

50376
1993
362

50376
1993
362

THESE

présentée à

**l'Université des Sciences et Technologies
de Lille Flandres Artois**

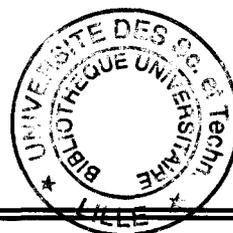
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : ELECTRONIQUE

par

Abdellah MIR



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE
DEGRADATION DE L'INTERFACE SILICIUM-OXYDE DE
SILICIUM SOUS L'EFFET D'INJECTION DE PORTEURS EN
REGIME FOWLER-NORDHEIM**

soutenue le 17 Décembre 1993 devant le jury composé de

Président	M. E. CONSTANT
Directeur de Thèse	M. D. VUILLAUME
Rapporteurs	M. J. OUALID M. M. JOURDAIN
Examineurs	M. A. STRABONI M. G. SALACE

à mes parents

à ma femme Souad

à mes enfants Hafsa et Ahmed-Ilias

à ma famille

à mes amis

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparé au sein de l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, dans le département Institut Supérieur d'Electronique du Nord. Je remercie chaleureusement Monsieur M. LANNOO de m'y avoir accueilli et d'avoir permis de mener ce travail à son terme.

Je tiens à remercier tout particulièrement D. VUILLAUME pour avoir rempli le rôle difficile de directeur de thèse. Ses conseils, sa disponibilité ainsi que ses compétences scientifiques ont été indispensables à l'achèvement de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur E. CONSTANT de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je tiens à remercier Messieurs J. OUALID et M. JOURDAIN qui, malgré leurs nombreuses occupations, ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs G. SALACE et A. STRABONI pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier D. STIEVENARD. Sa compétence, et son enthousiasme furent une source permanente de motivation.

Je tiens à remercier également D. DEREMES de sa disponibilité à mon égard, ainsi qu'à tous les membres du laboratoire.

La fondation Norbert Segard trouvera ici l'expression de ma profonde gratitude pour son soutien financier.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE II : MECANISMES DE CREATION ET NATURE DES DEFATS DANS LES HETEROSTRUCTURES Si-SiO₂ : ETAT DE L'ART.	5
I. INTRODUCTION	7
II. L'INTERFACE Si-SiO₂	8
II.1. Modèles structuraux de l'interface	8
II.2. Propriétés électroniques du centre P _b	10
II.2.1. Surface (111)	10
II.2.2. Surface (100)	12
II.3. Propriétés physico-chimiques des centres P _b	15
III. L'OXYDE DE SILICIUM (SiO₂)	18
IV. PHENOMENES DE DEGRADATION DES STRUCTURES MOS	21
IV.1. Mécanismes de création	23
IV.2. Nature des défauts	31
IV.2.1. A l'interface Si-SiO ₂	31
IV.2.2. Dans l'oxyde	32
V. CONCLUSION	36
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	37

CHAPITRE III : DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION ELECTRIQUE	43
I. INTRODUCTION	45
II. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS	45
II.1. Série Ti149	45
II.2. Séries 689 et 640	45
II.3. Séries N02	47
III. METHODES DE CARACTERISATIONS ELECTRIQUES	49
III.1. C-V haute fréquence (CVHF)	49
III.2. C-V haute fréquence à basse température (méthode de Jenq)	50
III.2.1. Détermination de la densité des états d'interface	50
III-2.1.a. Principe de la méthode	50
III.2.1.b Limites de validité de la méthode de Jenq	51
III.2.2. Détermination de la densité de charges positives	52
III.3. La technique D.L.T.S.	54
III.3.1. Génération d'un transitoire de capacité	54
III.3.2. Analyse du transitoire par DLTS	57
III.3.3. Limites de validité de la DLTS	61
IV. CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION	61
V. PROCEDE DE DEGRADATION	62
VI. BANC DE CARACTERISATIONS ELECTRIQUES	65
VII. CONCLUSION	69
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	71

CHAPITRE IV : MECANISMES DE DEGRADATION : RESULTATS EXPERIMENTAUX	73
I. INTRODUCTION	75
II. CONDITIONS EXPERIMENTALES	76
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX : OXYDE EPAIS (75 nm)	80
III.1. Création des états d'interface à différentes températures de contraintes à 8,3 MV/cm	80
III.2. Modèle de dégradation	83
III.2.1 Détermination des coefficients de diffusion des espèces responsables de la dégradation	85
III.2.2 Nature des défauts générés par l'injection des électrons en régime tunnel FN	90
III.3. Création des états d'interface à différentes températures de contraintes à 9,6 MV/cm	90
III.4. Résultats expérimentaux complémentaires	98
V. RESULTATS EXPERIMENTAUX : OXYDE MINCE (11 nm)	101
V.1. Vieillissement en température	101
V.2. Comparaison entre les isolations SILO et LOCOS	105
VI. CONCLUSION	108
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	109

CHAPITRE V : PHENOMENES DE RELAXATION DES DEFAUTS A L'INTERFACE Si-SiO₂	113
I. INTRODUCTION	115
II. PHENOMENES DE RELAXATION COURAMMENT OBSERVES	115
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	118
III.1. Echantillons et techniques expérimentales	118
III.2. Relaxation pour une contrainte à faible Q_{inj}	118
III.2. Relaxation pour une contrainte à fort Q_{inj}	121
III.3 Discussion	123
IV. MODELE PROPOSE	124
V. CONCLUSION	128
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V	129
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	131
ANNEXES	137

CHAPITRE I
INTRODUCTION GENERALE

Les défauts présents (créés pendant la fabrication ou créés en cours de fonctionnement) dans le volume de l'oxyde de silicium (SiO_2) ou à l'interface silicium-oxyde de silicium (Si-SiO_2) jouent un rôle important sur la réduction de la durée de vie des circuits intégrés VLSI (Very Large Scale Integration). Actuellement on fabrique des composants MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) de très bonne qualité qui se caractérisent par de faibles densités d'états d'interface et de charges dans l'oxyde. Toutefois, pour avoir une bonne fiabilité de la technologie, il faut que ces composants restent de bonne qualité pendant l'utilisation (fonctionnement). Malheureusement, ce n'est pas toujours le cas. Grâce aux progrès technologiques en microélectronique, l'intégration de plus en plus importante des dispositifs MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) entraîne la réduction des longueurs des canaux et de l'épaisseur de l'oxyde. Ceci entraîne une augmentation du champ électrique dans l'oxyde, les tensions nominales de fonctionnement n'étant pas toujours réduites en conséquence. L'augmentation du champ électrique dans l'oxyde provoque l'injection de porteurs "chauds" à travers l'oxyde qui sont responsables de la génération de défauts dans la structure ce qui provoque la dégradation de la structure, voire sa destruction.

L'un des principaux axes de la physique des dispositifs MOSFET silicium VLSI est la détermination de la nature des mécanismes de création des défauts à l'interface Si-SiO_2 et dans le volume de l'oxyde, et également la détermination de la nature microscopique de ces défauts.

Bien que tous les travaux menés sur ce sujet convergent vers la même conclusion qui consiste à ce que les contraintes (radiations ionisantes ou injections des porteurs de charges à travers l'oxyde) des structures MOS provoquent une augmentation de la densité d'états d'interface et de charges dans l'oxyde, il n'en est pas de même pour la nature des mécanismes de création de ces défauts. En effet, deux principaux modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes de création de défauts dans la structure MOS. Le premier propose le rôle d'une espèce relative à l'hydrogène qui diffuse à travers l'oxyde vers l'interface Si-SiO_2 où elle serait capable de générer des défauts. Ce premier modèle concerne donc la physico-chimie de l'hydrogène dans SiO_2 . Le second fait référence aux phénomènes de transport d'électrons dans l'oxyde sous l'effet d'un champ électrique, aux phénomènes d'ionisation par impact (ionisation bande à bande, ionisation défaut-bande,...) et à la génération de trous dans l'oxyde, trous qui seraient les précurseurs de la création des défauts.

La détermination de la nature microscopique des défauts d'interface et dans l'oxyde reste un problème non complètement résolu jusqu'à présent. La création de

défauts de type "liaisons pendantes de silicium" ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des résultats observés.

L'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude des mécanismes de création des défauts dans la structure MOS. La méthode de dégradation utilisée au cours de ce travail est l'injection des électrons à travers l'oxyde en régime tunnel Fowler-Nordheim (FN). Cette méthode d'injection est utilisée dans la programmation (écriture/effacement) de certaines mémoires EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory).

Dans le second chapitre, nous présentons une synthèse des principaux résultats obtenus jusqu'à présent concernant les propriétés des défauts à l'interface Si-SiO₂ et dans le volume de l'oxyde (SiO₂). Ces défauts sont créés pendant la fabrication des structures MOS, ou après contraintes.

Dans le chapitre III, après avoir présenté les échantillons étudiés, nous passons en revue les différentes techniques électriques de caractérisation utilisées dans notre étude.

Le chapitre IV présente les résultats expérimentaux. Nous avons analysé la génération des états d'interface et de charge d'oxyde par injection d'électrons en régime tunnel FN à différentes températures (100-450 K) et pour différents champs dans l'oxyde. Ces études ont permis pour la première fois de mesurer les coefficients de diffusion des espèces liées à l'hydrogène responsables de la génération des états d'interface pour des températures de contrainte supérieures à 200 K. Nous avons également démontré expérimentalement que la génération de charges positives dans l'oxyde par ionisation par impact est indépendante de la température.

Au cours de ce travail, nous avons également rencontré des phénomènes particuliers de relaxation des états d'interface, qui n'ont pas été décrits jusqu'à présent. Les études de ces phénomènes font l'objet du chapitre V.

CHAPITRE II

**MECANISMES DE CREATION ET NATURE DES DEFAUTS
DANS LES HETEROSTRUCTURES Si-SiO₂ : ETAT DE L'ART.**

I. INTRODUCTION

L'interface entre le silicium et son oxyde (Si-SiO_2) a connu ces dernières années un succès particulier chez les physiciens et microélectroniciens, les uns visant à étudier les propriétés microscopiques (caractérisation de l'arrangement atomique) et électroniques (densité des états électroniques), les autres visant à améliorer les conditions de fabrication de l'interface Si-SiO_2 . De nombreux travaux ont corrélié les performances électriques des dispositifs électroniques basés sur la structure M.O.S. (Métal-Oxyde-Semiconducteur) avec les conditions de préparation (croissance de l'oxyde, nature de l'oxydant, température d'oxydation, conditions de recuit post-oxydation ou post-métallisation, mode de préparation de la surface du silicium, etc.), permettant ainsi de déterminer les conditions menant à la réduction des défauts d'interface et des charges parasites dans l'oxyde [1].

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus jusqu'à présent concernant les propriétés des défauts à l'interface Si-SiO_2 et dans le volume de l'oxyde (SiO_2). Ces défauts sont créés pendant la fabrication des structures M.O.S., ou après contraintes (injection de porteurs chauds à travers l'oxyde ou exposition aux radiations ionisantes). L'identification de ces défauts et leurs mécanismes de génération ont fait l'objet de nombreuses publications. Toutefois, il existe plusieurs controverses qui n'ont pas trouvé de solution définitive à ce jour. De plus, les mécanismes de création des défauts dépendent fortement de la technologie de fabrication (température d'oxydation, nature de l'oxydant, etc.), ce qui rend difficile la mise en évidence des mécanismes physiques de base.

II. L'INTERFACE Si-SiO₂

II.1. Modèles structuraux de l'interface

La caractérisation structurale (arrangement atomique) des défauts à l'interface Si-SiO₂ a été étudiée pour la première fois, il y a plus de 20 ans, par Y. Nishi et al. [2,3]. En utilisant la technique R.P.E. (Résonance Paramagnétique Electronique), ils ont détecté trois résonances paramagnétiques différentes notées P_a, P_b et P_c, dans une structure M.O.S. réalisée par oxydation thermique, et caractérisées par les tenseurs $g = 2,000$, $g = 2,000-2,010$ et $g = 2,06-2,07$ respectivement. Le tenseur g est défini par :

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (1)$$

avec h : constante de Planck, ν : fréquence de l'excitation électromagnétique, H : champ magnétique à la résonance, β : magnéton de Bohr.

La résonance P_a est due aux électrons libres dans la bande de conduction du silicium, la résonance P_c est due à un défaut interstitiel (fer neutre) introduit durant la phase d'oxydation dans le volume du silicium. Ils ont établi une forte corrélation entre l'amplitude de la résonance P_b et la densité des états d'interfaces. A partir de ces résultats, Nishi a suggéré l'existence d'un défaut trivalent à (ou proche de) l'interface Si-SiO₂.

Dix ans après, Poindexter et al. [4] confirment les résultats de Nishi, et donnent la nature chimique et la géométrie de ce défaut pour la surface (111) du silicium. Ce défaut est constitué par un atome de surface du Si ayant trois liaisons de covalence avec des Si du substrat et une liaison pendante pointant vers l'oxyde perpendiculairement à la surface. Ce défaut, communément nommé centre P_b, est représenté symboliquement par $\bullet\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ [4,5] (Figure II-1).

Pour la face Si(100) deux formes différentes du centre P_b ont été détectées par R.P.E. [6,7]. Le premier, noté P_{b0}, a une nature identique à celle du centre P_b(111), l'orbitale pendante pointant vers l'oxyde le long des deux directions tétraédriques $\langle 111 \rangle$ (Figure II-1) [5-7]. Cette conclusion s'appuie sur la similitude des valeurs et de l'anisotropie du tenseur g des deux défauts. Le second, noté P_{b1},

présente un tenseur g différent suggérant une nature chimique différente. Poindexter a proposé une structure $\bullet\text{Si}\equiv\text{Si}_2\text{O}$ [4,5,6,8] (Figure II-1).

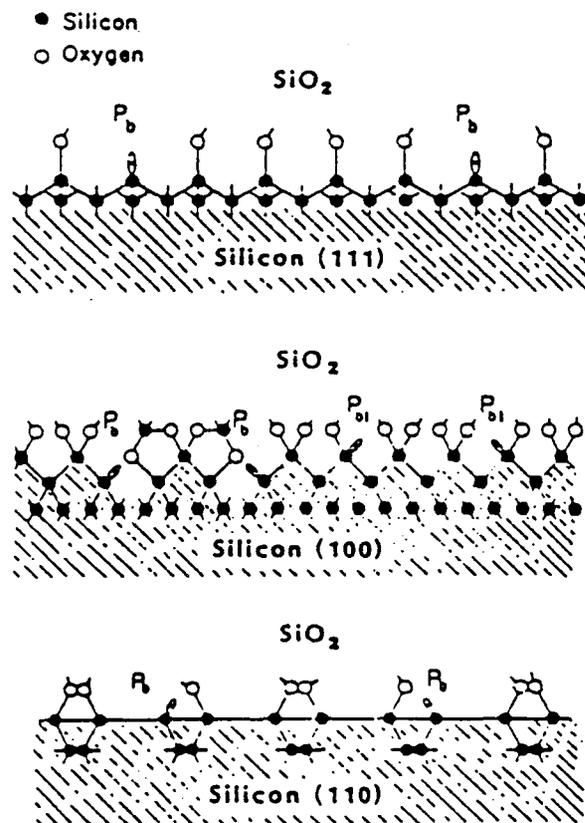


Figure II-1: Modèles structuraux du centre P_b en fonction de l'orientation de la surface du silicium. La structure du centre $P_{b1}(100)$ est spéculative [5].

II.2. Propriétés électroniques du centre P_b

Nishi et al. [3] ont établi que la mobilité des électrons dans la zone d'inversion à l'interface Si-SiO₂ diminue quand la concentration des centres P_b augmente. Ils ont montré que la transconductance des transistors MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor-Field-Effect-Transistor) augmente quand la densité des centres P_b diminue. Par suite, de nombreuses études ont porté sur les propriétés électroniques du centre P_b ¹.

II.2.1. Surface (111)

Des expériences de R.P.E. en fonction de la tension appliquée à la structure M.O.S. [9] ont démontré la nature amphotère du centre $P_b(111)$: il se présente (selon le signe de la tension appliquée) sous trois états de charge différents (+/0/-). Poindexter et al. [9] ont observé que le centre P_b est neutre et paramagnétique, donc détectable par R.P.E., si le niveau de Fermi E_F est approximativement au milieu de la bande interdite. Il est chargé positivement et diamagnétique si E_F est proche de la bande de valence, chargé négativement et diamagnétique pour E_F près de la bande de conduction. Cette nature amphotère produit deux niveaux de transition dans la bande interdite, liés aux transitions (+/0) et (0/-) de l'état de charge de la liaison pendante. Ceci se traduit par deux pics caractéristiques (Figure II-2) dans la densité d'états d'interface $D_{it}(E)$ à $E_v + 0,30$ eV ($\pm 0,02$ eV) (niveau donneur) pour la transition (+/0) et à $E_c - 0,31$ eV ($\pm 0,04$ eV) (niveau accepteur) pour la transition (0/-) [9,11].

Les densités maximales d'états d'interface aux pics caractéristiques des niveaux de transition du centre $P_b(111)$ sont de l'ordre de $1-2 \times 10^{13}$ cm⁻²eV⁻¹ avec un continuum en milieu de la bande interdite de l'ordre de 1×10^{12} cm⁻²eV⁻¹ (Figure II-3) [12]. Les densités des états d'interface et des centres P_b dépendent fortement des conditions de fabrication de l'oxyde de silicium (température d'oxydation, recuit post-oxydation et post-métallisation,...) [8].

En utilisant la technique D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy) résolue en énergie (ER-DLTS), Johnson [10,13] a mesuré les sections de capture de ce défaut (pour les deux niveaux). Elles sont de l'ordre de 10^{-14} cm² (ces sections de capture sont indépendantes de l'énergie et de la température).

¹ Dans une structure MOS de bonne qualité (moins de 10^{10} défauts/cm²), les centres P_b sont passivés par l'hydrogène (voir section II-3) lors des étapes de recuit post-oxydation et post-métallisation. Pour avoir une large concentration de centres P_b , on saute ces étapes de recuit après l'oxydation (échantillon dit "as-oxidized").

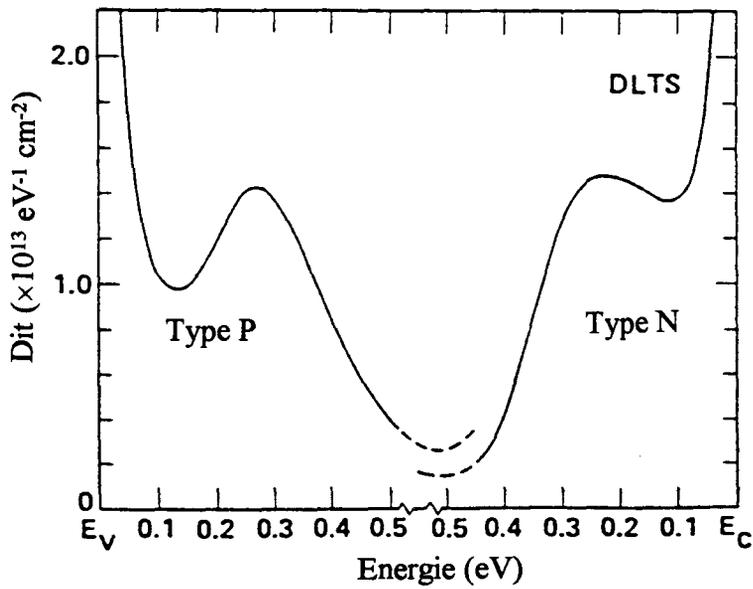


Figure II-2 : Distribution des états d'interface mesurée par DLTS sur les structures MOS non recuites pour Si(111) [11].

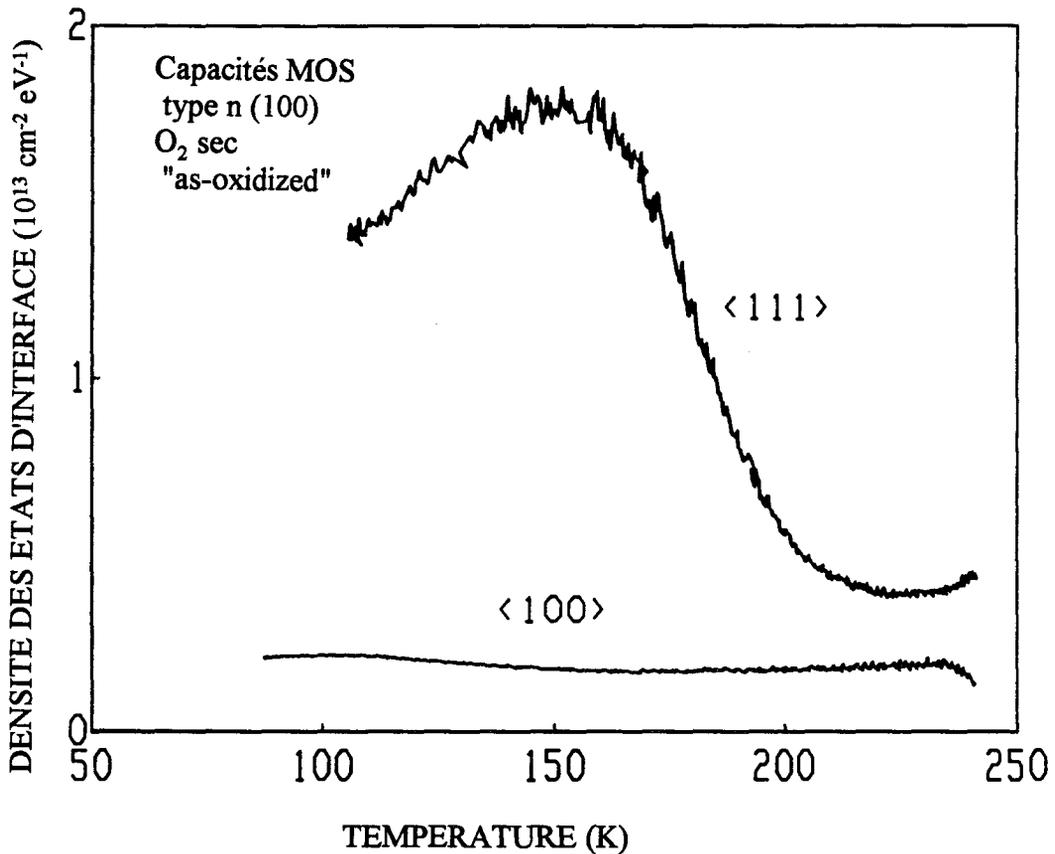


Figure II-3 : Densités des états d'interface (mesurées par DLTS) pour les surfaces (111) et (100) du silicium [12].

Récemment, Goguenheim et al. ont mis en œuvre une méthode plus fine et plus précise d'analyse ER-DLTS permettant de mesurer les sections de capture des états d'interface en fonction de l'énergie dans la bande interdite [14]. Cette analyse est basée sur l'étude des cinétiques de remplissage des défauts d'interface en tenant compte de l'effet de contre-réaction entre le potentiel de surface et la charge stockée sur ces défauts. Ils ont confirmé la valeur de 10^{-14} cm^2 obtenue par Johnson [10].

1.2.2. Surface (100)

Pour la surface Si(100) la densité d'états d'interface est plus faible d'environ un facteur 10 par rapport à celle de la surface Si(111) (Figure II-3). De plus la présence de deux centres de nature différente P_{b0} et P_{b1} , rend les analyses plus difficiles. Toutefois, les niveaux d'énergie respectifs des centres $P_{b0}(100)$ et $P_{b1}(100)$ ont été déterminés par des mesures R.P.E. où la position du niveau de Fermi était contrôlée par un champ électrique, et par la mesure des caractéristiques capacité-tension (C-V) [7].

Les niveaux pour le centre $P_{b0}(100)$ ont été trouvés identiques à ceux du centre $P_b(111)$. Pour le centre $P_{b1}(100)$, le niveau donneur (+/0) a été déterminé à $E_v + 0,45 \text{ eV}$ et le niveau accepteur (0/-) à $E_c - 0,35 \text{ eV}$ [7], mais ces résultats sont imprécis. En effet la détermination des caractéristiques des états d'interface par les méthodes C-V est plus imprécise que par la méthode DLTS [15,16]. Pour avoir plus de précision, la technique DLTS s'impose pour étudier les propriétés électroniques des états d'interface.

Pour la face Si(100), une analyse par DLTS montre l'existence d'une distribution énergétique relativement plate avec un pic large localisé près de la bande de conduction avec une densité de l'ordre de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ et une densité minimum au milieu de la bande interdite de l'ordre de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [12] (Figure II-3). Cette distribution résulte de la présence des deux centres $P_{b0}(100)$ et $P_{b1}(100)$, les concentrations respectives des deux centres pouvant varier selon le processus d'oxydation [8].

La détermination des niveaux d'énergies correspondant aux centres $P_{b0}(100)$ et $P_{b1}(100)$ à partir des spectres DLTS exige la connaissance exacte de la distribution des sections de capture dans la bande interdite. Cette distribution a été mesurée par Vuillaume et al. [12] pour les niveaux accepteurs des liaisons pendantes de la face Si(100) (Figure II-4). A l'aide de ces valeurs des sections de capture, ils ont

déconvolué les contributions des centres $P_{b0}(100)$ et $P_{b1}(100)$ du spectre DLTS total (Figure II-5). Le pic du centre $P_{b0}(100)$ se situe à 0,22 eV en dessous de la bande de conduction (résultat en désaccord avec celui de Gerardi et al.[7], mais proche de la valeur trouvée pour le centre $P_b(111)$ par Johnson [10] ($E_c - 0,25$ eV)). Le pic correspondant au centre $P_{b1}(100)$ est déterminé à $E_c - 0,42$ eV ($\pm 0,02$) (Figure II-5). A partir de ces énergies caractéristiques, on peut déduire les sections de capture correspondant aux centres P_{b0} et P_{b1} :

- $P_{b0}(100)$: section de capture de 8×10^{-15} cm² en accord avec les résultats trouvés pour le centre $P_b(111)$ [10].

- $P_{b1}(100)$: section de capture égale à 5×10^{-16} cm², c'est la première détermination expérimentale pour ce centre.

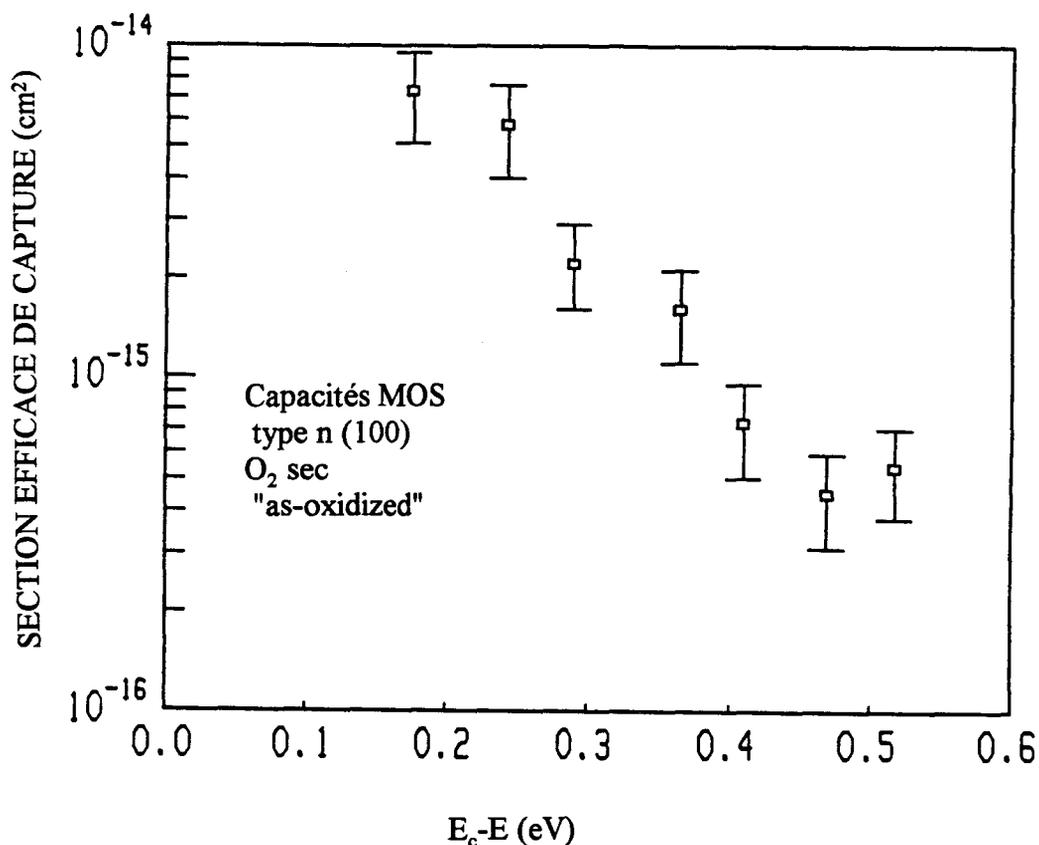


Figure II-4: Sections de capture des centres $P_{b0}(100)$ et $P_{b1}(100)$ à l'interface Si/SiO₂ mesurées par des cinétiques de remplissage en ER-DLTS [12].

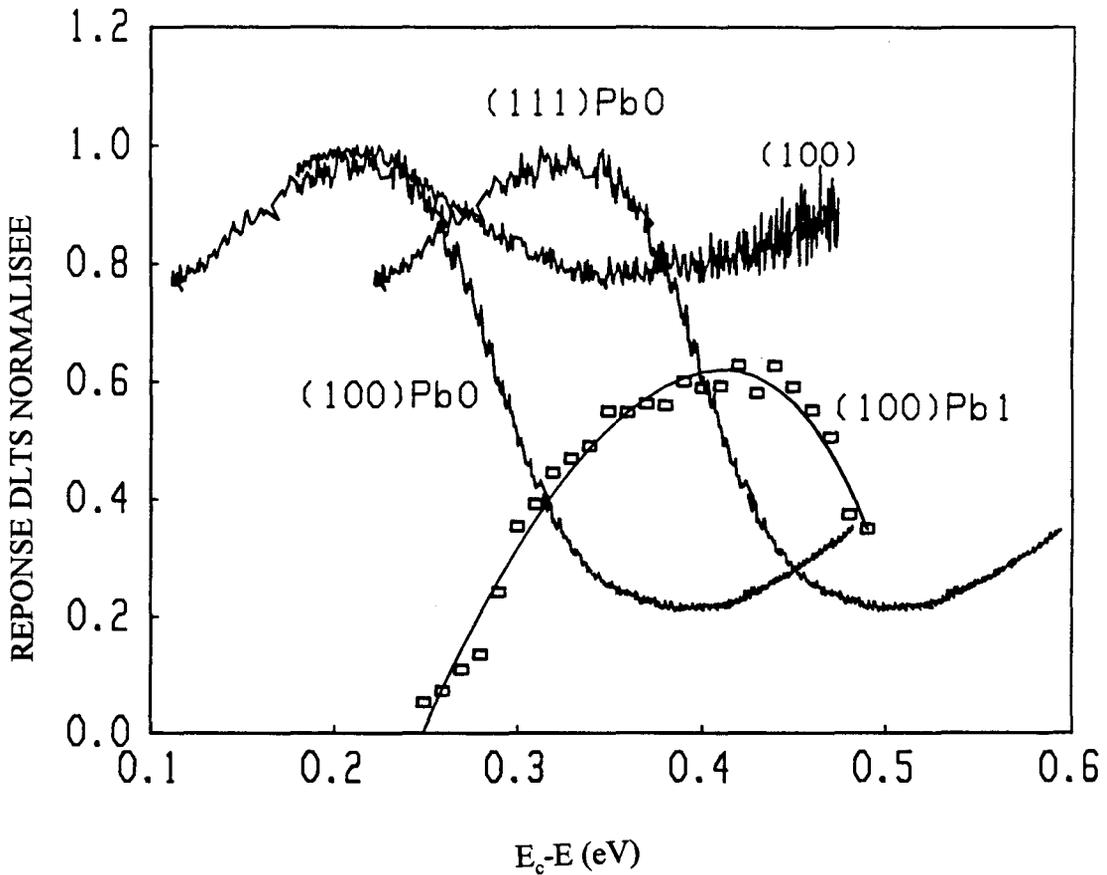


Figure II-5: Distribution énergétique des densités d'états d'interface des centres $P_b(111)$, $P_{b0}(100)$ et $P_{b1}(100)$. La contribution du centre $P_{b1}(100)$ est obtenue par déconvolution de la contribution du centre $P_{b0}(100)$ du spectre complet mesuré pour la surface (100) [12].

II.3. Propriétés physico-chimiques des centres P_b

La densité des centres P_b dépend des conditions de croissance de l'oxyde (température d'oxydation, nature de l'oxydant,...) et des conditions après oxydation [8]. Par exemple, Nishi et al. [3] ont démontré que la concentration des centres P_b et la densité des états d'interface diminuent quand la température d'oxydation augmente.

Les propriétés physico-chimiques des centres P_b sont dominées par leurs interactions avec l'hydrogène, ce dernier étant toujours présent dans les oxydes thermiques. Les effets de l'hydrogène sur les états d'interface ont été étudiés sur des structures MOS en utilisant des mesures électriques [17-20]. Dans le cas d'une structure à grille en aluminium Al-SiO₂-Si, on obtient la passivation des états d'interface (Si-SiO₂) en chauffant la structure à 200 °C indépendamment du gaz ambiant [18]. Do Thanh et al. [17] suggèrent dans ce cas de passivation, la génération de l'hydrogène atomique à l'interface Al-SiO₂ qui demeure une source de contamination. Dans ce cas, l'atome d'hydrogène diffuse vers l'interface Si-SiO₂ où il réagit avec le centre P_b pour former Si₃≡SiH (par la suite noté P_bH). Johnson et al. [21] ont étudié les propriétés de recuit des centres $P_b(111)$ et des états d'interfaces en utilisant les deux techniques de caractérisation (RPE et DLTS). On remarque que les états d'interface et les centres P_b disparaissent complètement après des recuits à 450°C pendant 30 min dans le vide. De même en utilisant la DLTS, Goguenheim [22] a étudié les propriétés de recuit des états d'interface sur des capacités MOS à Si(111) ; il a trouvé des résultats similaires à ceux de Johnson et al.[21] (Figure II-6). Les recuits ont été faits après métallisation (structure Al-SiO₂-Si), on peut donc conclure que la source d'hydrogène Al-SiO₂ joue un rôle important pour la passivation des centres P_b .

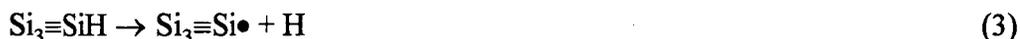
Cet aspect a été récemment étudié quantitativement par Brower [23,24], il a montré que le centre P_b est stable à haute température (850 °C), dans le cas de recuits sous vide avant métallisation. Brower [23,24] a également étudié plus en détail l'aspect cinétique des réactions de dissociation de P_bH (centre P_b passivé par de l'hydrogène) et de passivation des centres P_b par de l'hydrogène moléculaire (H₂) en fonction de la température ; la technique de caractérisation utilisée est la RPE.

La passivation des centres P_b est obtenue pour des températures entre 230°C et 260°C dans H₂, avec une énergie d'activation $E_a \approx 1,66 \text{ eV} \pm 0,06 \text{ eV}$ [24] suivant la réaction:



avec $\text{Si}_3\equiv\text{SiH}$ centre P_b passivé par de l'hydrogène.

La dissociation est caractérisée par une énergie d'activation $E_a \approx 2,56 \text{ eV} \pm 0,06 \text{ eV}$ [23] et pour des températures supérieures à 500 °C dans le vide, suivant la réaction :



Récemment, la similitude entre les centres $\text{P}_b(111)$ et $\text{P}_{b0}(100)$ a été mise en cause par Stathis et al.[25], en étudiant les propriétés physico-chimiques du centre P_b (dépassivation-repassivation thermique). Ils ont montré que sous l'action d'un recuit sous Argon à 700 °C dans un four SAF (Silicide Anneal Furnace), les centres $\text{P}_b(111)$ et $\text{P}_{b1}(100)$ sont dépassivés (dissociation de P_bH) et qu'une repassivation des centres $\text{P}_b(111)$ et $\text{P}_{b1}(100)$ (formation de P_bH) est facilement obtenue en faisant des recuits à 760 °C dans un four standard. Au contraire, le centre $\text{P}_{b0}(100)$, présente un comportement très différent. Sa concentration augmente toujours au cours de cette chaîne de traitements thermiques. Ces résultats semblent montrer que les centres $\text{P}_b(111)$ et $\text{P}_{b0}(100)$ sont chimiquement différents, bien que présentant le même tenseur \mathbf{g} , tandis que les centres $\text{P}_b(111)$ et $\text{P}_{b1}(100)$ pourraient être similaires malgré des tenseurs \mathbf{g} différents. Toutefois, d'autres travaux récents [26] utilisant la technique SDR (Spin Dependent Recombination) et étudiant l'interaction hyperfine du ^{29}Si , trouvent les mêmes résultats que Poindexter et al. [6,7] sur la nature du centre $\text{P}_{b0}(100)$ ($\text{P}_{b0}(100)$ est identique au centre $\text{P}_b(111)$). La détermination exacte de la nature microscopique des centres P_{b0} et P_{b1} à l'interface (100) n'est donc pas un sujet complètement résolu.

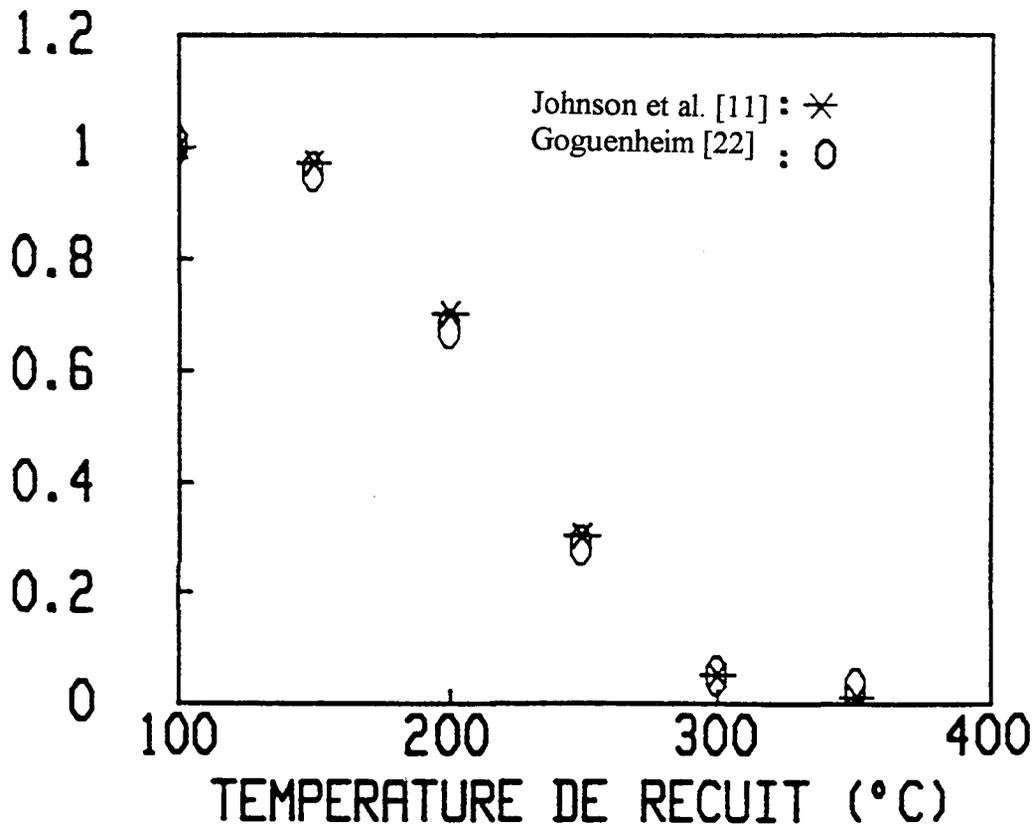


Figure II-6 : Cinétique de recuit des états d'interface situés à $E_c - 0,3$ eV [22].

III. L'OXYDE DE SILICIUM (SiO_2)

Bien que la silice (SiO_2) soit un matériau passivant et un isolant idéal pour le silicium, elle contient des défauts qui sont à l'origine, directement ou indirectement, des phénomènes d'instabilités dans les structures MOS. Le défaut le plus important dans l'oxyde de silicium (SiO_2) est le centre E'.

Le centre E' a été détecté par la technique R.P.E. pour la première fois par Weeks [27], ce centre a été généré par des irradiations par neutrons dans l'oxyde de silicium de forme α -quartz (l'une des formes cristallines de la silice). La nature chimique et microscopique du centre E' dépend de plusieurs paramètres parmi lesquelles il y a la nature de l'oxyde (α -quartz, amorphe volumineux ou mince) [28] ; elle dépend également des conditions de croissance de l'oxyde et des méthodes de dégradation (radiations ionisantes, champs forts). Il existe une grande variété de centres E' (9 centres E' d'après Warren et al. [28]) dont les plus importants sont donnés dans le tableau II-1. Les représentations schématiques de ces différents centres E' et leurs précurseurs sont regroupés dans les figures II-7 à II-11.

Lenahan et Dressendorfer [29,30] ont établi une corrélation linéaire en "un par un" entre la concentration des centres E' (déterminée par RPE) et la concentration de charge positive dans l'oxyde (calculée à partir des caractéristiques capacité-tension C-V) sur des structures MOS irradiées. Ils suggèrent donc que le centre E' est le site où il y a piégeage des trous générés dans l'oxyde lors de l'irradiation. D'autres travaux de Warren et Lenahan [31] n'aboutissent pas à une corrélation entre le centre E' et la charge positive dans l'oxyde, lors d'une contrainte de la structure à fort champ électrique (injection d'électrons en régime tunnel Fowler-Nordheim). Warren et al. [32] ont montré qu'il existe une différence entre les centres E' générés dans un oxyde thermique (charge positive) et les centres E' générés par injection d'électrons dans un oxyde préparé par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) (neutre dans ce cas). Il n'est donc pas facile d'établir un lien systématique entre la présence de centres E' dans l'oxyde et la génération de charges positives observée par la déformation des caractéristiques C-V d'une structure MOS.

Type	Précurseur	Etat actif (RPE)	Charge	Valeurs de g
E'_1	$O_3 \equiv Si-O-Si \equiv O_3$	$O_3 \equiv Si \uparrow + Si \equiv O_3$	Positive	$g_1 = 2,00176$ $g_2 = 2,00049$ $g_3 = 2,00029$
E'_γ	$O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$	$O_3 \equiv Si \uparrow + Si \equiv O_3$	Positive	$g_1 = 2,0018$ $g_2 = 2,0006$ $g_3 = 2,0003$
E'_s	$\uparrow Si \equiv O_3$	$\uparrow Si \equiv O_3$	Neutre	$g_1 = 2,0018$ $g_2 = 2,0003$ $g_3 = 2,0003$
E'_d	$O_3 \equiv Si-O-Si \equiv O_3$	$O_3 \equiv Si \uparrow \uparrow O-Si \equiv O_3$	Neutre	$g_1 = 2,00153$ $g_2 = 2,00012$ $g_3 = 2,00000$
E'_{10}	?	$H-O-\overline{Si}=O_2$?	$g_1 = 2,0018$ $g_2 = 2,0006$ $g_3 = 2,0004$
E'_{74}	$O_3 \equiv Si-Si=O_2$ H	$H-\overline{Si}=O_2 + Si \equiv O_3$	Positive	$g = 2,0016$

Tableau II-1: Représentation des précurseurs, des états actifs RPE, des états de charge, et des éléments du tenseur g des différentes formes du centre E' [28].

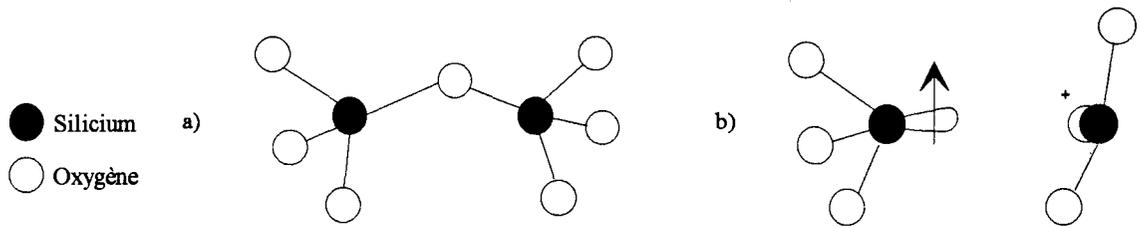


Figure II-7 : Illustration schématique du centre E'_1 dans l'oxyde de silicium alpha-quartz (a) précurseur et (b) centre actif par RPE [28].

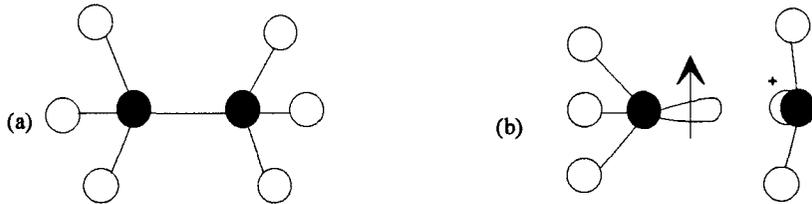


Figure II-8 : Illustration schématique du centre E' -gamma dans l'oxyde de silicium amorphe (a) précurseur et (b) centre actif par RPE [28].



Figure II-9 : Diagramme schématique des deux états de charge associés au centre E'_s (a) chargé positivement et invisible par RPE (b) neutre et actif par RPE [28].

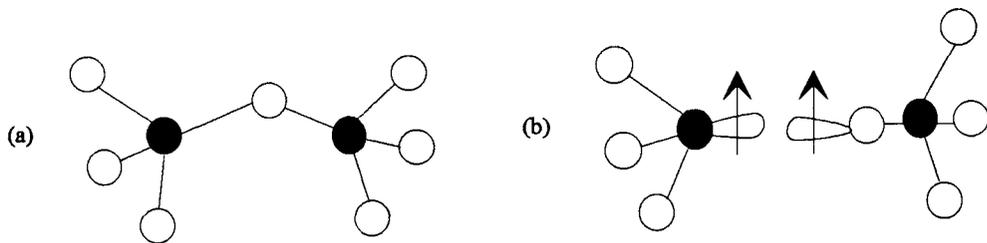


Figure II-10 : Représentation schématique du centre E'_4 (a) précurseur et (b) centre actif par RPE [28].

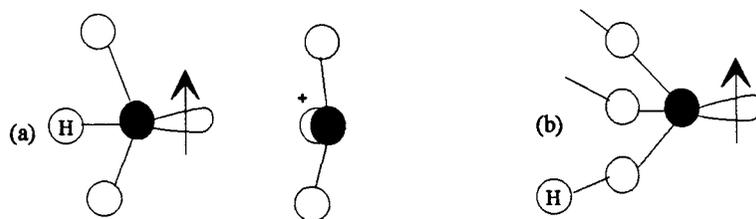


Figure II-11 : Diagramme schématique de (a) doublet 74 G (E'_{74}) et (b) doublet 10.4 G (E'_{10}) [28].

IV. PHENOMENES DE DEGRADATION DES STRUCTURES MOS

Afin d'étudier la fiabilité et la qualité des films minces d'oxyde, une technique consiste à essayer de créer des défauts par diverses méthodes, et à analyser la facilité avec laquelle les propriétés électroniques de la structure MOS vont se dégrader.

Il y a plusieurs méthodes pour dégrader la structure M.O.S. :

- en la soumettant à des radiations ionisantes : rayons X [33,34], γ [35], UV ($h\nu \approx 10.2\text{eV} >$ à la largeur de la bande interdite de l'oxyde ($\approx 9\text{ eV}$)) [36] et aux électrons [37].

- par injection de porteurs de charge à travers l'oxyde : injection de trous ou d'électrons par avalanche [38,39], injection d'électrons par effet tunnel en régime Fowler-Nordheim [40], injection d'électrons par photoinjection [41-44].

En général, en utilisant l'une de ces méthodes de dégradation sur des structures MOS, on observe la formation quasi-systématique de défauts d'interface (entre le silicium et son oxyde) et la génération d'une charge positive et éventuellement d'une charge négative dans le volume de l'oxyde de silicium (SiO_2).

Dans le cas de contrainte électrique à champs forts ($> 7\text{MV/cm}$) (injection d'électrons en régime tunnel Fowler-Nordheim à partir de la grille ou du substrat) [45], la génération de charges positives et négatives dépend du signe de polarisation et de la nature de la grille (Al ou polysilicium). Le centroïde de ces charges est près des interfaces (Si/SiO_2 ou grille/ SiO_2) (Figure II-12).

L'étude des cinétiques de création et des cinétiques de piégeage des charges permet de comparer entre elles les performances en fiabilité des différents procédés technologiques de réalisation des structures MOS.

L'autre aspect, concernant la physique des films minces isolants, est d'identifier ces défauts et de déterminer leurs mécanismes de formation. De nombreux travaux ont été publiés sur ce sujet. Malgré ces efforts, diverses controverses existent encore, qui seront discutées dans les paragraphes qui suivent.

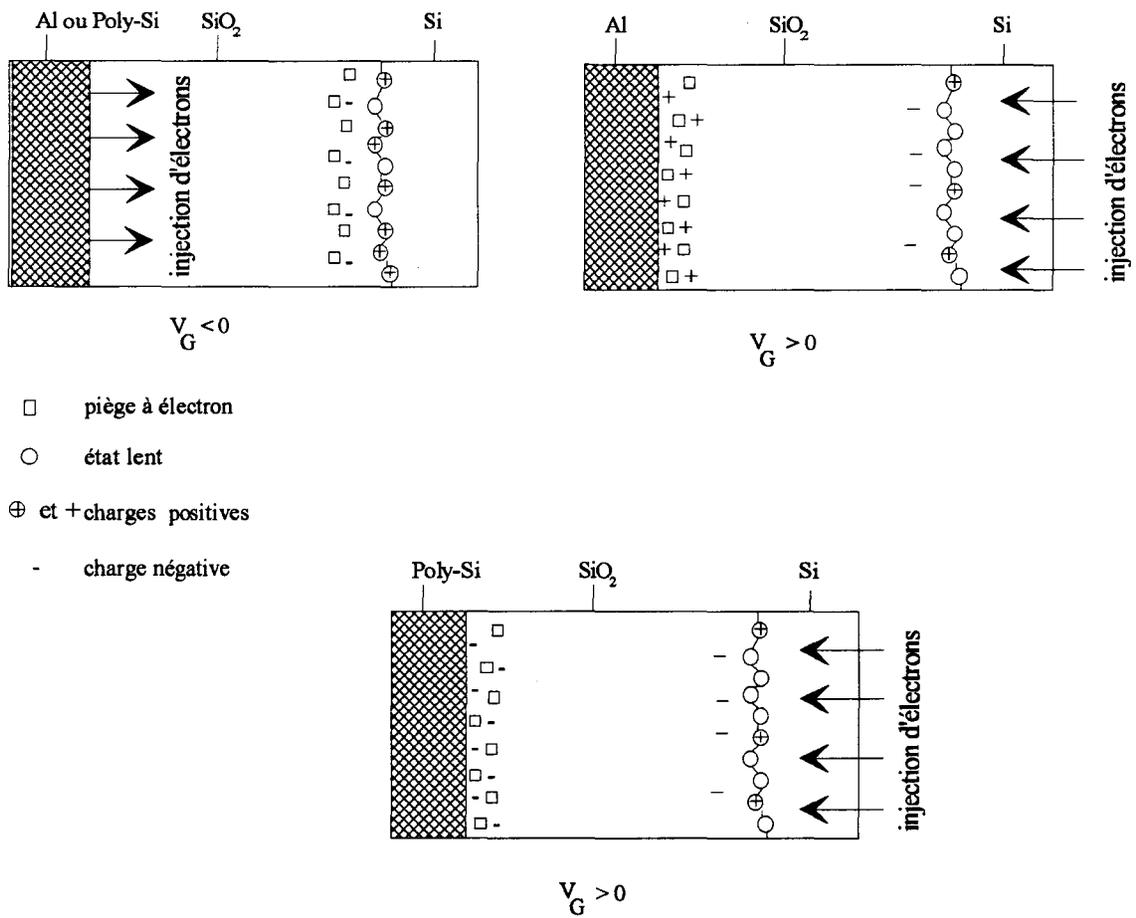


Figure II-12 : Illustration schématique de la distribution de charges et de défauts générés par contrainte électrique (sous tension positive et négative) sur des capacités MOS à grille en Al et en polysilicium [45].

IV.1. Mécanismes de création

Deux principaux modèles sont proposés pour donner une explication aux résultats expérimentaux trouvés jusqu'à maintenant. L'un fait appel à la génération de trous dans l'oxyde qui seraient ensuite piégés près de l'interface Si-SiO₂ [44,46,47]. Une partie de ces trous piégés se transformeraient en états d'interface. L'autre modèle met en oeuvre la diffusion de l'hydrogène (atomique, protonique ou moléculaire) ou d'une espèce liée à l'hydrogène à travers l'oxyde [48-56]. Cette entité serait libérée près de l'anode par les porteurs chauds traversant l'oxyde, migrerait jusqu'à l'interface de la cathode où elle serait capable de générer des défauts.

Le premier modèle (trous piégés) cherche à donner une explication de la génération quasi-systématique d'une charge positive dans l'oxyde de la structure MOS par les différentes méthodes de dégradation.

Dans le cas des radiations ionisantes (X, γ ou électrons), on utilise une source délivrant une énergie importante (> 9 eV, largeur de la bande interdite de l'oxyde de silicium) pour créer des paires électrons-trous dans l'oxyde. Le transport des trous dans l'oxyde de silicium est contrôlé par les pièges dans le volume de l'oxyde ; la mobilité des trous dépend fortement du champ appliqué à travers l'oxyde et des conditions de croissance de l'oxyde, par exemple la mobilité des trous dans un oxyde humide est inférieure à celle dans un oxyde sec [57]. La mobilité des trous dépend de la température ; elle augmente avec la température. A température ambiante, elle est égale à 2×10^{-5} cm²/V.sec et à 100 K, elle est égale à 10^{-7} cm²/V.sec [58]. Les électrons ont une mobilité plus importante que celle des trous ; à température ambiante, sa valeur est égale à 21 ± 2 cm²/V.sec, sa valeur augmente quand la température diminue [58]. La probabilité de piégeage des électrons est plus faible que celle des trous. Après génération des paires électrons-trous, les électrons seront évacués vers l'anode très rapidement. Les trous restent piégés dans l'oxyde, puis ils diffusent vers l'interface Si-SiO₂ par un mécanisme de "saut", d'oxygène en oxygène [59] (généralement, pour ces méthodes de dégradation, on applique des faibles tensions positives sur la grille pour minimiser les recombinaisons électrons-trous) (Figure II-13). A l'interface Si-SiO₂, une partie des trous est injectée dans le substrat et l'autre partie reste piégée à l'interface. Ce mécanisme de piégeage ne correspond pas à un piégeage de type Shockley-Read-Hall [60,61] puisque la recombinaison d'un électron et du trou piégé conduit à une modification irréversible de la structure atomique à l'interface [62,63].

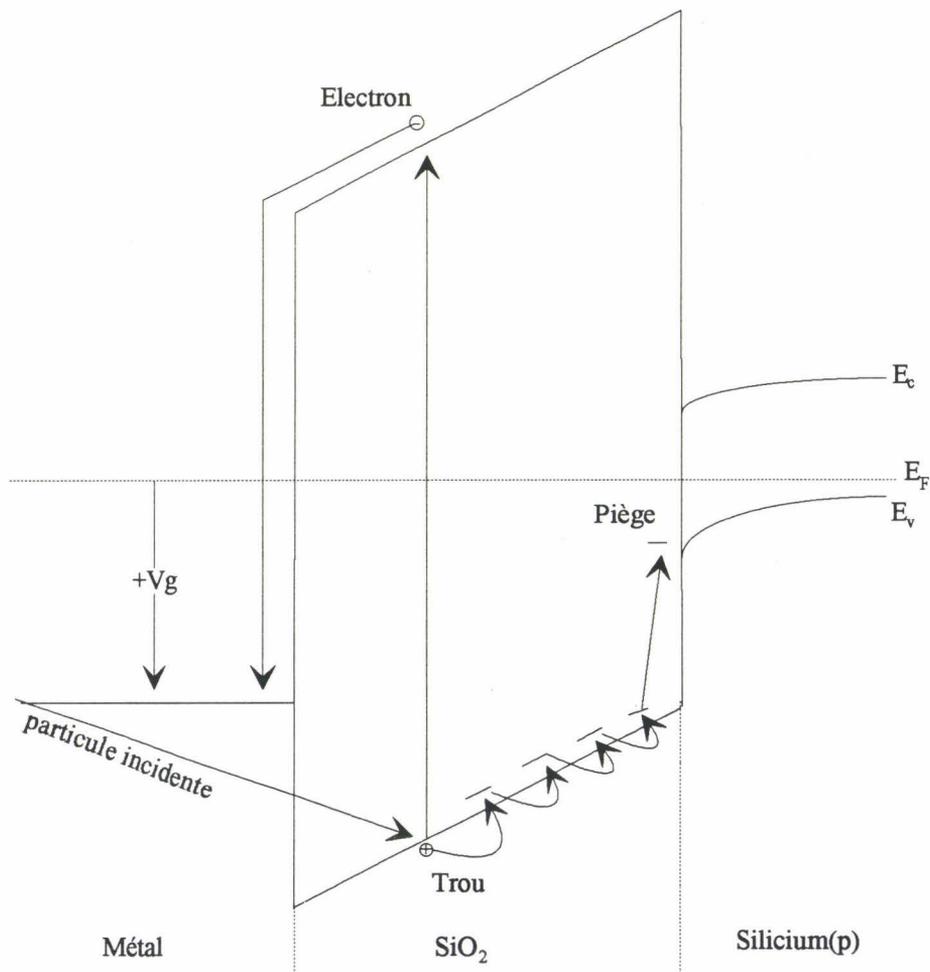


Figure II-13 : Diagramme de bandes d'énergie du système métal-oxyde-semiconducteur illustrant la création de paires électron-trou par des radiations ionisantes. La polarisation positive durant l'irradiation favorise la diffusion des électrons vers la grille et la diffusion des trous vers l'interface Si/SiO₂ où ils seront piégés, formant la charge positive dans l'oxyde.

Dans le cas de l'application d'un champ électrique intense dans l'oxyde (injection d'électrons en régime tunnel Fowler-Nordheim), la génération de trous est possible par ionisation par impact, sous certaines conditions [64-66] : le champ électrique à travers l'oxyde doit être supérieur à 7 MV/cm, l'épaisseur de l'oxyde supérieure à ~30 nm - épaisseur suffisante pour que l'électron qui traverse la couche d'oxyde sous un champ électrique fort gagne une énergie cinétique importante dans le volume avant d'arriver à l'interface Si-SiO₂. Dans ce cas, les électrons gagnent une énergie suffisante (≥ 9 eV) permettant la génération de paires électron-trous par ionisation par impact (Figure II-14). La génération de la charge positive est indépendante de la température (ceci est un point important, en contradiction avec les modèles classiques de l'ionisation par impact. Cet aspect sera discuté en détails ultérieurement lors de la présentation de nos résultats, voir chapitre IV). Les trous générés par ce mécanisme se piègent près de l'interface Si-SiO₂, et sont responsables de la création des défauts à l'interface Si-SiO₂.

La corrélation entre trous piégés et états d'interface a été mise en évidence, pour la première fois, par Hu et Johnson [44]. Ils ont montré qu'il existait une corrélation "un pour un" entre le nombre initial de trous générés par injection Fowler-Nordheim à basse température (90K) et le nombre final d'états d'interface créés après recuit à température ambiante. Lai a également démontré que la recombinaison des trous piégés et des électrons injectés dans l'oxyde conduit à la disparition partielle de la charge positive et à la génération d'états d'interface [62,63]. La génération des états d'interface est expliquée par la rupture d'une liaison Si-O distordue (Figure II-15). Ces expériences montrent que les trous piégés près de l'interface Si-SiO₂ jouent un rôle important pour la génération des états d'interface. Ce modèle a été étayé par d'autres résultats, les plus significatifs étant ceux proposés par l'équipe de S. Lyon [46,47,67,68]. Toutefois, la nature exacte de ces mécanismes de transformation de trous piégés en états d'interface n'est pas encore claire.

IONISATION PAR IMPACT ($E \geq 9 \text{ eV}$)

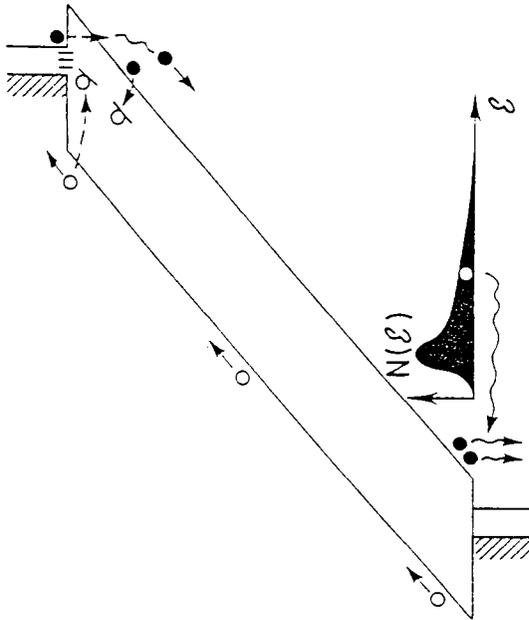


Figure II-14 : Illustration schématique du diagramme de bandes d'énergie, représentant la génération de trous par ionisation par impact et la diffusion de ces trous vers l'interface pour se recombinaison avec des électrons et créer les défauts à l'interface [64].

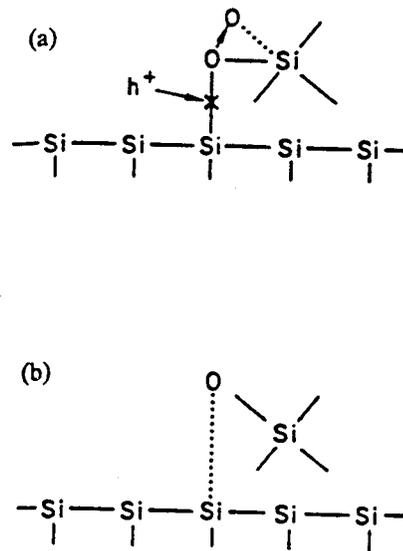


Figure II-15 : (a) Diagramme schématique de liaison distordue à l'interface Si-SiO₂. Lorsqu'elle est brisée par un trou, l'atome d'oxygène se déplace vers une position où il y a une faible contrainte. (b) Diagramme schématique de la liaison faible entre Si et O après un processus de relaxation [63].

Dans le cas d'une contrainte électrique à champ plus modéré ($E_{ox} > 4\text{MV/cm}$) la génération de trous par ionisation par impact est impossible si $E_{ox} < 7\text{MV/cm}$ et $d_{ox} < \sim 30\text{ nm}$ [64-66], pourtant on observe toujours, la génération de charges positives dans la couche d'oxyde et des défauts à l'interface Si-SiO₂. Le modèle de piégeage de trous ne permet pas d'expliquer ces résultats.

De même, dans le cas où on dégrade la structure MOS par des radiations ionisantes, Saks et al. [69] ont étudié l'évolution de la densité des états d'interface en fonction du temps. La génération des états d'interface (après irradiation par des électrons de 40 MeV pendant 1 μ s) est lente ($\sim 10^{-1}$ - 10^3 sec) ce qui ne peut pas être expliqué par la diffusion des trous à travers l'oxyde, qui est plus rapide ($\sim 10^{-3}$ sec). D'où la proposition du second modèle qui met l'accent sur le rôle de l'hydrogène (sous forme atomique H, protonique H⁺ ou moléculaire H₂) ou d'entités chimiques reliées à l'hydrogène (groupe OH, H₂O,...). Des porteurs énergétiques (énergie typiquement $\geq 2\text{ eV}$) [55] dans l'oxyde ou des particules ionisantes permettent de libérer des espèces liées à l'hydrogène. DiMaria et al. [55,65,66] ont également proposé le modèle de l'hydrogène pour la génération de défauts d'interface (Figure II-16). La présence d'espèces hydrogènoïdes résulte des procédés technologiques (présence d'H₂O pendant la croissance de l'oxyde de silicium, ou de l'hydrogène au cours des recuits post-oxydation ou post-métallisation). Une fois libérées près de l'anode, ces espèces migrent jusqu'à l'interface par effet de champ et/ou de gradient où elles s'accumulent et créent des défauts. Une réaction typique décrivant ce mécanisme est :



où P_bH représente le centre P_b passivé par l'hydrogène (Si₃=Si-H). Cette réaction est exothermique (énergie de l'ordre de $\sim 1,66\text{ eV}$) [23].

En utilisant la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), Gale et al.[52] ont observé qu'une grande quantité d'hydrogène ($\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$) s'accumule à l'interface Si-SiO₂ durant les injections de porteurs dans l'oxyde. La densité surfacique de l'hydrogène localisé à l'interface est directement proportionnelle à la dose de porteurs injectés et elle a été corrélée avec la génération des états d'interface.

Le rôle primordial de l'hydrogène a récemment reçu une confirmation par des expériences de contamination par l'hydrogène de structures MOS irradiées. Stahlbush et al. [70,71] ont étudié l'évolution de la densité des états d'interface (D_{it}) et de la densité de charges positives dans la couche d'oxyde (N_{ot}), lorsque des structures MOS irradiées sont ensuite volontairement exposées à de l'hydrogène moléculaire (H_2).

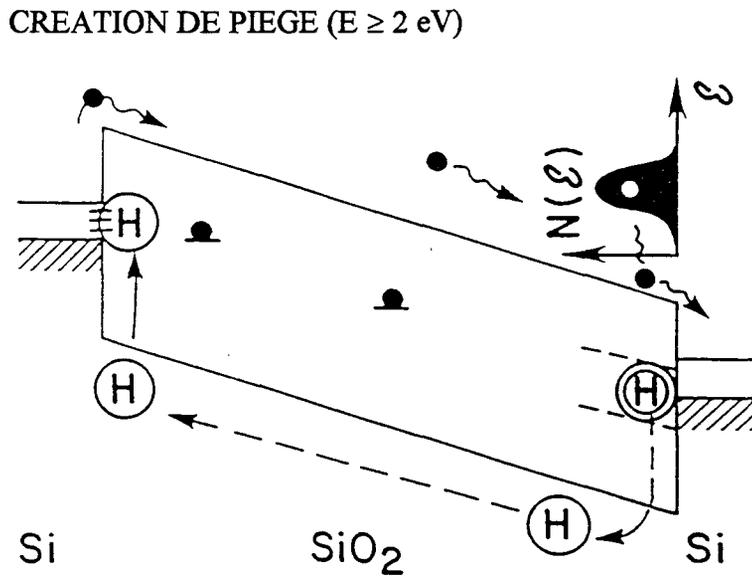
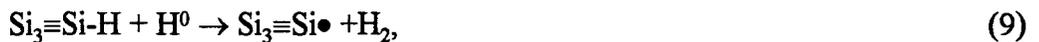


Figure II-16 : Illustration schématique du diagramme de bande d'énergie représentant le modèle de l'hydrogène [65,66].

Stahlbush et al. [70,71] ont montré que la densité des états d'interface (D_{it}) augmente tandis que la densité des charges positives (N_{ot}) diminue. Le modèle proposé est le suivant : la molécule d'hydrogène H_2 est diffusée dans l'oxyde de la structure MOS irradiée puis brisée par un centre de charge positive - généré par irradiation - pour former le proton H^+ . La diffusion de H^+ dépend de la polarisation appliquée à la structure - quand la tension est positive, H^+ diffuse vers l'interface Si-SiO₂ où il est responsable de la génération des états d'interface ; et si la tension est négative H^+ diffuse vers la grille et on n'observe pas de génération des états d'interface. Dans le cas où la polarisation est positive, le modèle proposé se traduit par les réactions suivantes :



où CS (Cracking Site) représente le site où H_2 se brise. Il faut noter que ce centre est chargé positivement avant sa réaction avec H_2 et il contribue à la densité de charge positive N_{ot} . D'après ces réactions, on observe que la variation de N_{ot} ne dépend pas de la polarisation appliquée à la structure, tandis que la densité des états d'interface D_{it} augmente uniquement sous la polarisation positive. Cet aspect est confirmé expérimentalement.

En résumé, dans le tableau II-2, on représente les dépendances des deux modèles en fonction de trois paramètres : épaisseur d'oxyde (d_{ox}), température de contrainte et champ électrique dans l'oxyde (cas où on dégrade la structure MOS par des contraintes électriques).

	Modèle de l'hydrogène	Ionisation par impact
Epaisseur de l'oxyde (d_{ox})	non	oui (≥ 30 nm)
Température de contrainte	oui	non
Champ électrique à travers l'oxyde (E_{ox})	oui ($\geq 1,5$ MV/cm)	oui (≥ 7 MV/cm)

Tableau II-2 : Paramètres dominants dans les deux principaux mécanismes en fonction de l'épaisseur de l'oxyde, la température de contrainte et le champ électrique dans l'oxyde.

Ce tableau est un "guide" pour aider les ingénieurs, en charge des problèmes de fiabilité des technologies CMOS VLSI, à identifier les mécanismes mis en jeux lors des tests de fiabilité. Certains résultats de ce tableau seront établis lors de ce travail et décrits dans les chapitres qui suivent (en particulier la dépendance en fonction de la température de contrainte).

IV.2. Nature des défauts

IV.2.1. A l'interface Si-SiO₂

Une question de base sur ce sujet est de savoir si la création des défauts d'interface lors de l'application d'une contrainte est due à une dépassivation du centre P_b (rupture de la liaison Si-H), ou s'il est possible d'observer la création de défauts de natures différentes. La réponse à cette question n'est pas simple. Le tableau II-3 [72] illustre les réponses apportées par différentes études.

Substrat	Grille	Oxyde	Vg négative	Vg positive	Réf.
(100)	Poly-Si	humide	/	OUI	[73]
(100)	Poly-Si	ultra-sec	/	NON	[73]
(100)	Al	sec	/	NON mais "Pb-like"	[74]
(100)	Poly-Si	?	OUI	/	[75]
(111)	Al	CVD	NON	/	[76]
(111)	/	humide	/	OUI	[77]
(111)	/	humide	NON	/	[78]
(111)	/	sec	NON	/	[78]
(111)	/	humide	OUI	NON	[78]
		[H ₂ O]=0,1%		NON	/
		[H ₂ O]=1%			

Tableau II-3: Génération du centre P_b par l'application d'un champ électrique intense pour différents oxydes en fonction du signe de la polarisation sur la grille [72].

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que la nature du défaut créé dépend de la technologie de croissance de l'oxyde, et des conditions d'injection d'électrons (soit à partir du substrat ou à partir de la grille, selon le signe de la tension appliquée). On peut également conclure que la détermination de la nature des défauts

créés par des méthodes de dégradation n'est pas simple et que la réponse reste toujours relative à la technologie utilisée même si les phénomènes physiques de base restent les mêmes, à savoir : formation d'une charge positive et/ou négative dans la couche d'oxyde et génération des défauts à l'interface.

D'autres études ont également montré la génération du centre P_b dans des structures MOS irradiées par des rayons γ [79,80], ou par photoinjection d'électrons [81,82].

IV.2.2. Dans l'oxyde

En ce qui concerne les défauts dans l'oxyde, le centre E' (voir paragraphe III) a été détecté après irradiation aux rayons γ [29,30,83,84] ou après injection d'électrons en régime Fowler-Nordheim [77]. Lenahan et Dressendorfer [84], en utilisant les techniques RPE et C-V ont établi une corrélation "un par un" entre la densité des centres E' et la concentration de la charge positive générée dans la couche de l'oxyde de silicium de la structure MOS après irradiation par des rayons γ . Ils suggèrent que le centre E' est un site de piégeage de trous dans l'oxyde. Toutefois, Trombetta et al. [76] n'observent pas la génération des centre E' après injection d'électrons en régime tunnel Fowler-Nordheim. En combinant les deux techniques de caractérisation (RPE et C-V), ils observent après contrainte le décalage de la caractéristique C-V vers les tensions négatives ce qui traduit la génération d'une charge positive dans la couche d'oxyde, mais ils n'observent pas de raie RPE caractéristique du centre E'. Ils suggèrent l'existence d'un autre type de défaut qui explique la génération de la charge positive dans l'oxyde par contrainte Fowler-Nordheim, appelé APC "anomalous positive charge" ou "états lents" [76]. D'autres travaux de Trombetta et al. [85] ont mis en évidence la différence entre la charge positive générée par injection d'électrons en régime tunnel Fowler-Nordheim ou par avalanche et la charge positive générée par injection de trous par avalanche. Sur des capacités MOS dégradées, on observe par la technique C-V, la variation de la quantité de charge positive dans la couche d'oxyde, à partir de la variation de la tension de bandes plates ΔV_{fb} , en fonction du temps d'application d'un champ faible ($\pm 4\text{MV/cm}$) (Figures II-17-19). Ces figures montrent bien la différence entre les états lents ou APC - générés par injection d'électrons par avalanche ou en tunnel Fowler-Nordheim - qui se chargent et se déchargent (selon le signe de la polarisation appliquée) avec une constante de temps de l'ordre de 60 min (processus réversible) et les trous piégés - générés par injection de trous par avalanche - qui suivent un processus "irréversible". Le modèle proposé pour représenter les états lents et les trous piégés à l'interface

Si-SiO₂ est schématisé sur la figure II-20. La génération des "états lents" ou APC a été également observée par d'autres chercheurs après injection d'électrons par avalanche [86] et par injection d'électrons en régime tunnel F-N [87]. En ce qui concerne la nature microscopique des "états lents", une modélisation précise est difficile à cause de leur localisation très proche de l'interface (~3 nm), donc dans la zone de transition (zone non stoechiométrique SiO_x) entre le Si et son oxyde. Ces états peuvent être plus finement caractérisés par une variante de la DLTS dite Tunnel-DLTS qui a été mise au point par Vuillaume et al. [88-90] dans laquelle on tient compte de l'interaction par effet tunnel qui existe entre les défauts dans l'oxyde et les porteurs libres du semiconducteur. Les états lents ainsi caractérisés sont énergétiquement localisés dans une zone de 0,1 eV en face de la bande de conduction du silicium. Après une contrainte Fowler-Nordheim, une augmentation de la densité de ces états lents a été observée par T-DLTS [87,88], et une corrélation linéaire existe entre la création des états rapides (D_{it} à l'interface Si-SiO₂) et les états lents ou "APC" (Figure II-21). Cette corrélation suggère néanmoins une possible similitude de nature entre états lents et états rapides, de même qu'une similitude des mécanismes de réaction. La densité des états lents décroît avec la profondeur dans l'oxyde [87].

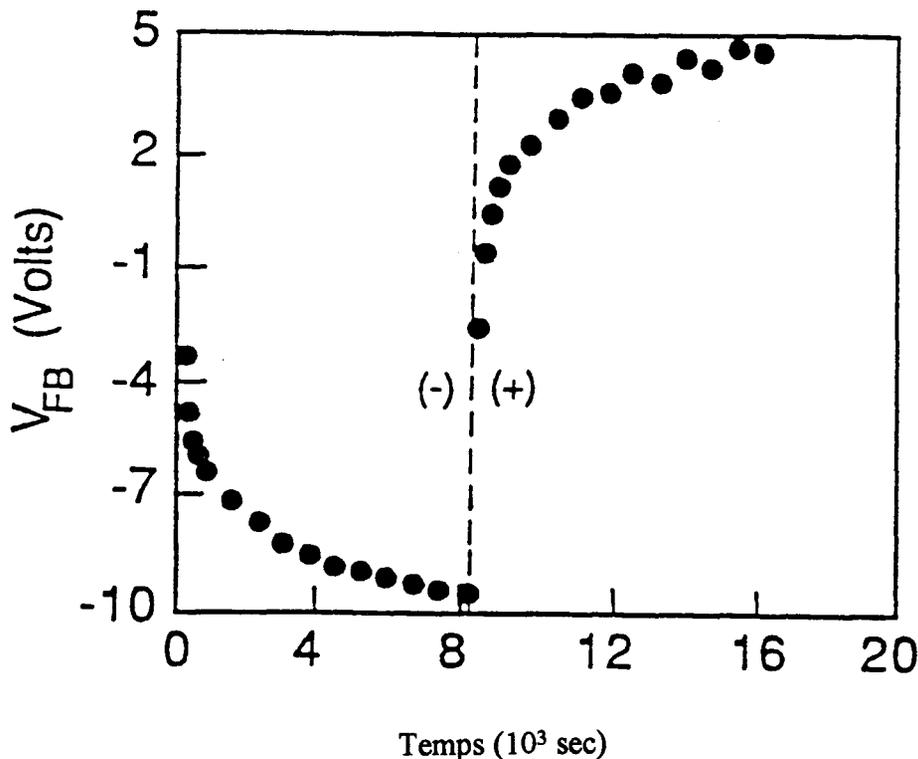


Figure II-17 : Chargement et déchargement réversibles des "états lents" ou APC après injection d'électrons par avalanche. V_{fb} est représentée en fonction du temps d'application du champ électrique (polarisation) en alternant les signes [85].

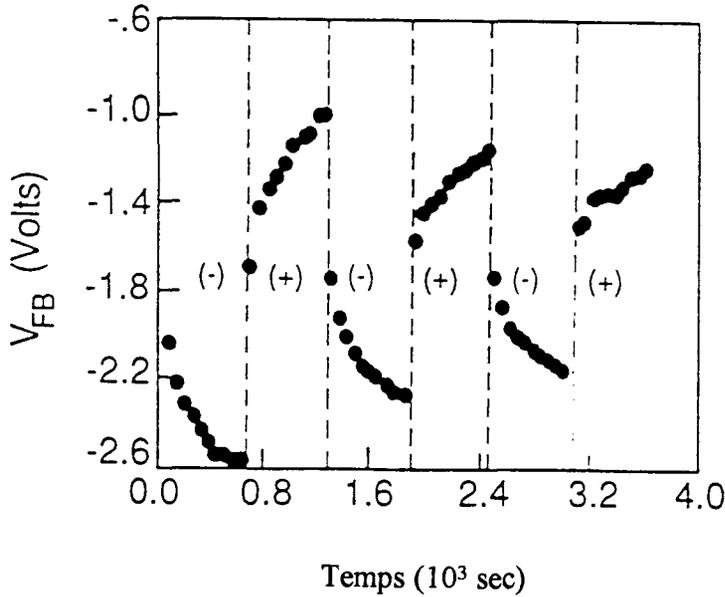


Figure II-18 : Chargement et déchargement réversibles des "états lents" ou APC après injection d'électrons par effet tunnel Fowler-Nordheim, $Q_{inj} = 0,006 \text{ C/cm}^2$. V_{fb} est représentée en fonction du temps d'application de la polarisation (champ électrique égal à $4,5 \text{ MV/cm}$). Le signe de la polarisation est inversé toutes les 10 minutes [85].

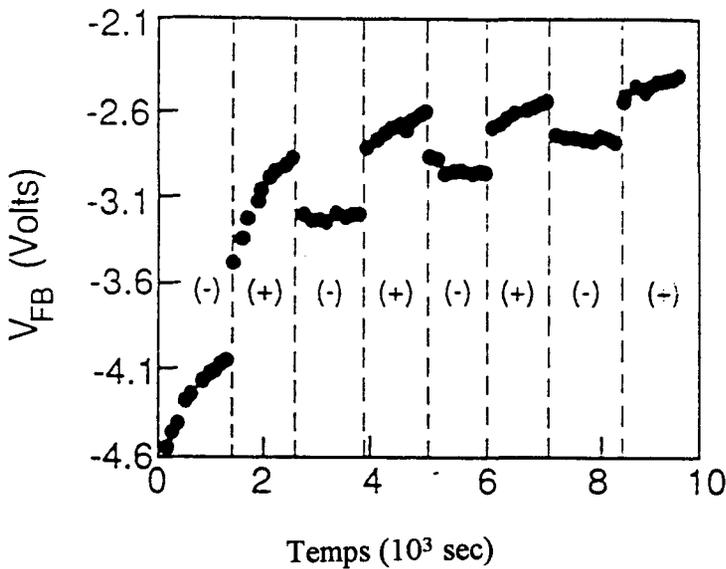


Figure II-19 : Evolution des trous piégés. Après injection de trous par avalanche ($6 \times 10^{-5} \text{ C/cm}^2$), la tension de bandes plates V_{fb} est représentée en fonction du temps d'application de la tension correspondant à $4,5 \text{ MV/cm}$. Le signe de la polarisation est inversé toutes les 20 minutes [85].

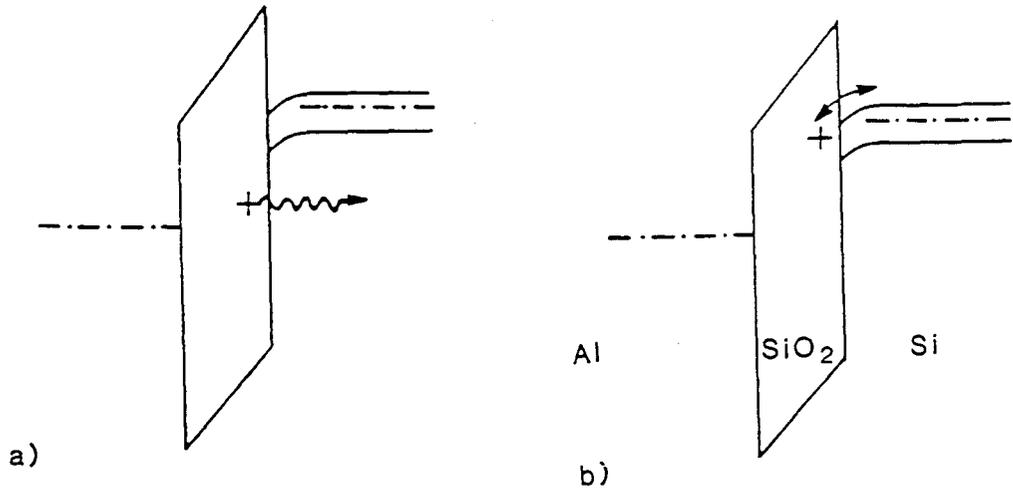


Figure II-20 : Modèle schématique représentant (a) l'émission d'un trou piégé et (b) chargement réversible du centre APC ou "état lent" [85].

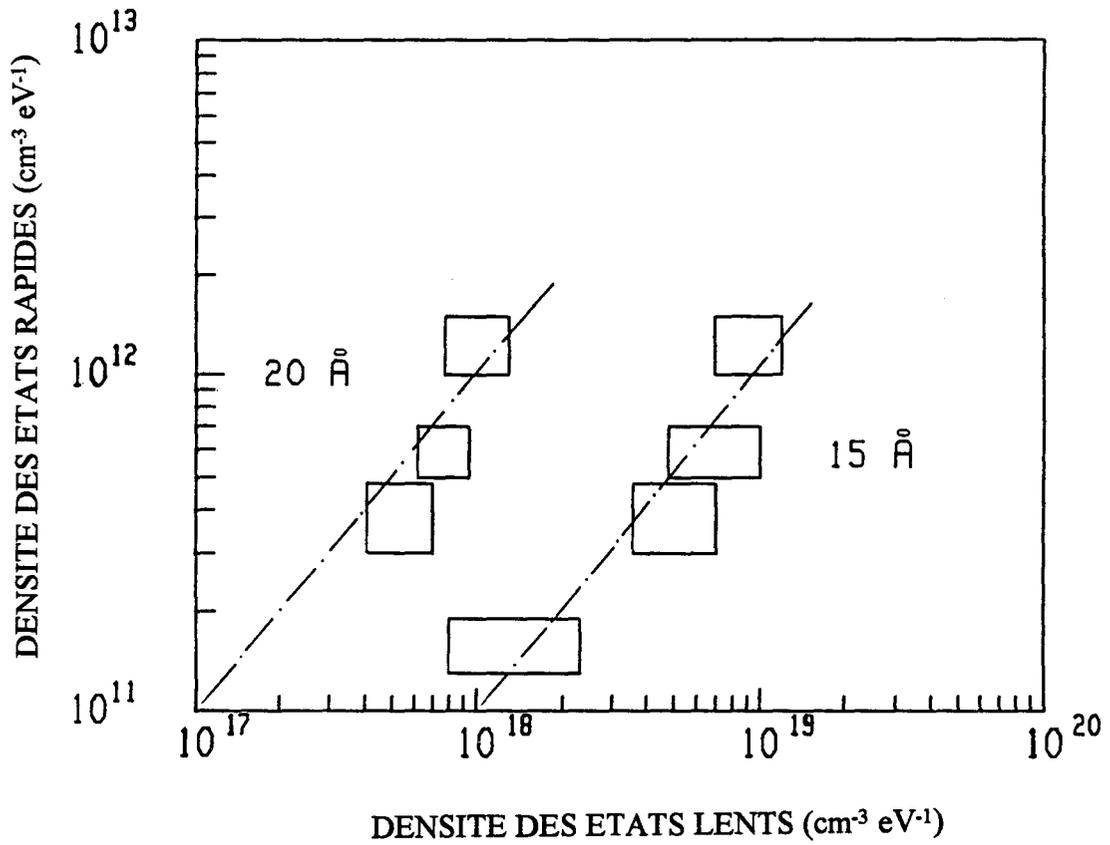


Figure II-21 : Corrélation entre les états lents (à ~15 et ~20Å dans SiO₂) et les états rapides créés par la contrainte Fowler-Nordheim [87].

V. CONCLUSION

L'interface Si-SiO₂ présente un défaut caractéristique appelé centre P_b, la nature de ce centre dépend de l'orientation de la surface du silicium.

Pour la face Si(111), le centre P_b a été identifié à Si₃=Si•. En ce qui concerne la face Si(100), deux centres P_b de nature différente ont été détectés, mais il existe une controverse sur la nature de ces centres par rapport à celui de la face Si(111). Deux modèles sont actuellement en concurrence, proposant une identité soit entre P_{b0}(100) et P_b(111) (modèle de Poindexter), soit entre P_{b1}(100) et P_b(111) (modèle de Stathis et Edwards).

Deux principaux modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme de génération des états d'interface : l'un propose la diffusion de l'hydrogène ou d'une espèce liée à l'hydrogène pendant le passage des porteurs de charge à travers l'oxyde vers l'interface Si-SiO₂ provoquant ainsi la formation des états d'interface. L'autre modèle suggère la génération de trous dans l'oxyde qui seraient ensuite piégés près de l'interface et qui pourraient se transformer en états d'interface.

La nature de ces défauts d'interface dépend fortement de la technologie de fabrication de la structure MOS, elle dépend également de la méthode de dégradation (injection des électrons en régime tunnel F-N ou par avalanche, injection de trous par avalanche, dégradation par radiations ionisantes). Des travaux ont identifié ces défauts d'interface au centre P_b, d'autres travaux montrent une création de défauts ne correspondant pas aux centres P_b et dont la nature n'est pas encore claire.

Dans ce contexte, nos travaux se sont principalement attachés à préciser les mécanismes de création par une étude plus exhaustive de la création des défauts en fonction de la température de la contrainte.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] **Y.C. Cheng**
Prog. Surface Sci. **8**, 181 (1977).
- [2] **Y. Nishi**
Jpn. J. Appl. Phys. **10**, 52 (1971).
- [3] **Y. Nishi, K. Tanaka et A. Ohwada**
Jpn. J. Appl. Phys. **11**, 85 (1972).
- [4] **E.H. Poindexter et P.J. Caplan**
J. Appl. Phys. **52**, 879 (1981).
- [5] **E.H. Poindexter, P.J. Caplan et G.J. Gerardi**
"The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface" éd. C. R. Helms et B. E. Deal (Plenum Press, New York, 1988), p. 299.
- [6] **E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal et R.R. Razouk**
J. Appl. Phys. **52**, 979 (1981).
- [7] **G.J. Gerardi, E.H. Poindexter, P.J. Caplan et N.M. Johnson**
Appl. Phys. Lett. **49**, 348 (1986).
- [8] **E.H. Poindexter et P.J. Caplan**
Prog. Surf. Sci. **14**, 201 (1983).
- [9] **E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, M.E. Ruekel, P.J. Caplan, N.M. Johnson et D.K. Biegelsen**
J. Appl. Phys. **56**, 2844 (1984).
- [10] **N.M. Johnson**
Appl. Phys. Lett. **34**, 802 (1979).
- [11] **N.M. Johnson, D.K. Biegelsen et M.D. Moyer**
"The Physics of MOS Insulators" éd. G. Lucovsky, S. T. Pantelides et F. L. Galeener (Pergamon, New-York, 1980), p.311.
- [12] **D. Vuillaume, D. Goguenheim et G. Vincent**
Appl. Phys. Lett. **57**, 1206 (1990).
- [13] **N.M. Johnson, D.J. Bartelink et P.J. McVittie**
J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1407 (1979).
- [14] **D. Goguenheim, D. Vuillaume, G. Vincent et N.M. Johnson**
J. Appl. Phys. **68**, 1104 (1990).
- [15] **E. Rosencher et D. Bois**
Electron. Lett. **18**, 545 (1982).

- [16] **D. Vuillaume et J.C. Bourgoin**
J. Appl. Phys. 58, 2077 (1985).
- [17] **L. Do Thanh et P. Balk**
J. Electrochem. Soc. 135, 1797 (1988).
- [18] **M.L. Reed et J.D. Plummer**
Appl. Phys. Lett. 51, 514 (1987).
- [19] **B.J. Fishbein, J.T. Watt, J.D. Plummer**
J. Electrochem. Soc. 134, 674 (1987).
- [20] **E.P. Burte et P. Matthies**
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-35, 1113 (1988).
- [21] **N.M. Johnson, D.K. Biegelsen, M.D. Moyer, S.T. Chang, E.H. Poindexter et P.J. Caplan**
Appl. Phys. Lett. 43, 563 (1983).
- [22] **D. Goguenheim**
Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, avril 1992.
- [23] **K.L. Brower**
Phys. Rev. B 42, 3444 (1990).
- [24] **K.L. Brower**
"The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface", éd. C.R. Helms et B.E. Deal (Plenum, New York, 1988), p. 308.
- [25] **J.H. Stathis et L. Dori**
Appl. Phys. Lett. 58, 1641 (1991).
- [26] **J.W. Gabrys, P.M. Lenahan et W. Weber**
Microelectronic Engineering 22, 273 (1993).
- [27] **R.A. Weeks**
J. Appl. Phys. 27, 1376 (1956).
- [28] **W.L. Warren, E.H. Poindexter, M. Offenbergh et W. Müller-Warmuth**
J. Electrochem. Soc. 139, 872 (1992).
- [29] **P.M. Lenahan et P.V. Dressendorfer**
J. Appl. Phys. 55, 3495 (1984).
- [30] **P.M. Lenahan et P.V. Dressendorfer**
Appl. Phys. Lett. 44, 96 (1984).
- [31] **W.L. Warren et P.M. Lenahan**
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-34, 1355 (1987).

- [32] **W.L. Warren, P.M. Lenahan, B. Robinson et J.H. Stathis**
 Appl. Phys. Lett. **53**, 482 (1988).
- [33] **E. Kooi**
 Philips Res. Repts **20**, 306 (1965).
- [34] **D.R. Collin et C.T. Sah**
 Appl. Phys. Lett. **8**, 124 (1966).
- [35] **H.L. Hughes et G.A. Giroux**
 Electronics **37**, 58 (1964).
- [36] **R.J. Powell et G.F. Derbenwick**
 IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-18**, 99 (1971).
- [37] **J.R. Szedon et J.E. Sandor**
 Appl. Phys. Lett. **6**, 181 (1965).
- [38] **E.H. Nicollian et C.N. Berglund**
 J. Appl. Phys. **41**, 3052 (1970).
- [39] **E.H. Nicollian, C.N. Berglund, P.F. Schmidt et J.M. Andrews**
 J. Appl. Phys. **42**, 5654 (1971).
- [40] **M. Lenzlinger et E.H. Snow**
 J. Appl. Phys. **40**, 278 (1969).
- [41] **R. Williams**
 Phys. Rev. **140**, A569 (1965).
- [42] **S. Pang, S.A. Lyon et W.C. Johnson**
 "The Physics of MOS Insulators", éd. G. Lucovsky, S.T. Pantelides
 et F.L. Galeener (Pergamon, New York, 1980), p. 285.
- [43] **S. Pang, S.A. Lyon et W.C. Johnson**
 Appl. Phys. Lett. **40**, 709 (1982).
- [44] **G. Hu et W. C. Johnson**
 Appl. Phys. Lett. **36**, 590 (1980).
- [45] **M.M. Heyns et R.F. DeKeersmaecker**
 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **105**, 205 (1988).
- [46] **J.K. Wu, S.A. Lyon et W.C. Johnson**
 Appl. Phys. Lett. **42**, 585 (1983).
- [47] **S.J. Wang, J.M. Sung et S.A. Lyon**
 Appl. Phys. Lett. **52**, 1431 (1988).

- [48] **D.R. Young, A.E. Irene, D.J. DiMaria, R.F. DeKeersmaecker et H.Z. Massoud**
J. Appl. Phys. 50, 6366 (1979).
- [49] **F.J. Feigl, D.R. Young, D.J. DiMaria, S.K. Lai et J. Calise**
J. Appl. Phys. 52, 5665 (1981).
- [50] **C.T. Sah, J.Y.C. Sun et J.J. Tsou**
J. Appl. Phys. 54, 5864 (1983).
- [51] **C.T. Sah, J.Y.C. Sun et J.J. Tsou**
J. Appl. Phys. 55, 1525 (1984).
- [52] **R. Gale, F.J. Feigl, C.W. Magee et D.R. Young**
J. Appl. Phys. 54, 6938 (1983).
- [53] **D.J. DiMaria**
Apl. Phys. Lett. 51, 655 (1987).
- [54] **M.V. Fischetti et B. Ricco**
J. Appl. Phys. 57, 2854 (1985).
- [55] **D.J. DiMaria et J.W. Stasiak**
J. Appl. Phys. 65, 2342 (1989).
- [56] **D.A. Buchanan et D.J. DiMaria**
J. Appl. Phys. 67, 7439 (1990).
- [57] **R.C. Hughes, E.P. Eer Nisse et H.J. Stein**
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-22, 2227 (1975).
- [58] **R.C. Hughes**
Phys. Rev. B-15, 2012 (1977).
- [59] **Properties of Silicon, EMIS Data reviews**
Series n° 4 (INSPEC, 1988) p. 620.
- [60] **W. Shockley et W.T. Read**
Phys. Rev. 87, 835 (1952).
- [61] **R.N. Hall**
Phys. Rev. 87, 387 (1952).
- [62] **S.K. Lai**
Appl. Phys. Lett. 39, 58 (1981).
- [63] **S.K. Lai**
J. Appl. Phys. 54, 2540 (1983).
- [64] **D.J. DiMaria, D. Arnold et E. Cartier**
Appl. Phys. Lett. 60, 2118 (1992).

- [65] **D.J. DiMaria, D. Arnold et E. Cartier**
 Proceedings of the 2nd Symposium on the Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface, St. Louis, (USA) 1992.
- [66] **D.J. DiMaria, E. Cartier et D. Arnold**
 J. Appl. Phys. 73, 3367 (1993).
- [67] **S.T. Chang et S.A. Lyon**
 Appl. Phys. Lett. 48, 136 (1986).
- [68] **S.T. Chang, J.K. Wu et S.A. Lyon**
 Appl. Phys. Lett. 48, 662 (1986).
- [69] **N.S. Saks et D.B. Brown**
 Proceedings of the 2nd Symposium on the Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface, St. Louis, (USA) 1992.
- [70] **R.E. Stahlbush, A.H. Edwards, D.L. Griscom et B.J. Mrstik**
 J. Appl. Phys. 73, 658 (1993).
- [71] **R.E. Stahlbush, B.J. Mrstik et R.K. Lawrence**
 IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-37, 1641 (1990).
- [72] **D. Vuillaume**
 Microelectronic Engineering 22, 101 (1993).
- [73] **H. Miki, N. Noguchi, K. Yokogawa, B. Kim, K. Asada et T. Sugano**
 IEEE Trans. Electron Dev. 35, 2245 (1988).
- [74] **D. Vuillaume, D. Goguenheim et J.C. Bourgoin**
 Appl. Phys. Lett. 58, 490 (1991).
- [75] **J.H. Stathis et D.J. DiMaria**
 Appl. Phys. Lett. 61, 2887 (1992).
- [76] **L.P. Trombetta, G.J. Gerardi, D.J. DiMaria et E. Tierney**
 J. Appl. Phys. 64, 2434 (1988).
- [77] **W.L. Warren et P.M. Lenahan**
 Appl. Phys. Lett. 49, 1296 (1986).
- [78] **G.J. Gerardi, E.H. Poindexter, P.J. Caplan, M. Harmartz, W.R. Buchwarld et N.M. Johnson**
 J. Electrochem. Soc. 136, 2609 (1989).
- [79] **P.M. Lenahan, K.L. Brower, P.V. Dressendorfer et W.C. Johnson**
 IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-28, 4105 (1981).
- [80] **P.M. Lenahan et P.V. Dressendorfer**
 J. Appl. Phys. 54, 1457 (1983).

- [81] **R.E. Mikawa et P.M. Lenahan**
IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-31**, 1537 (1983).
- [82] **R.E. Mikawa et P.M. Lenahan**
Appl. Phys. Lett. **46**, 550 (1985).
- [83] **Y.Y. Kim et P.M. Lenahan**
J. Appl. Phys. **64**, 3551 (1988).
- [84] **P.M. Lenahan et P.V. Dressendorfer**
Appl. Phys. Lett. **43**, 542 (1982).
- [85] **L.P. Trombetta, F.J. Feigl, R.J. Zeto**
J. Appl. Phys. **69**, 2512 (1991).
- [86] **M.V. Fischetti, R. Gastaldi, F. Maggioni et A. Modelli**
J. Appl. Phys. **53**, 3136 (1982).
- [87] **D. Vuillaume**
"Habilitation à diriger des recherches", Université des Sciences
et Technologies de Lille (1992).
D. Vuillaume, A. Mir, R. Bouchakour, M. Jourdain, A. El-Hdiy et G. Salace
J. Appl. Phys. **73**, 277 (1993).
- [88] **D. Vuillaume et J.C. Bourgoin**
MRS Symposia proceeding, Thin films-Interfaces and Phenomena, **54**, 587 (1985).
- [89] **D. Vuillaume, J.C. Bourgoin et M. Lannoo**
Phys. Rev. B **34**, 1171 (1986).
- [90] **H. Lakhdari, D. Vuillaume et J.C. Bourgoin**
Phys. Rev. B **38**, 13124 (1988).

CHAPITRE III

DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION ELECTRIQUE

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons décrire les échantillons sur lesquels nous avons travaillé, ainsi que les méthodes de caractérisation électrique et de contrainte électrique.

On présente ci-dessous les échantillons en précisant pour chacun leur provenance, leurs caractéristiques, les traitements subis et le nom générique par lequel on les nommera dans la suite de notre travail.

II. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

II.1. Série Ti149

Cette série a été fabriquée au LETI (Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation) à Grenoble. Elle consiste en des capacités MOS de type N, où le substrat de silicium est dopé au phosphore à environ $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Il présente donc une résistivité de $1,6 \Omega\text{cm}$. On a fait croître sur la face Si(100) un oxyde thermique de 75 nm à 1050°C , dans une atmosphère d'oxygène O_2 sec. Cette croissance est suivie d'un recuit post-oxydation de 1 heure à 400°C dans une atmosphère $\text{N}_2 + \text{H}_2$. Enfin, pour former les grilles, on dépose de l'aluminium sur l'oxyde par évaporation, suivi d'un recuit post-métallisation dans une atmosphère dite "forming gas" (mélange de N_2 et H_2) ; la surface de la grille métallique est de $1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Ces capacités possèdent une faible densité d'états d'interface (de l'ordre de $1 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ mesurée par DLTS), la valeur de la capacité d'oxyde est égale à 67,5 pF.

II.2. Séries 689 et 640

Ces deux séries ont été fabriquées également au LETI, ces capacités ont été fabriquées sur du silicium Si(100), dopé avec du Bore à $1,7 \times 10^{17} \text{ atomes/cm}^3$ (résistivité de l'ordre de 0,6-0,8 Ωcm). L'oxyde thermique (11 nm) est réalisé en deux étapes : la première phase consiste en une oxydation à 900°C pendant 5 minutes dans un environnement d'oxygène sec avec 33 % de N_2 . Dans la deuxième étape, on continue l'oxydation à la même température (900°C) sous oxygène avec 30 % de N_2 et 3 % d'HCl, le temps d'oxydation dans ce cas dure 27 min. Le retour à la température ambiante dure 30 min en présence de N_2 . La grille de surface $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ est en silicium polycristallin. A la fin, ces échantillons ont subi un recuit à 450°C dans un environnement $\text{N}_2 + \text{H}_2$. La densité des états d'interface de ces capacités est de l'ordre de

$2-3 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ et la valeur moyenne de la capacité pour les deux séries est égale à 126 pF.

Nous en avons étudié deux variétés : le lot 689 et le lot 640. Dans les deux cas, ces capacités ont été soumises avant oxydation thermique à une implantation de Bore à $3,5 \times 10^{12} \text{ atomes/cm}^2$ sous 40 keV pour ajuster la tension de seuil des transistors (capacités et transistors sont fabriqués sur la même plaquette). La différence entre ces deux lots concerne le procédé d'isolation : oxydation locale du silicium (LOCOS : LOCAL Oxidation of Silicon) pour le lot 640 et oxydation locale à interface scellée (SILO : Sealed Interface Local Oxidation) pour le lot 689.

Remarque :

LOCOS (LOCAL Oxidation of Silicon) : l'oxydation locale du silicium est un procédé d'isolation entre deux transistors adjacents dans la technologie VLSI (Very Large Scale Integration). L'oxydation est réalisée par l'introduction locale d'une couche épaisse de l'oxyde de silicium SiO_2 ($\approx 1000 \text{ nm}$). Cette couche se forme dans une fenêtre délimitée par une couche de Si_3N_4 (Figure III-1). La zone de transition entre la couche épaisse de l'oxyde et le film de l'oxyde est appelée "bec d'oiseau".

SILO (Sealed Interface Local Oxidation) : dans ce procédé d'isolation, l'oxydation est freinée par un film de Si_3N_4 , dans ce cas on a une zone de transition abrupte (Figure III-1).

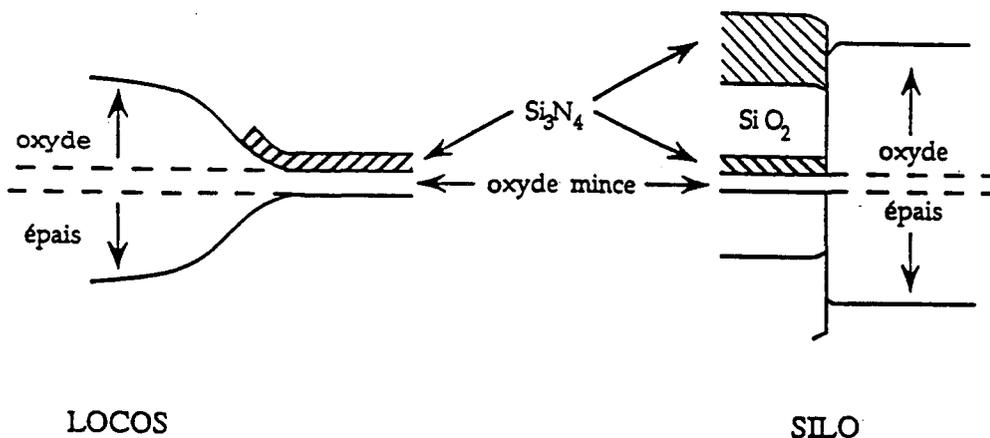


Figure III-1 : Procédés d'isolation pour les échantillons 640 (LOCOS) et 689 (SILO).

II.3. Séries N02

Ces capacités ont été fabriquées au CNET (Centre National d'Etudes des Télécommunications, Meylan) sur des plaquettes de Si(100). Les substrats sont de type N avec une résistivité de 8-15 $\Omega \times \text{cm}$. On a fait croître sur le substrat un oxyde thermique de 15 nm à 925 °C, dans une atmosphère d'oxygène O₂ sec suivi d'un recuit post-oxydation de 30 min à 925 °C dans une atmosphère N₂. La grille est formée par du polysilicium de 350 nm d'épaisseur puis on dépose 200 nm d'aluminium pur suivi d'un recuit post-métallisation dans une atmosphère dite "forming gas" à 450 °C pendant 30 min. Ces capacités possèdent une faible densité d'états d'interface (de l'ordre de $2 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ mesurée par DLTS), la valeur de la capacité d'oxyde est de l'ordre de 420 pF pour une surface de grille de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Chapitre III : Echantillons et techniques expérimentales

Le tableau III-1 résume les principales caractéristiques technologiques des échantillons que nous avons étudiés.

	Ti149	640	689	N02
Type	n	p	p	n
Densité de dopage (cm ⁻³)	2,5×10 ¹⁵	1,7×10 ¹⁷	1,7×10 ¹⁷	4,5×10 ¹⁵
Procédé d'isolation	/	LOCOS	SILO	/
Oxydation	O ₂ sec à 1050 °C	O ₂ + 33 % de N ₂ à 900 °C pendant 5 min puis O ₂ + 3 % d'HCl à 900 °C pendant 27 min		O ₂ sec à 925 °C
Recuit après oxydation (POA)	400 °C dans N ₂ +H ₂	900 °C dans O ₂ pendant 25 min puis 900 °C dans l'Ar pendant 5 min		925°C dans N ₂
Recuit après métallisation	450 °C dans N ₂ +H ₂ pendant 30 min	450 °C dans N ₂ +H ₂ pendant 30 min		450 °C dans N ₂ +H ₂ pendant 30 min
Epaisseur de l'oxyde d _{ox} (nm)	75	11		15
Nature de la grille	Al	Si-Poly		Si-Poly
Surface de la grille (cm ²)	1,6×10 ⁻³	4×10 ⁻⁴		2×10 ⁻³
Capacité de l'oxyde (pF)	67	126		420

Tableau III-1 : Principales caractéristiques technologiques des échantillons étudiés.

Pour certaines études complémentaires, nous avons également étudié une autre série d'échantillons (série ThckFET1) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- fabriqués au centre de recherche d'IBM de Yorktown Heights (NY, USA)
- Si(100) type p, de résistivité 60 Ω cm
- oxydation sec à 900 °C (sans HCl) suivie d'un recuit post-oxydation, l'épaisseur de l'oxyde est de l'ordre de 95,7 nm
- la grille est en Si-Poly de surface 6,45×10⁻⁴ cm², la valeur de la capacité de l'oxyde est de l'ordre de 23 pF
- la densité des états d'interface est de l'ordre de 6×10¹⁰ eV⁻¹ cm⁻².

III. METHODES DE CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

Nous avons utilisé des méthodes de caractérisation électrique dites "classiques" abondamment décrites dans la littérature [1]. C'est pourquoi nous n'en donnerons qu'une description rapide.

III.1. C-V haute fréquence (CVHF)

A partir de la mesure de l'admittance de la capacité MOS ($Y = G_m + j\omega C_m$) en fonction de la tension de polarisation de la grille, on extrait les informations suivantes [1,2] :

- la capacité de l'oxyde et l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir de :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} \epsilon_0 S}{d_{ox}} \quad (1)$$

où S est la surface de la grille, d_{ox} est l'épaisseur de la couche d'oxyde, ϵ_{ox} (3,9) la permittivité relative de l'oxyde de silicium et ϵ_0 ($8,85 \times 10^{-14}$ F/cm) la permittivité du vide.

- le dopage du substrat (cas d'un dopage uniforme) à partir de C_{ox} et C_{min} , où C_{min} est la capacité en forte inversion qui se calcule à partir du modèle d'écrantage de la zone déplétée du semiconducteur en forte inversion.

- la tension de bandes plates V_{fb} (pour $\Psi_s = 0$), où Ψ_s est le potentiel de surface calculé à chaque tension par la résolution de l'équation de Poisson dans le semiconducteur.

- la tension du mid-gap V_{mg} ($\Psi_s = \Psi_b$), où Ψ_b est le potentiel de volume donné par la différence entre les niveaux de Fermi intrinsèque et extrinsèque hors de la zone de charge d'espace du semiconducteur. C'est à partir des dérivées de cette tension que l'on calculera la densité de charge ΔN_{ot} créée dans la couche d'oxyde par des contraintes électriques, en supposant une distribution amphotère pour les états d'interface :

$$\Delta N_{ot} = \frac{C_{ox} \Delta V_{mg}}{qS} \quad (2)$$

avec q la valeur absolue de la charge de l'électron ($q = 1,6 \times 10^{-19}$ C).

Conditions de mesures :

Nous avons travaillé à une seule fréquence (1 MHz) avec un niveau d'oscillation égale à $20 \text{ mV}_{\text{eff}}$. La mesure s'effectue depuis l'inversion ou l'accumulation avec ou sans mesure des hystérésis et à vitesse de rampe variable. Elle est pilotée par ordinateur.

III.2. C-V haute fréquence à basse température (méthode de Jenq)

Cette méthode [3] a pour but la détermination du nombre total des états d'interface (par unité de surface) de la capacité MOS, elle sert également à déterminer la densité de charge (par unité de surface) dans la couche d'oxyde. Nous l'avons utilisé pour suivre l'évolution de la génération des états d'interface et de la charge positive après des contraintes électriques réalisées à basses températures.

III.2.1. Détermination de la densité des états d'interface

III-2.1.a. Principe de la méthode

A partir d'un aller-retour de la caractéristique C-V haute fréquence (CVHF) relevée à basse température (90 K-100 K), on peut mesurer la densité totale des états d'interface grâce au déplacement parallèle de la caractéristique CVHF dans la région centrale de la bande interdite du silicium (de 0,5 à 0,7 eV).

La méthode de Jenq [3] est basée sur des mesures à basses températures de deux caractéristiques CVHF (hors équilibre) sur des capacités MOS (Figure III-2), l'une allant de l'accumulation vers la déplétion profonde (courbe 1) et l'autre de l'inversion (réalisée par exposition à la lumière visible) vers l'accumulation (courbe 2). Dans les deux cas, le balayage se fait à une vitesse très rapide (1 Volt/s) pour qu'il n'y ait pas de changement de l'état d'occupation des pièges d'interface. Dans la première étape (de l'accumulation vers la déplétion profonde) les porteurs majoritaires (ici des électrons pour des capacités à Si type n) restent gelés sur les pièges d'interface. La charge globale à l'interface est négative car les états donneurs pleins sont neutres et les accepteurs pleins sont négatifs. En arrivant au point A (Figure III-2), l'échantillon est éclairé pendant quelques secondes en lumière blanche pour générer des paires électron-trous et donc créer la zone d'inversion. Ceci provoque une augmentation de la valeur de la capacité vers la valeur correspondant au point B. Les porteurs minoritaires (les trous) sont capturés par les états d'interface qui changent leur état d'occupation. La charge globale à

l'interface devient positive (donneurs vides chargés positivement et accepteurs vides neutres). L'éclairement est arrêté, et la valeur de la capacité diminue légèrement, tendant vers une valeur qui correspond au point C. La deuxième étape commence en faisant un balayage vers l'accumulation. En partant du point C au point D, la valeur de la capacité reste constante mais supérieure à celle obtenue à l'équilibre thermodynamique (à 300K) à cause de l'excès de trous accumulés à l'interface. Ces trous vont être chassés de la zone de charge d'espace par la tension grille et quand leur densité devient négligeable, la zone de désertion apparaît entre les points D et E. Le décalage de tension ΔV_{AD} ($V_A - V_D$) (Figure II-2) est dû au changement d'état de charge sur les défauts d'interface, et la mesure de ce décalage permet la détermination de la densité totale des états d'interface (par unité de surface). Elle est donnée par :

$$N_{it} = \frac{C_{ox} \Delta V_{AD}}{Sq} \quad (3)$$

Cette relation nous donne le nombre total des états d'interface dans la zone centrale de la bande interdite du silicium entre $E_c - 0,2$ eV et $E_v + 0,2$ eV (où E_c est le niveau d'énergie du bas de la bande de conduction et E_v le niveau d'énergie du haut de la bande de valence), soit une densité d'états d'interface intégrée sur une largeur de 0,7 eV (cette largeur de bande dépend de la température de mesure et de la vitesse de rampe du C-V).

III.2.1.b Limites de validité de la méthode de Jenq

La méthode de Jenq n'est utilisable que si on peut observer le décalage parallèle entre les deux courbes CVHF, l'une en déplétion profonde et l'autre de l'inversion vers l'accumulation après exposition à la lumière blanche. Ce décalage disparaît si la température de l'échantillon est plus élevée. De même, si la vitesse de balayage de la tension grille est faible (< 1 Volt/s), l'écart entre les courbes diminue (c'est à dire que ΔV_{AD} diminue). Pour des faibles vitesses de balayage (ou des températures trop élevées), la fraction des états d'interface situées près des bords de bande, qui peuvent suivre l'évolution du niveau de Fermi, augmente, ce qui diminue la largeur de la bande d'énergie contribuant au décalage ΔV_{AD} des courbes. Il y a d'autres phénomènes qui influencent la détermination des états d'interface par la méthode de Jenq. Ils peuvent être dûs à la présence de défauts dans le silicium près de l'interface Si-SiO₂, à la non uniformité latérale présente dans la capacité ou à la dépendance de la section efficace de capture des états d'interface en fonction de l'énergie [3].

III.2.2. Détermination de la densité de charges positives

Pour la détermination de la densité (par unité de surface) de charges positives générées dans le volume d'oxyde de la capacité MOS, nous avons également utilisé la méthode de Jenq [4]. Sur la figure III-3, la courbe (a) représente la courbe C-V en déplétion profonde d'une capacité non dégradée, la courbe (b) représente une courbe C-V obtenue par la "méthode de Jenq" après une contrainte électrique de type injection Fowler-Nordheim. Cette méthode utilise une hypothèse qui consiste à supposer que les états d'interface générés après contrainte en régime Fowler-Nordheim sont de type amphotère (les accepteurs sont situés au dessus du milieu de la bande interdite et les donneurs sont en dessous du milieu de la bande interdite) [5,6].

Le décalage de tension V_{AB} entre A et B représente la charge positive générée dans l'oxyde $q\Delta N^+$ diminuée d'une charge négative ($-Q_A$) stockée dans les niveaux accepteurs localisés entre le milieu de la bande interdite et 0,2 eV en dessous de la bande de conduction ($V_{AB} \propto q\Delta N^+ - Q_A$). V_{AC} , le décalage de la tension entre les points A et C représente la densité de la charge positive dans la couche d'oxyde ($q\Delta N^+$) augmentée par une charge positive (Q_D) sur les niveaux donneurs vides localisés entre le milieu de la bande interdite et 0,2 eV au dessus de la bande de valence ($V_{AC} \propto q\Delta N^+ + Q_D$). En supposant que la densité de niveaux accepteurs est égale à la densité des niveaux donneurs (la distribution des états d'interface est supposée symétrique par rapport au milieu de la bande interdite, soit $Q_A = Q_D$), la densité de charges positives générées dans le volume d'oxyde est donnée par :

$$\Delta N^+ = \frac{C_{ox} V^+}{qS} \quad (4)$$

avec $V^+ = \frac{V_{AC} + V_{AB}}{2}$.

La courbe (c) de la figure III-3, représente une caractéristique C-V simulée en déplétion profonde, en tenant compte de la densité de charges positives générées dans l'oxyde déterminée par la relation (4) et en négligeant la densité des états d'interface. Cette courbe qui est exactement décalée de la tension V^+ par rapport à la courbe (a), valide la méthode utilisée pour la détermination de ΔN^+ .

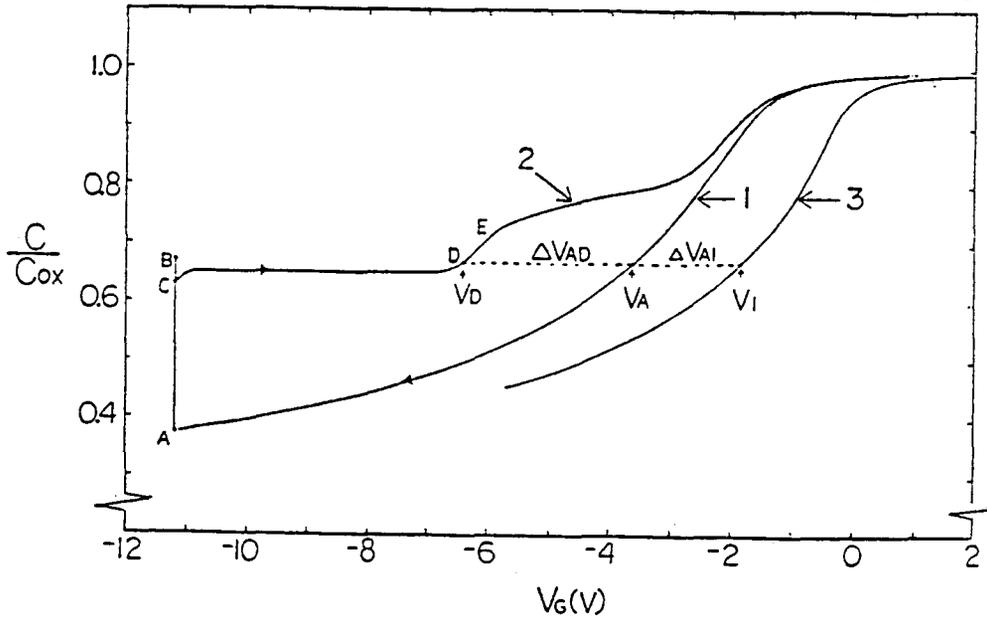


Figure III-2 : Courbes C-V à 90 K. Courbe 1 : représente la déplétion profonde. Courbe 2 : représente la courbe C-V après exposition à la lumière. Courbe 3 : courbe C-V idéale en déplétion profonde. (épaisseur de l'oxyde = 249,4 nm, $N_d = 3,22 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [3]).

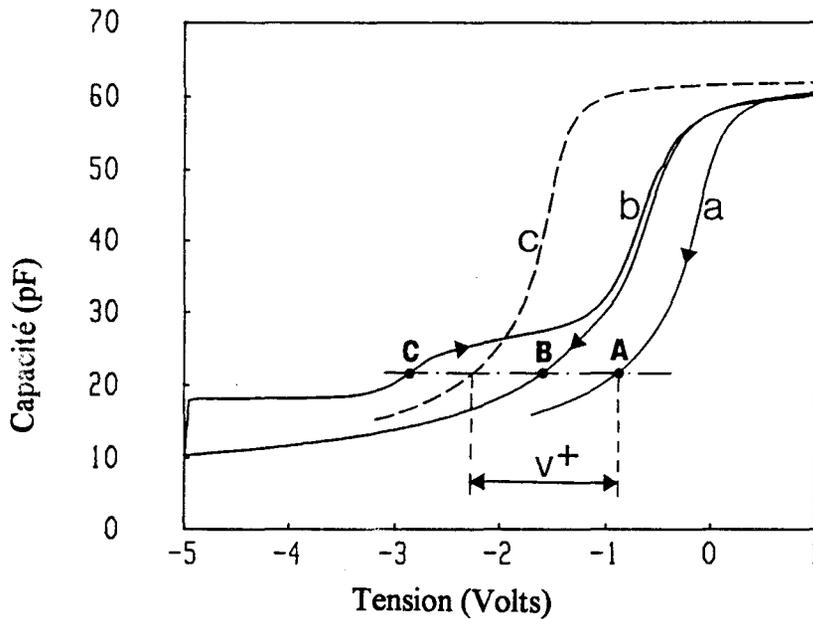


Figure III-3 : C-V à haute fréquence (1 MHz) à 100 K (sur des capacités de la série Ti149). Courbe (a) : C-V en déplétion profonde d'un échantillon non stressé. Courbe (b) : courbe C-V à 100 K en "aller-retour" d'un échantillon stressé à 9,6 MV/cm. Courbe (c) : C-V simulée, en déplétion profonde avec $D_{it} = 0$ (pas de densité d'états d'interface) et $\Delta N^+ = 3,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ déterminé à partir de l'équation (4).

III.3. La technique D.L.T.S.

La D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy) [7] est une technique largement utilisée pour étudier les défauts électriquement actifs dans les semiconducteurs. En particulier, on utilise la DLTS pour étudier les défauts à l'interface Si-SiO₂ [8]. Elle consiste à étudier la cinétique de retour à l'équilibre des charges piégées par les défauts après application d'une excitation électrique. En étudiant l'interaction des porteurs libres du semiconducteur avec les états électroniques localisés des défauts en fonction de la variation de la température, on a accès à l'énergie d'ionisation thermique E ($E_c - E_T$) du défaut (où E_T représente le niveau d'énergie du défaut dans la bande interdite), à sa section efficace de capture σ et à sa concentration N_T . Toutes ces caractéristiques se déduisent de la variation en température du taux d'émission thermique $e_n(T)$ des porteurs par ce défaut.

III.3.1. Génération d'un transitoire de capacité

On polarise brutalement un structure MOS en accumulation, les états d'interface captent rapidement les électrons en excès à l'interface (Figures III-4 et III-5). Ensuite on revient en déplétion ou en déplétion profonde. Les porteurs majoritaires sont alors émis avec une constante de temps τ_n qui est fortement dépendante de la température (6). A la fin de l'impulsion de remplissage les électrons piégés représentent une charge négative en excès à l'interface qui est compensée par une augmentation de la charge positive des donneurs ionisés de la zone de déplétion. Au cours de l'émission, la charge diminue, entraînant un retour vers la valeur d'équilibre de la capacité (Figures III-4 et III-5).

L'expression du transitoire de capacité pour un niveau discret N_T à l'interface Si-SiO₂ est donnée par [9] :

$$\Delta C(t) = AN_T \exp(-e_n(E)t) \quad (5)$$

avec $A = \frac{C^3}{\epsilon_s C_{ox} N_D}$ et en négligeant l'échange de porteurs de charges avec la bande de valence (cas d'un semiconducteur de type n).

Le taux d'émission des électrons est défini par [10] :

$$e_n(E) = \sigma_n V_{th} N_c \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (6)$$

avec σ_n la section de capture des électrons, V_{th} la vitesse moyenne thermique des porteurs de charge, N_c la densité d'états dans la bande de conduction, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Ce taux d'émission dépend fortement de la température.

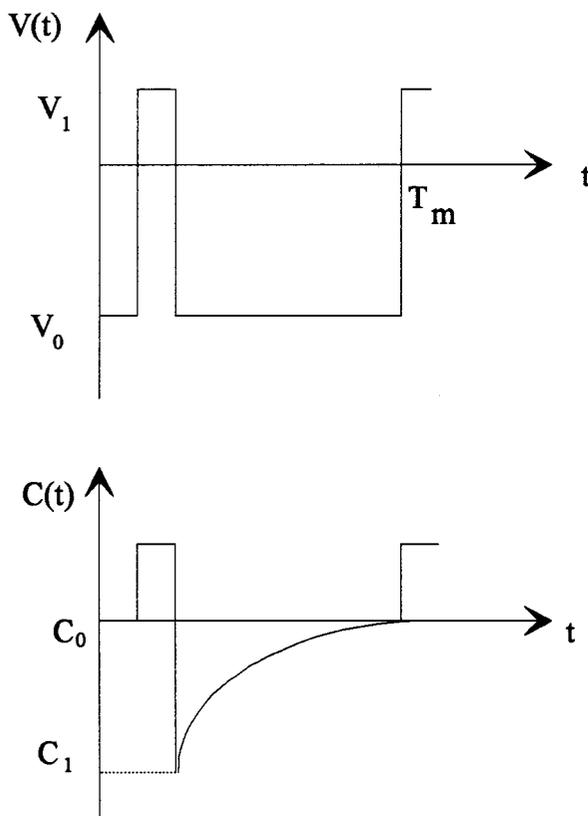
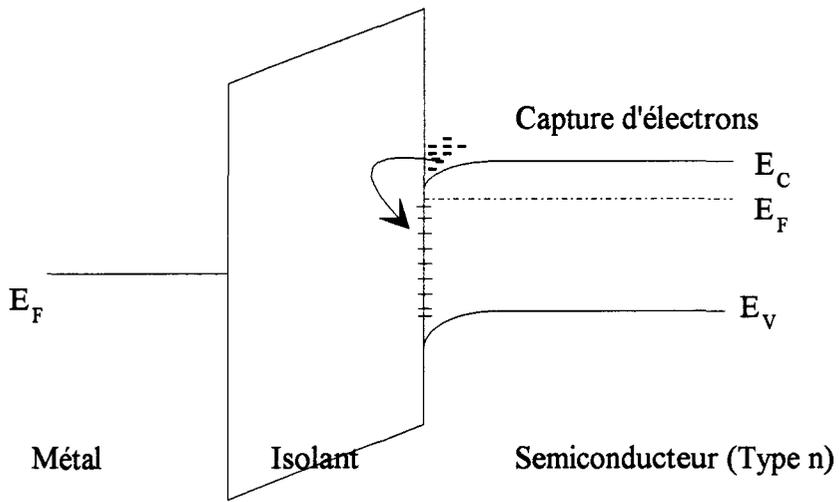
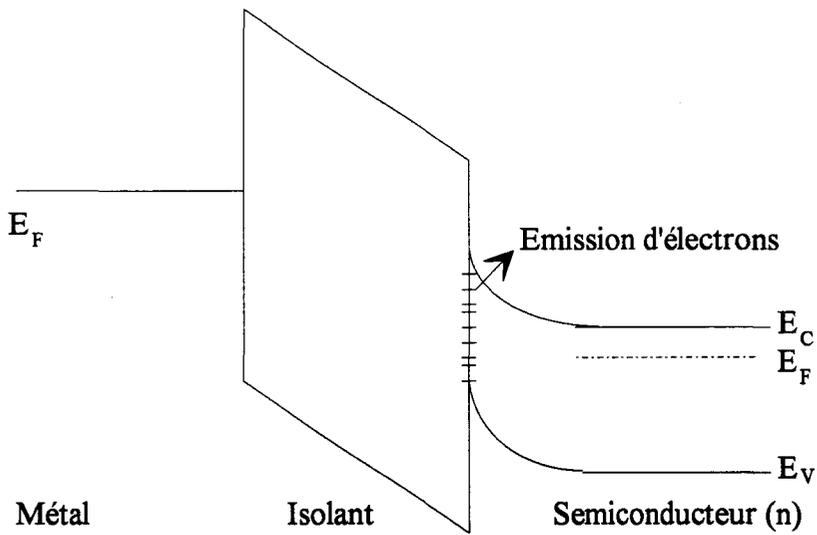


Figure III-4 : Polarisation et variation de la capacité associée à l'émission des porteurs majoritaires.



(a) Accumulation- remplissage de défauts



(b) Déplétion- émission thermique

Figure III-5 : Diagrammes de bandes d'énergie de la structure MOS.
 (a) représente le régime d'accumulation
 (b) représente le régime de déplétion.

III.3.2. Analyse du transitoire par DLTS

La technique DLTS consiste à traiter le transitoire de capacité $\Delta C(t)$ afin d'extraire les paramètres qui caractérisent les défauts dans le volume du semiconducteur ainsi que les défauts d'interface. Ces paramètres sont : l'énergie d'ionisation du défaut E , sa densité N_T et sa section de capture (σ_n ou σ_p). Il y a plusieurs méthodes de filtrage utilisées en DLTS, parmi lesquelles nous avons : la technique Box-car [7] et la détection synchrone double phase [11].

- La technique Box-car, appelée également double échantillonnage, consiste à fixer une fenêtre (e_{no}) telle que la réponse à la sortie du filtre soit maximale lorsque le taux d'émission $e_n(T)$ tombe dans cette fenêtre e_{no} et nulle partout ailleurs (Figure III-6). Dans ce cas le maximum de la réponse DLTS correspond à une valeur de température T_0 , il y a donc une relation biunivoque entre le choix de la fenêtre e_{no} et la température T_0 où la réponse est maximale. A partir d'un ensemble de points $\{e_{no}, T_0\}$ on trace la signature du défaut (pour un niveau unique) en fonction de T^{-1} à partir de l'équation (6) sous la forme :

$$\text{Ln}\left(\frac{T^2}{e_n}\right) = \frac{E}{kT} - \text{Ln}(\sigma_n \gamma_n) \quad (7)$$

A partir de cette droite on détermine l'énergie d'activation du défaut (la pente) et sa section de capture (l'ordonnée à l'origine). La constante γ_n (= $6,33 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour du silicium type n et pour le type p nous avons $\gamma_p = 1,91 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$) est caractéristique du semiconducteur.

La situation est plus complexe dans le cas d'un continuum, en effet, pour chaque température il y a toujours un défaut qui émet dans la fenêtre e_{no} , dans ce cas le spectre DLTS représente un continuum. Pour résoudre ce problème, on doit étudier la fonction d'occupation $f(E, t) = \exp(-e_n(E)t)$ [10] des états du continuum en fonction du temps et à différentes valeurs de température. Dans ce cas la réponse DLTS est donnée par [9]:

$$R(T) = \Delta C(t_1) - \Delta C(t_2) = A \int_{E_v}^{E_c} N_{it}(E) \{f(E, t_1) - f(E, t_2)\} dE \quad (8)$$

A partir de l'étude de la fonction d'occupation [9] on détermine la fraction du continuum qui contribue à la réponse du filtre, ces états sont localisés à une énergie E_w donnée par :

$$E_w = kTLn\left(\frac{\sigma_n V_{th} N_c}{e_{n0}}\right) \quad (9)$$

où e_{n0} est la fenêtre du filtre Box-car [7]

$$e_{n0} = \frac{Ln(t_2 / t_1)}{t_2 - t_1} \quad (10)$$

Dans le cas où la densité d'états d'interface varie lentement sur la largeur de la fenêtre d'énergie, la relation (8) devient après intégration :

$$R(T) = AN_{it}(E_w)kTLn(t_2 / t_1) \quad (11)$$

D'après cette relation on peut extraire facilement la densité des états d'interface.

- Le filtrage par détection synchrone double phase [11] consiste à convoluer le transitoire capacitif avec la fonction de transfert du filtre "lock-in" $F(t)$ (Figure III-7).

La réponse DLTS est alors donnée par [12] :

$$R(T) = AN_{it}(E_w)kT0,48 \quad (12)$$

et la fenêtre en énergie est donnée par :

$$E_w = kTLn\left(\frac{\sigma_n V_{th} N_c}{e_{n0}}\right) \quad (13)$$

la fenêtre du filtre devient [11] :

$$e_{n0} = 1,72 \times f_m \quad (14)$$

où f_m est la fréquence des impulsions de remplissage.

Nous n'avons pas utilisé la technique du double échantillonnage "Box-car" mais le filtrage par détection synchrone double phase qui présente une meilleure sensibilité et une plus grande insensibilité aux bruits [11].

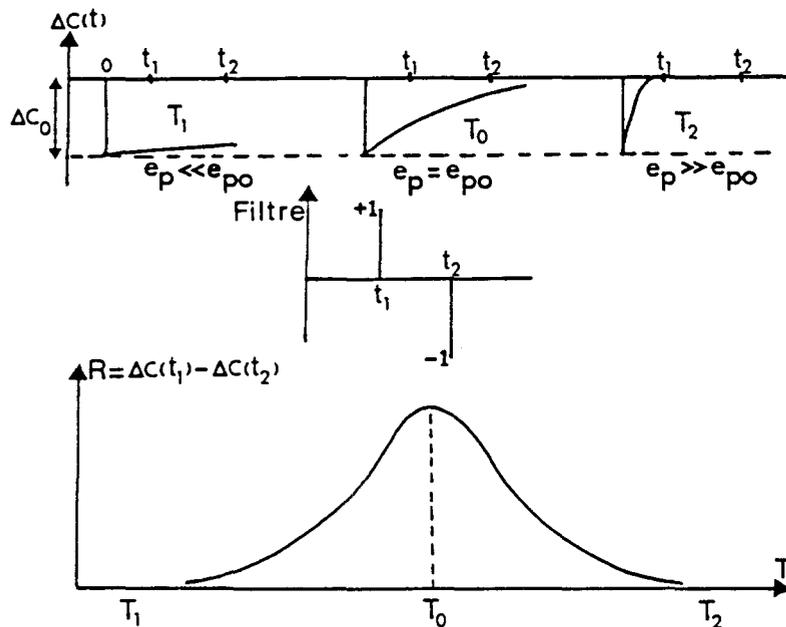


Figure III-6 : Filtrage par double échantillonnage.

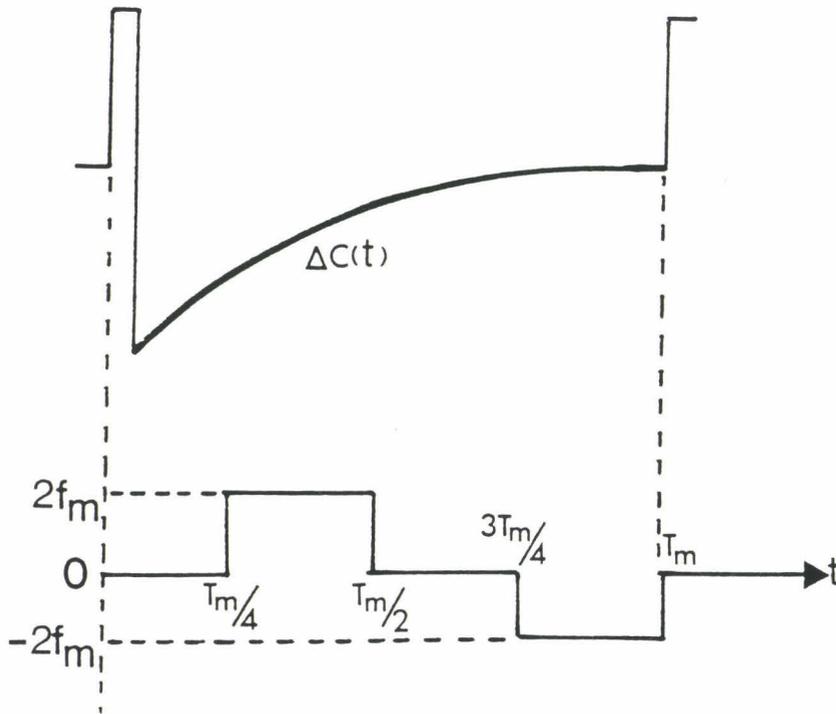


Figure III-7 : Filtrage par détection synchrone double phase.

III.3.3. Limites de validité de la DLTS

La mise en œuvre de la technique DLTS est simple, mais elle ne doit pas cacher les limites et les inconvénients liés à cette technique.

La plage des températures de mesure se situe pour une capacité MOS entre 40 K et 250 K, car pour des températures supérieures à 250 K, les interactions défauts-porteurs minoritaires ne sont plus négligeables, cela se traduit par l'apparition d'un pic "artefact" sur les spectres de densité d'états [13]. A basse température, la méthode est limitée par le temps de formation de la zone de déplétion ; ce temps est d'autant plus élevé que la température est basse ($\approx 1\mu\text{s}$ à 40 K) [14]. De plus, la résistance série associée au substrat devient importante à basse température à cause du gel des porteurs majoritaires sur les impuretés dopantes. Cette résistance a comme conséquence de déformer le spectre DLTS, allant jusqu'à inverser le sens du transitoire de capacité [15]. Dans toutes nos mesures nous avons utilisé une plage de température entre 90 K et 250 K.

Le calcul de la section de capture à l'aide de la signature d'un défaut n'est pas valable dans le cas d'un continuum d'état, mais il y a une autre méthode appelée ER-DLTS (la DLTS résolue en énergie) [16-19] qui sert à déterminer les sections de capture des états d'interface. Cette technique est toutefois longue à mettre en œuvre et nous avons utilisé durant notre travail une valeur par défaut de la section de capture égale à 10^{-16} cm^2 .

IV. CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION

C'est la technique classique par laquelle on mesure le courant tunnel qui traverse l'oxyde pour des polarisations de grille croissantes. Pour un oxyde de bonne qualité, on obtient pour des champs électriques suffisamment élevés une caractéristique courant tension qui vérifie la relation de Fowler-Nordheim [20] :

$$J_{FN} = \frac{I_{FN}}{S} = CE_{ox}^2 \exp\left(-\frac{B}{E_{ox}}\right) \quad (15)$$

où S est la surface injectante, E_{ox} la valeur du champ électrique dans l'oxyde, C et B des paramètres fonction de la hauteur de barrière Φ_0 (eV) entre l'électrode injectante et la silice, de la masse de l'électron au repos m_0 et de la masse effective de l'électron dans l'oxyde m_{ox}^* . Les constantes B et C sont définis par :

$$C = \frac{q^3 m_0}{16 \pi^2 \hbar m_{ox}^* \Phi_0} = 1,54 \times 10^{-6} \left(\frac{m_0}{m_{ox}^*} \right) \frac{1}{\Phi_0} \quad (A/V^2)(16)$$

$$B = \frac{4 (2m_{ox}^*)^{1/2}}{3 q \hbar} \Phi_0^{3/2} = 68,3 \left(\frac{m_{ox}^*}{m_0} \right)^{1/2} \Phi_0^{3/2} \quad (MV/cm)(17)$$

où $2\pi\hbar$ est la constante de Planck.

Weinberg [21] a montré que la meilleure répartition de l'effet tunnel dans une couche d'oxyde correspondait à une relation de dispersion du vecteur d'onde de type parabolique, donc une masse effective de l'électron dans l'oxyde égale à la moitié de sa masse au repos ($m_{ox}^* = 0,5m_0$)

A partir de la pente de la droite d'équation :

$$\ln\left(\frac{J_{FN}}{E_{ox}^2}\right) = f\left(\frac{1}{E_{ox}}\right) \quad (18)$$

on calcule la hauteur de barrière de potentiel Φ_0

A l'aide de la caractéristique courant-tension on détermine la zone de polarisation où le régime tunnel Fowler-Nordheim est prépondérant (Figure III-8).

V. PROCEDE DE DEGRADATION

Nous avons analysé la génération d'états d'interface et de charges dans l'oxyde dans un cas bien précis : l'injection des électrons dans l'oxyde en régime tunnel Fowler-Nordheim. Ce régime est celui utilisé soit pour l'écriture ou l'effacement, soit pour les deux opérations des mémoires EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory).

Lors de chaque contrainte (vieillessement ou dégradation), la tension appliquée (correspondant au régime tunnel Fowler-Nordheim (section IV)) aux bornes de la structure MOS est maintenue constante, et on enregistre la variation du courant $I(t)$ qui traverse l'échantillon en fonction du temps (Figure III-9). A partir de cette caractéristique on détermine (par intégration) la quantité de charges injectées dans l'oxyde.

Le champ de contrainte est choisi dans une région bien définie appelée régime tunnel Fowler-Nordheim.

Sous l'effet du fort champ électrique qui règne dans l'oxyde, les électrons acquièrent une forte énergie cinétique dans la bande de conduction de l'isolant (électrons chauds). Ces électrons chauds sont à l'origine (d'une façon directe ou indirecte) (voir chapitre II) de la génération des défauts dans l'oxyde de silicium et à l'interface Si/SiO₂.

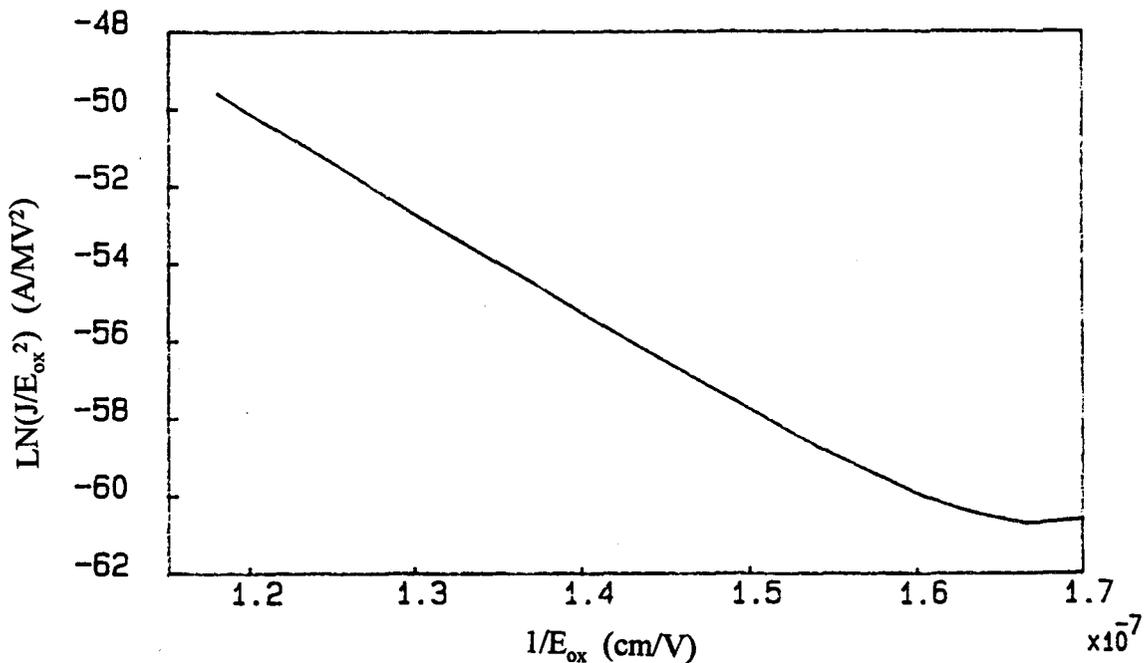


Figure III-8 : $\text{Ln}(J/E_{\text{ox}}^2)$ en fonction de $1/E_{\text{ox}}$, la partie linéaire de cette droite représente la zone où on a le régime d'injection en tunnel Fowler-Nordheim.

640

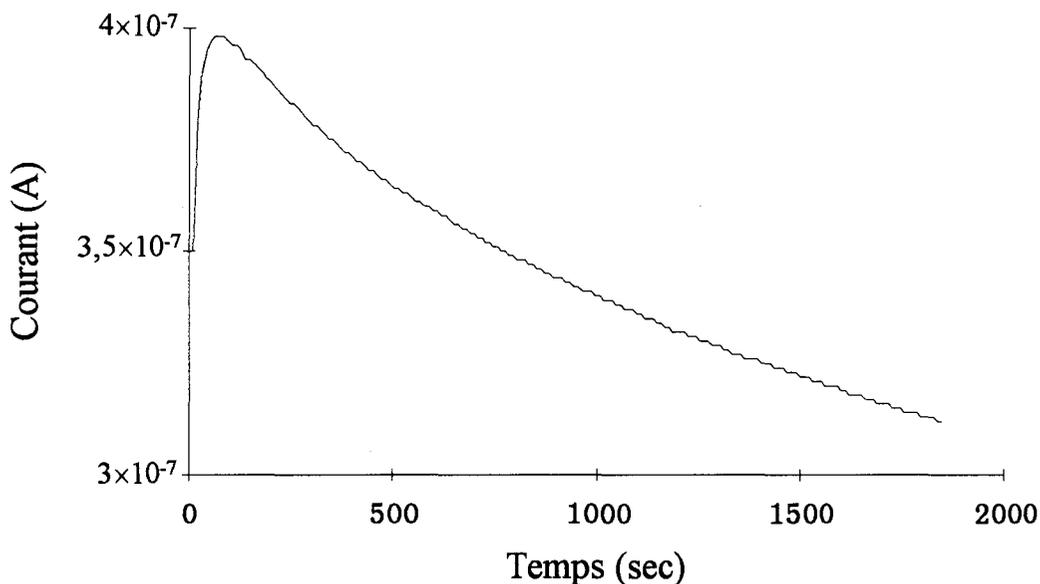


Figure III-9 : Courant tunnel Fowler-Nordheim $I(t)$ en fonction du temps. La tension appliquée est maintenue constante durant la contrainte (-11V). La quantité de charges injectées durant la contrainte est de l'ordre de $1,6 \text{ C/cm}^2$. On remarque que la valeur du courant augmente dans un premier temps puis diminue en fonction du temps. L'augmentation de I est due à la génération de charges positives dans l'oxyde près de l'interface Si/SiO₂ et la décroissance de I est due à la génération de charges négatives dans le volume de l'oxyde [22]. Ces mesures ont été faites sur des capacités MOS de la série 640.

VI. BANC DE CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

Les bancs de caractérisations se composent des éléments suivants :

- un calculateur HP340 (série 9000) et ses périphériques
- un capacimètre EG & G modèle 410
- un pico-ampèremètre HP4140B
- un générateur d'impulsion HP8112A
- une détection synchrone double phase EG & G modèle 5210
- un échantillonneur-bloqueur
- un cryostat à contacts sous pointes avec un régulateur de température (90 K-500 K) Bio-Rad DL4960

Les schémas blocs des techniques de caractérisations utilisées durant nos travaux (CVHF, méthode de Jenq, DLTS et contrainte en régime Fowler-Nordheim) sont représentés sur les figures suivantes :

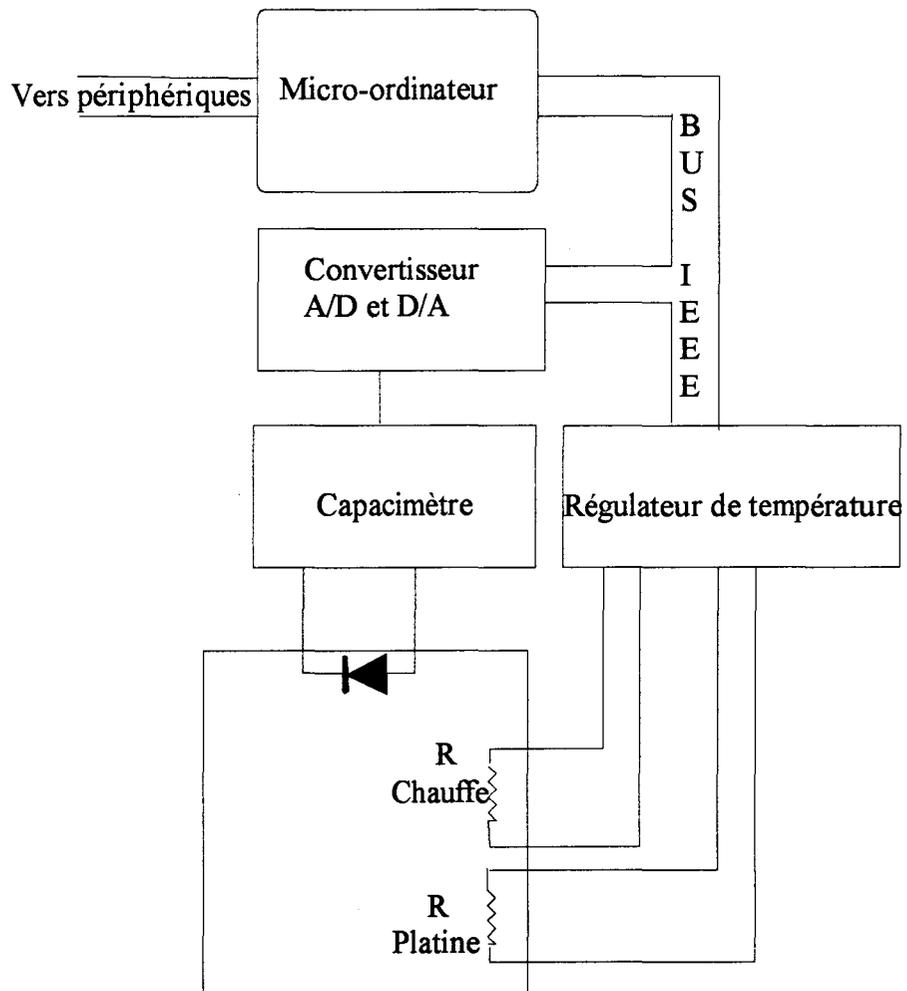


Figure III.10 : Schéma bloc du système de la mesure CVHF.

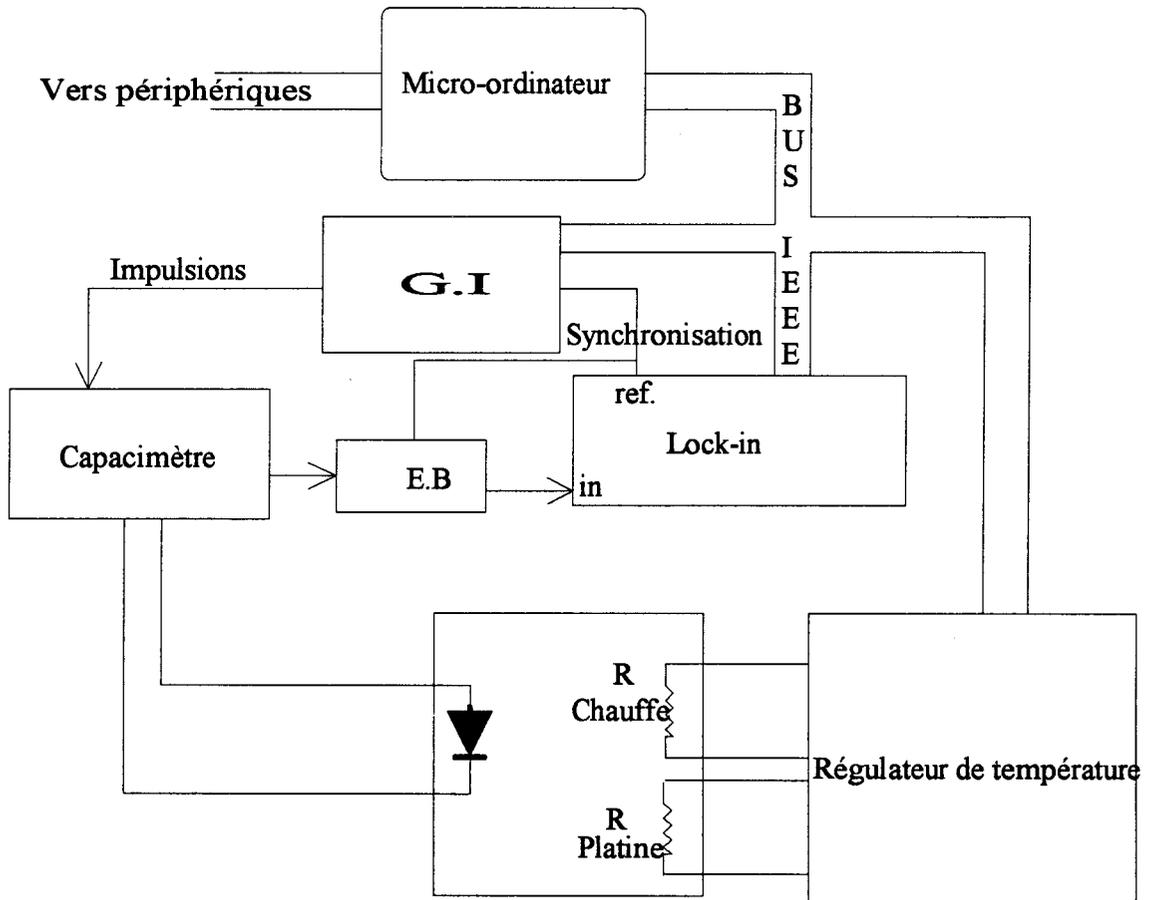


Figure III-11 : Schéma bloc de la technique DLTS

Echantillonneur-bloqueur (E.B.) : à la sortie de cet échantillonneur, on ne récupère que le transitoire de capacité, les composantes correspondant aux valeurs à l'équilibre sont bloquées.

Synchronisation : permet de synchroniser les appareils de mesure sur la fréquence des impulsions envoyées par le générateur d'impulsions (G.I.).

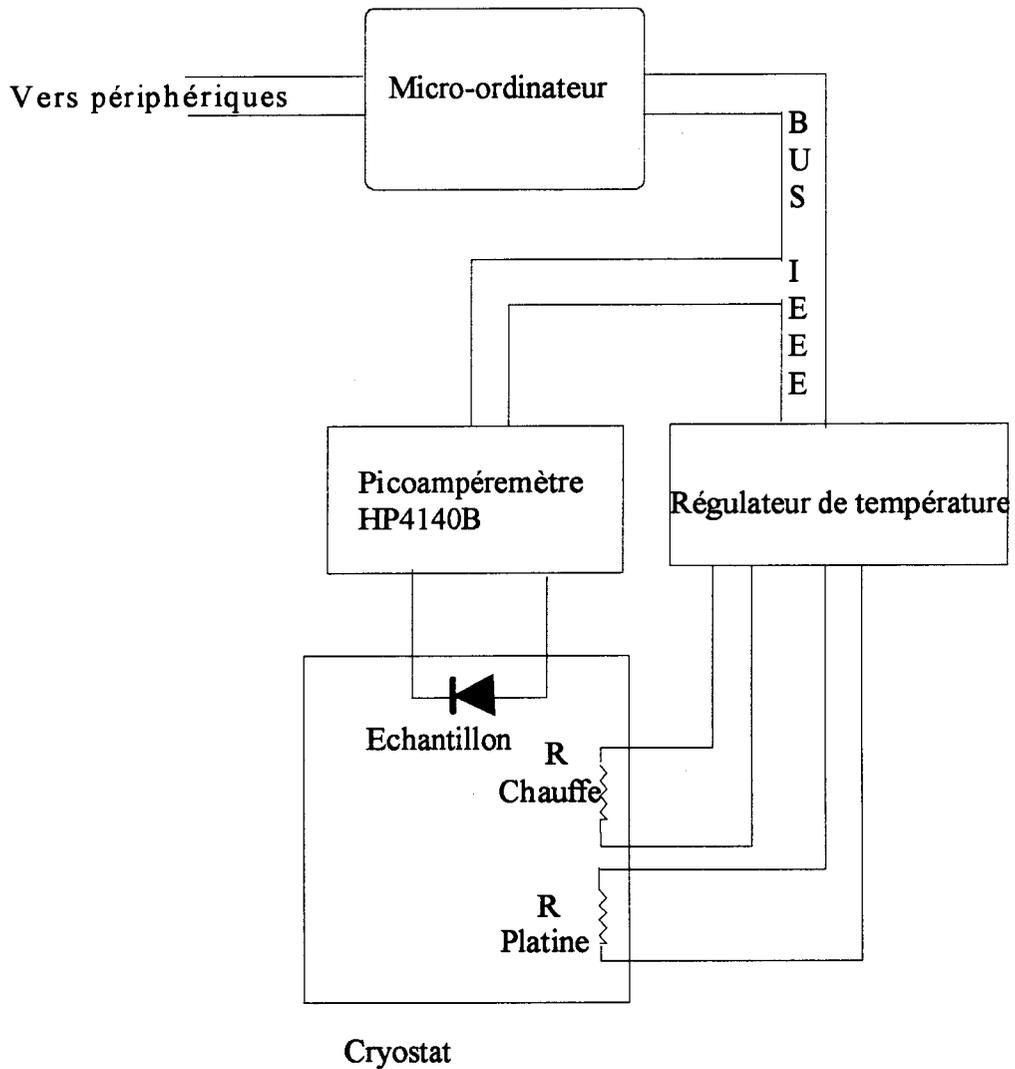


Figure III-12 : Schéma synoptique de la méthode de contrainte électrique et de mesure I-V.

VII. CONCLUSION

Nous avons brièvement présenté dans ce chapitre trois méthodes de caractérisations électriques de défauts générés dans une structure MOS : DLTS, CVHF et la méthode de Jenq.

La DLTS permet de mesurer la distribution de la densité des états d'interface situés dans la moitié supérieure ou inférieure de la bande interdite (en fonction de la nature du dopage du substrat). C'est une technique qui est plus complexe à mettre en oeuvre que les mesures de type CV ou GV (spectroscopie d'admittance [1]), mais qui présente des avantages par rapport à ces techniques de caractérisations par exemple, une meilleure sensibilité et une meilleure résolution en énergie) [9,23].

La méthode de Jenq utilise la technique de caractérisation électrique CVHF à basse température (90 K-100 K) (en "aller-retour"), elle permet de mesurer la densité totale des états d'interface (par unité de surface) dans la zone centrale de la bande interdite autour de 0,5 à 0,7 eV, cette largeur d'énergie dépend à la fois de la température de mesure et de la vitesse de balayage de la tension de grille. On détermine également à l'aide de cette technique la densité de charges positives générées dans l'oxyde de silicium lors des contraintes à des températures inférieures à 300 K. Cette technique est très utile lors des contraintes à basses températures (< 300 K) pour éviter un retour à la température ambiante entre l'étape de contrainte et la mesure des défauts.

Les figures III-13 et III-14 montrent les distributions des états d'interface, respectivement avant et après contrainte mesurées par les trois techniques de caractérisation (C-V Jenq, DLTS et par une comparaison des caractéristiques CVHF et CVBF¹ [1]). Nous remarquons que ces techniques de caractérisation sont en relatif bon accord, en particulier pour les fortes densités d'états.

¹ la méthode CVHF (utilisée seule) n'est pas fiable pour extraire les densités d'états d'interface. On préfère en général comparer les CVHF et CVBF. Dans ce dernier cas, le CVBF est mesuré par une méthode quasistatique (CVQSM [1]). Nous n'avons pas utilisé cette technique d'une manière systématique, elle n'est donc pas décrite en détail ici. Le lecteur intéressé trouvera toutes informations utiles dans les références [1] et [2].

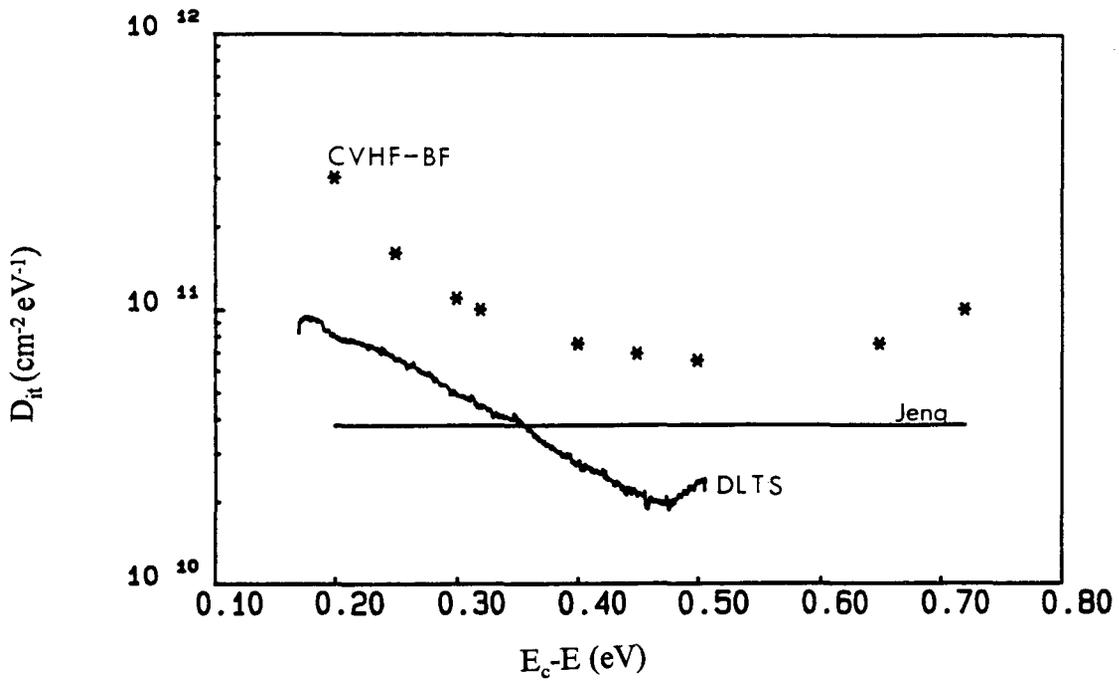


Figure III-13 : Distribution des états d'interface d'un échantillon de la série Ti149 non dégradé mesurée par les techniques DLTS, C-V Jenq et CVHF-BF.

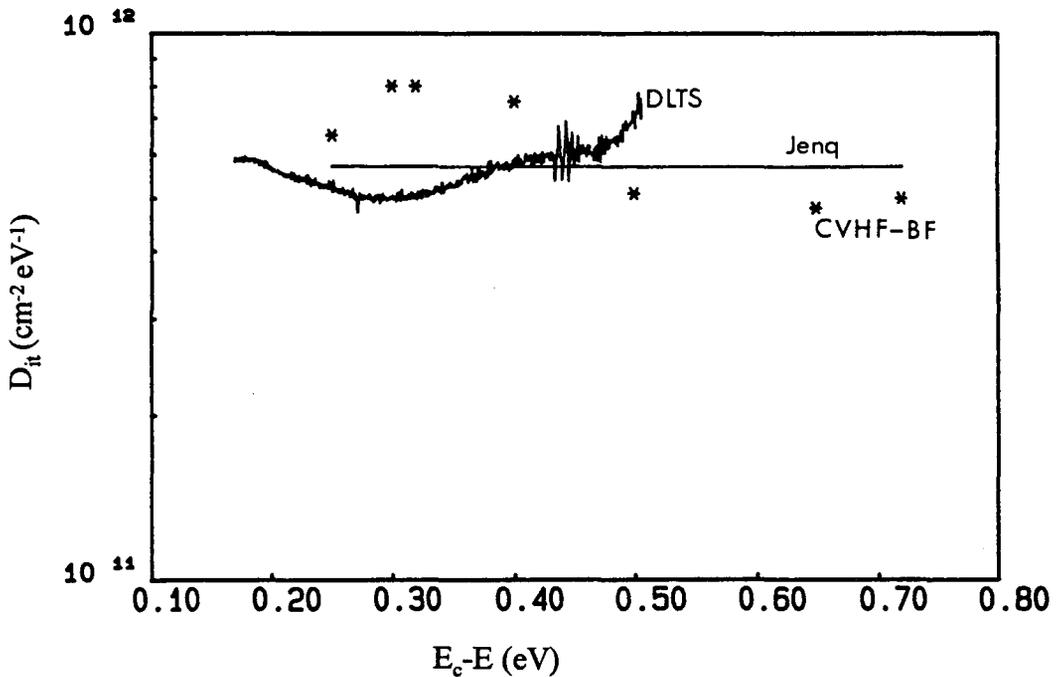


Figure III-14 : Distribution des états d'interface d'un échantillon de la série Ti149 (dégradé par injection d'électrons en tunnel Fowler-Nordheim : $E_{ox} = 8,3 \text{ MV/cm}$, $Q_{inj} = 8,96 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ et $T_C = 300 \text{ K}$) mesurée par les techniques DLTS, C-V Jenq et CVHF-BF

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] **E.H. Nicollian et J.R. Brews**
"MOS Physics and Technology", Wiley, (1982).
- [2] **D.K. Schroder**
"Semiconductor Material and Device Characterization", Wiley, (1990).
- [3] **C.S. Jenq**
PhD dissertation, Princeton University, (1978).
- [4] **A. Mir et D. Vuillaume**
Appl. Phys. Lett. **62**, 1126 (1993).
- [5] **S.T. Chang, J.K. Wu et S.A. Lyon**
Appl. Phys. Lett. **48**, 662 (1986).
- [6] **D. Vuillaume, D. Goguenheim et J.C. Bourgoin**
Appl. Phys. Lett. **58**, 490 (1991).
- [7] **D.V. Lang**
J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974).
- [8] **N.M. Johnson, D.J. Bartelink et M. Schultz**
"The Physics of SiO₂ and its Interfaces" éd. S.T. Pantelides, 421 (Pergamon, 1978).
- [9] **D. Vuillaume**
Thèse de Docteur Ingénieur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1984).
- [10] **W. Shockley et W.T. Read, Jr.**
Phys. Rev. **87**, 835 (1952).
- [11] **D. Pons**
Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris (1979).
- [12] **D. Vuillaume, J.C. Bourgoin et M. Lannoo**
Phys. Rev. **B34**, 1171 (1986).
- [13] **N.M. Johnson**
J. Vac. Sci. Technol. **21**, 303 (1982).
- [14] **E. Rosencher, V. Mosser et G. Vincent**
Solid State Comm. **54**, 2907 (1983).
- [15] **A. Blossé**
Thèse de Docteur Ingénieur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1981).
- [16] **N.M. Johnson**
Appl. Phys. Lett. **34**, 802 (1979).

- [17] **N.M. Johnson, D.J. Bartelink et J.P. McVittie**
J. Vac. Sci. Technol. 16, 1407 (1979).
- [18] **T.J. Tredwell et C.R. Viswanathan**
Solid State Electron. 23, 1171 (1980).
- [19] **D. Goguenheim, D. Vuillaume, G. Vincent et N.M. Johnson**
J. Appl. Phys. 68, 1104 (1990).
- [20] **M. Lenzlinger et E. H. Snow**
J. Appl. Phys. 40, 278 (1969).
- [21] **Z.A. Weinberg**
J. Appl. Phys. 53, 5052 (1982).
- [22] **A. El-Hdiy, G. Salace, C. Petit, M. Jourdain et D. Vuillaume**
J. Appl. Phys. 74, 1124 (1993).
- [23] **D. Vuillaume et J.C. Bourgoin**
J. Appl. Phys. 58, 2077 (1985).

CHAPITRE IV
MECANISMES DE DEGRADATION :
RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. INTRODUCTION

Les défauts électriquement actifs générés dans les structures MOS sont responsables de la réduction de la durée de vie des circuits intégrés V.L.S.I. (Very Large Scale Integration). Ces défauts sont générés par différentes causes (radiations ionisantes et injection des porteurs de charges à travers l'oxyde sous contraintes électriques). L'un des principaux axes de la physique des dispositifs MOSFET silicium VLSI est la détermination de la nature des mécanismes de création des défauts à l'interface Si-SiO₂ et dans le volume de l'oxyde et également la détermination de la nature microscopique de ces défauts.

Deux principaux modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes de création de défauts dans les structures MOS (chap. II). L'un propose le rôle d'une espèce relative à l'hydrogène qui diffuse à travers l'oxyde vers l'interface Si-SiO₂ où elle serait capable de générer des défauts [1-9]. L'autre modèle fait référence à la génération de trous dans l'oxyde qui seraient ensuite piégés près de l'interface Si-SiO₂. Ces trous se transformeraient en états d'interface [10-12].

Au démarrage de ce travail, la prédominance d'un mécanisme sur l'autre n'était pas clairement démontrée. Un examen de la littérature faisait plutôt apparaître l'existence "d'écoles" prônant l'un ou l'autre modèle. Dans ce contexte, il nous a paru important de faire une étude exhaustive permettant de dégager les caractéristiques de chaque modèle. Un paramètre important de ces modèles est la température à laquelle est réalisée la contrainte électrique. Trous et atome d'hydrogène dans l'oxyde ayant des propriétés de transport différentes, il devait être possible de distinguer les deux mécanismes par ce moyen. Les seules études antérieures se limitaient à des comparaisons entre des expériences à température ambiante et/ou à température près de l'azote liquide [7,10,11,13]. Une analyse des mécanismes de création requiert une étude en fonction de la température à laquelle sont appliquées les contraintes, dans le but de mettre en évidence des énergies d'activation caractéristiques.

Nous avons analysé la génération des états d'interface et celle de la charge d'oxyde dans un cas bien précis : l'injection des électrons en régime tunnel Fowler-Nordheim (FN) à différentes températures (100-450K) [14,15] et pour différents champs dans l'oxyde entre 8 et 10 MV/cm [14-18]. Ces études ont permis pour la première fois de mesurer les coefficients de diffusion des espèces liées à l'hydrogène responsables de la création des états d'interface dans la gamme de températures supérieures à 200 K [14,19]. La coexistence des deux principaux mécanismes (rôle de l'hydrogène

et rôle des trous piégés) a été mise en évidence et l'existence d'un champ d'oxyde critique séparant les zones de dominance d'un mécanisme par rapport à l'autre a été démontrée [16-18]. Nous avons également démontré expérimentalement que la génération de charges positives dans l'oxyde par ionisation par impact est indépendante de la température [17,18]. Le rôle du mécanisme de l'ionisation par impact dans l'oxyde de silicium d'épaisseur supérieure à 30-40 nm a été récemment réexaminé par DiMaria et ses collaborateurs [20,21]. Ils ont arrivés, indépendamment de notre étude, à une conclusion similaire.

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans un premier temps nous avons procédé à une caractérisation électrique (C-V, DLTS, I-V) des capacités MOS avant contrainte pour tester la qualité de nos échantillons et situer la zone d'injection d'électrons en régime tunnel Fowler-Nordheim. Les figures IV-1 et IV-2 représentent les caractéristiques I-V et $\ln(J/E_{ox}^2)$ en fonction de $1/E_{ox}$ respectivement, pour un échantillon de la série Ti149.

Les mesures de densités d'états d'interface ont été faites par deux méthodes différentes (chap. III) :

i) La méthode de Jenq (C-V haute fréquence à 100K). La figure IV-3 représente la caractéristique CVHF à 100 K pour un échantillon "vierge" (Ti149).

ii) La technique DLTS. La densité d'états d'interface est représentée sur la figure IV-4 dans le cas où la capacité MOS n'a subi aucune contrainte (Ti149).

La dégradation est obtenue en polarisant les capacités MOS en accumulation, ce qui permet une injection des électrons à partir du semiconducteur (semiconducteur de type n), ou à partir de la grille (semiconducteur de type p).

La valeur de la densité de charges injectées (Q_{inj}) est obtenue en intégrant le courant mesuré pendant la contrainte à polarisation constante en utilisant la relation suivante :

$$Q_{inj} = \frac{1}{Sq} \int_0^{t_c} I_{FN}(t) dt \quad (1)$$

où $I_{FN}(t)$ est le courant mesuré à chaque instant, t_c la durée de la contrainte, q la charge élémentaire d'un électron et S la surface de la grille. Dans le cas où le courant reste constant durant le contrainte la relation (1) devient :

$$Q_{inj} = \frac{I_{FN} t_c}{Sq} \quad (2)$$

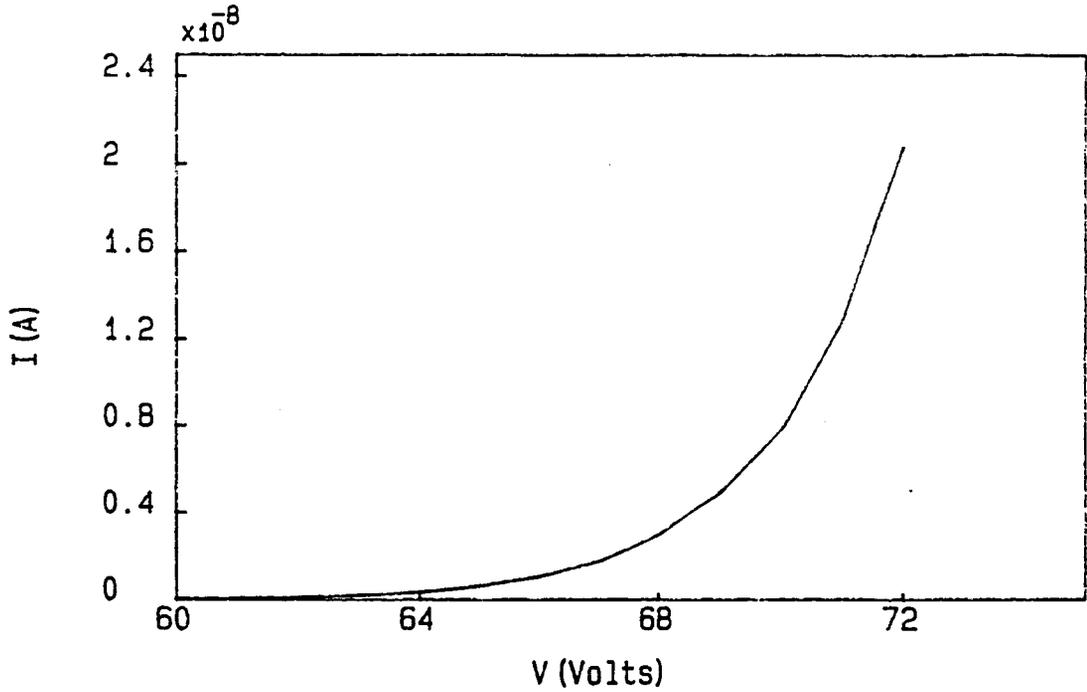


Figure IV-1 : Courant en fonction de la tension sur la capacité MOS (Ti149) avant contrainte.

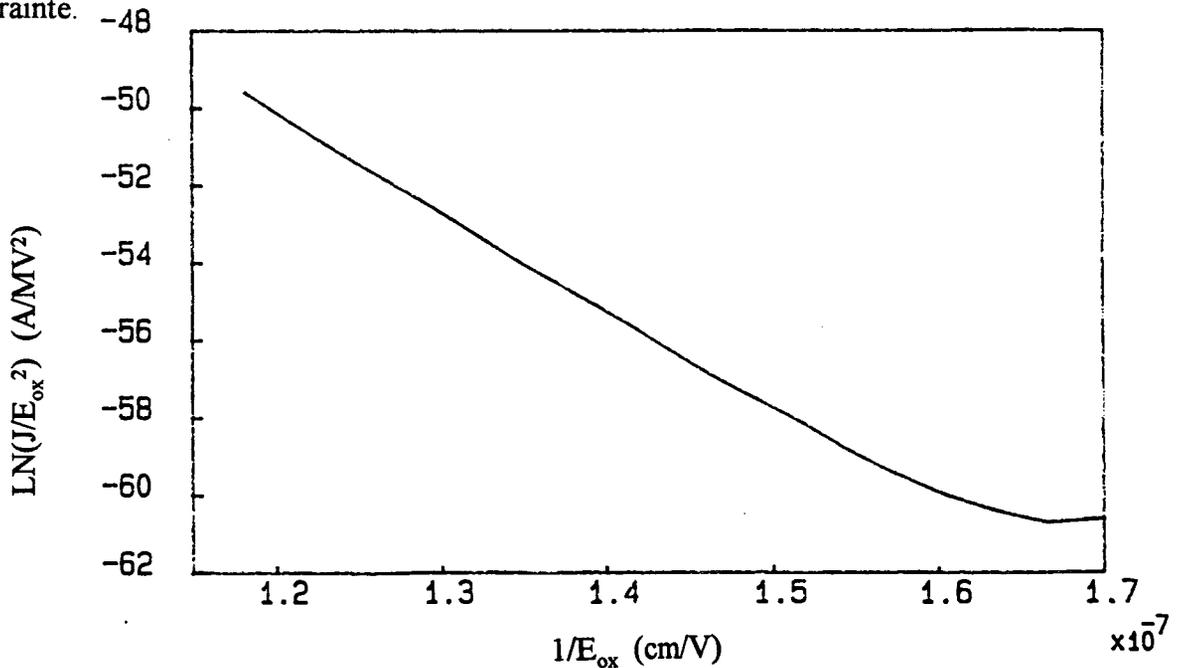


Figure IV-2 : $\ln(J/E_{ox}^2)$ en fonction de $1/E_{ox}$, la partie linéaire de cette droite représente la zone où on a le régime d'injection tunnel FN.

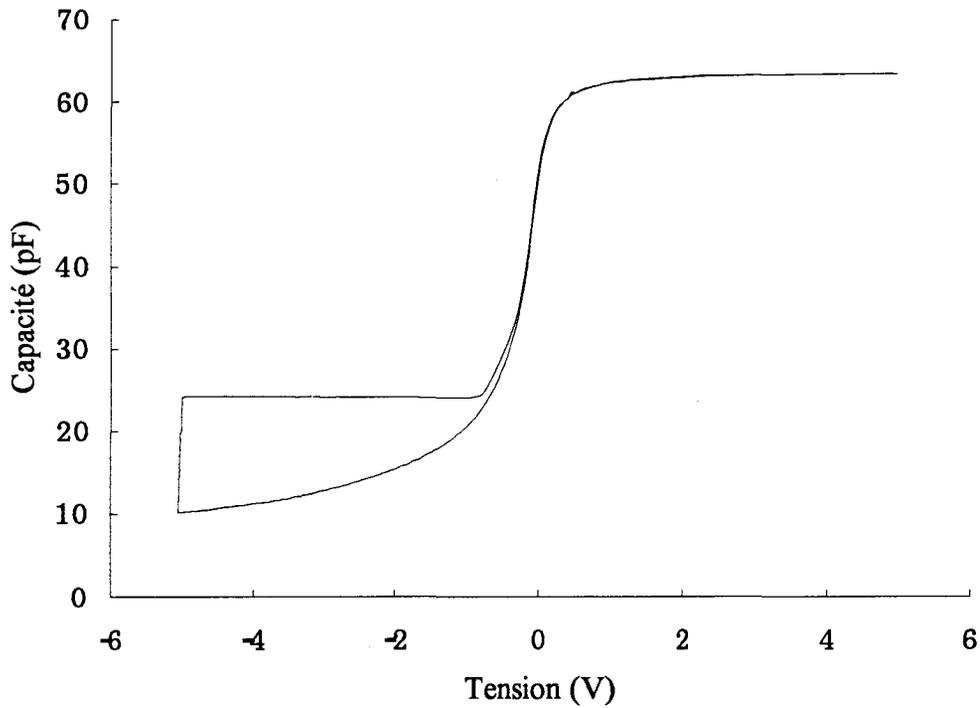


Figure IV-3 : CVHF en aller-retour à 100 K (méthode de Jenq) pour un échantillon non dégradé (Ti149). La densité moyenne des états d'interface déduite est de l'ordre de $3,52 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

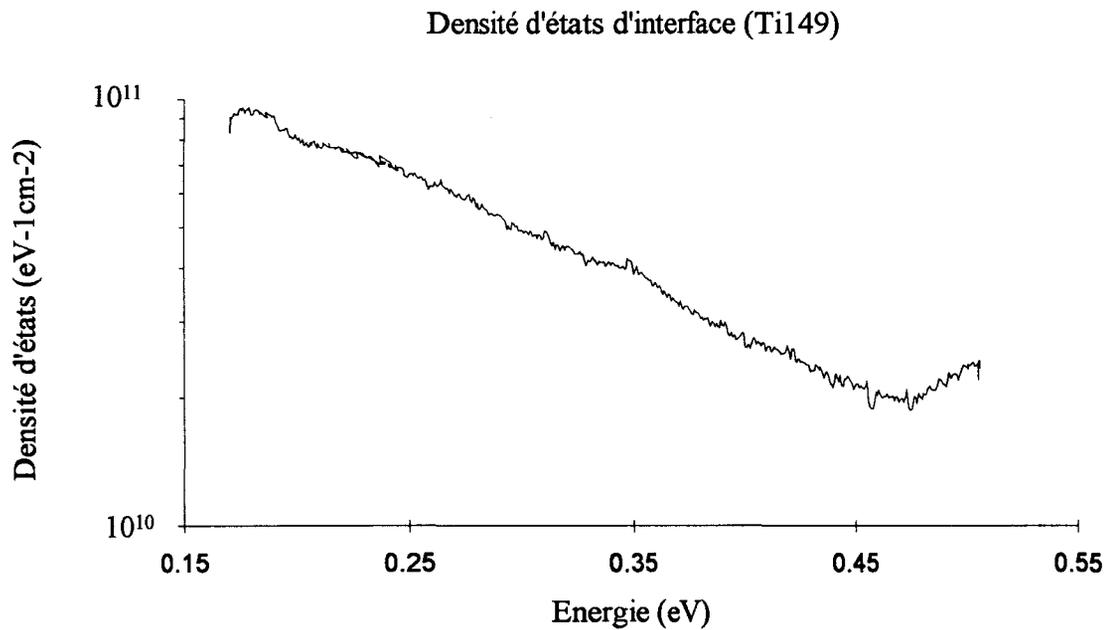


Figure IV-4 : Densité d'états d'interface mesurée par DLTS pour un échantillon non dégradé (Ti149).

La méthodologie de notre travail expérimental se résume dans les tableaux qui suivent:

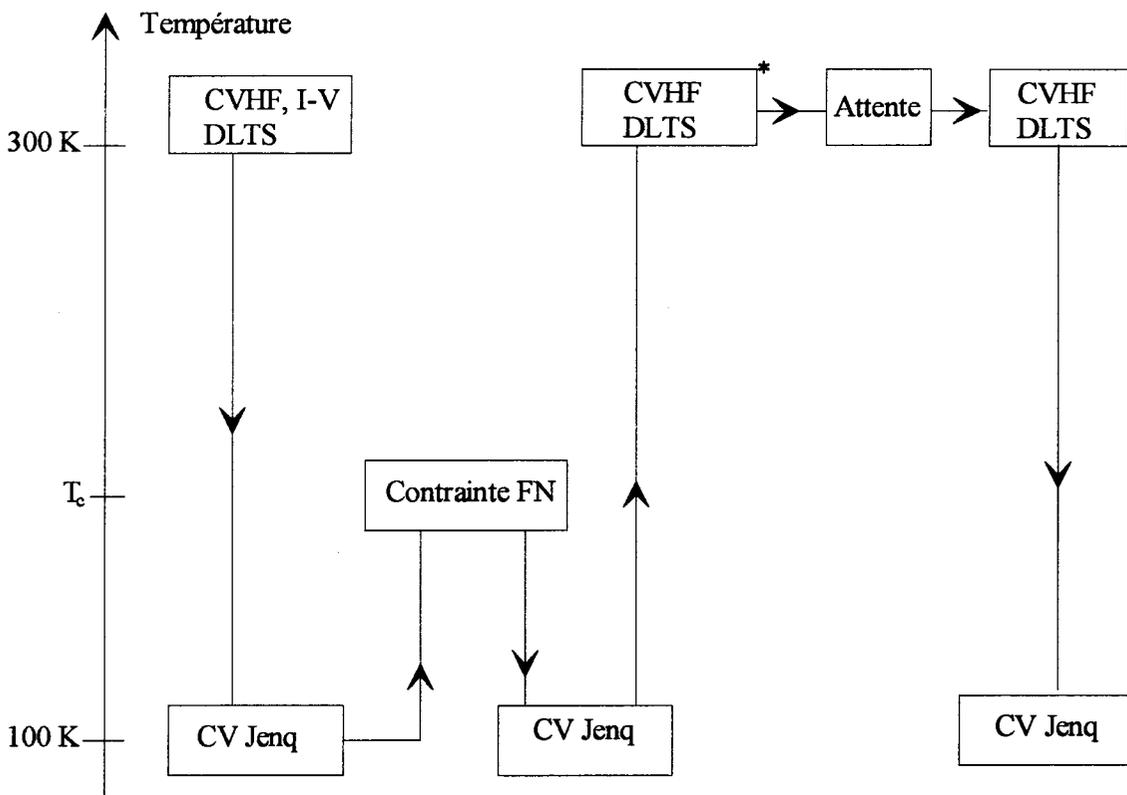


Tableau IV-1 : Procédure expérimentale détaillée
 (*): Non utilisé à chaque caractérisation.

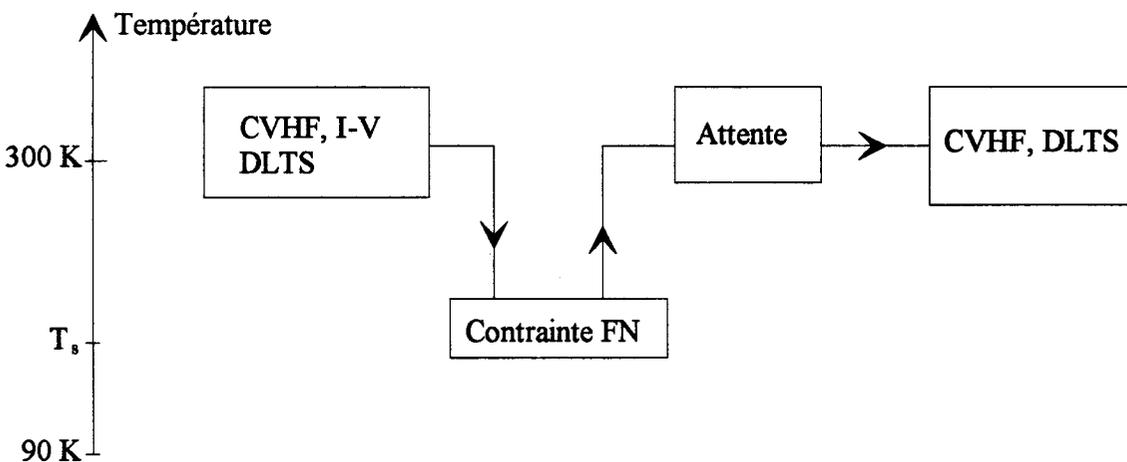


Tableau IV-2 : Procédure expérimentale simplifiée.

Le temps d'attente à 300 K est nécessaire pour observer les phénomènes de relaxation des défauts créés à basses températures. Nous avons utilisé une durée minimum d'une heure, et certains phénomènes de relaxation ont été suivis pendant 15 heures.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX : OXYDE EPAIS (75 nm)

Le choix d'un oxyde épais est ici justifié par la nécessité de mettre en évidence l'existence du phénomène d'ionisation par impact dans SiO_2 . Conformément aux travaux de DiMaria et al. [20,21], l'existence d'un phénomène d'ionisation par impact requiert que l'électron parcourt une distance suffisante dans l'oxyde pour acquérir une énergie supérieure à 9 eV (largeur de la bande interdite de SiO_2). Cette épaisseur critique est de l'ordre de 30 nm [20,21].

Pour cette série (Ti149), les injections ont été réalisées à $8,96 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ pour deux champs $E_{\text{ox}} = 8,3 \text{ MV/cm}$ et $E_{\text{ox}} = 9,6 \text{ MV/cm}$.

III.1. Création des états d'interface à différentes températures de contraintes à 8,3 MV/cm

Les densités des états d'interface mesurées par la technique DLTS sur des capacités dégradées à différentes températures de contraintes sont regroupées dans la figure IV-5. Il faut noter que chaque température de contrainte est faite avec une nouvelle capacité MOS.

La dépendance en température de la création des états d'interface est donnée à la figure IV-6 pour une dose d'injection de $Q_{\text{inj}} = 8,96 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ et un champ d'oxyde $E_{\text{ox}} = 8,3 \text{ MV/cm}$ [14-16,19]. Dans ce cas, un délai d'une heure à 300 K est appliqué à la fin de chaque contrainte (Tableau IV-2). Cette durée est suffisante pour que la densité d'états atteigne une valeur stable (on s'affranchit des effets de relaxation souvent observés immédiatement après la contrainte). La densité d'états d'interface créés dépend de la température de contrainte, d'après la figure IV-6 on observe deux régimes de création des états d'interface, l'un pour des températures de contraintes supérieures à 180 K, l'autre pour des températures de contrainte inférieures à 180 K.

Dans le cas où les contraintes FN sont réalisées à des températures inférieures à 180 K, le mécanisme de création n'est pas activé thermiquement, l'énergie d'activation $E_{\text{a,gén}}$ que l'on peut déduire est en effet inférieure à kT dans cette gamme de températures.

A hautes températures de contrainte ($T_c > 180 \text{ K}$), on observe un mécanisme thermiquement activé ($E_{\text{a,gén}} \approx 40\text{-}60 \text{ meV}$) jusqu'à environ 450 K, température au-delà de laquelle un effet de recuit commence à compenser les mécanismes de création [22].

Ce résultat a également été observé pour les pièges à électrons dans le volume de l'oxyde avec des énergies d'activation légèrement différentes (de ~0,01 à ~0,2 eV) [8,23,24]. Cette énergie d'activation est similaire quelle que soit la position énergétique des défauts dans la bande interdite (analyse DLTS). Elle est également indépendante de la dose injectée, ce qui n'avait pas été observé par des mesures de type C-V. Des valeurs similaires sont obtenues à partir des mesures par la technique de spectroscopie d'admittance $G(\omega)$ et par la méthode C-V à haute et basse fréquence [14] (Tableau IV-3). Des résultats similaires ont été obtenus sur des substrats p avec des oxydes de 30 nm [14,25].

Dans un deuxième temps, on compare les densités d'états mesurées immédiatement après la contrainte (par CV Jenq à 100 K, voir tableau IV-1) et celles mesurées après un recuit d'une heure à 300 K. Pour toutes les contraintes à $T_c < 300$ K, la densité d'états est plus faible qu'après le recuit d'une heure à 300 K. On met alors en évidence un régime intermédiaire (180 K-300 K) pour lequel une énergie d'activation identique à celle au-dessus de 300 K est obtenue pour les états créés après les recuits à température ambiante, mais où une énergie d'activation $E_{a,gén} \approx 0,1$ eV est observée immédiatement après la contrainte [14-16,19].

	$T_c \leq 200$ K [14]	$T_c \geq 200$ K [14]	$T_c \leq 200$ K [26]	$T_c \geq 200$ K [26]
Injection d'électrons à partir du substrat				
DLTS	4-15 meV	40-60 meV		
$G\omega$	9 meV	33 meV		
CV	19 meV	50 meV		
Injection à partir de la grille				
CV	2,5 meV	80 meV	4 meV	70 meV

Tableau IV-3 : Energies d'activation pour la création d'états d'interface mesurées par diverses méthodes après application de la contrainte et recuit à 300 K. Les injections à partir de la grille concernent des résultats sur des substrats de type p [14] non décrits dans ce mémoire [25].

Nous allons maintenant discuter ces résultats et nous montrerons comment ils nous permettront d'obtenir des informations inédites sur les coefficients de diffusion des espèces responsables de la création des états d'interface [16, 19].

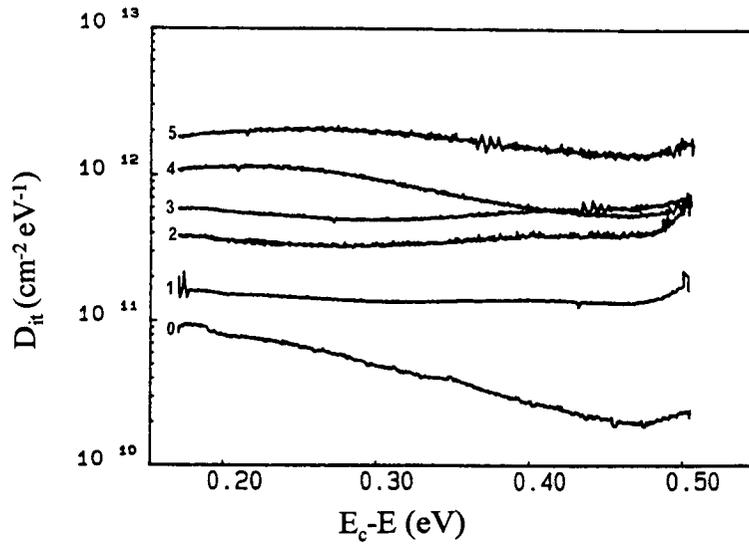


Figure IV-5 : Densités d'états d'interface mesurées par la technique DLTS sur des capacités MOS dégradées à différentes températures de contrainte (courbes : 1, 2, 3, 4 et 5 correspondant à 90 K, 225 K, 275 K, 450 K et 400 K respectivement) comparées par rapport à une capacité non dégradée (0). Les conditions de contraintes sont : $E_{ox} = 8,3 \text{ MV/cm}$, $Q_{inj} = 8,96 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ sur les échantillons de la série Ti149, suivi d'un recuit d'une heure à 300 K.

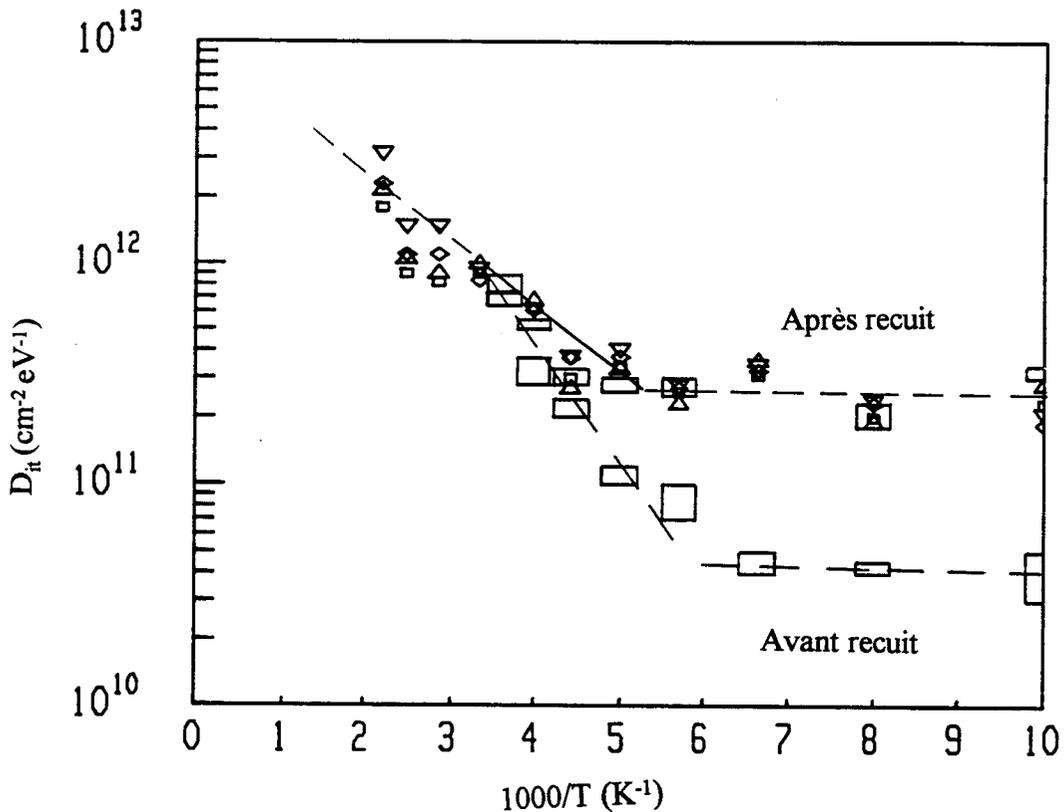


Figure IV-6 : Diagramme d'Arrhénius d'états d'interface générés en fonction de la température de la contrainte (pour $Q_{inj} = 8,96 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ à $E_{ox} = 8,3 \text{ MV/cm}$) avec et sans recuit d'une heure à 300 K après la contrainte. Les densités sont mesurées par DLTS à différentes énergies sous la bande de conduction : (Δ) 0,2 eV ; (\square) 0,3 eV ; (\diamond) 0,4 eV ; et (∇) 0,5 eV. Les grands rectangles représentent les mesures par CVHF à basse température (méthode de Jenq) [14,15,19].

III.2. Modèle de dégradation

La génération des états d'interface pendant le recuit à 300 K après une contrainte à basse température (on prend par exemple $T_c = 100$ K) a été initialement attribuée à un mécanisme de transformation des trous piégés à l'interface en états d'interface [10-12,27-29]. Selon ce modèle, on génère initialement des trous dans SiO_2 (par ionisation par impact) qui sont piégés à l'interface pendant la contrainte mais il n'y a pas de génération d'états d'interface. Ceux-ci sont ensuite créés pendant le recuit à température ambiante par un mécanisme conduisant à la disparition de la charge positive et à une génération des états d'interface avec une corrélation (transformation des trous piégés) entre les deux densités de défauts [10]. Le rendement de cette transformation (nombre d'états générés/nombre de trous piégés) varie entre 0,1 et 1 selon les travaux publiés [10,21,30].

Dans notre cas, ce modèle n'est pas satisfaisant dans la mesure où aucune génération importante de charge positive n'a pu être observée après les contraintes à 100 K et pour un champ électrique de l'ordre de 8,3 MV/cm, quelle que soit la dose injectée jusqu'à $3,2 \times 10^{-3}$ C/cm². La figure IV-7 représente deux caractéristiques CVHF à 100 K (méthode de Jenq) avant et après contrainte à 100 K ($E_{ox} = 8,3$ MV/cm, $Q_{inj} = 8,96 \times 10^{-4}$ C/cm²). Elles montrent un faible déplacement indiquant peu de création de charges positives. On ne peut toutefois pas exclure totalement l'existence de ce mécanisme, en effet par le léger décalage de la caractéristique C-V après contrainte, on mesure une faible quantité de charges positives après les contraintes entre 100 K et 250 K de l'ordre de $1,3-4,8 \times 10^{10}$ cm⁻², mais ce n'est sûrement pas le mécanisme dominant, puisqu'il manque un facteur 10 entre les densités respectives des deux types de défauts (Figure IV-6) [14]. Ceci équivaudrait à un rendement de transformation largement supérieur à 1, ce qui n'a jamais été observé dans ce type d'expériences.

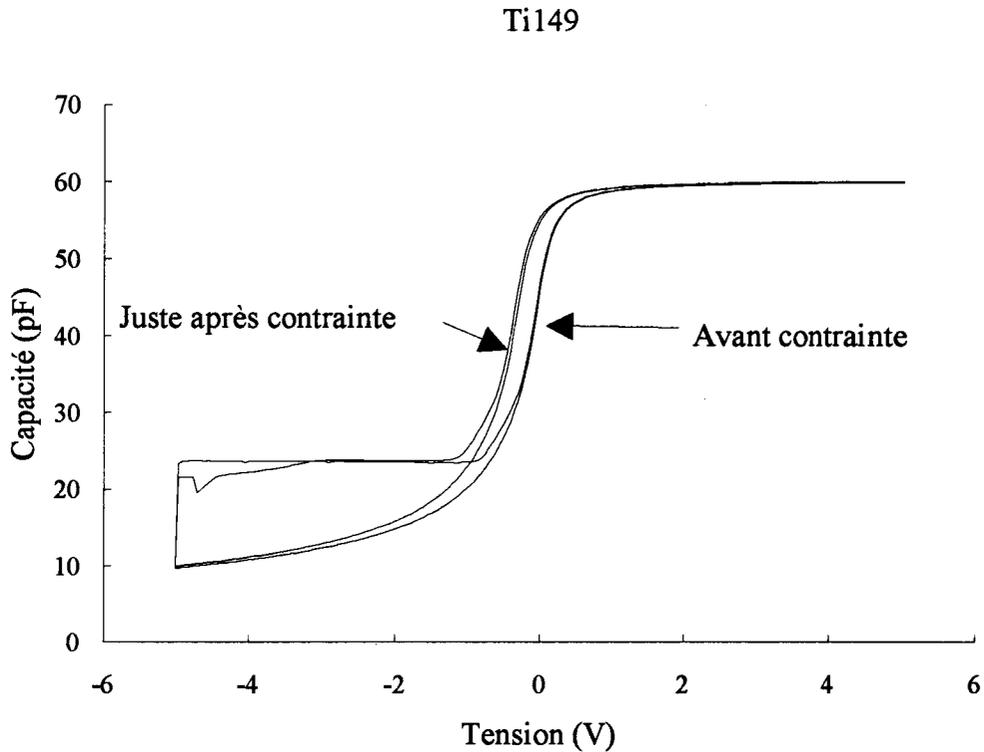


Figure IV-7 : CVHF à 100 K d'une capacité MOS (Ti149) avant et après contrainte à 100 K. Avec $E_{ox} = 8,3 \text{ MV/cm}$, $Q_{inj} = 8,96 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$.

Nos résultats sont correctement expliqués avec un modèle faisant intervenir la diffusion d'espèces liées à l'hydrogène [1-9,14,15,19]. La figure IV-8 schématise ce mécanisme. Ces espèces relatives à l'hydrogène, notées $\{H\}$, sont relaxées à l'anode par les électrons injectés à la cathode et ayant gagnés de l'énergie sous l'effet du champ dans l'oxyde. Elles diffusent ensuite vers la cathode où elles s'accumulent en étant capables de créer des défauts selon une réaction du type [31-34] :



où DH représente un défaut (D) passivé par de l'hydrogène (par exemple le centre P_b) et $\{H\}^* \equiv \{H\}+H$.

Les électrons chauds arrivant à l'anode libèrent des espèces liées à l'hydrogène par un ensemble de réactions que l'on peut résumer par :



où P représente un site précurseur pour la réaction (typiquement $\equiv\text{Si-OH}$, $\equiv\text{Si-H}$) et P* la configuration de ce site après la réaction ($\equiv\text{Si-O}\cdot$, $\equiv\text{Si}\cdot$). Les espèces migrantes {H} les plus plausibles sont : H^0 , H^+ , H_2 , O_2 ou H_2O [31,35].

Dans nos expériences, la faible présence de charge positive impose la diffusion d'une espèce neutre. Le rôle de la diffusion d'une espèce neutre a été suggéré par Wu et al. [11] pour des contraintes FN, et pour expliquer la création d'états d'interface par irradiation [31,35-38]. C'est cependant la première fois que nous précisons le rôle d'une telle espèce neutre liée à l'hydrogène dans le cas de contraintes FN, en mesurant ses coefficients de diffusion à basses températures [14,19].

III.2.1 Détermination des coefficients de diffusion des espèces responsables de la dégradation

Une mise en équation simple du mécanisme décrit à la figure IV-8 permet d'écrire :

$$\Delta N_{it} = k_1 k_2 k_3 Q_{inj} \quad (5)$$

avec

$$k_1 = \frac{X(t_c, 0)}{Q_{inj}} \quad (5-a)$$

$$k_2 = \frac{X(t_c, d_{ox})}{X(t_c, 0)} \quad (5-b)$$

$$k_3 = \frac{\Delta N_{it}}{X(t_c, d_{ox})} \quad (5-c)$$

où k_1 est le taux avec lequel les espèces {H} sont relaxées à l'anode, k_3 le taux de création de défauts à l'interface Si-SiO₂, et k_2 le taux de diffusion dans la couche de

l'oxyde de silicium d'épaisseur d_{ox} donné par le rapport de la concentration des espèces arrivant à l'interface au bout d'un temps de contrainte t_c , $X(t_c, d_{ox})$, et la concentration libérée à l'anode, $X(t_c, 0)$.

Avec des hypothèses simplificatrices¹ faites dans le but d'expliquer les résultats de la figure IV-6 ($\Delta D_{it} = f(1000/T_c)$) sans utiliser un modèle nécessitant une résolution numérique, on peut écrire ce taux (k_2) de diffusion par :

$$k_2 = \operatorname{erfc}\left(\frac{d_{ox}}{2\sqrt{D_H t_c}}\right) \quad (6)$$

où D_H est le coefficient de diffusion des espèces en question.

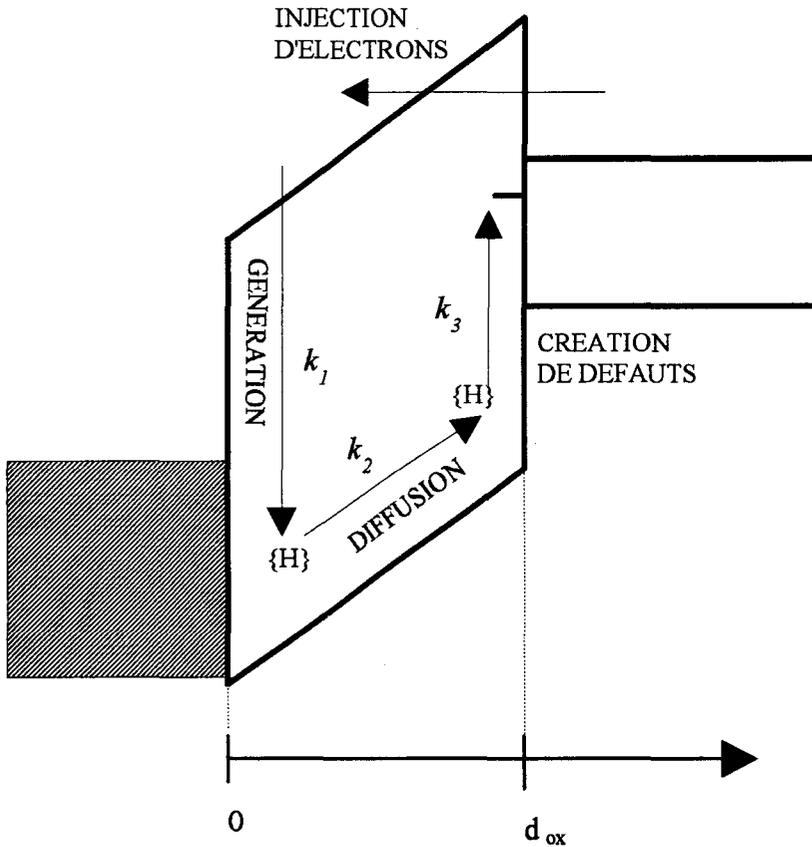


Figure IV-8 : Représentation schématique du mécanisme de création des états d'interface par la diffusion d'espèces liées à l'hydrogène [14,19].

¹Une analyse plus détaillée est donnée en Ref. [14], voir annexe.

A haute température de contrainte (>300 K), ou à température intermédiaire (180-300 K) après recuit à 300 K, la diffusion des espèces {H} est rapide et complète ($k_2 = 1$) et l'énergie d'activation $E_{a, \text{gen}} = 40-60$ meV (Figure IV-6) est associée au produit $k_1 \times k_3$ que nous ne pouvons pas décorrélérer. Dans le régime intermédiaire (180-300 K) et avant recuit à 300 K, la diffusion est d'autant plus réduite que la température est basse ($k_2 < 1$). Le coefficient k_2 peut donc être directement déterminé par le rapport de ΔN_{it} immédiatement après la contrainte sur ΔN_{it} après le recuit, ces dernières valeurs étant une extrapolation du régime à haute température pour lequel $k_2 = 1$ (Figure IV-6). Les valeurs déduites expérimentalement de la figure IV-6 sont résumées dans le tableau IV-4, et les valeurs du coefficient de diffusion des espèces {H} calculées à partir de l'équation (6) sont représentées sur la figure IV-9. Si on compare ces coefficients avec une extrapolation des données connues à hautes températures pour différentes forme de l'hydrogène dans SiO_2 [31,39], on observe une remarquable corrélation avec les données connues pour la diffusion de l'hydrogène sous formes moléculaire dans l'oxyde de silicium [39,40]. Nous apportons donc une évidence nette en faveur du modèle de diffusion d'une espèce liée à l'hydrogène pour expliquer le mécanisme de création des états d'interface dans le cas où on injecte des électrons à travers l'oxyde en régime tunnel FN.

Température (K)	k_2		D_H (cm ² s ⁻¹)	
	min	max	min	max
200	0,24	0,46	$1,1 \times 10^{-14}$	$4,2 \times 10^{-14}$
225	0,53	0,89	$4,2 \times 10^{-14}$	$8,5 \times 10^{-12}$
250	0,60	0,86	$8,5 \times 10^{-15}$	$1,0 \times 10^{-12}$
275	0,84	0,95	$1,6 \times 10^{-12}$	$6,6 \times 10^{-12}$

Tableau IV-4 : Valeurs de k_2 à différentes températures de contraintes et des coefficients de diffusion calculés à partir des mesures représentées sur la figure IV-6 [14,19].

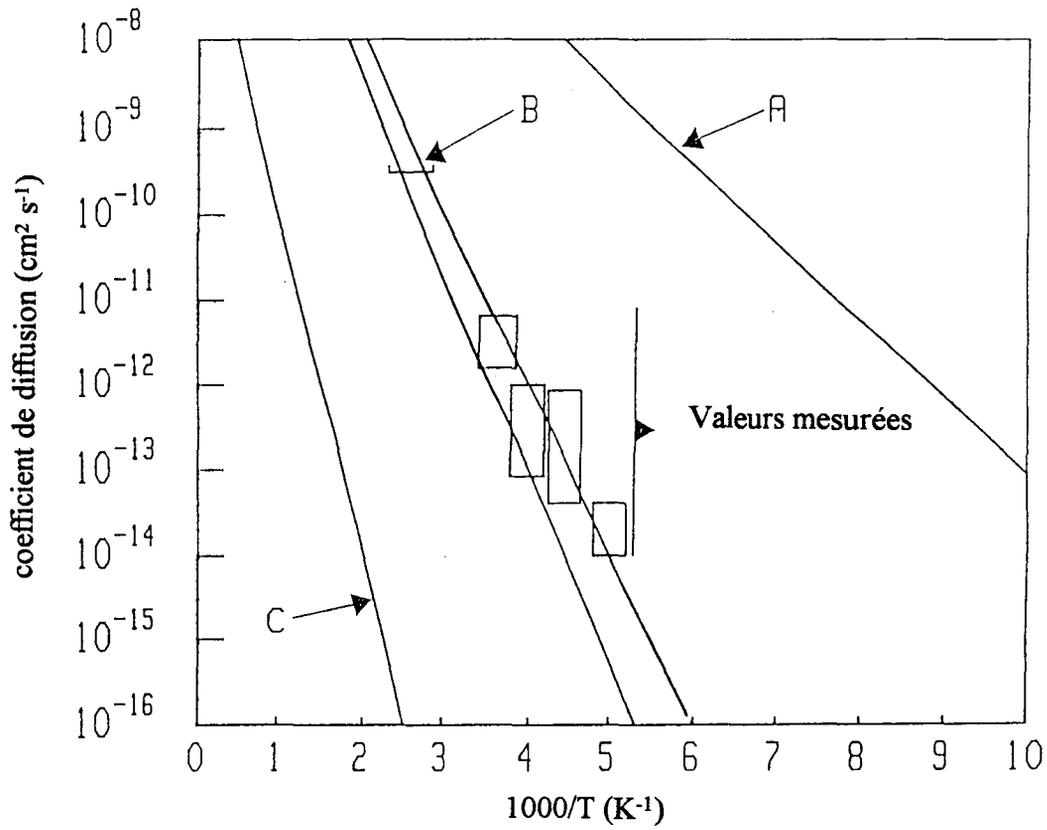


Figure IV-9 : Coefficients de diffusion des espèces responsables de la création des états d'interface (rectangles) comparés avec les données connues pour la diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde (SiO₂) : (A) H⁰ [31], (B) H₂ [31,39,40] et (C) H₂O [31].

Aux basses températures de contrainte (<180 K), le mécanisme non activé thermiquement pourrait correspondre à la création d'états d'interface par la capture tunnel des électrons de la couche d'accumulation dans le silicium par des trous piégés à quelques dizaines d'angströms de l'interface [28] en accord avec un mécanisme à deux étapes [41,42] (voir chap. II). Toutefois, comme nous l'avons mentionné précédemment, le rendement de transformation serait alors supérieur à 1 en contradiction avec les résultats déjà publiés sur ce mécanisme [10,21,30]. Une autre possibilité pour expliquer cette augmentation de la densité d'états d'interface consiste à remarquer une similitude avec certains résultats de relaxation de défauts d'interface [43]. Il a été observé qu'après arrêt de la contrainte, les densité d'états d'interface continuaient d'évoluer en fonction du temps. D'après Ma [43], on distingue trois comportements (Voir chap. V), l'un d'entre eux consistant en une génération latente des défauts. Ce phénomène serait dominant pour des faibles charges injectées [43] ce qui correspond à notre cas. Toutefois, il n'y a pas à ce jour de mécanisme physique clairement identifié pour ce phénomène.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas où on injecte les électrons à travers l'oxyde à partir de la grille (capacité p-MOS) [14]. Dans ce cas le modèle de la diffusion des espèces liées à l'hydrogène est également compatible pour des températures de contrainte supérieures à 250 K pour rendre compte de l'activation thermique du mécanisme de création des défauts [14]. Mais l'interprétation des résultats pour décrire le mécanisme n'est pas unique, en effet les électrons injectés à travers l'oxyde à partir de la grille peuvent gagner une énergie cinétique suffisante (4-5 eV) [44], ils seraient alors capable de briser directement des liaisons à l'interface Si-SiO₂ (génération directe des défauts d'interface). Ce mécanisme peut dominer celui de la création des espèces liées à l'hydrogène.

Les taux de génération des états d'interface ($\frac{\Delta N_{it}}{Q_{inj}}$) pour les deux modes d'injection des électrons sont de l'ordre de 10⁻⁶-10⁻⁴ pour des faibles densités de charges injectées (<10⁻² C/cm²) [14]. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées par Buchanan et al. [9], qui ont attribué ces taux de génération "élevés" à la présence d'une quantité importante d'hydrogène dans la couche de l'oxyde. Des taux de génération plus faibles (10⁻⁸-10⁻⁷) sont observés pour des structures à grille polysilicium [6,8]. Le process "grille aluminium" est réputé pour introduire une quantité importante d'hydrogène dans le film de SiO₂ [9].

III.2.2 Nature des défauts générés par l'injection des électrons en régime tunnel FN

D. Vuillaume et al. [45] ont fait une étude comparative entre les états d'interface générés par injection d'électrons en régime FN et les défauts natifs (centres P_b) à l'interface Si-SiO₂. Ils ont montré que ces deux types de défauts ont certaines caractéristiques identiques (cinétiques de recuit, densité d'états d'interface, caractère amphotère) mais que leurs sections de captures sont différentes. Ces résultats suggèrent que les défauts générés par des contraintes FN (à température ambiante) ne sont pas identiques aux centres P_b mais qu'ils pourraient correspondre à des centres P_b non isolés, représenté par (P_b-X) [45,46], où X une entité chimique dont la nature n'est pas identifiée en interaction avec la liaison pendante du Si. Cette étude a été effectuée sur des capacités MOS de la série Ti149. Au cours de notre étude, les sections de capture ont été mesurées par spectroscopie d'admittance $G(\omega)^2$ pour les états d'interface générés sur la gamme de températures de contrainte 100-300 K. Nous avons montré qu'elles ne dépendent pas de cette température [14,15]. Nous pouvons donc suggérer que la nature des défauts d'interface des capacités MOS dégradées à température ambiante est la même que celle des défauts générés à basses températures.

III.3. Création des états d'interface à différentes températures de contraintes à 9,6 MV/cm

Nous avons étudié la création des états d'interface à différentes températures de contrainte (100-300 K) et pour un champ électrique plus important ($E_{ox} = 9,6$ MV/cm). Des résultats très différents de ceux à champ plus "faible" sont obtenus (Figure IV-10). Dans ce cas nous observons la génération d'une quantité importante de charges positives dans la couche de l'oxyde qui se traduit par le décalage de la caractéristique CVHF vers les tensions négatives. La figure IV-11 représente la dépendance de la génération de la charge positive et des états d'interface en fonction du champ électrique à travers l'oxyde à 300 K. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de DiMaria et ses collaborateurs [20] pour des oxydes d'épaisseurs semblables (75 et 67 nm, respectivement).

Nous montrons clairement dans ce travail que la création des charges positives est indépendante de la température de contrainte, alors que nous observons toujours une génération des états d'interface activée thermiquement (Figure-IV-12). Ces quantités ont été mesurées par la technique de Jenq (chap. III) juste après contrainte (voir tableau IV-1).

² Ces mesures ne seront pas décrites dans ce mémoire. Le lecteur pourra trouver des résultats dans la référence [14] reproduite en annexe.

L'indépendance de la génération des charges positives dans l'oxyde en fonction de la température de contrainte nous amène à expliquer cette création par le phénomène d'ionisation par impact. Ce mécanisme a été récemment réexaminé (expérimentalement et théoriquement) par DiMaria et al. [20,21,47]. Ils ont montré que la génération de la charge positive à l'interface Si-SiO₂ après injection d'une faible quantité de porteurs de charges ($< 10^{-3}$ C/cm²) sous champ électrique "fort" (> 7 MV/cm) à travers l'oxyde de silicium d'épaisseur supérieure à 30-40 nm est due à l'ionisation par impact (voir chap.II).

Divers paramètres liés au phénomène d'ionisation par impact dans SiO₂ sont mesurables sur des dispositifs MOS :

- Le coefficient d'ionisation par impact est déterminé par des expériences de "séparation de charges" dans un transistor MOSFET à canal n. Ce coefficient est déduit du rapport entre le courant de drain - source (injection d'électrons) et le courant de substrat (courant de trous générés par ionisation par impact). Le coefficient d'ionisation par impact a été trouvé indépendant de la température [20,47].

- Les trous générés par l'ionisation par impact peuvent être piégés près de l'interface (zone désordonnée riche en sites de piégeage). Ceci génère une charge positive à l'interface. Nos résultats (Figure IV-12), et les résultats obtenus indépendamment [20], montrent que la création de cette charge positive est indépendante de la température.

- L'ionisation par impact dans SiO₂ est produite par des électrons de haute énergie (> 9 eV). La distribution énergétique de ces électrons chauds peut être mesurée par une technique d'émission dans le vide [20,47]. Cette distribution a été trouvée indépendante de la température [20]. De même, les propriétés de transport d'électrons dans SiO₂ (phénomène de scattering) peuvent être étudiées par photoémission aux rayons X (XPS). Eklund et al. [48] ont ainsi montré que le transport des électrons chauds (énergies supérieures à 6 eV) est indépendant de la température.

L'ensemble de ces résultats nous amène donc à conclure qu'une création de défauts indépendante de la température de contrainte est un signe "distinctif" de l'ionisation par impact dans SiO₂.

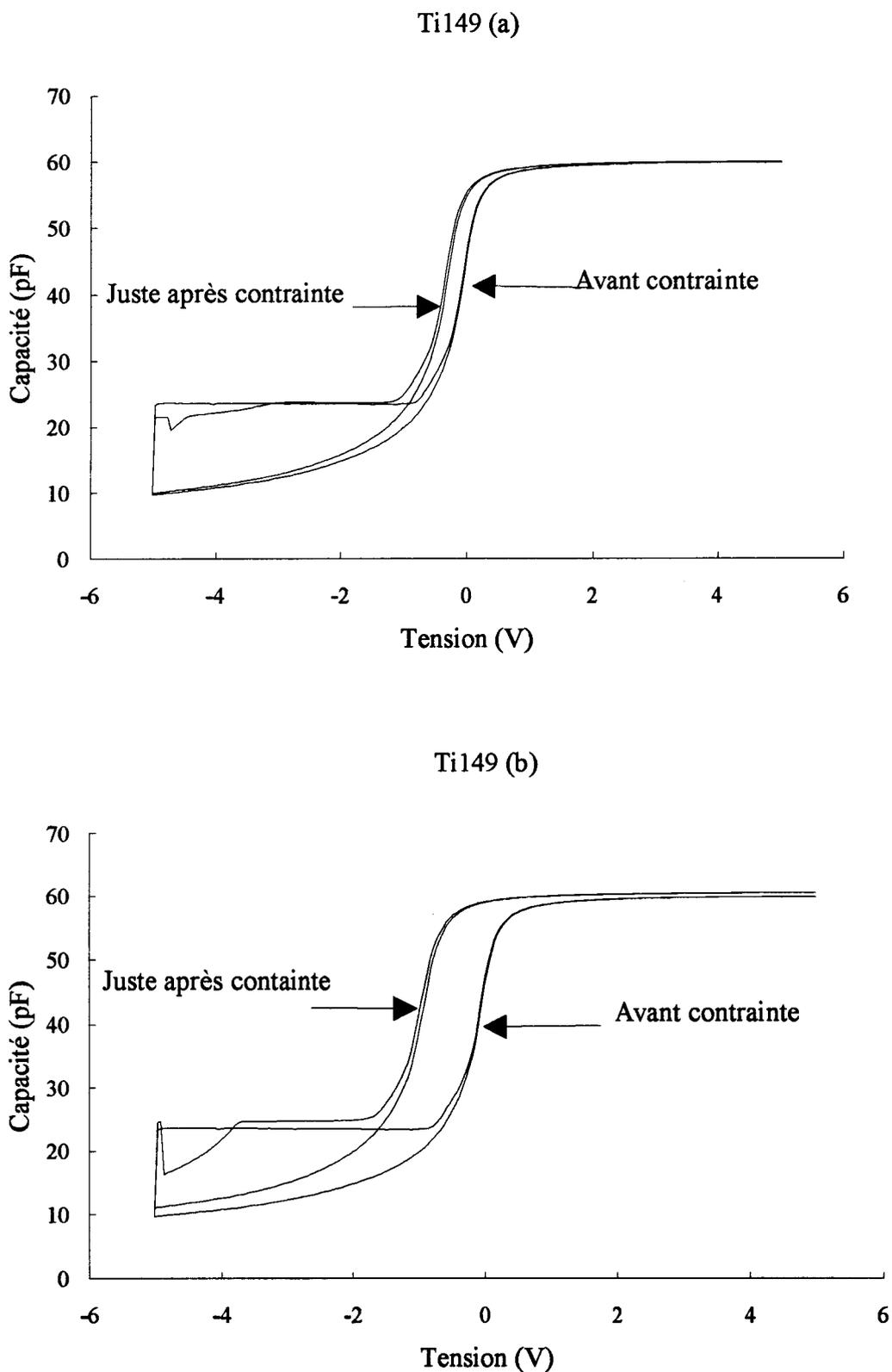


Figure IV-10 : Comparaison des mesures C-V Jenq des échantillons avant et après contrainte à 100 K : (a) $E_{ox} = 8,3$ MV/cm et (b) $E_{ox} = 9,6$ MV/cm et pour $Q_{mi} = 8,96 \times 10^{-4}$ C/cm².

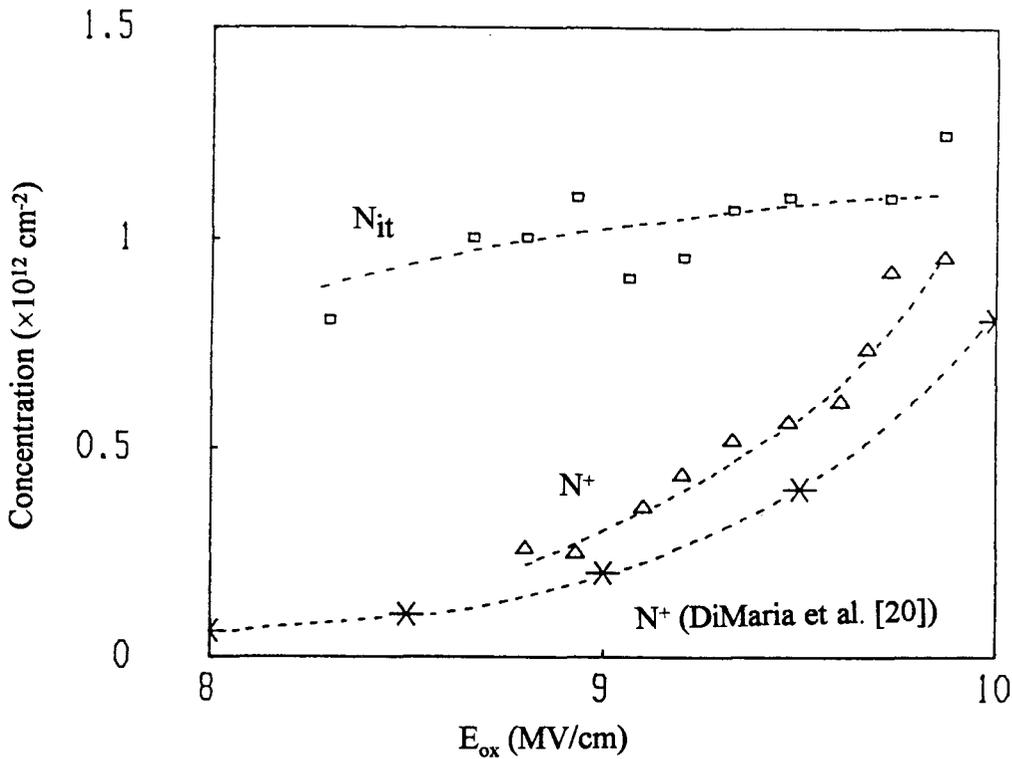


Figure IV-11 : Densités des charges positives (triangles) et des états d'interface (carrés) générés par injection des électrons (de l'ordre de $8,96 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$) en fonction des valeurs de champ électrique à travers l'oxyde comparées avec les valeurs trouvées (étoiles) dans la figure 7 de la référence 20 [17].

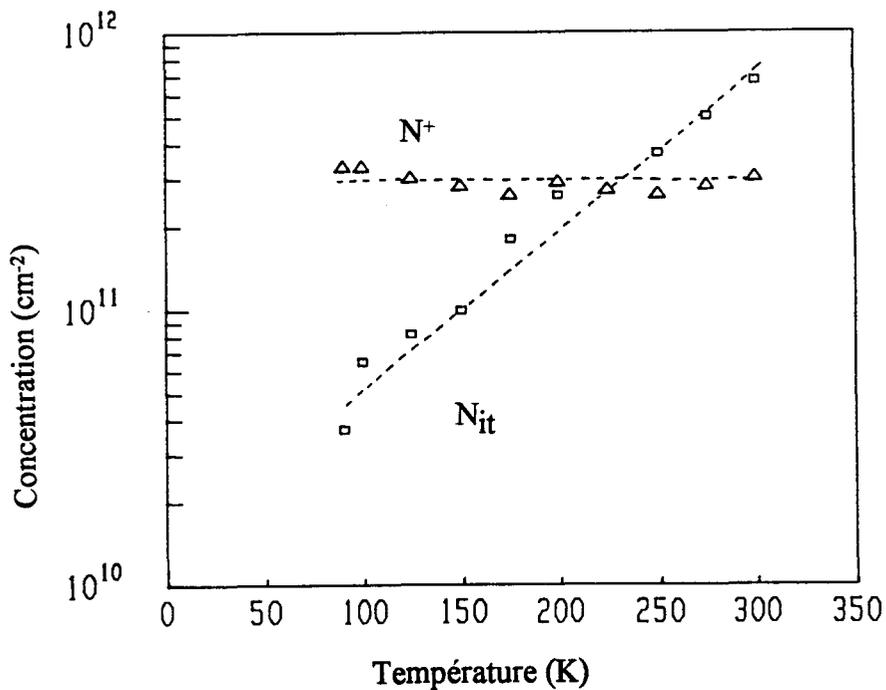


Figure IV-12 : Variation de la formation des charges positives en fonction de la température de contrainte (triangles) et génération des états d'interface (carrés) dans le cas où on injecte une quantité de charge de $8,9 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ sous un champ électrique de l'ordre de $9,6 \text{ MV/cm}$ [17]. Ces valeurs sont mesurées par la technique CV Jenq.

Simultanément, la figure IV-12 montre que la génération des états d'interface est activée thermiquement (30-50 meV) en accord avec nos résultats à champ "faible" [14,19]. Nous pouvons donc conclure que le modèle de la diffusion des espèces liées à l'hydrogène explique toujours, dans notre cas, le mécanisme de formation des états d'interface. Ce résultat est en désaccord avec ceux de DiMaria [49] obtenus sur des oxydes d'épaisseurs similaires (65 et 95,7 nm) et pour des charges injectées et des champs d'oxydes comparables (en régime d'ionisation par impact, $Q_{inj} < 10^{-3}$ C/cm², à 8,5 MV/cm), pour lesquelles il obtient : $N_{it}(77\text{ K}) \sim N_{it}(295\text{ K})$. Cette différence de comportement peut être due à la différence de processus de fabrication des échantillons. Les échantillons étudiés par DiMaria [20,21,49] sont à grille en silicium polycristallin (Si-Poly) tandis que les grilles de nos capacités sont en aluminium, et on sait que la densité de l'hydrogène dans l'oxyde de silicium pour des structures en Si-Poly est inférieure à celle pour des grilles en Al [9].

La limite à $\sim 10^{-3}$ C/cm² séparant les régimes d'ionisation par impact et de création de défauts par diffusion d'hydrogène n'est pas une frontière rigide. Cette limite dépend probablement des paramètres technologiques de l'oxyde. Dans notre cas ($8,96 \times 10^{-4}$ C/cm²), avec une grille en Al et une forte concentration d'hydrogène dans l'oxyde, il n'est donc pas aberrant d'observer une coexistence des deux mécanismes. La génération d'une charge positive à l'interface Si-SiO₂ étant directement liée à la création de trous dans l'oxyde, notre résultat démontre que le phénomène d'ionisation par impact est alors le mécanisme dominant pour la création de charges positives. Par contre, la création d'états d'interface reste dominée par le mécanisme de diffusion de l'hydrogène.

Afin de mieux comprendre les désaccords entre nos résultats et ceux de DiMaria, nous avons réitéré nos expériences sur ses échantillons (voir § III.4).

A basse température de contrainte (par ex. 100 K), nous avons dans nos échantillons une forte concentration de charges positives et une faible densité d'états d'interface (Figure IV-12). Cette situation a été observée par de nombreux auteurs, elle a été analysée pour la première fois par Hu et Johnson [10]. Lorsqu'un recuit à 300 K est appliqué après la contrainte à basse température, la densité des états d'interface augmente au fur et à mesure que la densité de charge positive diminue. Il y a une correspondance linéaire entre ces deux types de défauts. Hu et al. [10] ont suggéré un modèle de transformation de trous piégés dans l'oxyde en états d'interface. Nous avons donc étudié l'évolution des deux types de défauts (générés par contrainte FN à 100 K) en fonction du temps de recuit à température ambiante.

Pendant le recuit, les capacités sont polarisées par une tension de grille nulle ($V_g = 0$ Volt). Ceci correspond au régime d'accumulation, et favorise le déplacement des trous vers l'interface Si-SiO₂ et favorise donc la possibilité de capturer des électrons de la zone d'accumulation par effet tunnel. La figure IV-13 représente les variations de ces deux types de défauts en fonction du temps de recuit à température ambiante. La densité des états d'interface augmente rapidement puis sature après 15 minutes tandis que la concentration de la charge positive continue sa décroissance. Cependant, quand la densité des états d'interface augmente de $4-5 \times 10^{11}$ états par unité de surface, il n'y a que $1,5 \times 10^{11}$ charges positives par unité de surface qui sont annihilées. Le rapport de la densité d'états d'interface générées par la densité de charges positives annihilées est supérieur à l'unité. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Hu et al. [10,30] (ce rapport est inférieur ou égal à un). Le modèle de transformation de trous piégés en états d'interface n'est donc pas efficace dans notre cas. D'après ces expériences nous constatons qu'il n'y a pas de corrélation entre la génération des états d'interface et la disparition des charges positives durant le recuit à température ambiante. Nous suggérons donc que ces états d'interface sont créés par des espèces liées à l'hydrogène qui diffusent durant la contrainte, la génération supplémentaire des états d'interface après contrainte étant alors due à l'accumulation de ces espèces précédemment libérées dans le volume de l'oxyde ou près de l'anode (Al-SiO₂) durant la contrainte. La génération des charges positives dans l'oxyde est due à l'ionisation par impact durant le temps de contrainte, par contre l'annihilation de ces charges pendant le recuit à température ambiante pourrait correspondre à un phénomène de relaxation lente, également observée après des contraintes à 300 K [50].

Nous avons analysé la cinétique de cette relaxation. Sur la base des travaux de El-Hdiy et al. [50], on a essayé d'expliquer la décroissance de la charge positive par une loi de puissance fractionnelle en t^{-n} . La figure IV-14 montre que cette loi est respectée pour $n \sim 0,16$. Cette loi de puissance fractionnelle, caractéristique des processus très lents, est observée pour un grand nombre de systèmes [51]. Elle pourrait être attribuée, selon Jonscher [51], à une relaxation de moments dipolaires associés aux charges piégées dans l'isolant.

Toutefois, cette loi n'est pas unique. On peut également analyser cette cinétique par une loi logarithmique en temps (figure IV-15). Cette loi est caractéristique d'un échange de porteurs (capture/émission) entre une distribution de charges dans l'oxyde et le semiconducteur. Dans notre cas, cela pourrait correspondre à une neutralisation de la charge positive par capture tunnel des électrons de la couche d'accumulation sans génération d'états d'interface. D'après Wang et al. [12] on peut supposer que ces charges positives sont localisées à plus de 3 nm de l'interface.

En résumé, nous avons mis en évidence l'indépendance de la génération de charges positives dans l'oxyde en fonction de la température, quand la structure MOS est soumise à des injections d'électrons ($Q_{inj} < 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ et sous champ électrique "fort") en régime tunnel FN. Ceci est une conséquence de l'ionisation par impact dans l'oxyde de silicium. La génération des états d'interface est dominée par le mécanisme de la diffusion des espèces liées à l'hydrogène et non par la recombinaison des trous piégés à l'interface Si-SiO₂ par les électrons. En cas de contrainte à basses températures (<300 K), le mécanisme de transformation des trous piégés en états d'interface durant le recuit à la température ambiante n'est pas applicable à nos échantillons.

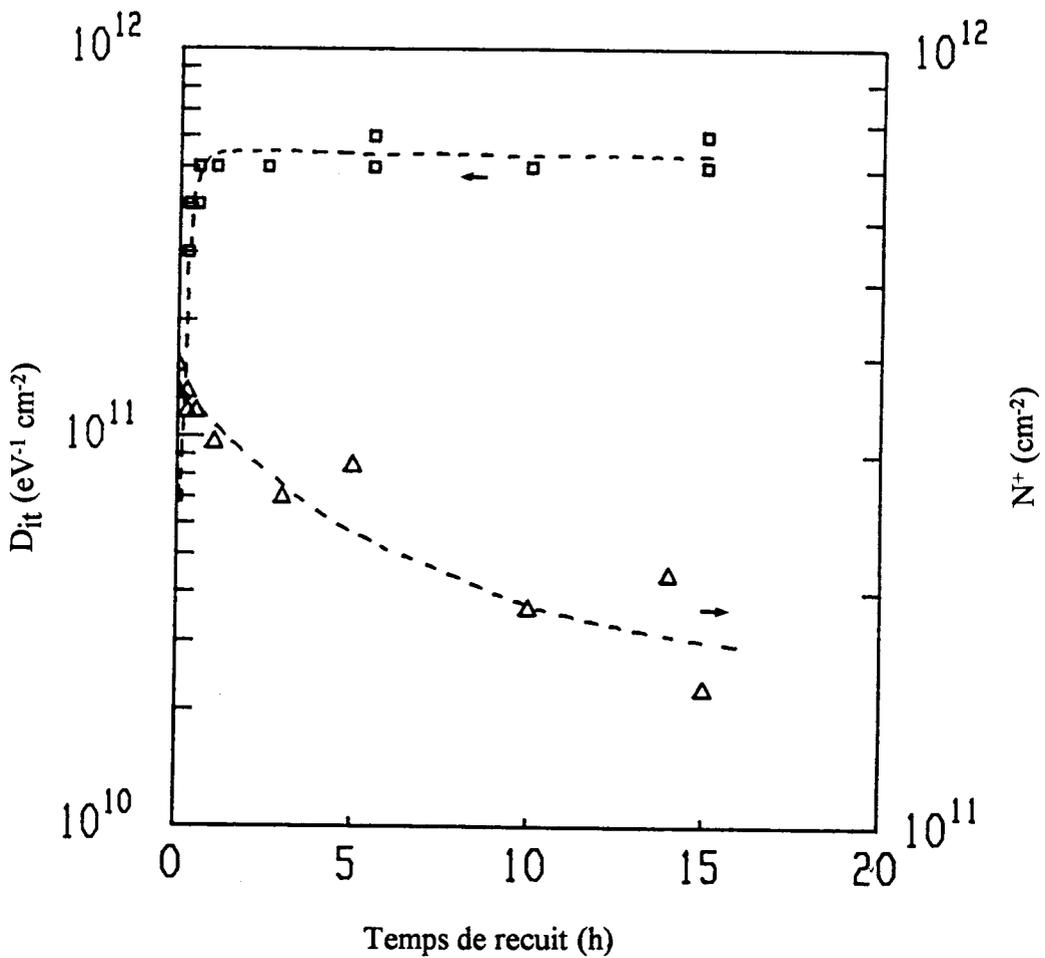


Figure IV-13 : L'évolution de la charge positive (triangle) et des états d'interface (carrés) durant le recuit à température ambiante en fonction du temps. Durant le recuit la capacité est soumise à une polarisation nulle [18,19]. Les conditions de contrainte sont : Température de contrainte égale à 100 K, $E_{ox} = 9,6 \text{ MV/cm}$ et $Q_{inj} = 8,9610^{-4} \text{ C/cm}^2$.

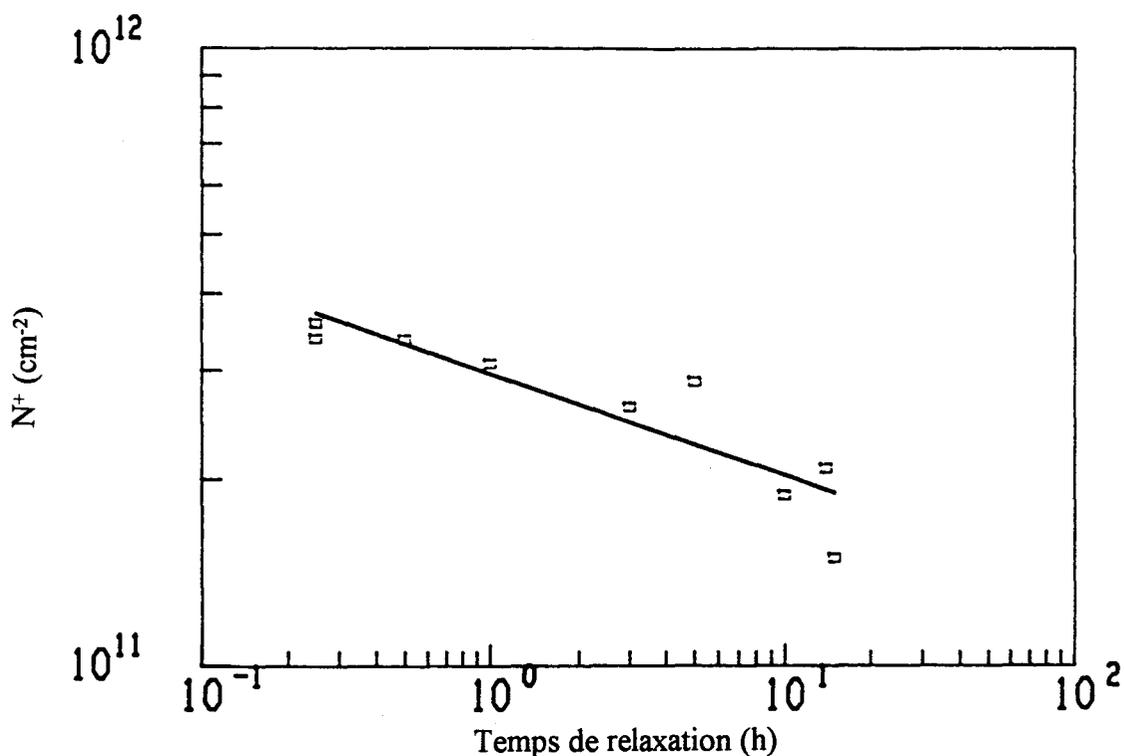


Figure IV-14 : Relaxation de la charge positive en fonction du temps. La décroissance de N_p en fonction du temps obéit à la loi $t^{-\alpha}$.

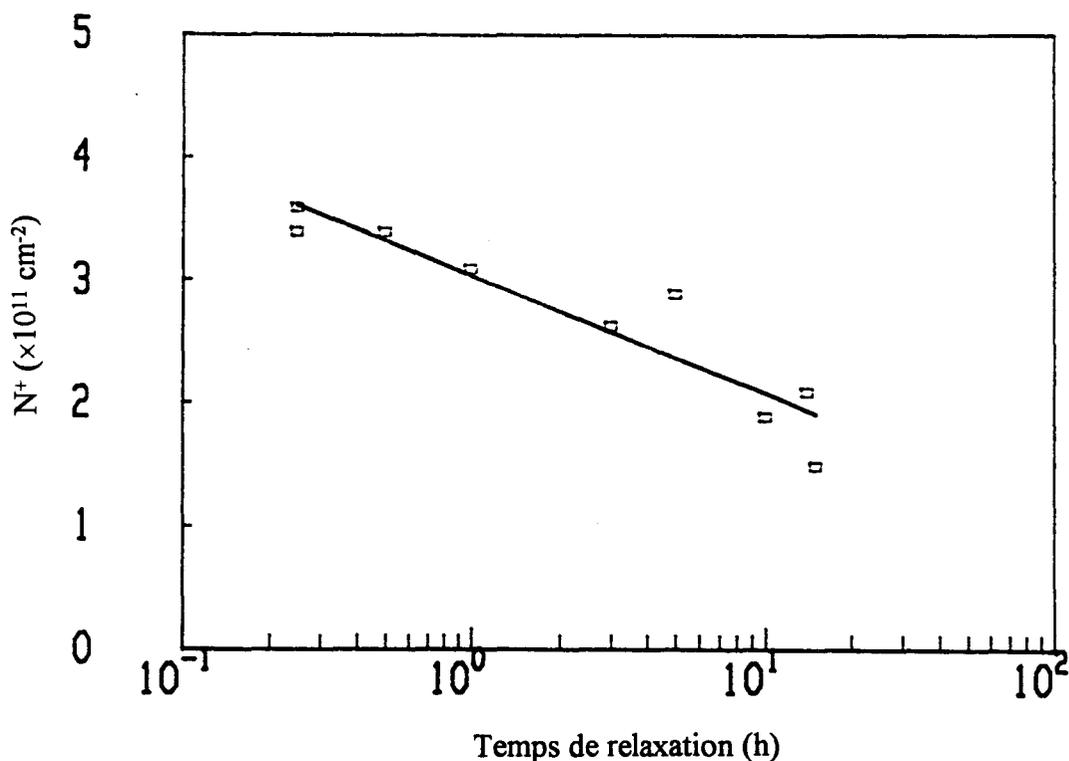


Figure IV-15 : Relaxation de la charge positive en fonction du temps. La décroissance de N_p en fonction du temps obéit à la loi $-\alpha \times \text{Ln}(t)$.

III.4. Résultats expérimentaux complémentaires

Le but de ce travail est de comparer nos résultats avec ceux de DiMaria en utilisant ses échantillons (ThckFET1) et nos techniques de caractérisation. Nous avons essayé de travailler dans les mêmes conditions de dégradation que celles de DiMaria afin de tirer une conclusion générale sur les deux types d'échantillons.

Les conditions de dégradation sont les suivantes :

- Champ dans l'oxyde $E_{ox} \approx 8,4$ MV/cm (la tension appliquée est positive).
- L'injection des électrons (en tunnel FN) se fait à partir du substrat dans ce cas (capacité p-MOS) on laisse l'échantillon exposé à la lumière blanche durant la contrainte pour permettre la génération de porteurs minoritaires. La quantité de charge injectée est égale à $1,6 \times 10^{-3}$ C/cm².
- Les contraintes ont été réalisées à différentes températures (100 - 300 K).

La figure III-16 représente deux courbes C-V Jenq des échantillons dégradés à deux températures différentes. D'après cette figure nous remarquons que la génération des charges positives dans l'oxyde dépend de la température de contrainte. La figure III-17 montre la dépendance de la densité des états d'interface D_{it} (mesurée par la technique de Jenq) et de la densité de charges positives (mesurée à l'aide de la technique de Jenq) générées juste après contrainte en fonction de la température. La génération des deux types de défauts est activée thermiquement. L'énergie d'activation de la génération des états d'interface est égale à 60 meV et celle des charges positives est égale à 30 meV. Ces résultats confirment seulement le modèle de la diffusion de l'hydrogène pour la génération des états d'interface et pas celui de l'ionisation par impact pour la génération de la charge positive (la génération des deux types de défaut est activée thermiquement). Nous n'avons pas trouvé les mêmes résultats que ceux de DiMaria [49] qui montrent que la génération des deux types de défauts n'est pas activé thermiquement, autrement dit : $N_p(77\text{ K}) \sim N_p(295\text{ K})$ et $D_{it}(77\text{ K}) \sim D_{it}(295\text{ K})$.

Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer ce désaccord.

- Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité de charge injectée ($1,6 \times 10^{-3}$ C/cm²) est dans le domaine où le phénomène de création de défauts par

diffusion de l'hydrogène est prépondérant et dans ce cas il faut refaire des contraintes pour des injections de charges inférieures à 10^{-3} C/cm².

- Signalons également que les techniques de caractérisation utilisées par DiMaria diffèrent sensiblement des nôtres. Il utilise une combinaison de mesures I-V et C-V sur transistors MOSFET pour déterminer simultanément les densités des charges positives et états d'interface. Ces mesures sont réalisées à la température de contrainte et non à 100 K comme dans notre cas avec la technique C-V Jenq.

Les résultats de DiMaria sont clairement établis pour $Q_{inj} < 10^{-3}$ C/cm². Toutefois, les concentrations des défauts sont alors plus faibles et nous n'avons pas réussi à les mesurer par la technique de Jenq. Une autre technique de caractérisation plus sensible est nécessaire, nous suggérons de refaire les expériences à l'aide de la technique de pompage de charge [52] à basses températures [53].

En conclusion, cette étude doit être poursuivie avec plus de détails. De plus, pour comparer les échantillons ThckFET1 (Substrat p) et Ti149 (Substrat n) il faudra analyser avec précision l'influence de l'illumination pendant la contrainte à tension grille positive dans le cas d'échantillons substrat p. En effet, il a été démontré dans des échantillons de faible épaisseur (10-20 nm) [25] que cette illumination réduit la quantité de charges positives (photo-dépopulation des trous ou photo-injection d'électrons).



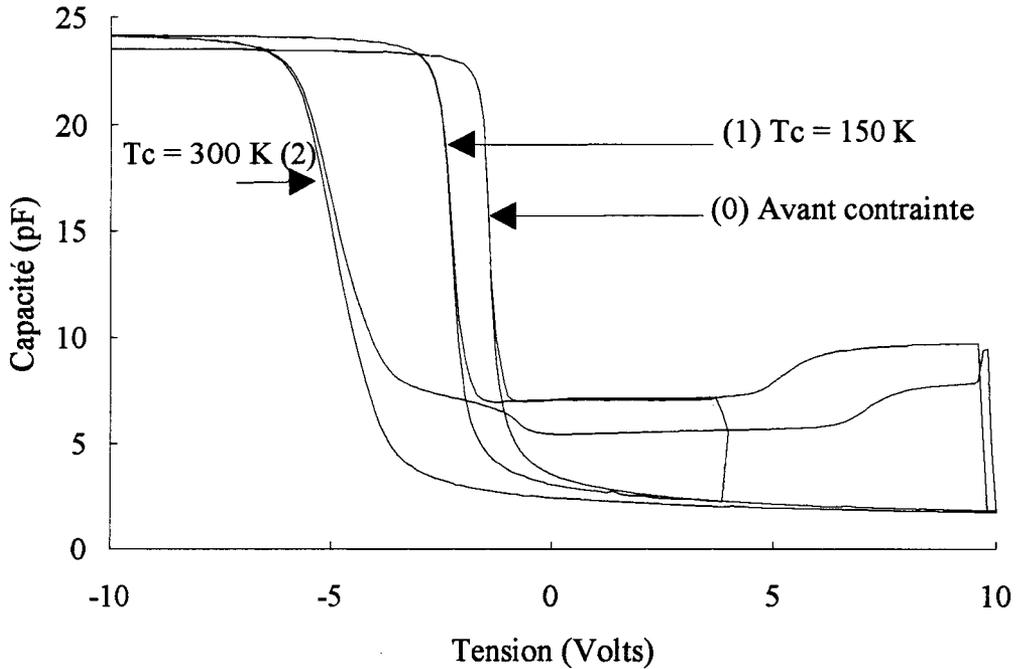


Figure IV-16 : C-V Jenq sur des capacités p-MOS (ThckFET1) non dégradées (0) et dégradées à différentes températures de contrainte. (1) T_c = 150 K, (2) T_c = 300 K. E_{ox} = 8,4 MV/cm et Q_{inj} = 1,6×10⁻³ C/cm².

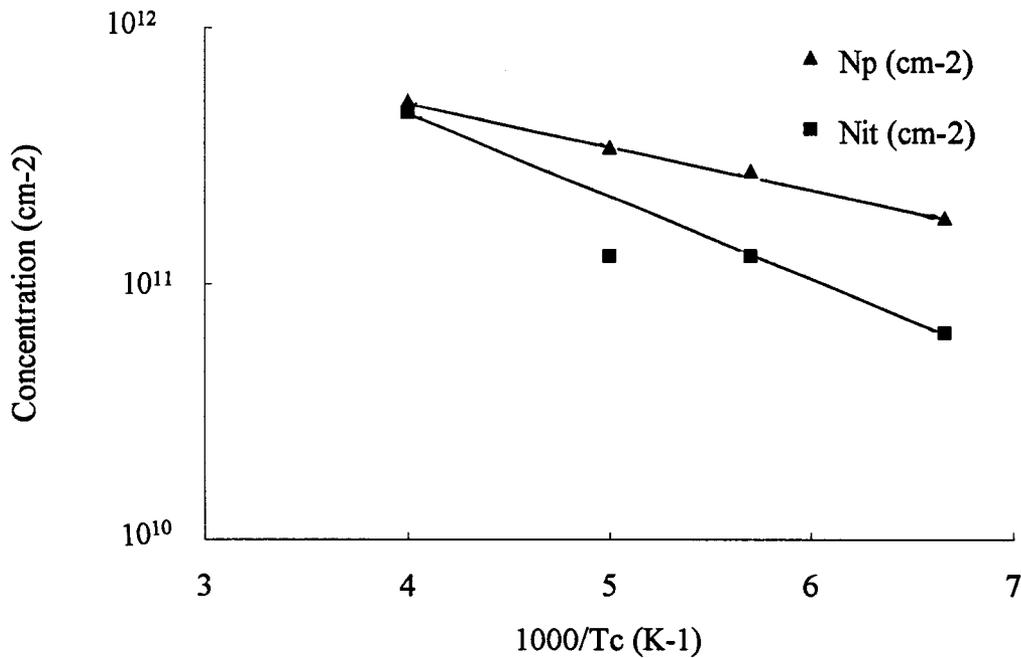


Figure IV-17 : Evolution de la densité des états d'interface N_{it} (cm⁻²) et des charges positives N_p (cm⁻²) en fonction de 1000/T_c sur des capacités ThckFET1. E_{ox} = 8,4 MV/cm et Q_{inj} = 1,6×10⁻³ C/cm².

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX : OXYDE MINCE (11 nm)

Le choix d'un oxyde mince (outre son intérêt technologique)³ est ici motivé par le fait que l'on cherche à s'affranchir d'un des deux mécanismes coexistant dans le cas de l'oxyde épais, le mécanisme d'ionisation par impact devenant fortement improbable pour des épaisseurs de moins de 30 nm [20,21], et le champ dans l'oxyde nécessaire pour créer l'ionisation par impact augmentant fortement quand on diminue l'épaisseur de l'oxyde [20,21].

V.1. Vieillessement en température

Les échantillons des séries 640 et 689 (p-MOS) ont été dégradés à différentes températures de contrainte FN ($E_{ox} \approx -10,5$ à $-11,5$ MV/cm, tension de grille négative) et pour des quantités de charges injectées entre 1,6 et 8 C/cm², la plage utilisée en températures de contrainte s'étend de 100 K à 420 K. Notons qu'il faut un nombre de charge injectée important pour générer des densités de défauts similaires à ceux des oxydes épais. Ceci est confirmé pour des oxydes encore plus minces. Par exemple, Farmer et al. [54] ont montré qu'il faut injecter au moins 10⁴ C/cm² dans un oxyde de 3 nm pour créer des défauts d'interface. Ce phénomène est expliqué par un effet des porteurs balistiques. Plus les épaisseurs sont faibles, moins les électrons ont un temps suffisant pour gagner l'énergie nécessaire à une création de défauts. La figure IV-18 représente deux caractéristiques C-V Jenq avant contrainte et juste après contrainte. La détermination des états d'interface à l'aide de la méthode de Jenq n'est pas évidente (pas de décalage parallèle, voir chap. III, et présence d'un effet d'hystérésis). Nous n'avons donc pas utilisé la méthode de Jenq pour mesurer les densités des états d'interface juste après chaque contrainte. La détermination des densités des états d'interface est faite seulement par DLTS après recuit (1 h) à température ambiante. L'effet d'hystérésis a été inclus dans les barres d'erreurs sur la détermination de la charge positive à partir du décalage du C-V.

Les figures IV-19 et IV-20 représentent respectivement les variations des densités de charges positives en fonction de la température de contrainte ($E_{ox} \approx -10,5$ MV/cm et pour $Q_{inj} = 1,6$ C/cm²) pour les deux types d'échantillons, 640 et 689. Les densités des états d'interface mesurées pour les deux types (640 et 689) par DLTS pour chaque température de contrainte sont représentées sur les figures IV-21 et IV-22 (respectivement). D'après ces résultats nous remarquons que les générations des deux types de défauts ne sont pas activées thermiquement sur la gamme de températures

³Un oxyde de 11 nm est utilisé pour les technologies CMOS 0,5 μ m

de contraintes (100 - 300 K). Les deux modèles de génération des défauts étudiés précédemment (modèle de l'hydrogène et ionisation par impact) ne donnent pas une explication de ces résultats. En effet la génération des états d'interface non activée thermiquement écarte le modèle de l'hydrogène et l'ionisation par impact ne peut exister que si l'épaisseur de l'oxyde dépasse 30 nm (dans notre cas $d_{ox} \approx 11$ nm) et pour des faibles quantités de charges injectées ($< 10^{-3}$ C/cm²).

Dans le cas présent, l'injection des électrons à travers l'oxyde s'effectue à partir de la grille vers le substrat (type p, tension grille négative). Un autre mécanisme est alors possible.

Les électrons peuvent gagner suffisamment d'énergie (quelques eV) sous l'effet du champ électrique qui règne dans l'oxyde. Ces électrons "chauds" peuvent générer directement des défauts d'interface en cassant les liaisons D-H suivant la réaction :



où e^* représente l'électron chaud. Si l'énergie de cet électron, $E(e^*)$, est supérieure à l'énergie de liaison D-H, alors cette réaction est fortement probable.

Si DH représente un centre P_b passivé par l'hydrogène, $E_{\text{liaison DH}}$ varie de 0,8 à quelques eV (selon la nature de la technologie de l'oxyde) [55]. Les électrons injectés à partir de la grille peuvent avoir une énergie cinétique suffisante (4-6 eV) [44]. On sait que le transport des électrons (d'énergie supérieure à 6 eV) [48] dans l'oxyde de silicium est indépendant de la température. L'énergie $E(e^*)$ acquise par l'électron serait alors indépendante de la température et si $E(e^*)$ est grande devant $E_{\text{liaison DH}}$ on peut supposer que les phénomènes de type "interaction avec les phonons", susceptibles d'induire une activation thermique par réduction de $E_{\text{liaison DH}}$, sont négligeables.

Le même mécanisme est applicable pour la génération de charges positives. Le défaut D pourrait correspondre alors à un défaut de la famille des centres E' (voir chap. II) chargé positivement.

On peut noter pour la série 640, un vague effet de début d'activation thermique pour $T_c > 350$ K, mais ceci n'a pu être confirmé, ces échantillons claquant systématiquement avant d'atteindre la dose injectée de 1,6 C/cm² pour les contraintes au dessus de 420 K (voir § V.2).

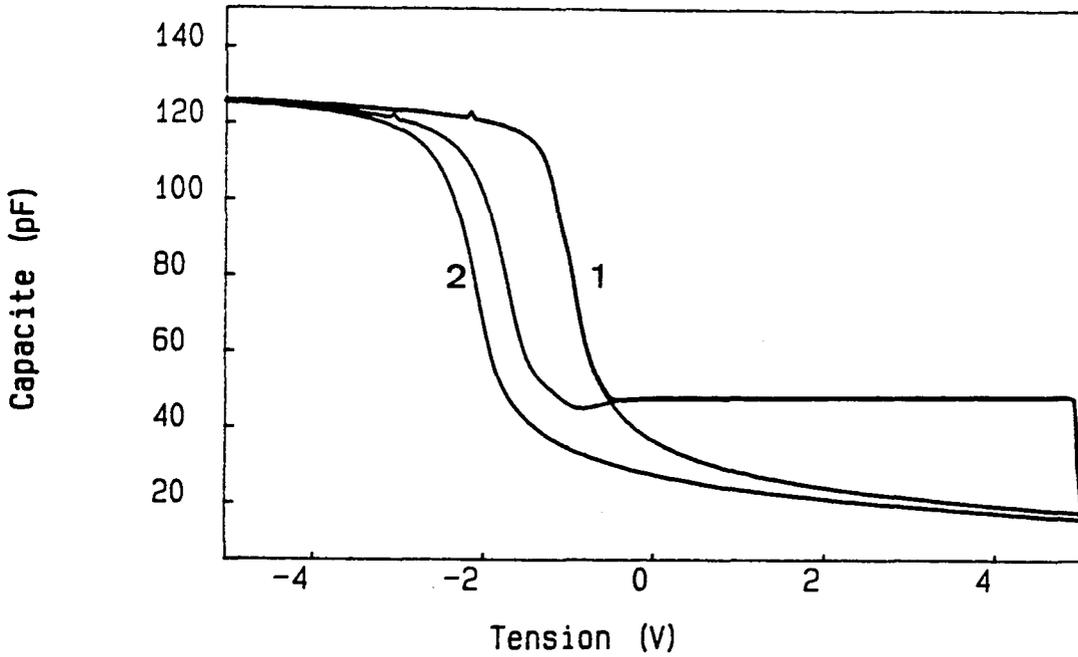


Figure IV-18 : C-V Jenq sur des capacités de la série 640, (1) avant contrainte et (2) après contrainte à 300 K, pour $E_{ox} = -11,5$ MV/cm et $Q_{inj} = 1,6$ C/cm².

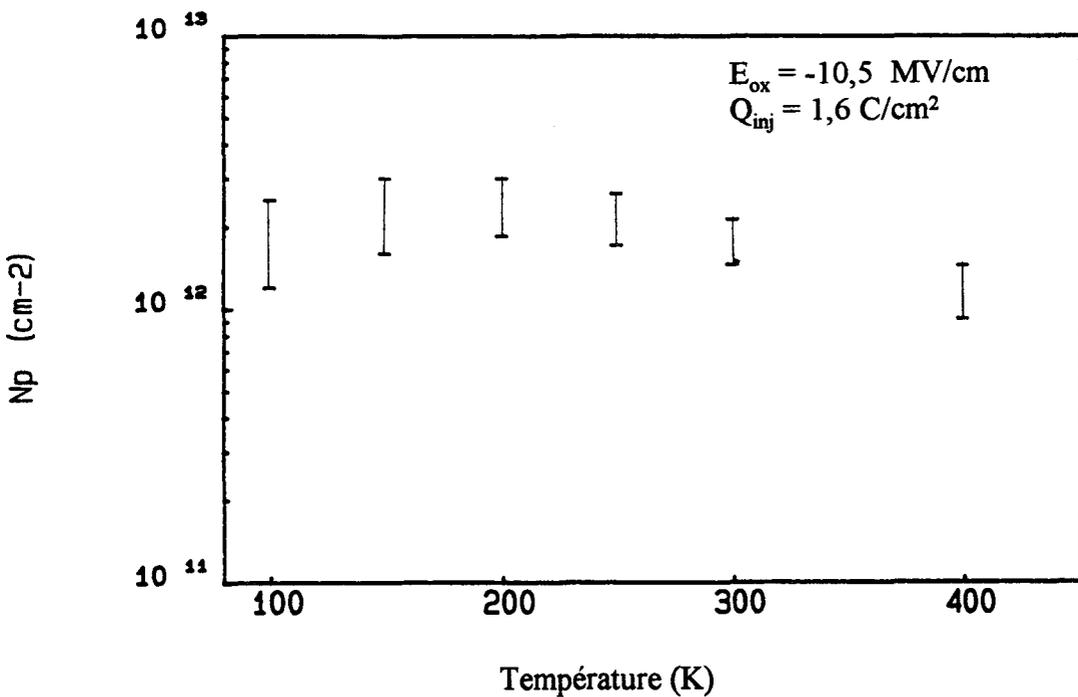


Figure IV-19 : Densités de charges positives générées à l'interface mesurées juste après contrainte en fonction de la température de contrainte (capacités de la série 640).

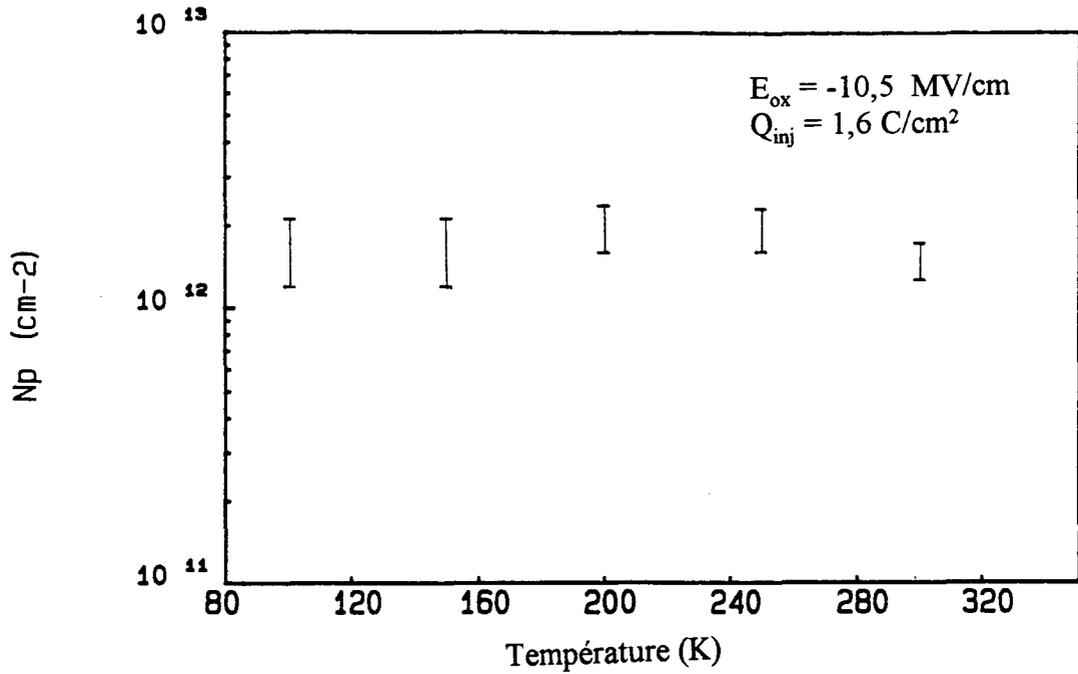


Figure IV-20 : Densités de charges positives générées à l'interface mesurées juste après contrainte en fonction de la température de contrainte (échantillons 689).

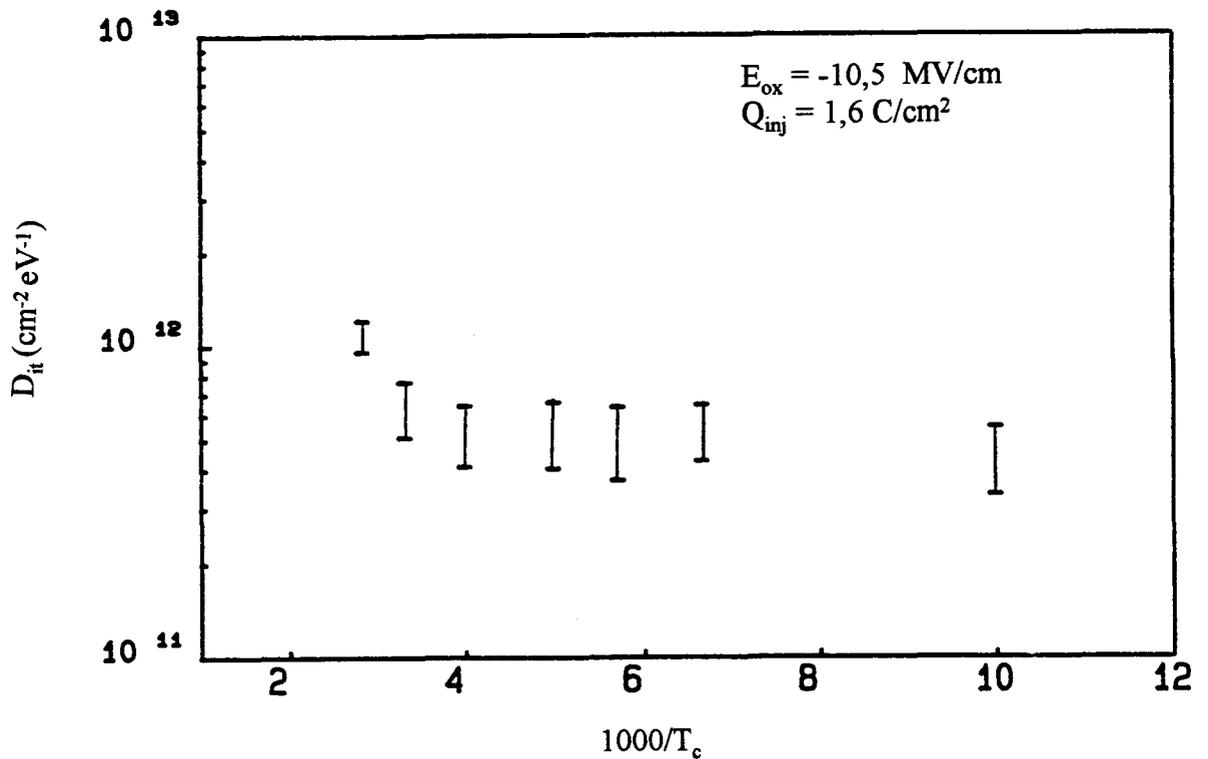


Figure IV-21: Densités des états d'interface mesurées par DLTS (entre 0,2 eV et 0,4 eV au dessus de la bande de valence) sur des échantillons dégradés à différentes températures de contrainte en fonction de 1000/T_c (échantillon 640).

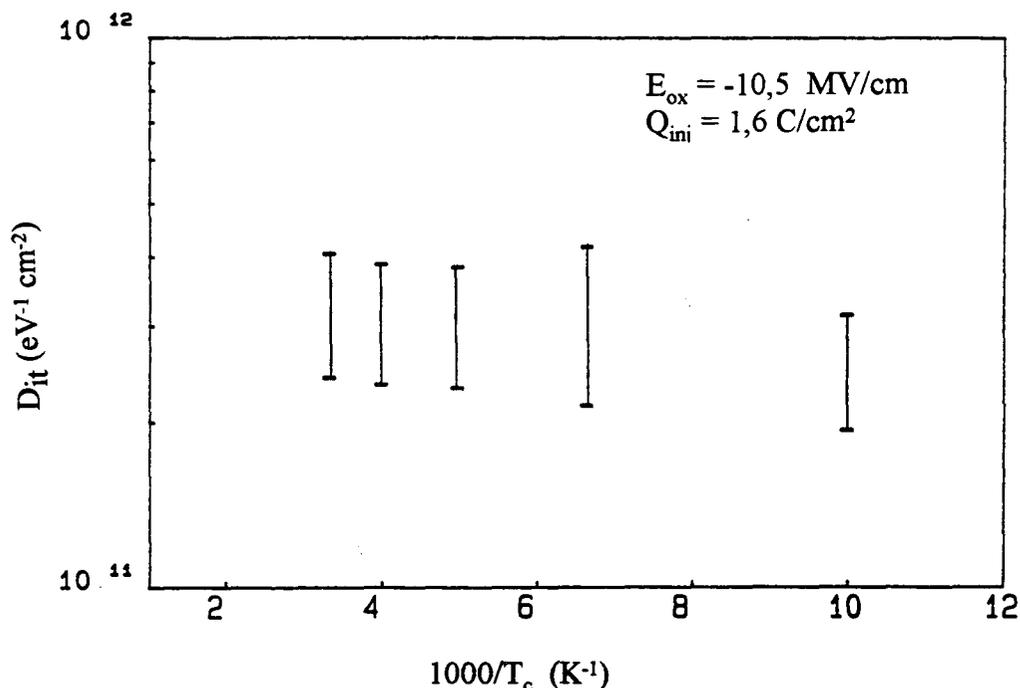


Figure IV-22 : Densités des états d'interface mesurées par DLTS (entre 0,2 eV et 0,4 eV au dessus de la bande de valence) sur des échantillons dégradés à différentes températures de contrainte en fonction de $1000/T_c$ (échantillon 689).

V.2. Comparaison entre les isolations SILO et LOCOS

Les échantillons de la série 689 (SILO) sont plus fragiles au claquage que ceux de la série 640 (LOCOS). Si nous prenons comme exemple le cas où $E_{ox} \approx -11$ MV/cm et $Q_{inj} \approx 1,6$ C/cm² et pour différentes températures de contrainte (100 K - 450 K) nous remarquons que les capacités de la série 689 claquent systématiquement pour des températures supérieures à 250 K, tandis que pour celles de la série 640, le claquage commence pour des températures de contrainte supérieures à 420 K. La figure IV-23 résume les comportements de claquage des échantillons des deux séries (640 et 689) en fonction de la température de contrainte et pour les densités de charges injectées 1,6 et 8 C/cm².

Sur la figure IV-23, à une température donnée (par exemple 200K pour le 689), le passage en dessus de la droite délimitant la zone de claquage correspond à la mesure de Q_{BD} (charge pour atteindre le claquage). Il y a donc existence d'une activation thermique pour le phénomène de claquage, celui-ci étant plus précoce à 250K qu'à 100K

pour le lot 689, par exemple. Ce résultat est à opposer à la non-activation thermique de la génération des défauts d'interface (états d'interface et charges positives). Ces défauts sont souvent incriminés comme étant les précurseurs responsables du claquage de l'oxyde [21]. Notre résultat jette donc un doute sur cette corrélation. Une étude plus approfondie est cependant nécessaire avant de conclure sur cet aspect.

Les densités des états d'interface et des charges positives dans l'oxyde de silicium générées dans des capacités de la série 640 sont du même ordre de grandeur que celles des capacités de la série 689 (Figures IV-19 à IV-21). Ceci est confirmé si on regarde les cinétiques de création pour les deux séries (Figures IV-24-25). Il n'y a pas, là non plus, de corrélation entre la génération des défauts d'interface et le claquage de l'oxyde.

Finalement, il faudrait poursuivre cette étude sur les oxydes de 11 nm en étudiant le cas d'une contrainte à tension de grille positive (même situation que pour notre étude sur des oxydes épais). Toutefois, il faudrait également tenir compte dans ce cas des effets parasites dus à l'éclaircissement nécessaire à la génération des électrons dans le substrat p ou prendre des échantillons à substrat n.

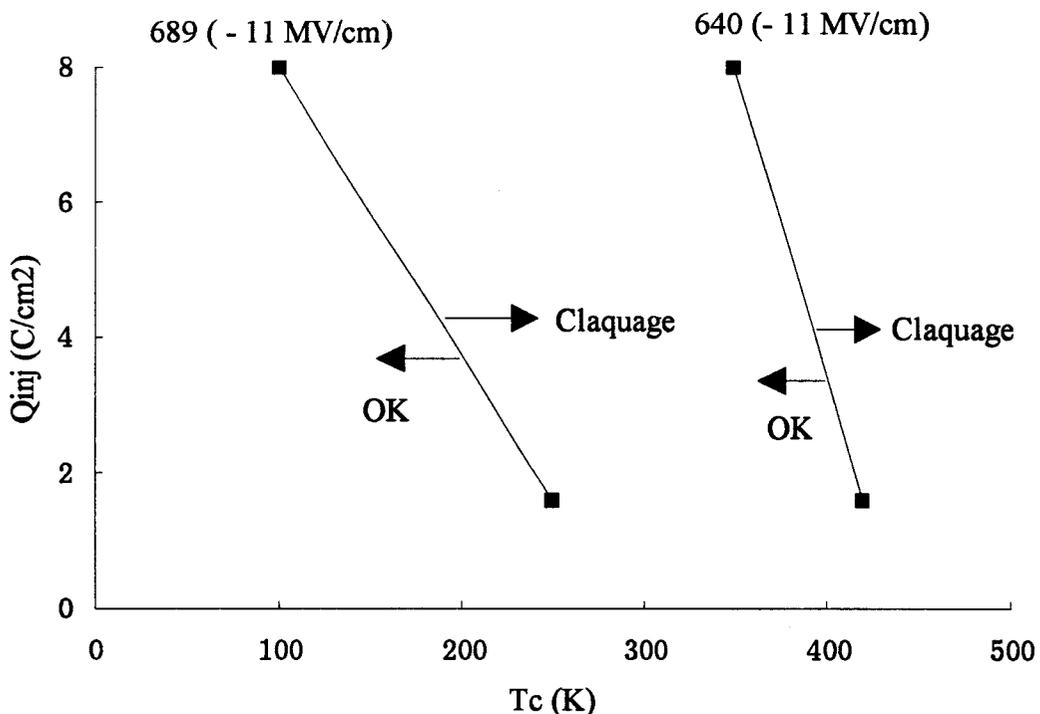


Figure IV-23 : Comportement de claquage des échantillons des séries 689 et 640 en fonction de la température de contrainte (100 K - 450 K) et pour des densités de charges injectées entre 1,6 et 8 C/cm^2 .

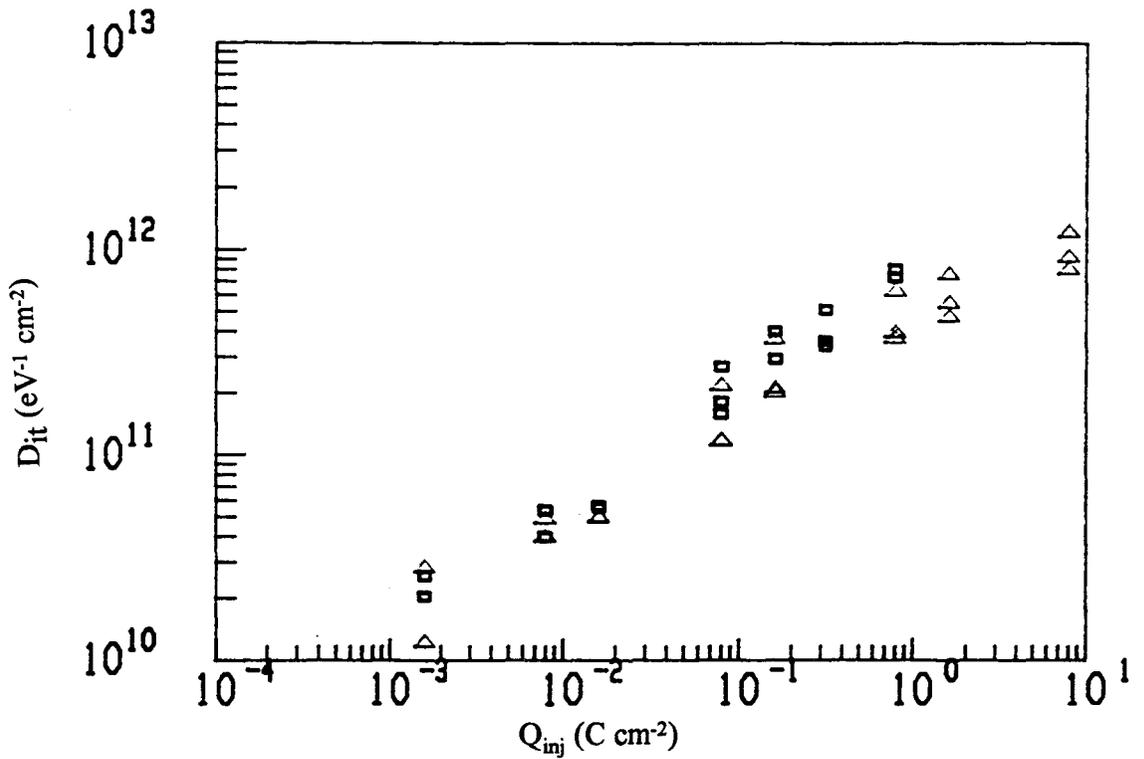


Figure IV-24 : Comparaison des cinétiques de création des états d'interface pour différentes énergies (0,2-0,4 eV) dans la bande interdite du Si entre les deux séries 689 (□) et 640 (Δ).

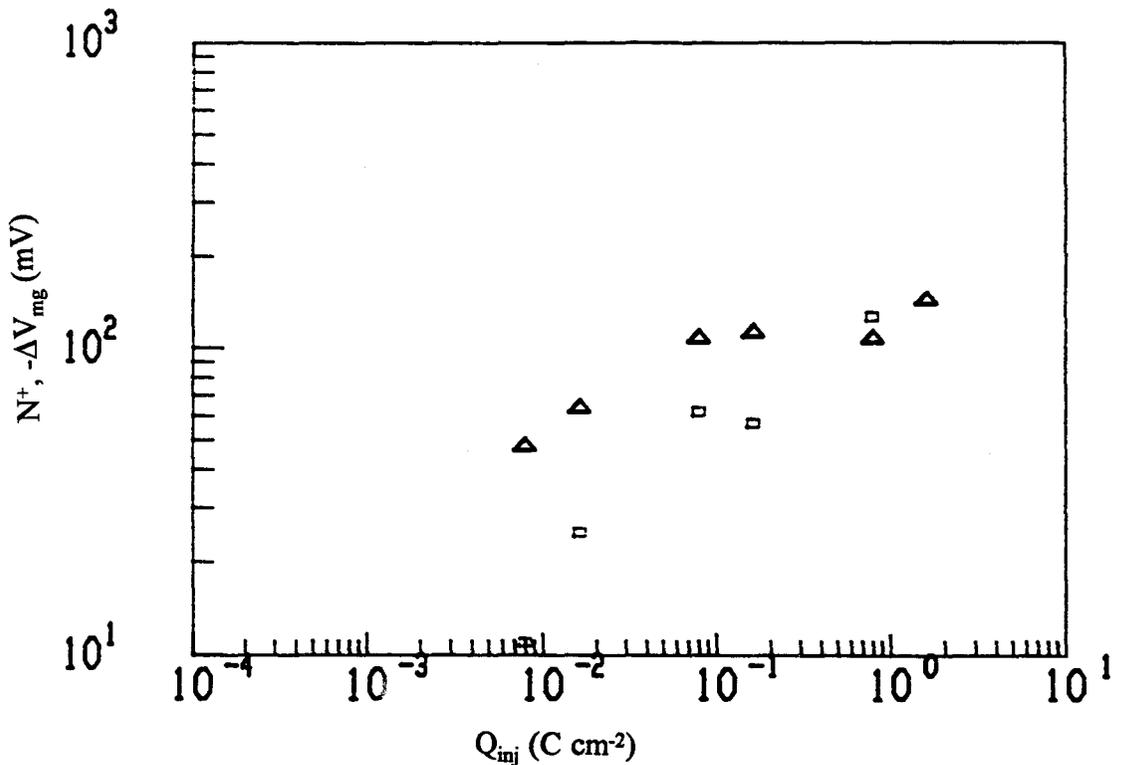


Figure IV-25 : Comparaison (entre 689 et 640) de la génération des charges positives en fonction de Q_{inj} . Echantillons 689 (□) et 640 (Δ).

VI. CONCLUSION

Nos études ont porté sur l'analyse des mécanismes qui sont responsables de la génération des défauts dans la structure MOS lors de l'injection des électrons à travers l'oxyde en régime tunnel Fowler-Nordheim. Nous avons mis en évidence les résultats suivants.

- Dans le cas d'un oxyde épais ($> 30\text{nm}$)

⇒ Le rôle de la diffusion d'espèces neutres liées à l'hydrogène est dominant dans le mécanisme de génération des états d'interface. Nous avons mesuré le coefficient de diffusion de ces espèces pour des températures de contrainte entre 200 et 275 K, en se basant sur un modèle simple [16-18]. Ce mécanisme de diffusion est indépendant du champ électrique moyen dans l'oxyde de silicium [18].

⇒ L'origine de la génération des charges positives dans l'oxyde pour des champs électriques "fort" et pour l'injection d'une faible quantité de charges dans l'oxyde est due à l'ionisation par impact. En effet, nous avons montré que la génération de cette densité de charges est indépendante de la température de contrainte, cette indépendance a été également démontrée expérimentalement et théoriquement par DiMaria et ses collaborateurs [20,21]. Nous avons montré qu'il n'y a pas de corrélation entre la diminution de charges positives et la génération des états d'interface.

- Dans le cas d'un oxyde mince ($< 30\text{ nm}$)

⇒ Nous avons suggéré que la création d'états d'interface et de charges positives par rupture de liaisons sous l'influence d'électrons énergétiques est un mécanisme essentiellement indépendant de la température.

⇒ Nous n'avons pas observé de corrélation évidente entre la création de défaut à l'interface Si-SiO₂ et le claquage de l'oxyde (rôle de précurseur des défauts d'interface?).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] **D.R. Young, A.E. Irene, D.J. DiMaria, R. De Keersmaecker et H.Z. Massoud**
J. Appl. Phys. **50**, 6366 (1979).
- [2] **F.J. Feigl D.R. Young, D.J. DiMaria, S.K. Lai et J. Calise**
J. Appl. Phys. **52**, 5665 (1981).
- [3] **C.T. Sah, J.Y.C. Sun, et J.J. Tsou**
J. Appl. Phys. **54**, 5864 (1983).
- [4] **C.T. Sah, J.Y.C. Sun, et J.J. Tsou**
J. Appl. Phys. **55**, 1525 (1984).
- [5] **R. Gale, F.L. Feigl, C.W. Magee et D.R. Young**
J. Appl. Phys. **54**, 6938 (1983).
- [6] **D.J. DiMaria**
Appl. Phys. Lett. **51**, 655 (1987).
- [7] **M.V. Fischetti et B. Ricco**
J. Appl. Phys. **57**, 2854 (1985).
- [8] **D.J. DiMaria et J.W. Stasiak**
J. Appl. Phys. **65**, 2342 (1989).
- [9] **D.A. Buchanan et D.J. DiMaria**
J. Appl. Phys. **67**, 7439 (1990).
- [10] **G. Hu et W.C. Johnson**
Appl. Phys. Lett. **36**, 590 (1980).
- [11] **J.K. Wu, S.A. Lyon et W.C. Johnson**
Appl. Phys. Lett. **42**, 585 (1983).
- [12] **S.J. Wang, J.M. Sung et S.A. Lyon**
Appl. Phys. Lett. **52**, 1431 (1988).
- [13] **M.V. Fischetti, R. Gastaldi, F. Maggioni et A. Modelli**
J. Appl. Phys. **53**, 3136 (1982).
- [14] **D. Vuillaume, A. Mir, R. Bouchakour, M. Jourdain, A. El-Hdiy et G Salace**
J. Appl. Phys. **73**, 277 (1993).
- [15] **D. Vuillaume, R. Bouchakour, M. Jourdain, G Salace et A. El-Hdiy**
Proc. "Insulating Films on Semiconductors", (Liverpool, 1991), ed. W. Eccleston
et M. Uren (Adam Hilger, Bristol, 1991), p. 279.

- [16] **D. Vuillaume, A. Mir et D. Goguenheim**
Defects in Semiconductors 16, ed. G. Davies, G.G. DeLeo et M. Stavola (Trans Tech Publications, Zurich, 1991), Material Science Forum, vol. 83-87, p. 1427.
- [17] **A. Mir et D. Vuillaume**
Appl. Phys. Lett. **62**, 1125 (1993).
- [18] **A. Mir et D. Vuillaume**
Microelectronics Journal **24**, 361 (1993).
- [19] **D. Vuillaume**
Appl. Phys. Lett. **59**, 3118 (1991).
- [20] **D. J. DiMaria, D. Arnold et E. Cartier**
Appl. Phys. Lett. **60**, 2118 (1992).
- [21] **D. J. DiMaria, E. Cartier et D. Arnold**
J. Appl. Phys. **73**, 3367 (1993).
- [22] **D. Vuillaume, D. Goguenheim et J.C. Bourgoin**
Appl. Phys. Lett. **58**, 490 (1991).
- [23] **G.S. Gildenblat, C.L. Huang et S.A. Grot**
J. Appl. Phys. **64**, 2150 (1988).
- [24] **C.L. Huang, S.A. Grot G.S. Gildenblat et V. Bolkhovsky**
Solid-State Electron. **32**, 767 (1989).
- [25] **A. El-Hdiy**
Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy I (1993).
- [26] **M. Sakashita, S. Zaima et Y. Yasuda**
J. Appl. Phys. **67**, 6903 (1990).
- [27] **S.T. Chang, J.K. Wu et S.A. Lyon**
Appl. Phys. Lett. **48**, 662 (1986).
- [28] **S.T. Chang et S.A. Lyon**
Appl. Phys. Lett. **48**, 136 (1986).
- [29] **C.M. Svensson**
"The Physics of SiO₂ and its interfaces", Ed. S.T. Pantelides (Pergamon, New York, 1978) p. 328.
- [30] **G. J. Hu et W.C. Johnson**
J. Appl. Phys. **54**, 1441 (1983).
- [31] **D.L. Griscom**
J. Appl. Phys. **58**, 2524 (1985).

- [32] **M.L. Reed et J.D. Plummer**
J. Appl. Phys. **63**, 5776 (1988).
- [33] **L. DoThanh et P. Balk**
J. Electrochem. Soc. **135**, 1797 (1988).
- [34] **M.L. Reed et J.D. Plummer**
Appl. Phys. Lett. **51**, 514 (1987).
- [35] **D.L. Griscom, D.B. Brown et N.S. Saks**
"The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface", Eds. C.R. Helms et B.E. Deal (Plenum, New York, 1988) p. 287.
- [36] **N.S. Saks, R.B. Klein et D.L. Griscom**
IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-35**, 1243 (1988).
- [37] **N.S. Saks et D.B. Brown**
IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-36**, 1848 (1989).
- [38] **N.S. Saks, S. Yoon et D.L. Griscom**
J. Appl. Phys. **70**, 7434 (1991).
- [39] **S. Rigo**
"Instabilities in Silicon Devices", Eds. G. Barbottin et A. Vapaille (North-Holland, Amsterdam, 1986) vol. **1**, p. 31.
- [40] **B.J. Fishbein, J.T. Watt et D.J. Plummer**
J. Electrochem. Soc. **134**, 674 (1987).
- [41] **S.K. Lai**
Appl. Phys. Lett. **39**, 58 (1981).
- [42] **S.K. Lai**
J. Appl. Phys. **54**, 2540 (1983).
- [43] **T.P. Ma**
Semicond. Sci. Technol. **4**, 1061 (1989).
- [44] **D.J. DiMaria**
Appl. Phys. Lett. **51**, 655 (1987).
- [45] **D. Vuillaume, D. Goguenheim et G. Vincent**
Appl. Phys. Lett. **57**, 1206 (1990).
- [46] **D. Goguenheim**
Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, 1992
- [47] **D. Arnold, E. Cartier et D.J. DiMaria**
Phys. Rev. **B 45**, 1477 (1992).

- [48] **E.A. Eklund, F.R. McFeely et E. Cartier**
Phys. Rev. Lett. **69**, 1407 (1992).
- [49] **D.J. DiMaria**
Communication privée.
- [50] **A. El-Hdiy, G. Salace, C. Petit, M. Jourdain et A. Meinertzhagen**
J. Appl. Phys. **73**, 3569 (1993).
- [51] **A. K. Jonscher**
IEEE Electron. In.Mag. **2**, 16, *ibid.* **3**, 24, *ibid.* **4**, 19 (1990).
- [52] **G. Groeseneken, H.E. Maes, N. Beltran et R.F. De Keersmaecker**
IEEE Trans. Electron. Dev. **ED-31**, 42 (1984).
- [53] **G. Van den bosch, G. Groeseneken, P. Heremans et H.E. Maes**
IEEE Trans. Electron. Dev. **38**, 1820 (1991).
- [54] **K.R. Farmer, M.O. Andersson et O. Engström**
Appl. Phys. Lett. **58**, 2666 (1991).
- [54] **G.J. Gerardi, E.H. Poindexter, M. Harmatz, W.L. Warren, E.H. Nicollian et A.H. Edwards**
J. Electrochem. Soc. **138**, 3765 (1991).

CHAPITRE V
PHENOMENES DE RELAXATION DES DEFAUTS
A L'INTERFACE Si-SiO₂

I. INTRODUCTION

Après arrêt de l'injection de porteurs en régime Fowler-Nordheim, on observe généralement des phénomènes de relaxation des défauts à l'interface. Il s'agit le plus souvent d'une légère diminution de la densité des défauts correspondant à une "guérison" spontanée. Toutefois, des phénomènes de création ou de transformation ont également été observés [1].

Les phénomènes les plus couramment observés ont été décrits dans un article de synthèse par Ma [1] et nous les décrivons brièvement ci-dessous.

Au cours de notre travail, nous avons cependant rencontré des phénomènes de relaxation particuliers, qui n'ont pas été décrits jusqu'à présent. Bien que n'ayant pas pu, faute de temps, conduire une étude détaillée de ces phénomènes, ce chapitre a pour objet d'en donner une description rapide et de proposer une explication possible de ces phénomènes.

II. PHENOMENES DE RELAXATION COURAMMENT OBSERVES

L'évolution de la densité des états d'interface a été observée par Ma [1]. Après chaque contrainte (injection de porteurs de charges, irradiation aux rayons X), il observe un pic dans la moitié supérieure de la bande interdite ($E_v + 0,75$ eV) nommé pic 1. Les variations de la densité d'états d'interface pendant la relaxation se divisent en trois catégories différentes selon Ma :

1) **Génération latente.** La densité d'états d'interface augmente en fonction du temps, cette génération est prépondérante pour les faibles injections (Q_{inj} faible).

2) **Transformation du défaut.** Dans ce cas, il y a décroissance du pic 1 et formation d'un deuxième pic dans la moitié inférieure de la bande interdite ($E_v + 0,35$ eV), noté pic 2. Il faut noter que la densité des états d'interface au milieu de la bande interdite reste inchangée (Figure V-1).

3) **Recuit à température ambiante.** La densité des états d'interface diminue en fonction du temps (prépondérant pour Q_{inj} important).

Le phénomène de transformation du défaut dépend fortement de l'orientation de la surface du silicium, et dépend également des paramètres expérimentaux (mode de polarisation pendant et après contrainte, température de l'échantillon après contrainte).

La figure V-2 résume les domaines d'observations de ces trois phénomènes. Ils dépendent étroitement de la densité d'états d'interface immédiatement après la contrainte, de la dose injectée et du mode de polarisation de la grille pendant la contrainte FN. De même, le phénomène de transformation (pic 1 \rightarrow pic 2) dépend de la polarité appliquée sur la grille pendant la période de relaxation (Figure V-3).

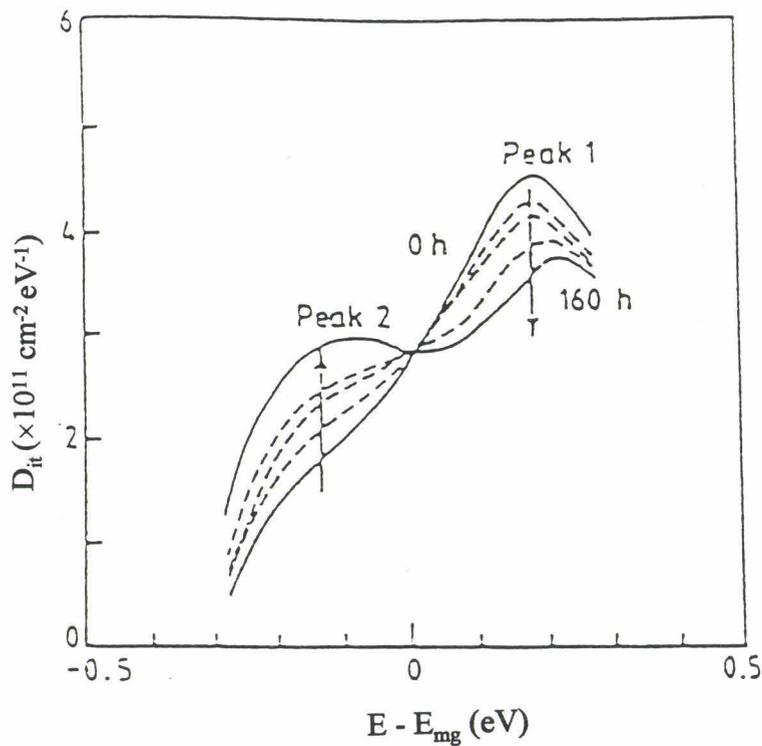


Figure V-1 : Evolution de la densité des états d'interface en fonction du temps [1].

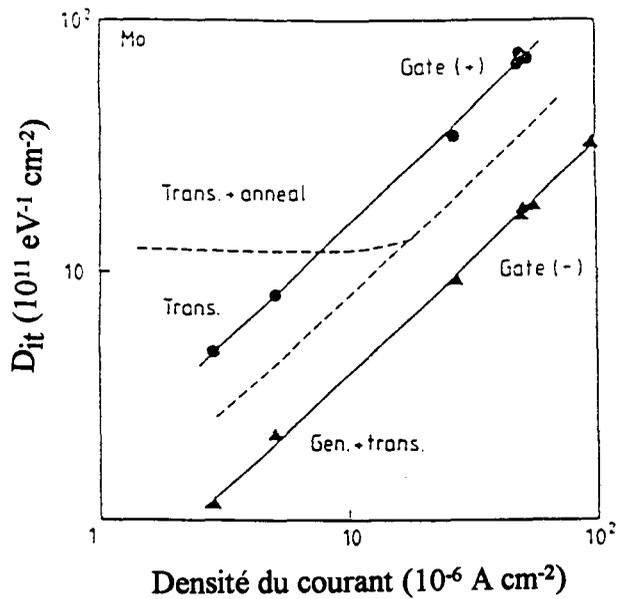


Figure V-2 : Valeur moyenne de la densité d'états d'interface du pic 1 mesurée juste après contrainte en fonction de la quantité de charges injectées et du mode d'injection (grille positive ou négative). Les pointillés représentent les limites où les régimes de dépendance en fonction du temps peuvent être observés [1].

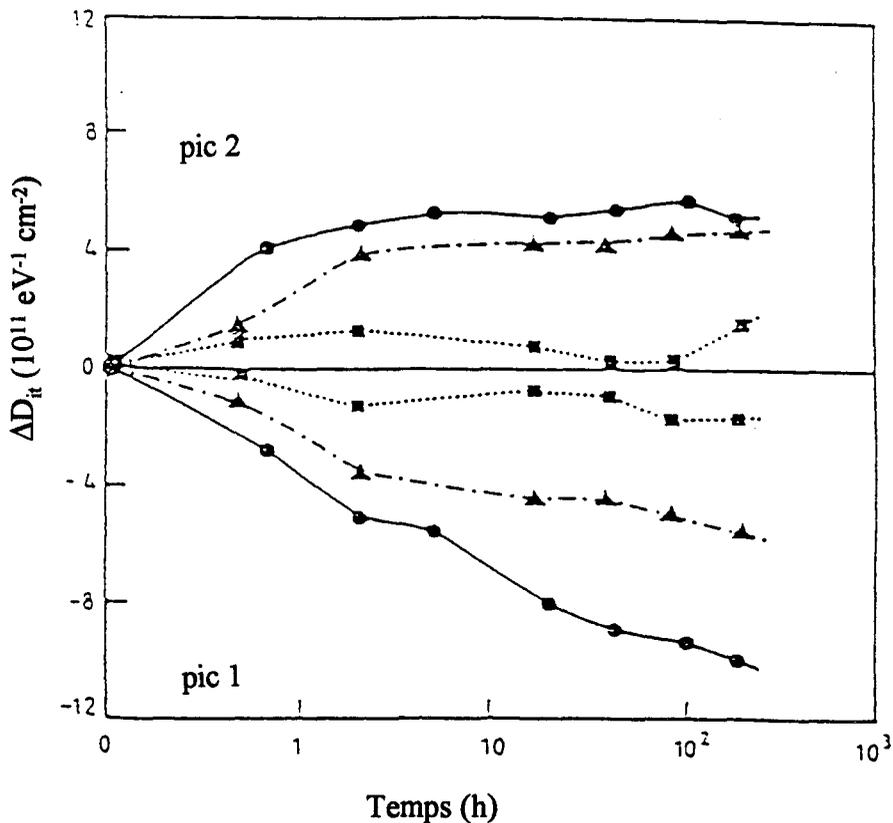


Figure V-3 : Evolution en fonction du temps des pics 1 et 2 après irradiation de la capacité MOS selon la polarisation appliquée après arrêt de la contrainte :

●, 0 V ; ▲, - 5 V ; ■, 5 V [1].

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. Echantillons et techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous avons étudié les échantillons de la série N02. Les contraintes ont été réalisées par injection (à partir du substrat) d'électrons en régime tunnel Fowler-Nordheim à tension (positive) constante. Les conditions de la contrainte sont : $E_{ox} \approx 10$ MV/cm, quantités de charges injectées (faible $Q_{inj} = 3,2 \times 10^{-2}$ C/cm², fort $Q_{inj} = 6,4$ C/cm²). Les méthodes de caractérisation sont : CVHF et DLTS.

Après chaque contrainte, on polarise la capacité de trois façons différentes : $V_g = 2$ V, -2 V et 0 V (soit $E_{ox} = 1,3$ MV/cm, $-1,3$ MV/cm, 0). Nous avons étudié l'évolution de la densité des états d'interface (mesurée par DLTS) en fonction du temps et de la polarisation appliquée.

III.2. Relaxation pour une contrainte à faible Q_{inj}

Pour $V_g = 0$ V, on observe un recuit (décroissance de la densité des états d'interface) quelle que soit la position en énergie dans le demi-gap supérieur (Figure V-4). Si $V_g = 2$ V, on observe une génération latente (D_{it} augmente) dans la gamme d'énergie de la bande interdite de $E_c - 0,25$ eV à $E_c - 0,45$ eV (Figure V-5). La génération latente est observée également pour $V_g = -2$ V mais dans la gamme d'énergie $E_T < E_c - 0,4$ eV (Figure V-6). La figure V-7 résume les variations de la densité des états d'interface mesurée à $E_c - 0,3$ eV pour différentes polarisations.

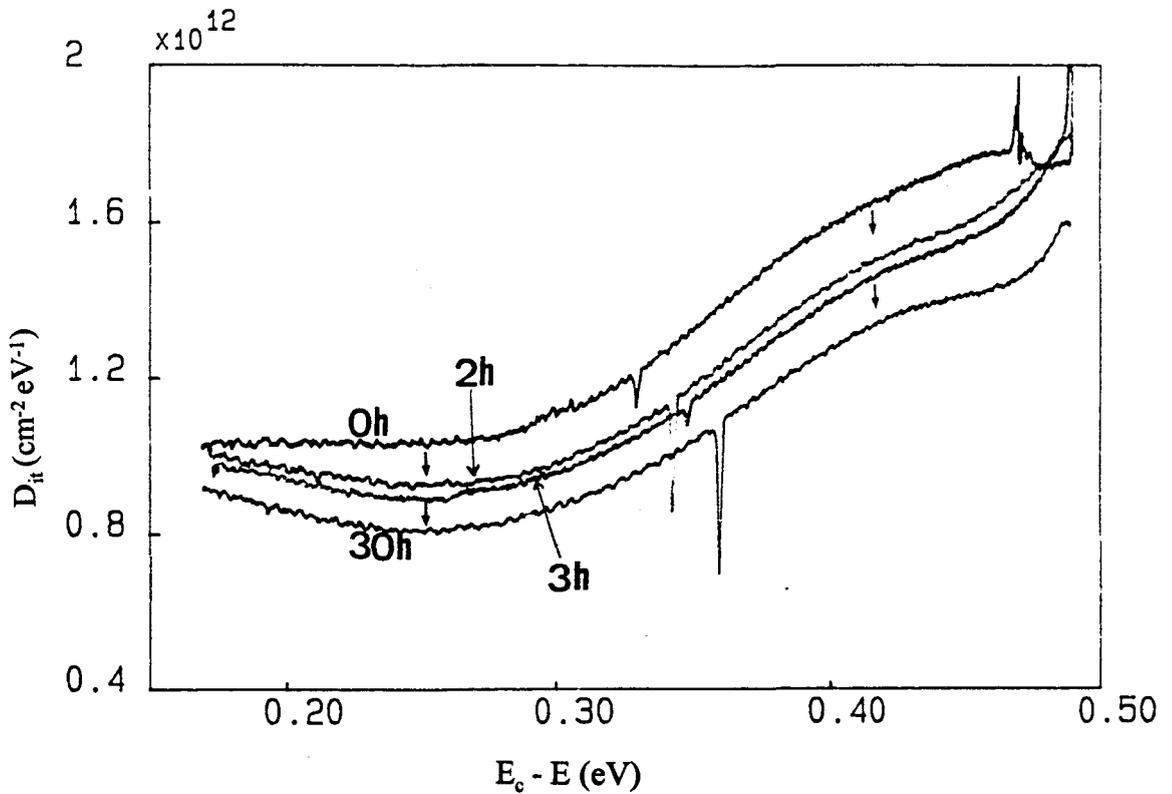


Figure V-4 : Recuit de la densité d'états d'interface. La tension appliquée est $V_g = 0$ V. Les contraintes ont été réalisés à $E_{ox} \approx 10$ MV/cm, $Q_{inj} = 3,2 \times 10^{-2}$ C/cm² et $T_s = 300$ K.

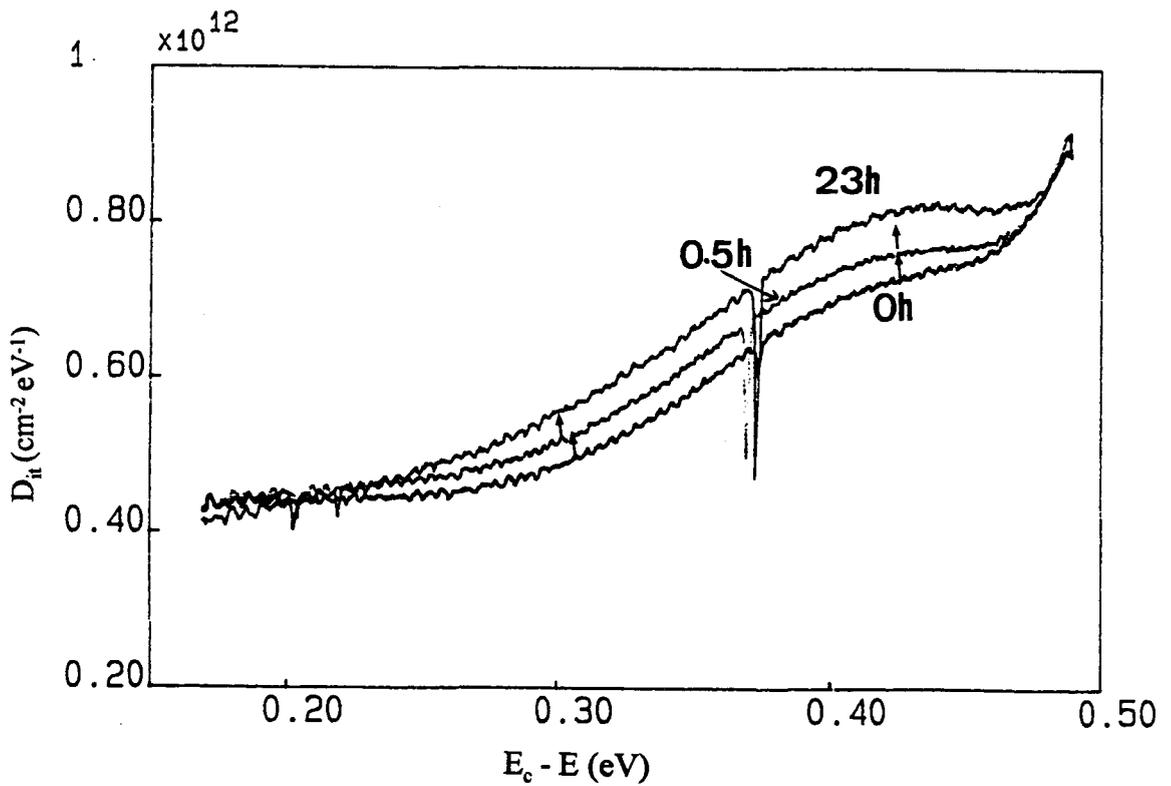


Figure V-5 : Génération latente de la densité d'états d'interface pour $V_g = 2$ V. Mêmes conditions de contrainte FN que pour la figure V-4.

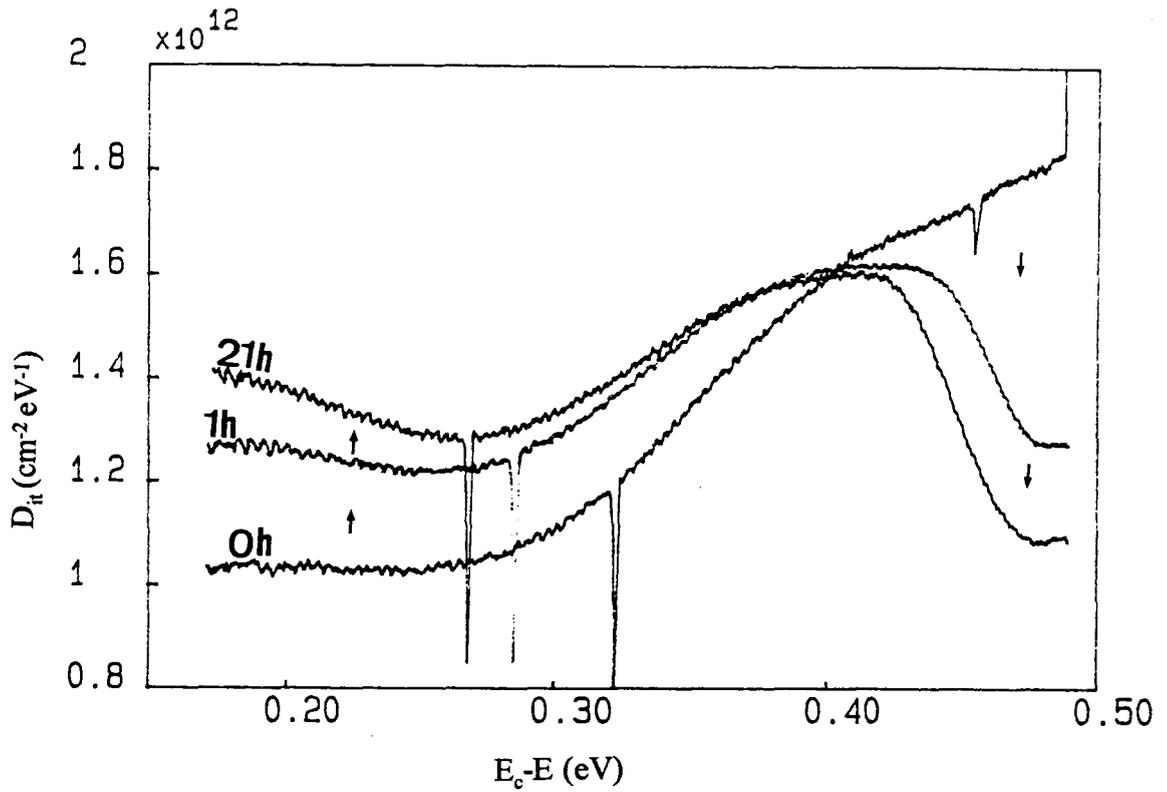


Figure V-6 : Génération latente des défauts d'interface pour $V_g = -2$. Mêmes conditions de contrainte FN que pour la figure V-4.

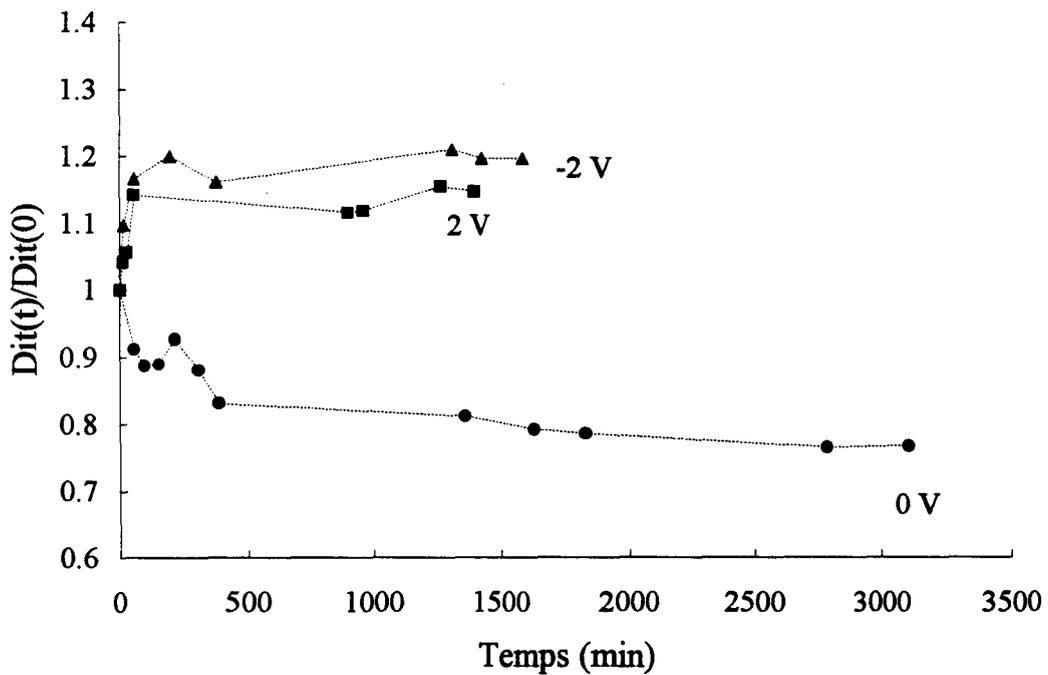


Figure V-7 : Evolution des densités de défauts d'interface (en fonction du temps) pour différentes polarisations V_g (-2 V, 0 V et 2 V). D_{it} mesurée à $E_c - 0,3$ eV.

III.2. Relaxation pour une contrainte à fort Q_{inj}

Dans ce cas la situation est différente de celle pour les faibles charges injectées. En effet pour $V_g = 0$ V et $V_g = 2$ V, la densité d'états d'interface diminue quelle que soit l'énergie sur tout le demi-gap supérieur (Figures V-8 et V-9). Une génération latente pour les états situés à $E_T < E_c - 0,4$ eV est observée pour $V_g = -2$ V (Figure V-10). La figure V-11 représente les variations de la densité d'états d'interface mesurée à $E_c - 0,3$ eV en fonction du temps et pour différentes polarisations.

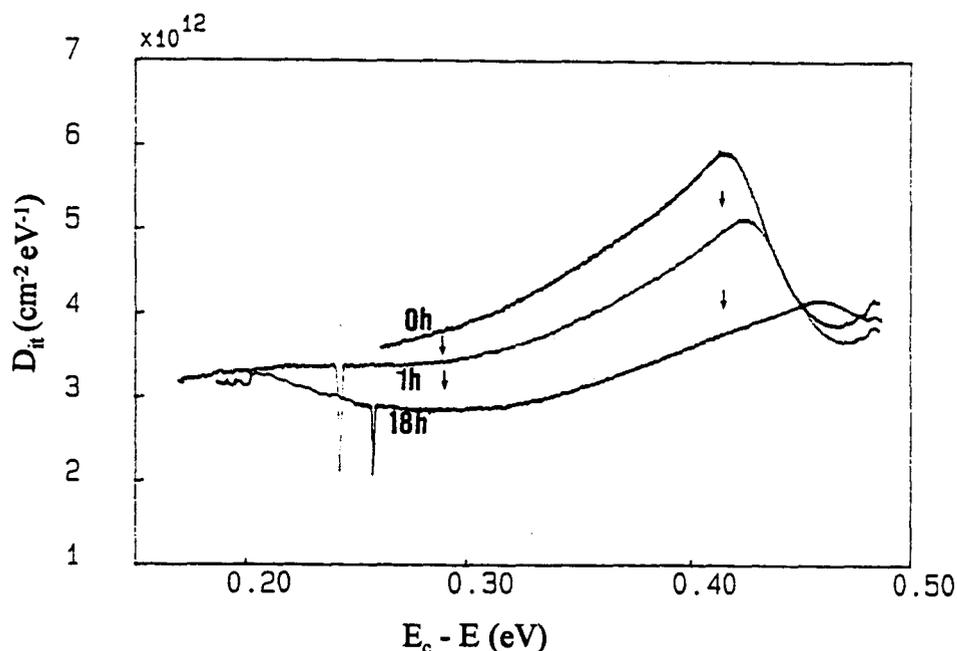


Figure V-8 : Distribution des états d'interface mesurée juste après contrainte et évolution en fonction du temps sous une tension de grille $V_g = 0$ V. Conditions de contrainte FN : $E_{ox} \approx 10$ MV/cm, $Q_{inj} = 6,4$ C/cm² et $T_s = 300$ K.

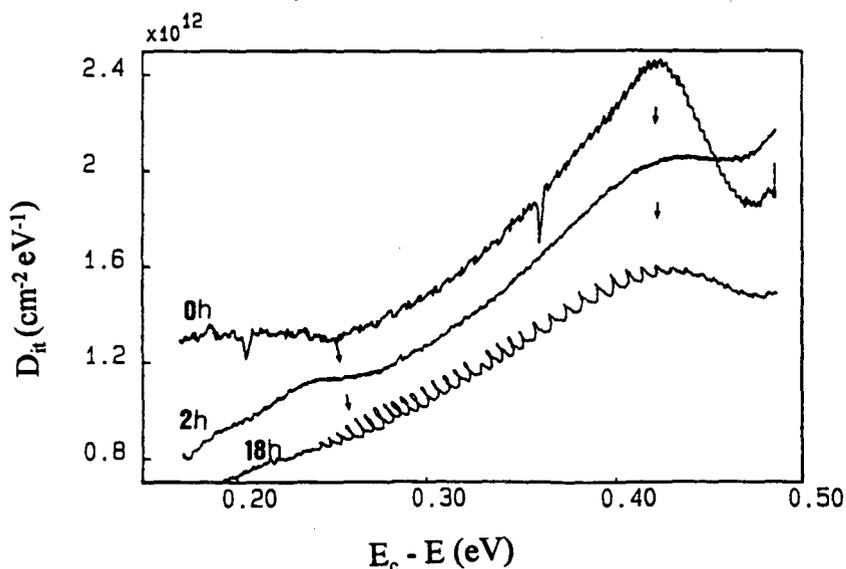


Figure V-9 : Distribution des états d'interface mesurée juste après contrainte et évolution en fonction du temps sous une tension de grille $V_g = 2$ V. Mêmes conditions de contrainte FN que pour la figure V-8.

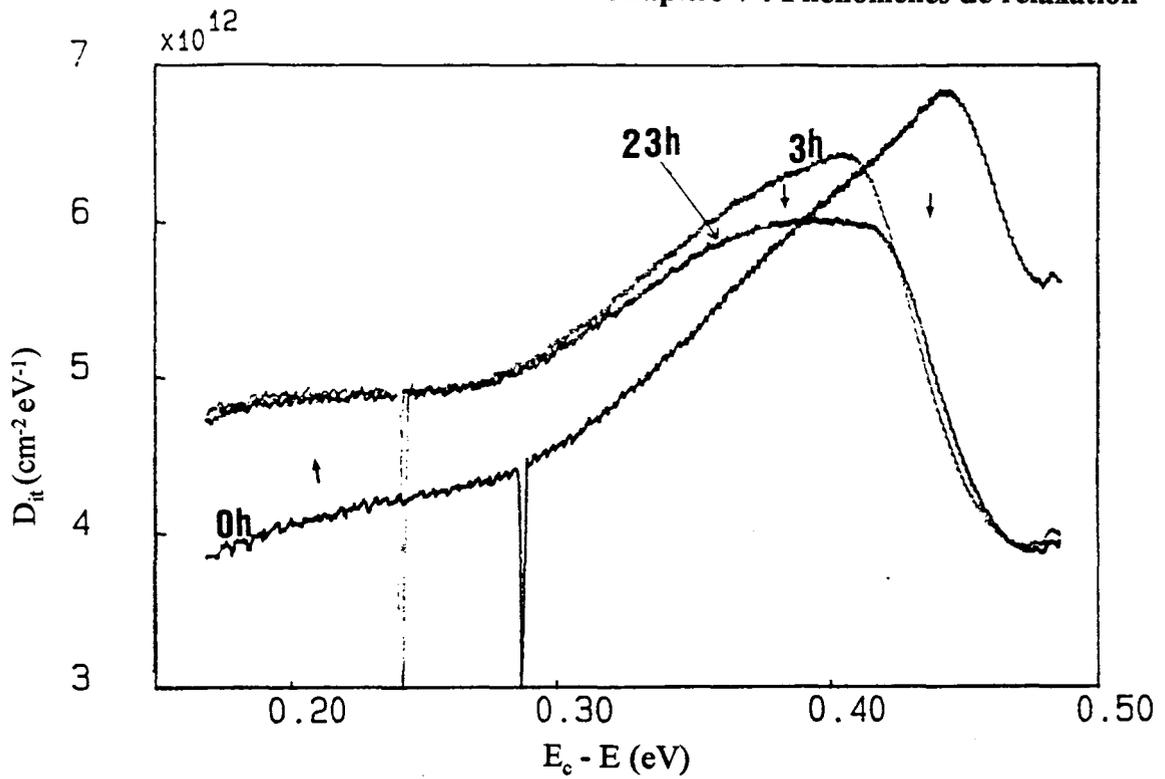


Figure V-10 : Distribution des états d'interface mesurée juste après contrainte et évolution en fonction du temps sous une tension de grille $V_g = -2$ V. Mêmes conditions de contrainte FN que pour la figure V-8.

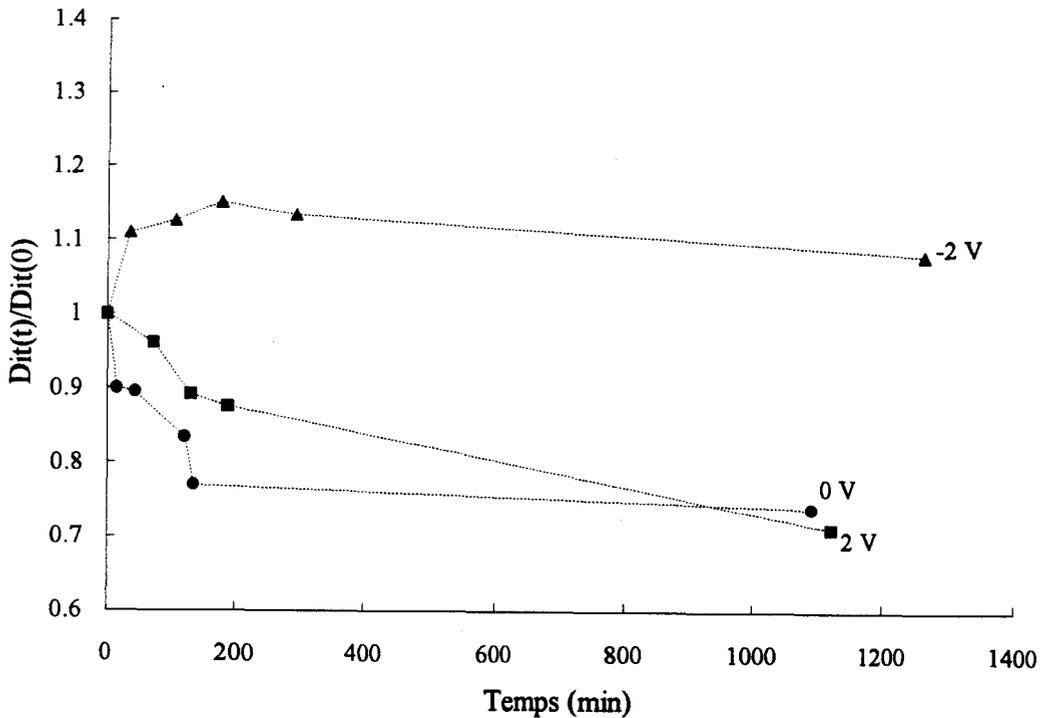


Figure V-11 : Evolution des densités de défauts d'interface (en fonction du temps) pour différentes polarisations V_g (-2 V, 0 V et 2 V). D_{it} mesurée à $E_c - 0,3$ eV.

III.3 Discussion

Le tableau V-1 résume nos résultats.

	$V_g = 0 \text{ V}$	$V_g = 2 \text{ V}$	$V_g = - 2 \text{ V}$
Faible Q_{inj}	Recuit	Génération latente	Génération latente
Fort Q_{inj}	Recuit ou Transformation?	Recuit	Génération latente

Tableau V-1 : Types de variation des états d'interface en fonction de la polarisation appliquée après contrainte pour faible Q_{inj} et fort Q_{inj} .

Par rapport aux résultats obtenus par Ma [1], on note des grandes différences avec nos résultats. En effet si nous prenons par exemple le phénomène de transformation de défaut (pic 1 → pic 2) (Figure V-3) on remarque que la polarisation appliquée à la structure n'a d'influence que sur la vitesse de transformation et pas sur la nature du mécanisme de transformation. Par contre dans notre cas (voir tableau V-1), la polarisation (après contrainte) a une influence sur la nature du phénomène de relaxation puisque l'on peut observer un recuit ou une génération selon le signe de la polarité (cas fort Q_{inj}). Un autre point de différence est observé à partir de la figure V-2., En prenant le cas où la tension de grille est positive (tension de contrainte), Ma n'observe pas de génération quelle que soit la quantité de charge injectée. Par contre à partir de nos résultats, on observe une génération latente dans trois cas (voir tableau V-1).

Dans le cas où on injecte une forte quantité de charges (fort Q_{inj}) et pour $V_g = 0 \text{ V}$ pendant la période de relaxation, on note un pic à $E_c - 0,4 \text{ eV}$ (Figure V-8) qui décroît en fonction du temps (ce pic pourrait correspond au pic 1 de Ma), et dans ce cas nous avons peut être un phénomène de transformation. L'apparition d'un pic 2 dans l'autre demi-gap n'est pas observable par DLTS et la mesure de la distribution de la densité d'états d'interface (par la méthode CVHF-BF) sur toute la largeur de la bande interdite s'est révélée impossible à cause de la présence d'un courant de fuite important qui ne permet pas de donner des résultats satisfaisants lors de la mesure du CVBF par la méthode quasistatique (QSM).

Notons également que nous avons une similitude des phénomènes entre faible et fort Q_{inj} pour $V_g = -2$ V (Figures V-6, V-10).

IV. MODELE PROPOSE

Le modèle proposé pour expliquer les phénomènes de relaxation observés est partiel (seulement dans le cas de fort Q_{inj}). Ce modèle est basé sur les résultats de Vuillaume et al. [2] concernant la nature des défauts d'interface générés par contrainte FN. Il a été proposé que les défauts générés sont des centres P_b non isolés $[P_b...X]$. L'entité X est inconnue mais nous suggérons comme possibilité l'hydrogène. La figure V-12 représente le centre P_b en interaction avec l'entité X.

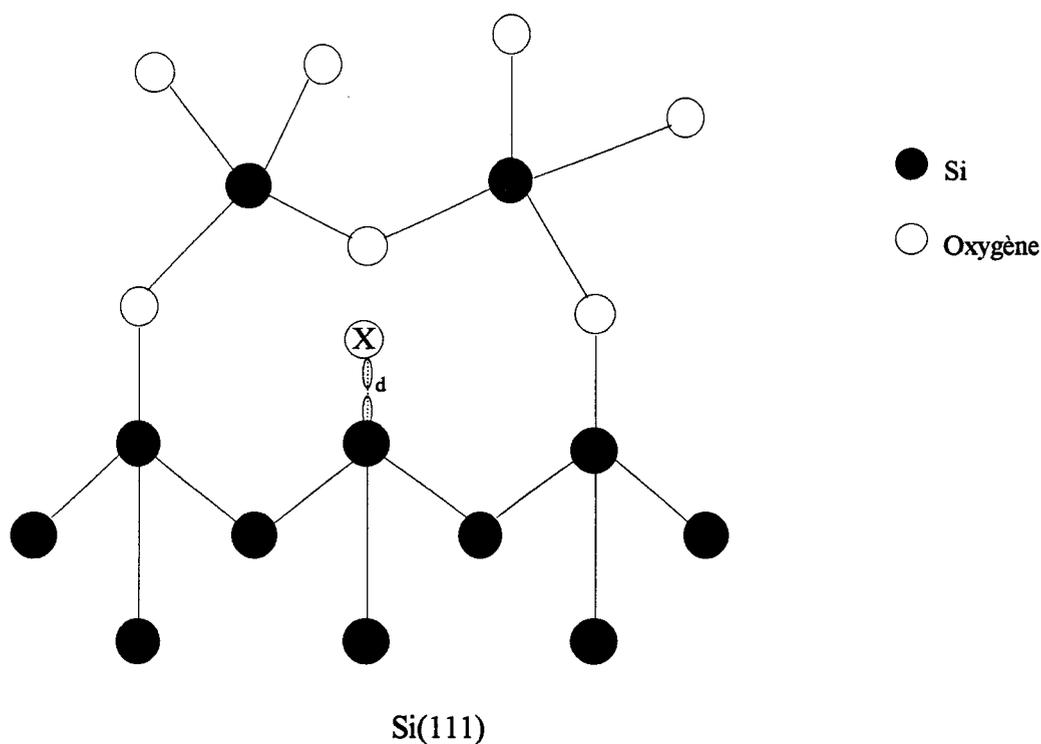


Figure V-12 : Illustration schématique représentant le centre P_b en interaction faible avec l'entité X (par exemple l'atome d'hydrogène).

Sur la base des travaux théoriques de Sukaria et al. [3], on sait que la position du niveau d'énergie associé à un tel défaut $[P_b...X]$ dépend de la distance d entre le centre P_b et l'entité X.

La figure V-13 représente schématiquement l'évolution du niveau d'énergie du centre P_b en interaction faible [$P_b \dots H$] en fonction de la distance (d) de la liaison (Figure V-12).

- Si $d < d_0$, le centre P_b est passivé par l'hydrogène et son niveau d'énergie se trouve au-dessus de la bande de conduction. Ceci se traduit par une diminution de la densité d'états d'interface.

- Si $d > d_0$, dans ce cas le niveau d'énergie se trouve dans la bande interdite, et contribue à une augmentation de la densité d'états d'interface.

- Si $d \gg d_0$, on retrouve le cas de la liaison pendante.

La variation de la densité d'états d'interface dépend donc de la distance entre la liaison pendante et l'atome d'hydrogène.

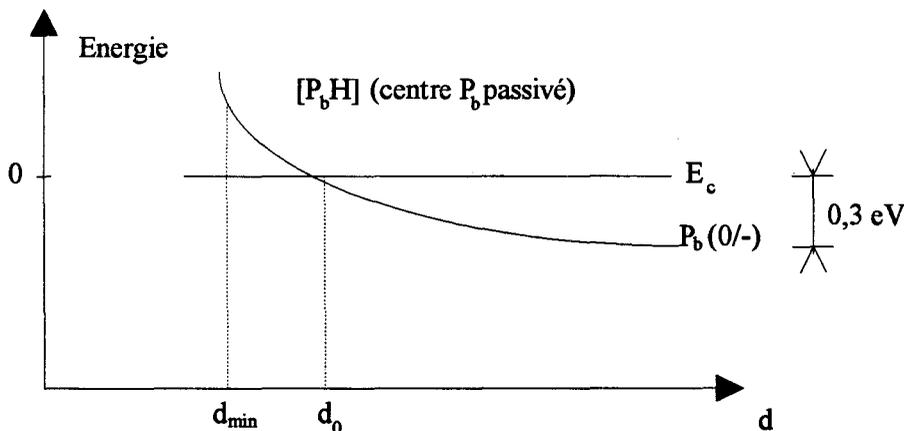


Figure V-13 : Représentation schématique de l'évolution du niveau d'énergie d'une liaison pendante en interaction faible avec l'hydrogène.

Notre modèle nécessite ensuite de faire l'hypothèse que l'entité hydrogène est chargée positivement H^+ . Notons toutefois que à partir des mesures CVHF on n'observe pas de décalage significatif des C-V vers les tensions négatives (indiquant la présence de charges positives dans l'oxyde), mais il faut noter que dans des structures MOS à grille en Si-Polycristallin on a la génération simultanée (par contrainte FN) de charges positives et négatives dans l'oxyde de silicium [4]. Dans ce cas nous pouvons supposer qu'il y a un

phénomène de compensation de charges qui masque l'observation des charges positives à partir de la caractéristique CV. Des mesures complémentaires (I-V par exemple) de type "détermination des centroïdes de charge" seraient nécessaires pour distinguer les deux types de charges.

⇒ Recuit à $V_g = 0$ V ou 2 V :

Dans cette situation, la structure MOS est en accumulation (résultats donnés par les mesures C-V).

Dans ce cas la décroissance de la densité d'états d'interface (D_{it}) en fonction du temps sous l'application de tensions de grille (0 V ou 2 V) s'explique par le fait que la distance d entre l'hydrogène H^+ et le centre P_b pourrait progressivement diminuer sous l'action du champ électrique selon la réaction (Figure V-14) :



Le niveau de Fermi étant près de la bande de conduction, le centre P_b est chargé négativement ce qui favorise l'attraction entre P_b^- et H^+ . Si la distance d devient inférieure à d_0 , une partie des défauts ne contribue pas à la densité D_{it} . Ce mécanisme pourrait expliquer le recuit latent d'une fraction de la densité d'états d'interface.

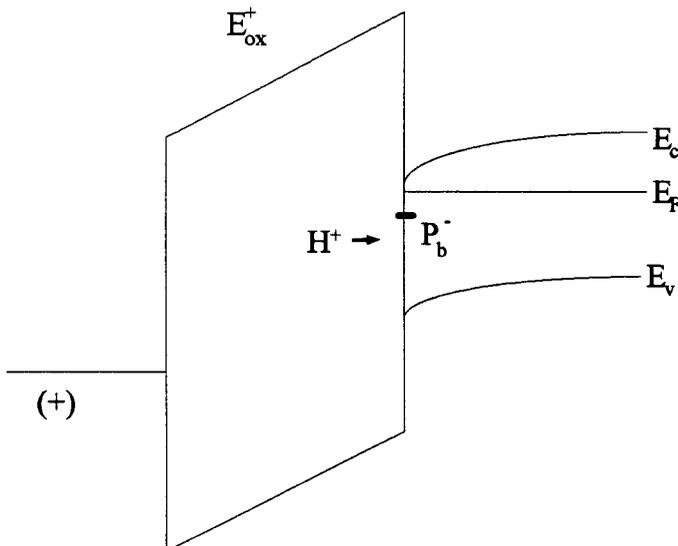


Figure V-14 : Diagramme de bandes d'énergie représentant la structure en accumulation. Les ions H^+ ont tendance à se rapprocher de l'interface Si-SiO₂.

⇒ Génération à $V_g = -2 \text{ V}$:

Sous tension négative (-2 V) la structure est en déplétion (Figure V-15), le centre P_b est alors neutre ou chargé positivement (de type accepteur) ce qui a tendance à éloigner l'atome d'hydrogène du centre P_b selon la réaction :



Dans ce cas la distance d devient supérieure à d_0 et la densité d'états d'interface augmente en fonction du temps d'application de la tension grille puisqu'une partie supplémentaire des défauts peut contribuer à la densité d'états d'interface.

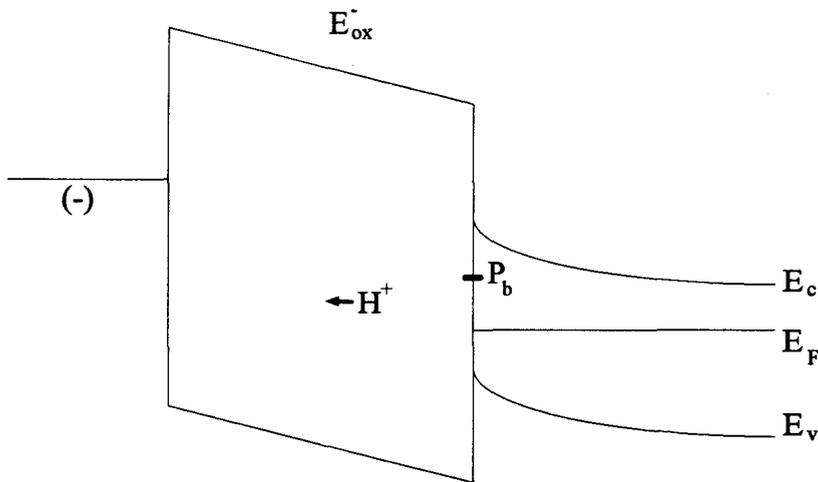


Figure V-15 : Diagramme de bandes d'énergie représentant la structure en déplétion. Les ions H^+ ont tendance de s'éloigner de l'interface Si-SiO₂

V. CONCLUSION

Nous avons observé des phénomènes de relaxation des états d'interface qui ne sont pas conformes aux résultats principaux de la littérature.

Nous avons proposé un modèle spéculatif (incomplet) qui explique l'évolution de la densité des états d'interface après contrainte à forte charge injectée. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la nature des défauts générés par contrainte FN est un centre P_b en interaction faible avec un atome d'hydrogène chargé positivement (H^+). Ce modèle permet d'expliquer les variations de la densité des états d'interface selon la tension appliquée sur la grille pendant la phase de relaxation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] **T.P. Ma**
Semicond. Sci. Technol. 4, 1061 (1989).
- [2] **D. Vuillaume, D. Goguenheim et J.C. Bourgoin**
Appl. Phys. Lett. 58, 490 (1991).
- [3] **T. Sukaria et T. Sugano**
J. Appl. Phys. 52, 2889 (1981).
- [4] **A. El-Hdiy, G. Salace, C. Petit, M. Jourdain et D. Vuillaume**
J. Appl. Phys. 74, 1124 (1993).

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

Nos études se sont focalisées sur l'analyse de la nature des mécanismes de génération des états d'interface induits par injection uniforme de porteurs à travers l'oxyde. Nous avons mis en évidence les résultats suivants.

Dans le cas d'un oxyde épais (> 30 nm) :

- Le rôle de la diffusion d'espèces neutres liées à l'hydrogène est primordial pour expliquer la génération des états d'interface. Nous avons déterminé pour la première fois (en se basant sur un modèle simple) les coefficients de diffusion de ces espèces pour des températures entre 200 K et 275 K.

- L'origine de la génération des charges positives dans l'oxyde pour des champs électriques "forts" ($> 8,9$ MV/cm) et pour l'injection d'une faible quantité de charges dans l'oxyde ($< 10^{-3}$ C/cm²) est due à l'ionisation par impact. Nous avons montré que la génération de cette charge est indépendante de la température de contrainte. Ceci permet de différencier les deux mécanismes puisque nous avons montré que la création d'états d'interface par l'hydrogène est activée thermiquement.

- Nous avons montré que le modèle de l'hydrogène est le mécanisme qui explique le mieux nos résultats concernant la génération des états d'interface quelle que soit la valeur du champ électrique dans l'oxyde. L'annihilation des trous piégés ne produit pas la génération des états d'interface. La coexistence des deux modèles est donc loin d'être applicable dans notre cas.

Dans le cas d'un oxyde mince (< 30 nm) :

- Nous avons suggéré que la création des états d'interface et des charges positives par rupture de liaisons sous l'influence d'électrons "chauds" est un mécanisme essentiellement indépendant de la température.

- Nous n'avons pas observé de corrélation évidente entre la création de défauts à l'interface Si-SiO₂ (états d'interface) et le claquage de l'oxyde.

- Nous avons analysé les phénomènes de relaxation des états d'interface après contraintes. Un modèle (spéculatif) a été proposé pour expliquer l'évolution après contrainte des densités d'états d'interface générées par contrainte Fowler-Nordheim.

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la nature des défauts générés par contrainte Fowler-Nordheim est un centre P_b en interaction faible avec un atome d'hydrogène chargée positivement.

Outre les études complémentaires que nous avons suggéré (voir chap. IV). Parmi les prospectives plus générales de ces travaux, nous citerons trois axes particulièrement intéressants.

- Poursuivre une étude coordonnée pour déterminer la relation entre "nature microscopique des défauts" et "mécanisme de dégradation". Par exemple, des études récentes par la technique EDMR (Electrically Detected Magnetic Resonance)¹ montre que le mécanisme de création par diffusion d'hydrogène conduit à la création de liaisons pendantes de silicium, alors que ce défaut n'est pas observé après création d'états d'interface par ionisation par impact [1,2].

- Dans le cas des oxydes de silicium (SiO_2) très minces (< 10 nm), l'état morphologique de l'interface devient primordial. En particulier, la rugosité de l'interface semble être une clé qui gouverne, par exemple, les propriétés de claquage. Dans le cadre des études sur la relation entre "création de défauts d'interface" et "claquage du diélectrique", il nous semble important d'analyser le rôle de la rugosité dans les mécanismes de création des défauts.

- L'étude des phénomènes de relaxation après contrainte est assez récente dans le domaine de la physique de l'interface Si- SiO_2 . De part son impact potentiel sur la fiabilité des composants (impact bénéfique ou maléfique selon les cas) une compréhension détaillée de ces phénomènes, en relation avec les technologies, est nécessaire. Là aussi, l'hydrogène semble jouer un rôle prépondérant dans ces mécanismes.

¹Cette technique est une variante de la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). Elle utilise une détection électrique, via des phénomènes de recombinaison dépendante de spin, dans des composants MOS de faibles dimensions [3,4].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **J.H. Stathis et D.J. DiMaria**
Appl. Phys. Lett. **61**, 2887 (1993).
- [2] **D. Vuillaume, D. Deremes et D. Stiévenard**
Appl. Phys. Lett. soumis.
- [3] **R.L. Vranich, B. Henderson et M. Peper**
Appl. Phys. Lett. **52**, 1161 (1988).
- [4] **J.T. Krick, P.M. Lenahan et G.J. Dunn**
Appl. Phys. Lett. **59**, 3437 (1991).

ANNEXES

**LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS EFFECTUEES LORS
DE CE TRAVAIL**

D. Vuillaume, A. Mir, R. Bouchakour, M. Jourdain, A. El-Hdiy et G. Salace
Gneration of Si-SiO₂ interface states by high-electric field stress from low (100 K) to high (450 K) temperatures
J.Appl. Phys. 73, 277 (1993).

A. Mir et D. Vuillaume
Positive charge and interface state creation at the Si-SiO₂ interface during low-fluence and high-field electron injections
Appl. Phys. Lett. 62, 1125 (1993).

A. Mir et D. Vuillaume
Models for the Si-SiO₂ interface degradation at low injected electron fluences
Microelectronics Journal, 24, 361 (1993).

D. Vuillaume, A. Mir et D. Goguenheim
Defects induced by high electric field stress and trivalent silicon defect at the Si-SiO₂ interface
Proc. "Int. Conf. on Defects in Semiconductors 16" éd. G. Davies, G.G. DeLeo, M. Stavola (Trans Tech Publication, Zürich, 1991), p. 1427.

D. Vuillaume, A. Mir et D. Goguenheim
Structure électronique des défauts et dégradation de l'interface Si-SiO₂.
Présentation au colloque "SiO₂ et ses défauts" Caen, 9-11 juin 1992.

A. Mir, D. Vuillaume et D. Goguenheim
Phénomènes de relaxation des défauts à l'interface silicium-isolant
Présentation au colloque de la S.F.P. "journées de la matière condensée 3"
Villeneuve d'Ascq, 2-4 septembre (1992).

Positive charge and interface state creation at the Si-SiO₂ interface during low-fluence and high-field electron injections

Abdellah Mir and Dominique Vuillaume

Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord (IEMN), UMR 9929, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut Supérieur d'Electronique du Nord (ISEN), 41 Boulevard Vauban, 59046 Lille Cedex, France

(Received 14 October 1992; accepted for publication 6 January 1993)

Positive charge and interface state creation at the Si-SiO₂ interface has been studied when low-fluence electron injections (lower than 10^{-3} C/cm²) are performed at high-field (higher than 7 MV/cm) across the oxide. Temperature dependencies for the formation of both types of interface defects are examined in the range 90–300 K. It is found that positive charge formation is temperature independent, while interface state creation is thermally activated. The former result (no temperature dependence) is consistent with impact ionization in SiO₂, while the latter (temperature dependence) is explained by a trap creation due to hydrogen-related species diffusion. These results show that both mechanisms can occur together, and that they trigger two different kinds of damage at the Si-SiO₂ interface.

Impact ionization in silicon dioxide and its relationship with interfacial positive charge formation has been recently revisited.^{1,2} It was shown that the positive charge formation at the cathode-SiO₂ (in the following Si-SiO₂) interface resulting from low-fluence (lower than 10^{-3} C/cm²) electron injections at high-field (higher than 7 MV/cm) across oxide thicker than 30–40 nm is due to electron-hole pair generation by impact ionization in SiO₂. This impact ionization is allowed because it has been shown that electron runaway from acoustic-phonon arises at a field higher than about 7 MV/cm. This is due to a decrease in the electron-phonon scattering rate for hot-electrons with energies greater than 8 eV,^{2,4} leading to the existence of a high energy tail in the hot-electron energy distribution. This latter feature was observed by vacuum emission spectroscopy,^{5,6} and theoretically predicted by Monte Carlo simulations.² This tail requires 20–30 nm to develop. Evidence for this acoustic-phonon runaway and hole generation by impact ionization has been assessed from hole substrate current measurements by carrier separation experiments in metal oxide semiconductor field-effect transistors (MOSFETs).^{1,2,7} Finally, the positive charge formation at the Si-SiO₂ interface has been satisfactorily predicted from this impact ionization model.¹ Then, a two-steps model (in which interface traps are created when trapped holes recombine with electrons)⁸ is thought to be the cause of interface state creation. On the contrary, the interface degradation at electric field lower than 7 MV/cm, is ascribed to a “trap creation” phenomenon.⁹ In this case, electrons with average energy in the oxide not exceeding about 2–4 eV can release some hydrogen-related species at the anode which then diffuse towards the cathode/SiO₂ interface where they pile up to create oxide traps and interface states. Moreover, besides their dependencies on oxide thickness and oxide field it was suggested (but not clearly explained) that a weak temperature dependence must be expected for the positive charge build-up by impact ionization.¹

In this letter, we report the temperature dependencies of the formation of positive charges and interface states

during low-fluence and high-field stress experiments. We show that the positive charge formation is temperature independent from 90 to 300 K, while the interface state creation is thermally activated. These results demonstrate that both impact ionization and “trap creation” phenomena are occurring together leading to two different kinds of damage: trapped holes in the former case and interface states in the latter.

MOS capacitors with thick oxide (75 nm) have been made by dry oxidation at 1000 °C on (100) oriented *n*-type substrate (phosphorous doped to 2.5×10^{15} cm⁻³), followed by a postoxidation anneal in N₂+H₂ during 1 h at 450 °C. The Al gate was then evaporated and followed by a postmetallization anneal in forming gas. Electrons have been injected from the Si substrate by Fowler–Nordheim tunneling (positive gate bias) with a fluence of 5.6×10^{15} cm⁻² ($\approx 8.9 \times 10^{-4}$ C/cm²) at oxide fields ranging from ~ 8 to ~ 10 MV/cm. The stresses have been performed at temperatures from 90 to 300 K. Immediately after injections, the samples have been rapidly cooled to 90 K and the areal number of generated positive charges and interface states have been taken from high-frequency (1 MHz) capacitance-voltage (*C-V*) measurements (using the so-called Jenq technique).¹⁰ Figure 1 shows a typical example. Curve (a) is the deep depletion *C-V* of the unstressed sample, and curve (b) is the typical *C-V* using the Jenq's technique. Assuming that amphoteric interface states (acceptor-like above midgap and donor-like below midgap) are created by the Fowler–Nordheim injection of electrons (as clearly shown in Refs. 11 and 12), the following procedure is used to determine the concentration of created positive charges ΔN^+ and interface states ΔN_{it} . The voltage shift V_{AB} between points A and B accounts for the positive charge $q\Delta N^+$ (q is the electron charge) in the oxide minus the negative charge Q_A stored on the filled acceptor-like interface states located between midgap and ~ 0.2 eV below the conduction band. The voltage shift V_{AC} between points A and C accounts for the same amount of oxide positive charges plus the positive charge Q_D stored on the emptied donor-like state located between midgap

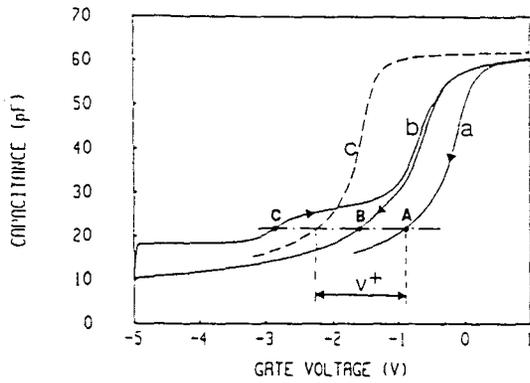


FIG. 1. High-frequency (1 MHz) $C-V$ recorded at 100 K. Curve (a) is for an unstressed sample, curve (b) is for a sample stressed at 9.6 MV/cm and 100 K. Dashed line (curve c) is a simulated $C-V$ in deep depletion with $D_{it}=0$ and $N^- = 3.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

and ~ 0.2 eV above the valence band. According to the Jenq's discussion,⁹ the voltage shift between points B and C is related to the total number of interface states located in the mid 0.7 eV of the band gap. Moreover, assuming a symmetrical energy distribution of the interface states in both upper and lower midgap, we have $Q_A = Q_D$, and therefore, the mean voltage shift $V^+ = (V_{AC} + V_{AB})/2$ is directly related to the generated positive charge $q\Delta N^+$ into the oxide. This allows a quick determination of the concentrations of both interface states and positive charges induced by electron injections. Curve (c) in dashed line in Fig. 1 is a simulated $C-V$ including the positive charge determined by the above procedure but without any interface state accounted for. It shows a good agreement with the voltage shift V^+ determined from the experimental $C-V$ curves.

Figure 2 shows the oxide field dependencies of the positive charge formation and interface state creation for injections at 300 K. A threshold field at around 8 MV/cm is found for the positive charge formation in our devices, while interface states are already created at lower field. Our results are consistent with other reported data.¹ Figure 3 shows that, for field above 8 MV/cm (here at 9.6 MV/cm), the positive charge formation is independent of the

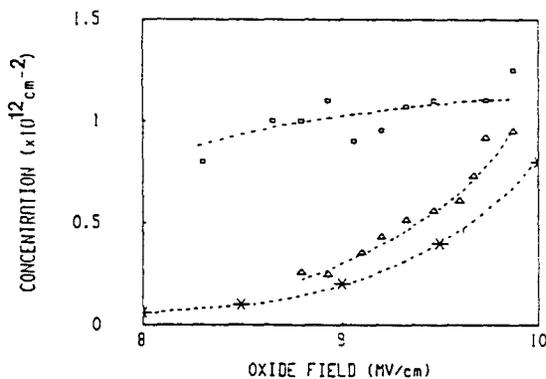


FIG. 2. Concentrations of positive charges (triangles) and interface states (squares) created by electron injections (fluence: $8.9 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$) as a function of the average oxide field. Stars are the concentrations of positive charges redrawn from Fig. 7 in the second reference quoted in Ref. 1 for the same fluence. (Lines are eye guides only.)

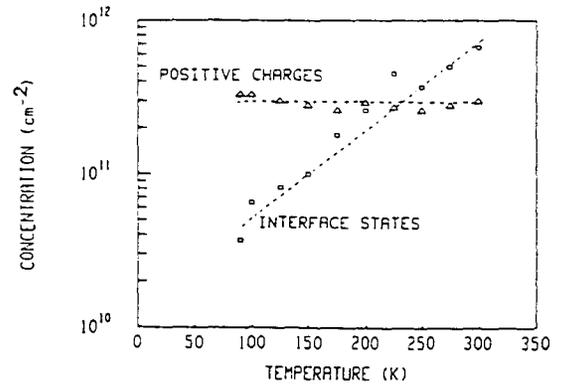


FIG. 3. Temperature dependencies of the positive charge (triangles) formation and interface state (squares) creation for electron injection at 9.6 MV/cm with a fluence of $8.9 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$. (Lines are eye guides only.)

stress temperature, while interface state creation is temperature dependent. The former result seems consistent with suggestions made from recent theoretical and experimental studies on impact ionization.^{1,2} In contrast to the standard electron-phonon theory, it was claimed that the positive charge build-up by impact ionization is temperature independent¹ because the phonon scattering rate of hot electrons with energy exceeding 6 eV was found essentially independent of the temperature.¹³ This is also consistent with the temperature independent behavior of the substrate hole current in carrier separation experiments in MOSFETs.⁷ However, although this temperature independent behavior for the positive charge formation has been suggested previously¹ as a way to separate the impact ionization and "trap creation" phenomena, it was not yet clearly reported as in Fig. 3 for the case of low-fluence high-field electron injections into SiO_2 . For the interface state creation, a temperature activated creation mechanism is observed with an activation energy of about 30–50 meV. This behavior is quite similar to the one obtained previously for the interface state creation alone at lower field.^{14,15} According to the conclusions of Ref. 1 and to the similar results^{14,15} for the interface state creation at lower field (no positive charge formation), this is consistent with the hydrogen-related species model in which the hot-electrons at the anode release hydrogen-species which diffuse through the oxide towards the interface where they pile up and create interface defects.

From these results, we conclude that the positive charge formation is due to band-gap ionization in the SiO_2 , while interface state generation is related to trap creation due to hydrogen-related species diffusion. However, in Ref. 1 both positive charge and interface state formations, at injected fluences $< 10^{-3} \text{ C/cm}^2$, are related with SiO_2 band-gap ionization. This difference in the behaviors of the interface states could be possibly related to processing dependencies. In Ref. 1, poly-silicon gate samples have been used, for which it is known that less hydrogen are incorporated in the oxide film than in our aluminum gate devices.¹⁶ Moreover, it was observed that, in poly-Si capacitors, interface state creation at low fluence is the same at 77

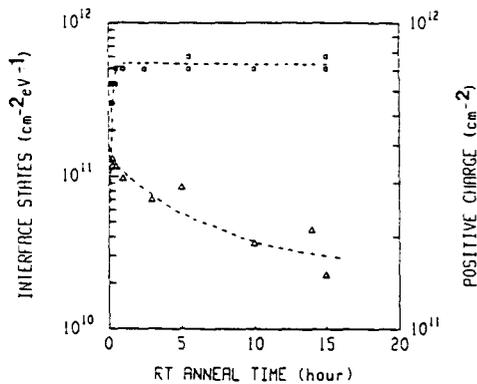


Fig. 4. Time-evolution of the positive charges (triangles) and interface states (squares) during a warm-up at room temperature. Gate voltage during the warm-up is 0 V, leading the *n*-MOS capacitors in accumulation regime. (Lines are eye guides only.)

at 295 K.¹⁷ Further measurements are in progress to resolve this discrepancy.

The weak interface state creation at the low stress temperatures was previously observed.¹⁸ Moreover, it was found that a "trap transformation" process occurs during the warm-up of the damaged sample to room temperature. It is thought that the holes trapped during the stress transform into interface states during a subsequent warm-up of the sample at room temperature.¹⁸ In order to check if such a mechanism occurs in our case, the time-dependent evolutions of the positive charges and interface state densities were measured during a room-temperature anneal following an electron injection at 100 K. During the warm-up the samples are biased at gate voltage equal to 0 V leading the devices in accumulation regime which favor the warm-up of positive charges towards the interface, and favor possible capture of electrons from the accumulation layer and trapped holes via a tunneling mechanism. Figure 4 shows the kinetics of both type of defects. The interface states increase rapidly and saturate after about 15 min, while the concentration of positive charges slowly decreases over a time period of 15 h without any saturation effect. Moreover, about $4-5 \times 10^{11}$ interface states/cm² are created, while only $\sim 1.5 \times 10^{11}$ positive charges/cm² are annihilated during the warm-up at room temperature. The ratio of the created interface states per annihilated holes is obviously greater than unity, which was the highest ratio reported in earlier studies.¹⁸ From this experiment, we conclude that the trapped hole and interface state behaviors are not linked during the warm-up of the damaged devices. We suggest that the interface states, created by hydrogen-related species diffusion during the stress, increase during the warm-up due to a further accumulation at the interface of these species previously created in the

bulk oxide or at the anode by the injected electrons. On the contrary, the positive charges, created by impact ionization during the stress period, slowly anneal during the warm-up.

In conclusion, we report a clear evidence of the temperature independent behavior for the positive charge formation at the Si-SiO₂ interface under low-fluence (lower than 10⁻³ C/cm²) and high-field electron injections through the oxide. This is consistent with a creation caused by impact ionization in SiO₂. On the contrary, the interface state creation is dominated by a "trap creation" mechanism due to hydrogen-related species diffusion, and no trapped holes electrons recombination mechanism seems to be dominant. Moreover, a "trap transformation" process by which trapped holes transform into interface states during the warm-up of the damaged samples is shown to be ineffective in our samples.

One of us (D.V.) wishes to acknowledge D. J. DiMaria for helpful comments and for having kindly brought his temperature dependency measurements to our knowledge before publication.

- ¹ D. J. DiMaria, D. Arnold, and E. Cartier, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2118 (1992); *ibid.*, Electrochemical Soc. Meeting, St. Louis, 1992 (to be published).
- ² D. Arnold, E. Cartier, and D. J. DiMaria, *Phys. Rev. B* **45**, 1477 (1992).
- ³ F. R. McFeely, E. Cartier, L. J. Terminello, A. Santoni, and M. V. Fischetti, *Phys. Rev. B* **65**, 1937 (1990).
- ⁴ E. Cartier and F. R. McFeely, *Phys. Rev. B* **44**, 10689 (1991).
- ⁵ D. J. DiMaria, T. N. Theis, J. R. Kirthley, F. L. Pesavanto, D. W. Dong, and S. D. Brorson, *J. Appl. Phys.* **57**, 1214 (1985).
- ⁶ S. D. Brorson, D. J. DiMaria, M. V. Fischetti, F. L. Pesavanto, P. M. Solomon, and D. W. Dong, *J. Appl. Phys.* **58**, 1303 (1985).
- ⁷ Z. A. Weinberg and M. V. Fischetti, *J. Appl. Phys.* **57**, 443 (1985).
- ⁸ S. K. Lai, *J. Appl. Phys.* **54**, 2540 (1983).
- ⁹ D. J. DiMaria, in *Insulating Films on Semiconductors 1991*, edited by W. Eccleston and M. Uren (Adam Hilger, Bristol, 1991), p. 65.
- ¹⁰ The energy-integrated (around 0.7 eV centered at midgap) interface state density is measured from the ledge between negative and positive traces going of the high-frequency *C-V* at 90 K. Temporary illumination is applied in deep-depletion between recording the two curves. See a complete description in C. S. Jenq, Ph.D. dissertation, Princeton University, 1977 (unpublished, available from University Microfilms International, P. O. Box 1764, Ann Arbor, MI 48106), and a brief description in Ref. 18.
- ¹¹ S. T. Chang, J. K. Wu, and S. A. Lyon, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 662 (1986).
- ¹² D. Vuillaume, D. Goguenheim, and J. C. Bourgoin, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 490 (1991).
- ¹³ E. A. Eklund, F. R. McFeely, and E. Cartier, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1407 (1992).
- ¹⁴ D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3118 (1991).
- ¹⁵ D. Vuillaume, *J. Phys. III* **2**, 947 (1992); D. Vuillaume, A. Mir, R. Bouchakour, M. Jourdain, A. El-Dhiy, and G. Salace, *J. Appl. Phys.* **73**, 277 (1993).
- ¹⁶ D. A. Buchanan and D. J. DiMaria, *J. Appl. Phys.* **67**, 7439 (1990).
- ¹⁷ D. J. DiMaria (private communication).
- ¹⁸ G. Hu and W. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 590 (1980).

Generation of Si-SiO₂ interface states by high electric field stress from low (100 K) to high (450 K) temperatures

Dominique Vuillaume and Abdellah Mir

Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord, UMR 9929, CNRS, Institut Supérieur d'Electronique du Nord, 41 boulevard Vauban, 59046 Lille cedex, France

Rachid Bouchakour^{a)} and Marc Jourdain

Laboratoire d'Application de la Microelectronique, Université de Reims, BP 347, 51062 Reims cedex, France

Abdelillah El-Hdiy and Guy Salace

Laboratoire d'Analyse des Solides, Surfaces et Interfaces, Université de Reims, BP 347, 51062 Reims cedex, France

(Received 17 June 1991; accepted for publication 23 September 1992)

The temperature dependence (in the range 100–450 K) of the generation of fast interface states at the Si-SiO₂ interface by high electric field stress in metal-oxide-semiconductor capacitors when electrons are injected by Fowler-Nordheim tunneling from the Si substrate (*n* type Si, with a positively biased gate) and from the gate (*p* type Si, with a negatively biased gate) was analyzed. In both cases, two different temperature regimes can be distinguished, which correspond to two mechanisms responsible for the creation of fast interface states. At stress temperature T_s larger than 180 K, a temperature-activated regime is shown to be consistent with a diffusion of hydrogen-related species, while for $T_s < 180$ K, a nonactivated regime seems consistent with the trapped-hole model. The diffusion coefficients of these hydrogen-related species in the intermediate T_s range $180 \text{ K} < T_s < 300 \text{ K}$ were determined. It is $D_H \approx 10^{-14}$ – $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, in good agreement with the extrapolated values from the known data for the hydrogen diffusion in SiO₂ determined at higher temperatures.

INTRODUCTION

The electronically active defects generated in metal-oxide-semiconductor (MOS) devices are known to reduce the reliability of the very large scale integrated circuits. As the channel length and gate oxide thickness are shrunk, when the nominal supply voltages are not reduced accordingly, defects are generated. The electronic properties of these defects which depend on working conditions of the devices have therefore gained a great interest in the last years. Defects in the bulk SiO₂ and at the Si-SiO₂ interface are created by high electric field stress (HEFS) when the oxide field E_{ox} is greater than a heating threshold needed to produce hot carriers into the oxide films. This field E_{th} was found to be of the order of 1.5 MV/cm for electrons¹⁻³ and probably lower than 2 MV/cm for holes.⁴ The mechanism for the creation of the interface states is not yet fully understood. Also the exact atomic nature of the HEFS induced defects is not determined. Several works have pointed out the possible relation of these defects with the trivalent silicon defect at the Si-SiO₂ interface (the so-called P_b center)⁵⁻⁹ but no definitive picture emerges at the moment. Moreover, the oxidation process and the stress mode, i.e., stress with a positively or negatively biased gate (V_g^+ or V_g^- , respectively) have an important effect on the induced defects (see Table I of Ref 9).

In order to gain new insights on the physical mechanisms of HEFS in MOS devices, we carry out HEFS vary-

ing the stress temperature, from 100–450 K. We expect to obtain the activation energies associated with the mechanisms leading to the creation of interface states, and to relate these results to a specific mechanism (such as bond breaking model, hydrogen-related species diffusion model, interfacial trapped-hole model). Up to now, several studies have been performed versus the stress temperature but most of these works have been carried out at cryogenic temperature, and the results were only compared with those obtained at room temperature.¹⁰⁻¹⁸ Only a few studies have been reported in a temperature range large enough to allow the reliable extraction of the activation energies of the degradation mechanisms.^{1,19-23} However, most of these works deal with the properties of carrier trapping and/or SiO₂ electron traps, and the temperature dependence of the generation rate of fast interface states has not been exhaustively investigated. Sakashita *et al.*²³ examined the activation energies of the generation of fast interface states. But these authors only deal with the state generated under a V_g^- stress mode (electron injection from Al gate of MOS capacitors made on *p* type substrates).

The aim of this work is to present systematic data on the temperature dependence of the generation of fast interface states by HEFS in both V_g^+ and V_g^- modes, i.e., performed on *p* type and *n* type MOS capacitors. The general frame of this work concerns the interface state creation by injection of electrons and holes into SiO₂ by electrical stresses and by ionizing radiation. Several means are available to create interface defects: x ray^{24,25} or γ ray²⁶ irradiations, UV (ultraviolet) light exposure,²⁷ electron irradiation,²⁸ avalanche injections,^{29,30} and Fowler-Nordheim

^{a)} Now with Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications, 46 rue Barrault, 75634 Paris cedex 13, France.

(FN) injections.³¹ Basically, the same damage is observed in MOS devices subjected to these damaging treatments: increase of interface states and oxide charges. Also, the mechanisms responsible for defect and charge creation are similar and mainly related to the role and trapping of holes into SiO₂^{11,14,16,32-34} or to the role of hydrogen.^{1,2,10,35-43} Hydrogen is also known to play a key role in the negative bias temperature instability (NTBI) phenomena.⁴⁴⁻⁴⁷ In this work, we focus on Fowler–Nordheim injection of electrons as the main mechanism used to write and/or erase EEPROM (electrically erasable programmable read only memory) devices and leading to reliability problems for the thin gate oxide.

Section II gives the experimental details including sample preparation and measurement techniques. Section III depicts the experimental results and Sec. IV is devoted to a discussion of several degradation models.

II. EXPERIMENTS

A. Sample preparation

MOS capacitors used in this study were fabricated on <100> oriented Si surfaces. The *n*-type MOS structures were made on phosphorous substrate doped to $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The dry thermal oxide (thickness $t_{\text{ox}} = 750 \text{ \AA}$) is grown at 1050 °C (sample labeled Ti146) and 1000 °C (sample Ti149), followed by a post-oxidation anneal (POA) in N₂+H₂ during 1 h at 400 °C. The Al gate is then evaporated and it is followed by a post-metallization anneal (PMA) in forming gas. The gate area is $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, and the oxide capacitance C_{ox} is about 67.5 pF.

The *p* type MOS structures (LIR4) were made on boron doped substrate ($2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). The thermal oxide (300 Å thick) is grown at 900 °C in dry O₂ with a content of 5% HCl in the furnace. This oxidation is followed by a POA at 1050 °C in Ar. After evaporation of the Al gate (area $5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), a PMA is performed at 450 °C in N₂ for 30 min. The oxide capacitance is about 64 pF.

B. Electrical measurements

The HEFS were performed by Fowler–Nordheim tunneling (FNT) of electrons from the Si substrate (V_g^+ mode on *n* type MOS capacitors) and injection of electrons from the Al gate (V_g^- mode on *p* type MOS capacitors). The average oxide fields are $E_{\text{ox}} = 8.3\text{--}8.6 \text{ MV/cm}$ and 9.5 MV/cm for the V_g^+ and V_g^- stress modes, respectively. The FNT stresses were carried out in the constant voltage mode, and the injected current was measured by a HP4140 picoammeter and integrated to give the injected charge. The samples were mounted in a continuous-flow liquid nitrogen cryostat to perform the stress in the temperature range 100–450 K, the temperature was controlled at $\pm 0.5 \text{ K}$. The cryostat is evacuated (pressure between 10^{-2} and 10^{-3} Torr) to avoid moisture which may interfere with the measurement. Unbonded samples are electrically connected via micromanipulators employing gold probes or are mounted on a 16 pins TO8 case. Figure 1 gives the Fowler–Nordheim (FN) plots of unstressed capacitors (*n*

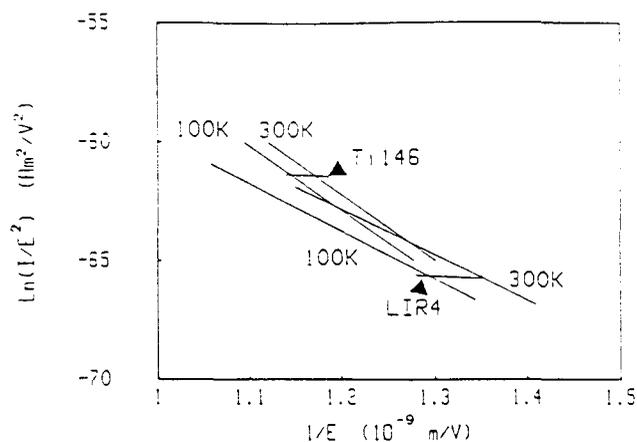


FIG. 1. Fowler–Nordheim plots of unstressed samples at 100 and 300 K. The barrier heights are $\sim 3.1 \text{ eV}$ for Ti146 at 100 and 300 K, and $\sim 2.8 \text{ eV}$ for LIR4 at 100 and 300 K.

type: Ti146, and *p* type: LIR4) measured at 100 and 300 K. The barrier heights, measured from these plots, are in agreement with injections of electrons from the *n* type Si substrate (Ti146) or from the Al gate (LIR4).

Current–voltage (IV) and capacitance–voltage (CV) characteristics were systematically performed to test the electrical quality of the devices. The measurement of the energy distribution of the interface state density $D_{\text{it}}(E)$ was carried out by three different techniques: high–low frequency CV method (HLFCV),⁴⁸ admittance spectroscopy also called the conductance method ($G\omega$) of Nicollian and Goetzberger,⁴⁹ and deep level transient spectroscopy (DLTS).⁵⁰ In the HLFCV method, the HFCV was performed at 1 MHz using a conventional PAR410 and/or Boonton72 capacitance meter, the LFCV was measured by the quasistatic method (QSM)⁵¹ using a HP4140 picoammeter. The $G\omega$ measurement was performed with a HP4274 multifrequency LCR meter. The DLTS system is a homemade system based on a double phase lock-in signal analyzer to obtain the high sensitivity needed to detect interface state density as low as $D_{\text{it}} = 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.^{52,53} The number of interface states was also measured by HFCV at low temperature (Jenq method⁵⁴) when avoiding the “warm-up” effect on the interface state generation mechanism.¹¹ Injection of carriers into the oxide by tunneling can result in a patchy interface state distribution due to nonuniform current density across the interfacial plane. This nonuniform charge/defect distribution can lead to surface potential fluctuations at the Si–SiO₂ interface⁵⁵ which can appear in the measurements as a fictitious interface state density. Some measurements, as HFCV and HLFCV methods, are sensitive to these gross nonuniformities⁵⁵ while some others are less sensitive. It has been shown that DLTS technique is quite insensitive to these surface fluctuations,⁵⁶ and consequently, we have mainly used DLTS as a reference technique. Systematic comparisons of interface state densities measured on stressed samples by DLTS and HLFCV methods have shown a good agreement (see Sec. III).

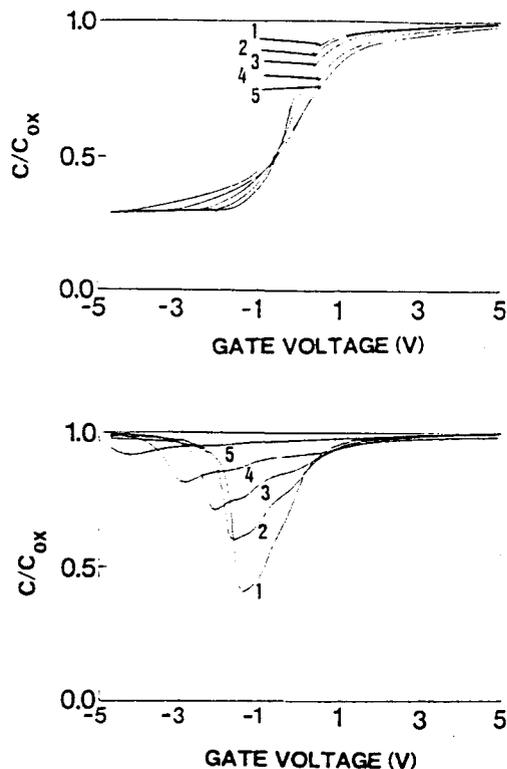


FIG. 2. CV curves of samples Ti146 stressed at 8.3 MV/cm and at fluences (1) 7×10^{14} , (2) 1.4×10^{15} , (3) 2.8×10^{15} , (4) 5.7×10^{15} , and (5) 1.1×10^{16} electron/cm²; (a) high frequency CV, (b) low-frequency CV.

Charge trapping in the oxide films was determined from the mid-gap voltage shift measured by HFCV. Several works have reported that the interface states induced by HEFS are amphoteric (acceptorlike above the mid-gap and donorlike below it).^{16,57} This result is now well accepted as a standard procedure to measure the mid-gap HFCV shift to determine bulk-oxide charge without being affected by the charge of the fast interface states.

III. RESULTS

A. Electron injection from the Si substrate

1. Stress at room temperature

We first present the results obtained in the V_g^- stress mode at room temperature. Figures 2(a) and 2(b) show typical HFCV and LFCV characteristics after HEFS at room temperature and for injected charges ranging from $Q_{inj} = 7 \times 10^{14} - 1.1 \times 10^{16}$ cm⁻². Figure 3 shows the interface state densities determined by the HLFCV method, and Fig. 4 the interface state densities measured by DLTS for the same stressed samples. Due to the sensitivity limitation of the HLFCV technique, the initial interface state density (unstressed sample), which is lower than 10^{10} cm⁻² eV⁻¹, was taken from the DLTS measurement (Fig. 4). Comparison of Figs. 3 and 4 shows that similar interface state densities are measured by both methods. Only a small difference could be noted, which is often observed between CV or $G\omega$ and DLTS measurements.^{52,58} This

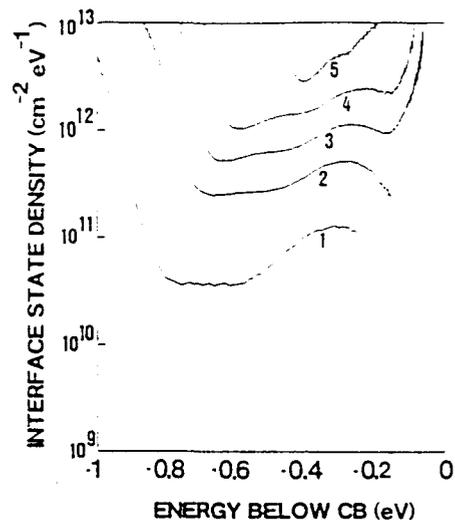


FIG. 3. Interface state densities deduced by the HLFCV method from data shown in Fig. 2.

proves the absence of any patchy interface state densities after tunneling injections into the oxide (see discussion above in Sec. II B).

An interesting feature obtained here is the absence of a significant increase of the positive charge density after the stress in samples Ti146 and Ti149. This is illustrated in the HFCV curves of Fig. 2(a) where we only observe a stretch out due to the generation of acceptorlike and donorlike interface states in the upper half and lower half band gap, respectively. The generation of amphoteric interface states after FNT injection into dry oxide is observed to be consistent with the results of Chang *et al.*¹⁶ The mid-gap voltage shift ΔV_{mg} extracted from the HFCV of Fig. 2(a) is limited to values lower than ≈ 100 mV, which indicates a positive charge lower than $N_{+} \approx 3 \times 10^{10}$ cm⁻² assuming that the centroid is close to the Si-SiO₂ interface. This positive charge should be due to anomalous positive

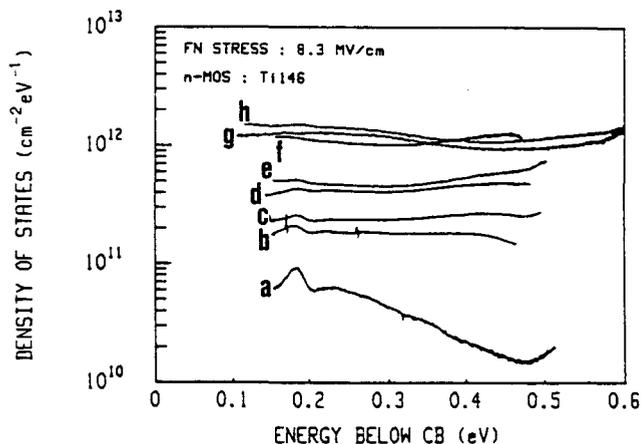


FIG. 4. Interface state density of the stressed samples Ti146 measured by DLTS, the stress conditions are the same as for results in Figs. 1 and 2. Fluences are (a) 0, (b) 6.3×10^{14} , (c) 1.3×10^{15} , (d) 2.6×10^{15} , (e) 3×10^{15} , (f) 5×10^{15} , (g) 10^{16} , (h) 2×10^{16} cm⁻².

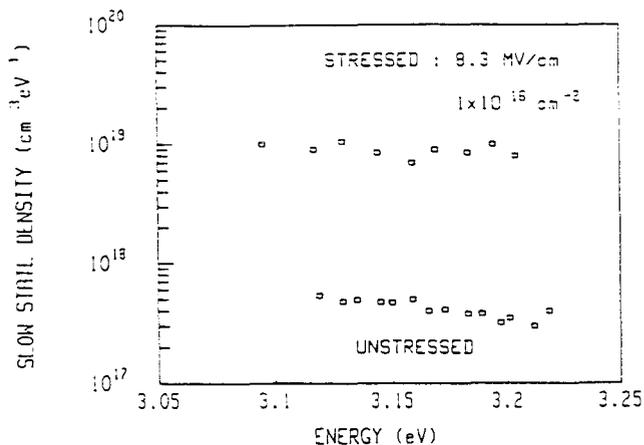


FIG. 5. Creation of slow interface states measured by tunnel-DLTS at various energies below the SiO₂ conduction band facing the Si conduction band for samples Ti146 stressed at room temperature.

charges (APC) (or slow interface states) as shown by Refs. 10, 15, 35, 59. These slow states are close (less than 30 Å) to the Si-SiO₂ interface, and could be characterized by DLTS using the so-called tunnel-DLTS technique.^{53,60} Taking into account the tunnel interaction between traps in the oxide near the interface and the free carriers in the silicon, we can distinguish the respective contributions of the fast and slow states in the DLTS signal. This deconvolution is obtained through the difference in the time constant of both defects when a trap filling kinetics experiment is performed by DLTS. The slow states analyzed this way are localized *vis-à-vis* the conduction band edge within an average energy range of 100 meV.⁶⁰ The tunnel-DLTS technique allows also the determination of the depth distribution of these slow states in the strained layer of the oxide.⁶⁰ A study of the creation of slow states by FNT injection of electrons has been given elsewhere⁶¹ for the same devices, same electric field across the oxide, and same injected charges. Figure 5 shows the increase of the slow state concentration N_{ot} for the Ti146 samples with FNT injected charge in the range $1.5 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. It demonstrates that a linear correlation exists between fast interface state and slow interface state creation in that case (see Fig. 6), and that the slow state density decreases for localization further from the Si-SiO₂ interface in the oxide. The maximum energy-integrated concentration is about 10^{10} cm^{-2} , in good agreement with the estimation from the HFCV measurements reported above. This correlation between fast and slow interface state creation is consistent with previous reports.^{57,59,62}

2. Stress in the temperature range 100–450 K

Figure 7 shows the temperature dependence of the creation kinetics of fast interface states measured at mid-gap by the HLFCV method. They exponentially approach a saturated value, i.e., can be fitted with a first order law

$$\Delta D_{it}(Q_{inj}) = \Delta D_{it}(\infty) [1 - \exp(-\sigma_{it} Q_{inj})]. \quad (1)$$

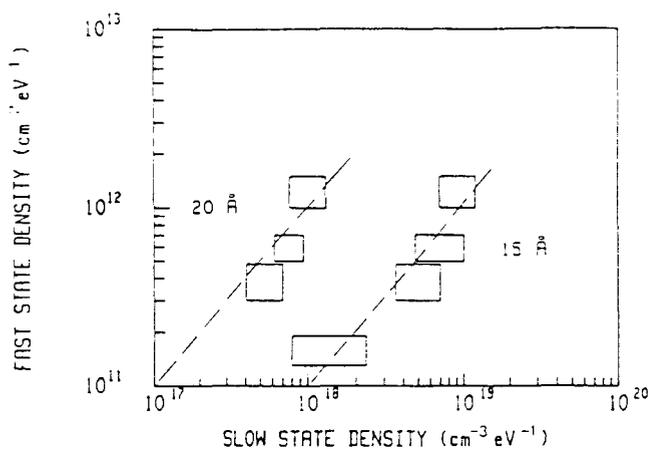


FIG. 6. Linear correlation between the densities of fast interface states and slow interface states created by FNT injection of electrons from the Si substrate for Ti146 samples stressed at room temperature. The slow states are localized at 15 and 20 Å from the Si-SiO₂ interface.

Such a law is often observed for trapping and/or creation kinetics in the Si-SiO₂ system,^{30,63,64} as well as for the interface state creation,^{35,59,62,65,66} than for positive charges in the oxide.^{15,35,59,65} In our experiments, we found a temperature independent generation cross section σ_{it} . A constant value of 10^{-16} cm^2 is found for the Ti146 samples in good agreement with a previous determination at room temperature [$3.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (Ref. 61)] for similar devices. This result is the opposite of the observed behavior for the generation of APC. Fischetti *et al.*¹⁵ have demonstrated that the generation cross section of APC is increased at low temperature (77 K) by at least one decade as compared to the value at room temperature. The saturated mid-gap den-

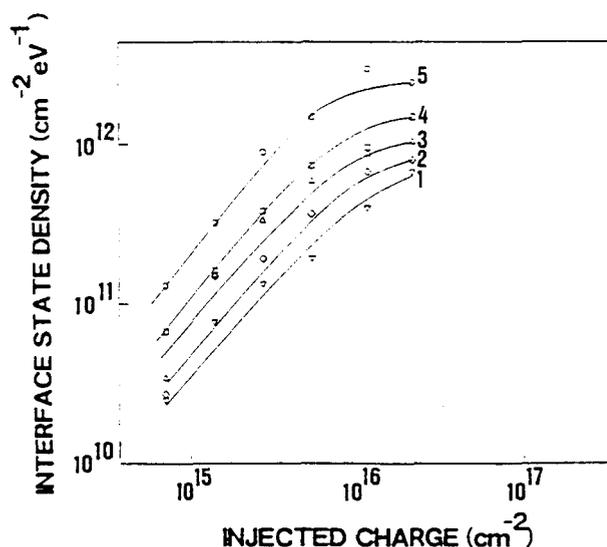


FIG. 7. Creation kinetics of the fast interface states measured at mid-gap by the HLFCV method for samples Ti146 stressed at various temperatures: (1) 100, (2) 150, (3) 200, (4) 250, and (5) 300 K. Measurements are made at room temperature. Stress conditions are 8.3 MV/cm and fluence $5.6 \times 10^{15} \text{ electron/cm}^2$.

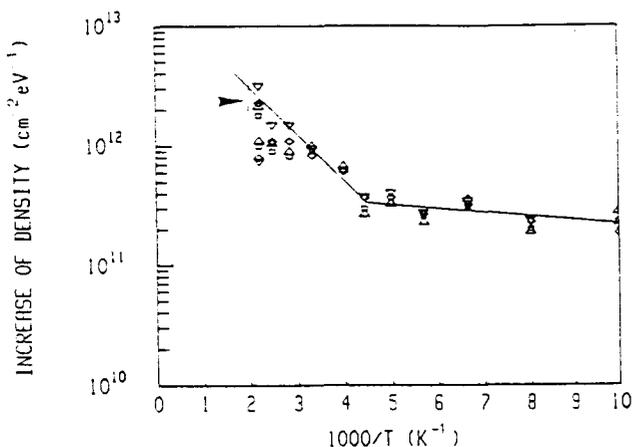


FIG. 8. Increase of the fast state density vs the inverse of the stress temperature measured by DLTS at various energies below the Si conduction band (Δ 0.2 eV; \square 0.3 eV; \diamond 0.4 eV; ∇ 0.5 eV). Samples Ti146 and Ti149 have been stressed at 8.6 MV/cm with a fluence $Q_{inj} = 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The arrow indicates the ΔD_{it} values for the stress at 450 K after the partial annealing of the defects occurring at this temperature has been accounted for.

sity $D_{it}(\infty)$ (measured by HLFCV method) increases with temperature (Fig. 7). This result is consistent with Avni *et al.*²¹ for fast interface states, and Fischetti *et al.*^{15,59,65} for APC.

We have analyzed by DLTS the effect of the stress temperature T_s on the generation of interface states at different energies in the band gap. The Arrhenius plot of the increase of fast interface state density ΔD_{it} measured at several energies below the conduction band (CB) is given in Fig. 8 for samples with an electron injection fluence $Q_{inj} = 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The DLTS measurements were performed after the samples have been warmed to room temperature and stored at room temperature for a long time (few months) to stabilize the fast interface state density.^{11,14} Measurements performed after one year of storage at room temperature have given the same results. Similar results are obtained for other injected fluences. We clearly observe two regimes. At high temperatures, i.e., above $T_s = 200 \text{ K}$, the generation is thermally activated, and the Arrhenius rule gives an activation energy $E_a = 40\text{--}60 \text{ meV}$. The experimental data at 450 K corresponds to a lower activation energy but, as discussed next, this is due to a partial annealing of the created traps at this temperature. Since we know the annealing rate at 450 K from annealing studies (see below in the text, Fig. 9), the corresponding corrected data can be deduced (see Fig. 8, the data indicated by the arrow). They fit the Arrhenius plot derived between 200 and 400 K. This activation energy is independent on the energy level of the fast interface states in the band gap, and on injected fluences. Similar activation energies are measured by the HLFCV and $G\omega$ methods (see Table I).

In the low temperature regime below $T_s = 250 \text{ K}$, we observe an apparent activation energy $E_a \approx 4\text{--}10 \text{ meV}$ from the DLTS, HLFCV, and $G\omega$ results (see Table I). Such a

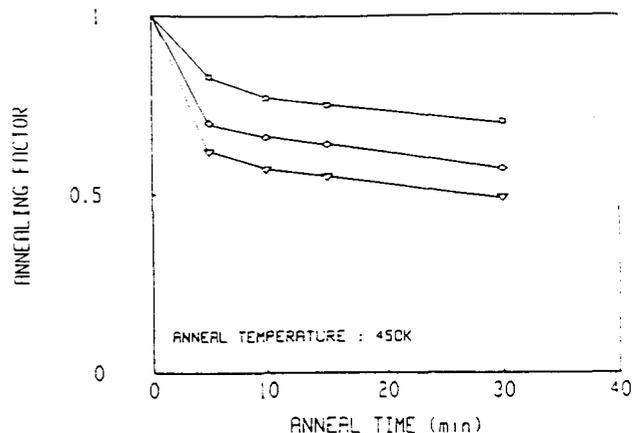


FIG. 9. Isothermal annealing of the interface states generated by FNT stress at room temperature. Annealing was performed at 450 K and the state densities at various energies below the Si conduction band were measured by DLTS (\square 0.3 eV; \diamond 0.4 eV; ∇ 0.5 eV).

value is lower than kT/q between 100 and 250 K, so we conclude that the fast interface state generation is not thermally activated in this temperature range.

The same kind of behavior has been reported for bulk-oxide electron traps,^{1,20,22} and for interface states,²³ but in this latter case, under electron injection from the gate (V_g^- stress mode, see Sec. III B).

As mentioned above, at stress temperature of 450 K, the interface states are both created and partially annealed. This was also observed by Avni *et al.*²¹ and Fischetti *et al.*,⁶² but at lower temperatures (350–360 K). Several isothermal and isochronal annealing studies have been performed on samples Ti146 initially stressed at room temperature. We have reported one (isochronal anneal) elsewhere.⁹ Until 400 K, the defects created by FNT electron injection do not anneal, while an annealing ratio of 0.6–0.8 is observed after a 15 min anneal in vacuum at 450 K. To determine the annealing ratio corresponding to the stress time of our experiments (Fig. 8), isothermal annealing has been performed at 450 K, and is shown in Fig. 9. Knowing the time to inject $5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ electrons at 450 K in sample Ti146, the experimental points in Fig. 8 are corrected to obtain the expected density of interface

TABLE I. Activation energy E_a (in meV) for the creation of fast interface states (ΔD_{it}) and interfacial positive charges (ΔN_+) deduced from the Arrhenius plots of Figs. 10, 14, and 15. The T_s^* values are $\approx 200 \text{ K}$ for samples Ti 146–Ti 149, $\approx 220 \text{ K}$ for samples LIR4 and $\approx 200 \text{ K}$ in Ref. 23.

Sample	$T_s < T_s^*$ (this work)	$T_s > T_s^*$ (this work)	$T_s < T_s^*$ (Ref. 23)	$T_s > T_s^*$ (Ref. 23)
Ti 146–Ti 149				
ΔD_{it} (DLTS)	4–15	40–60		
ΔD_{it} ($G\omega$)	9	33		
ΔD_{it} (HLFCV)	19	≈ 50		
LIR4				
ΔD_{it} (HLFCV)	2.5	≈ 80	4	70
N_+ (ΔV_{mg})	<3	23	4	35

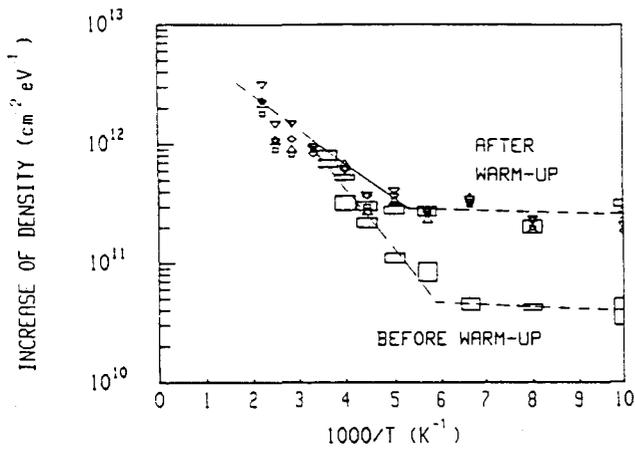


FIG. 10. ΔD_{it} vs the inverse of the stress temperature measured immediately after the stress and after warm-up to room temperature. Measurements at different energies below Si conduction band (Δ 0.2 eV; \square 0.3 eV; \diamond 0.4 eV; ∇ 0.5 eV) have been obtained by DLTS, the others (large rectangle) by Jenq method (upper and lower limits of the rectangles indicate the maximum and minimum ΔD_{it} values, respectively). The solid line is the extrapolation of the high-temperature exponential law. Dashed lines correspond to apparent activation energies fitted on the data for different temperature ranges (see Table I). Stress conditions are the same as for data in Fig. 8.

states resulting from the FNT stress alone (indicated by arrow in Fig. 8). This procedure assumes that the creation and annealing mechanisms do not interfere when they occur simultaneously during stress at 450 K.

The results described in Figs. 7 and 8 have been obtained by measuring the interface state densities after the stressed samples have been warmed to room temperature. This induces an increase of interface state density as compared to measurement at low temperature.^{11,14} Hence, we have also measured the creation of interface states by the low-temperature (100 K) HFCV method, i.e., using the Jenq method,⁵⁴ immediately after the stress before any warm-up to room temperature. Figure 10 depicts the corresponding ΔD_{it} . At very low stress temperatures ($T_s < 180$ K) we have observed only a weak creation of interface state density: D_{it} is increased by almost a factor 2 ($\Delta D_{it} \approx 4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$). A new feature appears after stressing performed in the medium temperature range ($180 < T_s < 300$ K), where the interface state creation seems to follow a thermally activated law, with an activation energy $E_a \approx 0.1$ eV. Thus, at high stress temperatures above room temperature, no warm-up effect is expected, and the creation law exhibits the previously determined activation energy (~ 50 meV).

These results therefore extend the earlier results for fast interface states^{11,14,15,18,62} generally obtained at low temperatures ($T_s < 150$ K) and room temperature. The warm-up effect has been ascribed to a transformation process from interfacial positive charges (probably trapped holes) which turn into interface states during the warm-up.^{11,14,32} Also, a hydrogen-related model has been proposed^{1,2,10,35-43} in which mobile hydrogen-related species released by hot electrons pile-up at the Si-SiO₂ interface, and create fast and slow interface states. Experiments are

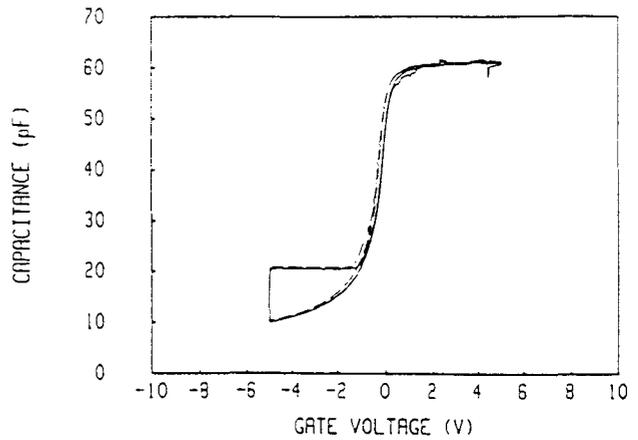


FIG. 11. Low temperature (100 K) high-frequency CV for unstressed sample (solid line) and after stress at 100 K (dashed line). Stress conditions are 8.6 MV/cm and 5.6×10^{15} electron/cm².

now described to determine which mechanism is responsible for interface state creation in samples Ti146 and Ti149. We have already pointed out (Sec. III A 1) that no significant positive charge densities have been measured in our samples after FNT stress at room temperature.⁹ This is also the case for the samples stressed at lower temperatures (100–250 K), and warmed to room temperature. Such a feature should be explained by the correlation between interfacial trapped holes and interface states as stated previously.¹¹ According to this model, all the positive charges should have disappeared after warm-up when they have been transformed into interface states. However, this model does not explain our results because we have not detected any significant positive charge generation after stressing the samples at low temperature, and before any warm-up, as shown by the low-temperature HFCV measurements of Fig. 11. From the CV shifts, we deduce that only $1.3\text{--}4.8 \times 10^{10}$ positive charges/cm² are generated by FNT stress in the range 100–250 K. This is exactly the same concentration as measured from HFCV at room temperature after warming the stressed samples, or after stressing at room temperature (see Sec. III A 1). This also corresponds to the density of slow interface states measured after stress at room temperature by our tunnel-DLTS technique (see Sec. III A 1).⁶¹ As a consequence, the fast interface state density created during warm-up is about one decade greater than the observed interfacial positive charge density generated by the FNT stress at low temperature (Fig. 12). Moreover, Fig. 12 demonstrates that this increase of fast interface state density is independent of the number of interfacial positive charges. We therefore conclude that the trapped hole model does not satisfactorily explain our results. We cannot exclude that this mechanism occurs during stress, but it should not be the main generation mechanism. We believe that the diffusion of a neutral species (probably hydrogen related) should be responsible for the observed interface state generation, as is extensively discussed in Sec. IV.

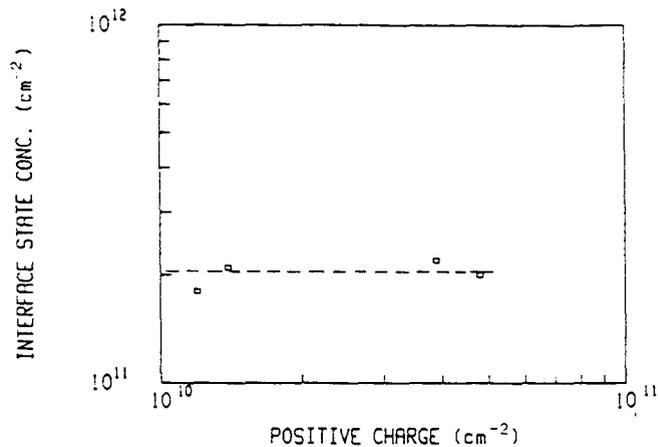


FIG. 12. Number of interface states ΔN_{it} generated during the warm-up vs the number of interfacial positive charges ΔN_{+} generated by FNT stress. Stress conditions are 8.6 MV/cm and 5.6×10^{15} electron/cm².

B. Electron injection from the gate

The p type MOS capacitors (LIR4) are used to inject electrons from the gate (Al) by applying a negative bias (V_g^- mode). At room temperature, the creation of interface states is similar to that of electron injection from the substrate. It obeys a first order kinetics law vs the amount of injected charge. Only a larger injected charge ($\sim 10^{17}$ cm⁻² instead of 10^{16} cm⁻²) is required to observe the saturation of the fast interface state density. The main difference is the creation of a large amount of positive charge as shown by the large shift of the HFCV and LFCV curves. Almost 2.5×10^{12} cm⁻² positive charges are created at room temperature after 10^{17} electrons/cm² have been injected through the oxide.

Stress applied at temperatures ranging from 77 to 400 K shows that the saturated value $\Delta D_{it}(\infty)$ increases with stress temperature. This result is similar to that obtained in the case of electron injection from the substrate (Sec. III A 2), but it differs from the reported results for APC¹⁵ under similar stress conditions (V_g^- mode), where almost the same concentration was found at 77 and 263 K. The generation cross section σ_{it} is almost the same at low stress temperatures (in our case $\sigma_{it} = 2.9 \times 10^{-17}$ cm² at $T_s = 163$ K) than at room temperature ($\sigma_{it} = 7 \times 10^{-18}$ cm²). These results are similar to those obtained on the samples Ti146 and Ti149.

The temperature dependence of fast interface state creation and positive charge creation are shown in Figs. 13 and 14, respectively. The measurements are obtained at room temperature from the shift of HFCV curves (ΔV_{mg}), by the HLFCV method (ΔD_{it}), and at low temperature (no warm-up) by the HLFCV method. As for the FNT stress under the V_g^+ mode, two regimes have been observed from measurements at room temperature. At stress temperatures lower than ≈ 220 K, a low activation energy is found ($E_a \approx 2.5$ meV), and a larger one ($E_a \approx 80$ meV) is observed at higher stress temperatures (220–400 K) for fast interface state generation (see Table I). The same behavior is found for positive charges with the following activation energies: $E_a < 3$ meV for $T_s < 250$ K and $E_a = 23$

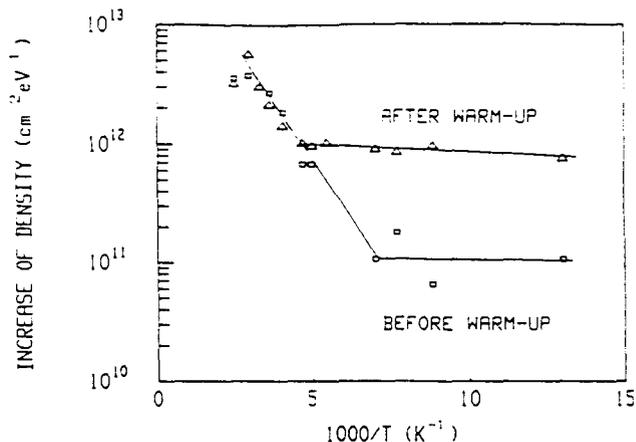


FIG. 13. ΔD_{it} vs the inverse of the stress temperature for the samples LIR4 with and without a warm-up to room temperature. Measurements are made by HLFCV methods at room temperature (with the warm-up) or at low temperatures (without the warm-up). Stress conditions are 9.5 MV/cm and 5×10^{16} electron/cm².

meV for $T_s > 250$ K. These results are similar to recent reports²³ (see Table I).

The increase in the number of fast interface states during warm-up following the FNT stress at low temperature has been extensively reported for the case of a V_g^- mode stress.^{11,14,15} However only a weak effect has been reported after a negative bias FNT injection.²³ The relative increase of D_{it} was about 20%–30% (from Fig. 5 in Ref. 23). We observed a larger effect in samples LIR4, about one decade for negative bias FNT injection at T_s lower than 180 K (Fig. 13). In the present case, a sample has been stressed at 77 K, and the fast interface state density was measured by the HLFCV method at 77 K. Then, the sample was warmed (with 0 V gate bias), and the temperature sweep was interrupted several times between 77 and 300 K. At each interruption, the temperature was maintained during the time needed to perform fast interface state density mea-

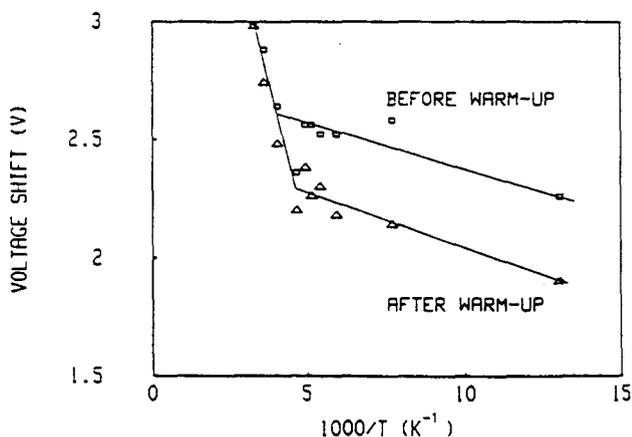


FIG. 14. ΔV_{mg} vs the inverse of the stress temperature for the sample LIR4 with and without a warm-up to room temperature. Measurements are made by HFCV at room temperature (with the warm-up) or at low temperatures (without the warm-up). Stress conditions as in Fig. 13.

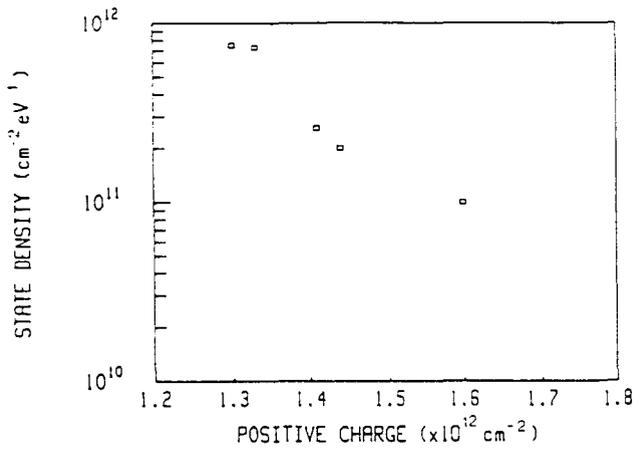


FIG. 15. Increase of interface states generated during the warm-up related with decrease of interfacial positive charges annealed during the warm-up. Stress conditions as in Figs. 13 and 14.

measurements using the HLFCV method. The interfacial positive charges were also determined from ΔV_{mg} . We observe the increase of D_{it} while the number of positive charge N_+ decreases accordingly as shown in Fig. 15. The ratio of the total net number of fast interface states ΔN_{it} created by warm-up, i.e., $N_{it}(300 \text{ K}) - N_{it}(77 \text{ K})$, to the total net number of positive charges ΔN_+ annihilated is ~ 1.3 (ΔN_{it} is calculated as the energy-integrated interface state density over a 0.6 eV energy band centered at mid-gap which is the typical accessible energy range by the HLFCV method). This ratio is close to the one on one correlation found by Hu and Johnson in the case of positive bias FNT injection.¹¹ Long time storage at room temperature (here 19 h) induced neither an extra increase nor a relaxation^{14,67-70} of the created fast interface state density over the time period investigated. This means that the transformation process of interfacial positive charges into fast interface states has been completed during the warm-up temperature sweep.

Without the warm-up effect, we have not observed a third regime in the Arrhenius plot at intermediate stress temperatures, in contrast to the results given in Sec. III A 2 for the FNT injection from the substrate (compare Figs. 10 and 13). This will be discussed in Sec. IV.

IV. DISCUSSION AND MODELS

A. Electron injection from the Si substrate

The lack of significant positive charge generation after FNT injection of electrons (see Sec. III A) rules out a defect creation mechanism involving the generation of holes at the anode⁷¹ and their migration towards the Si-SiO₂ interface, where a fraction become trapped holes acting as precursors for interface state creation.^{11,14,32} However, we cannot infer that such a mechanism has not occurred during stress experiments but it cannot be the dominant mechanism in samples Ti146 and Ti149 for the stress conditions used in this work: oxide field $E_{ox} = 8.3-8.6$ MV/cm, and charge fluences from $10^{14}-2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Our results seem consistent with the hydrogen-related species model^{1,2,10,35-43} in which hydrogen-related species are released at the anode side by hot electrons, diffuse, and pile-up at the interface where they are able to create defects following the typical reaction^{72,73}



where D is a defect located at the interface, and $D-H$ the initial situation where the defect is assumed to be passivated by hydrogen after the high temperature anneals of the process. D should be the trivalent silicon defect, i.e., P_b centers: $\text{Si}_3 \equiv \text{Si} \cdot$ (Refs. 5 and 6) or some other kind of defect: P_b like defects $\text{Si}_3 \equiv \text{Si} - X$, where X is an unknown species weakly interacting with the Si dangling bond,⁹ nonbridging oxygen dangling bonds ($\text{Si}_3 \equiv \text{Si}-\text{O} \cdot$),^{15,74} distorted Si-O-Si bonds.^{75,76} The lack of positive charge formation implies that the hydrogen-related species diffusing into the oxide are neutral. The role of neutral species in the formation mechanism of interface states has been previously pointed out by Wu and co-workers.¹⁴

From the experimental results reported in Fig. 10, we are able to determine the value of the diffusion coefficient of the hydrogen-related species responsible for interface state creation.⁷⁷ At high stress temperatures (from Fig. 10 at $T_s > 300 \text{ K}$) the diffusion proceeds very fast, and the creation mechanism is a rate limited trap creation mechanism. At intermediate temperature range ($180 < T_s < 300 \text{ K}$), diffusion limits the number of hydrogen-related species piling up at the interface, and the density of created interface states deviates from the high-temperature exponential law. At low temperatures, the diffusion is inhibited, and the weak creation of interface states is due to another mechanism which is not thermally activated ($T_s < 180 \text{ K}$). Figure 16 depicts the parameters used to model interface state creation. The increase of interface state concentration ΔN_{it} is (see Appendix)

$$\Delta N_{it} = k_1 k_2 k_3 Q_{inj}, \quad (3)$$

where

$$k_1 = X(t_s, 0) / Q_{inj}, \quad (4a)$$

$$k_2 = X(t_s, t_{ox}) / X(t_s, 0), \quad (4b)$$

$$k_3 = \Delta N_{it} / X(t_s, t_{ox}), \quad (4c)$$

where k_1 is the rate at which hydrogen-related species are released at the anode by hot electrons, k_2 is the diffusion ratio between the number of diffusing species arriving at the interface $X(t_s, t_{ox})$ after a stress time t_s , and the number of diffusing species released at the anode $X(t_s, 0)$, and k_3 is the trap creation rate. In the following, we assume that the product $k_1 k_3$ gives the thermally activated law, $\exp(-E_a/kT)$, observed above 300 K, while k_2 is the classical complementary error function

$$k_2 = \text{erfc}\left(\frac{t_{ox}}{2\sqrt{D_H t_s}}\right), \quad (5)$$

where D_H is the diffusion coefficient of the hydrogen-related species. Since it is not possible to deconvolute k_1

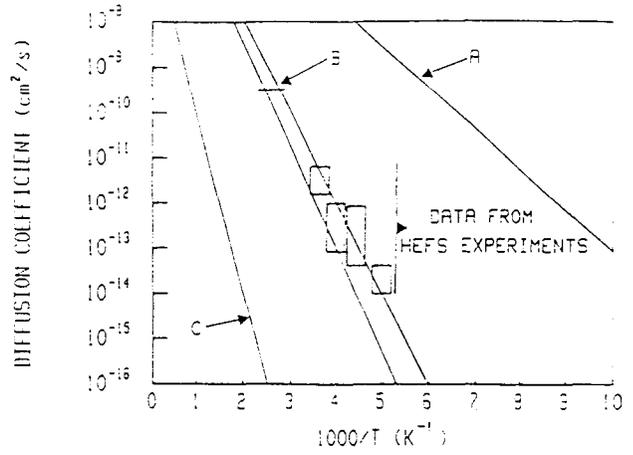
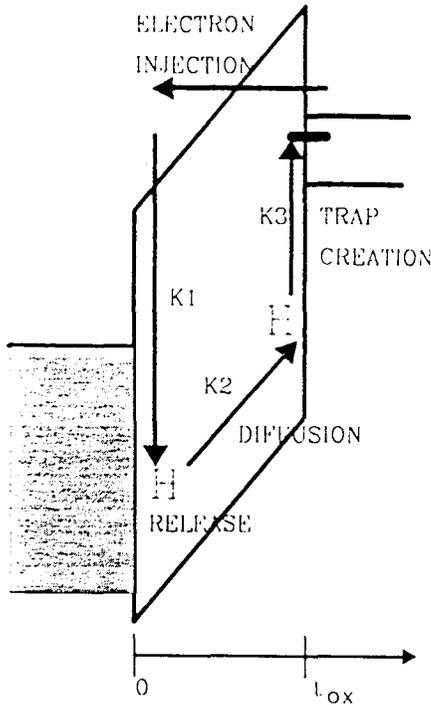


FIG. 17. Comparison of the measured diffusion coefficients of the species responsible for the interface state generation and the data of diffusion coefficient of hydrogen in SiO₂: (A) H⁰ (after Ref. 79), (B) H₂ (after Refs. 78–80), and (C) H₂O (after Ref. 79).

data for hydrogen in SiO₂ (atomic and molecular) from Refs. 78–80 and for water molecule.⁷⁹ We obtain good agreement with data for molecular hydrogen diffusion extrapolated below room temperature. This is reasonable evidence for the diffusion of a hydrogen-related species to explain the generation of interface states in MOS structures in HEFS experiments. The advantage of this temperature dependent analysis of interface state creation is that we obtained reasonable evidence in favor of the role of hydrogen without the need of a large number of measurements on samples with various content of hydrogen into the oxide as done by other researchers.^{6,3}

At low stress temperatures ($T_s < 180$ K), the creation of interface states is not thermally activated (Figs. 8 and 10). A tunneling mechanism should be responsible for the low creation of interface states in this temperature range before any warm-up stress. The integrated number of interface states N_{it} measured by the Jenq method immediately after the stress is of the order of $2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, and it is of the same order of magnitude as the low number of positive charges observed in the same time, $N_+ \approx 4\text{--}5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, as shown in Fig. 12. Hence, we can speculate that the capture of electrons accumulated at the Si–SiO₂ interface by interfacial trapped holes^{11,14,32} located at a tunneling distance (≈ 20 Å) from the interface³³ should be the mechanism responsible for interface state generation as suggested by the two-step model.³⁴

Finally, we have measured the capture cross section of the interface states generated by HEFS at different temperatures. This has been done by the conductance method for interface states located at $E_T = E_c - 0.27$ eV, and we have observed that the capture cross sections are identical for interface states generated at different temperatures (Fig. 18). A constant value of about $\sigma_n = (2 \pm 1) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ is found in good agreement with our earlier measurements obtained by energy-resolved DLTS done on HEFS samples at room temperature.^{9,81} This allows us to suggest that defects generated at different temperatures by HEFS prob-

FIG. 16. Schematic representation of the parameters used to modelize the creation of interface states by the hydrogen-related species diffusion model.

and k_3 , we assume that the boundary condition for diffusion is a constant concentration $X(t_s, 0)$ at the anode. This last condition should be strictly valid for electron injection under constant current which is not too far from our experimental conditions. Current density during constant voltage injection varies less than 10%. From the results depicted in Fig. 10, we estimate k_2 from the ratio of ΔD_{it} measured in the range 180–300 K and, ΔD_{it} extrapolated from the exponential law at high temperatures ($T_s > 300$ K). Notice that this extrapolation corresponds to ΔD_{it} measured after warm-up of the samples (see Figs. 8 and 10), which means that the warm-up effect completes the diffusion process towards the Si–SiO₂ interface. From these k_2 values (Table II), we calculate the corresponding diffusion coefficients since t_{ox} and t_s are accurately known. The values obtained range from $D_H = 1.1 \times 10^{-14}$ – $4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 200 K to $D_H = 1.6 \times 10^{-12}$ – $6.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 275 K (Table II). These values are shown in Fig. 17, and compared with typical diffusion coefficients

TABLE II. Values of the erfc function and diffusion coefficients determined from the data in Fig. 10.

Temperature (K)	k_2		D ($\times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	
	min	max	min	max
200	0.24	0.46	1.1	4.2
225	0.53	0.89	4.2	85.0
250	0.60	0.86	85.0	10^2
275	0.84	0.95	1.6×10^2	6.6×10^2

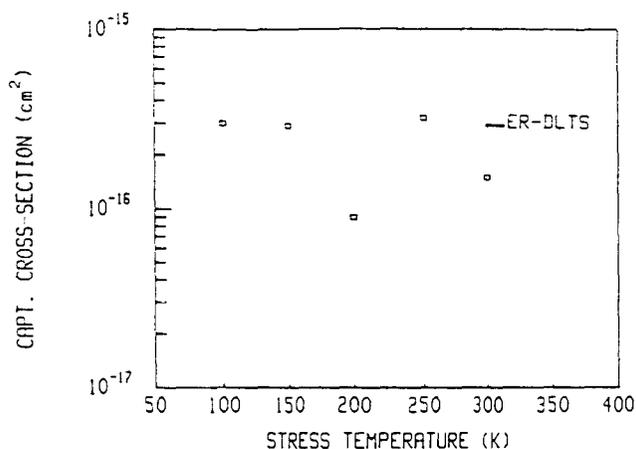


FIG. 18. $G\omega$ measurements of capture cross sections of interface states generated at various stress temperatures and comparison with energy-resolved-DLTS result for sample stressed at room temperature: 8.3 MV/cm and 5.6×10^{15} electron/cm². States are localized at 0.27 eV below the conduction band.

ably have the same microscopic nature, which may be a nonisolated P_b center (i.e., a “ P_b like” defect [P_b-X] with an unknown species X weakly interacting with the Si dangling bond) in the case of our dry oxide MOS n type samples stressed under positive gate biases.⁹

B. Electron injection from the gate

Our results are a direct confirmation of earlier results by Sakashita, Zaima, and Yasuda.²³ Only the amplitude of the warm-up effect is greater in our experiments (see Sec. III B). However, our results, obtained at room temperature, show the same behavior as the case of electron injection from the substrate (see Figs. 8 and 13). Consequently, we can speculate that the same hydrogen-related species diffusion mechanism for the creation of interface states is taking place. In the case of electron injection from the gate, the hydrogen-related species are released by hot electrons in the bulk of the oxide, and also at the Si-SiO₂ interface where electrons are energetic enough to depassivate pre-existing defects such as P_b centers, for example, or to create other bonding arrangements leading to energy levels in the Si band gap at the interface. The observed discrepancy between the results in Figs. 10 and 13 concerning the intermediate temperature range, where no deviation from the high-temperature exponential law is shown for the case of FNT injection from the gate, should be easily explained with the model described by Eqs. (3) and (4). As hydrogen-related species can be released near the Si-SiO₂ interface by hot electrons entering the oxide from the gate, the distance t_{ox} in the erfc function of Eq. (4) must be replaced by a shorter distance t^* . Using the diffusion coefficient determined previously (Sec. IV A), a value $t^* \lesssim 80$ Å is required to give a k_2 value close to unity. In such a case, an intermediate regime, as shown in Fig. 10, for $T_s = 180$ –300 K could not be observed. Notice that the maximum t^* of 80 Å is about $t_{ox}/4$ for the samples LIR4. However, it cannot be excluded that a direct depassivation

of defects at the interface by breaking the hydrogen-defect bonds should dominate the hydrogen-related species diffusion mechanism.

The generation rates (from Figs. 8 and 13) observed for the samples LIR4 (electron injection from the gate) are in the range 4×10^{-6} (at 100 K) to 7×10^{-5} state/electron (at 350 K), very similar to those for the samples Ti146 and Ti149 (electron injection from the substrate): 5×10^{-6} (at 100 K) to 2×10^{-4} state/electron (at 450 K). In both cases, these generation rates have been observed at relatively low electron fluences (10^{-3} – 10^{-2} C/cm²). These results are very similar with recent experiments by Buchanan and DiMaria² who associate this high generation rate at low electron fluences to a relatively high concentration of hydrogen in the oxide films. This concentration is due to high-temperature hydrogen-related processing, and the storage at room temperature of samples with a thin Al gate, which favors the incorporation of water in the oxide film.^{10,35} Thus, the high concentration of hydrogen-related impurities in the oxide favors the hydrogen-related species diffusion model as the main interface state generation mechanism in our samples. However, we cannot completely exclude the occurrence of a trapped-hole mechanism^{11,14,32} in our experiments, specially for the HEFS at low temperatures ($T_s < 180$ K) where the diffusion of hydrogen species is inhibited but where holes cross the oxide (here in the range 300–750 Å) in about few milliseconds even at 100 K.^{82–84} More extensive measurements are in progress to go further in the analysis of the interface state generation mechanisms and in the determination of their exact microscopic natures for HEFS by electron injection from the gate.

V. CONCLUSIONS

Extensive high electric field stress experiments in the temperature range 100–450 K have been performed on dry oxide MOS samples in which electrons have been injected by Fowler–Nordheim tunneling from the Si substrate or from the Al gate. When electrons are injected from the Si substrate by Fowler–Nordheim tunneling, we have observed three temperature regimes for the fast interface state generation which are consistent with the hydrogen-related species diffusion model above 180 K, and the trapped-hole model at low temperatures below 180 K. At high temperatures ($T_s > 300$ K), the interface state generation mechanism is trap-creation limited with an activation energy in the range 50–100 meV. At intermediate temperatures ($180 < T_s < 300$ K) the interface state generation is limited by the diffusion of hydrogen-related species in the oxide. We have estimated the diffusion coefficient of this species to be of the order of 10^{-14} – 10^{-11} cm² s⁻¹ in the temperature range 175–225 K. This value extrapolates well the known data for hydrogen in SiO₂. At low temperature ($T_s < 180$ K), the interface state generation is not temperature dependent and this should probably be explained by a tunneling interaction between interfacial trapped holes and accumulated electrons in the substrate at the interface. Finally, capture cross-section measurements suggest that the

microscopic nature of interface defects generated by HEFS made at temperatures ranging from 100–450 K are the same.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge J. C. Bourgoin for fruitful discussions and a critical reading of the manuscript. We are indebted to many manufacturers for supplying the samples.

APPENDIX

At the anode (Al/SiO₂ interface at $x=0$, Fig. 16 in the text), we define the released hydrogen-related species flow J_H , by

$$J_H = k_1 J_{inj}, \quad (A1)$$

where J_{inj} is the injected electron density (supposed to be constant). The hydrogen-related species density (per unit area) released at the anode is

$$X(t, 0) = k_1 \int_0^{t_s} J_{inj} dt = k_1 Q_{inj}, \quad (A2)$$

where Q_{inj} is the total injected fluence at time t_s .

In the bulk oxide, at time t between 0 and t_s , we define k_2 as the ratio of the number of hydrogen-related species at $x=t_{ox}$ to the number at $x=0$, Eq. (4b) in the text. Assuming that J_{inj} is constant, we consider that the density of hydrogen-related species at the anode, $X(t, 0)$, is constant for $0 < t < t_s$. This is not accurately true, but this simplified model gives satisfactory results as compared to more elaborated calculations, and this will be shown in the following. In such a simple case, the solution for k_2 is the well-known complementary error function (erfc)

$$k_2 = \frac{X(t, t_{ox})}{X(t, 0)} = \text{erfc}\left(\frac{t_{ox}}{2\sqrt{D_H t}}\right), \quad (A3)$$

where D_H is the diffusion coefficient of the hydrogen-related species.

At the cathode (the Si/SiO₂ interface at $x=t_{ox}$), the interface state creation is described by Eq. (2) in the text, and the rate expression is

$$\frac{\partial N_{it}}{\partial t} = k'_3 X(t, t_{ox}) C_{DH}, \quad (A4)$$

where k'_3 is the rate constant, and C_{DH} is the initial concentration of passivated interface defects (for instance P_b center). If we assume that the highest interface state density generated by HEFS is lower than C_{DH} , we consider C_{DH} as a constant, and we define $K'_3 = k'_3 C_{DH}$ [in our experiments, the generated N_{it} is lower than 10^{12} cm^{-2} for stress temperatures lower than 300 K, see Fig. 10, and the number of initially passivated P_b centers on the (100) surface, C_{DH} , is about $2\text{--}3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (Refs. 85–87)]. Injecting Eq. (A2) and (A3) into Eq. (A4), and integrating, we obtain

$$\Delta N_{it} = k_1 K'_3 Q_{inj} \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} \text{erfc}\left(\frac{t_{ox}}{2\sqrt{D_H t}}\right) dt, \quad (A5)$$

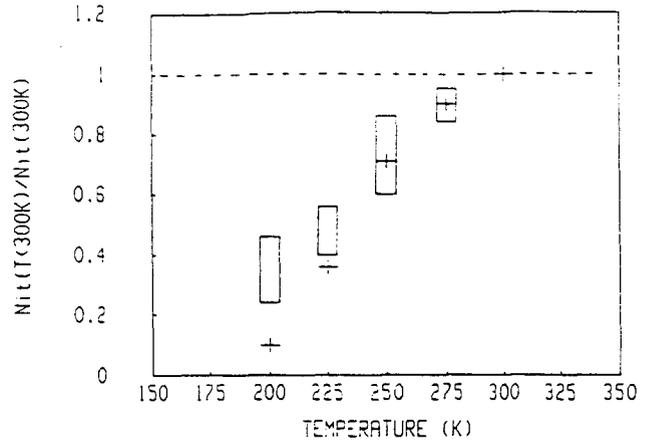


FIG. 19. Comparison of the K_2 coefficient calculated from Fig. 5 in Ref. 79 (+) and the k_2 coefficient measured by the ratio $\Delta N_{it}(T)/\Delta N_{it}(300 \text{ K})$ with our data in Fig. 10 and Table II (large rectangle).

where we define a new rate constant $K_2 = 1/t_s \int_0^{t_s} k_2 dt$. At temperatures higher than 300 K, the diffusion is fast, $K_2 = k_2 = 1$, and the ratio $\Delta N_{it}(T < 300 \text{ K})/\Delta N_{it}(300 \text{ K})$ gives K_2 . In that case, we cannot easily determine D_H from the values of K_2 .

In order to simplify the data analysis (Fig. 10), we define the trap creation rate at the Si/SiO₂ interface by

$$k_3 = \frac{\Delta N_{it}}{X(t, t_{ox})}. \quad (A6)$$

In that case, at time t_s , we directly write Eq. (3) in the text

$$\Delta N_{it} = k_1 k_2 k_3 Q_{inj}, \quad (A7)$$

which allows to determine k_2 from data in Fig. 10, and then D_H since t_s and t_{ox} are accurately known (see text).

Even very simplified, and containing crude approximations, this model does not deviate significantly from more elaborate theory based on the diffusion of neutral molecular hydrogen species (Ref. 79). Following Fig. 5 in Ref. 79, we calculate the corresponding K_2 values (Fig. 19) in the temperature range 200–300 K. Notice that results in Fig. 5, Ref. 79, have been obtained with a diffusion coefficient D_H in agreement with D_H determined in this work (Fig. 17) with the simplified model of Eq. (A7). Figure 19 shows that we obtain a good agreement between the more elaborated model (cross in Fig. 19) and our simplified approach where k_2 (Table II) is determined from data in Fig. 10 (large squares in Fig. 19).

- ¹D. J. DiMaria and J. W. Stasiak, J. Appl. Phys. 65, 2342 (1989).
- ²D. A. Buchanan and D. J. DiMaria, J. Appl. Phys. 67, 7439 (1990).
- ³M. M. Heyns, D. Krishna-Rao, and R. F. DeKeersmaecker, Appl. Surf. Sci. 39, 327 (1989).
- ⁴A. V. Schwerin, M. M. Heyns, and M. Weber, J. Appl. Phys. 67, 7597 (1990).
- ⁵W. L. Warren and P. M. Lenahan, Appl. Phys. Lett. 49, 1296 (1986).
- ⁶H. Miki, M. Noguchi, K. Yokogawa, B. Kim, K. Asada, and T. Sugano, IEEE Trans. Electron Devices 35, 2245 (1988).
- ⁷L. P. Trombetta, G. J. Gerardi, D. J. DiMaria, and E. Tiernay, J. Appl. Phys. 64, 2434 (1988).
- ⁸G. J. Gerardi, E. H. Poindexter, P. J. Caplan, M. Harmartz, W. R.

- Buchwald, and N. M. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2609 (1990); G. J. Gerardi, E. H. Poindexter, M. Harmatz, W. L. Warren, E. H. Nicollian, and A. H. Edwards, *ibid.* **138**, 3765 (1991).
- ⁹D. Vuillaume, D. Goguenheim, and J. C. Bourgoin, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 490 (1991).
- ¹⁰D. R. Young, A. E. Irene, D. J. DiMaria, R. F. DeKeersmaecker, and H. Z. Massoud, *J. Appl. Phys.* **50**, 6366 (1979).
- ¹¹G. Hu and W. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 590 (1980).
- ¹²S. Pang, S. A. Lyon, and W. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 709 (1982).
- ¹³T. Sunaga, S. A. Lyon, and W. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 810 (1982).
- ¹⁴J. K. Wu, S. A. Lyon, and W. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 585 (1983).
- ¹⁵M. V. Fischetti and B. Ricco, *J. Appl. Phys.* **57**, 2854 (1985).
- ¹⁶S. T. Chang, J. K. Wu, and S. A. Lyon, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 662 (1986).
- ¹⁷J. M. Sung and S. A. Lyon, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1152 (1987).
- ¹⁸C. C. Hsu and C. T. Sah, *Solid-State Electron.* **31**, 1003 (1988).
- ¹⁹M. Isumi, *J. Appl. Phys.* **54**, 1930 (1983).
- ²⁰G. Sh. Gildenblat, C. L. Huang, and S. A. Grot, *J. Appl. Phys.* **64**, 2150 (1988).
- ²¹E. Avni, L. Loev, and J. Shappir, *J. Appl. Phys.* **63**, 2700 (1988).
- ²²C. L. Huang, S. A. Grot, G. Sh. Gildenblat, and V. Golkhovskiy, *Solid-State Electron.* **32**, 767 (1989).
- ²³M. Sakashita, S. Zaima, and Y. Yasuda, *J. Appl. Phys.* **67**, 6903 (1990).
- ²⁴E. Kooi, *Philips Res. Rep.* **20**, 306 (1965).
- ²⁵D. R. Collins and C. T. Sah, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 124 (1966).
- ²⁶H. L. Hughes and R. A. Giroux, *Electronics* **37**, 58 (1964).
- ²⁷R. J. Powell and G. F. Derbenwick, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-18**, 99 (1971).
- ²⁸J. R. Szedon and J. E. Sandor, *Appl. Phys. Lett.* **6**, 181 (1965).
- ²⁹E. H. Nicollian and C. N. Berglund, *J. Appl. Phys.* **41**, 3052 (1970).
- ³⁰E. H. Nicollian, C. N. Berglund, P. F. Schmidt, and J. M. Andrews, *J. Appl. Phys.* **42**, 5654 (1971).
- ³¹M. Lenzlinger and E. H. Snow, *J. Appl. Phys.* **40**, 278 (1969).
- ³²S. J. Wang, J. M. Sung, and S. A. Lyon, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1431 (1988).
- ³³S. T. Chang and S. A. Lyon, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 136 (1986).
- ³⁴S. K. Lai, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 58 (1981); *J. Appl. Phys.* **54**, 2540 (1983).
- ³⁵F. J. Feigl, D. R. Young, D. J. DiMaria, S. K. Lai, and J. Calise, *J. Appl. Phys.* **52**, 5665 (1981).
- ³⁶D. J. DiMaria, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 655 (1987).
- ³⁷C. T. Sah, J. Y. C. Sun, and J. J. Tsou, *J. Appl. Phys.* **54**, 5864 (1983).
- ³⁸C. T. Sah, J. Y. C. Sun, and J. J. Tsou, *J. Appl. Phys.* **55**, 1525 (1984).
- ³⁹R. Gale, F. J. Feigl, C. W. Magee, and D. R. Young, *J. Appl. Phys.* **54**, 6938 (1983).
- ⁴⁰N. S. Saks, R. B. Klein, and D. L. Griscom, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-35**, 1234 (1988).
- ⁴¹N. S. Saks and D. B. Brown, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-36**, 1848 (1989).
- ⁴²See a review in D. L. Griscom, *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces*, edited by S. T. Pantelides (Pergamon, New York, 1978), p. 232; D. L. Griscom, D. B. Brown, and N. S. Saks, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, edited by C. R. Helms and B. E. Deal (Plenum, New York, 1988), p. 287.
- ⁴³R. E. Stahlbush, B. J. Mrstik, and R. K. Lawrence, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-37**, 1641 (1990).
- ⁴⁴B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove, and E. H. Snow, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 266 (1967).
- ⁴⁵A. Goetzberger, A. D. Lopez, and R. J. Strain, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 90 (1973).
- ⁴⁶A. K. Sinha and T. E. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 743 (1978).
- ⁴⁷C. E. Blat, E. H. Nicollian, and E. H. Poindexter, *J. Appl. Phys.* **69**, 1712 (1991).
- ⁴⁸R. Castagne and A. Vapaille, *Surf. Sci.* **28**, 557 (1971).
- ⁴⁹E. H. Nicollian and A. Goetzberger, *Bell Syst. Tech. J.* **46**, 1055 (1967).
- ⁵⁰M. Schulz and N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 662 (1977).
- ⁵¹M. Kuhn, *Solid-State Electron.* **13**, 873 (1970).
- ⁵²D. Vuillaume and J. C. Bourgoin, *J. Appl. Phys.* **58**, 2077 (1985).
- ⁵³D. Vuillaume, J. C. Bourgoin, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **34**, 1171 (1986).
- ⁵⁴The energy-integrated (around 0.7 eV centered at mid-gap) interface state density is measured from the ledge between a positive and negative traces going HFCV measured at low temperature (100 K). See a brief description in Refs. 11 and 16, and a more complete description in C. S. Jenq, PhD. dissertation, Princeton University, 1977 (unpublished—available from University Microfilms International, P.O. Box 1764, Ann Arbor, MI 48106).
- ⁵⁵E. H. Nicollain and J. R. Brews, *MOS Physics and Technology* (Wiley, New York, 1982), Chap. 6.
- ⁵⁶M. Schulz and E. Klausmann, *Appl. Phys.* **18**, 169 (1979).
- ⁵⁷S. K. Lai and D. R. Young, *J. Appl. Phys.* **52**, 6231 (1981).
- ⁵⁸E. Rosencher and D. Bois, *Electron. Lett.* **18**, 545 (1982).
- ⁵⁹M. V. Fischetti, *J. Appl. Phys.* **57**, 2860 (1985).
- ⁶⁰H. Lakhdari, D. Vuillaume, and J. C. Bourgoin, *Phys. Rev. B* **38**, 13124 (1988).
- ⁶¹D. Vuillaume, H. Lakhdari, J. C. Bourgoin, R. Bouchakour, and M. Jourdain, in *SiO₂ and Its Interfaces*, Mater. Res. Soc. Symposium Proc., edited by S. T. Pantelides and G. Lucovsky (Materials Research Society, Pittsburgh, 1988), Vol. 105, p. 235.
- ⁶²M. V. Fischetti, R. Gastaldi, F. Maggioni, and A. Modelli, *J. Appl. Phys.* **53**, 3136 (1982).
- ⁶³T. H. Ning and H. N. Yu, *J. Appl. Phys.* **45**, 5373 (1974).
- ⁶⁴W. Schockley and W. T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- ⁶⁵M. V. Fischetti, R. Gastaldi, F. Maggioni, and A. Modelli, *J. Appl. Phys.* **53**, 3129 (1982).
- ⁶⁶S. Horiguchi, T. Kobayashi, and K. Saito, *J. Appl. Phys.* **58**, 387 (1985).
- ⁶⁷C. T. Sah, J. Y. C. Sun, and J. J. Tsou, *J. Appl. Phys.* **54**, 2547 (1983).
- ⁶⁸C. T. Sah, W. W. Lin, and C. C. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1736 (1986).
- ⁶⁹C. C. Hsu and C. T. Sah, *Solid-State Electron.* **31**, 1003 (1988).
- ⁷⁰T. P. Ma, *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 1061 (1989).
- ⁷¹M. V. Fischetti, *Phys. Rev. B* **31**, 2099 (1985).
- ⁷²L. DoThanh and P. Balk, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1797 (1988).
- ⁷³M. L. Reed and J. D. Plummer, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 514 (1987).
- ⁷⁴M. V. Fischetti, *J. Appl. Phys.* **56**, 577 (1984).
- ⁷⁵T. Sakurai and T. Sugano, *J. Appl. Phys.* **52**, 2889 (1981).
- ⁷⁶F. J. Grunthaler, B. F. Lewis, N. Zamini, J. Maserjian, and A. Madhukar, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-27**, 1640 (1980).
- ⁷⁷D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3118 (1991).
- ⁷⁸S. Rigo, in *Instabilities in Silicon Devices*, edited by G. Barbottin and A. Vapaille (North-Holland, Amsterdam, 1986), Vol. 1, pp. 31–32.
- ⁷⁹D. L. Griscom, *J. Appl. Phys.* **58**, 2524 (1985).
- ⁸⁰B. J. Fishbein, J. T. Watt, and D. J. Plummer, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 674 (1987).
- ⁸¹D. Goguenheim, D. Vuillaume, G. Vincent, and N. M. Johnson, *J. Appl. Phys.* **68**, 1104 (1990).
- ⁸²R. C. Hughes, *Phys. Rev. B* **15**, 2012 (1977).
- ⁸³F. B. McLean, H. E. Boesch, and J. M. McGarrity, in *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces*, edited by S. T. Pantelides (Pergamon, New York, 1978), pp. 19–23.
- ⁸⁴F. B. McLean, H. E. Boesch, and J. M. McGarrity, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-23**, 1506 (1976).
- ⁸⁵E. H. Poindexter and P. J. Caplan, *Prog. Surf. Sci.* **14**, 201 (1983).
- ⁸⁶N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, S. T. Chang, E. H. Poindexter, and P. J. Caplan, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 563 (1983).
- ⁸⁷D. Vuillaume, D. Goguenheim, and G. Vincent, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1206 (1990).

Models for the Si-SiO₂ interface degradation at low injected electron fluences

A. Mir and D. Vuillaume

Institut d'Electronique et de Microelectronique du Nord (IEMN), UMR 9929, CNRS, Institut Supérieur d'Electronique du Nord (ISEN), 41 Boulevard Vauban, 59046 Lille Cedex, France

Positive charge and interface state creation at the Si-SiO₂ interface has been studied when low-fluence electron injections (lower than 10⁻³ C/cm²) are performed at high fields (higher than 7 MV/cm) across the oxide. Temperature dependencies for the formation of both types of interface defects are examined in the range of 90-450 K. For the injections at a field lower than a threshold field of about 8.5-9 MV/cm, the interface state generation dominates, and we do not observe a significant positive charge formation. At a higher field, both positive charges and interface states are generated. It is found that positive charge formation is temperature independent, while interface state creation is thermally activated. The former result (no temperature dependence) is consistent with impact ionization in SiO₂, while the latter (temperature dependence) is explained by a trap creation due to hydrogen-related species diffusion. These results show that both mechanisms can occur together, and that they trigger two different kinds of damage at the Si-SiO₂ interface.

1. Introduction

Impact ionization in silicon dioxide and its relationship with interfacial positive charge formation has recently been revisited [1, 2]. It was shown that the positive charge formation at the cathode-SiO₂ (in the following Si-SiO₂) interface resulting from low-fluence (lower than 10⁻³ C/cm²)

electron injections at a high field (higher than 7 MV/cm) across oxide thicker than 30-40 nm is due to electron-hole pair generation by impact ionization in SiO₂. This impact ionization is allowed because it has been shown that electron runaway from acoustic-phonon arises at fields higher than about 7 MV/cm. This is due to a decrease in the electron-phonon scattering rate for hot electrons with energies greater than 8 eV [2-4], leading to the existence of a high energy tail in the hot-electron energy distribution. This latter feature was observed by vacuum emission spectroscopy [5, 6], and theoretically predicted by Monte-Carlo simulations [2]. This tail requires 20-30 nm to develop. Evidence for this acoustic-phonon runaway and hole generation by impact ionization has been assessed from hole substrate current measurements by carrier separation experiments in MOSFETs (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) [1, 2, 7]. Finally, the positive charge formation at the Si-SiO₂ interface has been satisfactorily predicted from this impact ionization model [1]. Then, a two-step model (in which interface traps are created when trapped holes recombine with electrons [8]) is thought to be the

cause of interface state creation. On the contrary, the interface degradation at an electric field lower than 7 MV/cm is ascribed to a "trap creation" phenomenon [9]. In this case, electrons with average energy in the oxide not exceeding about 2–4 eV can release some hydrogen-related species at the anode which then diffuses towards the cathode-SiO₂ interface, where they accumulate to create oxide traps and interface states. Moreover, besides their dependency on oxide thickness and oxide field, it was suggested (but not clearly explained) that a weak temperature dependence must be expected for the positive charge build-up by impact ionization [1].

In this work, we report the temperature dependencies of the formation of positive charges and interface states during low-fluence and high-field stress experiments. We show that the positive charge formation is temperature independent from 90–300 K, while the interface state creation is thermally activated. These results demonstrate that both impact ionization and "trap creation" phenomena are occurring together, leading to two different kinds of damage: trapped holes in the former case, and interface states in the latter.

2. Sample description and experimental techniques

MOS capacitors with thick oxide (75 nm) were made by dry oxidation at 1000°C on <100> oriented *n*-type substrate (phosphorus doped to $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), followed by a post-oxidation anneal in N₂ + H₂ during 1 h at 450°C. The Al gate was then evaporated and followed by a post-metallization anneal in forming a gas. Electrons were injected from the Si-substrate by Fowler-Nordheim (FN) tunnelling (positive gate bias) with a fluence of $5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($\approx 8.9 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$) at oxide fields ranging from ~ 8 to $\sim 10 \text{ MV/cm}$. The stresses were performed at temperatures from 90–450 K.

Immediately after injection, the samples were rapidly cooled to 90 K, and the concentration of generated positive charges and interface states was taken from high-frequency (1 MHz) capacitance-

voltage (CV) measurements (using the so-called Jenq technique [10])¹. Figure 1 shows a typical example. Curve (a) is the deep depletion CV of the unstressed sample, and curve (b) is the typical CV using Jenq's technique. Assuming that amphoteric interface states (acceptor-like above mid-gap and donor-like below mid-gap) are created by the Fowler-Nordheim injection of electrons (as clearly shown in refs. 11, 12), the following procedure is used to determine the concentration of created positive charges ΔN^+ and interface states ΔN_{it} . The voltage shift V_{AB} between points A and B accounts for the positive charge $q\Delta N^+$ (q is the electron charge) in the oxide minus the negative charge Q_A stored on the filled acceptor-like interface states located between mid-gap and $\sim 0.2 \text{ eV}$ below the conduction band. The voltage shift V_{AC} between points A and C accounts for the same number of oxide positive charges plus the positive charge Q_D stored on the emptied donor-like state located between mid-gap and $\sim 0.2 \text{ eV}$

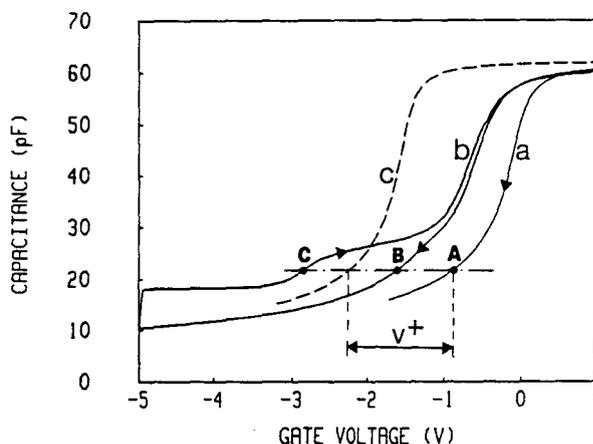


Fig. 1. High-frequency (1 MHz) CV recorded at 90 K (Jenq technique). (a) Unstressed sample; (b) sample stressed at 9.6 MV/cm and 300 K with a fluence of $8.9 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$; (c) simulated CV in deep depletion with $D_{it} = 0$ and $N^+ = 3.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

¹The energy-integrated (around 0.7 eV centred at mid-gap) interface state density is measured from the ledge between negative and positive traces going from the high-frequency CV at 90 K. Temporary illumination is applied in deep-depletion between recording the two curves (see refs. 10 and 16).

above the valence band. According to Jenq's discussion [9], the voltage shift between points B and C is related to the total number of interface states located in the mid 0.7 eV of the band gap. Moreover, assuming a symmetrical energy distribution of the interface states in both upper and lower mid-gap, we have $Q_A = Q_D$, and therefore the mean voltage shift $V^* = (V_{AC} + V_{AB})/2$ is directly related to the generated positive charge $q\Delta N^+$ into the oxide. This allows a quick determination of the concentrations of both interface states and positive charges induced by electron injection. Curve (c) on the dashed line in Fig. 1 is a simulated CV, including the positive charge determined by the above procedure, but without any interface state accounted for. It shows good agreement with the voltage shift V^* determined from experimental CV curves.

After the samples have been stressed at low temperatures and characterized by the above procedure, they are warmed up to room temperature (RT). This leads to a subsequent increase in the number of interface states [13]. In that case, as for stress at elevated temperatures (>300 K), current-voltage (IV) and capacitance-voltage (CV) characteristics were systematically measured to test the electrical quality of the devices. Measurement of the energy distribution of the interface state density, $D_{it}(E)$, was carried out using two different techniques: the High-Low Frequency CV (HLFCV) method [14], and Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) [15]. In the HLFCV method, the HFCV was performed at 1 MHz using a conventional PAR410 and/or Boonton72 capacitance meter, and the LFCV was measured using the Quasi-Static Method (QSM) [16] with an HP4140 picoammeter. The DLTS system is a home-made system based on a double phase lock-in signal analyser to obtain the high sensitivity needed to detect interface state density as low as $10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [17, 18].

Injection of carriers into the oxide by tunnelling can result in a patchy interface state distribution due to non-uniform current density across the interfacial plane. This non-uniform charge/defect distribution

can lead to surface potential fluctuations at the interface [19], which can appear in the measurements as a fictitious interface state density. Some measurements, as in the HFCV and HLFCV methods, are sensitive to these gross non-uniformities [19], while others are less sensitive. It has been shown that the DLTS technique is quite insensitive to these surface fluctuations [20], consequently we have mainly used DLTS as a reference technique. Systematic comparisons of interface state densities measured on stressed samples using the DLTS and HLFCV methods have shown good agreement [21].

Charge trapping in the oxide films (after a subsequent warm-up at room temperature or in the case of stress at elevated temperatures) was also determined from the mid-gap voltage shift measured by HFCV. Several researchers have reported that the interface states induced by high electric field stress are amphoteric (acceptor-like above the mid-gap and donor-like below it) [11, 12]. This result is now so well accepted that it is a standard procedure to measure the mid-gap HFCV shift to determine bulk-oxide charge without it being affected by the charge of the fast interface states.

3. Field-dependent defect creation

Figure 2 shows the Jenq CV for two samples stressed at 100 K for the same fluence but at two different oxide fields. The existence of a threshold field for the generation of positive charges is clearly obvious; a large shift in the CV curve is only observed in the case of the FN injection at the higher field (curve (b)). The figure also shows that a significant interface state is generated after a subsequent anneal at RT. Figure 3 more accurately shows this oxide field dependency on positive charge formation and interface state creation for injection at 300 K. A threshold field at around 8.5 MV/cm is determined for a significant positive charge formation in our devices, while interface states are already created at lower fields. Our results are consistent with other reported data [1]. In the following, we focus on

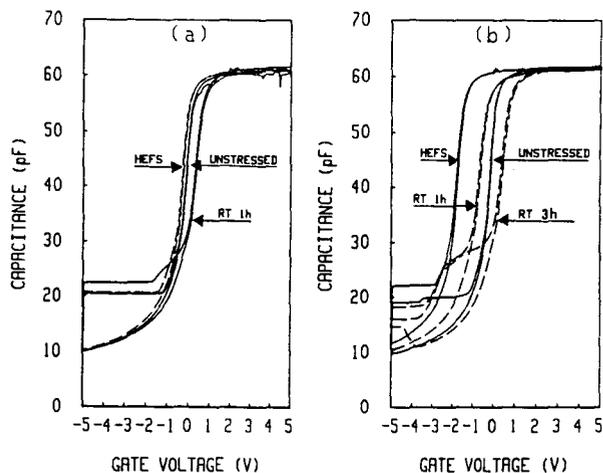


Fig. 2. High-frequency (1 MHz) CV recorded at 100 K for FN stressed samples at low fluence (8.9×10^{-4} C/cm², at 100 K). (a) 8.3 MV/cm; (b) 9.6 MV/cm. Interface state generation is also observed after anneal to room temperature (RT).

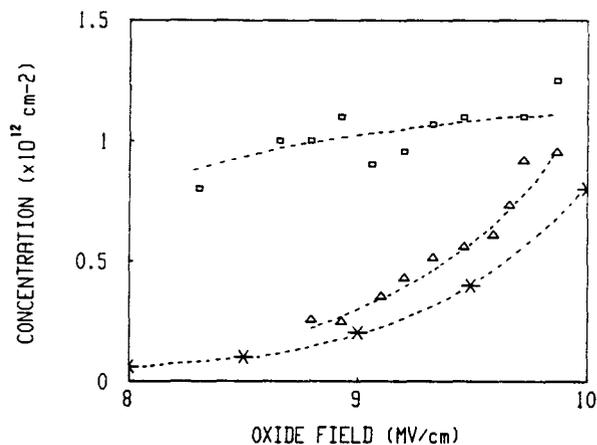


Fig. 3. Concentrations of positive charges (triangles) and interface states (squares) created by electron injections (fluence: 8.9×10^{-4} C/cm²) as a function of the average oxide field. Stars are the concentrations of positive charges redrawn from Fig. 6 in the second reference quoted in ref. 1 for the same fluence (lines are guides only). Data are obtained using the Jenq CV technique, measured at 100 K.

temperature-dependent experiments performed in two typical cases: at an oxide field, 8.3 MV/cm, slightly lower than the threshold where only interface states have been created (this case is called “low”

field), and at a much higher field, 9.6 MV/cm, where interface states and positive charges have been generated in almost the same proportions (called “high” field in the following).

In the case of the lowest field, the interface defects could be more accurately characterized to distinguish between interface defects and near-interface defects [21]. These near-interface defects, also called *slow states*, are close (less than 30 Å) to the interface, and could be characterized by DLTS using the so-called Tunnel-DLTS technique [18, 22]. Taking into account the tunnel interaction between traps in the oxide near the interface, and the free carriers in the silicon, we can distinguish the respective contributions of the fast and slow states in the DLTS signal. This deconvolution is obtained through the difference in the time constant of both defects when a trap filling kinetics experiment is performed by DLTS. The slow states analysed in this way are localized vis-a-vis the conduction band edge within an average energy range of 100 meV [22]. The Tunnel-DLTS technique also allows a determination of the depth distribution of these slow states in the strained layer of the oxide [22]. The increase of the slow interface state density after FN stress has been detailed in a previous study using the Tunnel-DLTS technique [23]. Figure 4 shows that a linear correlation exists between fast and slow interface state creation in that case, and that the slow state density decreases for localization further from the interface in the oxide. This correlation between fast and slow interface state creation is consistent with previous reports [24–26].

4. Temperature behavior of the trap creation at “low” field

A detailed study of temperature behavior of the interface state creation has been given elsewhere [21, 27]. In this section we briefly review the main results. In Fig. 5 we show the increase of fast interface states measured at several energies below the conduction band (CB). The DLTS measurements have been made after RT annealing of the stressed

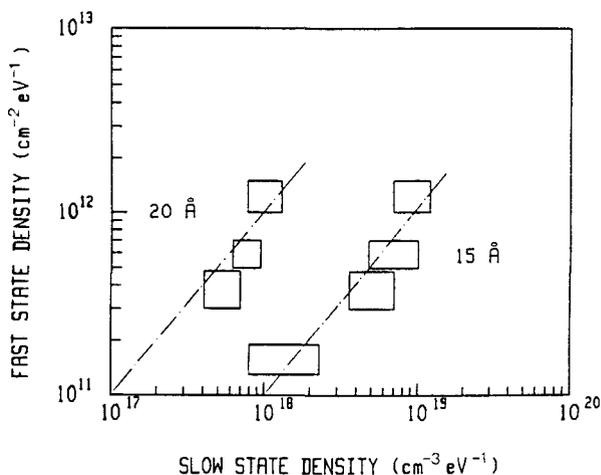


Fig. 4. Linear correlation between the densities of fast and slow interface states created by FN injection of electrons from the Si substrate for samples stressed at room temperature (8.3 MV/cm and $8.9 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$). The slow states are localized at 15 and 20 Å from the interface, and are measured by Tunnel-DLTS.

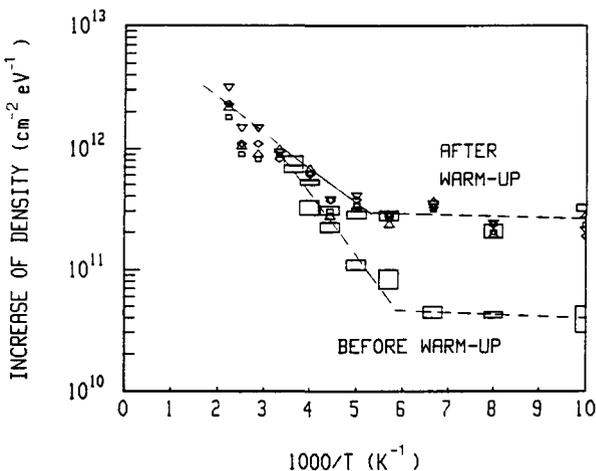


Fig. 5. ΔD_{it} vs inverse of the stress temperature measured immediately after stress and after warm-up to room temperature. Measurements at different energies below CB (0.2 eV; 0.3 eV; 0.4 eV; 0.5 eV) were obtained with DLTS, others (large rectangles) were obtained with the Jenq method (upper and lower limits of the rectangles indicate the maximum and minimum values, respectively). —: extrapolation of the high-temperature exponential law; —: apparent activation energies fitted to the data for different temperature ranges (see text). Stress conditions are 8.3 MV/cm and $8.9 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$.

samples for 1 h. This time is long enough to obtain a saturated state density. We clearly observe two regimes. At high temperatures (i.e. above 200 K) the generation is thermally activated with an activation energy of about 50 meV. This activation energy is independent of the energy level of the fast interface states in the band gap and on the injected fluences. In the low temperature regime below 200 K, we observe a non-activated behavior.

These results, including the generation of defects during RT anneals [13], are compared with defect creation due only to the high electric field stress. The corresponding ΔD_{it} measured by the Jenq technique are also plotted in Fig. 5. At very low stress temperatures ($<180 \text{ K}$), we have observed only a weak creation of interface states: D_{it} is increased by almost a factor of 2. A new feature appears for stresses performed in the medium temperature range (180–300 K), where the interface state creation seems to follow a thermally activated law, with an activation energy of $\approx 0.1 \text{ eV}$. Thus, at high stress temperatures above 300 K, no anneal effect is expected, and the creation law exhibits the previously determined activation energy ($\approx 50 \text{ meV}$).

The anneal effect has been ascribed to a transformation process from interfacial positive charges (trapped holes) which turn into interface states during the anneal [13]. According to this model, all the positive charges (or at least a fraction) should have disappeared after the anneal when they have been transformed into interface states. However, this model does not explain our results, because we have not detected any significant positive charge generation after stressing the samples at low temperature and before any anneal (see Figs. 2 and 3). We have only observed very weak C–V shifts corresponding to $< 4.8 \times 10^{10}$ positive charges/cm² [21]. As a consequence, the fast interface state density created during the anneal is about ten times greater than the observed interfacial positive charge. We therefore conclude that the trapped hole model does not satisfactorily explain our results. We cannot exclude the possibility that this mechanism occurs during stress, but it should not be the main generation

mechanism. We believe that the diffusion of a neutral species (probably hydrogen-related) should be responsible for the interface state generation observed.

From the experimental results reported in Fig. 5, we were able to determine the value of the diffusion coefficient of the hydrogen-related species responsible for the interface state creation. At high stress temperatures (from Fig. 5 at $T > 300$ K), the diffusion proceeds very quickly, and the creation mechanism is a trap creation rate limited one. At the intermediate temperature range (180–300 K), the diffusion limits the number of hydrogen-related species accumulating at the interface, and the density of created interface states deviates from the high-temperature exponential law. At low temperatures, the diffusion is inhibited, and the weak creation of interface states is due to another mechanism which is not thermally activated. Using a very simple method to model the interface state creation, the values obtained range from $D_H = 10^{-14} - 4.2 \times 10^{-14}$ cm² s⁻¹ at 200 K to $D_H = 1.6 - 6.6 \times 10^{-12}$ cm² s⁻¹ at 275 K [21, 27]. These values are reported in Fig. 6, and compared with typical diffusion coefficients for hydrogen (atomic and molecular) in SiO₂ (from refs.

28–30) and a water molecule [29]. We obtain a good agreement with data for molecular hydrogen extrapolated below RT. This is reasonable evidence for the diffusion of hydrogen-related species to explain the generation of interface states in MOS structures submitted to high electric field stress experiments.

At low stress temperatures (<180 K), the creation of interface states is not thermally activated (Fig. 5). A tunnelling mechanism should be responsible for the low creation of interface states in this temperature range before any warm-up effect. The integrated number of interface states measured by the Jenq method immediately after the stress is of the order of 2.8×10^{10} cm⁻², and it is of the same order of magnitude as the low number of positive charges observed in the same time, $4-5 \times 10^{10}$ cm⁻², as shown in Fig. 2. Hence, we can speculate that the capture of electrons accumulated at the interface by interfacial trapped holes located at a tunnelling distance (≈ 20 Å) from the interface [31] should be the mechanism responsible for interface state generation, as suggested by the two-step model [8].

5. Temperature behavior of the trap creation at "high" field

Figure 7 shows that for a higher field (here at 9.6 MV/cm), the positive charge formation is independent of the stress temperature, while interface state creation is temperature-dependent. These quantities were measured by the Jenq technique immediately after the FN stress and without anneal at RT. The former result seems consistent with a suggestion made in recent theoretical and experimental studies on impact ionization [1, 2]. In contrast to the standard electron-phonon theory, it was claimed that the positive charge build-up by impact ionization is temperature-independent [1], because the phonon scattering rate of hot electrons with energy exceeding 6 eV was found to be essentially independent of the temperature [32]. This is also consistent with the temperature-independent behavior of the substrate hole current in carrier separation experiments in MOSFETs [7]. However, although this temperature-independent behavior for

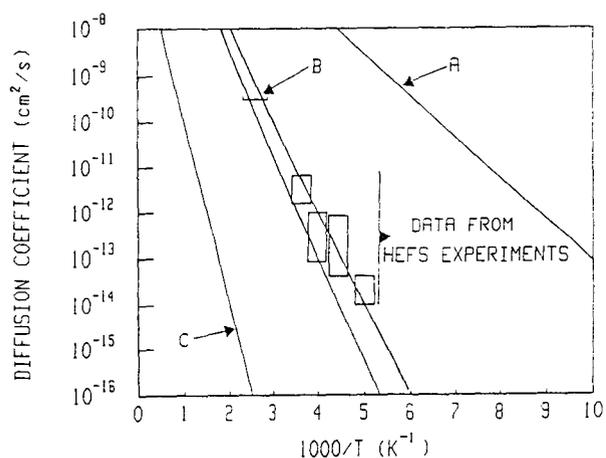


Fig. 6. Comparison of measured diffusion coefficients of the species responsible for the interface state generation and the data of diffusion coefficient of hydrogen in SiO₂: (A) H⁰ (after ref. 28), (B) H₂ (after refs. 29–30) and (C) H₂O (after ref. 29).

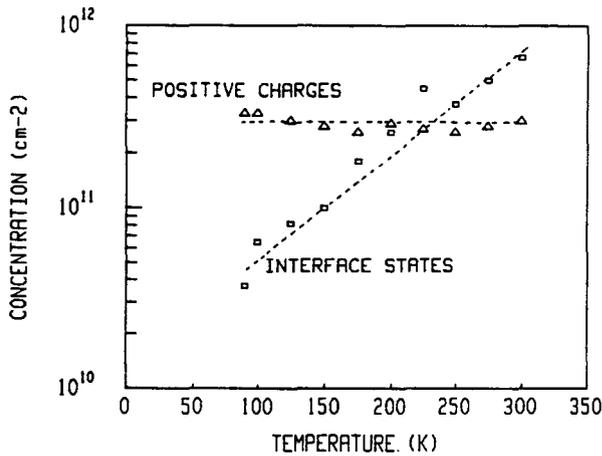


Fig. 7. Temperature dependencies of the positive charge (triangles) formation and interface state (squares) creation for electron injection at 9.6 MV/cm with a fluence of 8.9×10^{-4} C/cm². Data from Jenq CV measurements (lines are guides only).

the positive charge formation has previously been suggested [1] as a way to separate the impact ionization and "trap creation" phenomena, it has not yet been clearly reported (as it is in Fig. 7) for the case of low-fluence high-field electron injection into SiO₂. For interface state creation, a temperature activated creation mechanism is observed with an activation energy of about 30–50 meV. This behavior is similar to that previously obtained for interface state creation alone at a lower field (see Section 4) [21, 27]. According to the conclusions of ref. 1, and similar results [21, 27] for interface state creation at a lower field (no positive charge formation), this is consistent with the hydrogen-related species model in which the hot electrons at the anode release hydrogen species which diffuse through the oxide towards the interface, where they accumulate and create interface defects. However, it can also be seen in similar experiments (at 10 MV/cm and below 10^{-3} injected electrons/cm²) that the same number of interface states are generated at 77 and 295 K [33]. It is thought that the difference between these two independent experiments could be due to processing dependencies. The present studies have been done on Al-gate capacitors, for which it is known that a

large amount of hydrogen could be incorporated into the structures during the fabrication, while those quoted in ref. 33 have been performed on poly-Si gate MOSFETs incorporating less hydrogen into the oxide film [34]. Further studies are required to clarify the above observed discrepancies.

Weak interface state creation at low stress temperatures has previously been observed [13]. Moreover, it has been found that a "trap transformation" process occurs during warm-up of the damaged sample to room temperature. It is thought that the holes trapped during the stress transform into interface states during a subsequent warm-up of the sample at room temperature [13]. To check if such a mechanism occurs in our case, the time-dependent evolutions of the positive charges and interface state densities were measured during a room temperature anneal following an electron injection at 100 K. During the warm-up, the samples are biased at gate voltage equal to 0 V, leading the devices in an accumulation regime which favours the pile-up of positive charges towards the interface, and favours a possible capture of electrons from the accumulation layer by trapped holes via a tunnelling mechanism. Figure 8 shows the kinetics of both types of defect. The interface states increase rapidly and saturate after about 15 mn, while the concentration of positive charges slowly decreases over a time period of 15 h without any saturation effect. Moreover, about $4-5 \times 10^{11}$ interface states/cm² are created, while only $\sim 1.5 \times 10^{11}$ positive charges/cm² are annihilated during the warm-up at room temperature. The ratio of the interface states created per annihilated hole is suspiciously greater than unity, which was the highest ratio ever reported in earlier studies [13]. From this experiment, we conclude that the trapped hole and interface state behaviors are not linked during the warm-up as the damage proceeds. We suggest that the interface states, created by hydrogen-related species diffusion during the stress, increase during warm-up due to a further accumulation at the interface of these species previously created in the bulk oxide, or at the anode by the injected electrons. On the contrary, the positive charges, created by

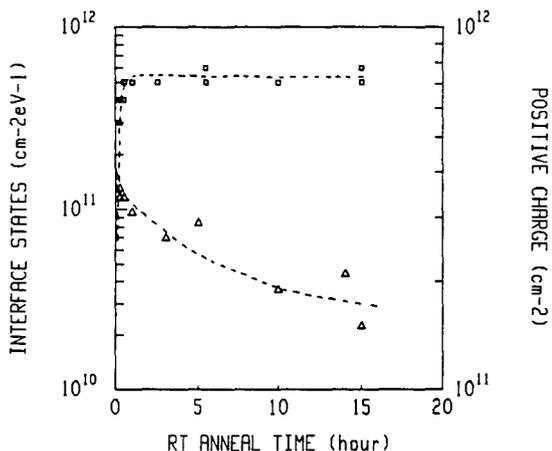


Fig. 8. Time-evolution of the positive charge (triangles) and interface states (squares) during a warm-up at room temperature. Gate voltage during the warm-up is 0 V, leading the *n*-MOS capacitors in accumulation (lines are guides only). Interface state data are from DLTS, and positive charge data are from high frequency CV (mid-gap voltage shifts).

impact ionization during the stress period, slowly anneal during warm-up without interface state creation.

6. Conclusion

In conclusion, we report clear evidence of the temperature-independent behavior of positive charge formation at the Si-SiO₂ interface under low-fluence (lower than 10⁻³ C/cm²) and high-field electron injections through the oxide. This is consistent with creation caused by impact ionization in SiO₂. On the contrary, interface state creation is dominated by a “trap creation” mechanism due to hydrogen-related species diffusion, and no trapped hole-electron recombination mechanism seems to be dominant. Moreover, a “trap transformation” process, by which trapped holes transform into interface states during the warm-up of the damaged samples, is shown to be ineffective in our samples.

Acknowledgements

We are grateful to many colleagues for stimulating collaborations and suggestions during the course of

this work: M. Jourdain, G. Salace (Univ. de Reims), R. Bouchakour (ENST, Paris), D. Goguenheim (ISEM, Toulon). DV wishes to thank D. J. DiMaria (IBM, Yorktown) for supplying the results of his experiments, and for helpful comments. This work was partly supported by the Groupement des Circuits Intégrés Silicium from the Centre National de la Recherche Scientifique, and from the Ministère de la Technologie et de l'Espace. This paper, which reviews our latest results, was presented at the *Characterization and Growth of Thin Dielectrics Workshop*, organized by the National Microelectronics Research Center (NMRC) in Cork, Ireland, in October 1992, in the frame of the ECC ESPRIT-APBB research program. We thank the organizers for having given to us the opportunity to present our results.

References

- [1] D. J. DiMaria, D. Arnold and E. Cartier, Impact ionization and positive charge formation in silicon dioxide films on silicon, *Applied Physics Letters*, 60 (1992) 2118; also *J. Applied Physics* (in press).
- [2] D. Arnold, E. Cartier and D. J. DiMaria, Acoustic-phonon runaway and impact ionization by hot electrons in silicon dioxide, *Physical Review*, B 45 (1992) 1477.
- [3] F. R. McFeely, E. Cartier, L. J. Terminello, A. Santoni and M. V. Fischetti, Soft X-ray-induced core-level photoemission as a probe of hot-electron dynamics in SiO₂, *Physical Review Letters*, 65 (1990) 1937.
- [4] E. Cartier and F. R. McFeely, Hot-electron dynamics in SiO₂ studied by soft X-ray-induced core-level photoemission, *Physical Review*, B 44 (1991) 10689.
- [5] D. J. DiMaria, T. N. Theis, J. R. Kirthley, F. L. Pesavanto, D. W. Dong and S. D. Brorson, Electron heating in silicon dioxide and off-stoichiometric silicon dioxide films, *J. Applied Physics*, 57 (1985) 1214.
- [6] S. D. Brorson, D. J. DiMaria, M. V. Fischetti, F. L. Pesavanto, P. M. Solomon and D. W. Dong, Direct measurement of the energy distribution of hot electrons in silicon dioxide, *J. Applied Physics*, 58 (1985) 130.
- [7] Z. A. Weinberg and M. V. Fischetti, Investigation of the SiO₂ induced substrate current in silicon field-effect-transistors, *J. Applied Physics*, 57 (1985) 443.
- [8] S. K. Lai, Interface trap generation in silicon dioxide when electrons are captured by trapped holes, *J. Applied Physics*, 54 (1983) 2540.
- [9] D. J. DiMaria, The relationship of trapping and trap creation in silicon dioxide films to hot carrier degradation

- of Si MOSFETs, in W. Eccleston and M. Uren (eds), *Insulating Films on Semiconductors 1991*, Adam Hilger, Bristol, 1991, p. 65.
- [10] C. S. Jenq, PhD dissertation, Princeton University, 1977 (unpublished, available from University Microfilms International, PO Box 1764, Ann Arbor, MI 48106, USA; brief description in ref. 16).
- [11] S. T. Chang, J. K. Wu and S. A. Lyon, Amphoteric defects at the Si-SiO₂ interface, *Applied Physics Letters*, 48 (1986) 662.
- [12] D. Vuillaume, D. Goguenheim and J. C. Bourgoin, Nature of the defects generated by electric field stress at the Si-SiO₂ interface, *Applied Physics Letters*, 58 (1991) 490.
- [13] G. Hu and W. C. Johnson, Relationship between trapped holes and interface states in MOS capacitors, *Applied Physics Letters*, 36 (1980) 590.
- [14] R. Castagne and A. Vapaille, Description of the SiO₂-Si interface properties by means of very low frequency MOS capacitance measurements, *Surface Science*, 28 (1971) 557.
- [15] M. Schulz and N. M. Johnson, Transient capacitance measurements of hole emission from interface states in MOS structures, *Applied Physics Letters*, 31 (1977) 662.
- [16] M. Kuhn, A quasi-static technique for MOS C-V and surface state measurements, *Solid State Electronics*, 13 (1970) 873.
- [17] D. Vuillaume and J. C. Bourgoin, Characterization of Si-SiO₂ interface states: comparison between transient capacitance and conductance techniques, *J. Applied Physics*, 58 (1985) 2077.
- [18] D. Vuillaume, J. C. Bourgoin and M. Lannoo, Oxide traps in Si-SiO₂ structures characterized by tunnel emission with deep level transient spectroscopy, *Physical Review*, B 34 (1986) 1171.
- [19] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS Physics and Technology*, Wiley, New York, 1982, Chap. 6.
- [20] M. Schulz and E. Klausmann, Transient capacitance measurements of interface states on the intentionally contaminated Si-SiO₂ interface, *Applied Physics*, 18 (1979) 169.
- [21] D. Vuillaume, A. Mir, R. Bouchakour, M. Jourdain, A. El-Hdiy and G. Salace, Generation of Si-SiO₂ interface states by high electric field stress from low (100 K) to high (450 K) temperatures, *J. Applied Physics*, 73 (1993) 277.
- [22] H. Lakhdari, D. Vuillaume and J. C. Bourgoin, Spatial and energetical distribution of Si-SiO₂ near interface states, *Physical Review*, B 38 (1988) 13124.
- [23] D. Vuillaume, H. Lakhdari, J. C. Bourgoin, R. Bouchakour, M. Jourdain, Study of spatial and energetical behavior of slow Si-SiO₂ interface states by tunnel-DLTS under Fowler-Nordheim degradation, in S. T. Pantelides and G. Lucovsky (eds), *SiO₂ and its interfaces: Mat. Res. Soc. Symposium Proc.*, MRS, Pittsburgh (1988), vol. 105, 235.
- [24] S. K. Lai and D. R. Young, Effects of avalanche injection of electrons into silicon dioxide — generation of fast and slow interface states, *J. Applied Physics*, 52 (1981) 6231.
- [25] M. V. Fischetti, Generation of positive charge in silicon dioxide during avalanche and tunnel electron injection, *J. Applied Physics*, 57 (1985) 2860.
- [26] M. V. Fischetti, R. Gastaldi, F. Maggioni and A. Modelli, Slow and fast states induced by hot electrons at the Si-SiO₂ interface, *J. Applied Physics*, 53 (1982) 3136.
- [27] D. Vuillaume, Nature of the mechanism of interface state creation on electrically stressed metal-oxide-semiconductor structures, *Applied Physics Letters*, 59 (1991) 3118.
- [28] S. Rigo, Silica films on silicon, in G. Barbotin and A. Vapaille (eds), *Instabilities in Silicon Devices*, North-Holland, Amsterdam, 1986, vol. 1, 31-32.
- [29] D. L. Griscom, Diffusion of radiolytic molecular hydrogen as a mechanism for the post-irradiation buildup of interface states in SiO₂ on Si structures, *J. Applied Physics*, 58 (1985) 2524.
- [30] B. J. Fishbein, J. T. Watt and D. J. Plummer, Time-resolved annealing of interface traps in polysilicon gate metal-oxide-silicon capacitors, *J. Electrochemical Society*, 134 (1987) 674.
- [31] S. T. Chang and S. A. Lyon, Location of positive charge trapped near the Si-SiO₂ interface at low temperature, *Applied Physics Letters*, 48 (1986) 136.
- [32] E. A. Eklund, F. R. McFeely and E. Cartier, Breakdown of the semiclassical description of hot-electron dynamics in SiO₂, *Physical Review Letters*, 69 (1992) 1407.
- [33] D. J. DiMaria, private communication.
- [34] D. A. Buchanan and D. J. DiMaria, Interface and bulk trap generation in metal-oxide-semiconductor capacitors, *J. Applied Physics*, 67 (1990) 7439.