

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 463 510

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 16574

(54) Procédé pour réduire la densité des états de surface rapides dans le cas de composants MOS.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 L 21/324; C 23 C 13/04; H 01 L 29/94.

(22) Date de dépôt 28 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 10 août 1979, demande de brevet, n° P 29 32 569.7.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 20-2-1981.

(71) Déposant : Société dite : SIEMENS AG, résidant en RFA.

(72) Invention de : Dr Lothar Risch, Dr Erich Pammer et Karlheinz Friedrich.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Flechner,
63, av. des Champs-Elysées, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour réduire la densité des états de surface rapides dans le cas de composants MOS, notamment dans le cas de composants à couplage de charge en surface, par saturation des valences libres au niveau de l'interface Si-SiO₂, au moyen d'un recuit dans une atmosphère d'hydrogène.

En particulier pour des composants à couplage de charge de surface , du type décrit par exemple dans le livre "Charge Transfer Devices", de Séquin et Tompsett, Academic-Press , New York, (1975), pages 11/12, de faibles densités des états de surface au niveau de l'interface Si-SiO₂ sont d'une importance décisive pour les caractéristiques de transmission (et le courant d'obscurité). Habituellement dans la technologie, lors de la fabrication de composants MOS, après une excitation soignée de la grille, on réalise un recuit dans une atmosphère d'hydrogène. D'après un article de Deal aus dem Journal Electrochemical Society, Vol. 121, No. 6, pages 198 c à 205 c (1974), on sait que l'hydrogène sature des liaisons libres (liaisons non saturées) au niveau de l'interface Si-SiO₂. Ce qui est important, c'est alors la dissociation de la molécule de H₂ en hydrogène atomique. Ce recuit en atmosphère d'hydrogène est exécuté à des températures situées dans la plage de 400 - 500°C pendant une durée d'environ 30 minutes. Les densités des états de surface que l'on peut obtenir avec ce procédé sont de l'ordre de (5 - 10) . 10⁹ cm⁻² eV⁻¹; pour des composants à couplage de charge de surface , cela signifie une perte de transmission ξ d'environ (1 - 2) . 10⁻⁴ avec une charge de base, ce qui n'est pas suffisant pour de nombreuses applications.

Le problème qui est à la base de l'invention consiste par conséquent à réduire de façon supplémentaire les densités des états de surface et donc à optimiser les caractéristiques de transmission de compo-

sants à couplage de charge (composants CCD).

Ce problème est résolu à l'aide d'un procédé du type indiqué plus haut grâce au fait que, conformément à l'invention, après la fabrication des structures des composants sur la surface équipée des électrodes, on dépose une couche diélectrique amorphe contenant du silicium et de l'hydrogène et que le recuit ultérieur est effectué dans une atmosphère non oxydante à une température qui est supérieure à la température de dépôt de la couche, mais est inférieure à 500°C. Grâce au recuit on obtient une rupture de la liaison Si-H dans la couche et l'hydrogène, faiblement lié lors du chauffage, est libéré sous forme atomique.

Il entre dans le cadre de l'invention que le dépôt s'effectue au moyen d'une réaction de dépôt chimique en phase vapeur au cours d'une décharge par effluves électriques à basse pression et l'on utilise alors un réacteur à plaques, la pression du gaz étant réglée à une valeur comprise entre 50 et 300 mTorr. Les températures de dépôt sont situées entre 100 et 450°C.

Comme gaz réactionnels on utilise de préférence du silane (SiH_4), qui est avantageusement dilué avec de l'azote (N_2) ou avec de l'ammoniac (NH_3). Lors du processus ultérieur de recuit, cet apport supplémentaire d'hydrogène empêche une transformation de la couche amorphe en une variante polycristalline.

Pour le dépôt des couches, l'épaisseur la plus appropriée pour ces dernières se situe dans la plage allant de 1000 à 10000 Angströms. Le rapport atomique Si:H peut varier entre 2 et 10, tandis que le rapport atomique N:Si peut croître de 0 à 1,3.

Lors de la fabrication de composants MOS, le dépôt est mis en oeuvre en plus du processus nor-

mal à double dépôt de polysilicium. Avant le recuit, des fenêtres de contact permettant une mise en place des contacts à fils d'or sont dégagées par attaque chimique dans la couche contenant du silicium et de 5 l'hydrogène, au moyen de procédés usuels photolithographiques.

Ce qui est décisif pour le réglage des densités des états de surface, c'est le processus de recuit en atmosphère non oxydante, qui suit le dépôt de 10 la couche contenant le silicium et l'hydrogène. Il est alors particulièrement avantageux de mettre en oeuvre ce processus dans une atmosphère d'hydrogène ou dans une atmosphère de gaz inerte, la température devant être supérieure à la température du dépôt des 15 couches, mais inférieure à 500°C. Grâce à ce recuit en effet les liaisons Si-H situées dans la couche sont rompues de sorte que l'hydrogène atomique, qui est libéré de ce fait, peut diffuser en direction de l'interface SiO_2/Si et peut y saturer les valences libres. 20 Par optimisation de ce recuit, on peut obtenir parfaitement des densités des états de surface de $(6 \pm 2) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

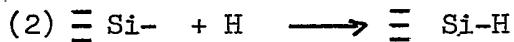
A titre d'exemple on a décrit ci-dessous et 25 illustré schématiquement aux trois figures annexées un mode d'exécution du procédé selon l'invention.

Les figures 1 et 2 montrent des représentations modèles relatives au processus de la saturation des valences libres avec de l'hydrogène (figure 1, état de la technique; figure 2, objet de l'invention). La 30 flèche double sur les figures 1 et 2 caractérise la zone de jonction SiO_2/Si , tandis que les flèches simples repèrent l'orientation des atomes hydrogène. La surface hachurée représente la zone de l'électrode. Sur la figure 1, le symbole N_{St} désigne la position des états de 35 surface rapides (saturés sur la figure 2 par l'hydrogène

atomique). La désignation $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ sur la figure 2 est censée représenter la position de la couche amorphe déposée en supplément, conformément à l'invention.

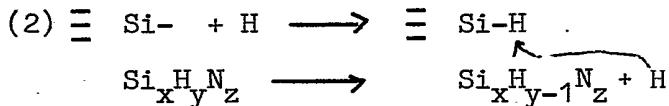
5 Les réactions suivantes se déroulent dans le cas des modèles représentés sur les figures 1 et 2:

Figure 1 avec du gaz H_2



La réaction (1) se déroule très lentement.

10 Figure 2 avec la couche de $\text{Si}_x\text{H}_y\text{N}_z$



15 Sur la figure 3 on peut voir les valeurs optimales pouvant être atteintes au moyen du procédé conforme à l'invention. Sur un diagramme on a représenté la variation de la densité typique de cette surface N_{SS} , qui a été mesurée avec la méthode des conductivités spécifiques sur des condensateurs MOS. La partie a reproduit la valeur de la densité des états de surface 20 mesurée sur un composant après un recuit normal en hydrogène (= état de la technique); la partie b représente la valeur après le dépôt de la couche contenant du Si-hydrogène et la partie c représente la densité des états de surface après un léger recuit de 25 la couche amorphe déposée, dans l'azote.

Comme on peut le voir d'après ce diagramme, on obtient ici une densité optimale des états de surface $N_{SS} \approx \text{cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ de $4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

30 Le procédé peut être utilisé pour tous les composants à couplage de charge de surface ainsi que pour tous les composants MOS possédant des courants d'obscurité produits en surface. Les pertes de charge ξ , mesurées sur des dispositifs à couplage de charge

de surface fabriqués selon le procédé conforme à l'invention et possédant une valeur de $1 \cdot 10^{-5}$ sont une condition préalable importante pour l'utilisation de ces composants en tant que filtres, mémoires et détecteurs à haute densité d'intégration. Les caractéristiques de transmission sont optimales. Par suite de la faible densité des états de surface , le pourcentage du courant de blocage dû à la production de surface est très faible. Le courant d'obscurité est, en étant rapporté à une électrode, plus petit, du facteur 3, que dans le cas des dispositifs connus jusqu'à présent.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé pour réduire la densité des états de surface rapides dans le cas de composants MOS, notamment dans le cas de composants à couplage de charge en surface, par saturation des valences libres au niveau de l'interface Si-SiO₂, au moyen d'un recuit dans une atmosphère d'hydrogène, caractérisé par le fait qu'après la fabrication des structures des composants sur la surface munie d'électrodes, on dépose une couche diélectrique amorphe contenant du silicium et de l'hydrogène, et que le recuit ultérieur est effectué dans une atmosphère non oxydante à une température qui est supérieure à la température du dépôt de la couche, mais est inférieure à 500°C.
- 15 2) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le dépôt s'effectue au moyen d'une réaction de dépôt chimique en phase vapeur au cours d'une décharge par effluves électriques à basse pression.
- 20 3) Procédé suivant la revendication 2, caractérisé par le fait qu'on utilise un réacteur à plaques et que la pression du gaz est réglée dans une plage allant de 50 à 300 mTorr.
- 25 4) Procédé suivant les revendications 1 à 3 pri-
ses dans leur ensemble, caractérisé par le fait que la température de dépôt est réglée dans une plage com-
prise entre 100 et 450°C.
- 30 5) Procédé suivant les revendications 1 à 4 pri-
ses dans leur ensemble, caractérisé par le fait que l'é-
paisseur de la couche amorphe contenant du silicium et de l'hydrogène est réglée à une valeur comprise entre 1000 et 10 000 Angströms.
- 6) Procédé suivant les revendications 1 à 5 pri-
ses dans leur ensemble, caractérisé par le fait qu'on utilise comme gaz réactionnel du silane (SiH₄).

- 7) Procédé suivant la revendication 6, caractérisé par le fait que le silane est dilué par des adjonctions d'azote et/ou d'ammoniac.
- 8) Procédé suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que le rapport atomique azote:silicium est égal au maximum à 1,3.
- 9) Procédé suivant les revendications 1 à 8 pri-
ses dans leur ensemble, caractérisé par le fait que le rapport atomique silicium-hydrogène est réglé dans une plage de valeurs allant de 2 à 10.
- 10) Procédé suivant les revendications 1 à 9 pri-
ses dans leur ensemble, caractérisé par le fait que le recuit est effectué dans une atmosphère d'hydrogène ou de gaz inerte.
- 15 11) Procédé suivant les revendications 1 à 10 pri-
ses dans leur ensemble, caractérisé par le fait que le recuit est effectué pendant 5 minutes.

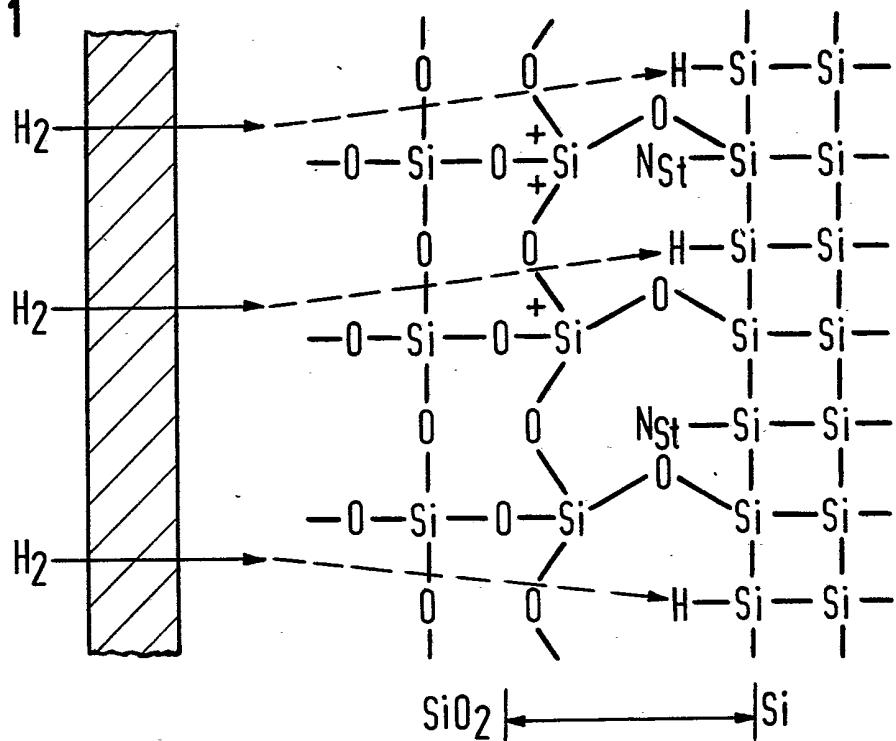
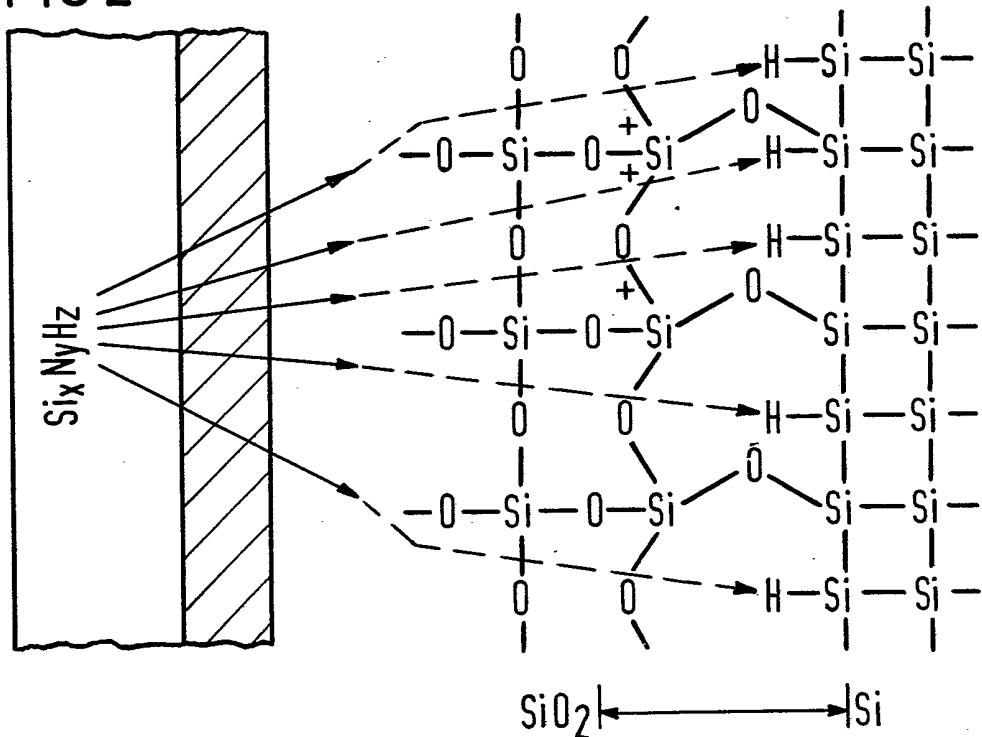
FIG 1**FIG 2**

FIG 3

