



HAL
open science

Contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium

Younes Lamrani

► **To cite this version:**

Younes Lamrani. Contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT: . tel-00009567

HAL Id: tel-00009567

<https://theses.hal.science/tel-00009567>

Submitted on 22 Jun 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Préparée au
Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes
LAAS - CNRS

En vue de l'obtention du
Doctorat de l'Université Paul SABATIER - Toulouse III

Discipline : Microélectronique

par
Younes LAMRANI

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
ET À LA SIMULATION DE LA DIFFUSION
ANORMALE DU BORE DANS LE SILICIUM

Date de soutenance : le 23 Mars 2005

Commission d'examen :

Rapporteurs	A. HALIMAOUI
	B. PICHAUD
Examineurs	F. OLIVIÈ
	J. BOULMER
	D. ALQUIER
Invitée	E. LAMPIN
Directeurs de thèse	F. CRISTIANO
	G. BEN ASSAYAG

CONTRIBUTION
À L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
ET À LA SIMULATION
DE LA DIFFUSION ANORMALE
DU BORE DANS LE SILICIUM

Younes LAMRANI

A mes chers parents

A mes frères et sœurs

Avant propos

Ce travail de thèse commencé en octobre 2001, a été effectué au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du Centre National de la Recherche Scientifique (Laas-Cnrs), et tout précisément au sein du groupe Technologies des Micro et Nano structures (Tmn).

En premier lieu, je tiens à remercier Messieurs Jean Claude Laprie et Malik Ghallab, Directeurs de recherche au Laas, qui se sont succédé à la direction du laboratoire, pour m'y avoir accueilli.

J'aimerais adresser ma profonde gratitude à Fuccio, mon directeur de thèse. Sa disponibilité, sa générosité et sa patience ont fortement contribué à mener à bien nos travaux et à faire de mes années de thèse une période agréable et enrichissante (Grazie mille !!!!!). Je tiens à remercier aussi Monsieur Gérard Ben-Assayag, pour sa bonne humeur et son aide dans la dernière ligne droite de cette thèse (il n'y a pas mil façons de faire, . . .).

Et c'est avec beaucoup de plaisir que je souhaite remercier à présent tous les membres du Laas-Cnrs et du Cemes-Cnrs que j'ai côtoyé au cours de ces années et tout particulièrement :

- ◆ *Monsieur Alain Claverie, notre grande personnalité scientifique à qui je souhaite un bon rétablissement. Reviens vite Alain ! Le Cemes a besoin de toi,*
- ◆ *Mesdemoiselles Delphine Chassing, Caroline Bonafes et Madame Bernadette de Mauduit, et surtout la sympathique Marzia. Merci mil fois pour votre gentillesse et votre bonne humeur,*
- ◆ *Messieurs P. Calvo, N. Cherkashin et H. Coffin les thésards, et surtout les bons footballeurs du Cemes,*
- ◆ *Madame Evelyne Lampin pour m'avoir très bien accueilli à l'Jemn de Lille. Merci infiniment Evelyne pour toute l'aide apportée dans la partie simulation,*

- ◆ *Monsieur Benjamin Colombeau pour son soutien moral, sa grande disponibilité et les nombreuses discussions Ted.*
- ◆ *Monsieur Claude Armand pour les mille et une analyses Sims. Merci aussi pour les conversations politiques et culturelles que nous avons eues.*
- ◆ *Messieurs Emanuel Scheid et Laurent Bouscayrol pour leur aide fournie dans la partie expérimentale.*
- ◆ *François Olivié, mon responsable de Dea pour sa gentillesse et sa sympathie. Mes remerciements les plus sincères Monsieur le président du jury.*
- ◆ *Mes collègues de bureau: Irina, Julie, Marie-Laure, David le « pirate », Benoît, les deux Laurent et William. Merci pour l'ambiance, à la fois joyeuse et calme dans le bureau 9A.*

Je ne saurais, enfin, oublier mes amis et collègues Simo (l'casawi), Fouad et Abdel (les deux r'ittilates), avec lesquels j'ai passé des moments à jamais gravés dans ma mémoire. Merci pour tous les fous rires que nous avons eus, ainsi que pour votre soutien pendant ces années de thèses. Je tiens à remercier aussi tous mes amis rencontrés à Toulouse: Adil, Mohamed (Goldorak), Et Hach, Eliane, Moughit, Amar (korma)...

Je réserve ces dernières lignes à ma très chère famille. Mes parents qui m'ont toujours fait confiance et soutenu. Je prie Dieu qu'ils se rétablissent le plus vite possible. Mes frères et sœurs à qui je témoigne tout le respect et l'amour qu'ils méritent.

« *Travailler* c'est œuvrer à réaliser une parcelle du rêve qui vous fut attribuée quand naquit ce rêve, le plus ancien de la terre. Et vivre en harmonie avec le travail, c'est en vérité aimer la vie »

« Et comment pourriez-vous vous élever au dessus de vos jours et de vos nuits, si vous ne brisiez pas les chaînes que vous avez vous-même, à l'aube de votre esprit, attachées autour de votre midi ? En vérité, ce que vous appelez *liberté* est la plus solide de ces chaînes, même si ses maillons qui brillent au soleil éblouissent vos yeux. Et qu'est ce que la liberté, sinon des fragments de vous-même que vous cherchez à écarter ? . . . »

« Votre âme est souvent le théâtre de combats où le jugement de votre *raison* livre bataille contre l'appétit de votre *passion* . . . Votre raison et votre passion sont le gouvernail et les voiles de votre âme navigante. Si votre gouvernail venait à se briser ou vos voiles à se déchirer, vous ne seriez qu'un navire emporté au gré des vents et des courants ou à jamais ancré entre ciel et mer . . . »

« Parle-nous de *l'enseignement*. Et il répondit : nul homme ne peut vous révéler quoi que ce soit qui ne sommeille déjà dans l'aube de votre connaissance . . . »

« Votre *ami* est la réponse à vos besoins. Il est votre champ dont les semailles sont amour et la moisson, reconnaissance . . . »

« *La religion* n'est-elle pas dans toute réflexion et toute action sans être ni réflexion ni action . . . ? Qui peut séparer sa foi de ses fonctions, ou sa croyance de ses occupations ? Qui peut étaler ses heures devant lui en disant : celles-ci je les consacre à Dieu et celles-là je les réserve pour moi ; ceci est pour mon âme et cela pour mon corps ? . . . Votre vie quotidienne est votre temple et votre religion . . . »

Khlil Gibran

« *Le Prophète* »

Table des matières

Introduction Générale	1
1 Défauts d'Implantation Ionique et la Diffusion dans le Silicium	3
Introduction	3
1.1 Jonctions Ultra minces : Impératif et Problématique	4
1.1.1 Phénomènes Physiques Limitant le Développement de la Technologie Submicronique	4
1.1.2 Réalisation de Jonctions Ultra minces Par Implantation Ionique	8
1.2 Défauts d'Implantation Ionique	14
1.2.1 Défauts Ponctuels	14
1.2.2 Défauts Étendus	21
1.3 Diffusion Anormale du Bore	26
1.3.1 TED : Description et Caractéristiques	26
1.3.2 Théorie de la Diffusion	28
Conclusion	34
Bibliographie	35
2 Protocole Expérimental et Moyens de Caractérisation de la TED	41
Introduction	41
2.1 Préparations des Échantillons	41
2.1.1 Élaboration des substrats par CVD	41
2.1.2 Traitement Thermique	43
2.2 Caractérisation des Échantillons	45
2.2.1 Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires	45
2.2.2 Microscopie Électronique en Transmission	53
2.3 Méthode d'Évaluation de la TED	55
2.3.1 Principe	55
2.3.2 Modèle Mathématique : Implémentation et Validation	58

2.4	Modèle Physique de l'Évolution Thermique des Défauts Étendus	63
2.4.1	Description du Modèle Physique	63
2.4.2	Énergie de formation	64
	Conclusion	68
	Bibliographie	69
3	Étude Expérimentale de la TED	73
	Introduction	73
3.1	Implantation Directe	74
3.1.1	Détails Expérimentaux	74
3.1.2	Étude Phénoménologique de la TED	79
3.1.3	Relation TED-Défauts Étendus	84
3.1.4	Effet de la Surface	94
3.2	Implantation dans des Substrats Préamorphisés	99
3.2.1	Détails Expérimentaux	99
3.2.2	Étude Phénoménologique de la TED	102
3.2.3	Relation TED-Défauts Étendus	106
3.2.4	Effet de la Surface	110
	Conclusion	114
	Bibliographie	115
4	Simulateur d'Évolution Temporelle des Défauts : Amélioration, Optimisation et Applications	119
	Introduction	119
4.1	Amélioration et Optimisation du Simulateur	120
4.1.1	Profil temps-température et la TED	120
4.1.2	Optimisation du Simulateur	125
4.2	Applications du Modèle Physique	133
4.2.1	Simulation de Profils Recuits de Bore	133
4.2.2	Effet des Pré recuits sur la TED	137
4.2.3	Les Défauts Étendus et les Anomalies d'Activation	142
	Conclusion	150
	Bibliographie	151
	Conclusion Générale	155

Introduction Générale

Depuis l'invention du premier circuit intégré en 1958 par Jack Kelby, les progrès de la microélectronique ont été considérables. La manifestation la plus claire de cet avancement technologique est l'omniprésence des technologies numériques sans fil. Pour que l'information, et notamment l'image, soit à portée de main, pour tous, partout et n'importe quand, de nouveaux moyens de communication et de traitement devront être déployés. Le caractère nomade des nouvelles applications implique que des prouesses technologiques soient encore accomplies, en particulier en ce qui concerne la miniaturisation des circuits et de leurs éléments constitutifs comme les transistors MOS entre autres. La réduction continue des dimensions latérales et verticales de ces transistors, conduit aujourd'hui à une situation où les tailles réalisées se rapprochent des dimensions limites de fonctionnement de ces dispositifs. On parle dans ces conditions de "MOS ultime".

Les jonctions source/drain p^+/n que l'on souhaite de plus en plus minces et très dopées, suscitent encore et toujours l'intérêt de la communauté des microélectroniciens. L'élaboration de ces jonctions s'effectue principalement par implantation ionique (directe, ou dans des substrats préamorphisés) d'atomes de Bore. Il s'agit aujourd'hui de la technique la plus fiable, et la moins coûteuse. Elle permet entre autre, le contrôle précis de la profondeur et de la quantité des dopants introduits. Cependant, cette technique nécessite un recuit thermique pour l'activation électrique du dopant. Durant ce recuit le Bore, dopant de type p par excellence, présente un comportement complexe, qui se traduit par une diffusion accélérée et transitoire (ou TED pour l'acronyme anglais de Transient Enhanced Diffusion). Cette diffusion anormale du Bore est considérée comme l'un des facteurs les plus handicapants dans la course à la miniaturisation. C'est pourquoi, la compréhension des mécanismes régissant la TED constitue la clé de voûte pour réduire encore et encore la taille des composants électroniques.

Il est important de noter que la réalisation des composants microélectroniques nécessite actuellement un nombre considérable d'étapes technologiques, ce

qui induit en contrepartie un nombre important de possibilités d'erreur lors des choix des conditions expérimentales. Ceci impose l'utilisation de logiciels de simulation de plus en plus perfectionnés et suffisamment fiables permettant l'optimisation des paramètres essentiels à la réalisation des composants. Dès lors, il ne suffit pas de comprendre seulement les mécanismes de la TED, mais il devient primordial de savoir la simuler et ceci quelles que soient les conditions expérimentales.

Les travaux entrepris au cours de cette thèse, et qui s'inscrivent dans le cadre du projet européen IST/FRENDTECH, visent à apporter une contribution à la fois, à l'étude expérimentale et à la simulation de la TED. C'est ainsi que le premier chapitre a été consacré à la problématique et aux impératifs qui entourent la fabrication des jonctions minces. Nous y avons présenté également le phénomène de la TED ainsi que les défauts étendus qui se forment après l'étape d'implantation ionique.

Au cours du second chapitre, nous avons décrit le protocole expérimental que nous avons utilisé tout au long de la thèse pour étudier d'une manière systématique et rigoureuse le phénomène de la diffusion anormale du Bore. Nous avons exposé au cours de ce chapitre une méthode mathématique pour l'extraction de l'amplitude de l'accélération de la diffusion, ainsi que la version originale du modèle physique décrivant l'évolution des défauts étendus au cours du recuit thermique.

Les résultats de notre étude expérimentale de la TED, seront présentés dans le troisième chapitre, au cours duquel, nous allons étudier suivant les différentes conditions expérimentales d'implantation ionique (amorphisante ou non) et de recuit thermique, l'évolution de la TED et sa relation avec la croissance des défauts étendus (petits clusters, $\{113\}$ et boucles de dislocation). Dans cette même partie de la thèse, nous examinerons aussi l'effet de la surface du substrat et de sa proximité de la région de défauts, sur l'évolution de la TED.

Nous avons utilisé, au cours du quatrième chapitre, l'ensemble de nos résultats expérimentaux pour améliorer et optimiser le modèle physique permettant de prédire l'évolution de la TED ainsi que la formation et la croissance des défauts étendus. Enfin, nous avons utilisé la version optimisée de ce modèle pour des simulations prédictives de la diffusion du Bore et pour d'autres applications qui nous ont permis de comprendre des phénomènes physiques, qui ont lieu dans des conditions expérimentales d'intérêt technologique.

Chapitre 1

Défauts d'Implantation Ionique et la Diffusion dans le Silicium

Introduction

La diminution constante de la taille des transistors MOS, constitue l'un des défis majeurs que doit relever l'industrie microélectronique dans l'avenir. En effet, la réduction d'échelle des cellules de base d'un circuit intégré se heurte à l'apparition de nouveaux phénomènes physiques perturbant le bon fonctionnement des dispositifs. De tels phénomènes peuvent être atténués par une meilleure maîtrise des différentes étapes technologiques présentes lors de la fabrication du circuit intégré.

Au cours de ce chapitre, nous allons dans un premier temps, exposer les différents phénomènes physiques limitant une très haute densité d'intégration, pour mettre en évidence la nécessité des jonctions ultra minces. Dans un deuxième temps, nous présenterons les problèmes rencontrés lors de la réalisation de ces jonctions par implantation ionique (méthode de dopage la plus répandue). Nous mettrons, ainsi, l'accent sur les défauts ponctuels et étendus qui apparaissent après l'étape d'implantation ionique. Par la suite, nous évoquerons le devenir de ces défauts étendus et leur évolution au cours du recuit thermique.

Enfin, on présentera quelques études pionnières issues de la littérature, qui ont révélé l'existence d'une diffusion anormale du Bore, et quelques unes de ses caractéristiques.

1.1 Jonctions Ultra minces : Impératif et Problématique

L'électronique grand public propose aujourd'hui des systèmes toujours plus compacts, autonomes, rapides et multi fonctionnels. En effet, les temps de réponse sont abaissés de plus de 30% à chaque nouvelle génération technologiques, alors que les performances des microprocesseurs sont doublées tous les deux ans. Cette évolution incessante se base sur les prévisions de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) [ITRS,02] (voir tableau 1.1). Les objectifs fixés par l'ITRS se fondent en grande partie, sur la fabrication et le développement de transistors MOS aux dimensions de plus en plus réduites. Cependant, cette réduction d'échelle se heurte à l'apparition de nouveaux phénomènes physiques perturbant gravement le fonctionnement des dispositifs : c'est le cas, par exemple de l'ensemble de phénomènes physiques connus sous le nom de "effet de canal court". C'est en examinant ces phénomènes parasites que nous allons souligner la nécessité des jonctions ultra minces et la problématique qui en découle.

1.1.1 Phénomènes Physiques Limitant le Développement de la Technologie Submicronique

Effets de Canal Court

Une très haute densité d'intégration accompagnée d'un contrôle précis des performances, passe par une réduction des dimensions latérales et longitudinales des MOSFET (cf. figure 1.1). En effet pour maintenir un champ électrique constant dans la structure, il faut diminuer les dimensions et la tension d'alimentation, tout en augmentant les niveaux des dopages d'un même facteur [Dennard,74].

À mesure que la longueur du canal est réduite, les extensions W_S et W_D (côté canal) des zones de charge d'espace des jonctions source et drain deviennent de plus en plus comparables à la longueur du canal. La distribution du potentiel le long du canal, dépend maintenant à la fois du champ vertical \vec{E}_x , contrôlé par la tension de grille, mais aussi du champ longitudinal \vec{E}_y , fixé par la tension de drain. En d'autres termes, la distribution du potentiel est bidimensionnelle pour des transistors à canaux courts, l'approximation classique faite $\vec{E}_x \gg \vec{E}_y$ n'étant plus valable [Sze,81]. Cette dépendance bidimensionnelle du potentiel le long d'un canal court a, entre autres, les conséquences suivantes [Sze,98] :

Year of Production	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
DRAM ½ Pitch (nm)	130	115	100	90	80	70	65
MPU/ASIC ½ Pitch (nm)	150	130	107	90	80	70	65
MPU Printed Gate Length (nm)	90	75	65	53	45	40	35
MPU Physical Gate Length (nm)	65	53	45	37	32	28	25
Drain extension X_j (nm) [G]	27-45	22-36	19-31	15-25	13-22	12-19	10-17
Maximum drain extension sheet resistance (PMOS) (Ω/sq) [H]	400	460	550	660	770	830	760
Extension lateral abruptness (nm/decade) [I]	7.2	5.8	5	4.1	3.5	3.1	2.8
Contact X_j (nm) [J]	48-95	39-78	33-66	27-45	24-47	21-42	18-37
Sidewall spacer thickness (nm) extension structure [K]	48-95	39-78	33-66	27-45	24-47	21-42	18-37
Spacer thickness, elevated contact [L]	—	—	—	15-25	22	12-19	10-17
Maximum silicon consumption (nm) [N]	23-46	19-38	16-32	13-26	11-23	10-20	9-18
Silicide thickness (nm) [O]	35.8	29.2	24.8	20.4	17.6	15.4	13.8
Contact silicide sheet R_s (Ω/sq) [P]	4.2	5.1	6.1	7.4	8.5	9.7	10.9
Contact maximum resistivity ($10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$) [Q]	4.10	3.20	2.70	2.10	1.80	1.60	1.10
Gate electrode thickness [R]	65-130	53-106	45-90	37-74	32-64	30-60	25-50
Active poly doping for 25% depletion allowance (cm^{-3}) [S]	9.2 E19	9.2 E19	1.14 E20	1.50 E20	1.66 E20	1.66 E20	1.87 E20
Average gate electrode sheet R_s (Ω/sq) [T]	5	5	5	5	5	5	5
Channel concentration for $W_{\text{depletion}} < 1/4L_{\text{eff}}$ (cm^{-3}) [U]	4.0 E18	6.0 E18	8.0 E18	1.1 E19	1.4 E19	1.6 E19	2.3 E19

TAB. 1.1 - Extrait de l'édition 2002 des tables de l'ITRS. Les zones peu ombrées correspondent à des solutions connues mais non optimisées pour la production. Les zones fortement ombrées désignent une inconnue technologique.

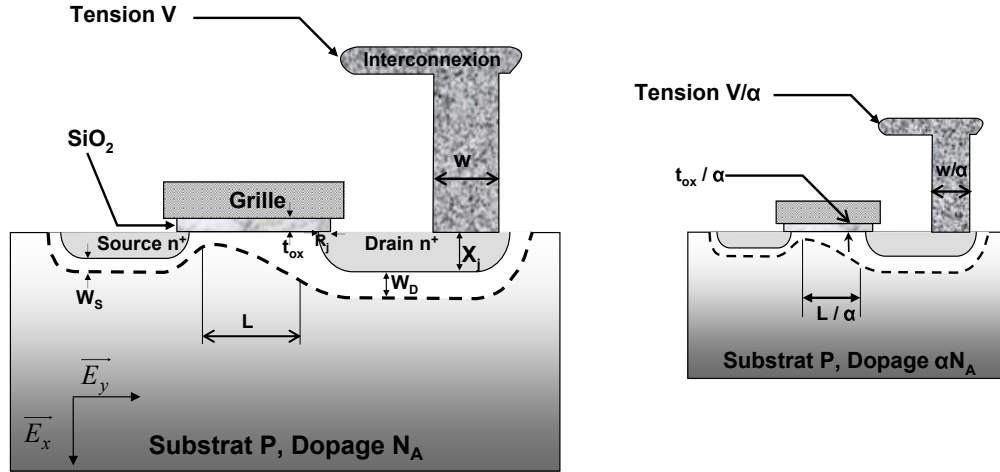


FIG. 1.1 – Représentation schématique de la réduction d'échelle d'un facteur α pour un transistor NMOS.

- une dégradation du contrôle par tension de seuil de la commutation du transistor, la charge dans le canal n'étant plus totalement dépendante de la seule grille : une partie est maintenant contrôlée par la source et le drain,
- une dépendance de la tension de seuil de la longueur du canal : on observe une chute rapide de la valeur absolue de la tension de seuil qui tend vers zéro pour les transistors fortement submicroniques,
- l'apparition du phénomène de perçage (punch-through ou recouvrement des zones de charge d'espace des caissons source et drain) pour des polarisations de drain suffisamment élevées, permettant la circulation d'un courant important dans le transistor en l'absence de tout contrôle de la grille. Ce courant empêche l'établissement du régime normal de saturation : le courant de drain ne cesse de croître. Le perçage peut empêcher le passage à l'état bloqué du transistor. En outre, cette augmentation du courant se traduit par une augmentation de la consommation statique et de la puissance dissipée. Le phénomène de perçage sera d'autant plus probable que la source et le drain sont proches, soit d'autant plus que la longueur du canal sera réduite.

Ce sont ces divers phénomènes apparaissant avec la réduction de la longueur du canal, qui sont communément qualifiés d'effets de canal court. La

réalisation de transistors fortement submicroniques requiert donc de limiter au maximum l'influence sur le canal de la source et du drain. Pour ce faire, il faut réduire la profondeur X_j des jonctions source et drain de manière à réduire l'empiètement de l'incursion latérale R_j (voir figure 1.1) sur le canal des deux caissons. La réduction de la longueur du canal conduit inévitablement à une augmentation des deux champs verticaux et longitudinaux, qui sont responsables à leur tour de l'apparition d'autres phénomènes parasites.

Le courant de Fuite de Drain induit par la Grille (GIDL)

Ce courant de fuite (GIDL : Gate Induced Drain Leakage) s'observe principalement pour [Chan,87] :

- ◆ des épaisseurs d'oxyde de grille inférieures à 100 Å,
- ◆ de faibles polarisations de la grille,
- ◆ de fortes polarisations du drain.

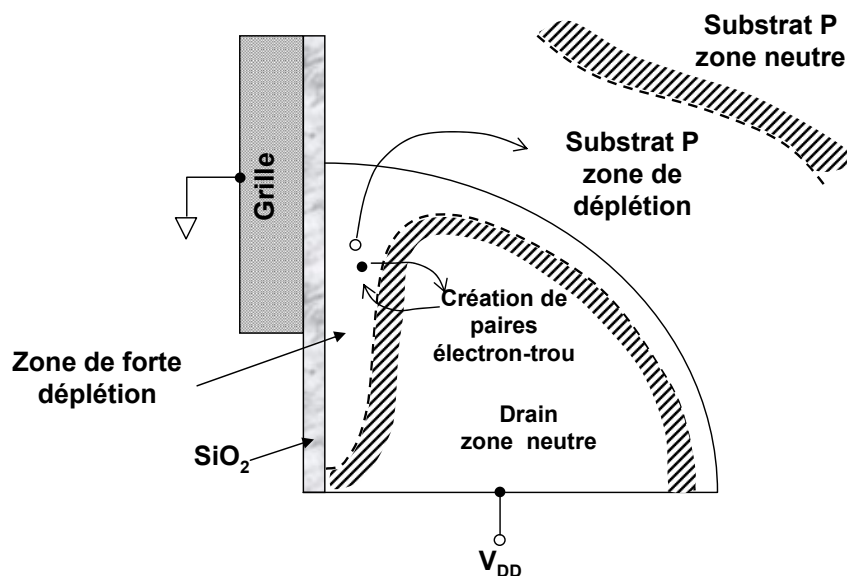


FIG. 1.2 – Mécanisme de formation du courant de fuite GIDL dans la zone de recouvrement grille drain.

Lorsque ces conditions sont réunies, le champ vertical est suffisamment intense pour former une région de déplétion dans la zone de recouvrement grille-drain. Et comme le montre la figure 1.2, on peut avoir dans cette région,

une création de paires électron-trou et l'apparition d'un effet tunnel bande à bande. Le courant de fuite ainsi induit, est susceptible d'augmenter le courant à l'état bloqué des transistors MOS, et ce d'autant plus que leur région de recouvrement grille-drain sera fortement dopée. La réduction de la profondeur X_j des jonctions source drain permet de limiter ce phénomène, la taille de cette région de forte déplétion étant minimisée.

Dégradation par Porteurs Chauds

Pour des transistors submicroniques même le champ longitudinal connaît une augmentation. Un champ aussi élevé peut fournir aux porteurs du canal l'énergie nécessaire pour franchir la barrière $Si - SiO_2$ ($\simeq 3eV$ pour les électrons et $\simeq 4eV$ pour les trous), on parle alors de porteurs chauds. Ces porteurs injectés, très énergétiques, créent des défauts et des charges fixes dans l'oxyde et participent donc au vieillissement accéléré du composant.

Chaque charge injectée dans l'oxyde contribue à augmenter la tension de seuil et rend plus délicat le contrôle de la commutation par la grille. L'injection de porteurs chauds se fait principalement par un mécanisme en chaîne d'ionisation par impact à travers la jonction drain-substrat [Sze,98]. Pour abaisser au maximum ce champ longitudinal, on crée une jonction intermédiaire entre le canal et la jonction du drain. Ces jonctions dites ultra minces, permettent de diminuer l'incursion latérale des caissons, et d'augmenter la longueur effective du canal (celle contrôlée par la grille).

L'obtention de jonctions ultra minces constitue donc dans tous les cas, un impératif pour la réduction en taille des transistors MOS submicroniques mais aussi un défi technologique majeur pour les technologues.

1.1.2 Réalisation de Jonctions Ultra minces Par Implantation Ionique

L'intérêt que l'on porte à la réalisation des jonctions source/drain ne concerne pas les jonctions n^+/p car l'arsenic a une masse atomique importante et sa longueur de pénétration reste faible à des énergies d'implantation de quelques keV . Sa faible diffusivité et sa solubilité limite importante en font un candidat sérieux pour atteindre les forts niveaux de dopage indiqués par l'ITRS [ITRS,02].

Par contre ces conditions sont loin d'être remplies pour les jonctions p^+/n . C'est le Bore qui parmi l'ensemble des dopants de type p , présente le meilleur compromis. Sa faible énergie d'ionisation et son importante solubilité limite

compensent sa faible masse atomique qui requiert cependant des implantations à des énergies inférieures à 1 keV.

Pour les raisons que nous avons indiquées ci-dessus, nous nous sommes donc intéressés aux techniques de réalisation de ces jonctions ultra minces p^+/n pour lesquelles l'implantation ionique est habituellement employée.

En effet, parmi toutes les techniques possibles d'introduction d'impuretés, c'est l'implantation ionique qui, encore aujourd'hui, reste la plus utilisée car la mieux maîtrisée. Elle a pris le pas sur les procédés de dopage chimique (diffusion, épitaxie, ...). En effet, l'implantation ionique a entre autres avantages [Favennec,93] :

- une excellente reproductibilité et homogénéité,
- un contrôle précis de la distribution des impuretés implantées dans le matériau par le simple contrôle de l'énergie du faisceau d'ions implantés,
- une excellente résolution en surface (inférieure au micromètre carré) mais aussi en profondeur (quelques dizaines de nanomètres) par le contrôle (focalisation, énergie, ...) du faisceau d'ions implantés. Ces propriétés permettent un haut degré d'intégration des composants,
- de dépasser la solubilité limite dans le matériau de l'impureté introduite. Ce qui n'est pas le cas des méthodes de diffusion et d'épitaxie,
- un large choix de masques d'implantation : SiO_2 , Si_3N_4 , résine photosensible, etc.. Notons la possibilité d'ajuster la tension de seuil à travers une fine couche d'oxyde, le composant restant passivé,
- d'utiliser le même équipement, qui peut d'ailleurs être automatisé, pour introduire une large variété d'impuretés.

Le principe de l'implantation ionique repose sur le bombardement de la cible par des ions pratiquement monocinétiques accélérés par un champ électrique. Pour sélectionner un type d'ion dopant, on utilise la séparation de masse par tri magnétique, ce qui présente l'avantage d'avoir une grande pureté élémentaire du faisceau. Lors de leur pénétration dans le substrat, les ions perdent progressivement leur énergie par interaction avec les noyaux et les électrons de la cible pour finir par s'immobiliser à une distance moyenne R_p de la surface, dit parcours projeté. Ces interactions sont de deux types : nucléaires dans le cas de collision avec un atome du substrat et électroniques s'il s'agit d'interaction coulombiennes avec les électrons de ces atomes.

Deux stratégies sont suivies pour la réalisation de jonctions minces par implantation ionique. La première consiste à implanter directement le Bore dans le substrat de Silicium cristallin. La seconde utilise une étape de pré-

amorphisation du substrat, également par bombardement ionique avec des ions électriquement neutres (Ge^+ , Sn^+ , Si^+), avant l'implantation du Bore dans le substrat.

Implantation Directe du Bore dans un Substrat Cristallin

L'implantation ionique directe consiste à bombarder un substrat cristallin, généralement de Silicium, uniquement par des ions accélérés de Bore pour former la jonction ultramince. Les ions de Bore sont distribués après l'implantation suivant l'énergie, la dose et la température du substrat. Cependant, cette implantation directe du Bore présente des inconvénients qui limitent ses atouts pour la fabrication des jonctions ultra minces p^+/n . Le principal désavantage lors de l'implantation est le phénomène de canalisation.

Ce phénomène se produit lorsque le faisceau d'ions incidents coïncide avec les directions cristallines de bas indice du substrat. Le long de ces canaux cristallins, l'ion ne subit aucun choc nucléaire et subit un freinage électronique moins important en raison de la faible densité électronique dans ces canaux. Sur la figure 1.3 sont schématisés les directions privilégiées de canalisation pour une structure diamant (Si). On citera par ordre d'importance les directions $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, et $\langle 100 \rangle$ respectivement. Expérimentalement, le phénomène de canalisation se traduit par une pénétration deux à cinq fois supérieure à celle obtenue pour une cible amorphe empêchant la formation de jonctions ultra minces. Cette pénétration est d'autant plus importante que la taille et la masse de l'ion implanté sont faibles. C'est le cas du Bore qui est un ion léger de petit rayon atomique.

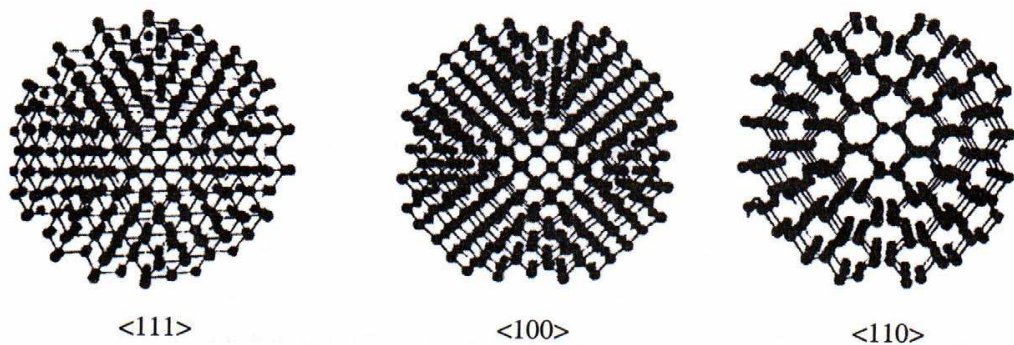


FIG. 1.3 – Schématisation des canaux cristallins selon les directions : $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$.

Parmi les solutions proposées pour s'affranchir de ce phénomène de ca-

nalisation il est possible d'orienter le substrat à implanter de telle façon que les ions incidents ne "voient" plus ces canaux cristallins et arrivent donc sous un angle d'incidence non nul. Pour les substrats de Silicium, on utilise deux angles d'inclinaison : Angle de "tilt" (7° en général), et l'angle de "twist" (valeur communément utilisée : 30°) (voir la figure 1.4). Avec cette orientation les canaux apparaissent plus ou moins obstrués et par suite, la canalisation est limitée, mais en aucun cas, supprimée. En effet, même si les ions incidents pénètrent dans un matériau apparemment amorphe, ils peuvent être très vite déviés vers une des directions cristallines. Ceci explique l'apparition de queues de canalisation dans les profils de concentration du Bore malgré ces précautions. De plus, le choix de ces angles de tilt et de twist, dépend de l'espèce implantée, de son énergie et de la direction cristalline de la surface substrat. Ce qui rend leur mise en œuvre des plus délicates.

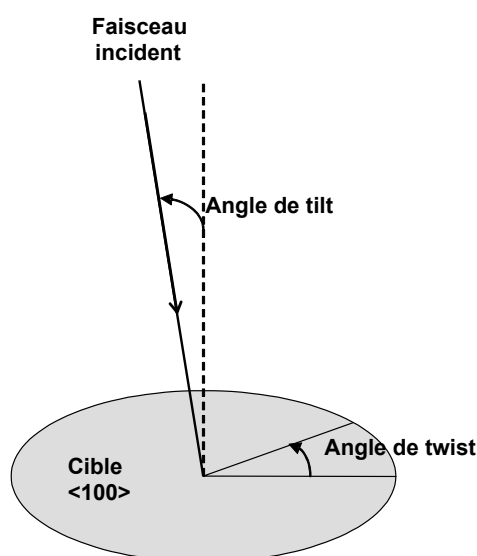


FIG. 1.4 – Schéma de représentation des angles de "tilt" et de "twist" .

Pour limiter l'impact de la canalisation du Bore il est indispensable d'utiliser des implantations à basse énergie, afin de réduire au maximum la pénétration du Bore. Par basse énergie, on entend actuellement des valeurs de quelques centaines d'eV. Même si une telle approche est déjà intéressante, sa combinaison avec une étape de préamorphisation apporte des avantages supplémentaires, et constitue une approche très prometteuse.

Implantation du Bore dans un substrat préamorphisé

Cette étape de préamorphisation consiste à "casser" la structure cristalline du substrat, afin de le rendre amorphe et d'éliminer ainsi les effets de canalisation. Pour ce faire, on bombarde le substrat de Silicium, avant l'implantation du Bore, avec des ions lourds de même structure électronique externe que le Silicium.

Au cours de cette première implantation et à partir d'une dose seuil d'implantation ionique, dite dose minimale d'amorphisation, il y a formation d'une couche amorphe enterrée dans le cristal à une profondeur qui dépend de la masse et de l'énergie de l'ion implanté. Pour des doses supérieures, la couche amorphe va s'élargir vers la profondeur et vers la surface. Si la dose est suffisante cette couche amorphe va déboucher en surface, on parle alors de couche amorphe continue. La transition cristal-amorphe s'effectue, après agglomération d'un certain nombre de défauts d'irradiation, lorsque la concentration de défauts dépasse une valeur critique. Le cristal relaxe alors vers une phase amorphe énergétiquement plus favorable.

Le Bore est ensuite implanté, après cette phase de préamorphisation. La canalisation est alors considérablement atténuée, pour peu que la couche amorphe continue soit d'épaisseur suffisante par rapport au R_p dans les conditions d'implantation du Bore. Vient alors une étape de recuit, obligatoire pour recristalliser la couche amorphe et redistribuer les atomes de Bore dans les sites substitutionnels. Effectivement, pour des recuits à basse température (entre 500 °C et 700°C), la couche amorphe se recristallise. La recristallisation se produit par le déplacement plan de l'interface amorphe/cristal suivant l'ordre cristallographique du substrat vers la surface. Ce qui aboutit à une croissance dite par épitaxie en phase solide [O'Mara,90].

Ainsi, l'étape de préamorphisation présente comme principaux avantages :

- des profils de concentration abrupts pour le Bore par une réduction considérable de la canalisation (voir figure 1.5),
- une meilleure activation électrique du dopant lors de la recristallisation par épitaxie en phase solide de la couche amorphe. En effet, en cas de recristallisation à basse température, les niveaux d'activation dépassent largement la valeur de la solubilité limite du Bore même à haute température [Landi,87] .

En conclusion, même s'il existe d'autres techniques de fabrication des jonctions ultra minces comme par exemple l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou encore le dépôt en phase vapeur (CVD), aucune de ces méthodes

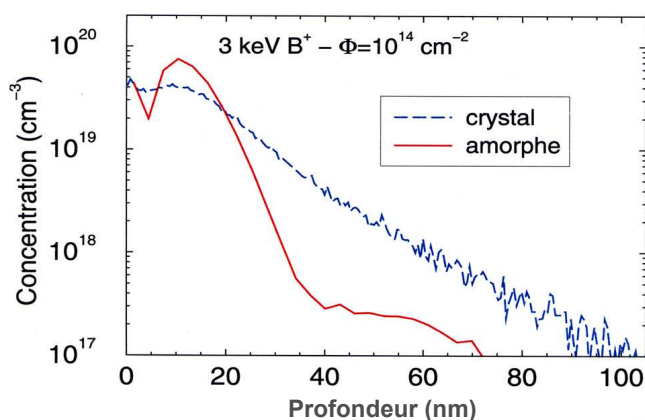


FIG. 1.5 – Mise en évidence de l'atténuation du phénomène de canalisation dans la cas d'une préamorphisation : implantation du Bore à (3keV , 10¹⁴ cm⁻²) [Alquier,98].

ne peuvent, pour le moment, rivaliser avec l'implantation ionique. Cependant des problèmes subsistent, l'implantation ionique elle même présentant deux limites physiques considérables :

Création de défauts : l'implantation ionique engendre par collisions la formation d'une quantité considérable de défauts ponctuels. Au cours du recuit thermique nécessaire soit pour l'activation du dopant soit pour l'épitaxie en phase solide, ces défauts se re-combinent en formant des défauts étendus ou encore donnent avec les atomes du dopant des agglomérats. Lorsque de plus ces défauts étendus sont situés dans la zone de charge d'espace de la jonction, ils altèrent de manière importante les propriétés électriques de la jonction,

Diffusion anormale du Bore : lorsqu'ils sont formés, ces défauts étendus sont à l'origine d'un autre effet physique dit diffusion accélérée et transitoire des dopants (ou TED pour "Transient Enhanced Diffusion"). Et effectivement en présence de ces défauts la diffusion du Bore est accélérée d'un facteur qui s'étend de quelques unités jusqu'à 10⁷ fois sa valeur dans le matériau pur.

C'est au cours des deux prochaines parties de ce chapitre que nous essayerons de décrire ces deux phénomènes physiques avec plus de détails.

1.2 Défauts d'Implantation Ionique

1.2.1 Défauts Ponctuels

Classiquement, dans le réseau périodique des semi-conducteurs en général et du Silicium en particulier, on rencontre plusieurs types de défauts ponctuels. Les plus connus sont la lacune V et l'auto interstitiel I, qu'on appelle couramment l'interstitiel. Depuis plusieurs années ces défauts ont fait l'objet de nombreuses recherches et ont généré une abondante littérature scientifique. L'intérêt de la communauté scientifique pour ces défauts ponctuels et leurs propriétés physiques provient du rôle capital qu'ils jouent dans la diffusion des dopants. En effet, ils sont présents au cours de plusieurs étapes technologiques de fabrication en microélectronique (surtout au cours de l'étape d'implantation ionique) et diffusent très rapidement.

Terminologie

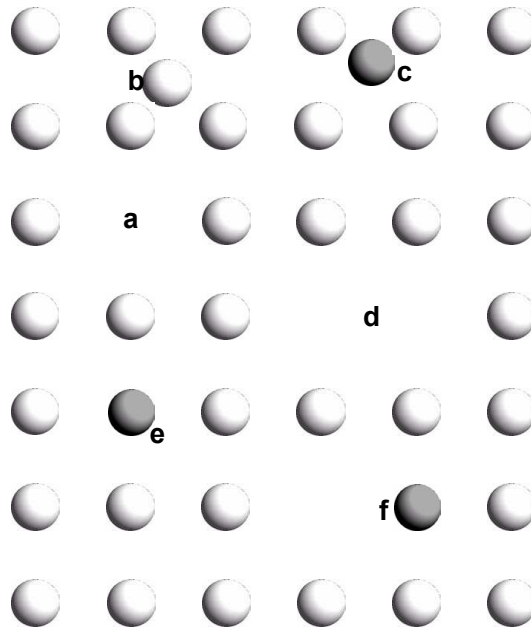


FIG. 1.6 – Défauts ponctuels élémentaires dans les semiconducteurs du groupe IV : (a) lacune ; (b) auto interstitiel ; (c) impureté interstitielle ; (d) bilacune ; (e) impureté en site substitutionnel ; (f) paire lacune impureté en site substitutionnel .

Le terme défaut désigne toute rupture de la périodicité du réseau ou de la structure. Si maintenant la rupture de la périodicité du réseau induite par un défaut a un caractère restreint (une ou quelques positions atomiques), on parlera alors de défaut ponctuel. Les défauts ponctuels usuels correspondent aux situations suivantes [Lannoo,83] :

- Un atome quitte une position du réseau laissant un site vacant, la lacune,
- Un atome est placé en dehors des positions normales du réseau : on parle d'interstitiel. Si cet atome est un atome du réseau, on parlera d'auto-interstitiel et d'impureté interstitielle dans le cas contraire,
- Une impureté occupe un site substitutionnel, c'est le cas de l'atome dopant.

Les défauts sont dits intrinsèques s'ils ne mettent pas en jeu d'atomes étrangers au réseau. Sinon, on parle de défauts extrinsèques. Rappelons que selon Fahey et al les mécanismes de diffusion nécessitent la présence de défauts ponctuels natifs [Fahey,89], une migration par échange inter atomique étant énergétiquement peu probable.

Les défauts du réseau et de l'impureté peuvent s'associer pour former des complexes ; les plus simples sont des paires : association de deux lacunes pour former une bi lacune ; association d'une lacune et d'une impureté en sites proches voisins (paire de Frenkel) ; association de deux impuretés en sites proches voisins. Quelques exemples de défauts ponctuels élémentaires sont reportés sur la figure 1.6.

Concentration à l'Équilibre et Coefficient de Diffusion

L'expression générale de la concentration à l'équilibre C_X du défaut ponctuel X est donnée par [Fahey,89] :

$$C_X = N_0 \cdot \theta_X \cdot \exp\left(\frac{S_X^f}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{-H_X^f}{kT}\right) \quad (1.1)$$

X est soit I, pour les interstitiels soit V pour les lacunes. Et où k est la constante de Boltzmann, N_0 le nombre de sites disponibles dans le réseau cristallin par unité de volume, H_X^f est l'enthalpie de formation, S_X^f est l'entropie de formation et θ_X est le nombre de degrés de liberté du défaut dans le site cristallin.

le coefficient de diffusion peut être exprimé par [Baraff,84] :

$$D_X = g_X \cdot a^2 \cdot \nu_X \cdot \exp\left(\frac{S_X^m}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{-H_X^m}{kT}\right) \quad (1.2)$$

Où g_X est un facteur géométrique qui dépend de la structure cristalline ($g_X = 1/4$ pour les atomes de Silicium interstitiels et $g_X = 1/8$ pour les lacunes). a est le paramètre de maille ($a = 0.54nm$) et ν_X est la fréquence de vibration due à l'agitation thermique. S_X^m et H_X^m sont l'entropie et l'enthalpie de migration, respectivement.

La détermination expérimentale de l'entropie et de l'enthalpie de formation et de migration des interstitiels et des lacunes, est encore un défi scientifique majeur. Dans cette partie nous allons nous appuyer sur une étude de Shao et al [Shao,03] pour présenter les résultats de plusieurs groupes de recherches qui ont étudié à l'aide de différentes méthodes les propriétés thermodynamiques et de transport des défauts ponctuels natifs.

Sur les figures 1.7 et 1.8 nous présentons un récapitulatif des résultats expérimentaux concernant respectivement la concentration à l'équilibre des interstitiels et des lacunes.

La figure 1.9 quant à elle, rassemble les résultats expérimentaux concernant la diffusivité des lacunes et des interstitiels obtenus par différents groupes de recherche.

Comme le montre ces trois figures, il existe une grande dispersion entre les résultats expérimentaux de la concentration et de la diffusivité des défauts ponctuels. Pour essayer de comprendre ces différences, prenons le cas de la détermination de la concentration à l'équilibre des interstitiels. Pour faire ce genre d'études il existe plusieurs méthodes expérimentales. Zimmermann et al [Zimmermann,92] ont employé une technique utilisant la diffusion du platine (Pt), alors que Bracht et al [Bracht,95] ont utilisé la diffusion du zinc (Zn) mais avec un dispositif expérimental totalement différent. Quant à Wijaranakula [Wijaranakula,92], il s'est servi d'une méthode dont le principe est l'accélération (OED), ou le ralentissement (ORD), de la diffusion par oxydation (OED pour Oxydation Enhanced Diffusion, et ORD pour Oxydation Retarded Diffusion). Cette grande variété des méthodes expérimentale, est la principale cause de la dispersion entre les différents résultats expérimentaux de la concentration et de la diffusivité des défauts ponctuels.

Cependant, dans la plupart des cas, les phénomènes physiques étudiés dépendent de façon univoque du produit $D_i \cdot C_i^*$. Et quoique les valeurs de la diffusivité et de la concentration à l'équilibre des défauts ponctuels ne sont pas connus avec exactitude, le produit $D_i \cdot C_i^*$ a été déterminé avec plus

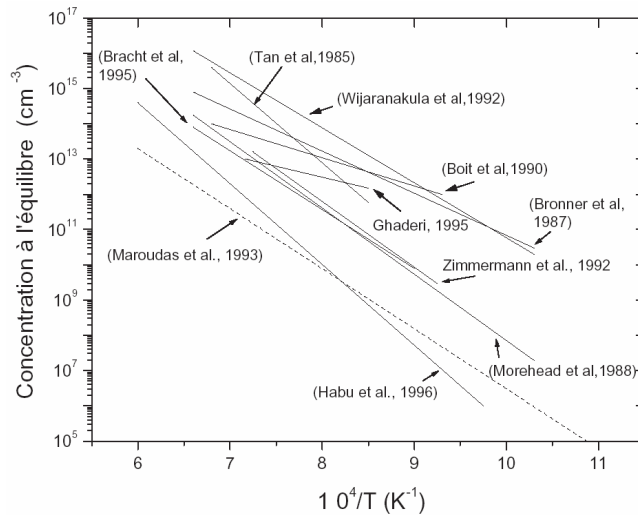


FIG. 1.7 – La concentration à l'équilibre des interstitiels. Les tracés avec des lignes continues sont déterminés expérimentalement (cf : [Bracht,95]; [Tan,85]; [Wijaranakula,92]; [Boit,90]; [Bronner,87]; [Ghaderi,95]; [Zimmermann,92]; [Morehead,88]; [Habu,96]), et le tracé discontinu correspond à un calcul théorique (cf : [Maroudas,93]).

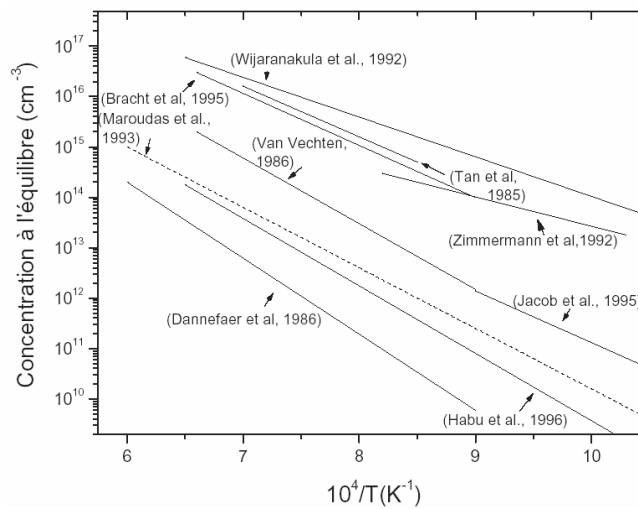


FIG. 1.8 – La concentration à l'équilibre des lacunes. Les tracés avec des lignes continues sont déterminés expérimentalement (cf : [Bracht,95]; [Tan,85]; [Wijaranakula,92]; [Zimmermann,92]; [Habu,96]; [van Vechten,87]; [Jacob,95]; [Dannefaer,86]), et le tracé avec une ligne discontinu correspond à un calcul théorique (cf : [Maroudas,93]).

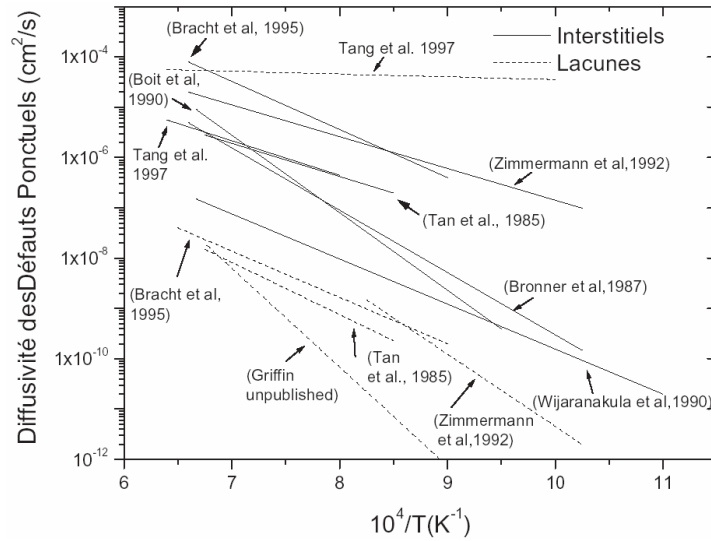


FIG. 1.9 – La diffusivité des interstitiels et des lacunes en fonction de la température (cf : [Bracht,95]; [Tan,85]; [Boit,90]; [Bronner,87]; [Zimmermann,92]; [Tang,97]; [Griffin,94]; [Wijaranakula,90]).

de précision. En effet, Gösele et al [Gösele,96] ont pu calculer $D_i C_i^*$ par deux méthodes expérimentales et ont obtenu des résultats très cohérents. Dans ce manuscrit nous avons utilisé les valeurs utilisées par Cowern et al [Cowern1,99] :

$$D_i C_i^* = 2 \cdot 10^{24} \cdot \exp\left(\frac{-4,52eV}{kT}\right) \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Toutes ces difficultés de calcul de la concentration et de la diffusivité des défauts ponctuels, nous donnent une idée de la complexité du problème de la diffusion. Sans compter que de plus, ces défauts peuvent former des agglomérats plus complexes qui participent eux aussi activement à la diffusion des dopants.

Défauts Ponctuels après Implantation Ionique

Comme nous l'avons vu précédemment, l'implantation ionique engendre l'injection dans le matériau des défauts supplémentaires à ceux présents à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas des cibles semiconductrices, ce sont les interactions nucléaires qui génèrent des défauts ponctuels dans le substrat. Deux mécanismes sont donc responsables de l'injection de défauts ponctuels : l'impact direct de l'ion incident et le développement des cascades de collision.

Pour générer des défauts dans le Silicium il faut extraire un atome de son site du réseau cristallin. Pour cela il faut lui fournir une énergie seuil qui est de 15 eV pour le Silicium monocristallin. Cette énergie est fournie par l'ion incident qui transfère une partie de son énergie cinétique à l'atome. Si ce transfert est supérieur à 15 eV l'atome de Silicium quitte son site et se retrouve en position interstitielle en laissant une lacune derrière lui. La paire I-V ainsi créée est appelée paire de Frenkel. Tant que l'énergie de l'atome déplacé reste suffisante pour qu'il y ait à nouveau déplacement d'un atome voisin, le phénomène perdure et une cascade de collision apparaît pour ne s'interrompre que lorsque le dernier atome déplacé, a une énergie inférieure à l'énergie seuil de déplacement.

Une cascade de déplacements a une durée moyenne d'une dizaine de picoseconde. Pendant le temps de relaxation de la cascade de collision, la majorité des paires Frenkel vont se recombinaison pour ne laisser survivre dans le matériau au repos, après le processus d'implantation, qu'une petite fraction des défauts initialement créés. Cette probabilité de recombinaison est fonction de la distance qui sépare un interstitiel et une lacune, de la température et du nombre de pièges présents pour les défauts ponctuels. Par conséquent, le nombre de ces défauts ponctuels restant après implantation ionique dépendra des conditions de l'implantation, telles que la masse de l'ion implanté, l'énergie d'implantation, la dose, la température de la cible et le courant d'implantation.

Dans le cas des implantations non-amorphisantes, en raison du recul des atomes du réseau cristallin lors du processus de collisions successives, on retrouve le profil d'interstitiels situé plus loin que celui des lacunes. Au cours des premiers instants du recuit et même à basse température, une majorité des lacunes et des interstitiels vont se recombinaison. Dans la simulation de la diffusion, il faut considérer le bilan net des défauts, en ne conservant que les interstitiels et les lacunes ayant résisté aux recombinaisons directes. Ainsi, pour des implantations à faibles énergies et à faibles doses, pratiquement tous les interstitiels et les lacunes vont se re-combiner car le recul des atomes du réseau cristallin est faible et la longueur de diffusion des impuretés est supérieure à leur distance moyenne. Au bilan, il ne survit alors que les impuretés dopantes en sites interstitiels. En prenant place dans des sites substitutionnels lors du recuit d'activation, ces impuretés dopantes vont créer via le mécanisme du kick-out, de nouveaux interstitiels. C'est ce qu'on appelle le modèle "+1" [Giles,91], qui implique que dans le cas d'implantation d'ions légers, les profils du dopant et des interstitiels sont pratiquement coïncidant (voir figure 1.10).

Dans le cas d'implantations amorphisantes, on distingue deux régions :

- **région de la couche amorphe**, qui après l'épitaxie en phase solide va recristalliser. La progression de la SPE laissera une concentration de défauts similaire à celle à l'équilibre thermodynamique. Par conséquent, il n'y aura ni excès d'interstitiels ni excès de lacune,
- **région de la couche cristalline**, c'est-à-dire à partir de l'interface cristal/amorphe l'excès net de défauts d'interstitiels est équivalent à la différence entre le nombre d'interstitiels et celui des lacunes (voir figure 1.10).

Finalement, après implantation ionique, que la couche soit amorphe ou non, on est toujours en présence d'un excès d'atomes de Silicium interstitiels. Au cours du recuit d'activation, ces derniers peuvent se regrouper pour former des défauts étendus que nous allons décrire maintenant.

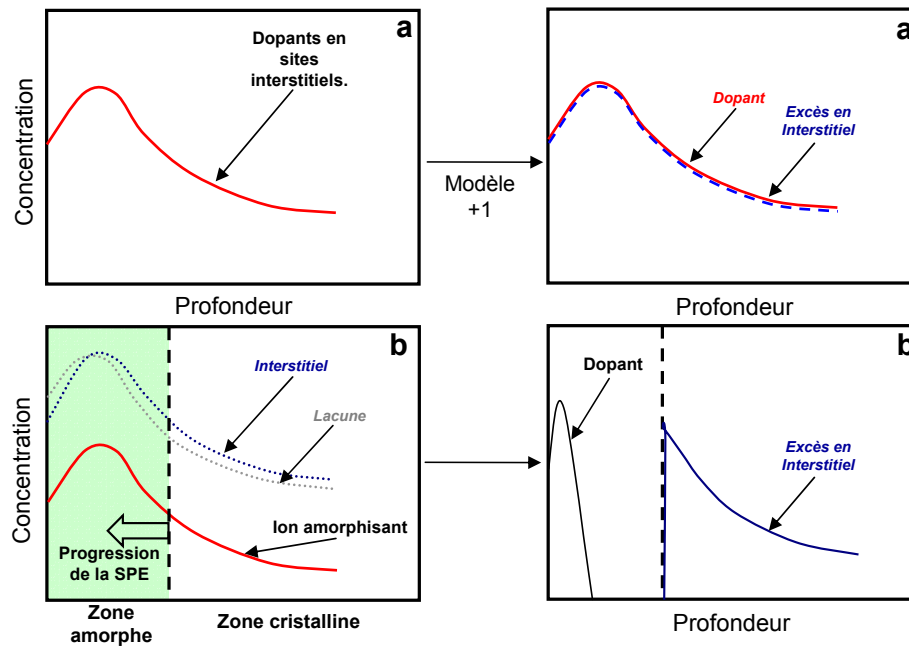


FIG. 1.10 – Schéma de principe du calcul de l'excès des défauts ponctuels, dans le cas d'une implantation directe (a) et dans le cas d'une implantation amorphisante (b).

1.2.2 Défauts Étendus

C'est au cours du recuit thermique d'activation et de guérison des dommages de l'implantation ionique, que les défauts ponctuels se regroupent par genre pour former des agglomérats. Dans le cas d'agglomérats de type interstitiels (qui se forment dans les conditions de nos études) on distingue trois grandes familles : les petits clusters d'interstitiel, les défauts $\{113\}$ et les boucles de dislocation. Dans cette partie, nous essaierons de présenter la structure de chacun de ces défauts étendus ainsi que leur évolution au cours du recuit thermique.

Structure

PETITS CLUSTERS D'INTERSTITIELS : Ce sont des agglomérats formés d'au moins deux atomes et au plus de quelques dizaines d'atomes de Silicium interstitiel. À cause de leur faible taille, leur détection par microscopie à transmission électronique est difficile et la connaissance de leur structure cristallographique est très imparfaite. Cependant, des études basées sur la spectroscopie transitoire des niveaux profondes (DLTS) ainsi que sur la photoluminescence (PL) permettent d'avancer que la structure cristallographique de ces petits clusters d'interstitiel est très différente de celle (planaire) des défauts $\{113\}$ [Coffa,00].

DÉFAUTS $\{113\}$: Connus sous le nom de "rodlike defects" dans la communauté des microscopistes. Ils ont été observés pour la première fois il y a quelques décennies. Les défauts $\{113\}$ sont de nature extrinsèque et comme l'indique leur nom se positionnent sur les plans $\{113\}$ et sont orientés suivant la direction $\langle 110 \rangle$, avec un vecteur de Burgers compris entre $a/25 \langle 116 \rangle$ et $a/20 \langle 116 \rangle$ [Takeda,93]. Ces défauts sont visibles sur des clichés TEM sous forme de bâtonnets. Sur la figure 1.11 chaque direction $\langle 110 \rangle$ est commune à deux plans $\{113\}$, par conséquent on trouve douze variants. Pour une plaquette (001) analysée par TEM en vue plane, les défauts qui se projettent parallèlement aux directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ (les motifs inclinés à 45° sur la figure 1.11) correspondent aux quatre variants dont la direction d'allongement est parallèle au plan de la lame. Et les huit autres variants dont la direction d'allongement est inclinée dans la lame correspondent aux défauts $\{113\}$ qui suivent la direction $[100]$ et $[010]$ (motifs horizontaux et verticaux sur la figure 1.11).

BOUCLES DE DISLOCATION : Elles se repartissent en deux catégories : les boucles circulaires dites de Frank contenues dans les plans $\{111\}$ et de

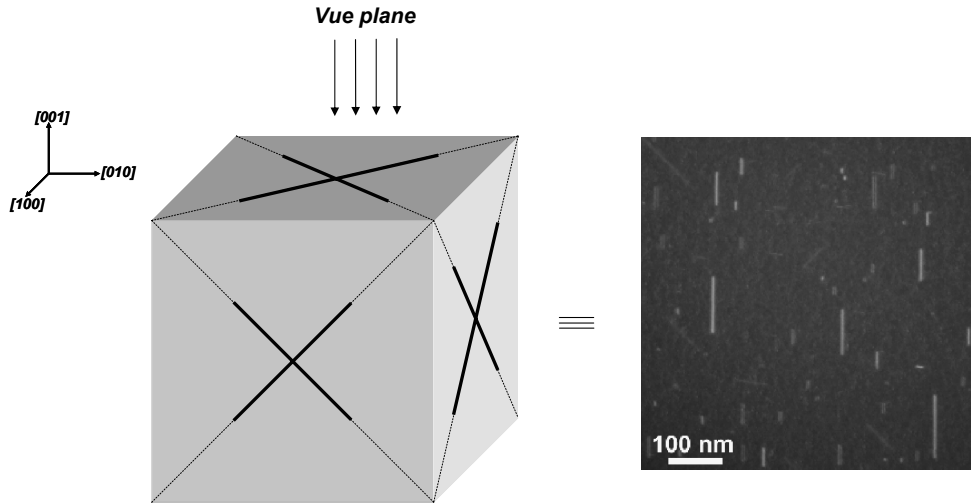


FIG. 1.11 – Représentation schématique des variants des défauts $\{113\}$ et une image TEM de défauts $\{113\}$ (4 variants visibles) prise en vue plane en axe de zone $[001]$ dans des conditions de champ sombre faisceau faible après recuit à 740°C d'une implantation de Si.

vecteur de Burgers $b = a/3 \langle 111 \rangle$. On les qualifie alors de fautes puisque b n'est pas un vecteur de translation du réseau. Le vecteur de Burgers b étant orthogonal au plan de la boucle, la dislocation partielle qui borde la faute d'empilement est de caractère purement coin. Il existe quatre variants des boucles fautes qui correspondent aux quatre plans $\{111\}$.

Les boucles parfaites allongées prismatiques, sont contenues dans deux plans proches de $\{111\}$ et de vecteur de Burgers $b = a/2 \langle 101 \rangle$ perpendiculaire à la direction d'allongement. Ces boucles sont dites parfaites car le vecteur b est un vecteur de translation du réseau. Et elles sont prismatiques parce que le vecteur b n'appartient pas au plan de la boucle. On rencontre douze variants, correspondant aux six directions d'allongement de type $\langle 110 \rangle$ chacune appartient à deux plans de type $\{111\}$.

Après cette brève description voyons comment évoluent ces défauts avec le recuit thermique.

Évolution au cours du Recuit Thermique

Ostwald Ripening et les Défauts Etendus Du point de vue expérimental, une étude rigoureuse de la cinétique d'évolution des défauts d'im-

plantation par microscopie électronique en transmission quantitative a été menée par C. Bonafos et al. ; dans cette expérience, un substrat de Silicium préamorphisé avec Ge^+ à $150keV$ et une dose de $2.10^{15} cm^{-2}$ [Bonafos,97] a été recuit à $1000^\circ C$ pendant de temps croissant de 10 à 1000s. Dans ces conditions, il a été observé que le rayon moyen des boucles fautées (FDL's) s'accroissait alors que leur densité diminuait.

De plus, dans les conditions de l'expérience, en estimant le nombre total d'atomes de Silicium interstitiels pris dans ces défauts étendus, il a été établi que ce nombre restait constant. L'évolution est dite conservative. Ce type de comportement est similaire à celui observé au début du 20ème siècle par Ostwald lors de la croissance de gouttelettes d'eau en équilibre avec leur vapeur saturante. Il est connu sous le nom de processus de maturation d'Ostwald ou "Ostwald ripening". Ce même mécanisme d'Ostwald ripening a été repris par C. Bonafos [Bonafos,97] et A. Claverie [Claverie,96] et al pour décrire la croissance de précipités dans une matrice solide.

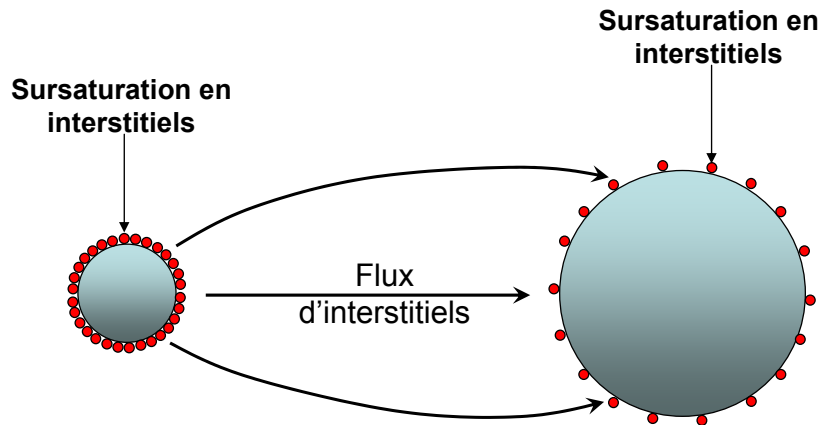


FIG. 1.12 – Représentation schématique du flux d'interstitiels des petits défauts vers les plus gros, résultant de la différence de concentration d'interstitiels en équilibre autour des défauts (la sursaturation en interstitiels en équilibre avec un défaut diminue avec sa taille).

Du point de vue théorique, le processus d'Ostwald ripening repose sur l'équation de Gibbs Thomson [Flynn,72] qui considère la relation d'équilibre entre un défaut et la sursaturation en atomes interstitiels environnante :

$$S_I = \exp\left(\frac{E_f(n)}{k \cdot T}\right) \quad (1.3)$$

Où E_f est l'énergie de formation du défaut étendu, définie comme l'éner-

gie nécessaire pour ajouter un atome de Silicium interstitiel au défaut. Cette énergie de formation, dépend à la fois de la structure cristallographique et du nombre d'interstitiels contenus dans ce défaut. Lorsque la taille du défaut augmente son énergie de formation décroît [Colombeau,01], par conséquent la sursaturation locale autour d'un "gros" défaut sera inférieure à celle entourant un petit. Ceci montre qu'un gradient de sursaturation existe entre les défauts de différentes tailles qui maintient un flux d'interstitiels des défauts de petites tailles vers ceux de grandes tailles (voir figure 1.12). Le résultat net au cours du recuit est une augmentation du rayon moyen de la population, une disparition des défauts les plus petits et donc une réduction de la densité. Il faut insister sur le fait qu'au cours du recuit thermique tous les défauts étendus, les clusters [Covern,99] les défauts {113} [Colombeau,01] ou encore les boucles fautes et parfaites [Cristiano,00] évoluent selon ce processus d'Oswald ripening. La survie de tel ou tel type de défaut dépendra de son énergie de formation et des conditions initiales.

Effet de la Surface du Substrat Dans la description précédente nous avons considéré un processus d'Oswald ripening dans un système fermé sans perte ni apport de matière au cours du recuit. Par conséquent, les défauts évoluent librement en échangeant les interstitiels entre eux. Une sursaturation en interstitiels s'instaure alors dans la région des défauts. Venezia et al [Venezia,01] et Omri et al [Omri,99] ont montré que les défauts {113} et les boucles de dislocations se dissolvaient d'autant plus rapidement que la surface était plus proche de la bande des défauts. Celle ci agit comme un piège fort, supplémentaire, pour les atomes de Silicium interstitiels.

La sursaturation, elle aussi, sera donc affectée par la proximité de la surface de la bande des défauts. Effectivement la différence de concentration en interstitiels qui existe entre la région des défauts et la surface libre, engendrera un gradient et donc un flux d'interstitiels vers la surface.

L'efficacité de piégeage de la surface dépend de la température et de l'atmosphère du recuit [Covern2,99]. Et elle peut être modélisée par la grandeur L_{surf} qui représente le libre parcours moyen d'un interstitiels provenant de la bande de défaut, avant son piégeage ou son annihilation en surface.

Sur la figure 1.13 le flux d'interstitiels vers la surface est schématisé, ainsi que la sursaturation en fonction de la profondeur : la sursaturation est maximale et à peu près constante de la bande des défauts vers le substrat, cela est dû à l'absence de pièges à interstitiels dans le matériau. Entre la bande des

défauts et la surface, la sursaturation décroît jusqu'à 0 à la distance L_{surf} au delà de la surface. Cette représentation de la répartition spatiale de la sursaturation, est utilisée par la plupart des modèles décrivant l'évolution des défauts étendus au cours d'un recuit thermique, même si aucune preuve directe de ce flux n'a été donnée jusqu'à présent.

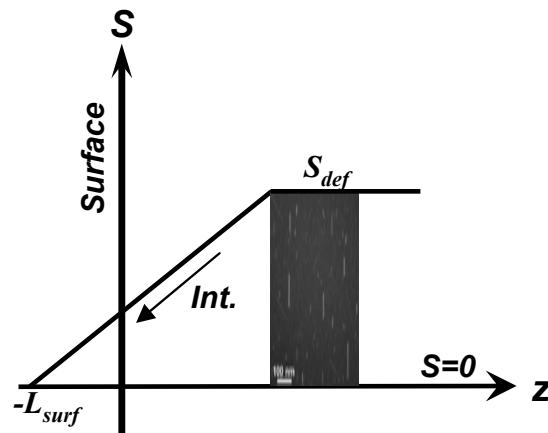


FIG. 1.13 – Schéma de principe illustrant la notion du flux d'interstitiels vers la surface.

1.3 Diffusion Anormale du Bore

1.3.1 TED : Description et Caractéristiques

Depuis les années 80, il a été observé que, suite à une étape d'implantation ionique, la diffusion du Bore était supérieure à celle connue à l'équilibre thermodynamique. De plus, cette accélération de la diffusion diminuait avec le temps de recuit. D'où le nom de diffusion accélérée et transitoire (en anglais **T**ransient **E**nhanced **D**iffusion) utilisé pour définir ce phénomène.

La figure 1.14-a montre le résultat d'un des premiers travaux de recherche qui ont étudié ce comportement [Michel,87]. L'effet transitoire est clairement perceptible en comparant les profils de diffusion au début du recuit (35min) et après des temps très longs.

Sur la figure 1.14-b, les profils de Bore sont montrés après un recuit à 950°C. On retrouve le même phénomène de TED, sauf que l'amplitude de l'accélération du phénomène est moins importante. Cette caractéristique est toujours vérifiée : lorsqu'on diminue la température du recuit, l'accélération de la diffusion augmente [Miyake,88]. Pendant plusieurs années la TED a fait l'objet d'étude de plusieurs équipes de recherche scientifique. Par exemple, Liu et al [Liu,97] ont montré un autre comportement remarquable de la TED : plus l'énergie d'implantation est importante plus le phénomène de la TED est accentué. Ce résultat suggère indirectement que la distance entre le profil implanté et la surface de la plaquette joue un rôle prépondérant en limitant la diffusion. Dans une autre étude menée par Chao et al [Chao,96] il a été observé que la durée de la TED est fonction de la dose et de l'énergie d'implantation.

La figure 1.15 quant à elle, expose les résultats d'une étude de Cowern et al. qui ont utilisé une structure contenant une couche mince de Silicium dopée Bore ("delta layer") soumise à une étape d'implantation d'ions Si^+ pour créer des défauts étendus [Cowern,90]. Sur la figure, sont montrées trois profils SIMS : le profil du delta layer de Bore conçu par MBE, et ceux mesurés après recuit à 810°C pendant 15min avec ou sans implantation ionique. La comparaison entre les trois profils, montre qu'en l'absence de défauts d'implantation ionique, la diffusion du Bore est très peu accélérée, pratiquement comparable à la diffusion à l'équilibre thermodynamique. Bien que la diffusivité du Bore à 810°C dans ce cas soit faible, la structure contenant une couche de type delta layer (i.e. avec un important gradient de concentration) a permis à ces auteurs une détection aisée de l'élargissement du profil tout en donnant aussi

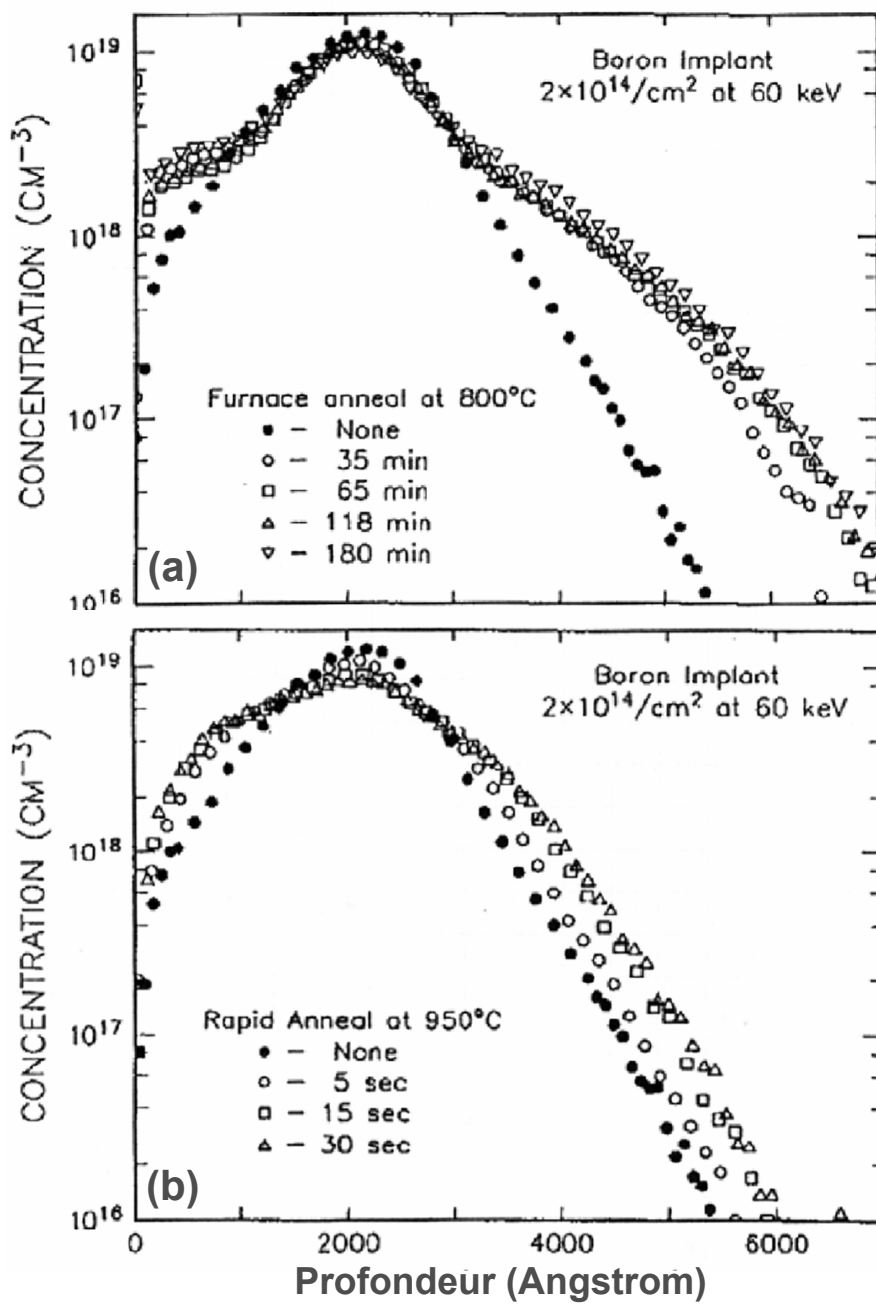


FIG. 1.14 – profils de Bore obtenus après un recuit à 800°C (a) et à 950°C en RTA (b) pour différents temps d'un substrat implanté Bore à 60keV et pour une dose de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [Michel,87].

une première évidence du rôle joué par les défauts d'implantation dans le phénomène de la TED.

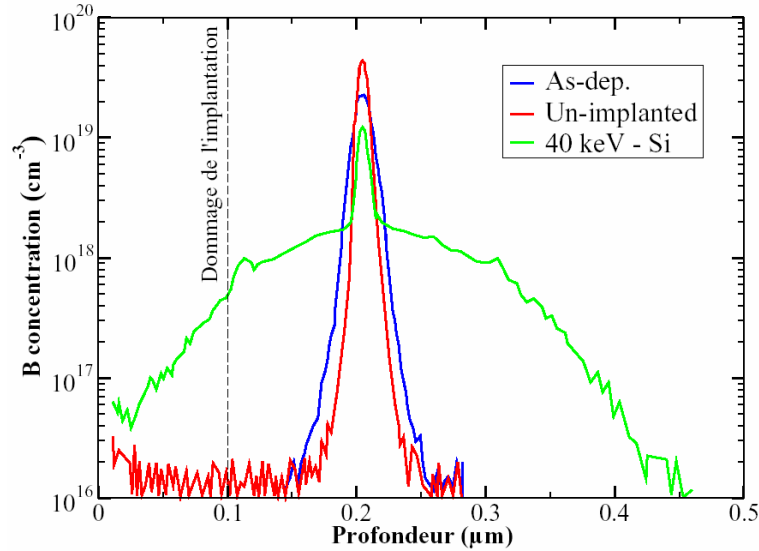


FIG. 1.15 – Delta layer de Bore déposé par la technique MBE puis recuit à 810°C pendant 15min avec ou sans réservoir d'interstitiels généré par implantation du Silicium [Covern,90].

1.3.2 Théorie de la Diffusion

Comment un atome peut-il migrer dans un réseau cristallin? C'est une question qui a suscité beaucoup de débats et d'hypothèses scientifiques. Les études ont montré par la suite que la diffusion des espèces dopantes dans les semiconducteurs tels que le Silicium, n'était possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels intrinsèques existants dans le substrat. Ces défauts, comme nous l'avons déjà vu dans le premier paragraphe, sont soit des lacunes soit des interstitiels. Cela nous mène à deux types de mécanismes élémentaires : un mécanisme lacunaire et un autre interstitiel.

Le Mécanisme Lacunaire

Sur la figure 1.16, est illustré le mécanisme lacunaire.



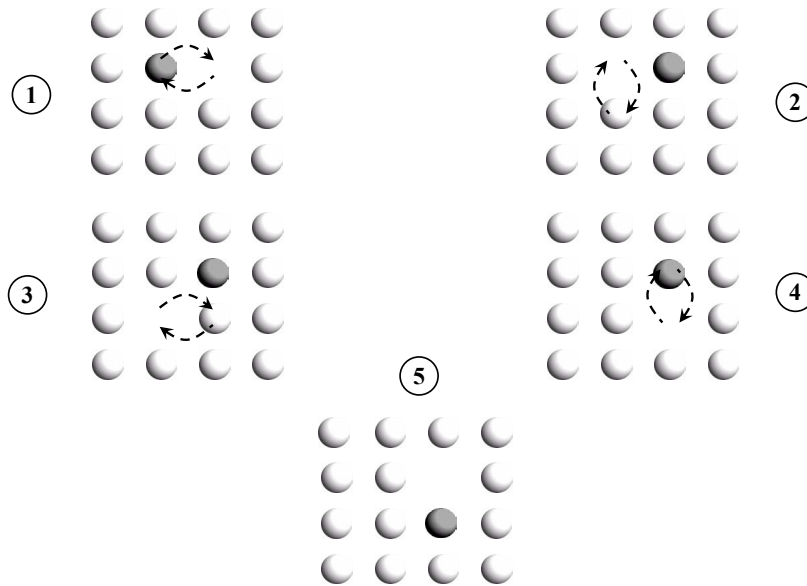


FIG. 1.16 – Représentation schématique de la diffusion de l'impureté dopante selon le mécanisme lacunaire.

L'atome dopant X ne peut diffuser que si une lacune V se présente en position de premier voisin dans le réseau cristallin. La lacune échange sa place avec l'impureté dopante, et s'éloigne du dopant en échangeant sa position avec un atome de Silicium voisin. Pour que le dopant diffuse sur une longue distance, il doit soit attendre une autre lacune pour que l'échange se renouvelle soit rester lié à la lacune V en formant un complexe dopant-lacune XV qui diffuse en tant que tel dans le réseau cristallin. Dans le cas du Silicium c'est le deuxième cas de figure qui domine. Cela est dû à la forte énergie de liaison entre la lacune et l'impureté dopante, cette lacune se déplacera le long des sites voisins pour revenir de l'autre côté du dopant et ainsi recommencer un autre cycle. Ce mécanisme permet de plus longues distances de diffusion que celui qui repose sur l'échange atomique. De plus, le flux des atomes dopants qui en résulte a le même sens que celui des lacunes.

Le Mécanisme Interstitiel

C'est un mécanisme assisté par les interstitiels. Les deux figures 1.17 et 1.18 illustrent les deux principaux mécanismes interstitiels. À savoir, le mécanisme interstitiel direct ou kick-out et le mécanisme interstitiel indirect ou par paire.



Où l'atome dopant X et l'interstitiel I forment une paire dopant-interstitiel XI . Cette paire a la faculté de migrer sur de longues distances avant de se dissocier. En revanche, le mécanisme du kick-out, a été proposé pour la première fois par Gösele et al [Gösele,79] , [Gösele,80].



Ce mécanisme repose sur l'éjection de l'atome dopant X_s hors de la maille cristalline par un interstitiel I . L'impureté dopante devient ainsi interstitielle migrante X_m . En effet, elle va diffuser pour à son tour repasser en site substitutionnel en éjectant elle aussi un atome de Silicium de son site substitutionnel.

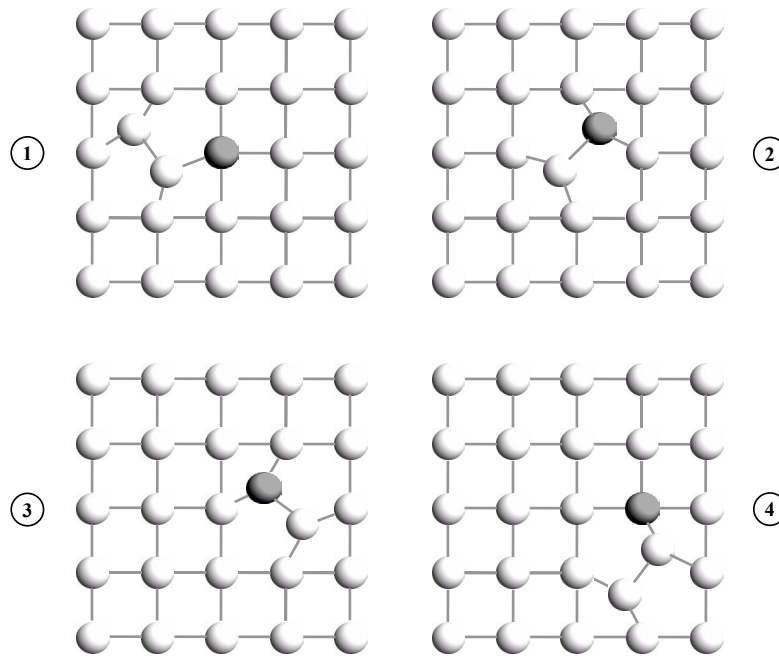


FIG. 1.17 – Schéma de principe représentant la diffusion de l'impureté dopante via le mécanisme interstitiel indirect ou par paire.

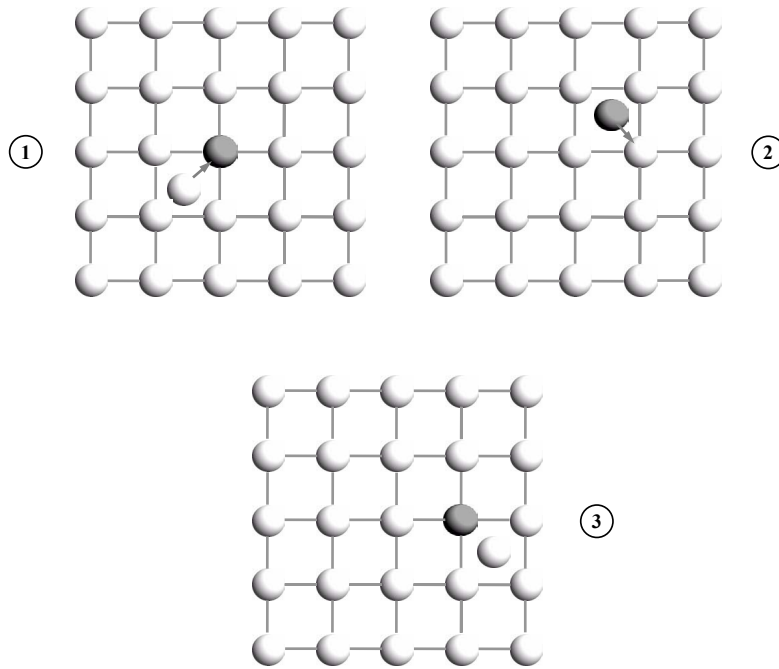


FIG. 1.18 – Schéma de principe représentant la diffusion de l'impureté dopante via le mécanisme interstitiel direct ou le Kick Out.

Diffusion Du Dopant

En réalité, un dopant A peut diffuser à la fois selon un mécanisme interstitiel et selon un mécanisme lacunaire. Si les défauts ponctuels sont exclusivement intrinsèques, le nombre de défauts ponctuels présents dans le substrat est directement déterminé par la thermodynamique ainsi que la diffusivité du dopant D_A^* qui peut être exprimée comme suit :

$$D_A^* = D_{AI}^* + D_{AV}^* \quad (1.7)$$

avec :

- D_A^* : la diffusivité à l'équilibre du dopant A,
- D_{AI}^* : la diffusivité à l'équilibre du dopant A suivant le mécanisme interstitiel,
- D_{AV}^* : la diffusivité à l'équilibre du dopant A suivant le mécanisme lacunaire.

Maintenant si les défauts ponctuels sont extrinsèques, ce qui est le cas après une implantation ionique, on parle alors de sursaturation de défauts ponctuels car la concentration de défauts est supérieure à la concentration à l'équilibre.

On dit alors que la diffusivité est *hors équilibre* mais on peut toujours l'exprimer comme la somme des diffusivités de chacune des deux contributions : interstitielle et lacunaire.

$$D_A = D_{AI} + D_{AV} = d_{AV} \cdot \frac{[AV]}{[A]} + d_{AI} \cdot \frac{[AI]}{[A]} \quad (1.8)$$

avec :

- d_{AI} et d_{AV} : les diffusivités des paires AI et AV respectivement,
 $[AI]$ et $[AV]$: les concentrations des paires AI et AV respectivement,
 $[A]$: la concentration du dopant A.

Cette expression donne la valeur instantanée de la diffusivité du dopant D_A . Dans une étude accessible de la diffusion on ne peut obtenir que la valeur moyenne de la diffusivité $\langle D_A \rangle$ sur un intervalle de temps.

$$\begin{aligned} \frac{\langle D_A \rangle}{D_A^*} &= \frac{d_{AI}}{D_{AI}^* + D_{AV}^*} \cdot \frac{\langle [AI] \rangle}{[A]} + \frac{d_{AV}}{D_{AI}^* + D_{AV}^*} \cdot \frac{\langle [AV] \rangle}{[A]} \\ &= \frac{d_{AI} \cdot \frac{[AI]^*}{[A]}}{D_{AI}^* + D_{AV}^*} \cdot \frac{\langle [AI] \rangle}{[AI]^*} + \frac{d_{AV} \cdot \frac{[AV]^*}{[A]}}{D_{AI}^* + D_{AV}^*} \cdot \frac{\langle [AV] \rangle}{[AV]^*} \\ &= \frac{D_{AI}^*}{D_{AI}^* + D_{AV}^*} \cdot \frac{\langle [AI] \rangle}{[AI]^*} + \frac{D_{AV}^*}{D_{AI}^* + D_{AV}^*} \cdot \frac{\langle [AV] \rangle}{[AV]^*} \end{aligned}$$

On introduit alors les deux paramètres fractionnels interstitiel f_I et lacunaire f_V qui traduisent la proportion de la participation de chaque mécanisme dans la diffusion du dopant ($f_I + f_V = 1$). Et en faisant l'hypothèse que la concentration du dopant est totalement diluée, on peut écrire alors :

$$\frac{\langle [AX] \rangle}{[AX]^*} = \frac{\langle [X] \rangle}{[X]^*}$$

avec X est soit I soit V [Fahey,89], on obtient alors :

$$\frac{\langle D_A \rangle}{D_A^*} = f_I \cdot \frac{\langle [I] \rangle}{[I]^*} + f_V \cdot \frac{\langle [V] \rangle}{[V]^*} \quad (1.9)$$

Des études expérimentales ont montrées que la diffusion du Bore s'effectue principalement suivant un mécanisme interstitiel [Ural,99] d'où $f_I \approx 1$, on obtient donc :

$$D_B \approx D_B^* \cdot \frac{C_i}{C_i^*} \quad (1.10)$$

avec :

$$\begin{aligned} C_i/C_i^* &= S_I & : & \text{ la sursaturation en atomes de Silicium interstitiels,} \\ D_B^* & & : & \text{ la diffusivité du Bore à l'équilibre.} \end{aligned}$$

Selon la relation 1.10 on constate bien l'équivalence entre la diffusivité effective du Bore et la sursaturation en interstitiels. On utilisera souvent, et tout au long de ce manuscrit cette équivalence soit pour analyser l'évolution de la sursaturation en interstitiel au cours du recuit thermique, soit pour discuter de l'accélération de la diffusivité du Bore après un recuit thermique d'activation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord montré la nécessité de réaliser des jonctions ultra minces, ainsi que la problématique qui en découle. Nous avons ensuite, fait l'inventaire des différents défauts issus de l'étape d'implantation ionique, indispensable à la fabrication des jonctions ultra minces.

Nous avons présenté un inventaire bibliographique concis, qui met en évidence le phénomène de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium, qui expose quelques unes de ces caractéristiques, et qui met en évidence le rôle majeur que joue les défauts d'implantation ionique sur ce phénomène. Or, ces défauts étendus évoluent thermiquement à travers un mécanisme dit d'"Ostwald ripening". Cette évolution peut être plus ou moins sensible à la proximité de la surface du substrat et a été largement étudiée par notre équipe de recherche ces dernières années. Cependant, qu'en est-il de la TED ? Suit-elle pas à pas l'évolution des défauts étendus ? Est-elle influencée par la surface du substrat ?

Dans la suite de notre manuscrit, nous essaierons d'apporter des réponses claires et détaillées à ces deux questions qui sont liées au phénomène de la TED.

Bibliographie

- [**Alquier,98**] D.ALQUIER. Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquees. (**1998**)
- [**Baraff,84**] G. Baraff and M. Schlüter. Phys. Rev. B, 30(6), p3460. (**1984**)
- [**Boit,90**] C. Boit, F. Lau, R. Sittig; Appl. Phys. A, 50, p197 (**1990**)
- [**Bonafos,97**] C. Bonafos, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag, A. Claverie, D. Alquier, A. Martinez and D. Mathiot. J. Appl. Phys. , 82(6), 2855 (**1997**)
- [**Bracht,95**] H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer; Phys. Rev. B, 52, 16542. (**1995**)
- [**Bronner,87**] G.B. Bronner, J.D. Plummer, J. Appl. Phys. 61, p5286 (**1987**)
- [**Claverie,96**] A. Claverie, C. Bonafos, D. Alquier and A. Martinez; Sol. State. Phenomena, V 47-48 , p195; (**1996**)
- [**Colombeau1,01**] B. Colombeau, F. Cristiano, J-C. Marrot, G. Ben Assayag and A. Claverie; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 669 (**2001**)
- [**Colombeau2,01**] Benjamin Colombeau; thèse présentée à l'UPS de Toulouse; (**2001**)
- [**Chan,87**] T. Y. Chan, J. Chen, P. K. Ko, and C. Hu; IEDM Tech. Gig. , p718 (**1987**)

- [**Chao,96**] H. S. Chao, P. B. Griffin, J. D. Plummer and C. S. Rafferty. Appl. Phys. Lett., 69(14), p2113 (**1996**)
- [**Coffa,00**] S.Coffa, S.Libertino and C.Spinella; Appl. Phys. Lett., 76(3), 321 (**2000**)
- [**Cowern,90**] N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen, G. F. A. van de Wall, and D. J. Gravesteijn; Phys. Rev. Lett. (65) , 19, p2434, (**1990**)
- [**Cowern1,99**] N.E.B Cowern, G. MAnnino, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. huizing, J. G. M. van Berkum, W. B. de Boer, F. Cristiano, A. Claverie and M. Jaraiz, Phy. Rev. Lett., 82 p4460, (**1999**)
- [**Cowern2,99**] N. E. B. Cowern, D. Alquier, M. Omri, A. Claverie and A. Nejim; Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B; 148, p257; (**1999**)
- [**Cristiano,00**] F. Cristiano, J. Grisolia, B. Colombeau, M. Omri, B. de Mauduit, A. Claverie, L. F. Giles and N. E. B. Cowern; J. App. Phys. ; 87(12), p8420; (**2000**)
- [**Gösele,96**] U. Gösele, A. Plössl, and T. Y. Tan, Process Phys. Modeling in Sc. Tech. (Electrochemical Society, Pennington, NJ) p309. (**1996**)
- [**Dannefaer,86**] S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr, Phys. Rev. Lett. 56 , p2195. (**1986**)
- [**Dennard,74**] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H. N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. Le Blanc; IEEE J. Sol. St. Cir.; 9 (5) p256; (**1974**)
- [**Fahey,89**] P. M. Fahey, P. B. Griffin and J. D. Plummer. Rev. Mod. Phys., 61(2), 289 (**1989**)
- [**Favennec,93**] P. N. Favennec, L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique; Collection Masson; (**1993**)
- [**Flynn,72**] M. Flynn; Point Defects and diffusion. Clarendon Press, Oxford (**1972**)

- [**Ghaderi,95**] K. Ghaderi, G. Hobler, M. Budil, L. Mader, H.J. Schulze, J. Appl. Phys. 77, p1320 (**1995**)
- [**Giles,91**] M. D. Giles, J. Electrochem. Soc. ; 138, p1160(**1991**)
- [**Gösele,79**] U. Gösele and H. Strunk *H App. Phys.* , 20, 265; (**1979**)
- [**Gösele,80**] U. Gösele, W. Frank and A. Seeger. *App. Phys.* , 23, 361 (**1980**)
- [**Griffin,94**] P. Griffin, unpublished data (data obtained from P.J. Ungar, T. Halicioglu, W.A. Tiller; Phys. Rev. B 50, p7344 (**1994**))
- [**Habu,96**] R. Habu, A. Tomiura, Jpn. J. Appl. Phys. 35, p1. (**1996**)
- [**ITRS,02**] [http ://public.itrs.net/](http://public.itrs.net/), rubrique ITRS reports-update 2002; (**2002**)
- [**Jacob,95**] M. Jacob, P. Pichler, H. Ryssel, D. Gambaro, R. Falster, H.C. Graaff, H. van Kranenburg (Eds.), in : Proceedings of the 25th European Solid State Device Research Conference (ESSDER 95), Editions Frontieres, Gif sur Yvette, 1995, p203 (**1995**)
- [**Landi,87**] E. Landi, S. Guimaraes, S. Solmi; *App. Phys. A* ; 44, p135; (**1987**)
- [**Lannoo,83**] M. Lannoo and J.Bourgoin. Springer Verlag (**1983**)
- [**Liu,97**] J. Liu, V. Krishnamoorthy, H. J. Gossman, L. Rubin,M. E. Law and K. S. Jones. *J. Appl. Phys.* ,81(4), p1656 (**1997**)
- [**Maroudas,93**] D. Maroudas, R.A. Brown, *Phys. Rev. B*, 47, p15562 (**1993**)
- [**Michel,87**] A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim and R. H. Kastal. *Appl. Phys. Lett.*, 50(7),p416 (**1987**)
- [**Miyake,88**] M. Miyake and S. Aoyama.; *J. Appl. Phys.* , 63(5), 1754 (**1988**)

- [**Morehead,88**] F.F. Morehead, M. Stavola, S.J. Pearton, G. Davies, Defect in Electronic Materials, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, p. 99 (**1988**)
- [**O'Mara,90**] W. C. O'Mara, R. B. Herring and L. P. Hunt ; Handbook of Semiconductor Thechnoloy. Noyes Publications, (**1990**)
- [**Omri,99**] M. Omri, L. F. Giles, B. De Mauduit and A. Claverie ; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 568 (**1999**)
- [**Pelaz,99**] L. Pelaz, G. H. Gilmer, H. -J. Gossmann, C. S. Raferty, M. Jaraiz, and J. Barrbolla ; ; App. Phys. Lett. 74, p3657 , (**1999**)
- [**Shao,03**] L. Shao, J. Liu, Q. Y. Chen, and W. Chu. Mat. Sc. Eng. R 42, p(65-114) (**2003**)
- [**Sze,81**] S. M. Sze ; Physics of Semiconducteurs Devices ; Jhon Wiley and Sons. (**1981**)
- [**Sze,98**] S. M. Sze ; Modern Semiconducteur Device Physics ; Jhon Wiley and Sons. (**1998**)
- [**Takeda,93**] S.Takeda and M. J. Kohyama. Inst. Phys. Conf. Ser. , 134, p33. (**1993**)
- [**Tan,85**] T.Y. Tan, U. Gösele ; Appl. Phys. A, 37 , p1.(**1985**)
- [**Tang,97**] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T. Diaz de la Rubia, Phys. Rev. B 55, p14279. (**1997**)
- [**Ural,99**] A. Ural, P. B. Griffin and J. D. Plummer. J. Appl. Phys. , 85(9), 6440 ; (**1999**)
- [**van Vechten,87**] J.A. van Vechten, in : Proceedings of the March Meeting of the American Physical Society, New York City, Paper BI,1987, p1 (**1987**)

[**Venezia,01**] V. C. Venezia, R. Kalyanaraman, H. J. Gosmann, C. S. Rafferty and P. Werner ; Appl. Phys. Lett., 79, p1429 (**2001**)

[**Wijaranakula,90**] W. Wijaranakula, J. Appl. Phys. 67 , p7624 (**1990**)

[**Wijaranakula,92**] W. Wijaranakula, J. Electrochem. Soc. 139, p604 (**1992**)

[**Zimmermann,92**] H. Zimmermann, H. Ryssel, Appl. Phys. A 55, p121 (**1992**)

Chapitre 2

Protocole Expérimental et Moyens de Caractérisation de la TED

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons proposer un protocole expérimental complet, qui nous a permis d'étudier l'accélération de la diffusion de la façon la plus rigoureuse. Nous commencerons par présenter les différentes étapes de préparation des échantillons en partant de l'élaboration spéciale des substrats utilisés, et en terminant par le recuit thermique. Dans une seconde partie nous exposerons les moyens de caractérisation des échantillons ainsi que la méthode que nous avons utilisés pour estimer avec précision les amplitudes de la TED.

Enfin, nous présenterons un modèle physique qui décrit l'évolution des défauts étendus au cours du recuit thermique. Ce modèle sera par la suite validé, amélioré et optimisé.

2.1 Préparations des Échantillons

2.1.1 Élaboration des substrats par CVD

Afin de mesurer une diffusion du Bore aussi limitée soit-elle, nous avons intérêt à ce que les gradients en concentration soient les plus élevés possibles. C'est pourquoi l'élaboration de substrats contenant des couches minces de Silicium, fortement dopées Bore (delta layer), constitue une approche tech-

nologique très efficace. En effet, avec le développement des moyens de caractérisation possédant des résolutions nanométriques, ce genre de substrats s'est répandu au sein de la communauté scientifique étudiant la diffusion.

Parmi toutes les techniques de dépôts, le procédé dit CVD (Chemical Vapor Deposition), est le plus utilisé pour faire croître une couche de matériau solide sur un substrat. Le dépôt se fait à partir de la réaction d'un composé gazeux du corps à déposer (des gaz dits "semi-conducteurs" c-à-d : SiH_4 , Si_2H_6 , SiH_2Cl_2 , GeH_4 , B_2H_6 , PH_3 , etc.) avec un gaz réducteur (souvent l'hydrogène). Une transition entre phase gazeuse et phase solide se produit lors de la réaction chimique, au voisinage de la surface du substrat. Sur la figure 2.1 nous avons schématisé les cinq principales étapes amenant à la croissance d'une couche en CVD [**Mercadère,88**] :

1. dissociation des molécules du gaz par apport d'énergie pouvant être de nature différente (thermique, impact électronique, etc.). Formation de produits plus ou moins réactifs,
2. réactions des produits formés avec d'autres molécules ou produits pour former les précurseurs du dépôt,
3. transport des différents produits par le mouvement d'ensemble du gaz par convection ou par diffusion jusqu'aux parois ou vers la sortie du réacteur,
4. réactions de surface : adsorption des précurseurs sur les parois, décomposition chimique, migration, incorporation sur un site,
5. désorption des produits de la surface et transport vers l'évacuation.

En pratique la réaction du dépôt a lieu dans un réacteur contenant le substrat sur lequel on veut réaliser le dépôt. On introduit dans le réacteur un ou plusieurs gaz réactifs dont les molécules contiennent les atomes à déposer. Pour induire le dépôt, plusieurs solutions sont possibles, et selon la méthode avec laquelle on active le gaz (mécanisme 1), les spécialistes distinguent plusieurs procédés CVD. Les plus répandus sont le CVD classique et le PECVD [**Massénat,04**]. Le CVD classique (ou thermique) utilise une activation thermique ($T \approx 1000^\circ C$) des réactions chimiques du gaz qui conduisent à la croissance d'un matériau. Le PECVD (Plasma Enhanced CVD), quant à lui, permet des dépôts à des températures plus basses car avec des gaz à pression réduites (< 260 Pa), le plasma augmente la dissociation des gaz sources pour faciliter leur réaction au niveau de la surface.

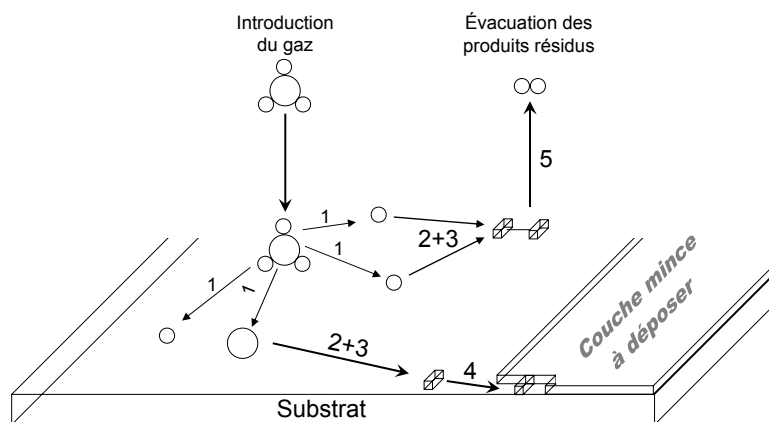


FIG. 2.1 – Représentation schématique des mécanismes de dépôt en phase vapeur.

Pour élaborer un substrat contenant plusieurs couches minces de Silicium dopées Bore, on pourra par exemple procéder par le dépôt alternatif d'une couche de Silicium en introduisant du disilane (Si_2H_6), puis d'un delta layer de Bore en introduisant simultanément du disilane et du diborane (B_2H_6) [Oostrum92] et ainsi de suite. On aura alors des couches minces de Silicium dopées Bore, prises en "sandwich" entre deux couches de Silicium, constituant ainsi une structure à plusieurs delta layer. Ce genre de structures conçues par CVD sera largement utilisé tout au long de ce travail.

2.1.2 Traitement Thermique

Après l'élaboration des différents substrats par CVD, les échantillons subissent différentes implantations ioniques suivant des conditions variées. Après cette étape, vient alors le recuit thermique, indispensable après une étape d'implantation ionique (cf. chapitre précédent), qu'il y ait amorphisation ou non. Il permet d'activer électriquement les impuretés introduites en les plaçant en position substitutionnelle d'une part, et d'autre part, il conduit à une réduction de la concentration de défauts créés lors de l'implantation ionique.

Bien que pour la réalisation des jonctions ultra minces on ait tendance à mettre en place des dispositifs de recuits ultra rapides de type "laser anneal" [Tsukamoto,96], ou de type "flash anneal" [Gelpey,02]; pour cette étude, de caractère "fondamental", nous avons utilisé selon les cas soit des fours

classiques, soit des fours RTA.

Il y a une dizaine d'années, la recristallisation et l'activation des impuretés se faisaient par traitements thermiques classiques. Ces fours sont horizontaux à chambres de quartz qui sont chauffées par des résistances électriques. Ce genre de four, a l'avantage de traiter plusieurs plaquettes à la fois, en général de même type. Une masse thermique importante, à des températures de l'ordre de quelques centaines de degrés Celsius, entraîne des temps de traitement relativement longs, de plus ces équipements traditionnels arrivent à la limite de leurs possibilités en ce qui concerne l'homogénéité de traitement de lots importants. C'est pour cela, que le traitement thermique rapide (RTP) a pris le dessus.

Ce procédé de recuit a pour principe le chauffage par une lumière incohérente. Le rayonnement visible et infra-rouge peut provenir suivant le type de la machine, soit d'une plaquette de graphite portée à incandescence par effet Joule, soit de lampes à arc refroidies par eau, soit enfin de lampes halogènes à filament de Tungstène. L'échauffement du matériau résulte de l'interaction entre les ondes électromagnétiques et les électrons des atomes du matériau ; les noyaux étant plus lourds ne sont pas sensibles à des rayonnements de si haute fréquence. Malgré le progrès réalisé dans l'augmentation des pentes de montée et de descente en température, le profil temps-température ne parvient pas à être très aigu au voisinage du pic en température. D'où la limite du "spike anneal". Actuellement c'est le "flash anneal", extension du "spike anneal" conventionnel, qui est le plus convoité. En effet, c'est cette technique qui rivalise au mieux avec les profils temps-températures du recuit laser. Pour ce faire, des lampes à arc sont utilisées pour chauffer le substrat à une température intermédiaire (T_i). La pente de montée en température peut varier de 50°C/s à 300°C/s . Lorsque la température T_i est atteinte, alors la lampe à flash de haute énergie entre en jeu, pour ajouter une puissance calorifique supplémentaire à la surface du substrat. Il faut noter que les pentes de montée et de descente en température que produit ce genre de flash peut atteindre $10^6\ ^\circ\text{C/s}$. C'est ainsi que fonctionne cette technique de recuit dite " Flash Assist RTP " [Gelpey,02].

Les fours de recuit rapide sont très efficaces et sont actuellement les plus utilisés pour l'activation des impuretés et la guérison des défauts créées par l'implantation ionique.

2.2 Caractérisation des Échantillons

2.2.1 Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires

La technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) permet de réaliser des profils de concentrations en fonction de la profondeur dans un matériau, avec une résolution qui peut atteindre quelques Å. De plus, le SIMS de part sa grande sensibilité, est capable de détecter un atome sur 10^{10} , soit environ $10^{12} \text{at/cm}^{-3}$ (la densité moyenne d'un semiconducteur étant de $10^{22} \text{at/cm}^{-3}$). Dans cette partie nous allons présenter cette technique de caractérisation, qui a été l'une des bases de notre protocole expérimental dédié à l'étude de la TED.

Principe de Fonctionnement

Le SIMS repose principalement sur le phénomène de la pulvérisation collisionnelle d'une surface sous impact ionique. Cette dernière a été observée pour la première fois au milieu du 19ème siècle; mais ce n'est qu'au milieu du siècle dernier qu'elle a été expliquée théoriquement et a vu s'ouvrir des voies d'application. Qualitativement on peut rencontrer trois régimes de pulvérisation [**Sigmund,81**] :

- **Le régime des collisions simples** : dans ce régime l'énergie des projectiles est de quelques centaines d'eV. L'atome cible est directement heurté par l'ion incident et acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour parvenir jusqu'à la surface et peut être extrait, mais il ne possède pas assez d'énergie pour générer des sous cascades de collisions,
- **Le régime de pointes thermiques** : ce régime se produit pour des énergies très importantes (de l'ordre du MeV). Cette haute énergie a pour effet de causer une très grande densité d'atomes mis en mouvement dans un même volume. Et si en plus ce phénomène se produit près de la surface, on assistera à une évaporation des atomes,
- **Le régime de cascades linéaires** : il s'inscrit dans la gamme d'énergie de quelques keV. Les atomes cibles dans ce cas possèdent suffisamment d'énergie pour engendrer des sous cascades avec les autres atomes du matériau. C'est le cas de la pulvérisation en SIMS qui utilise cette gamme d'énergie pour les ions incidents.

Il faut rappeler que les différents régimes dépendent aussi du rapport de masse des ions incidents et des atomes cibles. C'est pour cette raison que les limites énergétiques données précédemment ne sont pas exhaustives et ne permettent d'avoir qu'une idée approximative des plages d'énergie.

Lors d'une analyse SIMS, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions, dit faisceau primaire qui a généralement une faible énergie ($\leq 10\text{keV}$). On peut conclure que le régime de pulvérisation qui domine dans ce cas est celui des cascades linéaires. Les particules incidentes frappent les atomes de la cible et leur communiquent une partie de leur énergie. L'atome quitte son site et il s'ensuit une série de chocs consécutifs. Après un certain nombre de collisions quelques particules peuvent être éjectées hors de la cible. Si le bombardement est maintenu, on assistera à une érosion de la surface de l'échantillon (cf. figure 2.2). Les particules émises suite à ce bombardement sont :

- des atomes neutres de la cible : phénomène de pulvérisation cathodique (sputtering),
- des photons : phénomène d'ionoluminescence,
- des ions secondaires,
- des atomes neutres du faisceau et des ions primaires rétro diffusés.

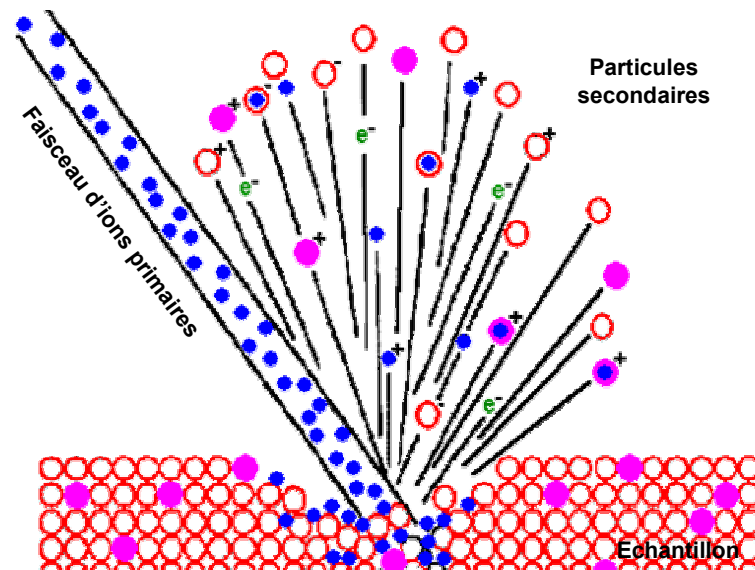


FIG. 2.2 – Représentation schématique du régime de cascades des collisions linéaires en SIMS.

On définit le taux de pulvérisation S_p par :

$$S_p = \frac{(\text{nb d'at éjectés})}{(\text{nb d'at incidents})}$$

ce coefficient va dépendre de nombreux paramètres comme par exemple :

- l'énergie et la masse de l'ion primaire [Zalm,88], ainsi que son angle d'incidence,
- l'état chimique de la cible, sa température et sa nature cristallographique [Wandass,89],
- le numéro atomique de l'atome cible [Andersen,70].

Ce paramètre S_p est prédit d'une manière assez précise pour la plupart des solides. Cependant, les particules éjectés dans le vide ont une énergie cinétique trop faible ($< 20eV$) pour qu'elles atteignent le détecteur de masse et une accélération par une différence de potentiel s'impose. Or seules des particules chargés peuvent être accélérés de la sorte et par conséquent une analyse SIMS précise nécessite un nombre élevé de particules secondaires ionisées.

On définit alors le taux d'ionisation Y comme suit : $Y = \frac{(nb\ d'ions\ éjectés)}{(nb\ d'at\ éjectés)}$. Le taux Y joue un rôle essentiel dans la mesure SIMS du fait que seuls les ions sont détectés. Prenant l'exemple d'une cible binaire SiB, le rendement en ions secondaires B/SiB est défini de la sorte :

$$\gamma_{B/SiB} = S_p * Y_{B/SiB} * C_{B/SiB}$$

Avec $C_{B/SiB}$ la concentration du B dans le Si. Il est primordial d'avoir le meilleur taux d'ionisation et surtout une stabilité de ce taux, afin d'éviter des fluctuations sur le signal de sortie.

Ce taux d'ionisation dépend de la nature de la cible, des éléments qui la constituent ainsi que de son état chimique. On distingue plusieurs processus pour la formation des ions et qui peuvent se produire simultanément :

- **L'émission chimique ou directe** : elle se produit généralement dans les cristaux ioniques du genre NaCl, KCl, oxyde, etc.. Dans ces cristaux le bombardement ionique donne naissance à des ions parce que la cible est elle même constituée d'ions et en plus il n'existe pas d'électrons libres pour les neutraliser lors de leur éjection du cristal. Ce mode d'émission conduit à des taux d'ionisation importants (par exemple 93% pour K^+ dans le KCl),
- **L'émission cinétique interne** : c'est ce genre d'émission qui se produit pour les métaux et les semiconducteurs. Dans ce cas les particules primaires mettent en mouvement des atomes du cristal par le biais

de chocs inélastiques. Une partie de l'énergie cinétique sert à éjecter l'atome hors de la cible, et l'énergie restante peut être transformée sous forme d'énergie potentielle qui est capable de modifier la structure électronique de l'atome. Sous effet Auger, on a la création d'ions une ou plusieurs fois chargés. Le taux d'ionisation dans ce genre d'émission est faible et il est de l'ordre de 1%,

- ***L'émission cinétique externe*** : dans le cas des faibles énergies des particules primaires, les chocs ne sont pas assez violents pour modifier la structure électronique interne des atomes cibles. Malgré cela des ions secondaires sont détectés car lors de l'éjection de l'atome du solide un état excité auto ionisant est créé. Effectivement l'atome a dans le cristal une certaine configuration énergétique et à la sortie il retombe à son niveau fondamental libérant ainsi une énergie suffisante pour générer des états auto ionisants. Les taux d'ionisation de ce type d'émission est de l'ordre de 0.1%.

Afin d'obtenir des taux d'ionisation stables et élevés, il est préférable dans la mesure du possible de se ramener à des émissions chimiques. De plus, il est indispensable que ni le bombardement ni la contamination de surface produite par des gaz résiduels ne modifient la nature de l'espèce éjectée. D'où l'importance de travailler en conditions d'ultra vide couplé à une densité de courant élevée (pour éviter le phénomène d'adsorption), et l'emploi de gaz rares.

L'instrumentation SIMS

Généralement comme le montre le schéma de principe (schéma de la figure 2.3), un appareil SIMS se compose de quatre éléments principaux :

- une source d'ions qui produit le faisceau de particules primaires,
- le porte échantillon qui est sous vide et régulé en température,
- le spectromètre de masse qui tri les ions secondaires,
- les détecteurs qui comptent les ions secondaires.

C'est le traitement d'informations provenant du dernier élément qui permet la réalisation des profils en fonction de la profondeur, les spectres de masses et de l'imagerie.

Les sources d'Ions Il existe plusieurs sources d'ions utilisés pour les différentes applications du SIMS. Cependant, pour les analyses de semiconducteurs on utilise principalement les deux sources suivantes :

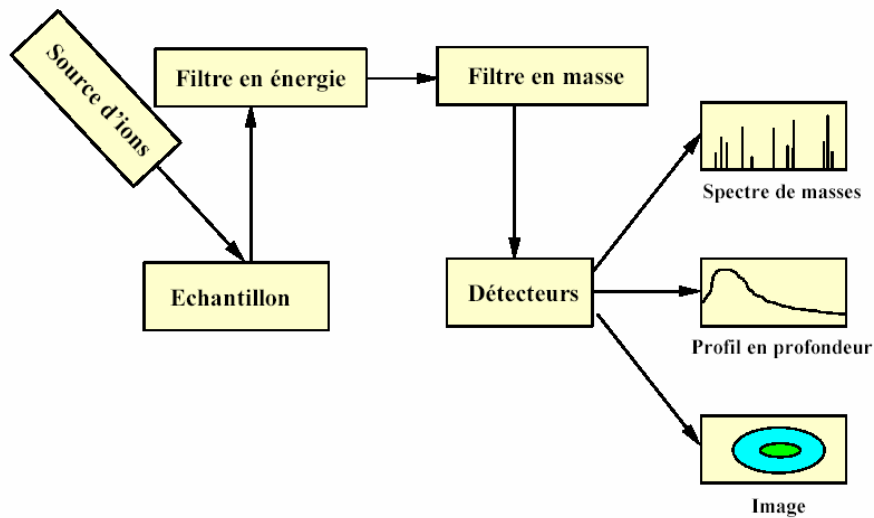


FIG. 2.3 – Schéma de principe de la machine de caractérisation SIMS.

- **Source d'ions duoplasmatron** : un gaz est introduit à basse pression dans une cathode creuse à travers une microfuite ajustable. Le plasma est produit par un arc électrique établi entre la cathode et l'anode. Ce plasma contient des ions positifs et négatifs, d'où le nom de duoplasmatron. Les ions sont extraits par une lentille à immersion, qui selon sa polarité va capter soit des ions positifs ou négatifs. Les gaz utilisés par un duoplasmatron sont généralement l'Argon, l'Oxygène ou le Xénon [Vickerman,89],
- **Source d'ions par ionisation de surface** : elle est utilisée pour générer des ions de Césium et elle fonctionne comme suit : Un réservoir élevé à une certaine température vaporise le chromate de Césium. Les atomes de Césium s'ionisent en traversant l'ioniseur (un fritté de tungstène chauffé), puis ils sont accélérés par un champ électrique pour former le faisceau primaire en Cs^+ . Cette source permet d'avoir un taux d'ionisation du Cs proche de 100%. Ce type de source permet d'analyser des éléments comme les halogènes, le Phosphore, le Carbone, l'Oxygène, etc. .

Le spectromètre de masse Après pulvérisation, les ions secondaires sont émis avec des énergies et selon des trajectoires différentes. Puis ils sont accélérés et traversent la lentille à immersion pour se retrouver dans le spectromètre de masse. Ce dernier a pour rôle de trier selon la masse, ainsi que de cor-

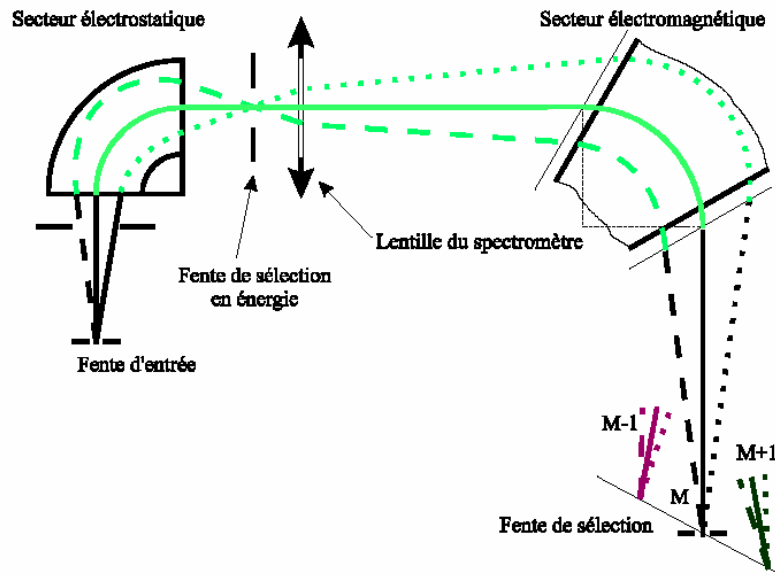


FIG. 2.4 – Schéma de principe du spectromètre de masse.

riger des dispersions angulaires et énergétiques. Le spectromètre de masse se compose essentiellement d'un secteur électrostatique, d'un secteur magnétique et de différentes lentilles, diaphragmes et défecteurs (cf. figure 2.4). En réglant les deux champs électrique et magnétique on peut s'affranchir de ces dispersions et faire le tri en masse pour détecter celle qui est désirée. Le spectromètre de masse fonctionne selon plusieurs modes. Le spectre de toutes les espèces présentes peut être enregistré; c'est le spectre de masse. On peut également suivre une masse spécifique lors de l'érosion pour obtenir finalement un profil de concentration en fonction de la profondeur.

Les Détecteurs Leur rôle est de transformer le très faible courant ionique récupéré au niveau de la fente de sortie en un signal mesurable. Le courant ionique est donc amplifié par un multiplicateur d'électrons, constitué d'une série de plaques appelées dynodes. Chaque ion provenant de l'analyseur heurte la première dynode qui émet des électrons secondaires qui sont multipliés en cascades par les autres dynodes. Le signal électronique obtenu est compté par la ligne de mesure. On peut compter entre 1 et 10^7 coups par seconde. C'est ainsi qu'on peut obtenir le spectre de toutes les masses, ainsi que le nombre de coups par seconde en fonction du temps d'érosion pour une masse donnée. À partir de ces deux profils on peut remonter à la concentration des éléments et aussi à leurs positions dans l'échantillon.

Analyses Quantitatives

La détermination de l'épaisseur abrasée permet de déduire la vitesse d'érosion et si en plus la vitesse de pulvérisation est constante on peut transformer l'échelle du temps en une échelle en profondeur. Ceci permet d'obtenir le nombre de coups par seconde en fonction de la profondeur. Maintenant comment passer du nombre de coups par seconde à la concentration ?

Connaissant le rendement ionique $\gamma_{A/M}$ on peut écrire que $I_s(A, x) = \gamma_{A/M} \cdot I_p$, avec I_p le courant primaire et $I_s(A, x)$ le courant secondaire en fonction de la position x . Et puisque le courant mesuré par le détecteur est proportionnel au courant secondaire et en remplaçant le rendement ionique par son expression on obtient [Paour,92] :

$$I_{mes} = \alpha \cdot S_p \cdot Y_{A/M} \cdot C_{A/M} \cdot I_p$$

Avec α un facteur de proportionnalité, S_p le taux de pulvérisation, $Y_{A/M}$ le taux d'ionisation de l'espèce A et $C_{A/M}$ sa concentration. En utilisant des étalons de références, on peut calibrer avec précision les profils en profondeur. Parmi les méthodes d'étalonnage on citera les deux les plus utilisées.

Méthode d'Étalonnage en utilisant la Dose Implantée En considérant que les paramètres α , S_p , $Y_{A/M}$, et I_p restent constants, cette méthode a pour principe la comparaison des courants secondaires émis par l'étalon et la structure étudiée. Dans ce cas le courant mesuré est proportionnel à la concentration :

$$C_{A/M} = \alpha \cdot I_{mes} \quad (2.1)$$

En analysant un étalon de concentration $C_{(A/M)e}$ sur une profondeur z . Le nombre total N_a d'atomes de type A est :

$$N_A = \int_0^z C_{(A/M)e}(x) \cdot S \cdot dx$$

Avec S la surface abrasée. Donc :

$$\Rightarrow \frac{N_A}{S} = \phi = \int_0^z C_{(A/M)e}(x) \cdot dx$$

$$\Rightarrow \phi = \int_0^z \alpha \cdot I_{mes e}(x) \cdot dx$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{\phi}{\int_0^z I_{mes e}(x) \cdot dx}$$

Enfin le coefficient alpha est remplacé dans l'équation 2.1, pour l'analyse de l'échantillon de concentration inconnue.

Méthode d'Étalonnage avec RSF Comme pour la méthode précédente, on commence par analyser l'étalon. Mais cette fois on va prélever le courant secondaire de l'élément implanté (par exemple B) I_b de concentration C_b connue en utilisant une masse de référence qui est généralement un isotope de la matrice (par exemple le Si) et ainsi on aura également le courant secondaire relatif au Si, I_{Si} . Le rapport des courants donne :

$$\begin{aligned}\frac{I_{B\ et}}{I_{Si\ et}} &= \frac{\alpha \cdot S_p \cdot Y_{B\ et} \cdot C_{B\ et} \cdot I_p}{\alpha \cdot S_p \cdot Y_{Si\ et} \cdot C_{Si\ et} \cdot I_p} \\ \Rightarrow C_{B\ et} &= \frac{Y_{Si\ et}}{Y_{B\ et}} \cdot C_{Si\ et} \cdot \frac{I_{B\ et}}{I_{Si\ et}} \\ \Rightarrow C_{B\ et} &= RSF \cdot \frac{I_{B\ et}}{I_{Si\ et}}\end{aligned}$$

La concentration de l'impureté B dans l'étalon est proportionnelle au courant réduit $\frac{I_{B\ et}}{I_{Si\ et}}$. Le coefficient de proportionnalité, appelé RSF, tient compte des variations des taux d'ionisation $Y_{Si\ et}$ et $Y_{B\ et}$ et s'affranchit des variations du courant primaire I_p . Il est défini comme suit :

$$RSF = \frac{Dose\ implantée}{\int_0^\infty \frac{I_{B\ et}}{I_{Si\ et}} \cdot dz}$$

la seconde étape consiste à effectuer l'analyse de l'échantillon dont la concentration en B est donnée par :

$$C_B = \frac{Y_{Si}}{Y_B} \cdot C_{Si} \cdot \frac{I_B}{I_{Si}}$$

ce qui en résulte un deuxième RSF' :

$$RSF' = \frac{Y_{Si}}{Y_B} \cdot C_{Si}$$

Si la structure de l'échantillon est proche de celle de l'étalon, les taux d'ionisation seront identiques pour l'étalon et l'échantillon. De plus si l'isotope Si est majoritaire dans les deux structures alors les deux concentrations en Si seront elles aussi identiques. Et par conséquent les deux RSF auront la même

valeur. En utilisant le RSF calculé pour l'étalon on déduit la concentration du Bore :

$$C_B = RSF \cdot \frac{I_B}{I_{Si}}$$

2.2.2 Microscopie Électronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission a été un outil d'analyse souvent sollicité au cours de cette étude. Elle nous a permis de mesurer les épaisseurs locales des cristaux, des couches amorphes, d'identifier les différents types de défauts présents et leur position par rapport à la surface. Elle a été effectuée au CEMES [Calvo,04] sur des microscopes JEOL (200CX et 2010CS), ou Philips (CM20 et CM30). Pour accéder à ces différents paramètres, différents modes d'imagerie ont été utilisés :

Mode Image à un Faisceau

Dans ce mode, les images proviennent d'un contraste d'amplitude. Le contraste final de l'image résulte de la variation à la sortie de l'échantillon de l'amplitude du faisceau d'électrons. L'amplitude des faisceaux transmis et diffractés dépend de différents facteurs comme la nature des atomes, l'épaisseur ou l'orientation du cristal.

champ clair à deux ondes : On oriente l'échantillon de façon à ce qu'une seule famille de plans cristallographiques satisfasse la loi de Bragg et donc seuls le faisceau transmis et le faisceau diffracté correspondant émergent de l'échantillon. On sélectionne le faisceau transmis au moyen du diaphragme de contraste.

Cette méthode permet de visualiser les variations d'épaisseur dans un matériau cristallin, les couches amorphes ainsi que les défauts étendus. Les couches amorphes apparaissent plus sombre que les zones cristallines qui diffractent le faisceau incident.

champ sombre à deux ondes : On sélectionne le faisceau diffracté. Les électrons qui contribuent à la formation de l'image ne proviennent que des zones cristallines. On obtient le "négatif" de l'image précédente. Pour la mesure de la couche amorphe ainsi que pour visualiser la présence de défauts et leur profondeur (vue sur la tranche ou "cross section"), on utilise indifféremment ces deux méthodes.

Par contre, pour mesurer la taille de certains défauts (comme les boucles de dislocation) nous devons nous libérer de l'effet du champ de contrainte, qui peut s'étendre sur de longues distances (plusieurs centaines de nm) et nous rapprocher du cœur des défauts. Pour cela on utilise la technique du faisceau faible.

faisceau faible (weak-beam) : Lorsqu'on veut imager des dislocations ou plus généralement des défauts avec une résolution optimale, on va se placer dans une situation particulière. Ce sont les parties très distordues du cristal qui sont placées en position de Bragg, ce qui nous rapproche du cœur des défauts. C'est alors bien leur taille que l'on mesure sur de telles images.

Dans la pratique, cette technique dite faisceau faible ou "weak beam" consiste à former l'image à partir de l'un des spots faiblement excité d'une rangée systématique, c'est à dire pour lequel l'écart s à la position de Bragg est important.

Par rapport à l'examen classique en condition de Bragg ($s=0$) à deux ondes, la technique du faisceau faible permet de gagner un facteur d'environ 10 sur les largeurs d'image, en éliminant les champs de moindre déformation à plus longue portée. On ne visualise ainsi que la région proche du cœur du défaut (région fortement déformée) sous la forme, en champ sombre, d'une ligne blanche intense sur un fond continu sombre. L'image est d'autant plus proche du cœur du défaut que l'écart s à la position de Bragg est important.

Un détail clair sur fond sombre se détachant mieux qu'un détail sombre sur fond clair, la limite de résolution réelle du faisceau faible, est meilleure en champ sombre qu'en champ clair. On travaillera donc préférentiellement en Weak beam Dark Field (WBDF).

Mode Image en Multifaisceaux : Microscopie à Haute Résolution (HREM)

Ce mode a été utilisé pour identifier certains types de défauts comme les boucles de dislocation, les cavités plates (100), (111) ou les cavités sphériques et cylindriques. Les images résultent d'un contraste de phase. On sélectionne le faisceau central et plusieurs taches de diffraction symétriquement distribuées. On obtient ainsi une figure d'interférences caractéristique de l'arrangement des colonnes atomiques. L'observation s'effectue suivant un azimut de type $\langle 110 \rangle$ afin de visualiser deux rangées de plans (111) distants de 3,14 Å.

2.3 Méthode d'Évaluation de la TED

Après caractérisation des échantillons par SIMS, nous avons à notre disposition des informations qualitatives concernant l'accélération de la diffusion. Cependant, pour une étude précise de la TED il faut encore quantifier ces informations. Pour ce faire, nous avons utilisé un modèle mathématique basée sur la diffusion intermédiaire des dopants. Au cours de cette partie nous allons tout d'abord exposer les principes physiques sur lesquels repose ce modèle, pour après présenter et valider le modèle.

2.3.1 Principe

Le principe de cette méthode repose sur la seconde loi de Fick de la diffusion, modifiée afin d'intégrer le mécanisme interstitiel qui est responsable de la diffusion du Bore dans le Silicium.

Selon ce mécanisme, la diffusion d'un atome de Bore en position substitutionnelle (B_s) est rendue possible par la proximité d'un interstitiel de Silicium. Et c'est la paire Bore-interstitiel (B_m) qui diffuse jusqu'à ce que l'atome de Bore se retrouve dans une position substitutionnelle. L'équilibre entre ces deux espèces d'atome de Bore (migrante et substitutionnelle) est régit par la réaction 2.2 :



Où g et r sont les taux de réaction. La variation par rapport au temps de la concentration en espèce migrante (C_m) selon cette réaction, peut être exprimée en fonction de la concentration d'atomes de Bore en position substitutionnelle (C_s) qui correspond à $g.C_s - r.C_m$. De manière à tenir compte du mécanisme interstitiel de diffusion, on adjoint ce terme à la seconde loi de Fick appliquée à C_m pour obtenir :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_m \cdot \Delta C_m + gC_s - rC_m$$

Avec D_m qui correspond à la diffusivité de la paire migrante B_m . Maintenant si on applique la seconde loi de Fick pour tous les atomes de Bore (espèce migrante et substitutionnelle), on aura l'équation suivante [Nichols,89] :

$$\frac{\partial C_m + C_s}{\partial t} = D_m \cdot \Delta C_m$$

Dans le cas où on suppose que l'espèce substitutionnelle est prédominante ($g/r \ll 1$), on peut donc simplifier la première équation pour se retrouver

avec une expression de C_m en fonction de C_s . Cette nouvelle équation couplée à la seconde équation différentielle forme un système de deux équations différentielles. Partant d'un delta-layer de Bore à la profondeur x_0 la solution analytique est :

$$C_s(x, t) = \frac{s(\xi, \theta) \cdot \phi}{\lambda}$$

Avec ϕ , la densité du dopant (l'équivalent de la dose implantée). ξ est une quantité sans dimension égale à $(x - x_0)/\lambda$. De même pour θ qui est égale à $g.t$. θ correspond au nombre moyen de migrations (\bar{n}) par atome, tandis que λ désigne la longueur moyenne parcourue par l'atome entre sa position substitutionnelle initiale et finale. La fonction $s(\xi, \theta)$ est définie comme suit [Cowern,90] :

$$s(\xi, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\theta) \cdot f_n(\xi)$$

Avec :

$$P_n(\theta) = \frac{\theta^n}{n!} \cdot e^{-\theta}$$

$$f_n(\xi) = \begin{cases} \delta(\xi) & \text{si } n = 0, \\ \frac{e^{|\xi|}}{2^n(n-1)!} \cdot c_n(|\xi|) & \text{si } n > 0. \end{cases}$$

Et :

$$C_n(z) = \frac{(n-1)!}{2^{n-1}} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{2^k}{k!} C_{2n-2-k}^{n-1} \cdot z^k$$

Les deux fonctions $P_n(\theta)$ et $f_n(\xi)$ ont une signification physique claire. $P_n(\theta)$ nous donne l'information sur la probabilité pour que l'espèce migrante fasse n sauts à l'instant t . $f_n(\xi)$, quant à elle, nous fournit l'information sur la distribution spatiale de cette même espèce. Sur la figure ci dessous, nous avons tracé ces deux fonctions pour des valeurs de n allant de 0 à 5 (voir figure 2.5 et 2.6).

Au cours des premiers instants de recuit (i.e. $\theta = \bar{n} < 1$), la solution pour les ordres supérieurs à 1 sont négligeables et on peut s'arrêter seulement aux premiers ordres et la solution peut s'écrire alors :

$$s(\xi, \theta) = e^{-\theta} \left[\delta(|\xi|) + \theta \cdot \frac{e^{-|\xi|}}{2} \right] + o(\theta^2)$$

La courbe de diffusion est ainsi symétrique et présente une allure exponentielle de part et d'autre du delta-layer de Bore. Donc le profil diffusé (de

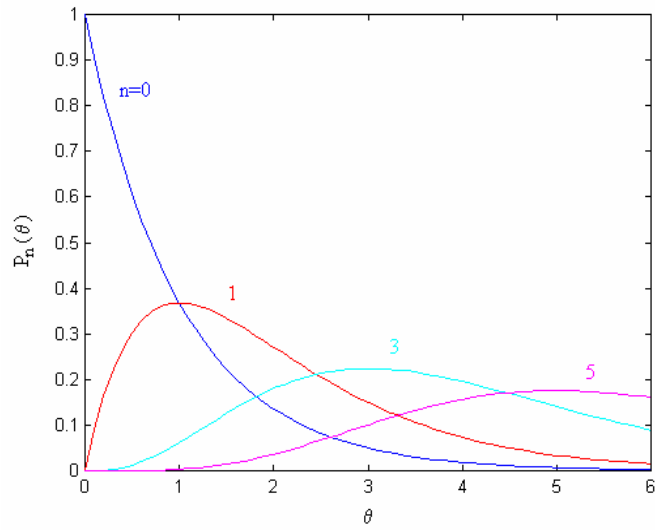


FIG. 2.5 – Le tracé de la solution $P_n(\theta)$ pour des ordres de n allant de 0 à 5.

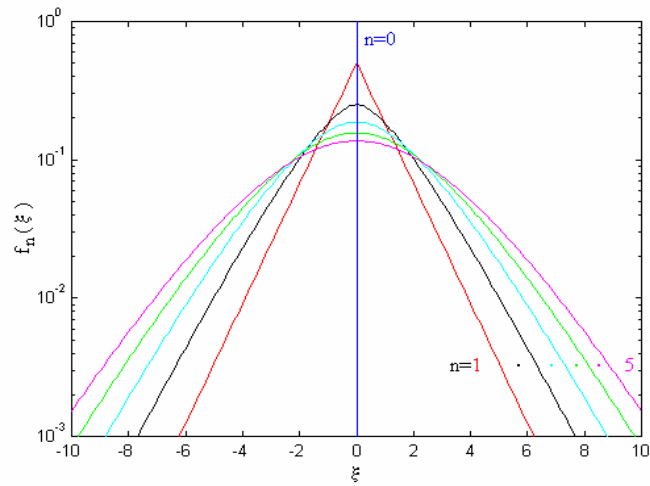


FIG. 2.6 – Le tracé de la solution $f_n(\xi)$ pour des ordres de n allant de 0 à 5.

type exponentiel) calculé par cette méthode, diffère de celui obtenu en résolvant la loi de Fick (ce dernier étant de type Gaussien). Au fur et à mesure que le temps de recuit augmente, cette approximation n'est plus valide et il faut prendre en compte les ordres supérieurs. Dès lors que n croît, l'allure du profil diffusé se rapproche de plus en plus d'une gaussienne et donc de la solution donnée par la loi de Fick.

2.3.2 Modèle Mathématique : Implémentation et Validation

Après avoir pris connaissance des principes fondamentaux de la méthode d'extraction de l'accélération de la diffusion, nous avons implémenté ce modèle mathématique dans un programme conçu avec le logiciel de calcul "MATLAB". Notre algorithme prend en considération les solutions analytiques du paragraphe précédent. Ces solutions sont spécifiques au cas des delta-layers et leur expression est une fonction de λ et de θ . Le programme conçu part du profil initial d'un delta-layer, et permet d'obtenir le meilleur "fit" du profil du delta layer après recuit. Pour cela il utilise la méthode des moindres carrés. Par le biais de plusieurs itérations, et en jouant sur les deux paramètres λ et θ le programme converge vers la meilleure solution. À partir des valeurs optimales de λ et θ on remonte facilement au coefficient de diffusion effectif [Covern,00]. Il est donné par la relation :

$$D_B = \lambda^2 \cdot g = \lambda^2 \cdot \frac{\theta}{t}$$

On en déduit l'accélération moyenne de la diffusion qui a eu lieu pendant le recuit. Rappelons simplement que cette accélération est équivalente à la sursaturation moyenne des atomes de Silicium interstitiels.

$$S = \frac{D_B}{D_B^*} = \frac{\lambda^2 \cdot \theta}{t \cdot D_B^*}$$

Avec D_B^* le coefficient de diffusion à l'équilibre thermodynamique, et t le temps de recuit [Fair,81].

Nous avons initialement testé notre modèle dans le cas d'un profil de Bore type "delta layer" qui a subi un recuit à 625°C pendant 2 minutes, suite à une étape d'implantation d'ions Si^+ . Sur la figure 2.7 on observe bien que la concordance avec le profil expérimental du SIMS est excellente. En particulier, aucune différence dans la qualité du fit n'est détectée entre le pic du profil et les deux queues. La valeur optimale de θ est de 1,9 alors

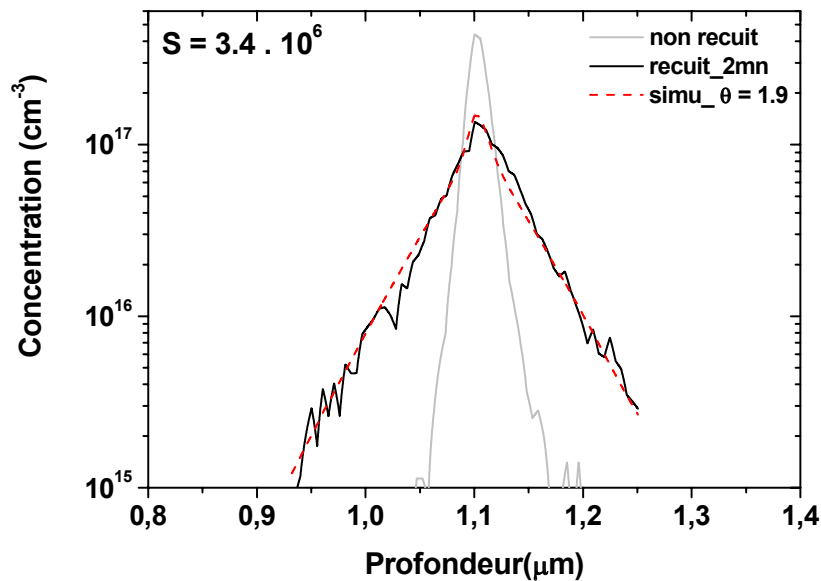


FIG. 2.7 – Profil d'un delta layer de Bore recuit à 625°C pendant 2min et sa simulation faite par notre programme.

que la sursaturation d'interstitiels associée à cette diffusion est de $3,4 \cdot 10^6$. Pour comparaison, nous avons aussi essayé de reproduire le même profil en utilisant la simple loi de Fick, en multipliant le coefficient de diffusion du Bore à l'équilibre par un facteur qui représente la sursaturation d'interstitiels. Nous nous sommes servis pour ce calcul du programme SUPREM IV disponible dans la plateforme de simulation SILVACO. Pour montrer l'intérêt de l'utilisation de cette méthode, qui a pour objectif l'évaluation précise de la sursaturation d'interstitiels, nous l'avons comparé avec des calculs de la diffusion. Sur la figure 2.8, on remarque bien, que malgré l'utilisation de plusieurs facteurs d'accélération, il n'est pas possible de retrouver un profil simulé fidèle au profil expérimental. Ainsi pour des facteurs d'accélération de l'ordre de $8 \cdot 10^5$, il est possible de reproduire le pic du delta-layer, mais par contre on reste très loin de la queue du profil. En augmentant la grandeur du facteur d'accélération, on arrive à se rapprocher de la queue du profil mais on perd le bon "fit" sur le pic.

Ces résultats confortent l'intérêt de l'analyse faite précédemment qui montrait que pour des valeurs faibles de température ou du temps de recuit, le profil d'un delta-layer recuit a des queues de formes exponentielles que seul un modèle basé sur le mécanisme décrit dans cette section, est capable de reproduire.

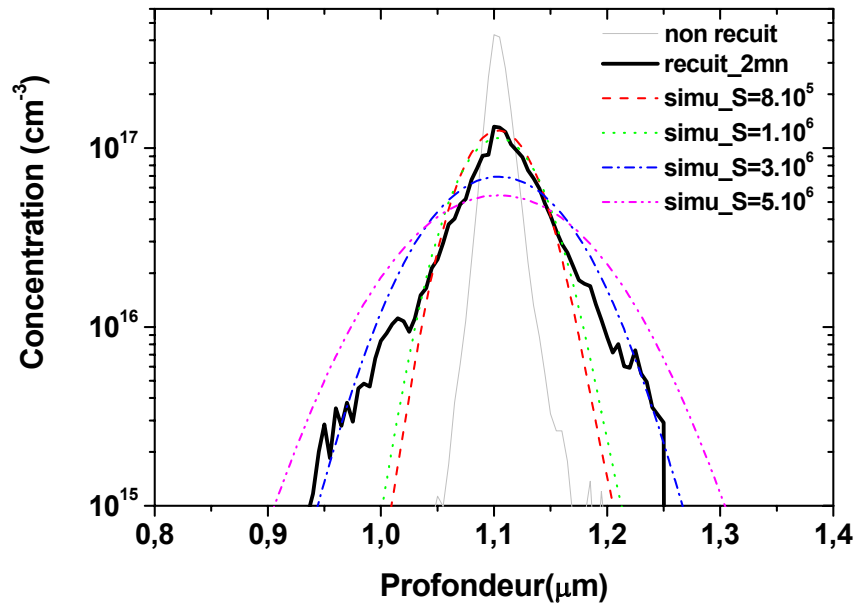


FIG. 2.8 – Profil d'un delta layer de Bore recuit à 625°C pendant 2min et ses différentes simulations faites par SILVACO.

Pour les hautes températures et les longs temps de recuit, la contribution de la composante exponentielle dans le profil recuit d'un delta-layer diminue, et le profil se rapproche de plus en plus d'une gaussienne. Dans cette optique, nous avons utilisé une structure contenant deux delta-layers, recuite à 800°C pendant deux heures. Les profils en concentration de Bore, pour le non recuit et le recuit ont été mesurés par SIMS.

Dans un premier temps, nous avons utilisé SILVACO pour simuler le profil après recuit, et en effet, cette fois nous avons réussi à trouver un bon accord. La valeur de l'accélération de la diffusion obtenue est d'environ 265 (voir figure 2.9). Cependant, dans le cas de notre méthode d'extraction, le profil obtenu est aussi correct que celui simulé par SILVACO (voir la figure 2.10). Une valeur optimale de 9,7 est trouvée pour la grandeur θ bien supérieure au 1,9 trouvé dans le cas précédent. La valeur de l'accélération de la diffusion dans ce cas est de 260 qui est très proche de celle obtenue par SILVACO. Ce constat nous permet de valider le modèle compte tenu de la précision des résultats obtenus dans les différents cas de forts et faibles bilans thermiques.

Pour toutes les mesures d'accélération de la diffusion (i.e. la sursaturation en atomes de Silicium interstitiels) effectuées tout au long de cette thèse,

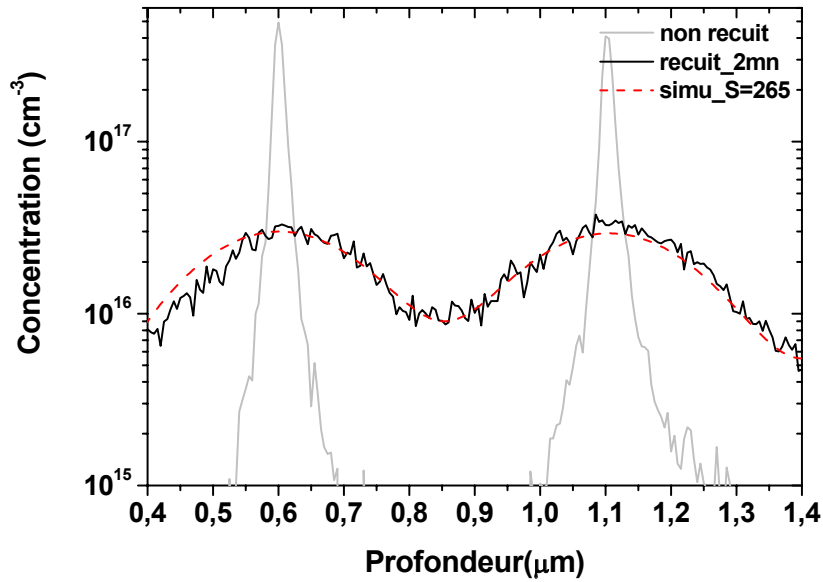


FIG. 2.9 – Profil d'une paire de delta layers de Bore recuit à 800°C pendant 2 heures et sa simulation faite par SILVACO.

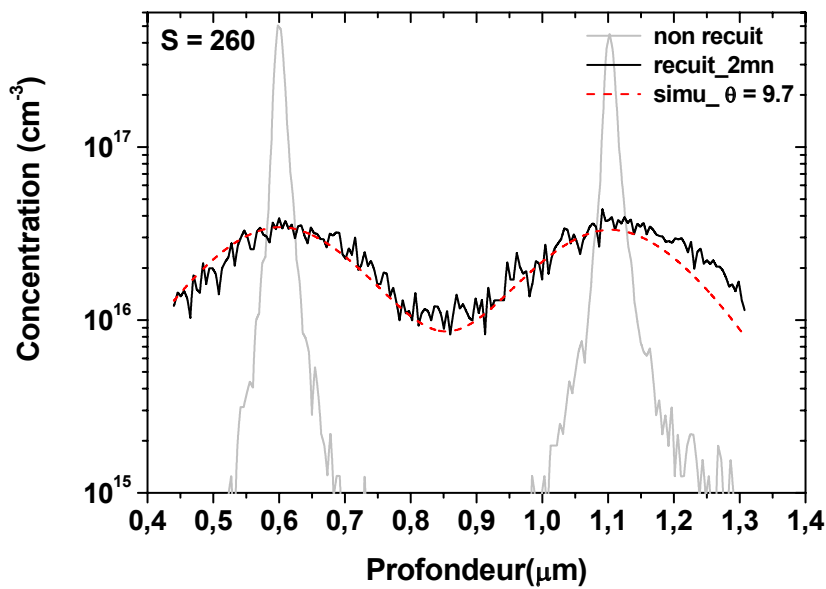


FIG. 2.10 – Profil d'une paire de delta layers de Bore recuit à 800°C pendant 2 heures et sa simulation faite par notre programme.

nous allons donc, utiliser exclusivement ce modèle mathématique. Nous avons estimé une incertitude sur la valeur de la sursaturation mesurée à partir du modèle d'environ 30%. En effet, au-delà de cette valeur, le "fit" proposé est clairement différent du profil expérimental.

2.4 Modèle Physique de l'Évolution Thermique des Défauts Étendus

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, selon les conditions expérimentales d'implantation ionique et du recuit thermique, quatre types de défauts peuvent se former. Au cours d'un recuit thermique, la région des défauts est sursaturée en atomes de Silicium interstitiels, et il s'instaure un équilibre dynamique entre la sursaturation moyenne, la population des défauts et la surface du substrat (piège d'interstitiels par excellence). En se basant sur le mécanisme physique qui gouverne l'évolution des défauts, notre équipe d'implantation ionique CEMES-LAAS/CNRS a élaboré un modèle physique qui décrit l'évolution au cours du recuit des défauts étendus [Colombeau,01], que nous allons décrire ci-dessous.

2.4.1 Description du Modèle Physique

L'approche atomistique du modèle décrit la croissance de précipités d'atomes de Silicium interstitiels dans une matrice, en calculant la différence entre les taux de capture F_n et d'émission R_n pour chaque défaut de taille n . Le taux de croissance est écrit comme le produit de la surface de capture de la particule par le flux net d'atomes vers elle :

$$\frac{dn}{dt} = |F_n - R_n| = D_i C_i^* A_n \left(\frac{dS}{dR} \right)_{R=r} = D_i C_i^* \frac{A_n}{R_{eff}} (\bar{S} - S(n))$$

Où $D_i C_i^*$ est le coefficient d'auto diffusion d'atomes de Silicium interstitiels dans la matrice. A_n/R_{eff} représente l'efficacité de capture du défaut. \bar{S} est la sursaturation moyenne de ces atomes de Silicium interstitiels à l'intérieur de la matrice et $S(n)$ est la sursaturation d'interstitiels en équilibre avec le précipité contenant n atomes. Elle est donnée directement par la loi de Gibbs Thomson [Flynn,72](voir chapitre I) :

$$S(n) = \exp(E_f(n)/kT)$$

Avec $E_f(n)$ l'énergie de formation d'un précipité contenant n atomes. Le taux d'émission est ainsi proportionnel à l'énergie de formation et peut être écrit sous la forme :

$$R_n = D_i C_i^* \frac{A_n}{R_{eff}} \cdot \exp(E_f(n)/kT)$$

Le taux de capture quant à lui, dépend de l'environnement du défaut et est directement proportionnel à \bar{S} :

$$F_n = D_i C_i^* \frac{A_n}{R_{eff}} \cdot \bar{S}$$

Ce modèle atomistique est basé sur une série de $(n + 1)$ équations différentielles couplées. Les n premières équations décrivent les flux d'interstitiels provenant d'un défaut de taille n vers des défauts de taille $n + 1$ et $n - 1$:

$$\frac{dN_n}{dt} = F_{n-1}N_{n-1} - F_nN_n + R_{n+1}N_{n+1} - R_nN_n$$

Cette équation décrit la croissance des défauts en termes de taille et de densité. La dernière équation, décrit la variation temporelle de la sursaturation en atomes de Silicium interstitiels libres au cours de l'équilibre dynamique avec les défauts étendus :

$$\bar{S} = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} \beta_n R_n N_n}{D_i C_i^* \left[\left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{A_n}{R_{eff}} N_n \right) + \frac{1}{L_{surf} + r_p} \right]}$$

N_n est le nombre de précipités de taille n . L_{surf} est la longueur de recombinaison des interstitiels à la surface, r_p est la position en profondeur des défauts. β est le nombre d'interstitiels relâché par la réaction d'émission ($\beta = 2$ lorsque $n = 2$ et $\beta = 1$ dans tous les autres cas). Les deux paramètres fondamentaux, décrivant la stabilité des défauts étendus sont respectivement l'énergie de formation E_f et l'efficacité de capture A_n/R_{eff} . Ces deux paramètres ont été discutés en détails par Colombeau [Colombeau,01]. Dans la section suivante, nous rappellerons uniquement la définition de l'énergie de formation, qui fera l'objet, dans le quatrième chapitre, d'une étude d'optimisation numérique.

2.4.2 Énergie de formation

D'un point de vue atomistique, la force motrice de la croissance des défauts étendus est fondée sur le fait qu'il est plus "facile" de rajouter un atome dans un défaut de grande taille que dans un défaut de petite taille. Mathématiquement parlant, c'est la réduction de la dérivée de l'énergie interne du défaut par rapport au nombre d'atomes qui le constituent, qui génère cette force motrice. Cette dérivée de l'énergie interne du défaut définit l'énergie de formation du défaut. Elle exprime l'énergie nécessaire pour ajouter un atome de Silicium interstitiel dans un précipité de taille n :

$$E_f(n) = U(n + 1) - U(n) = \frac{dU(n)}{dn}$$

Pour les Clusters d'Interstitiels

Pour les clusters d'interstitiels contenant moins de dix atomes, le modèle physique utilise les énergies de formation oscillantes déduites par Cowern et al. [Cowern,99], [Mannino,99]. Ces énergies possèdent des configurations stables pour les tailles de quatre et huit atomes. Les plus petits défauts {113} observables contiennent à peu près quarante atomes de Silicium interstitiels. Alors la transition structurale petits clusters - {113} si elle existe, a certainement lieu entre dix et quarante atomes. Le modèle utilise une taille critique de transition de dix atomes, et il a été vérifié que ce paramètre n'a pas une grande influence sur les résultats obtenus à partir du modèle [Colombeau,01].

Pour les défauts {113}

L'énergie interne d'une dislocation peut être exprimée comme la somme de l'énergie élastique de la ligne de dislocation qui l'entoure, plus éventuellement, lorsque la dislocation est fautée, son énergie de faute d'empilement : $U = E_{el} + E_{Faute}$ Selon Colombeau et al [Colombeau,01] un défaut {113} peut être schématisé comme une association de deux dislocations coin dans le sens de la longueur L (Edc 1-3) et de deux dislocations mixtes dans le sens de la largeur w (Edc 2-4). Avec :

$$E_{ela1-3} = \frac{\mu b^2 L}{2\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{2w}{b}\right)$$

$$E_{ela2-4} = \frac{\mu b^2 w}{2\pi} \cdot \left(\sin^2 \alpha + \frac{\cos^2 \alpha}{1-\nu}\right) \ln\left(\frac{2L}{b}\right)$$

μ	: module de cisaillement,	$\mu = 7,55 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$
ν	: coefficient de Poisson,	$\nu = 0,3$
b	: la norme du vecteur de Burgers,	$b \approx 0,1071 \text{ nm}$
α	: l'angle entre le plan du défaut et le vecteur de Burgers,	$\alpha = 12^\circ$

En supposant que la largeur des défauts {113} est constante et indépendante de la longueur du défaut [Eaglesham,94], et que la densité atomique en atomes de Silicium interstitiels des défauts {113} est de l'ordre de 5 nm^{-2} ; on peut estimer alors le nombre d'interstitiels contenu dans un défauts {113} de longueur L :

$$n = d_{\{113\}} \cdot L \cdot w = 20 \cdot L \text{ (nm)}$$

En ce qui concerne l'énergie de faute d'empilement, elle a été calculée théoriquement. Sa valeur est comprise entre 0,45 et 0,9 eV/at [Takeda,94].

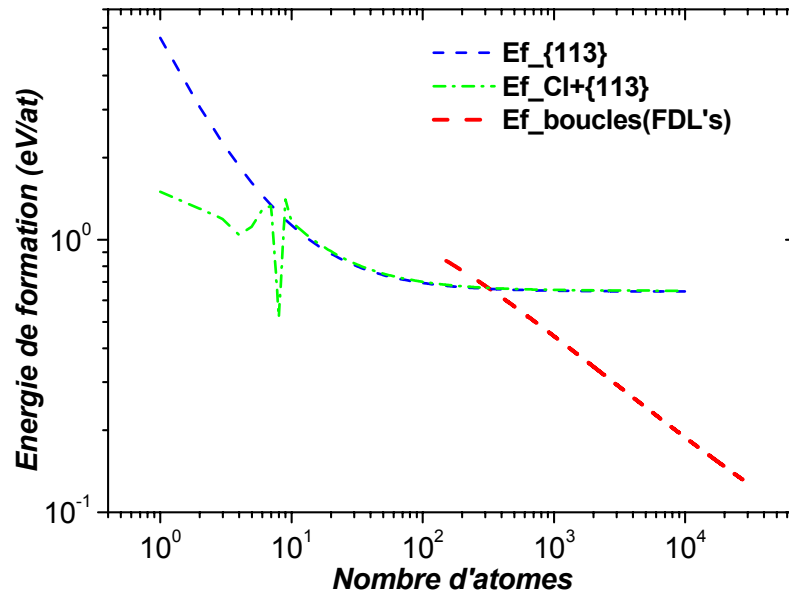


FIG. 2.11 – Énergie de formation des différents types de défauts étendus en fonction du nombre d'atomes de Silicium interstitiels qu'ils contiennent.

Pour les Boucles de Dislocation

Boucles fautées circulaires (FDL's) Elles sont formées de tranches de bicouches de plans $\{111\}$ s'insérant en position de faute dans l'empilement régulier des plans $\{111\}$ du cristal avec un vecteur de déplacement $b = a/3 \langle 111 \rangle$, et une densité en interstitiels de $15,66 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Les boucles fautées circulaires (ou de Frank) sont de caractère coin, c-à-d elles ont un b perpendiculaire au plan de la boucle. L'énergie interne de ces boucles, s'écrit :

$$U_{FDL} = E_{el-FDL} + E_{faute-FDL}$$

Avec [Hull,84] :

$$E_{el-FDL} = \frac{\mu r}{4} \left(\frac{2a^2/3}{1-\nu} \right) \ln \left(\frac{2r}{r_0} \right)$$

2.4 Modèle Phys. de l'Évolution Thermique des Déf. Étendus 67

μ	: module de cisaillement,	$\mu = 7,55 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$
ν	: coefficient de Poisson,	$\nu = 0,3$
b	: la norme du vecteur de Burgers,	$b^2 = a^2/3$
Où : a	: paramètre de maille de la matrice,	$a = 0.543 \text{ nm}$
r_0	: le rayon de coupure,	$r_0 = b/4$
r	: le rayon de la boucle de dislocation.	

l'énergie de faute par unité de surface, a été déterminée expérimentalement par Friedel [**Friedel,67**] :

$$E_{\text{faute-FDL}} = \pi \cdot r^2 \cdot \gamma$$

Avec : $\gamma = 70 \text{ mJ/m}^2$, et le nombre d'interstitiels contenu dans les boucles de dislocation est donné par :

$$n = d_{\{111\}} \cdot \pi \cdot r^2 = 50,07 \cdot r^2$$

À partir de ces valeurs on peut calculer l'énergie de formation pour une boucle de dislocation fautée.

Boucles Parfaites (PDL's) Elles sont situées dans le plan $\langle 111 \rangle$ et ont une direction d'allongement une direction de $\langle 110 \rangle$ perpendiculaire à leur vecteur de Burgers $b = a/2 \langle 110 \rangle$. Ces boucles parfaites ont une forme circulaire à fort caractère coin et ne possèdent pas de faute d'empilement.

$$U_{PDL} = E_{el-PDL} = \frac{\mu r}{4} \left(\frac{a^2}{6} + \frac{\frac{a^2}{6} + \frac{2a^2}{3}}{(1-\nu)} \right) \ln \left(\frac{2r}{r_0} \right)$$

Sur la figure 2.11 nous avons tracé les énergies de formation, calculées à partir des expressions ci dessus, pour les différents types de défauts étendus.

Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté un protocole expérimental complet et efficace pour l'étude expérimentale de la TED. Nous avons commencé tout d'abord par décrire la méthode d'élaboration des substrats à delta layer de Bore. Ces derniers, permettent une détection aisée et précise de la TED. Par la suite, nous avons exposé brièvement les étapes technologiques que subissent nos échantillons et qui donnent lieu à l'accélération de la diffusion.

Dans la deuxième partie nous avons présenté un modèle mathématique, qui, en se basant sur les mesures effectuées par le SIMS, nous donne des valeurs quantitatives de l'accélération de la diffusion. Nous avons pu tester et valider le modèle qui s'est révélé très performant pour l'estimation de la TED.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons exposé un autre modèle, basé sur le processus de l'"Ostwald ripening ", qui a été conçu au sein de notre équipe de recherche, et qui décrit l'évolution temporelle des défauts étendus au cours du recuit thermique.

Ainsi à partir de ces moyens expérimentaux, ces outils de caractérisation et ces modèles ; nous avons pu mener une étude expérimentale bien structurée et précise de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium qui sera présentée dans le chapitre suivant.

Bibliographie

[**Andersen,70**] H. H. Andersen, Rad. Effects, (3), 51, 715 (**1970**)

[**Bonafos,97**] C. Bonafos, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag, A. Claverie, D. Alquier, A. Martinez, and D. Mathiot, J. App. Phys. 82 (6) , p2855 ; (**1997**)

[**Bonafos,96**] C. Bonafos, thèse préparée à l'INSA de Toulouse (**1996**)

[**Calvo,04**] Pascal Calvo, Thèse présentée à l'UPS de Toulouse. (**2004**)

[**Colombeau,01**] Benjamin Colombeau ; thèse de doctorat présentée à l'UPS de Toulouse (**2001**)

[**Cowern,90**] N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen, G. F. A. van de Wall, and D. J. Gravesteijn ; Phys. Rev. Lett. (65) , 19, p2434, (**1990**)

[**Cowern,99**] N. E. B. Cowern, G. Mannino, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. Huizing, J. G. M. van Berkum, W. B. de Boer, F. Cristiano, A. Claverie, and M. Jaraiz, Phys. Rev. Lett. (82) p4460 (**1999**)

[**Cowern,00**] N. E. B. Cowern, and C. Rafferty ; Material Research Symposium Bulletin, p39 (**2000**)

[**Dunham,93**] Scott T. Dunham, App. Phys. Lett. 63 (4) , p464 ; (**1993**)

[**Eaglesham,94**] D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H. J. Gosmann, and J. M. Poate, App. Phys. Lett. ; (65) , p2305 (**1994**)

- [**Fair,81**] NR.B. Fair, in : F.F.Y. Wang (Ed.), North-Holland, New York, (1981)
- [**Flynn,64**] C. P. Flynn ; Phys. Rev. A ; 134 (1) , p241 ; (1964)
- [**Flynn,72**] M. Flynn ; Point Defects and diffusion. Clarendon Press, Oxford (1972)
- [**Friedel,67**] J. Friedel, Dislocation ; Pergamon student edition (1967)
- [**Gelpey,02**] J. C. Gelpey, J. K. Elliott, D. M. Camm, S. McCoy, J. Ross, D. Downey, E. Arevalo, Spring 2002 ESC Symposium Q1 , Philadelphia, March (2002)
- [**Gencer,97**] Alp H. Gencer, and Scott T. Dunham, J. App. Phys. 81 (2) , p631 ; (1997)
- [**Hull,84**] D. Hull and D. J. Bacon, Introduction to dislocations, Pergamon Press ; (1984)
- [**Mannino,99**] G. Mannino, N. E. B. Cowern, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. Huizing, J. G. M. van Berkum, W. B. de Boer, F. Cristiano, A. Claverie, and M. Jaraiz ; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (568), p163 (1999)
- [**Massénat,04**] M. Massénat ; Technique de l'ingénieur, traité Electronique : E 3 365. (2004)
- [**Mercadère,88**] L. Mercadère ; Thèse présentée à l'INSA de Toulouse ; (1988)
- [**Nichols,89**] C. S. Nichols, C. G. Van de Walle, and S. T. Pantelidies ; Phys. Rev. Lett. (62), 1049 (1989)
- [**Oostrum92**] K. J. van Oostrum, P. C. Zalm, W. B. de Boer, D. J. Gravesteijn, and J. W. F. Maes ; App. Phys. Lett. 61 (13) p1513. (1992)
- [**Paour,92**] N. Paour , these présentée à l'université Joseph Fourier - GrenobleI ; (1992)

[**Ramos,93**] M. Ramos Covas; thèse de doctorat présentée à l'INP de Toulouse (**1993**)

[**Sigmund,81**] P. Sigmund , Topics Applied Physics , (47) , p9; (**1981**)

[**Takeda,94**] S. Takeda, M. Kohoyama, and K. Ibe, Phil. Mag. A; (70), p278 (**1994**)

[**Tsukamoto,96**] H. Tsukamoto; Jpn. J. Appl. Phys. (35) p3810 (**1996**)

[**Vickerman,89**] J. C Vickerman, A. Brown, and N. M. Reed, Secondary ion Mass Spectroscopy : Principles Applications; Clarendon Press Oxford; (**1989**)

[**Wandass,89**] J. H. Wandass, R. L. Schmitt and J. A. Gardella, J. , Applied Surface Science, (40), 85-96.; (**1989**)

[**Yang,01**] S. Yang, and M. O. Thompson; Matter. Res. Soc. Symp. Proc. (669) (**2001**)

[**Zalm,88**] P. C. Zalm, Surface and Interface Analysis; (11), p1; (**1988**)

Chapitre 3

Étude Expérimentale de la TED

Introduction

La description précise de l'évolution des défauts étendus tout au long du recuit thermique constitue la clé du problème de la modélisation et de la simulation de la diffusion accélérée et transitoire des dopants. La TED, et l'évolution des défauts étendus sont en fait deux phénomènes concomitants, qui s'accompagnent d'une sursaturation en atomes de Silicium interstitiels. Dans les simulateurs actuels, les défauts sont considérés comme une source d'interstitiels qui se vide au fur et à mesure du recuit en produisant l'accélération de la diffusion. Ces modèles ne fonctionnent que pour des conditions expérimentales restreintes. De plus, il est reconnu par la majorité de la communauté scientifique qui s'intéresse à l'étude de la diffusion que les résultats des expériences disponibles dans la littérature sont insuffisants pour construire une base de donnée exhaustive, qui peut servir comme plate-forme pour l'optimisation des différents modèles prédictifs.

Toutes ces raisons nous ont poussé à consacrer une importante partie de notre travail à l'étude de l'évolution de la TED et de la cinétique des défauts étendus, en s'appuyant sur des mesures quantitatives précises de la sursaturation en interstitiels, accompagnées de résultats obtenus par des observations TEM. L'évolution de la TED et des défauts étendus a été étudiée pour différentes conditions d'implantations (amorphisantes ou non) et de recuit thermique de telle façon qu'on puisse suivant les cas, étudier l'influence de la transformation ou la dissolution des différents types de défauts étendus sur la TED. Les résultats obtenus seront ensuite analysés, discutés et comparés à ceux déjà disponibles dans la littérature.

3.1 Implantation Directe

3.1.1 Détails Expérimentaux

Pour les considérations que nous avons déjà évoquées (cf. section 2.1.1 page 43), nous avons utilisé pour toutes nos expériences d'étude de la TED des structures CVD. Ces structures contiennent deux, trois jusqu'à quatre delta layers de Bore. Afin de suivre et inspecter l'évolution des défauts étendus et la TED qui l'accompagne, nous avons utilisé deux de ces structures pour mettre en œuvre des séries d'expériences.

Dans une première série d'expériences, nous nous sommes servi d'un substrat de Silicium conçu par CVD à IMEC-Philips. Le substrat contient deux couches minces (delta layers), légèrement dopées Bore avec une concentration $\approx 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Les delta layers sont situés à une distance de 0,6 et 1,1 μm de la surface du substrat. Dans les procédés technologiques CMOS typiques, l'implantation ionique du dopant génère un excès d'interstitiels et la création de défauts étendus. Afin d'introduire cet excès d'interstitiels et créer les défauts étendus dans toutes nos structures nous avons fait usage de l'implantation avec Si^+ . Nous avons initialement étudié le cas d'implantations non amorphisantes. Pour ce faire, un premier morceau de la plaquette a été implanté à une énergie de 40 keV et une dose de $6 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$. L'autre morceau a subi une implantation à une énergie de 100 keV et une dose de $2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Ces mêmes conditions d'implantation ont été appliquées à une autre structure conçue elle aussi par CVD à INFINEON. La structure contient quatre delta layers qui sont localisés à une profondeur de 0,1 μm ; 0,4 μm ; 0,7 μm et 1,1 μm respectivement. Sur la figure 3.1, sont schématisées les trois structures décrites ci-dessus.

Après avoir subi l'étape d'implantation ionique, les différents échantillons provenant des trois structures ont été recuits à différents couples temps-température. Pour la première implantation (à 40 keV), des recuits sous azote ont été effectués soit dans un four classique au LAAS-CNRS à des températures de 650°C , 700°C et 740°C ; soit dans un four RTA chez Mattson Thermal Products en Allemagne, pour la température de 815°C . Pour la deuxième implantation (à 100keV) dans la structure à deux delta layers on a recuit les différents échantillons dans un four classique sous N_2 , à une température de 800°C et pour des temps de recuit allant d'une à 120 minutes. Les échantillons de la structure à quatre delta layers ont subi par contre un recuit thermique dans un four RTA du LAAS-CNRS, à une température de 850°C , et pour des temps allant de 15s à 300s.

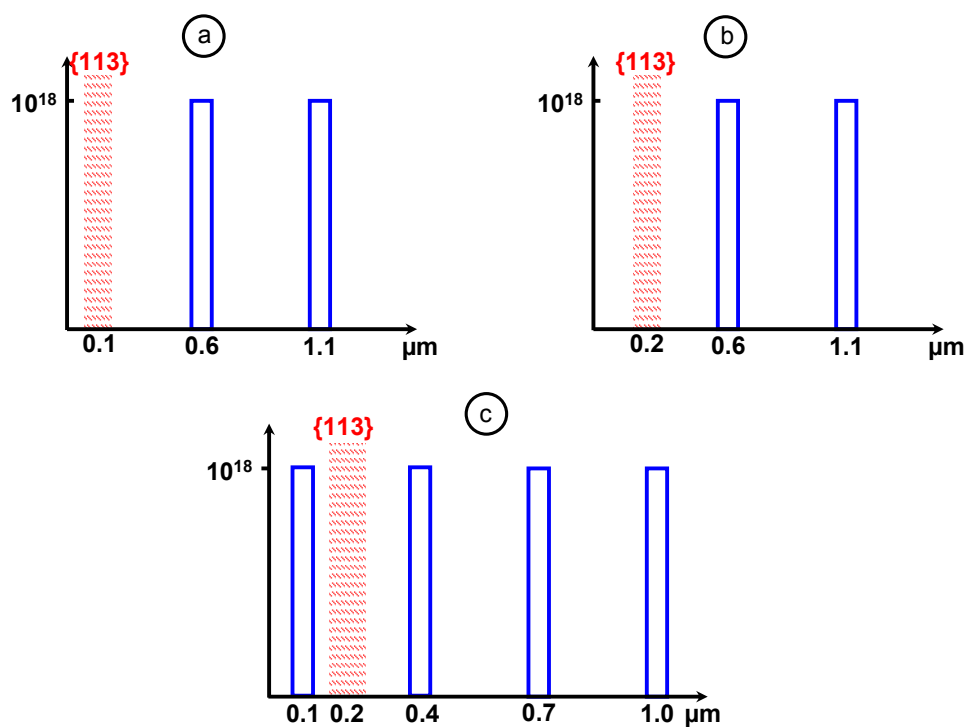


FIG. 3.1 – Représentation schématique des trois structures utilisées dans cette étude : a,b) substrat à deux delta layers de largeurs d'environ 10 nm et qui se situent à $0,6$ et $1,1 \mu\text{m}$ de la surface. a) Le substrat est implanté avec Si^+ à une énergie de 40 keV et une dose de $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. b) le même substrat implanté avec Si^+ à une énergie de 100 keV et une dose de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. c) substrat à quatre delta layers de largeurs d'environ 10 nm et qui se situent à $0,1 \mu\text{m}$; $0,4 \mu\text{m}$; $0,7 \mu\text{m}$ et $1,1 \mu\text{m}$ de la surface. Cette structure a été implantée avec Si^+ à une énergie de 100 keV et une dose de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

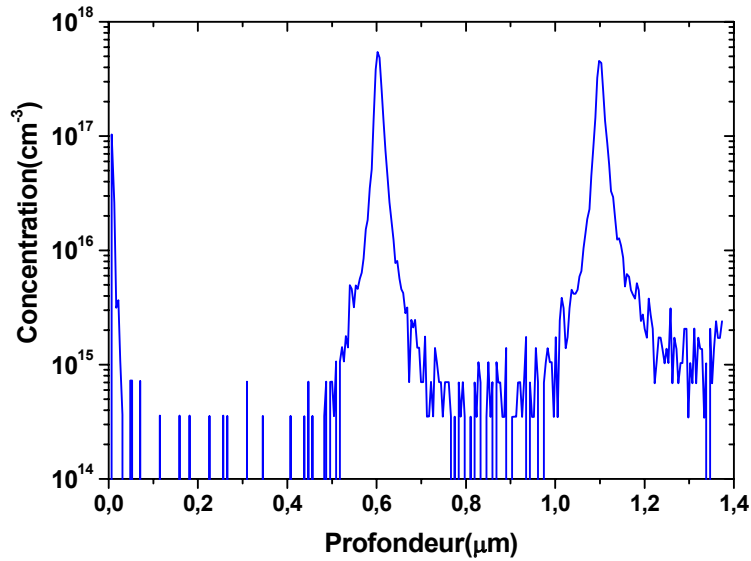


FIG. 3.2 – Profil SIMS de delta layers de Bore implantés avec Si^+ à une énergie de 40 keV et une dose de $6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et non recuit.

Après le traitement thermique, les différents échantillons de toutes les séries ont été analysés par SIMS et par TEM. En ce qui concerne le SIMS, nous avons utilisé une machine CAMECA-IMS 4F6, de l'INSA de Toulouse. Pour la détermination du profil en profondeur de la concentration du Bore, nous avons utilisé O_2^+ comme ions primaires avec une énergie de 10 keV. Les ions secondaires sont accélérés par une différence de potentiel de 4.5 keV jusqu'au spectromètre de masse qui les trie. Dans ces conditions, le régime de pulvérisation est celui des cascades linéaires et la formation des ions est de type chimique ou directe (cf. section 2.2.1 page 47) Ces conditions d'analyse se sont montrées fiables, sensibles et reproductibles pour nos analyses.

Prenons l'exemple de la structure à deux delta layers. Sur la figure 3.2, est montré le profil de concentration du Bore en fonction de la profondeur obtenu par SIMS. Le bruit de fond se situe à un niveau d'environ 4.10^{14} , ce qui est assez faible, et laisse plus de trois décades pour une mesure effective et précise du profil en concentration. On peut vérifier aussi que les deux delta layers sont effectivement à $0,6 \mu\text{m}$ et $1,1 \mu\text{m}$ de la surface du substrat. La concentration maximale atteint les $7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, une valeur proche de $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ prévue. Cette première analyse SIMS nous a permis de valider la structure à deux delta layers ainsi que les autres substrats utilisés.

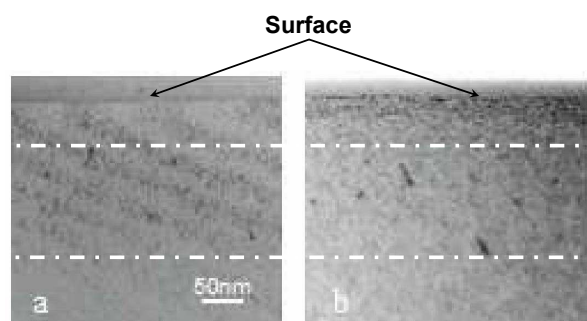


FIG. 3.3 – Images TEM en cross section montrant la localisation de la bande des défauts pour un échantillon implanté à (40 keV , $6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$), et recuit à 740°C pendant : (a) 15 min (b) 30 min.

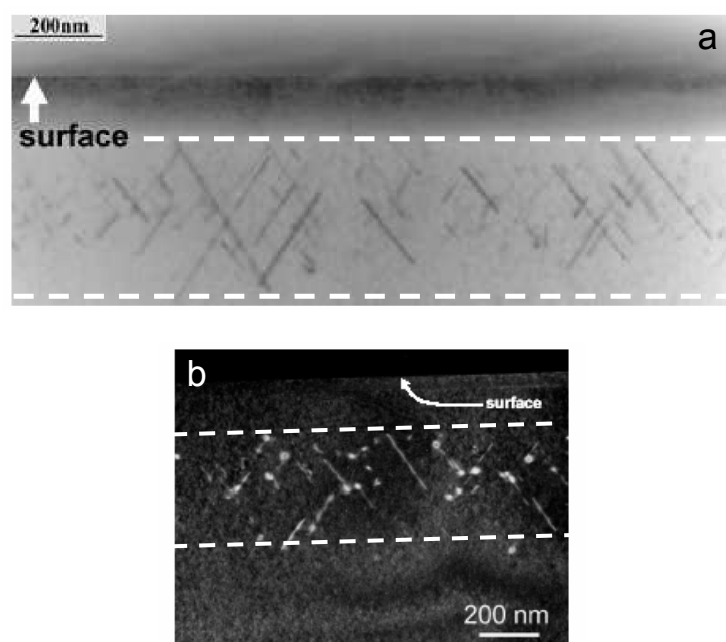


FIG. 3.4 – Images TEM en cross section, montrant la localisation de la bande des défauts pour les échantillons implantés à (100 keV , $2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$). (a) Échantillon de la structure à deux delta layers recuit à 800°C pendant 20 min. (b) Échantillon de la structure à quatre delta layers recuit pendant 150s à 850°C .

En ce qui concerne les images TEM, elles ont été prises au sein de notre équipe : Pôle Implantation Ionique "CEMES-LAAS" Toulouse. Les conditions d'imagerie dites de faisceau faible à champ sombre (*WBDF* : *Weak Beam Dark Field*) ont été utilisées sur tous nos échantillons (cf. section 2.2.2 page 55). Ces conditions se sont révélées très performantes pour la mesure de la distribution en taille des défauts et de leur profondeur dans le cas d'observations sur la tranche (cross section). Nous avons initialement effectué des mesures en cross section pour déterminer la profondeur à laquelle se forment les défauts dans les différents cas étudiés.

La figure 3.3 présente deux images de deux échantillons implantés à 40 keV, ($6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) et recuits à la température de 740°C pendant 15 et 30 minutes. Cette figure montre que la bande des défauts s'étend à partir d'une profondeur de $60 \text{ nm} \simeq R_p$ jusqu'à 160 nm . Ce qui la situe entre la surface et le premier delta layer.

Sur la figure 3.4 nous montrons deux images de deux échantillons implantés à 100 keV, ($2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Le premier provenant de la structure à deux delta layers et recuit pendant 20 minutes à 800°C . L'autre échantillon est recuit pendant 150s à 850°C et provient de la structure à quatre delta layers. Dans les deux cas, la bande des défauts se situe entre $160 \text{ nm} \simeq R_p$ et 500 nm de profondeur. Par conséquent les défauts se localisent entre la surface et le premier delta layer pour la structure à deux delta layers, alors que pour la structure à quatre couches minces de Bore, les défauts sont entre le premier et le deuxième delta layer.

Or, dans les modèles conventionnels de la TED qui utilisent le modèle dit "+1" (cf. section 1.2.1 page 21), il est supposé qu'un excès d'interstitiels est situé à la position d'arrêt de chaque ion implanté. Cette supposition simple et largement utilisée, situe la profondeur de la bande des défauts près du parcours moyen projeté, R_p [Giles,91]. Les calculs avec *SRIM 2000*, indiquent qu'après une implantation de Si^+ à 40 keV et 100 keV, dans un substrat de Silicium, la valeur de R_p est d'environ 60 nm et 150 nm respectivement.

Nos résultats expérimentaux montrent donc que la profondeur de la bande des défauts est plus importante que celle prévue par le modèle "+1". Ce résultat a été confirmé par Colombeau et al [Colombeau,02] qui ont fait une étude quantitative par TEM utilisant nos échantillons, pour suivre l'évolution de la profondeur de la bande des défauts. De plus le même résultat a aussi été trouvé par Moller et al [Moller,98]. Dans la suite de ce travail, les simulations de l'évolution des défauts au cours du recuit seront effectuées en positionnant les défauts à la profondeur déterminée expérimentalement par les mesures TEM.

3.1.2 Étude Phénoménologique de la TED

Effet Accélérateur

Sur la figure 3.5, on a tracé les profils de concentration du Bore mesurés par SIMS, pour deux échantillons implantés avec Si^+ (40 keV, $6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$). L'un étant non recuit et l'autre recuit 740°C pendant une heure. Un important élargissement du profil recuit est observé, ainsi qu'un affaissement du pic en concentration de Bore. On constate donc la présence d'une importante diffusion. Nous avons simulé à l'aide d'ATHENA (un outil du simulateur de procédés technologiques SILVACO) [ATHENA-SILVACO,95] la distribution du profil après le recuit en supposant des conditions d'équilibre thermodynamique (triangles dans la figure 3.5). Cette simulation sous-estime largement le profil expérimental. Ceci montre que la diffusion dans ces conditions expérimentales est considérablement accélérée par rapport à celle à l'équilibre. Cet aspect accélérateur de la diffusion est l'une des principales caractéristiques du phénomène de la TED.

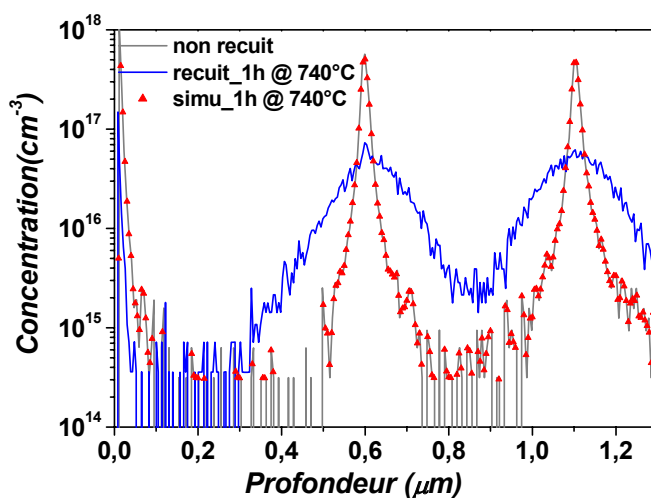


FIG. 3.5 – Profils SIMS des deux delta layers de Bore implantés avec une énergie de 40 keV et une dose de $6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Le profil gris correspond au non recuit, et le profil bleu correspond à celui recuit à 740°C pendant une heure. La courbe en triangles correspond à la simulation avec SILVACO du profil recuit.

Évolution Temporelle

Après avoir constaté l'apparition d'une accélération de la diffusion nous nous sommes intéressés, ensuite, au suivi de l'évolution temporelle de cette accélération. Nous avons donc comparé des profils SIMS d'échantillons qui ont été recuits à la même température (740°C) pendant différents temps. Sur la figure 3.6 nous avons tracé trois profils SIMS d'échantillons à deux delta layers implantés avec Si^+ à (40keV , 6.10^{13} cm^{-2}). Ces derniers ont été recuits respectivement pendant 2 minutes, une heure et deux heures. Un élargissement considérable du profil de concentration du Bore est survenu lors de ces deux premières minutes, synonyme d'une importante augmentation de la diffusion. L'écart est moins important entre deux minutes et une heure, bien que le temps de recuit soit beaucoup plus important. Il se réduit encore entre une et deux heures de recuit puisque les deux profils SIMS sont alors presque confondus.

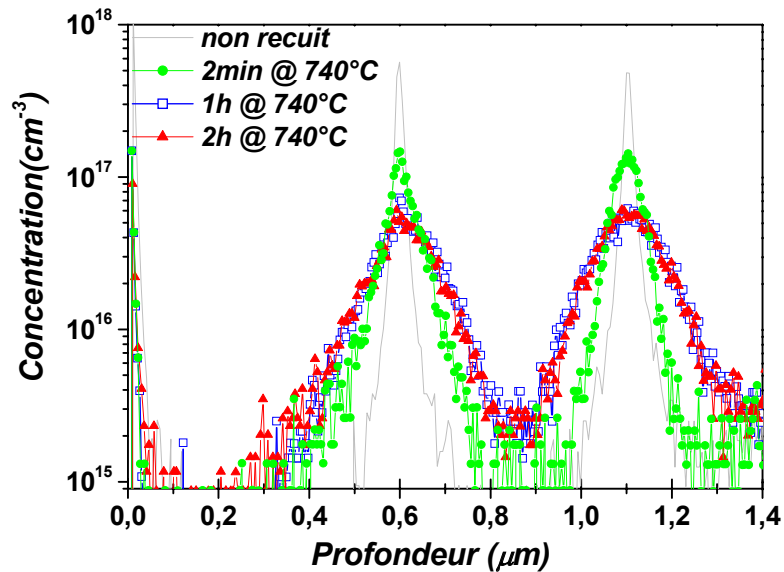


FIG. 3.6 – Profils SIMS des deux delta layers de Bore implantés avec une énergie de 40 keV et une dose de 6.10^{13} cm^{-2} . Le profil gris correspond au non recuit. Les profils en symboles correspondent aux échantillons recuits à 740°C pendant 2 min, 1h et 2h.

Entre chaque couples de temps de recuit successifs, nous avons extrait la valeur moyenne de la sursaturation, à partir des profils SIMS (voir § 2.3.2). Sur la figure 3.7, nous avons présenté l'évolution temporelle de la sursatura-

tion pour la série complète d'échantillons recuits à 740°C . On observe alors que l'amplitude de l'accélération de la diffusion est très importante et avoisine les 10^4 au cours des premiers instants du recuit. Au fur et à mesure que le temps de recuit s'allonge, cette amplitude a tendance à diminuer pour terminer à une valeur avoisinant la dizaine (mille fois plus petite que la valeur moyenne lors des deux premières minutes).

L'accélération de la diffusion a bien un comportement transitoire, c-à-d qu'au bout d'un certain temps de recuit la diffusion redevient pratiquement équivalente à l'équilibre thermodynamique. Cet aspect transitoire est une autre caractéristique fondamentale de la TED que nous avons parfaitement quantifié.

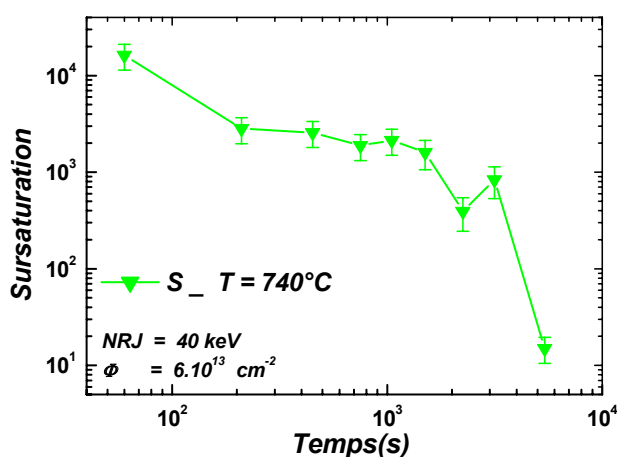


FIG. 3.7 – Accélération de la diffusion en fonction du temps de recuit des deux delta layers de Bore, implantés avec Si^+ à une énergie de 40 keV et une dose de 6.10^{13} cm^{-2} et recuits à 740°C .

Effet de la Température

Afin de concevoir des jonctions p+/n ultra minces, il est impératif d'effectuer des recuits à haute température mais à des temps très courts car le taux d'activation augmente avec l'augmentation de la température. En contre partie, la diffusivité effective des dopants aussi s'accroît avec la température. Sur la figure 3.8 on a représenté les profils SIMS de deux deltas layers qui ont subi un recuit isochrone à des températures de 650°C et 740°C . La différence entre les deux profils est évidente. Le profil à 740°C est bien plus évasé qu'à 650°C . Mais qu'en est-il de l'amplitude de la TED ?

Pour montrer l'effet de la température sur l'accélération de la diffusion, nous avons tracé sur la figure 3.9 l'évolution temporelle de la sursaturation en atomes de Silicium d'interstitiels pour ces deux températures. Cette figure montre clairement que la courbe à $650^{\circ}C$ est au dessus de celle à $740^{\circ}C$. Donc contrairement à la diffusivité effective, l'amplitude de la TED diminue avec l'augmentation de la température. Nous venons ainsi de vérifier un comportement de la TED qui a été déjà observé par Miyake et al [**Miyake,88**].

Reste à comprendre ce comportement opposé de la diffusivité effective et de l'amplitude de la TED avec la température.

Nous avons vu au cours du premier chapitre que :

$$S_I = C_i/C_i^* \quad (3.1)$$

Avec C_i la concentration d'interstitiels, qui est fixée par les conditions d'implantation, C_i^* la concentration d'interstitiels à l'équilibre thermodynamique. Cette dernière est thermiquement activée [**Fahey,89**], [**Fair,81**] et donc elle augmente avec la température. C'est ce qui explique la diminution de S et donc l'amplitude de la TED avec la température.

Au cours de cette section nous avons pu vérifier et montrer les principales caractéristiques de l'accélération de la diffusion. Nous avons révélé les deux aspects accélérateur et transitoire de la TED, ainsi que l'effet de la température. Dans la prochaine section nous allons étudier le relation entre la TED et l'évolution des défauts étendus créés après les deux étapes d'implantation ionique et de recuit thermique.

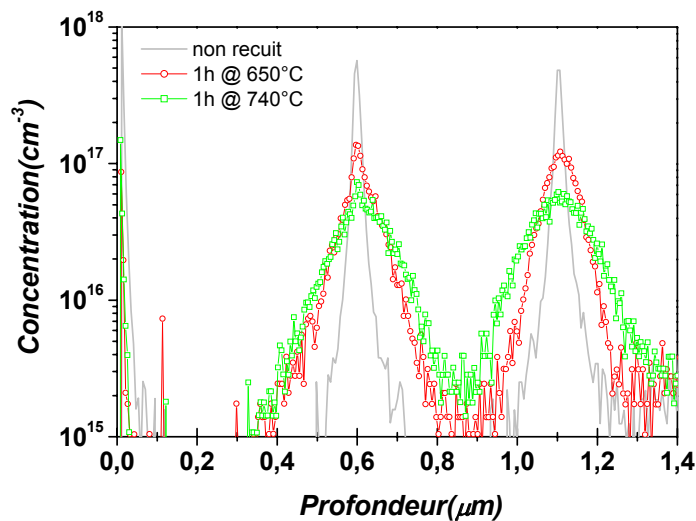


FIG. 3.8 – Profils SIMS des deux delta layers de Bore implantés avec une énergie de 40 keV et pour une dose de $6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Le profil gris correspond à l'échantillon non recuit. Les profils en symboles correspondent aux échantillons recuits à 740°C et à 650°C pendant 1 heure.

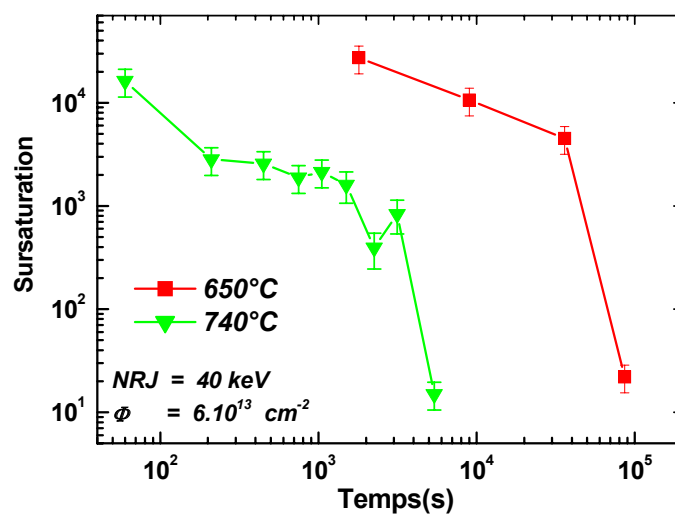


FIG. 3.9 – Accélération de la diffusion en fonction du temps de recuit des deux delta layers de Bore, implantés avec Si^+ à une énergie de 40 keV et une dose de $6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et recuits à 740°C et à 650°C.

3.1.3 Relation TED-Défauts Étendus

On a pu voir au cours du premier chapitre l'existence d'une relation d'équivalence entre l'accélération de la diffusion du Bore et la sursaturation en atomes de Silicium interstitiels. Par conséquent afin de modéliser et prédire le comportement de la TED il est nécessaire de bien connaître l'évolution spatio-temporelle de la sursaturation en interstitiel au cours d'un recuit. C'est au cours du recuit d'activation, que les atomes de Silicium interstitiels forment les différents types de défauts étendus (selon les conditions d'implantation et de recuit). Leur rôle est crucial dans l'évolution de la TED et c'est ce que nous allons voir, dans cette section.

Des petits clusters aux défauts{113}

Dans un premier temps, nous allons étudier l'évolution de la TED et sa relation avec celle des défauts étendus, dans le cas d'implantations à faible énergie et à faible dose. Pour cela, nous avons utilisé la structure à deux delta layers implantée à $40keV$ ($6.10^{13} cm^{-2}$). En suivant notre protocole expérimental, nous avons extrait l'évolution de l'amplitude de la TED au cours du recuit pour les quatre températures, que nous avons reporté sur la figure 3.10.

Pour les différentes températures, on retrouve bien les principales caractéristiques de la TED discutés dans la section précédente (accélération de la diffusion qui diminue avec le temps de recuit et qui augmente avec la réduction de la température).

Nous allons nous intéresser au tracé à $740^{\circ}C$, qui est le cas expérimental le plus précis. Nous distinguons sur cette courbe trois régimes distincts. Une très grande accélération de la diffusion avoisinant les 10^4 qui survient au tout début du recuit. Puis elle se stabilise sur un plateau pour les temps de recuit entre 5 minutes et une heure, avant de chuter très rapidement ramenant le système à l'équilibre pour les temps les plus longs. En parallèle des résultats d'extraction de l'amplitude de la TED, des analyses TEM ont été effectuées sur ces mêmes échantillons. À $740^{\circ}C$, nous avons détecté lors des premiers instants du recuit, des défauts {113} assez petits. Ces défauts au fur et à mesure que le temps de recuit croît, augmentent en taille. Avant de disparaître complètement après deux heures de recuit (voir figure 3.11).

Comme il a été vu dans le premier chapitre, l'évolution des défauts {113} s'effectue suivant un mécanisme de type d'Ostwald ripening. Par conséquent une estimation de la sursaturation en atomes de Silicium interstitiels, en équilibre avec les défauts {113} à une température de $740^{\circ}C$ peut être donnée

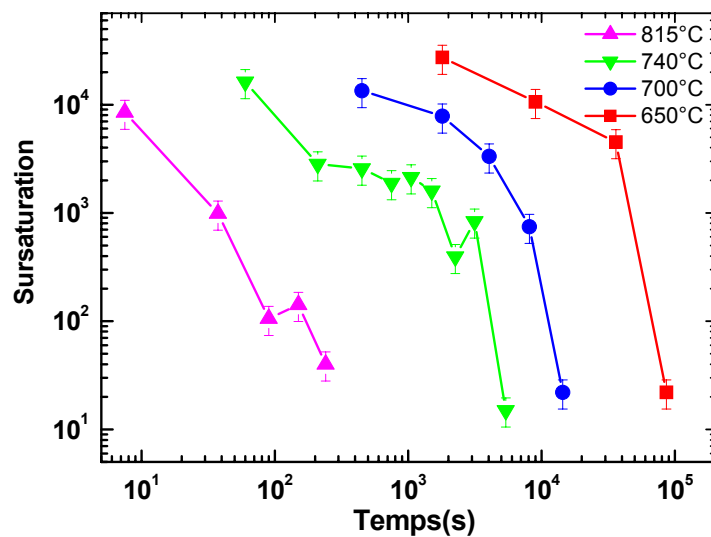


FIG. 3.10 – Accélération de la diffusion des deux delta layers de Bore, implantés avec une énergie de 40 keV et une dose de $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, en fonction du temps de recuit et pour différentes températures.

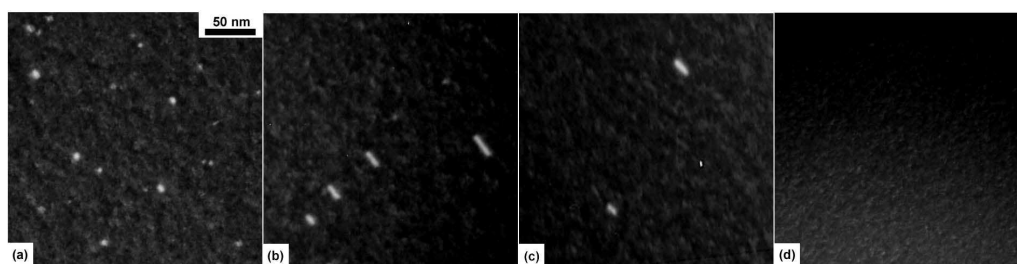


FIG. 3.11 – Clichés TEM en cross section de l'évolution temporelle des défauts $\{113\}$ après un recuit à 740°C pendant : a) 15min, b) 30min, c) 45min et d) 60min [Calvo,04].

par l'équation de Gibbs Thomson :

$$S_{\{113\}} = \exp\left(\frac{E_{f_{\{113\}}(n)}}{k \cdot T}\right) \approx \exp\left(\frac{0,65eV}{k \cdot T}\right) \approx 1700 \quad (3.2)$$

Cette valeur est en parfait accord avec le niveau du plateau de l'amplitude de la TED expérimentale (cf. figure 3.10). Ainsi cela montre bien que c'est l'évolution des $\{113\}$ entre 5 minutes et une heure de recuit, qui commande l'accélération de la diffusion. Puis leur dissolution, qui survient entre une et deux heures de recuit à $740^\circ C$, est responsable de la chute abrupte de la sursaturation en interstitiels.

En effet, depuis les premiers et fameux travaux d'Eaglesham et al et de Stolk et al [**Eaglesham,94**], [**Stolk,97**], la diffusion anormale du Bore a été exclusivement attribuée à la dissolution des défauts $\{113\}$, en les considérant comme la source d'atomes de Silicium interstitiels. Ceci implique que la durée de vie du phénomène de la TED est égale au temps de dissolution des défauts $\{113\}$, ce qui est en accord avec nos résultats. Cependant, dans notre étude (cf. figure 3.10) des grandes valeurs d'accélération de la diffusion sont observées au tout début du recuit. Ces valeurs sont incompatibles avec l'énergie de formation typique des défauts $\{113\}$. La relation de causalité entre la dissolution des $\{113\}$ et la TED proposée par Eaglesham ne peut donc expliquer qu'une seule partie des résultats obtenus. D'ailleurs, il a été observé l'existence de la diffusion anormale du Bore même en présence des boucles de dislocation [**Bonafos,97**], et même dans le cas d'implantation à très basse énergie où aucun défaut n'a été observé [**Zhang,95**].

Il reste donc à expliquer la grande accélération rencontrée aux premiers instants du recuit (cf. figure 3.10). Il a été montré [**Corbet,81**], grâce à des mesures de résonances paramagnétiques d'électron (RPE), que dans les échantillons implantés et non recuits seuls des di-interstitiels et des clusters sont détectés. Entre ces di-interstitiels et les défauts $\{113\}$, il est probable qu'il existe des configurations métastables impliquant l'agrégation d'un nombre croissant d'atomes de Silicium interstitiels. Ces agglomérats pourraient être l'origine des $\{113\}$. Partant de cette supposition, des études faites par Cowern et Mannino [**Cowern1,99**], [**Mannino,99**] ont proposé que ces clusters soient les défauts qui contrôlent la TED pour des conditions de faible budget thermique (temps courts, basse température) et ont déterminé les valeurs de leur énergie de formation pour des tailles inférieures à 10 atomes.

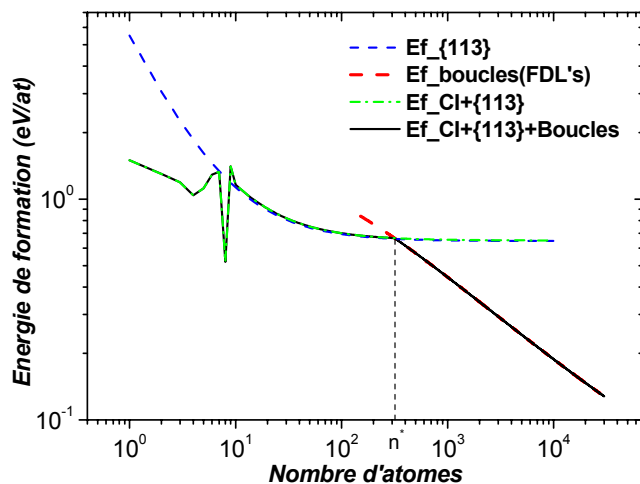


FIG. 3.12 – Énergie de formation des différents types de défauts étendus en fonction du nombre d'atomes de Silicium interstitiels qu'ils contiennent.

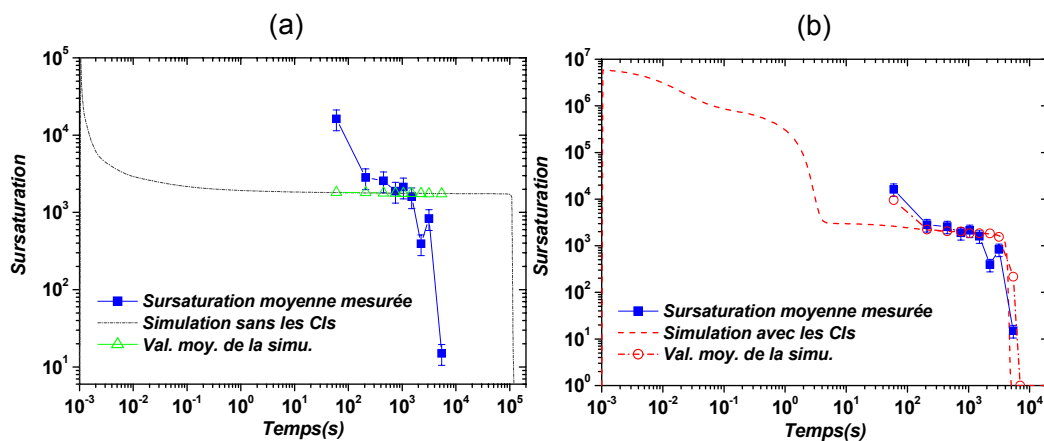


FIG. 3.13 – Sursaturation d'interstitiels en fonction du temps de recuit : comparaison entre les valeurs mesurées et la simulation. (a) Simulation sans les clusters d'interstitiels, (b) simulation avec les clusters d'interstitiels.

Afin de montrer l'impact de ces petits clusters sur l'amplitude de la TED, nous avons utilisé le modèle CEMES du deuxième chapitre, en faisant deux simulations (avec les mêmes conditions expérimentales). Dans l'une nous avons utilisé l'énergie de formation des $\{113\}$ seule, et dans la seconde nous avons implémenté l'énergie de formation des $\{113\}$ couplée avec celle des petits clusters (courbes bleue et verte de la figure 3.12). Ces deux simulations sont représentées sur la figure 3.13. Il n'est pas possible de simuler les valeurs expérimentales sans prendre en compte les petits clusters. Ceci constitue une preuve directe que les petits clusters sont responsables des grandes amplitudes mesurées, de la TED au début du recuit.

En résumé, au début du recuit on est en présence d'une forte sursaturation due probablement à la présence des petits clusters d'interstitiels (indéetectables par TEM), puis vient alors le deuxième régime où la sursaturation se stabilise à une valeur spécifique aux défauts $\{113\}$ en équilibre avec leur sursaturation en interstitiels, et finalement la chute abrupte de l'amplitude de la TED, est causée par la dissolution totale des défauts $\{113\}$.

Nous avons ensuite étudié l'effet des conditions d'implantation (dose, énergie) sur l'évolution de la TED, tout en restant dans le cas où seuls les défauts $\{113\}$ sont observés. En effet, en utilisant la structure à deux delta layers implantée à 100keV ($2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$) et recuite à 800°C (cf. figure 3.1-b), l'évolution des défauts $\{113\}$ au cours du recuit (cf. figure 3.14) ressemble à celle observée dans le cas précédent.

Sur la figure 3.15 nous avons comparé l'accélération de la diffusion en fonction du temps de recuit pour les échantillons implantés Si^+ à 100 keV et recuits à 800°C avec celles des échantillons implantés à 40 keV et recuits à 700°C, 740°C et 815°C. On retrouve bien les trois régimes décrits précédemment. De plus, on remarque que la courbe à 800°C s'insère bien entre celle à 740°C et celle à 815°C bien que les conditions d'implantation (énergie et dose) soient totalement différentes. Le plateau de la sursaturation en équilibre avec les défauts $\{113\}$ est plus bas que celui à 740°C, par contre, il est observé pendant aussi longtemps qu'à 740°C, et la dissolution se fait presque en même temps. En fait, pour la série à 800°C on a introduit trois fois plus d'interstitiels, et deux fois plus profondément que dans la série à 740°C. Par conséquent les défauts sont plus loin de la surface et disposent d'un réservoir plus important, ce qui favorise l'échange d'interstitiels entre les défauts plutôt qu'un piégeage par la surface du substrat. C'est pourquoi les défauts $\{113\}$ survivent plus longtemps que ce qui est attendu à cette température pour les mêmes conditions d'implantation que celle des températures 700°C, 740°C et 815°C.

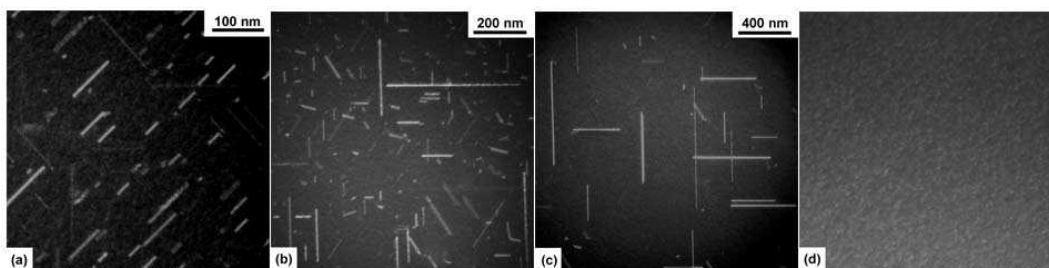


FIG. 3.14 – Images TEM en champ sombre faisceau faible pour les échantillons implantés à 100 keV avec une dose de $2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et recuits à 800°C pendant : (a) 7 , (b) 15 , (c) 45 et (d) 120 min.

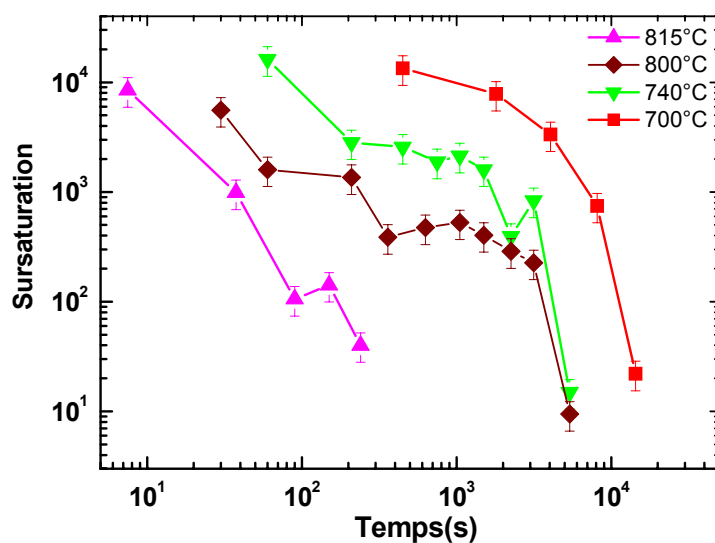


FIG. 3.15 – Accélération de la diffusion en fonction du temps de recuit de deux delta layers de Bore , implantés : ($40 \text{ keV} ; 6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$) pour les courbes en carré et triangles et ($100 \text{ keV} ; 2.10^{14} \text{ cm}^{-2}$) courbe en losange.

Des défauts $\{113\}$ aux boucles

Nous venons de voir la relation entre l'évolution des défauts $\{113\}$, leur dissolution et l'évolution temporelle de la TED. Cependant, sous certaines conditions d'implantation et de recuit ces défauts se transforment en boucles de dislocation. Afin de comprendre l'influence de cette transformation sur la TED, nous avons suivi notre protocole expérimental pour étudier la structure à quatre delta layers implantée à 100 keV ($2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) et recuite à 850°C (cf. figure 3.1-c).

Sur la figure 3.16, nous avons reporté l'amplitude de la TED, extraite pour le quatrième delta layer, en fonction du temps de recuit. Comme dans le paragraphe précédent, nous retrouvons une forte accélération de la diffusion (3000) au début du recuit. Cette dernière est plus grande que celle attendue (900) à cette température en présence uniquement des défauts $\{113\}$. Ce résultat confirme que cette forte sursaturation en interstitiel mesurée aux premiers instants du recuit est due probablement à la présence des petits clusters. Par contre, l'accélération de la diffusion vers la fin du recuit (entre 200 et 300s) est largement inférieure à celle des $\{113\}$ et en même temps très supérieure à celle à l'équilibre. Les analyses TEM menées en parallèle sur ces échantillons ont révélé l'existence des défauts $\{113\}$ au début du recuit, puis l'apparition de boucles de dislocation en plus des $\{113\}$ vers la fin du recuit (cf. figure 3.17). Ces défauts sont énergétiquement plus stables que les $\{113\}$. Cela explique-t-il cette valeur intermédiaire de l'accélération de la diffusion ?

Pour répondre à cette question, nous avons utilisé le modèle physique de l'évolution des défauts étendus. Nous avons effectué deux simulations dans les conditions expérimentales de notre expérience. Dans un premier temps nous avons considéré uniquement les petits clusters et les $\{113\}$. Dans la deuxième simulation nous avons pris en considération également les boucles de dislocation. Sur la figure 3.12 nous avons tracé les deux courbes d'énergie de formation utilisées (courbes verte et noire respectivement) dans chacune des deux simulations.

Les résultats des simulations présentés sur la figure 3.18, montrent clairement qu'en considérant une évolution des défauts, selon un scénario similaire à celui présenté dans le paragraphe précédent, il n'est pas possible de reproduire les résultats expérimentaux. Par contre, en supposant que les défauts $\{113\}$ se transforment en boucles de dislocation à partir d'une taille critique

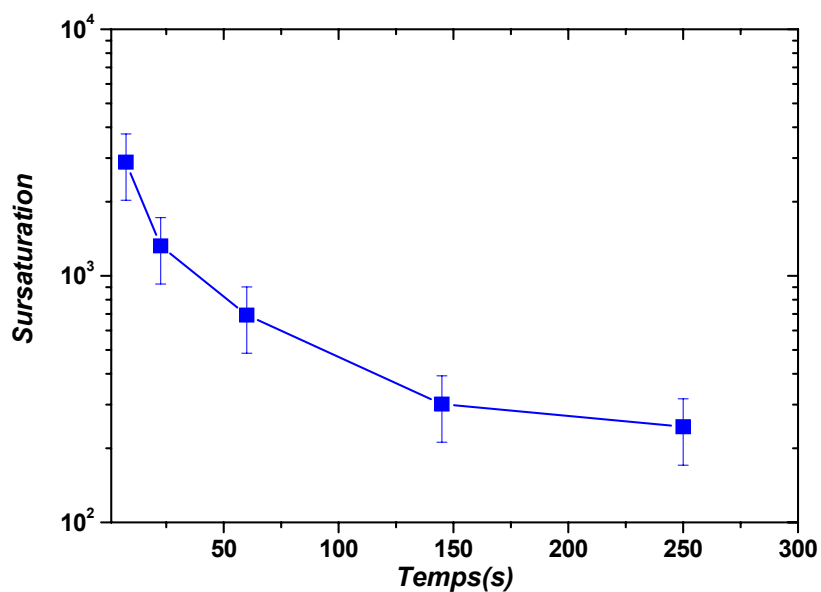


FIG. 3.16 – Sursaturation moyenne temporelle mesurée, du quatrième delta layer de Bore du substrat implantés avec une énergie de 100 keV et une dose de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, pour un recuit à 850°C .

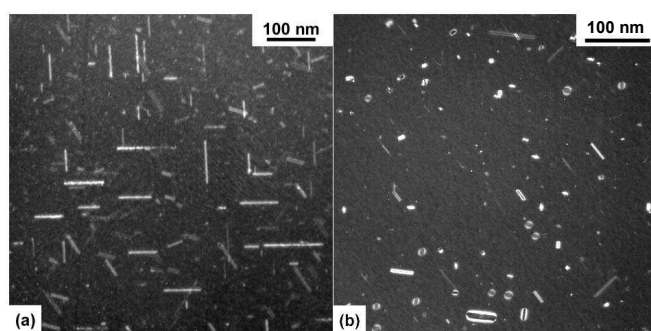


FIG. 3.17 – Images TEM en champ sombre faisceau faible pour les échantillons implantés à 100 keV avec une dose de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et recuits à 850°C : (a) pendant 15s et (b) pendant 300 s.

n^* (cf. figure 3.12), nous pouvons rendre compte des résultats expérimentaux.

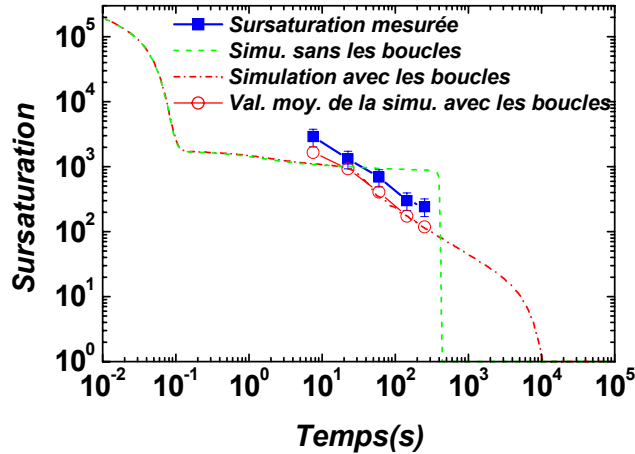


FIG. 3.18 – Sursaturation d’interstitiels en fonction du temps de recuit : comparaison entre les valeurs mesurées et deux simulations : sans, et avec les boucles de dislocation.

Sur la base de ces calculs, on peut donc conclure que le scénario d’évolution des défauts dans ce cas est le suivant : au début du recuit on est en présence de petits clusters qui induisent une forte amplitude de la TED. Ces petits clusters laissant place au $\{113\}$, qui ne se dissolvent pas cette fois mais se transforment en boucles de dislocation qui maintiennent une sursaturation qui chute lentement et non d’une façon abrupte. La dissolution ou la transformation des défauts $\{113\}$ joue un rôle très important dans l’évolution de l’amplitude de la TED. La question qu’on peut se poser maintenant est : dans quelles conditions les défauts $\{113\}$ se dissolvent ou se transforment ?

Colombeau [Colombeau,01], a montré la nécessité de fortes dose et énergie d’implantation pour que la transformation ait lieu. Une énergie importante a pour effet de localiser la bande de défauts plus loin de la surface (qui peut être considérée comme un piège pour les interstitiels), et de favoriser l’échange d’interstitiels entre défauts par rapport à une fuite vers la surface libre. De même, une dose importante rend la distance moyenne entre défaut plus petite, ce qui augmente l’échange d’interstitiels intra-défauts.

En résumé, pour l’évolution de la TED au cours du recuit thermique la température joue le rôle le plus important aux premiers instants en imposant

la valeur de l'accélération de la diffusion. Par contre les conditions d'implantation (énergie et dose) vont prendre le relais vers la fin du recuit thermique en menant soit à la dissolution soit à la transformation des défauts et finalement en régulant l'amplitude de la TED. En particulier, nous avons vu que ces conditions ont une incidence sur la durée de vie d'un type de défaut étendu avant sa dissolution ou sa transformation. Par conséquent, elles ont une influence sur la durée pendant laquelle l'amplitude de la TED forme un plateau lié au type de défauts présents à une température donnée.

3.1.4 Effet de la Surface

Nous avons vu dans la section précédente que, quelles que soient les conditions expérimentales choisies, le nombre d'atomes contenus dans les défauts diminue progressivement au cours du recuit. Des études portant sur l'évolution des défauts [Omri,99],[Venezia,01] ou sur la diffusion du Bore [Lim,95],[Covern2,99] en fonction de la distance entre les défauts ou le dopant et la surface de la plaquette, ont montré que cette dernière constitue un piège efficace pour les atomes de Silicium interstitiels. La surface peut donc être considérée comme le principal responsable de la dissolution des défauts. Dans le modèle 0-dimensionnel décrit dans le chapitre précédent, l'effet de la surface est pris en compte en supposant qu'il existe un gradient d'interstitiels entre la région des défauts étendus et la surface qui est fortement recombinante, et qui va imposer une sursaturation d'interstitiels à la surface, S_0 , inférieure à celle dans la bande des défauts $S_0 < S_{def}$. (voir schéma 3.19). Ce gradient génère un flux d'interstitiels vers la surface de la plaquette, qu'on peut écrire sous la forme :

$$J_{surf} = D_i C_i^* \frac{S_{def} - S_0}{z_{def}} = D_i C_i^* \frac{S_{def}}{z_{def} + L_{surf}} \quad (3.3)$$

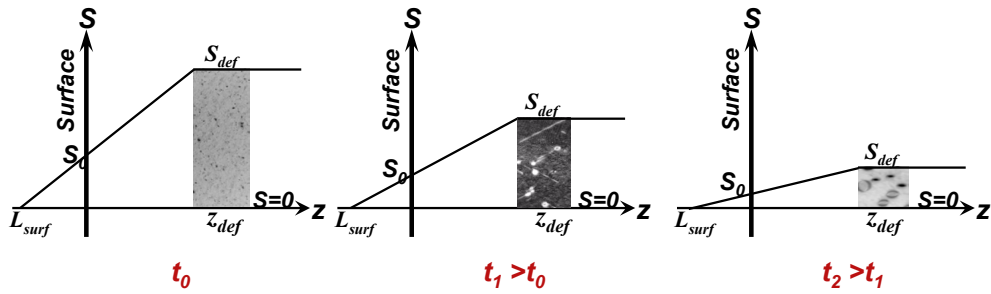


FIG. 3.19 – Schéma de principe de l'évolution spatio-temporelle de la sursaturation en interstitiels libres en présence d'une surface fortement recombinante.

S_{def} et S_0 sont respectivement les sursaturations moyennes à proximité des défauts et à la surface de la plaquette, z_{def} indique la distance entre la bande des défauts et la surface et L_{surf} représente le libre parcours moyen de recombinaison d'un interstitiel. Ce paramètre dépend essentiellement de la température et de l'atmosphère du recuit. Au cours d'un recuit sous azote

(N_2), la surface représente un piège fort pour les interstitiels, et par conséquent L_{surf} prend des petites valeurs. Par contre pour des recuits sous atmosphère inerte (par exemple Ar), L_{surf} est beaucoup plus important. Dans des versions "améliorées" (1-D) du modèle [Lampin,03], [Ortiz,04] l'efficacité de capture de la surface est prise en considération, et l'équation de diffusion des interstitiels est explicitement incluse dans le calcul. Dans ces conditions, le gradient de concentration d'interstitiels entre la surface et les défauts découle directement de la résolution du système d'équations différentielles lorsque l'état stationnaire est atteint. Cependant, aucune mesure directe de ce gradient d'interstitiels n'a encore été faite. Dans la suite, nous allons donc étudier le comportement en fonction de la profondeur, de la sur-saturation en atomes de Silicium interstitiels en se servant de la plaquette à quatre delta layers (cf. figure 3.1-c, page 77).

Résultats du TEM et du SIMS

Comme il a été montré sur l'image TEM de la figure 3.4-b (page 77), la bande de défauts se situe entre 150nm et 500nm de profondeur. Cette bande recouvre donc complètement le deuxième delta layer et se trouve entre le premier et le troisième. Les défauts observés sont de type $\{113\}$ uniquement pour des temps de recuit inférieurs à 90s et de type $\{113\}$ plus des boucles de dislocation pour des temps supérieurs (cf. figure 3.17 page 91). Le nombre d'interstitiels pris dans les boucles de dislocation augmente progressivement au cours du recuit, jusqu'à atteindre, après 300s de recuit, $2,8 \cdot 10^{14} \text{at.cm}^{-2}$ soit 82% du nombre total d'interstitiels piégés dans tous les défauts ($\{113\}$ et boucles).

Les profils SIMS sont présentés sur les deux figures 3.20 et 3.21. Les quatre delta layers de Bore ont subi une accélération de la diffusion et cela, pour tout les temps de recuit. Cette accélération diminue au fil du temps : effectivement, l'élargissement des profils de Bore survenu entre 0s et 15s (voir figure 3.20) est très important par rapport à celui détecté entre 200s et 300s de recuit (voir figure 3.21). Si maintenant nous considérons l'ensemble des quatre delta layers présents dans la structure, il est évident que l'élargissement du premier delta layer se trouvant entre la surface du substrat et la bande des défauts est moins important que pour les autres delta layers qui sont situés au delà de la bande des défauts. Ceci illustre déjà qualitativement, l'effet de la proximité de la surface, que seule une mesure précise de l'amplitude de la TED nous permettra de quantifier.

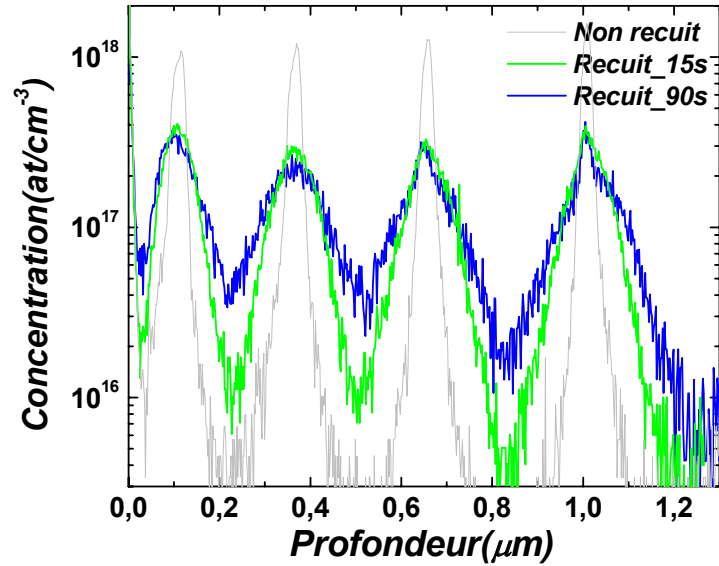


FIG. 3.20 – Profils SIMS des delta layers de Bore du substrat implanté avec Si^+ (100 keV ; 2.10^{14} cm^{-2}) et recuit à 850°C pendant 15s et 90s.

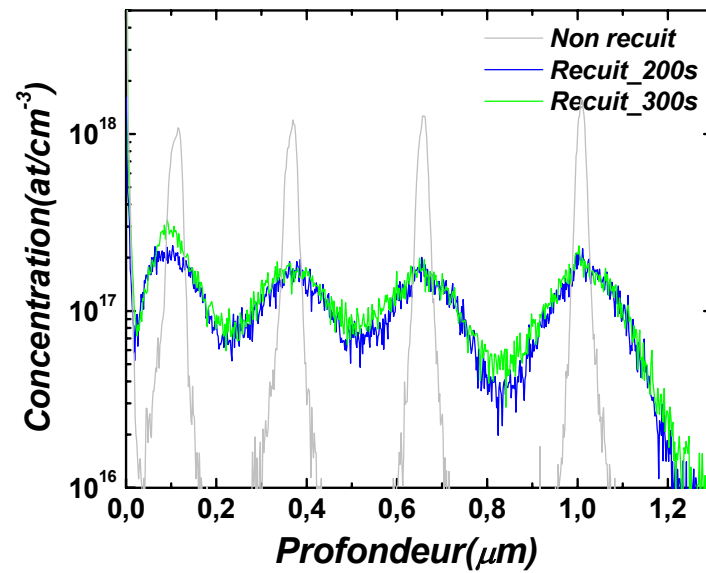


FIG. 3.21 – Profils SIMS des delta layers de Bore du substrat implanté avec Si^+ (100 keV ; 2.10^{14} cm^{-2}) et recuit à 850°C pendant 200s et 300s.

Résultats de l'Extraction de la TED

La méthode du Kick-Out décrite au second chapitre, nous a permis d'extraire la valeur de l'accélération de la diffusion, qui correspond à la sursaturation en interstitiels (cf. équation 3.1), pour chaque delta layer et entre chaque intervalle de temps du recuit.

Sur la figure 3.22 nous avons tracé la sursaturation en atomes interstitiels, en fonction de la profondeur des quatre delta layers. On remarque bien que pour tous les temps de recuit, la sursaturation des deux delta layers les plus profonds est à peu près la même. De plus, elle est toujours supérieure à celle des deux autres delta layers les plus proches de la surface du substrat. Cette décroissance de la sursaturation mesurée vers la surface du substrat constitue une mesure directe du gradient de la sursaturation en interstitiels entre la bande de défauts et la surface du substrat.

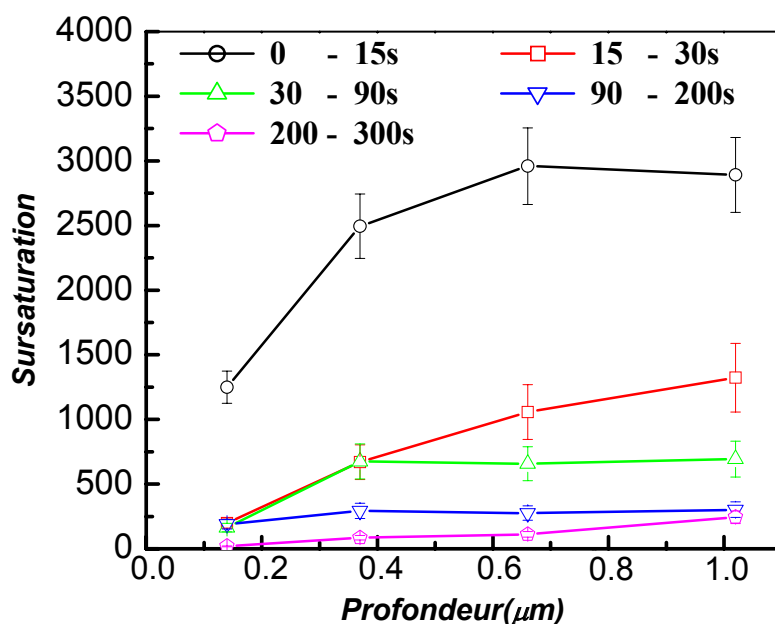


FIG. 3.22 – Évolution de la sursaturation moyenne d'interstitiels, en fonction de la profondeur des quatre delta layers implantés à $(100 \text{ keV} ; 2.10^{14} \text{ cm}^{-2})$ et recuits à 850°C .

A notre connaissance, ce résultat constitue la première mesure directe de la distribution en profondeur de la sursaturation en atomes de Silicium interstitiels. Ces résultats permettent donc d'estimer la longueur de recombinaison

à la surface, L_{surf} , en considérant l'extrapolation des profils expérimentaux à partir de la surface selon le modèle présenté dans la figure 3.19. Nous pouvons donc estimer une valeur maximale de 200nm pour la longueur de recombinaison en surface pour cette température de recuit. Cette valeur est compatible avec celles proposées par des études de simulation de la TED par [Covern2,99] et [Lampin,04].

3.2 Implantation dans des Substrats Préamorphisés

La préamorphisation du substrat couplée avec une implantation du Bore à basse énergie, est l'une des solutions technologiques les plus utilisées pour la réalisation des jonctions ultraminces p^+/n . D'où l'importance de l'étude de la TED dans ce genre de structure. Dans cette section, nous présenterons des résultats de mesures de l'accélération de la diffusion du Bore dans différentes structures amorphisées et recuites. Puis nous discuterons les résultats en terme de la nature des défauts observés et des conditions d'amorphisation et de recuit. Cette étude nous permettra en plus de compléter la base de donnée concernant la mesure de la TED, déjà commencée dans la section précédente pour les structures non amorphisées.

3.2.1 Détails Expérimentaux

Pour explorer la relation entre défauts étendus et TED dans les substrats preamorphisés, nous avons utilisé deux structures CVD fabriqués par Philips, Leuven. Ces dernières contiennent chacune trois et quatre delta layers de Bore. Les quatre delta layers de Bore de la première structure ont une concentration de 10^{18} cm^{-3} , et sont localisés à des profondeurs de 60, 300, 600 et 1100 nm. Le substrat a subi une amorphisation par implantation à basse température (LN_2) de Si^+ à une énergie de 400keV et une dose de $6.10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Ces conditions ont été choisies de telle manière que l'interface amorphe-cristal (a/c) soit à une profondeur de 800nm (voir figure 3.23-a) c-à-d entre le troisième et le quatrième delta layer. Ensuite, les échantillons ont été recuits à basse température (625°C) sous N_2 et pour des temps allant de 5s à 16h. On a utilisé le four classique du LAAS-CNRS afin d'effectuer les recuits longs (>15 min). Les recuits à temps courts, ont été faits par RTA chez Mattson .

La deuxième structure quant à elle contient trois deltas layers situés à 60, 600 et 1100 nm de la surface, avec une concentration de 10^{18} cm^{-3} . À l'aide d'une implantation de Ge^+ avec une énergie de 150 keV et une dose de $2.10^{15} \text{ cm}^{-2}$, nous avons placé l'interface a/c à 175 nm : entre le premier et le second delta layer. Cette fois ci les recuits ont été effectués à haute température (1000°C) sous N_2 , pour des temps de recuit allant de 0 s ("spike") à 300s. Une étape de stabilisation de la température à 650°C a été employée pour tous les échantillons avant de monter en température à 1000°C . Sur la figure 3.23-b nous avons schématisé les structures de base.

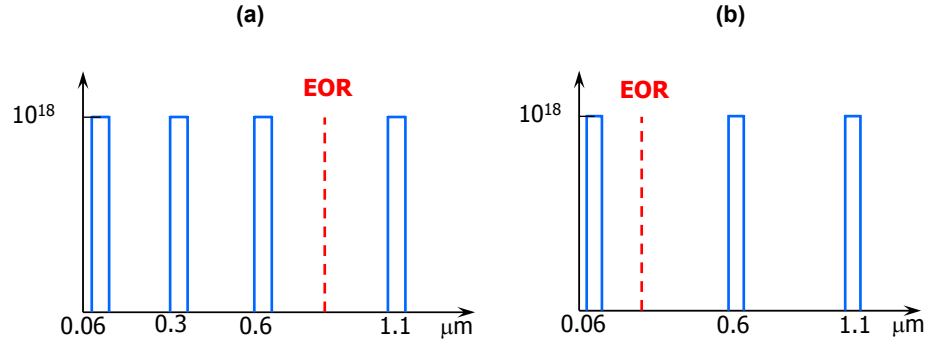


FIG. 3.23 – Représentation schématique des deux structures utilisées dans cette étude : (a) Substrat à quatre delta layers amorphisé avec une implantation de Si^+ à une énergie de 400 keV et une dose de $6 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$. (b) Substrat à trois delta layers amorphisé avec Ge^+ à une énergie de 150 keV et une dose de $2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$.

Les échantillons des deux expériences ont ensuite été analysés par SIMS avec les mêmes conditions que celles citées dans la section précédente. À partir de ces profils, nous avons extrait l'amplitude de l'accélération de la diffusion entre chaque intervalle de temps de recuit. En plus, des images TEM dans différentes conditions, ont été exploitées pour déterminer la nature des défauts EOR ainsi que leur position.

Dans le cas de la structure à quatre delta layers implantée avec Si^+ à 400keV et recuite à 625°C , nous avons pu estimer la vitesse de recristallisation au cours du recuit.

La figure 3.24 montre une série de trois clichés TEM en cross section pris pour les échantillons recuits pendant 30, 90 et 120 secondes. Nous avons alignés les clichés au niveau de la surface des échantillons. Nous remarquons que les défauts EOR sont localisés à la même profondeur (800nm). Durant le recuit, l'interface a/c remonte progressivement vers la surface, et la recristallisation totale est achevée après environ 4 min de recuit.

Nous avons reporté sur la figure 3.25 l'épaisseur recristallisée, mesurée par TEM, en fonction du temps de recuit, ce qui nous a permis de relever une vitesse de recristallisation de $(3,34 \pm 0,11)$ nm/s. Une profondeur de 45 nm est extrapolée au temps de recuit 0s. Cette valeur est probablement due à la recristallisation survenue lors de la montée et la descente en température

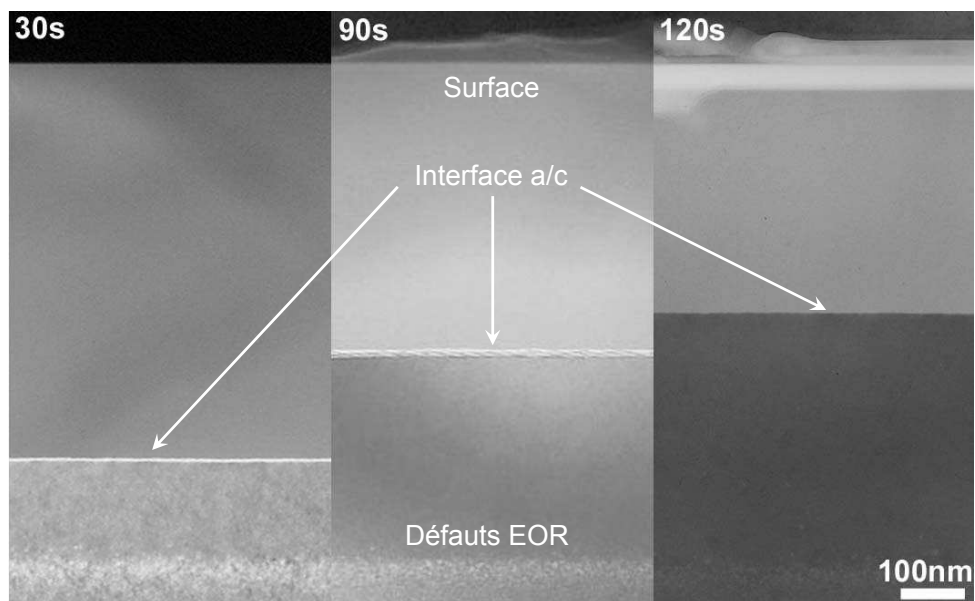


FIG. 3.24 – Images TEM en cross section des échantillons amorphisés par une implantation avec Si^+ à une énergie de 400 keV et une dose de $6.10^{15} cm^{-2}$ puis recuits à $625^\circ C$ pour différents temps.

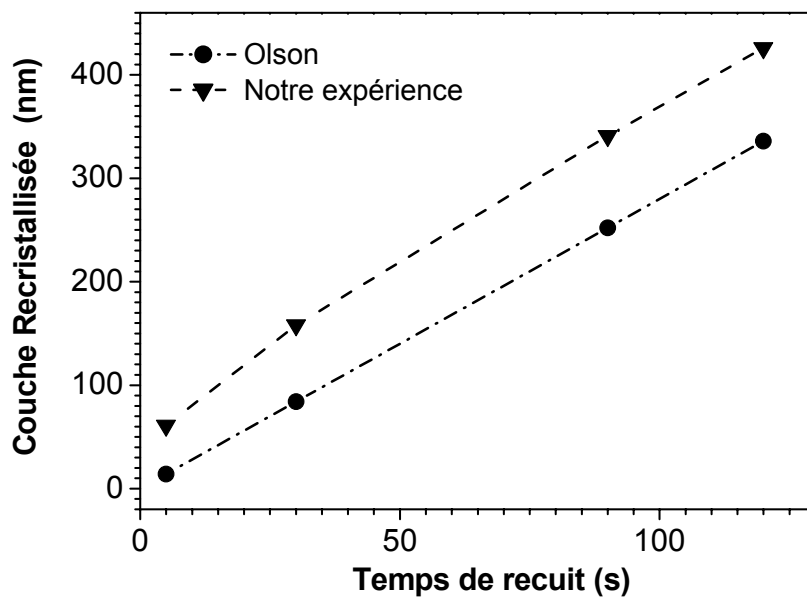


FIG. 3.25 – Profondeur du Silicium recristallisé en fonction du temps de recuit (à $625^\circ C$).

du recuit thermique. Nous avons comparé aussi les épaisseurs des couches recristallisées calculées à partir de différentes valeurs publiées de la vitesse de recristallisation [Haynes,95] , [Olson,88] , [Faure,93] . La vitesse extraite à partir de nos travaux est très proche de celle reportées par Haynes et al (3,34) nm/s et Olson et al (2,85) nm/s.

3.2.2 Étude Phénoménologique de la TED

On a reporté sur la figure 3.26 les profils SIMS des échantillons implantés avec Si^+ à $400keV$, non recuit puis recuits à $625^\circ C$ pendant différents temps. Comme il a été montré dans la figure 3.24, la couche des défauts EOR est située à 800nm entre le troisième et le quatrième delta layer. Sur les deux tracés SIMS, une grande différence est notée entre l'allure du profil correspondant au quatrième delta layer et les profils des autres deltas layers, qui se trouvent entre la surface et la zone des défauts EOR.

Le delta layer situé derrière la bande des défauts montre une forte accélération de la diffusion aux premiers instants du recuit, cette accélération restant détectable, mais beaucoup moins intense, après de longs temps de recuit. Par contre, les trois premiers delta layers restent pratiquement immobiles tout au long du recuit. Rappelons que la recristallisation de la couche amorphe a été achevée après seulement quatre minutes de recuit. Ce qui signifie que la quasi totalité du recuit a eu lieu dans un substrat cristallin. Les résultats obtenus sont donc très "surprenants" et totalement inattendus.

L'hypothèse d'un problème extérieur, comme une contamination avec des impuretés lors de l'étape d'implantation, au carbone par exemple, apparaît comme la seule explication de ces résultats. En effet, le carbone possède la faculté de réduire la TED du Bore, par formation de paires C-Si [Stolk,97], [Mirabella,02], [Salvador,03]. Si on suppose qu'il a été présent comme contaminant dans la source du plasma sous la forme d'ions CO^+ au tout début de la ligne du faisceau, ces ions de masse identique à celle du Si^+ , peuvent être transportés jusqu'à l'échantillon. Pour une énergie de $400keV$, le profil du C^+ implanté reste donc confiné dans la partie située entre la surface et la bande des défauts EOR, avec un Rp d'environ 460 nm (voir figures 3.27) très loin de la bande des défauts EOR, ce qui expliquerait le comportement "normal" du quatrième delta layer [Cristiano,97].

Pour cela, nous n'utiliserons pour cette expérience, que les résultats du quatrième delta layer pour l'étude de la TED. Il nous a été donc impossible d'étudier le profil de sursaturation en interstitiels en profondeur avec ces échantillons.

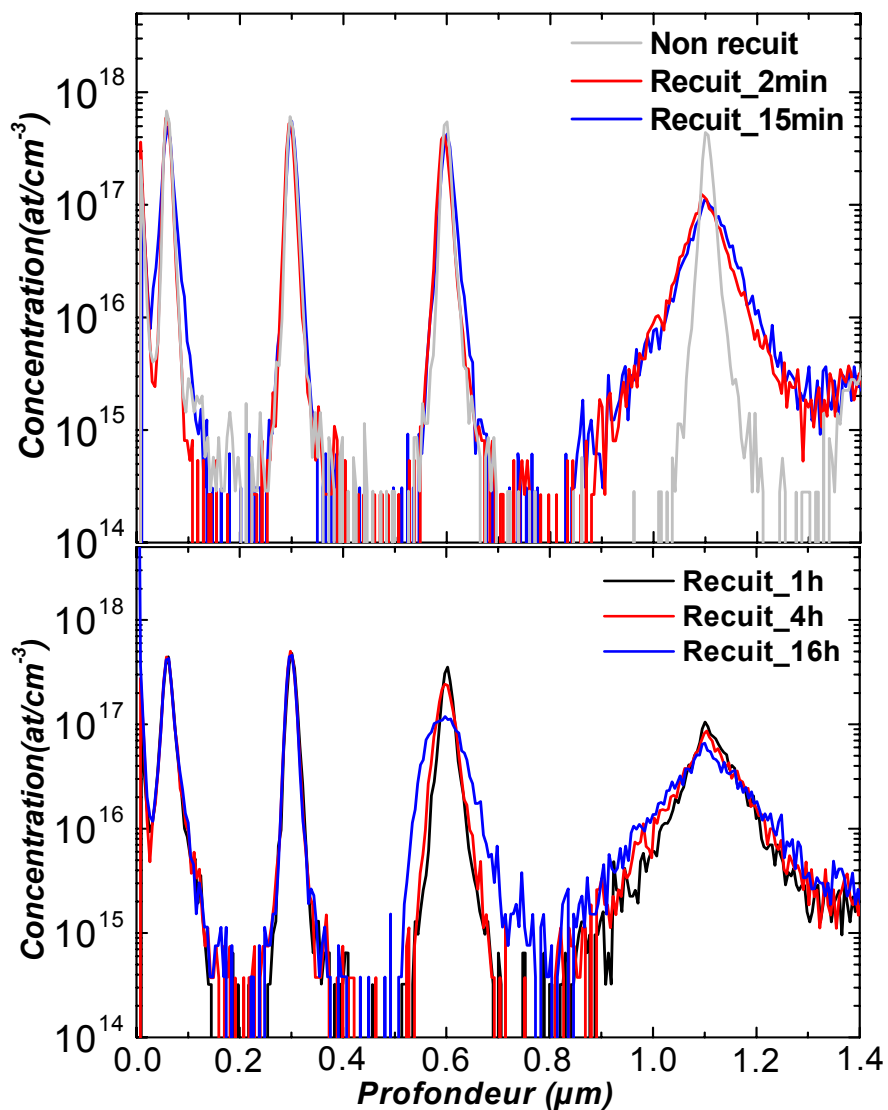


FIG. 3.26 – Profils SIMS des delta layers de Bore des échantillons amorphisés avec Si^+ à une énergie de 400 keV et une dose de $6 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ et recuits à 625°C pendant différents temps.

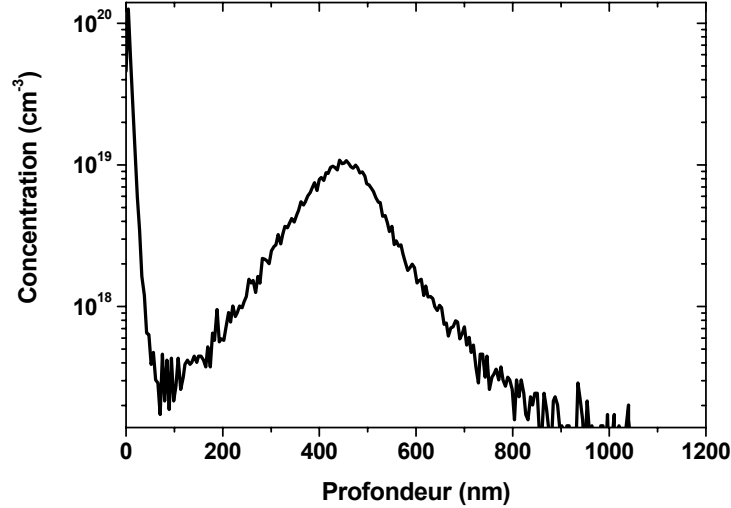


FIG. 3.27 – Profil SIMS de la concentration en profondeur du carbone des échantillons amorphisés avec Si^+ à une énergie de 400 keV et une dose de $6.10^{15} cm^{-2}$.

Passons à l'expérience à haute température menée sur la structure à trois delta layers (cf. figure 3.23-b). Nous avons mesuré la concentration chimique du Bore en fonction de la profondeur pour les différents échantillons implantés et recuits à $1000^\circ C$ (figure 3.28) ; pour ces échantillons la bande des défauts EOR se trouve à 175 nm de la surface c-à-d entre le premier et second delta layer (figures 3.29). Sur le premier profil de la figure 3.28 on remarque que le premier delta n'a pas diffusé après l'étape de la pré-stabilisation ($650^\circ C, 10s$), il faut remarquer qu'après cette étape de recuit la structure n'est pas entièrement recristallisée, et que ce delta layer se trouve donc dans la partie amorphe du substrat. Après l'étape de montée en température ($650^\circ C$ à $1000^\circ C$) la recristallisation est complète, et un élargissement du profil correspondant au premier delta est observé. Nous pouvons constater aussi que les deux delta layers qui se trouvent au-delà de la bande des défauts, ont subi une accélération de la diffusion identique, pour tous les temps de recuit, étape de préstabilisation incluse. Ceci signifie que la sursaturation en interstitiels au-delà de la bande des défauts, reste constante en profondeur en l'absence d'un piège fort pour les interstitiels. Ce qui n'est pas le cas pour le delta layer situé entre la bande de défauts et la surface.

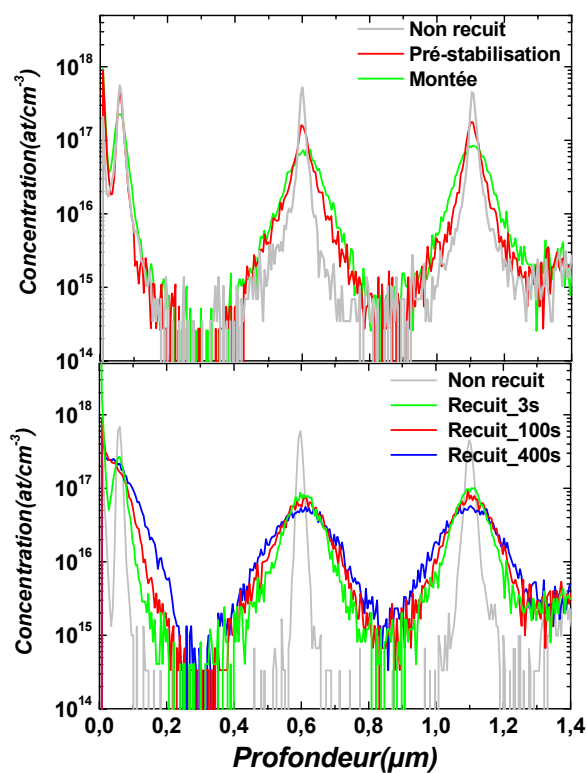


FIG. 3.28 – Profils SIMS des delta layers de Bore des échantillons amorphisés avec Ge^+ à une énergie de 150 keV et une dose de 2.10^{15} cm^{-2} et recuits à 1000°C pendant différents temps.

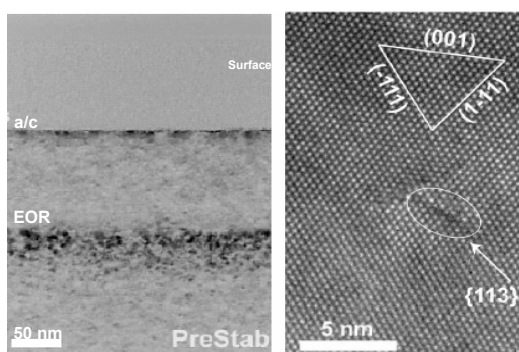


FIG. 3.29 – Images TEM en cross section des échantillons amorphisés avec Ge^+ (150 keV ; 2.10^{15} cm^{-2}) puis recuits : à 650°C pendant 10s (image en champs sombre et faisceau faible) et 5s (image en haute résolution).

3.2.3 Relation TED-Défauts Étendus

des petits clusters aux {113}

Pour cela, nous avons suivi l'évolution de l'amplitude de la TED au cours du recuit à basse température sur la structure à quatre delta layers (cf. figure 3.23-a). Sur la figure 3.30 (carrés rouges) nous avons relevé l'accélération moyenne de la diffusion entre deux recuits successifs. On s'aperçoit que la valeur de la sursaturation baisse progressivement d'une valeur de l'ordre de 10^7 jusqu'à se stabiliser vers la fin du recuit, à un niveau situé entre 3000 et 9000. La sursaturation en interstitiels attendue à cette température en présence des défauts {113} est de l'ordre de 4500. Cette valeur correspond parfaitement au niveau du plateau de sursaturation mesurée et aux observations TEM de fin de recuit.

Les fortes valeurs de sursaturation extraites avant 800s de recuit sont dues à la participation des petits clusters d'interstitiels, Ce que nous avons confirmé par des simulations sans et avec la participation de ces clusters. Effectivement, sur la figure 3.31 la simulation effectuée sans la participation des clusters d'interstitiels est approximative, puisqu'aux premiers temps de recuit la sursaturation est sous estimée de presque deux décades. En plus, vers la fin du recuit la stabilisation sur le plateau "des {113}" se fait tardivement. Par contre, la simulation prenant en compte les clusters d'interstitiels suit presque parfaitement les valeurs mesurées expérimentalement. Ceci signifie clairement que, surtout aux premiers instants de recuit, la participation des petits clusters d'interstitiels sur l'évolution de la TED est incontestable.

Nous venons de montrer la liaison entre défauts étendus et l'accélération de la diffusion dans le cas d'un substrat amorphisé et recuit à basse température. Le comportement est identique à celui décelé pour une implantation directe (voir la section précédente). En effet, nous avons aussi tracé dans la figure 3.30 la sursaturation temporelle obtenue dans deux cas différents d'implantation non amorphisante (Si^+ à 40keV et une dose de $2.10^{13} cm^{-2}$: courbe en triangles roses) et (Si^+ à 40keV et une dose de $6.10^{13} cm^{-2}$: courbe en triangles verts) et après des recuits à 600°C et 740°C respectivement. Malgré les énormes différences dans les conditions d'implantation (dose 100 fois supérieure, et profondeur des défauts 8 fois supérieure), nous observons que la courbe de sursaturation obtenue pour le recuit à 625°C sur substrats pré-amorphisés se situe entre les courbes de sursaturations obtenues pour des recuits à 600°C et 740°C sur des substrats non préamorphisés.

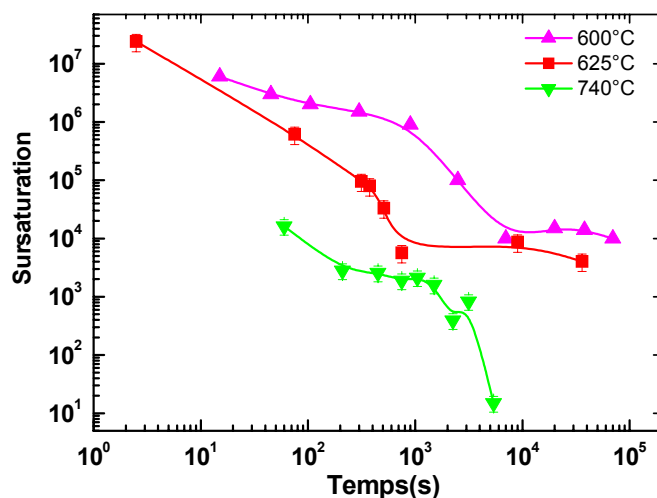


FIG. 3.30 – Accélération de la diffusion de delta layers de Bore en fonction du temps de recuit : (triangles roses) implantation non amorphisante avec Si^+ (40 keV ; 2.10^{13} cm^{-2}) et recuit à 600°C [Cower,99]. (triangles verts) implantation non amorphisante avec Si^+ (40 keV ; 6.10^{13} cm^{-2}) et recuit à 740°C . (Carré) implantation amorphisante avec Si^+ (400 keV ; 6.10^{15} cm^{-2}).

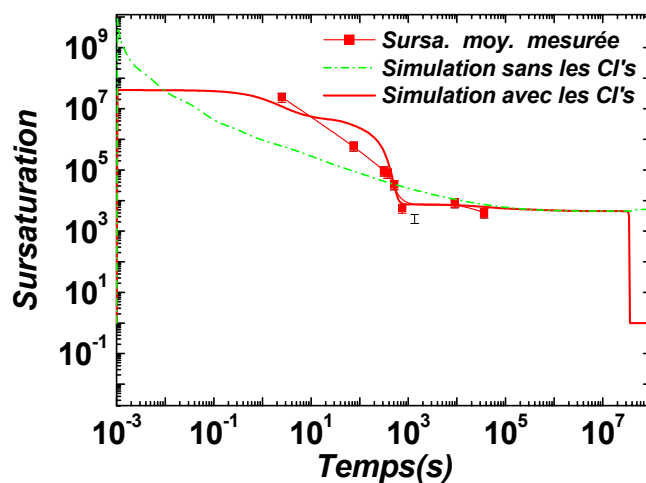


FIG. 3.31 – Sursaturation d'interstitiels en fonction du temps de recuit : comparaison entre les valeurs mesurées et la simulation. (Trait discontinu) : Simulation sans les clusters d'interstitiels, et (trait continu) simulation avec les clusters d'interstitiels.

Ces résultats confirment de façon "définitive" que l'évolution des défauts étendus suit le même mécanisme quelles que soient les conditions d'implantation (amorphisantes ou non) et que cette évolution, indépendamment des conditions d'implantation et de la nature des substrats, constitue la clé de voûte du phénomène de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium.

des {113} aux boucles

Nous nous intéresserons dans ce paragraphe, à l'expérience faite à haute température (1000°C) sur le substrat à trois delta layers (cf. figure 3.23-b). La figure 3.32 montre les valeurs de la sursaturation calculées entre les différents intervalles de recuit. Comme il avait été trouvé de façon qualitative dans la section précédente, nous remarquons que le deuxième et le troisième delta layer ont à peu près les mêmes valeurs de sursaturation.

Analysons maintenant la sursaturation du point de vue temporel. Nous constatons que la sursaturation chute rapidement (au cours des premières secondes) de $2 \cdot 10^6$ à des valeurs qui stagnent sur un plateau de l'ordre de 10. Les analyses TEM (figure 3.33) ont révélé l'existence de petits défauts {113} à la fin de l'étape de pré stabilisation à 650°C pendant 10s (cf. figure 3.33-a). En suivant le même raisonnement que dans l'expérience précédente, il peut être avancé que cette grande valeur de l'amplitude de la TED est due principalement à l'existence des petits clusters.

Au cours de l'étape de montée en température (de 650°C à 1000°C) les défauts {113} se sont transformés en boucles de dislocation de deux types : fautées et parfaites (cf. figure 3.33-b). La valeur moyenne de la sursaturation calculée au cours de cette montée en température est de l'ordre de 2000. Une valeur compatible avec celle prévue en présence des défauts {113} et pour une température entre 650°C ($S = 3500$) et 1000°C ($S = 300$).

Au cours du reste du recuit les boucles de dislocation ont grandi en taille et ont diminué en nombre, alors que la sursaturation se stabilise sur un plateau de l'ordre de 10. Comme dans le cas des implantations non amorphisantes (cf. section I-2), nous avons effectué deux simulations à la température de 1000°C en utilisant le modèle CEMES (cf. figure 3.34). La première simulation (courbe en trait discontinu) en intégrant une énergie de formation tenant compte uniquement des défauts {113} et des petits clusters d'interstitiels. La deuxième (courbe en trait continu) en prenant en considération également celle des boucles de dislocation [Cristiano00]; [Colombeau,01]. Il faut noter que le modèle tel que nous l'avons présenté dans le deuxième chapitre ne peut prendre en considération qu'une température fixe dans le

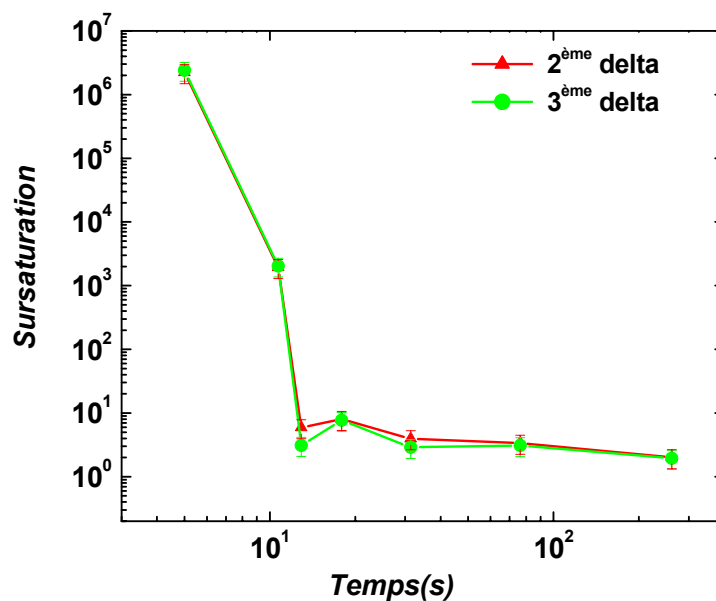


FIG. 3.32 – Accélération de la diffusion du deuxième et troisième delta layers de Bore en fonction du temps de recuit pour des échantillons qui ont subi une implantation amorphisante avec Ge^+ (150 keV ; 2.10^{15} cm^{-2}) et un recuit à 1000°C (pré stabilisation à 650°C pendant 10s).

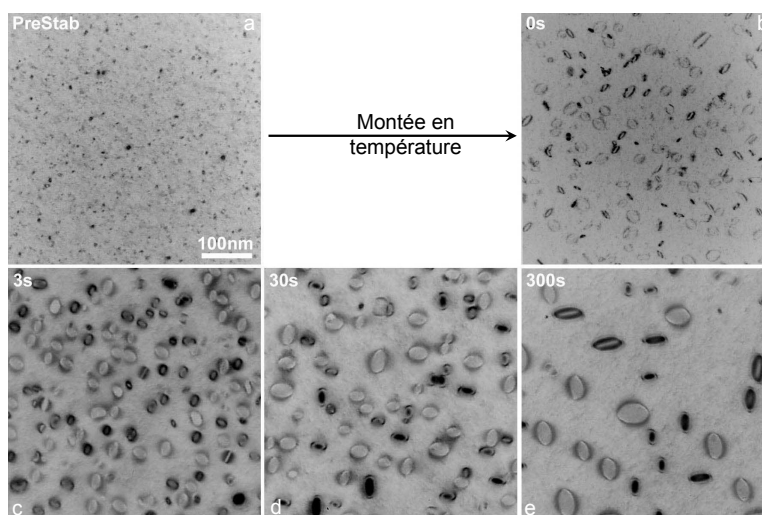


FIG. 3.33 – Images en vue plane (champ sombre faisceau faible) d'échantillons amorphisés avec Ge^+ (150 keV ; 2.10^{15} cm^{-2}) et recuits à 1000°C : (a) Pré-stabilisation (b) : "Spike" à 1000°C . (c) : 3 s, (d) : 30 s, et (e) : 300 s.

temps. C'est pour cette raison, qu'aucune des deux simulations ne reproduit fidèlement les premiers temps de recuit, pour lesquels, la sursaturation est fortement sous estimée. Par contre, pour les temps de recuit importants (avec la température stabilisée à 1000°C) les simulations nous permettent de conclure que le plateau de sursaturation observé à partir de 10s est dû à la présence et à l'évolution des boucles de dislocation. Dans le prochain chapitre, nous présenterons des modifications du programme pour tenir compte de profils "temps-température" réalistes et nous montrerons les simulations correspondantes.

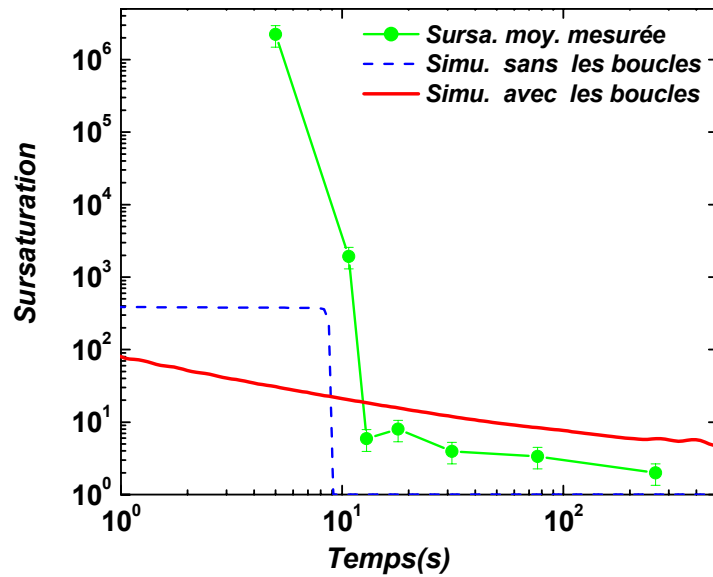


FIG. 3.34 – Sursaturation d'interstitiels en fonction du temps de recuit : comparaison entre les valeurs mesurées et la simulation. (Trait discontinu) : Simulation sans les boucles de dislocation, et (trait continu) simulation avec les boucles de dislocation.

3.2.4 Effet de la Surface

Comme nous l'avons vu dans la section 3.2.2 (cf. figure 3.26), un problème probablement dû à une contamination de carbone, nous a empêché d'évaluer la variation de la sursaturation d'interstitiels entre la surface et les défauts EOR. Nous avons décidé alors de reproduire l'implantation dans un autre implantateur avec des conditions légèrement différentes : deux implantations successives d'ions Si^+ à 465keV puis à 100keV avec une dose de $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

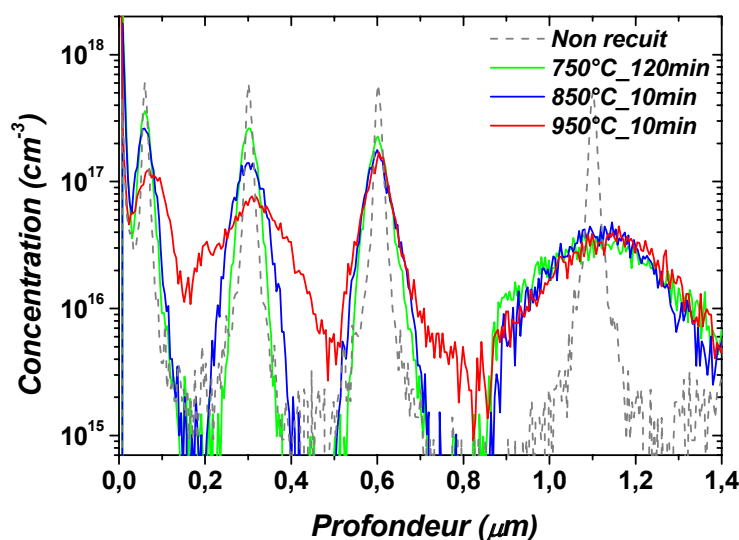


FIG. 3.35 – Profils en concentration de Bore après recuits à de forts bilans thermiques. Les échantillons sont prénomorphisés avec une implantation : Si^+ à 465keV puis à 100keV avec une dose de $6.10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Les deux implantations ont été effectuées à température ambiante. Ainsi les substrats prénomorphisés ont été recuits à 750°C, pendant deux heures, à 850°C pendant 10 min et à 950°C pour des temps allant de 2 à 60min.

L'analyse TEM menée sur ces échantillons recuits à 950°C, a montré que, comme dans le cas précédent, les défauts EOR sont formés à une profondeur d'environ 800nm. Par contre, des dislocations de type "hairpin" sont aussi observées à une profondeur de 600nm et qui remontent vers la surface. Ces dislocations se forment au tout début de la recristallisation d'une couche amorphe lorsque la rugosité de l'interface a/c est très importante. Ce qui est le cas pour les amorphisations à haute énergie (465keV) et à température ambiante utilisée dans cette expérience [Cristiano98].

La figure 3.35 représente les profils en concentration de Bore après les recuits à ces différentes températures. On constate cette fois-ci, en effet, une diffusion considérable des deux premiers pics. Par contre, le troisième delta layer étant localisé au niveau des défauts de dislocations "hairpin" montre une diffusion réduite. Mis à part ce troisième delta layer, on observe donc que la diffusion du Bore est d'autant plus marquée que les pics sont éloignés de la surface, ce qui confirme, qualitativement, le rôle de la surface en tant

que centre de recombinaison pour les interstitiels après la recristallisation de la couche amorphe.

À l'aide de ces profils, nous avons pu extraire les sursaturations moyennes de ces trois pics pour la température de recuit à 950°C. On obtient ainsi la figure 3.36 qui révèle la décroissance de la sursaturation à mesure que l'on se rapproche de la surface. Si on considère que la valeur de la sursaturation est constante derrière la couche de défauts EOR (cf. section 3.2.2, figure 3.28), il est donc possible, à l'aide des valeurs de la sursaturation, d'estimer une valeur de la longueur de recombinaison (L_{surf}), de quelques nanomètres, en accord avec celle trouvée dans le cas des implantations non amorphisantes.

De façon similaire, pour la structure amorphisée avec Ge^+ à 150 keV et recuite à 1000°C (cf. figures 3.23-b et 3.28), nous avons tracé sur la figure 3.37 le profil en profondeur de la sursaturation au cours du recuit. Dans ce cas, un seul delta layer est présent entre la surface et les défauts EOR. Cependant, la présence d'un gradient de sursaturation en accord avec les valeurs négligeables de L_{surf} est évidente.

Encore une fois, nous avons pu montrer clairement et de manière directe, le gradient de sursaturation en interstitiels entre la région des défauts et la surface. La surface est bien un piège fort pour les interstitiels.

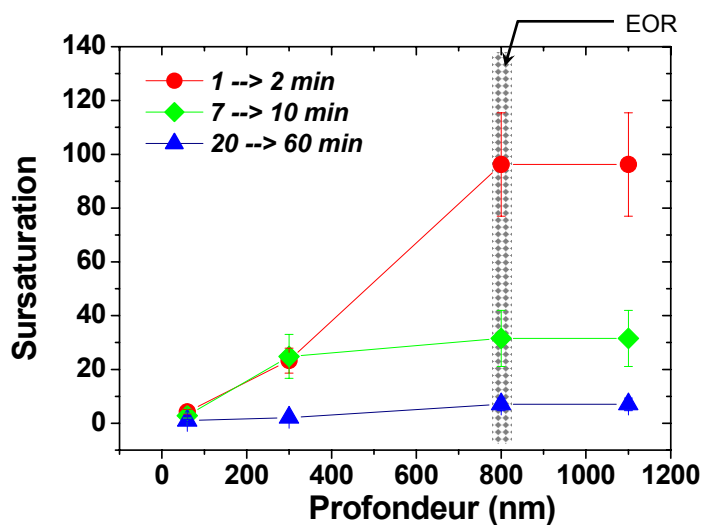


FIG. 3.36 – Évolution de la sursaturation moyenne d'interstitiels, en fonction de la profondeur pour des échantillons implantés (Si^+ à 465keV puis à 100keV avec une dose de $6.10^{15} cm^{-2}$) et recuits à $950^{\circ}C$ pendant différents temps de recuit.

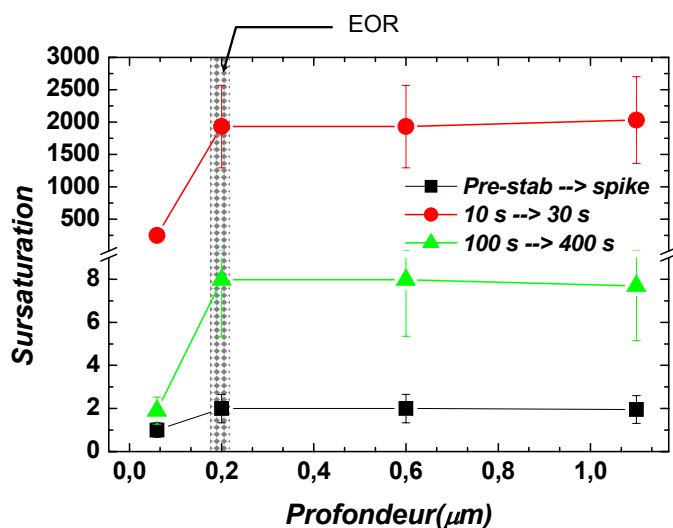


FIG. 3.37 – Évolution de la sursaturation moyenne d'interstitiels, en fonction de la profondeur pour des échantillons implantés (Ge^+ à 150keV avec une dose de $2.10^{15} cm^{-2}$) et recuits à $1000^{\circ}C$ pendant différents temps de recuit.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons suivi l'évolution de la TED et sa relation avec les défauts étendus. Nous avons mesuré l'évolution de la TED pour plusieurs conditions d'implantation et de recuit. On a montré que dans toutes les conditions expérimentales l'évolution de la TED et celle des défauts étendus sont liées.

Il a été prouvé, qu'indépendamment des conditions d'implantation, amorphisante ou non, faible ou forte dose, les défauts étendus (i.e. la sursaturation en interstitiel) ont une évolution identique au cours du recuit thermique. En effet, on commence tout d'abord par retrouver des petits clusters qui laissent la place rapidement aux défauts $\{113\}$. Ces derniers, si les conditions sont favorables vont augmenter en taille et diminuer en densité pour se transformer en boucles de dislocation qui évolueront à leur tour jusqu'à dissolution. Sinon, les $\{113\}$ se dissoudront en ramenant le système à l'équilibre thermodynamique.

Cette évolution s'effectue de telle manière que la température contrôle l'amplitude de l'accélération de la diffusion, suivant la nature des défauts étendus prédominants au début du recuit. Elle joue aussi un rôle important dans la stabilité des défauts (transformation ou dissolution). En revanche, les conditions d'implantation agissent comme régulateur de la durée de stabilité des défauts et jouent un rôle prépondérant à la fin du recuit. Effectivement, l'effet de la dose et son impact sur la "durée de vie" des défauts $\{113\}$ ont été observés. L'énergie d'implantation pour sa part, est responsable de la position de la bande des défauts par rapport à la surface. Cette dernière joue le rôle de piège pour les atomes de Silicium interstitiels. Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence le gradient de sursaturation en interstitiels entre la région des défauts et la surface, quels que soient les substrats (amorphisés ou non), et nous avons donné une estimation de L_{surf} qui exprime l'efficacité de la surface à capturer les atomes de Silicium interstitiels libres.

Bibliographie

[**ATHENA-SILVACO,95**] ATHENA-SILVACO user's manual, version 3.0
(1995)

[**Bonafos,97**] C. Bonafos, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag, A. Claverie, D. Alquier, A. Martinez and D. Mathiot. J. Appl. Phys. , 82(6), 2855 (1997)

[**Calvo,04**] Pascal Calvo ; Thèse présentée à l'UPS de Toulouse. (2004)

[**Claverie97**] A. Claverie, C. Bonafos, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag, A. Martinez, D. ALquier and D. Mathiot. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 438 (1997)

[**Claverie99**] A. Claverie, L. F. Giles, M. Omri, B. de Mauduit, G. Ben Assayag and D. Mathiot. Nucl. Inst. Meth. in Phy. Res. B, 147(1), 1 (1999)

[**Claverie00**] A. Claverie, B. Colombeau, G. Ben Assayag, C. Bonafos, F. Cristiano, M. Omri, and B. de Mauduit. Mat. Sci. in Sem. Proc., 610 (2000)

[**Claverie01**] A. Claverie, B. Colombeau, F. Cristiano, A. Altibelli and C. Bonafos. Mat. Res. Soc. Proc (2001)

[**Colombeau,01**] Benjamin Colombeau ; Thèse présentée à l'UPS de Toulouse (2001)

[**Colombeau,01**] B. Colombeau, F. Cristiano, J. C. Marrot, G. Ben Assayag, and A. Claverie . Mat. Res. Soc. Proc (2001)

- [**Colombeau,02**] B. Colombeau, N. E. B. Cowern, F. Cristiano, Y. Lamrani, P. Calvo, and A. Claverie *Report on depth profil of {113} defect band during TED*. Deliverable D.303, FRENDECH, IST PROJECT 2000-30129 (**2002**)
- [**Corbet,81**] J. W. Corbet, J. P. Karins, T. Y. Tan; . Nucl. Instr. and Meth. B (457), p182. (**1981**)
- [**Cowern1,99**] N.E.B Cowern, G. MANNINO, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. huizing, J. G. M. van Berkum, W. B. de Boer, F. Cristiano, A. Claverie and M. Jaraiz, *Phy. Rev. Lett.*, 82 p4460, (**1999**)
- [**Cowern2,99**] N.E.B Cowern, D. Alquier, M. Omri, A. Claverie, and A. Nejim. *Nucl. Instr. and Meth. B* 148, p257. (**1999**)
- [**Cristiano,97**] F. Cristiano, C. Bonafos, A. Nejim, S. Lombardo, M. Omri, D. Alquier, A. Martinez, S. U. Campisano, P. L. F. Hemment and A. Claverie . *Nucl. Inst. Meth. in Phy. Res. B*, 127/128, p22-26 (**1997**)
- [**Cristiano98**] F. Cristiano; Thèse présentée à l'université de Surrey, UK (**1998**)
- [**Cristiano00**] F. Cristiano, J. Grisolia, B. Colombeau, M. Omri, B. de Mauduit and A.Claverie . *J. Appl. Phys.* , 81(4), 1656 (**2000**)
- [**Cristiano02**] F. Cristiano, B. Colombeau, B. de Mauduit, C. Bonafos, G. Ben Assayag, and A.Claverie . *Sol. Sta. Phen.* , Vol.82-84, pp.201-206, (**2002**)
- [**Eaglesham,94**] D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann and J. M. Poate *J. Appl. Phys.* , 65(18), 2305 (**1994**)
- [**Fahey,89**] P. M. Fahey, P. B. Griffin and J. D. Plummer. *Point defects and dopant diffusion in silicon*. *Rev. Mod. Phys.*, 61(2), 289 (**1989**)
- [**Fair,81**] R.B Fair Edited by F.F.Y Wang, Noth-Holland press, Amsterdam (**1981**)

- [Faure,93] J. Faure, Rapport d'habilitation, Reims (1993).
- [Flynn,72] M. Flynn *Point Defects and diffusion*. Clarendon Press, Oxford (1972)
- [Giles,91] M. D. Giles, J. Electrochem. Soc. , 138, 1160 (1991)
- [Haynes,95] T.E. Haynes, M.J. Antonell, C. Archie Lee and K.S. Jones, Phys. Rev. B 51, 12 , 7762-7771 (1995)
- [Lampin,03] E. Lampin, F. Cristiano, Y. Lamrani, B. Colombeau and N. E. B. Cowern. J. App. Phys . (94), 7520 . (2003)
- [Lampin,04] E. Lampin, F. Cristiano, Y. Lamrani, B. Colombeau. Nucl. Instr. and Meth. B 216, p95. (2004)
- [Lim,95] D.R. Lim, C.S. Ra.erty, and F.P. Klemens. Appl. Phys. Lett. 67, p2302. (1995)
- [Mannino,99] P.A Mannino, N.E. B Cowern, P.A Stolk, F. Rozenboom, H. G. A. Huizing, J.G. M. Van Berkum, W.B de Ber, F. Cristiano, A. Claverie and M. Jaraiz; Matt. Res. Soc. Sym. Proc. ; (568), p163 (1999)
- [Mirabella,02] S. Mirabella *Self-interstitial Diffusion and Clustering with Impurities in Cristalline Silicon* . Thèse présentée devant : "Universita' DEGLI STUDI DI CATANIA" (2002)
- [Miyake,88] M. Miyake and S. Aoyama. J. Appl. Phys. , 63(5), 1754 (1988)
- [Mokhberi,02] A. Mokhberi, P. B. Griffin, J. D. Plummer, E. Paton, S. McCoy, and K. Elliot. IEEE Trans. On. Elec. Dev. 49 (7) 1183 (2002)
- [Moller,98] K. Moller, K. Jones and M. Law, Appl. Phys. Lett., 72, 2547 (1998)
- [Olson,88] G.L. Olson and J.A. Roth, Material Science Reports 3 1-78.(1988)

- [**Omri,99**] M. Omri, B. de Mauduit, and A. Claverie. MRS Symp. Proc. (568) p219. (**1999**)
- [**Ortiz,04**] C. J. Ortiz, P. Pichler, T. Fühner, F. Cristiano, B. Colombeau, and N. E. B. Cowern and A. Claverie. J. App. Phys. (96)- 9, p4867. (**2004**)
- [**Salvador,03**] D. De Salvador, E. Napolitani, S. Mirabella, F. Giannazzo, V. Raineri, G. Bisognin, M. Berti, A. Carnera, A. V. Drigo, A. Terrasi, and F. Priolo. Nucl. Inst. Meth. in Phy. Res. B, 206, p922-926 (**2003**)
- [**Stolk,97**] P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, and J. M. Poate *Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon*. J. Appl. Phys. , 81(9), 6031 (**1997**)
- [**Venezia,01**] V.C. Venezia, R. Kalyanaraman, H.J. Gossmann, C.S. Rafferty, and P. Werner. Appl. Phys. Lett. 79 , p1429. (**2001**)
- [**Zhang,95**] L. H. Zhang, K. S. Jones, P. H. Chi, and D. S. Simons, . Appl. Phys. Lett. (67) , p2025. (**1995**)

Chapitre 4

Simulateur d'Évolution Temporelle des Défauts : Amélioration, Optimisation et Applications

Introduction

Chaque nouvelle génération de transistors, requiert de très longs efforts de recherche et de développement. Le coût de développement de chacune des générations devient alors, chaque année, plus important. C'est dans ce contexte que les outils de simulation de procédés de fabrication, jouent un rôle fondamental dans la réduction des coûts et des temps de mise au point des nouvelles générations des dispositifs. Or, les simulateurs actuels ont du mal à prédire avec précision et pour des conditions expérimentales variées, les profils de concentration du Bore dans le Silicium après recuit thermique.

C'est à partir de ce constat que notre équipe de recherche a mis au point un modèle physique, capable de suivre l'évolution des défauts étendus et de la TED. Cependant, le simulateur utilisant ce modèle, n'était pas assez développé pour mener à bien des simulations prédictives d'intérêts technologiques.

Au cours de ce chapitre, nous allons nous appuyer sur notre étude expérimentale de la TED du chapitre précédent, pour améliorer et optimiser ce simulateur de la TED et de l'évolution des défauts. Dans un premier temps, nous emploierons notre simulateur, pour simuler des profils de Bore recuit. Dans un deuxième temps, nous l'utiliserons pour explorer l'effet des

pré recuits sur la diffusion. Enfin, nous mènerons une étude systématique des anomalies d'activation (et d'un éventuel rôle des défauts étendus) qui surviennent au cours de post recuits thermiques suivant la SPE des couches amorphes.

4.1 Amélioration et Optimisation du Simulateur

4.1.1 Profil temps-température et la TED

Un recuit thermique rapide s'avère être indispensable pour la fabrication des jonctions ultraminces p^+/n . En effet, le Bore possède une énergie d'activation électrique plus importante que celle de la diffusion [Mokhberi,02], [Fair,81]. C'est pourquoi il est nécessaire de monter assez haut en température pour activer le plus d'atomes de Bore possible, et en même temps rester le moins de temps possible pour limiter leur diffusion qui s'est largement activée à des températures plus basses. Ceci a donc mené au développement des recuits dits "spike anneal" [Agarwal,98], [Saito,98], [Mehrotra,99] avec des rampes de montées en température de quelques centaines de degrés par seconde, suivies immédiatement de la rampe de descente.

Dans la pratique, un recuit rapide à haute température (1000°C) est toujours précédé par une étape dite de "pré stabilisation" à des températures plus basses (600-700°C) pendant quelques secondes. On peut donc s'attendre que chacune de ces étapes intermédiaires (pré recuit et rampe de montée) contribue de façon différente à la diffusion "globale" du dopant telle qu'elle est mesurée à la fin du recuit.

Dans la suite de cette section nous rappellerons d'abord des expériences présentées dans le chapitre précédent et qui nous ont permis de mettre en évidence la contribution des étapes intermédiaires à la diffusion du dopant. Ensuite, nous montrerons l'amélioration des simulations prédictives suite à l'intégration dans le programme des simulations présentées dans le deuxième chapitre des profils expérimentaux temps-température.

Pour cette étude nous avons utilisé la structure à trois delta-layers (cf. 3.23-b du chapitre précédent). Cette structure a été amorphisée par implantation avec Ge^+ (150keV , $2.10^{15} cm^{-2}$). Elle a ensuite subi un recuit de pré stabilisation à 650°C pendant 10s, puis un recuit "spike" avec deux différentes rampes de montée en température pour atteindre la température

de 1000°C . La première rampe est de $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ et la deuxième est cinq fois plus importante : $250^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Sur la figure 4.1, nous avons montré les profils temps-température des deux recuits, accompagnés des profils SIMS correspondants. Nous avons présenté seulement le profil en concentration de Bore du troisième delta layer, puisqu'il diffuse de la même façon que le deuxième delta layer (voir la section 2.3 du chapitre précédent).

Les profils en concentration de Bore montrés sur la figure 4.1 révèlent un élargissement important qui est survenu lors du recuit de pré stabilisation à 650°C pendant 10s. Après le recuit "spike" (que ce soit avec une rampe de $250^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ou $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$) un autre élargissement aussi important que le précédent est observable. Cela signifie qu'une importante diffusion s'est produite au cours de la montée en température. La différence avec l'utilisation d'une rampe de montée en température plus prononcée se manifeste par une diminution de la diffusion. Effectivement, avec une rampe de montée en température de $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$, on observe que le profil en concentration est plus élargit et plus bas que celui mesuré après une montée de $250^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

La différence entre les deux profils n'est pas flagrante, mais néanmoins elle reste facilement observable. Par exemple, au niveau d'une concentration de $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ on a détecté une différence de longueur de diffusion d'à peu près 5nm entre les deux profils.

Nous venons de montrer l'importance des étapes "intermédiaires" du recuit (pré recuit et montée en température) sur la TED. Cependant, le modèle physique (cf. section 3 du deuxième chapitre) tel qu'il était ne pouvait effectuer des simulations qu'à des températures constantes. C'est pour cette raison qu'il nous a paru indispensable de modifier le code de manière à pouvoir lancer des simulations avec n'importe quel profil temps-température. Pour vérifier le bien fondé de notre démarche, nous avons fait deux simulations de la TED. La première pour l'expérience décrites précédemment au troisième chapitre (paragraphe 2.3.3), et la deuxième pour la même expérience mais cette fois en utilisant une rampe de montée en température qui est passée de $250^{\circ}\text{C}/\text{s}$ à $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

Sur la figure 4.2 nous avons présenté :

- les valeurs de la sursaturation mesurée pour le recuit à 1000°C , précédé d'une étape de pré stabilisation à 650°C pendant 10s et une rampe de montée en température de $250^{\circ}\text{C}/\text{s}$,
- deux simulations avec les mêmes conditions expérimentales, en considérant le profil temps-température réel, et une autre en utilisant une température constante (1000°C).

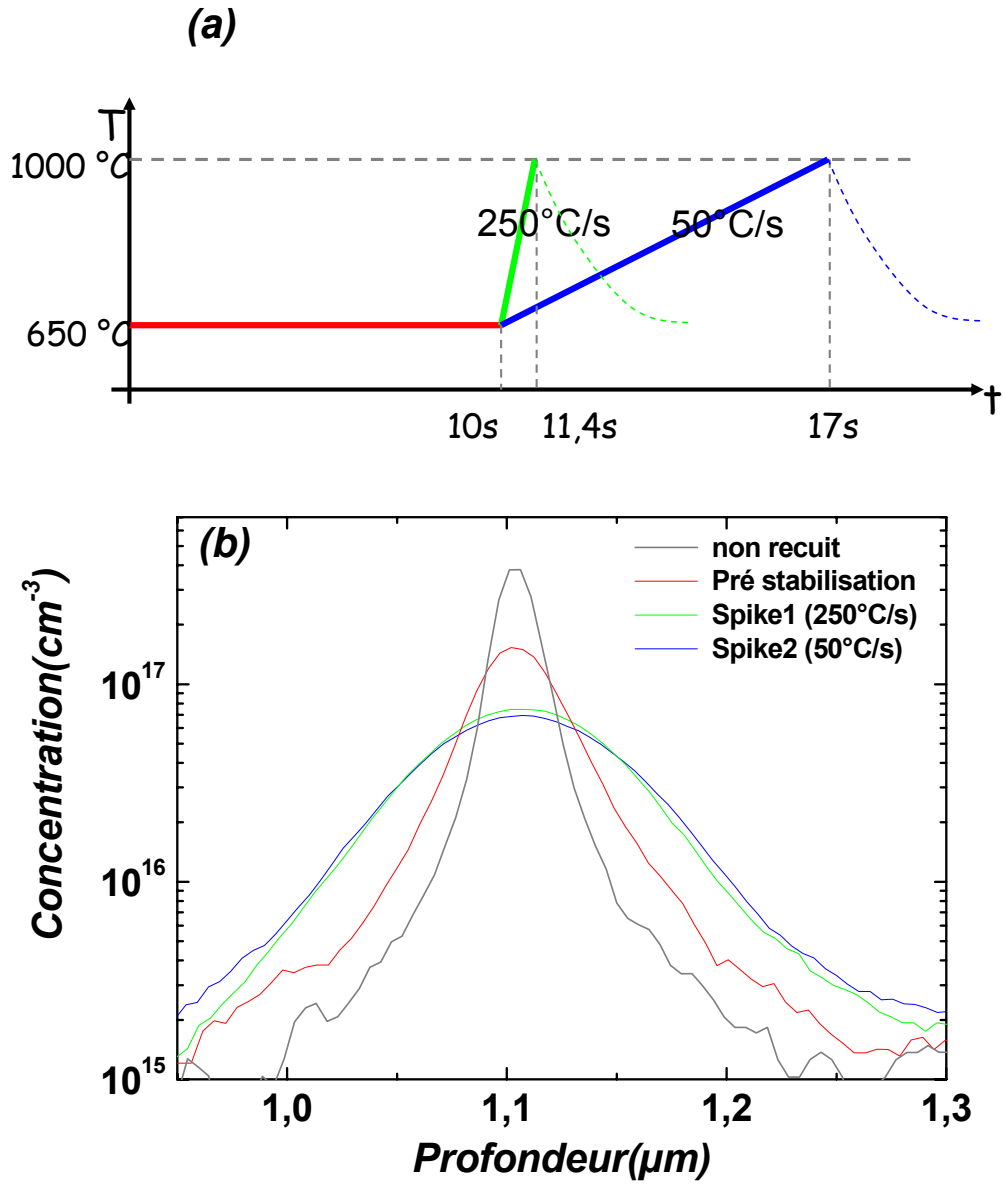


FIG. 4.1 – Profils temps-température des recuits utilisés pour notre série d'échantillons (a), ainsi que les profils SIMS lissés correspondants (b).

Comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre précédent, la simulation avec une température constante sous estime fortement la sursaturation aux premiers instants du recuit, au cours desquels une forte accélération de la diffusion a lieu. Par contre la simulation prenant en considération le profil réel temps-température suit presque parfaitement les valeurs expérimentales du début à la fin du recuit. Ceci nous a convaincu de l'efficacité des simulations de la sursaturation avec l'introduction d'un profil temps-température proche de la réalité.

Sur la figure 4.3 nous avons représenté :

- les valeurs de la sursaturation mesurée après un recuit "spike" (avec une rampe de montée en température de $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$) précédé d'une étape de pré stabilisation à 650°C pendant 10s,
- deux simulations avec les mêmes conditions expérimentales, en considérant le profil temps température réel, et une autre avec un profil temps-température utilisant une rampe de montée de $250^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

De même que dans le cas précédent, la simulation avec un profil temps-température "réel" nous permet de reproduire fidèlement les deux seuls points expérimentaux. La sursaturation simulée en utilisant la rampe de $250^{\circ}\text{C}/\text{s}$ est moins importante que celle calculée au cours du recuit utilisant la rampe $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Cela reproduit les observations faites à partir des profils SIMS, à savoir qu'en augmentant la pente de la montée en température on a tendance à réduire l'amplitude de la TED.

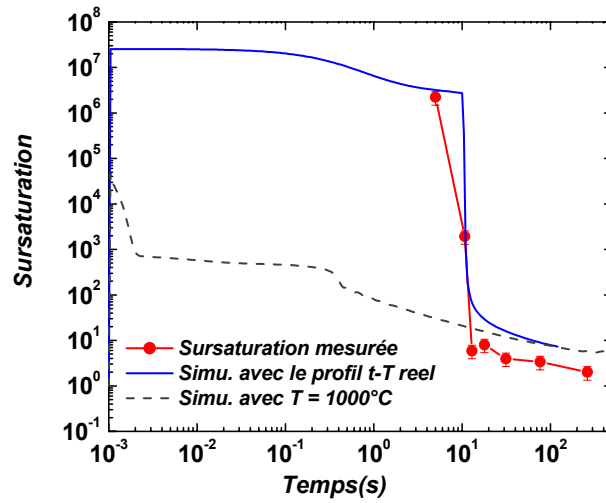


FIG. 4.2 – Sursaturation en fonction du temps de recuit. Comparaison entre les valeurs de sursaturation mesurées pour un recuit utilisant une étape de pré stabilisation ($10s@650^{\circ}C$) et une montée en température de $250^{\circ}C/s$, et la simulation. (Trait continu) : simulation avec un profil temps-température "reel". (Trait discontinu) : la Simulation avec une température constante ($T=1000^{\circ}C$).

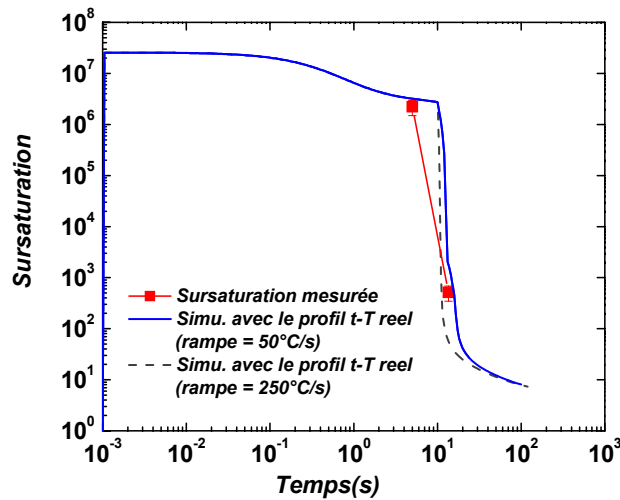


FIG. 4.3 – Sursaturation en fonction du temps de recuit. Comparaison entre les valeurs de sursaturation mesurées pour un recuit "spike" utilisant une étape de pré stabilisation ($10s@650^{\circ}C$) et une montée en température de $50^{\circ}C/s$, et la simulation. (Trait continu) : simulation avec un profil temps-température "reel". (Trait discontinu) : simulation avec un profil temps-température utilisant une rampe de $250^{\circ}C/s$.

4.1.2 Optimisation du Simulateur

Au cours du troisième chapitre nous avons présenté quelques simulations qui offraient de bonnes approximations des valeurs expérimentales de la sursaturation. Cependant, pour les autres grandeurs liées à l'évolution des défauts (taille, densité) ou pour d'autres simulations à différentes conditions expérimentales (voir par exemple la figure 4.4), l'écart entre la simulation et les grandeurs mesurées est parfois important, même si l'allure générale est respectée. Rappelons ici que la valeur de certains des paramètres physiques utilisés dans le modèle, a été déterminé par une méthode de "fit" en utilisant une version différente et plus simple, du modèle [Covern,99]. Il s'agit de l'énergie de formation des petits clusters contenant jusqu'à 10 atomes et du produit $D_i C_i^*$. En effet, dans le modèle de Cowern, la taille maximale des défauts limitée à 250 atomes (10000 dans notre cas), mais surtout l'énergie de formation des défauts $\{113\}$ ($n > 10$) ne dépend pas de la taille des défauts, alors que dans notre cas, son expression analytique est une fonction du nombre d'atomes (cf. figure 3.12, page 87).

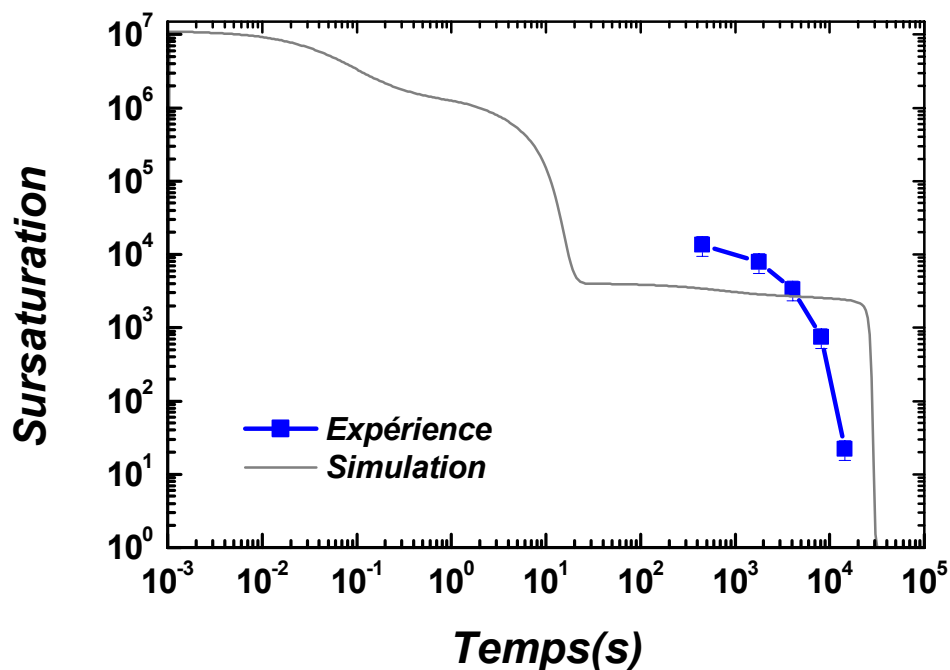


FIG. 4.4 – Sursaturation en atomes de Silicium interstitiels en fonction du temps de recuit, mesurée et simulée pour un recuit à 700°C précédé d'une implantation avec Si^+ (40keV, $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$).

C'est pour cette raison que nous avons décidé d'effectuer une optimisation de tous ces paramètres en utilisant notre version du modèle. En particulier, nous avons rajouté aux 11 paramètres déjà considérés par Cowern (les 9 énergies de formation de taille de 2 à 10 plus le préfacteur et l'énergie d'activation du produit $D_i C_i^*$) deux paramètres concernant l'énergie de formation des défauts $\{113\}$ qui ne sont pas connus avec précision : l'énergie de faute des $\{113\}$ (estimée entre 0.45 et 0.9 eV [Takeda,94], [Kohyama,95]) et le vecteur de Burgers (estimé entre 0.13 et 0.17 nm [Takeda,93]).

Nous disposons d'une série de données expérimentales qui peuvent servir comme référence pour optimiser le modèle. Cependant il y a une expérience qui se distingue des autres puisqu'elle utilise plusieurs températures de recuit ; de plus, seuls les petits clusters et les défauts $\{113\}$ ont été décelés au cours de cette expérience. Elle est décrite dans la section 1.3 du chapitre précédent. Une structure CVD de deux delta layers a été implantée avec Si^+ ($40keV$; $6.10^{13} cm^{-2}$) et recuite à $650^\circ C$, $700^\circ C$, $740^\circ C$ et $815^\circ C$. Pour toutes les températures, les valeurs de la sursaturation ont été extraites en plus des valeurs de la densité, de la taille moyenne et du nombre d'atomes piégés dans les défauts. Ces trois dernières grandeurs ont été obtenues à partir d'analyses TEM [Calvo,04].

Ce travail a été effectué lors d'un séjour de deux semaines au laboratoire IEMN de Lille, sous la direction de Mme Evelyne Lampin dans le cadre du projet IST/FRENDTECH. Pour l'optimisation, nous avons choisi une méthode dite de "recuit simulé" [Goffe,96]. C'est une méthode qui a pour but le discernement des différents minima locaux d'une fonction à optimiser. Lorsqu'un minimum local est déterminé, ce dernier est sauvegardé et le processus se répète en repartant de ce point. Au fur et à mesure que le processus d'optimisation avance, la portée du vecteur de déviation du minimum local diminue et l'algorithme converge alors vers le minimum absolu. Cet algorithme est considéré comme un moyen robuste et fiable pour l'optimisation de fonctions complexes puisqu'il implique peu de restrictions concernant la fonction à optimiser. De plus le degré de robustesse peut être ajusté par l'utilisateur au début de l'optimisation. Cet algorithme a été utilisé par exemple par Goffe et al [Goffe,96] pour une optimisation globale de fonctions statistiques.

À la suite d'une multitude d'essais, nous avons choisi une fonction qui tient compte de la sursaturation en interstitiels et la densité de défauts. En effet, parmi les trois paramètres décrivant les défauts, la densité est celui qui est mesuré avec le plus de précision. Ainsi l'optimisation est menée en utili-

Paramètres à optimiser	valeurs originales	Valeurs optimisées
Ef(2) (eV)	1.3000	1.3488
	1.1900	1.4425
Ef(4) (eV)	1.0400	1.2300
:	1.1200	1.4041
:	1.2900	1.3977
:	1.3300	0.5203
Ef(8) (eV)	0.5200	0.5891
	1.4100	1.2381
Ef(10) (eV)	1.1628	1.2773
Pré facteur DiCi	0.2000	0.2063
Ea DiCi (eV)	-4.5200	-4.5058
E faute (eV)	0.384	0.4234
V Burger (nm)	1.071	1.1366

TAB. 4.1 - Tableau comparatif des valeurs numériques des paramètres optimisés.

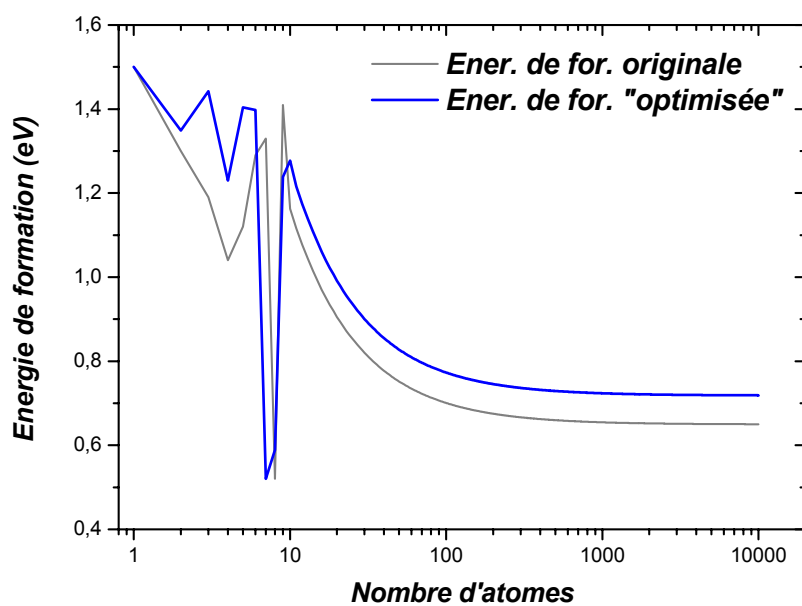


FIG. 4.5 – Énergie de formation en fonction du nombre d'atomes de Silicium interstitiels pris dans le défaut. (Courbe grise) énergie de formation originale et (courbe bleue) énergie de formation "optimisée".

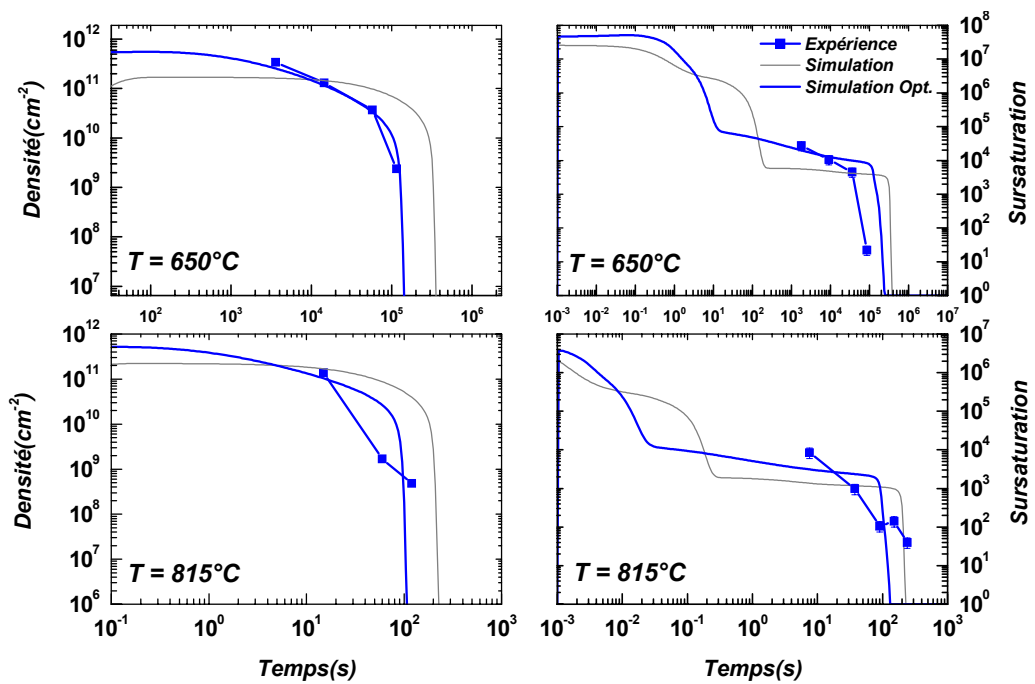


FIG. 4.6 – Évolution temporelle de la densité et de la sursaturation (pour les températures 650 et 815°C) en fonction du temps de recuit : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations avant et après optimisation.

sant des données issues de techniques différentes (SIMS pour la sursaturation et le TEM pour la densité). Seuls les valeurs mesurées aux deux températures "extrêmes" (650°C et 815°C) ont été utilisées en tant que "cibles" pour l'optimisation. Une fois cette étape effectuée, le modèle a été lancé avec les paramètres optimisés pour simuler les valeurs de taille moyenne et du nombre d'atomes pris dans les défauts à ces deux températures, ainsi que tous les résultats obtenus aux températures intermédiaires. Les différents paramètres optimisés trouvés sont présentés sur le tableau 4-1. Nous retrouvons des minima des énergies de formation des petits clusters pour les tailles "magiques" à 4 atomes et à 7-8 atomes [Cower,99]. En ce qui concerne les valeurs de l'énergie de faute et du vecteur de Burgers, elles sont légèrement différentes des originales mais sont plus proches de celles trouvées dans la littérature. Sur la figure 4.4 nous avons reporté l'énergie de formation calculée à partir des valeurs optimisées des paramètres et l'énergie de formation originale.

L'énergie de formation "optimisée", a la même forme que l'originale. C'est-à-dire, des oscillations en fonction du nombre d'atomes pour les petits clusters ($n \leq 10$), puis une énergie de formation (celle des {113}) qui décroît et se stabilise sur un plateau.

Sur la figure 4.6, nous avons tracé une comparaison des simulations, avant et après optimisation, des données "cibles" (c-à-d densité et sursaturation à 650 et 815°C). En utilisant les valeurs optimisées des paramètres, nous avons obtenu une nette amélioration dans la simulation de la densité. En ce qui concerne la sursaturation, l'optimisation a permis de se rapprocher un peu plus des valeurs expérimentales. Globalement, l'opération d'optimisation a bel et bien amélioré la qualité des simulations des données "cibles". Après, nous avons injecté les paramètres optimisés dans le modèle, et nous avons simulé le reste des résultats expérimentaux. Nous avons commencé par simuler ce qui reste des résultats aux températures 650 et 815°C (nombre d'atomes dans les défauts et la taille moyenne).

Les résultats de ces simulations sont montrés sur la figure 4.7, et là encore une fois on remarque un résultat très proche des valeurs expérimentales du nombre d'atomes dans les défauts pour les deux températures. Cependant, la taille moyenne des défauts n'est pas précisément simulée. Cela est dû au fait que ce paramètre est le quotient du nombre d'interstitiels dans les défauts, sur la densité. Or ces deux paramètres peuvent varier de plus de cinq décades sur un court intervalle de temps. C'est pour cette raison que la moindre variation des valeurs de la densité ou du nombre d'interstitiels dans les défauts calculés, se répercute par un écart assez important de la

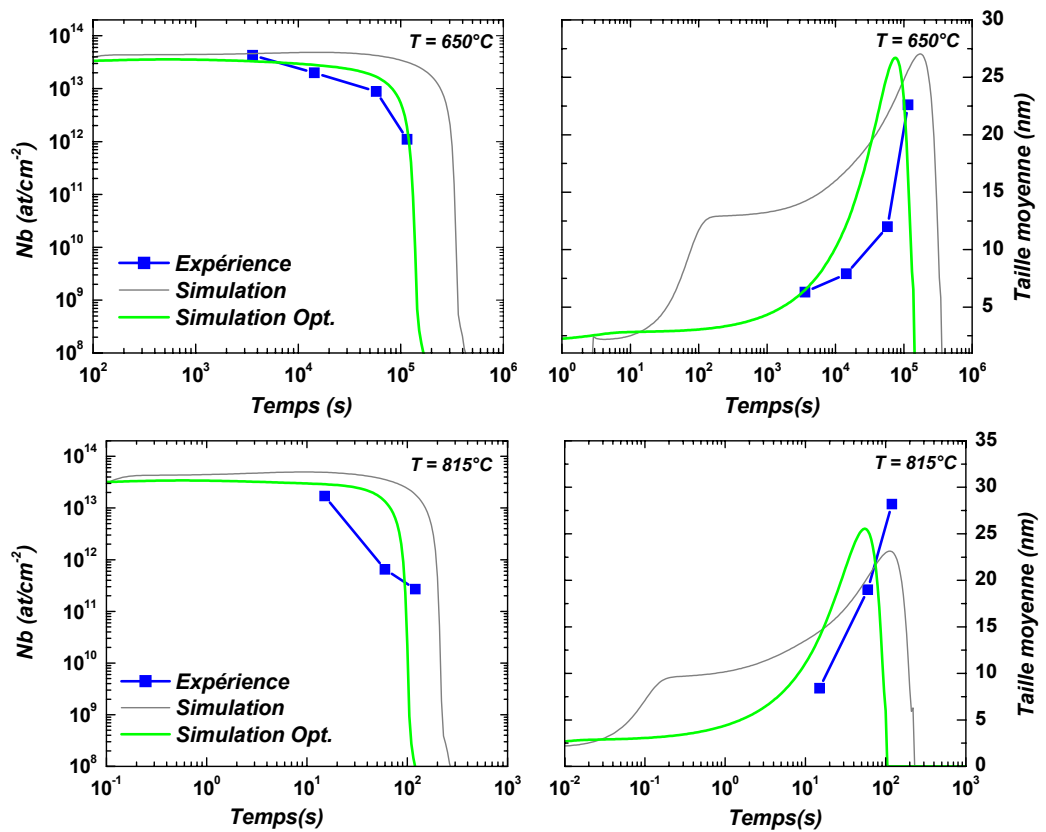


FIG. 4.7 – Évolution temporelle du nombre d'interstitiels pris dans les défauts et de leur taille moyenne (pour les températures 650 et 815°C) en fonction du temps de recuit : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations avant et après optimisation.

taille moyenne. C'est pourquoi, on s'est intéressé essentiellement à la densité, le nombre d'interstitiels dans les défauts et la sursaturation pour juger la précision des simulations avec les paramètres optimisés. Nous avons tracé les simulations pour les températures intermédiaires 700°C et 740°C , sur les figures 4.8 et 4.9. Les simulations optimisées sont meilleures que celles d'origine et confirment ainsi le bien fondé physique des paramètres optimisés, puisque pour les différentes températures on constate une nette amélioration des simulations en utilisant ces valeurs des paramètres considérés.

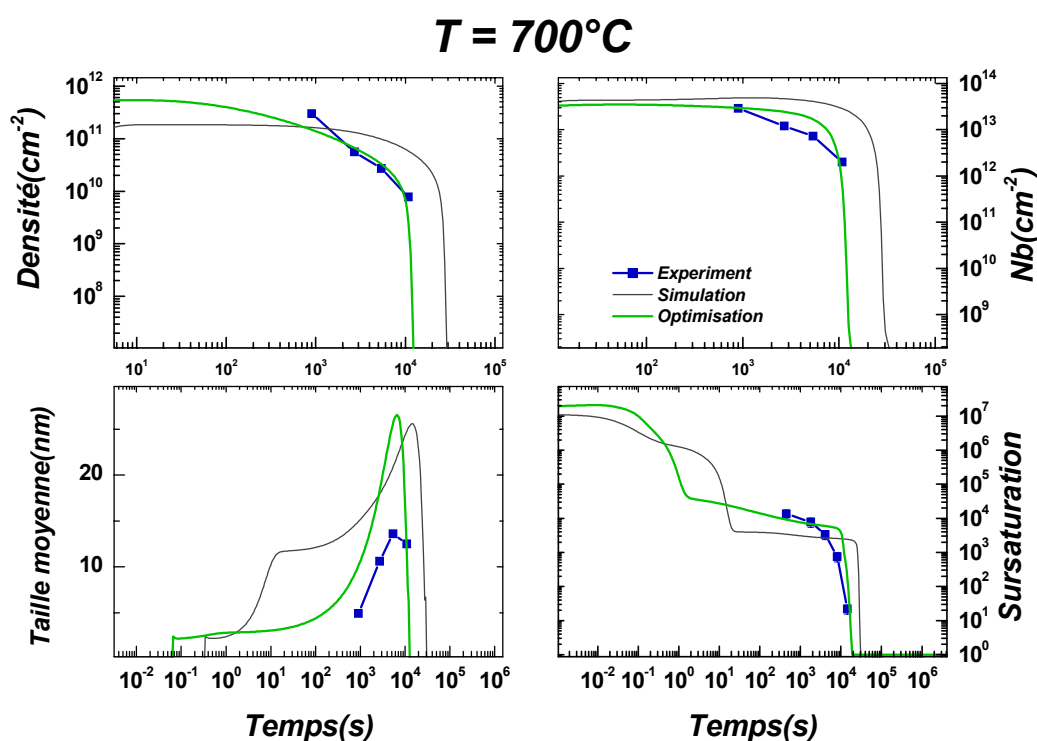


FIG. 4.8 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations avant et après optimisation, pour une température de recuit de 700°C .

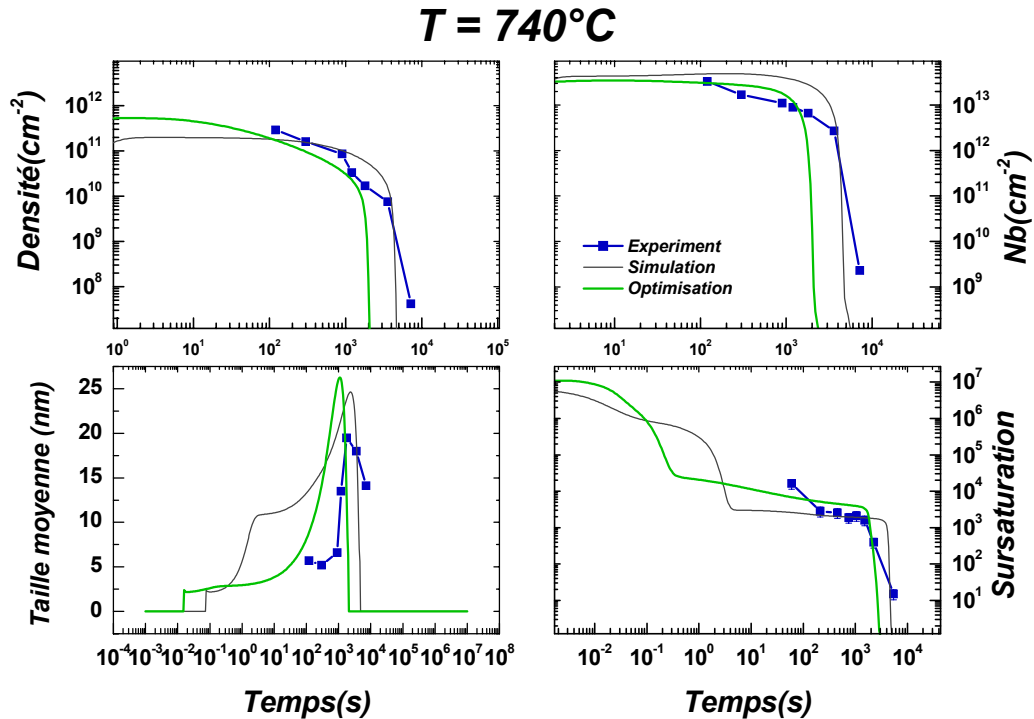


FIG. 4.9 – Comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations avant et après optimisation, pour une température de recuit de 740°C .

En conclusion de ce paragraphe on peut confirmer que l'optimisation de quelques paramètres clés du modèle physique augmente sa capacité à mieux prédire l'évolution des défauts étendus ainsi que celle de la TED. Ce qui laisse la porte ouverte pour des améliorations ultérieures avec plus de données expérimentales et donc une précision accrue des simulations prédictives du modèle physique du CEMES.

4.2 Applications du Modèle Physique

4.2.1 Simulation de Profils Recuits de Bore

Dans tous les exemples d'application montrés jusqu'à présent, l'aptitude de notre modèle physique à prédire la diffusion du Bore a été vérifiée de façon "indirecte" par comparaison de la sursaturation d'interstitiels calculée avec celle extraite à partir de profils SIMS. Dans l'étude exposée ci-dessous, et qui a été menée en collaboration avec Mme Evelyne Lampin de l'IEMN, nous avons donc couplé la sursaturation en interstitiels calculée par le modèle, avec les équations de la diffusion du Bore, résolues dans le simulateur de procédé IMPACT (développé à l'IEMN) [Baccus,94] , [Lampin,99], pour simuler des profils de diffusion du Bore.

Pour cette étude, nous avons utilisé une de nos structures CVD, à quatre delta layers de Bore (avec une concentration maximale du Bore d'environ 10^{18} cm^{-3}). Cette structure a été implantée avec Si^+ à $(100\text{keV} , 2.10^{14} \text{ cm}^{-2})$ et recuite à 850°C pendant 15s, 30s et 90s. (Voir section § 3.2.2).

Dans ces conditions, la diffusion du Bore peut être décrite par la simple loi de Fick :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \nabla(D_B \nabla C_B)$$

Dans cette équation nous avons alors pris :

$$D_B(z, t) = D_B^* \cdot S(z, t)$$

Où :

$$D_B^* = D_B^0 + \frac{p}{n_i} D_B^+$$

avec D_B^0 et D_B^+ s'expriment de la sorte [ATHENA-SILVACO,95], [DIOS-ISE] :

$$D_B^0 = 0.037(\text{cm}^2/\text{s}) \exp(-3.46\text{eV}/kT)$$

$$D_B^+ = 0.72(\text{cm}^2/\text{s}) \exp(-3.46\text{eV}/kT)$$

Or notre modèle étant 0-dimensionnel, il calcule l'évolution temporelle de la sursaturation, $S_{def}(t)$, sur un seul point z_{def} la profondeur à laquelle les défauts sont localisés. Dans un premier temps nous avons alors eu recours à l'une des hypothèses sur lesquelles le modèle est basé, qui considère l'existence d'un gradient linéaire de sursaturation entre la région des défauts et la

surface, pour "générer" un profil spatio-temporel de la sursaturation, $S(t, z)$ comme il est montrée sur la figure 4.10.

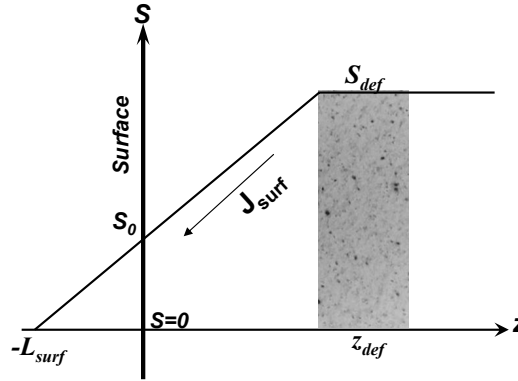


FIG. 4.10 – Représentation schématique de la distribution spatiale de la sursaturation en interstitiels.

Dans ce cas, l'expression de la sursaturation en fonction de la profondeur et du temps est donnée par :

$$S(z, t) = S_{def}(t) \cdot \frac{z + L_{surf}}{z_{def} + L_{surf}} ; z < z_{def}$$

$$S(z, t) = S_{def}(t) ; z > z_{def}$$

Dans les conditions expérimentales nous avons pris $z_{def} = 300 \text{ nm}$ (déterminé par TEM) et $L_{surf} = 5 \text{ nm}$. Sur la figure 4.11 nous avons tracé les profils de Bore recuits mesurés par SIMS avec ceux simulés. Pour tous les temps de recuit, à savoir 15, 30 et 90s, un excellent accord avec les profils expérimentaux est observé. Nos simulations permettent de bien prédire les profils de Bore recuits. De plus, le profil de sursaturation en fonction de la profondeur parvient bien à décrire la différence de la diffusion en fonction de la profondeur : c'est-à-dire une diffusion moins accentuée au voisinage de la surface.

Dans un deuxième temps, le profil spatio-temporel de la sursaturation n'a pas été "imposé" à priori, mais il a été déterminé au cours du calcul de diffusion, en utilisant le modèle du kick-Out, dans lequel la diffusion des interstitiels est explicitement calculée. Dans ce cas, la seule condition "imposée" au simulateur de procédé étant que la sursaturation en interstitiels à $z = z_{def}$ soit à tout moment égale à celle calculée par notre modèle. Ce

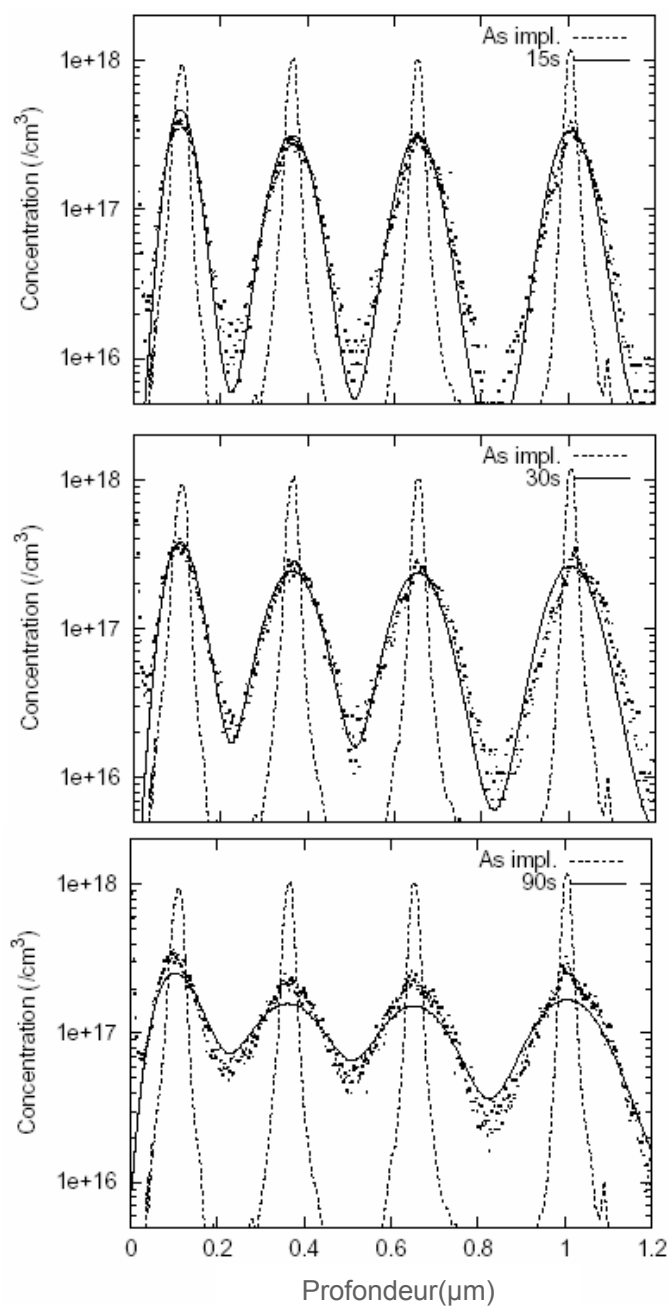


FIG. 4.11 – Profils de Bore après une implantation avec Si^+ (100 keV, $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) et un recuit à 850°C pendant 15, 30, et 90s. (courbes en point) correspondent aux profils SIMS. (Courbes en traits continus) correspondent aux simulations.

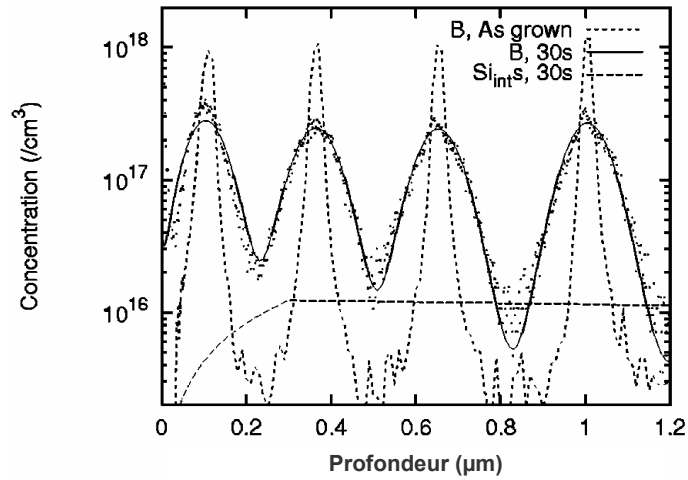


FIG. 4.12 – Profils de Bore et des interstitiels, après une implantation avec Si^+ (100 keV , $2 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$) et un recuit à 850°C pendant 30s. (courbe en point) correspond au profil SIMS. (Courbes en traits, continu et discontinu) correspondent aux simulations.

deuxième calcul a confirmé l'aptitude de notre modèle à prédire la diffusion du Bore d'une part (les résultats obtenus étant identiques à ceux montrés dans la figure 4.10). D'autre part, et surtout, il nous a permis de vérifier notre hypothèse sur la distribution en profondeur des interstitiels entre les défauts et la surface, comme le montre la figure 4.12, où on a présenté la concentration des interstitiels calculée après 30s de recuit.

4.2.2 Effet des Pré recuits sur la TED

Comme il a été dit au début de ce chapitre, tout recuit RTA à haute température (1000°C), est précédé par une étape de pré recuit à basse température (500°C-700°C). Dans la littérature plusieurs études ont été faites sur l'effet de cette étape sur la TED du Bore. Des recherches ont montré par exemple que l'introduction d'un plateau au dessus de 650°C fait diminuer la vitesse de montée en température, et accélérer la diffusion [Argawal,99], [Mannino,01]. Mais la plus originale des études, est celle de Boucard et al [Boucard,01]. Ces auteurs ont utilisé un substrat de type n , implanté avec du Bore à une énergie de 3keV et une dose de $3.10^{15} cm^{-2}$. Puis les différents échantillons ont subi un pré recuit à 700°C (entre 2 et 20min), ensuite une montée en température de 150°C/s avant d'arriver au recuit d'activation à 950°C. Et leurs résultats montrent non seulement que la diffusion du Bore diminue quand on introduit l'étape de pré recuit, mais aussi que cette diminution est d'autant plus importante que l'étape de pré recuit est longue (jusqu'à 25nm de réduction en X_j en passant de 2 à 20min). Ils ont expliqué ce phénomène par la diminution au cours du pré recuit de la quantité d'interstitiels avant d'entamer le recuit d'activation à haute température.

Puisque nous disposons d'un modèle atomistique qui décrit la cinétique de croissance des défauts étendus ainsi que celle de la sursaturation d'interstitiels, nous avons donc essayé de simuler et de comprendre cette expérience. Nous avons alors effectué trois simulations avec les mêmes conditions expérimentales : deux simulations avec des pré recuits de 2min et 20min respectivement, et une simulation sans pré recuit avec seulement le recuit d'activation à 950°C.

Les résultats des simulations de la sursaturation sont présentés sur la figure 4.13. comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la sursaturation aux premiers instants de recuit, qui correspondent à la période où les petits clusters d'interstitiels sont dominants, est plus importante et dure plus longtemps dans le cas où le pré recuit à 700°C est présent, que dans le cas du recuit à 950°C. De même "le plateau" de sursaturation associé à l'évolution des défauts {113} est plus élevé dans le cas des pré recuits. Pour ces derniers, la sursaturation chute rapidement lors de la montée en température à 950°C (zones encadrées dans la figure), pour rejoindre la valeur associée à cette température.

Cependant pour évaluer l'influence du pré recuit sur la diffusivité totale du Bore, il faut tenir compte du fait que sa diffusivité à l'équilibre (D_B^*)

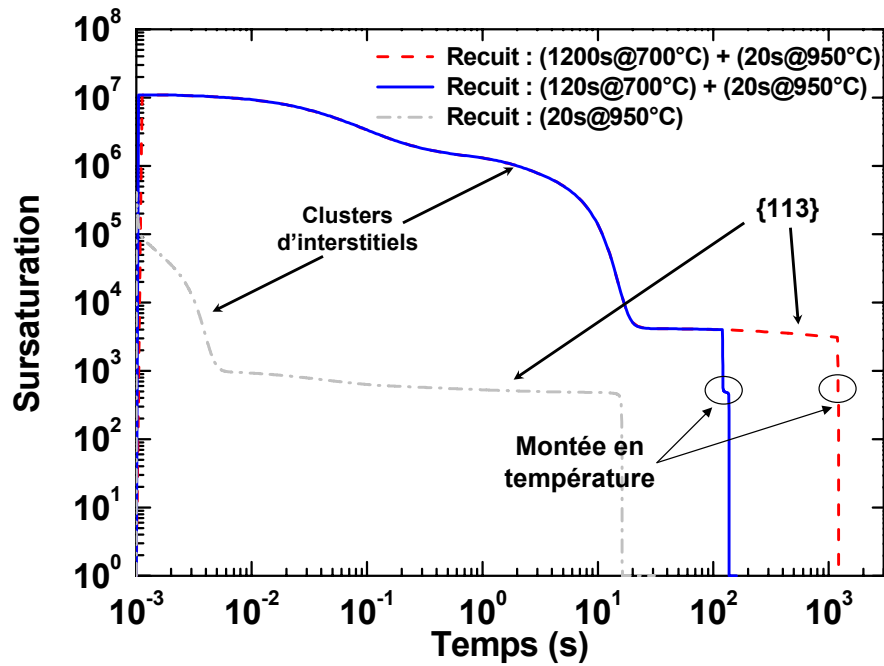


FIG. 4.13 – Évolution temporelle de la sursaturation d'interstitiels pour les recuits d'activation avec ou sans étapes de pré recuit.

dépend fortement de la température. Nous avons donc tracé sur les figures 4.14-a et 4.14-b l'évolution de la diffusivité effective D_B sur tout le cycle thermique avec : $D_B(t, T) = D_B^*(T) \cdot S(T)$. On remarque sur ces figures, que la diffusivité effective est très élevée dans les 20 premières secondes, qui correspondent à la période où les petits clusters d'interstitiels sont dominants. En calculant l'intégrale de la diffusivité pendant ce temps pour la simulation avec le pré recuit à 120s, on a trouvé qu'il correspond à peu près à 20% de la diffusivité totale sur tout le long du recuit. Les 80% restantes correspondent à la diffusivité relative aux vingt dernières secondes du recuit d'activation à 950°C. Donc dans ces conditions, la diffusivité est faiblement influencée par le plateau des {113} au cours du pré recuit. Et même en augmentant la durée du pré recuit (cf. figure 4.14-b), on observe toujours cette dominance des 20 premières et dernières secondes, avec cette fois-ci une légère diminution des pourcentages : 15% pour la contribution des petits clusters dans la diffusivité effective totale, et 76% pour la contribution du recuit d'activation. En considérant maintenant l'intégrale de la diffusivité sur tout les cycles de recuit pour les trois conditions, on obtient :

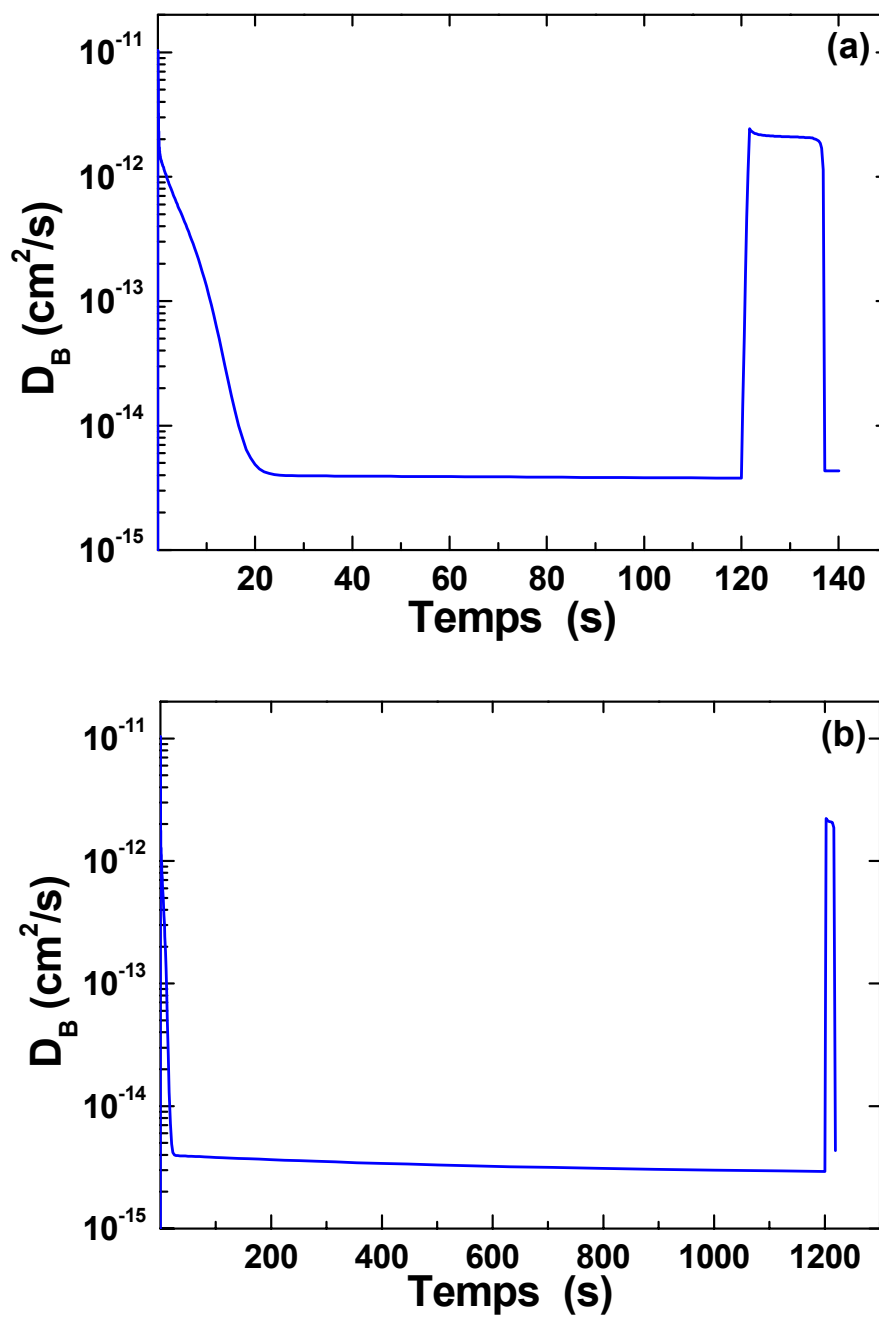


FIG. 4.14 – Évolution temporelle de la diffusivité effective. (a) Pour un recuit avec une étape de pré recuit à 700°C durant 120s et (b) pour un recuit avec une étape de pré recuit à 700°C durant 1200s

Pré-recuit à 120s :

$$\int D_B(t) \cdot dt = \int D_B^*[T(t)] \cdot S(t) \cdot dt \approx 4.10^{-11} cm^2$$

Pré-recuit à 1200s :

$$\int D_B(t) \cdot dt = \int D_B^*[T(t)] \cdot S(t) \cdot dt \approx 4,5.10^{-11} cm^2$$

Recuit d'activation à 950°C :

$$\int D_B(t) \cdot dt = \int D_B^*[T(t)] \cdot S(t) \cdot dt \approx 3,4.10^{-11} cm^2$$

La diffusivité effective totale du Bore augmente donc avec la durée du pré recuit, à l'inverse des résultats de Boucard. De plus dans les deux cas, elle reste supérieure à celle obtenue sans pré recuit. Dans ce contexte, il nous est donc apparu indispensable de reproduire l'expérience de Boucard.

Dans un substrat Si de type Fz, nous avons implanté du Bore à 3keV avec une dose de $3.10^{15} cm^{-2}$ comme dans l'étude de Boucard, mais aussi à $1.10^{14} cm^{-2}$ et $2.10^{13} cm^{-2}$, pour s'affranchir du problème éventuel de la formation des clusters Bore interstitiels (BIC's) aux fortes concentrations de Bore. Les recuits ont été effectués chez MATTSON : recuit d'activation à 950°C avec et sans étapes de pré recuit. La durée des pré recuits est de 2min et 20min. La figure 4.15 montre les résultats des profils SIMS correspondants aux différents échantillons. On s'aperçoit qu'après les étapes de pré recuit et pour toutes les doses implantées, il n'y a aucun effet de décélération de la TED, au contraire ces étapes ont augmenté la diffusivité et la longueur de la durée du pré recuit a elle aussi augmenté la TED confirmant ainsi les résultats trouvés à l'aide de nos simulations.

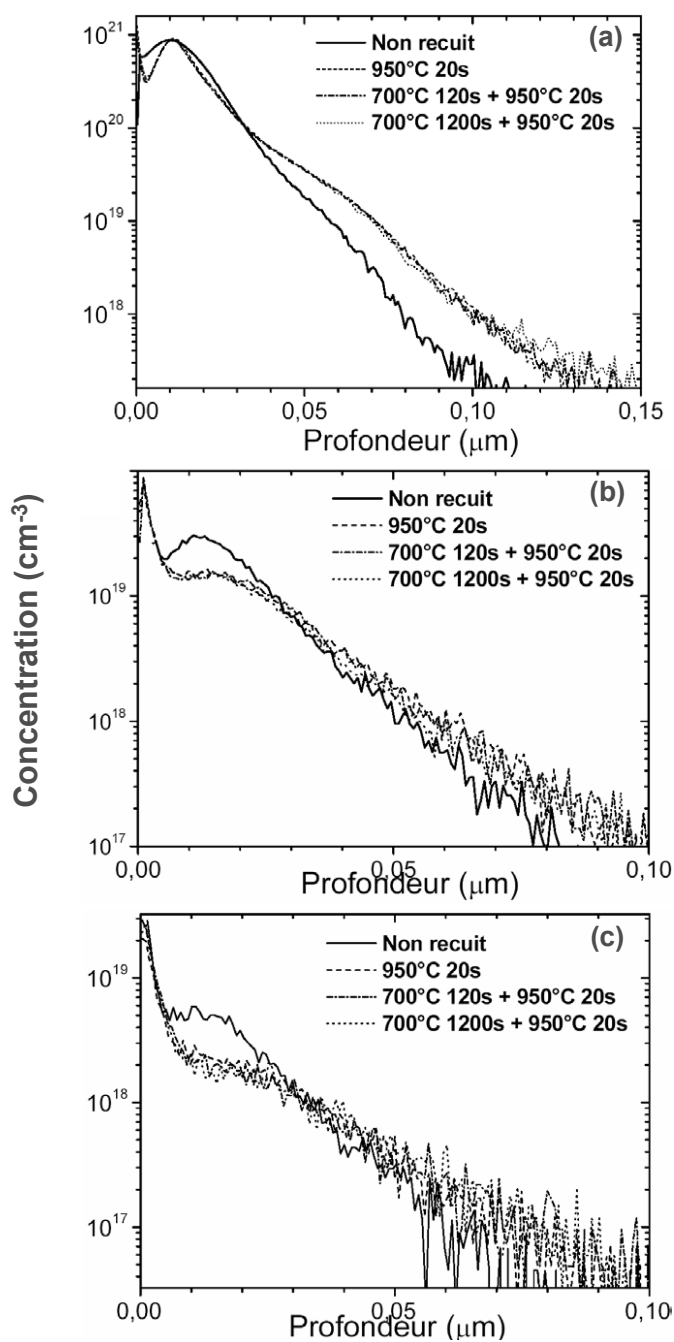


FIG. 4.15 – Profils SIMS d'implantations de Bore avec une énergie de 3keV et une dose de : (a) $3 \cdot 10^{15}$, (b) $1 \cdot 10^{14}$ et (c) $2 \cdot 10^{13}$ cm⁻². Les différents échantillons ont été recuits à 950°C pendant 20sec avec ou sans étapes de pré recuit.

4.2.3 Les Défauts Étendus et les Anomalies d'Activation

Pour la formation de jonctions ultra minces des futures générations de circuits intégrés, la technique de préamorphisation du substrat combinée avec une implantation du Bore à forte dose s'avère très prometteuse. Effectivement, lors du recuit de recristallisation par SPE, la diffusion du dopant est limitée, et s'accompagne d'une importante incorporation des atomes de Bore en sites substitutionnels. Cela engendre une très bonne activation électrique souvent, au delà de la solubilité limite [Pichler,02]. Cependant, cette activation est métastable et diminue fortement lors d'une étape de recuit postérieure à celle de la SPE. Bien que des solutions technologiques soient envisagées pour limiter, voir éliminer l'utilisation de post recuits à hautes températures ($>700^{\circ}\text{C}$), il reste très importants de comprendre les mécanismes qui conduisent à ce phénomène de désactivation.

En 1987, Landi et al [Landi,87], ont expliqué ce phénomène par une simple théorie de formation d'agglomérats de Bore-interstitiels, mais en utilisant des conditions d'implantation très éloignées de celles utilisées aujourd'hui. Plus récemment, une étude théorique par modélisation Monte Carlo [Aboy,03] a mis en évidence le rôle fondamental des défauts ponctuels (et plus précisément les interstitiels) dans ce phénomène. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la sursaturation d'interstitiels en présence de défauts étendus est directement contrôlée par l'évolution de ces derniers. Ceci indique que les défauts étendus, leur évolution et leur dissolution (source principale de la sursaturation en interstitiel) pourrait être parmi les responsables de ce phénomène de désactivation.

C'est dans ce contexte que nous avons mené, en collaboration avec Mattson Thermal Products, une étude systématique [Lerch,03], [Cristiano,04], qui a eu pour objectif l'inspection des anomalies d'activation du Bore, et d'un éventuel rôle des défauts étendus. Pour cela, des implantations amorphisantes (Ge^+ à 30keV et une dose de $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ont été mises en œuvre. La couche amorphe résultante était profonde d'environ 50nm. Le Bore a été ensuite introduit par une implantation faible énergie et forte dose (0,5 keV, $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$). L'étape de recristallisation SPE s'est déroulée à une température de 650°C pendant 5s. Puis les échantillons ont subi plusieurs recuits isochrones et isothermes. Ensuite plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les différents échantillons, notamment des analyses SIMS, des mesures de la dose active par effet Hall, des mesures des résistances carrées par la technique des quatre pointes et enfin des analyses TEM.

Pour des températures inférieures à 700°C, aucune instabilité des jonctions n'a été détectée. Par contre, dans l'intervalle de température 750-900°C, l'évolution des jonctions montrent le même comportement avec des cinétiques différentes en fonction de la température choisie. C'est pour cela que nous allons détailler par la suite, uniquement les résultats obtenus à 800°C.

Sur la figure 4.16 nous avons tracé la résistance carrée de la couche à la température 800°C en fonction du temps de recuit. Deux régimes sont clairement observés : pour des temps de recuit inférieurs à 120s, la résistance carrée croît rapidement (régime de désactivation) jusqu'à atteindre la valeur de 1580 Ω /carrée (le double de la valeur initiale). Après, la résistance commence à décroître lentement pour atteindre une valeur de 970 Ω /carrée vers la fin du recuit (2700s).

Or, la résistance carrée est donnée par :

$$R_s = \frac{1}{q \cdot \int_0^{x_j} \mu(x) \cdot C_B(x) \cdot dx}$$

avec q La charge élémentaire de l'électron, x_j la profondeur de la jonction, $C_B(x)$ la distribution en profondeur du dopant actif et $\mu(C_B(x))$ la mobilité des porteurs associés à la concentration des dopants. Il est donc difficile d'avancer à partir, seulement, des mesures de la résistance carrée, des hypothèses sur les mécanismes responsables de sa variation au cours du recuit. Par exemple, une diminution ou une augmentation de la résistance de la couche peut être le résultat d'une activation du Bore (une augmentation de la dose active $\Phi_{Active} = \int C_B(x)dx$) et également de la diffusion du dopant (augmentation de x_j et de la mobilité associée à la région avec une faible concentration du dopant).

La figure 4.17, montre les profils de concentration du Bore mesurés par SIMS à 800°C et pour les différents temps de recuit. Le profil en concentration de l'échantillon (SPE) présente un "point d'inflexion" à une profondeur de 6nm, séparant le sommet immobile du profil du reste de la queue diffusante. Nous nous référerons au niveau de concentration à la position d'inflexion comme la solubilité "chimique" effective. Après la SPE, cette dernière a pour valeur environ $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Une valeur qui est en deçà de celle à l'équilibre thermodynamique [Pichler,02]. Au fur et à mesure que le temps de recuit devient plus long, cette solubilité chimique diminue jusqu'à ce qu'elle se stabilise à une valeur d'environ $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (proche de celle à l'équilibre thermodynamique) après 120s de recuit. "Une bosse" dans les profils SIMS

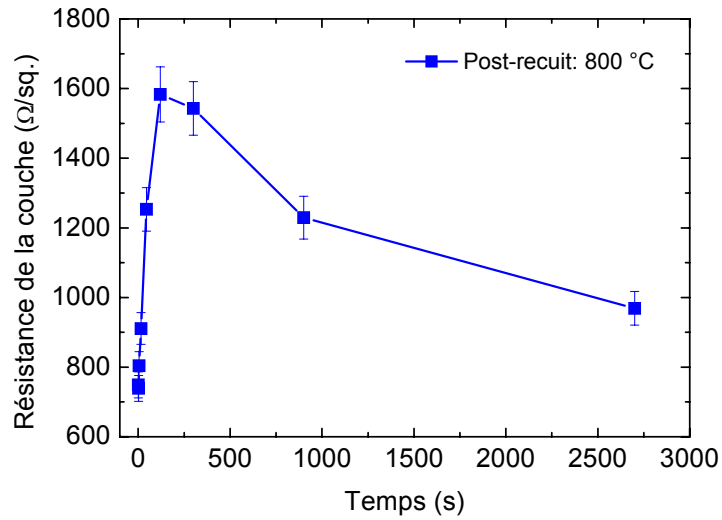


FIG. 4.16 – Résistance de la couche en fonction du temps de recuit à 800°C après l'étape de SPE (650°C, 5s).

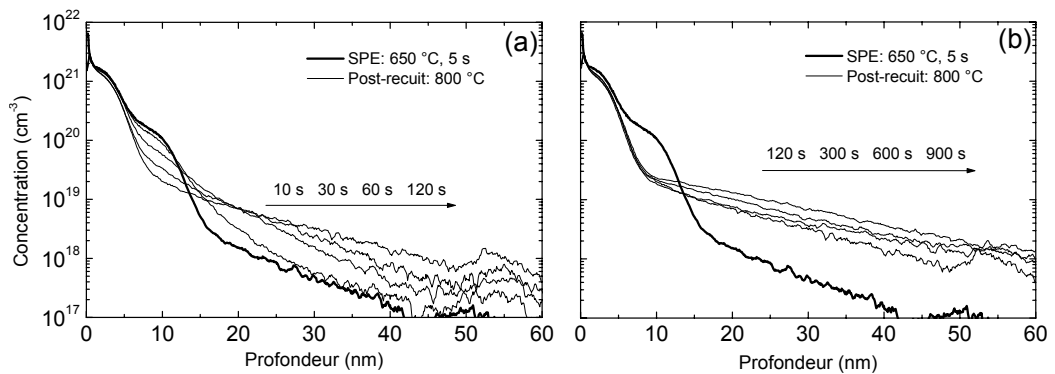


FIG. 4.17 – Profils de concentration du Bore (implantation de 500eV et une dose de $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$) après une étape de SPE (650°C, 5s) suivie de post recuit à 800°C : (a) pour des temps allant de 10s à 120s et (b) pour des temps allant de 120s à 900s.

est aussi observée à une profondeur comprise entre 50 et 60nm, qui correspond à l'emplacement des défauts EOR (cf. figure 4.18).

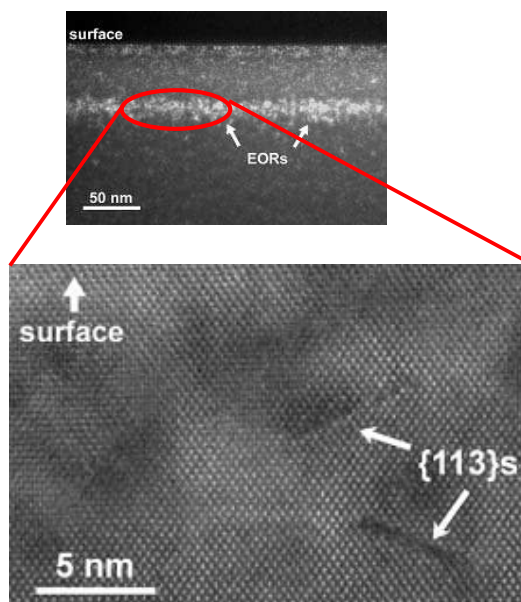


FIG. 4.18 – Images TEM en cross section (en champ sombre faisceau faible, et en haute résolution) prises après une étape de préamorphisation avec Ge^+ ($30keV$ et une dose de $1.10^{15} cm^{-2}$), suivie d'un recuit de recristallisation SPE ($650^{\circ}C, 5s$).

Parallèlement aux profils SIMS, des analyses par TEM ont été mises en œuvre afin de suivre l'évolution des défauts EOR tout au long du recuit. La figure 4.19 montre des défauts $\{113\}$ qui grandissent en taille et dont la densité diminue au cours du recuit. Pour des temps de recuit supérieurs à 30s, quelques défauts $\{113\}$ se transforment en boucles de dislocation dont la densité reste encore inférieure à 10% de la population des défauts après 120s. Les mesures de la densité des défauts, de leur taille moyenne et du nombre d'interstitiels pris dans les défauts, indiquent que les défauts étendus, dans ces conditions expérimentales, évoluent suivant un processus d'Ostwald ripening non conservatif : en effet, la diminution continue du nombre d'interstitiels pris dans les défauts (cf. figure 4.20) le confirme. Ces résultats sont bien reproduit par notre modèle de simulation des défauts comme il est montré sur la figure 4.20 . Sur cette courbe on estime qu'au cours des 120s de recuit, plus de 82% des interstitiels pris dans les défauts au début du recuit a été perdu par toute la population des défauts étendus. La période de désactivation (cf.

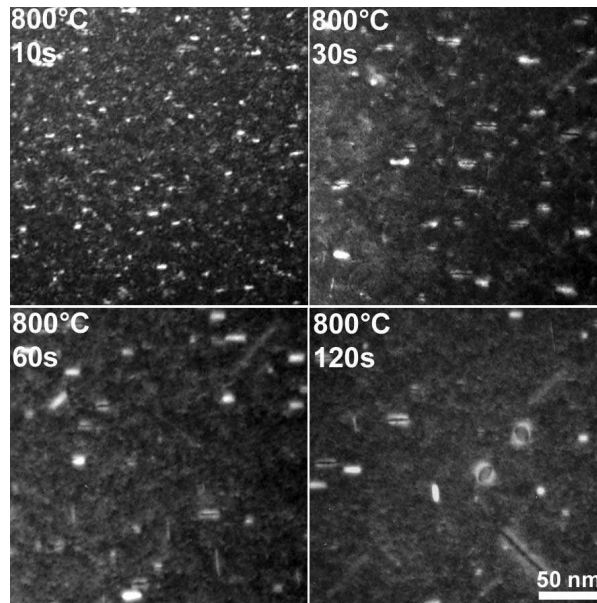


FIG. 4.19 – Clichés TEM en vue plane (faisceau faible champ sombre) d'échantillons ayant subi une étape de préamorphisation puis une SPE (650°C, 5s) suivie de post recuits à 800°C pendant 10, 30, 60 et 120s.

figure 4.16) coïncide donc avec une perte considérable d'interstitiels par les défauts EOR.

En se basant sur ces résultats expérimentaux et sur les différentes études issues de la littérature, une idée de mécanisme simple a été développée par Pawlak [Pawlak,04] avec la participation de notre équipe de recherche, pour expliquer ce phénomène de désactivation du dopant. L'idée consiste à considérer les défauts EOR comme la source principale des interstitiels responsables de la désactivation du Bore dans les jonctions ultra minces, et qu'un atome de Silicium interstitiel provenant de la région des défauts EOR, cause la formation d'agglomérats de Bore interstitiel (BICs) électriquement inactifs (cf. représentation schématique sur la figure 4.21). Quant aux agglomérats, il est connu qu'ils ont tendance à se dissoudre au cours du recuit, en fonction de l'évolution de la sursaturation d'interstitiel [Pelaz,99]. Leur dissolution, peut donc contribuer à la génération de Bore actif au cours du recuit, et justifier la diminution de résistance carrée détectée pour des temps de recuit longs. En absence d'un consensus sur la stœchiométrie et le taux de dissolution des BICs, nous considérerons pour leur dissolution, un simple comportement de type exponentiel.

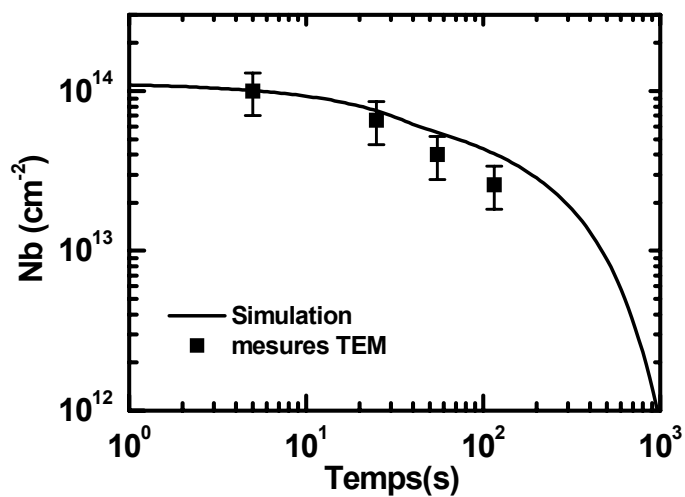


FIG. 4.20 – Évolution temporelle du nombre d'interstitiels pris dans les défauts EOR au cours du recuit à 800°C. Symboles : mesures expérimentales extraites des images TEM. Ligne continue : Simulation avec le modèle physique du CEMES.

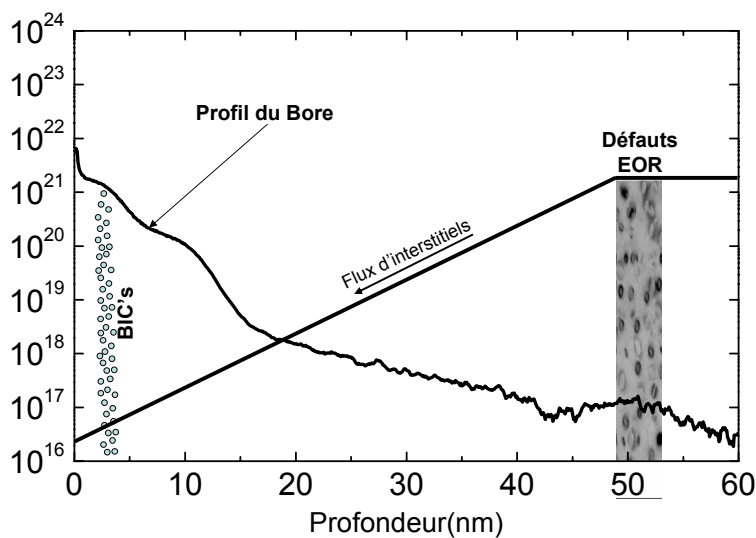


FIG. 4.21 – Représentation schématique du mécanisme par lequel un interstitiels provenant de la bande des défauts désactive un atome de Bore.

Sur la base de ces hypothèses, la dose du dopant actif peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Phi_{Active}(t) = \Phi - N_{BIC}(t) = \Phi - [(N_{BIC}(0) + \alpha \cdot N_I(t)) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}] \quad (4.1)$$

Où Φ représente la dose implantée, $N_{BIC}(0)$ la dose initiale du Bore inactif (l'intégrale du profil du dopant immobile après la SPE) et $N_I(t)$ exprime le nombre d'interstitiels provenant des défauts EOR en direction de la surface. Chacun de ces interstitiels causera l'inactivité électrique d'un nombre α d'atomes de Bore. Le facteur $e^{-\frac{t}{\tau}}$ traduit la dissolution progressive des agglomérats de Bore interstitiels au cours du temps de recuit.

Or, comme le montre la figure 4.20, notre modèle physique nous permet d'avoir une simulation très proche des valeurs mesurées par TEM du nombre total d'interstitiels pris dans les défauts EOR. Par conséquent, une estimation assez précise de la quantité d'interstitiels s'échappant de la bande de défauts peut être donnée par : $N_I(t) = N_B(0) - N_B(t)$. Nous avons donc injecté le résultat de la simulation donnée par notre modèle dans l'équation 4.1 pour calculer l'évolution de la dose active en fonction du temps de recuit. La comparaison entre la simulation de la dose active et les valeurs mesurées par la méthode d'effet Hall est présentée sur la figure 4.22.

Les résultats expérimentaux montrent clairement qu'à partir de 300s la dose active augmente. Ceci indique que la diminution de la résistance carrée mesurée est associée non seulement à la diffusion du dopant (cf. profils SIMS), mais aussi à une "ré activation" de ce dernier.

La figure 4.22 montre aussi que la simulation permet de bien reproduire la diminution de la dose active (qui correspond à la désactivation), ce qui conforte le mécanisme proposé. Il faut noter qu'un bon accord entre la simulation de la dose active et les mesures par effet Hall, a été obtenu dans le cas où chaque interstitiel émis par les défauts EOR a désactivé en moyenne deux atomes de Bore ($\alpha = 2$). Ceci suggère que la désactivation résulte de la formation d'agglomérats composés principalement d'atomes de Bore et d'un nombre réduit (en moyenne la moitié) d'interstitiels. Par conséquent, le régime de ré activation provient probablement de la dissolution de ces agglomérations. Cependant, le second régime qui correspond à la ré activation n'est pas aussi bien simulé. Cela est du principalement à la difficulté de prédire le mécanisme précis avec lequel ces agglomérats de Bore interstitiel se dissolvent au cours du recuit.

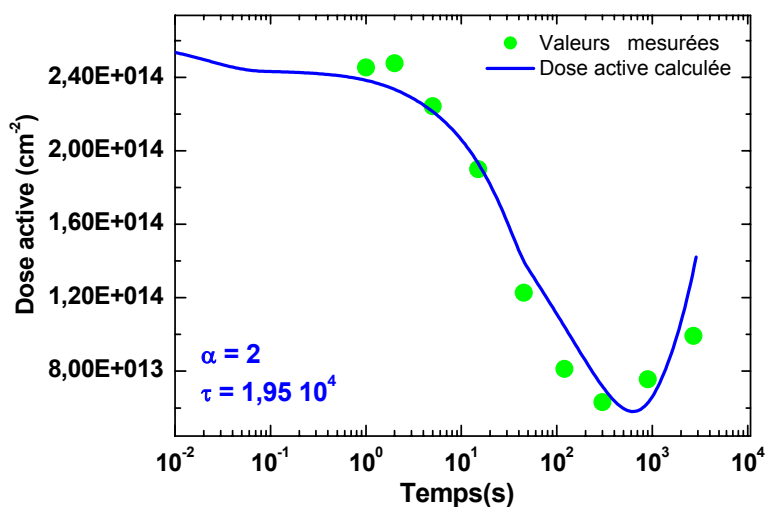


FIG. 4.22 – Dose active de Bore après l'étape de SPE en fonction du temps des post recuits à 800°C. (Courbe bleue) simulation, (symboles) mesures.

Dans cette section, nous avons présenté une étude concernant la stabilité thermique des jonctions actives. Les phénomènes de désactivation et de réactivation résultent de la compétition entre la formation d'agglomérats Bore interstitiel (désactivation) et leur dissolution accompagnée de la diffusion du Bore (réactivation). Nous avons montré que le régime de désactivation est dû principalement à l'émission d'atomes de Silicium interstitiels par les défauts EOR. Chaque interstitiel désactive en moyenne deux atomes de Bore. Lorsque la quantité d'interstitiels émis par les défauts EOR devient faible, la dissolution des clusters Bore interstitiel devient le mécanisme dominant et génère une "ré activation" des atomes de Bore.

Conclusion

Dans une première partie de ce chapitre, nous avons pu améliorer et optimiser notre simulateur de l'évolution des défauts étendus et de la TED. En effet, on a montré que pour une meilleure simulation de la TED au cours du recuit thermique, l'introduction du profil temps-température le plus proche de la réalité, devient primordial. Ce qui n'était pas possible pour la version originale du simulateur. Nous avons donc amélioré le simulateur de telle façon qu'il puisse accepter n'importe quel profil temps-température. Ensuite, en s'appuyant sur la base de donnée établie au cours de l'étude expérimentale de la TED du troisième chapitre, nous avons pu optimiser un certain nombre de paramètres clés du modèle physique. La qualité des différentes simulations de la TED pour différentes températures a pu ainsi être nettement améliorée.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons utilisé notre modèle physique pour explorer différentes études d'intérêts technologiques. Effectivement, nous avons employé notre simulateur afin de calculer les profils recuits de Bore. Nous avons pu juger l'aptitude de notre modèle à prédire la diffusion du Bore. Dans un deuxième temps, nous avons montré que la diffusivité du Bore augmente avec la durée du pré recuit. Enfin, à l'aide d'une étude systématique, le rôle clé que jouent les défauts EOR sur la stabilité électrique des jonctions minces a été mis en évidence. En effet, nous avons pu montrer que les anomalies d'activation qui surviennent, lors des post recuits suivant une étape de SPE, sont le fruit d'une compétition entre la formation d'agglomérats Bore interstitiel (désactivation) et leur dissolution accompagnée de la diffusion du Bore (ré activation). Il a été établi que le régime de désactivation est dû principalement à l'émission d'atomes de Silicium interstitiels par les défauts EOR. Chaque interstitiel désactive en moyenne deux atomes de Bore.

Bibliographie

- [**Aboy,03**] M. Aboy, L. Pelaz, L.A. Marques, J. Barbolla, A. Mokhberi, Y. Takamura, P.B. Griffin and J. Plummer, Appl. Phys. Lett. 83, 4166 (2003)
- [**Agarwal,98**] A. Agarwal, A. T. Fiory, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, and P. Frisella , Mater. Sci. Semicond. Process. 1, 237 (1998)
- [**Argawal,99**] A. Argawal, H.J. Gossmann, and A.T Fiory. J. Electron. Mater. (28) 1333 (1999)
- [**ATHENA-SILVACO,95**] ATHENA-SILVACO user's manual, version 3.0 (1995)
- [**Baccus,94**] B. Baccus, E. Vandenbossche, Defect and Diffusion Forum 115-116, 55 (1994)
- [**Boucard,01**] F. BOUCARD, M. SCHOTT, D. MATHIOT, P. HOLLIGER, P. RIVALLIN, and E. GUICHARD. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 669, J.8.3 (2001)
- [**Calvo,04**] P. Calvo, Thèse de l'université Pau Sabatier, (2004)
- [**Cowern,99**] N.E.B Cowern, G. MAnnino, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. huizing, J. G. M. van Berkum, W. B. de Boer, F. Cristiano, A. Claverie and M. Jaraiz, Phy. Rev. Lett., 82 p4460, (1999)
- [**Cristiano,04**] F. Cristiano, N. Cherkashin, P. Calvo, Y. Lamrani, X. Hebras, A. Claverie, W. Lerch and S. Paul; Mat. Sc. Eng. B, (114-115); p 174; (2004)

- [**DIOS-ISE**] DIOS-ISE user's manual, Release 6, Volume 3, p. 12.177
- [**Fair,81**] R.B Fair *Impurity Doping processes in silicon* Edited by F.F.Y Wang, Noth-Holland press, Amsterdam (**1981**)
- [**Goffe,96**] Goffe, Ferrier and Rogers, Journal of Econometrics, vol. 60, no. 1/2, pp. 65-100. **Jan. /Feb. 1996**
- [**Kohyama,95**] M. Kohyama and S. Takeda, Phys. Rev. B , (51), p13111, (**1995**)
- [**Lampin,99**] E. Lampin, V. Senez, A. Claverie, J. Appl. Phys. 85, 8137 (**1999**)
- [**Lampin,04**] E. Lampin, F. Cristiano, Y. Lamrani, B. Colombeau.and N. E. B. Cowern. J. App. Phys . (94), 7520 . (**2004**)
- [**Landi,87**] E. Landi, S. Guimaraes, S. Solmi ; App. Phys. A ; 44, p135 ; (**1987**)
- [**Lerch,03**] W. lerch, S. Paul, J. Niess, F. Cristiano, Y Lamrani, P. Calvo, N. Cherkashin, D. F. Downey, and E. A. Arevalo ; Electrochem. Soc. Proc. 14 p43. (**2003**)
- [**Mannino,01**] P.A Mannino, P.A Stolk, N.E. B Cowern, W.B de Ber, AZ.G. Dirks, F. Rozenboom, J.G. M. Van Berkum and P.H Woerlee. Appl. Phys. Lett. 78, 889 (**2001**)
- [**Mehrotra,99**] M.Mehrotra, J. C. Hu, A. Jain, W. Shiau, S. Hattangady, V. Reddy, S. Aur, and M. Rodder, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. 419 (**1999**)
- [**Mokhberi,02**] A. Mokhberi, P. B. Griffin, J. D. Plummer, E. Paton, S. McCoy, and K. Elliot. IEEE Trans. On. Elec. Dev. 49 (7) 1183 (**2002**)
- [**Pawlak,04**] B. J. Pawlak, R. Surdeanu, B. Colombeau, A. J. Smith, N. E. B. Cowern, R. Lindsay, W. Vandervorst, B. Brijs, O. Richard and F. Cristiano ; App. Phy. Lett. ; (84) ; 12 ; p 2055 ; (**2004**)

[**Pelaz,99**] L. Pelaz, G. H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, M. Jaraiz and J. Barbolla; App. Phys. Lett.; (74); 24; p 3657; (**1999**)

[**Pichler,02**] P.Pichler, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 717, p103 (**2002**)

[**Saito,98**] S. Saito, S. Shishiguchi, K. Hamada, and T. Hayashi, Mater. Chem. Phys. 54, 49 (**1998**)

[**Takeda,93**] S.Takeda and M. J. Kohyama. Inst. Phys. Conf. Ser. , 134, p33. (**1993**)

[**Takeda,94**] S. Takeda, M. Kohyama and K. Ibe, Phil. Mag. A, (70), p278, (**1994**)

Conclusion Générale

Le But de cette thèse, qui s'inscrivait dans le cadre du projet européen FRENDECH, était d'apporter une contribution nouvelle à l'étude expérimentale et à la simulation de la TED.

Visant ces deux objectifs à la fois, nous avons tout d'abord commencé par rappeler les impératifs de fabrication des jonctions ultra minces et la problématique qui en résulte. Nous avons présenté les différents types de défauts causés par l'étape d'implantation ionique, la technique de dopage la plus répandue pour cette fabrication. Nous avons ensuite décrit le processus d'évolution thermique des défauts étendus, qui est régit par un mécanisme dit d'"Ostwald ripening". Cette évolution est plus ou moins sensible à la proximité de la surface. Puis nous avons présenté un travail bibliographique concis, qui met en évidence le phénomène de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium en exposant quelques unes de ses caractéristiques, et le rôle majeur que jouent les défauts d'implantation ionique dans ce phénomène.

Le deuxième chapitre, a été consacré à l'exposition d'un protocole expérimental complet et efficace pour l'étude de la TED. Nous avons commencé par décrire le mode d'élaboration des substrats à delta layer de Bore. Ces derniers, permettent une détection aisée et précise de la TED. Nous avons présenté aussi, un modèle mathématique, qui, en se basant sur les mesures effectuées par SIMS, nous donne des mesures quantitatives de l'accélération de la diffusion. Nous avons pu ainsi juger de l'aptitude du modèle à estimer avec précision, et quelles que soient les conditions expérimentales, l'amplitude de la TED. Puis nous avons exposé le modèle, basé sur le processus de l'"Ostwald ripening", conçu au sein de notre équipe de recherche, qui décrit l'évolution temporelle des défauts étendus au cours du recuit thermique. C'est en se basant sur ces moyens expérimentaux, ces outils de caractérisations et ces modèles, que nous avons pu mener à bien l'étude expérimentale complète de la diffusion anormale du Bore dans le Silicium.

C'est ainsi qu'au cours du troisième chapitre, nous avons inspecté l'évo-

lution de la TED et sa relation avec les défauts étendus. Nous avons suivi l'évolution de la TED pour plusieurs conditions d'implantation et de recuit. Nous avons montré que quelles que soient les conditions expérimentales, les évolutions de la TED et celle des défauts étendus sont intimement liées. Nous avons trouvé qu'indépendamment des conditions d'implantation, amorphisantes ou non, à faible ou forte dose, les défauts étendus (ie la sursaturation en interstitiel) ont une évolution identique au cours du recuit thermique. Cette évolution commence tout d'abord par la nucléation de petits clusters qui laissent la place rapidement aux défauts $\{113\}$. Si les conditions sont favorables, ces derniers vont croître en taille et diminuer en densité pour se transformer en boucles de dislocation qui évolueront à leur tour jusqu'à dissolution. Sinon, les $\{113\}$ vont se dissoudre en ramenant le système à l'équilibre thermodynamique. Cette évolution s'effectue de telle manière que la température de recuit contrôle l'amplitude de l'accélération de la diffusion, suivant la nature des défauts étendus prédominants au début du recuit. Elle joue aussi un rôle important dans la stabilité des défauts (transformation ou dissolution). En revanche, les conditions d'implantation agissent comme régulateur de la durée de stabilité des défauts et jouent un rôle prépondérant à la fin du recuit. Effectivement, nous avons montré l'effet de la dose et son impact sur la "durée de vie" des défauts $\{113\}$. L'énergie d'implantation quant à elle, est responsable de la localisation de la bande des défauts par rapport à la surface, qui joue le rôle d'un piège fort pour les atomes de Silicium interstitiels. Dans ce chapitre nous avons donné une évidence directe du gradient de concentration d'interstitiels entre la région des défauts et la surface qui est provoqué par ce piègeage, et nous avons estimé la grandeur L_{surf} qui exprime l'efficacité de capture de la surface.

Enfin dans le quatrième chapitre, nous avons amélioré et optimisé notre simulateur d'évolution des défauts étendus et de la TED. Nous avons montré que pour améliorer la simulation de la TED au cours du recuit thermique, l'introduction d'un profil temps-température, le plus réel possible, devient indispensable ce qui n'était pas possible avec la version originale du simulateur. Nous avons donc amélioré le simulateur de façon qu'il puisse accepter n'importe quel profil temps-température. Ensuite, en s'appuyant sur les multiples résultats établis au cours de l'étude expérimentale de la TED du troisième chapitre, nous avons pu optimiser un certain nombre de paramètres clés du modèle physique. Nous avons ainsi amélioré la qualité des différentes simulations de la TED pour des températures variées. Puis nous avons utilisé notre modèle physique pour explorer différentes études d'intérêts technologiques. Dans un premier temps, notre simulateur a été employé afin de prédire des profils de Bore après recuits. Nous avons pu juger l'aptitude de notre modèle

à prédire la diffusion du Bore. Dans un deuxième temps, nous avons également montré, à l'aide de nos simulations, que l'introduction d'une étape de pré recuit ne peut pas réduire la diffusivité du Bore comme il a été annoncé dans certaines études issues de la littérature. Au contraire, nous avons montré que la diffusivité augmente avec la durée du pré recuit.

Enfin, à l'aide d'une étude systématique, nous avons conclu sur le rôle clé que jouent les défauts EOR, sur la stabilité électrique des jonctions minces. En effet, nous avons mis en évidence que les anomalies d'activation qui surviennent lors des post-recuits suivant une étape de SPE, sont le fruit d'une compétition entre la formation d'agglomérats Bore interstitiel (désactivation) et leur dissolution accompagnée d'une diffusion du Bore (ré activation). En particulier, il a été montré que le régime de désactivation est dû principalement à l'émission d'atomes de Silicium interstitiels par les défauts EOR. Chaque interstitiel, provenant des défauts EOR, désactive en moyenne deux atomes de Bore.

Grâce à ce travail et aux différentes études expérimentales de la TED entreprises lors des dix dernières années, il est de plus en plus possible de réduire la diffusion des dopants lors du recuit d'activation. Donc, le problème de la TED dans le silicium peut être considéré comme "résolu". Cependant, de nouveaux matériaux (SOI, SiGe, etc.) seront utilisés par les prochaines générations de composants. Par conséquent, des phénomènes liés à la TED dans ces matériaux (effets de contraintes, et d'interfaces) nécessiteront d'autres études détaillées. Ceci représente donc une suite logique de notre travail et constitue, en effet, le sujet d'un nouveau projet européen récemment soumis (IST/PROMISES). En ce qui concerne le simulateur d'évolution de la TED et des défauts étendus, une réduction du temps de calcul et une simulation simultanée de plusieurs types de défauts restent primordiales pour une intégration définitives dans les simulateurs commerciaux de procédés.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE EXPERIMENTALE ET A LA SIMULATION DE LA DIFFUSION ANORMALE DU BORE DANS LE SILICIUM

Ce travail de thèse est consacré à l'étude de la diffusion accélérée et transitoire (TED) du bore dans le silicium. Cette diffusion est considérée comme un problème majeur pour la fabrication des jonctions ultra minces. En effet, la miniaturisation incessante des transistors MOS impose, pour les prochaines générations de composants, la diminution de l'extension en profondeur des deux jonctions source et drain jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. Ces jonctions sont fabriquées par implantation ionique des dopants suivie d'un recuit thermique d'activation. Dans ces conditions, le dopant bore diffuse de façon accélérée et transitoire de quelques millions de fois à quelques centaines de fois plus vite qu'à l'équilibre thermodynamique alors que des défauts cristallins de plusieurs types se forment et évoluent au cours du recuit. Une première partie de ce mémoire a été dédiée à l'inspection de la forte relation existante entre l'évolution de la TED et l'évolution des défauts étendus (petits clusters, {113} et boucles de dislocation) au cours du recuit thermique. Effectivement, suivant les différentes conditions expérimentales d'implantation ionique (amorphisante ou non) et de recuit thermique, les défauts étendus évoluent de manières différentes mais toujours suivant une croissance de type "Ostwald ripening". Ils évoluent en échangeant des atomes de silicium interstitiels qui sont les principaux responsables de l'accélération de la diffusion. Dès lors, nous avons pu interpréter et comprendre l'évolution de la TED en fonction des paramètres expérimentaux. Ainsi, nous avons montré expérimentalement, et pour la première fois, l'existence d'un gradient d'interstitiels entre la bande des défauts et la surface du substrat. Dans le second volet de ce travail, nous avons utilisé l'ensemble de nos résultats expérimentaux pour améliorer et optimiser un modèle physique permettant de prédire l'évolution de la TED ainsi que la formation et la croissance des défauts étendus. Ce modèle tient compte du processus d'Ostwald ripening et de l'interaction des défauts avec la surface de la plaquette. Enfin, nous avons utilisé la version optimisée du modèle pour des simulations prédictives de la TED et pour d'autres applications qui nous ont permis de comprendre des phénomènes physiques qui ont lieu dans des conditions expérimentales d'intérêt technologique.

Mots clés : Implantation ionique, préamorphisation, Diffusion accélérée et transitoire, Défauts étendus, Interstitiels, diffusion du Bore, jonctions ultra minces.

CONTRIBUTIONS TO THE EXPERIMENTAL STUDY AND TO THE SIMULATION OF THE BORON ABNORMAL DIFFUSION IN SILICON

This work of thesis is dedicated to the study of the Transient Enhanced Diffusion (TED) of boron in silicon. This phenomenon is a major problem for the realisation of ultra-shallow junctions for future silicon technologies (junction depths lower than 20nm). These junctions are made by Ion Implantation followed by annealing. In these conditions, the boron atoms diffuse in a transient and enhanced way (some million times to some hundred times faster than in equilibrium). At the same time, several types of extended defects form and evolve during the annealing. In the first part of this thesis, we investigate the strong relationship, during the annealing, between the TED evolution and the extended defects evolution (interstitial clusters, {311} defects and dislocation loops). Actually, depending on the various experimental conditions of Ion Implantation (amorphizing or non-amorphizing implantations) and of annealing, the extended defects evolve in a different way but always following an "Ostwald ripening" mechanism. They evolve by exchanging Si interstitial atoms, which are the main responsible for the enhanced diffusion. Therefore, we were able to interpret and to understand the TED evolution according to the experimental parameters. In this way, we have shown that the silicon surface plays a key role in the recombination of Si interstitial atoms by providing the first experimental evidence of the resulting Si interstitials supersaturation gradient between the defect region and the surface. In the second part of this thesis, we used all the experimental results to improve and optimize a physical model allowing the prediction of the TED time-evolution as well as the formation and growth of the extended defects. This model takes into account the Ostwald ripening mechanism and the interaction of the defects with the surface. Finally, we used the optimized model for TED predictive simulations and for other applications which allowed us to understand some physical phenomena that take place in experimental conditions of technological interest.

Keywords: Ion implantation, preamorphization, Transient enhanced diffusion, Interstitials, Boron diffusion, ultra shallow junctions.