d'absorption). Ce dernier point s'explique par le fait que seul l'hydrogène atomique peut effectivement être piégé par le réseau [Gad98].
- Les liaisons hydrogène dans le SiN sont notés [SiNH]. La concentration initiale est noté [SiNH]<sub>0</sub>. Dans le cas où plusieurs mécanismes de désorption sont identifiés, notamment grâce à la TDS, nous pouvons alors considérer différentes liaisons hydrogène dans le film (NH et SiH par exemple).
- La concentration d'hydrogène libre avant recuit est nulle.

Dans ces conditions, durant une montée en température, les concentrations d'hydrogène dans le film nitrure [H]<sub>SiN</sub> et de liaisons hydrogène [SiNH] sont obtenues respectivement à l'aide des équations suivantes :

$$\frac{\partial [H]_{SiN}}{\partial t} = K_{SiN} \exp\left(\frac{-E_{a_{SiN}}}{k_B T}\right) [SiNH]^n \quad \text{II - 34}$$

$$\frac{\partial [SiNH]_{SiN}}{\partial t} = -K_{SiN} \exp\left(\frac{-E_{a_{SiN}}}{k_B T}\right) [SiNH]^n \quad \text{II - 35}$$

Où  $K_{SiN}$  et  $E_{a_{SiN}}$  sont respectivement la constante de vitesse et énergie d'activation du mécanisme de désorption considéré. Lors des recuits utilisés pour l'étude de l'exo-diffusion du bore, en travaillant à température constante comme expliqué précédemment, les concentrations d'hydrogène dans le film nitrure [H]<sub>SiN</sub> et de liaisons hydrogène [SiNH] sont obtenues en résolvant les équations :

$$\frac{\partial [H]_{SiN}}{\partial t} = +k_{SiN} [SiNH]^n \quad \text{II - 36}$$

$$\frac{\partial [SiNH]}{\partial t} = -k_{SiN} [SiNH]^n \quad \text{II - 37}$$

Où  $k_{SiN}$  est la vitesse de réaction du mécanisme réactionnel considéré. La Figure II - 10 schématise le modèle utilisé pour la désorption d'un film nitrure.

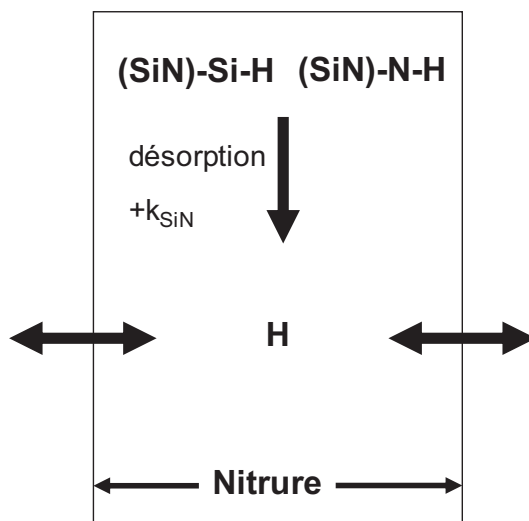
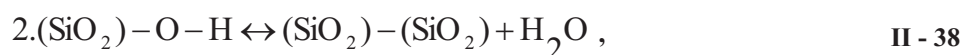


Figure II - 10: schéma du modèle de désorption d'hydrogène d'un nitrure.

### II.B.3. Les films d'oxyde de silicium

Les oxydes de silicium sont principalement constitués de liaisons Si-O dans le cas d'oxydes thermiques obtenus par oxydation du silicium à haute température. Les films d'oxydes déposés, dont il est question dans cette étude, sont obtenus à plus basse température et contiennent beaucoup d'hydrogène [The90, Haq96]. Selon les conditions de dépôt, cet hydrogène est fixé au réseau sous la forme de liaisons hydrogènes Si-H et O-H [Mod06]. Notre intérêt se porte tout particulièrement sur les liaisons O-H, siège chimique des pièges de bore. Elles jouent en effet un rôle particulièrement important dans le mécanisme de diffusion du bore dans l'oxyde (équation II - 18). La cinétique de ces groupes chimiques, appelés silanol, dépend principalement des interactions chimiques des molécules H<sub>2</sub>O avec le réseau SiO<sub>2</sub> [Thu02, Dom03, Suz02, Shi93, Bak04] et possède une énergie d'activation relativement faible (0.3-0.6eV). Les liaisons OH peuvent produire de l'eau selon la réaction réversible suivante [Bak04] :



Cependant la réaction de l'eau avec le réseau peut prendre des formes diverses en particulier lorsque celle-ci se décompose en radicaux libres OH<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> selon la réaction réversible :



Cette décomposition en ions induit la création d'une variété de liaisons dont voici quelque exemples ainsi que leur énergie d'activation respective [Bak04]: SiH + OH (1.64eV), SiOOSi



+ H<sub>2</sub> (4.16eV), SiOOH (5,36eV). Pour mieux comprendre ces mécanismes, la Figure II - 11 schématise la réaction de l'eau avec le réseau SiO<sub>2</sub>. La molécule H<sub>2</sub>O est ici considérée à l'instant initial en site interstitiel dans le réseau.

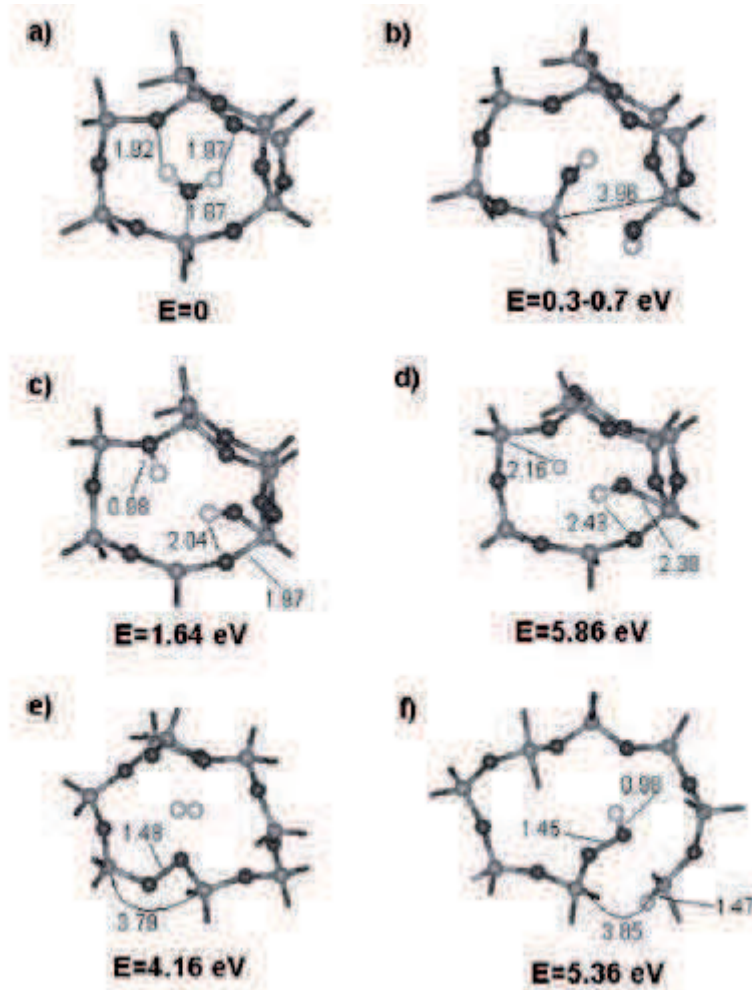


Figure II - 11: [Bak04] schéma de l'interaction d'une molécule H<sub>2</sub>O dans le réseau SiO<sub>2</sub>. (a) initialement la molécule H<sub>2</sub>O est placée en site interstitiel dans le réseau SiO<sub>2</sub>, à partir de cette configuration la molécule H<sub>2</sub>O peut réagir avec le réseau pour donner une variété de liaisons [(b)-(f)]. H<sub>2</sub>O réagit directement avec le réseau SiO<sub>2</sub> pour former 2 liaisons OH (b). H<sub>2</sub>O se décompose en radicaux libres, les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> se fixent au réseau pour former deux liaisons OH (c) ou des liaisons OH et SiH (d). Création d'un défaut peroxyde (PLD) SiOOSi et d'une molécule interstitielle H<sub>2</sub> (e). Défaut peroxyde SiOOH et liaison Si-H (f).

Sur cette figure on note en particulier que le cas (e) correspond à la réaction inverse décrite par Fair [Fai96] pour expliquer l'influence du dihydrogène sur la diffusion du bore dans l'oxyde ( $\text{SiOOSi} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{SiOH}$ ). Dans ce cas, la différence d'enthalpie favorise la création de liaisons OH (les énergies d'activation sont respectivement 2.25eV et 4.16eV pour l'absorption et la désorption de H<sub>2</sub>). Nous retenons ici que dans le cas où les espèces hydrogénées mobiles H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et H<sub>2</sub> restent confinées dans l'oxyde, sans apport extérieur d'hydrogène, la concentration de liaisons OH reste théoriquement constante dans le film. A la différence des films nitrures, la mesure de la cinétique chimique par une méthode

directe (type TDS) des liaisons OH s'est avérée très délicate. D'une part, à cause des chimies utilisées lors des dépôts SiO<sub>2</sub>, les films obtenus contiennent une grande quantité d'eau [Tak92]. D'autre part, cette cinétique implique de nombreuses espèces hydrogénées (atomique ou moléculaire) qui peuvent réagir avec le réseau. En l'absence d'une méthode fiable pour mesurer les coefficients de cinétique chimique des réactions mise en jeu, ceux-ci sont déduits par une méthode indirecte (simulation des profils de bore après recuit). De plus nous devons faire les approximations suivantes pour simplifier les calculs :

- L'ensemble des espèces hydrogénées mobiles H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est considérée comme une seule concentration d'hydrogène notée [H].
- Les liaisons hydrogène dans le SiO<sub>2</sub> sont composées uniquement de liaisons OH. La concentration initiale est noté [OH]<sub>0</sub>.
- La concentration [H] dans l'oxyde avant recuit est nulle.
- La rupture des liaisons OH s'effectue selon un mécanisme de désorption unique de vitesse de réaction kd<sub>SiO<sub>2</sub></sub> et d'ordre de réaction égale à 1 (équation II - 41). La rupture des liaisons OH entraîne une augmentation proportionnelle de la concentration d'hydrogène libre (équation II - 42).

$$\frac{\partial[\text{OH}]}{\partial t} = -k_{d_{\text{SiO}_2}} [\text{OH}] \quad \text{II - 40}$$

$$\frac{\partial[\text{H}]_{\text{SiO}_2}}{\partial t} = +k_{d_{\text{SiO}_2}} [\text{OH}] \quad \text{II - 41}$$

- L'hydrogène mobile peut être piégé dans le réseau SiO<sub>2</sub> par un unique mécanisme d'absorption de vitesse de réaction kt<sub>SiO<sub>2</sub></sub> et d'ordre de réaction égal à 1. Ce mécanisme augmente la concentration de liaison OH (équation II - 43) et diminue proportionnellement la quantité d'hydrogène mobile dans l'oxyde (équation II - 44).

$$\frac{\partial[\text{OH}]}{\partial t} = +k_{t_{\text{SiO}_2}} [\text{H}]_{\text{SiO}_2} \quad \text{II - 42}$$

$$\frac{\partial[\text{H}]_{\text{SiO}_2}}{\partial t} = -k_{t_{\text{SiO}_2}} [\text{H}]_{\text{SiO}_2} \quad \text{II - 43}$$

- les vitesses de réaction d'absorption et de désorption kd<sub>SiO<sub>2</sub></sub> et kt<sub>SiO<sub>2</sub></sub> sont identiques pour tous les types de dépôt d'oxyde. Ce point sera cependant discuté à partir des résultats expérimentaux.

Les deux mécanismes ainsi définis permettent de calculer au cours du temps la concentration d'hydrogène mobile dans le film ainsi que la concentration de liaisons OH.

$$\frac{\partial[H]_{\text{SiO}_2}}{\partial t} = -kt_{\text{SiO}_2} [H]_{\text{SiO}_2} + kd_{\text{SiO}_2} [\text{OH}] \quad \text{II - 44}$$

$$\frac{\partial[\text{OH}]}{\partial t} = +kt_{\text{SiO}_2} [H]_{\text{SiO}_2} - kd_{\text{SiO}_2} [\text{OH}] \quad \text{II - 45}$$

Ce modèle présente l'originalité par rapport à ceux déjà publiés [Koh04] de différencier la cinétique des défauts OH dans l'oxyde de la concentration d'espèces hydrogénées [H]. La concentration [H] dans le film est en effet modulée par les interactions des matériaux dans l'empilement nitrure/oxyde/silicium alors que OH concerne uniquement la forme piégée dans l'oxyde. L'hydrogène, considéré comme mobile durant le traitement thermique, peut diffuser entre les différentes couches en contact avec l'oxyde et ainsi influencer la cinétique chimique des liaisons OH. La Figure II - 12 schématise ce modèle dans l'oxyde.

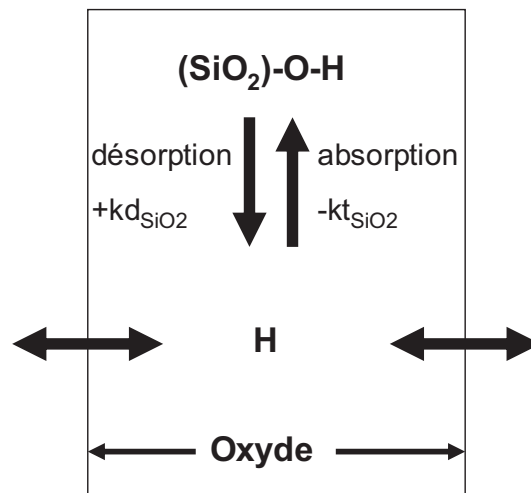


Figure II - 12: schéma de la cinétique chimique des liaisons OH et hydrogène mobile (H) dans l'oxyde. La concentration en liaisons OH dépend de la concentration en hydrogène libre dans le film.

#### II.B.4. Empilement nitrure/oxyde/silicium.

Dans les paragraphes précédents nous avons montré le rôle des espèces hydrogénées sur la concentration en liaisons OH dans l'oxyde et donc sur l'exo-diffusion du bore. En particulier, plus la concentration d'hydrogène dans l'oxyde ( $[H]_{\text{SiO}_2}$ ) est importante pendant le traitement thermique et plus la concentration de liaisons OH est élevée. La cinétique chimique des défauts OH explique notamment pourquoi dans le cas d'un oxyde recouvert d'un film de nitrure, l'intensité du phénomène d'exo-diffusion dans le  $\text{SiO}_2$  est supérieure à celle observée dans un oxyde sans nitrure [Koh04, Mor05]. Dans le premier cas, le nitrure piège l'hydrogène dans le  $\text{SiO}_2$  (c'est l'effet « capping ») alors que sans nitrure, l'hydrogène s'évapore dans le

four de recuit. Ce phénomène est causé par la particularité des films nitrure de moduler, en fonction de leur nature, la diffusivité de l'hydrogène [Bik90, Ben06]. Nous avons également expliqué que les films nitrures peuvent désorber de l'hydrogène dans les couches adjacentes. Pour rendre compte de l'effet capping ainsi que de la désorption d'hydrogène des films nitrure dans l'oxyde, il faut intégrer dans le modèle de cinétique chimique la diffusivité de l'hydrogène dans l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>/Si. Rappelons que le déplacement des espèces hydrogénées est un phénomène important en microélectronique, en grande partie à cause de son rôle dans la passivation des interfaces (création de liaisons hydrogène à partir de liaisons pendantes) [Ste09, Can04]. Cependant, les paramètres de diffusivité sont particulièrement difficiles à déterminer par une méthode de mesure directe à cause des nombreuses réactions chimiques de l'hydrogène avec les matériaux utilisés. Nous en avons vu quelques exemples avec les films SiN et SiO<sub>2</sub> dans les paragraphes précédents. La difficulté principale réside dans le fait que les produits de réaction peuvent impliquer des composés à la fois ionique (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) ou neutre (H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O). Les composés ioniques diffusent par un mécanisme de piégeage et dépiégeage dans les films de nitrure [Yu01], d'oxyde [Bak04] et de silicium [Sop02]. La Figure II - 13 montre un exemple de mécanisme diffusionnel d'un ion H<sup>+</sup> dans un réseau SiN.

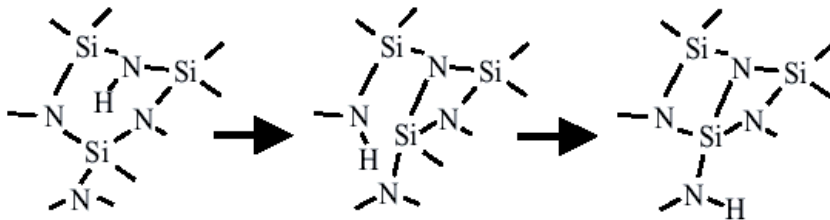


Figure II - 13 : détail du mécanisme de diffusion d'un ion H<sup>+</sup> dans un réseau SiN.

Les espèces neutres, semblent suivre le modèle de diffusion d'un gaz dans un milieu poreux [Ben06]. Dans les paragraphes précédent, nous avons fait l'approximation de considérer pour chaque couche amorphe (SiN, SiO<sub>2</sub>) une seule espèce hydrogénée, quel soit atomique ou moléculaire, noté [H]. Ceci va nous permettre de traiter plus facilement les échanges d'hydrogène dans l'empilement. Cette hypothèse est en accord avec les mesures de diffusivité référencées dans la littérature. En effet, pour les espèces hydrogénées atomiques et moléculaires, les mesures aboutissent à des ordres de grandeur similaires pour les nitrures [Gad98] comme pour les oxydes [Tak92]. En considérant l'ensemble des espèces hydrogénées mobiles dans l'empilement comme une même entité d'hydrogène d'une part, et à partir de l'état de l'art de la diffusion dans les matériaux étudiés d'autre part, nous pouvons faire les approximations suivantes :

- L'hydrogène diffuse dans l'empilement à 1 dimension air/nitride/oxyde/silicium.
- L'air est considéré comme un puits infini pour la concentration d'hydrogène mobile.
- La diffusion de l'hydrogène dans l'empilement peut être simulée par une loi de Fick dans laquelle la diffusivité  $D(H)$  est la diffusivité de l'hydrogène dans la couche considérée :

$$\frac{\partial[H]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(H) \frac{\partial[H]}{\partial x} \right) \quad \text{II - 46}$$

Concernant les conditions aux limites (interfaces : air/SiN, SiN/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/Si) il convient de différencier le cas de l'interface SiO<sub>2</sub>/Si pour deux raisons :

- Les matériaux nitride et oxyde contiennent après dépôt une grande quantité de liaisons hydrogène (SiH, NH, OH), à la différence du silicium.
- L'interface oxyde/silicium est considérée comme une barrière à la diffusion des espèces hydrogénées à cause des nombreux pièges de type liaison pendante, induits par les faibles bilans thermiques subis pendant le dépôt des oxydes [Ben06, Nic00]. A l'inverse l'interface SiN/SiO<sub>2</sub> ne semble pas influencer la diffusion de l'hydrogène [Ben06].

Dans ces conditions, nous considérons que l'hydrogène mobile durant le traitement thermique n'interagit que dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>. Les seuls paramètres physiques pouvant influencer la diffusion de l'hydrogène dans cet empilement sont les diffusivités respectives dans chaque couche. Pour résumer, à partir de l'équation de diffusion II - 47 et des équations de désorption et d'absorption pour les films nitride et oxyde nous pouvons écrire les équations de cinétique chimique décrivant la concentration en hydrogène mobile dans l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. Un schéma de ce modèle est présenté sur la Figure II - 14

$$\frac{\partial[H]_{SiN}}{\partial t} = k_{SiN} [SiNH] - \frac{\partial}{\partial x} \left( D(H)_{SiN} \frac{\partial[H]_{SiN}}{\partial x} \right) \quad \text{II - 47}$$

$$\frac{\partial[H]_{SiO_2}}{\partial t} = +k_{d_{SiO_2}} [H]_{SiO_2} - k_{t_{SiO_2}} [OH] - \frac{\partial}{\partial x} \left( D(H)_{SiO_2} \frac{\partial[H]_{SiO_2}}{\partial x} \right) \quad \text{II - 48}$$

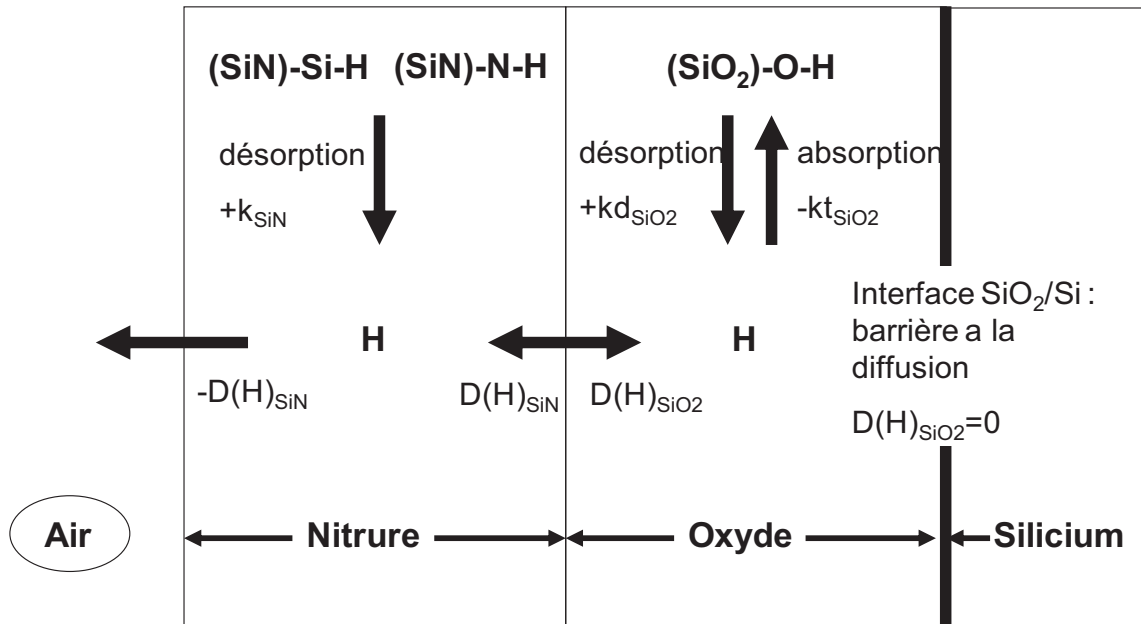


Figure II - 14 : schéma du modèle de cinétique chimique de l'hydrogène fixe et mobile dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>/Si.

Revenons à la cinétique chimique des liaisons OH (équation II - 46). Nous avons expliqué précédemment que l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub> peut induire des effets variables sur la concentration en liaisons OH durant un traitement thermique par l'intermédiaire de l'hydrogène mobile. La Figure II - 15 montre les résultats de simulations simplifiées de l'évolution de [OH] au cours du temps de recuit. Pour chaque courbe nous avons appliqué un « mode » spécifique de cinétique chimique de l'hydrogène mobile dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>.

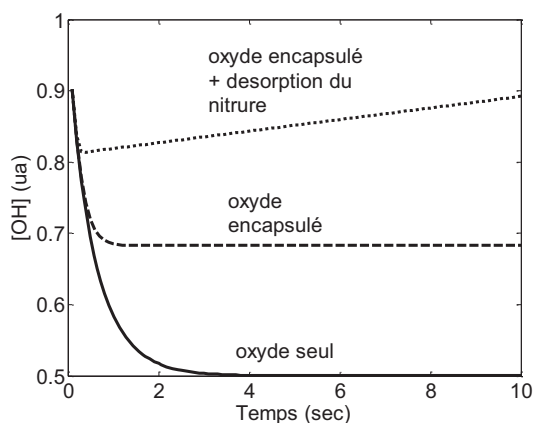


Figure II - 15 : profil [OH] simulé à l'aide de l'équation II - 46 en considérant différents mode de cinétique chimique pour l'hydrogène mobile dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>. T=500K,  $kt_{SiO_2} = kd_{SiO_2} = 1000s^{-1}$ .

Durant le traitement thermique, ces modes vont induire différentes évolutions de [OH] comme expliqué ci-dessous:

- Oxyde seul : l'hydrogène diffuse à l'extérieur de l'empilement. Après quelques secondes, en l'absence d'hydrogène dans l'oxyde, le nombre de liaisons OH diminue ce qui entraîne la chute de la concentration [OH].

## *Chapitre II*

- Oxyde encapsulé : l'hydrogène désorbé par l'oxyde reste ici confiné dans le film. Le système tend vers un équilibre en concentration [OH] stable au cours du temps.
- Oxyde encapsulé + désorption d'hydrogène à partir du nitrure : la désorption d'hydrogène du nitrure vers l'oxyde combinée à l'effet capping induit une augmentation de l'hydrogène dans l'oxyde. Il en résulte une augmentation de [OH] au cours du temps.

Dans le chapitre suivant nous validerons l'existence de ces différents modes à partir d'empilements expérimentaux.

## II.C. Modèle global

Dans les paragraphes précédents nous avons établi l'ensemble des mécanismes impliqués dans le phénomène d'exo-diffusion du bore. Après avoir rappelé l'état de l'art, nous avons posé les approximations nécessaires pour modéliser ce phénomène dans la limite de l'objectif de cette étude : simuler l'impact des matériaux de l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub> sur l'exo-diffusion du bore. Avant d'expliquer la méthode de discrétisation nous rappelons l'essentiel sur le schéma de la Figure II - 16. Cette figure présente en particulier le couplage de la cinétique chimique de l'hydrogène (H) et la diffusion du bore (B) par l'intermédiaire des pièges chimiques silanol dans l'oxyde (OH). La concentration en liaison OH (noté [OH]) est en effet considérée comme la cause première de l'augmentation de l'exo-diffusion depuis le silicium vers l'oxyde.

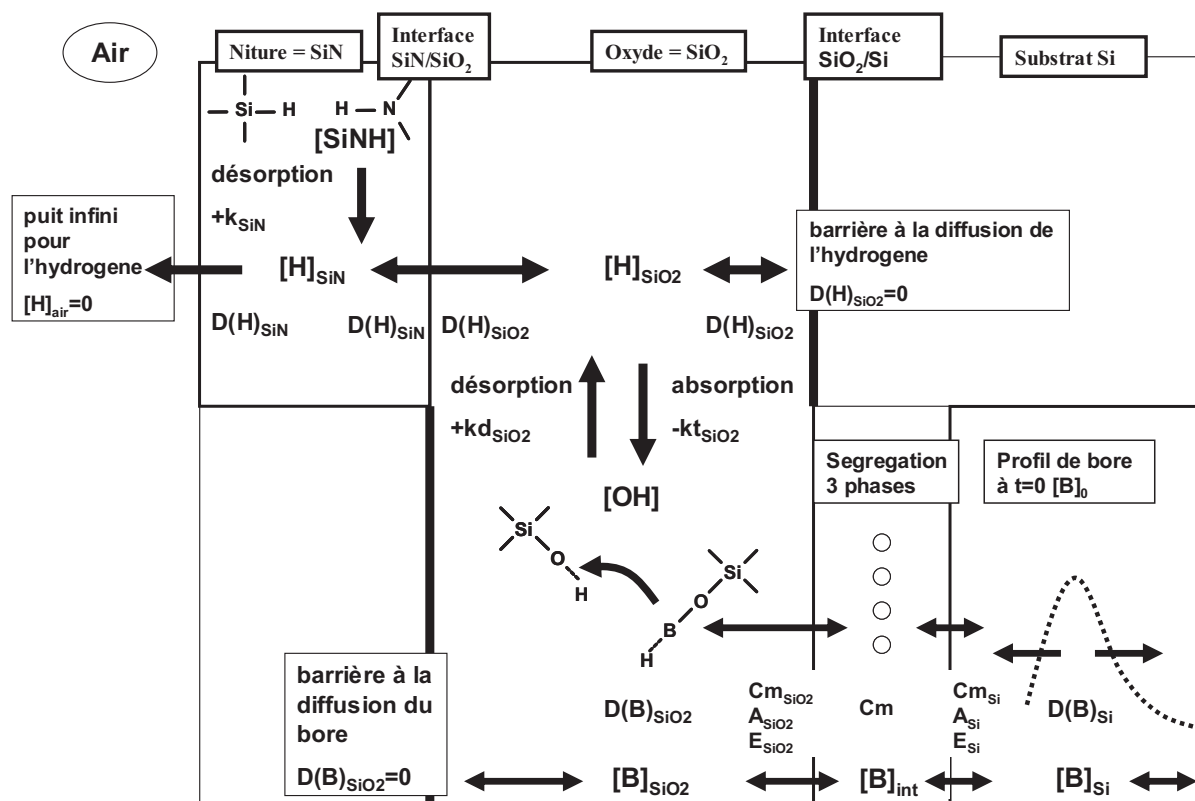


Figure II - 16 : schéma du modèle physique final. Ce modèle est centré sur la concentration en défaut OH dans l'oxyde. La diffusivité du bore dans l'oxyde est fonction de [OH]. La concentration [OH] est fonction de la cinétique de l'hydrogène dans l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>.

Dans ce qui suit nous détaillons l'impact du modèle physique de la Figure II - 16 sur les concentrations [B], [OH] et [H] :



Avant le recuit ( $t = 0$ ) :

- La concentration d'hydrogène libre  $[H]$  dans l'empilement est nulle ( $[H]_{SiN} = 0$  et  $[H]_{SiO_2} = 0$ ).
- La concentration en liaisons  $[OH]$  dépend des caractéristiques de dépôt de l'oxyde ( $[OH] = OH_0$ ).
- La concentration en liaisons hydrogène dans le nitrure dépend des caractéristiques de dépôt ( $[SiNH] = SiNH_0$ ).
- Le bore est présent dans le silicium avec une concentration initiale égale à  $B_0$ . Le profil d'implantation correspond à une gaussienne :

$$[B] = Q \exp\left(-\frac{(x - x_r)^2}{2\Delta x_r^2}\right)$$

Durant le recuit ( $t > 0$ ) :

La contrainte thermique (stress) induit des modifications physico-chimiques dans les couches de l'empilement. Le bore initialement localisé uniquement dans le substrat diffuse vers l'interface  $SiO_2/Si$  et en parallèle vers la profondeur du substrat selon l'équation ci-dessous. Rappelons que le modèle utilisé ici est simplifié puisque notre étude porte principalement sur l'oxyde, le coefficient  $D(B)_{Si}$  correspond à la diffusivité intrinsèque effective du bore dans le silicium :

$$\frac{\partial [B]_{Si}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(B)_{Si} \frac{\partial [B]_{Si}}{\partial x} \right)$$

La fraction du bore implanté ayant diffusé dans le silicium vers l'interface  $SiO_2/Si$  peut réagir avec celle-ci selon les règles de la ségrégation trois phases. En fonction des spécificités de l'interface, le bore peut : diffuser à nouveau vers le Si, être piégé à l'interface ou diffuser vers le  $SiO_2$ . Les flux de bore entre le  $SiO_2$ , l'interface et le Si ainsi que la concentration de bore piégée à l'interface sont obtenus à partir des équations suivantes :

$$F_{SiO_2} = A_{SiO_2} \frac{(C_{m_{int}} - [B]_{int})}{C_{m_{int}}} [B]_{SiO_2} - E_{SiO_2} \frac{(C_{m_{SiO_2}} - [B]_{SiO_2})}{C_{m_{ox}}} [B]_{int}$$

$$F_{Si} = A_{Si} \frac{(C_{m_{int}} - [B]_{int})}{C_{m_{int}}} [B]_{Si} - E_{Si} \frac{(C_{m_{Si}} - [B]_{Si})}{C_{m_{Si}}} [B]_{int}$$

La fraction de bore traversant l'interface vers l'oxyde peut ensuite diffuser par l'intermédiaire des défauts OH. Cette diffusion assistée par défaut dépend au premier ordre de la concentration  $[OH]$  et s'exprime par la diffusivité du bore dans le  $SiO_2$  ( $D(B)_{SiO_2}$ ):

$$\frac{\partial[B]_{\text{SiO}_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(\text{B})_{\text{SiO}_2} \frac{\partial[B]_{\text{SiO}_2}}{\partial x} \right)$$

$$D(\text{B})_{\text{SiO}_2} = f D b_{\text{OH}}$$

$$[B]_{\text{SiO}_2} > [\text{OH}], \quad f = \frac{[\text{OH}]}{[B]_{\text{SiO}_2}}$$

$$[B]_{\text{SiO}_2} < [\text{OH}], \quad f = 1$$

La concentration en liaisons OH durant le recuit dépend au premier ordre des mécanismes d'absorption et de désorption de l'hydrogène mobile dans l'oxyde :

$$\frac{\partial[\text{OH}]}{\partial t} = +k t_{\text{SiO}_2} [\text{H}]_{\text{SiO}_2} - k d_{\text{SiO}_2} [\text{OH}]$$

La concentration d'hydrogène [H] dépend à la fois des mécanismes de désorption et d'absorption mais également de diffusion dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>.

- L'air est considéré comme un puits infini d'hydrogène ( $[\text{H}]_{\text{air}} = 0$ )
- Dans le film SiN les mécanismes pris en compte sont la désorption et la diffusion, puisque l'on néglige le piégeage de l'hydrogène dans le film

$$\frac{\partial[\text{H}]_{\text{SiN}}}{\partial t} = +k_{\text{SiN}} [\text{SiNH}] - \frac{\partial}{\partial x} \left( D(\text{H})_{\text{SiN}} \frac{\partial[\text{H}]_{\text{SiN}}}{\partial x} \right)$$

- Dans le film SiO<sub>2</sub> les mécanismes pris en compte sont la désorption, l'absorption et la diffusion

$$\frac{\partial[\text{H}]_{\text{SiO}_2}}{\partial t} = +k d_{\text{SiO}_2} [\text{H}]_{\text{SiO}_2} - k t_{\text{SiO}_2} [\text{OH}] - \frac{\partial}{\partial x} \left( D(\text{H})_{\text{SiO}_2} \frac{\partial[\text{H}]_{\text{SiO}_2}}{\partial x} \right)$$

- L'interface SiO<sub>2</sub>/Si est une barrière à la diffusion de l'hydrogène ( $D(\text{H}) = 0$ ).

## II.C.1. Discrétisation du modèle

Dans les paragraphes précédents nous avons établi un modèle physique ainsi que les équations associées pour rendre compte du phénomène d'exo-diffusion du bore depuis le silicium vers l'oxyde. Sa validation est réalisée dans le chapitre suivant en simulant des résultats expérimentaux, à l'aide du logiciel MATLAB®. Cette simulation nécessite préalablement de discrétiser par différence finie les équations des mécanismes mis en jeu. Cette étape nous impose néanmoins de recourir à de nouvelles approximations. En effet, la particularité du modèle physique est de coupler la cinétique chimique de l'hydrogène et la diffusion du bore. Ces deux phénomènes sont caractérisés, comme nous allons le voir, par des constantes physiques présentant des ordres de grandeur très différents. Ceci peut induire des problèmes de convergences entre les équations numériques et analytiques. Par conséquent, après un rappel sur les notions de différences finies et de convergence, nous traitons séparément la diffusion du bore et la cinétique de l'hydrogène. Dans la partie consacrée à la cinétique chimique nous proposons les simplifications permettant le couplage avec la diffusion du bore. Enfin, nous terminons sur un rappel de la fonction d'optimisation utilisée pour obtenir, à partir du modèle numérisé, les valeurs des paramètres physiques.

### II.C.1.(a) Rappel sur les différences finies

Parmi les méthodes de résolution des équations aux dérivées partielles couramment utilisées, la méthode des différences finies est la plus facile d'accès, puisqu'elle repose sur deux notions : la discrétisation des opérateurs de dérivation/différentiation par différences finies d'une part, et la convergence du schéma numérique ainsi obtenu d'autre part. La discrétisation est obtenue avec la formule de Taylor. Dans notre cas on utilisera les opérateurs de différence « avant »  $\Delta$  définis par :

$$\Delta f(x) = f(x+1) - f(x) \quad \text{II - 49}$$

La discrétisation est réalisée sur un maillage qui correspond à un ensemble de points du domaine de définition (t et x dans notre cas) sur lequel on va appliquer la méthode des différences finies. On appelle « pas du maillage » la distance entre deux points successifs du maillage. Le choix concernant les caractéristiques du pas de maillage a une grande importance

dans la convergence du schéma numérique. Celle-ci est réalisée lorsque l'approximation numérique converge en tout point vers la solution de l'équation. La robustesse du modèle dépend de la qualité de la convergence en fonction des pas d'espace et de temps du maillage choisis.

## II.C.2. Discrétisation des équations de diffusion du bore

En considérant un coefficient de diffusion variable, l'équation de diffusion II - 5 n'a plus de solutions analytiques, il faut donc la résoudre numériquement. Cette équation, dite «équation aux dérivées partielles paraboliques», peut se résoudre selon différentes méthodes numériques. Nous avons utilisé la méthode dite explicite qui facilite l'introduction de conditions aux limites particulières comme les effets de ségrégations mais qui a le désavantage d'imposer des restrictions sur le rapport du pas de temps ( $\Delta t$ ) et d'espace ( $\Delta x$ ). Celui-ci doit en effet être le plus petit possible pour établir la convergence du modèle. En revanche, Le pas du maillage est choisi constant avec  $\Delta x = 2\text{nm}$  et  $\Delta t = 0.1\text{sec}$ . La profondeur de l'empilement est mesurée par la variable ( $x$ ), l'origine étant placée par convention à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Les abscisses des interfaces  $\text{air}/\text{SiN}$ ,  $\text{SiN}/\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sont respectivement notées ( $i_{\text{air}}$ ), ( $i_{\text{SiN}}$ ) et ( $i_{\text{SiO}_2}$ ). Les effets d'interfaces sont simulés à partir des équations de ségrégations trois phases (équations II - 23 et II - 25) et la diffusion par la deuxième loi de Fick (équation II - 5). La Figure II - 17 résume les différents paramètres d'espace.

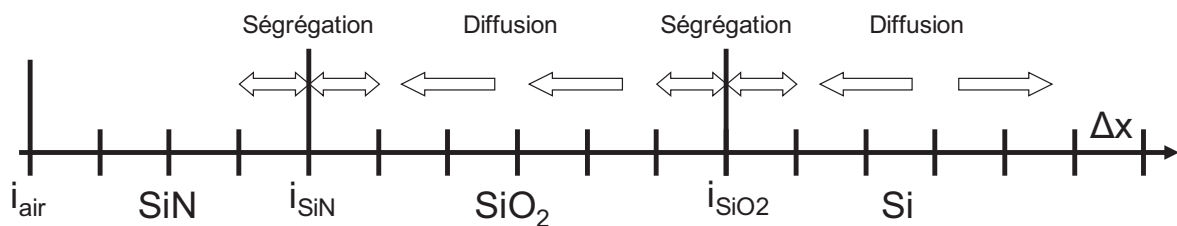


Figure II - 17: schéma des variables d'espace du modèle 1D numérisé pour la diffusion du bore dans l'empilement  $\text{SiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

### II.C.2.(a) Equations de Fick

La première étape consiste à introduire l'opérateur de différence  $\Delta$  pour les composantes de la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial[B](x, t)}{\partial t} \approx \frac{\Delta[B]_x^t}{\Delta t}, \quad \frac{\partial[B](x, t)}{\partial x} \approx \frac{\Delta[B]_x^t}{\Delta x} \quad \text{II - 50}$$

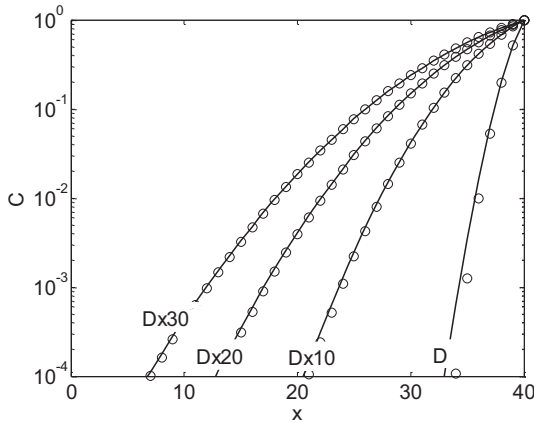
Ainsi la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\Delta[B]_x^t}{\Delta t} = \frac{\Delta}{\Delta x} \left( D_x^t \frac{\Delta[B]_x^t}{\Delta x} \right) \quad \text{II - 51}$$

En considérant la diffusivité du bore comme une variable, le développement de l'équation II - 51 conduit à l'équation à coefficient variable et à pas constant [Dau84] :

$$\frac{[B]_x^{t+1} - [B]_x^t}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left( D_{x+1}^t \left( \frac{[B]_{x+1}^t - [B]_x^t}{\Delta x} \right) - D_x^t \left( \frac{[B]_x^t - [B]_{x-1}^t}{\Delta x} \right) \right) \quad \text{II - 52}$$

Pour valider cette formulation en fonction des paramètres du maillage, la Figure II - 18 montre un test de convergence dans lequel nous comparons les profils obtenus avec l'équation II - 52 et la solution analytique de type erfc (équation II - 8).



**Figure II - 18 : test de convergence de la discrétisation de l'équation de diffusion du bore pour différentes valeurs de D. Le profil obtenu à partir de l'équation II - 52 est comparé à la solution analytique de type erfc (équation II - 8).**

On note que l'écart des profils est acceptable sur un intervalle en concentration de 4 décades. Ceci valide la convergence du schéma numérique puisque nous travaillerons par la suite sur des profils expérimentaux présentant une résolution en concentration similaire. Revenons à l'équation de diffusion II - 52. Celle-ci est utilisée à la fois dans l'oxyde et dans le silicium, or la dépendance de  $D_x^t$  en fonction des paramètres  $x$  et  $t$  dépend notamment des couches matériaux considérées. Rappelons que dans le silicium la diffusivité est fixée constante. A l'inverse, nous considérons dans l'oxyde une diffusivité du bore fonction des concentrations en bore et en liaisons OH. Enfin l'interface SiN/SiO<sub>2</sub> est considérée comme une barrière à la diffusion (diffusivité du bore nul). Ces conditions aux limites sont résumées dans les équations suivantes :

$$x = i_{SiN} + 1 \Rightarrow D_x^t = 0 \quad \text{II - 53}$$

$$\forall x \in [i_{SiN} + 2, i_{SiO_2} - 1] \Rightarrow D_x^t = Db_{OH} \cdot f_x^t \quad \text{II - 54}$$

$$[B] > [OH] \Rightarrow f_x^t = \frac{[B]_x^t}{[OH]_x^t} \quad \text{II - 55}$$

$$[OH] > [B] \Rightarrow f_x^t = 1 \quad \text{II - 56}$$

$$\forall x \in [i_{SiO_2} + 1, +\infty] \Rightarrow D_x^t = D_{Si} \quad \text{II - 57}$$

On note que la diffusivité dans l'oxyde est proportionnelle, à une constante près ( $Db_{OH}$ ), au rapport des concentrations de bore  $[B]$  et des liaisons OH dans le  $SiO_2$   $[OH]$ . La constante  $Db_{OH}$  correspond à la diffusivité absolue du bore par les défauts OH. Pour mieux comprendre l'intérêt de cette formulation, la Figure II - 19 montre le profil de concentration instantané obtenu en appliquant les conditions aux limites II - 56 à II - 57 sur  $D_x^t$ . Dans le cas où  $[B]$  est inférieur à  $[OH]$  le bore diffuse uniquement par l'intermédiaire des défauts OH (la diffusivité est égale à  $Db_{OH}$ ). La diffusivité du bore est alors constante, ce qui implique que le profil soit équivalent à celui obtenu pour une solution analytique de type erfc (équation II - 8). Lorsque  $[B]$  est supérieur à  $[OH]$ , le bore diffuse en proportion du nombre de liaisons OH, la diffusivité étant dans ce cas variable selon la composante d'espace. Dans le chapitre suivant, cette formulation va nous permettre notamment de rendre compte des différentes « formes » des profils expérimentaux obtenus après exo-diffusion. Cette formulation a également l'avantage de n'utiliser qu'une seule constante à déterminer pour la diffusion du bore dans l'oxyde ( $Db_{OH}$ ).

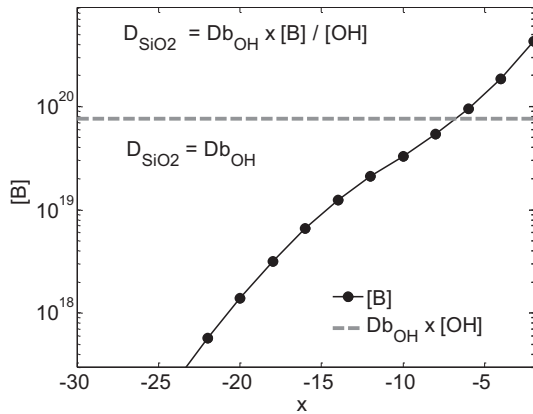


Figure II - 19 : profil de bore instantané dans l'oxyde obtenu avec les équations II - 53. Le niveau  $Db_{OH} \times [OH]$  partage deux domaines de définition pour la diffusivité du bore ( $D_{SiO_2}$ ). En dessous de cette limite la diffusivité est constante, le profil est similaire à celui obtenu pour une solution analytique de l'équation de Fick (type erfc). Au dessus de cette limite la diffusivité est fonction de  $x$ .

### II.C.2.(b) Ségrégation trois phases, interface SiO<sub>2</sub>/Si.

Pour la partie ségrégation du modèle, on applique l'opérateur  $\Delta$  aux équations de ségrégation trois phases. On obtient ainsi l'équation générique suivante pour les flux de bore entre chaque phase :

$$\frac{[B]_{i\pm 1}^{t+\Delta t} - [B]_{i\pm 1}^t}{\Delta t} = A_{i\pm 1} \frac{(C_{m_i} - [B]_i^t)}{C_{m_i}} [B]_{i\pm 1}^t - E_{i\pm 1} \frac{(C_{m_{i\pm 1}} - [B]_{i\pm 1}^t)}{C_{m_{i\pm 1}}} [B]_i^t \quad \text{II - 58}$$

En considérant le maillage défini sur la Figure II - 17, les concentrations de bore dans l'oxyde [B]<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, à l'interface [B]<sub>int</sub> et dans le silicium [B]<sub>Si</sub> correspondent respectivement aux abscisses -1, 0 et 1. Les paramètres à déterminer sont A<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, A<sub>Si</sub>, E<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, E<sub>Si</sub>, C<sub>m<sub>SiO<sub>2</sub></sub></sub>, C<sub>m<sub>Si</sub></sub> et C<sub>m<sub>int</sub></sub>. Nous obtenons donc dans le cas particulier de l'interface SiO<sub>2</sub>/Si pour les concentrations [B]<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, [B]<sub>int</sub> et [B]<sub>Si</sub> en fonction du temps les équations numériques suivantes:

$$\frac{[B]_{-1}^{t+\Delta t} - [B]_{-1}^t}{\Delta t} = -A_{SiO_2} \frac{(C_{m_{int}} - [B]_{-1}^t)}{C_{m_{int}}} [B]_{-1}^t + E_{SiO_2} \frac{(C_{m_{SiO_2}} - [B]_0^t)}{C_{m_{SiO_2}}} [B]_0^t \quad \text{II - 59}$$

$$\frac{[B]_1^{t+\Delta t} - [B]_1^t}{\Delta t} = -A_{Si} \frac{(C_{m_{int}} - [B]_1^t)}{C_{m_{int}}} [B]_1^t + E_{Si} \frac{(C_{m_{Si}} - [B]_0^t)}{C_{m_{Si}}} [B]_0^t \quad \text{II - 60}$$

$$\frac{[B]_0^{t+\Delta t} - [B]_0^t}{\Delta t} = - \frac{[B]_{-1}^{t+\Delta t} - [B]_{-1}^t}{\Delta t} - \frac{[B]_1^{t+\Delta t} - [B]_1^t}{\Delta t} \quad \text{II - 61}$$

On note que cette formulation ne fait pas de distinction entre la dimension des paramètres de solubilité limite dans le Si ou le SiO<sub>2</sub> et la concentration de pièges à l'interface. Le résultat de cette formulation sur les concentrations à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si est schématisé sur la Figure II - 5.

### II.C.3. Discrétisation de la cinétique chimique de l'hydrogène

#### II.C.3.(a) Problématique

La cinétique chimique des liaisons hydrogène dans l'empilement est caractérisée par des mécanismes de diffusion et de réaction avec le réseau chimique des couches matériaux (absorption et désorption d'hydrogène). Comme nous l'avons précisé en début de paragraphe la discrétisation des équations du modèle global (cinétique de l'hydrogène et diffusion du

bore) pose un problème du fait des écarts d'ordre de grandeur entre la diffusivité de l'hydrogène et du bore. En effet, les valeurs publiées dans la littérature pour les films  $\text{SiO}_2$  font état d'une diffusivité de l'hydrogène pouvant atteindre des valeurs comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  [Tak92] et une diffusivité du bore par les défauts OH de l'ordre de  $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  [Fair97] ce qui correspond à 7 décades de différence. Le cas du nitrure est plus complexe, la diffusivité de l'hydrogène dans les films nitrure pouvant varier de manière importante en fonction des caractéristiques de dépôt [Ben06]. Ce qu'il faut retenir à ce stade est que pour respecter les critères de convergence (minimiser le rapport  $dx/dt$ ) sans trop augmenter le temps de calcul il a été nécessaire de simplifier le modèle de cinétique chimique de l'hydrogène dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>. Dans cette étude nous avons considéré les concentrations en hydrogène fixe et mobile comme étant uniformes dans chaque film. Pour mieux comprendre cette démarche et discuter de cette simplification nous numérisons dans un premier temps l'ensemble des équations de cinétique chimique et notamment celle de diffusion par la méthode explicite avant de détailler dans une deuxième partie la simplification effectuée. La pertinence de cette simplification est discutée par comparaison avec la méthode explicite.

### II.C.3.(b) Méthode explicite

La cinétique chimique de l'hydrogène dans le modèle physico-chimique est localisée dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>. En utilisant le pas de maillage ( $\Delta x = 2\text{nm}$  et  $\Delta t = 0.1\text{s}$ ) nous obtenons le découpage de l'espace à une dimension représenté sur la Figure II - 20. Le sens des flèches verticales correspond aux mécanismes de désorption dans le SiN et désorption/absorption dans l'oxyde.

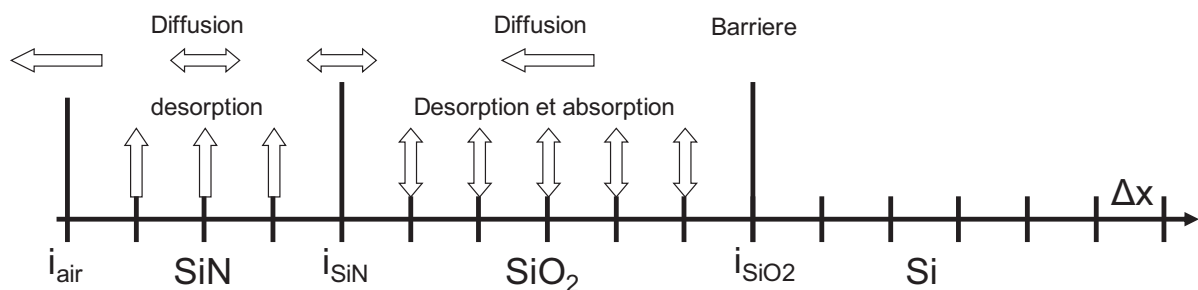


Figure II - 20 : schéma des variables d'espace du modèle 1D pour la cinétique de l'hydrogène dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>



En appliquant l'opérateur  $\Delta$  aux équations de cinétique chimique nous obtenons les équations suivantes dans le film nitrure pour les concentrations d'hydrogène [H] et de liaisons hydrogène [SiNH] :

$$\frac{\Delta[H]_x^t}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left( D(H)_x^t \frac{\Delta[H]_x^t}{\Delta x} \right) + k_{SiN} \cdot [SiNH]_x^t \quad \text{II - 62}$$

$$\frac{\Delta[SiNH]_x^t}{\Delta t} = -k_{SiN} \cdot [SiNH]_x^t \quad \text{II - 63}$$

De la même façon nous obtenons dans l'oxyde pour les concentrations d'hydrogène [H] et de liaisons hydrogène [OH] :

$$\frac{\Delta[H]_x^t}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left( D(H)_x^t \frac{\Delta[H]_x^t}{\Delta x} \right) + kd_{SiO_2} \cdot [OH]_x^t - kt_{SiO_2} \cdot [H]_x^t \quad \text{II - 64}$$

$$\frac{\Delta[OH]_x^t}{\Delta t} = -kd_{SiO_2} \cdot [OH]_x^t + kt_{SiO_2} \cdot [H]_x^t \quad \text{II - 65}$$

Le modèle de cinétique chimique développé dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>/Si est caractérisé par des conditions aux limites particulières. On rappelle que l'air est considéré comme un puits infini pour l'hydrogène mobile, l'interface SiO<sub>2</sub>/Si est considérée comme une barrière à la diffusion de l'hydrogène et aucune trace d'hydrogène libre n'est présente dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub> avant recuit. Enfin, les concentrations initiales en liaisons hydrogène dans le nitrure et l'oxyde sont respectivement SiNH<sub>0</sub> et OH<sub>0</sub>. En utilisant les dimensions d'espace de la Figure II - 20 ces conditions aux limites sont numérisées de la façon suivante :

$$\forall x, t = 0 \Rightarrow [H]_x^t = 0 \quad \text{II - 66}$$

$$\forall x_{i_{air}} = [H]_x^t = 0 \quad \text{II - 67}$$

$$\forall x \in [i_{air} + 1, i_{SiN}] \Rightarrow [H]_x^{t=0} = 0, [SiNH]_x^{t=0} = SiNH_0 \quad \text{II - 68}$$

$$\forall x \in [i_{SiN} + 1, i_{SiO_2}] \Rightarrow [OH]_x^{t=0} = OH_0 \quad \text{II - 69}$$

$$\forall x > x_{i_{SiO_2}} \Rightarrow [H]_x^t = 0 \quad \text{II - 70}$$

### II.C.3.(c) Simplification des équations

Nous avons expliqué que le rapport des pas de maillage  $dt/dx$  doit être minimisé pour établir la convergence des équations numériques de diffusion. A cause des ordres de grandeur

des constantes de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux étudiés, le couplage de la cinétique de l'hydrogène avec l'exo-diffusion du bore nous amène à simplifier le maillage pour la cinétique chimique de l'hydrogène. En effet, minimiser le rapport  $dt/dx$  entraîne les limitations suivantes :

- Diminuer  $dt$  → augmente le temps de calcul.
- Augmenter  $dx$  → diminue la résolution de la simulation.

En considérant les performances limitées (fréquence, mémoire) de notre machine de calcul, une solution simple pour mener à bien cette étude est d'augmenter  $dx$ . En considérant d'une part l'objectif du modèle de cinétique chimique retenu, rendre compte des mécanismes de désorption, d'absorption et d'échange d'hydrogène dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>/Si, et d'autre part les limitations induites par les critères de convergence, l'augmentation nécessaire de  $dx$  nous amène à ne plus considérer l'épaisseur des couches SiN et SiO<sub>2</sub>. Cette simplification a pour conséquence les points suivants :

- les concentrations [OH], [SiNH], [H]<sub>SiN</sub> et [H]<sub>SiO<sub>2</sub></sub> sont uniformes dans leur film respectif.
- la diffusion de l'hydrogène dans les films SiN et SiO<sub>2</sub> est négligée.
- la diffusion de l'hydrogène dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub> se fait uniquement par transfert d'une couche à une autre.
- le transfert d'hydrogène entre les films nitrure et oxyde dépend uniquement de la diffusivité dans le film nitrure  $D(H)_{SiN}$ . En l'absence de ségrégation à l'interface le flux d'hydrogène entre deux couches matériaux dépend effectivement de la diffusivité la plus faible.

Dans ces conditions, la variable d'espace  $x$  disparaît comme on peut le voir sur le schéma du maillage simplifié (Figure II - 21). Dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>, les variables [SiNH] et [H]<sub>SiN</sub> dans le nitrure, [OH] et [H]<sub>SiO<sub>2</sub></sub> dans l'oxyde sont uniquement fonctions du temps.

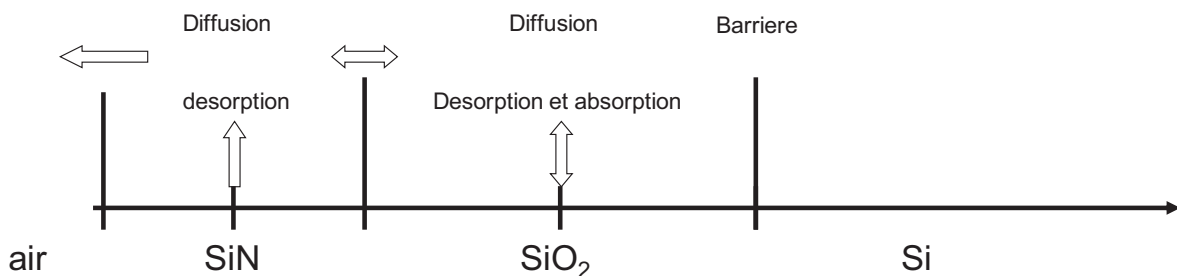


Figure II - 21 : schéma du maillage simplifié du modèle 1D numérisé pour la cinétique chimique de l'hydrogène dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>.

Ce nouveau maillage n'influence pas les composantes de désorption et d'absorption. Seule la diffusion impose de reconsidérer la discrétisation des équations. En considérant une diffusivité unique de l'hydrogène  $D(H)_{SiN}$  dans l'empilement air/SiN/SiO<sub>2</sub>/Si, la diffusivité de l'hydrogène dans l'oxyde est négligée puisqu'elle est strictement supérieure à celle dans le nitrure quels que soient les types de matériaux utilisés. Le transfert d'hydrogène entre les couches air/SiN, et SiN/SiO<sub>2</sub> peut s'exprimer en première approximation de la manière suivante (on rappelle que le transfert d'hydrogène entre le SiO<sub>2</sub> et le Si est nul étant donné que l'interface entre ces deux couches est considérée comme une barrière pour la diffusion):

$$SiN \rightarrow air : \frac{[H]_{SiN}^{t+\Delta t}}{\Delta t} = -\beta D(H)_{SiN} [H]_{SiN}^t \quad \text{II - 71}$$

$$SiN \rightarrow SiO_2 : \frac{[H]_{SiN}^{t+\Delta t}}{\Delta t} = -\beta D(H)_{SiN} [H]_{SiN}^t \quad \text{II - 72}$$

$$SiO_2 \rightarrow SiN : \frac{[H]_{SiO2}^{t+\Delta t}}{\Delta t} = -\beta D(H)_{SiN} [H]_{SiO2}^t \quad \text{II - 73}$$

Le coefficient  $\beta$  est un paramètre de proportionnalité qui dépend des épaisseurs réelles des films SiN et SiO<sub>2</sub>. Pour vérifier que cette simplification rend compte de la diffusion de l'hydrogène, nous avons réalisé une simulation de l'hydrogène restant dans le film SiN après diffusion vers l'extérieur de l'empilement (considéré comme un puits infini d'hydrogène). La Figure II - 22 montre une comparaison de cette simulation entre les équations de la méthode explicite (II – 63) et celles du maillage simplifié (II – 72). On note que l'écart entre les deux profils (a) est faible lorsque  $D(H)_{SiN}$  varie de 2 ordres de grandeur. En particulier, cet écart reste faible dans le cas d'une échelle logarithmique (b). Au vu des approximations déjà réalisées sur le modèle physique nous considérons que ces résultats sont suffisants pour modéliser le couplage entre la cinétique chimique et la diffusion de l'hydrogène.

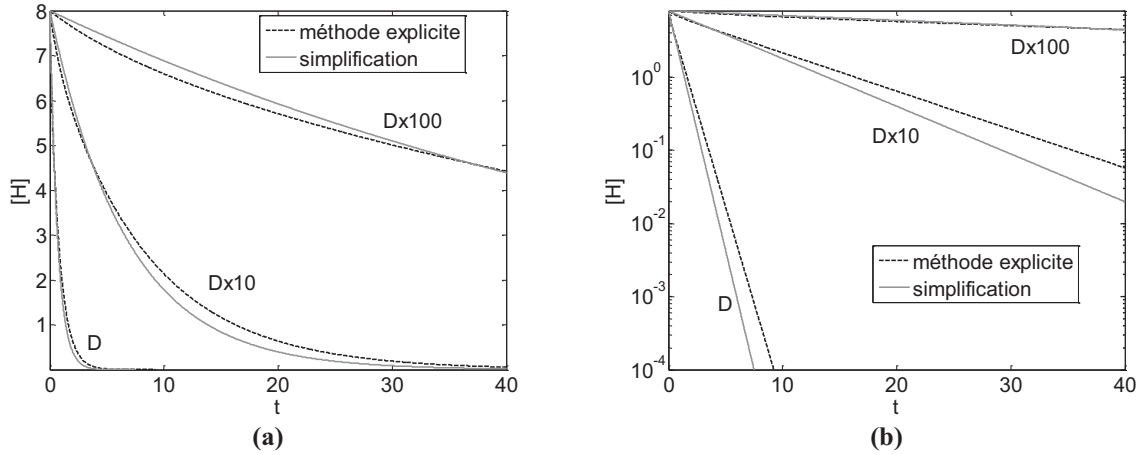


Figure II - 22 : comparaison des concentrations d'hydrogène en fonction du temps obtenus avec la méthode explicite et le maillage simplifié. L'hydrogène diffuse vers l'interface air/SiN considérée comme un puits infini d'hydrogène. (a) échelle linéaire (b) échelle logarithmique. La diffusivité D est multipliée par un facteur 1, 10 et 100.

A partir des trois équations de transfert,  $\text{SiN} \rightarrow \text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiN}$  et  $\text{SiN} \rightarrow \text{air}$  (II - 72 à II - 74) et des composantes d'absorption, nous pouvons réécrire l'équation de cinétique chimique dans les films nitrure. Le facteur 2 est représentatif de la diffusion vers l'extérieur et vers la couche d'oxyde.

$$\frac{\Delta[\text{H}]_{\text{SiN}}^t}{\Delta t} = +k_{\text{SiN}} [\text{SiN}]^t - \beta D(\text{H})_{\text{SiN}} (2[\text{H}]_{\text{SiN}}^t - [\text{H}]_{\text{SiO}_2}^t) \quad \text{II - 74}$$

De la même façon, à partir des 2 équations de transfert,  $\text{SiN} \rightarrow \text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiN}$  (II - 73 et II - 74) et des composantes d'absorption et de désorption, nous obtenons l'équation numérisée de cinétique chimique de l'hydrogène mobile dans les films d'oxyde dans l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>, comme suit :

$$\frac{\Delta[\text{H}]_{\text{SiO}_2}^t}{\Delta t} = +kd_{\text{SiO}_2} [\text{OH}]^t - kt_{\text{SiO}_2} [\text{H}]^t - \beta D(\text{H})_{\text{SiN}} ([\text{H}]_{\text{SiN}}^t - [\text{H}]_{\text{SiO}_2}^t) \quad \text{II - 75}$$

### II.C.3.(d) Fonction d'optimisation

Une fonction d'optimisation permet de déterminer les coefficients qui minimisent ou maximisent une fonction f sur un domaine de définition [Min83]. Dans notre cas la fonction d'optimisation est utilisée pour obtenir les paramètres des équations de cinétiques chimiques à

partir de profils expérimentaux, par conséquent nous cherchons à minimiser l'équation de régression :

$$\|f^2 - y^2\| \quad \text{II - 76}$$

Où  $f$  est le profil expérimental (spectre de désorption) et  $y$  correspond à la fonction numérique. La fonction  $y$  peut dépendre de plusieurs paramètres. La minimisation de l'équation II - 76 est réalisée avec le logiciel MATLAB® en parallèle des résolutions numériques du modèle, en utilisant la fonction d'optimisation intégrée « fminsearch ». Cette fonction utilise l'algorithme de recherche par simplex [Lag98], une méthode géométrique. L'ensemble des inégalités linéaires définit un polytope dans l'espace à  $n$  dimensions (polygone en 2 dimensions et polyèdre en 3 dimensions). Il s'agit alors de trouver le sommet optimal pour la fonction de coût donnée. En effet, la fonction que l'on cherche à minimiser étant linéaire sur le polytope, elle  $y$  est en particulier concave. Or une fonction concave sur un polytope admet un minimum en un des sommets. La recherche d'un point de minimum peut donc se restreindre aux sommets du polytope. Pour obtenir une solution optimale, il faut prendre en compte le nombre de coefficients et leurs précisions respectives. La précision de l'optimisation est mesurée à l'aide du coefficient de corrélation linéaire  $R^2$ :

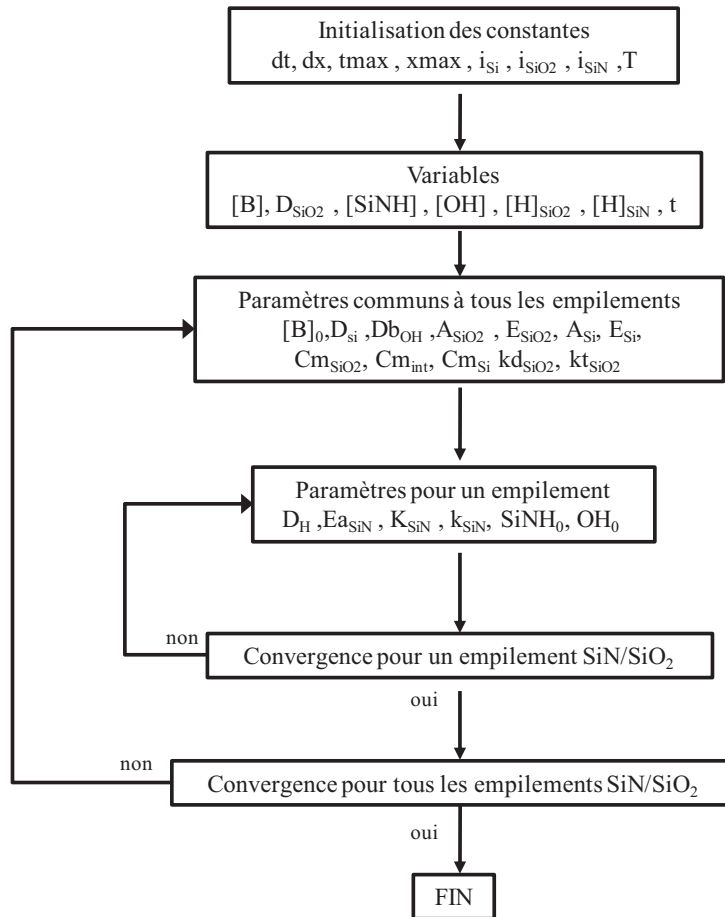
$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{II - 77}$$

## II.D. Résumé du chapitre

Nous avons rappelé les bases théoriques nécessaires à l'étude de la diffusion du bore et de la cinétique chimique des espèces hydrogénées dans l'empilement nitrure/oxyde/Silicium. A partir de ces informations nous avons posé certaines approximations pour établir un modèle physique à une dimension rendant compte de l'influence des matériaux nitrure et oxyde sur le phénomène d'exo-diffusion du bore depuis le silicium vers l'oxyde. Ce modèle peut être résumé avec l'ordre de dépendance suivant :

- l'exo-diffusion du bore dépend de la diffusivité du bore dans l'oxyde.
- la diffusivité du bore dans l'oxyde dépend de la concentration en liaisons OH.
- la concentration en liaisons OH dépend de la concentration en hydrogène libre dans l'oxyde au court du recuit.
- la concentration en hydrogène libre dans l'oxyde dépend de la diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure et de la désorption et de l'absorption d'hydrogène dans les films oxyde et nitrure.

Les équations des mécanismes mis en jeu ont été discrétisées suivant un schéma aux différences finies en utilisant la méthode explicite. Pour résoudre les difficultés de convergence d'un modèle numérique couplant la diffusion du bore et de l'hydrogène nous utilisons un maillage spécifique dans les deux cas. Dans le cadre de ce travail, l'ensemble des équations couplées a été résolu numériquement dans l'environnement MATLAB® [Pen00]. Le codage du modèle et son optimisation dans MATLAB® (tests de convergence) représente une partie importante de notre travail (plusieurs mois) même s'il n'en est pas fait état explicitement dans le manuscrit. La figure II – 24 montre schématiquement l'organigramme de ce code de calcul qui comprend environ 280 lignes de code optimisées. Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas publier ce code *in extenso* dans la thèse. La résolution numérique de notre modèle à partir du code MATLAB® va permettre, dans le chapitre suivant, de valider les hypothèses du modèle physique en confrontant les données numériques ainsi obtenues aux résultats expérimentaux obtenus sur une grande variété d'empilements SiN/SiO<sub>2</sub> sur silicium dopé bore.



**Figure II – 24 : Organigramme du code de calcul pour la diffusion du bore dans les empilements SiN/SiO<sub>2</sub>. L’optimisation de chaque paramètre du modèle est réalisée par la simulation du profil expérimental de bore dans différents empilements SiN/SiO<sub>2</sub>, la méthode complète est décrite en détail dans le chapitre III.**

En résumé et afin de bien appréhender l’ensemble des paramètres de notre modèles nous récapitulons dans la suite ces paramètres d’entrée du code numérique en trois catégories : paramètres d’initialisation (1), variables (2), et paramètres physiques à déterminer durant l’étape de simulation (3) ; on distingue pour ces derniers ceux qui sont considérés comme indépendant de la nature des matériaux oxyde ou nitrure de l’empilement SiN/SiO<sub>2</sub>.

**(1) les paramètres d’initialisation sont les suivants :**

- dt : pas de temps.
- dx : pas d’espace.
- tmax : temps de recuit.
- xmax : profondeur totale
- isi : profondeur du silicium.
- isio2 : épaisseur du film SiO<sub>2</sub>.
- isin : épaisseur du film SiN.

- T : température de recuit.

**(2) les variables :**

- [B] : Concentration de bore dans l'empilement.
- $D_{\text{SiO}_2}$  : Diffusivité du bore dans l'oxyde.
- [SiNH] : Concentration en liaisons hydrogène dans le nitrure.
- [OH] : Concentration en liaisons OH dans l'oxyde.
- $[\text{H}]_{\text{SiO}_2}$  : Concentration d'hydrogène libre dans l'oxyde.
- $[\text{H}]_{\text{SiN}}$  : Concentration d'hydrogène libre dans le nitrure.
- t : temps.

**(3) les paramètres d'optimisation :**

pour tous les types de matériaux de l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub> :

- $[\text{B}]_0$ : profil de bore initial.
- $D_{\text{Si}}$  : diffusivité dans le Si.
- $D_{\text{bOH}}$  : constante de diffusion du bore par les défauts OH.
- $A_{\text{SiO}_2}$ ,  $E_{\text{SiO}_2}$ ,  $A_{\text{Si}}$ ,  $E_{\text{Si}}$ ,  $C_{\text{mSiO}_2}$ ,  $C_{\text{m}_{\text{int}}}$ ,  $C_{\text{m}_{\text{Si}}}$ : paramètres de ségrégation à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si.
- $k_{\text{dSiO}_2}$  : vitesse de désorption de l'hydrogène dans l'oxyde.
- $k_{\text{tSiO}_2}$  : vitesse d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde
- $\beta$  : Paramètre de proportionnalité pour la numérisation de la diffusion de l'hydrogène

pour ceux qui dépendent du type de matériaux de l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub> :

- $D_{\text{H}}$  diffusion de l'hydrogène dans le nitrure.
- $E_{\text{aSiN}}$  : énergie d'activation pour la désorption d'hydrogène dans le nitrure.
- $K_{\text{SiN}}$  : paramètre pré-exponentiel pour la désorption d'hydrogène dans le nitrure.
- $k_{\text{SiN}}$  : vitesse de désorption de l'hydrogène dans le nitrure.
- $\text{SiNH}_0$  : concentration initiale de liaisons SiNH dans le nitrure.
- $\text{OH}_0$  : concentration initiale de liaisons OH dans l'oxyde.



# Chapitre III : Validation du modèle physique

## III.A. Protocole d'étude

Dans le chapitre II nous avons posé l'ensemble des bases théoriques impliquées dans le phénomène d'exo-diffusion du bore dans un empilement nitrure/oxyde/silicium. Sur ces fondations nous avons développé un modèle physique original permettant de rendre compte de l'impact des matériaux nitrure (SiN) et oxyde (SiO<sub>2</sub>) sur la diffusivité du bore dans l'oxyde. Pour valider ce modèle nous avons établi un protocole d'étude spécifique, détaillé sur la Figure III - 1. Le principe est de simuler numériquement les profils de bore mesurés par SIMS après recuit à 1000°C pendant 120sec dans des empilements SiN/SiO<sub>2</sub>/Si en fonction des propriétés des matériaux SiN et SiO<sub>2</sub>. Les types de dépôt utilisés pour obtenir les films SiN et SiO<sub>2</sub> sont basés sur des procédés largement répandus dans la fabrication des transistors PMOS. Par conséquent, les caractéristiques importantes pour notre étude (densité, concentration en liaisons hydrogène) sont déjà connues (tableau III - 1). Ces matériaux : 3 films SiN et 2 films SiO<sub>2</sub>, nous permettent de créer une variation d'empilement SiN/SiO<sub>2</sub> (tableau III - 2). Nous avons ajouté un sixième empilement utilisé comme référence pour le profil de bore avant recuit (REF).

|           | liaisons H<br>(at/cm <sup>3</sup> ) | Densité (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------|
| HCD       | ~10 <sup>22</sup>                   | 2.52                         |
| DEPUV     | ~10 <sup>23</sup>                   | 2.65                         |
| SIPROTECT | ~10 <sup>23</sup>                   | 2.15                         |
| TEOS      | ~10 <sup>21</sup>                   |                              |
| USG       | ~10 <sup>20</sup>                   |                              |

Tableau III - 1 : caractéristiques des matériaux étudiés. La densité des films est obtenue par pesée et les concentrations de liaisons hydrogène par FTIR.

|                | SiN       | SiO <sub>2</sub> |
|----------------|-----------|------------------|
| DEPUV/USG      | DEPUV     | USG              |
| DEPUV/TEOS     | DEPUV     | TEOS             |
| HCD/USG        | HCD       | USG              |
| HCD/TEOS       | HCD       | TEOS             |
| SIPROTECT/TEOS | SIPROTECT | TEOS             |
| REF            | HCD       | TEOS             |

**Tableau III - 2 : Empilement SiN/SiO<sub>2</sub> utilisés pour étudier l'impact des matériaux sur l'exo-diffusion. L'empilement REF est utilisé pour le profil de bore avant recuit.**

Pour simuler les profils de bore obtenus avec chaque empilement du tableau III - 2 nous utilisons le modèle numérique défini dans le chapitre II. En considérant que les paramètres  $NH_0$  et  $OH_0$  sont proportionnels aux valeurs des concentrations de liaisons initiales d'hydrogène du tableau III - 1, il reste 19 paramètres d'entrées à optimiser. Pour simplifier cette tâche nous avons développé une méthode originale basée sur la simulation des mesures couplées stress et TDS des films nitrure (la démonstration de cette technique est donnée en Annexe A). Cette méthode permet d'estimer pour chaque film de nitrure SIPROTECT, DEPUV et HCD la diffusivité de l'hydrogène ( $D_H$ ) et la vitesse de réaction ( $k_{SiN}$ ). Cependant, cette technique nécessite des échantillons spécifiques composés du film déposé sur substrat silicium (3 empilements nitrure/silicium). Au final, il nous reste à optimiser 12 paramètres d'entrée communs à tous les échantillons pour simuler les profils de bore.

- Ségrégation :  $A_{Si}$ ,  $E_{Si}$ ,  $A_{SiO_2}$ ,  $E_{SiO_2}$ ,  $C_m$ ,  $C_{mSi}$ ,  $C_{mSiO_2}$ .
- Diffusion :  $D_{Si}$ ,  $B_0$ ,  $Db_{OH}$ .
- Cinétique chimique oxyde :  $kt_{SiO_2}$ ,  $kd_{SiO_2}$ .

Nous commençons par rappeler les conditions de fabrication des échantillons expérimentaux (II) ainsi que les méthodes de caractérisation associées : SIMS, TDS et mesure de stress (III). Les résultats obtenus sont ensuite analysés qualitativement afin de définir des intervalles de simulation pertinents (IV), cette étape est notamment nécessaire pour différencier les erreurs de mesures. Sur ces intervalles, l'optimisation de simulation est ensuite réalisée pour calibrer les paramètres physiques du modèle (V). Cette étape est réalisée en deux parties. Tout d'abord (V.A), les paramètres de cinétique chimique pour chaque type de nitrure (diffusion et vitesse de réaction) sont calculés à l'aide des mesures couplées stress/TDS. Dans un deuxième temps (V.B), en utilisant les paramètres obtenus précédemment, les paramètres communs à tous les empilements (diffusion, ségrégation et cinétique chimique dans l'oxyde) sont calculés à partir des optimisations de simulation des 5 profils de bore mesurés après recuit dans les empilements SiN/SiO<sub>2</sub>/Si. Cette dernière étape de simulation permet, en fonction de la précision obtenue sur les profils simulés, de valider le modèle physique. Dans la dernière

partie (VI), une discussion des différents mécanismes mis en jeu dans le phénomène d'exo-diffusion du bore est faite à partir de l'ensemble des valeurs calibrées. Pour plus de clarté, nous distinguons la diffusion du bore dans l'empilement SiO<sub>2</sub>/Si et la cinétique chimique de l'hydrogène dans l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>.

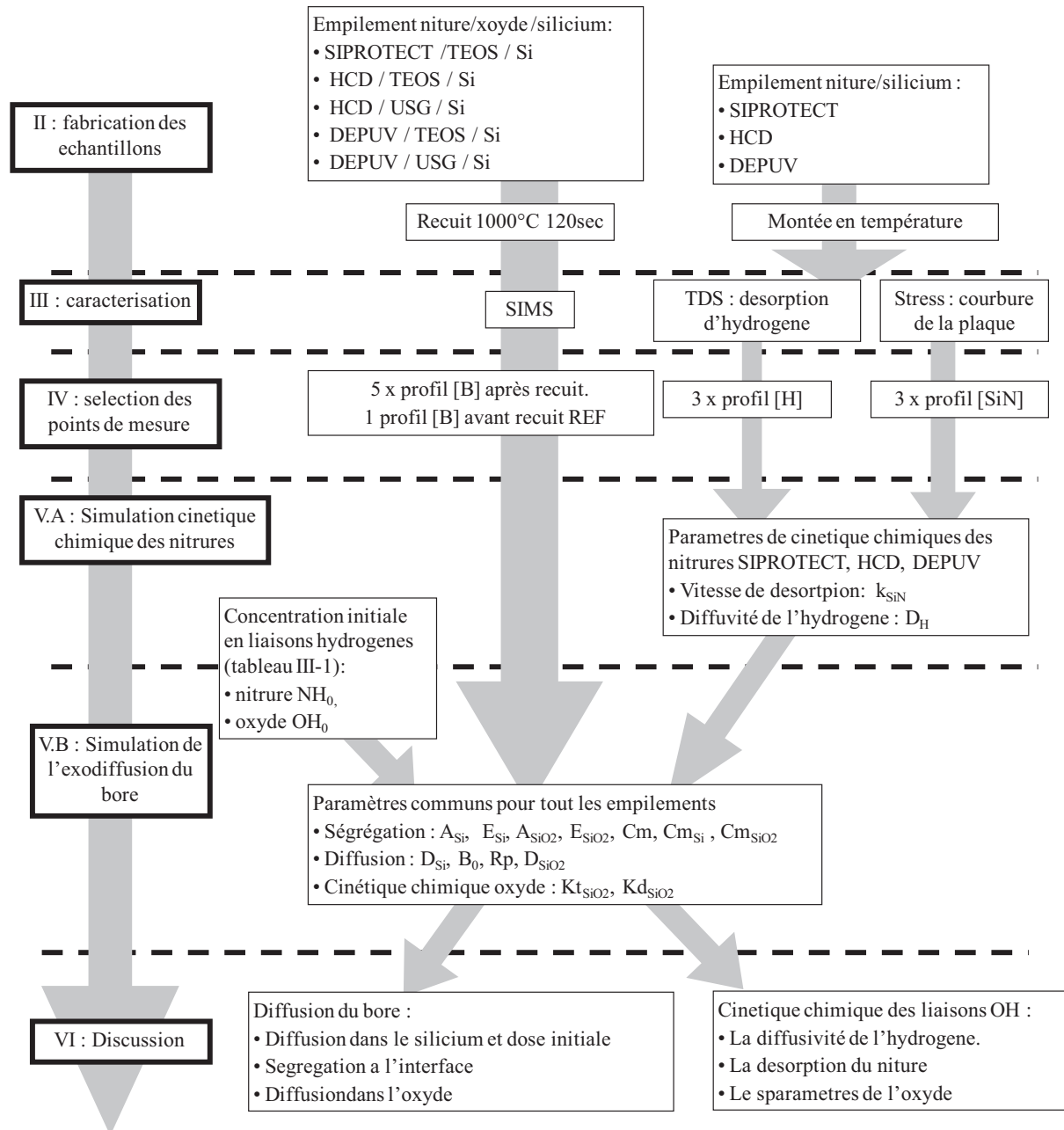


Figure III - 1 : schéma du protocole d'étude utilisé pour valider le modèle physique. La numérotation correspond à l'ordre des paragraphes de ce chapitre. L'étape de simulation est divisée en deux parties pour identifier dans un premier temps les paramètres de cinétique chimique spécifique à chaque type de nitruce.

## III.B. Elaborations des échantillons

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, un transistor est une structure en trois dimensions. Le processus de fabrication est composé de nombreuses étapes. Dans notre étude nous nous sommes limités à des empilements à une dimension, composés au maximum de trois couches de matériaux (nitrure/oxyde/Silicium). Ce type d'échantillon présente l'avantage d'être moins coûteux à réaliser et plus facile à caractériser. Tous les échantillons sont réalisés à partir des substrats silicium dopés P ( $1.10^{13}$ at/cm<sup>2</sup>) d'orientation cristalline (100). Le point commun entre les échantillons d'analyse des profils de bore (mesure SIMS) et ceux utilisés pour caractériser les nitrures (stress et TDS) est le dépôt SiN. Pour ces derniers, le dépôt est réalisé directement sur le substrat silicium, et est parfaitement similaire à celui utilisé pour les empilements SiN/SiO<sub>2</sub>/Si. Pour les échantillons mesurés par SIMS (profils de bore après recuit) la procédure de fabrication suit les étapes suivantes :

- implantation ionique du substrat silicium avec du BF<sub>2</sub> (dose =  $5.10^{14}$ at/cm<sup>2</sup> et énergie = 1keV).
- dépôt d'un film d'oxyde (SiO<sub>2</sub>) de 40nm, TEOS ou USG
- dépôt d'un film de nitrure (SiN) de 55nm SIPROTECT, HCD ou DEPUV.
- diffusion des dopants en utilisant un recuit à rampe rapide avec un plateau en température de 1000°C pendant 120sec.

L'implantation 1keV permet de fixer le bore à proximité du film SiO<sub>2</sub> (implantation de surface). L'utilisation d'oxydes épais (40nm) améliore l'analyse des profils de bore. Un plateau en température suffisamment long (120sec) permet de s'affranchir de l'impact du budget thermique de la montée en température et en particulier permet de stabiliser la concentration d'interstitiels dans le silicium. La Figure III - 2 schématise le résultat final (après recuit). Les paragraphes suivants détaillent chacune de ces étapes.

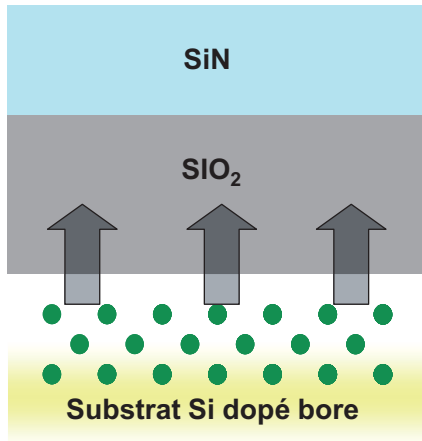


Figure III - 2 : schéma de l'empilement obtenu après recuit pour caractériser les effets d'exodiffusion. Durant le recuit le bore implémenté dans le substrat diffuse dans l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

### III.B.1. Implantations ioniques

Le dopage du substrat est effectué par implantation ionique. Le principe d'un équipement d'implantation ionique consiste à bombarder la plaque de silicium avec un faisceau d'ions accélérés. Un implanteur est un accélérateur de particules composé d'une chambre d'ionisation (la source), dans laquelle un corps contenant l'élément à implanter (le dopant) est amené à l'état de plasma, d'un étage de déflexion magnétique qui agit en séparateur de masses (séparation obtenue selon la masse atomique du dopant), d'un étage de déflexion électrostatique du faisceau d'ions qui permet de balayer le faisceau sur l'échantillon de manière homogène et de la chambre cible, où se situe la plaque de silicium à implanter. Ce principe est schématisé sur la Figure III - 3.

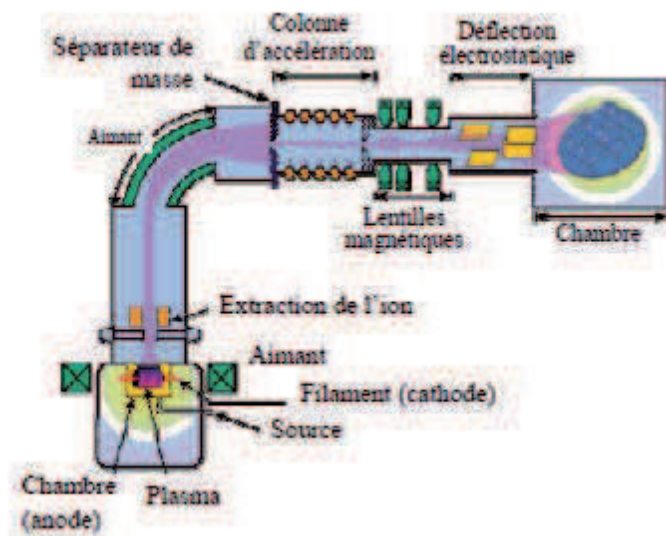


Figure III - 3 : Principe de fonctionnement d'un implanteur ionique.

Notre étude portant sur l'exo-diffusion du bore, nous avons implanté les espèces  $\text{BF}_2$  en utilisant des procédés très proches de ceux utilisés en production [Sug03]. Pour ce faire, nous avons utilisé l'équipement Monoplaque VIISTA80HC de VARIAN. Cet implantateur couvre une gamme d'énergie allant de 1 à 50 keV et une gamme de dose comprise entre  $10^{13}$  à  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>.

### III.B.2. Les dépôts

Les films diélectriques, oxyde et nitrure ont été déposés par un procédé largement utilisé en ingénierie des couches minces, la CVD (Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase gazeuse). Il s'agit de faire réagir entre eux un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui se décomposent au contact de la surface du substrat pour générer le dépôt. Deux méthodes particulières de CVD ont été utilisées et comparées dans cette étude, la première LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) et la seconde PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Ces techniques sont actuellement utilisées dans les technologies PMOS et induisent, comme nous allons le voir, des différences notables sur l'intensité de l'exo-diffusion du bore.

#### III.B.2.(a) Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

##### (PECVD)

Un plasma est un état dilué de la matière, analogue à un gaz, contenant des particules chargées en proportion telle que le milieu soit globalement neutre [Bra99]. Lors d'un dépôt PECVD par décharge capacitive, le plasma est créé par un signal électrique qui active une décharge luminescente dans un mélange gazeux placé entre deux électrodes. Les électrons libres créés par la décharge sont accélérés par le champ électrique appliqué et acquièrent suffisamment d'énergie pour provoquer, par collision, l'ionisation et la dissociation des gaz de réaction. Les espèces réactives formées sont absorbées par la surface du substrat et réagissent entre elles pour former le dépôt d'une couche mince [Sho98]. C'est un procédé qui permet les dépôts à basses températures (typiquement 400°C-480°C) et à pressions moyennes (1Torr-10Torr) à des vitesses significatives de plusieurs centaines de nanomètres par minute. Les films diélectriques de cette étude ont été déposés par PECVD dans des équipements

Applied Producer Celera PECVD commercialisés par la société Applied Materials. Cet équipement comprend 2 ports de chargement des plaques, un sas de transfert, 4 chambres de dépôt et une chambre de refroidissement. Le sas de transfert contient un bras robotisé permettant le transfert des plaques. La chambre de dépôt (Figure III - 4) est composée de deux électrodes parallèles (plasma à couplage capacitif). L'électrode supérieure est reliée à un signal électrique radiofréquence tandis que l'électrode inférieure est reliée à la masse. Les gaz réactifs et porteurs arrivent dans la chambre par l'électrode supérieure et sont distribués perpendiculairement au substrat positionné sur l'électrode inférieure et dont la température est imposée par un système résistif. Dans le cas des nitrures DEPUV et SIPROTECT, les gaz réactifs employés sont  $\text{SiH}_4$  et  $\text{NH}_3$  avec  $\text{N}_2$  en gaz porteur ou diluant [Bie00a]. Pour les oxydes, des chimies à base des composés gazeux  $\text{SiH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  ont été utilisées pour les couches USG.

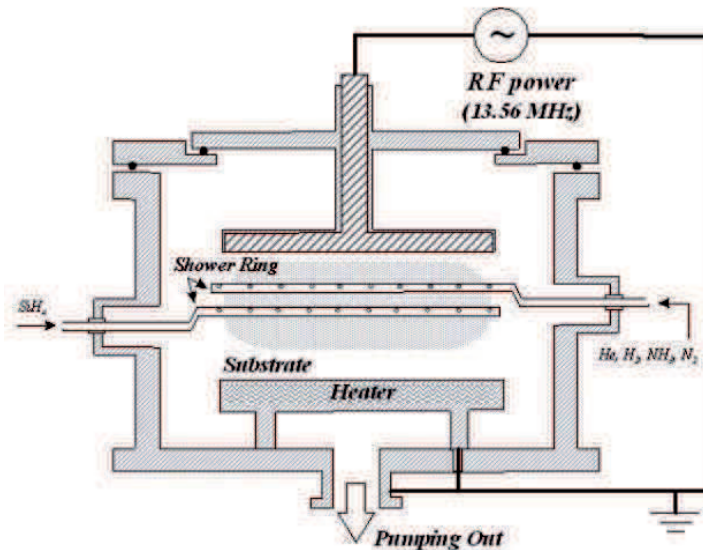


Figure III - 4 : détail d'une chambre de dépôt PECVD.

### III.B.2.(b) Le dépôt en phase vapeur à faible pression (LPCVD)

Cette technique de dépôt permet d'obtenir des films uniformes et reproductibles en épaisseur, possédant une bonne uniformité ainsi qu'un bon taux de recouvrement. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à paroi chaude et avec des températures de l'ordre de 500 à 800°C. Les gaz réagissant à la surface de la plaque, le matériau est obtenu par synthèse chimique. Pour ce type de dépôt, les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le flux des gaz précurseurs. De ces paramètres dépend la morphologie du matériau et ses propriétés physico-chimiques. Les dépôts LPCVD ont été réalisés dans un



équipement TELFORMULA. Les caractéristiques de cette technique permettent de traiter simultanément jusqu'à 25 plaques à la fois (Figure III - 5). Les films SiN étudiés sont déposés avec les précurseurs HCD (HexaChloroDisilane),  $\text{NH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Le processus est réalisé à  $590^\circ\text{C}$  à la pression de 400 mTorr, pendant deux heures. Ce nitrure est utilisé dans les technologies 65nm et 45nm pour la fabrication d'espaceur auto-alignés [Seu04]. Les films d'oxyde LPCVD sont déposés à  $625^\circ\text{C}$  pendant deux heures en utilisant le précurseur liquide TétrathylOrthoSilicate (TEOS).

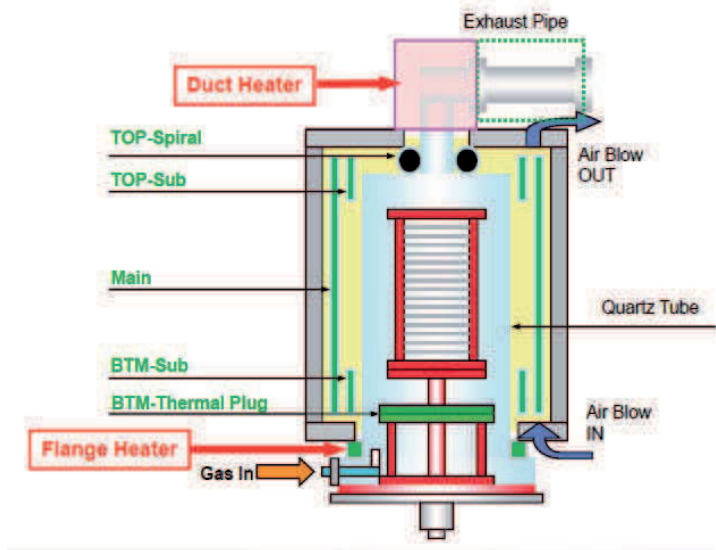


Figure III - 5 : détails d'une chambre de dépôt LPCVD

### III.B.3. Recuit à rampe rapide Spike

Le recuit à rampe rapide permet d'atteindre la température maximale de recuit en quelques secondes. Le recuit Spike appartient à la catégorie des recuits thermiques rapides (Rapid Thermal Processing - RTP). Ce traitement thermique se différencie des recuits de diffusion et d'activation en four car la plaquette de silicium n'atteint pas l'équilibre thermodynamique. Ce procédé est réalisé sur un équipement Radiance Plus d'Applied Material [Ran03]. Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure III - 6 (a). Par l'intermédiaire de lampes halogènes constituées de filaments de tungstène, la plaque de silicium est illuminée sur un spectre de  $0,5$  à  $7 \mu\text{m}$  afin d'atteindre des températures maximales comprises entre  $700$  et  $1100^\circ\text{C}$ . La densité de puissance à la surface de la plaque est de l'ordre de  $0,5 \text{ kW/cm}^2$ . L'atmosphère de la chambre est maintenue sous  $\text{N}_2$  pendant le recuit. La température est mesurée et contrôlée en face arrière par 7 pyromètres disposés le



long du rayon de la plaquette. Un exemple de recuit Spike utilisé dans la technologie ST CMOS 45 nm est présenté sur la Figure III - 6 (b), où la température de la plaque est tracée en fonction du temps. La température pic  $T_{pic}$  atteinte est de  $1000^{\circ}\text{C}$  et le temps de recuit  $t$  est défini comme la durée où la température est inférieure à  $T_{pic}$ , soit ici 1,5sec. La rampe de montée en température est de  $150^{\circ}\text{C/s}$  et celle de descente égale à  $80^{\circ}\text{C/sec}$ .

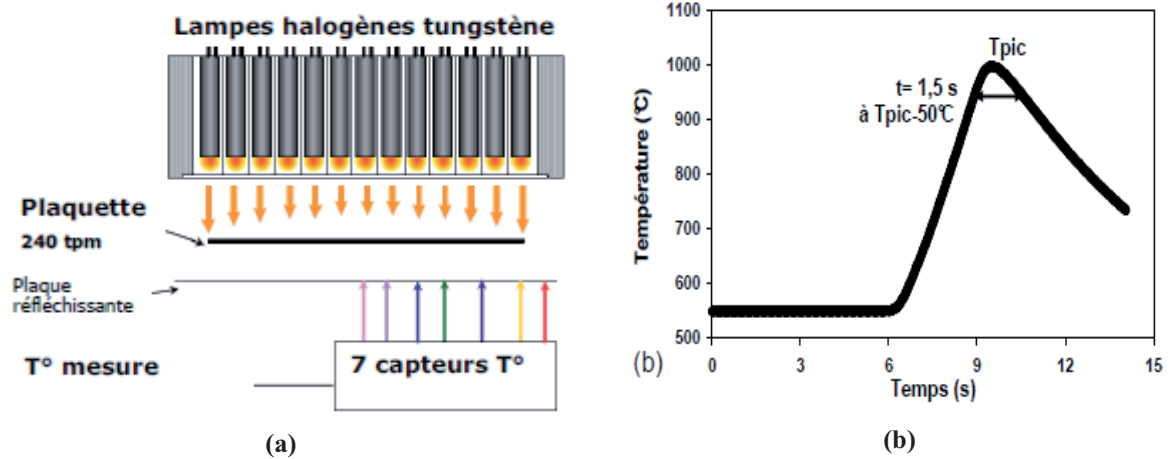


Figure III - 6 : Schéma du recuit Spike sur une plaque de silicium (a) et profil de température en fonction du temps lors du recuit Spike (b).

A cause des variations rapides de la température et des phénomènes physico chimique associés, le recuit Spike n'est pas le plus simple pour l'étude de phénomènes thermiquement activés comme par exemple l'exo-diffusion. De fait dans notre étude la température maximale  $T_{pic}$  est maintenue pendant une période de 120s.

## III.C. Méthodes de caractérisation

Nous avons précédemment défini les procédés mis en œuvre dans la fabrication des échantillons expérimentaux. Nous allons à présent définir les deux techniques de caractérisation utilisées dans notre étude :

- Le SIMS (spectrométrie de masse d'ions secondaires) permet d'obtenir le profil de bore dans les empilements SiN/SiO<sub>2</sub>/Si.
- La TDS (spectroscopie de désorption thermique) permet de mesurer la désorption des films SiN durant une montée en température. Cette technique est couplée avec une mesure de stress.

### III.C.1. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires

De part sa grande sensibilité et sa haute résolution en profondeur, la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est la méthode la plus adaptée et la plus précise pour l'analyse chimique des matériaux utilisés dans notre étude 1D. Elle est usuellement employée pour déterminer le profil de concentration des dopants dans le substrat en fonction de la profondeur [Ben87]. Dans le cas qui nous intéresse la mesure sera réalisée sur des empilements SiN/SiO<sub>2</sub>/Si. L'analyse de ces empilements va nous amener à réaliser des calibrations particulières pour quantifier la concentration des dopants. En effet, la précision du SIMS dépend fortement du type d'échantillon analysé, ce qui nécessite le développement d'une méthodologie d'analyse rigoureuse.

#### III.C.1.(a) Principe et appareillage

L'analyse SIMS est une méthode de caractérisation chimique destructive. Un faisceau ionique dit primaire est focalisé à la surface de l'échantillon, dans un vide poussé (jusqu'à 10<sup>-9</sup> Torr). Cette étape provoque l'éjection des atomes présents en surface (Figure III - 7). Ainsi, le faisceau primaire creuse progressivement un cratère à la surface de l'échantillon (taille du faisceau: 100 \* 100µm). Les ions primaires Cs<sup>+</sup> et O<sub>2</sub><sup>+</sup> sont les plus fréquemment utilisés. Ils

frappent l'échantillon suivant un angle d'incidence oblique. Chaque ion atteint l'échantillon avec une énergie allant typiquement de quelques centaines d'eV à 15keV. Les ions provenant de la pulvérisation, ou ions secondaires, sont filtrés en masse et recueillis par séquences sur un détecteur sensible [Lam05]. Il est ensuite possible de convertir cette information en profils de concentration en fonction de la profondeur pour les éléments désirés. La concentration d'un élément n'est pas déterminée directement. Elle nécessite l'utilisation d'un étalon contenant l'élément concerné en concentration ou en dose d'implantation connue. L'étalon doit impérativement être constitué de la même matrice et être analysé dans les mêmes conditions que l'échantillon dont on souhaite déterminer le profil de concentration. De plus, le traitement du signal dépend des matériaux contenant l'espèce analysée, typiquement du bore dans un oxyde ou dans le silicium. Cependant la concentration de l'élément analysé doit être faible (typiquement inférieure à 1%). De cette façon, la relation entre le signal détecté et la concentration est linéaire. Pour le bore, nous avons utilisé un faisceau primaire d' $O_{2+}$  1000 keV incliné à  $45^{\circ}$ .

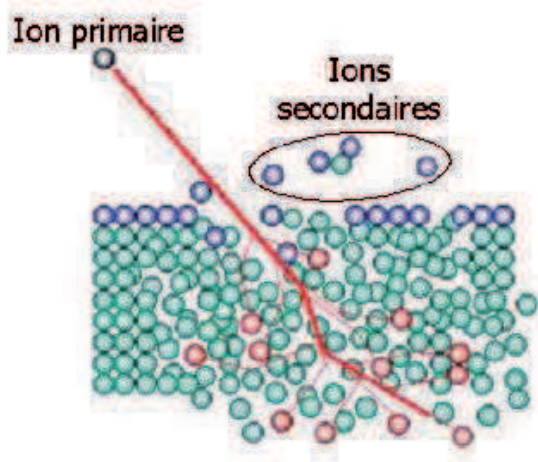


Figure III - 7 : Schéma de la collision des ions primaires avec le matériau provoquant la pulvérisation d'ions secondaires.

### III.C.1.(b) L'instrumentation SIMS

Un SIMS est généralement constitué de cinq parties :

- La colonne primaire, composée de la source d'ions primaires et de l'optique de transfert ionique.
- Le porte échantillon sous vide.
- La colonne secondaire qui transfère les ions secondaires vers la zone de tri.
- Le spectromètre de masse constitué d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique.

- Le système de détection, composé d'un second secteur électrostatique, permettant de visualiser une image sur un écran fluorescent, ou diriger les ions secondaires vers un multiplicateur d'électrons.

Les caractérisations ont été réalisées sur un équipement CAMECA. La Figure III - 8 présente un schéma de principe de l'équipement SIMS.

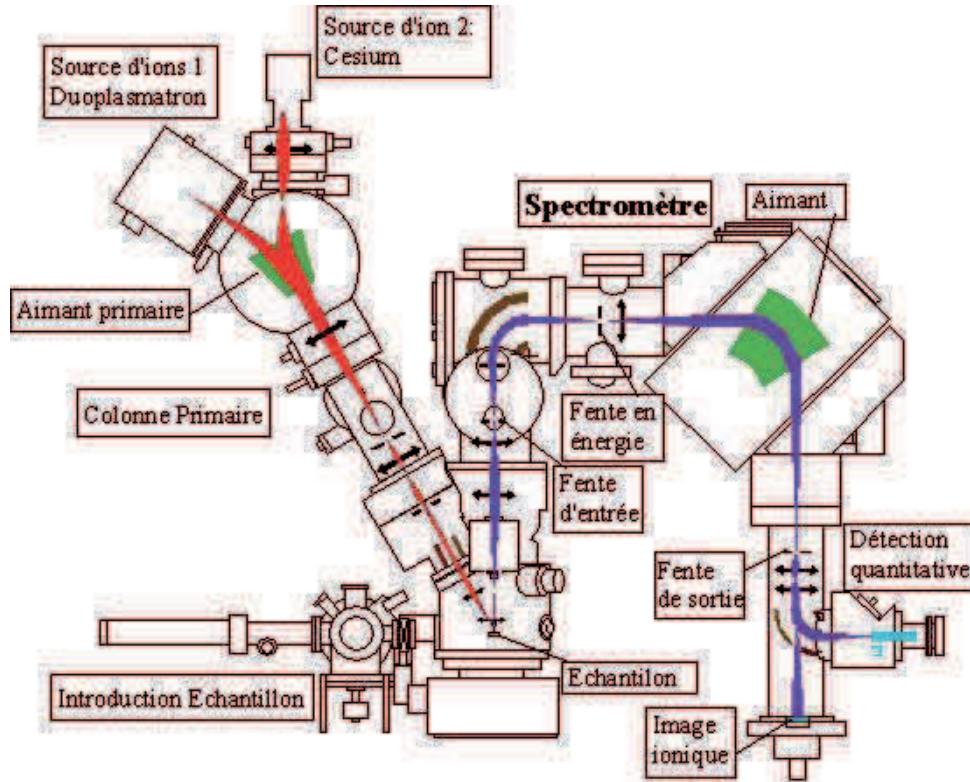


Figure III - 8 : détails techniques d'un équipement SIMS.

### III.C.1.(c) Performances de la technique

#### *Sensibilité*

Le SIMS permet d'obtenir des détections limites d'éléments traces comprises entre  $10^{14}$  et  $10^{16}$ at/cm<sup>3</sup>, selon l'élément analysé.

#### *Résolution en profondeur*

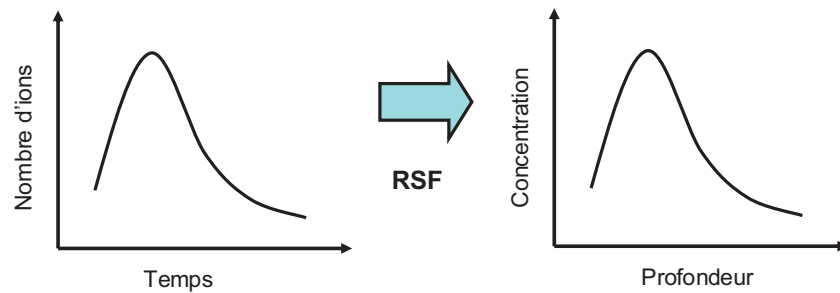
Du fait de la pulvérisation de la surface de l'échantillon, la technique permet la reconstitution de profils en profondeur jusqu'à 10µm. Lorsque le faisceau primaire possède une énergie d'impact inférieure à 500eV, la résolution en profondeur est de l'ordre de 1,5 nm/décade.

#### *Résolution en masse*

Avec l'utilisation d'échantillons étalons, il est possible de réaliser des analyses locales de rapports isotopiques avec une précision de 0,01%.

### III.C.1.(d) Le traitement du signal (RSF)

L'analyse SIMS ne permet pas d'obtenir directement les profils de concentration de l'espèce désirée. Le profil brut obtenu en fin d'analyse représente l'intensité en coups par seconde de l'espèce analysée en fonction du temps d'érosion (Figure III - 9). La détermination de la concentration ne pourra se faire qu'à partir d'un échantillon de référence dans les mêmes conditions expérimentales. Cette analyse préalable permet d'obtenir le coefficient RSF (Relative Sensitivity Factors). A un couple matériau/espèce analysé donné correspond un RSF unique qui peut varier si la couche présente des fluctuations importantes de sa composition (par exemple à l'interface).



**Figure III - 9 : Schématisation d'un profil SIMS avant et après calibration des signaux bruts [Pak03].**

On note que le RSF se divise en deux parties, la première concernant la mesure de la concentration dépend du rendement de pulvérisation et la deuxième est la résolution en profondeur.

#### *Rendement de pulvérisation*

Le rendement de pulvérisation est défini comme le nombre moyen d'atomes (neutres ou ionisés) éjectés par l'impact d'un ion. Il dépend de l'énergie des ions primaires, de leur masse, de leur angle d'incidence et de la nature du matériau pulvérisé. L'énergie de liaison influe fortement sur le rendement de pulvérisation, la vitesse de pulvérisation peut varier de plus d'un facteur 5 en fonction du matériau analysé. Puisque les ions primaires restent implantés dans le matériau (en quasi-totalité), le matériau se transforme au début du bombardement modifiant cette vitesse de pulvérisation. Cela signifie qu'un régime stationnaire se met en place à mesure que la couche superficielle du matériau est érodée (Figure III - 10). Le matériau qui est pulvérisé une fois le régime stationnaire atteint est donc

un alliage entre le matériau initial et les atomes provenant des ions primaires, qui sont alors présents en forte concentration dans les premiers nanomètres. Un régime transitoire est donc toujours présent sur les profils de concentration dans les premiers nanomètres. Cet état transitoire est d'autant plus court que la résolution en profondeur est bonne. Dans le cas d'empilement de matériaux le rendement de pulvérisation doit être défini pour chaque couche.

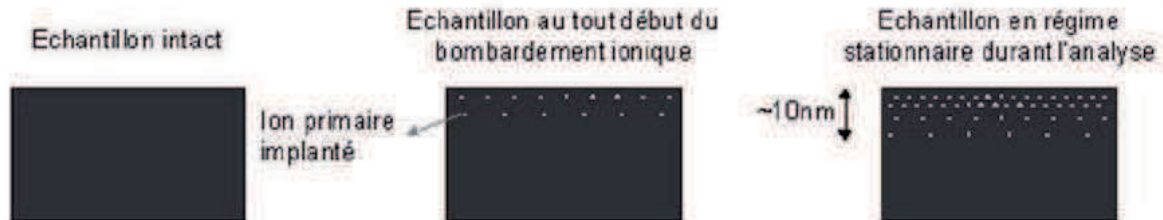


Figure III - 10 : Illustration de la modification de composition des couches superficielles de l'échantillon due à l'implantation des ions primaires (schématisés par les points blancs) [Prob]

### *Résolution en profondeur*

La résolution en profondeur est généralement exprimée en nm/décade (nombre de nanomètres de profondeur nécessaires pour obtenir une variation du signal détecté d'un facteur 10 lorsque nous sommes en présence d'une interface parfaitement abrupte). Dans notre étude le phénomène de mixage collisionnel est susceptible de dégrader la résolution en profondeur d'un profil de concentration. Le mixage collisionnel consiste en un "mélange" des couches atomiques superficielles dû à l'implantation des ions primaires. La pulvérisation résulte du transfert de la quantité de mouvement de l'ion vers la cible. De manière générale, on distingue, pour la pulvérisation, trois régimes illustrés par la Figure III - 11 . Dans le régime de collision simple, l'énergie transférée par l'ion incident ( $E < 100\text{eV}$ ) est suffisante pour éjecter des atomes mais trop faible pour provoquer des collisions en cascade. Pour des énergies supérieures ( $100 < E < 1\text{keV}$ ) nous sommes dans le régime de cascade linéaire qui se caractérise par de multiples collisions. Au-delà de  $1\text{keV}$ , la quantité de mouvement de l'ion incident est telle que tous les atomes de la zone voisine de l'impact sont en mouvement, ce qui a pour effet de créer un échauffement local: c'est le régime de pointe. En analyse SIMS, sauf exception (profil à basse énergie), l'énergie cinétique des ions primaires place la pulvérisation dans le régime de pointes. Comme tous les atomes de la zone voisine de l'impact sont déplacés, il y a sous la surface (surface instantanée puisqu'elle est constamment érodée) une redistribution des espèces. C'est ce que l'on nomme le mixage collisionnel dont l'importance influe grandement sur la résolution en profondeur lors de la mesure de profils de concentration au niveau des interfaces entre deux matériaux [lia79]. L'épaisseur de la zone



perturbée dépend de la profondeur de pénétration des ions primaires, qui dépend elle-même de l'énergie d'impact et de l'angle d'incidence.

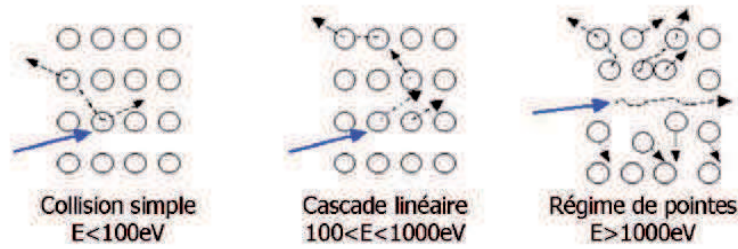


Figure III - 11 : Illustration des trois régimes en fonction de l'énergie des ions incidents [Prob].

Ce phénomène peut être minimisé en utilisant pour les ions primaires une énergie d'impacte faible de manière à diminuer leur profondeur de pénétration. Mais ce choix résulte d'un compromis entre résolution et durée de l'analyse.

### III.C.1.(e) Calibration d'un empilement

Notre étude nécessite l'analyse d'empilements de matériaux, entraînant des problèmes spécifiques liés à la mesure du RSF dans chaque couche. Pour calibrer les profils de bore dans l'empilement, nous couplons les profils simulés et mesurés d'un échantillon de calibration. Cette méthode nécessite néanmoins de connaître le RSF d'au moins un des deux matériaux (ici le silicium). L'échantillon de calibration est composé d'un oxyde de 40nm sur un substrat silicium implanté après dépôt avec du bore ( $10\text{keV}$ ,  $10^{15}\text{ at/cm}^3$ ) de manière à ce que le maximum d'implantation ( $R_p$ ) soit positionné à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Sur la Figure III - 12 nous avons tracé le profil SIMS de bore brut mais également le profil d'azote. L'utilisation de ce deuxième profil permet d'identifier l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . En effet le gaz porteur utilisé pour le dépôt d'oxyde est  $\text{N}_2$ , l'azote présent dans le film va créer préférentiellement des liaisons  $\text{SiN}$  à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [Wu99]. On note effectivement un pic de concentration  $\text{SiN}$  à 600sec. À partir des données suivantes :

- l'épaisseur de l'oxyde,
- la position du pic  $\text{SiN}$ ,
- la résolution en profondeur du bore dans le Si,

La résolution en profondeur du bore dans le  $\text{SiO}_2$  est déduite. Cette technique présente l'avantage de s'affranchir des variations de vitesse de gravure en fonction du type de matériau. La deuxième étape de calibration du RSF consiste à identifier le rendement de

pulvérisation ( $R_p$ ) en fonction de la profondeur. Par simple division des profils bruts et simulés nous obtenons la valeur  $R_p$  en fonction de la profondeur (Figure III – 12 (b)). Dans le cas d'un empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  nous obtenons trois parties distinctes, deux zones en régime stationnaire pour le  $\text{SiO}_2$  et le Si correspondant respectivement à deux valeurs du  $R_p$  et une troisième pour l'interface. A cause des variations de stœchiométrie à l'interface [Shi00], le  $R_p$  évolue continûment sur une épaisseur de quelques nanomètres. Nous noterons en particulier que la valeur du  $R_p$  du bore dans le silicium est 3 fois supérieure en régime stationnaire à celle dans l'oxyde.

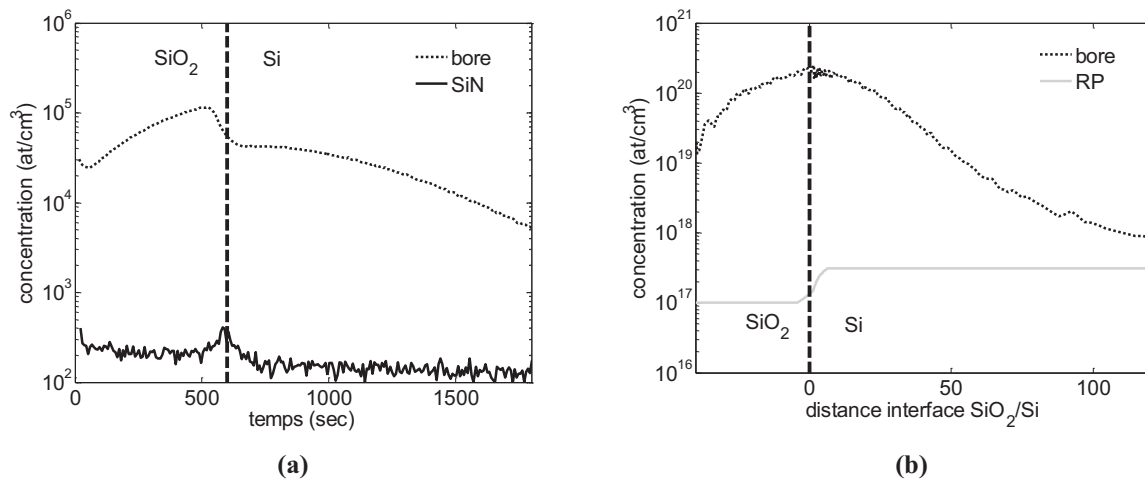


Figure III - 12 : Etape de calibration d'un profil SIMS de bore au niveau de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . A partir des profils bruts l'interface est identifiée grâce au pic SiN (a) Enfin le profil final est calculé à partir du RSF pour chaque film, le RSF varie continûment au niveau de l'interface (b).

### III.C.2. Mesure des contraintes mécaniques couplée à la spectroscopie de désorption thermique TDS

#### III.C.2.(a) Principe et appareillage

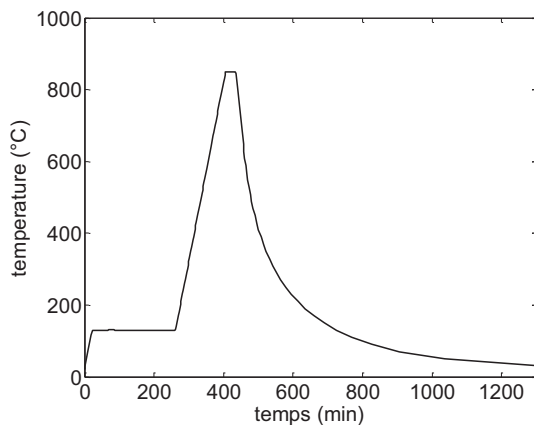
Les films diélectriques sont sujets à des modifications physico-chimiques durant les recuits. Pour les étudier, nous avons réalisé des mesures de variations de contraintes (stress) et de spectroscopie de désorption thermique (TDS) sur les films nitrure et oxyde. L'équipement utilisé, commercialisé par Frontier Semiconductor Measurement sous le nom FSM900TC, permet de coupler les mesures de stress et la TDS durant une même expérience. Ceci nous a permis de quantifier par une méthode originale la diffusivité du dihydrogène dans les nitrures (Annexe A). L'échantillon est placé dans la chambre, dont la montée en température est



assurée par des lampes et contrôlée par un pyromètre. L'équipement permet des cycles de température de  $300^{\circ}\text{C} \rightarrow 850^{\circ}\text{C} \rightarrow 300^{\circ}\text{C}$  avec une rampe en température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en montée et  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en descente. Pendant la durée de l'expérience, la chambre est gardée sous vide. Le profil de température utilisé pour ces expériences (Figure III - 13) présente les spécifications suivantes:

- Un plateau à  $130^{\circ}\text{C}$  pendant 120 minutes de manière à désorber les espèces en surface.
- A partir de 260 minutes, une montée en température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $850^{\circ}\text{C}$ .
- Un plateau à  $850^{\circ}\text{C}$  de 30 minutes de façon à étudier le comportement isotherme du film.
- A partir de 430 minutes une lente phase de décroissance jusqu'à température ambiante.

Les plateaux de température ( $130^{\circ}\text{C}$  et  $850^{\circ}\text{C}$ ) nous imposent de tracer les profils en fonction du temps et non pas en fonction de la température, comme il est d'usage habituellement.



**Figure III - 13 : profil de température utilisée dans la TDS couplée à la mesure de stress. Le plateau en température à  $850^{\circ}\text{C}$  permet notamment d'étudier le comportement isotherme du film.**

### III.C.2.(b) Mesure de stress

Le dépôt de films minces sur les substrats de silicium provoque l'apparition de contraintes mécaniques à la fois dans le film et dans le substrat [Nix89]. Ces contraintes sont dites résiduelles (appelées stress) puisqu'elles subsistent en l'absence de forces extérieures. La méthode utilisée pour accéder aux contraintes résiduelles est la mesure de l'évolution du rayon de courbure de l'empilement. En effet la contrainte dans le film peut être calculée en introduisant la valeur du rayon de courbure initial  $R_s$  et final  $R_f$  dans la formule simplifiée de Stoney [Sto09].

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{t_s^2}{t_f} \times \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad \text{III - 1}$$

Où  $E_s/(1-\nu_s)$  est le module élastique biaxial du silicium égale à  $1,805 \cdot 10^5$  GPa [Bra71],  $t_s$  est l'épaisseur du substrat et  $t_f$  est l'épaisseur du film. Le principe de l'analyse est schématisé sur la Figure III - 14. Un faisceau laser, continu monochromatique de longueur d'onde égale à 780nm, est envoyé sur la plaque. La lumière réfléchie par l'échantillon est ensuite collectée par l'intermédiaire d'un miroir pivotant sur un détecteur optique sensible à la position du signal lumineux reçu. Un programme d'acquisition et de traitement de données permet d'obtenir la valeur moyenne du rayon de courbure à partir des angles de réflexion mesurés. Afin d'éviter les effets de bord, le laser ne parcourt que 9/10 d'un diamètre de la plaque.

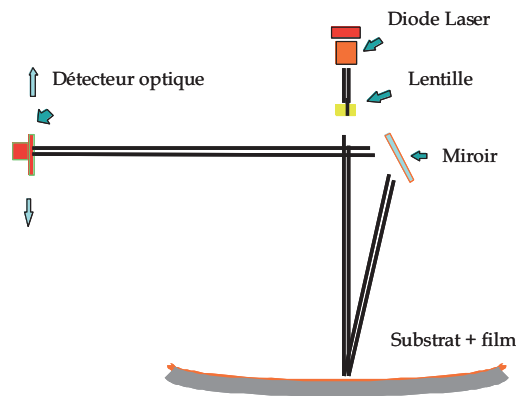


Figure III - 14 : principe de fonctionnement d'une mesure de courbure.

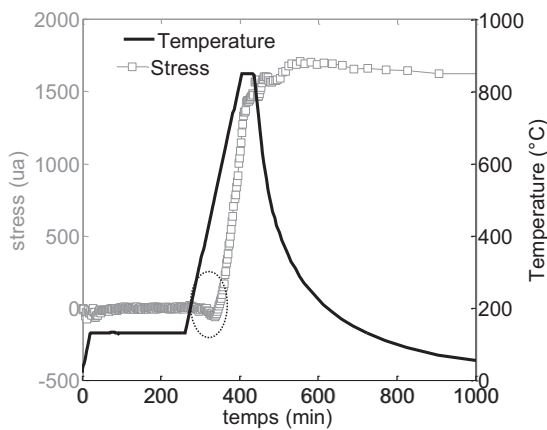
Le cas qui nous intéresse concerne la mesure de stress des films nitrures. En effet, on peut supposer que les variations de stress sont proportionnelles aux variations de liaisons SiN créées [Gad98, Ben07]. En fonction du type de dépôt, les films nitrures contiennent une concentration variable de liaisons hydrogène NH et SiH. Durant le recuit ces liaisons peuvent réagir entre elles pour donner du dihydrogène  $H_2$  et de nouvelles liaisons SiN (Figure III - 15). La variation de la distance interatomique de ces nouvelles liaisons modifie la contrainte du film et donc la courbure de la plaque.



Figure III - 15 : réaction entre les liaisons NH et SiH des films nitrures. En modifiant la distance interatomique cette réaction modifie la courbure de la plaque.

Le fait que la contrainte des nitrures dépende, en première approximation, d'une seule réaction permet d'estimer le nombre de liaisons SiN créées, à un facteur près, pendant la montée en température. En étudiant un profil type de variation de contrainte (Figure III - 16) on remarque une brusque augmentation durant la montée en température suivie d'une phase

de stabilisation. Ce profil est caractéristique d'une cinétique chimique unique. On remarque également une courte phase de décroissance du stress (repérée sur la Figure III - 16 par un cercle en pointillés). Cet effet apparaît lorsque le silicium du substrat devient très absorbant dans l'infrarouge autour de 400°C, à cause de la génération de porteurs en grande quantité, la plaque se déforme le temps de sa stabilisation thermique. Il s'agit donc d'un artefact de mesure indépendant des réactions chimiques entre les liaisons NH et SiH et il ne sera donc pas pris en compte dans nos analyses.



**Figure III - 16 : Profil de stress en fonction du temps. On note une phase de décroissance (cercle en pointillés) correspondant à un artefact de mesure. Durant la phase de décroissance en température le stress se stabilise.**

Nous considérons dans la suite (cf Annexe) que la contrainte résiduelle est proportionnelle à la concentration de liaisons SiN créées (notées [SiN]). Dans les figures le stress sera donc transformé en [SiN].

### III.C.2.(c) Spectroscopie de désorption thermique (TDS)

La TDS analyse par spectroscopie de masse les gaz émis par un échantillon lorsque celui-ci est soumis à un traitement thermique. Durant la montée en température de l'échantillon, une fraction des éléments désorbés est analysée par le spectromètre de masse situé au niveau de la ligne de pompage. Les spectres de masse ainsi obtenus à la fréquence de 1 par minute (Figure III - 17 (a)) permettent de tracer l'évolution en fonction du temps (ou de la température) des pressions partielles des gaz désorbés par le film (Figure III - 17 (b)).

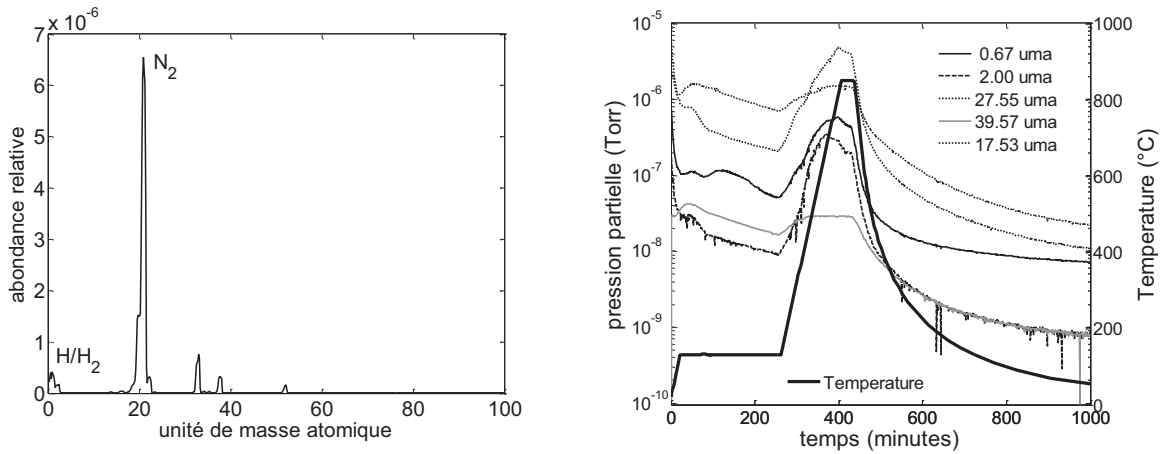


Figure III - 17 : Résultats TDS obtenus sur un film nitrure. Le spectre de masse obtenu pour chaque minute (a) permet de tracer les profils de désorption en fonction du temps (b).

Le cas qui nous intéresse ici est l'hydrogène. Il est important de préciser que le signal S total de pression partielle obtenue est proportionnel au flux de désorption d'hydrogène :

$$S = \alpha \times \frac{d[H]}{dt} \quad \text{III - 2}$$

Où  $\alpha$  est une constante de proportionnalité et  $[H]$  la concentration de d'hydrogène dans la chambre à l'instant t (quantité dynamique). Dans la suite, les résultats TDS seront tracés avec  $d[H]/dt$  en ordonnée.

### III.D. Résultats expérimentaux

Dans les paragraphes précédents nous avons défini les méthodes de fabrication des échantillons ainsi que les techniques de mesures associées. Dans cette partie nous analysons qualitativement les résultats obtenus avec les échantillons utilisés pour l'étude des profils de bore (Tableau III - 3) et la cinétique chimique des nitrures (Tableau III - 4). A partir de cette analyse nous définissons les intervalles de mesures pour l'étape de simulation.

| échantillons   | SiN       |                  | SiO <sub>2</sub> |                  | recuit           |             |
|----------------|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------|
|                | type      | température (°C) | type             | température (°C) | température (°C) | temps (sec) |
| REF            | HCD       | 590              | TEOS             | 625              |                  |             |
| DEPUV/USG      | DEPUV     | 400              | USG              | 400              | 1000             | 120         |
| DEPUV/TEOS     | DEPUV     | 400              | TEOS             | 625              | 1000             | 120         |
| HCD/USG        | HCD       | 590              | USG              | 400              | 1000             | 120         |
| HCD/TEOS       | HCD       | 590              | TEOS             | 625              | 1000             | 120         |
| SIPROTECT/TEOS | SIPROTECT | 480              | TEOS             | 625              | 1000             | 120         |

Tableau III - 3 : récapitulatif des plaques analysées par SIMS.

| échantillons | SiN       |                  |
|--------------|-----------|------------------|
|              | type      | température (°C) |
| HCD          | HCD       | 590              |
| SIPROTECT    | SIPROTECT | 480              |
| DEPUV        | DEPUV     | 400              |

Tableau III - 4 : récapitulatif des plaques analysées par TDS et mesures de stress.

#### III.D.1. Profils de bore

Les profils SIMS de bore obtenus avant recuit (REF) et après recuit sur les échantillons du tableau III - 3 sont comparés sur la Figure III - 18. La comparaison des profils après recuit avec la plaque de référence montre que le bore a diffusé dans le silicium. Nous remarquons également une importante concentration de bore dans le SiO<sub>2</sub>, montrant que le bore a diffusé depuis le silicium vers le SiO<sub>2</sub> (exo-diffusion). Comme on peut le voir avec les concentrations relatives de bore dans le silicium, la quantité totale de bore perdue par exo-diffusion dépend de la nature des matériaux de l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. Enfin, on note que la

penne du profil de bore dans l'oxyde (caractéristique de la diffusivité) varie également en fonction des matériaux utilisés.

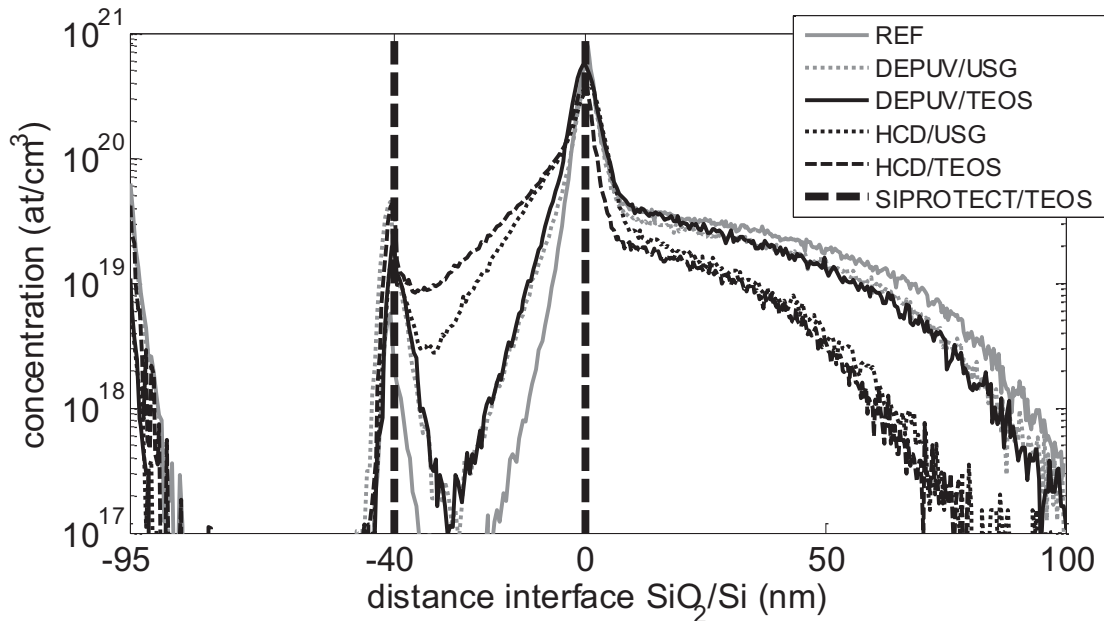


Figure III - 18 : profils SIMS de bore obtenus pour les différents empilements SiN/SiO<sub>2</sub> après recuit (1000°C durant 120sec) et de référence (avant recuit). Une partie du bore présent avant recuit (REF) à exo-diffusé après recuit depuis le silicium vers l'oxyde en fonction de la nature des matériaux de l'empilement nitrure/oxyde.

Les calibrations réalisées sur les résultats SIMS bruts (III.C.1.(e)), ne permettent pas de supprimer complètement les erreurs de mesure. Il est important de les distinguer du reste du profil pour quantifier les doses de bore présentes après recuit dans chaque matériau et définir l'intervalle de simulation. Nous avons expliqué précédemment que le SIMS peut générer des erreurs de mesure aux interfaces et en surface. À cause du rendement de pulvérisation, ces erreurs sont caractérisées par une surestimation de la concentration de bore dans ces zones. On distingue en effet sur la Figure III - 18 trois pics de concentration correspondant respectivement aux trois interfaces air/SiN, SiN/SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/Si :

- Le pic de concentration à la surface du SiN est induit par une contamination de l'atmosphère. Cette contamination est repérée par la présence d'isotope du bore en surface (bore 11).
- Le pic à l'interface SiN/SiO<sub>2</sub> n'est pas causé par une contamination puisque seul le bore 10 est détecté. Il s'agit donc d'un pic de ségrégation du bore implanté dans le Si. Ce pic est détecté pour tous les profils y compris avant recuit (REF). Pour expliquer ce phénomène, nous suggérons qu'une faible quantité de bore diffuse durant le dépôt SiO<sub>2</sub> et reste en surface dans un premier temps. Après le dépôt SiN, le bore est piégé à l'interface SiN/SiO<sub>2</sub> en site interstitiel dans le réseau puisque le bore ne diffuse pas

dans les films nitrure [Wu99]. De fait nous considérons que ce phénomène n'est pas lié au phénomène d'exo-diffusion étudié, ce phénomène n'est donc pas pris en compte dans nos simulations.

- Le pic à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si est clairement causé par la ségrégation du bore puisque la diffusion depuis le Si vers le SiO<sub>2</sub> durant le recuit est attestée. Nous détectons également sur le profil avant recuit (REF) une faible concentration de bore dans le SiO<sub>2</sub>. Une diffusion induite par le budget thermique des dépôts, n'est pas à exclure, comme on a pu le voir dans le cas du pic à l'interface SiN/SiO<sub>2</sub>. Cependant, la concentration maximale mesurée est importante ( $\sim 10^{21}$ at/cm<sup>3</sup>), ce qui suggère une erreur de mesure induite par le phénomène de mixage collisionnel (III.C.1.(d)). De fait, nous considérons durant l'étape de simulation que la concentration de bore est nulle dans le SiO<sub>2</sub> avant recuit.

Si les pentes des profils de bore dans le Si sont globalement homogènes, les pentes des profils dans le SiO<sub>2</sub> permettent de remonter à la diffusivité du bore. En s'intéressant plus particulièrement aux profils de bore dans le SiO<sub>2</sub> profond (Figure III - 19), on remarque que la diffusivité augmente en fonction du type de matériau de l'empilement (SIPROTECT/TEOS > HCD/TEOS > DEPUV/TEOS > HCD/USG > DEPUV>USG).

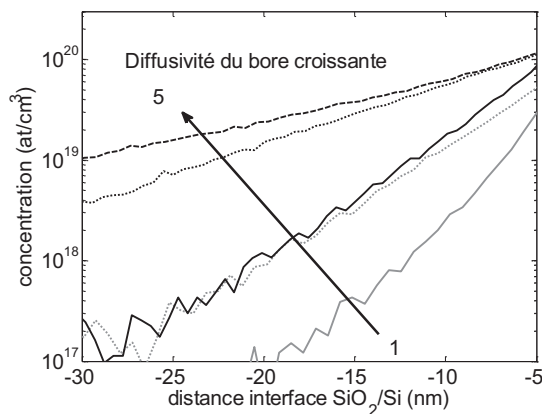


Figure III - 19 : pentes des profils de bore dans le SiO<sub>2</sub> mesurées par SIMS après recuit. La flèche indique par ordre de diffusivité croissante le type d'empilement :

- 1 : DEPUV/USG
- 2 : HCD /USG
- 3 : DEPUV /TEOS
- 4 : HCD/TEOS
- 5 : SIPROTECT/TEOS

Si l'on exclut des profils les erreurs de mesure SIMS détaillées plus avant (zones de quelques nm autour des interfaces SiN/SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/Si), nous pouvons estimer pour chaque échantillon la dose de bore perdue dans le Si par exo-diffusion (Figure III - 20). Cette estimation montre que la dose perdue dépend fortement des matériaux formant l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>.

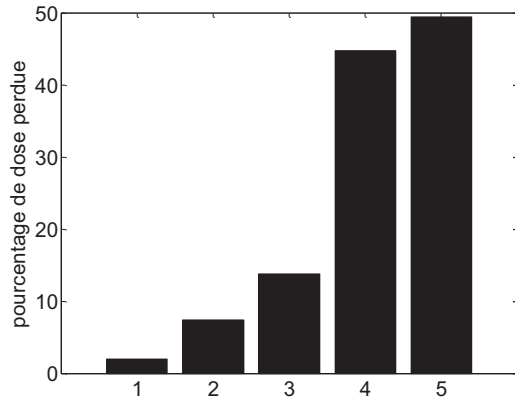


Figure III - 20 : dose de bore perdue par exo-diffusion estimée en excluant les proches nm (5nm) des interfaces SiN/SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/Si :

- 1 : DEPUV/USG
- 2 : HCD /USG
- 3 : DEPUV /TEOS
- 4 : HCD/TEOS
- 5 : SIPROTECT/TEOS

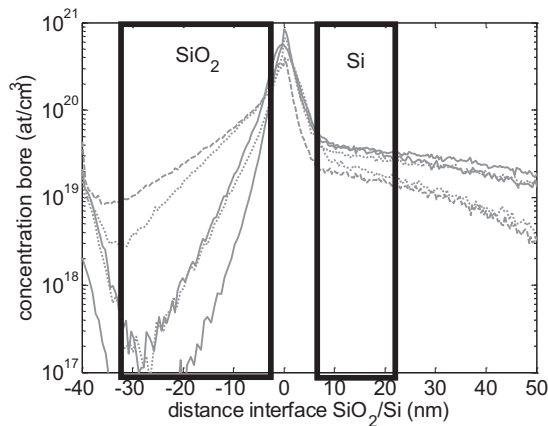


Figure III - 21 : intervalle de mesure retenu pour la calibration des simulations. les points sélectionnés incluent principalement la pente du profil dans l'oxyde et la concentration maximale dans le silicium.

En comparant les résultats des Figures III – 20 et 21, on vérifie que la diffusivité du bore dans le SiO<sub>2</sub> est corrélée à la dose perdue dans le Si. Par conséquent, en centrant notre étude sur la simulation de la diffusivité du bore dans le SiO<sub>2</sub>, nous rendons notre modèle prédictif vis-à-vis de la dose perdue par exo-diffusion, même sans prendre en compte toute la complexité des modèles de diffusion du bore dans le silicium. En conclusion, l'intervalle de mesure utilisé pour la calibration des simulations (Figure III - 21) prend en compte les éléments suivants :

- La pente du profil dans l'oxyde, qui rend compte de la diffusivité du bore dans l'oxyde.
- Nous conservons comme critère pertinent la concentration maximum dans le Si profond (>5nm). En effet la pente du profil dans le Si est négligeable en regard des approximations faites sur la diffusivité du bore ( $D_{Si}$ ),
- A cause des erreurs de mesure à l'interface (mixage collisionnel) une partie des interfaces SiN/Si et SiO<sub>2</sub>/Si n'est pas prise en compte.

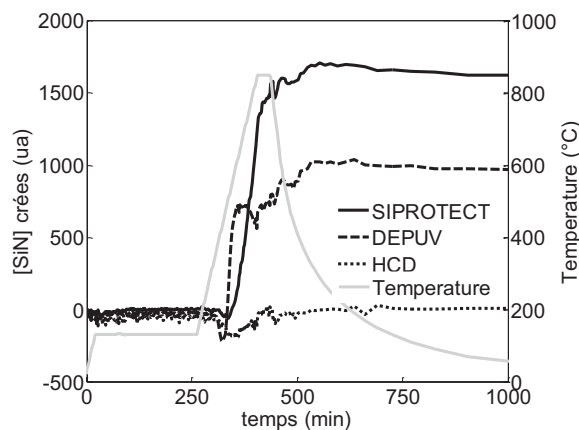


### III.D.2. Cinétique chimique des nitrures.

Les films nitrures SIPROTECT, DEPUV et HCD sont soumis à un recuit suivant le profil de température de la Figure III - 13. Durant ce recuit, on mesure en continu le stress ainsi que l'hydrogène désorbé. On rappelle que les variations de stress sont proportionnelles au nombre de liaisons SiN créées durant la montée en température.

#### III.D.2.(a) Liaisons SiN.

Les variations de liaisons SiN (proportionnel au stress) pour les nitrures SIPROTECT, HCD et DEPUV sont reportées sur la Figure III - 22 en unités arbitraires. On note une variation importante pour les nitrures SIPROTECT et DEPUV déposés par PECVD. A l'inverse, aucune modification significative n'est observée pour le nitrure HCD étant donné que ce type de matériau n'est pas métastable, en effet les films déposés par LPCVD sont obtenus avec un procédé thermique. Le fait que la mesure HCD soit inexploitable nous oblige durant l'étape de simulation à faire des hypothèses sur les paramètres de cinétique chimique. Pour les nitrures SIPROTECT et DEPUV les variations sont localisées dans l'intervalle de temps [260-430] minutes (correspondant à la montée et au plateau de température).



**Figure III - 22 : profil en liaisons SiN créées durant le recuit pour les nitrures SIPROTECT, DEPUV et HCD comparés au profil de température. Les variations sont localisées sur l'intervalle correspondant à la montée en température et au plateau à 850°C. Aucune variation significative n'est observée dans le cas d'un nitrure HCD.**

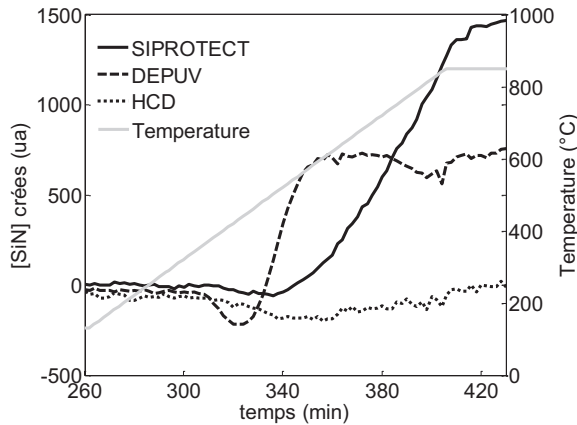


Figure III - 23 : profil de liaisons SiN créées pendant le recuit pour les nitrures SIPROTECT, DEPUV et HCD comparés au profil de température sur l'intervalle de simulation [260-430] minutes.

Sur l'intervalle [260-430] minutes (Figure III - 23) on observe sur les nitrures SIPROTECT et DEPUV une variation importante du stress, donc de la génération de liaisons SiN (selon notre hypothèse de départ). Par ailleurs, notons que:

- Les valeurs de SiN se stabilisent après le plateau à 850°C (430 minutes) à cause de l'épuisement des réactifs NH ou SiH.
- Les pentes sont très différentes, ce qui suggère des vitesses de réaction différentes.
- Les amplitudes sont également différentes entre les deux échantillons. Nous ne pouvons pas conclure sur ce point puisque le rapport entre le stress et le nombre de liaisons SiN créés durant le recuit dépend de nombreux paramètres. Leur étude dépasse le cadre de cette étude centrée sur la cinétique chimique.

Par la suite notre étude va donc se focaliser sur l'intervalle de température croissant et isotherme uniquement pour les nitrures SIPROTECT et DEPUV.

### III.D.2.(b) Profil de désorption d'hydrogène

Les profils de désorption d'hydrogène pour les films SIPROTECT, HCD et DEPUV sont reportés sur la Figure III – 24. On note que les pics de désorption respectifs sont inclus dans l'intervalle de temps [260-430] minutes (correspondant à la montée et plateau de température). De fait, nous nous intéressons plus précisément aux profils de désorption sur cet intervalle. Nous remarquons également une décroissance dans l'intervalle [0-200] minutes à cause de la désorption des espèces de surface durant le plateau à 130°C. Enfin, il est important de noter que l'intervalle de mesure utilisé pour les simulations ([260-430] minutes) est identique à celui des profils de liaisons SiN.

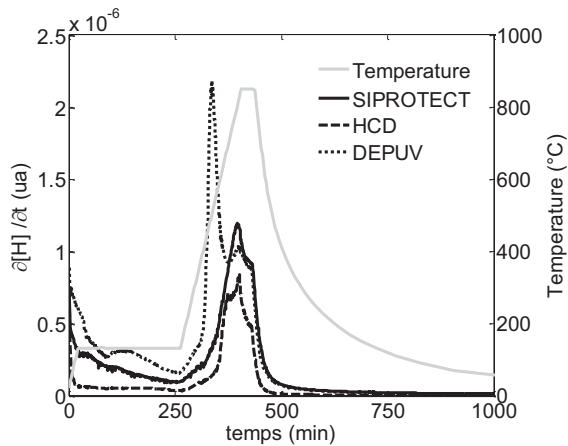


Figure III – 24 : profils de désorption d’hydrogène mesurés sur les films nitrures. Les pics de désorption sont localisés dans l’intervalle correspondant à la montée en température et au plateau à 850°C.

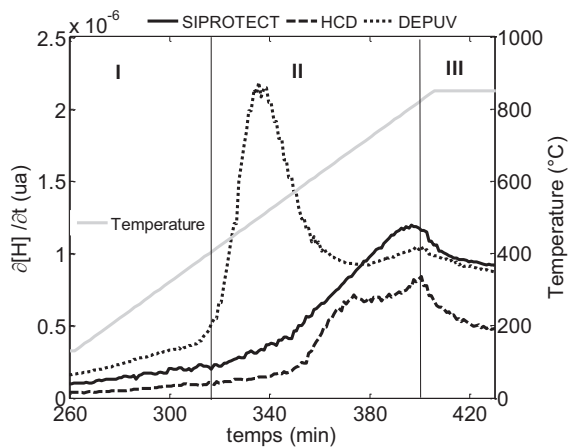
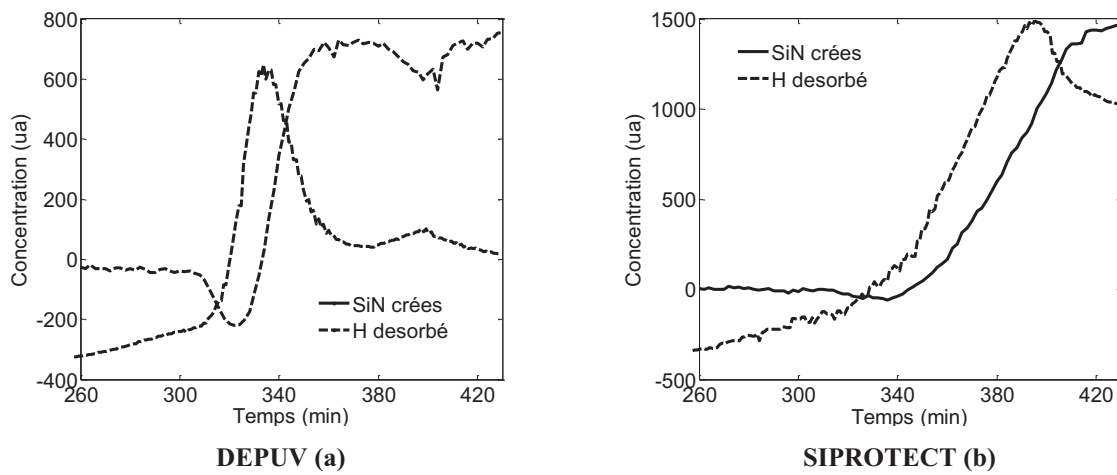


Figure III - 25 : profil de désorption d’hydrogène mesuré pour chaque film nitrure sur l’intervalle [230-430] minutes. On distingue trois phases.

Pour mieux différencier les pics de désorption et ainsi modéliser la cinétique chimique de l’hydrogène, la Figure III - 25 compare les profils sur l’intervalle [260-430] minutes en fonction du type de nitrure. Nous distinguons trois phases spécifiques :

- I. une croissance (lente) qui ne semble pas liée au pic de désorption. Cela est particulièrement visible sur le profil du nitrure DEPUV dans l’intervalle [260-320] minutes (Figure III - 25). Nous considérons que cet effet n’est pas dû à la cinétique chimique des films mais plutôt à une phase de désorption de l’eau absorbée en surface du nitrure ou à des fuites de l’appareil.
- II. Un pic de désorption pour chaque film. On note que la position mais également la taille du pic est très différente entre le nitrure DEPUV d’une part et les nitrures SIPROTECT et HCD d’autre part. Ce fait est notamment corrélé avec les observations faites sur les profils SiN vis-à-vis des vitesses de réactions.
- III. Une décroissance durant le plateau en température à 850°C. La forme du profil sur cet intervalle est caractéristique d’une réaction de désorption durant un recuit isotherme. De plus, ces observations montrent que le mécanisme de désorption de l’hydrogène n’est pas épuisé à la fin du plateau à 850°C.

Pour utiliser la technique de mesure couplée contrainte/TDS sur des nitrures présentant des vitesses de réaction aussi différentes, nous faisons l'approximation que les profils de désorption peuvent être simulés en utilisant une seule réaction. Par conséquent, l'intervalle de simulation est centré sur le pic de désorption présent durant la montée en température (phase II). Dans les paragraphes précédents nous avons mentionné que la création de liaisons SiN (proportionnel au stress) dépend également d'une seule réaction. Dans la suite nous considérons que les mécanismes de désorption de l'hydrogène et de création de liaisons SiN procèdent de la même réaction ( $\text{NH} + \text{SiH} \rightarrow \text{SiN} + \text{H}_2$ ).



**Figure III - 26 :** Comparaison entre les profils de désorption d'hydrogène et de liaisons SiN créées (proportionnel au stress) pour les nitrures DEPUV (a) et SIPROTECT (b). Le pic de désorption retenu pour l'étape de simulation est positionné au niveau de la pente du profil SiN.

La comparaison des profils  $[\text{SiN}]$  et  $\partial[\text{H}]/\partial t$  pour les nitrures DEPUV et SIPROTECT (Figure III - 26) montre que le pic de désorption d'hydrogène est positionné au niveau de la pente du profil SiN. Cela sous entend que la vitesse de désorption d'hydrogène, correspondant au pic sélectionné pour l'étape de simulation, est effectivement corrélée à celle de création des liaisons SiN dans le film. L'intervalle de simulation retenu va permettre d'appliquer la méthode décrite dans l'annexe A. Cependant pour ces analyses nous n'utilisons qu'une seule réaction de désorption.

## III.E. Simulation

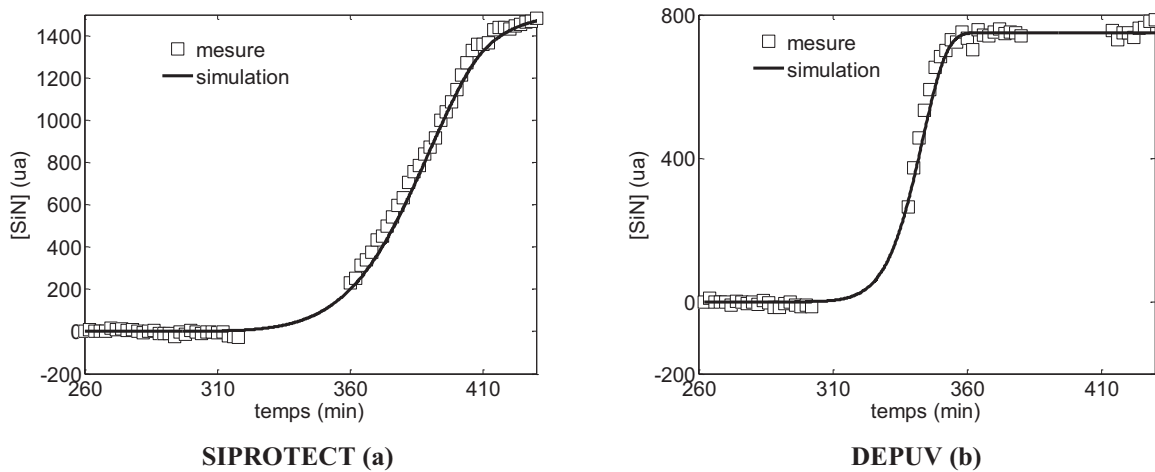
A partir des analyses qualitatives précédentes nous avons défini pour chaque profil [B], [SiN] et [H] une fenêtre de simulation spécifique. Cet intervalle de temps (pour les profils [SiN]) ou d'espace (pour [B]) correspond aux points de mesure utilisés pour calibrer/optimiser les paramètres du modèle numérique. Conformément au protocole d'étude (Figure III – 1) nous simulons dans un premier temps les profils [SiN] et [H] des films de nitrure. Les paramètres de cinétique chimique à 1000°C ( $k_{\text{SiN}}$  et  $D_{\text{H}}$ ) ainsi obtenus vont faciliter la détermination des paramètres d'entrée nécessaires à la simulation des profils de bore. On rappelle que l'ensemble des équations numériques utilisées dans cette étape ainsi que leurs paramètres respectifs sont détaillées dans le chapitre II.

### III.E.1. Cinétique chimique des nitrures.

La création de liaisons SiN dépend majoritairement de la réaction entre les liaisons SiH et NH. Cette réaction libère deux atomes d'hydrogène ou une molécule de  $\text{H}_2$  pour chaque liaison SiN créée. De fait, nous considérons que la variation de la concentration [SiN] mesurée par les variations de stress est proportionnelle à la désorption d'hydrogène mesurée par TDS. Nous avons confirmé dans l'annexe A que le profil de désorption est mesuré avec un décalage en temps par rapport à celui des liaisons SiN. Ce décalage correspond à la diffusion de l'hydrogène généré dans le nitrure jusqu'à la surface. A partir des profils [SiN] et [H], fonction de la température, il est donc possible de calculer à la fois les composantes de désorption ( $E_{\text{SiN}}$  et  $K_{\text{SiN}}$ ) et de diffusivité ( $E_{\text{aH}}$  et  $D_{\text{0H}}$ ) pour chaque type de nitrure. La première étape consiste à extraire les paramètres  $E_{\text{aSiN}}$  et  $K_{\text{SiN}}$ . Le profil [SiN] rend compte instantanément des réactions impliquées, indépendamment de la diffusion de l'hydrogène. De fait, l'optimisation de la simulation des profils [SiN] permet d'extraire les paramètres  $E_{\text{aSiN}}$  et  $K_{\text{SiN}}$ . Cependant, cette méthode ne peut s'appliquer que pour les nitrures DEPUV et SIPROTECT. Le profil HCD ne permet pas d'appliquer cette méthode comme indiqué précédemment (Figure III - 22), ce cas sera discuté ultérieurement. Les optimisations réalisées utilisent l'algorithme décrit dans le paragraphe (II.V.D).

## III.E.1.(a) Nitrures SIPROTECT et DEPUV

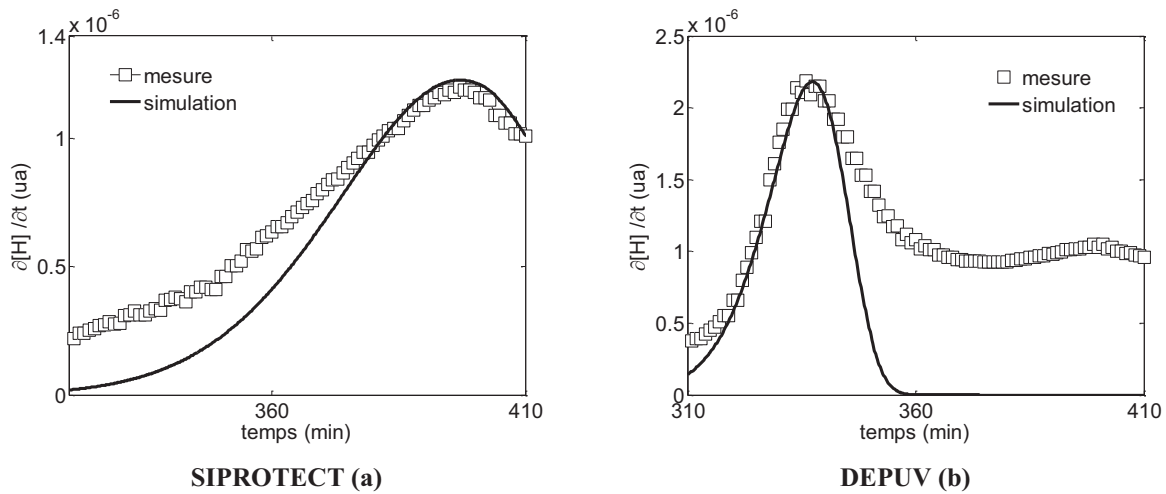
La première étape consiste à optimiser les simulations des profils  $[\text{SiN}]$  à partir de l'équation II - 64. La Figure III - 27 montre la comparaison des résultats obtenus avec ceux mesurés pour les nitrures SIPROTECT et DEPUV. En centrant notre simulation sur la pente et les plateaux, les profils  $[\text{SiN}]$  sont correctement rendus ( $R^2 > 99\%$  pour les deux optimisations). Nous obtenons des valeurs pour  $E_{a_{\text{SiN}}}$  égales à 0,8 eV pour le SIPROTECT et 1.1 eV pour le nitrure DEPUV. Les différences de pentes observées proviennent principalement des coefficients de vitesse de réaction  $k_{\text{SiN}}$ , respectivement  $7,35 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$  et  $9,2 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$  pour le SIPROTECT et le DEPUV.



**Figure III - 27 : profils  $[\text{SiN}]$  simulés et mesurés pour les nitrures SIPROTECT (a) et DEPUV (b). Les artefacts de mesure sont supprimés. Dans ces conditions le  $R^2$  obtenu par la fonction d'optimisation est supérieur à 99%.**

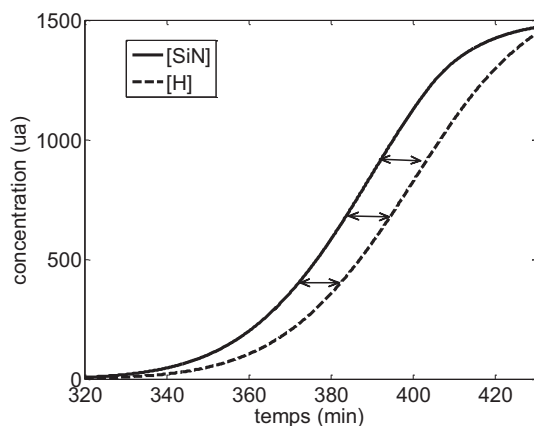
La deuxième étape permet de calculer les composantes de diffusion de l'hydrogène. Nous avons simulé les profils de désorption d'hydrogène à l'aide de l'équation II - 75 et en utilisant les valeurs de  $E_{a_{\text{SiN}}}$  et  $K_{\text{SiN}}$  calculées précédemment pour chaque film. Les paramètres à optimiser sont donc uniquement  $E_{a_{\text{H}}}$  et  $D_{0_{\text{H}}}$ . Sur la Figure III - 28 nous avons tracé les profils simulés et ceux mesurés pour la désorption d'hydrogène des nitrures SIPROTECT et DEPUV sur l'intervalle 320-410 minutes (en accord avec la fenêtre de simulation établie précédemment.). La simulation rend compte principalement de la position et du maximum du premier pic de désorption. En particulier dans le cas du DEPUV, une partie du profil n'est pas simulée ( $R^2 = 77\%$  pour le DEPUV contre 90% pour le SIPROTECT). Les optimisations réalisées montrent que la croissance observée à environ 400 minutes dans le cas du DEPUV (b) correspond à un deuxième pic de désorption. A partir des résultats de l'annexe A sur les

nitrides PECVD, nous suggérons, pour expliquer ce pic, l'existence d'une deuxième réaction chimique. Dans un souci de simplification cette réaction n'est pas prise en compte.



**Figure III - 28 : profils de désorption simulés et mesurés pour les nitrides SIPROTECT (a) et DEPUV (b). La simulation rend compte principalement du maximum et de la position du pic de désorption.**

Ces résultats sont néanmoins suffisants pour estimer les paramètres  $E_{aH}$  et  $D_{0H}$ , la position du pic de désorption en particulier est caractéristique du décalage entre les profils [SiN] et [H] et donc de la diffusivité de l'hydrogène durant le recuit comme on peut le voir sur la Figure III - 29. Avant d'être mesuré par le spectroscope de masse, l'hydrogène desorbé dans le film doit d'abord diffuser à l'extérieur de l'échantillon, le temps de diffusion depuis les sites de désorption vers la surface du film explique ce décalage. Pour vérifier que celui-ci procède effectivement de la diffusion dans le film, une analyse des résultats obtenus sur des films de densité variable est réalisée dans l'annexe A.



**Figure III - 29 : comparaison des profils de concentration [SiN] et [H] simulés en fonction du temps pour le film SIPROTECT. Il apparaît un décalage entre les deux profils (flèches) à cause de la diffusivité de l'hydrogène ( $D_H$ ) dans le nitrure.**

Revenons aux résultats de ces simulations. La valeur optimisée pour chaque paramètre d'entrée est résumée dans le Tableau III - 5 ainsi que les valeurs calculées à 1000°C pour la cinétique chimique et la diffusion de l'hydrogène.

|           | $E_{a_{SiN}}$ (eV) | $K_{SiN}$ ( $s^{-1}$ ) | $k_{SiN}$<br>1000°C  | $E_{a_H}$ (eV) | $D_{0_H}$<br>( $cm^2.s^{-1}$ ) | $D_H$ (1000°C)<br>( $cm^2.s^{-1}$ ) | $\beta$<br>(ua) |
|-----------|--------------------|------------------------|----------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| SIPROTECT | 0.82               | 5.71                   | $3.4 \times 10^{-3}$ | <0.01          | $1.05 \times 10^{-14}$         | $1.05 \times 10^{-14}$              | $2.10^3$        |
| DEPUV     | 1.22               | $6.34 \times 10^4$     | $9.7 \times 10^{-1}$ | 0.23           | $4.07 \times 10^{-10}$         | $3.48 \times 10^{-10}$              | $2.10^3$        |

Tableau III - 5 : valeurs obtenues de cinétique chimique et de diffusion pour les films SIPROTECT et DEPUV.

Pour les nitrures SIRPOTECT et DEPUV, les valeurs obtenues nous permettent d'établir un premier bilan de leurs caractéristiques physico-chimiques. En considérant les approximations faites sur les mécanismes de cinétique chimique en phase solide ainsi que sur le modèle numérique, les valeurs d'énergies d'activation  $E_{a_{SiN}}$  obtenues sont très proches. En outre, elles sont proches des valeurs calculées en utilisant une méthode d'analyse des spectres TDS simplifiées sur des nitrures PECVD [Ben05] comprise entre 0.64 eV et 0.96 eV. Seules les valeurs du paramètre pré-exponentiel  $K_{SiN}$  rendent compte d'une différence de vitesse de réaction entre les deux nitrures. Rappelons qu'il est difficile d'établir une comparaison avec la littérature puisque la dimension de  $K_{SiN}$  dépend de l'ordre de réaction (dans notre cas 1), on pourra citer cependant la valeur obtenue sur des nitrures PECVD avec un ordre de réaction similaire ( $55 s^{-1}$ ) [Ben05]. Le fait que la vitesse de réaction pour le film DEPUV soit bien supérieure à celle du SIPROTECT peut s'expliquer par la concentration importante de liaisons hydrogène dans un nitrure de type DEPUV. En effet selon la théorie de cinétique chimique en phase solide [Hou07], la densité de liaisons est corrélée avec la vitesse de réaction.

A présent, si on compare les valeurs des composantes de diffusion de l'hydrogène, on note dans le cas du SIPROTECT une valeur très faible pour l'énergie d'activation  $E_{a_H}$ . Dans le cas de films de nitrure déposés par PECVD la littérature donne des valeurs de  $E_{a_H}$  proche de 0.45eV [Gad98] ce qui est très proche de la valeur obtenue dans le cas du nitrure DEPUV. Pour expliquer la faible valeur  $E_{a_H}$  du SIPROTECT il faut souligner que les paramètres de diffusion  $E_{a_H}$  et  $D_{0_H}$  sont obtenus en utilisant deux fois la fonction d'optimisation « fminsearch » (cf chapitre II). Par conséquent, la valeur  $E_{a_H}$  optimisée du SIPROTECT signifie uniquement que les profils expérimentaux ne permettent pas de détecter une variation significative de la diffusivité effective pendant la montée en température. Ce qu'il faut retenir ici, est que la diffusivité effective  $D_H$  du nitrure DEPUV (calculée à 1000°C) est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du SIPROTECT et que cela est bien corrélé avec la densité respective des films ( $2.15g/cm^3$  et  $2.65g/cm^3$  pour le DEPUV et SIPROTECT, tableau III – 1). Dans le cas de l'hydrogène moléculaire (type  $H_2$ ) la diffusivité dépend principalement de la pseudo-porosité des films (Annexe A). Du fait des difficultés de mesure ainsi que de



l'influence des caractéristiques de dépôt, la diffusivité de l'hydrogène pour ces films matériaux (DEPUV et SIPROTECT) n'a jamais été estimée à notre connaissance. On peut néanmoins citer les travaux réalisés sur des dépôts basse température  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$  [Gad98] et haute température  $10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$  [Bik90].

### III.E.1.(b) Nitrure HCD

Le profil [SiN] pour le nitrure HCD ne nous permet pas d'appliquer l'ensemble de la méthode utilisée pour estimer les paramètres de cinétique chimique. Cependant, nous pouvons simuler le profil de désorption d'hydrogène en faisant de nouvelles approximations sur la diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure  $D_H$ . Les résultats précédents montrent que la valeur de  $D_H$  pour le DEPUV est strictement supérieure à celle pour le SIPROTECT sur la gamme de température d'intérêt, or ce résultat est corrélé avec les densités des films, respectivement  $2.15 \text{g}/\text{cm}^3$  et  $2.65 \text{g}/\text{cm}^3$  pour le DEPUV et SIPROTECT (tableau III – 1)). Nous avons montré dans l'annexe A que la diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure est inversement proportionnelle à la densité du film. La comparaison de la densité du nitrure HCD ( $2.55 \text{g}/\text{cm}^3$ ) avec celle du nitrure SIPROTECT ( $2.65 \text{g}/\text{cm}^3$ ) montre que leurs valeurs sont très proches. De fait, nous faisons l'approximation que la valeur de  $D_H$  du HCD est également très proche de celle du nitrure SIPROTECT. De plus la valeur retenue (de l'ordre de  $10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ ) est proche de la valeur publiée dans la littérature pour les nitrure déposés à haute température de l'ordre de  $10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ .

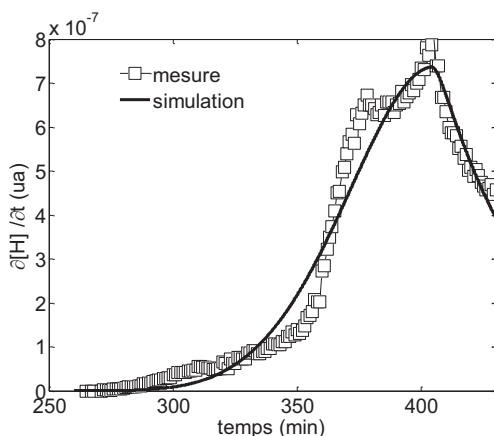


Figure III - 30 : Comparaison des profils de désorption d'hydrogène simulés et mesurés pour le nitrure HCD. Cette simulation est obtenue en considérant la diffusivité calibrée dans le cas d'un nitrure SIPROTECT.

Par conséquent, pour simuler les profils de désorption du HCD nous pouvons utiliser comme variables d'entrée les composantes de  $D_H$  du SIPROTECT. Les composantes d'optimisation restantes sont donc uniquement les paramètres  $E_{a_{\text{SiN}}}$  et  $k_{\text{SiN}}$ . Les résultats de cette simulation conduisent à une énergie d'activation  $E_{a_{\text{SiN}}}=0,6 \text{eV}$  et une constante de vitesse  $k_{\text{SiN}}=1,5.10^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Les profils comparés sur la Figure III - 30 montrent un bon accord et valident notre hypothèse simplificatrice.

### III.E.2. Simulation de l'exo-diffusion du bore.

Dans le paragraphe précédent nous avons calculé les paramètres de vitesse de réaction et de diffusivité de l'hydrogène pour les films SIPROTECT, HCD et DEPUV. Pour simuler les profils de bore après recuit les paramètres restant à optimiser sont :

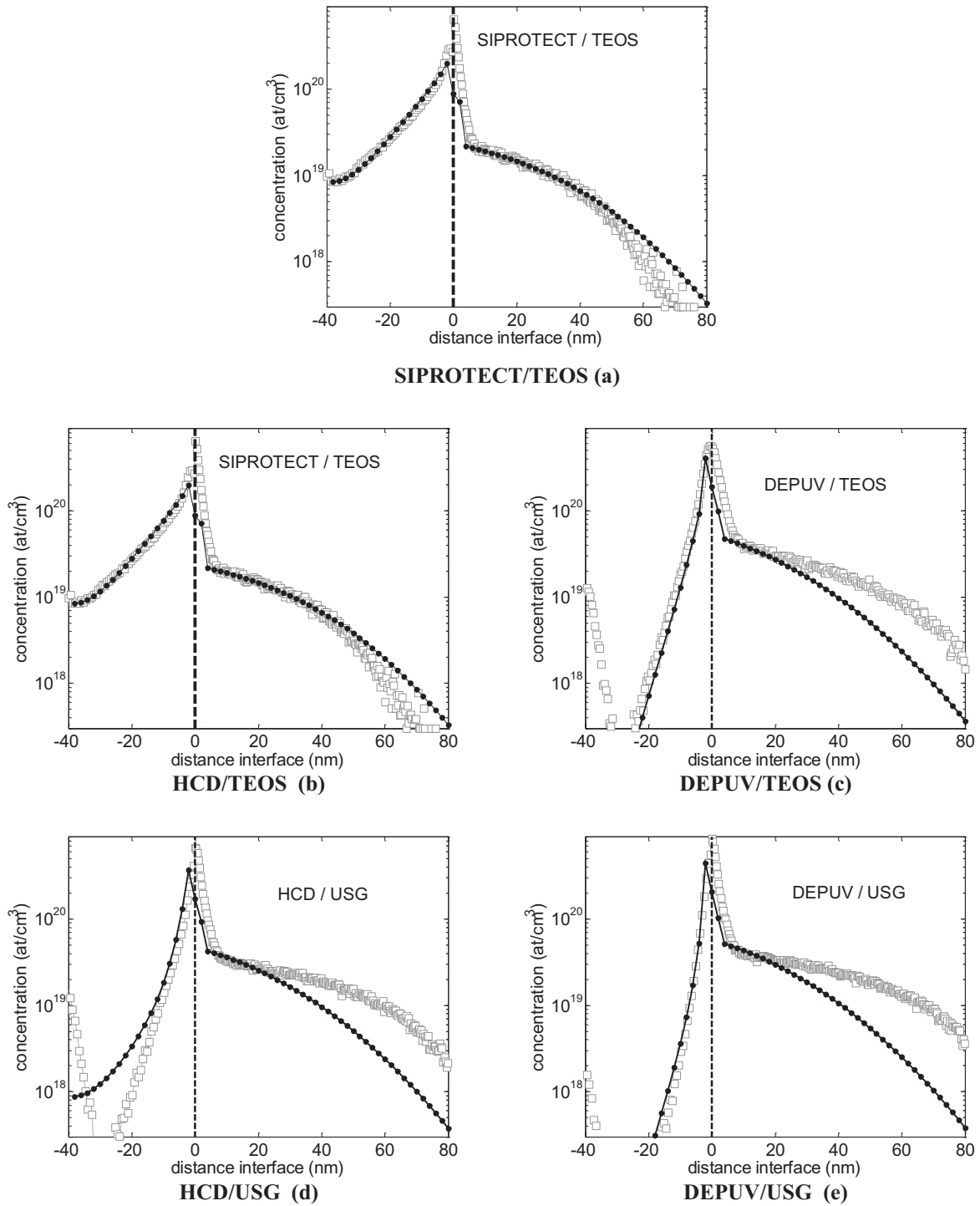
- Ségrégation :  $A_{Si}$ ,  $E_{Si}$ ,  $A_{SiO_2}$ ,  $E_{SiO_2}$ ,  $C_{m_{int}}$ ,  $C_{m_{Si}}$ ,  $C_{m_{SiO_2}}$
- Diffusion :  $D_{Si}$ ,  $B_0$ ,  $R_p$ ,  $Db_{SiO_2}$
- Cinétique chimique du  $SiO_2$  :  $kt_{SiO_2}$ ,  $kd_{SiO_2}$

La simulation des profils de bore permet de valider le modèle physique mais également d'estimer la dose de bore perdue pendant un recuit 120sec. C'est pourquoi, après avoir analysé les résultats de simulation, nous comparons dans une deuxième partie les doses de bore perdues simulées avec celles mesurées par la méthode graphique de la Figure III - 20.

#### III.E.2.(a) Profils de bore.

Les profils simulés sont comparés aux profils SIMS sur les Figure III - 31 (a-e) pour les empilements SIPROTECT/TEOS, HCD/TEOS, HCD/USG, DEPUV/TEOS et DEPUV/USG. En considérant l'intervalle de simulation défini dans la partie résultat (Figure III - 21), les profils simulés reproduisent le phénomène d'exo-diffusion en fonction du type d'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. Cependant, la précision obtenue dépend de l'empilement considéré. Nous pouvons faire sur ce point les remarques suivantes :

- le profil SIMS est correctement simulé à la fois dans l'oxyde et le silicium pour l'empilement HCD / TEOS et SIPROTECT / TEOS.
- le profil est correctement simulé dans l'oxyde pour les empilements DEPUV / TEOS et DEPUV / USG. Le profil n'est pas correctement simulé dans le Si profond (supérieur à 20nm).
- la simulation ne rend pas compte avec précision du profil pour l'empilement HCD /USG.



**Figure III - 31 : comparaison des profils simulés avec les profils SIMS de bore après recuit (1000°C pendant 120s) pour l'ensemble des échantillons.**

De ces observations il ressort que le profil de bore dans le silicium est simulé de manière trop imprécise dans les cas où l'exo-diffusion est faible (Figure III - 31 (c, d et e)). Ces empilements sont en effet caractéristiques d'une diffusivité faible dans l'oxyde pendant le recuit. Dans ces conditions la concentration de bore pouvant diffuser dans le silicium est beaucoup plus importante. Or, pour simuler correctement la diffusion dans le silicium il faut

prendre en compte l'interaction des interstitiels du silicium avec l'interface [Tan89] et de l'effet de pileup [Chi01, Gri95]. Ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans notre modèle simplifié et ils dépassent le cadre de notre étude, axée sur l'oxyde. On note en effet pour les empilements DEPUV/USG et DEPUV/TEOS que le profil dans l'oxyde est parfaitement simulé. A l'inverse, dans le cas de l'empilement HCD/USG le profil de bore dans l'oxyde n'est pas rendu correctement. Cela s'explique en considérant que le nitrure HCD induit en fonction du type d'oxyde (TEOS ou USG) une diffusivité du bore dans l'oxyde très différente pendant le recuit, comme on peut le constater en comparant les profils des figures (b) et (c). Il faut rappeler que les paramètres de cinétique chimique de désorption et d'absorption sont considérés comme égaux pour les deux types d'oxyde. A cela s'ajoutent les imprécisions sur la valeur de  $D_H$  puisque déduite à partir de celle du SIPROTECT (paragraphe III.E.1.(b)). Cependant, ces simulations sont suffisamment précises pour rendre compte du mécanisme de modulation de l'exo-diffusion du bore dans les oxydes, comme le prouve la comparaison des Figure III - 31 (a) et (b). Nous verrons dans la suite que cela est rendu possible notamment par le fait que le modèle prend en compte la concentration en liaisons hydrogène initiale dans le film nitrure  $\text{SiNH}_0$ . Les paramètres ajustés seront discutés dans les parties suivantes.

### III.E.2.(b) Dose de bore perdue ( $Q_p$ )

La Figure III - 32 compare les valeurs de dose perdue ( $D_p$ ) estimées graphiquement (III.D.1) et calculées à partir des profils simulés. On note que l'impact relatif des matériaux sur la valeur de  $Q_p$  est similaire pour les deux méthodes. Néanmoins, l'impact en valeur absolue est sous estimé par la méthode graphique dans le cas d'analyse des profils SIMS. Ce constat est particulièrement visible dans le cas des faibles valeurs de dose perdue (plaques 1 à 3).

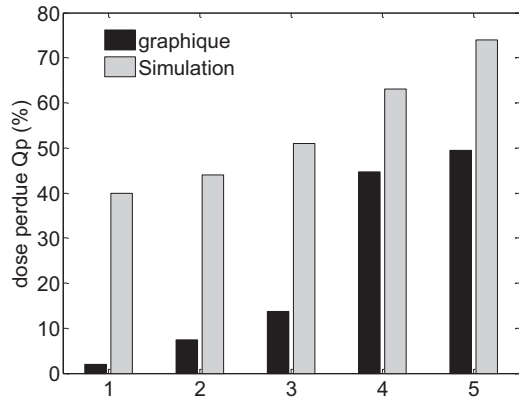


Figure III - 32 : comparaison des doses de bore perdues  $Q_p$  après recuit estimées à partir des profils SIMS et simulées.

- 1 : DEPUV/USG
- 2 : HCD /USG
- 3 : DEPUV /TEOS
- 4 : HCD/TEOS
- 5 : SIPROTECT/TEOS

A cause des erreurs de mesure SIMS au niveau des interfaces, les estimations graphiques négligent une grande partie de la dose [Lia79]. Or le type d'implantation étudié (dit de surface) implique qu'une partie de la dose implantée soit présente dans les proches nm de l'interface coté Si, zone dans laquelle la mesure SIMS est particulièrement imprécise. De plus le bore est piégé à l'interface en grande quantité même en l'absence d'exo-diffusion. Ce point explique notamment la différence importante de dose entre la méthode graphique et la simulation dans le cas des empilements impactant faiblement l'exo-diffusion (plaques 1 à 3).

## III.F. Discussion

Les résultats de simulation ont permis de valider l'efficacité du modèle physique à rendre compte de l'impact des différents empilements SiN/SiO<sub>2</sub> sur la cinétique chimique de l'hydrogène est donc sur l'exo-diffusion du bore dans le SiO<sub>2</sub>. Nous disposons à présent d'une calibration de l'ensemble des paramètres pour une variété d'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. Les valeurs obtenues vont nous permettre d'approfondir l'impact des matériaux sur la diffusion du bore dans l'empilement SiO<sub>2</sub>/Si ainsi que la cinétique chimique des espèces hydrogénées dans les empilements SiN/SiO<sub>2</sub>.

### III.F.1. Diffusion du bore

Notre protocole d'étude a permis de simuler les 5 profils de bore à partir d'un seul couple de paramètres de diffusion et de ségrégation. Le modèle numérique tel qu'il a été défini dans le chapitre II présente la particularité d'être suffisamment simple pour nous permettre de différencier l'impact respectif des zones SiO<sub>2</sub>, interface et Si. Le tableau III - 6 compare les valeurs des principaux paramètres de simulation avec celles de la littérature pour un recuit de 1000°C. Ces valeurs sont discutées dans les paragraphes suivants.

|               | Oxyde                              | Interface             |                             | Silicium                       |
|---------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Paramètre     | $D_{b_{OH}}$ (at/cm <sup>3</sup> ) | $E_{SiO_2}/A_{SiO_2}$ | $C_m$ (at/cm <sup>3</sup> ) | $D_{Si}$ (at/cm <sup>3</sup> ) |
| Simulation    | $1,9 \cdot 10^{-14}$               | 10                    | $6 \cdot 10^{21}$           | $2 \cdot 10^{-14}$             |
| Bibliographie |                                    | 0,01 [Yon98]          | $4 \cdot 10^{21}$ [Yon98]   | $1,54 \cdot 10^{19}$ [Fai75]). |

Tableau III - 6 : paramètres pour le modèle de diffusion du bore dans l'empilement SiO<sub>2</sub>/Si durant un recuit à 1000°C. Les valeurs publiées pour l'interface correspondent à des expériences réalisées sur des oxydes thermiques.

### III.F.1.(a) Paramètre du bore dans le silicium (diffusivité et concentration initiale).

Nous avons eu l'occasion dans les paragraphes précédents de rappeler que cette étude est centrée sur la diffusion du bore dans l'oxyde. Par conséquent le modèle dans le silicium a nécessité des simplifications drastiques pour diminuer le nombre de paramètres à optimiser. Comparons à présent les résultats obtenus lors de l'étape de simulation tableau III – 6 aux hypothèses formulées dans le chapitre II :

1. Le temps de recuit utilisé pour les échantillons expérimentaux (120sec) est suffisamment long pour négliger la concentration d'interstitielle résiduelle et par conséquent la diffusion transitoire TED : la valeur optimisée pour le coefficient de diffusivité  $D_{Si}$  est très proche de celle référencée dans la littérature pour la diffusivité intrinsèque du bore dans le silicium ( $1,54 \cdot 10^{-14}$  [Fai81]) ce qui suppose que la concentration de défauts est à l'équilibre pendant la majeure partie du recuit.
2. La concentration de bore est inférieure à celle de saturation dans le silicium durant le recuit : La concentration moyenne calculée dans le Si durant l'intégralité du recuit est égale à  $6,3 \cdot 10^{18}$  pour l'empilement SIPROTECT/TEOS ce qui est inférieur à la concentration de saturation du bore dans le Si ( $>2,10^{19}$  at/cm<sup>3</sup> [Fai75]). De plus les simulations réalisées avec le logiciel de simulation SPROCESS sur des recuits 120 sec à 1000°C montrent que les clusters de bore générés lors de l'implantation du bore se dissolvent intégralement lors du recuit.
3. La diffusivité effective du bore dans le silicium est supérieure à celle dans l'oxyde. En effet, le système en série composé de l'oxyde sur silicium est modulé par la diffusivité la plus faible : Il est délicat de comparer la valeur intrinsèque  $D_{Si}$  utilisée à la valeur  $D_{SiO_2}$  puisque la concentration de défauts OH responsables de la diffusion dans l'oxyde varie en fonction de la cinétique de l'hydrogène. Néanmoins, les résultats montrent que la diffusivité maximale calculée dans l'oxyde est strictement inférieure à la valeur optimisée  $D_{Si}$ . Ce qui suggère que l'oxyde module effectivement la diffusion dans l'empilement SiO<sub>2</sub>/Si.

Ces résultats doivent être interprétés avec prudence au vue de la complexité du modèle global. Cependant, ces simplifications se sont révélées suffisantes pour simuler la diffusion du bore depuis les zones implantées vers l'oxyde et ainsi rendre compte de l'exo-diffusion en fonction

de la nature des matériaux durant un recuit 120sec. Ces simplifications ont permis de calculer les profils dans le Si à partir des deux principes suivants.

- Le paramètre  $B_0$  représente le profil initial de bore actif, la profondeur d'implantation est égale à  $R_p$ .
- La diffusivité du bore dans le silicium est calculée à l'aide d'une unique constante  $D_{Si}$  (calculée à 1000°C).

Les optimisations de ces deux paramètres ont montré que leur influence respective sur l'exodiffusion du bore en fonction des matériaux de l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub> est similaire. Dans le cas du profil de bore initial, le paramètre clef pour simuler l'impact des matériaux sur l'exodiffusion est la distance (noté  $R_p$ ) entre la position de la concentration initiale de bore et l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Comme on peut le voir sur la Figure III - 33, plus  $R_p$  devient grand et moins la différence de dose perdue ( $Q_p$ ) entre les deux calibrations d'empilement est importante. Un constat similaire peut être fait lorsque on diminue la valeur de  $D_{Si}$  (Figure III - 34). Le point commun entre ces deux exemples est la diminution du flux de bore entre le Si et l'interface durant les 120sec de recuit. Cela a pour effet de diminuer la quantité de bore « pompée » par la couche SiO<sub>2</sub> et donc l'impact relatif de chaque empilement SiN/SiO<sub>2</sub> sur la valeur de  $Q_p$  après recuit.



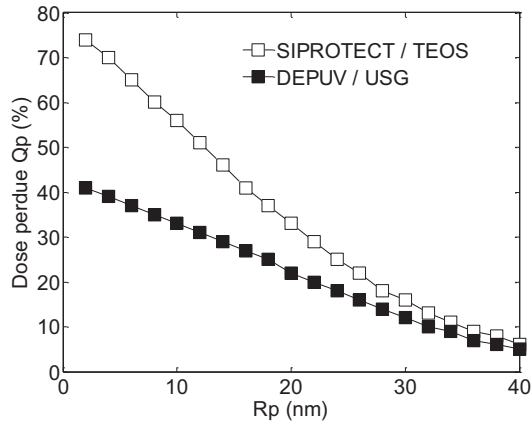


Figure III - 33 : Evolution de la dose perdue ( $Q_p$ ) par exo-diffusion en fonction de la distance entre l'interface et la concentration initiale ( $R_p$ ) pour deux calibrations d'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. Les valeurs maximales correspondent à la valeur  $R_p$  calibrée avec les profils expérimentaux.

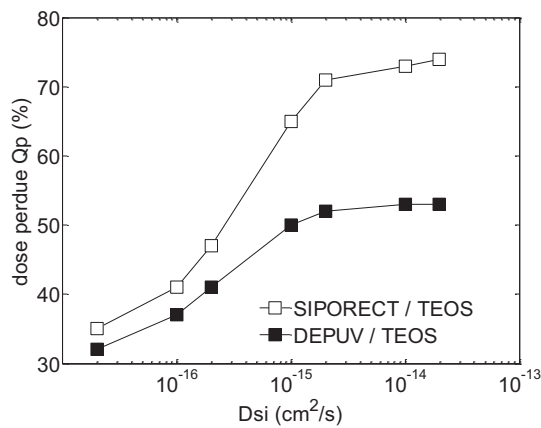


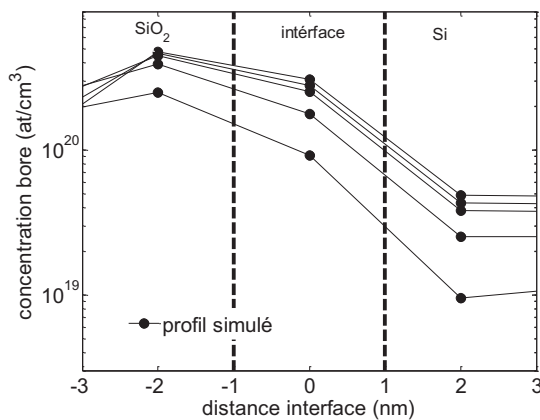
Figure III - 34 : Evolution de la dose perdue ( $Q_p$ ) par exo-diffusion en fonction de la diffusivité du bore dans le silicium ( $D_{Si}$ ) pour deux calibrations d'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. La valeur de  $D_{Si}$  maximale correspond à la valeur calibrée.

Ces exemples montrent que la calibration des paramètres de diffusion dans le Si est centrée sur l'optimisation du flux de bore vers l'interface, de façon à augmenter l'influence de la diffusion dans le SiO<sub>2</sub> et des matériaux de l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. Ils montrent également que l'exo-diffusion peut être modulée à partir des propriétés du substrat Si et notamment en modulant le flux de bore dans le silicium. Par exemple, il est possible d'implanter le bore conjointement à d'autres espèces chimiques (on parle alors de co-implantation). On citera en particulier les cas du fluor et du germanium. Le fluor diminue la diffusivité en se fixant sur les sites privilégiés du bore dans le réseau Si [Kem01]. Le germanium est utilisé pour sa masse qui en fait un bon destructeur de réseau cristallin, l'amorphisation induite par l'implantation de germanium permet de réduire la diffusivité du bore dans le silicium [Suz04].

### III.F.1.(b) L'interface oxyde/silicium (ségrégation trois phases).

L'interface SiO<sub>2</sub>/Si joue un rôle majeur dans le phénomène d'exo-diffusion du bore et en particulier sur l'amplitude de la dose perdue dans le silicium pendant le recuit. En considérant le modèle de ségrégation trois phases, l'interface SiO<sub>2</sub>/Si est considérée comme

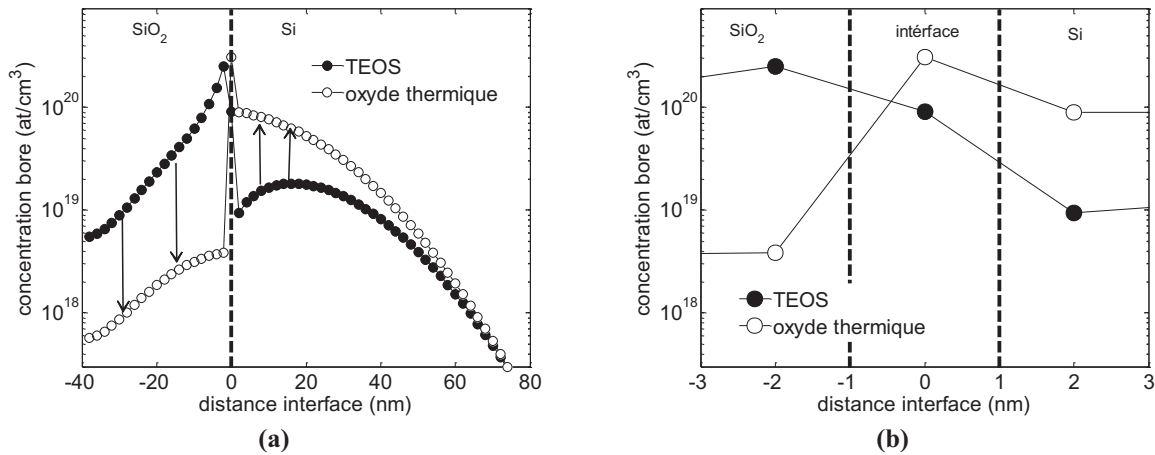
une couche distincte des matériaux SiO<sub>2</sub> et Si. C'est pourquoi nous discutons dans la suite de l'empilement SiO<sub>2</sub>/interface/Si. L'avantage du modèle de ségrégation trois phases par rapport au modèle deux phases est que la répartition simulée du bore dans la zone SiO<sub>2</sub>/interface/Si est en permanence hors équilibre. Il s'en suit un gradient de concentration autour de l'interface après recuit et cela pour tous les profils simulés (Figure III - 35). Ce gradient est toujours orienté depuis le silicium vers l'oxyde ( $[B]_{SiO_2} > [B]_{interface} > [B]_{Si}$ ). Il faut rappeler que la calibration des paramètres de ségrégation pour les deux empilements TEOS/interface/Si et USG/interface/Si est identique. La différence de concentration observée sur la Figure III - 35 entre les différents profils est par conséquent induite uniquement par la diffusivité du bore dans le SiO<sub>2</sub>. Le gradient de concentration observé dans l'empilement SiO<sub>2</sub>/interface/Si dépend des flux de bore interface/SiO<sub>2</sub> ( $F_{SiO_2}$ ) et interface/Si ( $F_{Si}$ ). En l'occurrence, les optimisations réalisées ont montré que  $F_{SiO_2}$  est largement supérieur à  $F_{Si}$ .



**Figure III - 35 : profils de bore simulés dans l'empilement SiO<sub>2</sub>/interface/Si pour tous les empilements. On identifie un gradient de concentration  $[B]_{SiO_2} > [B]_{interface} > [B]_{Si}$ .**

Ce résultat diffère radicalement de ceux obtenus pour les simulations réalisées dans le cas d'un empilement oxydes thermiques/interface/Si [Oh98] où  $F_{Si}$  est supérieur à  $F_{SiO_2}$ . Cette inversion des flux de bore induit une répartition différente de la concentration du bore dans l'empilement après recuit et donc une dose perdue par exo-diffusion. Pour l'illustrer nous avons simulé les profils de bore en utilisant, pour les paramètres de ségrégation, les valeurs publiées pour un oxyde thermique, les autres paramètres étant calibrés sur l'empilement SIPROTECT/TEOS. Les résultats obtenus sont comparés au profil simulé dans le cas du SIPROTECT/TEOS sur la Figure III - 36. On note une différence importante entre les deux profils. Dans le cas de l'oxyde thermique, la concentration moyenne a diminué dans l'oxyde et augmenté dans le Si par rapport au profil calibré sur l'oxyde TEOS déposé (a). Plus précisément, seulement 3% de la dose de bore a exo-diffusée vers l'oxyde thermique contre 74% dans le TEOS. La différence de dose perdue est ici directement imputable au rapport des

flux de bore à l'interface. Une concentration plus faible côté  $\text{SiO}_2$  que côté Si dans le cas d'un oxyde thermique bloque l'exo-diffusion (Figure III - 36 (b)).



**Figure III - 36 : comparaisons des profils de bore simulés en modifiant les paramètres de ségrégation dans l'oxyde. Les paramètres d'entrés restants sont ceux calibrés sur l'empilement SIPROTECT/TEOS. Profils dans l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (a). Profils au niveau de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (b)**

Les flux de bore à l'interface sont calculés en fonction du temps à l'aide de 7 paramètres. La comparaison entre les oxydes déposés et thermiques permet d'identifier les paramètres favorisant le phénomène d'exo-diffusion. Nous retiendrons les augmentations significatives des coefficients de ségrégation coté oxyde  $E_{\text{SiO}_2}$  et de piège à l'interface  $C_{m_{\text{int}}}$ . La valeur de  $C_{m_{\text{int}}}$  de l'oxyde déposé est supérieure de deux décades par rapport à celle d'un oxyde thermique. Cela est en accord avec le fait que l'oxyde TEOS ou USG, déposé par CVD présente par nature beaucoup plus de défauts à l'interface qu'un oxyde thermique obtenu par croissance [Huv96]. Rappelons que le paramètre  $E_{\text{SiO}_2}$  correspond à l'émissivité du bore depuis l'interface vers le  $\text{SiO}_2$  et qu'une valeur élevée de ce paramètre est corrélée avec l'augmentation de la diffusivité du bore dans le  $\text{SiO}_2$ .

### III.F.1.(c) Diffusivité dans le $\text{SiO}_2$ ( $D_{\text{SiO}_2}$ ), le rôle des liaisons OH

Les précédentes simulations, que ce soit par une méthode analytique [Pel06] ou numérique [Cha03], se sont révélées insuffisantes pour rendre compte avec précision de la pente et de la forme du profil de bore dans le  $\text{SiO}_2$ . Les modèles utilisés prennent en compte une diffusivité du bore constante dans le  $\text{SiO}_2$ . En considérant  $D_{\text{SiO}_2}$  comme une variable (fonction de  $[\text{OH}]$ ) nous avons montré que le modèle développé pour cette étude permet de

simuler les profils expérimentaux de bore dans le SiO<sub>2</sub> avec une bonne précision dans le cas de l'empilement SIPROTECT/TEOS (Figure III - 37).

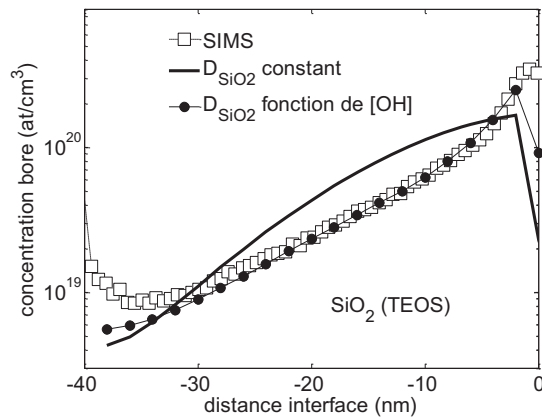
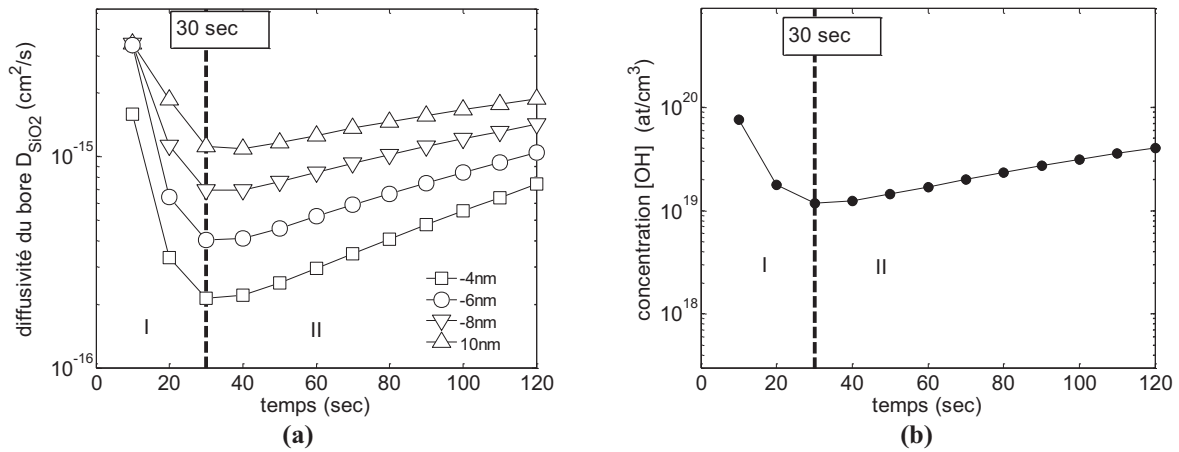


Figure III - 37 : profils de bore simulés pour deux modèles de diffusivité dans le SiO<sub>2</sub>. Les calibrations correspondent au cas SIPROTECT/TEOS. Une diffusivité variable dans l'oxyde permet de rendre compte de la forme du profil expérimental.

Le modèle développé pour cette étude est centré sur les mécanismes physico-chimiques dans l'oxyde encapsulé. Rappelons que dans celui-ci  $D_{SiO_2}$  est proportionnel, à une constante près ( $D_{bOH}$ ), au rapport (noté  $f$ ) des concentrations de bore  $[B]$  et des liaisons OH dans le SiO<sub>2</sub> (noté  $[OH]$ ). Par conséquent, le couplage entre  $[OH]$  et  $[B]$  induit une variation de  $D_{SiO_2}$  en fonction de la distance à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si mais également du temps de recuit. Pour mieux comprendre l'impact de l'évolution de la concentration  $[OH]$  sur la diffusivité et donc sur le profil de bore, la Figure III - 38 compare pour la calibration réalisée sur l'empilement SIPROTECT / TEOS l'évolution de la diffusivité du bore en fonction du temps pour différentes profondeurs dans l'oxyde (a) et la concentration  $[OH]$  en fonction du temps (b). Quel que soit la distance à l'interface, l'évolution de la diffusivité est similaire à celle de la concentration  $[OH]$ . En particulier, on distingue un point à 30 sec de pente nulle délimitant deux phases.

- Phase I (0-30 sec) : une phase de décroissance de  $[OH]$  induisant une diminution de  $D_{SiO_2}$ .
- Phase II (30-120) : Une phase de croissance de  $[OH]$  induisant une augmentation de  $D_{SiO_2}$ .



**Figure III - 38 : résultats de simulation pour l'empilement SIPROTECT/TEOS toutes les 10sec de recuit. Diffusivité du bore pour différentes distances à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si (a) Profil de liaisons OH (b). On distingue deux phases d'évolution autour du point de pente nul à 30sec.**

L'intérêt de cette formulation est que L'évolution de [OH] dans le temps est modulée par la nature des matériaux constituant l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. Cette expression de la diffusivité du bore a permis de simuler l'impact des films SiN/SiO<sub>2</sub> en ne modifiant que les paramètres de cinétique chimique de désorption, d'absorption et de diffusivité de l'hydrogène. La Figure III - 39 présente les profils simulés correspondants à chaque type d'empilement. On remarque ici que les profils [OH] simulés sont très différents d'un empilement à l'autre. Ce point sera abondamment discuté dans le paragraphe suivant.

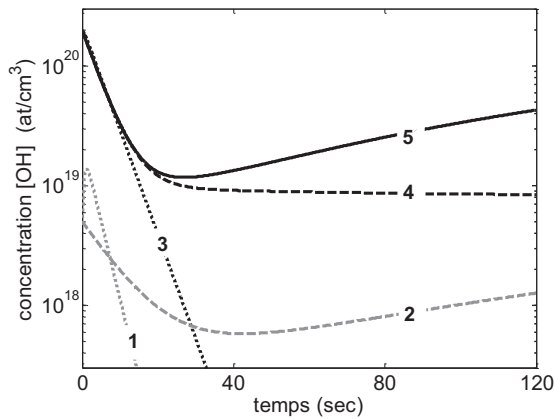


Figure III - 39 : évolution de [OH] en fonction du temps simulé pour chaque empilement. L'ordre correspond à une dose de bore perdue croissante :

- 1 : DEPUV/USG
- 2 : HCD /USG
- 3 : DEPUV /TEOS
- 4 : HCD/TEOS
- 5 : SIPROTECT/TEOS

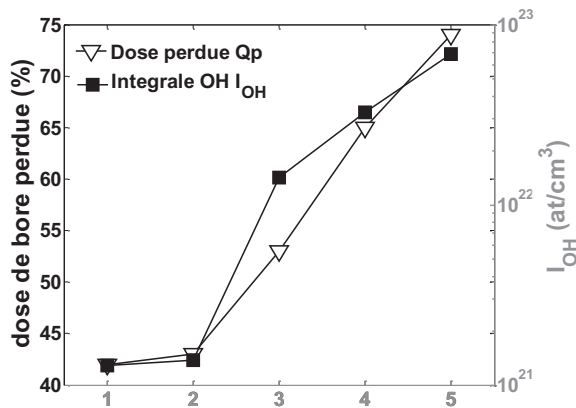


Figure III - 40 : comparaison de la dose de bore perdue  $Q_p$  et l'intégrale du profil [OH] ( $I_{OH}$ ) pour chaque empilement SiN/SiO<sub>2</sub>.

- 1 : DEPUV/USG
- 2 : HCD /USG
- 3 : DEPUV /TEOS
- 4 : HCD/TEOS
- 5 : SIPROTECT/TEOS

On note cependant que la concentration [OH] au cours du temps de recuit n'est pas forcément monotone pour les empilements SIPORTECT/TEOS, HCD/TEOS et HCD/USG. Cela implique que la concentration [OH] initiale n'est pas systématiquement corrélée avec la dose de bore perdue. Un critère pertinent semble être l'intégrale du profil [OH] en fonction du temps (noté  $I_{OH}$ ). En comparant la dose de bore perdue ( $Q_p$ ) à  $I_{OH}$  en fonction du type d'empilement SiN/SiO<sub>2</sub> (Figure III - 40) on note en effet que la variation de  $D_p$  est cette fois corrélée avec  $I_{OH}$ . Cela s'explique en considérant que la valeur de  $I_{OH}$  moyenne l'impact des mécanismes de désorption, d'absorption et de diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde. Dans la suite nous aurons recours à la valeur de  $I_{OH}$  pour discuter des paramètres de cinétique chimique.

### III.F.2. Cinétique chimique des liaisons OH

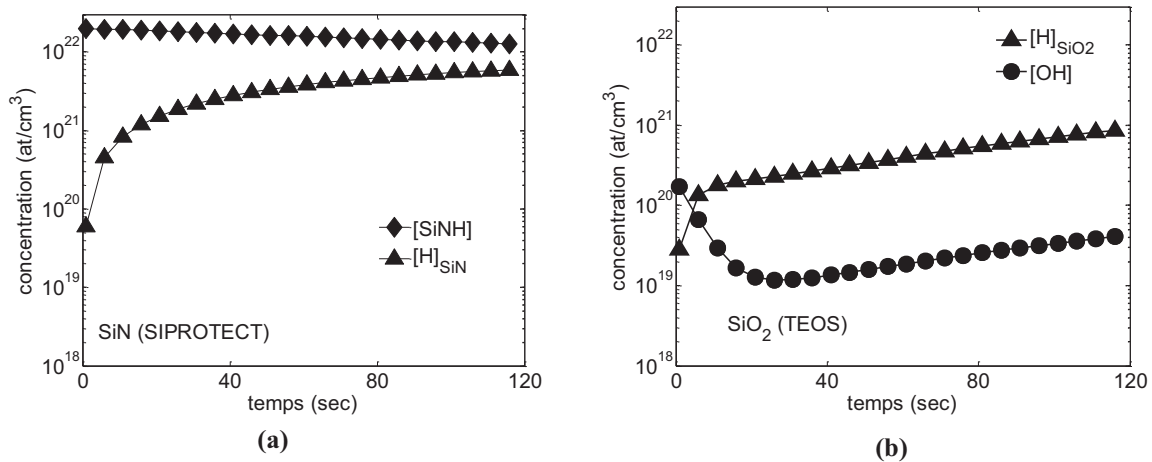
Dans les paragraphes précédents nous avons discuté des paramètres de diffusion et de ségrégation dans l'empilement SiO<sub>2</sub>/Si. Nous avons montré notamment que la dose de bore perdue est proportionnelle à la concentration cumulée de liaisons OH dans le SiO<sub>2</sub> observée

pendant le recuit ( $I_{OH}$ ). Nous allons maintenant tenter de faire le lien entre les propriétés des matériaux de l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub> et l'évolution de [OH] au cours du temps de recuit. Le modèle défini dans le chapitre II stipule que la cinétique chimique de l'empilement dépend du couplage des matériaux SiN et SiO<sub>2</sub> par l'intermédiaire de l'hydrogène mobile (H). En effet, nous avons fait l'hypothèse que la concentration [OH] dépend principalement de la concentration d'hydrogène dans le SiO<sub>2</sub> (notée  $[H]_{SiO_2}$ ). La simulation des profils expérimentaux de bore après recuit, et par conséquent de la cinétique chimique de l'hydrogène dans les empilements SiN/SiO<sub>2</sub>, permet de discuter des mécanismes mis en jeu. Les paramètres d'entrées utilisés sont résumés pour chaque film dans le Tableau III - 7.

|                  |           | $k_{SiN} (s^{-1})$   | $D_H (s^{-1})$         | $SiNH_0 (at/cm^3)$ | $kt_{SiO_2}(s^{-1})$ | $kd_{SiO_2}(s^{-1})$ | $OH_0 (at/cm^3)$   |
|------------------|-----------|----------------------|------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| SiN              | SIPROTECT | $3.4 \times 10^{-3}$ | $1.05 \times 10^{-14}$ | $2 \times 10^{22}$ |                      |                      |                    |
|                  | HCD       | $9 \times 10^{-4}$   | $1.05 \times 10^{-14}$ | $1 \times 10^{21}$ |                      |                      |                    |
|                  | DEPUV     | $9.7 \times 10^{-1}$ | $3.48 \times 10^{-10}$ | $2 \times 10^{22}$ |                      |                      |                    |
| SiO <sub>2</sub> | TEOS      |                      |                        |                    | $1 \times 10^{-2}$   | $2 \times 10^{-1}$   | $2 \times 10^{20}$ |
|                  | USG       |                      |                        |                    | $1 \times 10^{-2}$   | $2 \times 10^{-1}$   | $5 \times 10^{18}$ |

Tableau III - 7 : paramètres à 1000°C utilisés pour simuler la cinétique chimique des liaisons OH à 1000°C dans l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>.

Dans le cas de l'empilement SIPROTECT/TEOS nous avons déjà mis en évidence l'existence de deux phases dans l'évolution du profil [OH]. Nous allons à présent détailler l'origine de ces deux phases en utilisant les profils simulés [SiNH] et  $[H]_{SiN}$  dans le SiN (Figure III - 41 (a)), ainsi que les profils [OH] et  $[H]_{SiO_2}$  dans le SiO<sub>2</sub> (Figure III - 41 (b)). Cette étape va nous permettre de distinguer les phénomènes caractéristiques des cinétiques chimiques des espèces hydrogénées de l'empilement oxyde/nitride.



**Figure III - 41 : Simulation de la cinétique chimique de l'hydrogène mobile et des liaisons hydrogène dans le cas de l'empilement SIPROTECT /TEOS. Profil en fonction du temps de [SiNH] et [H]<sub>SiN</sub> dans le SiN (a), [OH] et [H]<sub>SiO2</sub> dans le SiO<sub>2</sub> (b).**

Le film SIPROTECT par rapport aux autres types de nitrure est caractérisé par une quantité importante de liaisons hydrogène avant recuit (SiNH<sub>0</sub>) mais la vitesse de dissociation de l'hydrogène est faible ( $k_{SiN}$ ). De fait, le film SiN va désorber une quantité importante et constante d'hydrogène dans le SiO<sub>2</sub> durant les 120sec de recuit (Figure III - 41 (a)). Dans l'oxyde TEOS nous pouvons faire les remarques suivantes :

- $t = 0$  : Initialement, la concentration d'hydrogène dans le SiO<sub>2</sub> est nulle. la concentration [OH] est égale à OH<sub>0</sub>.
- $0 < t < 30$  sec : A cause de la rupture des liaisons OH ( $k_{dSiO2}$ ), une quantité d'hydrogène va être désorbée dans le SiO<sub>2</sub>. Cependant, l'augmentation de la concentration [H]<sub>SiO2</sub> observée est induite à la fois par la désorption du film SiO<sub>2</sub> et celle du film SiN.
- $t = 30$ sec : la concentration [H]<sub>SiO2</sub> devient suffisamment importante pour que la création de liaisons OH par réaction d'absorption ( $k_{tSiO2}$ ) de l'hydrogène libre contrebalance la rupture des liaisons, ce qui explique la pente nulle observée.
- $t > 30$  sec : la diffusivité de l'hydrogène dans le SiN ( $D_H$ ) est trop faible pour que l'hydrogène contenue dans le SiO<sub>2</sub> diffuse vers l'extérieur (effet capping). La concentration [H]<sub>SiO2</sub> augmente à cause des sources cumulées oxyde et nitrure. Pour différencier les contributions respectives de désorption d'hydrogène des films nitrure et oxyde sur la concentration [H]<sub>SiO2</sub> il suffit de donner aux paramètres de simulation SiNH<sub>0</sub> ou OH<sub>0</sub> la valeur nulle selon le cas étudié. En traçant sur une même figure (Figure III - 42) l'évolution de [H]<sub>SiO2</sub> ainsi que les contributions en hydrogène du



nitruire ( $\text{OH}_0=0$ ) et oxyde ( $\text{SiNH}_0=0$ ), on observe que la désorption de l'oxyde devient négligeable à partir de 50 secondes. Ce phénomène dépend notamment, comme nous le verrons par la suite, du rapport de concentration initiale d'hydrogène entre les deux films.

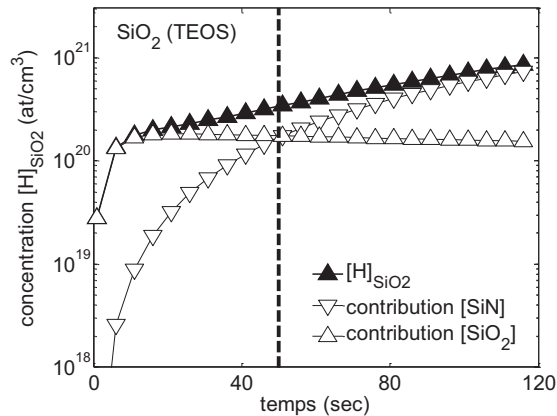


Figure III - 42 : contribution respective pour l'hydrogène contenu dans l'oxyde TEOS des quantités désorbées par les films SIPROTECT et TEOS dans l'oxyde. La contribution de l'oxyde devient négligeable à partir de 50sec de recuit.

Cette première analyse de la cinétique chimique des liaisons OH permet de dégager trois mécanismes caractéristiques dans l'empilement  $\text{SiN}/\text{SiO}_2$  :

- Le rôle de la diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure.
- La dissociation de l'hydrogène dans les films  $\text{SiN}$ .
- La désorption et l'absorption d'hydrogène dans le  $\text{SiO}_2$ , autour de défaut OH.

### III.F.2.(a) La diffusivité de l'hydrogène dans les films $\text{SiN}$ ( $D_H$ )

Les expériences de mesure couplée Stress/TDS ont permis d'estimer les valeurs respectives de diffusivité de l'hydrogène  $D_H$  pour les nitrures SIPROTECT et DEPUV (Tableau III - 7). On note en particulier que la valeur de  $D_H$  dans le film DEPUV est supérieure de plusieurs décades à celle dans le SIPROTECT. Le cas du nitrure DEPUV permet d'illustrer l'influence d'une valeur élevée de  $D_H$  sur l'évolution des concentrations  $[\text{OH}]$  et  $[\text{H}]_{\text{SiO}_2}$  (Figure III - 43). On note ici que la pente du profil  $[\text{OH}]$  est monotone, ce qui s'explique par le profil  $[\text{H}]_{\text{SiO}_2}$ . En effet, à cause de l'évacuation de l'hydrogène durant le recuit à travers le film de nitrure, la concentration de l'hydrogène dans l'oxyde  $[\text{H}]_{\text{SiO}_2}$  devient rapidement inférieure à  $[\text{OH}]$ , ce qui implique que la réaction d'absorption dans le  $\text{SiO}_2$  ne peut pas avoir lieu. Cependant, le DEPUV est caractérisé par une diffusivité de l'hydrogène ( $D_H$ ) importante mais également par une vitesse de désorption  $k_{\text{SiN}}$  élevée (deux décades de différence avec la valeur du SIPROTECT). Cette particularité induit une désorption

importante des liaisons hydrogène (SiNH) en hydrogène mobile du nitrure vers l'oxyde encapsulé. En séparant les contributions respectives de désorption du nitrure et de l'oxyde (Figure III - 44), on note effectivement la présence d'un pic d'hydrogène dans le SiO<sub>2</sub> durant les premières secondes de recuit à cause de cette désorption massive d'hydrogène. Cependant, cet effet ne modifie pas le profil [OH] puisque la concentration [H]<sub>SiO2</sub> diminue rapidement du fait de la diffusion à l'extérieur de l'empilement. En conclusion, en utilisant un film nitrure encapsulant de type DEPUV le profil [OH] est similaire à celui obtenu pour un oxyde seul.

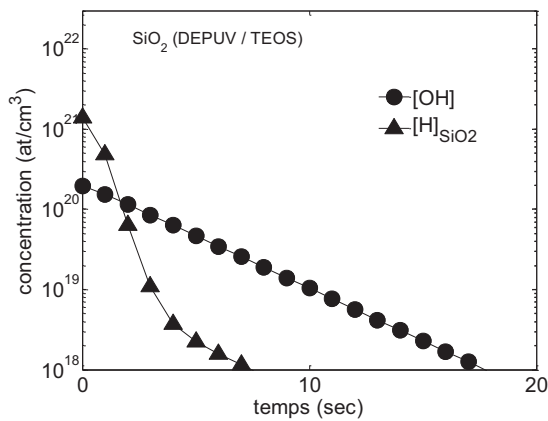


Figure III - 43 : profils simulés dans l'oxyde pour l'empilement DEPUV/TEOS. La décroissance des liaisons OH en fonction du temps est monotone.

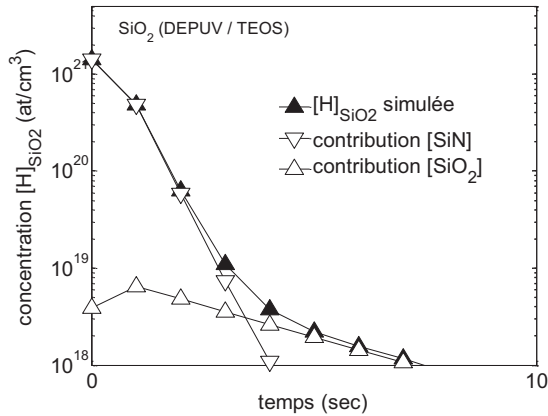


Figure III - 44 : contribution respective de la désorption d'hydrogène des films DEPUV et TEOS dans l'oxyde. On observe un pic de désorption du nitrure vers l'oxyde durant les premières secondes de recuit. Cependant celui-ci n'influence pas la cinétique des liaisons OH.

On comprend dès lors qu'une valeur de  $D_H$  trop importante ne permet pas de piéger l'hydrogène dans l'oxyde et que dans ce cas, l'encapsulation d'un film d'oxyde par un nitrure ne modifie pas le profil [OH] et par conséquent n'augmente pas l'exo-diffusion du bore. Cependant, une valeur très faible de  $D_H$  n'est pas suffisante pour maximiser la concentration [OH] au cours du recuit. La diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure module la quantité d'hydrogène perdue dans l'oxyde mais également celle transférée depuis le nitrure vers l'oxyde. Pour mieux comprendre ce phénomène, la Figure III - 45 affiche la concentration totale de liaisons OH dans l'oxyde durant les 120 sec de recuit ( $I_{OH}$ ) en fonction de la

diffusivité ( $D_H$ ). Les valeurs de diffusivité calibrées pour le SIPROTECT et DEPUV sont également repérées sur le tracé. On note que la valeur maximale de  $I_{OH}$  correspond à une valeur de  $D_H$  (notée  $DI_H$ ) plus faible que celle du DEPUV mais également plus élevée que celle du SIPROTECT. La valeur  $DI_H$  correspond à un compromis optimal entre le piégeage de l'hydrogène dans l'oxyde et la contribution du nitrure. Par conséquent  $DI_H$  dépend des vitesses de réaction respectives des mécanismes réactionnels dans l'oxyde et le nitrure.

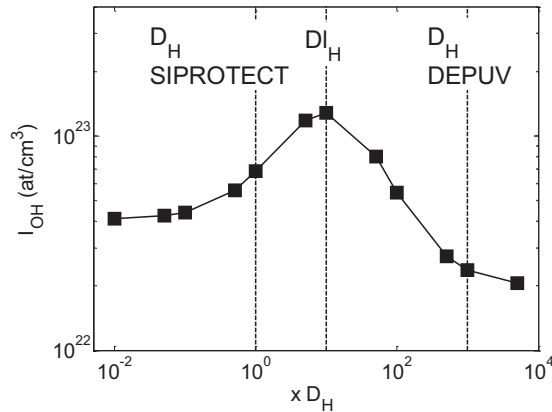


Figure III - 45 : Influence de la diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure ( $D_H$ ) sur la concentration totale de liaisons OH durant les 120 secondes de recuit ( $I_{OH}$ ). Pour maximiser  $I_{OH}$  la diffusivité de l'hydrogène doit être égale à une valeur spécifique  $DI_H$ .

### III.F.2.(b) La dissociation de l'hydrogène dans les films SiN

Une des particularités du modèle développé dans cette étude par rapport à ceux décrits dans la littérature pour simuler l'exo-diffusion du bore [Koh04, Cha03] est la contribution de l'hydrogène dissocié dans le film nitrure et transférée ensuite dans l'oxyde. Nous avons montré à partir des simulations des profils de [SiN] que cette désorption d'hydrogène est proportionnelle au nombre de liaisons SiNH brisées durant le recuit. La quantité d'hydrogène mobile ainsi désorbée par le nitrure durant le recuit à  $1000^\circ\text{C}$  dépend de la vitesse de réaction  $k_{SiN}$  et de la concentration initiale de liaisons hydrogène ( $SiNH_0$ ). Les simulations des profils expérimentaux montrent que pour une valeur similaire de  $D_H$ , la variation de désorption des films SiN peut impacter notablement le profil [OH] au cours du temps, comme on peut le constater en comparant les profils simulés des empilements SIPROTECT/TEOS et HCD/TEOS (Figure III - 46). A la différence du SIPROTECT/TEOS, la concentration [OH] est stable après 30 sec pour l'empilement HCD/TEOS. Cet effet s'explique par la faible contribution de la désorption en hydrogène du SiN par rapport à la celle du  $SiO_2$  (Figure III - 47). La concentration [OH] dans l'oxyde pour cet empilement est modulée uniquement par la rétention de l'hydrogène désorbé par le  $SiO_2$ . C'est l'effet d'encapsulation ou « capping »

référéncé dans la littérature lorsque la diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure est faible [Koh04a, Koh04b].

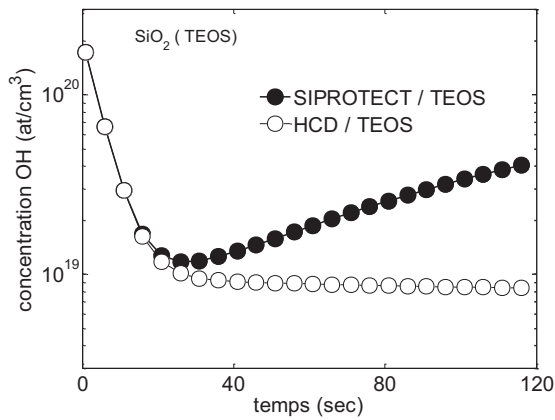


Figure III - 46 : comparaisons des profils [OH] simulés dans l'oxyde pour les empilements SIPROTECT/TEOS et HCD/TEOS.

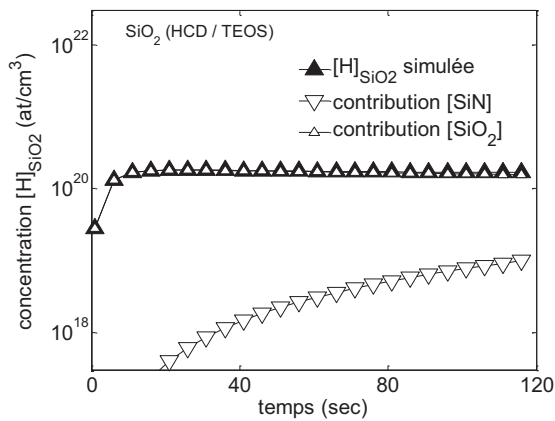


Figure III - 47 : contribution des désorptions respectives des films HCD et TEOS en hydrogène dans l'oxyde TEOS. La contribution du nitrure est négligeable.

Ce qu'il faut retenir ici est, que dans le cas du nitrure HCD, la concentration en hydrogène mobile dans l'oxyde et donc le phénomène d'exo-diffusion du bore, dépend de la nature de l'oxyde sur lequel le film de nitrure a été déposé. La comparaison des profils [OH] des empilements HCD/TEOS et HCD/USG (Figure III - 48) montre en effet, dans le cas d'un nitrure HCD déposé sur un oxyde type USG, une phase d'augmentation après la phase de décroissance commune aux deux empilements. Cette phase s'explique par une contribution importante du nitrure en hydrogène désorbé comme on peut le voir sur la Figure III - 49. A noter qu'une phase de croissance de la concentration [OH] similaire a déjà pu être observée pour l'empilement SIPORTECT/TEOS (Figure III - 42).

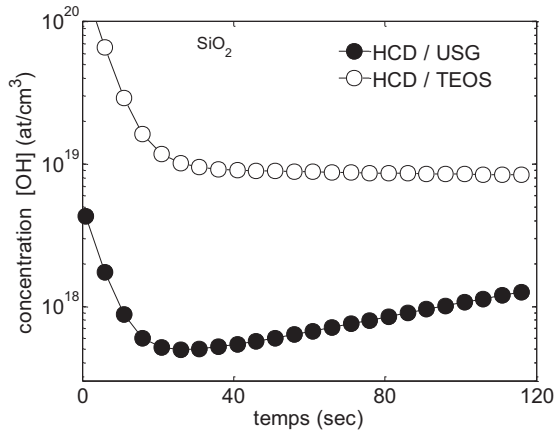


Figure III - 48 : comparaisons des profils [OH] simulés en fonction du type d'oxyde encapsulé par un nitrure HCD. Dans le cas HCD/USG on note une phase de croissance caractéristique de l'apport d'hydrogène depuis le film nitrure.

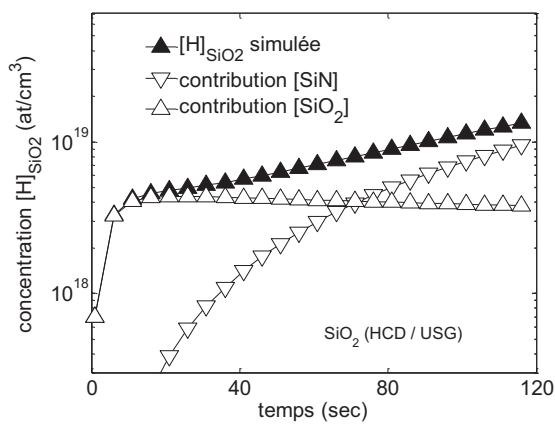
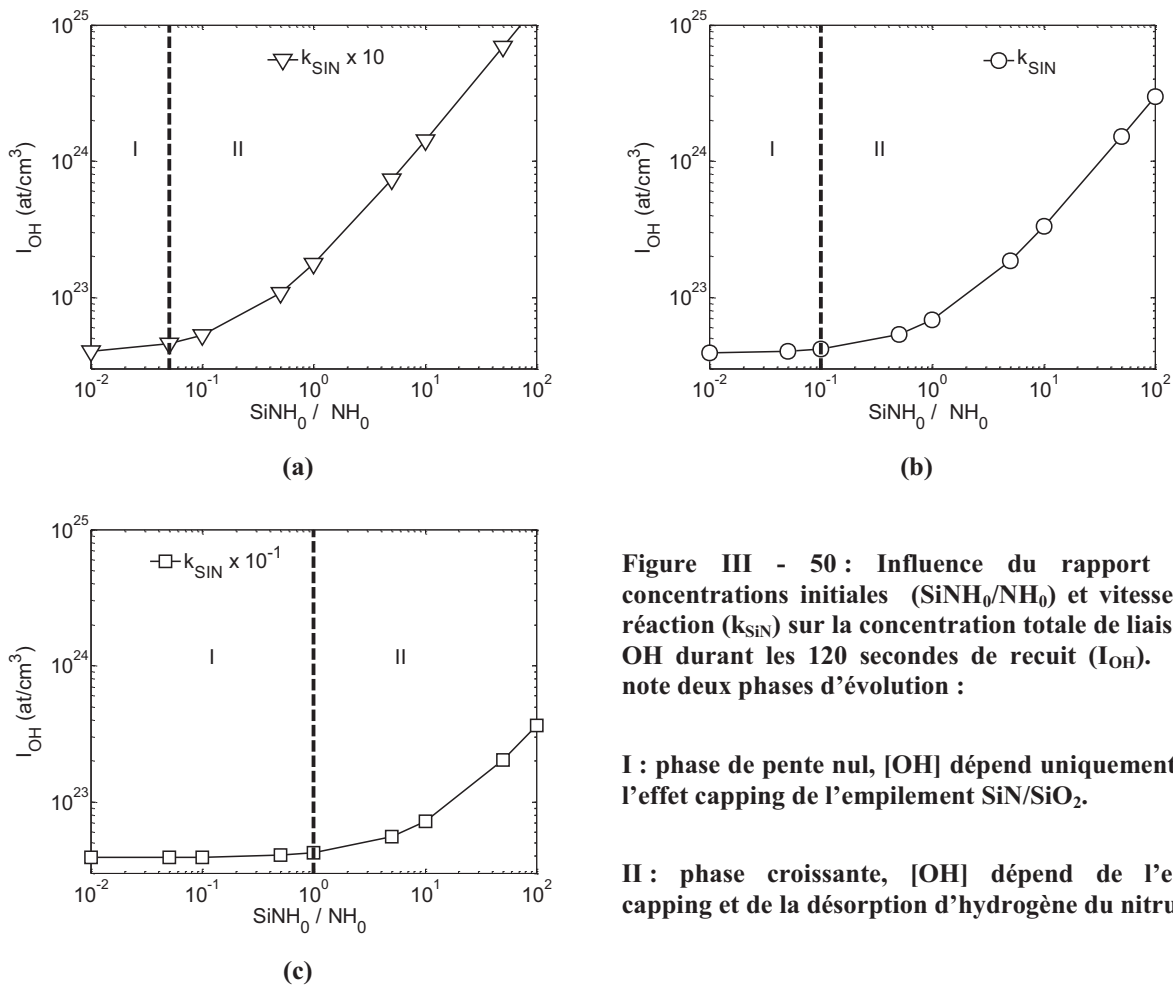


Figure III - 49 : contribution respective des désorption des films HCD et USG en hydrogène dans l'oxyde. L'apport du HCD est non négligeable puisque l'USG contient beaucoup moins de liaisons OH après le dépôt.

L'unique différence entre les valeurs calibrées des films TEOS et USG est la concentration initiale de liaisons OH ( $OH_0$ ), respectivement égale à  $10^{20}$  et  $10^{18}$   $at/cm^3$  pour le TEOS et l'USG. La différence constatée entre les profils [OH] obtenus dans les empilements HCD/TEOS et HCD/USG s'explique donc par le rapport des concentrations initiales  $NH_0/OH_0$ . Dans ce cas, plus la concentration  $NH_0$  est grande par rapport à  $OH_0$  et plus la contribution de la désorption du nitrure à l'hydrogène contenu dans l'oxyde est importante. Cependant, ce rapport ne détermine pas la quantité d'hydrogène transférée entre les films SiN et SiO<sub>2</sub> mais uniquement l'influence de la désorption du nitrure sur  $[H]_{SiO_2}$  et donc sur l'évolution de [OH]. La désorption d'hydrogène du nitrure dépend uniquement de la vitesse de dissociation des liaisons SiNH ( $k_{SiN}$ ). Pour mieux comprendre les rôles respectifs de ces paramètres ( $k_{SiN}$  et  $SiNH_0/NH_0$ ), la Figure III - 50 montre l'évolution de  $I_{OH}$  (intégrale de [OH]) en fonction du rapport  $SiNH_0/NH_0$  pour différentes valeurs de  $k_{SiN}$ , la valeur de  $D_H$  étant celle calibrée sur le HCD. On distingue pour chaque valeur de  $k_{SiN}$  (a-c) une phase de pente nulle (I) et une phase de pente croissante (II). Le plateau correspond à une évolution de [OH] uniquement dépendante de l'effet d'encapsulation, la désorption du nitrure est négligeable. Dans ce cas, seul l'hydrogène désorbé par l'oxyde durant les premières secondes

de recuit participe effectivement à l'évolution de  $[OH]$  dans le temps. La phase croissante correspond à un empilement  $SiN/SiO_2$  dans lequel la désorption du nitrure impacte notablement l'évolution de  $[OH]$ . Dans ce cas il faut prendre en compte l'effet capping et l'apport d'hydrogène désorbé par le nitrure. Il est important de noter que la limite entre ces deux phases dépend de  $k_{SiN}$ . En effet, plus la valeur de  $k_{SiN}$  est importante et plus la désorption d'hydrogène mobile du film  $SiN$  influence la cinétique des liaisons  $OH$ , quel que soit le type d'oxyde utilisé dans l'empilement (le type d'oxyde est caractérisé uniquement par la concentration en liaisons avant recuit  $OH_0$ ).



**Figure III - 50 : Influence du rapport des concentrations initiales ( $SiNH_0/NH_0$ ) et vitesse de réaction ( $k_{SiN}$ ) sur la concentration totale de liaisons  $OH$  durant les 120 secondes de recuit ( $I_{OH}$ ). On note deux phases d'évolution :**

**I : phase de pente nul,  $[OH]$  dépend uniquement de l'effet capping de l'empilement  $SiN/SiO_2$ .**

**II : phase croissante,  $[OH]$  dépend de l'effet capping et de la désorption d'hydrogène du nitrure.**

Ces résultats montrent que l'influence de la désorption du nitrure en hydrogène mobile dépend d'un équilibre entre les propriétés des matériaux  $SiN$  et  $SiO_2$ . En particulier, la concentration initiale d'hydrogène dans l'oxyde, directement lié au mode de dépôt, n'est pas forcément corrélée avec la quantité de bore perdue dans le silicium. Dans le cas d'un oxyde, sans liaisons  $OH$  avant recuit par exemple, la concentration  $[OH]$  peut augmenter rapidement à cause de la désorption d'hydrogène du nitrure. Ajoutons deux remarques portant sur l'étude des nitrures. Premièrement, ces films, et notamment ceux déposés par PECVD, peuvent

conduire à une grande variété de propriétés physico-chimique concernant la nature et la concentration en liaisons hydrogène ainsi que de leur concentration respective [Ben05]. Cela est notamment illustré par les exemples traités en annexe A. Deuxièmement, nous avons fait des simplifications importantes sur la désorption des films DEPUV, SIPROTECT et HCD. La quantité d'hydrogène dissociée issue des liaisons SiNH est systématiquement sous-estimée durant les simulations des profils TDS (deuxième réaction non pris en compte notamment), ce qui sous entend que la contribution réel du film de nitrure en hydrogène est également sous estimée, comme son impact sur l'exo-diffusion du bore. En conclusion, l'influence de la dissociation des liaisons hydrogène du nitrure est un paramètre clef pour moduler le phénomène d'exo-diffusion du bore à la condition que les propriétés physico chimiques du film d'oxyde soient connues.

### III.F.2.(c) Les mécanismes de désorption et d'absorption des films

#### SiO<sub>2</sub>

A l'aide d'une méthode indirecte (simulation des profils de bore) nous avons validé les hypothèses formulées pour la cinétique de l'hydrogène dans l'oxyde. Rappelons ces hypothèses:

- Les espèces hydrogénées mobile dans l'oxyde (H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>) sont considérées comme une même famille d'hydrogène.
- La dissociation des liaisons OH, c'est à dire la désorption d'hydrogène, dépend d'un seul mécanisme de vitesse  $k_{d_{SiO_2}}$ .
- L'absorption de l'hydrogène libre par le réseau d'oxyde dépend d'un seul mécanisme de vitesse  $k_{t_{SiO_2}}$ .
- Les vitesses de désorption et d'absorption ne dépendent pas du type de dépôt utilisé.

Les résultats obtenus pour les paramètres de cinétique chimique dans l'oxyde montrent que la vitesse d'absorption ( $k_{t_{SiO_2}}$ ) de l'hydrogène est inférieure d'une décade à la vitesse de désorption ( $k_{d_{SiO_2}}$ ). Les optimisations réalisées prouvent que cette condition est indispensable pour rendre compte de l'influence des différents films nitrure et oxyde sur la concentration [OH] dans l'oxyde et par conséquent sur l'exo-diffusion du bore. Ces paramètres sont calibrés sur l'empilement nitrure/oxyde donc révélateurs de l'ensemble des cinétiques chimiques des espèces hydrogénées dans l'empilement. En particulier, il convient de différencier les

« modes » de cinétique de l'hydrogène mobile dans l'empilement SiN/SiO<sub>2</sub>. Des discussions précédentes nous avons établi que les films de nitrure présentent trois modes distinct :

- Type DEPUV : aucun impact du nitrure sur la cinétique chimique dans l'oxyde.
- Type HCD : effet capping et faible désorption d'hydrogène depuis le nitrure vers l'oxyde en fonction du type d'oxyde, avec un oxyde présentant une faible concentration de liaisons OH avant recuit (OH<sub>0</sub>).
- type SIPROTECT : effet capping et forte désorption d'hydrogène depuis le nitrure vers l'oxyde.

Pour illustrer la différence relative entre les vitesses d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans l'oxyde, la Figure III - 51 compare l'intégrale I<sub>OH</sub> en fonction du paramètre d'absorption kt<sub>SiO<sub>2</sub></sub> pour ces trois modes. De manière générale I<sub>OH</sub> augmente avec la vitesse d'absorption, cependant son évolution dépend du type de nitrure utilisé. On distingue en particulier deux groupes, d'un coté les nitrures type SIPROTECT et HCD et de l'autre le nitrure type DEPUV :

- SIPROTECT et HCD : I<sub>OH</sub> augmente rapidement lorsque kt<sub>SiO<sub>2</sub></sub> est inférieur à kd<sub>SiO<sub>2</sub></sub>.
- DEPUV : I<sub>OH</sub> augmente rapidement lorsque kt<sub>SiO<sub>2</sub></sub> est supérieur à kd<sub>SiO<sub>2</sub></sub>. Lorsque kt<sub>SiO<sub>2</sub></sub> est supérieur d'une décade à kd<sub>SiO<sub>2</sub></sub>, l'influence du film DEPUV est identique à celle des autres nitrure.

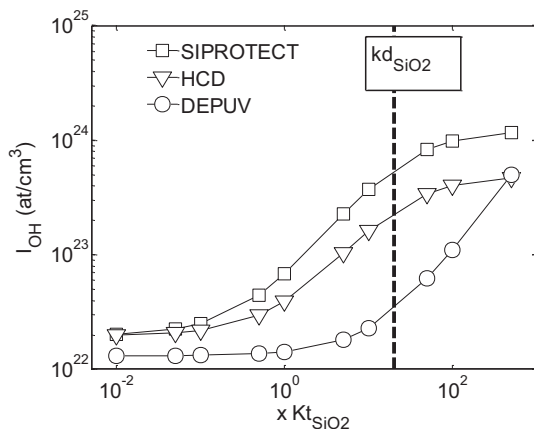


Figure III - 51 : profils I<sub>OH</sub> en fonction de la vitesse d'absorption dans l'oxyde kt<sub>SiO<sub>2</sub></sub>. le comportement de I<sub>OH</sub> autour de kt<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = kd<sub>SiO<sub>2</sub></sub> dépend du type de nitrure.

L'analyse des résultats de la Figure III - 51 montre que la vitesse d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde influence l'hydrogène désorbé depuis le nitrure vers l'oxyde. Dans le cas du nitrure DEPUV notamment, la désorption en hydrogène du film est sans conséquence lorsqu'on utilise les valeurs calibrées, comme nous l'avons vu précédemment. Dans ce cas l'hydrogène mobile transféré depuis le nitrure vers l'oxyde diffuse trop rapidement pour que la réaction d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde soit significative. En considérant une vitesse d'absorption plus importante, l'hydrogène désorbé par le nitrure se lie rapidement au



réseau  $\text{SiO}_2$ . La vitesse d'absorption contrebalance alors la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le nitrure (effet d'encapsulation). Conclusion, la valeur relative du paramètre  $kt_{\text{SiO}_2}$  par rapport à celle du paramètre de désorption  $kd_{\text{SiO}_2}$  permet de rendre compte de l'effet d'encapsulation.

En revanche, il est plus délicat de conclure sur l'origine physico-chimique des valeurs obtenues. Les vitesses de réaction de l'hydrogène avec le réseau  $\text{SiO}_2$  n'ont jamais été mesurées à notre connaissance. En cause, les difficultés pour mesurer directement la désorption des films d'oxyde [Thu02, Dom03]. Nous pouvons cependant constater qu'une valeur élevée de la vitesse de désorption suggère un mécanisme de dissociation des liaisons OH en eau (énergie d'activation faible de l'ordre de 0.3-0.6eV [Bak04]). Le fait que la vitesse d'absorption soit plus faible que celle de désorption suggère en revanche que la réaction mise en jeu n'est pas uniquement la réaction de dissociation de l'eau en liaisons OH. Nous pensons que la valeur d'absorption  $kt_{\text{SiO}_2}$  obtenue dans cette étude moyenne la vitesse de réaction d'absorption de l'eau et de l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$ . En effet les espèces hydrogénées produites dans le nitrure sont majoritairement de ce type [Boe01].

Enfin ces résultats montrent l'importance de la concentration initiale en liaisons OH dans l'oxyde ( $\text{OH}_0$ ). Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas d'un empilement avec un nitrure fortement encapsulant (faible valeur de  $D_{\text{H}}$ ) la valeur de  $\text{OH}_0$  influence notablement le phénomène d'exo-diffusion du bore. Le fait que les oxydes TEOS possèdent plus de liaisons OH que les oxydes de type USG est en accord avec les analyses matériau effectuées à ST dans le passé. Elles montrent une forte concentration en liaisons OH dans le TEOS alors que l'hydrogène est sous forme SiH dans les films USG. De plus, les liaisons SiH sont plus stables que les liaisons OH et ne participent donc pas dans les mêmes proportions à la concentration en espèces hydrogénées mobile dans l'empilement [Bak04].

### III.G. Résumé du chapitre

A partir d'un protocole d'étude original nous avons montré la validité du modèle physico-chimique proposé dans le chapitre II ainsi que les hypothèses associés. Ce protocole utilise une méthode spécifique de caractérisation des cinétiques chimiques de l'hydrogène des films nitrure (mesure de stress couplé TDS) permettant de déterminer les vitesses de réaction et de diffusion de l'hydrogène mobile en fonction de la température. Cela a diminué le

nombre de paramètres à optimiser pour simuler les profils de bore après exo-diffusion. Finalement, la calibration de l'ensemble des paramètres physique a permis de clarifier les points suivants :

- La diffusivité du bore dans le Silicium, le profil d'implantation et l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sont des points clef modulant l'exo-diffusion du bore dans l'oxyde.
- Le couplage des concentrations de liaisons OH et du bore dans le  $\text{SiO}_2$  dans le temps permet de simuler avec précision une variété de profils de bore dans le  $\text{SiO}_2$ .
- La concentration en liaisons OH en fonction du temps dépend de la diffusivité de l'hydrogène dans le film nitrure mais également des réactions de dissociation des liaisons hydrogène SiNH.
- L'impact des films nitrures dépend d'un grand nombre de paramètres. Au vu de la diversité des conditions de dépôts nous considérons qu'il doit être possible d'obtenir des films suivant la modulation de l'exo-diffusion du bore recherchée.
- La vitesse de désorption dans l'oxyde rend compte du phénomène d'exo-diffusion dans le cas d'un nitrure présentant une valeur de diffusivité de l'hydrogène élevée.
- La vitesse d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde est un paramètre clef pour simuler l'effet d'encapsulation du film nitrure. Ce paramètre, dans un empilement nitrure/oxyde moyenne les phénomènes de cinétique chimique d'absorption de l'eau (contribution de l'oxyde) et de l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  (contribution du nitrure).

## Conclusion générale

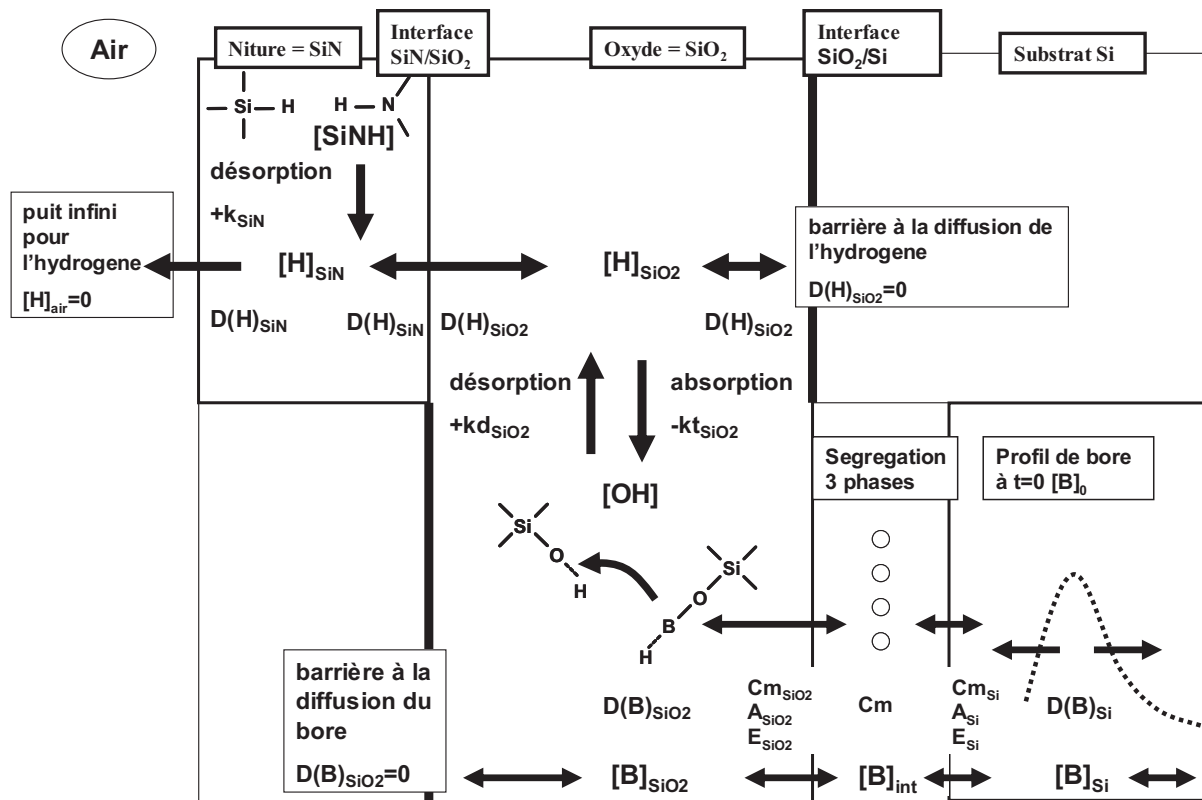
Au-delà des innovations spécifiques introduites à chaque nouvelle génération technologique, l'amélioration continue des performances électriques des transistors nécessite en parallèle une optimisation/évolution de tous les procédés classiques déjà utilisés. Parmi tous ces procédés, celui relatif aux empilements de matériau nitrure de silicium sur oxyde de silicium déposés à basse température utilisé dans les architectures « espaceur » et « SMT » a été l'objet de ce travail de thèse. Rappelons qu'un espaceur auto aligné est utilisé pour son pouvoir d'arrêt à l'implantation de dopant, ce qui permet de contrôler la localisation des zones dopées. Dans l'application SMT, l'empilement oxyde/nitrure est déposé au dessus des transistors afin d'induire une contrainte mécanique dans le substrat et ainsi améliorer la mobilité des porteurs. Notre étude a porté sur l'influence des empilements nitrure oxyde sur le phénomène d'exo-diffusion du bore depuis le substrat silicium vers l'oxyde en contact pendant le recuit, en fonction des propriétés physico chimique des films. La compréhension de ce phénomène s'avère donc primordiale, soit pour adapter la dose de bore implanté dans le substrat afin de contrebalancer la quantité de bore perdue par exo-diffusion, soit pour optimiser les matériaux de l'empilement. Ce phénomène dépend au premier ordre de la quantité de liaisons OH dans l'oxyde et par conséquent de la quantité d'hydrogène pouvant réagir avec le réseau  $\text{SiO}_2$  lors du recuit. Or, l'empilement nitrure/oxyde influence la cinétique de dissociation et de piégeage de l'hydrogène en fonction des caractéristiques respectives des dépôts. Ces mécanismes sont les suivants :

- Les matériaux nitrure et oxyde peuvent contenir une quantité importante de liaisons hydrogène. Celles-ci peuvent se dissocier durant une montée en température générant ainsi des espèces hydrogénées mobiles dans l'empilement.
- Le nitrure influence la diffusivité des espèces hydrogénées. La présence d'un film nitrure sur l'oxyde peut de fait encapsuler l'hydrogène.
- L'objectif fixé par cette étude a été de définir un modèle permettant de rendre compte du phénomène d'exo-diffusion en fonction des propriétés physico-chimique des matériaux nitrure et oxyde.

## Conclusion

Pour débiter cette étude, nous avons détaillé l'architecture des transistors PMOS. Il s'est avéré que ces dispositifs sont particulièrement sensibles aux phénomènes d'exo-diffusion du bore puisque les zones dopées  $P^+$  sont systématiquement en contact avec un film d'oxyde lui-même encapsulé par un film nitrure.

Ensuite nous avons établi un inventaire des différents phénomènes physico-chimiques impliqués dans le phénomène d'exo-diffusion du bore dans un oxyde encapsulé. Le modèle ainsi obtenu est rappelé sur la figure ci-dessous :



Ce modèle est divisé en deux parties. La première concerne la diffusion du bore depuis les sites d'implantation dans le silicium jusque dans l'oxyde, ce qui comprend la diffusion dans le silicium (très simplifié dans cette étude), les effets d'interfaces oxyde/silicium et la diffusion dans l'oxyde par les défauts OH. La deuxième partie s'attache à établir la cinétique chimique des défauts OH, sa dépendance vis-à-vis de la concentration d'hydrogène dans l'oxyde et la modulation de celle-ci par l'empilement nitrure/oxyde.

Dans la dernière partie nous avons validé ce modèle en simulant les profil SIMS de bore obtenus après recuit ( $1000^\circ C$  pendant 120 sec) sur des empilements nitrure/oxyde/

## Conclusion

silicium dopé bore. Pour ce faire, nous avons utilisé un protocole d'étude spécifique permettant de calibrer l'ensemble des paramètres de simulation. Dans un premier temps les paramètres de cinétique chimique et de diffusion de l'hydrogène dans les nitrures ont été obtenus à partir d'une méthode de mesure originale. Les films nitrures étant déposés directement sur un substrat silicium, durant une montée en température nous mesurons les variations de contraintes mécaniques (stress) et les concentrations en hydrogène désorbé. Les paramètres de cinétique chimiques sont extraits à partir du profil de stress. Enfin, le décalage temporel entre le profil de stress et la désorption d'hydrogène permet de remonter à la diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure. Il s'est avéré que le nitrure de type DEPUV est caractérisé par une diffusivité de l'hydrogène bien supérieure à celle des nitrures SIPROTECT et HCD, en accord avec leur valeur de densité respective. Les valeurs ainsi recueillies pour chaque nitrure ont servi de base pour optimiser les simulations des profils de bore obtenus par SIMS. Cette dernière étape a démontré que le modèle physico chimique développé dans cette étude permet de rendre compte avec précision à la fois du profil de bore dans l'oxyde mais également de la dose de bore perdue dans le silicium après recuit. De plus, les paramètres ainsi calibrés sur des échantillons expérimentaux ont permis de clarifier les points suivants :

- La diffusivité du bore dans le Silicium (simplifié dans notre étude), le profil d'implantation et la nature de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sont des points clef modulant l'exo-diffusion du bore dans l'oxyde.
- Le couplage des concentrations de liaisons OH et de bore dans le  $\text{SiO}_2$  permet de simuler avec précision une variété de profils de bore dans le  $\text{SiO}_2$ .
- La concentration en liaisons OH en fonction du temps dépend de la diffusivité de l'hydrogène dans le film nitrure mais également des réactions de dissociation des liaisons hydrogène SiNH.
- L'impact des films nitrures dépend d'un grand nombre de paramètres. Au vu de la diversité des conditions de dépôts nous considérons qu'il doit être possible d'obtenir des films suivant la modulation de l'exo-diffusion du bore recherchée.
- La vitesse d'absorption de l'hydrogène dans l'oxyde est un paramètre clef pour simuler l'effet d'encapsulation du film nitrure. Ce paramètre, dans un empilement nitrure/oxyde moyenne les phénomènes de cinétique chimique d'absorption de l'eau (contribution de l'oxyde) et de l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  (contribution du nitrure).

## *Conclusion*

Le modèle simplifié que nous proposons, avec notamment une étude physico chimique de la diffusion du bore à travers l'interface et dans l'oxyde est actuellement en cours d'intégration dans un simulateur TCAD 2D/3D (Sprocess de Synopsis). Cela permettra de bénéficier de modèle de diffusion du bore dans le silicium plus sophistiqué que les approximations effectuées dans ce travail. L'intérêt sera alors de calculer les profils de dopants actifs dans les transistors. Dans un deuxième temps ces modèles seront utilisés pour optimiser les résultats sur lots et définir les paramètres SPICE. Ces modèles seront ensuite utilisés pour effectuer des simulations précises des phénomènes d'exo-diffusion, lors de recuits rapides de types spike par exemple. En particulier, il est nécessaire d'affiner les valeurs d'énergie d'activation à la fois pour les paramètres de cinétiques chimiques mais également pour ceux de la ségrégation trois phases à l'interface oxyde/silicium. Nous avons négligé également d'autres effets de transformation des films lors des recuits. Un perfectionnement des modèles consisterait, par exemple, à inclure l'augmentation de la densité donc de la diminution de la diffusivité de l'hydrogène au cours du traitement thermique. Un étalonnage pourra être réalisé soit par l'utilisation de profils SIMS de bore à différentes températures de recuit soit par des échantillons spécifiques analysés par la méthode couplée de mesure stress/TDS. Ces travaux sont prévus dans le cadre du programme FP7 ATEMOX en collaboration avec la société Synopsis notamment. Enfin, ce travail peut permettre de mieux comprendre la cinétique chimique de l'hydrogène dans tous les dispositifs utilisant des matériaux amorphes. Ce point est important si l'on considère que la compréhension du phénomène de passivation des interfaces reste dans les technologies avancées un sujet majeur, les dimensions des dispositifs diminuent et notamment les épaisseurs, le poids des interfaces augmente naturellement. A ce titre, nous pensons que le phénomène d'exo-diffusion du bore peut permettre indirectement de calibrer un modèle de cinétique chimique impliquant un transfert d'hydrogène dans un empilement nitrure/oxyde/silicium.

## Bibliographie

[Aoy99] **Hydrogen-Enhanced Boron Penetration in PMOS Devices during SiO<sub>2</sub> Vapor deposition**, T. Aoyama, K. Suzuki, H. Tashiro, Y. Tada, Y. Kataoka, H. Arimoto, K. Horiuichi, *Japanese journal of applied physic*, v 38, p 2381-2384 (1999).

[Ava95] **Hydrogen profiling and the stoichiometry of an a-SiN<sub>x</sub>:H film**, D. K. Avasthi M. G. Acharya, R. D. Tarey, L. K. Malhotra et G.K. Mehta, *Vacuum*, v 46, n 3, p 265-267 (1995).

[Bak04] **H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> molecules in amorphous SiO<sub>2</sub>: Defect formation and annihilation mechanisms**, T. Bakos, S. N. Rashkeev et S. T. Pantelides, *Physical Review B*, v 69, n16, 195206 (2004).

[Ben06] **Etude des propriétés du nitrure de silicium PECVD et de sa stabilité thermique. Influence sur les dispositifs de la microelectronique**, D. Benoit, *Thèse de Doctorat*, ecole polytechnique (2006).

[Ben07] **Hydrogen desorption and diffusion in PECVD silicon nitride application to passivation of CMOS active pixel sensors**, D. Benoit, J. Regolini, P. Morin, *Microelectronic engineering*, v 84, n 9-10, p 2169 (2007),.

[Ben87] **Secondary ion mass spectrometry: basic concepts, instrumental aspects, applications, and trends**. A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer et H. W. Werner Wiley, *Chemical analysis*, v 86, p 1125 (1987).

[Bie00a] **Characterization of step coverage change in ultraviolet-transparent plasma enhanced chemical vapor deposition silicon nitride films**, A. J. Bierner, M. Jacob et H. Schönherr, *Journal of Vacuum Science & Technology*, v 18, n 6, p 2843 (2000).

[Bie00b] **Characterization of step coverage change in ultraviolet-transparent plasma enhanced chemical vapor deposition silicon nitride films**, J. Bierner, M. Jacob, and H. Schönherr, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v 18, p 2843 (2000) .

[Bik90] **Diffusion of hydrogen in low pressure chemical vapor deposited silicon nitride films**, W.M. Arnold Bik, R.N.H. Linssen, F.P. Habraken, W. F. Vander weg, A.E. T. Kuiper, *Applied Physics Letters*, v 56, n 25, p 2530 (1990).

[Boe00] **C. Boehme**, *Thèse de Doctorat*, l'Université de Caroline du Nord-USA (2000).

[Boe02] **Origins of silicon solar cell passivation by SiN<sub>x</sub>:H anneal**, C. Boehme, J. Lucovsky, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v 299, n 2, p 1157-1161 (2002)

[Bra73] **Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices**, W. A Brantley, *Journal of applied physic*, v 44, n 1, p 534 (1971)



[Bra99] **L'univers des plasmas, du big bang aux technologies du III<sup>ème</sup> millenaire**, P. Bradu, Paris, Flammarion (1999).

[Buo83] **Diffusion characteristics of boron and phosphorus in polycrystalline silicon**, A.D Buonaquisti, W. Carter, et P.H. Holloway, *Thin Solid Films*, vol 100, No 3, p. 235 (1983).

[Can04] **Surface passivation by rehydrogenation of silicon-nitride-coated silicon wafers**, M. M. Cann, K. Weber et A. blakers, *Progress in photovoltaics*, v 13, p 195 (2004).

[Cat98] **The fraction of substitutional boron in silicon during ion implantation and thermal annealing**, M. J. Caturla, M. D. Johnson et T. D. Rubia, *Applied Physics letters*, v 72, n 21, p 2736 (1998),

[Cha03] **Modeleing the Effect of source/Drain Sidewall Spacer on boron ultra shallow Junctions** S. Chakravarthi, P. kohli, P.R Chidambaram, H. Bu, A. Jain, B. Hornung, C.F. Machala, *Simulation of Semiconductor Processes and Devices International Conference on* p159 (2003).

[Chi01] **Interface induced uphill diffusion of boron an effective approach for ultrashallow junction**, H. Chih-Hao, W. Chih-Chiang, C. Chih-Sheng, P.B. Tahui-Wang; Griffin, C. H. Diaz, *Electron Device Letter IEEE*, v 22, n 2, p 65 (2001).

[Cho85] **Activation and redistribution of implanted P and B in polycrystalline Si by rapid thermal processing**, Chow R. et Powell R.A., *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v 3, n 3, p. 892-895 (1985).

[Cob92] **Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon Nitride**, I. Kobayashi, T.Ogawa et S. Hotta, *Japanese journal of applied physics*, v 31, p 336-342 (1992).

[Dau84] **Analyse mathématique et calcul numérique pour les sciences et les techniques**, R. Dautray, J.L Lions, *Collection du Commissariat à l'Energie Atomique. Série Scientifique*, Paris, Masson, (1985).

[Dom03] **Effect of hydrogen-related impurities on the thermal behavior of mechanical stress in silicon oxides suitable for integrated optics**, C. Dominguez, J. A. Rodriguez, M. Riera, A. Llobera, B. Diaz, *Journal of applied physics*, v 93, n 9, p 5125, (2003).

[Dom99] **The effect of rapid thermal annealing on properties of plasma enhanced CVD silicon oxide films**, C. Dominguez, J. A. Rodriguez, F. J. Munoz, N. Zine, *thin solid film*, v 346, n 1, p202-206 (1999).

[Duf03] **Boron uphill diffusion during ultrashallow junction formation**, R. Duffy, V. C. Venezia, A. Heringa, T. W. T. Hüsken, M. J. P. Hopstaken, N. E. B. Cowern, P. B. Griffin et C. C. Wang, *Applied Physics letters*. v 82, n 21, p 3647 (2003).

[Duf04] **Boron diffusion in amorphous silicon and the role of fluorine** R. Duffy, V. C. Venezia, A. Heringa, B. J. Pawlak, M. J. P. Hopstaken, G. C. J. Maas, Y. Tamminga, T. Dao, F. Roozeboom et L. Pelaz, *Applied Physics Letters*, v 84, n 21, p 4283 (2004).



- [Dus02] **Modélisation de la diffusion accélérée et transitoire du Bore implanté à basse énergie dans les dispositifs submicroniques silicium**, A. Dusch, *Thèse de Doctorat*, l'Université de Rouen (2002).
- [Eli98] **Boron Diffusion in Silicon Oxides and Oxynitrides**, K. A. Ellis et R. A. Buhrman, *Journal of the Electrochemical Society*, v 145, n 6, p 2068-2074 (1998).
- [Fah89] **Point defects and dopant diffusion in silicon**, P. M. Fahey, P. B. Griggin, J. D. Plummer, *Review of modern physics*, v 61, n 2, p 289 (1989).
- [Fai75] **Boron diffusion in silicon-concentration and orientation dependence, background effects and profile estimation** R.B. Fair, *Journal of the Electrochemical Society*, v 122, n 3, p 285 (1975).
- [Fai81] **Concentration profiles of diffuse dopants in silicon**, R.B. Fair, *F.Y.Y Yang Impurity Dopant Process in Silicon*, North holland (1981).
- [Fai88] **Diffusion and ion implantation**, R.B. Fair, in *Gary E. MacGuire Ed. « Semiconductor Materials and Process Technology »* Noyes Publication (1988).
- [Fai91] **Dimensional Process Simulation Using Verified Phenomenological Models**, R. B. Fair, C. L. Gardner, M. J. Johnson, S. W. Kenkel, D. J. Rose, J. E. Rose et R. Subrahmanyam. *Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, IEEE Transactions on*, v 10, n 5, p 43 (1991).
- [Fai97] **Physical models of boron diffusion in ultrathin gate oxides**, R. B. Fair, *Journal of the Electrochemical*, v 144, n 2, p 708-717 (1997).
- [Fur04] **Calculation of boron segregation at the Si(100)/SiO<sub>2</sub> interface**, M. Furuhashi, T. Hirose, H. Tsuji, *journal of applied physics*, v 27, n 1, p163-166 (2004).
- [Gad98] **Model and computer simulation results of defect transformation and decomposition of SiN<sub>x</sub>:H films during high temperature treatment**. G.V. Gadiyak, M.L. Kosinova, E. G. Salman, *Thin solid Films*, v 335. p19-26 (1998).
- [Gra05] **A comparative study on ultra-shallow junction formation using co-implantation with fluorine or carbon in pre-amorphized silicon**, H. Graoui, M. A. Foad, *Material Science and Engineering B*, v 124, p. 188-191 (2005).
- [Gri95] **Dose loss in phosphorus implants due to transient diffusion and interface segregation**, P. B. Griffin, S. W. Crowder et J. M. Knight, *journal of applied physics*, v 67, n 4, p 482 (1995).
- [Grif95] **Dose loss p implants due to transient diffusion and interface segregation**, P. B. Griffin, S. W. Crowder et J. M. Knight, *Applied Physics Letters.*, vol. 67, n. 4, (1995).
- [Gro64] **Diffusion of gallium through a silicon dioxide layer**, A.S. Grove, O. Leistiko, C. T. Sah, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v 25, n 9, p 985-992 (1964).

**[Haq96] Correlation of stress behavior with hydrogen related impurities in plasma enhanced chemical vapor deposited silicon dioxide films**, M. S. Haque, H. A. Naseem, and D. Brown. *Applied Physics Letters*, v 82, p 2922 (1997).

**[Hat79] Studies of SiO<sub>2</sub> and Si/SiO<sub>2</sub> interfaces by XPS**, T. Hattori, et T. Nishina, *Surface Science*, v 86, p 555-561 (1979).

**[Hos96] Analysis and implementation of TR-BDF2**, M.E. Hosea, L.E. Shampine, *Applied Numerical Mathematics*, v 20, p 21-37 (1996).

**[Hou07] Principles of Chemical Kinetics**, J.E. House. Elsevier (2007).

**[Jin95] Hydrogen bonding arrangements at Si-SiO<sub>2</sub> interfaces**, Z. Jing, G. Lucovsky, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, v 13, n 4, p 1613-1617 (1995).

**[Jon08] Diffusion in Silicon** Scotten W. Jones, ICKnowledge LLC (2008).

**[Kam72] Diffusion of impurities in polycrystalline silicon**, T.I. Kamins, J. Manoliu, R.N. Tucker, *Journal of Applied Physics*, v 43, n 1, p 83-91 (1972).

**[Kat96] Analysis and Application of Hydrogen Supplying Process in Metal-Oxide-Semiconductor Structures**. M. Katashiro, K. Matsumoto, R. Ohta, *Journal of Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3771.

**[Kem01] Role of Fluorine in Low Temperature Dopant Activation of Boron**, J. J. Kempisty, S. Kurinec, A. Jain, *Proceedings of the Fourteenth Biennial Microelectronics Symposium*, p 125 (2001).

**[Kim02] Interlayer dielectric (ILD)-related edge channel effect in high density DRAM cell**, J. G. Kim, N. S. Kim, S. K. Choi, T. U. Youn, H. C. Jung, J. S. Kweon, Y. I. Chun, W.S. Kim, M. J. Bong, J. S. Park, *IEEE IEDM Electron Devices Meeting*, p827-830 (2002).

**[Koh04a] Fundamental characterization of the effect of nitride sidewall spacer process on boron dose loss in ultra-shallow junction formation**, P. Kohli, S. Chakravarthi, A. Jain, H. Bu, M. Mehrotra, S.T. Dunham et S.K. Banerjee, *Materials Science and Engineering EMRS 2004, Symposium B*, v 114-115, n 15, p 390-396 (2004).

**[Koh04b] Effect of nitride sidewall spacer process on boron dose loss in ultrashallow junction formation**, P. Kohli, A. Jain, H. Bu, S. Chakravarthi, C. Machala, S. T. Dunham, et S. K. Banerjee, *Journal of Vacuum Science & Technology*, v 22, p 471 (2004).

**[Kri96] Thickness dependence of boron penetration through O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O-grown gate oxides and its impact on threshold voltage variation**, K. S. Krisch, M. L. Green, F. H. Baumann, D. Brasen, L. C. Feldman, L. Manchanda, N. J. Murray Hill, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, v 43, n 6, p 982-990 (1996).

**[Kyo03] Ultra-shallow junction formation by low energy ion implantation and flash lamp annealing** *Proceedings*, S. Kyoichi, I. Takayuki, I. Takaharu, I. Toshihiko, *Symposium on ULSI process integration*, v 6, p 253-259 (2003).

[Lag98] **Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions**, J.C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, et P. E. Wright, *SIAM Journal of Optimization*, v 9, n 1, p 112-147 (1998).

[Lam05] **Contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du bore dans le silicium**, Y. Lamrani, *theses de doctorant*, Université Paul Sabatier Toulouse III (2005)

[Lau98] **A model for phosphorus segregation at the silicon-silicon dioxide interface**, F. Lau, L. Mader, C. Mazure, Ch. Werner et M. Orłowski, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v 49, n 6, p 671-675 (1989).

[Lia79] **Influence of atomic mixing and preferential sputtering on depth profiles and interfaces**. Z. L. Liao, B. Y. Tsaur, J. W. Mauer, *Journal of Vacuum Science and Technology*. v 16, n 2. p1 21-127 (1979).

[Mat] **Dopage et diffusion dans le Si**, D. Mathiot – *Support de cours*, Université L. Pasteur–StrasbourgI. (<http://www-iness.c-strasbourg.fr/~mathiot/Ressources/DopageDiff.pdf>).

[Min83] **Programmation mathématique - théorie et algorithmes**, Michel Minoux, éditions Dunod, (1983).

[Moo65] **Cramming more components onto integrated circuits**, G. E. Moore, *Electronics*, v 38, n 8, p 114–117 (1965).

[Mor05] **Influence of the spacer dielectric processes on PMOS junction properties**, P. Morin, F. Wacquant, M. Juhel, C. Laviro et D. Lenoble, *EMRS 2005 Symposium D - Materials Science and Device Issues for Future Technologies Materials Science and Engineering: B*, v 124-125, p 319-322 (2005).

[Mor08] **Modeling the stress enhancement of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride films by UV post treatment - impact of the film density**, P. Morin, D. Benoit et J. Metz, *Journal of Applied Physics*, v 43, n 3, p 315-320 (2008)

[Mor84] **measurement of boron segregation at the SiO<sub>2</sub>/Si interface using SIMS**, A. E. Morgan, T. Y. J. Chen, D. A. Reed, J. E. Baker, *Journal of Vacuum Science & Technologie A*, v 2, n 3, p 1266-1270 (1984).

[Nan93] **Composition analysis of anodic SiO<sub>2</sub>/Si interface Region using XPS method**, J. Nanjo, T. Kahmostafa, N. Kitamura, *Electronics and communication in japan*, v 76, n 6, p 754-761 (1993).

[Nic00] **Hydrogen diffusion through silicon/silicon dioxide interfaces**, N. H. nickel, *Journal of vacuum Science and Technologie B*, v 18 n 3 (2000).

[Oh98] **A calibrated model for trapping of implanted dopants at material interface during thermal annealing**, Y.S. Oh, D.E. Ward, *Electron Devices Meeting IEEE*, v 98-p 509-512 (1998).

[Ort06] **Stress Memorization Technique (SMT) Optimization for 45nm CMOS**, C. Ortolland, P. Morin, C. Chaton, E. Mastromatteo, C. Populaire, S. Orain, F. Leverd, P. Stolk, F. Boeuf, F. Arnaud, *VLSI Technolog Digest of Technical Papers. Symposium on* p 78-79, (2006).

[Pen00] **Numerical Methods using MATLAB**, J. Penny, G. Linfield, *Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458* (2000).

[Prob] <http://www.probion.fr/fr/tutorial/index.php>

[Ran03] **Design of halogen lamps for rapid thermal processing**, J.M Ranish., *Proceedings of Advanced Thermal Processing of Semiconductors, 2003. 11th IEEE International Conference on*, p 195-202 (2003)

[Rie06] **Modeling of non-stoichiometric silicon oxides obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition process** M. Riera, J. A. Rodriguez, J. Barreto, et C. Dominguez, *Thin Solid Films*, v 515, n 26, p 3380-3386 (2006).

[Rig01] **Nitrogen bonding configuration at nitrated Si(001) surfaces and Si(001)-SiO<sub>2</sub> interfaces a first principles study of core level shifts**, G. M. Rignanese, A. pasquarello *Physical Review B*, v 63, n 6, 075307 (2001).

[Rub05] **Dose loss and segregation of boron and arsenic at the Si/SiO<sub>2</sub> interface by atomistic kinetic Monte Carlo simulations**, J.E. Rubio, M. Jaraiz, I.M. Bragado, P. Castrillo, R. Pinacho, et J. Barbolla *EMRS 2005, Symposium D - Materials Science and Device Issues for Future Technologies*, v 124-125, p 392-396 (2005)

[Sai03] **Thermal Expansion and Atomic Structure of Amorphous Silicon Nitride Thin Films** Y. Saito, T. Kagiya et S. Nakajima, *Japan Journal of Applied Physics*, v 42, pp 1175-1177 (2003).

[Sas97] **infrared study of Si-rich silicon oxides films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition** A. Sassella, A. Borghesi, F. Corni, A. Monelli, G. Ottavani R. tonini, *Journal of vacuum Science and Technologie A*, v 15 n 2, p 377 (1997).

[Seu04] **Production of silicon oxide nitride films with an integrated 300 mm single wafer system for Sub 90 nm Front-end-of-line Sapcer Application**, S. M. Seutter, J. W. Smith, L. F. Sanjeev, T. S. Wang, *Semiconductor manufacturing magazine* (2004).

[Sha85] **The effect of hydrogen on boron diffusion in SiO<sub>2</sub>**, Y. Shacham-Diamand et W. G. Oldham, *Journal of Electronic Materials* v 15, n 4 p229-233 (1985).

[Shi00] **A model for the segregation and pileup of boron at the SiO<sub>2</sub>/Si interface during the formation of ultrashallow p<sup>+</sup> junctions**, A. Shima T. Jinbo, N. Natsuaki, J. Ushio, J. H. Oh, K. Ono, M. Oshima, *Journal of Applied Physics*, v 89, n 6, p 3458 (2000).

[Shi93] **Enhanced hot-carrier degradation due to water-related components in TEOS/O<sub>3</sub> oxide and water blocking with ECR-SiO<sub>2</sub> film**. N. Shimoyama, K. Machida, J. I. Takahashi, K. Murase, K. Minegishi, T. Tsushiya, *IEEE Trans. On Electron Devices*, v 40, p 1682-1687 (1993).

[Sho98] **Advanced Semiconductor Fabrication Handbook**, L. Shon-Roy, A. Wiesnoky, R. Zorich, Williams Phillips (1998).

[Smi05] **Thermal Chemical Vapor Deposition of Bis(Tertiary-Butylamino)Silane-based Silicon Nitride**, J. W. Smith, S. M. Seutter, et R. S. Iyer, *Journal of the Electrochemical Society*, v 152, n 4, p 316-321 (2005).

[Sop02] **H diffusion for impurity and defect passivation: a physical model for solar cell processing**, B.L Sopori, Y. Zhang, R. Reedy, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE* p 222 (2002).

[Ste09] **Hydrogen passivation of electronic gap states at the interfaces of ultrathin SiO<sub>2</sub> layers on crystalline Si**, B. Stegemann, T. Lussy, B. Gorke, A. Schoepke, M. Schmidt *Proceedings of the E-MRS 2008 Symposium C: Frontiers in Silicon-Based Photonics*. v 41, n 6, p 1019-1024 (2009).

[Sto97] **Physical Mechanisms of Transient Enhanced Dopant Diffusion in Ion-implanted Silicon**, P. A. Stolk, H. J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraíz, J. M. Poate, H. S. Luftman. et T. E. Haynes, *Journal of Applied Physics*, v 81, n 9, p.6031- 6050 (1997).

[Suz02] **A strategy using a copper/low-k BEOL process to prevent negative-bias temperature instability (NBTI) in p-MOSFETs with ultra-thin gate oxide**. A. Suzuki, K. Tabuchi, H. Kimura, T. Hasegawa, S. Kadomura, K. Kakamu, H. Kudo, M. Kawano, A. Tsukune, M. Yamada, *IEEE symposium on VLSI Technology*, p 216-217 (2002).

[Suz04] **High activity of B during solid-phase epitaxy in a pre-amorphized layer formed by Ge ion implantation and deactivation during a subsequent thermal process**, K. Suzuki, H. Tashiro, K. Narita, Y. Kataoka, *IEEE Transactions on electron devices*, v 51, n 5, p 663-668 (2004).

[Tak92] **Characterization of hot-carrier-induced degradation of MOSFETs enhanced by H<sub>2</sub>O diffusion for multilevel interconnection processing**, M. T. Takagi, I. Yoshi, K. Hashimoto, *IEEE Electron Devices Meeting, Technical Digest, International*, p 703-705 (1992).

[Tan89] **Theoretical model for self-interstitial generation at the Si/SiO<sub>2</sub> interface during thermal oxidation of silicon**, K. Tanigushi, Y. Shibata, C. Hamagushi, *Journal of applied physics*, v 65, n 7, p 2723-2727 (1989).

[The90] **Local bonding environments of Si–OH groups in SiO<sub>2</sub> deposited by remote plasma enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water vapor**, J. A. Theil, D. V. Tsu, M. W. Watkins, S. S. Kim, G. Lucovsky, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v 8, n 3, p1374-1381 (1990)

[Thu02] **Stress hysteresis and mechanical properties of plasma-enhanced chemical vapor deposited dielectric films**, J. Thurn, R. F. Cook, M. Kamarajugadda, S. P. Bozeman, et L. C. Stearns, *Journal of Applied Physics*, v 95, p 967 (2004).

**[Vuo96] Effects of oxide interface traps and transient enhanced diffusion on the process modeling of PMOS devices**, H. H. Vuong, C. S. Rafferty, S.A. Eshraghi, J. L. Lentz, P.M. Zeitzoff, M. R. Pinto, S. J. Hillenius, *Electron Devices, IEEE Transactions on* v 43, n 7 p 1144-1152 (1996).

**[Wri96] Degradation of oxide nitride gate dielectric due to boron diffusion**, D. Wristers L. Khan, T. Chen, H. H. Wang, D. L. Kwong, *Applied Physics Letters*, v 68, n 15, (1996) .

**[Wu99] Suppression of boron transport out of P+ polycrystalline silicon at polycrystalline silicon dielectric interfaces**, Y. Wu, H. Niimi, H. Yang, G. Lucovsky, R. B. Fair, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v 17, n 4, p 1813 (1999).

**[Yu97] Short-Channel Effect Improved by Lateral Channel-Engineering in Deep-Submicrometer MOSFET's**, B. Yu, C. H. J. Wann, E. D. Nowak, K. Noda, and C. Hu, *IEEE Transactions on Electron*, v 44, n 4, (1997).

**[Yu02] Hydrogen diffusion coefficient of silicon nitride thin films**, G. C. Yu, S. K. Yen, *Applied Surface Science*, v 201, p 204 (2002)



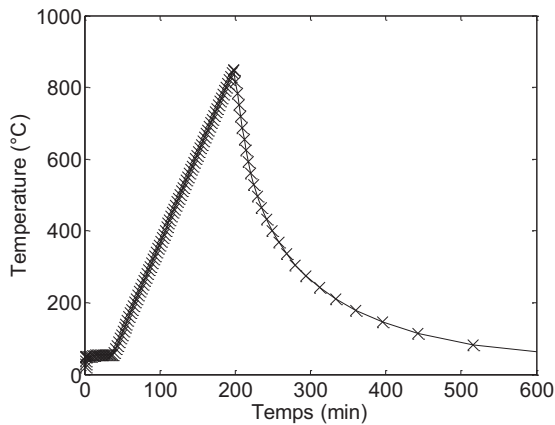
## **Annexe A : Calcul des paramètres de cinétique chimique et de diffusivité de l'hydrogène dans les films de nitrure par la mesure couplée stress et TDS**

Dans le cadre de l'étude de l'exo-diffusion du bore dans les films d'oxyde de silicium encapsulés par un nitrure de silicium nous avons été amenés à étudier la cinétique des liaisons hydrogène dans le nitrure ainsi que celle des espèces hydrogénées mobiles. La problématique est de déterminer la diffusivité de l'hydrogène mobile dans les films nitrure en fonction du mode de dépôt. A cette fin nous avons développé une méthode de mesure basée sur la modélisation numérique des spectres de contrainte mécanique (stress) et des gaz désorbés par un film de nitrure soumis à un recuit. L'objectif dans cette partie est de détailler l'ensemble de la méthode de mesure dans un premier temps et de la valider dans un deuxième temps à partir d'échantillons de film de nitrure spécifique.

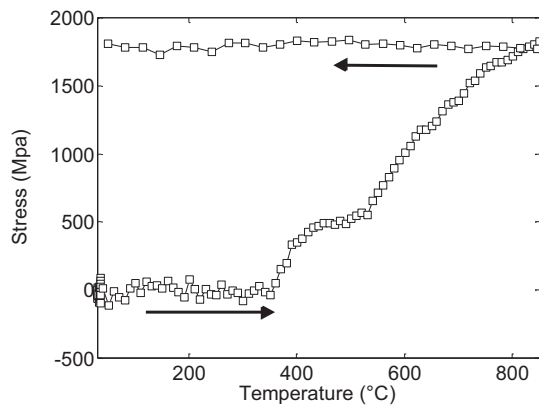
### **A.I. Principe**

Les films diélectriques sont sujets à des modifications physico-chimiques durant les recuits. Dans le cas particulier des films de nitrure de silicium ces modifications induisent une variation de la contrainte mécanique ainsi qu'une désorption d'hydrogène, ces effets dépendent en partie de la même réaction chimique. Par conséquent, l'impact d'un recuit sur les films nitrure peut être étudié par deux techniques de mesure couplées, mesure de stress pour les contraintes mécanique (stress) et mesure TDS (Thermal Désorption Spectroscopie) pour la désorption d'hydrogène. La modélisation des spectres permet de déterminer les paramètres du modèle physique et en particulier la diffusivité de l'hydrogène dans le film de nitrure. Ces mesures ont été réalisées sur trois plaques composées d'un film de nitrure de 55nm déposé sur un substrat silicium. L'équipement utilisé, commercialisé par Frontier Semiconductor Measurement sous le nom FSM900TC, permet de coupler les mesures de stress et la TDS durant un même cycle thermique. L'échantillon est placé dans la chambre,

dont la montée en température est assurée par des lampes et contrôlée par un pyromètre. L'équipement permet des cycles de température de  $30^{\circ}\text{C} \rightarrow 850^{\circ}\text{C} \rightarrow 30^{\circ}\text{C}$  avec une rampe en température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en montée et  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en descente (Figure A - 1). Pendant toute la durée de l'expérience, la chambre est gardée sous vide. Durant ce cycle thermique la courbure de la plaque ainsi que les gaz présents dans la chambre sont mesurés en continu. La courbure de la plaque est mesurée par un laser et est proportionnel à la variation de contrainte mécanique du film (stress) (Figure A - 2). Les gaz désorbés par le film sont mesurés par TDS, le signal de pression partielle obtenue est proportionnel au flux de désorption d'hydrogène  $\frac{\partial[\text{H}]}{\partial t}$  (Figure A - 3). On note en particulier sur les Figures A - 2 et A - 3 que le signal de stress et de désorption n'est pas exploitable dans l'intervalle de température décroissant.

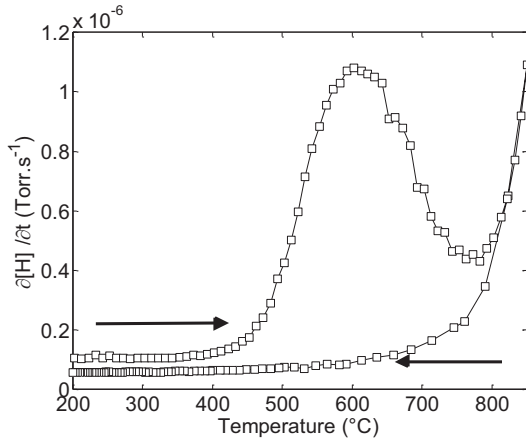


**Figure A - 1: Profil de température utilisé sur les échantillons. L'équipement utilisé permet une montée en température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en descente.**



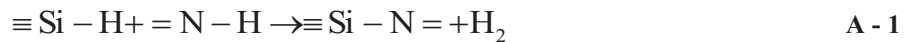
**Figure A - 2: Profils de stress mesuré durant le cycle thermique. Les flèches indiquent le sens de lecture. Après la montée en température le stress se stabilise.**



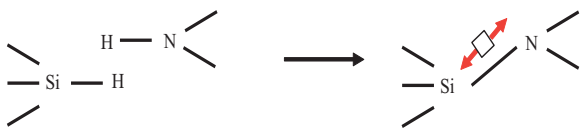


**Figure A - 3: Profil de désorption d'hydrogène.** Les flèches indiquent le sens de lecture. On distingue un pic de désorption. Après la montée en température le signal décroît rapidement.

Concernant le modèle physique utilisé. Le dépôt de films minces sur les substrats de silicium provoque l'apparition de contraintes à la fois dans le film et dans le substrat [Nix89]. Ces contraintes sont dites résiduelles (stress) puisqu'elles subsistent en l'absence de forces extérieures. Dans le cas des films nitrure (SiN) la variation du stress est causée par une réorganisation du réseau, donc des liaisons chimiques. En effet, ces films contiennent une concentration variable de liaisons hydrogène NH et SiH en fonction des conditions de dépôt [Gad98, Ben07]. Durant un traitement thermique, ces liaisons peuvent réagir entre elles pour donner du dihydrogène H<sub>2</sub> et de nouvelles liaisons SiN suivant la réaction simplifiée:



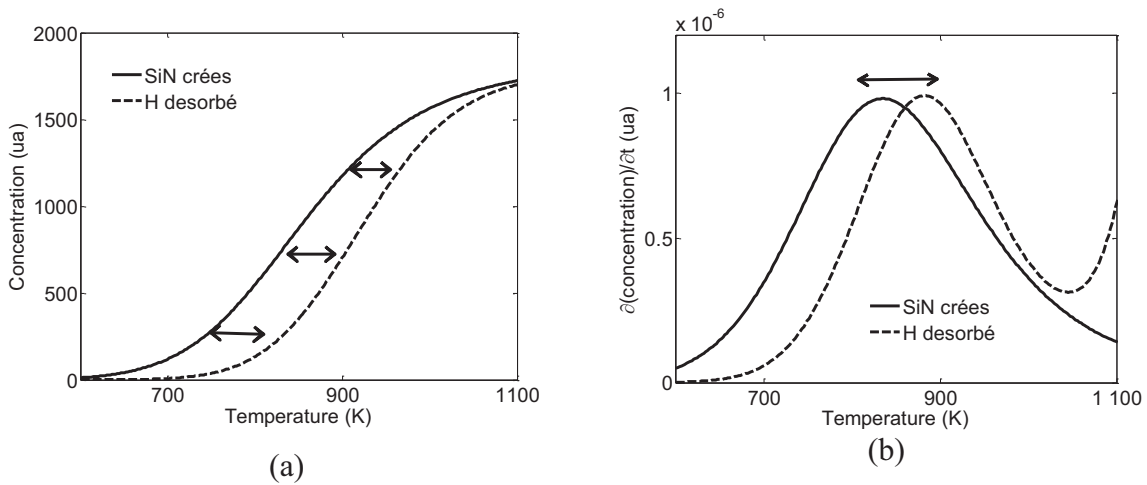
Les liaisons SiN nouvellement créées ont une distance inter-atomique plus faible que la distance entre les atomes N et Si avant la réaction chimique [Hug08] (Figure A - 4). Il en résulte une variation de la contrainte globale (Stress) du film et donc du rayon de courbure mesurée sur la plaque.



**Figure A - 4 : réaction entre les liaisons N-H et Si-H des films nitrures.** En modifiant la distance intra-atomique cette réaction modifie la contrainte globale du film (stress).

La contrainte globale dépend de l'ensemble des réactions chimiques au sein du film durant le recuit mais les études sur ce sujet [Mor05, Sai03] suggèrent que la variation de stress peut être simulée en considérant au premier ordre uniquement la réaction A - 1. Par conséquent la variation de stress mesurée (Figure A - 2) peut être considérée comme proportionnelle à la quantité de liaisons SiN créées. De plus, cette réaction libère de l'hydrogène en proportion égale du nombre de liaisons SiN créées, ce qui implique que la variation de stress mesurée sur la plaque est corrélée à l'hydrogène désorbée par le film durant le recuit. Il est important de noter que seule une partie de l'hydrogène mesuré par TDS (Figure A - 3) procède de la

réaction A - 1. En effet, les films de nitrure sont sujets à de nombreuses autres réactions chimiques impliquant les liaisons hydrogènes NH et SiH, cela abouti à la création d'espèces hydrogénées mobiles susceptibles d'être confondues avec l'hydrogène dissocié par la réaction A - 1 [Gad98, Sop02]. Le profil TDS de la Figure A - 3 dépend donc de la réaction A - 1 ainsi que d'une ou plusieurs réactions secondaires à priori inconnues. De plus, les espèces hydrogénées libérées dans le film doivent préalablement diffuser depuis les sites de réaction jusqu'à l'extérieur du film pour être mesurées par le spectroscope de masse. Cela induit un décalage de phase entre la mesure de stress et de TDS, décalage qui dépend par conséquent de la diffusivité effective de l'hydrogène dans le nitrure durant le recuit. La simulation de ce décalage permet de remonter à la valeur de diffusivité. En conclusion, la modélisation des profils de stress et TDS permet de calculer les paramètres de cinétique chimique de la réaction A - 1 et de la diffusivité de l'hydrogène. La Figure A - 5 montre un exemple de simulation. On considère ici le stress comme directement proportionnel au nombre de nouvelles liaisons SiN créées durant le recuit. On note en particulier que le pic de création de liaisons SiN est bien proportionnel à celui de désorption d'hydrogène.



**Figure A - 5 : comparaison des profils modélisés pour les quantités SiN créés et H désorbé (a) et leur dérivée respective. Une partie de l'hydrogène désorbé durant le recuit est causé par la création de liaisons SiN (proportionnel au stress). On note un décalage en température (représenté par des flèches). Celui-ci est causé par la diffusion de l'hydrogène H dans le film. La simulation de ce décalage permet de calculer la diffusivité.**

Pour mieux en comprendre le fonctionnement, la Figure A - 6 présente un schéma de cette méthode. En considérant que la mesure de contrainte est instantanée, le profil de stress correspond à la désorption d'hydrogène par la réaction A - 1 et le profil de mesure TDS correspond à l'hydrogène ayant desorbé puis diffusé depuis les sites réactionnels vers l'extérieur, par la réaction A - 1 et les autres réactions impliquant une création d'hydrogène puis la diffusion de ces espèces vers l'extérieur du film. La modélisation dans un premier

temps de la cinétique chimique de la réaction A - 1 permet de déterminer une partie du spectre TDS. Cela fait, la modélisation du spectre TDS à partir de cette cinétique chimique, et en prenant en compte une ou plusieurs réactions secondaires, permet de remonter à la diffusivité de l'hydrogène.

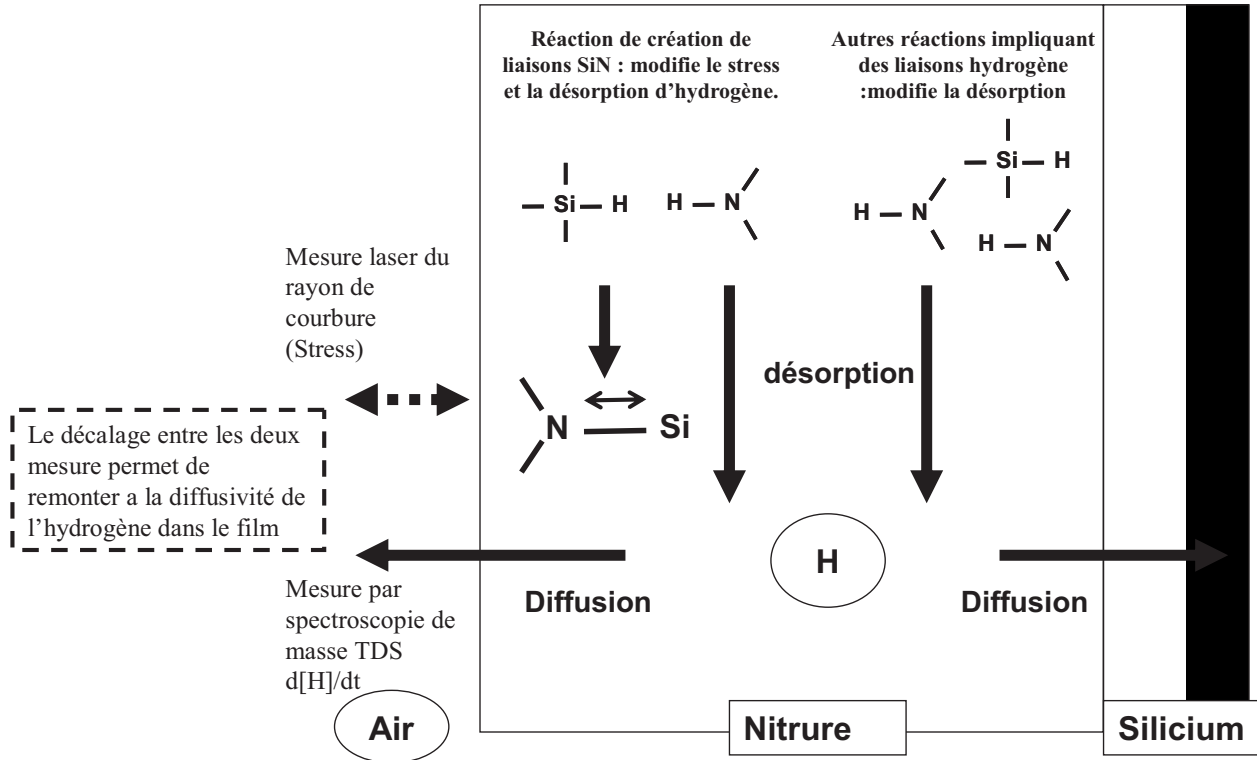


Figure A - 6 : Schéma de la méthode pour calculer la diffusivité de l'hydrogène dans les films de nitrure. La réaction créatrice de liaisons SiN (mesuré par l'intermédiaire des variations de contrainte de la plaque (stress)) libère de l'hydrogène dans le film. D'autres réactions, négligeables vis à vis du stress, libèrent également de l'hydrogène. Une partie du signal de stress est donc proportionnel à l'hydrogène désorbé et est mesuré par TDS. La diffusivité de l'hydrogène dans le film depuis les sites de réaction induit un décalage en température entre les mesures stress et TDS.

## A.II. Protocole d'étude

Pour vérifier que cette méthode permet effectivement de calculer la diffusivité de l'hydrogène dans les films nitrure nous avons établi un protocole d'étude spécifique (Figure A - 7). Les études menées sur la diffusivité de l'hydrogène dans les nitrures ont montré que celle-ci est inversement proportionnelle à la densité du film [Boe00, Ben05]. De fait, nous avons sélectionné trois conditions de dépôt (SiN-200MPa SiN-1.9GPa et SiN-2.9GPa) afin

d'obtenir des films de nitrure de densité croissante (les mesures obtenues par pesée donnent 2.35, 2.45 et 2.59 g/cm<sup>3</sup> respectivement). Les films sont déposés par PECVD en utilisant comme gaz réactifs SiH<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub> avec N<sub>2</sub> en gaz porteur. L'outil de mesure permet de coupler durant une même montée en température la variation de stress (proportionnelle au nombre de liaisons SiN créées) et les quantités d'hydrogène désorbé (proportionnel à  $\partial[H]/\partial t$ ). Les résultats de mesure de stress et TDS sont ensuite modélisés à l'aide d'un simulateur numérique. Le détail des principes physiques nécessaires (cinétique chimique et diffusion) ainsi que l'étape de discrétisation sont rappelées dans le chapitre II de ce document. Nous précisons ici uniquement l'ordre des équations utilisées. Dans un premiers temps il faut estimer les paramètres de cinétique chimique de la réaction A - 1 à partir des profils de stress. En effet, si la variation du stress dépend d'une seule réaction, la désorption d'hydrogène dépend de la diffusivité de l'hydrogène et peut également impliquer d'autres réactions. La variation de stress est proportionnelle au nombre de liaisons SiN créées (noté [SiN]). Les liaisons SiN sont formées à partir de la réaction des liaisons SiH et NH dans le film (noté [SiNH]). Les équations suivantes permettent de calculer au cours du temps et en fonction de la température les concentrations [SiNH] et [SiN] :

$$\frac{\partial[\text{SiNH}]_{\text{SiN}}}{dt} = K_{\text{SiN}} \exp\left(\frac{E_{a_{\text{SiN}}}}{k_B T}\right) [\text{SiNH}]^n \quad \text{A - 2}$$

$$\frac{\partial[\text{SiN}]_{\text{SiN}}}{dt} = -\frac{\partial[\text{SiNH}]_{\text{SiN}}}{dt} \quad \text{A - 3}$$

Les paramètres à déterminer avec la simulation des profils de stress sont  $K_{\text{SiN}}$  et  $E_{a_{\text{SiN}}}$  respectivement la constante de vitesse et énergie d'activation. Le paramètre  $n$  est l'ordre de réaction mais n'est pas considéré comme ayant un sens physique dans cette étude à cause des approximations nécessaire à l'utilisation de la théorie de la cinétique chimique dans le cas d'un milieu en phase solide [Hou07]. Le paramètre  $n$  est donc considéré comme un paramètre de calibration. La réaction de création de liaisons SiN va désorber une quantité proportionnelle d'hydrogène  $[H]_{\text{SiN}}$  dans le film. Pour déterminer la quantité totale d'hydrogène desorbée il peut être nécessaire de prendre en compte plusieurs réactions. La réaction de désorption d'hydrogène induite par la création de liaisons SiN est simulée à l'aide de l'équation suivante dans laquelle les paramètres  $K_{\text{SiN}}$  et  $E_{a_{\text{SiN}}}$  et  $n$  sont ceux calculés dans l'étape précédente :

$$\frac{\partial[H]_{\text{SiN}}}{\partial t} = K_{\text{SiN}} \exp\left(\frac{-E_{a_{\text{SiN}}}}{k_B T}\right) [\text{SiNH}]^n \quad \text{A - 4}$$

Pour les autres réactions de désorption on utilise l'équation suivante pour la  $i$  ème réaction ou  $i$  est strictement supérieur a 1:

$$\frac{\partial [H]_i}{\partial t} = K_i \exp\left(\frac{-Ea_i}{k_B T}\right) [SiNH]_i^{ni} \quad \text{A - 5}$$

Les paramètres  $K_i$  et  $Ea_i$  sont respectivement les énergies d'activation et vitesses de réaction à déterminer pour la  $i$  ième réaction. La concentration totale d'hydrogène desorbé dans le film  $[H]_d$  au cours du temps est la somme de toutes les réactions de désorption:

$$\frac{\partial [H]_d}{\partial t} = \frac{\partial [H]_{SiN}}{\partial t} + \sum_2^{\infty} \frac{\partial [H]_i}{\partial t} \quad \text{A - 6}$$

Pour obtenir la concentration mesurée par TDS  $[H]$  il nous faut prendre en compte la diffusivité effective de l'hydrogène dans le film de nitrure ( $D_H$ ):

$$\frac{\partial [H]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_H \frac{\partial [H]_d}{\partial x} \right) \quad \text{A - 7}$$

Ou est  $D_H$  dépend de la température selon une loi d'Arrhenius,  $Ea_H$  et  $D0_H$  sont respectivement le paramètre pré-exponentiel et l'énergie d'activation

$$D_H = D0_H \exp\left(\frac{-Ea_H}{k_B T}\right) \quad \text{A - 8}$$

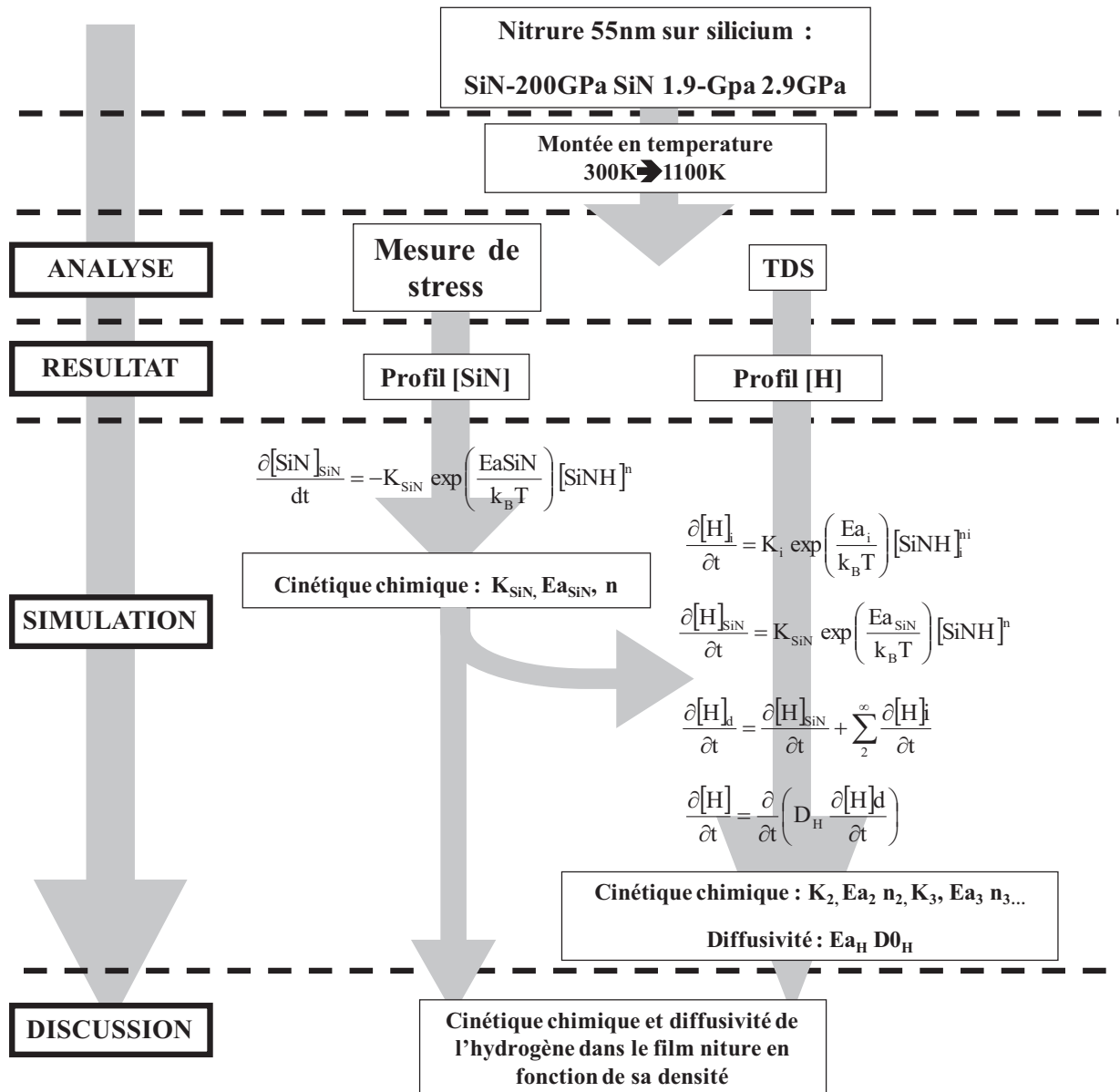


Figure A - 7: schéma du protocole d'étude utilisé pour valider la technique de mesure couplée stress/TDS. Pour cela nous utilisons des échantillons spécifiques avec des films de nitrure de densité croissante.

### A.III. Résultats

Nous allons à présent détailler les résultats des mesures de stress couplées TDS réalisées sur les films SiN-200MPa, SiN-1.9GPa et SiN-2.9GPa. Nous avons déjà signalé que tant sur les données brut de stress que sur la désorption d'hydrogène, l'intervalle de température présentant un intérêt pour l'étape de simulation correspond à la phase de croissante (300K- 1100K). La Figure A - 8 compare les valeurs de stress mesurées en

fonction de la température pour les plaques SiN-200MPa, SiN-1.9GPa et SiN-2.9GPa. Les courbes sont normalisées par rapport au stress respectif des plaques à température ambiante (rayon de courbure avant la montée en température). On note des phases de croissance du stress après 600 K pour tous les films. De plus, pour les plaques SiN-1.9GPa et SiN-2.9GPa on observe une brusque variation du stress sur l'intervalle 650 K – 800 K, les valeurs mesurées sur cette intervalle ne s'expliquent pas par des réactions chimiques au sein du matériau, mais par la mauvaise régulation de la chauffe (halogène) lorsque l'absorptivité dans l'infrarouge des plaques augmente. En effet, autour de 400°C l'absorption du silicium dans l'infrarouge augmente très fortement, du fait de l'augmentation du nombre de porteurs.

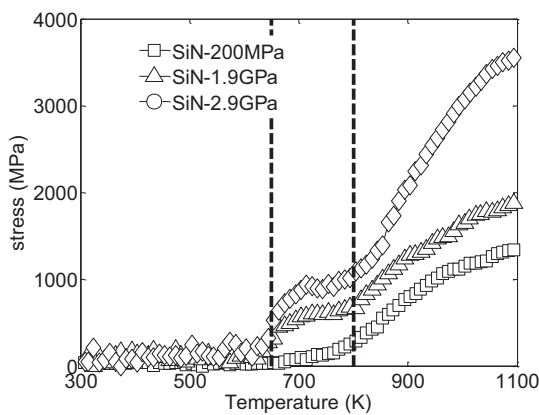


Figure A - 8: Profils de stress mesuré durant la montée en température. La zone encadrée correspond à un artefact de mesure.

Les mesures de désorption thermique (TDS) obtenues durant la montée en température pour les plaques SiN-200MPa SiN-1.9GPa et SiN-2.9GPa sont reportées sur la Figure A - 9. Des phases d'augmentation du signal sont observées pour chaque plaque à partir de 700K. Pour tous les profils un premier pic de désorption est identifié dans l'intervalle 700K - 1000K ainsi qu'un deuxième pic après 1000K. On considère dans la suite que ces deux pics correspondent à deux réactions chimiques distinctes dont l'une d'elle, attribuée à la dissociation de l'hydrogène par la réaction A - 1 est corrélée aux variations de stress observées sur la Figure A - 8.

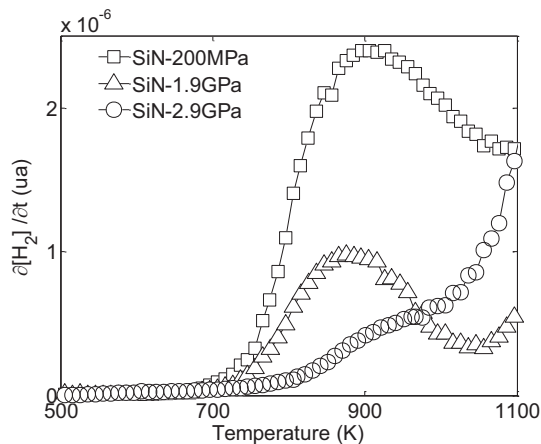


Figure A - 9 : résultat de mesure de désorption thermique (TDS) durant une montée en température. On note la présence de deux pics de désorption sur chaque profil. On considère que l'un d'eux correspond à la dissociation des liaisons hydrogène du nitrure par la réaction A - 1 modulée par la diffusion.

Le spectre TDS obtenue pour chaque échantillon dépend de deux réactions de dissociation de l'hydrogène au sein du nitrure et de la diffusion de ces espèces, l'une d'elle correspond à la réaction A – 1 proportionnel à la variation de stress mesurée. Pour mieux comprendre le lien entre les mesures stress et TDS il faut à ce stade raisonner en terme de liaisons SiN créées ([SiN]) proportionnellement au stress et d'hydrogène désorbé par le film ( $\partial[H]/\partial t$ ) mesuré par TDS. La Figure A - 10 compare le profil [SiN] et la quantité totale d'hydrogène mesurée durant la mesure ([H] correspondant à l'intégrale des profils  $\partial[H]/\partial t$ ). Si les phases de croissance sont similaires pour les profils [SiN] et [H], on note un décalage en température pour chaque plaque. Ce décalage dépend notamment de la densité du nitrure. En effet, plus le nitrure est dense et plus le décalage est important. Nous pouvons donc postuler que ce décalage procède effectivement de la diffusion de l'hydrogène depuis les sites réactionnels vers l'extérieur du film. En effet, il a été montré [Boe00, Ben05] que la diffusion de l'hydrogène est inversement proportionnelle à la densité du film. Ce décalage rend compte du temps mis par l'hydrogène dissocié dans le film au niveau des sites réactionnels pour atteindre l'extérieur du film ou s'effectue la mesure TDS.

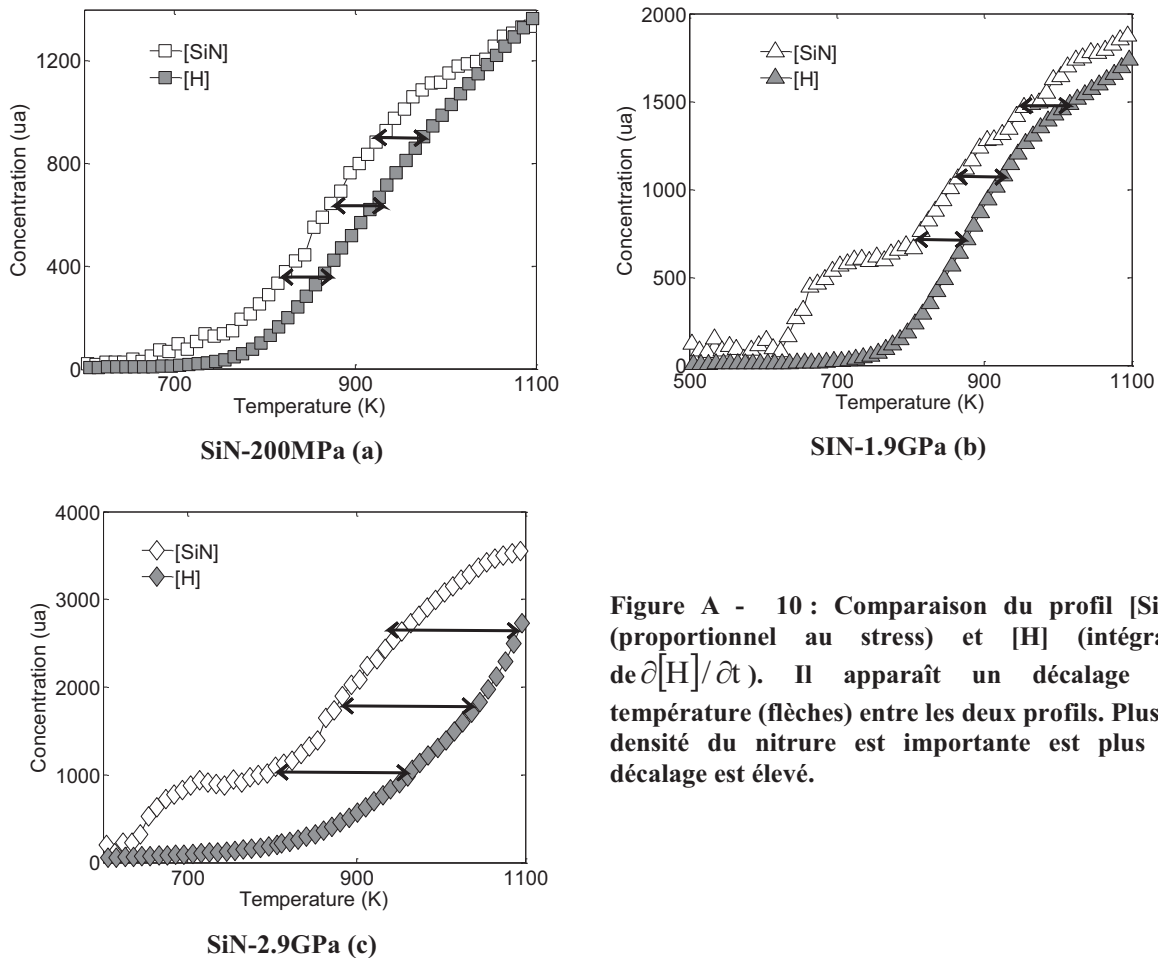
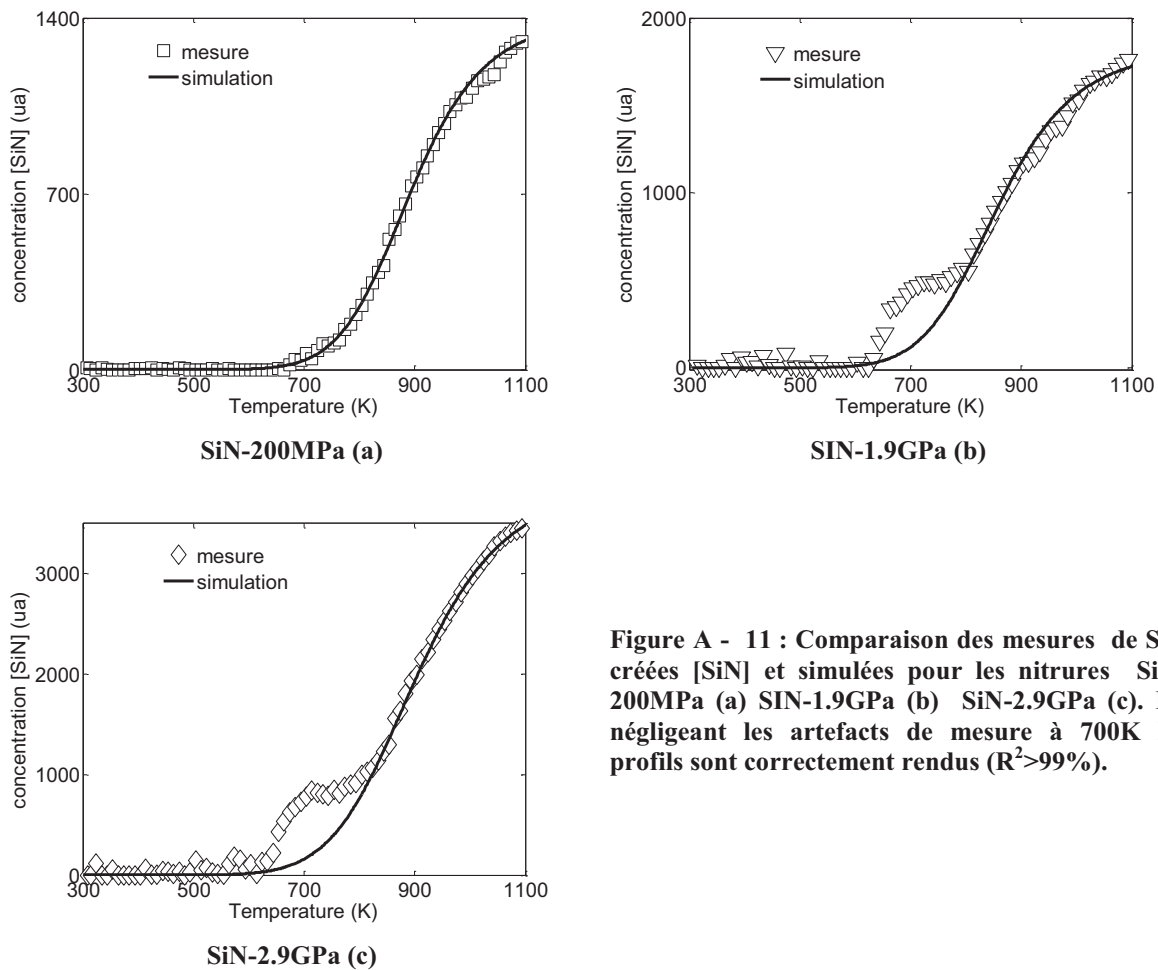


Figure A - 10 : Comparaison du profil [SiN] (proportionnel au stress) et [H] (intégrale de  $\partial[H]/\partial t$ ). Il apparaît un décalage en température (flèches) entre les deux profils. Plus la densité du nitrure est importante est plus ce décalage est élevé.



## A.IV. Simulations

La première étape consiste à simuler les profils  $[\text{SiN}]$  à partir de l'équation A - 2. Les paramètres à optimiser sont  $E_{\text{SiN}}$  et  $K_{\text{SiN}}$  pour chaque film. La Figure A - 11 montre la comparaison des résultats obtenus avec ceux mesurés pour les trois échantillons. En négligeant les artefacts de mesure à 700K les profils  $[\text{SiN}]$  mesurés sont correctement rendus ( $R^2 > 99\%$ ).



**Figure A - 11 : Comparaison des mesures de SiN créées [SiN] et simulées pour les nitrures SiN-200MPa (a) SiN-1.9GPa (b) SiN-2.9GPa (c). En négligeant les artefacts de mesure à 700K les profils sont correctement rendus ( $R^2 > 99\%$ ).**

La deuxième étape consiste à simuler les spectres de désorption d'hydrogène. Dans les paragraphes précédents nous avons mis en évidence un décalage entre les profils  $[\text{SiN}]$  et  $[\text{H}]$ . Nous avons postulé que ce décalage procède de la diffusivité de l'hydrogène dans le nitrure. Le fait de tracer la différentielle des profils permet d'identifier plus précisément ce décalage (Figure A - 12). Les coefficients de cinétique chimique  $E_{\text{SiN}}$  et  $K_{\text{SiN}}$  obtenus avec les profils  $[\text{SiN}]$  permettent de calculer en fonction de la température la différentielle de l'hydrogène dissocié  $[\text{H}]_{\text{SiN}}$  selon la réaction A - 1. On note que le premier pic de désorption peut être obtenu avec le pic  $[\text{H}]_{\text{SiN}}$  à la condition de simuler ce décalage.

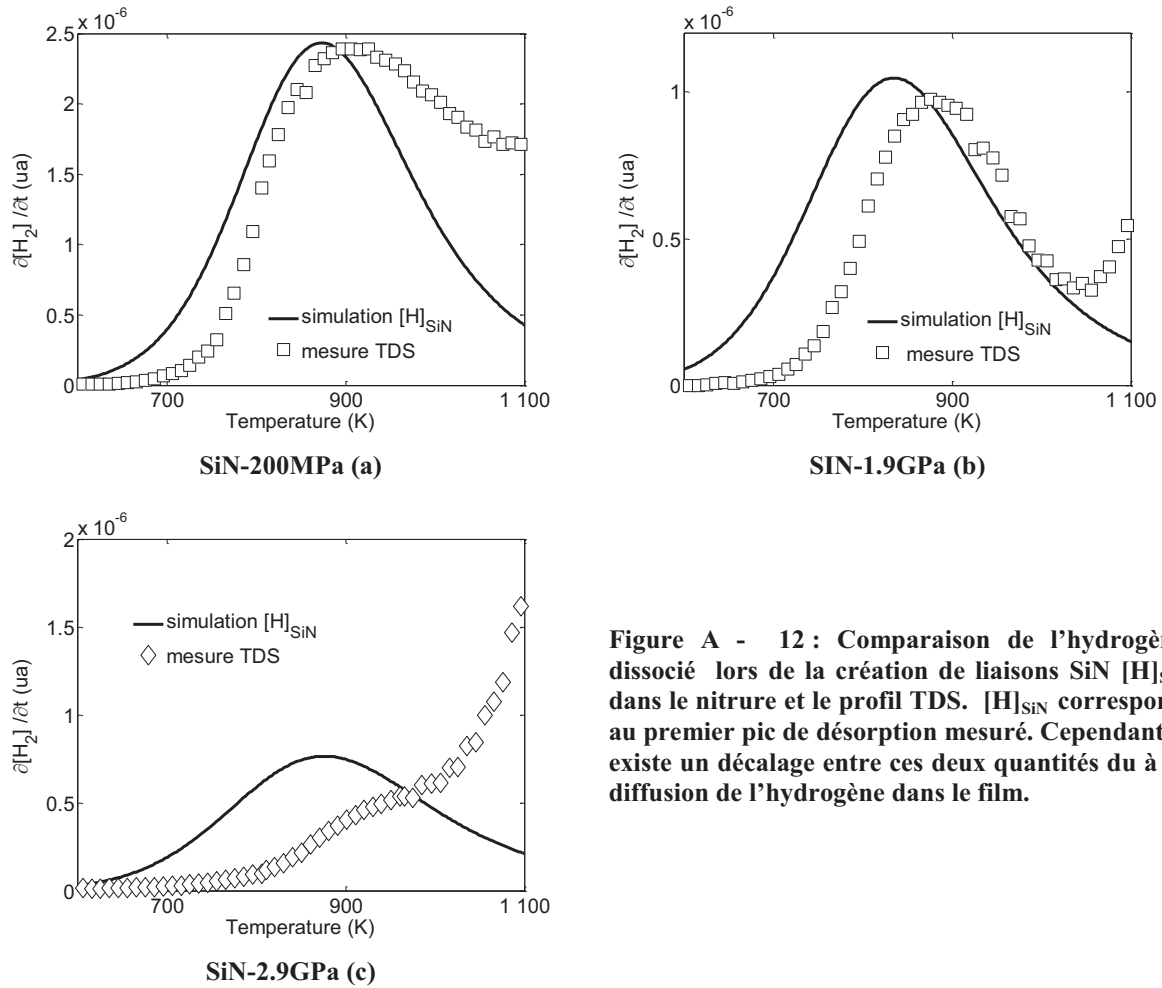


Figure A - 12 : Comparaison de l'hydrogène dissocié lors de la création de liaisons SiN  $[H]_{SiN}$  dans le nitrure et le profil TDS.  $[H]_{SiN}$  correspond au premier pic de désorption mesuré. Cependant il existe un décalage entre ces deux quantités du à la diffusion de l'hydrogène dans le film.

Pour simuler correctement le premier pic de désorption en utilisant les coefficients  $E_{aSiN}$  et  $K_{SiN}$  il faut prendre en compte la diffusivité (Figure A - 13). En ajoutant la diffusivité dans les équations on note un déplacement de  $[H]_{SiN}$  vers les températures croissantes lorsque les composantes de la diffusivité  $E_a$  et  $D_{0H}$  augmentent et diminuent respectivement. De plus l'étalement de la courbe est modifié par la valeur prise par les composantes de la diffusivité.

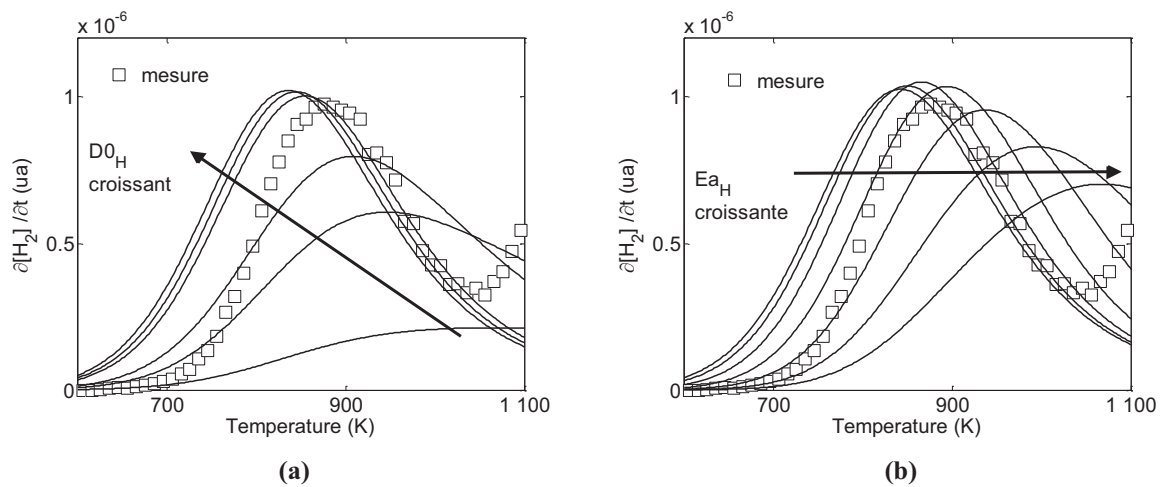
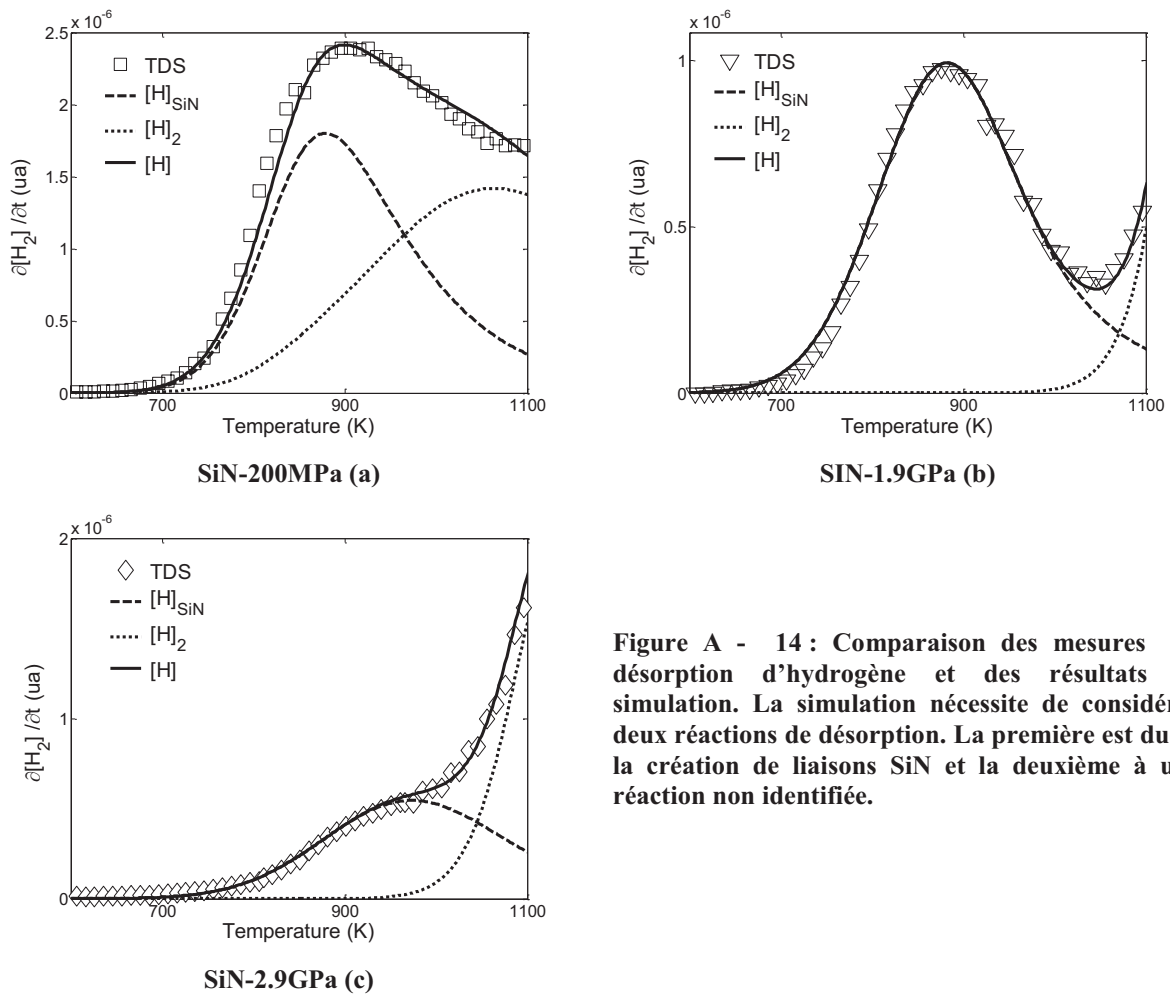


Figure A - 13 : Effet de la diffusion sur les profils simulés de désorption d'hydrogène pour le nitrure SiN-1,9GPa. Composantes de la diffusivité  $D_{0H}$  (a),  $E_{aH}$  (b).

Cependant cela n'est suffisant pour décrire l'ensemble du profil étant donné que le profil TDS est composé de l'hydrogène dissocié par la réaction A – 1 ( $[H]_{SiN}$ ) et d'une deuxième réaction  $[H]_2$ , nous avons en effet identifié deux pics de désorption. Au final il faut prendre en compte pour simuler les profils TDS avec précision:

- L'hydrogène dissocié par la réaction A – 1  $[H]_{SiN}$ , on utilise les paramètres déjà calculés  $E_{a_{SiN}}$  et  $K_{SiN}$ .
- Une deuxième réaction de dissociation  $[H]_2$  (paramètres  $E_{a_2}$  et  $K_2$  à déterminer).
- La diffusion de l'hydrogène  $[H]_{SiN}$  et  $[H]_2$  avec comme composante  $E_{a_H}$  et  $D_{0H}$  à déterminer.

Les paramètres à optimiser sont donc  $E_{a_H}$ ,  $D_{0H}$ ,  $K_2$  et  $E_{a_2}$ . LA figure A – 14 montre les profils simulés et ceux mesurés pour la désorption d'hydrogène des trois échantillons. Les simulations reproduisent avec précision les profils expérimentaux ( $R^2 > 99\%$ ).



**Figure A - 14 : Comparaison des mesures de désorption d'hydrogène et des résultats de simulation. La simulation nécessite de considérer deux réactions de désorption. La première est due à la création de liaisons SiN et la deuxième à une réaction non identifiée.**

## A.V. discussion

Les simulations des mesures couplées stress/TDS ont permis de calculer les paramètres de cinétique chimique et de diffusion de l'hydrogène dans les différents films de nitrure. L'ordre de réaction utilisé est égal à 2, ce qui implique que la dimension du paramètre  $K_{SiN}$  est  $s^{-2}$ . Les valeurs obtenues sont référencées dans le tableau A - 1. A partir de ces résultats nous pouvons faire plusieurs remarques, notamment sur les réactions de désorption et sur la diffusion de l'hydrogène.

|            | Densité<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Ea <sub>SiN</sub> (eV) | K <sub>SiN</sub> (s <sup>-2</sup> ) | Ea <sub>2</sub> (eV) | K <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> ) | Ea <sub>H</sub> (eV) | D <sub>0H</sub><br>(cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|--|
| SiN-200MPa | 2.32                            | 0,88                   | 1.3 10 <sup>2</sup>                 | 0.8                  | 4.5 10                            | 0.78                 | 1.9 10 <sup>-13</sup>                                  |
| SiN-1.9GPa | 2.45                            | 0.75                   | 3.5 10 <sup>1</sup>                 | 3.36                 | 2.4 10 <sup>11</sup>              | 0.53                 | 2.8 10 <sup>-14</sup>                                  |
| SiN-2.9GPa | 2.59                            | 0.72                   | 1.3 10 <sup>1</sup>                 | 2.9                  | 3.7 10 <sup>10</sup>              | 0.48                 | 4.6 10 <sup>-15</sup>                                  |

Tableau A - 1 : récapitulatif des paramètres de cinétique chimique et de diffusion de l'hydrogène calibrés en simulant les profils de stress et TDS.

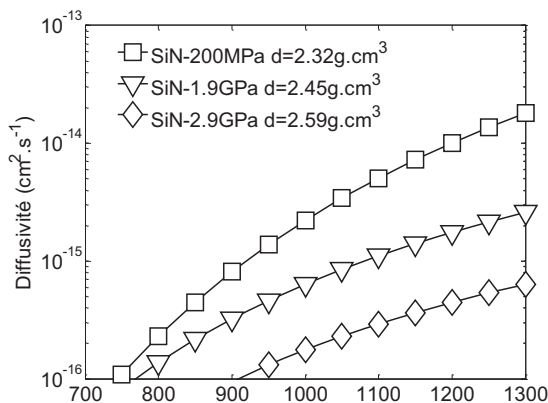
### *Réaction de désorption*

Tout d'abord, on note pour les coefficients de cinétique chimique pour la création de liaisons SiN que les valeurs d'énergie d'activation  $Ea_{SiN}$  sont très proches. Cela tend à montrer que la variation de stress des films nitrures soumis à un traitement thermique dépend de la même réaction quel que soit la densité du film. De plus, les valeurs obtenues sont en accord avec les études réalisées sur les nitrures PECVD, de l'ordre de 0.8 eV [Ben05]. Les différentes tendances observées vis-à-vis de la variation du stress (Figure A - 8) sont causées par la vitesse de réaction  $K_{SiN}$ . Les valeurs obtenues pour  $K_{SiN}$  sont inversement proportionnelles à la densité du nitrure et au stress. Sans entrer dans le détail, il est possible que la vitesse de réaction chimique de dissociation soit aussi modulée par le stress, plus exactement, l'écart entre le stress initial et le stress plus proche de l'équilibre après recuit. Concernant la deuxième réaction, les résultats de simulation ne permettent pas de conclure sur le mécanisme réactionnel. En effet, la variabilité des paramètres est importante, tant sur l'énergie d'activation ( $Ea_2$ ) que sur la vitesse de réaction ( $K_2$ ).

### *Diffusivité*

En traçant la diffusivité effective en fonction de la température (Figure A- 15), on note que celle-ci est corrélée avec la densité du nitrure. Plus le nitrure est dense est plus la diffusivité effective est faible dans la gamme 700K -1300K, ce qui est en accord avec les

études publiés sur ce type de nitrure [Boe00] et conformément à nos hypothèses de départ validant ainsi le protocole d'étude et la méthode de mesure couplée stress/TDS. Cependant la valeur de diffusivité effective est faible en comparaison des études réalisées à 1100°C sur des nitrure PECVD ( $10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$  [Gad98]), ces valeurs sont en revanche très proches de celles obtenues pour des films de nitrure déposés à haute température ( $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$  [Bik90]). A présent, pour interpréter physiquement ces résultats il est important de différencier les valeurs d'énergie d'activation et le paramètre pré-exponentiel. Ce dernier est inversement proportionnel à la densité du nitrure. Rappelons que les espèces hydrogénées mobiles dans le nitrure sont principalement de type moléculaire ( $\text{H}_2$ ) [Boe00]. L'influence de la densité s'explique par le fait que les chemins de diffusion pour un gaz sont plus nombreux dans un réseau « dilaté » dans lequel les espaces entre atomes Si et N sont plus grands ou plus nombreux [Ben05]. Concernant l'énergie d'activation, celle-ci dépend de la densité du film. Il est peu probable que le mécanisme diffusionnel soit fonction de la densité du nitrure, puisque l'hydrogène moléculaire est un gaz et ne réagit donc pas chimiquement avec le réseau SiN [Boe00, Boe01]. L'énergie d'activation mesurée dépend des modifications structurales du matériau pendant le recuit.



**Figure A - 15 : diffusivité effective de l'hydrogène calculée en fonction de la température à partir des paramètres  $E_{aH}$  et  $D_{0H}$ . Plus la densité du film est faible est plus la diffusivité est importante.**

## A.VI. Conclusion

Dans cette annexe nous avons défini une méthode permettant de calibrer à la fois les paramètres de cinétique chimique de désorption et de diffusivité de l'hydrogène dans les films nitrures. Cette méthode est basée sur les hypothèses suivantes :

- La variation de la contrainte résiduelle (stress) peut être modélisée par un mécanisme de création de nouvelles liaisons SiN.

- Cette variation de stress est responsable d'une désorption d'hydrogène.
- D'autres réactions sont susceptibles de contribuer à la désorption d'hydrogène.
- les mesures de variation de stress (donc du nombre de liaisons SiN créées) et de désorption d'hydrogène sont décalées dans le temps à cause de la diffusivité de l'hydrogène depuis les sites réactionnels vers l'extérieur du film.

Cette méthode a été validée à l'aide d'un protocole d'étude spécifique utilisant trois films de nitrure présentant des densités croissantes. Ces hypothèses ont été validées étant donné que la diffusivité calculée pour les échantillons soit bien inversement proportionnelle à la densité du nitrure en accord avec les études réalisées sur le sujet.