

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur
Et de la recherche Scientifique



Université Mohammed Seddik BENYAHIA – Jijel
Faculté des sciences et de la technologie
Département d'Electronique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté en vue de l'obtention du diplôme
De **MASTER** en Electronique
Option : MICROELECTRONIQUE
Thème

CINETIQUE D'OXIDATION DANS LE SILICIUM

Réalisé par
ILHAM BOUHADJERA
WISSAM LAOUATI

Encadré par
Dr. SOUAD MERABET

Promotion 2019

Remerciement

Avant tous louange et sincère remerciement à «ALLAH» le tout puissant de nous avoir accordé toute la volonté, la santé et la patience durant la réalisation de ce modeste mémoire ainsi que le long de notre cursus d'étude.

*Nous tenons à remercier, notre encadreur, madame **MERABET SOUAD** doctorat à l'université de Jijel, pour tous les précieux conseils, et la confiance qu'ils nous a toujours témoignée, et pour son soutien.*

Nos vifs remerciements vont également aux membre du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre étude en acceptant d'examiner notre travail.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants qui nous ont suivis durant notre cursus de formation.

Nos vif remerciement à nos familles et amis d'avoir donné jour après jour autant d'amour notre cursus de formation.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés de prés ou de lois ne serait-ce que par le simple signe d'encouragement.

Dédicaces

*De tout mon cœur je dédie ce travail
A celle qui a su me consolider durant*

Tous les moments de ma vie

*Ma chère mère **Zahra***

A celui qui m'a guidé par ses

Précieux conseils

*Mon chère père **Mohamed***

*A mon chère frère **Islam***

*A ma chère sœur : **Hayem***

*A toute ma famille **BOUHADJERA***

*A mon fiancé **AHMED LAHMER***

*A tous mes amis : **Ibtissem, Aziza, Amel, Khalida et Lwiza***

A mes collègues de promotion

D'électronique 2019

*A mon binôme **Wissam** et toute la famille **Laouati***

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce
projet soit fait, je vous dis merci.*

Dédicaces

De tout mon cœur je dédie ce travail

A celle qui a su me consolider durant

Tous les moments de ma vie

*Ma chère mère **Zahra***

A celui qui m'a guidé par ses

Précieux conseils

*Mon chère père **Bachir***

*A mes frères : **Tarek, Mohamed, Abd El Hadi et Aymen***

*A mes sœurs : **Amel** et son fil **Iyad** et **Meriem***

*A toute ma famille **Laouati***

*A tous mes amis : **Ibtissem, Aziza, Amel, Khalida et Lwiza***

A mes collègues de promotion

D'électronique 2019

*A mon binôme **Ilham** et toute la famille **Bouhadjera***

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit fait, je vous dis merci.

Wissam

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre1 : GÉNÉRALITÉS

I.1.Introduction.....	3
I.2.Le silicium.....	3
I.3.L'oxyde ou dioxyde de silicium ou la silice	4
I.4.Fabrication.....	5
I.5.Principe d'oxydation.....	6
I.5.1.L'oxydation sèche.....	7
I.5.2.L'oxydation humide.....	8
I.5.3.Le dépôt par "CVD".....	8
I.6.Fours d'oxydation.....	10
I.6.1.Fours d'oxydation classiques.....	10
I.6.2.Fours de recuit ou d'oxydation rapide.....	11
I.7. Autres oxydes.....	14
I.7.1. Le TCO : Oxyde Conducteur Transparent.....	14
I.7.2. Le ZnO : Oxyde de Zinc.....	14
I.7.3. Les oxynitrides.....	15
I.8. Conclusion.....	15

Chapitre II : L'OXYDATION THERMIQUE

II.1.Introduction.....	16
II.2.Propriétés.....	16
II.3. L'oxydation thermique.....	17
II.3.1. Le flux à l'interface Gaz/Oxyde, F_1	20
II.3.2. Le flux net dans l'oxyde, F_2	21
II.3.3. Le flux net à l'interface Si/SiO ₂ , F_3	22
II.3.4. L'équation de transport	22
II.4. Les extensions et les révisions du modèle de Deal et Grove.....	26
II.5. Conclusion.....	27

Chapitre III : CINETIQUE DE CROISSANCE: RESULTATS et DISCUSSIONS

III.1.Introduction.....	28
III.2. Modèle.....	29
III.3. Résultats et discussions.....	31
III.3.1- Influence de l'orientation du substrat sur les constantes parabolique et linéaire.....	32
III.3.2-Evaluation de l'épaisseur initiale	34
III.3.3-Evaluation de l'épaisseur d'oxydation.....	34
III.4.Conclusion	37
Conclusion générale.....	37

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Croissance de l'oxyde sur substrat de silicium.....	7
Figure I.2 : Combinaison des atomes d'oxygène et Silicium.....	8
Figure I.3 : Représentation des étapes élémentaires d'un dépôt par CVD.....	9
Figure I.4 : Four d'oxydation tubulaire.....	11
Figure I.5 : Processus de recuit rapide.....	12
Figure I.6: Evolution de la température d'un substrat dans un procédé thermique Rapide.....	13
Figure I.7 : Oxydation rapide thermique en position d'ouverture.....	13
Figure II.1 : Processus d'oxydation.....	18
Figure II.2 : Modèle de Deal-Grove de l'oxydation du Silicium.....	19
Figure II.3 : Contrôle par diffusion et Contrôle par réaction.....	23
Figure II.4 : Oxydation de courte durée.....	24
Figure II.5 : Oxydation de longue durée.....	25
Figure III.1 : Schéma descriptif d'un four RTP.....	28
Figure III.2 : Profil de température.....	30
Figure III.3 : Comparaison de l'allure de la constante linéaire d'un substrat orienté <111> et <100>, en fonction de la température.....	33
Figure III.4 : Comparaison de l'allure de la constante parabolique d'un substrat orienté <111> et <100>, en fonction de la température.....	33
Figure III.5 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température et du temps d'oxydation : (a) substrat orienté <100>, (b) substrat orienté <111>.....	35
Figure III.6 : Comparaison de l'allure de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température et du temps d'oxydation : substrat orienté <111> pendant 90 secondes...35	35
Figure III.7: Comparaison de l'allure de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température : substrat orienté <111> pendant 20 minutes.....	36

Figure III.8: Comparaison de l'allure de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température : substrat orienté <111> pendant 30 minutes.....36

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Propriétés du SiO₂17

Tableau III.1 : Estimation de l'épaisseur initiale.....34

Introduction générale

Les couches minces de dioxyde de silicium (SiO_2) sur le substrat de silicium monocristallin (Si) forment les oxydes de portail dans les transistors ultra-modernes basés sur le silicium [1]. Dans les programmes de recherche liés à l'évolution de la microélectronique, le principal objectif est de permettre une réduction de la taille des composants pour réaliser des circuits intégrés à haute densité d'intégration et fonctionnant à très grande vitesse. Les fours de recuit conventionnels utilisés pour les traitements à haute température s'avèrent inadaptés pour répondre à de telles exigences. En effet, les durées de recuit mises en jeu par ces équipements sont excessivement longues à cause de leur grande inertie thermique [2].

Dans cette perspective, les procédés thermiques rapides, outre les multiples étapes technologiques, qu'ils permettent de réaliser, font bien partie des nouvelles techniques indispensables à la microélectronique moderne. Ainsi, ces fours de recuit déjà moins chers à l'achat et en fonctionnement que les fours conventionnels, sont tout à fait compétitifs quant à ces derniers, notamment à cause de la grande taille des plaquettes qui peuvent y être processées (8") [2]. Enfin, une meilleure flexibilité d'emploi par rapport aux fours classiques, rend possible la réalisation des applications spécifiques nécessitant un certain nombre d'étapes technologiques, le tout au sein d'une ou plusieurs cellules reliées entre elles pour assurer ainsi un environnement ultra-propre aux plaquettes [3].

Il est clair aussi, qu'une certaine catégorie d'équipement paraît être la mieux adaptée, à savoir des machines automatiques, robotisées. Les équipements sont munis de sas d'introduction et traitant les plaques de semi-conducteur une à une, assurant à la plaquette processée un environnement dépourvu de contaminants et une réalisation économique d'un nombre important de circuits sur une même plaquette. Ainsi, les équipementiers se tournent de plus en plus vers les procédés de traitements thermiques rapides.

Le travail qui a été réalisé dans le cadre de ce mémoire, rentre dans cette perspective, son but spécifique a été la détermination de l'épaisseur d'oxyde initiale formée durant le processus thermique rapide d'oxydation pendant la rampe de montée de température. Ainsi que, l'analyse de l'effet de l'orientation du substrat sur les constantes ou paramètres d'oxydation et l'identification des régimes d'oxydation sous l'effet de la température et le temps de recuit.

Dans le premier chapitre, on présente quelques généralités sur le silicium, matériau semi-conducteur destiné à la microélectronique, sur le dioxyde de silicium, sur les fours de traitement thermique et des définitions d'autres oxydes.

Le deuxième chapitre, décrit plus au moins en détail la cinétique d'oxydation par le modèle souvent utilisé, celui de Deal et Grove.

Dans le dernier chapitre, on présente le modèle d'équations mathématiques avec lequel nos calculs ont été faites, ainsi que l'ensemble des résultats obtenus et discussions établies.

Enfin, on termine la rédaction de ce mémoire par une conclusion générale.

I.1.Introduction

En général, la première étape du traitement d'un composant à semi-conducteur est l'oxydation de la surface extérieure de la plaquette, afin de former une mince couche de dioxyde de silicium (SiO_2) [4]. Cette couche sert avant tout de protection de la surface contre les impuretés, et également de masque pour l'opération de diffusion qui suit. La possibilité de former cette couche protectrice de dioxyde sur le silicium fait des plaquettes de silicium le substrat le plus utilisé pour les semi-conducteurs [5]. La couche de dioxyde de silicium est formée dans des atmosphères contenant soit de l'oxygène (O_2) : oxydation sèche, soit de l'oxygène combiné à de la vapeur d'eau (H_2O) : oxydation humide. Les études expérimentales des mécanismes d'oxydation thermique du silicium sont faites à l'aide d'un four. Ce four fonctionne à la pression atmosphérique et peut monter en température, la température à l'intérieur du four est réglée à l'aide d'un système de chauffage. Les températures dans le four vont de 800°C à 1300°C [6].

Dans ce premier chapitre, l'importance de l'utilisation du silicium et de son oxyde dans le domaine de la microélectronique est exposée en termes d'enjeu technologique à cause de la facilité de croissance de l'oxyde de silicium. Les fours disponibles aujourd'hui, sont présentés afin d'assimiler le mécanisme d'oxydation, ainsi que d'identifier les problèmes à soulever dans ce domaine.

I.2.Le silicium

Aujourd'hui et depuis plusieurs années, le silicium est considéré comme le matériau régnant, sur le monde de la microélectronique. En raison de son coût relativement faible en tant que semi-conducteur, il est le matériau primaire utilisé dans la fabrication de dispositifs pour circuits intégrés et photovoltaïque [7]. Ses propriétés de semi-conducteur et sa facilité de croissance de son oxyde, le SiO_2 , contribuent considérablement à la multiplication et à l'amélioration des performances des circuits intégrés [8-9].

Utilisé, principalement pour la fabrication du transistor élément majeur essentiel pour la fabrication des circuits intégrés. Depuis son invention en 1947, il n'a connu

qu'une réelle modification, celle de l'apparition de transistors dits de deuxième génération. Ces transistors reposent sur la technologie « MOS » et font partie de la famille des transistors à effet de champ « MOSFET ». Le premier transistor MOS en silicium utilisant l'oxyde de silicium comme diélectrique de grille faisait déjà son apparition en 1960 et est toujours utilisé tel quel aujourd'hui [10].

Simplement, le MOSFET fonctionne comme un « interrupteur », permettant au courant de circuler de la source au drain à travers le canal, quand l'électrode de grille (grille) apporte suffisamment de charge. Le champ électrique appelé champ de grille, module le courant dans le canal et contrôle ainsi la conductivité du transistor. L'informatique et les télécommunications sont les plus gros consommateurs de ces composants et sont les domaines pour lesquels les progrès de la microélectronique sont les plus visibles pour chacun d'entre nous.

I.3.L'oxyde ou dioxyde de silicium ou la silice

Il s'agit d'un solide incolore présent en abondance dans le milieu naturel. Il existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes, et combiné chimiquement avec d'autres oxydes dans les silicates, qui sont les principaux constituants de l'écorce terrestre et du manteau terrestre. Libre ou combiné, il représente 60,6 % de la masse de la croûte continentale [11]. Il est particulièrement abondant sous forme de quartz, notamment dans les granites. Il existe également sous forme de matériau synthétique, comme le verre de quartz, la silice pyrogène, le gel de silice et les aérogels. Il est utilisé comme matériau structurel, en microélectronique, comme isolant électrique, ainsi que comme ingrédient pour l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire. Le dioxyde de silicium est le principal composant des moulages en sable utilisés pour la réalisation de pièces métalliques en ingénierie et autres applications technologiques. Le point de fusion élevé de la silice est particulièrement utile dans cet usage. La plus grande partie des fibres optiques destinées aux télécommunications sont en dioxyde de silicium.

L'oxyde de silicium n'entre pas seulement dans la composition des dispositifs à base de silicium, mais il est utile et nécessaire tout au long des procédés de fabrication jouant tour à tour le rôle de :

- Masque d'implantation et de diffusion de dopant,
- Couche passivante à la surface de silicium,
- Zones d'isolation entre différents composants d'une structure intégrée,
- Couche active dans les transistors MOS (oxyde de grille),
- Isolation électrique entre des couches adjacentes pour améliorer l'intégration et la diminution des dimensions (espaceur),
- Isolation électrique entre les différents niveaux de métallisation ou de couches conductrices en silicium polycristallin fortement dopé.

I.4.Fabrication de dioxyde de silicium (silice)

L'oxydation est une étape très importante dans la réalisation des circuits intégrés au silicium, puisque c'est grâce à cette propriété spécifique que le silicium, est devenu le matériau le plus utilisé en microélectronique. C'est un phénomène chimique avec lequel est formée une couche mince d'oxyde à la surface d'un matériau (tranche de silicium) [12]. Les films isolants d'oxyde de silicium, le SiO_2 , croissent directement à partir du substrat de silicium, sont lisses et presque sans défauts à l'interface [10]. Généralement, le substrat est placé dans un tube de quartz sur un chariot, la source de chaleur est un four électrique. Un flux de gaz oxydant suffisant est maintenu jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée. En effet, en fonction de ce flux (la pression, la température), deux régimes distincts d'oxydation apparaissent [12] :

-L'oxydation active : quand le flux est faible et la température importante, les atomes de silicium de la surface sont arrachés sous la forme de SiO volatil et la couche d'oxyde ne peut croître,

-L'oxydation passive : lorsque le flux de molécule oxydante est suffisant, conduit à la formation d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur croît lentement.

les propriétés électriques du film de SiO_2 formé, relatifs à une bonne oxydation, dépendent du procédé de fabrication utilisé :

- Par exemple, pour avoir un diélectrique de bonne qualité, il faut éliminer tous les contaminants issus de l'environnement aussi bien sur le substrat de silicium lui-même que dans le matériau avant le procédé d'oxydation,

- L'épaisseur d'oxyde détermine les propriétés des dispositifs à base de silicium, il est alors important de pouvoir gérer aisément les paramètres de fabrication.

Pour ces raisons, l'oxydation se réalise en salle blanche sur des substrats (plaques) de silicium parfaitement propres prétraités selon des procédés rigoureux. Deux procédés séparent les techniques de croissance :

- Le procédé d'oxydation à partir d'un substrat placé dans une atmosphère oxydante sèche (O_2 sec) ou humide (H_2O) à pression atmosphérique, par croissance thermique.
- Le procédé de dépôt, essentiellement par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Ces deux techniques, l'oxydation thermique et le dépôt par CVD, sont utilisées dans l'industrie. D'autres techniques existent mais restent des techniques de laboratoires comme par exemple l'oxydation anodique obtenue par voie électrochimique, ou des méthodes nécessitant des conditions expérimentales particulières, comme l'ultravide à basse pression ou aux hautes pressions [10].

I.5.Principe d'oxydation

L'oxydation dite « thermique » est le procédé le plus utilisé dans l'industrie [13]. Le principe, consiste à chauffer le système pour favoriser le transport des espèces mobiles. La composition de l'oxyde dans ce type de procédé est déterminée par les conditions externes, notamment « l'élément oxydant » responsable de l'oxydation (O_2 ou H_2O) et par les lois de la thermodynamique. L'oxydation se fait à partir du substrat lui-même, sur sa surface.

Par ailleurs, le silicium s'oxyde à température ambiante en présence de l'atmosphère (qui contient de l'oxygène) ; mais dès que la couche d'oxyde atteint 2 ou 3 couches atomiques, le phénomène d'oxydation se bloque. On dit que la couche est passivante. Pour obtenir une oxydation sur une "grande épaisseur", il faudra activer le phénomène par une élévation de température.

La couche de Silicium initiale réagit avec l'élément oxydant pour former le SiO_2 (voir Figure I.1) ; on va ainsi consommer du Silicium. L'interface Si/ SiO_2 va donc se retrouver "au-dessous" de la surface initiale. Un calcul simple montre que la

fraction d'épaisseur située "au-dessous" de la surface initiale représente 46% de l'épaisseur totale de l'oxyde, la fraction "au-dessus" représente donc 54% [14].

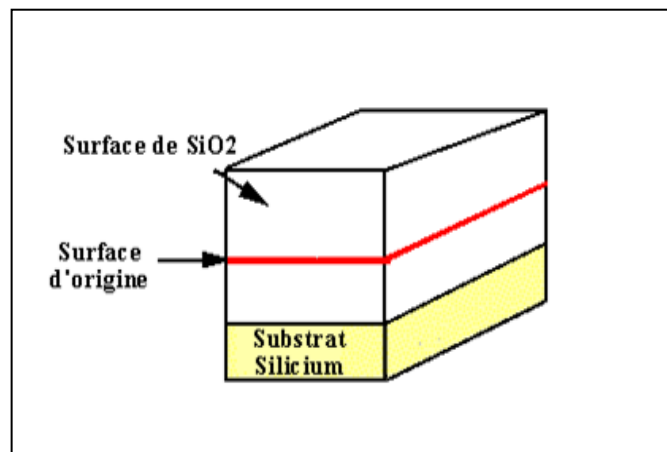
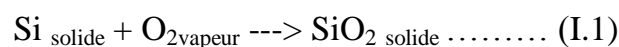


Figure I.1: Croissance de l'oxyde sur substrat de silicium [15].

I.5.1. L'oxydation sèche

Les plaques de silicium à oxyder, sont introduites et soumises dans un four à un flux d'oxygène sec à pression atmosphérique, entre 800 °C et 1200°C, la couche de silice SiO₂ formée à la surface de la plaquette de silicium est régie par la réaction [16] :



L'échantillon de silicium dans le four est alors chauffé, ce qui augmente la probabilité des sauts des atomes, car l'augmentation de la température favorise d'une part la migration des atomes d'oxygène et d'autre part elle fait vibrer le réseau cristallin entraînant la fragilisation des liaisons Si-Si. Dans ce type de procédé, la croissance de l'oxyde est lente, permettant à l'oxyde d'acquérir de très bonnes propriétés électroniques avec très peu de défauts actifs (pièges) à l'interface Si/SiO₂ [17]. Sur la figure I.2, on présente une photo prise par un microscope à force atomique d'atomes d'oxygène combinés avec les atomes de silicium pour former le SiO₂ à l'interface du silicium [18].

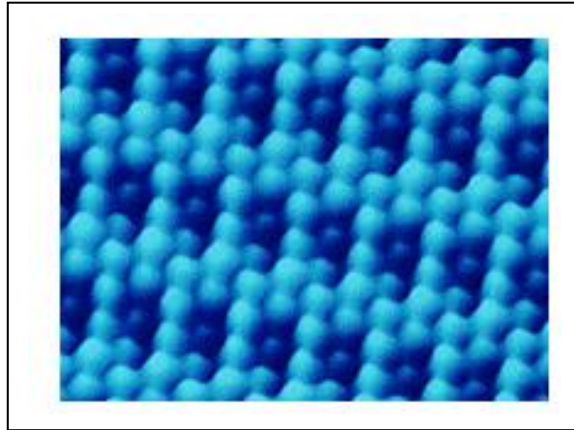
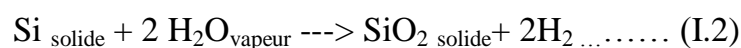


Figure I.2 : Combinaison des atomes d'oxygène et Silicium [18].

L'oxydation thermique sèche est la meilleure méthode pour obtenir des couches minces d'oxyde de silicium de bonne qualité utilisées en tant qu'oxyde de grille des transistors MOS.

I.5.2. L'oxydation humide

Le procédé utilise la vapeur d'eau comme espèce oxydante, cela se fait sous atmosphère humide suivant la réaction ci-dessous [19]. Le flux de vapeur est généré à pression atmosphérique grâce à une bouteille d'eau hautement pure.



La croissance avec de la vapeur d'eau donne une croissance plus rapide que dans le procédé sous atmosphère sèche, créant des oxydes avec plus de défauts électriques. De là, les oxydes obtenus sont utilisés en tant qu'oxydes épais (quelques milliers d'Å) de masquage ou d'isolation.

I.5.3. Le dépôt par "CVD"

Le dépôt chimique en phase vapeur « CVD », est utilisé pour créer une couche isolante de masquage sans utiliser ni consommer le matériau du substrat, comme dans le cas où une couche d'oxyde de silicium est nécessaire sur une couche de métal. Ce dépôt par CVD se déroule dans un four dans lequel les espèces réagissantes sont introduites [20]. Les molécules des différents gaz précurseurs introduites dans le réacteur vont être adsorbées par la surface et diffusent vers un site de nucléation pour

former la phase solide [21]. Puis, les sous-produits volatils seront évacués par l'écoulement du gaz du réacteur. Des paramètres de température, de pression, de la nature du gaz dépend la morphologie de l'oxyde et par suite ses propriétés électriques.

D'autres méthodes existent, tel que, la technique par évaporation thermique ou par pulvérisation, essentiellement destinées aux dépôts de métaux.

Le dépôt chimique en phase vapeur de films minces fait appel nécessairement à des processus de transport de matière couplés à des réactions de surface présentées sur la figure I.3 :

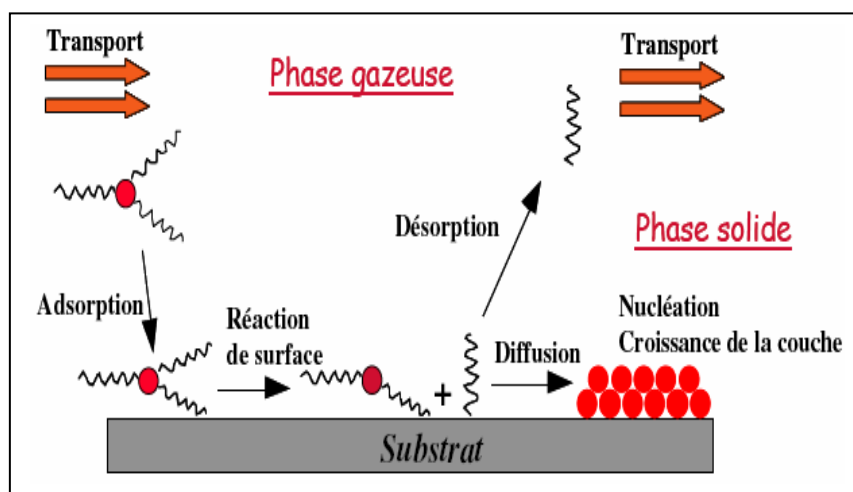


Figure I.3 : Représentation des étapes élémentaires d'un dépôt par CVD [22].

Les étapes de procédé CVD décrites sur la figure ci-dessus sont résumées en cinq étapes principales :

- Diffusion des espèces réactives gazeuses vers le substrat,
- Adsorption des réactifs sur le substrat,
- Réaction chimique en surface et croissance du film,
- Désorption des produits secondaires volatils de la surface,
- Transport vers l'évacuation des produits gazeux.

I.6. Fours d'oxydation

Deux principales caractéristiques sont associées aux procédés d'oxydation thermique : le type d'équipement et la chimie d'oxydation. Les types d'équipement souvent utilisés sont :

- Le four : les gaz introduits dans la chambre sont chauffés par des résistances et ce type d'équipement permet de traiter plusieurs dizaines de plaquettes à la fois.
- Les systèmes de recuit rapide (RTP : Rapid Thermal Processing). Une unique plaquette est chauffée par le rayonnement émis par un réseau de lampes halogènes au tungstène situé au-dessus de la plaquette. Ce type d'équipement permet des montées et descentes en température bien plus agressives que le four (de l'ordre de 50°C/s pour le RTP contre 50°C/minute pour le four) [23].

I.6.1. Fours d'oxydation classiques

Il existe plusieurs types de fours soit des fours à base de lampes ou des fours à base de résistances. La méthodologie et la minutie qui doivent présider à toutes les manipulations font que le savoir-faire de l'opérateur est un paramètre essentiel pour obtenir, de façon homogène et reproductible, des oxydes de bonne qualité. De plus, ces fours sont conçus pour oxyder un grand nombre de plaquettes, et leur structure permet difficilement d'envisager un traitement plaque par plaque.

Les oxydations thermiques se font dans des fours de tube en quartz, tel que représenté sur la figure I.4, la température à l'intérieur du four est régulée à l'aide d'un système de chauffage à trois zones :

- La zone centrale fournit la puissance de chauffe principale,
- Les deux zones latérales servent à la régulation à l'avant et à l'arrière du tube.

Le profil de température est mesuré à l'aide d'un thermocouple. Une canne est utilisée pour positionner la nacelle porte-échantillons dans le four au cours des opérations d'entrée ou sortie des échantillons.

Le four est périodiquement soumis à un nettoyage souvent par O_2+HCl , ce qui permet d'évacuer toutes sortes d'impuretés résiduelles, ou produits complexes qui pourraient être produit au cours de l'état de repos du four. Ce nettoyage est

généralement réalisé à température élevée pour augmenter l'effet absorbant des impuretés par le mélange (HCl/O_2).

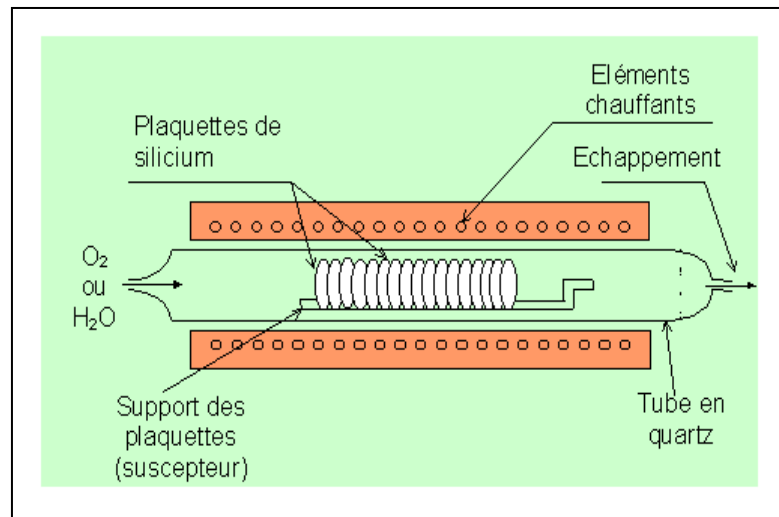


Figure I.4 : Four d'oxydation tubulaire.

I.6.2. Fours de recuit ou d'oxydation rapide

Le principe de fonctionnement d'un four de RTP : recuit thermique rapide, est représenté sur la figure I.5, où l'on peut voir que l'une des originalités de cette nouvelle technique de recuit réside dans le fait que les plaquettes sont traitées une à une pendant des durées de traitement très courtes, avec une température uniforme à la surface [24].

Le chauffage de l'échantillon est réalisé par radiation à l'aide d'un rayonnement visible et infra-rouge qui peut provenir, suivant le type de machine, soit d'une plaque de graphite portée à incandescence résistive, soit de lampes à arc refroidies par eau, soit enfin de lampes halogènes à filament de tungstène. C'est ce dernier type de source de chaleur qui est le plus souvent utilisé et qui équipe d'ailleurs la plupart des machines actuelles de recuit thermique rapide.

Le substrat de silicium est placé dans une enceinte appelée « réacteur » [25]. Le réacteur peut être maintenu à basse pression grâce à un système de pompage. Le substrat est chauffé par le rayonnement infrarouge émis par un ou plusieurs bancs de lampes placés dans le four.

Le hublot en quartz assure l'étanchéité du réacteur tout en laissant passer le rayonnement émis par les lampes. Les parois du réacteur sont maintenues à environ 300 °K pour éviter de contaminer le substrat. La température du substrat est contrôlée par l'intermédiaire d'un régulateur relié à une mesure pyrométrique.

Il est donc possible avec ce genre d'équipement de porter une plaquette à haute température (jusqu'à 1300°C environ) en quelques secondes (rampe de montée possible : peut-être de 50°C/s, 100°C/s ou 250°C/s), le chauffage étant isotherme sur toute la surface.

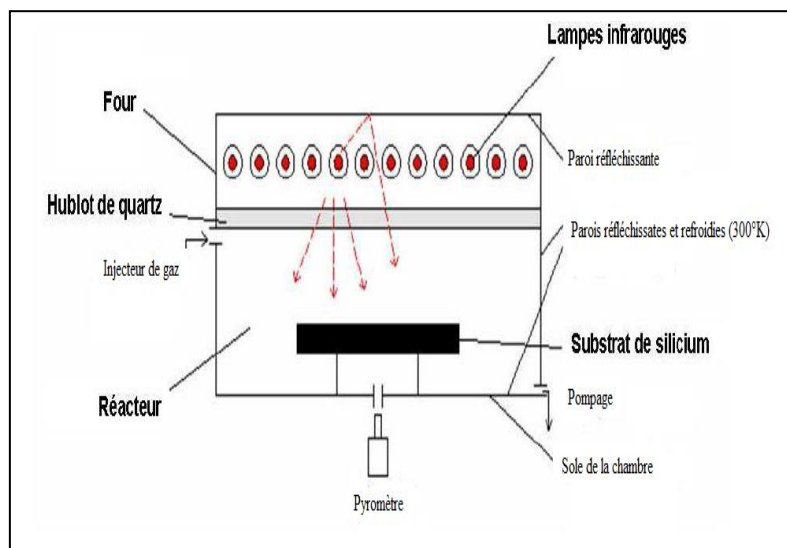


Figure I.5 : Processus de recuit rapide [25].

La figure I.6, montre un exemple d'évolution typique de la température du substrat. La montée en température du substrat est de l'ordre de quelques secondes. Puis, le substrat est maintenu à la température du recuit pendant la durée requise. Concernant la durée des procédés thermiques rapides, elle va de quelques secondes à 1000 secondes [26]. La puissance des lampes est ensuite coupée pour laisser le substrat revenir à sa température initiale [26].

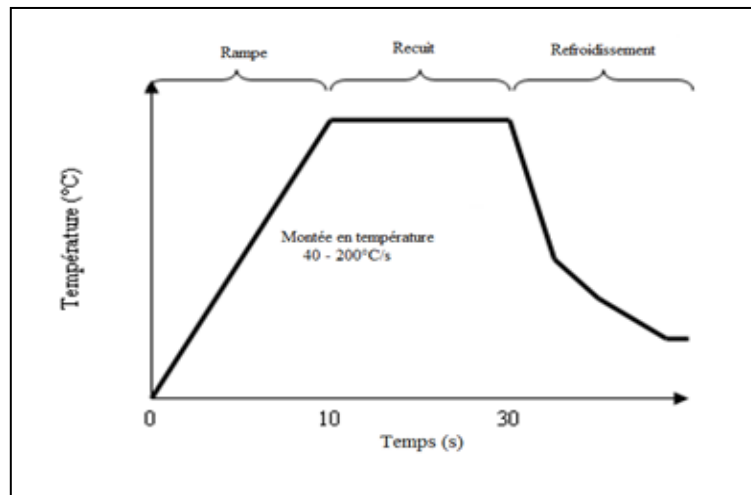


Figure I.6: Evolution de la température d'un substrat dans un procédé thermique rapide [25].

Le procédé thermique rapide permet de diminuer le budget thermique des substrats car les durées de montée et de descente pour un four résistif sont très longues. Ces dernières se comptent en heures contre quelques secondes pour le procédé thermique rapide. Les substrats sont traités dans de meilleures conditions de pureté car les parois du réacteur sont maintenues à basse température, environ 300 K, pour limiter leur « mémoire » (voir figure I.7). Les parois chaudes du tube de quartz du four conventionnel se recouvrent progressivement d'un dépôt qui finit par se détacher et polluer les substrats. Il présente aussi l'avantage d'avoir une flexibilité dans le traitement des substrats. Il permet également de limiter les pertes en cas de problème puisqu'un nombre restreint de substrats est traité à la fois [25].



Figure I. 7 : Oxydation rapide thermique en position d'ouverture [23].

La principale difficulté du procédé thermique rapide est celle d'obtenir une bonne uniformité de la température à la surface des substrats. Elle est due à la présence de gradients de température importants au sein des systèmes thermiques rapides [25].

I.7. Autres oxydes

I.7.1. Le TCO : Oxyde conducteur transparent

Il est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus, sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [27].

Les TCO sont très utilisés car de nombreuses applications cherchent une combinaison entre la conductivité électrique et la transparence optique. Parmi ces applications on peut citer : les écrans plats, les écrans à contrôle tactile et les cellules solaires à conversion photovoltaïque.

I.7.2. Le ZnO : Oxyde de Zinc

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallin possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires).

Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [28]. Et aussi, il est utilisé dans le domaine de cellule solaire dans les photopile solaire en couche mince, Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [29].

I.7.3. Les oxynitrures

Les couches d'oxynitrures de silicium SiO_xN_y , sont considérées actuellement comme des isolants présentant de bonnes potentialités dans la réalisation de structures multicouches pour des applications très diversifiées dans différents domaines de la microélectronique et de l'optoélectronique, telles que les cellules solaires, les microcapteurs chimiques [30], et les guides d'ondes

Ce matériau est impliqué dans la fabrication des grilles de transistors MOS pour remplacer l'isolant classique SiO_2 , car il joue le rôle d'une barrière efficace à la diffusion des impuretés pour préserver les propriétés conductrices du canal du transistor tout en limitant les courants de fuite. Ce matériau possède une constante diélectrique supérieure à celle de l'oxyde classique, ce qui a permis de réaliser des épaisseurs plus épaisses en conservant la capacité d'isolant associée à une couche ultramince d'oxyde de silicium SiO_2 de grille, et donc d'augmenter la barrière tunnel en réduisant le courant de fuite de la grille [31]. Elles sont utilisées aussi dans le domaine photovoltaïque comme couche de passivation dans la cellule solaire minimisant les pertes de la lumière incidente.

I.8. Conclusion

Nous avons évoqué dans ce chapitre quelques généralités, concernant le silicium, son importance et sa disponibilité ainsi que le dioxyde de silicium. Ensuite, le principe d'oxydation, les types et les procédés d'oxydation ont été décrits. La description de quelques fours destinés à l'oxydation classique et rapide ont été présentés, et nous avons terminé le chapitre par définir quelques oxydes utilisés dans l'industrie.

II.1. Introduction

Les films thermiques du SiO_2 sont les plus largement utilisés dans les circuits intégrés en raison de leur isolation supérieure, de leur stabilité thermique (interface stable SiO_2/Si) et des exigences de traitement simples [32].

L'oxydation thermique joue un rôle crucial dans le développement du traitement planaire des semi-conducteurs. C'est une technique qui utilise des températures extrêmement élevées (entre 700°C et 1300°C), pour favoriser le taux de croissance d'une couche d'oxyde sur un substrat de silicium à faible défaut de haute pureté [18].

L'oxydation du silicium est facilement possible, car le silicium peut former un oxyde stable même à température ambiante (oxyde natif), aussi longtemps qu'un environnement oxydant est présent. La température élevée sert principalement d'accélérateur du processus d'oxydation, entraînant des couches d'oxyde plus épaisses [18].

Dans ce chapitre, nous commençons par une revue brève des différentes propriétés structurales et électriques de l'oxyde, ensuite nous enchaînerons sur les principaux phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors de l'oxydation thermique, ce qui nous permettra de détailler la modélisation de ce processus.

II.2. Propriétés

L'oxyde réagit avec très peu de substances, il est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques. Mais, il est soluble dans les alcalis et l'acide fluorhydrique. En outre, le dioxyde de silicium est très dur et rigide, ce qui est dû à la forte liaison covalente qui existe entre le silicium et l'oxygène. En raison de l'absence d'électrons libres, le dioxyde de silicium agit comme un isolant. Son point de fusion est très élevé en raison de sa structure tétraédrique. Les fortes liaisons covalentes silicium-oxygène se brisent à des températures très élevées, proches de 1700°C [33].

La fiabilité des dispositifs silicium hautement intégrés dépend de manière critique des caractéristiques du film d'oxyde, comme l'uniformité de l'épaisseur, la densité des défauts, la résistance diélectrique, ainsi que sur ceux de l'interface

oxyde/Si comme rugosité, densité des états électroniques [34]. Certaines propriétés sont énumérées dans le tableau ci-dessous [33]:

Propriétés	SiO ₂
Structure	Amorphe
Point de fusion (°C)	Environ 1600
Densité (gm/cm ³)	2.2
Indice de réfraction	1.46
Constante diélectrique	3.9
Rigidité diélectrique (V/cm)	10 e ⁷
Bande d'absorption infrarouge (µm)	9.3
Écart énergétique à 300°K (eV)	9
Coefficient linéaire de dilatation thermique ΔL / L / ΔT (1 / °C)	5*10 e ⁻⁷
Conductivité thermique à 300°K (W/cm- °K)	0.014
Résistivité DC à 25 °C (Ohm-cm)	10 e ¹⁴ - 10 e ¹⁶

Tableau II.1 : Propriétés du SiO₂

II.3. L'oxydation thermique

L'oxydation thermique consiste à exposer un substrat de silicium à un environnement oxydant d'O₂ ou d'H₂O à température élevée. Pendant l'oxydation, la croissance de l'oxyde est possible uniquement si l'un des constituants de l'oxyde est transporté à travers l'oxyde et dans le silicium. Ce constituant est appelé espèce mobile. Cette croissance se produit à l'interface silicium/oxyde où il pousse réellement à partir de la base vers le haut et chaque nouvelle couche augmente est « poussé vers le haut » au lieu d'être déposé ou « empilé sur ». Ainsi la croissance n'est pas linéaire, car l'oxyde augmente et le taux de croissance ralentit, parce que plus d'oxyde est présent à la surface du silicium, plus il faut du temps aux atomes d'oxygène pour pénétrer et atteindre l'interface (voir Figure II.1) [18].

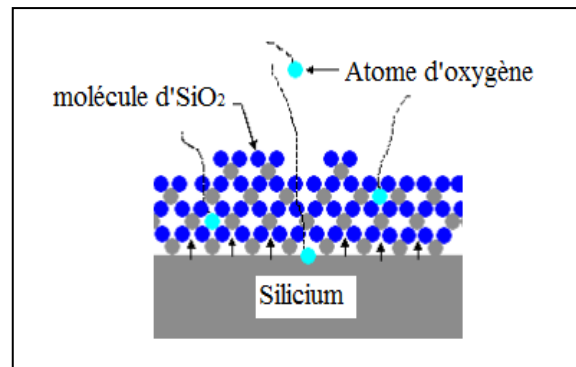


Figure II.1 : Processus d'oxydation [18]

Pour modéliser les lois gouvernant les cinétiques de l'oxydation thermique, il faut connaître la nature de l'espèce mobile diffusant dans l'oxyde et de quelle façon elle se déplace. Les espèces en présence lors de l'oxydation thermique du substrat de silicium en ambiance sèche sont les atomes de silicium originaires du substrat et les atomes d'oxygène provenant de l'espèce oxydante.

Divers avis ont été proposés sur la nature de l'espèce mobile. Pour Deal et Grove [13] et Blanc [35], les molécules d'oxygène diffusent à travers l'oxyde qui croît, par les interstices de l'oxyde ou du silicium (ce sont les molécules d'eau qui diffusent dans le cas de l'oxydation humide).

L'identification exacte de l'espèce mobile a été possible expérimentalement par marquage isotopique [36] : le transport de l'oxygène dans le réseau de silicium et de SiO_2 est le mécanisme dominant. De plus, le coefficient de diffusion de O_2 (et de H_2O) dans l'oxyde est plus grand que celui du silicium. Ainsi les molécules d' O_2 ont plus de facilité que les atomes de silicium à se mouvoir dans l'oxyde. L'oxyde croît logiquement à l'interface Si/ SiO_2 . Deux mécanismes de transport coexistent alors [10]:

- 1- L'espèce oxydante diffuse par les interstices à travers la silice puis réagit à l'interface Si/ SiO_2 ,
- 2- Après réaction, les atomes d'oxygène se déplacent pas à pas dans le réseau.

Mais le transport dépend aussi de l'épaisseur d'oxyde formée. Si l'épaisseur est supérieure à 5 nm, c'est la diffusion interstitielle qui domine, alors que pour les films plus fins (< 5 nm) les deux mécanismes cités ci-dessus existent et quand la pression en

oxygène diminue, la probabilité du second mécanisme augmente. L'équation régissant le transport doit alors pouvoir prédire l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps formulée par l'équation suivante :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{|F|}{N_1} \dots\dots\dots (\text{II.1})$$

Où,

X : représente l'épaisseur d'oxyde,

F : le flux d'espèces mobiles à l'endroit où l'oxyde croît,

N_1 : désigne le nombre d'espèce mobile et dépend de l'ambiance d'oxydation (pour une oxydation sèche $N_1=2,35 \times 10^{22}$ atomes.cm⁻³ et pour une oxydation humide il est de $4,4 \times 10^{22}$ atomes.cm⁻³).

La représentation la plus connue capable de prédire l'épaisseur d'oxyde avant de lancer la croissance de l'oxyde est le modèle de Deal et Grove [37-39] ; Ce modèle décrit l'oxydation thermique par une géométrie unidimensionnelle représentée sur la figure II.2 [40-42].

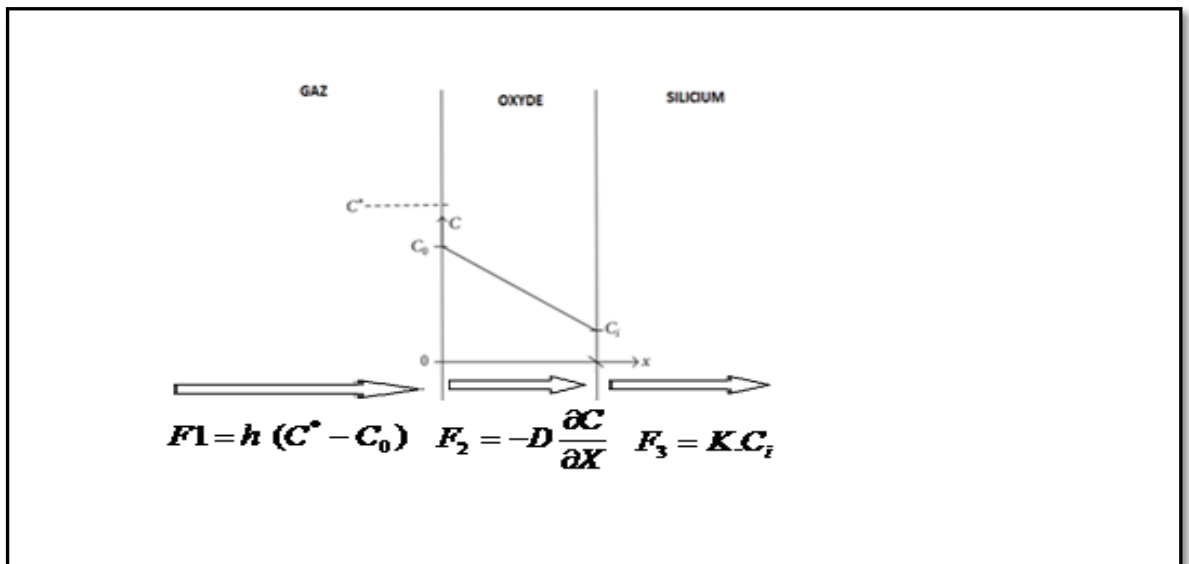


Figure II.2 : Modèle de Deal-Grove de l'oxydation du Silicium.

Où,

C^* : Concentration de l'espèce oxydante dans le gaz,

C_0 : Concentration de l'oxyde à la surface,

C_i : Concentration de l'oxyde à l'interface.

En considérant, que toute réaction d'oxydation est régie par trois mécanismes physico-chimiques de base :

- La migration des agents oxydants du gaz porteur vers la surface externe de la silice où ils réagissent ou sont adsorbés,
- La diffusion de ces agents oxydants dans la silice vers l'interface Si/SiO₂,
- Et enfin, la réaction avec la surface du silicium et la formation de SiO₂.

Afin de pouvoir mettre en équation ces phénomènes et aboutir à une formulation de la cinétique d'oxydation. Les différents flux d'agents oxydants (O₂, H₂O, ...) aux interfaces et dans l'oxyde ont été définis, dans une formulation au premier ordre. La condition d'équilibre dynamique sur cette structure impose l'égalité des trois différents flux.

$$F=F_1=F_2=F_3\dots\dots\dots (II.2)$$

F₁ : flux d'espèces oxydantes transportées de la phase gazeuse à l'interface gaz-oxyde.

F₂ : flux à travers l'oxyde existant vers le substrat de silicium.

F₃ : flux réagissant au niveau du Si-SiO₂ interface.

Pour pouvoir appliquer à l'oxydation thermique l'équation de transport (II. 1), les flux nets des trois domaines doivent être connus.

II.3.1. Le flux à l'interface Gaz/Oxyde, F₁

On peut estimer que F₁ est proportionnel à la différence de concentration des espèces oxydantes en phase gazeuse et à la surface de l'oxyde ; il peut donc être donné par :

$$F_1 = h (C^* - C_0) \dots\dots\dots (II.3)$$

Où,

h : est le coefficient de transfert de masse en phase gazeuse et *C*^{*}, est la concentration en agent oxydant dans le gaz.

La loi d'Henry implique qu'à l'équilibre, la concentration des espèces dans le solide est proportionnelle à la pression partielle. On suppose que la concentration à la surface extérieure de l'oxyde est proportionnelle à la pression partielle de l'oxyde :

$$C^* = KP \dots\dots\dots (\text{II.4})$$

Où,

K : est la constante d'Henry.

II.3.2. Le flux net dans l'oxyde, F_2

Le flux de l'élément oxydant dans l'oxyde, F_2 , est supposé être donné par la première loi de Fick sur la diffusion (les molécules d' O_2 diffusent à travers la couche d'oxyde vers l'interface Si/SiO₂) :

$$F_2 = -D \frac{\partial C}{\partial X} \dots\dots\dots (\text{II.5})$$

Où,

D : est le coefficient effectif de l'espèce oxydant représentant la facilité des molécules d' O_2 à bouger (dépendant des temps),

$\frac{\partial C}{\partial X}$: est le gradient de concentration de l'agent oxydant dans l'oxyde.

La concentration de l'agent oxydant à travers l'oxyde suit une loi linéaire et le flux F_2 est donné par :

$$F_2 = D \frac{(C_0 - C_i)}{X_0} \dots\dots\dots (\text{II.6})$$

Où,

X_0 : est l'épaisseur initiale de l'oxyde.

Dans le cas où l'agent oxydant est chargé, il y a formation d'une zone de charges d'espace à travers l'oxyde. Si l'épaisseur d'oxyde est grande devant l'extension de cette zone de charges d'espace, le coefficient de diffusion D pourrait être pris égal à deux fois le coefficient de diffusion réel.

II.3.3. Le flux net à l'interface Si/SiO₂, F₃

Il y'a une réaction chimique entre les molécules d'O₂ arrivant sur le substrat et les atomes de silicium de substrat pour former le SiO₂. Ce flux est proportionnel à la concentration de l'espèce oxydante au niveau de l'interface.

$$F_3 = K.C_i \dots\dots\dots (II.7)$$

II.3.4. L'équation de transport

Le modèle de Deal et Grove considère un apport continu régulier en espèces oxydantes, c'est-à-dire un régime stationnaire ou constant. Dans ce cas de figure, tous les flux sont égaux et le flux des molécules d'O₂ atteignant la surface de l'oxyde est égal au flux en jeu dans la réaction à l'interface. La cinétique d'oxydation est gouvernée à la fois par la diffusion et la réaction des agents oxydants.

A partir de la relation (II.2), on en déduit les coefficients C_i et C₀ :

$$\boxed{C_i} = \frac{C^*}{1 + \frac{K}{h} + \frac{K.X_0}{D}} \dots\dots\dots (II.8)$$

Et,

$$C_0 = \frac{\left(1 + \frac{K.X_0}{D}\right).C^*}{1 + \frac{K}{h} + \frac{K.X_0}{D}} \dots\dots\dots (II.9)$$

Il est intéressant de considérer les deux formes d'équations quand la diffusivité est très faible C_i→0. Dans le cas contraire C_i et C₀ sont égaux. Les deux limites sont appelées : contrôle par diffusion et contrôle par réaction tel que représenté ci-dessous :

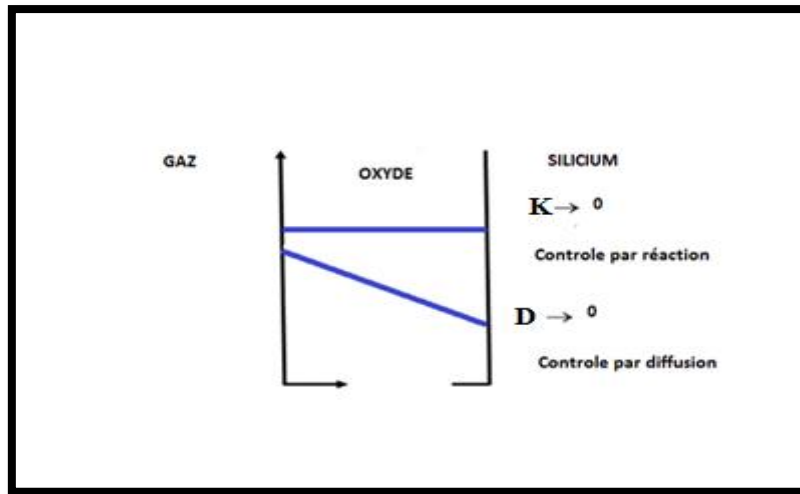


Figure II.3 : Contrôle par diffusion et Contrôle par réaction

A partir de ces équations, on peut maintenant évaluer la variation de l'épaisseur d'oxyde, donc la croissance, à partir du flux F_3 . En appelant, N_1 le nombre d'atomes oxydants par unité de volume :

$$\frac{\partial X_0}{\partial t} = \frac{F_3}{N_1} = K \cdot \frac{C^*}{N_1 \left(1 + \frac{K}{h} + \frac{K \cdot X_0}{D} \right)} \dots\dots\dots (II.10)$$

Afin de résoudre cette équation différentielle, il est nécessaire de connaître les conditions initiales, c'est-à-dire, la valeur de $X_i = X_0$ à $t=0$. L'intégration de l'équation différentielle conduit à la loi de croissance suivante :

$$X_0^2 + AX_0 = B(t + \tau) \dots\dots\dots (II.11)$$

Où,

$$A = 2D \left(\frac{1}{K} + \frac{1}{h} \right) \dots\dots\dots (II.12)$$

$$B = 2D \frac{C^*}{N_1} \dots\dots\dots (II.13)$$

Et,

$$\tau = \frac{X_i^2 + AX_i}{B} \dots\dots\dots (II.14)$$

τ : est un décalage temporel déterminé par l'épaisseur d'oxyde initiale X_i .

La variation temporelle, peut alors exprimer l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de A, B et t, c'est-à-dire la cinétique d'oxydation :

$$X_0(t) = \frac{A}{2} \left(\sqrt{\left\{ 1 + \frac{4B(t + \tau)}{A^2} \right\}} - 1 \right) \dots\dots\dots (II.15)$$

Pour des temps d'oxydation faibles ou pour de faibles épaisseurs d'oxyde, les approximations suivantes peuvent être établies :

$$t \ll \frac{A^2}{4B} \text{ et } \tau \ll \frac{A^2}{4B}$$

Dans ce cas, un développement au premier ordre de l'équation de cinétique d'oxydation met en évidence un comportement linéaire.

$$X_0 = \frac{B}{A} \cdot (t + \tau) \dots\dots\dots (II.16)$$

Le terme B/A est alors la constante linéaire du modèle, décrit selon la figure II.4 :

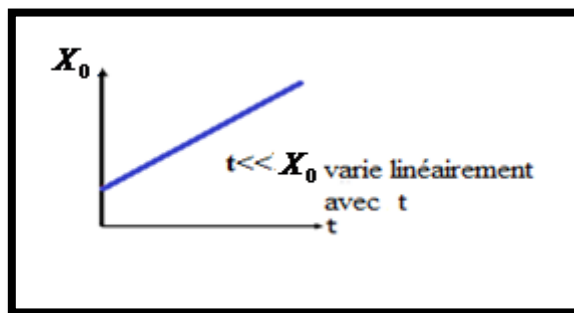


Figure II.4 : Oxydation de courte durée.

Pour des temps d'oxydation longs, l'épaisseur varie en racine du temps, c'est-à-dire que la croissance sera de plus en plus lente. Il faudra donc, jouer sur la valeur de B

en fonction de la température pour avoir des temps raisonnables d'oxydation (de quelques dizaines de minutes à quelques heures maximum).

$$t \gg \tau \text{ et } t \gg \frac{A^2}{4B}$$

La loi de croissance présente un comportement parabolique :

$$X_0 = \sqrt{Bt} \dots\dots\dots (\text{II.17})$$

Et, l'allure de l'épaisseur en fonction du temps devient (voir figure II.5) :

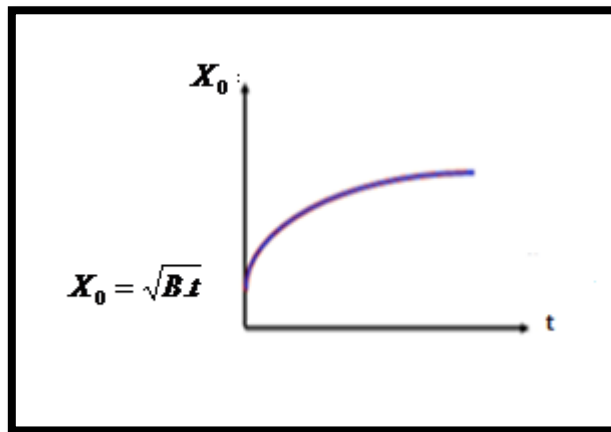


Figure II.5 : Oxydation de longue durée.

Les coefficients A et B , sont très sensibles à la température et dépendent de l'orientation du substrat. Ils sont exprimés par les relations suivantes [13] :

$$A = C_2 \times \exp\left(\frac{-E_2}{k_B T}\right) / \left[C_1 \times \exp\left(\frac{-E_1}{k_B T}\right) \right] \dots\dots\dots (\text{II.18})$$

Et,

$$B = C_2 e^{\frac{-E_2}{k_B T}} \dots\dots\dots (\text{II.19})$$

C_1 ($\text{\AA}/s$), et C_2 ($\text{\AA}^2/s$) sont des facteurs pré-exponentiels dépendant tous deux de la température ambiante d'oxydation et de l'orientation du substrat.

E_1 et E_2 , sont respectivement les énergies d'activation des constantes linéaire et parabolique.

k_B : c'est la constante de Boltzmann et T la température

Dans ce régime, la cinétique d'oxydation est limitée par les réactions aux interfaces et suit donc une dépendance linéaire avec le temps. Le coefficient de transport en phase gazeuse h est généralement supérieur à K par un ordre de grandeur [6].

La constante h , décrit le phénomène qui se déroule à l'interface gaz/oxyde et la constante K , à l'interface oxyde/semi-conducteur. Si, ces deux constantes sont très différentes en amplitude la constante $\frac{Kh}{K+h}$ sera égale à la plus petite des deux constantes k ou h .

La concentration d'équilibre C^* des oxydants (O_2) dans SiO_2 peuvent être calculés en utilisant l'équation :

$$B = \frac{2D_{eff} C^*}{N_1} \dots\dots\dots (II.20)$$

D'après la connaissance de la valeur de la constante linéaire $\frac{B}{A}$ et la valeur de la concentration d'équilibre C^* et celle de N_1 , on peut déterminer la valeur de $\frac{K.h}{K+h}$.

II.4. Les extensions et les révisions du modèle de Deal et Grove

Le modèle de Deal et Grove considérant uniquement une réaction à l'interface Si/SiO₂ semble trop simpliste pour bien décrire la croissance des oxydes inférieurs à 10 nm d'épaisseur. De nombreux modèles ont alors émergé tentant de proposer une vision étendue de celle de Deal et Grove, ou bien de proposer une idée nouvelle.

Certains modèles proposent de « s'éloigner » quelque peu du modèle classique de réaction diffusion de Deal et Grove. J. Blanc [10], propose que l'oxygène moléculaire diffuse au travers de la couche d'oxyde, mais que, c'est l'oxygène atomique qui réagira avec le substrat de silicium.

Par traçage isotopique de l'atome d'oxygène en ¹⁶O et ¹⁸O [10], Rochet et Rosencher valident le modèle de Deal et Grove et montrent que l'épaisseur de l'oxyde est un paramètre important dans les mécanismes de diffusion, car si l'oxyde est trop

épais la réaction a lieu à l'interface, mais si l'épaisseur est inférieure à 60 Å la réaction se produit à la surface de l'oxyde.

Le modèle de Deal et Grove a été validé expérimentalement⁰. A voir la diversité des autres modèles suggérés, on voit toute la difficulté à rendre compte de tous les mécanismes basiques de la croissance. De plus, l'oxydation dépend aussi des conditions de pression, de température, d'orientation cristalline, de dopage, ..., favorisant ou au contraire freinant ce processus.

Aucun modèle ne semble pleinement satisfaisant, les quelques-uns pourtant intéressants, utilisent parfois des approximations ou des paramètres quelque peu douteux. Comprendre et modéliser l'interface Si/SiO₂, c'est-à-dire comprendre comment la silice amorphe est connectée au réseau cristallin de silicium, reste donc un problème important et ouvert.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au modèle de Deal et Grove qui décrit le processus d'oxydation thermique, par les équations mathématiques déterminant la croissance de l'épaisseur d'oxyde ainsi que les différents paramètres mis en jeu. Les propriétés du dioxyde de silicium ainsi que quelques extensions et révisions du modèle de Deal et Grove ont été évoquées.

III.1. Introduction

L'importance capitale de réaliser une étude sur les stades initiaux de l'oxydation d'un substrat de silicium est exposée en termes d'enjeu technologique. Depuis la mise en place des premiers circuits intégrés, la technologie silicium s'efforce sans cesse de miniaturiser les composants semi-conducteurs afin d'améliorer les performances des circuits. L'utilisation de fours conventionnels devenant un frein pour la miniaturisation des composants, le procédé thermique rapide (RTP : Rapid Thermal Process) est très utilisé dans la fabrication des composants de la microélectronique.

Il correspond à plusieurs étapes clés comme les recuits d'implantation, de siliciuration, d'oxydation, de nitruration et le dépôt de couches minces par CVD (Chemical Vapor Deposition).

En irradiant avec la lumière, le transfert de chaleur se fait par l'intermédiaire de l'irradiation photonique, le temps de transfert d'énergie via le processus phonon est d'environ 10^{-3} s pour une couche de surface de $1\mu\text{m}$ [43].

Le but de cette étude est d'établir un modèle mathématique basé sur les équations de Deal et Grove décrivant la cinétique d'oxydation thermique dans un système thermique rapide permettant la détermination de l'épaisseur d'oxyde formée durant les rampes de montée en température jusqu'à atteinte de la température de consigne.

III.2. Modèle

En considérant que, le mécanisme physique de la conductivité thermique dans le système thermique rapide est la même que celle du four d'oxydation classique. On peut établir que la cinétique d'oxydation peut être exprimée par :

$$X^2 - X_0^2 + A(X - X_0) = B.t \dots\dots\dots (III.1)$$

Qui admet comme solution l'équation suivante :

$$X(t) = \left\{ -A(T) \pm \sqrt{A^2(T) + 4[(X_0^2 + A(T).X_0 + B(T).t)]} \right\} / 2 \dots\dots (III.2)$$

Où,

X : est l'épaisseur d'oxyde durant le temps t ,

X_0 : est l'épaisseur d'oxyde à $t=0$,

B et B/A sont : la constante parabolique et la constante linéaire respectivement données par les expressions suivantes selon la loi d'Arrhenius :

$$\frac{B}{A} = C_1 \times \exp\left(\frac{-E_1}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (III.3)$$

$$B = C_2 \times \exp\left(\frac{-E_2}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (III.4)$$

$$A = C_2 \times \exp\left(\frac{-E_2}{k_B T}\right) / \left[C_1 \times \exp\left(\frac{-E_1}{k_B T}\right) \right] \dots\dots (III.5)$$

Rappelons que,

$C_1(\text{\AA}/s)$, et $C_2(\text{\AA}^2/s)$ sont des facteurs pré-exponentiels dépendant tous deux de la température ambiante d'oxydation et de l'orientation du substrat

E_1 et E_2 , sont respectivement les énergies d'activation des constantes linéaire et parabolique.

k_B : est la constante de Boltzmann et T , la température d'oxydation.

D'après l'équation (III.2), l'épaisseur d'oxyde est étroitement liée à la température d'oxydation thermique rapide ; l'épaisseur formée durant les rampes de montée en température doit être prise en considération parce que le substrat est sous-atmosphère oxydante durant cette montée. Pour estimer la croissance de cet oxyde pendant ces étapes de rampes-montée, le profil de température est produit en fonction de la somme de chaque rampe est décrit sur la figure III.2 ;

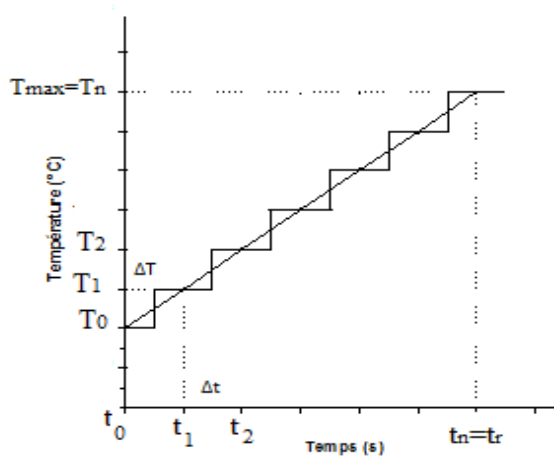


Figure III.2 : Profil de température [43].

Dans ce cas, l'épaisseur formée durant la montée de température est donnée par [43] :

$$X_r = \sum_{i=0}^n C_1 \times \Delta t \times \exp\left(\frac{-E_1}{k_B \cdot (T_i)}\right) \dots\dots\dots \text{(III.6)}$$

Où, le temps et la température sont définis pendant chaque étape par :

$$T_i = a \cdot t_i + T_0 \dots\dots\dots \text{(III.7)}$$

Où, $i = 0,1,2,\dots\dots\dots n$

$$\Delta t = \frac{T_{\max} - T_0}{n} \dots\dots\dots \text{(III.8)}$$

Si la réaction (III.6), est toujours réalisée à la limite de $n \rightarrow \infty$, elle approche la forme intégrée suivante :

$$X_r = \int_{t_0}^{t_0+t_r} C_1 \times \exp\left(\frac{-E_1}{k_B (at + T_0)}\right) \cdot dt \dots\dots\dots \text{(III.9)}$$

Où,

t_0 : est le temps de commencement, et t_r : le temps nécessaire pour l'obtention de la température requise d'oxydation. a : est la rampe de montée en température, et T_0 : est la température initiale. A partir de la solution (l'intégration) de l'équation (III.9), on peut exprimer l'épaisseur X_r :

$$X_r = \frac{k_b \times C_1}{a \times E_1} \times \left[(a.t_0 + a.t_r + T_0)^2 \right] \exp\left(\frac{-E_1}{k_b(a.t_0 + a.t_r + T_0)}\right) - (a.t_0 + T_0)^2 \exp\left(\frac{-E_1}{k_b(a.t_0 + T_0)}\right)$$

(III.10)

Ainsi, X_0 peut être remplacée par $X_0 + X_r$ et l'équation (III.2) devient alors :

$$X(t) = \left\{ -A + \sqrt{A^2 + 4[(X_0 + X_r)^2 + A(X_0 + X_r) + Bt]} \right\} / 2 \dots\dots (III.11)$$

III.3. Résultats et discussions

A ce stade, nous allons présenter les résultats obtenus à partir de l'utilisation des équations décrites précédemment, utilisées pour déterminer l'épaisseur d'oxyde pendant la montée de température jusqu'à la température effective d'oxydation. Et, par la suite, évaluation de l'épaisseur d'oxyde formée durant l'oxydation rapide. Rappelons que dans notre cas d'étude, c'est l'oxydation sèche qui est considérée, par laquelle on peut obtenir des épaisseurs minces.

L'évaluation des résultats est obtenue par l'utilisation des paramètres expérimentaux trouvés dans la littérature [13].

$$C_1 = 1.73 \times 10^7 \text{ } \overset{\circ}{A}/s, \text{ Orientation du substrat : } \langle 111 \rangle, E_1 = 2.0eV$$

$$C_1 = 1.03 \times 10^7 \text{ } \overset{\circ}{A}/s, \text{ Orientation du substrat: } \langle 100 \rangle, E_1 = 2.0eV$$

$$C_2 = 2.14 \times 10^7 \text{ } \overset{\circ}{A^2}/s, E_2 = 1.74eV$$

Dans un premier temps, nous commençons par présenter l'allure des constantes linéaire et parabolique en fonction de la température, ensuite l'ensemble des valeurs obtenus de l'épaisseur initiale sont tabulées.

III.3.1- Influence de l'orientation du substrat sur les constantes parabolique et linéaire

Sur la figure III.3, on a représenté la variation de la constante linéaire en fonction de la température et l'orientation du substrat. Les deux courbes obtenues sont légèrement décalées montrant l'influence de l'orientation du substrat sur le taux d'oxydation :

$$\text{Taux } \langle 111 \rangle > \text{Taux } \langle 100 \rangle$$

L'explication donnée par les travaux d'Irène [44], et François Marou [2], disent qu'en premiers stades de la croissance et pour des épaisseurs inférieures à quelques dizaines d'Angströms, le mécanisme d'oxydation prenant naissance dans les processus de réaction à l'interface sont assistés par l'émission d'électrons qui passent par effet thermo-ionique du silicium vers la silice.

D'autres travaux prétendent que, la réaction d'oxydation à l'interface tient compte du nombre d'atomes disponibles pour la réaction chimique. Ainsi, lorsque les plans sont plus denses ($\langle 111 \rangle$) la vitesse d'oxydation est légèrement supérieure [14].

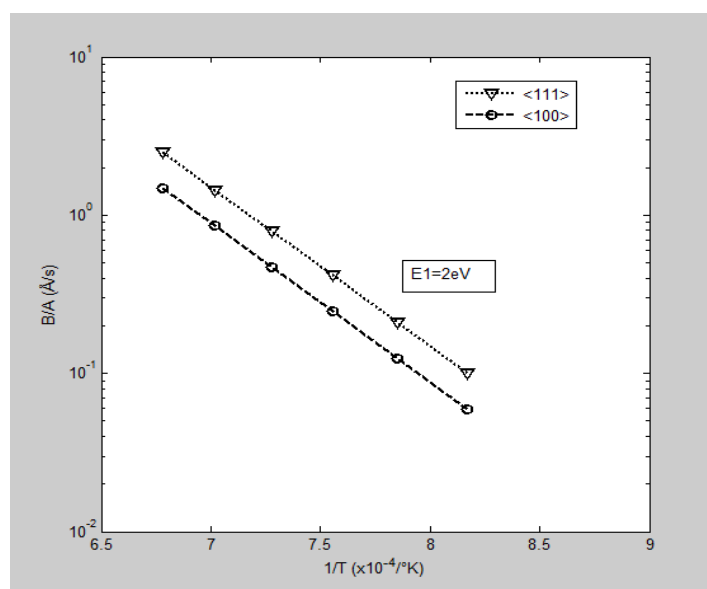


Figure III.3 : Comparaison de l'allure de la constante linéaire d'un substrat orienté $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$, en fonction de la température.

Concernant la variation de la constante parabolique, représentative de la diffusion de l'espèce oxydante dans l'oxyde formé, donc pour des épaisseurs importantes, le flux d'électrons provenant du substrat devient peu important, ainsi l'effet de l'orientation du substrat sur cette constante est négligeable tel que représentée sur la figure III.4.

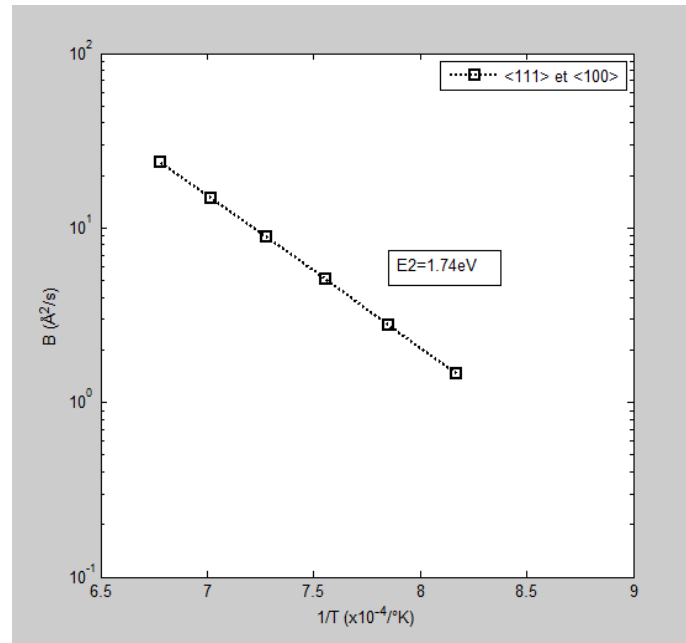


Figure III.4 : Evolution de la constante parabolique d'un substrat orienté $\langle 111 \rangle$ et orienté $\langle 100 \rangle$, en fonction de la température.

III.3.2-Evaluation de l'épaisseur initiale

Sur une gamme de température allant de 950°C à 1200°C , on a estimé la valeur de l'épaisseur d'oxyde initiale (l'épaisseur formée durant la montée en température jusqu'à la température d'oxydation), en utilisant les données précédentes insérées dans les équations ci-dessus. Notons que : $t_0=0\text{s}$, $X_0=10\text{\AA}$, $a=100^{\circ}\text{C/s}$, $T_0=400^{\circ}\text{C}$. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau III.1;

T ($^{\circ}\text{C}$)	950	1000	1050	1100	1150	1200
t_r (s)	5.5	6	6.5	7	7.5	8
X_r (\AA) : $\langle 111 \rangle$	1.9732	3.2526	5.1933	8.0555	12.1713	17.9550
X_r (\AA) : $\langle 100 \rangle$	1.1748	1.9365	3.0959	4.7960	7.2465	10.6900

Tableau III.1 : Estimation de l'épaisseur initiale.

III.3.3-Evaluation de l'épaisseur d'oxydation

Sur une gamme de température allant de 950°C à 1200°C , on a simulé par MATLAB l'évolution de la croissance de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps

d'oxydation selon l'équation (III.11). Les résultats obtenus sont reportés sur les figures suivantes ;

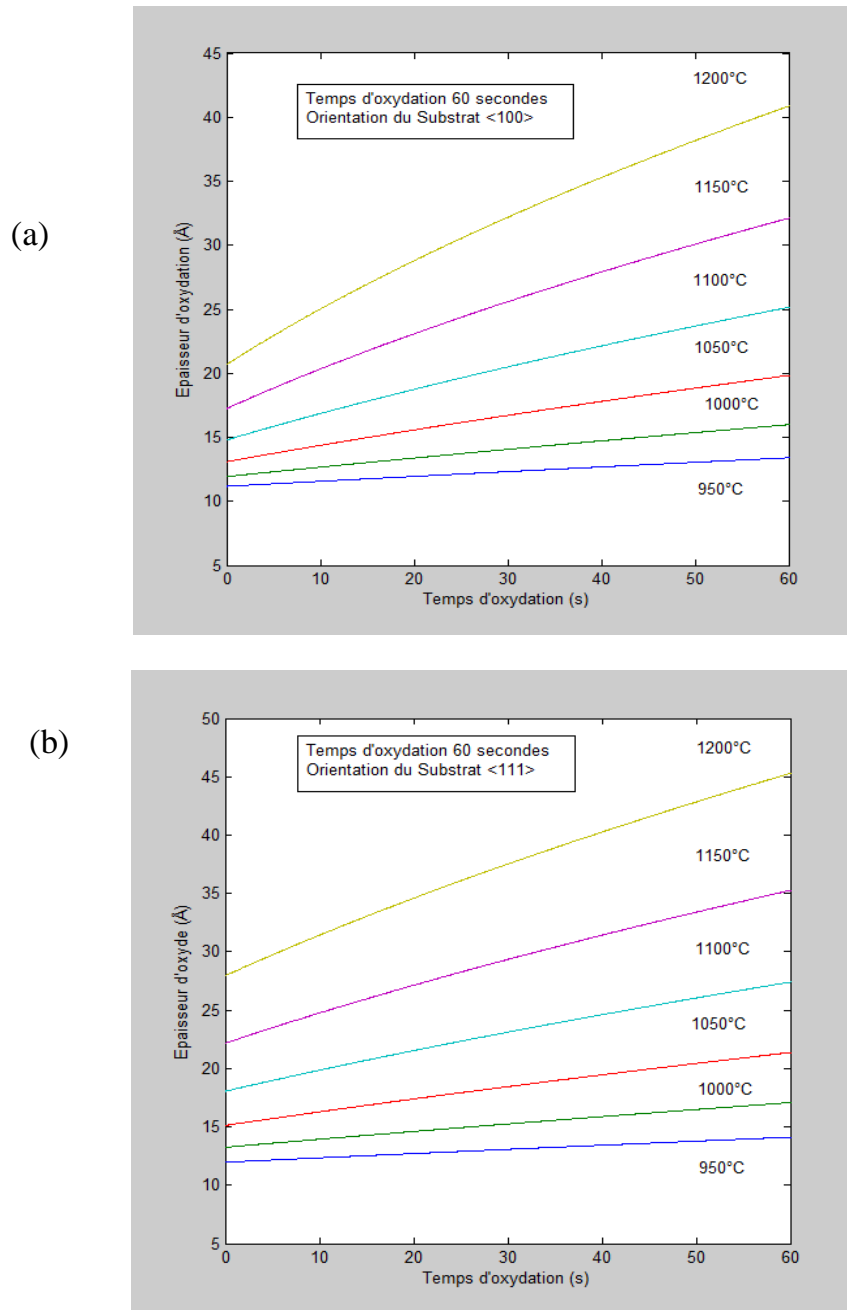


Figure III.5 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température et du temps d'oxydation : (a) substrat orienté <100>, (b) substrat orienté <111>.

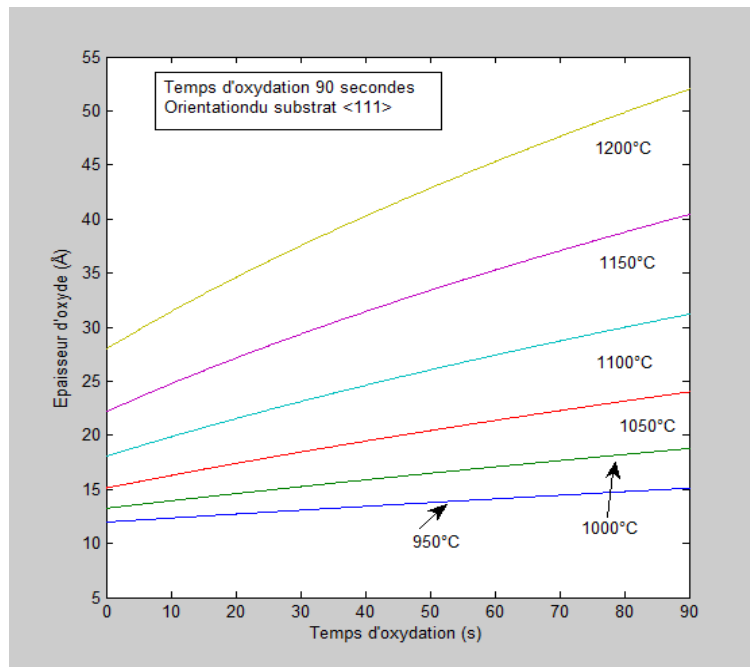


Figure III.6 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température et du temps d'oxydation : substrat orienté <111>, pendant 90 secondes.

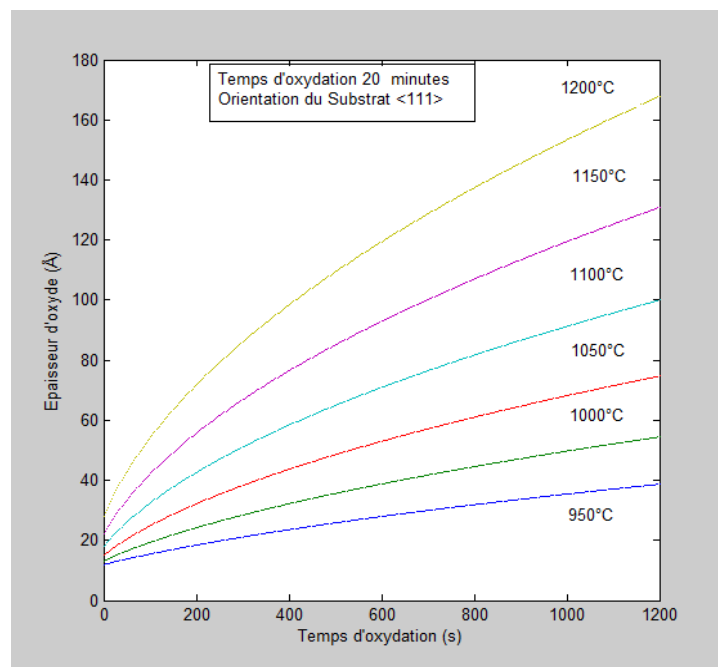


Figure III.7: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température et du temps d'oxydation : substrat orienté <111>, pendant 20 minutes.

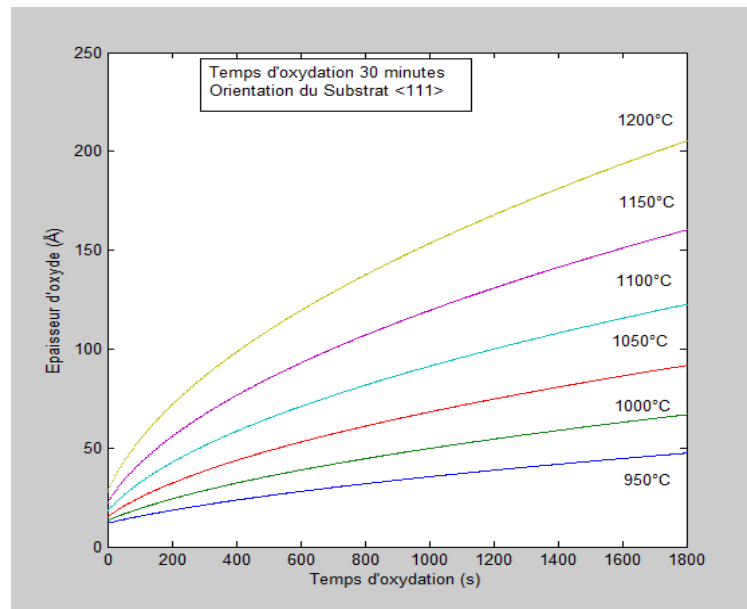


Figure III.8: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température et du temps d'oxydation : substrat orienté <111>, pendant 30 minutes.

L'allure des courbes obtenues, montre qu'il y a deux régimes : le régime linéaire et parabolique ; Pour des temps d'oxydation relativement faibles, on remarque que la variation de l'épaisseur d'oxyde est relativement linéaire, où la croissance est très rapide et l'oxyde est obtenu par la réaction en surface. Par ailleurs pour des oxydations de faible épaisseur, on doit tenir compte de la présence de l'oxyde natif ce qui correspond à une ordonnée à l'origine non nulle. Notons que, la croissance de l'épaisseur d'oxyde obtenu par oxydation sèche à des températures : 950°C, 1000°C et 1050°C, et pendant de courtes durées (60s et 90s) est pratiquement linéaire.

Pour des temps lents, la croissance de l'oxyde est obtenue par diffusion car la couche d'oxyde étant devenue importante. On remarque que les courbes obtenues pendant des durées d'oxydation 20min et 30min et à des températures élevées : 1100°C, 1150°C et 1200°C sont relativement paraboliques. L'autre point à souligner, est l'influence de l'orientation du substrat sur lequel on fait croître la couche d'oxyde. Sur la figure III.5, on voit clairement une légère différence entre les valeurs obtenues de l'épaisseur formée pour le substrat d'orientation cristallographique <100> et celui orienté <111>.

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle mathématique basé sur les équations de Deal et Grove, décrivant la cinétique d'oxydation thermique rapide, permettant la détermination de l'épaisseur d'oxyde formée durant les rampes de montée en température jusqu'à atteinte de la température réelle d'oxydation.

Le tracé de l'allure des constantes linéaire et parabolique, en fonction de la température d'oxydation et l'orientation cristallographique du substrat sur lequel on fait croître un oxyde, a confirmé les hypothèses énoncées par d'autres précédents chercheurs dans la littérature. Et, les courbes de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde ont confirmées aussi, les prédictions théoriques quant aux régimes de croissance linéaire et parabolique.

Conclusion générale

Le processus d'oxydation thermique rapide, constitue une étape importante dans le monde des sciences des matériaux et semi-conducteurs destinés à la microélectronique et plus précisément, les composants rapides et miniaturisés. Pour mieux comprendre les phénomènes impliqués durant ce processus, nous nous sommes intéressé dans ce travail, à l'estimation de l'épaisseur initiale d'oxyde formée durant la rampe de montée en température jusqu'à la valeur effective de température d'oxydation.

Pour cela, nous avons dans un premier temps commencé ce mémoire par des généralités sur le silicium, le dioxyde de silicium, le procédé d'oxydation, les fours d'oxydation et les oxydes existant.

Ensuite, on a donné une description détaillée de la cinétique d'oxydation expliquer par Deal et Grove, en donnant quelques propriétés du dioxyde de silicium. Enfin dans la dernière partie, nous avons décrit le modèle mathématique par le biais duquel, on a pu déterminé les valeurs des épaisseurs initiales sur une gamme de température allant de 950°C à 1200°C d'oxydation. Les résultats obtenus sont satisfaisants et vérifient les prédictions théoriques et hypothèses établies par d'autres auteurs. Néanmoins, il est à noter que, ce travail est réalisé par simulation et calcul théorique, reste à le vérifier pratiquement par des essais expérimentaux.

Références bibliographique

- [1] A. Bongiorno, « Simulation of atomistic processes during silicon oxidation », Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, France, (2003).
- [2] F. Marou, « Procédé thermique rapides : Etude de l'oxydation du silicium et de l'activation de l'impureté Bore implantée », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1990).
- [3] J. M. Dilhac, « Evolution des traitements thermiques rapides infra-rouges en microélectronique », Thèse de doctorat, Sciences appliquées, Toulouse, (1988).
- [4] J. Mager, « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail », 3^{ème} édition français, traduction de la 4^{ème} édition anglais, Genève, Bureau international du travail, Vol 4, (2002)
- [5] www.ilocis.org/fr/documents/ilo083.htm
- [6] Nirav D. Vora, « High Temperature Oxidation Of Silica Formers In Dissociated Oxygen », Graduate School of Vanderbilt University, France, (2009).
- [7] J. S. Liu, C. H. Kuan, S. C. Cha, W. L. Chuang, G. J. Gau and J. Y. Jeng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 3130 (2011)
- [8] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve and E. Garfunkel, « Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing structure, and its physical and electrical Limits », *Journal of Applied Physics* **909**, 2057 (2001)
- [9] C. J. Sofield and A. M. Stoneham, « Oxidation of silicon: the VLSI gate dielectric », *Semiconductor Science Technology* **10**, 215 (1995)
- [10] A. Hemeryck, « Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique », Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2008).

- [11] R. L. Rudnick, S. Gao, « Composition of the Continental Crust », Treatise on Geochemistry, vol. 3: The Crust, Elsevier, p. 48-53, (2005)
- [12] <https://www.aquaportail.com/definition-1764-oxydation.html>
- [13] B. E. Deal and A. S. Grove, «General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon», Journal of Applied Physics **36**, 3770 (1965)
- [14] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/ch7c.htm>
- [15] <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00245916/document>
- [16] M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, A. El Amrani, A. H. Ferhat, «Etude de l'effet passivant d'une couche SiO₂ sur la surface de silicium CZ type P», International Journal of scientific research & Engineering Technology(IJSET), vol.3, pp.103-105, Copyright-IPCO, (2015)
- [17] C. Monserie, C. Papadas, G. Ghibaud, C. Gounelle, P. Mortini, G. Pananakakis, « Correlation between negative bulk oxide charge and breakdown, modeling and new criteria for dielectric quality evaluation», proc. IEEE/Int. Rel. Phys. Symp, p.280, (1993)
- [18] M. SwariMajhi, «Growth and Characterizations of SiO₂ Thin Film on Silicon Substrate», Memoire de Master, Institut national de technologie, Rourkela, Orissa, India, (2013)
- [19] H. Ghembaza, A. Zerga et R. Saim « Effet de l'ajout d'une barrière oxydante SiO₂ avant la diffusion du phosphore dans les émetteurs des cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin », Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, Université Abou-BakrBelkaid de Tlemcen, (2011)
- [20] S. Dag, « Matériau et revêtements céramique multifonctionnel par PECVD et STS pour l'intégration de puissance haute température haute tension », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005)
- [21] H. Hidalgo, « Dépôt chimique en phase vapeur de couche d'aluminium dans un poste d'échanger micro-onde », Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003)

- [22] C. Sarantopoulos, « Photocatalyseurs a base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007)
- [23] R. Fabien, « Study of Thermal Oxidation of SiGe for Advanced CMOS FD-SOI Technologies », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Alpes, (2018)
- [24] Z. BABA AHMED, « Simulation Numérique d'un Four Recuit Rapide par Logiciel COMSOL », Mémoire de Master, Université de Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, (2015)
- [25] Pierre-Olivier Logerais, « Étude du chauffage d'un substrat de silicium dans un système thermique rapide (RTP : Rapid Thermal Process) », Thèse de doctorat, Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur, (2007)
- [26] B. Mattson, P. J. Timans, S. P. Tay, D. J. Devine, J. Kim, Proceedings on 9th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors-RTP, p. 13, (2001)
- [27] D. Vaufrey, « Réalisation de LED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003)
- [28] I. Saadeddin, «Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO_2 and In_2O_3 : ceramics and thin films'', Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2007)
- [29] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo-protection du polycarbonate », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2004)
- [30] S. J. Choo, B. C. Lee, S. M. Lee *et al.*, «Optimization of silicon oxynitrides by plasma-enhanced chemical vapor deposition for an interferometric biosensor», Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 19, pp. 7-9, (2009)

- [31] E. Cassan, P. G. Dollfus, S., and P. Hesto, «Calculation of direct tunneling gate current through ultra-thin oxide and oxide/nitride stacks in MOSFETs and H-MOSFETs», *Microelectronics Reliability*, Vol. 40, pp. 585–588, (2000)
- [32] Marwa Abdul Muhsien, Ibrahim R. Agool, A. M. Abaas and K. N. Abdalla, «Current transport in SiO₂ films grown by thermal Oxidation for metal-oxide semiconductor», *International Research Journal of Engineering Science, Technology and Innovation (IRJESTI)* Vol. 1(2), pp. 25-32, (2012)
- [33] [http://www.siliconfareast.com/SiO₂Si₃N₄.htm](http://www.siliconfareast.com/SiO2Si3N4.htm)
- [34] E. P. Gusev, and A. Vul, L.C. Feldman, E.P. Gusev, and Garfunkel, «Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices», eds. Garfunkel, E1-24, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1998)
- [35] R.H. Dennard, F.H. Gaensslen, H.N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. LeBlanc, «Design of Ion-Implanted MOSFET's with Very Small Physical Dimensions», *IEEE Journal of Solid-State Circuits* **9**, 256 (1974)
- [36] F. Rochet, B. Agius and S. Rigo, «An ¹⁸O Study of the Oxidation Mechanism of Silicon in Dry Oxygen», *Journal of the Electrochemical Society* **131**, 914(1984),
- [37] M. Liu, J. Peng, et al., « Modélisation bidimensionnelle de l'oxydation spontanée dans les nanofils de silicium et de tungstène », *Lettres Mécaniques Théoriques et Appliquées*, **6** (5), pp.195-199, (2016)
- [38] G. Gerlach and K. Maser, «A self-consistent model for thermal oxidation of silicon at low oxide thickness», *Advances in Condensed Matter Physics*, Article ID 7545632, 13 pages, (2016)
- [39] U. Hashim et al., « Comparison of Deal Grove Model growth rate with Dry thermal oxidation for process for ultra-thin Silicon Dioxide film », Conference paper, DOI: 10.1109/COBE.2015.7235905
- [40] P. J. Jorgensen, «Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation», *Journal of Chemical Physics* **37**, 874, (1962)

- [41] N. Cabrera and N. F. Mott, «Theory of the oxidation of metals», Reports and Progress in Physics **163**, (1949)
- [42] C.-J. Han and C. R. Helms, «Parallel Oxidation Mechanism for Si Oxidation in Dry O₂», Journal of the Electrochemical Society **134**, 1297, (1987)
- [43] H. Fukuda, M. Yasuda and T. Iwabuchi, “Kinetics of Rapid Thermal Oxidation of Silicon”, Journal of Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp.3436-3439
- [44] E. A. Irene, « Thermal oxidation of silicon: New experimental results and Models », Univesité de Northe Carolina, (1987)

Introduction générale

Chapitre I
GENERALITES

CHAPITRE II
L'OXYDATION THERMIQUE

CHAPITRE III
CINETIQUE DE CROISSANCE :
RESULTATS ET DISCUSSION

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES