

# L'OXYDATION THERMIQUE DU SILICIUM

**B. ROUSSET**

# PLAN

## I - DEFINITION DE L'OXYDATION THERMIQUE DU SILICIUM

- Réaction chimique
- Utilisation du  $\text{SiO}_2$

## II - PRINCIPE DE L'OXYDATION

- Mécanismes d'oxydation
- Définition des différents flux
- Cinétique d'oxydation, loi générale
- Cas particuliers : temps courts, temps longs

## III - LES DIFFERENTS MODES D'OXYDATION

- Oxydation sous  $\text{O}_2$
- Oxydation sous  $\text{H}_2\text{O}$

## **PLAN (suite)**

**IV - FACTEURS MODIFIANT LA VITESSE D'OXYDATION**

**V - LE MASQUAGE**

**VI - QUALITE DE L'INTERFACE Si/SiO<sub>2</sub> ET PIEGES DANS L'OXYDE -  
REMEDES**

**VII - CARACTERISATION DE L'OXYDE**

**VIII - TECHNIQUES D'OXYDATION**

**IV - PROBLEMES TECHNIQUES**

**VI - NOUVEAUX ENJEUX**

# L'OXYDATION THERMIQUE DU SILICIUM

## REACTION CHIMIQUE

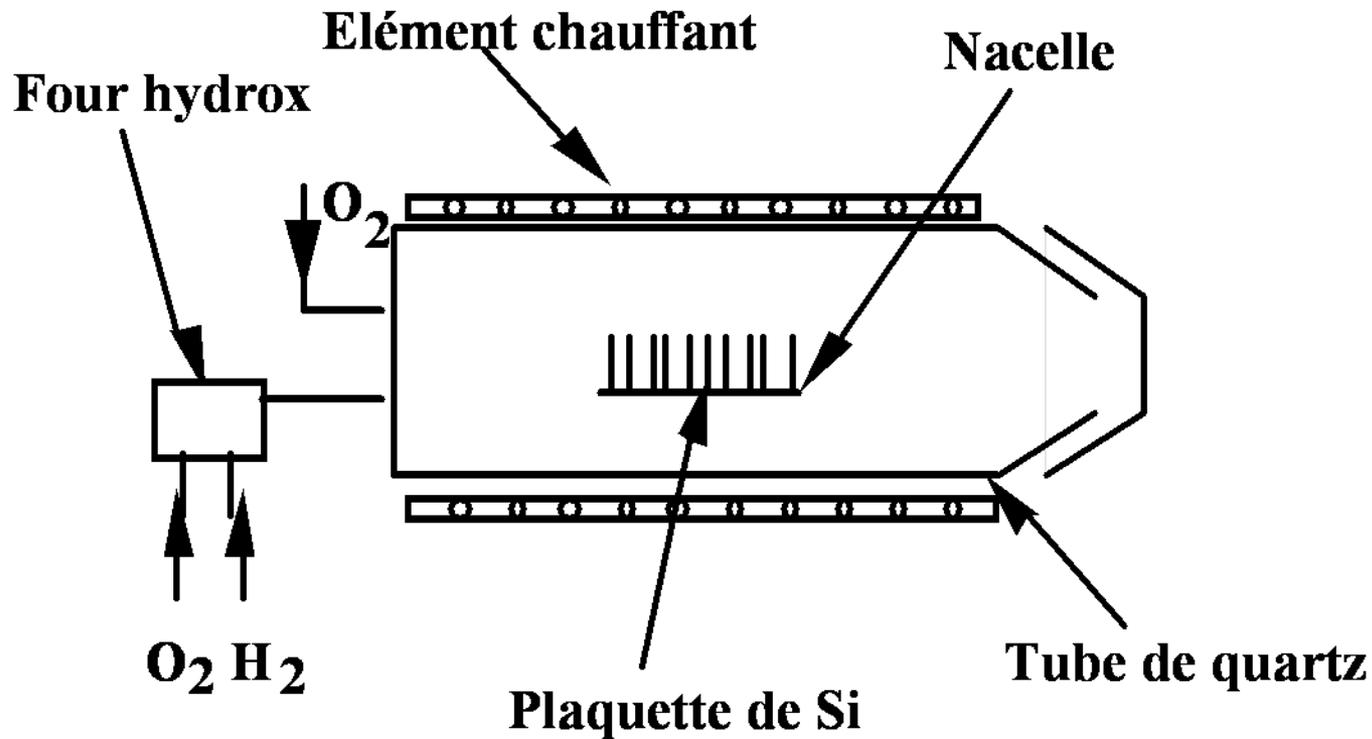
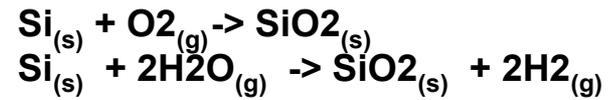


Fig. 1 : Tube d'oxydation standard

Tableau 1 : Caractéristiques du SiO<sub>2</sub>

Dc Resistivity ( $\Omega$ -cm), 25°C	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup>
Density ( g /cm <sup>3</sup> )	2.27
Dielectric Constant	3.8 - 3.9
Dielectric Strength ( V /cm)	5-10x10 <sup>6</sup>
Energy Gap (eV)	~8
Etch rate in Buffered HF ( $\text{Å}$ /min)	1000
Infrared Absorption Peak	9.3
Linear Expansion Coefficient (cm /cm°C)	5.0x10 <sup>-7</sup>
Melting Point (°C)	~1700
Molecular Weight	60.08
Molecules /cm <sup>3</sup>	2.3x10 <sup>22</sup>
Refractive Index	1.46
Specific Heat (J /g°C)	1.0
Stress in film on Si (dyne /cm <sup>2</sup> )	2 - 4x10 <sup>9</sup> compression
Thermal Conductivity (W/cm°C)	0.014

## CARACTERISTIQUES DU SiO<sub>2</sub>

- **Isolant**      **Champ de claquage E = 10 x 10<sup>6</sup> V/cm**  
                   **(Champ de claquage du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E = 6 - 10 x 10<sup>6</sup> V/cm)**
- **Formation par interaction du Si et de l'O<sub>2</sub>**
- **Possibilité d'obtenir des couches très minces (40 Å) (de 40 Å à 1 à 2 µm)**
- **Attaque très sélective SiO<sub>2</sub>/Si par l'acide fluorhydrique**

## UTILISATION DU SiO<sub>2</sub>

### en tant que diélectrique

- oxyde tunnel (60-100 Å)
- capacités (150-500 Å)
- grilles de transistors MOS (50-500 Å)

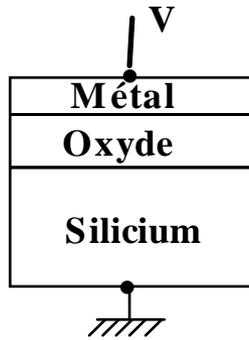


Figure 2 : Capacité MOS

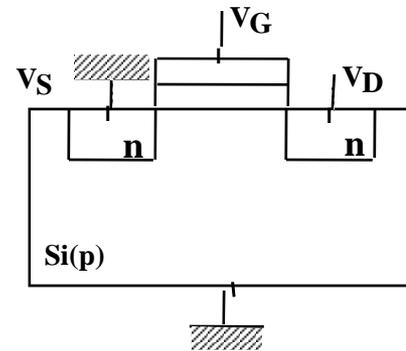


Figure 3 : Transistor MOS

- isolation entre composants Procédé LOCOS
- oxyde de champ (3000-10000 Å)

### en tant que matériau

- masquage de dopants (2000-5000 Å)
- passivation de surface (2000-5000 Å) (CVD)

# MECANISMES D'OXYDATION

## Croissance de l'oxyde à partir de l'interface

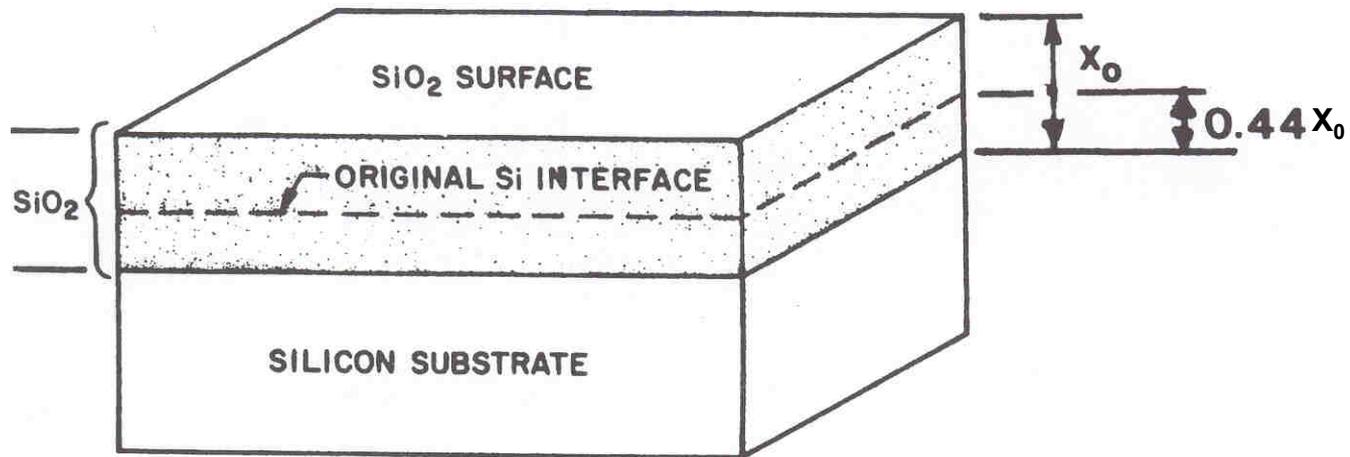


Fig. 4 : Modèle d'oxydation thermique (1)

## PARAMETRES DE LA REACTION DE SURFACE

- **Température**

- **Apport d'espèces oxydantes**

Dépend . du coefficient de diffusion des espèces dans l'oxyde  
. de leur solubilité (la vapeur d'eau est environ 600 fois plus soluble que l'oxygène dans le SiO<sub>2</sub>)  
. de la pression du gaz oxydant

- **Potentiel de surface ou énergie de surface**

Dépend . de l'orientation cristalline  
. de la concentration d'atomes dopants dans le silicium  
. de l'état de surface de la plaquette (préoxydation, nettoyage)

# CINETIQUES D'OXYDATION MODELE DE DEAL ET GROVE

**But:** Trouver la relation existant entre l'épaisseur du SiO<sub>2</sub> qui croît et les différents paramètres tels que la température, la durée de l'oxydation, la pression et le débit de l'oxygène introduit dans le tube.

• Transfert des espèces oxydantes

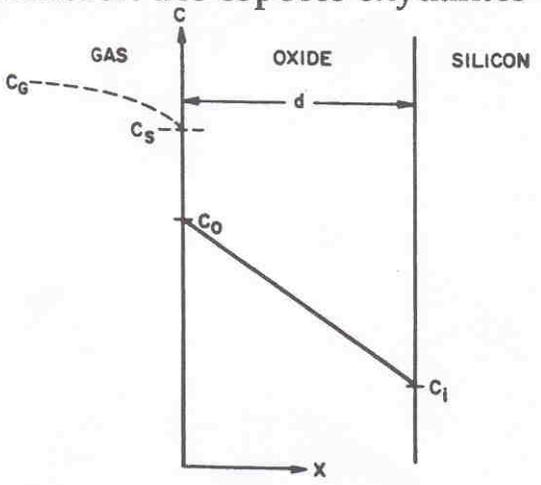


Fig. 5 : Croissance du SiO<sub>2</sub> par oxydation

Définition des différents flux

$$F_1 = h_g(C_G - C_S) \quad (1)$$

**h<sub>g</sub>:** coefficient de transfert de masse  
**C<sub>G</sub>:** concentration des espèces oxydantes dans le gaz

**C :** concentration des espèces oxydantes à la surface de l'oxyde

$$F_2 = -D(C_O - C_I)/x_o \quad (2)$$

**D :** coefficient de diffusion des espèces oxydantes dans l'oxyde

**C<sub>i</sub> et C<sub>o</sub> :**  
 concentration des espèces oxydantes à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et à la surface de l'oxyde

**x<sub>o</sub> :** épaisseur de l'oxyde en croissance

$$F_3 = K_s C_I \quad (3)$$

**K<sub>s</sub> :** taux de réaction à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>

**Flux:** Nombre d'atomes ou de molécules traversant une surface unitaire par unité de temps (nombre/cm<sup>2</sup>sec)

# CINETIQUES D'OXYDATION

Conditions à satisfaire pour le régime permanent

$$F1=F2=F3 \quad (4)$$

Solutions

$$X^2+AX=B(t+\zeta) \quad (5)$$

$\zeta$  : facteur pour prendre en compte l'épaisseur à  $t=0$

$$A=2D(1/K_s + 1/h) \quad (6)$$

$$B=2DC^*/N_1 \quad (7)$$

$h$  : coefficient de transfert de masse relié à  $h_g$  ( $h=h_g/HkT$ )

$C^*$  : concentration d'espèces oxydantes à l'équilibre dans l'oxyde

$$C^*=HP_g$$

$H$  : constante de la loi de Henry

$N_1$ : nombre de molécules oxydantes par unité de volume d'oxyde

## CAS PARTICULIERS (1)

Temps courts

$$X = B/A(t + \zeta) \quad (8) \text{ linéaire}$$

Temps longs

$$X = \sqrt{Bt} \quad (9) \text{ parabolique}$$

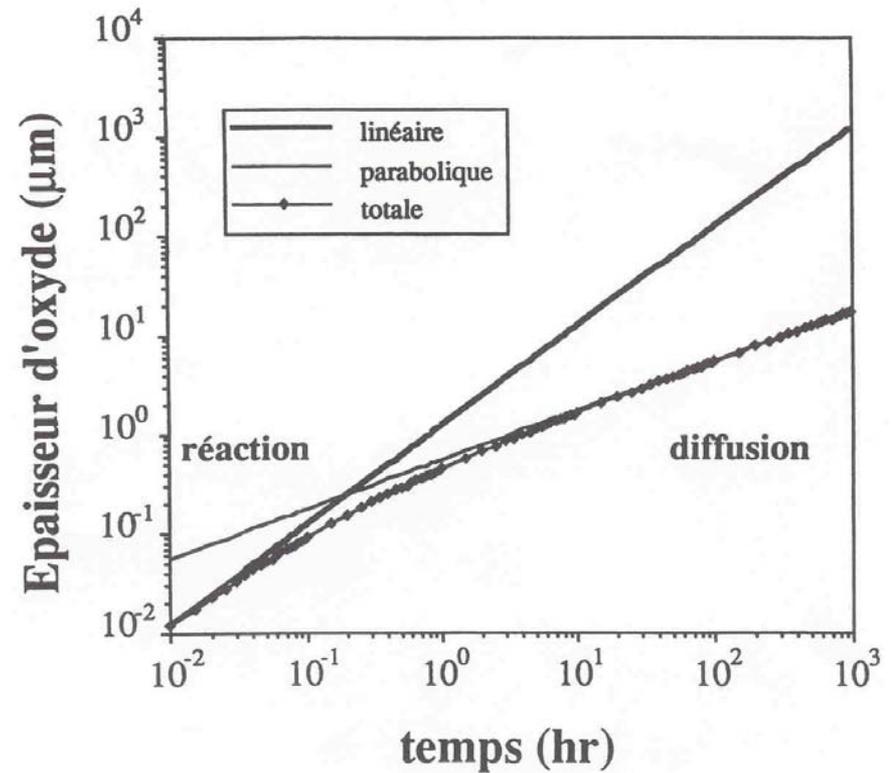


Fig. 6 : Oxydation pyrogénique de Si <111> à 1000°C [2]

## CAS PARTICULIERS (2)

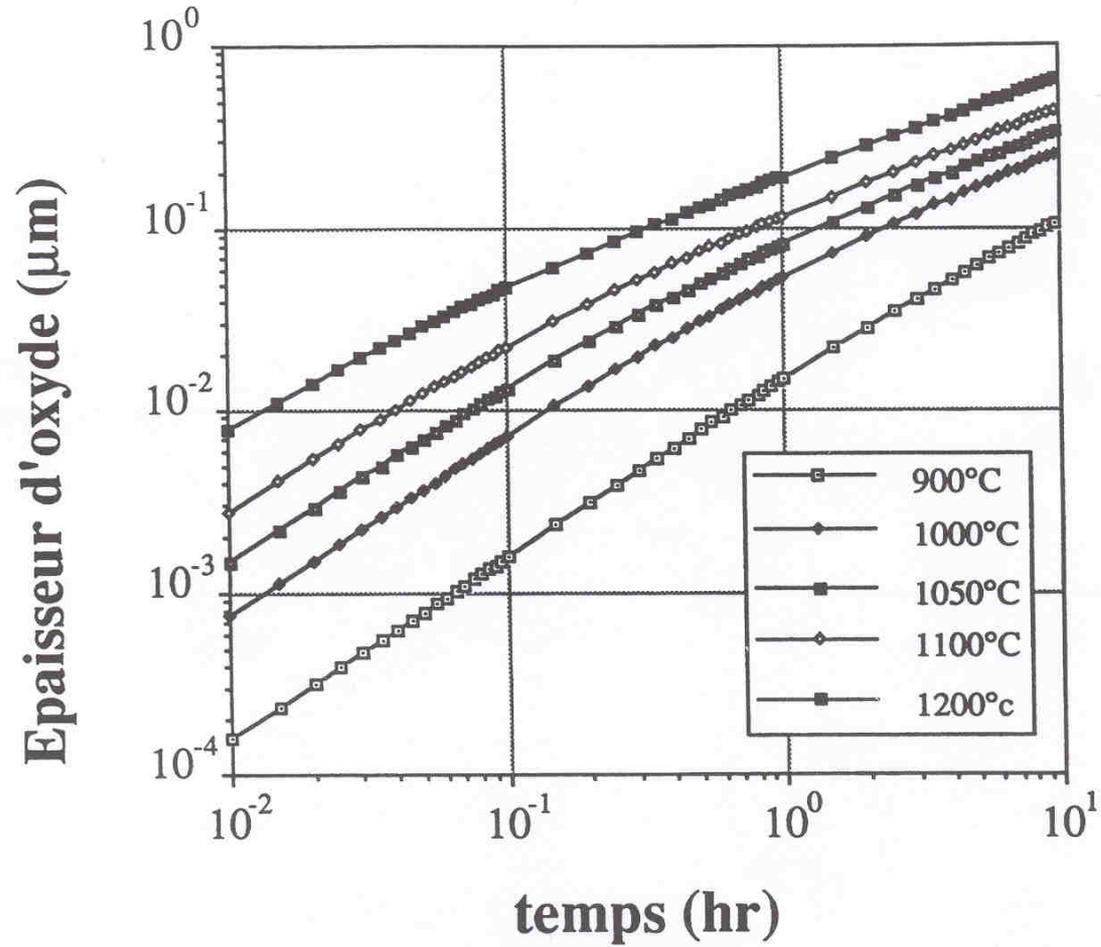


Fig. 7 : Oxydation sous  $\text{O}_2$  sec de Si <111> [2]

**CAS  
PARTICULIERS (3)**

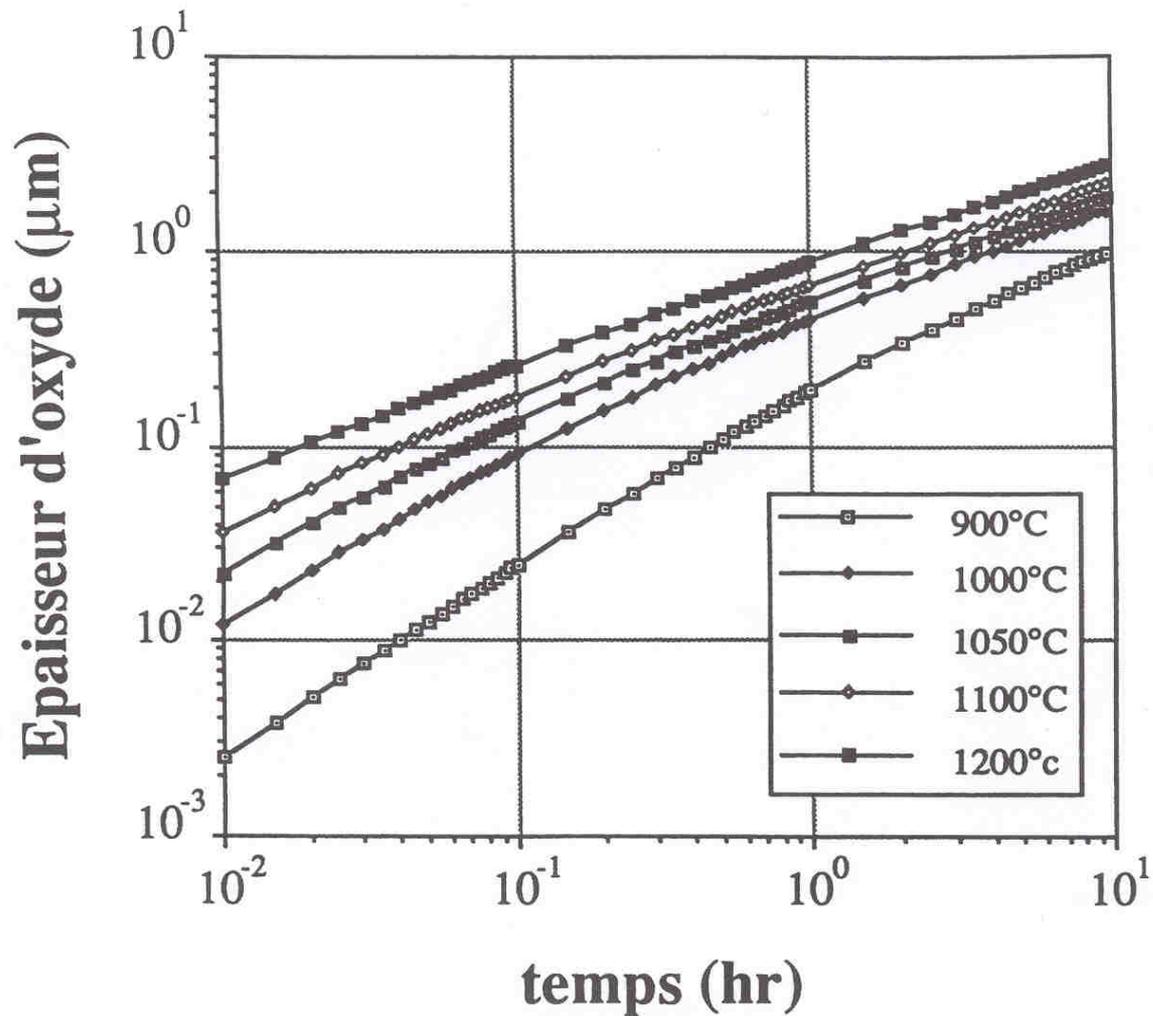


Fig. 8 : Oxydation pyrogénique de Si <111> [2]

**Conséquence: Réseau du silicium fragilisé d'où augmentation du coefficient de diffusion de plusieurs matériaux dans le réseau  
H2O considéré comme une impureté pendant une oxydation sèche (pureté des gaz-test à 1ppm)**

## MODELES D'OXYDATION [4] [5]

Modèle	Nbre d'esp. ox.	Nature d'oxyde	Cte parabol.	Cte linéaire
<b>D &amp; G (1965)</b>	1	Homogène	B	B/A
<b>Han &amp; Helms (1986)</b>	2	Homogène	B <sub>1</sub>	(B/A) <sub>1</sub>
			B <sub>2</sub>	(B/A) <sub>2</sub>
<b>Naïto &amp; Al (1986)</b>	1	Bicouche d ; (-V <sub>0</sub> )	Variables B*, B** et (B/A)*, (B/A)**	
<b>Massoud (1985)</b>	1	Homogène à T <sub>OX</sub> donnée	2 domaines de Température T <sub>OX</sub> = 1000°C, W <sub>OX</sub> = 1000Å	

## **FACTEURS MODIFIANT LA VITESSE D'OXYDATION**

- **Orientation cristalline**
- **Les dopants**
- **La vapeur d'eau**
- **Le chlore**
- **La pression**
- **Le plasma et les photons**

# INFLUENCE DE L'ORIENTATION CRISTALLINE

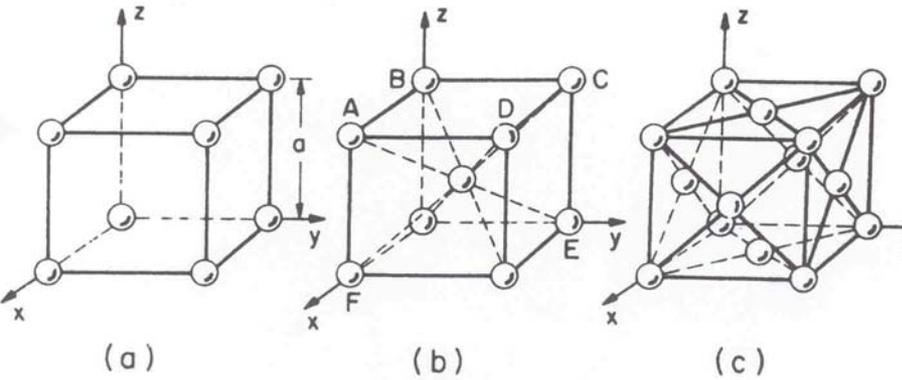


Fig. 10a : Cubique simple - Fig. 10b : Cubique centré - Fig. 10c : Cubique à face centrée [1]

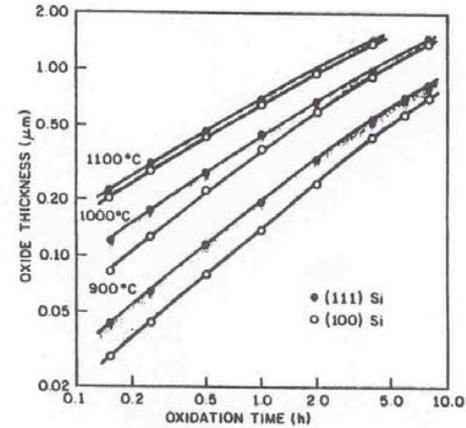


Fig. 9 : Epaisseur d'oxyde de silicium en fonction du temps d'oxydation sous une pression partielle de 640 t d'H<sub>2</sub>O [1]

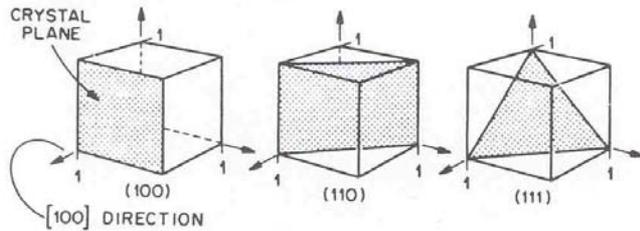


Fig. 11 : Indices de Miller de plans remarquables dans un cristal cubique

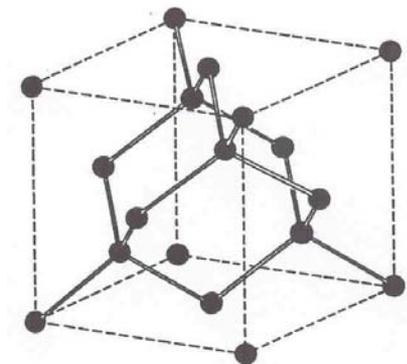


Fig. 12 : Structure diamant

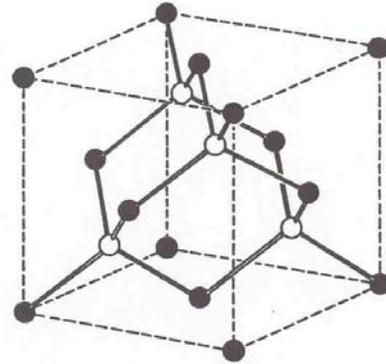


Fig. 13 : Structure Blende



Fig. 14 : Structure du réseau de Si

Exemple 1 : La cinétique d'oxydation augmente si le silicium est dopé au bore

**INFLUENCE  
DES  
DOPANTS  
SUR LA  
CROISSANCE  
D'OXYDE**

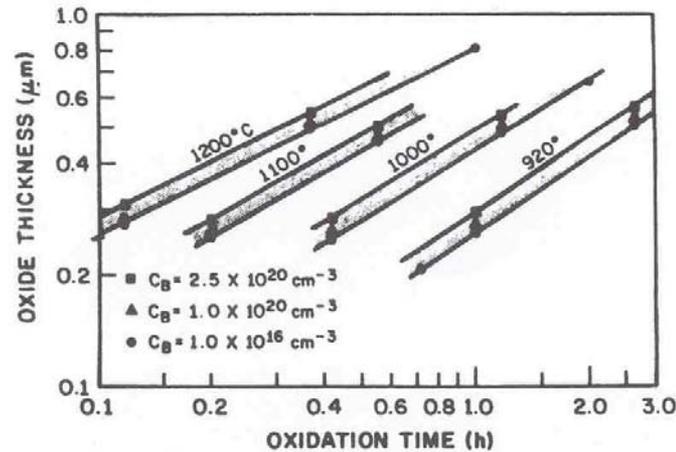


Fig. 15 : Epaisseur d'oxyde de silicium en fonction du temps d'oxydation en oxygène humide (95°C H<sub>2</sub>O) pour des plaquettes de silicium dopées bore [1]

Exemple 2 : Idem pour le phosphore mais uniquement à basse température (vitesse linéaire, faible épaisseur d'oxyde)

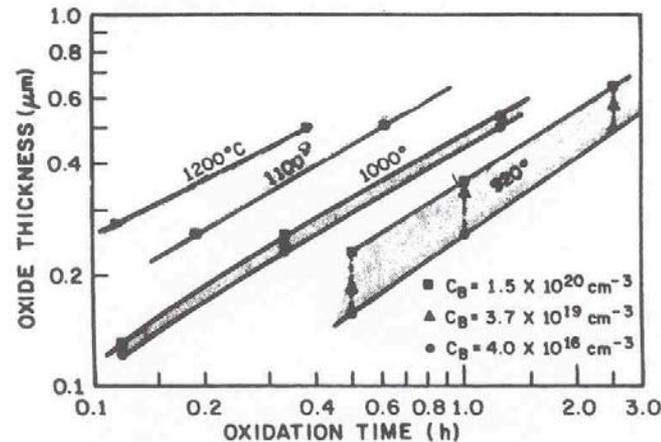


Fig. 16 : Epaisseur d'oxyde de silicium en fonction du temps d'oxydation en oxygène humide (95°C H<sub>2</sub>O) pour des plaquettes de silicium dopées phosphore [1]

# INFLUENCE DE L'OXYDATION SUR LA REDISTRIBUTION DE DOPANTS

Coefficient de ségrégation  $m$ :

Rapport de la concentration des dopants dans le Si sur la concentration des dopants dans le SiO<sub>2</sub>

$m < 1$  L'oxyde absorbe les dopants  
Cas du bore

$m > 1$  L'oxyde rejette les impuretés  
Cas du phosphore, arsenic

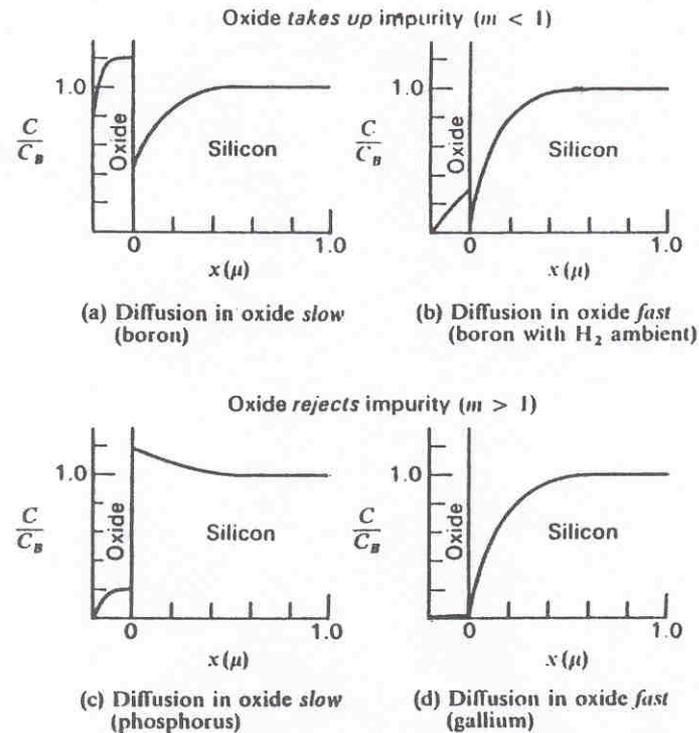


Fig. 17 : Effet de l'oxydation thermique du silicium sur le coefficient de ségrégation des impuretés à l'interface Si/SiO<sub>2</sub> : (a) diffusion lente dans l'oxyde,  $m < 1$  (bore) ; (b) diffusion rapide dans l'oxyde,  $m < 1$  (bore dans une atmosphère d'H<sub>2</sub>) ; (c) diffusion lente dans un oxyde,  $m < 1$  (phosphore) ; (d) diffusion rapide dans l'oxyde,  $m > 1$  (gallium) [1]

## **INFLUENCE DU CHLORE**

**Avantage du mélange O<sub>2</sub> +Cl**

**Augmente la cinétique d'oxydation**

**Réduit le nombre de charges mobiles dans le SiO<sub>2</sub>**

**Augmente la durée de vie des porteurs minoritaires dans le silicium**

**Réduit le nombre des défauts dans l'oxyde ce qui augmente la tension de claquage**

**Réduit la densité de charges fixes à l'interface**

**Réduit les défauts d'empilement dans le Silicium**

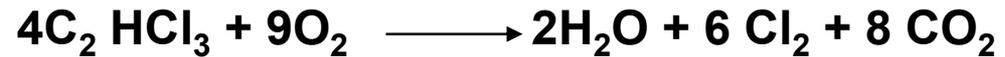
**Sources de Cl: (HCl, Cl<sub>2</sub>, TCE, TCA, T-DCE)**

**Attention: Attaque anisotropique du Si, si débit d'O<sub>2</sub> faible**

# SOURCES DE Cl

## Réactions chimiques

Trichloroéthylène



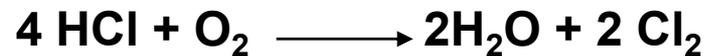
Dichloroéthane



Trans - trichloroéthylène



HCl



## INFLUENCE DU CHLORE

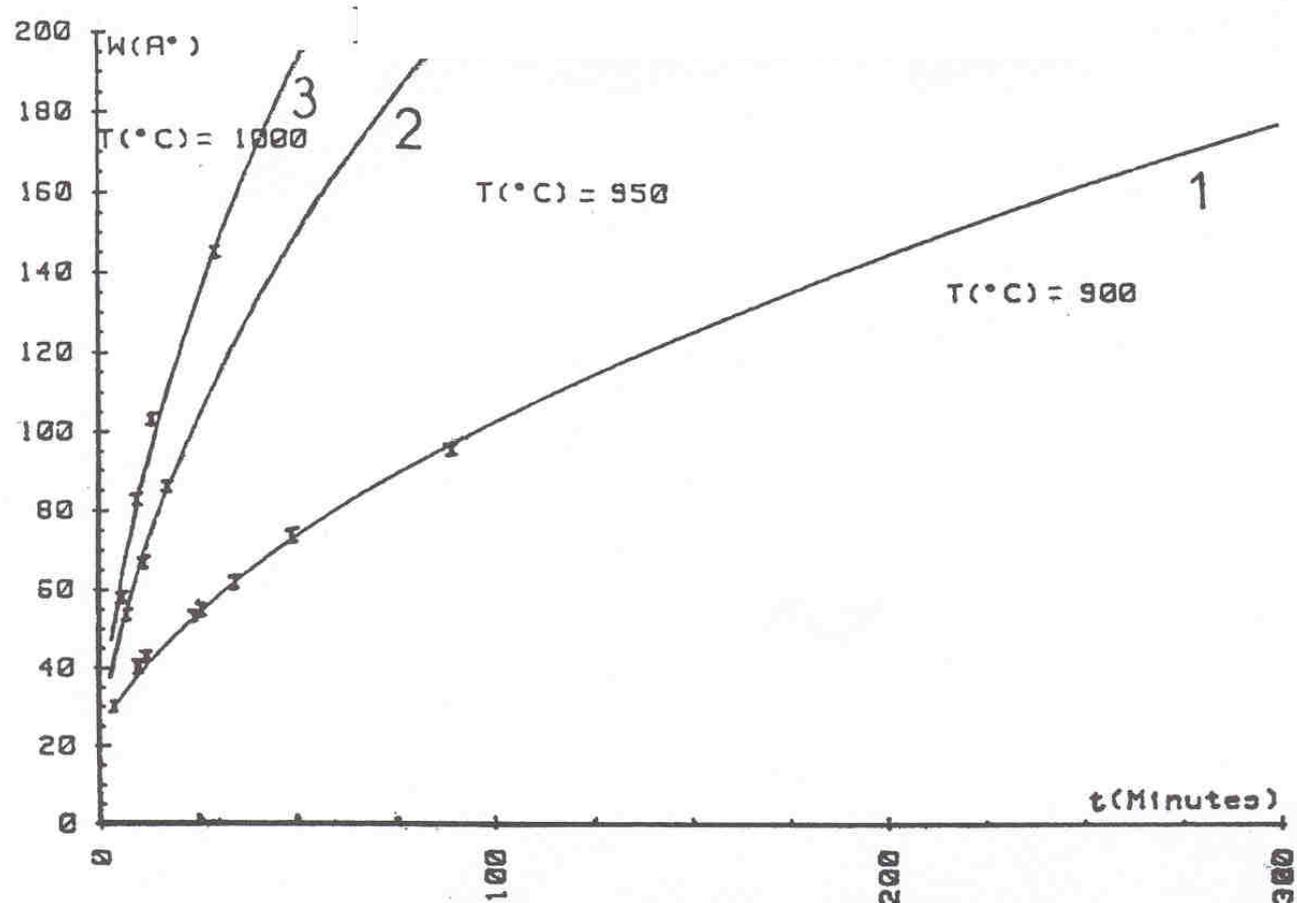


Fig. 18 : Cinétiques d'oxydation 2 % Hcl pour 3 températures :  $900^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  (Si  $\langle 100 \rangle$ , type P,  $P_{\text{O}_2} = 0.1$ ) [3]

## INFLUENCE DU CHLORE

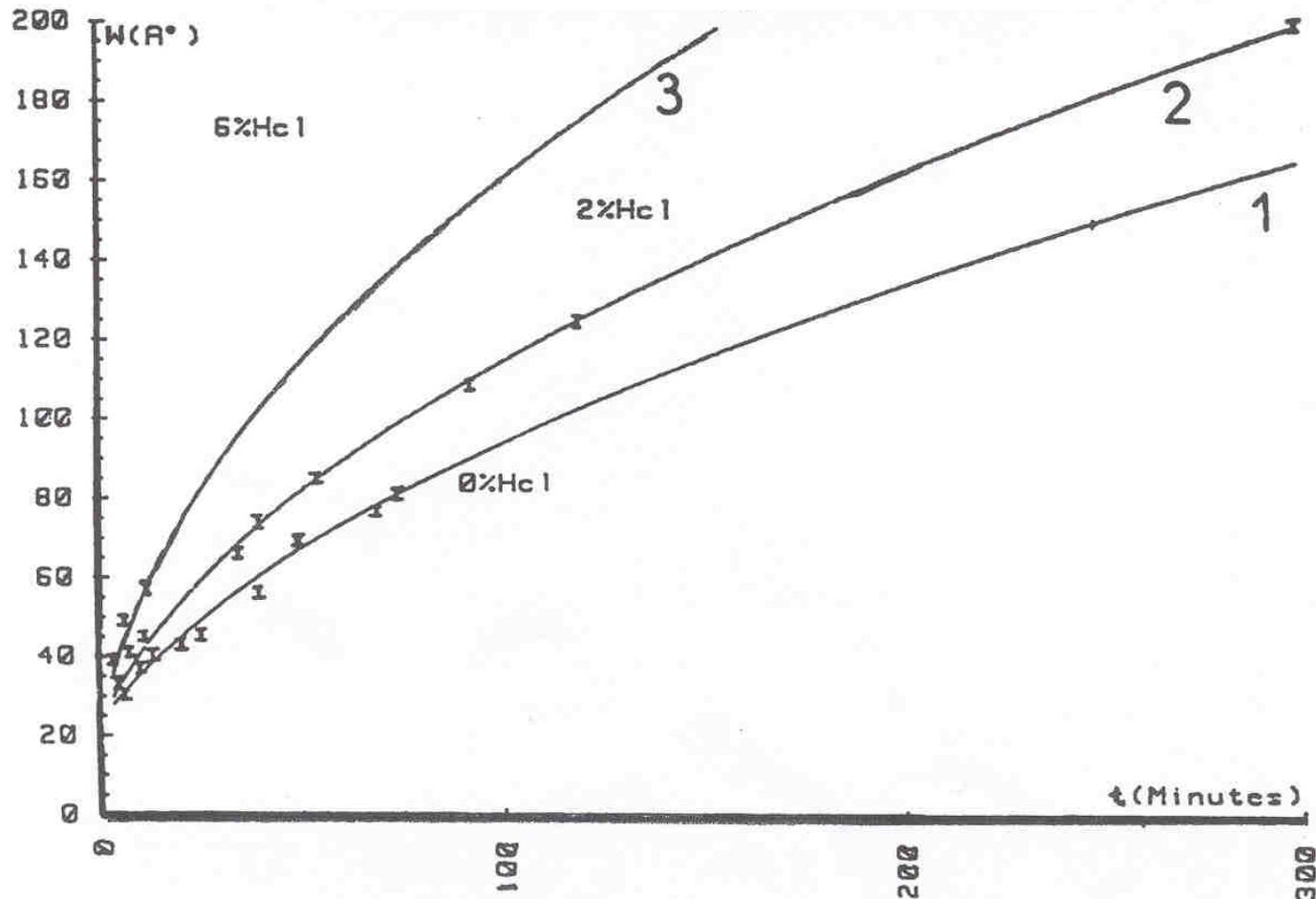


Fig. 19 : Cinétiques d'oxydation 900°C pour 3 pourcentages Hcl : 0 %, 2 %, 6 %  
(Si <100>, type P,  $P_{O_2} = 0.1$ ) [3]

## INFLUENCE DE LA PRESSION

Intérêt: Croissance de  $\text{SiO}_2$  sans redistribution importante des impuretés (température faible)

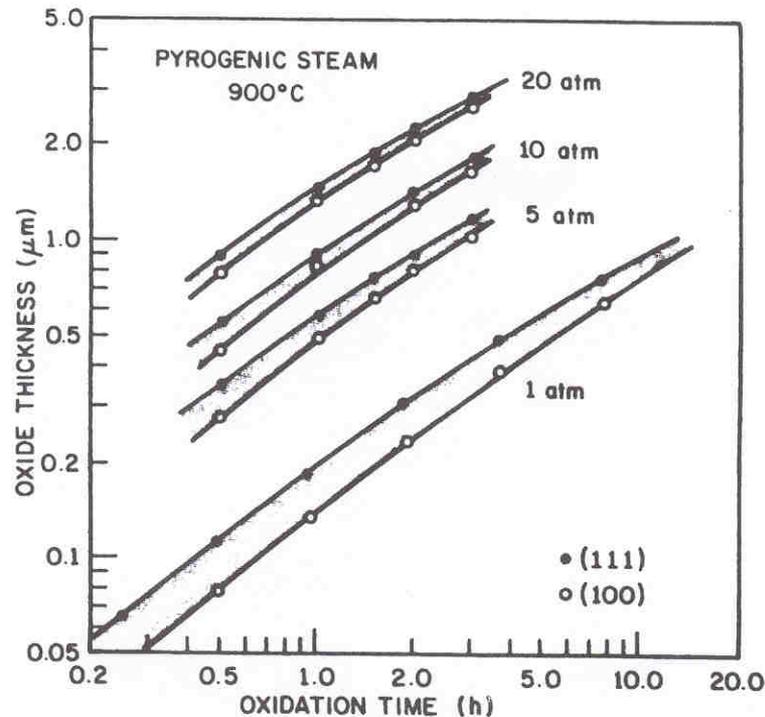


Fig. 20 : Epaisseur d'oxyde de silicium en fonction du temps d'oxydation à différentes pressions d'oxydation pyrogénique à 900°C

## INFLUENCE DU PLASMA ET DES PHOTONS:

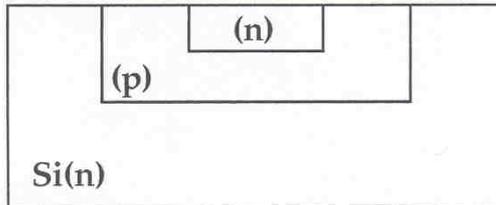
Plasma d' $\text{O}_2$ ; Cinétique d'oxydation augmentée mais présence d'impuretés; Diélectrique de mauvaise qualité

Chauffage de plaquette par des lampes (Conséquence: Technique des oxydations rapides(RTP))

# MASQUAGE DE DOPANTS

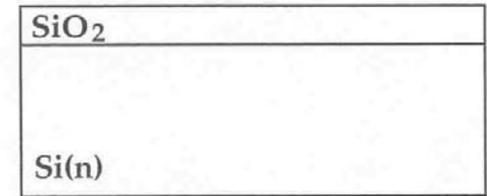
## Exemple: Fabrication d'un transistor NPN

- Structure finale désirée (Fig. 21)

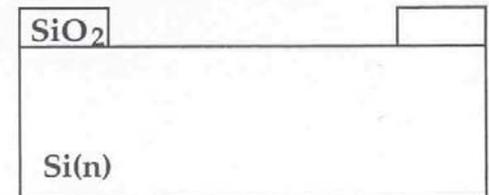


**Nécessité de connaître l'épaisseur d'oxyde suffisante pour masquer certaines zones de Si. Attaque de l'oxyde thermique du Silicium par l'acide fluorhydrique très sélective**

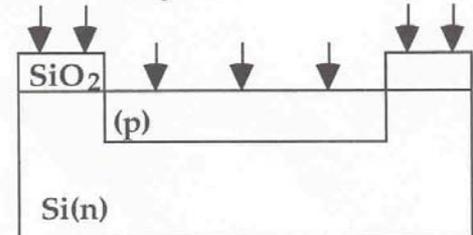
- 1 - Oxydation (Fig. 22)



- 2 - Photogravure et attaque du SiO<sub>2</sub> (Fig. 23)



- 3 - Diffusion ou implantation (Fig. 24)



# MASQUAGE DE DOPANTS

Table 2 : Diffusion coefficients in SiO<sub>2</sub> and Si of the common dopants [1]

Dopant	SiO <sub>2</sub> D (900°C) cm <sup>2</sup> /sec	Si D <sub>i</sub> (900°C) cm <sup>2</sup> /sec*
Boron	2.2x10 <sup>-19</sup> - 4.4x10 <sup>-16</sup>	~ 1.5x10 <sup>-15</sup>
Gallium	1.3x10 <sup>-13</sup>	~ 6x10 <sup>-14</sup>
Phosphorus	9.3x10 <sup>-19</sup> - 7.7x10 <sup>-15</sup>	~ 4x10 <sup>-17</sup>
Arsenic	4.8x10 <sup>-18</sup> - 4.5x10 <sup>-19</sup>	~ 2x10 <sup>-16</sup>
Antimony	3.6x10 <sup>-22</sup>	~ 8x10 <sup>-17</sup>

\* These are estimated values for intrinsic diffusion, the values for extrinsic diffusion are higher.

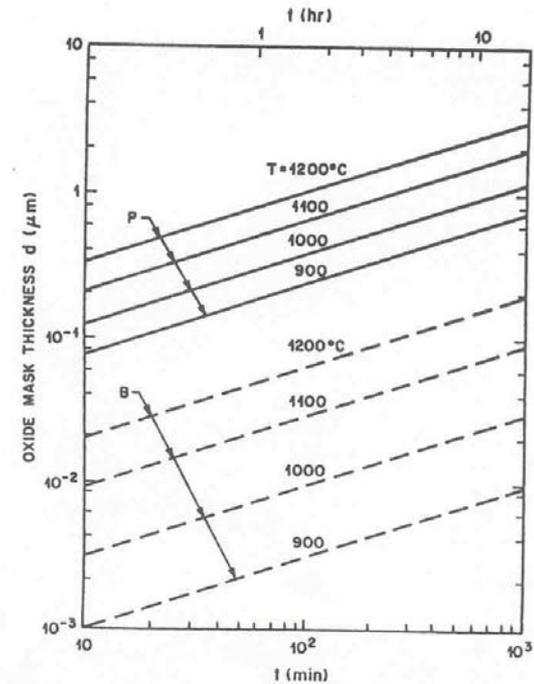


Fig. 25 : Epaisseur d'oxyde minimale nécessaire pour masquer le silicium pendant une diffusion de bore et de phosphore en fonction de la durée et de la température de diffusion [1]

## QUALITE DE L'INTERFACE Si/SiO<sub>2</sub>

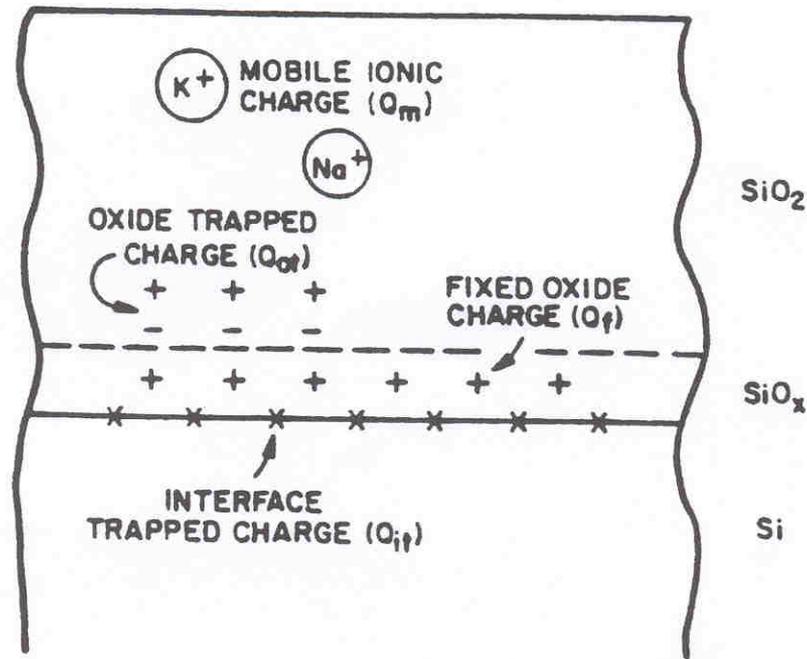


Fig. 26 : Terminologie standard pour la désignation des charges dans l'oxyde de silicium obtenu par oxydation thermique [1]

## CHARGES ET SiO<sub>2</sub> (1)

$Q_{it}$  : Charges d'interface (nombre/cm<sup>2</sup>eV) Peuvent changer d'état. Dépendent de la nature et de la température d'oxydation, de l'orientation cristalline du substrat .

$Q_{it}$  : ↓ , si T ↑ , <100>

Remèdes: Recuit après métallisation (Al) à basse température sous gaz N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

## CHARGES ET SiO<sub>2</sub> (2)

$Q_f$ : charges fixes dans l'oxyde (nombre/cm<sup>2</sup>)

Situées dans les premiers 35Å de SiO<sub>2</sub> (zone de transition entre le Silicium et le SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>)

Ne changent pas d'état (prédominance positive)

Modifie la tension de seuil des transistors MOS

Dépendent de la nature et de la température de l'oxydation, de l'orientation cristalline, de la vitesse de refroidissement et du gaz utilisé pendant cette étape.

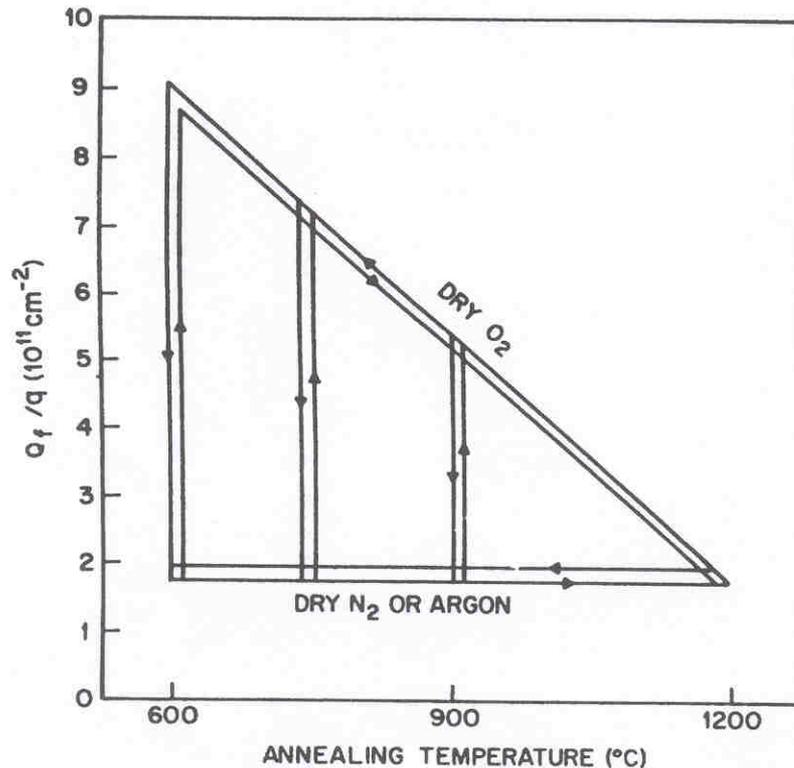


Fig.27: Densité de charges fixes dans l'oxyde en fonction de la température du recuit pour des durées d'une heure au maximum (Triangle de Grove) [1]

## CHARGES ET SiO<sub>2</sub> (3)

**Q<sub>m</sub>: charges mobiles (nombre/cm<sup>2</sup>)**

**Dues à la présence de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>**

**Situées à l'interface métal, polysilicium/oxyde ou à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>**

**Dépendent essentiellement de la propreté de l'oxydation, du four (nettoyage du tube: 6% d'HCl dans l'O<sub>2</sub> à 1150°C pendant 4H), des produits chimiques, de l'ambiance oxydante, du matériau de la grille, de la manipulation de la plaquette, de la présence de résidus de résine**

**Entraîne une dérive de la tension de seuil**

**ex: Pour un oxyde de 250Å°**

**10<sup>10</sup>cm<sup>-2</sup> dérive de 0.1V**

**10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup> dérive de plusieurs volts**

**Passivation (PSG (phosphosilicate glass)) recommandée car la contamination peut survenir aussi après la fabrication**

**Flash phosphore**

## CHARGES ET SiO<sub>2</sub> (4)

**Q<sub>ot</sub>: charges dans l'oxyde**

**Pièges associés avec les défauts dans l'oxyde**

**Pièges qui peuvent se charger quand des électrons ou des trous sont introduits dans l'oxyde**

**L'exposition à des rayonnements entraîne la création de ces charges**

**( Evaporation par faisceau d'électron, pulvérisation, gravure plasma, insolation par faisceau d'électrons ou par rayons X, implantation ionique)**

**Remèdes: recuits similaires à ceux utilisés pour réduire le Q<sub>it</sub>**

# CARACTERISATION

## Epaisseur

optique	couleur spectrométrie ellipsométrie
physique	profilomètre microsection + MEB
chimique	temps d'attaque (HF)
électrique	C(V)

## Charges et Tension de claquage

C(V) → charges fixes  
charges mobiles

## LA CAPACITE MOS

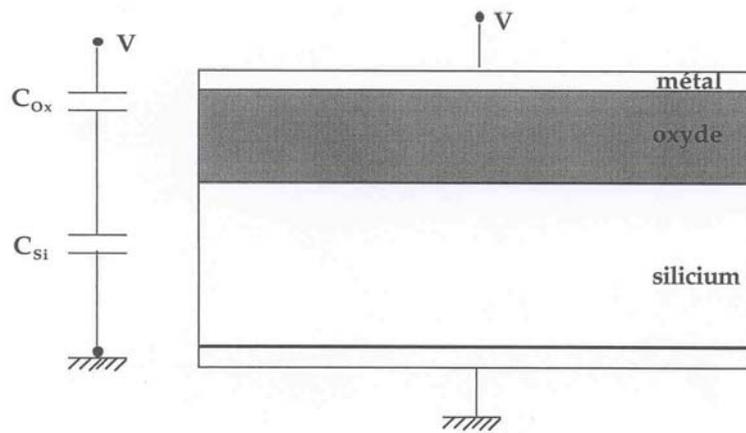


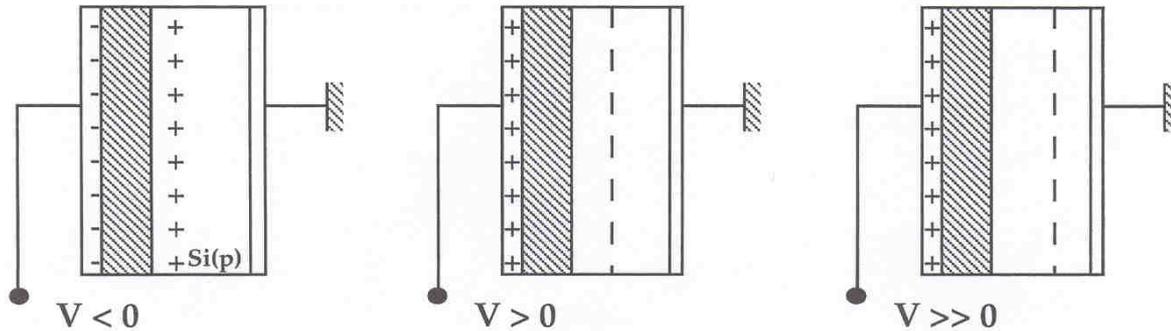
Fig. 28 : La capacité MOS

Capacité de l'oxyde : 
$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{e_{ox}}$$

Capacité mesurée : 
$$C = \frac{C_{ox} \cdot C_{Si}}{C_{ox} + C_{Si}}$$

# MESURE DE LA CAPACITE MOS: C(V)

Fig. 29 : Répartition des charges en fonction de la tension appliquée



**Accumulation :**  
La zone accumulée du Si est considérée comme une armature métallique

**Déplétion :**  
La région dépeuplée croît en créant une capacité  $C_{dep}$

**Inversion :**  
La région dépeuplée est maximale

$$C = \frac{C_{ox}}{\sqrt{1 + \frac{2(V_g - V_{fb})C_{ox}^2}{qNa\epsilon_{Si}\epsilon_{ox}}}}$$

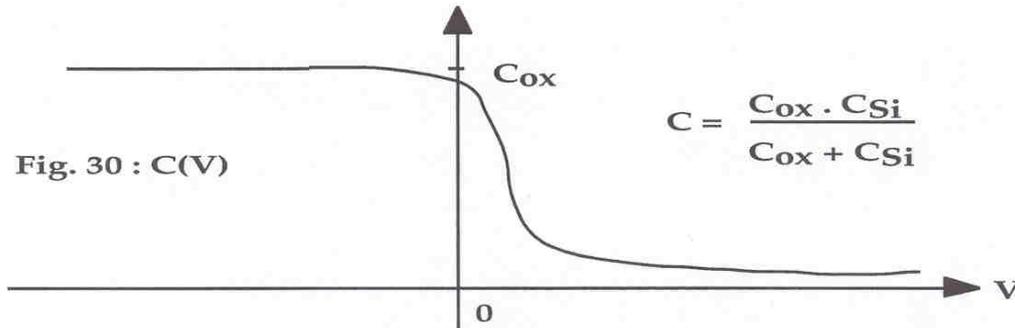


Fig. 30 : C(V)

$$C = \frac{C_{ox} \cdot C_{Si}}{C_{ox} + C_{Si}}$$

$$V_{fb} = f(\phi_{MS}, E_{FSC}, E_c)$$

Régime d'accumulation : Régime de déplétion :

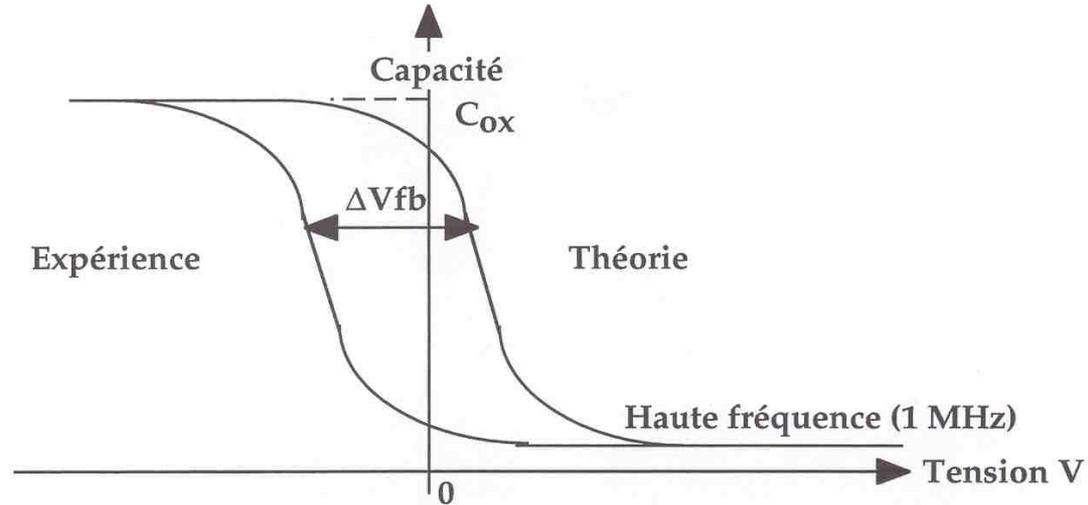
Régime d'inversion :

$$C = C_{ox}$$

$$C_{Si} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{Si}}{W_{dep}}$$

$$C_{Si} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{Si}}{W_{dep}^{max}}$$

# DETERMINATION DES CHARGES FIXES DANS L'OXYDE



$\Delta V_{fb}$  permet d'évaluer les charges fixes dans l'oxyde :

$$\Delta V_{fb} = -\frac{Q_f}{C_{ox}}$$

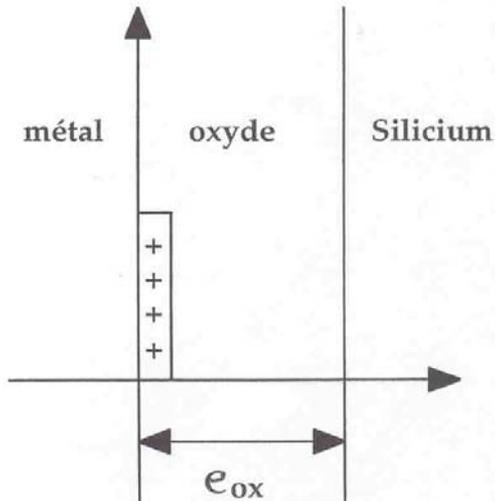
# DETERMINATION DE LA CHARGE DUE AUX IONS MOBILES

Déplacement des ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{C}_s^+$ ) sous polarisation ( $\pm 30 \text{ V}$ ) à haute température ( $250^\circ \text{ C}$ ).

Ce traitement a pour but de déplacer les ions mobiles (sous l'action conjuguée de la polarisation continue et de la diffusion thermique) au niveau de l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  de manière à ce qu'ils puissent être pris en compte dans la courbe  $C(V)$ .

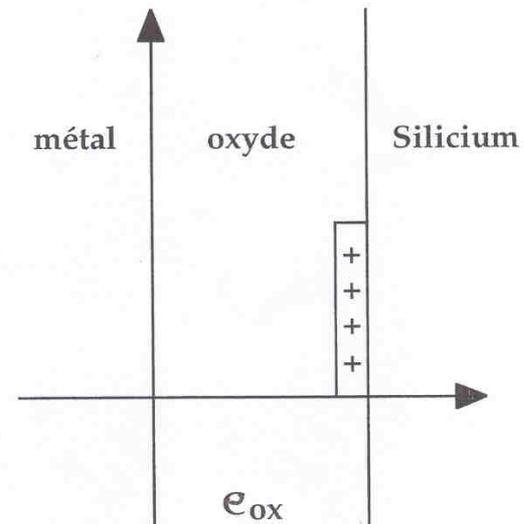
$250^\circ \text{ C}, -30\text{v}$

Décalage nul



$250^\circ \text{ C}, +30\text{v}$

Décalage maximal



# APPLICATION A LA TENSION DE SEUIL D'UN TRANSISTOR MOS

$$V_T = 2\phi_f - \frac{Q_B}{C_{ox}} + \phi_{ms} - \frac{Q_f}{C_{ox}}$$

$$2\phi_f = 2 \frac{kt}{q} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \text{ (Potentiel de courbure de bande à l'inversion)}$$

$$-\frac{Q_B}{C_{ox}} = \frac{\sqrt{2\varepsilon_{si}\varepsilon_0 q N_A (2\phi_f)}}{C_{ox}} \text{ (Charge de la zone déplétée)}$$

## Application numérique

$$N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad \phi_{ms} = -1 \text{ V} \quad e_{ox} = 1000 \text{ \AA} \quad C_{ox} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ox}}{e_{ox}} = 3,45 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$$

$$V_T \text{ idéal} = 1,1 \text{ V}$$

$$V_T \text{ mesure} \approx 0 \text{ V} \Rightarrow \frac{Q_{ss}}{C_{ox}} = 1,1 \text{ V}$$

$$Q_{ss} = 3,8 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \quad N_{ss} = 2,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

# SONDE AU MERCURE

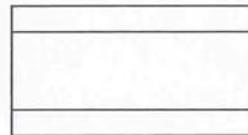
## TEST D'UN OXYDE

### CAPACITE STANDARD

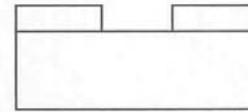
1) Nettoyage



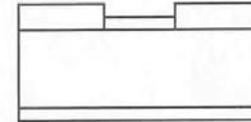
2) Oxydation de masquage



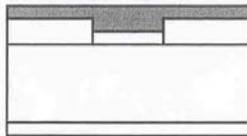
3) Photogravure



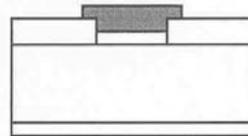
4) Oxydation



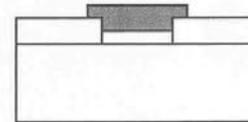
5) Dépôt de métal



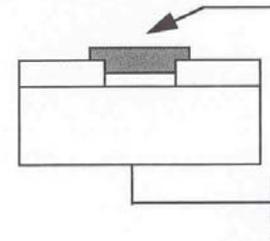
6) Photogravure



7) Attaque SiO<sub>2</sub>  
face arrière



8) Test sous pointes

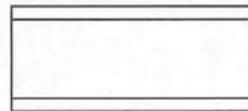


### SONDE AU MERCURE

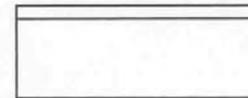
1) Nettoyage



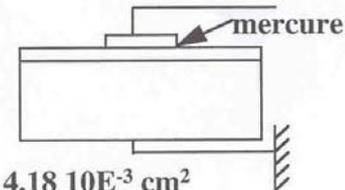
2) Oxydation



3) Attaque SiO<sub>2</sub>  
face arrière

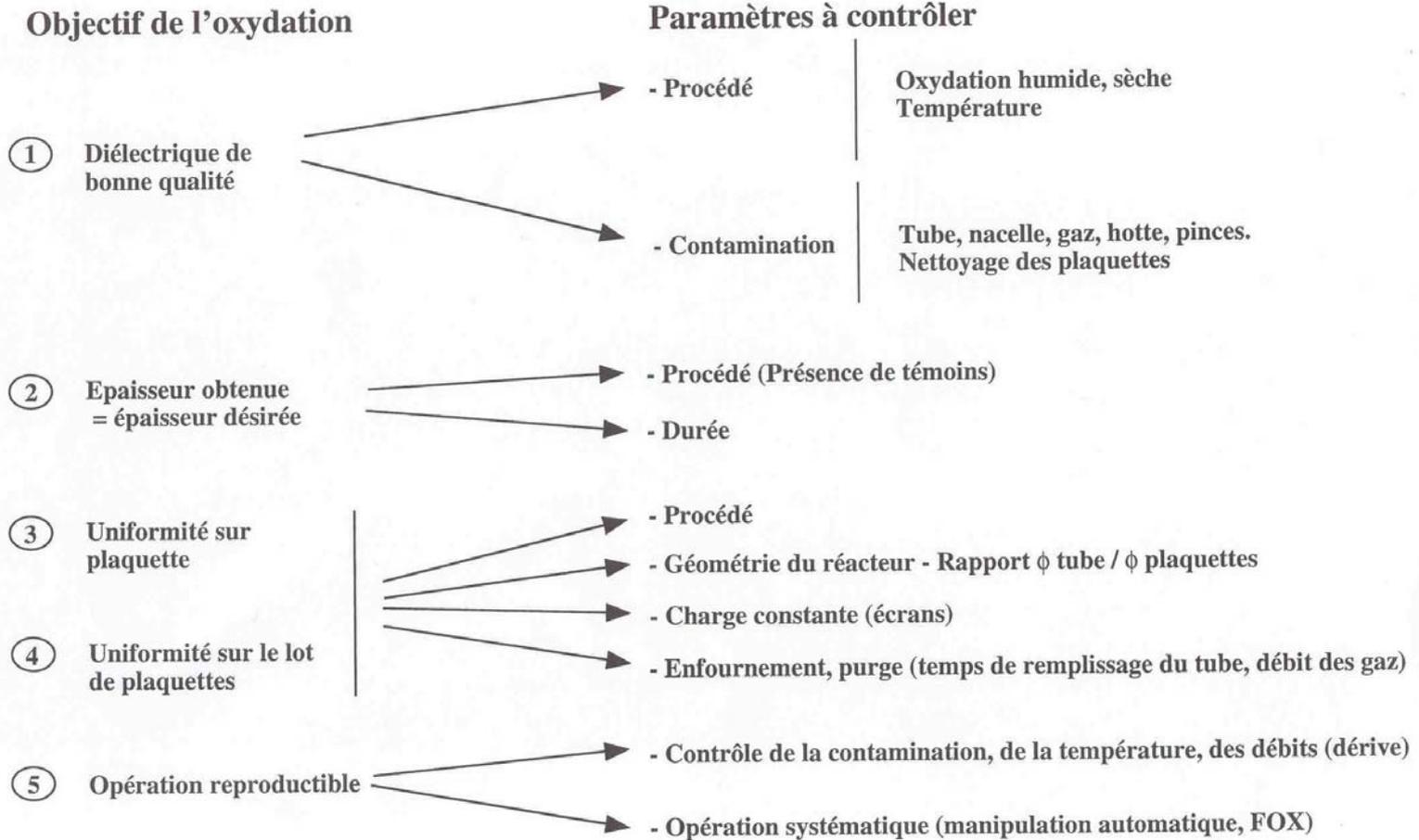


4) Test à la Sonde au Mercure



contact central :  $S = 4.18 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$   
contact annulaire :  $S = 0.2 \text{ cm}^2$

# PROBLEMES TECHNOLOGIQUES



## NETTOYAGE DES PLAQUETTES AVANT OXYDATION (1)

Nettoyage : Enlever les contaminants.  
Contrôler l'état de surface de la plaquette de Si.

1° Nettoyage « Standard »

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (1 : 1)                      2 min :                      Rinçage    Séchage

HF dilué\*    30 sec :                      Rinçage    Séchage

Etat de la surface du Si : Oxyde natif.

\* HF dilué :     $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  (1 : 10)  
                   $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (0.5 : 0.3 : 10)

## NETTOYAGE DES PLAQUETTES AVANT OXYDATION (2)

### 2° Nettoyage « RCA » [1]

A'	HF dilue	30 s	Rincage	Sechage
	HNO <sub>3</sub> bouillant	10 mn	Rincage	Sechage
	HF dilue	30 s	Rincage	
B	NH <sub>4</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (5 : 1 : 1) à 90°C (contaminants organiques).	10 mn	Rinçage	
C	H <sub>2</sub> O + HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6 : 1 : 1) (Contaminants ioniques).	à 80°C 10 mn	Rinçage	Séchage

Etat de la surface du Si : Si - O obtenu par réaction chimique dans le bain C.

## NETTOYAGE DES PLAQUETTES AVANT OXYDATION (3)

### 3° Nettoyage HF Ethanol

HF + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1 : 10) 30 s

Séchage

Etat de la surface du Si : Couche physisorbé d'hydrocarbure jouant le rôle d'une couche de passivation de la surface empêchant la formation de l'oxyde natif. Cette couche sera ensuite désorbée dans le four d'oxydation, ce qui permettra d'obtenir des premières couches de SiO<sub>x</sub> véritablement par oxydation thermique (surface moins rugueuse qu'après HF dilué).

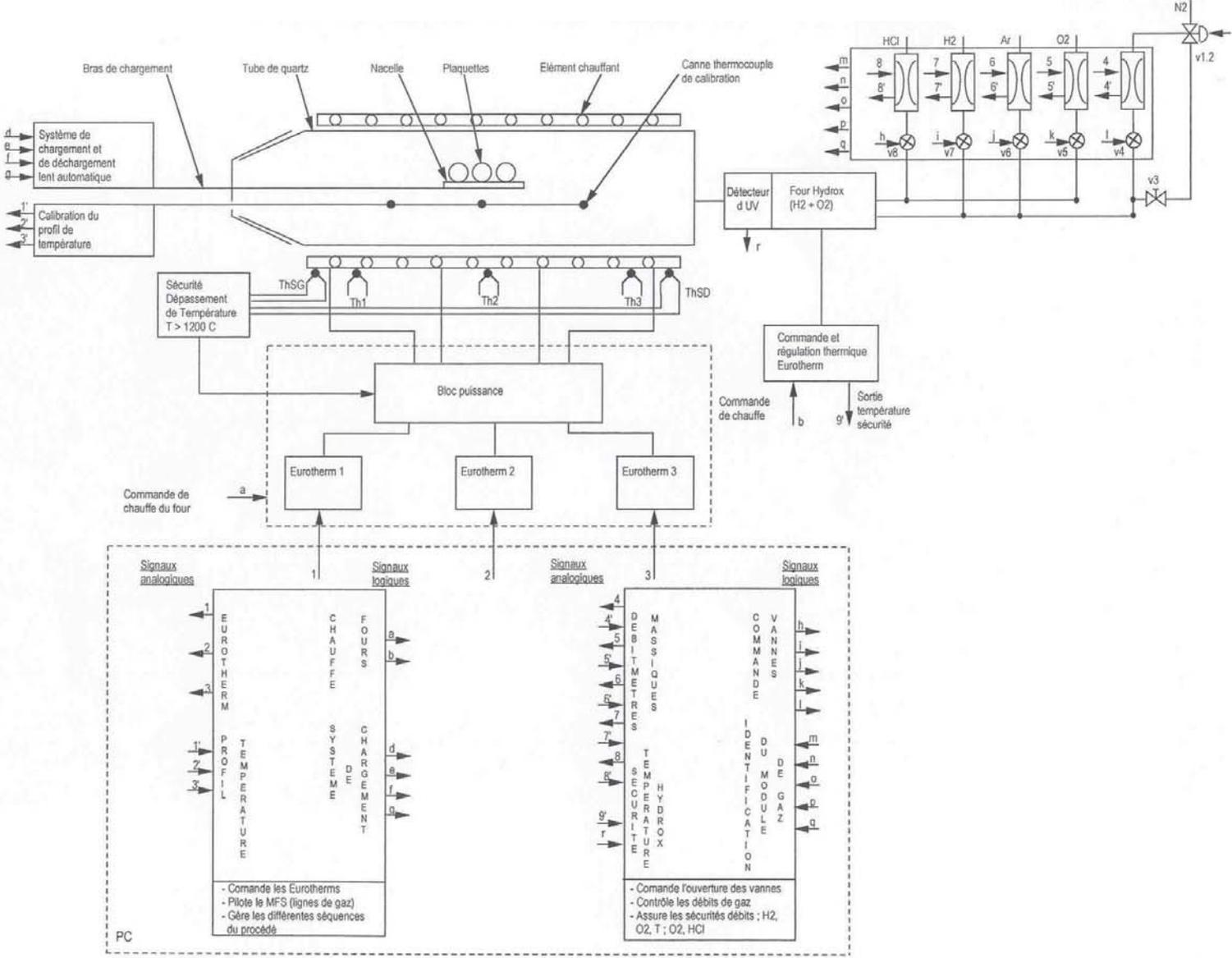
## NETTOYAGE DES PLAQUETTES AVANT OXYDATION (4)

4° Laveur Sécheur

5° Nettoyage in situ par HF gazeux sans remise à l'air des échantillons avant enfournement dans le tube d'oxydation.

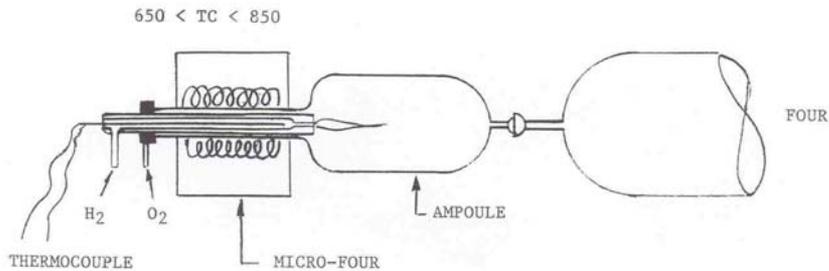
\* Recuit sous Ar d'une plaquette de Silicium [6].

# SCHEMA GENERAL DU FOUR D'OXYDATION AET



# FOUR HYDROX

## FOUR HYDROX



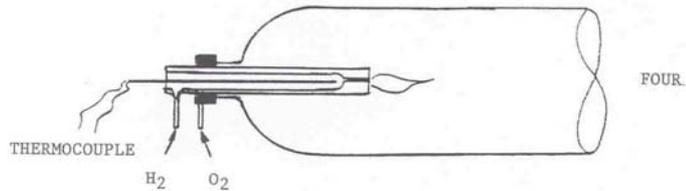
Ex-torche

### Sécurités

Température du four : 1) T de l'élément chauffant < 950°C  
2) 650°C < T de la torche < 850°C

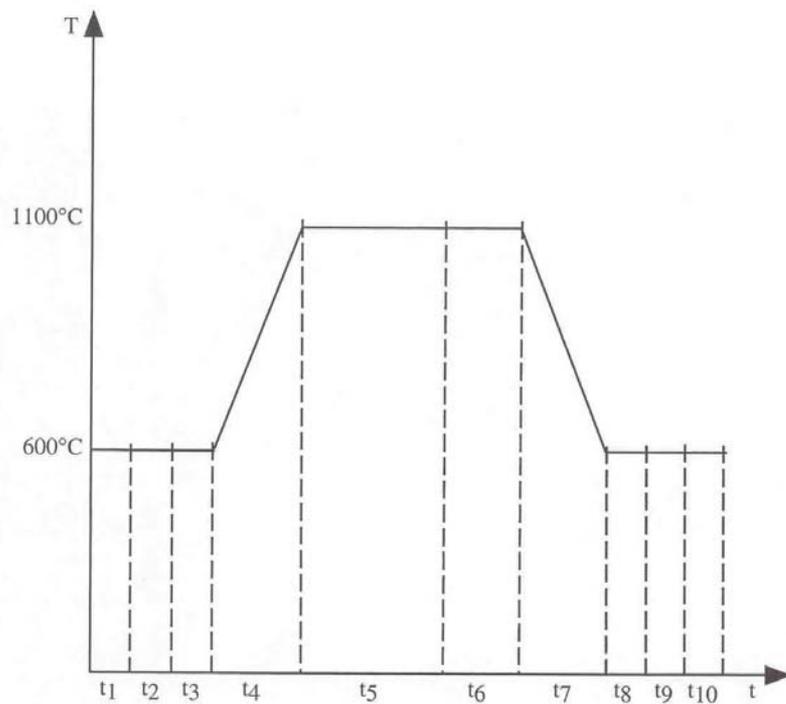
Combustion H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> : Contrôle de la présence de la flamme par un détecteur d'UV

Rapport H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> : Si H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> > 2, la ligne d'H<sub>2</sub> est fermée



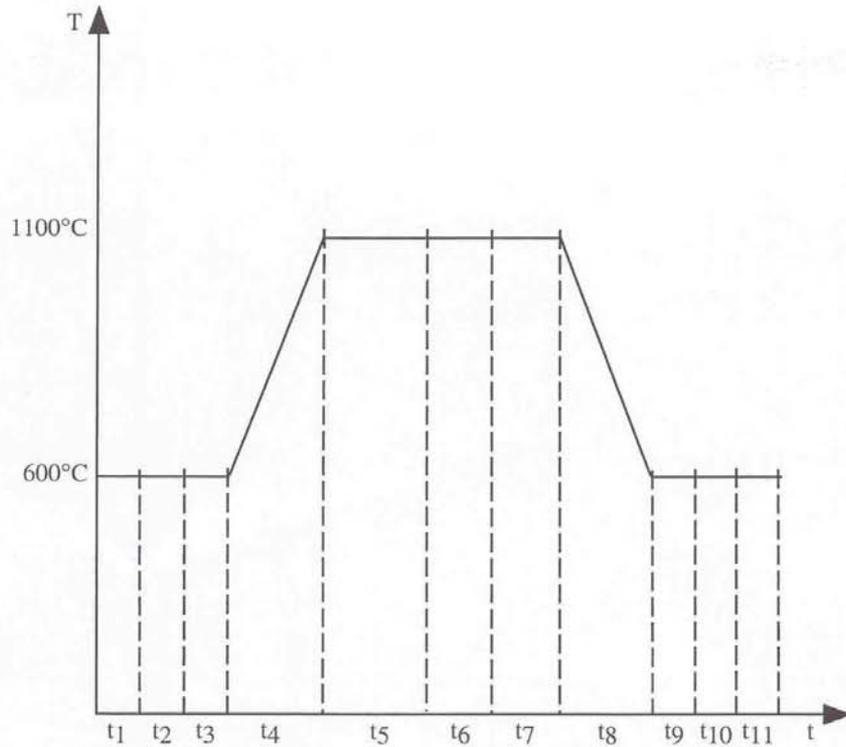
In-torche

## EXEMPLE DE PROCÉDE POUR 1100A° DE SiO<sub>2</sub>



	t (mn)	T(°C)	O <sub>2</sub> (l/mn)	H <sub>2</sub> (l/mn)	A <sub>r</sub> (l/mn)	N <sub>2</sub> (l/mn)
Déf	t <sub>1</sub>	3	600	Purge		
Charg	t <sub>2</sub>	5	600	Purge		
Enf	t <sub>3</sub>	3	600	Purge		
	t <sub>4</sub>	30	1100	3		
	t <sub>5</sub>	40	1100	3		
	t <sub>6</sub>	10	1100			3
	t <sub>7</sub>	40	600			3
Déf	t <sub>8</sub>	3	600			Purge
Décharg	t <sub>9</sub>	5	600			Purge
Enf	t <sub>10</sub>	3	600			Purge

## EXEMPLE DE PROCEDE POUR 1 $\mu$ m DE SiO<sub>2</sub>



	t (mn)	T(°C)	O <sub>2</sub> (l/mn)	H <sub>2</sub> (l/mn)	A <sub>r</sub> (l/mn)	N <sub>2</sub> (l/mn)
Déf	t <sub>1</sub>	600	Purge			
Charg	t <sub>2</sub>	600	Purge			
Enf	t <sub>3</sub>	600	Purge			
	t <sub>4</sub>	1150	3			
	t <sub>5</sub>	1150	1	1,8		
	t <sub>6</sub>	1150	3			
	t <sub>7</sub>	1150			3	
	t <sub>8</sub>	600			3	
Déf	t <sub>9</sub>	600			Purge	
Décharg	t <sub>10</sub>	600			Purge	
Enf	t <sub>11</sub>	600			Purge	

## NOUVEAUX ENJEUX

Plus forte intégration: Réduction des dimensions → Diminution de la surface du canal (S)

Diminution de la consommation électrique → Diminution de la tension de grille

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{OX} S}{e_{OX}}$$

$$Q = CV$$

**C** doit augmenter → diminution de  $e$ , quelques nm, nouveaux procédés (oxydation sous vide)  
augmentation de  $\epsilon$ , utilisation de nouveaux matériaux (dépôts)

## MATERIAUX A FORTES PERMITTIVITES (HIGH-K) [7] [8]

MATÉRIAUX	CONSTANTE DIÉLECTRIQUE
$\text{SiO}_2 / \text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$	5-8 (a)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	7-8 (a)
$\text{ZrO}_2$	22 (a)
$\text{HfO}_2$	21 (a)-40
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9-11 (a)
$\text{Y}_2\text{O}_3$	15
$\text{ZrO}_2$	25(a)
$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	12 (c)
$\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$	11 (a)
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	30 (c)
$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$	200 (c)
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	25(a)-60(c)
$\text{TiO}_2$	80 (c)

a:amorphe b:cristallisé

- [1] Silicon Processing for the VLSI Era - Volume 1 - Process Technology. STANDLEY WOLF, RICHARD N. TAUBER.
- [2] Physique et technologie des dispositifs à semi-conducteur A.S. Grove.
- [3] Propriétés électriques des couches ultra-minces de Silice thermique et influence des paramètres technologiques. Thèse de Jean Luc PROM. Rapport LAAS N° 89117.
- [4] Mécanismes d'oxydation des films - Si - LPCVD fortement dopés au bore. Thèse de Messaoud BOUKEZZATA. Rapport LAAS - N°88276.
- [5] Programme d'application de modèles analytiques à l'étude de l'oxydation thermique du Silicium. J. BAUDET - D.BIELLE DASPET. Rapport LLAS N° 88222.
- [6] The Onset of the Thermal Oxidation of Silicon from Room Temperature to 1000°C Hisham Z. Massoud - S.R.L. Department of Electrical and Computer Engineering - Duke University, Box 90291, Durham, NC 27708-0291, USA.
- [7] **Thèse de L.Jalabert Ingénierie de grille pour application à la microélectronique MOS sub-micronique (LAAS, 01472)**
- [8] **Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices (Angus I.Kingon, Jon-Paul Maria, S.K.Streiffer) Nature Vol 406 31 August 2000**

## **BIBLIOGRAPHIE**