



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude de la diffusion des atomes de Bore dans le Silicium

Jean Bodinaud

► **To cite this version:**

Jean Bodinaud. Contribution à l'étude de la diffusion des atomes de Bore dans le Silicium. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 1972. Français. NNT: . tel-00176339

**HAL Id: tel-00176339**

**<https://theses.hal.science/tel-00176339>**

Submitted on 3 Oct 2007

**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.

# THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE

en vue de l'obtention

du titre de Docteur 3<sup>e</sup> Cycle

Spécialité : Physique des Solides

Mention : Composants

par

**Jean BODINAUD**

Maitre ès Sciences

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION  
DES ATOMES DE BORE DANS LE SILICIUM

---

Soutenu le 24 Mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. C. FERT

Président

G. REY

H. MARTINOT

B. ANDRE

M. VERDONE

} Examineurs

A mes parents.

A ma femme.

## AVANT - PROPOS

Avant d'exposer notre travail, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à tous ceux qui, par leur expérience, leur enseignement, ou simplement leur amitié ont permis la réalisation de ce mémoire.

Nous sommes très heureux de témoigner notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. LAGASSE , Directeur du Laboratoire d'Automatique et de ses Applications Spatiales du Centre National de la Recherche Scientifique pour la confiance qu'il a bien voulu nous accorder en nous accueillant dans son établissement, et pour nous avoir permis d'y effectuer nos travaux.

Nous tenons à remercier :

Monsieur le Professeur CH. FERT , Directeur du Laboratoire de physique des Solides de Toulouse, qui malgré ses lourdes charges nous a fait l'honneur de s'intéresser à notre travail et d'accepter la présidence de notre jury de thèse.  
Qu'il trouve ici l'expression de nos respectueux remerciements.

Monsieur M. VERDONE, Directeur-Adjoint du Laboratoire de Micro-Electronique LETI - CENG, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail et pour sa participation à notre jury d'examen.

Monsieur G. REY, Maître de Conférence à l'Université Paul Sabatier, pour avoir pris connaissance de notre travail, et pour avoir fait partie de notre jury de thèse.

Monsieur H. MARTINOT , Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique , pour avoir partagé nos difficultés. Sa grande expérience a largement contribué à l'aboutissement de notre travail et à notre formation.

Puissent ces quelques mots lui témoigner toute notre profonde gratitude et notre reconnaissance.

Monsieur B. ANDRE pour avoir suivi ce travail depuis le début. Il a par son aimable collaboration et ses encouragements, contribué à l'élaboration de ce travail.

Messieurs R. LEGUERRE et A. DEQUIDT trouveront ici l'expression de notre vive reconnaissance pour le soutien qu'ils ont su nous apporter, tant par les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble, que par leur aide efficace lors de nos expériences.

Nous remercions également tout le personnel de la centrale de technologie ; et tout particulièrement :

Mademoiselle J. BARCELLA , Madame F. ROSSEL , ainsi que Messieurs G. PIERREL et SOLANO pour nous avoir fait bénéficier de leurs compétences techniques.

Enfin, que le service de Documentation du Laboratoire d'Automatique et de ses Applications Spatiales trouve ici l'expression de nos sincères remerciements pour sa participation à la réalisation matérielle de ce mémoire.

## INTRODUCTION

Il est évidemment banal de débiter notre mémoire en rappelant que les phénomènes de diffusion d'atomes d'impuretés dans les semiconducteurs ont déjà fait l'objet de nombreux travaux tant sur la compréhension des origines des mécanismes physiques de ces phénomènes que sur les applications qui sont les leurs depuis l'avènement des composants semiconducteurs.

Pour ce qui est de ce second domaine, les progrès réalisés durant ces dernières années dans la compréhension de l'ensemble des mécanismes physiques qui conditionnent les propriétés électriques des composants réels, en particulier les transistors bipolaires et les transistors MOS, les modèles très fidèles qui en sont résultés laissent entrevoir qu'il pourrait être possible dans un proche avenir de déterminer théoriquement a priori toutes les caractéristiques d'un composant à condition de pouvoir relier les paramètres de ces modèles aux conditions technologiques d'élaboration.

C'est dans cette perspective que se situe le travail que nous présentons et qui a été réalisé au Laboratoire d'Automatique et de ses Applications Spatiales du C.N.R.S., dans le cadre du groupe "Composants Electroniques".

Les paramètres des composants étant dans leur majorité fonction soit des profils de diffusion soit des concentrations en surface, il s'avère donc nécessaire de connaître ceux-ci avec précision. Par ailleurs étant donné que les processus de diffusion sont fonction d'un certain nombre de paramètres encore mal identifiés, notamment les défauts cristallins du substrat, nous avons conduit notre étude suivant les trois objectifs suivants : intégration de l'équation de diffusion aussi générale que possible, méthode d'identification des paramètres de cette équation à partir des résultats expérimentaux de manière à prévoir phénoménologiquement le comportement d'un type de silicium donné, essai d'analyse des origines physiques des résultats observés.

Notre travail a porté essentiellement sur les prédépôts de Bore dans le silicium. Notre mémoire comporte trois parties :

- Dans une première partie nous décrivons succinctement les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour la diffusion d'impuretés et la caractérisation des couches obtenues.

- La deuxième partie est consacré à l'étude de l'équation de diffusion, à son intégration dans le cas de différentes hypothèses, à l'analyse des méthodes possibles d'identification des paramètres.

- Dans une troisième partie nous décrivons l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus en faisant varier les différents paramètres qui définissent un profil de diffusion et nous analyserons ces résultats à partir des données théoriques développées précédemment.



PREMIERE PARTIE

OBTENTION ET CARACTERISATION DE COUCHES  
DIFFUSEES



Les méthodes d'obtention des couches diffusées sont très nombreuses même si on se limite au cas de la diffusion du Bore dans le silicium qui a fait l'objet de notre travail. Dans cette première partie de notre mémoire nous n'essaierons pas d'étudier l'ensemble de ces méthodes mais nous n'aurons pour but que de décrire brièvement le procédé que nous avons utilisé, soit la diffusion à partir du trioxyde de Bore en tube ouvert, afin de mettre en évidence les paramètres critiques inhérents à ce procédé et les précautions qu'il nécessite ; ce qui nous permettra de situer les résultats expérimentaux dont nous ferons état dans la troisième partie.

Il en est évidemment de même pour ce qui est de la caractérisation des couches diffusées, c'est-à-dire de la mesure du profil de diffusion et de la mesure de la profondeur de jonction.

Cette première partie comprendra donc deux chapitres principaux, l'un relatif au processus expérimental de diffusion, l'autre à la caractérisation des couches diffusées ; mesure des résistances de couche, détermination des profils d'impuretés.



## C H A P I T R E I

### PROCESSUS EXPERIMENTAL DE DIFFUSION

---

#### 1-1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure 1-1 donne une vue d'ensemble du montage utilisé. Aux pertes de charges près, la pression dans le tube laboratoire est la pression atmosphérique (montage en "tube ouvert"). Le tube laboratoire est chauffé par un four à résistances tubulaires, à trois zones. La zone centrale, zone de réaction, a, le long de son axe sur plus de 50 cm, une température constante à mieux que  $1/2^{\circ}\text{C}$  : la source de bore et le cristal de silicium sont à la même température. L'enceinte tubulaire (en quartz transparent, qualité "soufflé au chalumeau") est balayée en permanence par un courant d'argon préalablement séché par passage dans un tamis moléculaire. Le débit de gaz dans le four est réglé au début de chaque manipulation.

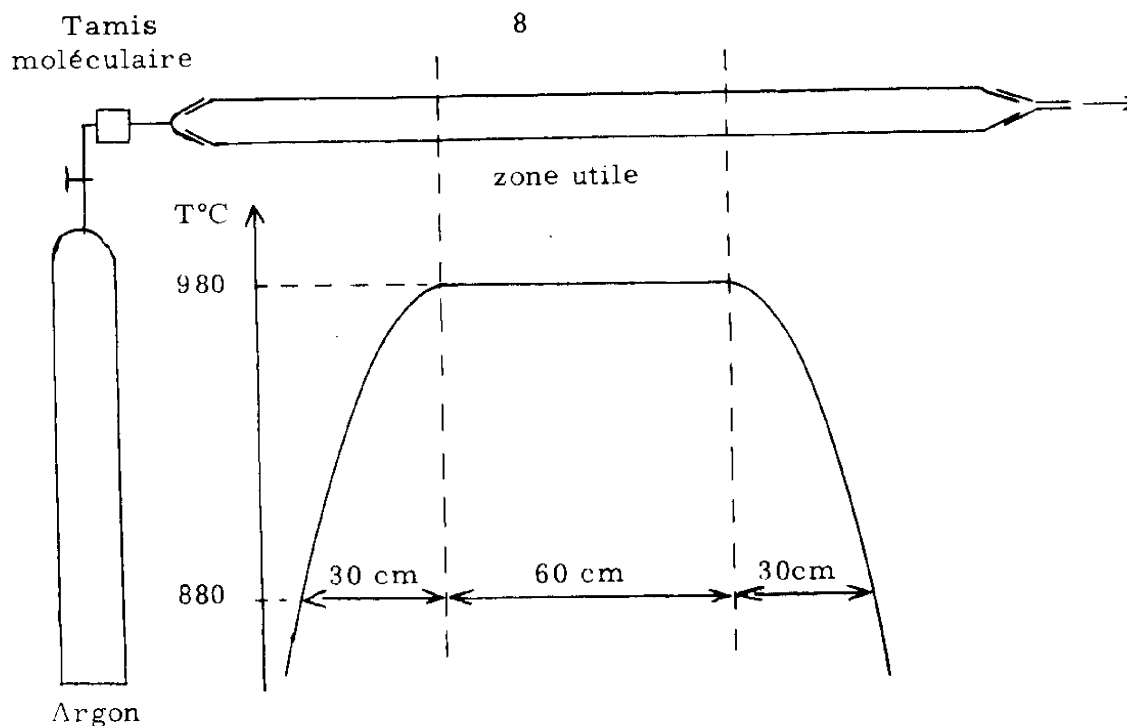


Figure 1-1 : Dispositif expérimental

## 1-2 - SOURCE DE BORE

La source utilisée est constituée de trioxyde de bore  $B_2O_3$  cristallisé, porté à haute température. La vitesse d'évaporation  $v$  est le facteur essentiel qui gouverne le processus. La formule suivante, dans laquelle  $\alpha$  est le coefficient de condensation,  $m$  la masse de la molécule

$$(1-1) \quad v = \alpha (p_0 - p) / \sqrt{2 \pi m k T}$$

montre que la vitesse d'évaporation (1-1) dépend de :

- la température  $T$  de la source
- la pression de vapeur saturante  $p_0$  et de la pression partielle  $p$  de vapeur de  $B_2O_3$  dans le tube de réaction.

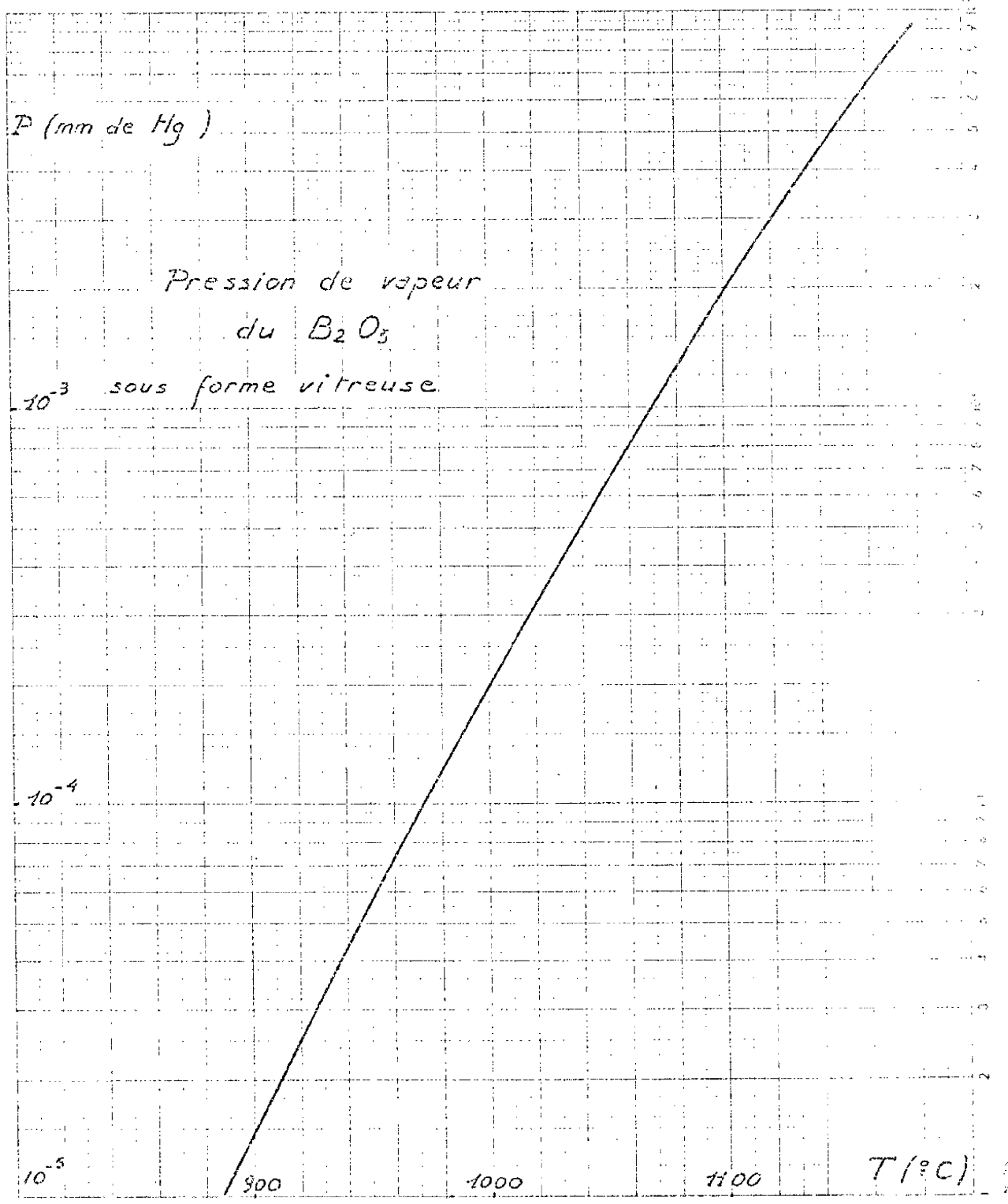
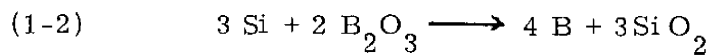


Figure 1-2

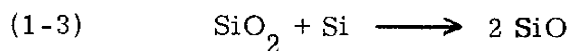
La figure 1-2 montre à titre indicatif, pour du  $B_2O_3$  sous forme vitreuse, que la pression de vapeur saturante  $p_0$  augmente beaucoup lorsque la température croît : pour une pression partielle  $p$  donnée,  $v$  augmente avec la température  $T$ .

A température constante on peut faire varier la pression partielle  $p$  en agissant sur le débit d'argon.

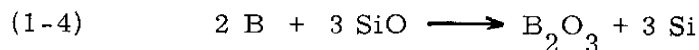
Au contact du silicium, les molécules de  $B_2O_3$  réagissent avec le silicium suivant la réaction



Lorsque la température est très élevée ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) et en absence d'oxygène, l'absence de formation de silice à la surface des pastilles peut être interprétée par les réactions suivantes :



Le monoxyde de Si formé est très volatil. Il peut d'autre part réagir avec le bore formé



Ces trois réactions chimiques montrent que le  $B_2O_3$  se régénère continuellement à la surface du silicium et se comporte comme une source de bore lorsque le SiO formé s'évapore.

### 1-3 - PROCESSUS EXPERIMENTAL. PARAMETRES

Pour réaliser la diffusion, la nacelle contenant la source de bore et celle supportant les pastilles de silicium sont amenées dans la zone isotherme du four. Lors d'une première mise en service d'un tube laboratoire ou après un changement de température du four, la concentration en impuretés



du gaz vecteur évolue en fonction du temps après l'introduction de la source de  $B_2O_3$ . Deux causes sont à l'origine de ce phénomène :

- condensation et évaporation de  $B_2O_3$  à la surface intérieure du tube de quartz

- exodiffusion d'impuretés à partir du tube qui se comporte alors comme une source secondaire.

Les diffusions ont été réalisées après stabilisation de ce phénomène.

Un autre paramètre a été maintenu constant : le débit du gaz vecteur (Argon . 0,5 l/minute).

Finalement, le dispositif expérimental a permis d'étudier l'influence sur la diffusion :

- de la température commune de la source de bore  $B_2O_3$  et du silicium

- du temps de diffusion.



## C H A P I T R E I I

### C A R A C T E R I S A T I O N D E S C O U C H E S D I F F U S E E S

---

Nous utilisons un trièdre de référence ( $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ ) attaché au cristal de silicium et orienté de telle façon que  $Ox$  est perpendiculaire à la surface plane du silicium (interface gaz vecteur-silicium),  $Oy$  et  $Oz$  appartenant à ce plan (figure 2-1).  $Ox$  est orienté de la surface vers le substrat de silicium.

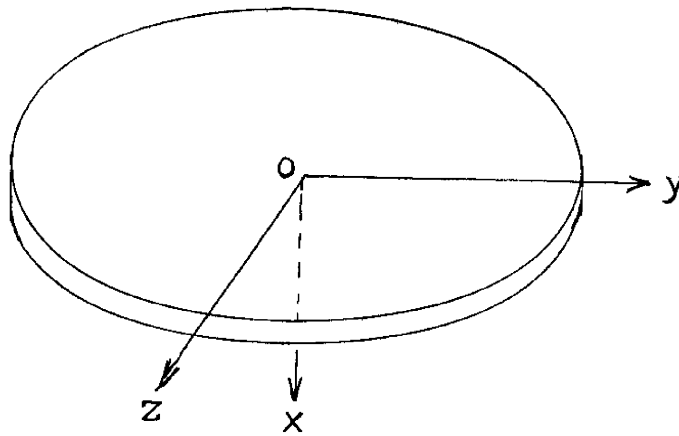


Figure 2-1 : Trièdre de référence

Notons tout d'abord que, dans tous les cas étudiés, la surface de l'interface gaz-silicium avait des dimensions plus de  $10^4$  fois plus grandes que la profondeur de pénétration des impuretés dans le silicium.

Nous avons imposé cette condition pour que les effets de bord sur le mécanisme de diffusion lui-même soient négligeables et pour que nous

puissions étudier la répartition des impuretés uniquement suivant l'axe Ox (modèle unidimensionnel).

Le seul moyen de caractériser complètement une couche diffusée est évidemment de déterminer la concentration en atomes d'impureté en tout point du silicium. Remarquons qu'en fait, pour une couche diffusée dans un substrat présentant initialement une certaine densité uniforme d'impuretés  $C_B$  on peut définir trois types de profils ainsi qu'il est indiqué sur la figure 2-2

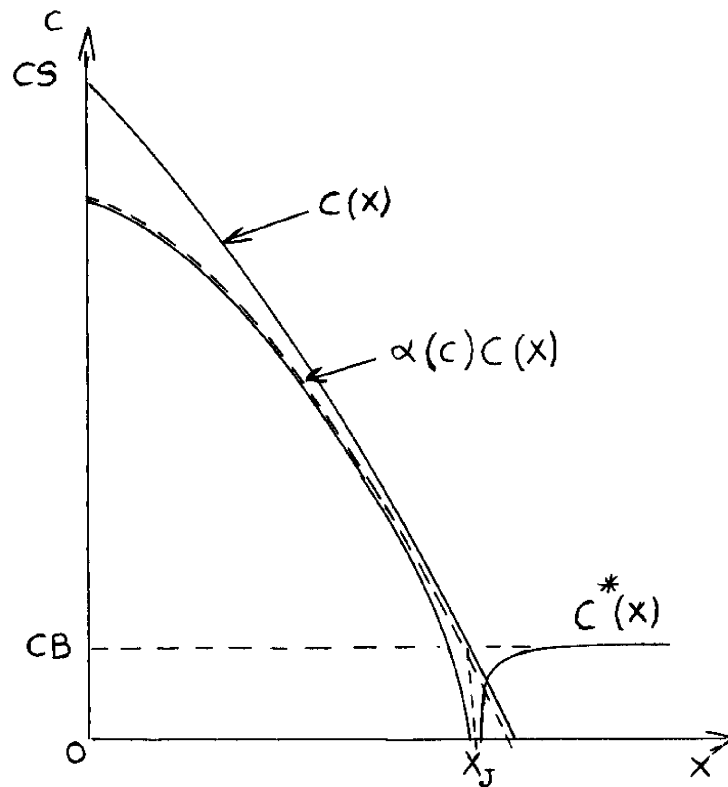


Figure 2-2 : Profils caractéristiques d'une couche diffusée

- le profil de répartition des atomes diffusés  $C(x)$
- le profil de répartition des impuretés ionisées  $\alpha(c)C(x)$ ,  
 $\alpha(c)$  étant le coefficient d'ionisation
- le profil de répartition des porteurs

$$(2-1) \quad C^*(x) = \alpha(c) \cdot C(x) - C_B$$

La méthode de mesure que nous avons utilisée, basée sur des propriétés électriques, ne permet en toute rigueur que d'atteindre le profil de densité de porteur. Ceci cependant n'est susceptible d'entraîner des erreurs importantes qu'au voisinage de la surface du silicium, région qui présente des concentrations  $C(x)$  suffisamment élevées pour que le coefficient d'ionisation  $\alpha(c)$  soit différent de 1. Par ailleurs, dans toute la zone de mesure, la densité initiale  $C_B$  du substrat reste négligeable devant les concentrations diffusées.

Outre cette détermination du profil d'impuretés les couches diffusées sont, pour des raisons d'ordre pratique, souvent caractérisées par deux grandeurs plus facilement accessibles :

- la profondeur de jonction  $x_j$ , abscisse des points pour lesquels le cristal de silicium est exactement compensé :  $C(x) = C_B$
- la résistance par carré  $R_{\square}$  de la couche définie par la relation

$$(2-2) \quad \frac{1}{R_{\square}} = \int_0^{x_j} q \mu [C(x) - C_B] dx$$

Ces deux dernières grandeurs ne suffisent pas à elles seules pour définir complètement le profil de diffusion, à moins d'émettre des hypothèses sur sa forme.

Dans les paragraphes qui suivent nous allons décrire succinctement les méthodes de mesure de ces trois grandeurs.

## 2-1 - MESURE DES PROFONDEURS DE JONCTION

Le principe de base de tous les procédés de mesure directe de  $x_j$  est le même. Par un rodage mécanique on ramène à la surface du cristal la sous-couche située à la profondeur  $x_j$ .

Différents rodoirs sont utilisés permettant de réaliser à la surface de l'échantillon des empreintes sphériques, ou cylindriques ou encore en biseau [1]. La forme de ces empreintes est conçue pour réaliser en même temps une amplification mécanique de la longueur  $x_j$ .

Sur l'empreinte ainsi réalisée le marquage de la jonction est obtenu par attaque chimique. Les différentes méthodes de marquage utilisées sont basées sur le fait que le potentiel électrochimique du silicium varie avec le type N ou P de celui-ci :

- polarisation de la jonction plongée dans une solution diluée d'acide fluorhydrique HF
- "déplacement" préférentiel d'ions métalliques tels que Au, Ag, Cu, sur la zone de type N du Si
- réaction chimique préférentielle à la surface du silicium : c'est la solution retenue (HF à 49% + 0,1% HNO<sub>3</sub> fumant).

Les profondeurs de jonctions mesurées dans cette étude étant voisines du micron, nous avons choisi une forme d'empreinte cylindrique. En effet, pour des jonctions aussi fines cette méthode est reproductible et précise. Elle est aussi facile à mettre en oeuvre.

La figure 2-3 donne la forme des empreintes après marquage de la jonction. La profondeur de jonction est donnée par la relation suivante :

$$(2-3) \quad x_j = \frac{XY}{D}$$

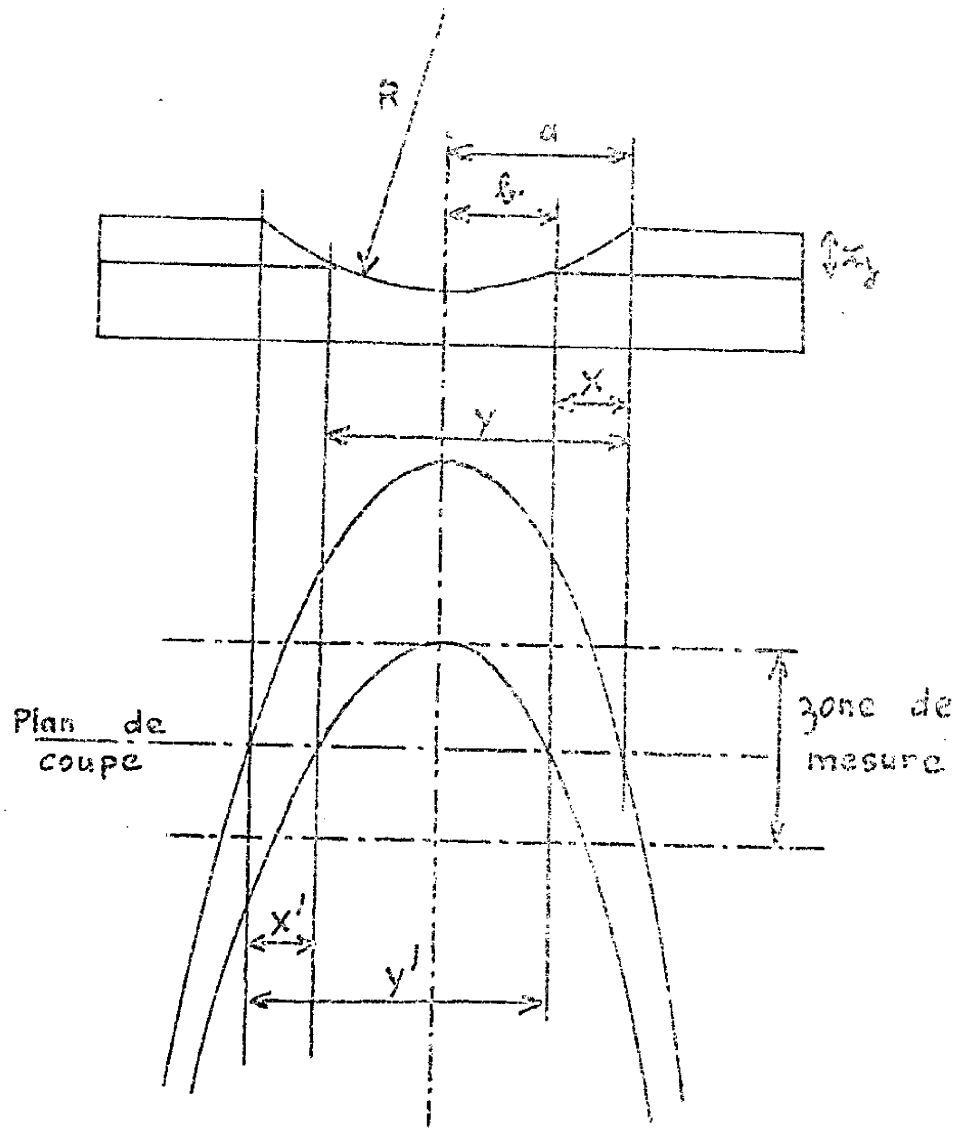


Figure 2-3 - Mesure de profondeurs de jonction.  
Forme de l'empreinte

X et Y sont des grandeurs mesurables définies sur la figure 2-3

D est le diamètre du rodoir cylindrique.

La précision des mesures dépend de la forme des empreintes et de l'endroit où est faite la mesure sur celle-ci. En effet, comme  $\Delta X = \Delta Y$ , la précision sur la mesure de  $x_j$  est donnée par :

$$(2-4) \quad \frac{\Delta x_j}{x_j} = \left( \frac{1}{X} + \frac{1}{Y} \right) \Delta X$$

relation qui montre que pour une empreinte donnée la précision maximale est obtenue lorsque  $X = Y$ .

Pour que cette condition soit respectée il y aura donc intérêt à choisir des angles d'attaques du rodoir tels que l'on obtienne des empreintes de relativement faible ouverture. Par ailleurs, il est bien évident que cette mesure n'aura de sens qu'à condition que l'empreinte soit parfaitement symétrique.

En tout état de cause il est possible de s'affranchir de ces difficultés par une mesure directe de la profondeur de jonction au moyen d'un microscope interférentiel ; mais cette méthode longue et fastidieuse peut elle aussi être relativement imprécise, en particulier pour les profondeurs de jonction inférieures au micron. Elle présente surtout un intérêt comme moyen de vérification (figure 2-4).

## 2-2 - MESURE DES RESISTANCES DE COUCHE [2] [3]

La mesure dite "des quatre pointes" que nous allons exposer brièvement est l'adaptation à la microélectronique d'une mesure plus ancienne de résistivité des sols.

Le schéma bloc de l'appareil de mesure utilisé est donné sur la figure 2-5. Quatre pointes équidistantes disposées en ligne, sont mises en contact avec la plaquette de silicium. Un courant I injecté entre les pointes 1 et 4 pro-



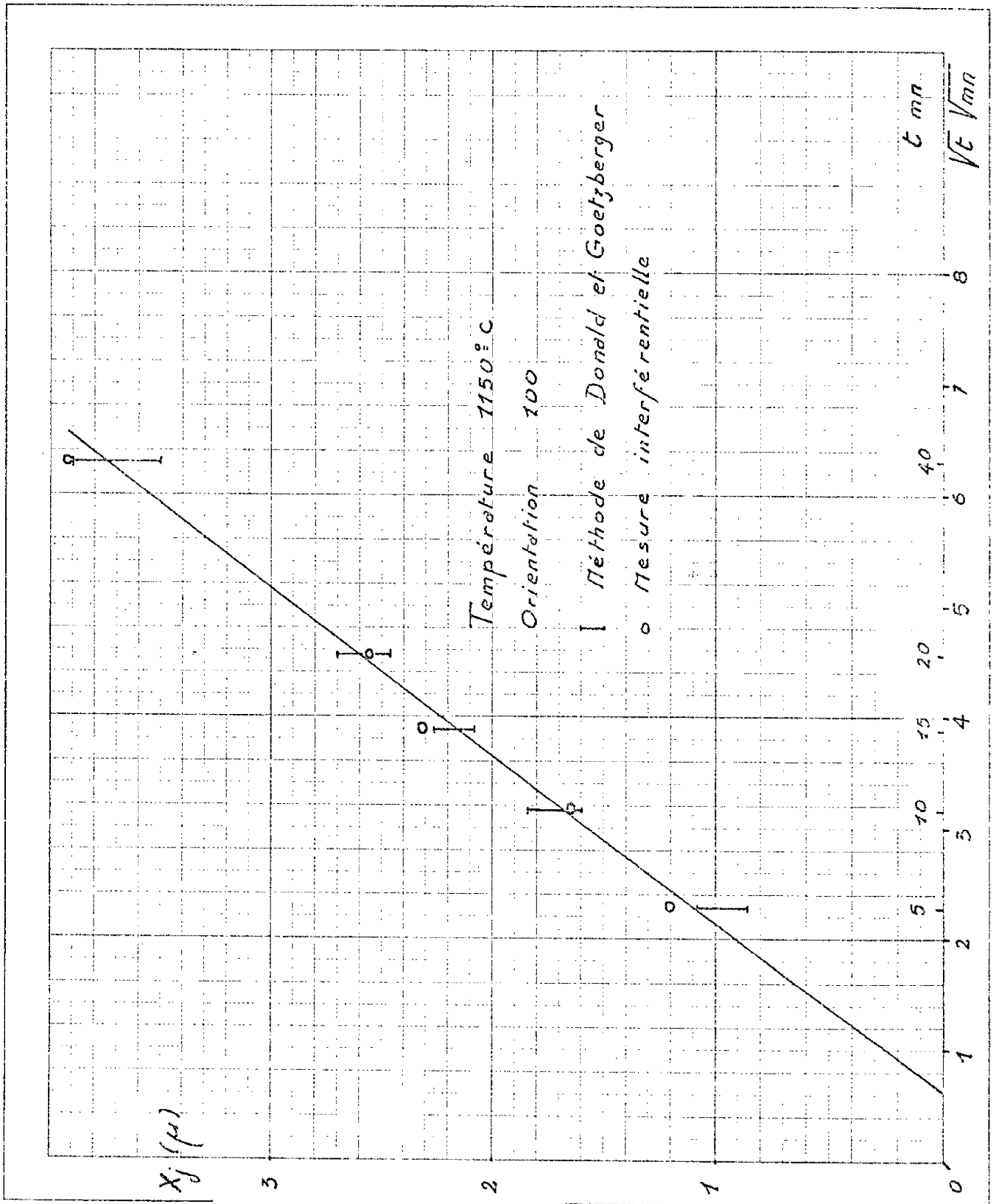


Figure 2-4 - Mesure des profondeurs de jonction.  
 Comparaison des deux méthodes.

duit entre les pointes 2 et 3 une tension  $V$ .

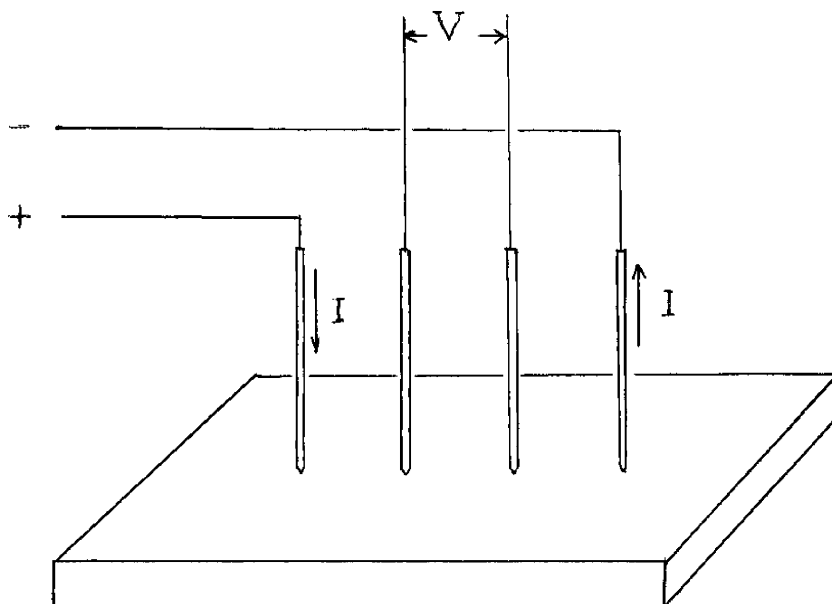


Figure 2-5 : Principe de la mesure des résistances de couche :  
méthode des quatre pointes

Le résultat brut de la mesure est donné sous la forme du rapport  $V/I$  ("V sur I"), homogène à une résistance. La résistance de couche  $R_{\square}$  est donnée par la relation

$$(2-5) \quad R_{\square} = C_F \frac{V}{I}$$

Le facteur de proportionnalité  $C_F$  est lié à la forme et à la taille des échantillons étudiés 3 4 5 6 .

Les figures 2-6 et 2-7 donnent les variations de  $C_F$  en fonction des dimensions relatives de l'échantillon et de l'écartement des pointes, pour les deux types de géométries utilisées dans l'étude : plaquettes circulaires (diamètre

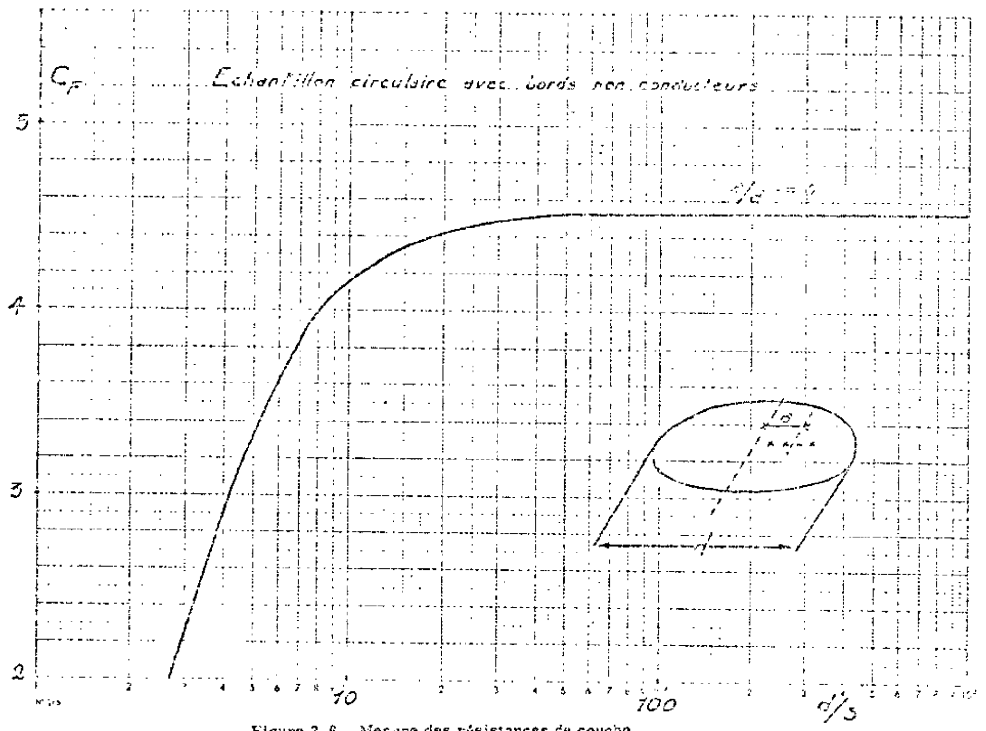


Figure 2-6 - Mesure des résistances de couche. Facteur correctif  $C_F$

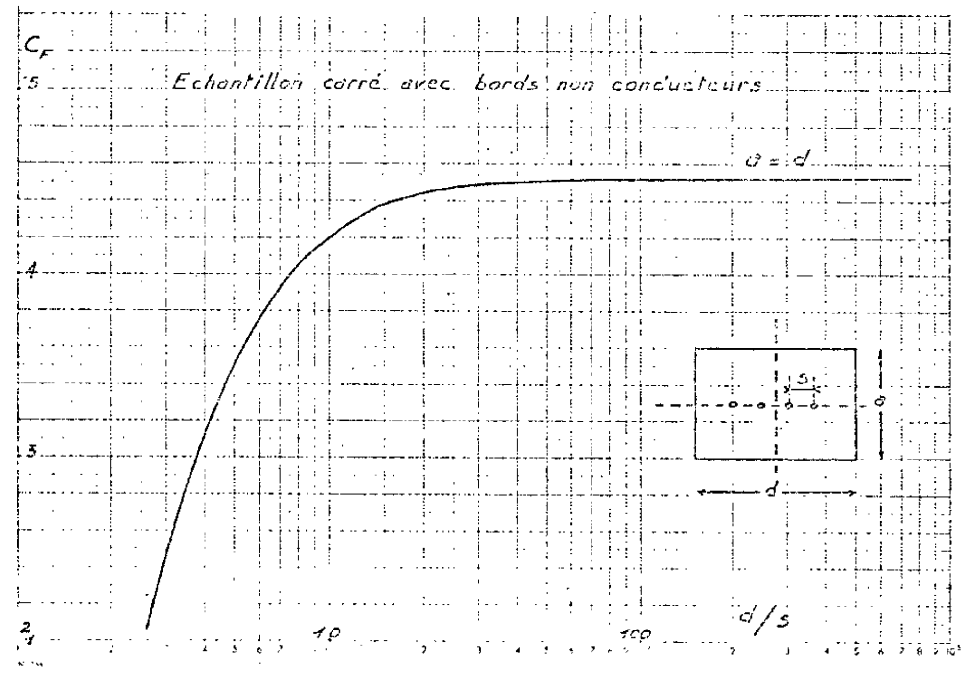


Figure 2-7 - Mesure des résistances de couche. Facteur correctif  $C_F$

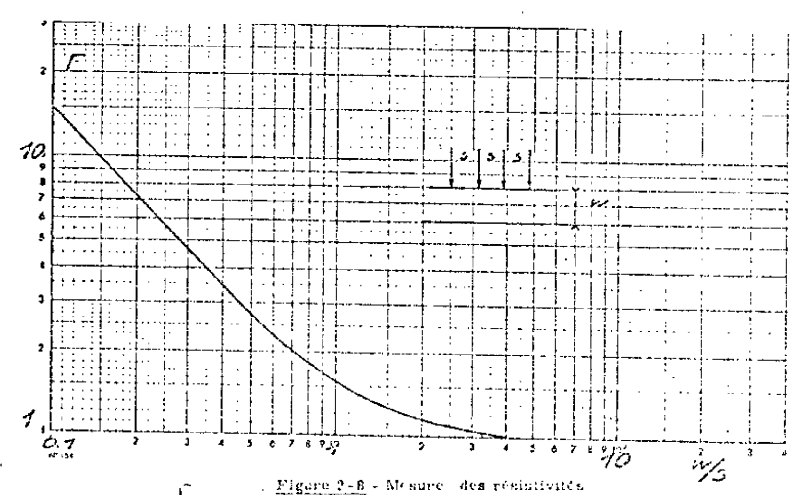


Figure 2-8 - Mesure des résistances. Facteur correctif  $F$

>25 mm) plaquettes carrées (10 x 10 mm).

Par ailleurs, pour que la relation (2-5) soit valable, il faut que l'écartement  $s$  des pointes de mesure soit grand devant l'épaisseur de la couche étudiée et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires injectés.

Cette condition est toujours vérifiée dans le cas de couches diffusées, mis à part le cas de diffusions très profondes ( $> 50\mu\text{m}$ ). Par contre elle n'est plus réalisée lorsqu'on désire mesurer la résistivité d'un substrat de silicium.

Dans ce dernier cas, on peut montrer théoriquement [4] [7] que la résistivité d'un volume semi-infini dans la direction  $x$  est liée au rapport  $V/I$  déterminé par la méthode des quatre pointes par la relation

$$(2-6) \quad \rho_0 = 2 \pi s \frac{V}{I}$$

Comme dans la pratique les échantillons étudiés possèdent toujours une épaisseur finie  $w$  (dans la direction  $x$ ), il est nécessaire d'introduire dans l'expression (2-6) un facteur correctif  $F$  [8][9]

$$(2-7) \quad \rho = \rho_0 / F$$

Les variations du facteur  $F$  en fonction du rapport  $\frac{w}{s}$  sont données sur la figure 2-8.

Cette mesure quoique facile à mettre en oeuvre, est entachée d'erreurs si on ne prend pas soin d'éviter les phénomènes suivants :

- échauffement de l'échantillon par effet joule [7]
- claquage des jonctions sous les pointes injectantes [10]
- variation de la mobilité des porteurs en surface due à la présence d'une couche perturbée provenant d'un polissage mécanique de l'appareil [11]

L'usure ou une mauvaise utilisation mécanique de l'appareil peuvent également introduire une cause d'erreur aléatoire importante. En effet, une erreur  $\Delta s$  sur la position des pointes lors de la mesure entraîne une imprécision sur la mesure de  $\rho$  donnée par la relation

$$(2-8) \quad \frac{\Delta \rho}{\rho} = 2,06 \frac{\Delta s}{s}$$

Par suite, nous avons adopté en pratique les conditions de mesure suivantes :

- mesure sur des échantillons polis chimiquement
- limitation du courant de mesure injecté (1 mA)
- limitation de la tension mesurée (100 mV)
- impédance du voltmètre : 9 megohms
- écartement des pointes :  $s = 636$  microns
- pression exercée par les pointes sur le silicium :  $10^7 \text{ g/cm}^3$

### 2-3 - MESURE DES PROFILS DE DIFFUSION

Les principaux procédés de mesure des profils de diffusion peuvent être regroupés en deux catégories :

- mesure du profil de diffusion des atomes de bore
  - . par diffusion d'atomes radioactifs, pelage de l'échantillon, mesures d'activité
  - . par spectrographie de masse
- mesure du profil de répartition des porteurs par des méthodes électriques :
  - . étude de la capacité de transition des jonctions formées
  - . mesure d'effet Hall
  - . mesure de la résistivité de couche  $R_{\square}$

C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée. Le principe de la mesure est implicitement contenu dans la relation (2-2) :  $R_{\square}$  est proportionnel à la quantité de porteurs dans la zone diffusée. Un procédé d'oxydation anodique permet d'enlever de fines couches de silicium de la couche diffusée.

### 2-3-1 - Principe de la méthode

Pour une couche diffusée la relation (2-2) peut être généralisée à toute sous-couche située à une profondeur  $x$  de la surface

$$(2-9) \quad \frac{1}{R_{\square}(x)} = \int_x^{x_j} \sigma(x) dx$$

La conductivité en tout point  $x$  du silicium est donnée par la relation

$$(2-10) \quad \sigma(x) = - \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{R_{\square}(x)} \right]$$

Le passage du "profil de résistivité" ainsi obtenu au profil de concentration des porteurs implique la connaissance de la loi de variation de la mobilité des porteurs, elle-même fonction de la concentration.

Une première solution approchée consiste à introduire une notion de mobilité moyenne

- soit sur l'ensemble du profil [12]

$$(2-11) \quad C(x) = - \frac{1}{q\mu} \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{R_{\square}(x)} \right]$$

- soit sous forme discrétisée [13] :

$$(2-12) \quad C \left[ \begin{array}{c} x + Cx \\ x \end{array} \right] = \frac{1}{C_F q \mu x} \left[ \left. \frac{I}{V} \right|_x - \left. \frac{I}{V} \right|_{x + \Delta x} \right]$$

La solution rigoureuse exige de connaître la relation mobilité - concentration. Etant donné qu'aucune interprétation théorique et complète n'a pu être donnée à ce phénomène on ne dispose en fait que d'abaques expérimentaux ou de lois empiriques :

- Backentoss [14] a proposé les expressions de la forme :

$$\begin{array}{ll} \text{pour des} & \mu_p = 180 (18,2 - \text{Log} C) \quad \text{pour} \quad 10^{16} < C < 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \\ \text{trous} & \mu_p = 40 \quad \text{pour} \quad 8 \cdot 10^{17} < C < 10^{20} \text{ cm}^{-3} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{pour des} & \mu_n = 300 (19 - \text{Log} C) \quad \text{pour} \quad 10^{16} < C < 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \\ \text{électrons} & \mu_n = 80 \quad \text{pour} \quad 5 \cdot 10^{18} < C < 10^{20} \text{ cm}^{-3} \end{array}$$

- Irvin [15] a publié pour le silicium de type N et P des abaques résistivité - concentration qui constituent une synthèse de l'ensemble des résultats expérimentaux antérieurs obtenus sur des matériaux de dopage inférieur à  $5 \cdot 10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>. Ces abaques peuvent d'ailleurs être approximées par tronçons par des expressions de la forme

$$(2-13) \quad \rho^{-1} = B C^\alpha$$

- Cauchy et Thomas [16] ont proposé des lois

$$(2-14) \quad \mu = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (C/C_{\text{ref}})^{\alpha r}}$$

$C_2$	$C_1$	B	$\alpha$
$2,35 \cdot 10^{20} < C$		$1,04 \cdot 10^{-6}$	0,456
$6,00 \cdot 10^{19} < C < 2,35 \cdot 10^{20}$		$1,43 \cdot 10^{-12}$	0,744
$9,5 \cdot 10^{18} < C < 6 \cdot 10^{19}$		$2,60 \cdot 10^{-16}$	0,910
$1 \cdot 10^{17} < C < 9,5 \cdot 10^{18}$		$6,93 \cdot 10^{-9}$	0,543
$3,5 \cdot 10^{15} < C < 1 \cdot 10^{17}$		$6,97 \cdot 10^{-14}$	0,837
	$C < 3,5 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{-16}$	1

Tableau 2-1 - Courbe resistive - concentration d'Irvin Silicium type N

$C_2$	$C_1$	B	$\alpha$
$1,5 \cdot 10^{19} < C$		$4 \cdot 10^{-17}$	0,966
$2,4 \cdot 10^{18} < C < 1,5 \cdot 10^{19}$		$1,47 \cdot 10^{-14}$	0,832
$1,5 \cdot 10^{16} < C < 2,4 \cdot 10^{18}$		$3,30 \cdot 10^{-11}$	0,650
	$C < 1,5 \cdot 10^{16}$	$7,20 \cdot 10^{-17}$	1

Tableau 2-2 - Courbe résistivité - concentration d'Irvin Silicium type P

	Umax $\text{cm}^2/\text{V.s}$	Umin $\text{cm}^2/\text{V.s}$	$\alpha_r$	C ref $\text{at}/\text{cm}^3$
électrons	1 330	65	0,72	$8,5 \cdot 10^{16}$
trous	495	47,7	0,76	$6,3 \cdot 10^{16}$

Tableau 2-3 - Loi empirique de la mobilité [ 16 ]



Les valeurs des différents coefficients sont portées dans les tableaux 2-1  
2-2, 2-3.

Pour notre part nous avons utilisé la relation (2-10) sous la forme préconisée par EVANS et DONOVAN [17]

$$(2-15) \quad \rho(x) = \frac{R_{\square}(x)}{\frac{d}{dx} \text{Log } R_{\square}(x)}$$

à laquelle nous avons associé les expressions (2-13) et (2-14).

Les principales difficultés pratiques d'application de cette méthode proviennent du procédé de discrétisation : dérivation d'une courbe expérimentale, rapport entre les quantités de porteurs éliminées et le nombre total de porteurs de la couche diffusée.

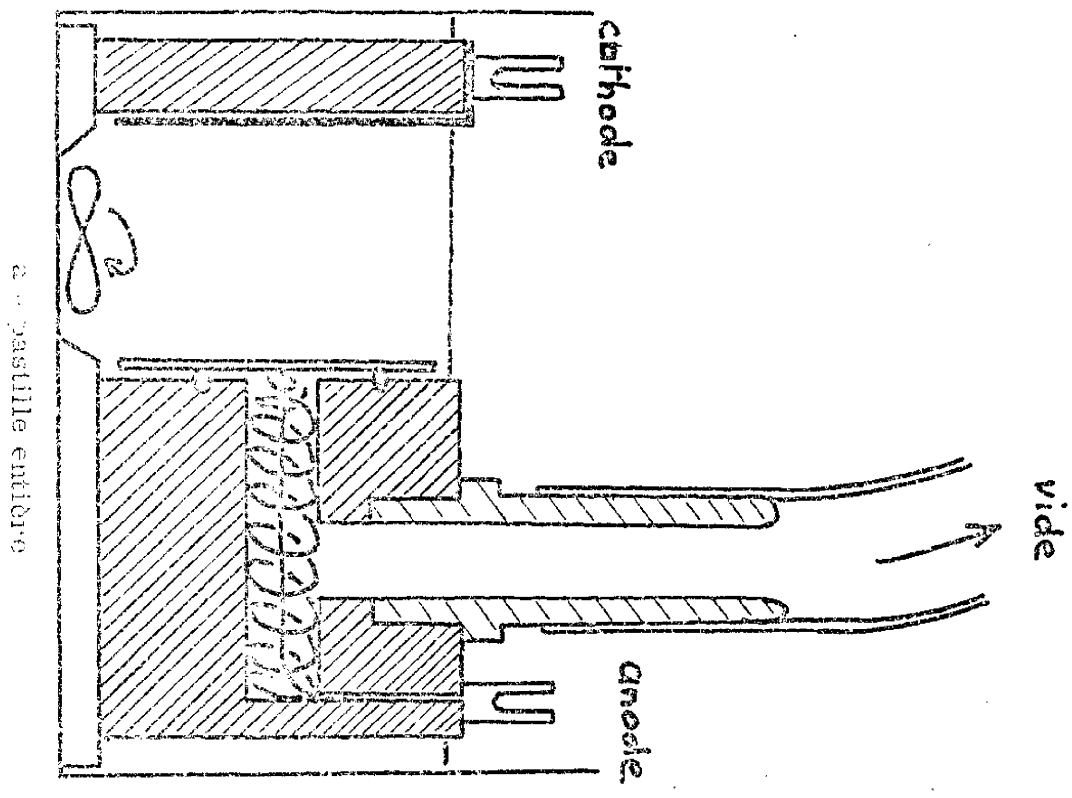
### 2-3-2 - Oxydation anodique

La mesure d'un profil de diffusion à partir de la résistance de couche  $R_{\square}$  impose de peler le cristal de silicium, c'est-à-dire d'enlever à la surface étudiée de l'échantillon de fines couches régulières de silicium. L'oxydation anodique, suivie du retrait de la couche de silice formée, permet de réaliser cette opération à la température du laboratoire, donc sans risquer de modifier la répartition des impuretés diffusées.

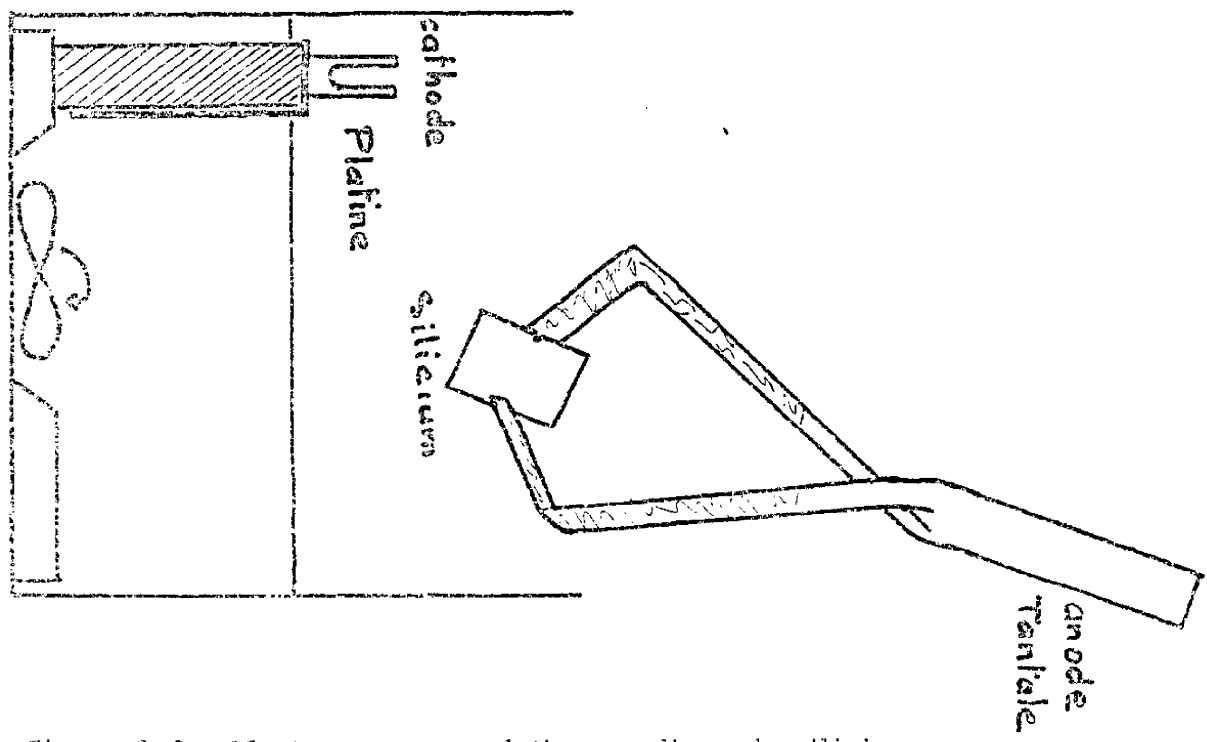
De nombreuses publications [18][19] ont été consacrées à ce procédé. L'objet de ce paragraphe est de présenter uniquement le mode opératoire suivi dans cette étude.

#### a) Montage expérimental

Sur la figure 2-9 sont schématisés les deux montages mis en oeuvre. Ils comportent chacun :



a - pastille entière



b - échantillons de petites dimensions

Figure 2-9 - Montage pour oxydation anodique du silicium

- une cuve à l'électrolyse en téflon
- une cathode en platine
- un système d'agitation magnétique de l'électrolyte
- une porte échantillon

C'est essentiellement la porte échantillon qui différencie ces deux montages :

- le premier (figure 2-9a) est employé pour les échantillons de grande surface : maintien de la pastille de silicium par dépression, contact électrique au dos de la pastille.

- le second (figure 2-9b) est celui qui a été le plus utilisé : l'échantillon (10 x 10 mm) est maintenu par la tranche au moyen d'une pince en tantale qui assure également le contact électrique.

Trois bains d'électrolyse ont été expérimentés :

- |   |           |
|---|-----------|
| - N-méthylacétamide   | 100 g     |
| $\text{KNO}_3$  | 4 g       |
| peu commode car il nécessite de thermostatier la cuve (solvant solide à température ambiante)                             |           |
| - Ethylène - glycol   | 3 volumes |
| Acide orthophosphorique   | 1 volume  |
| donne de bons résultats mais est corrosif   |           |
| - Ethylène - glycol   | 900 ml    |
| $\text{KNO}_3$  | 4 g       |
| $\text{H}_2\text{O}$  | 100 ml    |
| est celui qui a été utilisé car, pour cette étude, il présente tous les avantages : bons résultats et commodité d'emploi. |           |

### b) Régime d'oxydation

-----

L'étude du régime optimal a été faite pour rechercher la meilleure reproductibilité possible des résultats à partir d'une manipulation systématique. Le processus classique prévoit deux étapes.

1er temps : oxydation à courant constant. Bien que théoriquement la tension aux bornes de la cuve soit proportionnelle à l'épaisseur de silice formée, on constate que l'on obtient des résultats peu reproductibles en arrêtant l'oxydation lorsqu'est atteinte une tension  $V_{\max}$  fixée à l'avance.

2ème temps : après la première phase on continue l'oxydation à tension constante : le courant décroît et tend vers zéro. La deuxième méthode consiste à arrêter l'oxydation quand le courant est par exemple au 1/10 de sa valeur initiale. Le but de la seconde étape est d'améliorer les propriétés structurales de la silice formée, notamment sa densité. On constate cependant que dans ce cas aussi les résultats sont peu reproductibles, ce fait étant vraisemblablement dû à ce que, la durée de la manipulation dépassant une heure, il peut se produire des "oxydations parasites".

Pour notre part nous avons adopté un compromis entre ces deux processus extrêmes à savoir

- oxydation à courant constant égal à  $1 \text{ mA/cm}^2$  jusqu'à une valeur  $V_{\max}$  fixée à l'avance
- oxydation à tension constante égale à  $V_{\max}$  jusqu'à ce que le courant ait atteint la valeur moitié de sa valeur initiale.

Dans ces conditions, nous avons obtenu des résultats dont la dispersion en épaisseur de couche enlevée restait inférieure à 10% et indépendante de l'orientation cristalline de la surface et de la résistance  $R_{\square}$  de la couche utilisée.

$e_{SiO_2}$  (Å)

### ETALONNAGE DE L'OXYDATION ANODIQUE

Echantillon:  $1 \times 1 \text{ cm}^2$

$I = 5 \text{ mA}$

$V_{\text{départ}} = 15 \text{ Volts}$

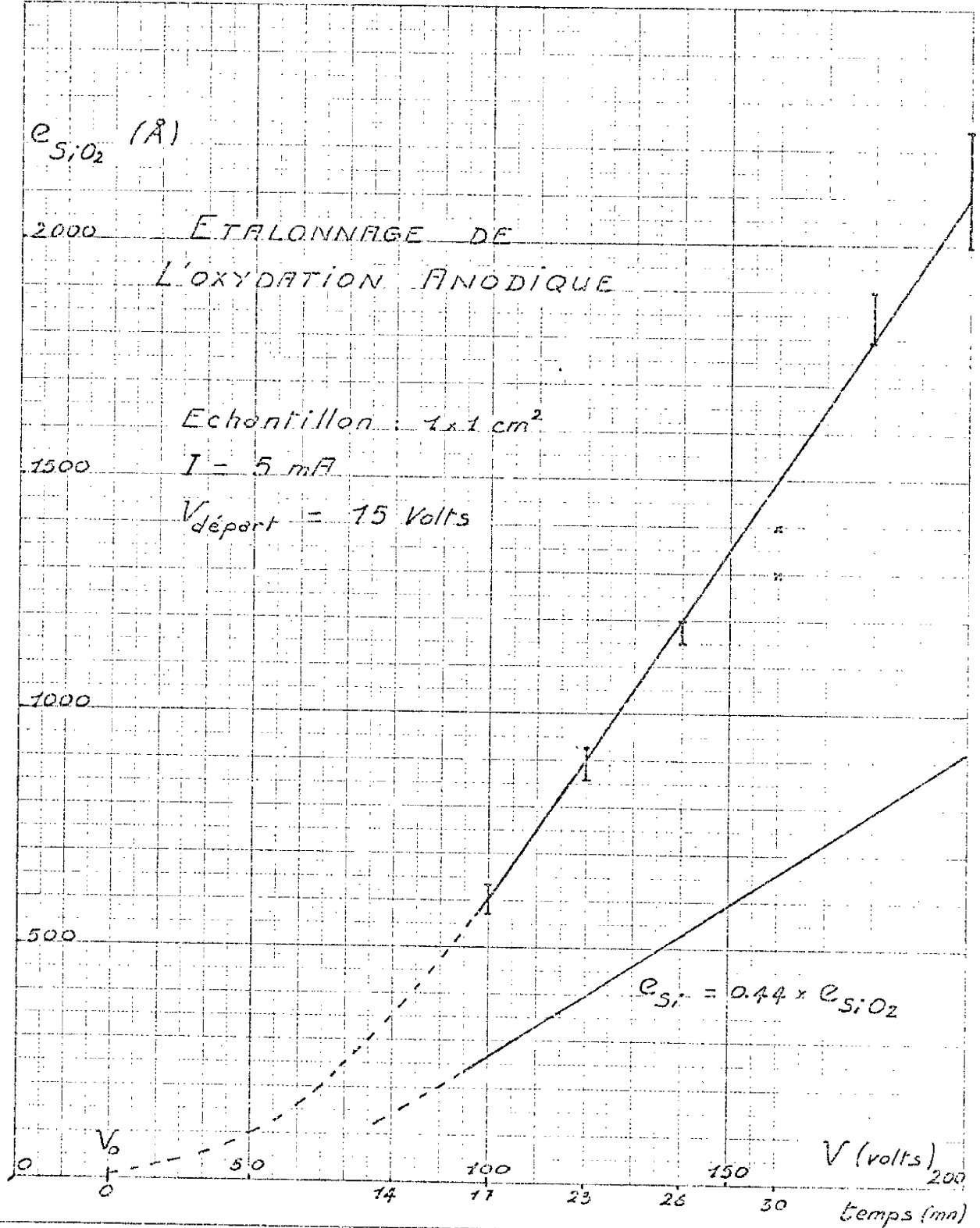


Figure 2-10

La courbe d'étalonnage de la figure 2-10 indique, pour une épaisseur désirée d'oxyde et pour du silicium de type P

- la tension  $V_{\max}$  qu'il faut utiliser
- le temps total d'oxydation

Il est cependant apparu des écarts plus importants pour l'oxydation de couches situées au voisinage de la jonction et correspondant donc à des zones très résistives ou même dépeuplée de porteurs. Il est possible de détecter à priori ce phénomène à partir de la tension initiale  $V_0$  d'oxydation.

## DEUXIEME PARTIE

### LA DIFFUSION DES IMPURETES





## INTRODUCTION

Dans un premier chapitre nous examinons les différents mécanismes qui peuvent être responsables de la diffusion des impuretés dans un cristal de silicium porté à haute température, ainsi que les lois qui, à l'interface gaz-silicium, régissent le passage des impuretés du gaz au silicium.

Le second chapitre est consacré à l'analyse des méthodes d'intégration de l'équation de diffusion ; une attention toute particulière est portée aux méthodes d'identification des paramètres associés à partir des résultats expérimentaux.



## C H A P I T R E III

### LES MECANISMES DE DIFFUSION

Les différents mécanismes qui peuvent être à l'origine ou contribuer à la diffusion des impuretés dans un cristal de silicium ont fait l'objet de nombreux travaux. Ils peuvent être classés de la façon suivante :

a) Mécanismes liés au cristal parfait

- échange direct de deux atomes (figure 3-1)
- échange en anneau, mouvement simultané d'un groupe de plus de deux atomes (figure 3-2)

b) Mécanismes liés aux défauts ponctuels

- diffusion par lacunes ou bilacunes (figures 3-3 et 3-4)
- échange entre deux sites interstitiels (figure 3-5)
- échange site interstitiel - site substitutionnel (figure 3-6)
- diffusion par défauts de type crowdien - tassement d'atomes suivant une direction cristalline du réseau (figure 3-7).

c) Mécanismes liés aux dislocations  $[20]$   $[21]$   $[22]$   $[23]$   $[24]$

Le déplacement des crans des lignes de dislocation engendre des lacunes qui contribuent à la diffusion des impuretés.

d) Effets électriques

- champ électrique interne dû aux impuretés ionisées
- effet de la variation de concentration des défauts ponctuels ionisés.

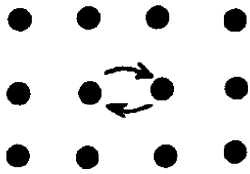


Figure 3-1

Echange direct

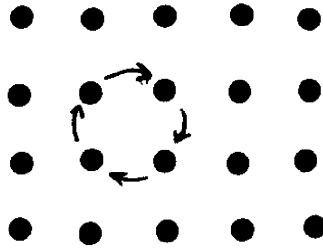


Figure 3-2

Echange en anneau

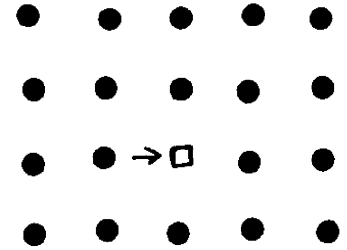
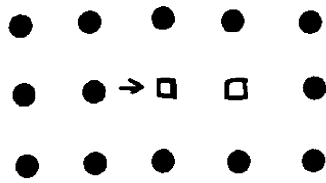
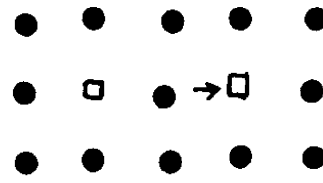


Figure 3-3

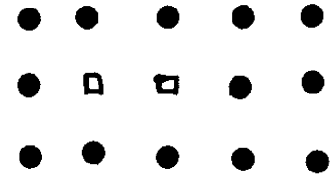
Diffusion par lacune



- 1 -

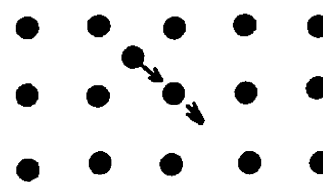
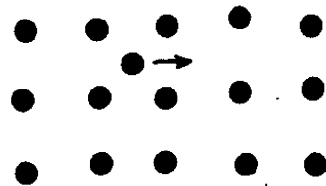


- 2 -

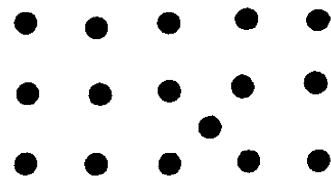


- 3 -

Figure 3-4 - Mécanisme de diffusion par bilacune



- 1 -



- 2 -

Figure 3-5

Diffusion d'atomes  
interstitiels

Figure 3-6 - Charge site interstitiel - site substitutionnel

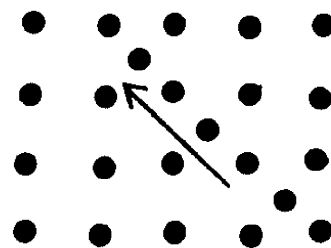


Figure 3-7

Diffusion par défaut de  
type crowdion

Dans les paragraphes qui suivent nous examinerons tout d'abord les mécanismes de diffusion dans un cristal parfait ; nous analyserons la diffusion par défauts ponctuels ionisés ainsi que l'action des effets électriques ; nous nous pencherons enfin sur les phénomènes qui apparaissent à la surface du cristal au contact du gaz chargé en impuretés.

### 3-1 - DIFFUSION DANS UN CRISTAL PARFAIT [25] LOIS DE FICK

Considérons un cristal de silicium contenant une répartition d'impuretés  $C_0(\vec{r})$ . Nous assimilerons celui-ci à un système de particules identiques obéissant à la mécanique classique, soumises à des forces extérieures et en interaction entre elles par un phénomène de collision caractérisé par un temps de relaxation indépendant des coordonnées de position.

La fonction de distribution dans l'espace d'état du système

$$(3-1) \quad \Psi(\vec{r}, \vec{p}, t) = \Psi(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{dC(x, y, z, p_x, p_y, p_z)}{dv}$$

obéira à l'équation de Boltzmann

$$(3-2) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \vec{V} \cdot \nabla_r \Psi - \vec{F} \cdot \nabla_p \Psi - \left( \frac{\Psi - \Psi_0}{\tau} \right)$$

où

$$\Psi_0(\vec{r}, \vec{p}) = C_0(\vec{r}) (2\pi m kT)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2m kT}\right)$$

est la fonction de répartition dans l'espace d'état du système non perturbé

$\vec{V}$

est la vitesse moyenne des particules

$\vec{F}$

est la résultante des forces appliquées.

Si l'on ne considère qu'une faible perturbation par rapport à l'équilibre thermodynamique

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 \quad \text{avec} \quad \Psi_1 \ll \Psi_0$$

cette équation devient

$$(3-3) \quad \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} + \frac{\Psi_1}{\tau} = \Gamma(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

avec

$$(3-4) \quad \Gamma(\vec{r}, \vec{p}, t) = -\vec{V} \cdot \nabla_{\vec{r}} \Psi_0 - \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} \Psi_0$$

La solution générale pour un système en état d'équilibre dynamique est de la forme

$$(3-5) \quad \Psi(\vec{r}, \vec{p}, t) = \Psi_0(\vec{r}, \vec{p}) + \tau(p) \Gamma(\vec{r}, \vec{p})$$

Dans l'espace physique la concentration en particules est alors donnée par la relation

$$(3-6) \quad C(\vec{r}, t) = \int_{\vec{p}} \Psi(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 p$$

Il lui correspond un flux

$$(3-7) \quad \vec{j}(\vec{r}, t) = C(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t)$$

$\vec{u}(\vec{r}, t)$  étant la vitesse moyenne des particules.

Compte tenu de (3-5) le flux est donc égal à

$$(3-8) \quad \vec{j}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{m} \int \tau \vec{p} \left( \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla \Psi_0 + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} \Psi_0 \right) d^3 p$$

Ce flux comporte deux composantes :

- une composante de diffusion  $\vec{j}_D$

$$(3-9) \quad \vec{j}_D = - \frac{1}{m^2} \int \tau \vec{p} (\nabla \Psi_0 \cdot \vec{p}) d^3 p = - \nabla \int \frac{v^2 \tau}{3} \Psi_0 d^3 p$$

a laquelle, par identification avec l'expression

$$(3-10) \quad \vec{j}_D(\vec{r}, t) = - \nabla_r (DC)$$

on peut associer un coefficient de diffusion D

$$(3-11) \quad D = \int \frac{\tau v^2}{3 C(\vec{r}, t)} \Psi_0 d^3 p = \frac{1}{3m^2} \langle \tau p^2 \rangle$$

- un flux de conduction  $\vec{j}_C$

$$(3-12) \quad \vec{j}_C = \frac{-1}{m} \int \tau \vec{p} (\vec{F} \cdot \nabla_p \Psi_0) d^3 p$$

qui peut se mettre sous la forme

$$(3-13) \quad \vec{j}_C = - q \frac{\vec{E}}{3} \int \frac{\partial \Psi_0}{\partial p} q \tau v d^3 p$$

En supposant que la résultante des forces extérieures est due à l'existence d'un champ électrique et en posant

$$(3-14) \quad \vec{j}_C = \mu_C(\vec{r}, t) \vec{E}$$

On peut définir une mobilité

$$(3-15) \quad \mu = - \int \frac{\partial \psi_0}{\partial p} q \frac{v \tau}{3 C(\vec{r}, t)} d^3 p = \frac{q}{3 m^2 K T} \langle \tau p^2 \rangle$$

Compte tenu de (3-10) et (3-14) le flux total des particules sera donc

$$(3-16) \quad \vec{j}(\vec{r}, t) = - \nabla_r (DC) + \mu C \vec{E}$$

Par ailleurs en intégrant l'équation de Boltzmann dans l'espace des quantités de mouvement il vient

$$(3-17) \quad \int \frac{\partial \psi}{\partial t} d^3 p + \int \vec{v} \cdot \nabla \psi d^3 p + \int \vec{F} \cdot \nabla_p \psi d^3 p = \int \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_{col} d^3 p$$

Cette intégration conduit à la relation

$$(3-18) \quad \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla_r \vec{j}(\vec{r}, t) = G(\vec{r}, t)$$

où  $G(\vec{r}, t)$  est la fonction de génération des particules.

En l'absence de points sources à l'intérieur du cristal, l'équation (3-18) se simplifie en

$$(3-19) \quad \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \nabla_r \vec{j}$$



### 3-2 - DIFFUSION PAR DEFAUTS PONCTUELS IONISES [26] [27] [28]

Les défauts ponctuels peuvent échanger des électrons avec le reste du silicium et possèdent aussi des niveaux énergétiques dans la bande interdite.

- S'ils perdent un électron, ils sont ionisés positifs et se comportent en défaut de type donneur.

- Inversement, s'ils captent un électron ils sont ionisés négatifs et se comportent en accepteurs.

La concentration en défauts ionisés obéit donc à la statistique de Fermi-Dirac ; elle est donc fonction de la concentration en porteurs.

Considérons des défauts ponctuels donneurs et soient

- .  $E_d$  le niveau d'énergie dans la bande interdite
- .  $g_v$  la dégénérescence de spin
- .  $V^0$  la concentration en défauts ponctuels neutres et
- .  $V^+$  la concentration en défauts ionisés.

La concentration de défauts ionisés est liée à la concentration de défauts neutres par la relation

$$(3-20) \quad \frac{V^0}{V^0 + V^+} = \frac{1}{1 + g_v^{-1} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}$$

de laquelle on déduit

$$(3-21) \quad V^+ = V^0 g_v^{-1} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)$$

Appelons  $V_D^+$  et  $V_I^+$  les concentrations en défauts ionisés dans du silicium dopé et du silicium intrinsèque. Nous pouvons écrire

$$(3-22) \quad \frac{V^{\circ} + V_D^{+}}{V^{\circ} + V_I^{+}} = \frac{1 + g_v^{-1} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}{1 + g_v^{-1} \exp\left(\frac{E_D - E_I}{kT}\right)}$$

$V^{\circ}$  garde la même valeur pour les deux types de silicium car la concentration en lacunes thermiques, donc neutres, est indépendante du dopage [29]

Si l'on pose

$$(3-23) \quad \beta = g_v^{-1} \exp\left(\frac{E_D - E_i}{kT}\right)$$

et en remarquant que pour du silicium de type P la concentration des trous  $p$  obéit à la relation

$$(3-24) \quad \frac{p}{n_i} = \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right) \neq \frac{C}{n_i}$$

l'expression (3-22) devient

$$(3-25) \quad \frac{V^{\circ} + V_D^{+}}{V^{\circ} + V_I^{+}} = \frac{1 + \beta \frac{C}{n_i}}{1 + \beta}$$

Dans ces conditions, étant donné que le coefficient de diffusion est proportionnel à la concentration totale de défauts du type considéré [30], on voit que pour un semiconducteur dopé P comportant des défauts ponctuels du type donneur, le coefficient de diffusion aura une expression de la forme

$$(3-26) \quad D_D = D_I \frac{1 + \beta \frac{C}{n_i}}{1 + \beta}$$

3-3 - DIFFUSION PAR DISLOCATIONS [31]

L'introduction d'impuretés dans un cristal de silicium peut créer des déformations plastiques du réseau [32] [33] [34]. En effet, les atomes de bore ont un rayon ionique inférieur à celui du silicium. L'interaction des dislocations donne naissance à des créneaux dont le mouvement se fait par émission de lacunes. En se basant sur les travaux de Saada [35], Thai a montré que le nombre total de lacunes est donné par la relation

$$(3-27) \quad V^T = V^0 + \frac{\beta_2^2 \epsilon C^2}{6(1-\nu)\mu_{cis} b^3}$$

soit un accroissement relatif

$$(3-28) \quad \frac{V^T}{V^0} = 1 + \left( \frac{C}{C_0} \right)^2$$

en posant

$$(3-29) \quad C_0^2 = \frac{6(1-\nu)\mu_{cis} b^3}{\beta_2^2 \epsilon}$$

$\epsilon$  est le module de Young

$\nu$  le rapport de Poisson

$\beta_2$  le coefficient de contraction du réseau

$b$  le vecteur de Burgers

$\mu_{cis}$  le module de cisaillement

$V^0$  la concentration des lacunes à l'équilibre thermique

Le coefficient de diffusion se met donc sous la forme

$$(3-30) \quad D^* = d_I \left[ \left( \frac{C}{C_0} \right)^2 + 1 \right]$$

### 3-4 - EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE INTERNE

Plusieurs auteurs [36] [37] [38] [39] ont montré que la diffusion d'impuretés ionisées dans un semiconducteur donne naissance à un champ électrique interne. Le calcul complet doit être fait en imposant que les concentrations obéissent à l'équation de diffusion et que le potentiel électrostatique satisfasse l'équation de Poisson. La résolution d'un tel système nécessite l'emploi d'un ordinateur, notamment pour une diffusion simultanée d'impuretés de types opposés.

Cependant, moyennant certaines hypothèses simplificatrices on peut parvenir à un résultat analytique [40]. Considérons la diffusion simultanée de deux impuretés de types opposés, à laquelle on peut associer les flux d'atomes d'impuretés :

$$(3-31) \quad J_A = q D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} + q \mu_A N_A E$$

$$(3-32) \quad J_D = q D_D \frac{\partial N_D}{\partial x} + q \mu_D N_D E$$

et les courants d'électrons et de trous

$$(3-33) \quad J_n = q D_n \frac{\partial n}{\partial x} + q \mu_n n E$$

$$(3-34) \quad J_p = q D_p \frac{\partial p}{\partial x} + q \mu_p p E$$

Si l'on suppose que la neutralité du cristal reste respectée et que la densité de courant totale qui le traverse est nulle on aboutit, pour le champ électrique, à l'expression

$$(3-35) \quad E = - \frac{kT}{q} \left( \frac{\partial N_D}{\partial x} - \frac{\partial N_A}{\partial x} \right) \frac{1}{n+p}$$

à condition que soit satisfaite l'inégalité

$$\mu_A, \mu_D \ll \mu_n, \mu_p$$

Dans le cas de la diffusion d'un seul type d'impuretés cette expression se simplifie en

$$(3-36) \quad E = \frac{kT}{q} \frac{1}{\sqrt{4n_i^2 + C^2}} \frac{\partial C}{\partial x}$$

ce qui, compte tenu de (3-31) conduit à un flux d'impuretés de la forme

$$(3-37) \quad j = D_T \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \left( \frac{C}{2n_i} \right)^2}} \right) \frac{\partial C}{\partial x}$$

Notons que le principe même de ce type de calcul basé sur le bilan macroscopique des charges à partir des courants a été mis en cause par Kennedy [41] qui, à partir des longueurs de Debye, pour les températures couramment utilisées pour les processus de diffusion, a montré qu'il n'y avait aucune interaction électrique entre les impuretés, même ionisées, lorsque leurs concentrations étaient inférieures à quelques  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3-5 - THEORIE DE BAKEMAN et BORREGO [42]

La théorie classique qui aboutit à la première loi de Fick est faite sur la base des hypothèses suivantes :

- les atomes se déplacent par sauts discrets de longueur  $d$ , à la fréquence  $\Gamma$  qui n'est fonction ni de la concentration ni du gradient de concentration

- chaque atome se déplace indépendamment des autres atomes.

Le coefficient de diffusion est alors donné par la relation

$$(3-38) \quad D_T = \frac{1}{2} \Gamma d^2$$

Dans l'hypothèse où la concentration en impuretés ne peut pas dépasser une certaine valeur  $C_{\max}$  en un point quelconque  $x$  du silicium, les probabilités de saut sont mathématiquement déterminées en évaluant la densité de sites vides dans les plans  $x + d$  et  $x - d$  définis sur la figure 3-8

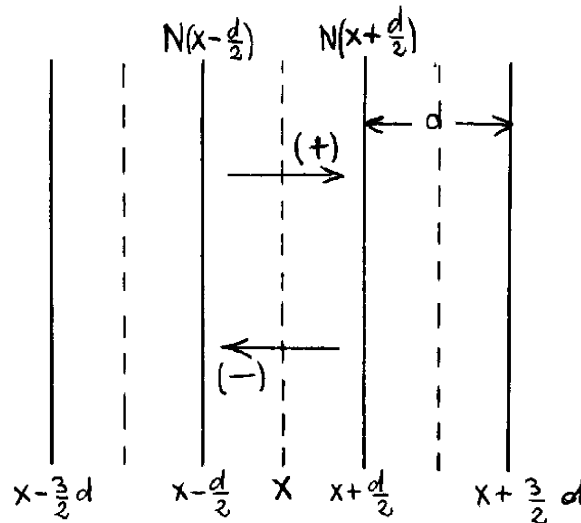


Figure 3-8 : Evaluation des probabilités de sauts dans le plan  $x$

$$\frac{P(+, x)}{P(-, x)} = \frac{N_{\max} - N(x+d)}{N_{\max} - N(x-d)}$$

$$P(+, x) + P(-, x) = 1$$

où  $N(x)$  est la densité d'atomes dans le plan  $x$ .

Le flux d'atomes  $j(x)$  traversant le plan  $x$  est alors donné par la relation

$$(3-39) \quad j(x) = \Gamma \left[ N \left( x - \frac{d}{2} \right) P \left( +, x - \frac{d}{2} \right) - N \left( x + \frac{d}{2} \right) P \left( -, x + \frac{d}{2} \right) \right]$$

En remarquant que les densités atomiques sont liées aux concentrations volumiques par la relation

$$N(x) = d C(x)$$

et en supposant que  $\frac{d}{2} \frac{dC(x)}{dx} \ll C_{\max} - C(x)$ , le flux de diffusion en un point  $x$  s'écrit

$$(3-40) \quad j(x) = -\frac{1}{2} \Gamma d^2 \frac{C_{\max} + C(x)}{C_{\max} - C(x)} \frac{dC}{dx}$$

ce qui revient à définir un coefficient de diffusion effectif de la forme

$$(3-41) \quad D_{\text{eff}} = D_T \frac{C_{\max} + C(x)}{C_{\max} - C(x)}$$

### 3-6 - CONDITION D'INTERFACE GAZ-SILICIUM

Considérons que la surface du cristal de silicium est au contact d'un gaz contenant une concentration  $C_G$  d'atomes d'impuretés répartis de façon isotrope et se déplaçant à la vitesse  $V$ .

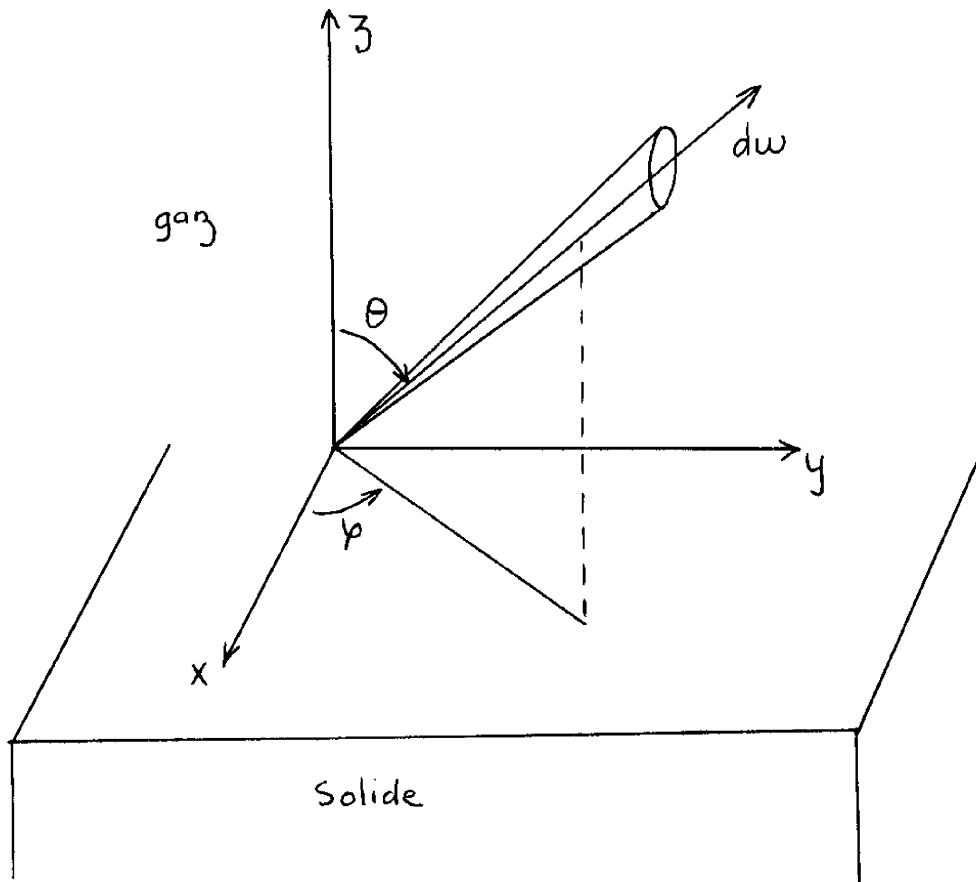


Figure 3-9 : Calcul du flux d'atomes venant frapper la surface

Le flux d'atomes venant frapper la surface (figure 3-9) est donné par la relation

$$j = \frac{C_G \bar{V}}{4 \pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta$$

soit  $j = \frac{C_G \bar{V}}{4}$



Seule une fraction  $s$  de ces particules pénètre dans le cristal. Le flux traversant l'interface gaz-silicium

$$(3-43) \quad j_+ = \frac{s}{4} C_G \bar{V}$$

sera compensé

- d'une part par le flux d'impuretés qui diffusent à l'intérieur du cristal soit

$$(3-44) \quad j_D = -D^* \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

- d'autre part par un flux de particules, quittant la surface du silicium vers le gaz par évaporation, que l'on supposera proportionnel à la concentration en surface

$$(3-45) \quad j_- = K C(0)$$

Compte tenu des relations (3-43), (3-44), (3-45) on aboutit à la condition d'interface

$$(3-46) \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = g C_{sl} - C(0, t)$$

obtenue en posant

$$(3-47) \quad C_{sl} = \frac{\bar{V}}{4} \frac{s}{K} C_G \quad \text{et} \quad g = \frac{K}{D^*}$$

Remarques :

Il est souvent utile de définir un coefficient de partage à l'interface

$$k_g = \frac{C_{sl}}{C_G}$$

$C_{sl}$  est la concentration en impuretés de la phase solide en équilibre avec un gaz de concentration  $C_G$ .

-  $C_{sl}$  peut être exprimée en fonction de la température et de la pression partielle  $P$  du gaz de particules. Si nous admettons que nous avons à faire à un gaz de Maxwell, la vitesse moyenne des particules est donnée par la relation

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k T}{m}}$$

La pression partielle  $P$  est liée à la concentration  $C_G$  par la relation

$$C_G = \frac{P}{k T}$$

d'où à partir de (3-47) la relation

$$(3-49) \quad C_{sl} = \frac{s}{K} \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

- Enfin Smits et Miller [44] ont montré que, si l'on suppose que la barrière de potentiel franchie lors du passage d'un atome d'un site à un autre est la même que la barrière de surface franchie par un atome qui s'échappe du cristal, le coefficient  $K$  était égal à

$$K = \frac{D^*}{\lambda}$$

$\lambda$  étant la longueur du saut élémentaire d'un atome d'impureté dans le cristal de silicium.

### 3-7 - CONCLUSION

Des paragraphes qui précèdent il apparaît donc que la diffusion des impuretés sera régie, dans le cadre de l'hypothèse unidimensionnelle dans laquelle nous nous sommes placés, par l'équation

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

associée à la condition aux limites correspondant à l'interface silicium-gaz.

Suivant l'origine physique du mécanisme prépondérant de la diffusion le coefficient pourra prendre l'une des formes suivantes :

- diffusion par défauts ponctuels ionisés

$$D^* = D_T \frac{1 + \beta \frac{c}{n_i}}{1 + \beta}$$

- diffusion par interaction de dislocations

$$D^* = D_T \left[ 1 + \left( \frac{c}{c_0} \right)^2 \right]$$

- influence du champ électrique

$$D^* = D_T \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \left( \frac{2n_i}{c} \right)^2}} \right]$$

- influence de la solubilité limite

$$D^* = D_T \left[ \frac{C_{max} + C}{C_{max} - C} \right]$$



## C H A P I T R E I V

### RESOLUTION DE L'EQUATION DE DIFFUSION

Dans un premier paragraphe nous rappellerons tout d'abord le cas simple où l'on considère le coefficient de diffusion constant, ce qui conduit à une solution analytique.

Nous exposerons ensuite la méthode numérique que nous avons adoptée pour traiter le cas général où le coefficient de diffusion est quelconque.

Dans les deux cas nous expliciterons les méthodes qui permettent de déterminer les paramètres de l'équation et notamment les variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration

#### 4-1 - CAS D'UN COEFFICIENT DE DIFFUSION CONSTANT

Dans l'hypothèse où le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration en impuretés, l'équation de diffusion et la condition d'interface sont données par les relations

$$(4-1) \quad \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

$$(4-2) \quad \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = g [C(0,t) - C_s]$$

Le fait que l'épaisseur des couches diffusées est toujours très faible devant l'épaisseur totale de l'échantillon de silicium, justifie la deuxième condition aux limites suivante :

$$(4-3) \quad C(x,t) \longrightarrow 0, \quad x \longrightarrow \infty, \quad t \geq 0$$

L'échantillon de silicium étant initialement dépourvu d'impuretés de l'es-pèce diffusante, la condition initiale est

$$(4-4) \quad C(x, 0) = 0$$

4-1-1 - Solution de l'équation

L'intégration de l'équation (4-1) soumise aux conditions (4-2), (4-3) et (4-4) conduit [46] [47] à la solution

$$(4-5) \quad \frac{C(x,t)}{C_{sl}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(gx + g^2Dt) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + g\sqrt{Dt}\right)$$

L'expression (4-5) est la somme de deux termes dont un seul fait intervenir la condition d'interface sous la forme du paramètre sans dimension  $g\sqrt{Dt}$ . Ce terme, partie de la solution, est une fonction décroissante de  $g\sqrt{Dt}$ ; il représente donc un phénomène transitoire lié à la condition d'interface (4-2).

Lorsque  $g\sqrt{Dt} > 10$ , l'équation (4-5) est pratiquement égale à la forme asymptotique suivante [48]

$$(4-6) \quad C(x,t) = C_{sl} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Dans deux cas l'expression générale (4-5) peut se confondre avec la forme asymptotique (4-6)

- considérer des temps de diffusion tels que

$$t > 100 \frac{g^2}{D}$$

- considérer que le paramètre d'interface  $g$  tend vers l'infini, soit

$$(4-7) \quad C(0,t) = C_{sl} \quad \text{quel que soit } t$$

Les figures 4-1 et 4-2 représentent, pour différentes valeurs de  $g\sqrt{Dt}$  les variations du profil de diffusion et de la concentration en surface.

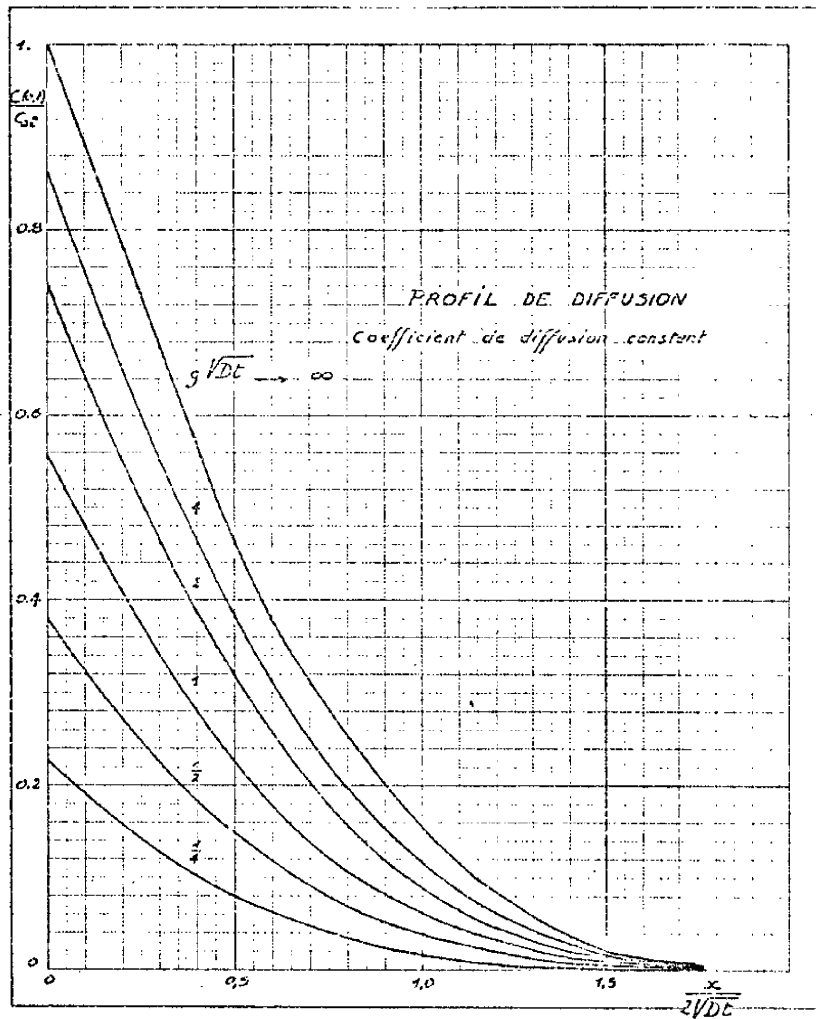


Figure 4-1

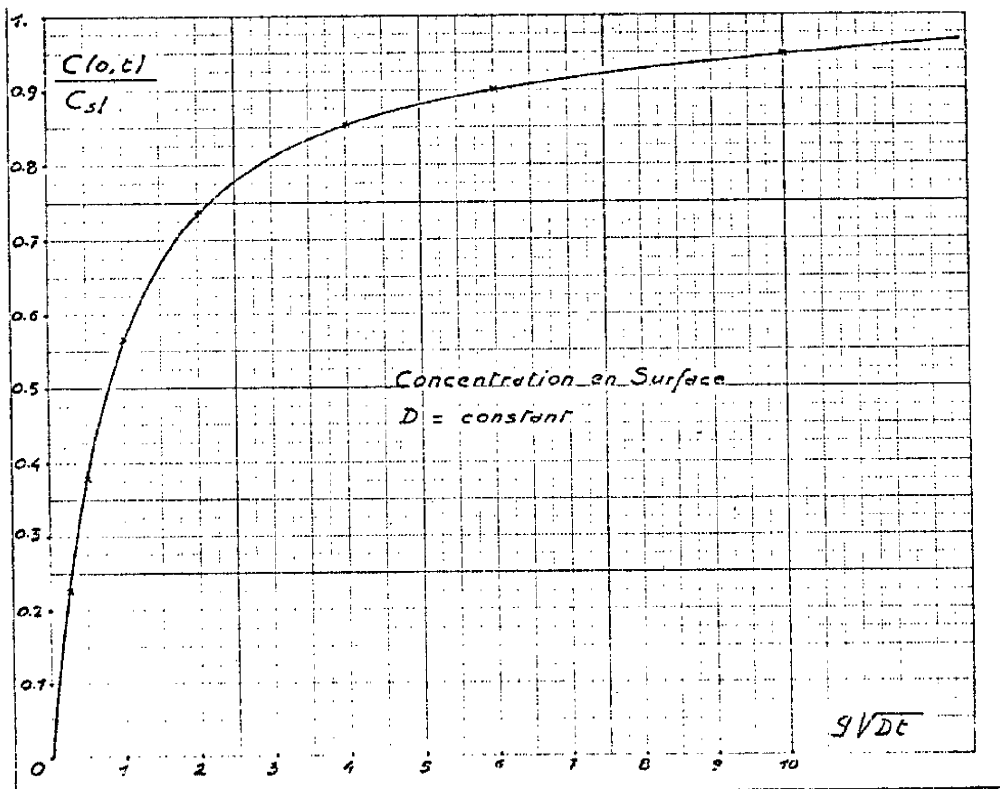


Figure 4-2

4-1-2 - Résistance de couche et concentration en surface

Si l'on suppose que l'on a affaire à des profils suffisamment dopés pour que les variations de mobilité ainsi que la contribution des impuretés du substrat puissent être négligeables, la résistance de couche obéit à la relation

$$(4-8) \quad \frac{1}{R_d(t)} = q \bar{\mu} \int_0^{\infty} C(x,t) dx$$

soit en utilisant la relation (4-5)

$$(4-9) \quad \frac{1}{R_d(t)} = \frac{C_{sl} q \bar{\mu}}{g} \left[ \exp(g^2 Dt) \operatorname{erfc}(g \sqrt{Dt}) + 2g \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - 1 \right]$$

Lorsque  $g \sqrt{Dt} > 10$  l'expression (4-9) tend vers la forme asymptotique suivante (figure 4-3) :

$$(4-10) \quad \frac{1}{R_d(t)} = \frac{2 q \bar{\mu} C_{sl}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} - \frac{q \bar{\mu} C_{sl}}{g}$$

Si l'on trace, comme pour l'exemple représenté sur la figure 4-3, les variations de  $1/R_d$  en fonction de la racine carrée du temps, on obtient une droite aux caractéristiques suivantes :

$$(4-11) \quad \text{- pente} \quad P_{R_d} = 2 q \bar{\mu} C_{sl} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

$$(4-12) \quad \text{- abscisse à l'origine} \quad \sqrt{t_0} = \frac{\sqrt{\pi}}{2 g \sqrt{D}}$$

Par ailleurs, compte tenu de la relation (4-5), la concentration en surface est donnée en toute rigueur par la relation

$$(4-13) \quad \frac{C(0,t)}{C_{sl}} = 1 - \exp(g^2 Dt) \operatorname{erfc}(g \sqrt{Dt})$$

On voit que pour des temps suffisamment grands

$$C(0,t) \longrightarrow C_{sl} \quad (\text{figure 4-2})$$

D'autre part, si on suppose que la forme des profils de diffusion est voisine d'une fonction d'erreur complémentaire, la relation (4-8) devient



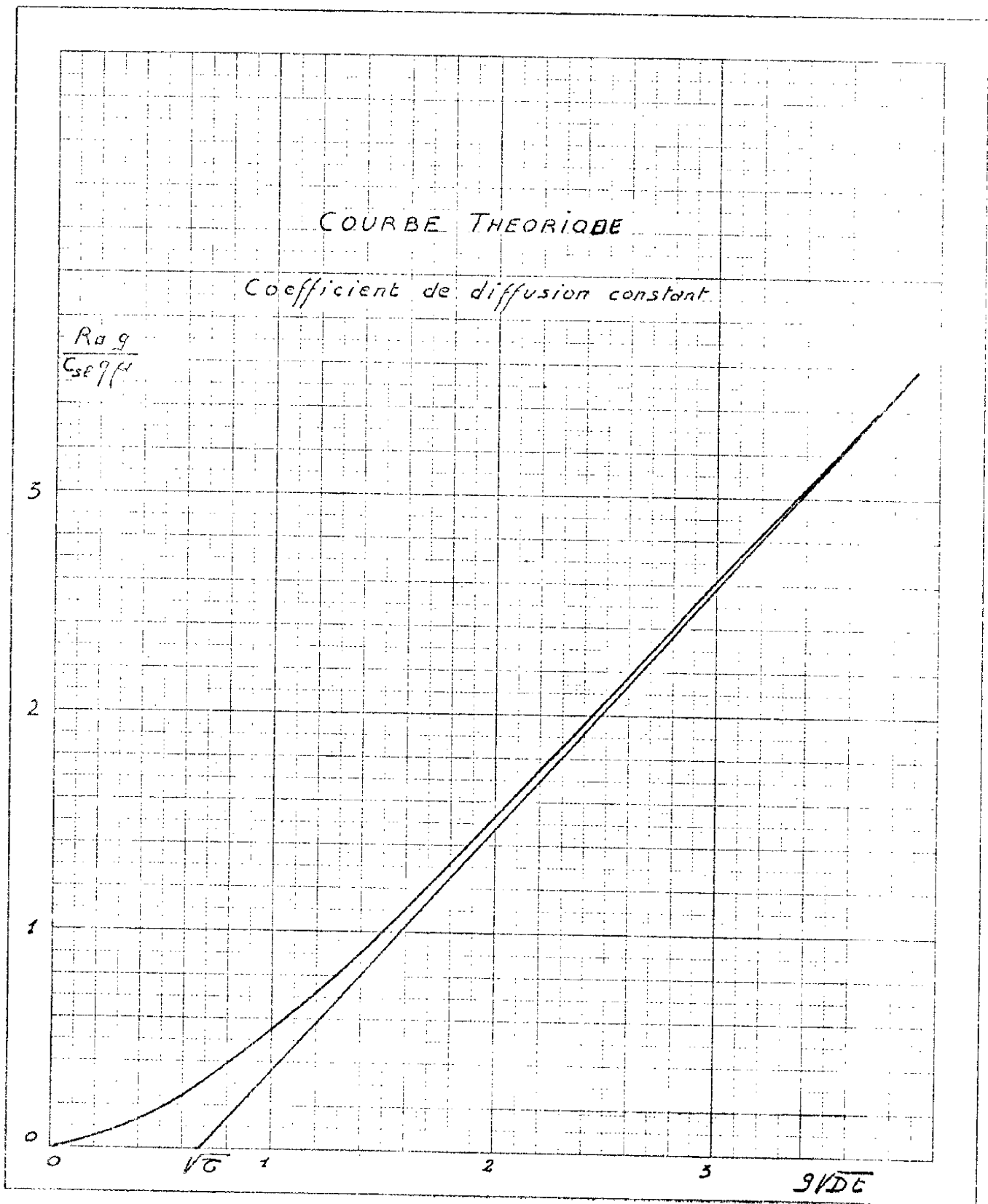


Figure 4-3 - Résistance de couche en fonction du temps

$$\frac{1}{R_0(t)} = C(0,t) 2\sqrt{Dt} \int_0^{\infty} q \bar{\mu} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) d\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

soit

$$(4-14) \quad \frac{1}{R_0(t)} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t} C(0,t) q \bar{\mu}$$

En dérivant l'équation (4-14) par rapport à  $\sqrt{t}$ , la pente de l'asymptote s'écrit

$$(4-15) \quad P_{R_0} = 2 q \bar{\mu} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[ C(0,\sqrt{t}) + \sqrt{t} \frac{dC(0,\sqrt{t})}{d(\sqrt{t})} \right]$$

L'intégration de cette équation, compte tenu de la relation (4-11) et de la condition initiale  $C(0,t) = 0$  pour  $t = 0$ , conduit à

$$(4-16) \quad C(0,t) = C_{sl} \left( 1 - \sqrt{\frac{0}{t}} \right)$$

#### 4-1-3 - Identification des paramètres

Il est possible de déterminer l'ensemble des paramètres  $D$ ,  $g$  et  $C$  si l'on possède les valeurs de résistance de couche  $R_0$  et les profondeurs de jonction  $x_j$  pour différents temps de diffusion à même température.

En effet, si l'on choisit une valeur de résistance de couche telle que l'on se trouve dans la partie asymptotique du diagramme  $R_0^{-1}(\sqrt{t})$ , c'est-à-dire correspondant à un temps de diffusion suffisamment long pour que l'on puisse assimiler la forme du profil à une fonction d'erreur complémentaire, dans ces conditions il sera justifié d'utiliser les abaques d'Irvin [15] et donc de déduire les valeurs de la concentration en surface des valeurs de la résistance de couche et de la profondeur de jonction  $x_j$ .

La relation

$$(4-17) \quad C_B = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x_j}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

permet alors de déterminer le coefficient de diffusion  $D$ .

Si l'on reporte celui-ci dans les relations (4-11) et (4-12) il sera facile de déduire des mesures de  $P_{R_0}$  et de  $\bar{C}$  les valeurs de  $C_{s1}$  et de  $g$ .

#### 4-2 - CAS GENERAL

Considérons maintenant le cas général où le coefficient de diffusion  $D$  est une fonction de la concentration par une loi de la forme

$$(4-18) \quad D^* = D_T D(C)$$

où  $D_T$  est une constante homogène à un coefficient de diffusion et  $D(C)$  un terme correctif sans dimension.

L'équation de diffusion s'écrit

$$(4-19) \quad \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)$$

avec les conditions initiales et aux limites

$$(4-20) \quad C(x, t) = 0 \quad \text{pour } t = 0 \quad \text{quel que soit } x$$

$$C(x, t) \rightarrow 0 \quad \text{quand } x \rightarrow \infty; \text{ quel que soit } t$$

$$(4-21) \quad D^* \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = K [C(0,t) - C_{s1}]$$

Effectuons le changement de variables classique pour une équation de type parabolique

$$\phi = \frac{x}{2\sqrt{D t}} \qquad \theta = \frac{C(x,t)}{C(0,t)}$$

Les relations (4-19), (4-20) et (4-21) deviennent

$$(4-22) \quad -2\phi = \frac{\partial}{\partial \theta} \left( D \frac{\partial \theta}{\partial \phi} \right)$$

$$(4-23) \quad \theta \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad \phi \rightarrow \infty$$

$$(4-24) \quad D \left. \frac{\partial \theta}{\partial \phi} \right|_{\phi=0} = 2K \sqrt{\frac{t}{D_T}} \left[ 1 - \frac{C_{s1}}{C(0,t)} \right]$$

De la condition (4-23) nous pouvons déduire immédiatement que

$$(4-25) \quad \frac{\partial \theta}{\partial \phi} \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad \theta \rightarrow 0$$

L'équation (4-22) soumise à la condition (4-25) est mise sous la forme suivante

$$(4-26) \quad \int_0^\theta \phi d\theta = -\frac{D}{2} \frac{d\theta}{d\phi}$$

En posant  $G = \frac{2K}{D_{\theta=1}} \sqrt{\frac{t}{D_T}}$  et  $\theta_s = \frac{C_{s1}}{C(0,t)}$ , la condition d'interface devient

$$(4-27) \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial \phi} \right|_{\phi=0} = G(1 - \theta_s)$$

#### 4-2-1 - Méthode de résolution

Nous avons résolu l'équation (4-26) soumise aux conditions (4-23) et (4-27) sur la base de l'analyse numérique publiée par Philip [49]

L'intervalle  $[\theta = 0, \theta = 1]$  est divisé en  $n$  intervalles égaux  $\delta\theta$ . L'indice  $r$  permet de repérer la concentration  $\theta_r$  donnée par

$$\theta_r = 1 - r \delta\theta$$

En posant

$$(4-28) \quad I_{r+1/2} = \frac{2}{\delta\theta} \int_0^{\theta_r} \phi d\theta - \phi_r$$

$$(4-29) \quad I_{r-1/2} = \frac{2}{\delta\theta} \int_0^{\theta_r} \phi d\theta + \phi_r$$

L'équation (4-26) peut se mettre sous la forme de deux récurrences

$$(4-30) \quad \phi_{r+1} - \phi_r = \frac{\bar{D}_{r+1/2}}{I_{r+1/2}}$$

$$(4-31) \quad I_{r+1/2} - I_{r-1/2} = -2 \phi_r$$

où  $\bar{D}$  est la valeur moyenne du coefficient de diffusion sur l'intervalle  $[r, r+1]$

L'équation (4-27) discrétisée s'écrit

$$(4-32) \quad \phi_1 = \frac{\delta \theta}{G(\theta_s - 1)}$$

Etant donnée une valeur de  $\theta_s$ , il lui correspond une valeur de  $C(0, t)$ . Si nous remarquons qu'à l'interface  $\theta = 1$ ,  $\phi = 0$  le choix d'une valeur de  $I_{1/2}$  permet de calculer  $\phi_1$  et  $I_{3/2}$  au moyen des relations (4-30) et (4-31). A partir des valeurs de  $\phi_1$  et  $I_{3/2}$  ainsi déterminées et en faisant varier  $r$  de 1 à  $n-1$ , les relations (4-30) et (4-31) permettent de calculer les  $\phi_r$  et les  $I_{r+1/2}$  jusqu'à  $\phi_{n-1}$  et  $I_{n-1/2}$ . Il est évident que  $\phi_{n-1}$  et  $I_{n-1/2}$  sont des fonctions de la valeur d'essai choisie pour  $I_{1/2}$ .

Dans l'intervalle  $[0, \theta_{n-1}]$  la solution de l'équation de diffusion doit satisfaire la condition  $\theta \rightarrow 0, \phi \rightarrow \infty$ . Cette condition est inadéquate pour une résolution numérique du problème. Dans l'hypothèse où les variations du coefficient de diffusion sont négligeables dans l'intervalle  $[0, \theta_{n-1}]$  il est possible de donner une expression analytique de  $I_{n-1/2}$ .

L'équation de diffusion s'écrit

$$(4-33) \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \bar{D}_{n-1/2}^* \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}$$

avec les conditions

$$(4-34) \quad \begin{aligned} \theta &\rightarrow \theta_{n-1}, & x &= 2 \phi_{n-1} \sqrt{D_T t} \\ \theta &\rightarrow 0, & x &\rightarrow \infty \end{aligned}$$

ce qui conduit à la solution suivante

$$(4-35) \quad \theta = \frac{\delta\theta}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\phi_{n-1}}{\sqrt{D_{n-1/2}^*}}\right)} \operatorname{erfc}\left(\frac{\phi}{\sqrt{D_{n-1/2}^*}}\right)$$

Les relations (4-28) et (4-35) permettent alors d'expliciter  $I_{n-1/2}$

$$(4-36) \quad I_{n-1/2}^* = \phi_{n-1} + 2 \sqrt{D_{n-1/2}^*} \frac{\operatorname{ierfc}\left(\frac{\phi_{n-1}}{\sqrt{D_{n-1/2}^*}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\phi_{n-1}}{\sqrt{D_{n-1/2}^*}}\right)}$$

La comparaison de la valeur  $I_{n-1/2}$  issue du calcul numérique à la valeur  $I_{n-1/2}^*$  donnée par la relation (4-36) permet de corriger  $I_{1/2}$  jusqu'à ce que soit satisfait le critère

$$(4-37) \quad \frac{I_{n-1/2}^* - I_{n-1/2}}{I_{n-1/2}^*} < 10^{-3}$$

La solution de l'équation (4-26) ainsi trouvée doit vérifier la condition d'interface (4-27). Afin de s'en assurer comparons  $\phi_1$  à  $\phi_1^*$  donné par la relation (4-33) et résultant de notre hypothèse sur  $\theta_s$ . La valeur de  $\theta_s$  est considérée exacte lorsque

$$(4-38) \quad \frac{\phi_1 - \phi_1^*}{\phi_1^*} < 10^{-3}$$

L'organigramme général de résolution numérique de l'équation de diffusion est donnée figure 4-4.

### Remarques

a) Dans le calcul qui précède, en dehors de l'intervalle  $[0, \theta_{n-1}]$  aucune hypothèse n'a été faite sur la loi de variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration. Il s'en suit donc que toute fonction analytique ou tableau de valeurs pourront être utilisés.

a) Pour des temps de diffusion tels que la concentration en surface est égale à  $C_s$ , les profils de diffusion sont identiques en coordonnées normalisées  $(\theta, \phi)$ . Les abaques résultants sont donnés en fonction de deux paramètres :  $C_s$  et  $D$ . Les courbes portées sur la figure 4-5 donnent deux profils dont l'un est équivalent à une diffusion à coefficient de diffusion constant.

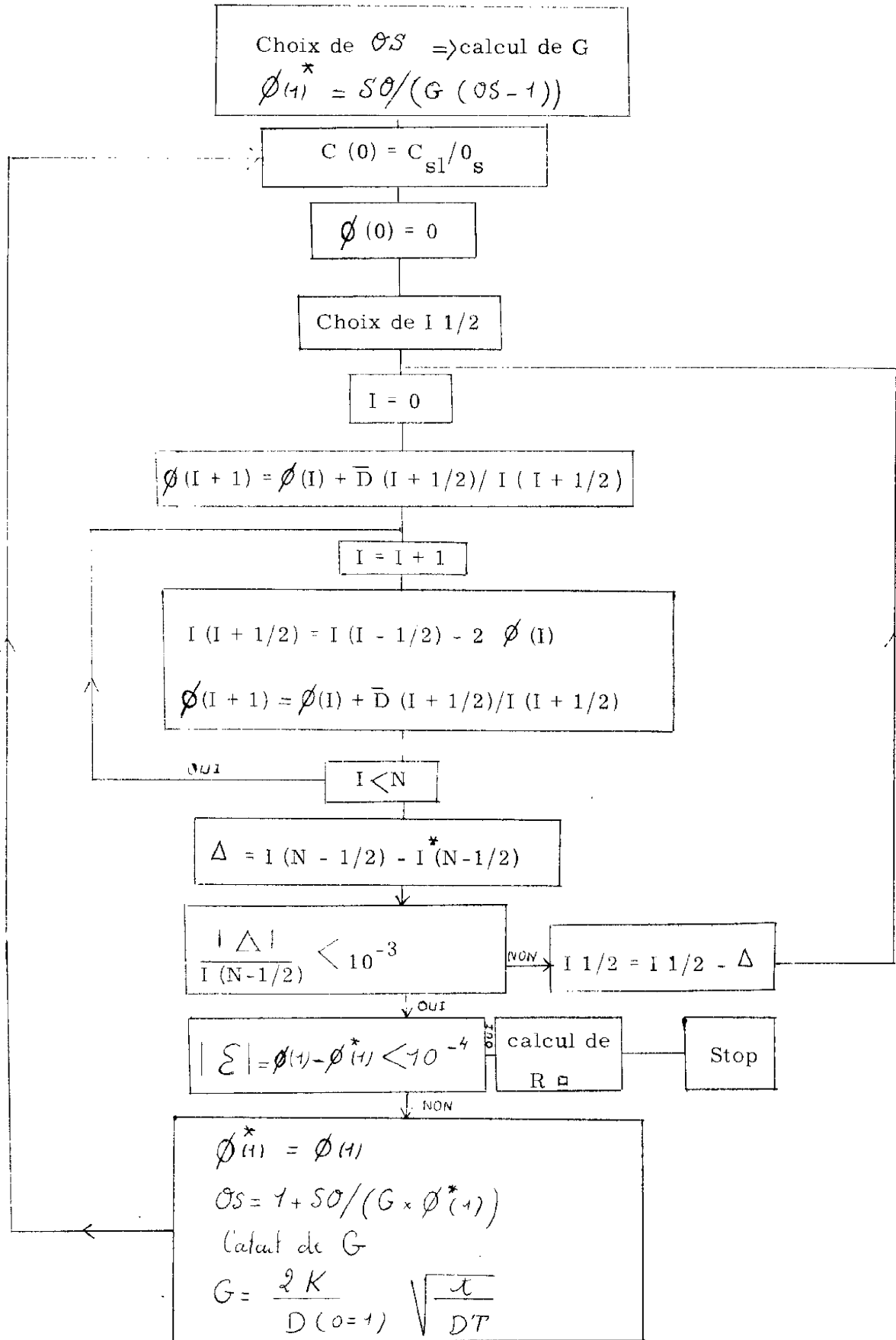


Figure 4-4 : Organigramme de résolution de l'équation de diffusion

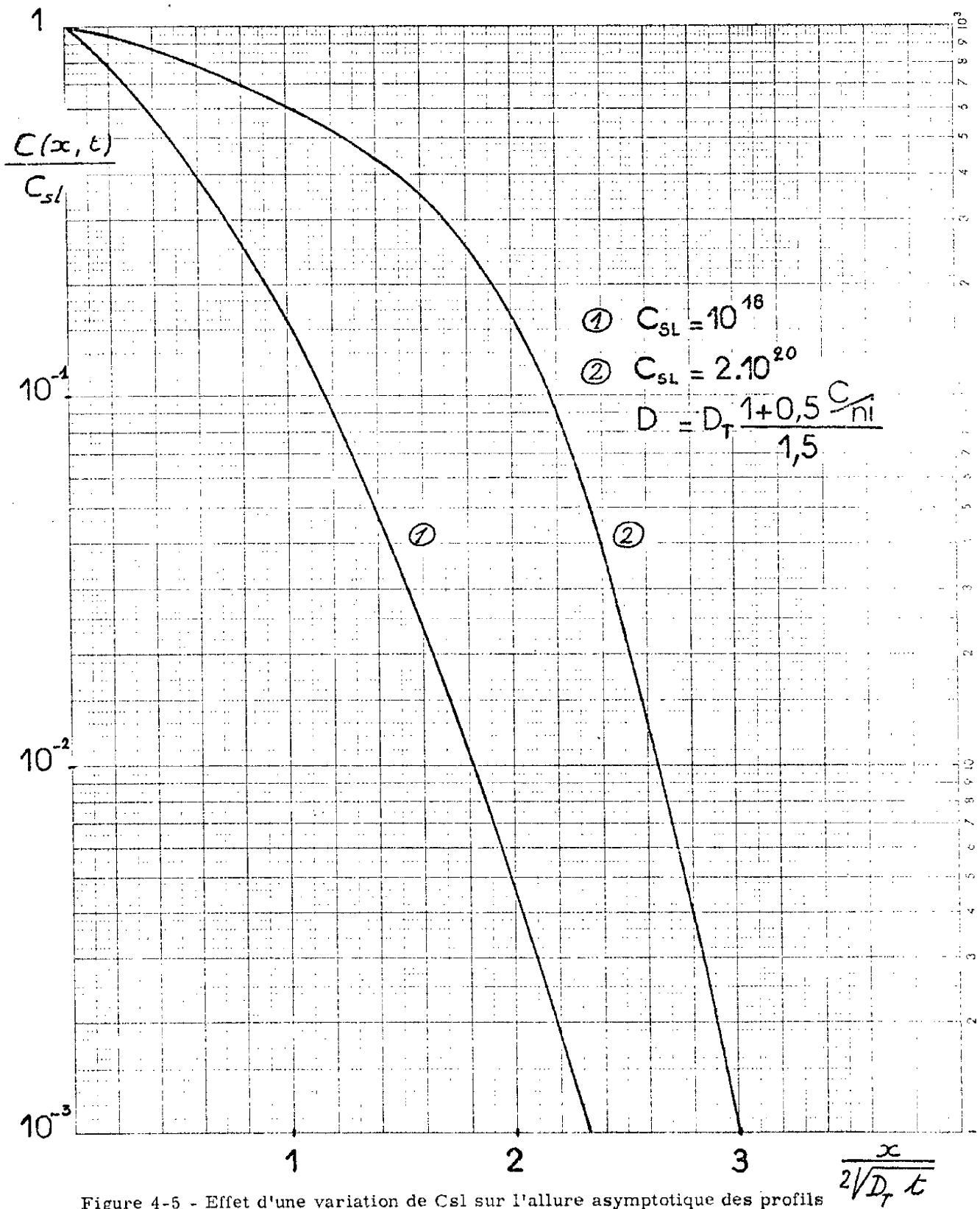


Figure 4-5 - Effet d'une variation de  $C_{sl}$  sur l'allure asymptotique des profils de diffusion

14 255



De ce qui précède il s'en suit donc que pour un processus de diffusion donné, l'allure du profil de diffusion en coordonnées normalisées varie en fonction de  $C(0, t)$ .

#### 4-2-2 - Identification du coefficient de diffusion

Si l'on reprend l'équation de diffusion (4-19) et que l'on opère le changement de variables

$$(4-39) \quad \eta = \frac{x}{2\sqrt{t}}$$

Cette équation devient :

$$(4-40) \quad -2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( D^* \frac{dC}{d\eta} \right)$$

tandis que les conditions aux limites (4-20) se mettent sous la forme :

$$(4-41) \quad C \longrightarrow 0, \eta \longrightarrow \infty$$

$$(4-42) \quad \frac{dC}{d\eta} \longrightarrow 0, \eta \longrightarrow \infty$$

En intégrant par rapport à  $\eta$ , l'équation (4-40) entre  $\eta_1$  et l' $\infty$  nous obtenons

$$-2 \int_0^{c_1} \eta dC = \left| D^* \frac{\partial C}{\partial \eta} \right|_{C=0}^{C=c_1}$$

Soit en utilisant la condition (4-42) on obtient

$$(4-43) \quad D_{C=c_1}^* = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_0^{c_1} x dC$$

Notons tout d'abord que cette relation est très générale puisque, en particulier, elle ne dépend pas de la condition d'interface gaz-silicium.

Elle permet de calculer directement la valeur du coefficient de diffusion en fonction de la concentration à partir d'un profil de diffusion relevé expérimentalement. En fait, comme nous le verrons, elle est d'un emploi pratique délicat car elle nécessite évidemment l'emploi de méthode numérique d'intégration et la dérivation d'une courbe expérimentale peut être une source importante d'erreurs.

4-2-3 - Résistance de couche. Profondeur de jonction

Pour des temps de diffusion suffisamment longs, c'est-à-dire lorsque la concentration en surface est pratiquement égale à  $C_{sl}$ , tous les profils de diffusion sont alors identiques en coordonnées normalisées

La résistance de couche, donnée par la relation :

$$(4-44) \quad \frac{1}{R_0} = \int_0^{x_j} q \mu(c) C(x) dx$$

peut se mettre sous la forme

$$(4-45) \quad \frac{1}{R_0} = q \sqrt{D_T} \epsilon C_{sl} \int_0^{\phi_j} \mu(\theta) \theta d\phi$$

où  $\phi_j$  est l'abscisse, pour laquelle  $\theta = \frac{CB}{C_{sl}}$

Cette relation montre qu'en régime asymptotique la loi donnant  $1/R_0$  en fonction de  $\sqrt{t}$ , est une droite de pente

$$(4-46) \quad P_{R_0} = q \sqrt{D_T} C_{sl} \int_0^{\phi_j} \mu(\theta) \theta d\phi$$

Dans les mêmes conditions, la profondeur de jonction est donnée par la relation :

$$(4-47) \quad x_j = 2 \sqrt{D_T t} \phi_j$$

qui montre qu'en régime asymptotique, la profondeur de jonction en fonction de la racine carrée du temps est une droite de pente :

$$(4-48) \quad P_{x_j} = 2 \sqrt{D_T} \phi_j$$

#### 4-2-4 - Identification des paramètres du modèle

L'identification des paramètres du modèle nécessite de connaître les valeurs de résistance de couche et les profondeurs de jonction, obtenues pour différents temps de diffusion à température donnée, ainsi que le profil de diffusion correspondant à au moins un de ces points.

Si les points obtenus en  $R_{\square}(t)$  et  $x_j(t)$  correspondent au régime asymptotique défini au paragraphe précédent, il sera possible, à partir des relations (4-46) et (4-48) de déterminer le coefficient  $D_T$  ainsi que la concentration  $C_{sl}$ .

Si, par ailleurs, on a identifié la loi qui régit le coefficient de diffusion en fonction de la concentration à partir du profil expérimental exposé au paragraphe 4-2-2, on pourra, à partir d'un point de la courbe  $R_{\square}(t)$  ou  $x_j(t)$  déterminer le paramètre  $K$  au moyen d'itérations successives à partir du programme général exposé au paragraphe 4-2-1.

Si les courbes expérimentales ne correspondent pas, ou ne correspondent que sur une très faible partie de ce régime asymptotique ; il sera alors nécessaire après avoir identifié les variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration - de déterminer les paramètres  $C_{sl}$  et  $K$  au moyen d'itérations successives sur le programme général de façon à obtenir un bon accord entre les courbes  $R_{\square}(t)$  et  $x_j(t)$  théoriques et expérimentales.

\*

\*

\*

Dans cette seconde partie, nous avons tout d'abord rappelé les différents mécanismes physiques qui peuvent contribuer à la diffusion d'impuretés dans un cristal de silicium.

Nous avons en particulier établi une relation qui lie les variations du coefficient de diffusion à la concentration en impuretés.

Dans un deuxième temps, nous avons exposé la méthode que nous avons utilisée pour intégrer l'équation de diffusion. Nous avons mis en évidence plusieurs propriétés originales de la solution de celle-ci, nous avons pu aussi étudier différentes méthodes pour déterminer les paramètres du modèle obtenu.

TROISIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE



La présentation, l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux constituent la troisième partie de notre mémoire.

Le premier chapitre de cette troisième partie est consacré à la présentation des résultats expérimentaux. Nous indiquerons dans un premier paragraphe les différents paramètres étudiés ainsi que le cycle de manipulations utilisé pour analyser un échantillon donné. Une attention particulière sera donnée aux précautions à prendre pour s'affranchir du phénomène de saturation du four. Le deuxième paragraphe, consacré aux résultats expérimentaux, regroupe l'ensemble des mesures effectuées. Ces mesures sont de trois types :

- Résistance de couche  $R_{\square}(t) \Big|_{x=0}$
- Profondeur de jonction  $x_j$
- Profil de résistance de couche  $R_{\square}(x) \Big|_{t=Cst}$

Dans un deuxième chapitre, consacré à l'exploitation des résultats, nous donnerons les profils et les coefficients de diffusion déduits des mesures précédentes. Une loi théorique de variation du coefficient de diffusion, en fonction de la concentration, est donnée. Cette loi permettra d'identifier les paramètres  $K$  et  $C_{S1}$  non accessibles par une mesure directe. A partir de l'ensemble de ces paramètres nous effectuerons une comparaison entre les résultats théoriques déduits des méthodes exposées dans la deuxième partie et l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Dans un dernier chapitre nous analyserons les différentes lois qui ont permis la caractérisation afin d'identifier les mécanismes physiques qui sont à l'origine de la diffusion des atomes de bore dans nos échantillons de silicium.





## CHAPITRE 5

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 5 - 1 - PROCESSUS EXPERIMENTAL.

Dans l'étude expérimentale que nous présentons, trois paramètres ont été étudiés :

- la température de diffusion
- le temps de diffusion
- l'orientation cristalline des tranches de silicium.

Pendant le cycle complet des manipulations le four a été porté à 5 températures différentes. La figure 5 - 1 donne les variations de température de la zone centrale du four en fonction du temps. Deux remarques importantes peuvent être faites :

- la température normale d'utilisation du four est  $980^{\circ}\text{C}$
- le temps pendant lequel le four est resté à  $1150^{\circ}\text{C}$  a été limité à 24 heures afin d'éviter toute détérioration éventuelle du tube laboratoire.

Pour chaque température, 5 essais ont été réalisés correspondant aux temps indiqués sur le tableau 5 - 1 . Dans tous les cas, les diffusions ont été effectuées pour des temps de diffusion décroissants, à partir d'une valeur telle qu'aucune formation de verre au bore n'a été constatée à la surface des tranches de silicium.

Les tranches de silicium employées ont été choisies de trois orientations différentes (111) , (100) , (110) , afin de mettre en évidence

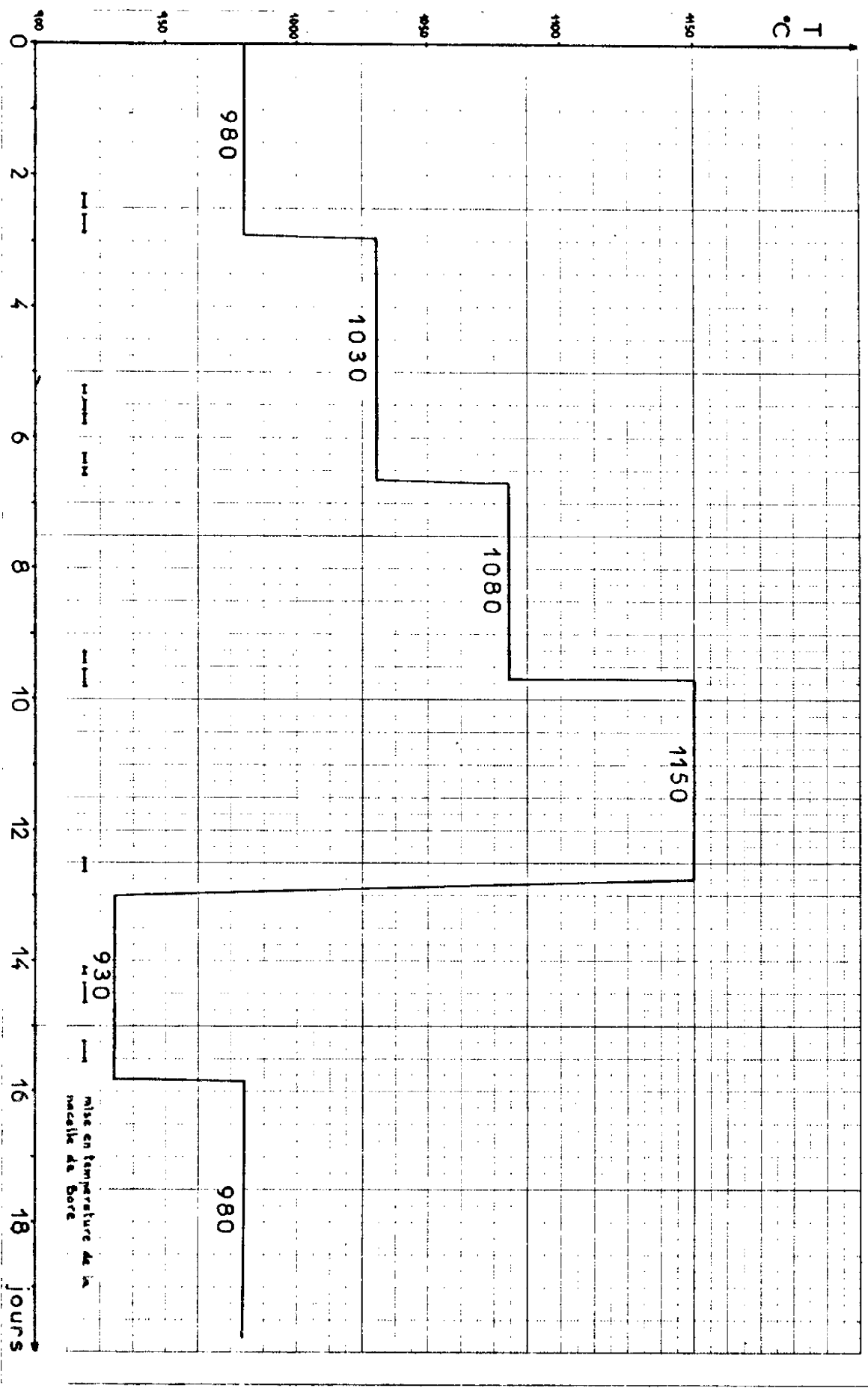


Figure 5-1

températures °C temps mn	1150	1080	1030	980	930
$t_1$	5	5	10	15	15
$t_2$	10	10	15	20	20
$t_3$	15	15	25	30	30
$t_4$	20	30	40	45	45
$t_5$	40	45	60	60	60

Tableau 5-1

orientation		densité de dislocations	épaisseur mn	résistivité cm
100	circulaire d = 25mm	$< 10^3/cm^2$	0, 4-0, 5	3-6
110	elliptique $d_1=25mm$ $d_2=30mm$	$< 10^3/cm^2$	0, 4-0, 5	3-6
111	circulaire d=30mm	$10^3/cm^2$	0, 3-0, 4	6-9
	circulaire d=25mm	$10^3/cm^2$	0, 4-0, 5	4-6

Tableau 5-2

l'influence de l'orientation sur les mécanismes de diffusion en l'absence de tout phénomène d'oxydation  $[50][51][52]$ . Les pastilles d'orientation  $(100)$  et  $(110)$  proviennent du même barreau de silicium. Le lot de pastilles  $(111)$ , moins homogène, est constitué de pastilles de résistivités légèrement différentes comme en témoigne le tableau 5-2.

Le cycle complet des opérations subies par les pastilles de silicium est le suivant :

a) Premier nettoyage : température 25°C

- trichloréthylène (5 mn)
- acétone (5 mn)
- eau désionisée courante (5mn)
- séchage sous jet d'azote sec.

b) Polissage chimique : retrait de 10 à 30 microns

- composition du bain d'attaque :
  - 30 ml FH
  - 210 ml  $\text{HNO}_3$  fumant
  - 140 ml  $\text{HCOOH}$
  - 40 ml eau désionisée
- eau désionisée courante 25°C, 10 mn
- séchage sous jet d'azote sec

c) Nettoyage final : Ce nettoyage est effectué juste avant l'oxydation thermique. Le déroulement de la séquence est automatique.

- trichloréthylène bouillant (5 mn)
- acétone bouillant (5 mn)
- eau désionisée bouillante (5 mn)
- acide nitrique bouillant (10 mn)
- eau désionisée bouillante (10 mn)
- une solution de FH :  $\text{H}_2\text{O}$  : 1 : 10 (1 à 2 minutes)
- rinçage à l'eau désionisée courante
- séchage sous jet d'azote sec
- stockage dans la boîte de transport.

d) Oxydation du silicium : après ce nettoyage chimique les pastilles sont oxydées à la vapeur d'eau pendant 2 heures 30 mn à 1 150°C en vue de leur stockage éventuel.

e) Diffusion du bore : les plaquettes sont désoxydées juste avant leur introduction dans le four afin d'éviter au maximum toute formation de silice parasite en surface.

f) Mesure des résistances de couche : aucune couche de silice n'existant à la surface du silicium après diffusion, la mesure de la résistance de couche a été effectuée sur la pastille entière. Neuf mesures ont été effectuées suivant deux diamètres perpendiculaires. Elles donnent une vue d'ensemble de l'homogénéité des couches dans la zone centrale des plaques.

g) Mesure des profils et des profondeurs de jonction : après la mesure des résistances de couche, les plaques de silicium ont été découpées de manière à pouvoir disposer de deux carrés 10 x 10 mm et d'un nombre maximal de carré 5 x 5 mm en fonction de la géométrie initiale de la plaquette. Les premiers sont utilisés pour mesurer le profil de diffusion, alors que les autres sont destinés à la mesure de la profondeur de jonction.

Les résultats donnés par la suite de cette étude n'ont été obtenus qu'après la fin du régime transitoire lié à la saturation du tube laboratoire. Le moyen de contrôle retenu pour vérifier la fin de ce phénomène est la résistance de couche de témoins diffusés dans les mêmes conditions, à différents instants.

La figure 5-2 montre l'importance de la saturation du four sur la reproductibilité des mesures. Le même moyen de contrôle permet de montrer que ce phénomène est réversible. En effet, en l'absence de source de bore, il est possible de doper un cristal de silicium (figure 5-3). On montre ainsi qu'au voisinage

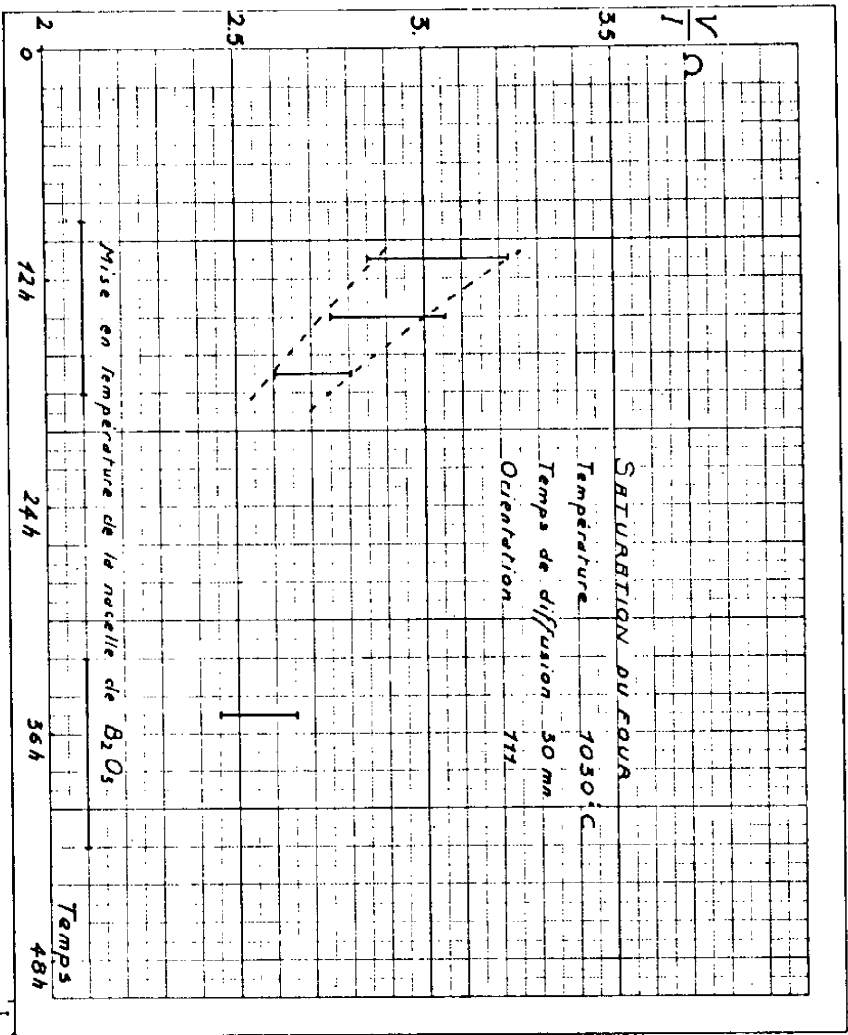


Figure 5-2

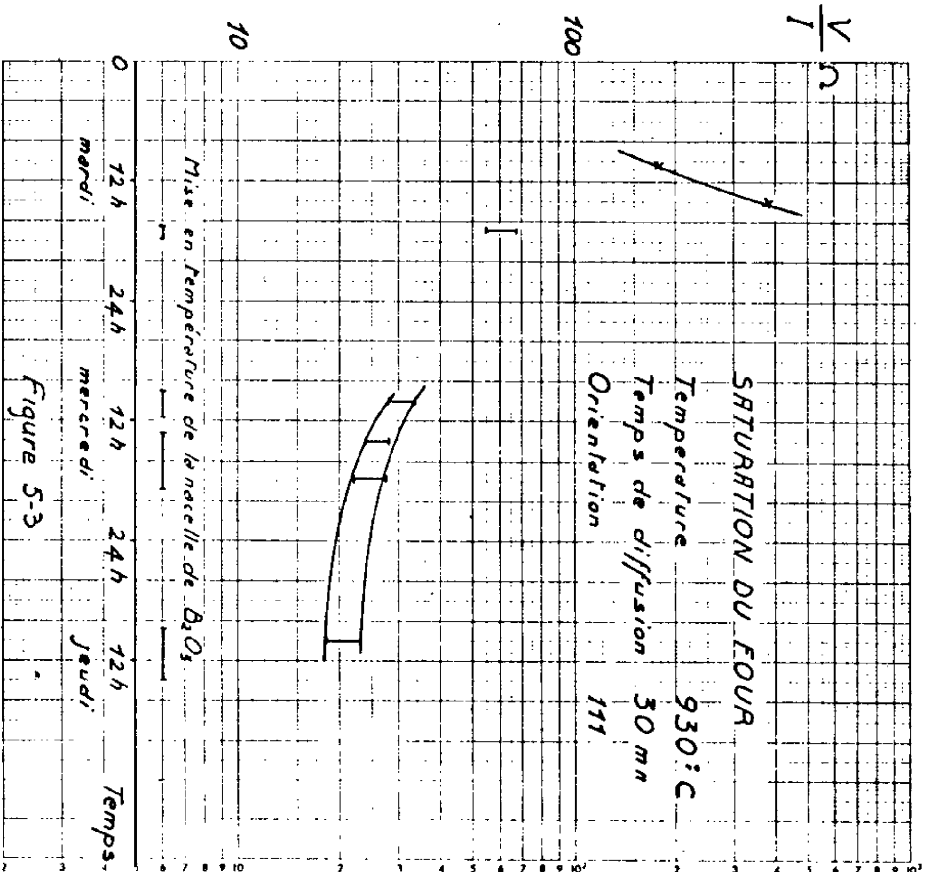


Figure 5-3

de la surface le gaz contient une concentration non négligeable d'impuretés.

Pour encore minimiser l'influence de ce phénomène sur l'étude en fonction de l'orientation cristalline, à chacune des opérations les trois pastilles d'orientations différentes ont été diffusées simultanément.

## 5-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mesures des variations des résistances de couche globales en fonction du temps de diffusion sont, pour chaque orientation, consignées sur les figures 5-4, 5-5 et 5-6 sous la forme des mesures  $V/I$ . Les variations du rapport  $I/V$  en fonction de la racine carrée du temps de diffusion sont reportées sur les figures 5-7, 5-8 et 5-9.

Dans toutes ces figures on a associé à chaque point l'ensemble des neuf valeurs de résistance mesurées sur un échantillon donné, comme il a été indiqué dans la paragraphe précédent : les fourchettes de valeurs obtenues peuvent être considérées comme significatives de la dispersion associée à l'échantillon dans les conditions de diffusions réalisées.

On constate, pour des temps suffisamment longs, que les courbes  $I/V(\sqrt{t})$  sont des droites qui ne passent pas par l'origine.

Par ailleurs on observe que les différences entre les orientations (100) et (111) restent voisines des incertitudes propres à chaque mesure tandis que les courbes correspondant à l'orientation (110) se différencient très nettement (figure 5-10).

Les profondeurs de jonction mesurées sur chaque échantillon sont consignées sur les figures 5-11, 5-12 et 5-13, qui représentent les variations de la profondeur de jonction en fonction de la racine carrée du temps de diffusion.

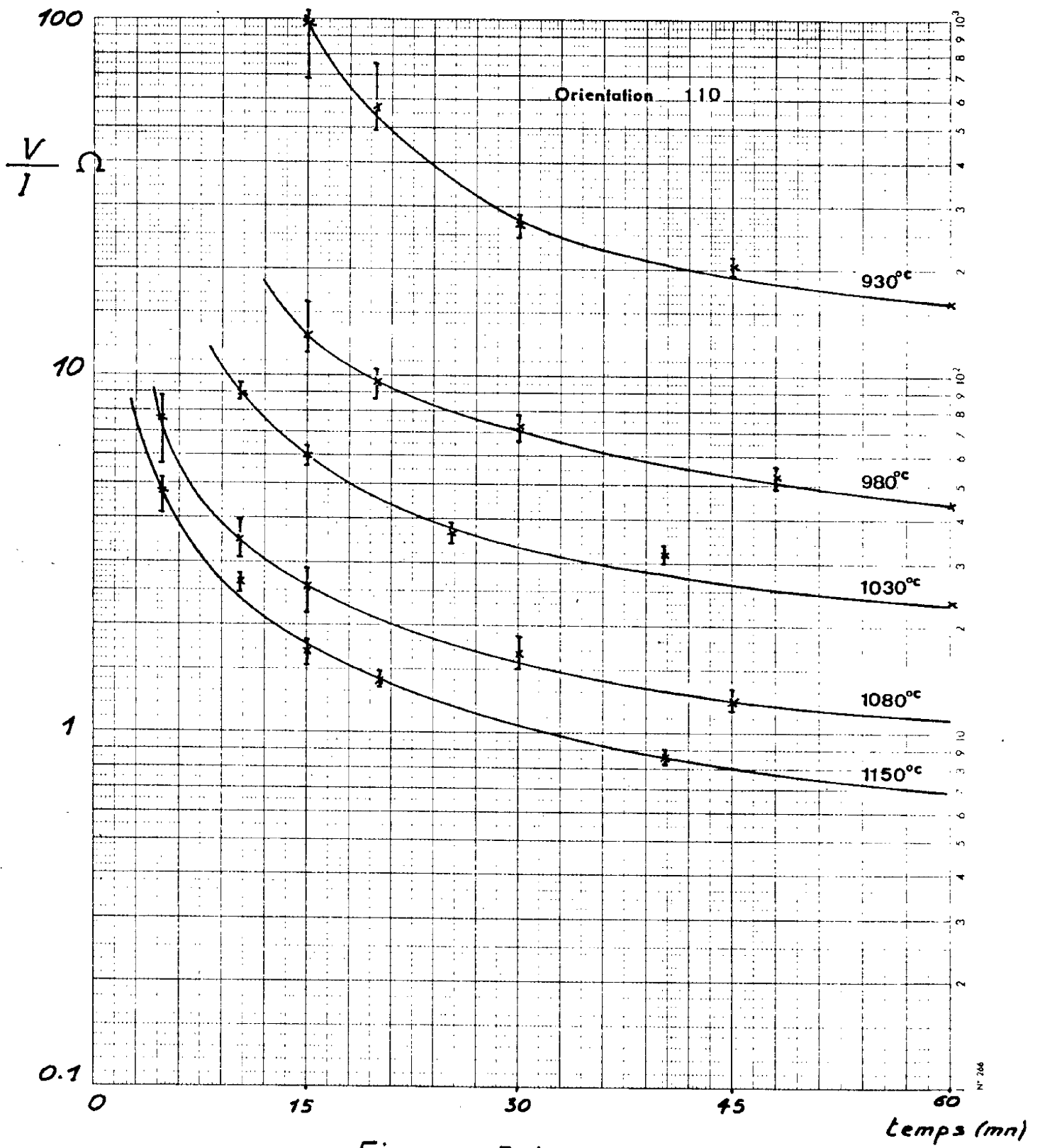


Figure 5-4

N° 266



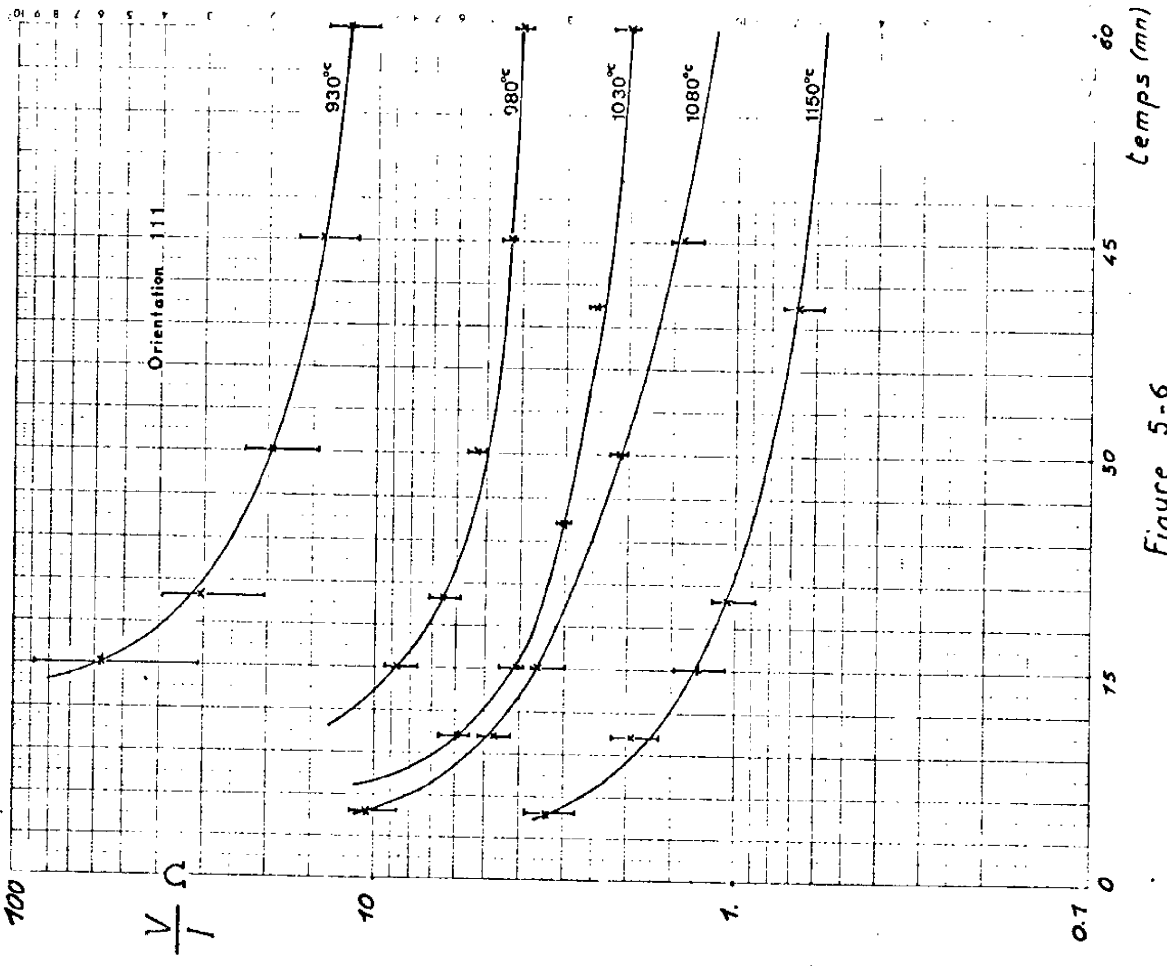


Figure 5-6

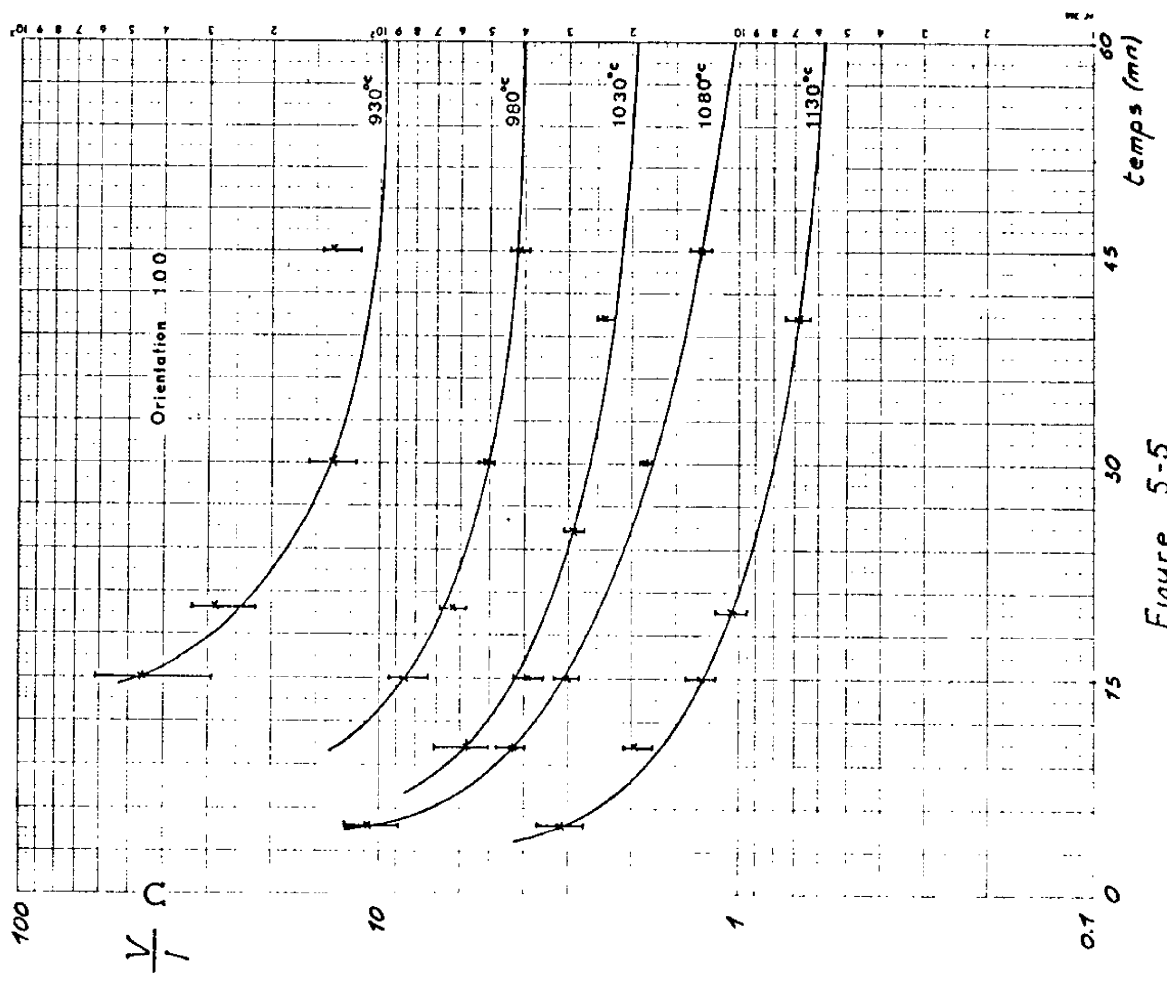


Figure 5-5

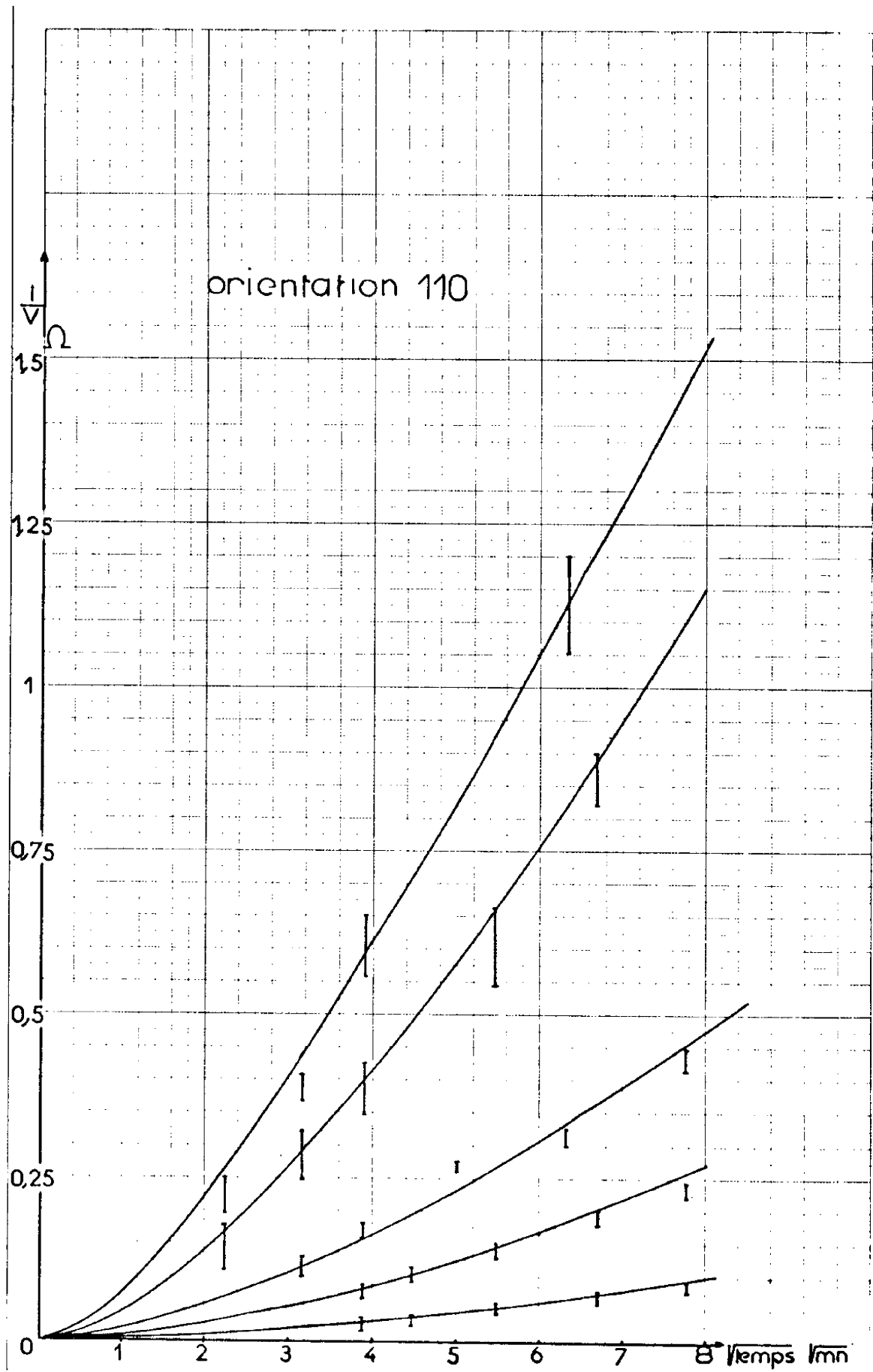


Figure 5-7

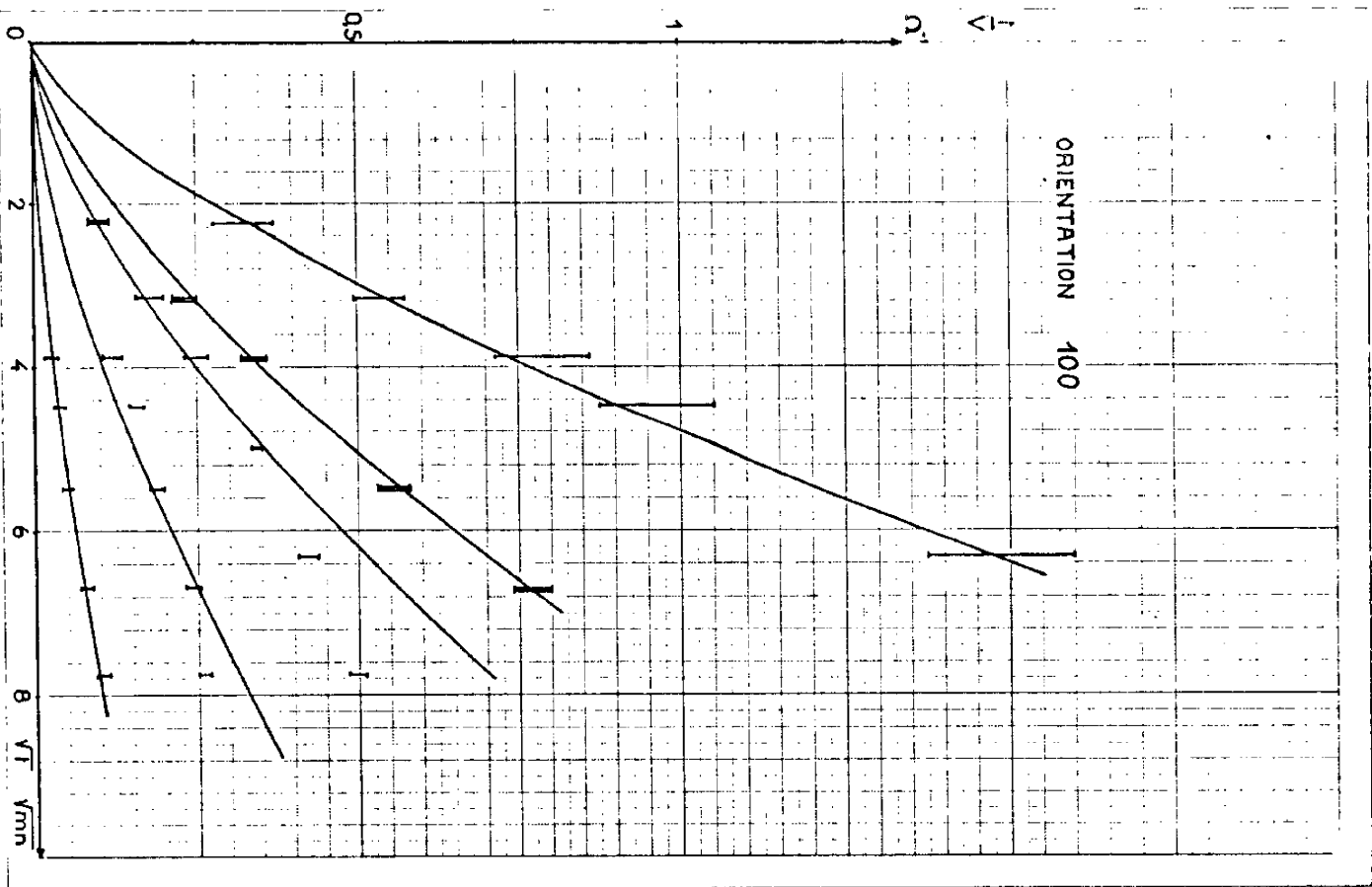


Figure 5-8

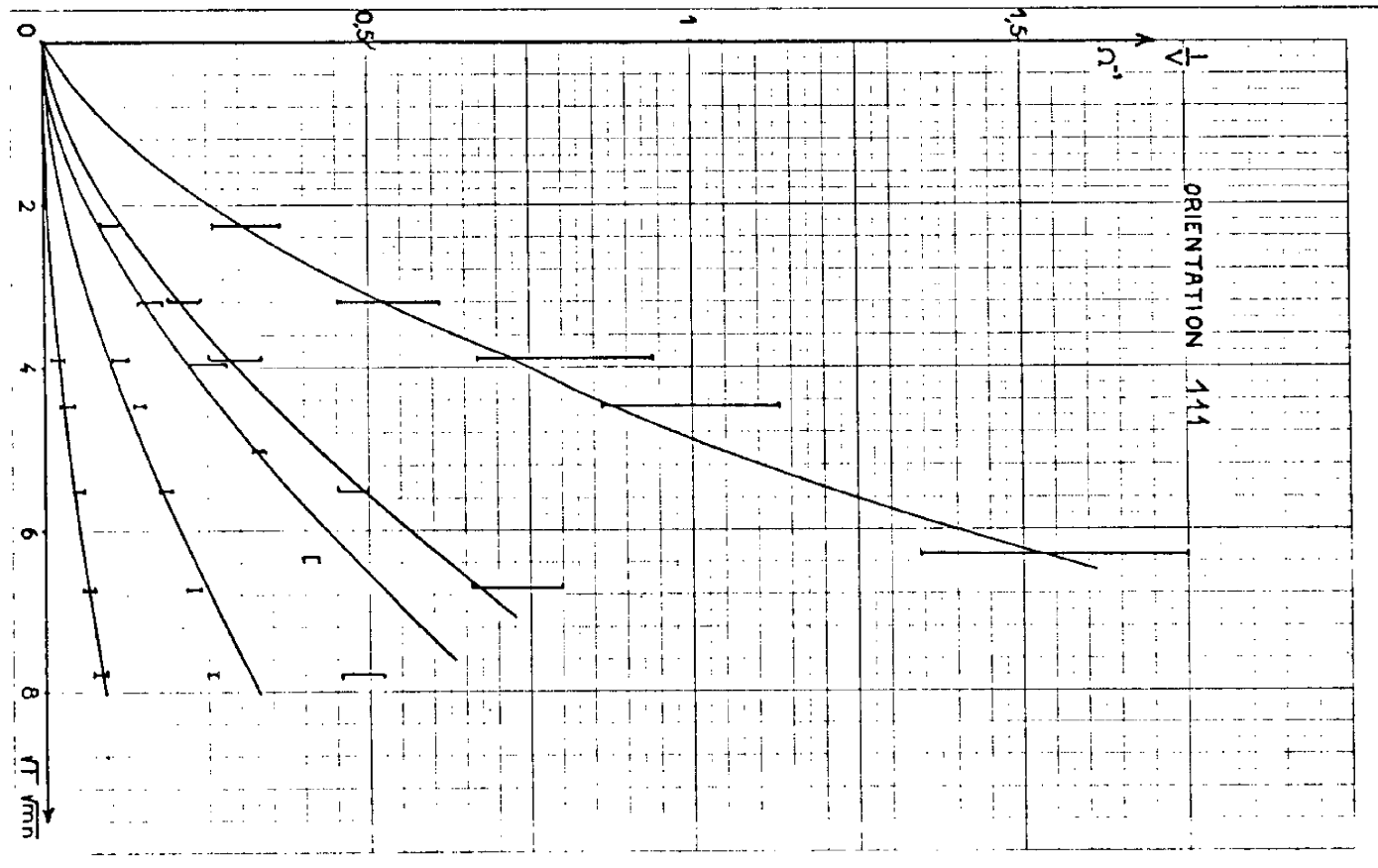


Figure 5-9

On constate , de même que précédemment, que ces courbes sont linéaires pour des temps de diffusion suffisamment longs. La droite extrapolée ne passe pas par l'origine.

On n'observe pas d'influence de l'orientation cristalline ainsi que le montre la figure 5-14 sur laquelle est portée la pente de  $x_j (\sqrt{t})$  en fonction de  $1/T$ , inverse de la température absolue de diffusion.

Deux profils de diffusion ont été tracés par température et par orientation. Des exemples des courbes  $V/I(x)$  correspondantes sont montrées sur les différentes figures 5-15. A chaque point est associé le domaine des variations des mesures de résistance de couche effectuées en six points différents dans un carré de 1 mm de côté situé au centre des échantillons carrés de 10 x 10 mm.

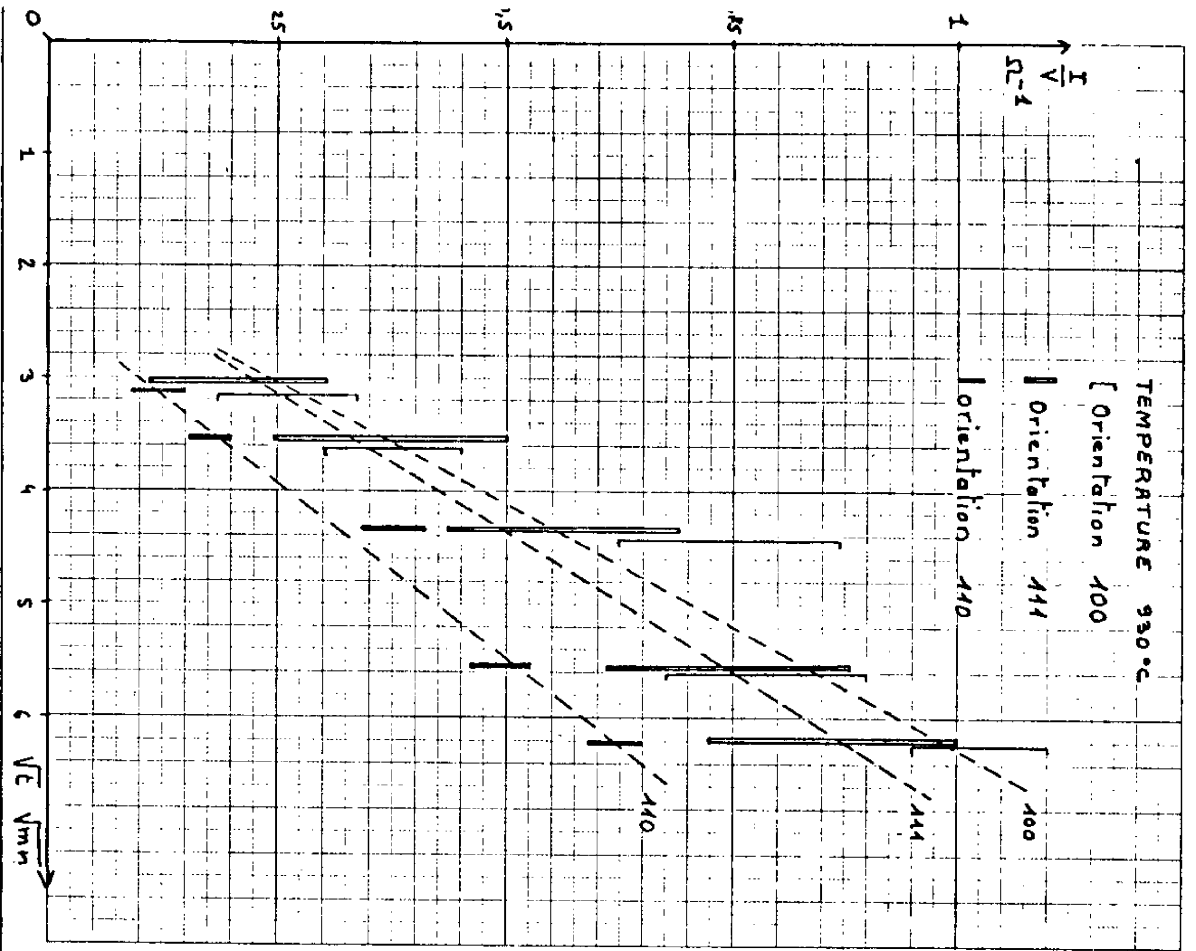


Figure 5-10

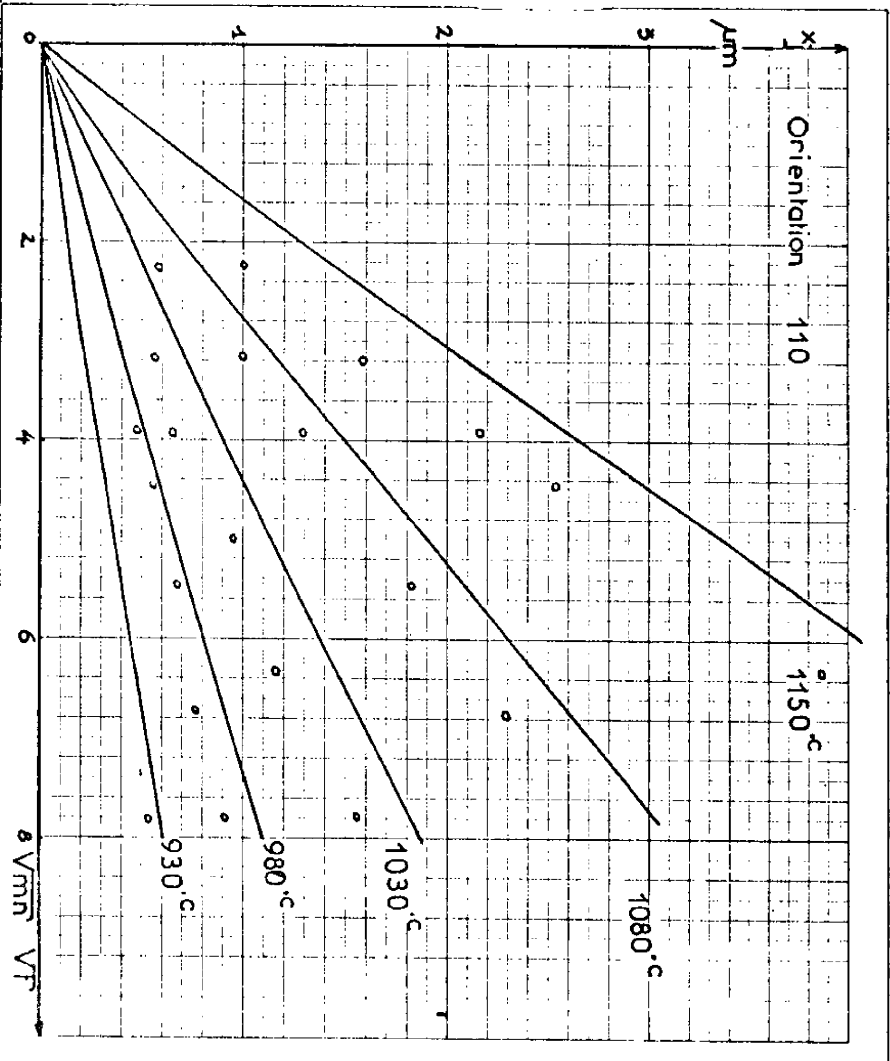


Figure 5-11

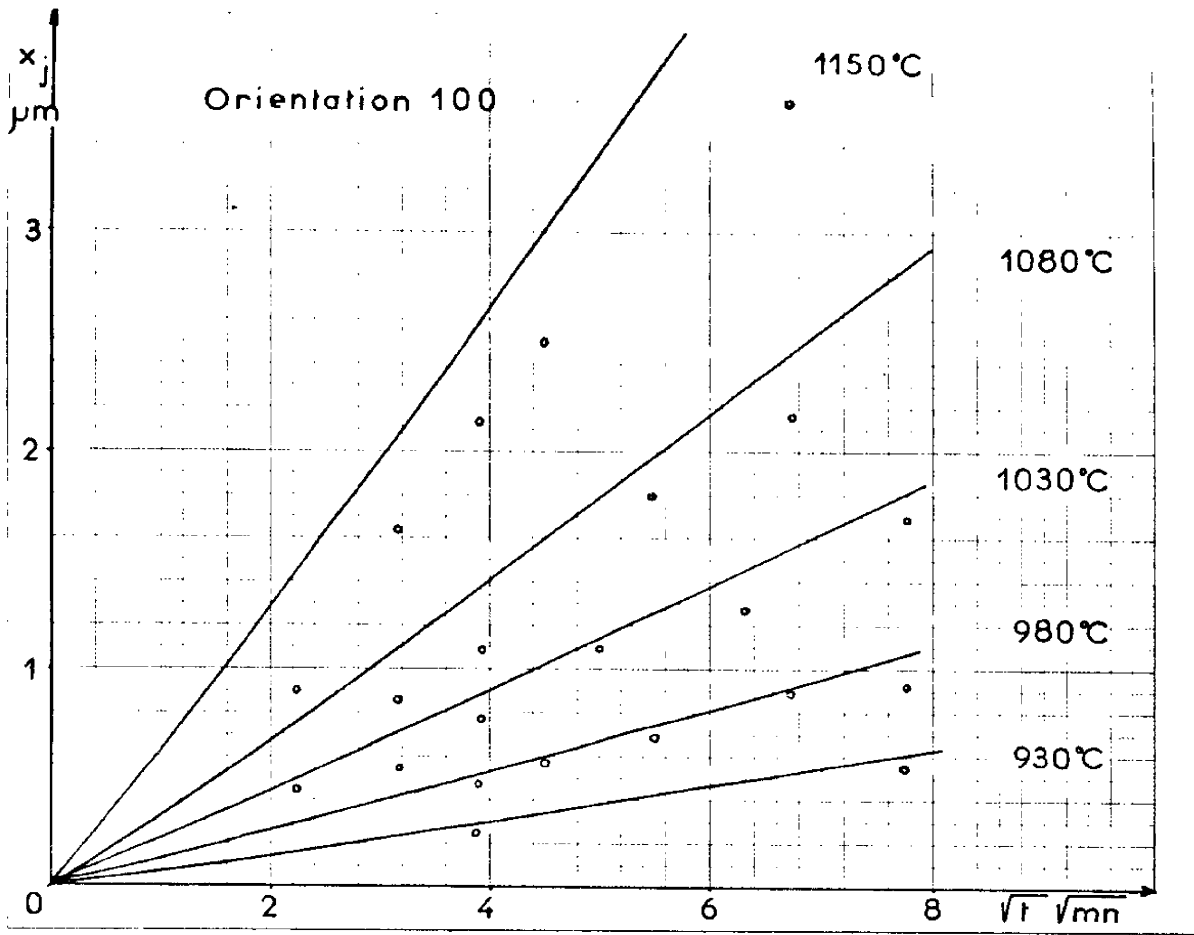


Figure 5-12

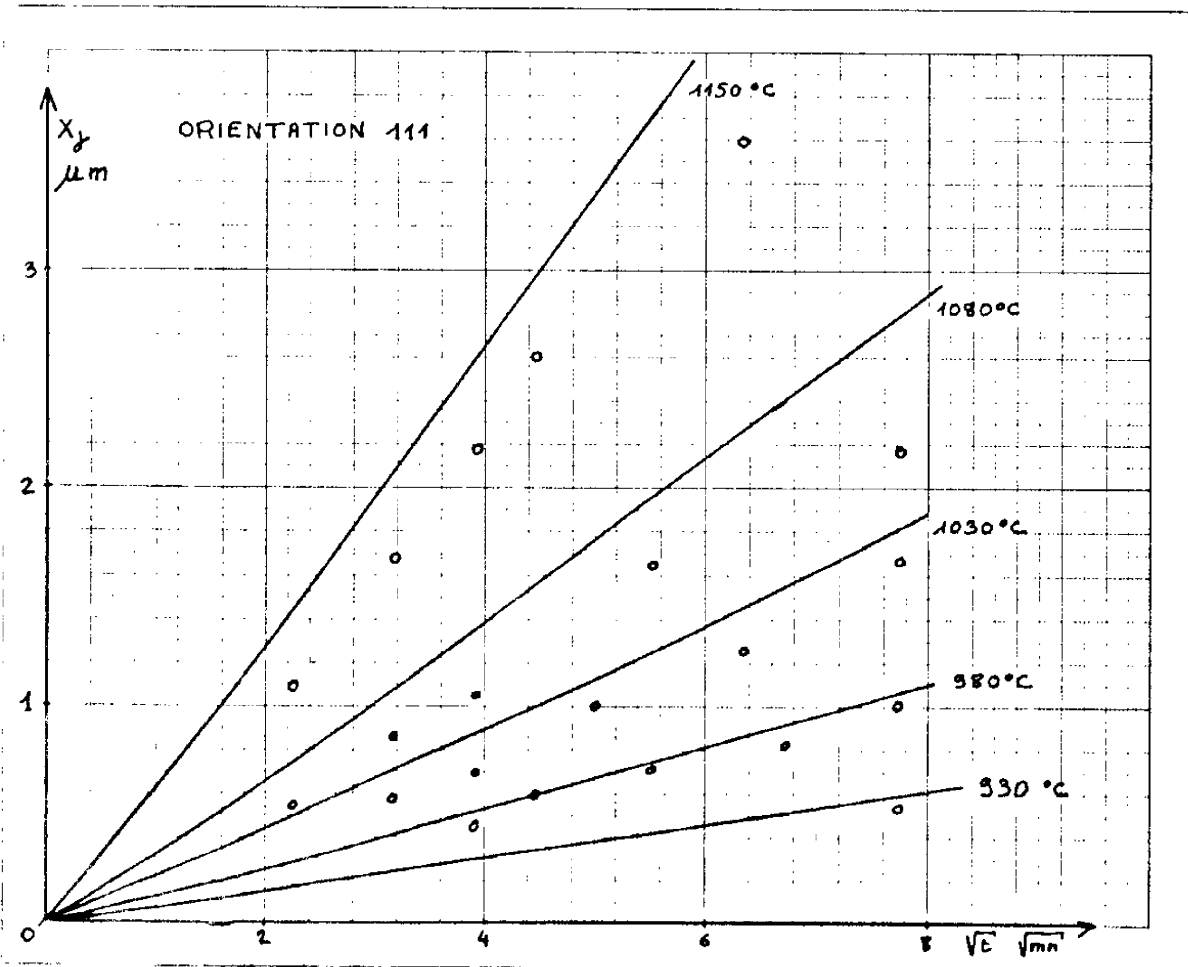


Figure 5-13

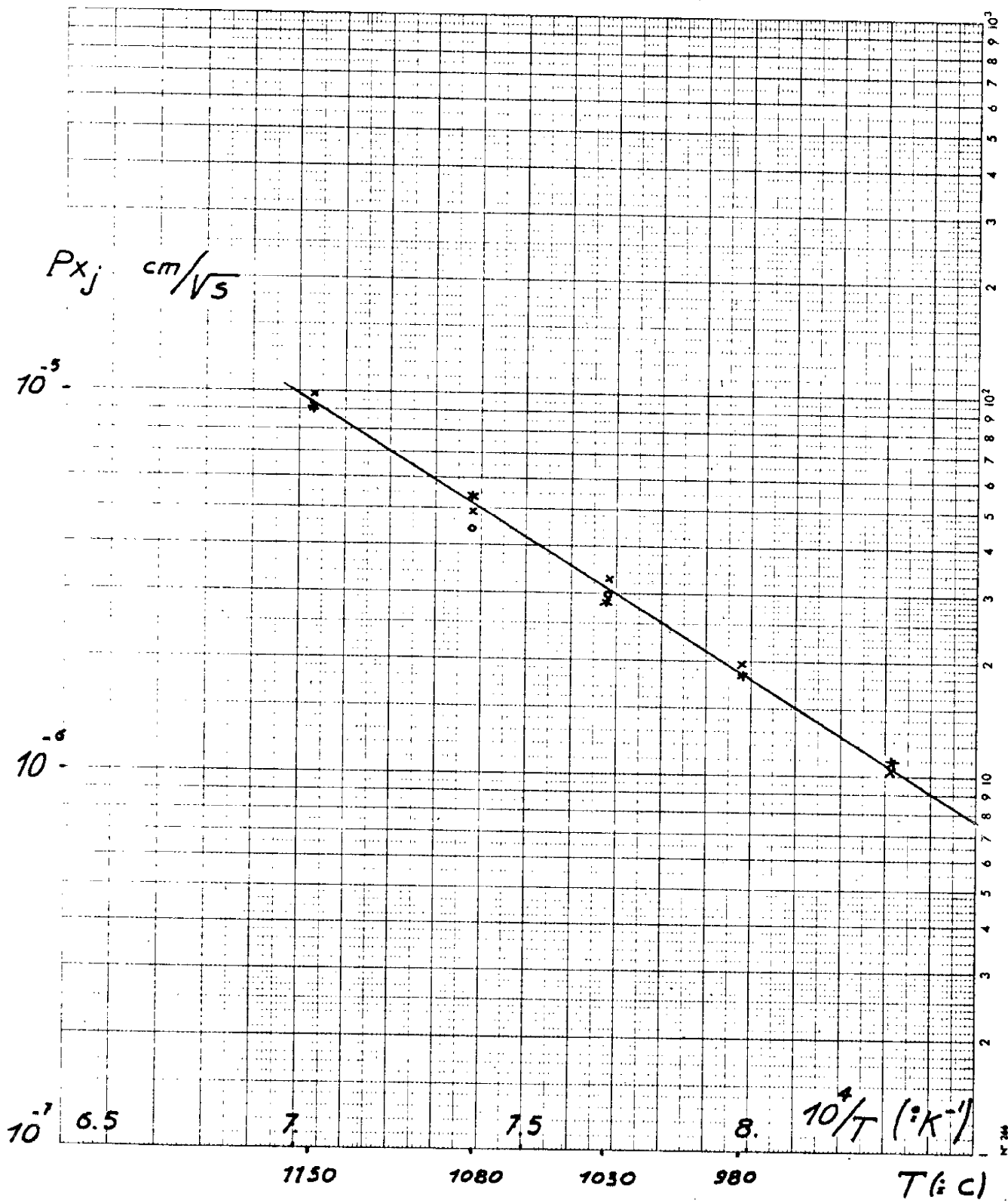
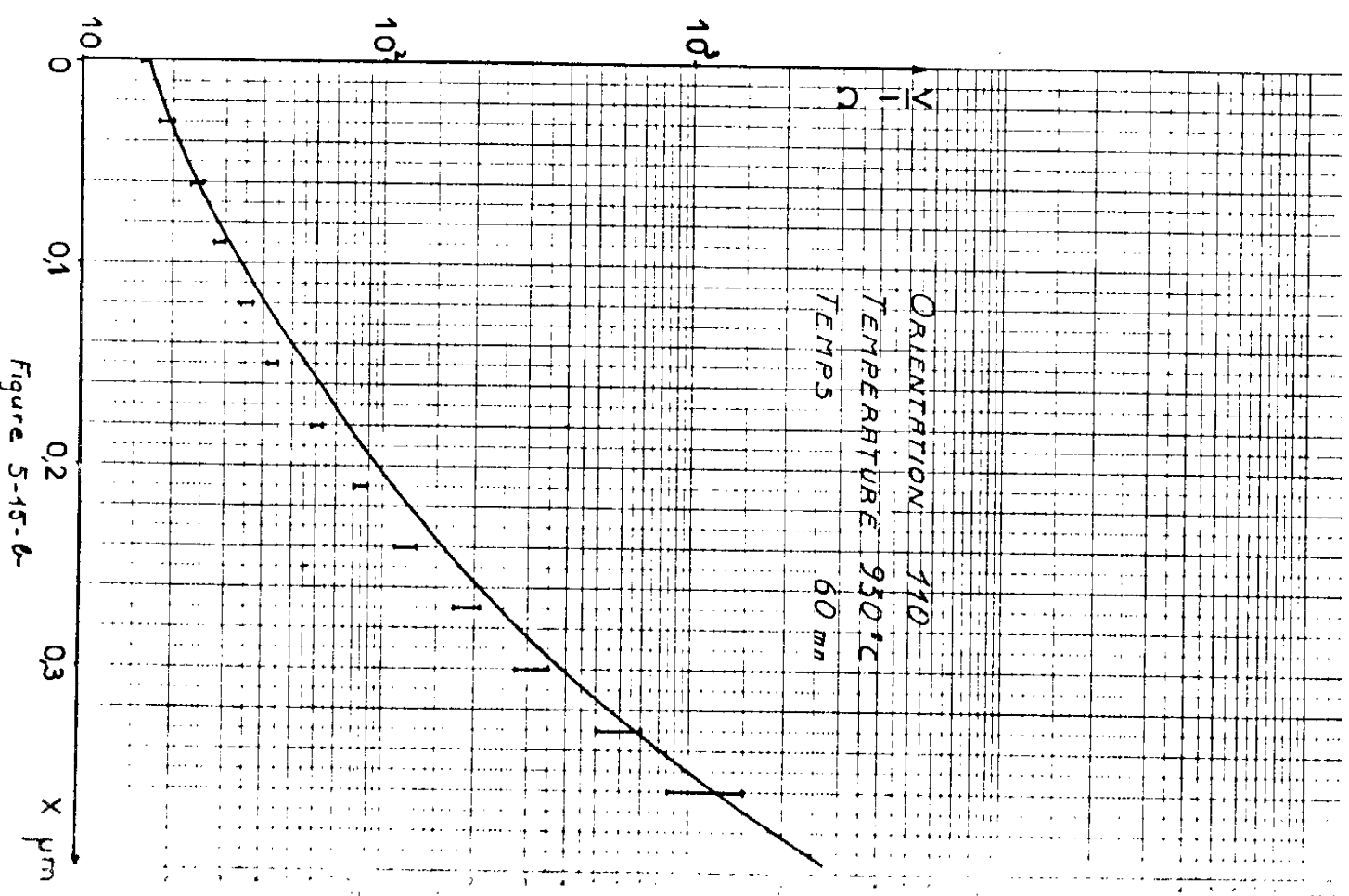
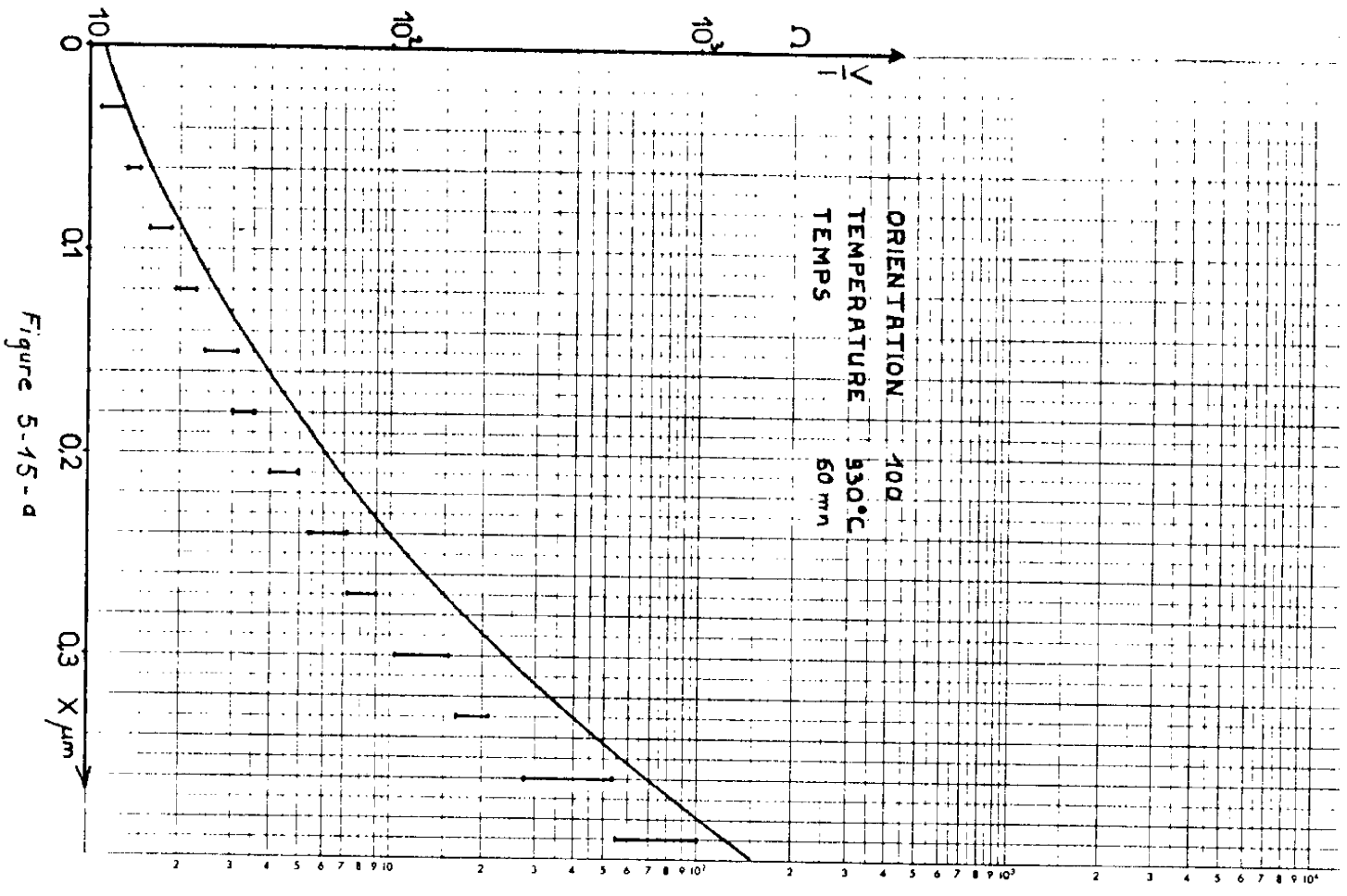


Figure 5-14





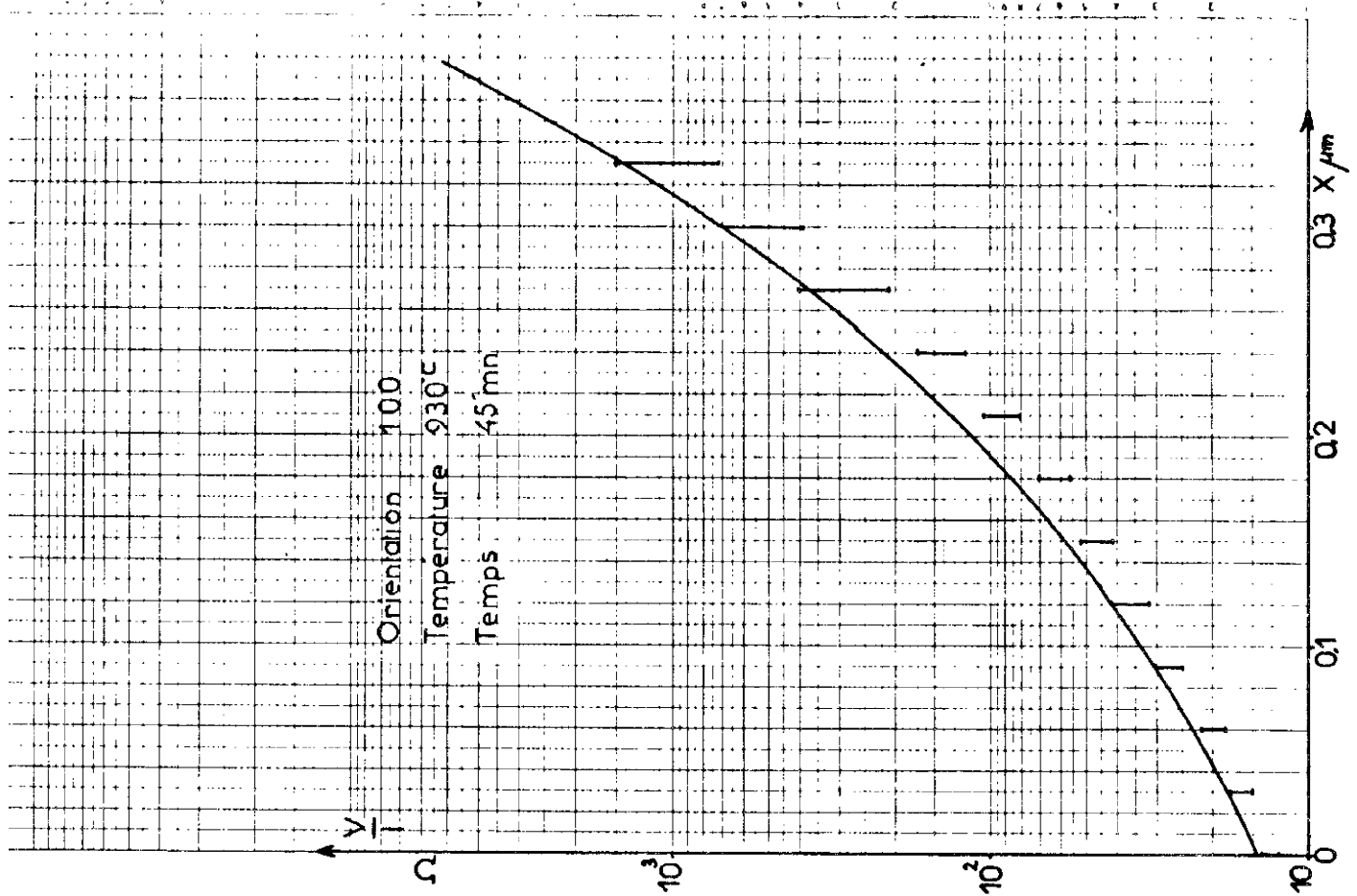


Fig 5-15-d

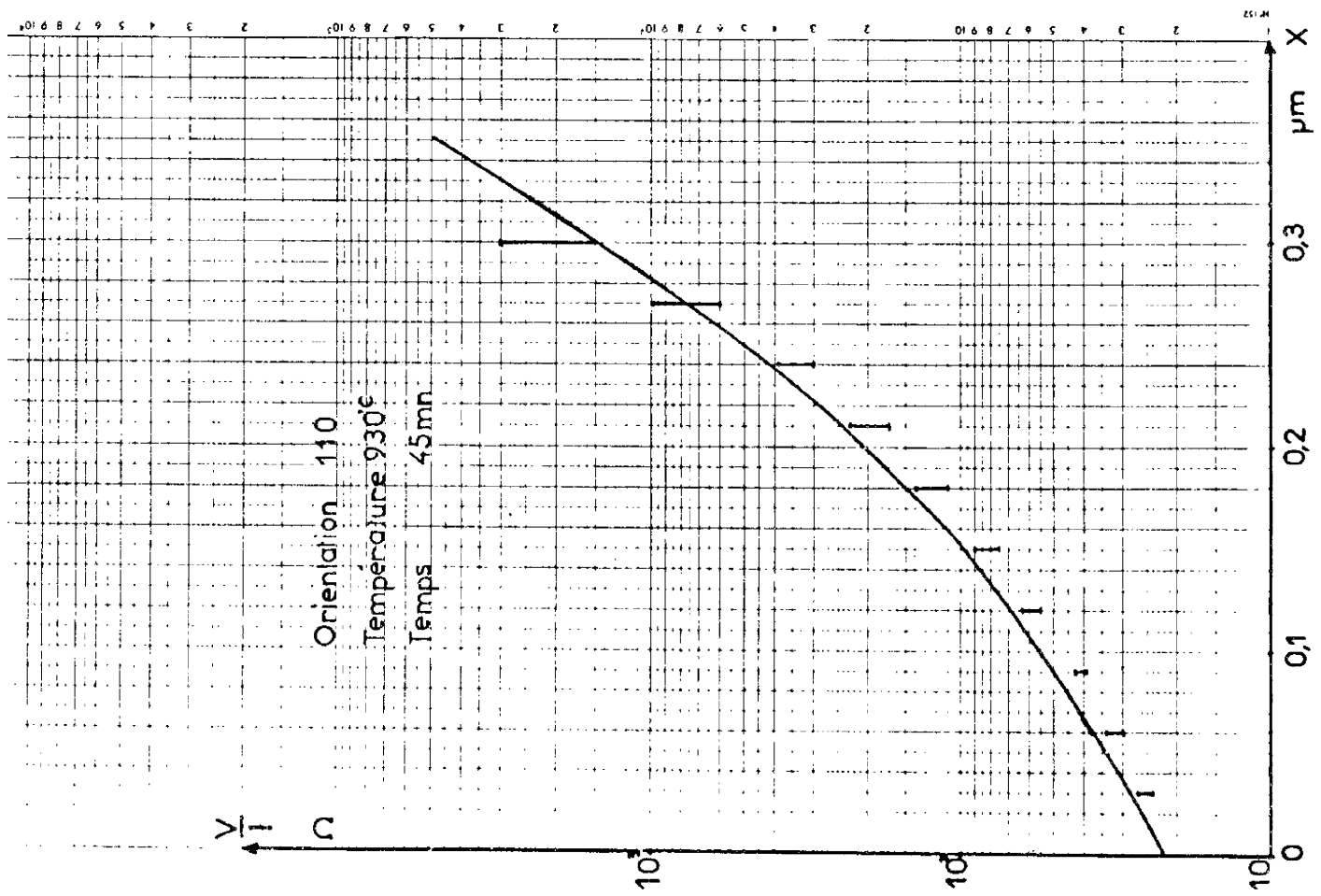


Figure 5-15-c

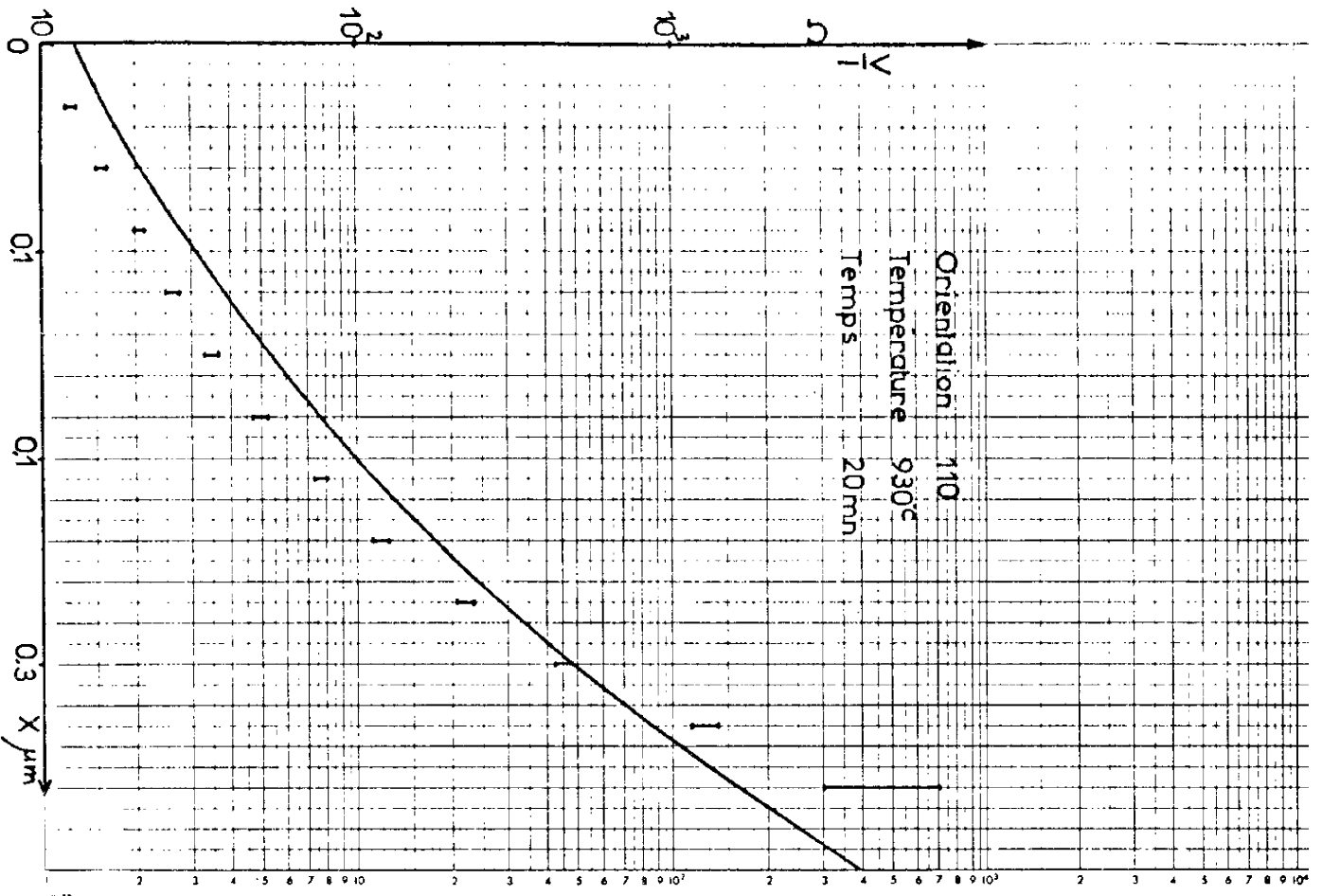


Figure 5-15-e

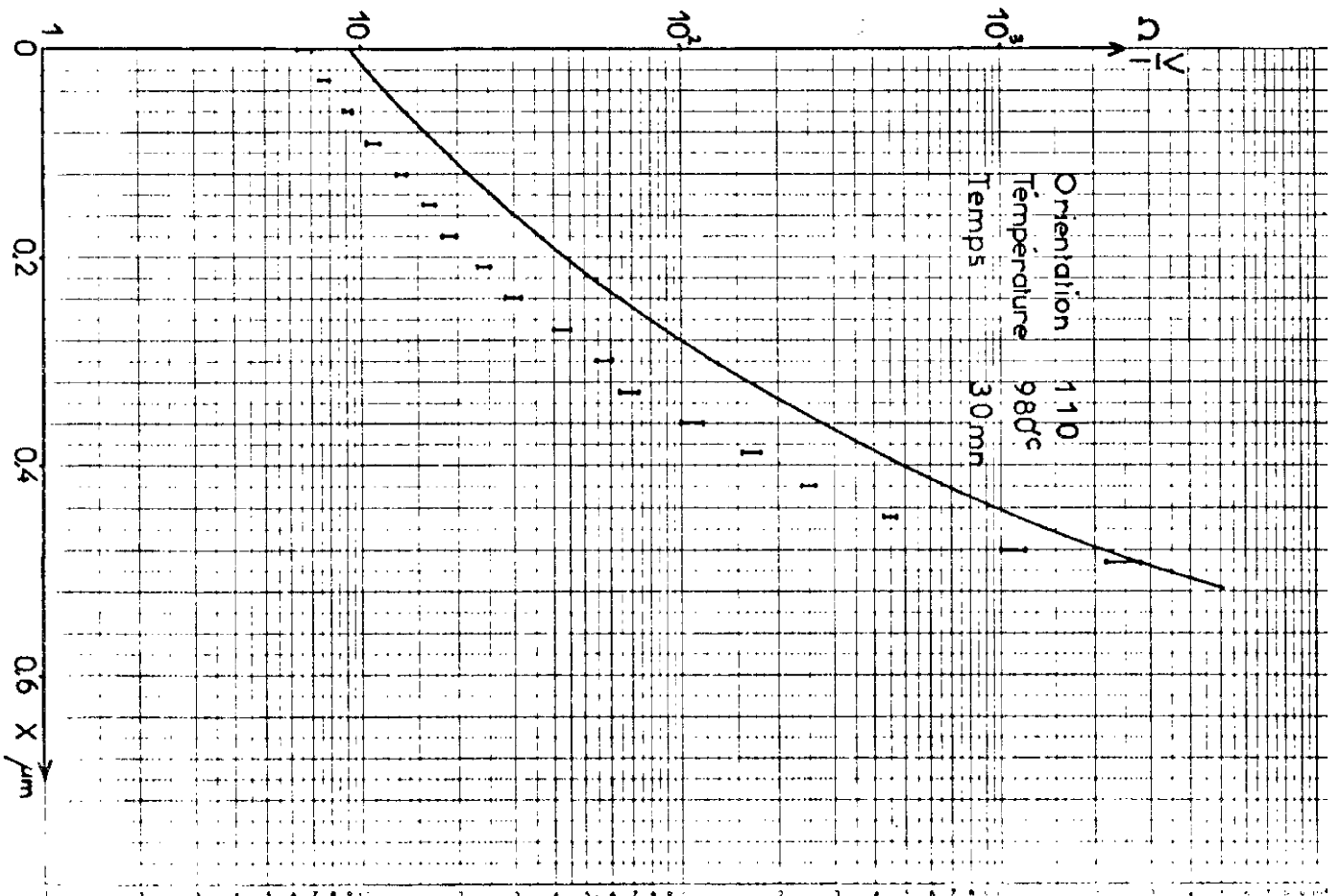


Figure 5-15-f

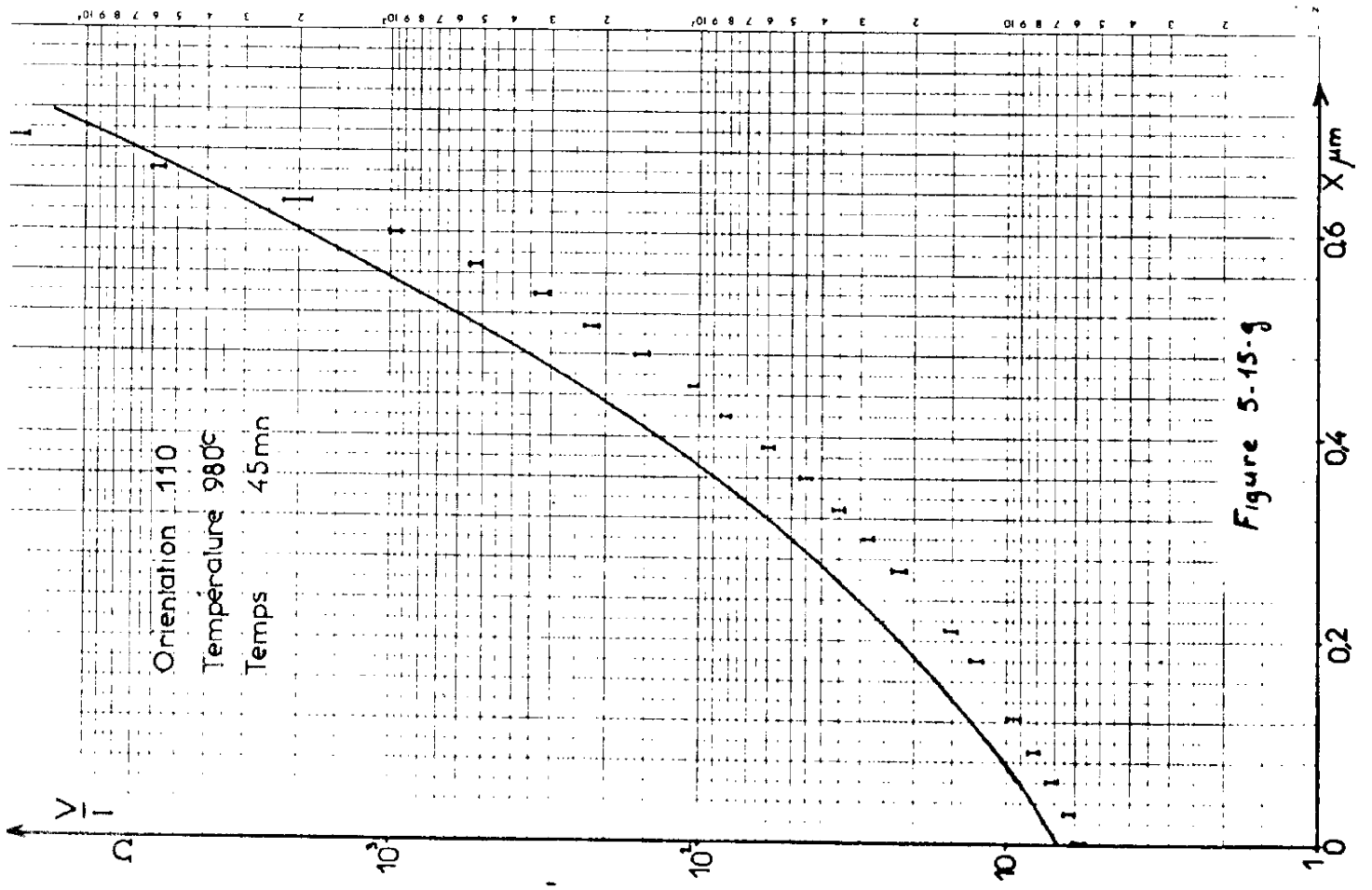


Figure 5-15-g

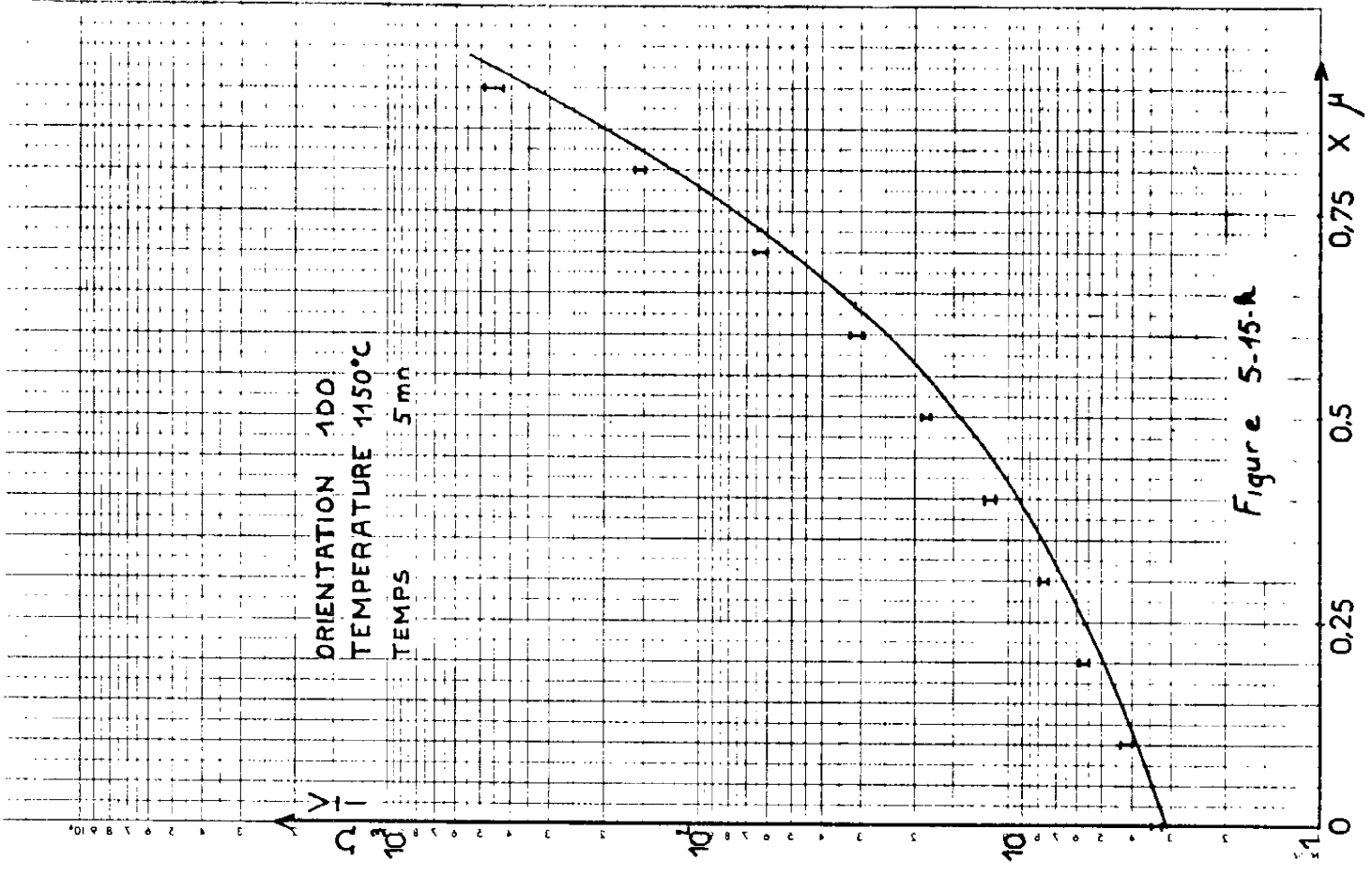


Figure 5-15-A



## CHAPITRE 6

### ANALYSE DES RESULTATS

#### 6-1 - COEFFICIENT DE DIFFUSION

Ainsi que nous l'avons indiqué dans la deuxième partie, les variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration peuvent être obtenues à partir de la détermination expérimentale des variations de la résistance de couche en fonction de la profondeur  $x$ , suivant une méthode qui comporte les trois étapes suivantes :

- détermination du profil de résistivité  $\rho(x)$  au moyen de l'expression (2-15)

$$(6-1) \quad \rho(x) = \frac{R_{\square}(x)}{\frac{d \text{Log } R_{\square}(x)}{dx}}$$

- détermination du profil de concentration à partir du profil de  $\rho(x)$  (relation 2-13)

- détermination des variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration au moyen de la relation (4-43).

Cette méthode, bien qu'extrêmement séduisante sur le plan théorique puisqu'elle permet de caractériser expérimentalement le coefficient de diffusion moyennant un nombre très restreint d'hypothèses sur le mécanisme de diffusion lui-même, se heurte sur le plan pratique au fait qu'il est nécessaire de dériver une courbe expérimentale. De la relation (2-11) il est facile de déduire que l'erreur relative sur les concentrations est égale à :

IDENTIFICATION OF  $D = f(C)$

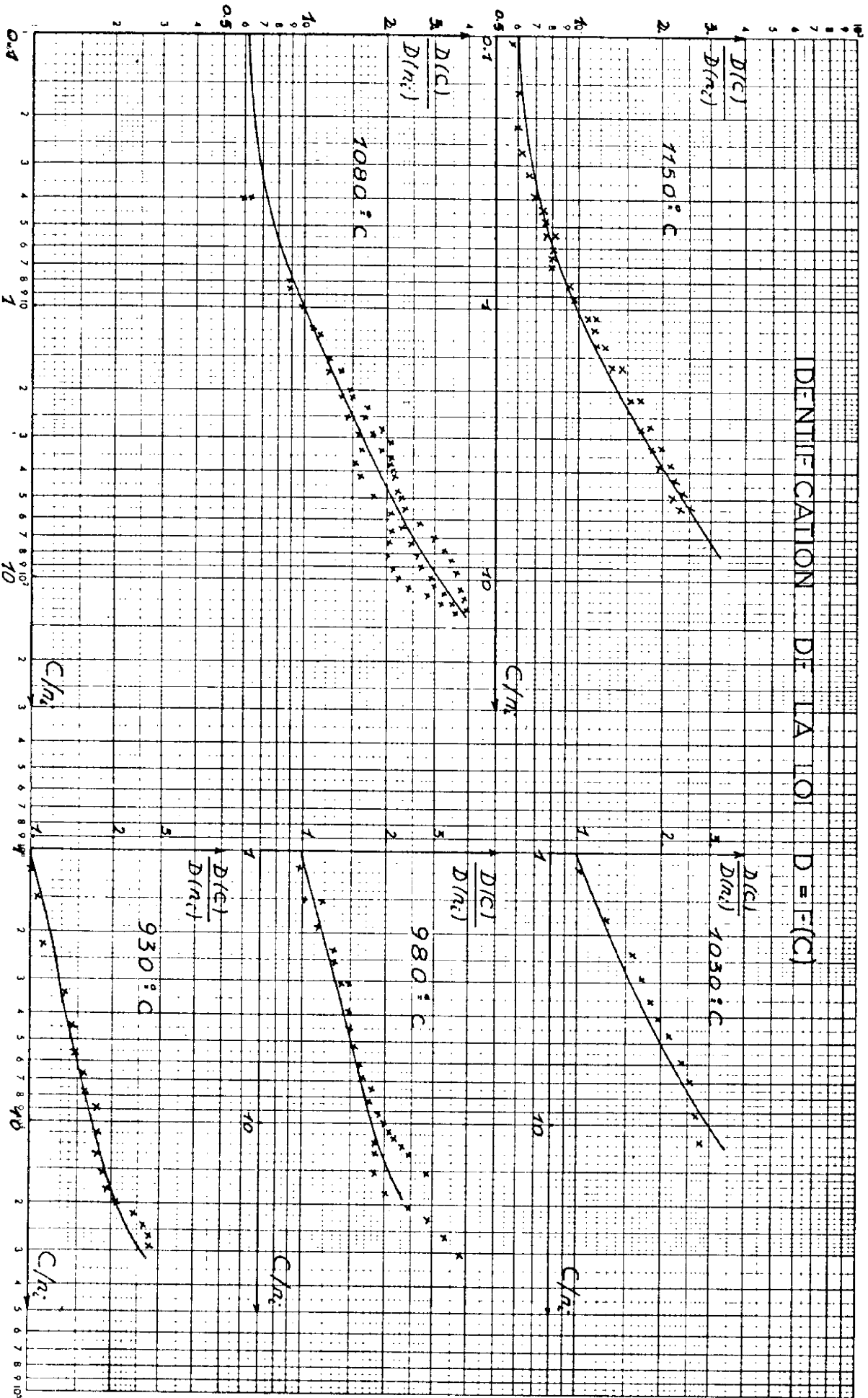


Figure 6-1

$$(6-2) \quad \frac{\partial C}{C} = \delta \frac{\partial R_0}{R_0} + \frac{\delta(\Delta R_0)}{\Delta R_0} + \frac{\delta(\Delta x)}{\Delta x}$$

$\Delta R_0$  et  $\Delta x$  étant les différences de résistance de couche et de profondeur de silicium entre deux points successifs de mesure. De cette relation il est aisé de déduire que le tracé des profils pourra être entaché d'erreurs importantes ou même de "variations apparentes brusques" qu'il est pratiquement impossible d'évaluer avec précision.

En effet :

- pour ce qui est du terme  $\frac{\Delta R_0}{R_0}$ , nous avons déjà remarqué qu'il existait une dispersion relativement importante sur la surface d'un même témoin.
- compte tenu de cette dispersion le terme  $\frac{\Delta(\delta R_0)}{\delta R_0}$  sera essentiellement fonction du tracé de la courbe moyenne à travers les "fourchettes"
- le terme  $(\frac{\delta(\Delta x)}{\Delta x})$  sera affecté des non reproductibilités du processus d'oxydation anodique tant du point de vue de la couche de silice proprement dite que du point de vue des qualités physico-chimiques de la couche de silice formée qui affectera les coefficients d'équivalence couche de silice - couche de silicium enlevée.

Nous avons porté sur les figures 6-1 les variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration suivant les coordonnées  $D(c)/D(n_1)$  et  $C/n_1$ . Ces variations sont extraites de l'ensemble des profils que nous avons obtenus pour les différentes températures, les différentes orientations, et les différents temps de diffusion.

Malgré les restrictions que nous avons indiquées ci-dessus, nous avons observé, pour une même concentration, des valeurs voisines du coefficient de diffusion obtenues à partir des profils différents. Par ailleurs, nous n'avons pas constaté de différences significatives entre les différentes orientations.

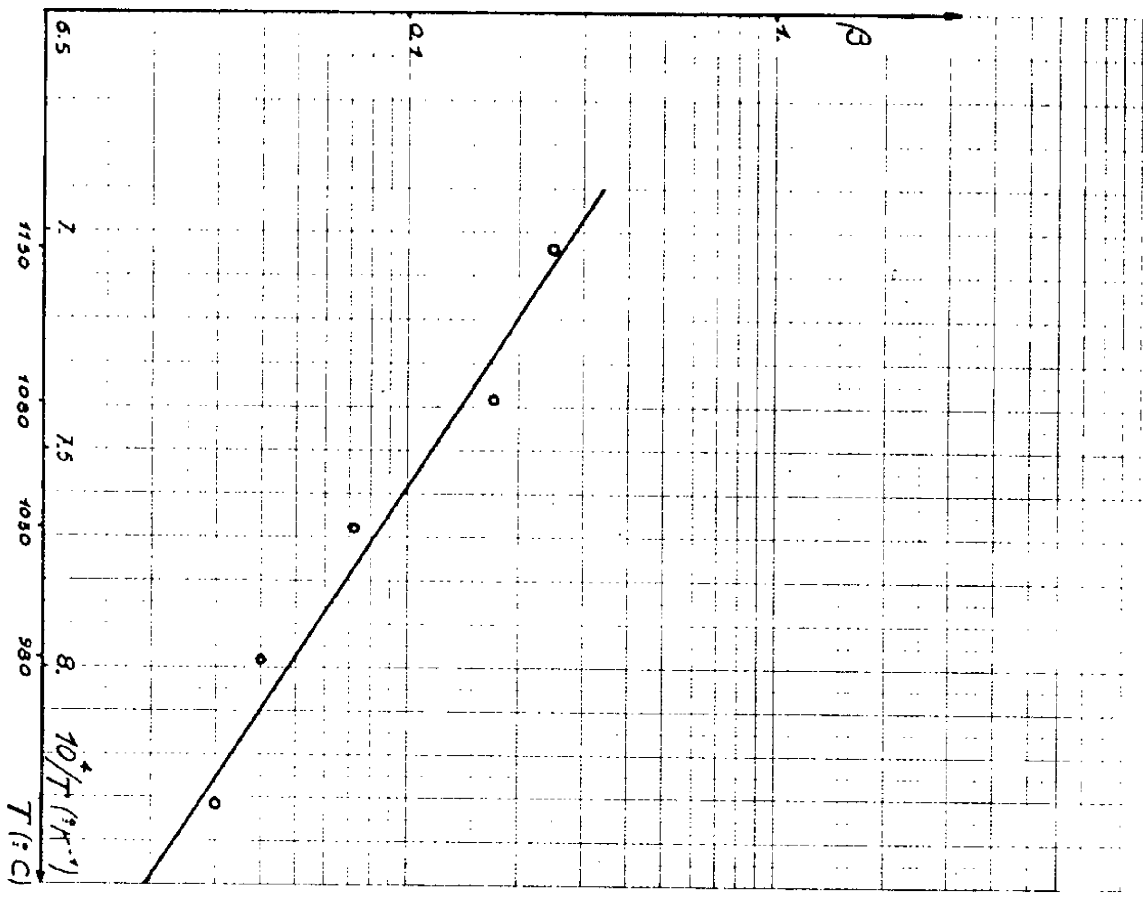


Figure 6-2

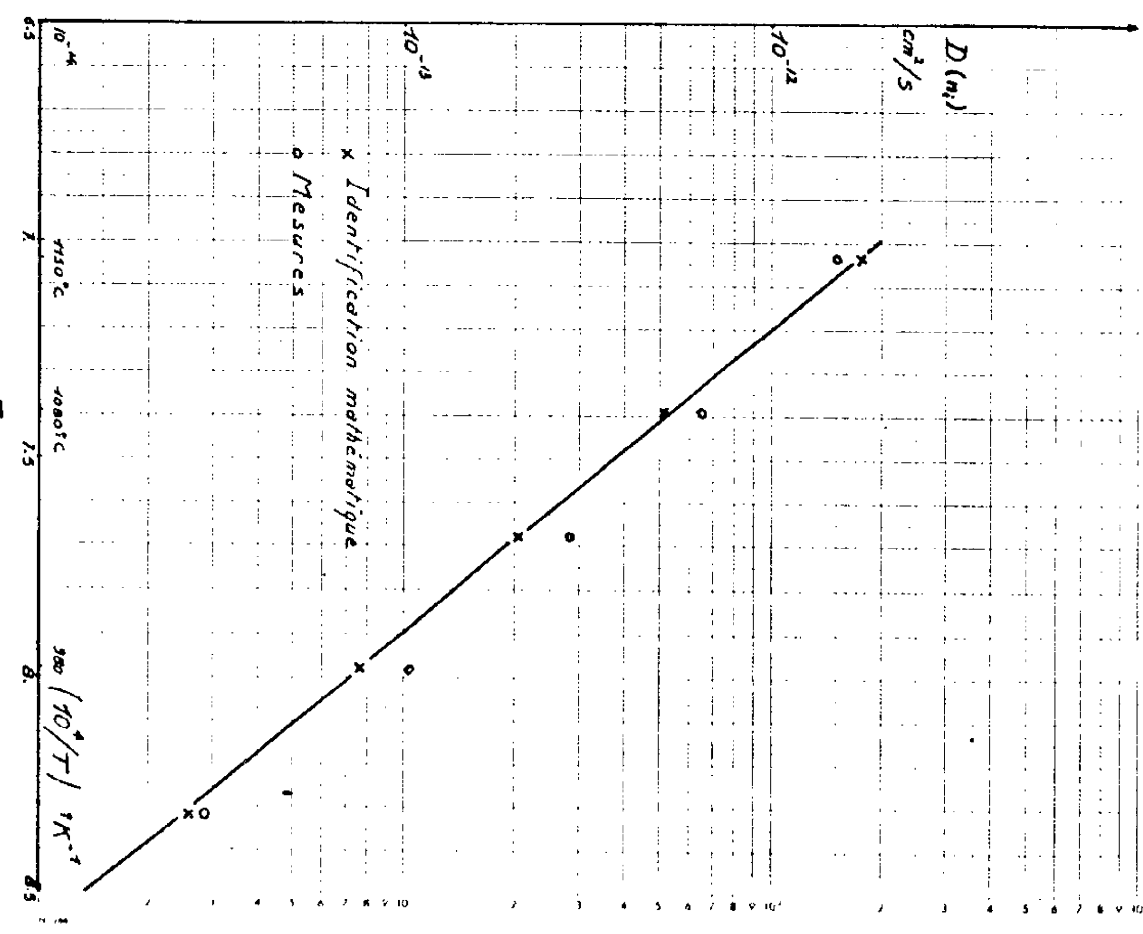


Figure 6-3



Les courbes de variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration ont été identifiées à partir de la relation

$$(6-3) \quad \frac{D^*}{D_T} = \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2n_L}{c}\right)^2}} \right] \left[ \frac{1 + \beta c/m_i}{1 + \beta} \right]$$

relation qui du point de vue physique tient compte essentiellement, ainsi que nous l'avons indiqué dans la deuxième partie, des mécanismes de diffusion dus aux défauts ponctuels ainsi que des effets du champ électrique interne.

Les variations en fonction de la température des coefficients  $\beta$  et  $D^*(n_i)$  retenus pour cette identification sont reportées sur les figures 6-2 et 6-3. On constate que ces coefficients varient exponentiellement en fonction de l'inverse de la température absolue.

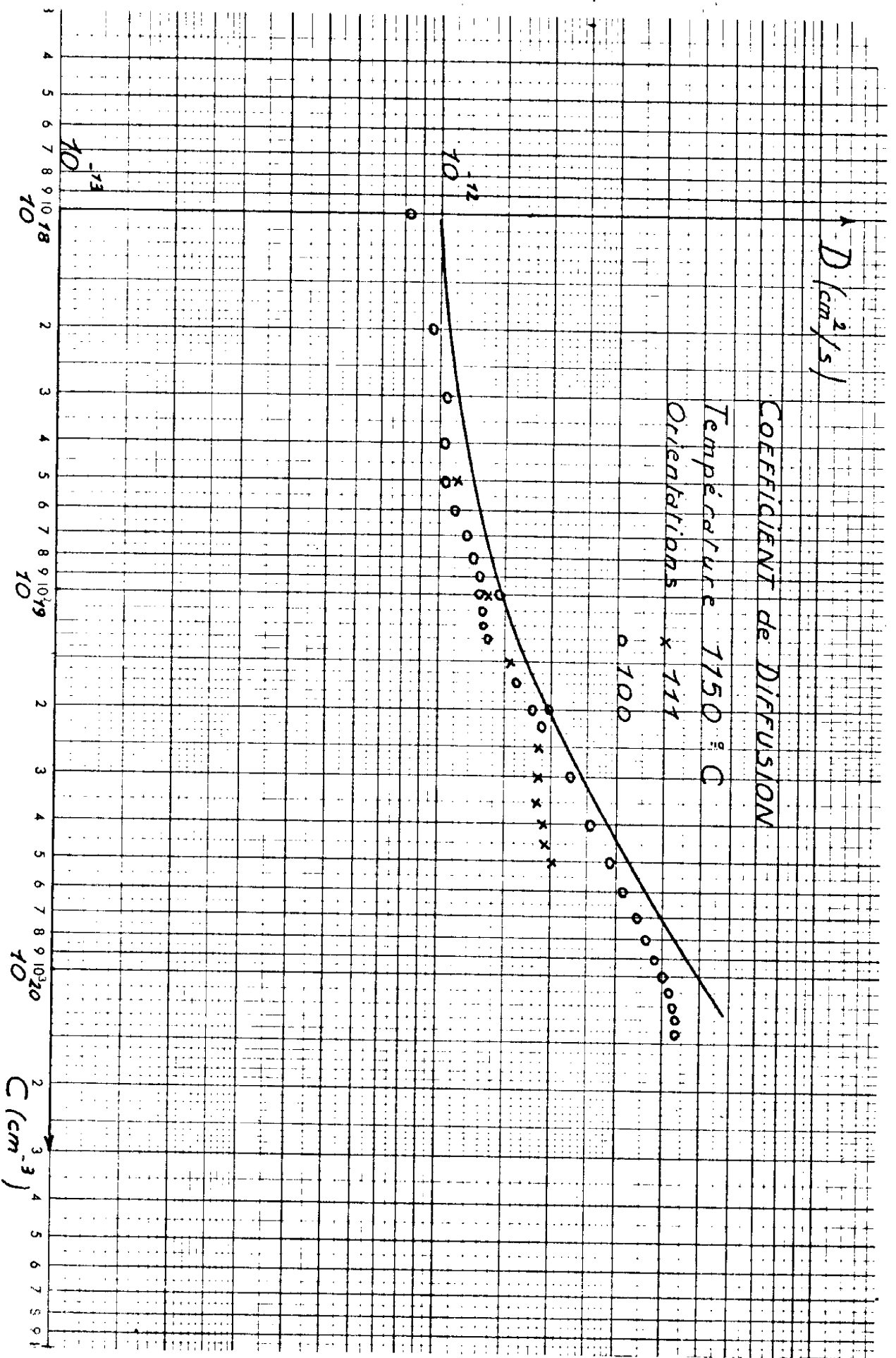
$$D^*(n_i) = 1,63 \cdot 10^{-2} \exp - \frac{2,81}{kT} \quad D(n_i) \text{ en cm}^2/\text{s}$$

$$\beta = 6,53 \cdot 10^4 \exp - \frac{1,52}{kT} \quad kT \text{ en eV}$$

Enfin nous avons porté sur les figures 6-4 les lois thermiques correspondantes.

## 6-2 - IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES

Compte tenu des résultats indiqués au paragraphe précédent nous avons choisi de décrire l'ensemble des résultats expérimentaux au moyen du modèle indiqué au paragraphe 4-2, équation de diffusion avec  $D^*$  variable et condition d'interface gaz-silicium en utilisant pour le coefficient de diffusion la relation (6-3) tenant compte des effets de la concentration et du champ électrique interne. Nous discuterons de ce choix dans le paragraphe qui suit à partir de la comparaison théorie-expérience.



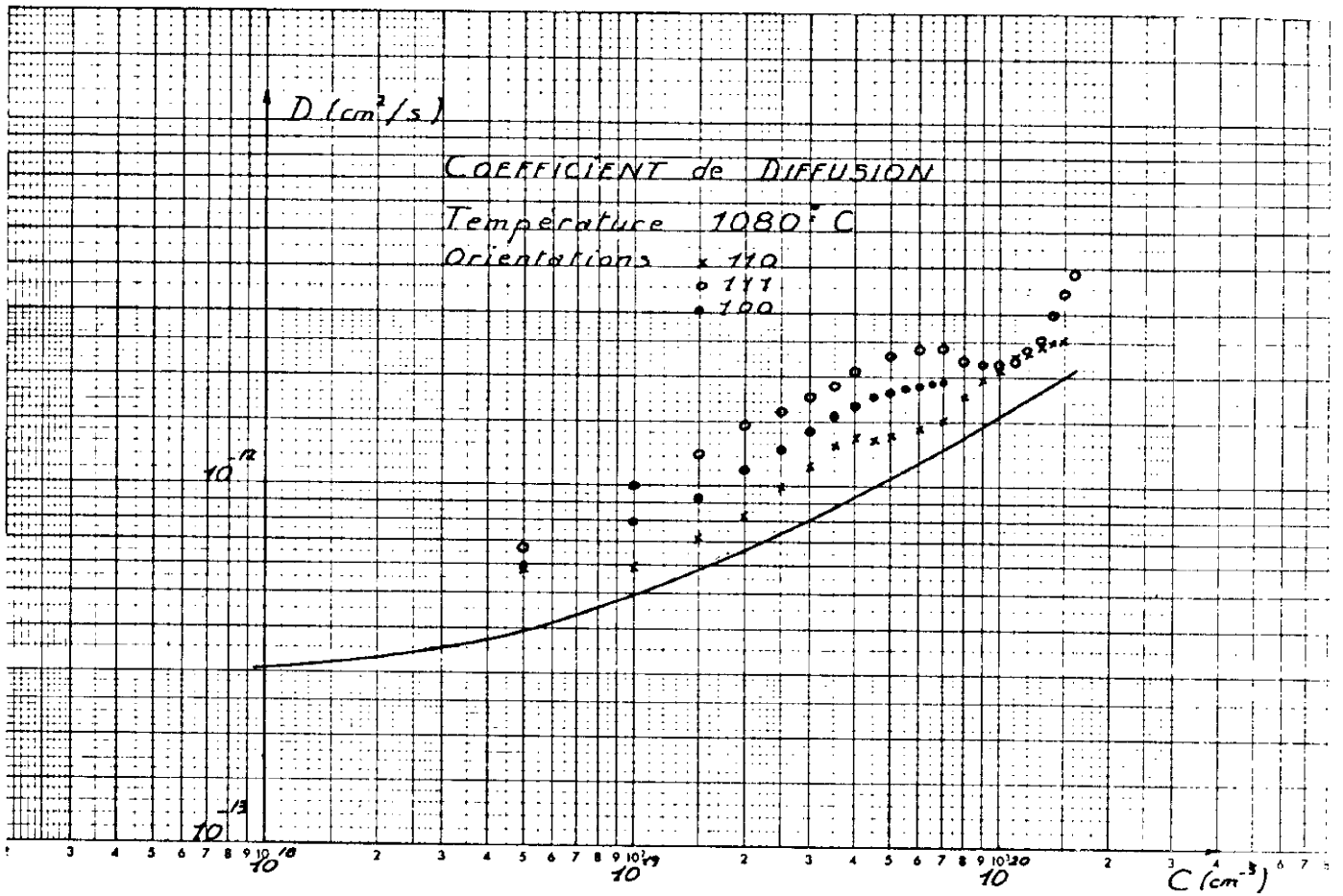


Figure 6-4-b

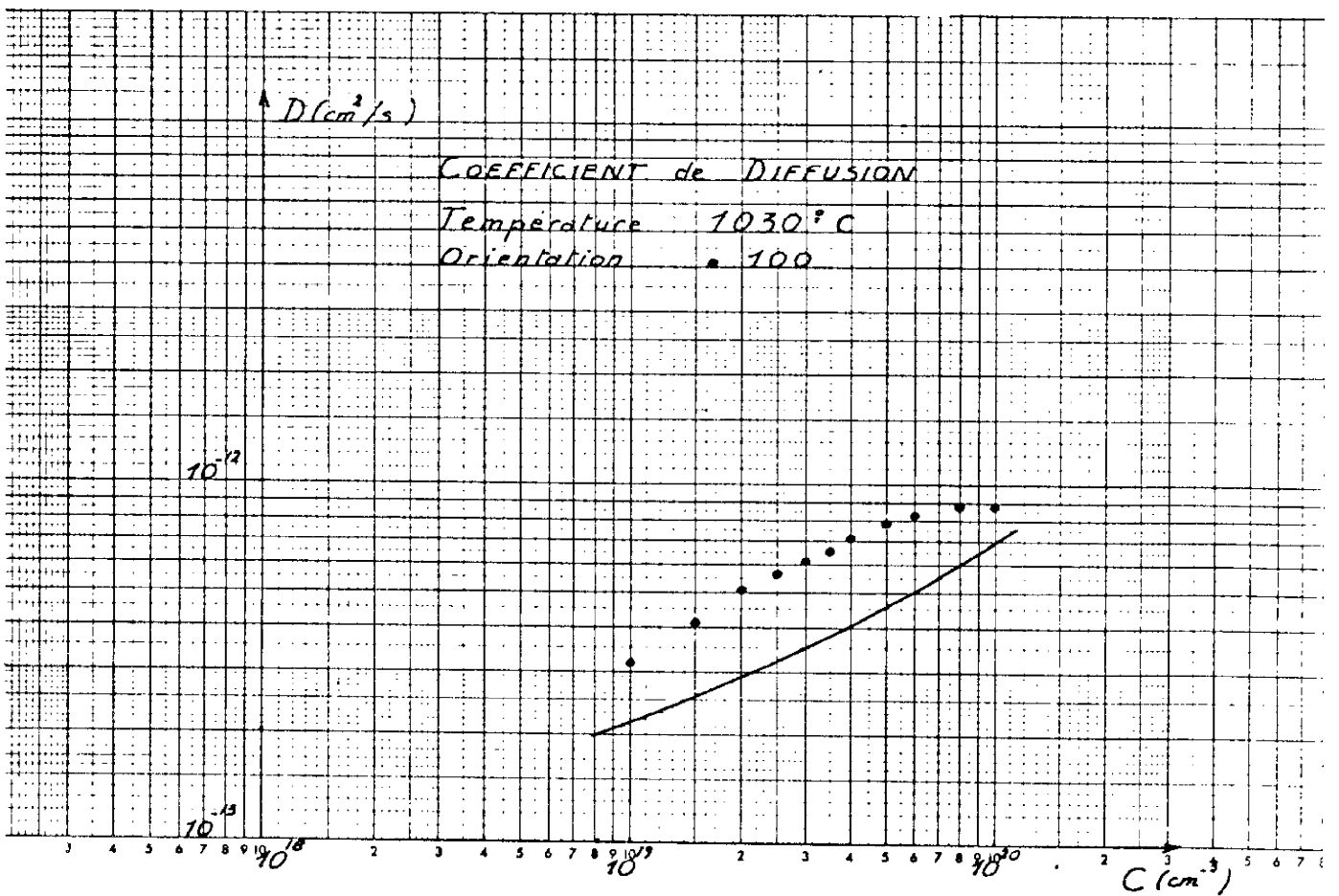


Figure 6-4-c

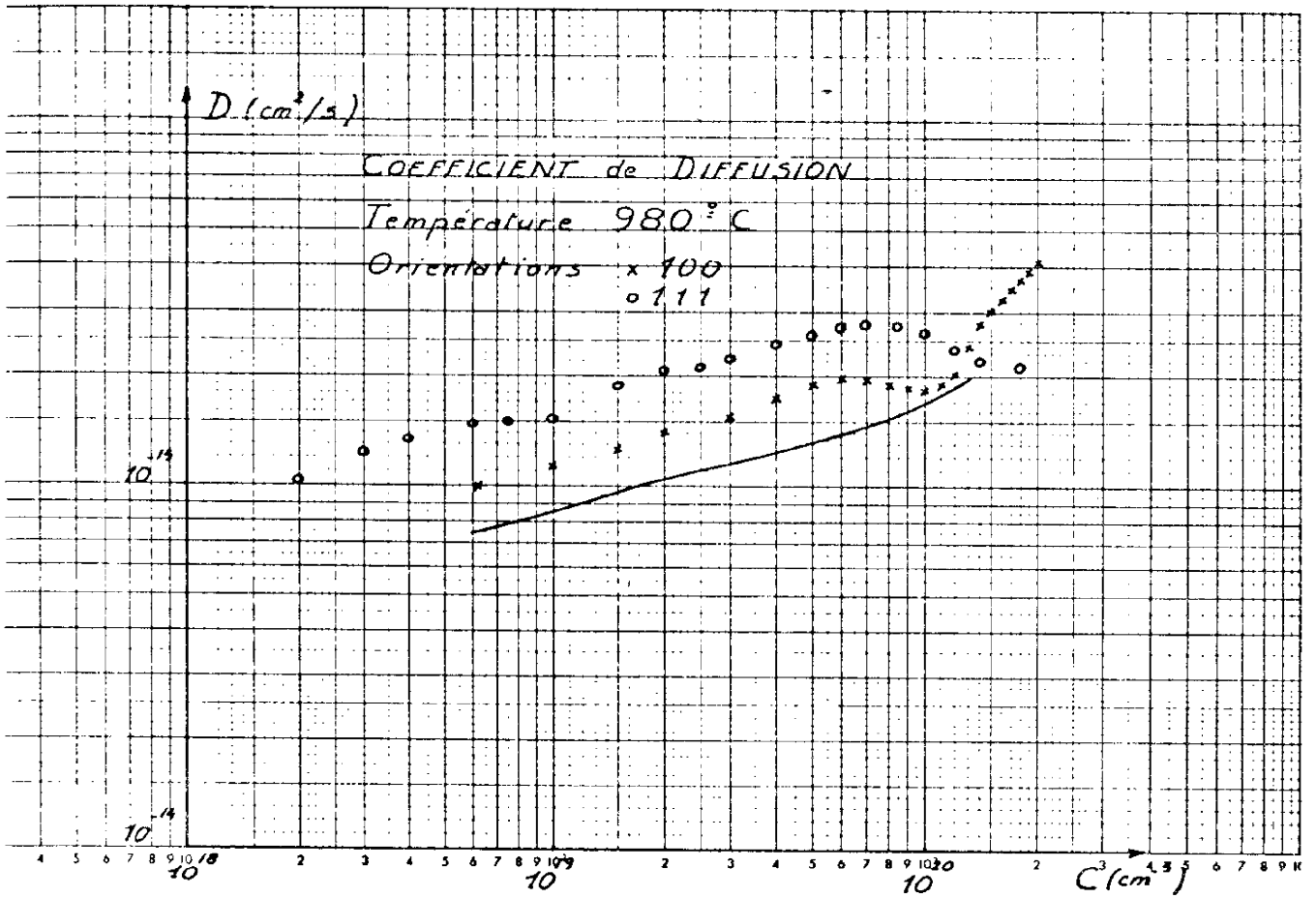


Figure 6-4-d

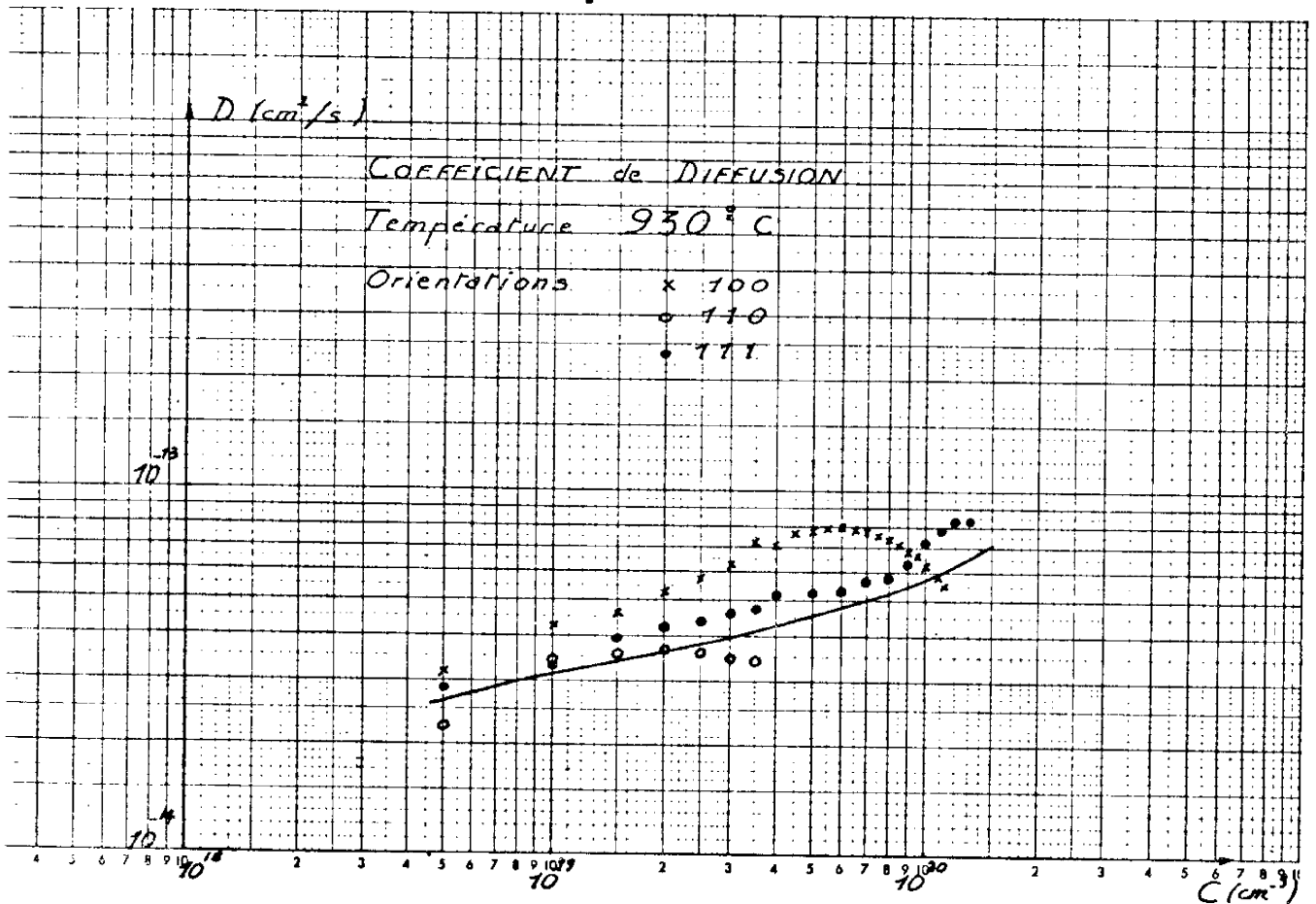


Figure 6-4-e

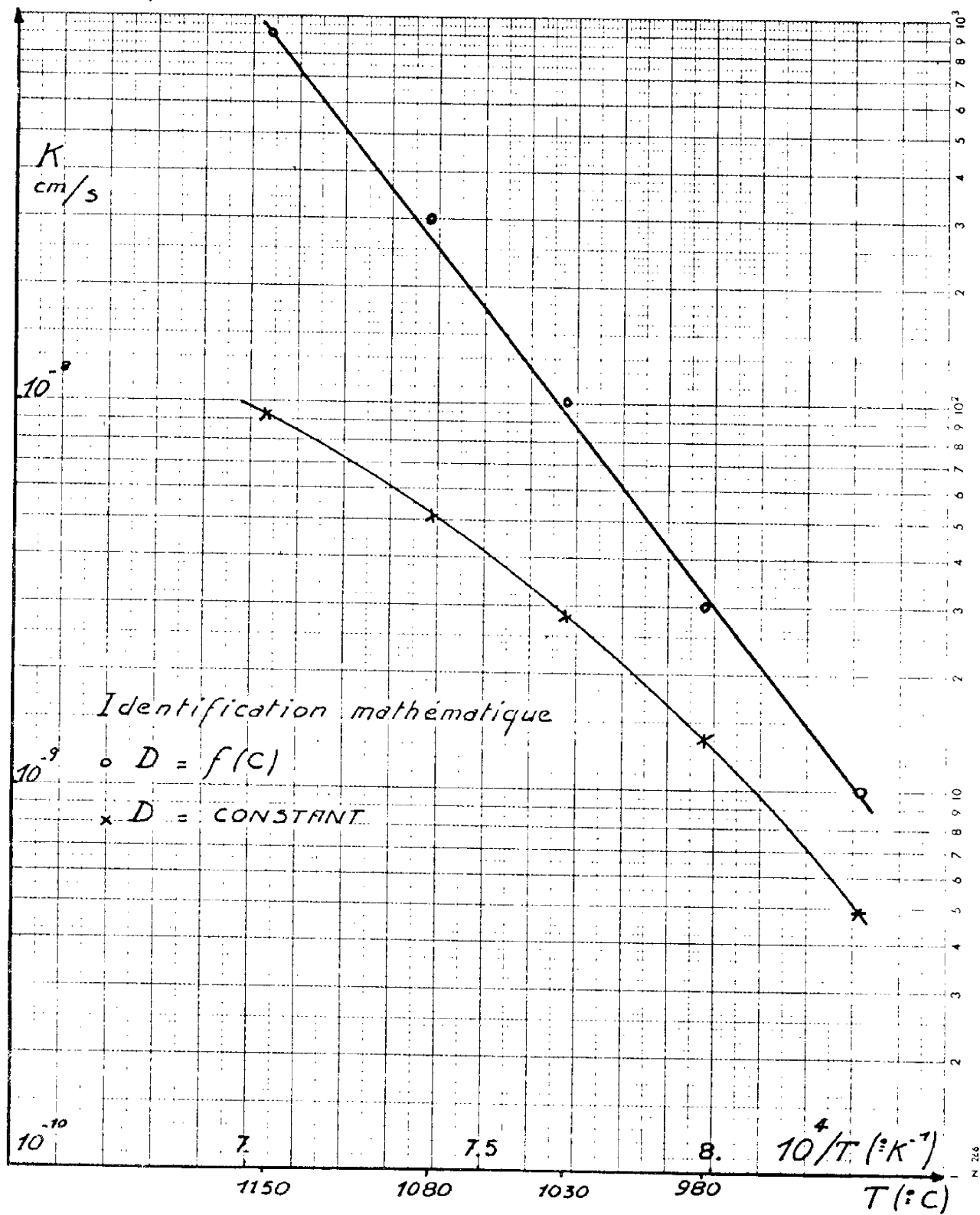


Figure 6-5

La détermination des paramètres  $C_{s1}$ ,  $K$  et  $D_T$  a été effectuée suivant la méthode indiquée au paragraphe 4-2-4, c'est-à-dire que par itérations successives nous avons recherché la concordance entre les courbes théoriques et expérimentales représentant les variations de  $I/V$  en fonction du temps de diffusion.

Les valeurs initiales de ces itérations ont été choisies de la façon suivante :

- en supposant en première approximation que les parties rectilignes des courbes  $I/V(\sqrt{t})$  et  $x_j(\sqrt{t})$  correspondaient au régime asymptotique, les valeurs  $D_{T0}$  et  $C_{s10}$  ont été déterminées au moyen des pentes de ces droites et des relations (4-46) et (4-48).

- compte tenu de ces valeurs  $D_{T0}$  et  $C_{s10}$ , la valeur  $K_0$  a été obtenue en se plaçant dans le cas du modèle à coefficient de diffusion constant et en appliquant la relation (4-12) à la valeur de l'abscisse à l'origine de la droite extrapolée du diagramme  $I/V(\sqrt{t})$ .

Pour les cinq températures que nous avons étudiées, les résultats obtenus pour chacun de ces paramètres peuvent se résumer de la façon suivante :

- quelle que soit l'orientation, les variations du coefficient de diffusion en fonction de la température, sont représentées par l'expression suivante

$$D_T = D_\infty \exp - \frac{E_0}{kT}$$

$$D_\infty = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$E_0 = 2,81 \text{ eV}$$

- quelle que soit l'orientation les variations de la vitesse d'évaporation  $K$  en fonction de la température sont représentées par une loi du même type (figure 6-5), soit

$$K = K_{\infty} \exp - \frac{E_K}{kT}$$

$$K_{\infty} = 3,37 \cdot 10^3 \text{ cm s}^{-1}$$

$$E_K = 3,02 \text{ eV}$$

- les valeurs de la concentration  $C_{sl}$  correspondant à chacune des températures et à chacune des orientations sont portées sur le tableau 6-1.

A partir de ces valeurs des coefficients, la comparaison théorie-expérience sur l'ensemble des résultats que nous avons obtenus peuvent faire l'objet des remarques suivantes :

- pour les trois orientations étudiées, les variations de la conductance de couche  $I/V$  en fonction du temps de diffusion fait apparaître un bon accord théorie-expérience (figures 5-7, 5-8, 5-9), c'est-à-dire que les courbes théoriques sont toujours dans les "fourchettes" de dispersion des valeurs expérimentales. Il faut évidemment noter que ce sont ces courbes que nous avons utilisées pour la détermination des paramètres.

- quelle que soit l'orientation cristalline, les courbes théoriques représentant les variations de la profondeur de jonction en fonction du temps de diffusion sont parallèles aux courbes expérimentales (figures 5-11, 5-12, 5-13). Il subsiste par contre un écart dont nous n'avons pu expliquer avec certitude l'origine.

- les profils de concentration  $C(x)$ , figures 6-6a à 6-h ou les profils de résistance de couche, figures 5-15a à 5-15h, en fonction de la distance  $x$  à l'interface, montrent une concordance satisfaisante entre les résultats expérimentaux et théoriques puisque les écarts constatés sont au maximum de 20% et en moyenne de 10%.

Ces résultats nous semblent satisfaisant compte tenu des deux faits suivants :

Températures en degrés C	930	980	1030	1080	1150
Orientations					
110	3,46	5,6	4,1	4,5	3
100	5,15	6,75	5,9	4	3,36
111	4,6	6,9	5,5	3,4	4,15

Tableau 6-1 - Valeurs de  $C_{sl}$  en  $10^{20}$  at/cm<sup>3</sup>



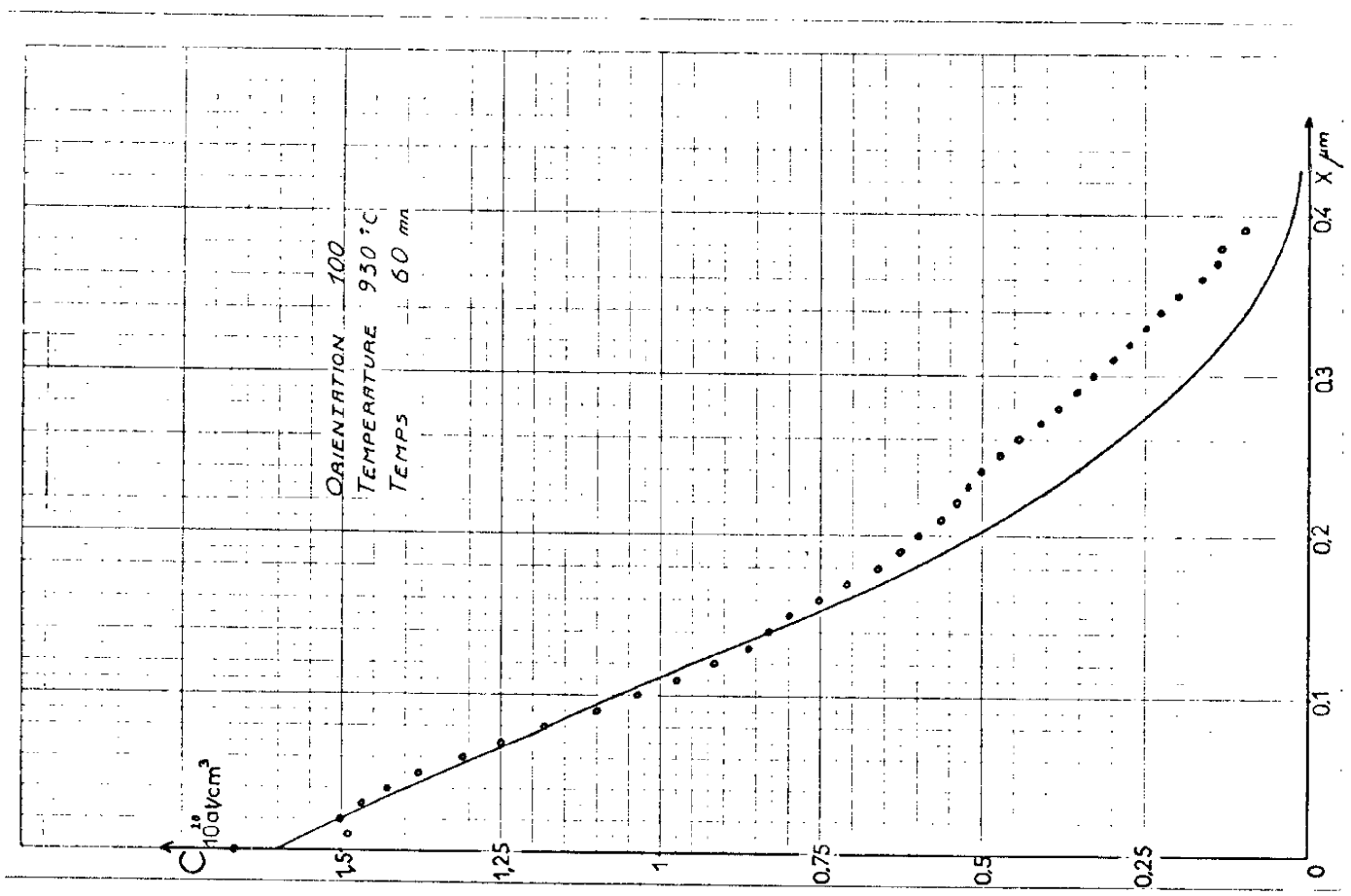


Figure 6-6-b

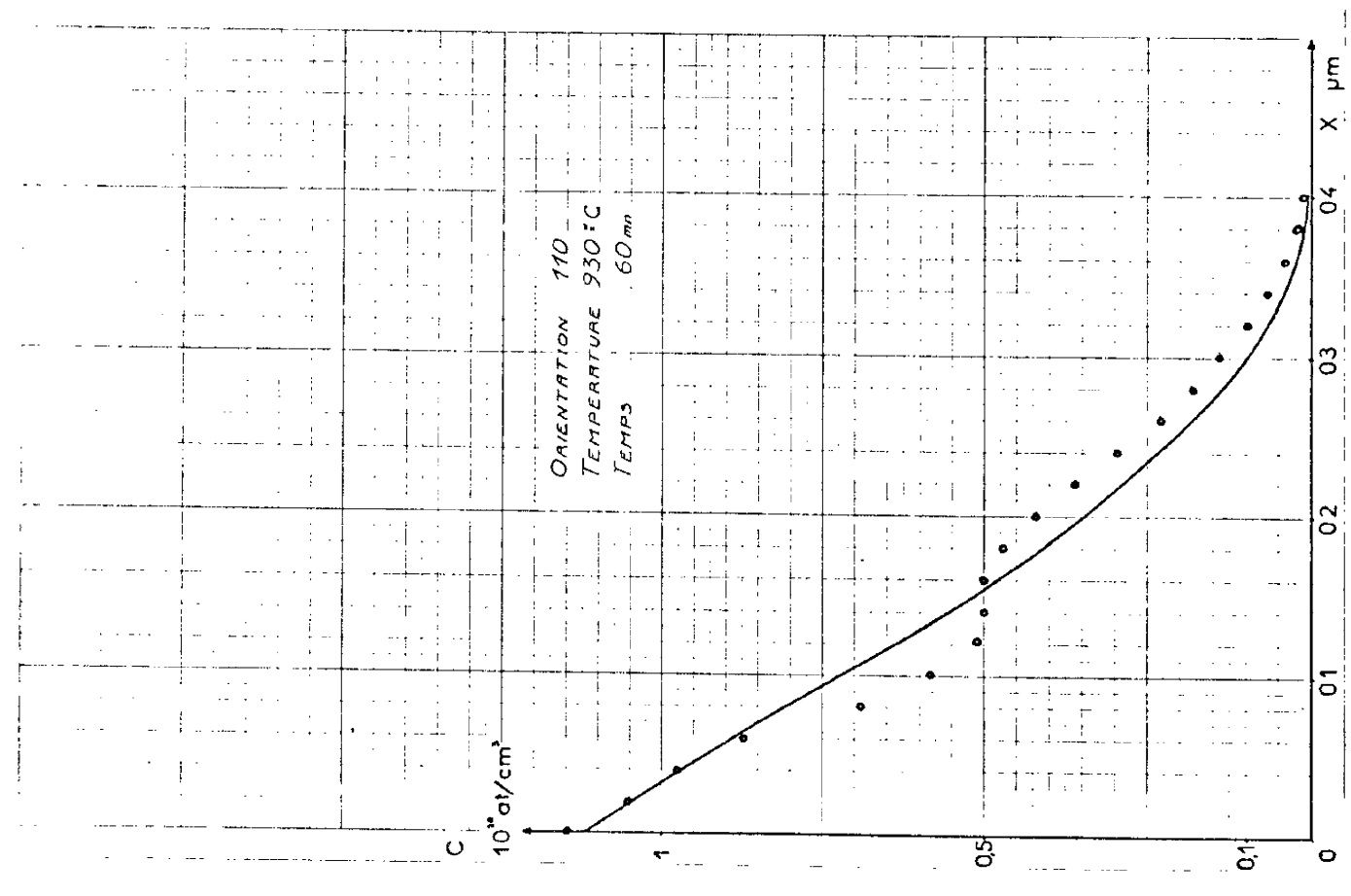


Figure 6-6-a

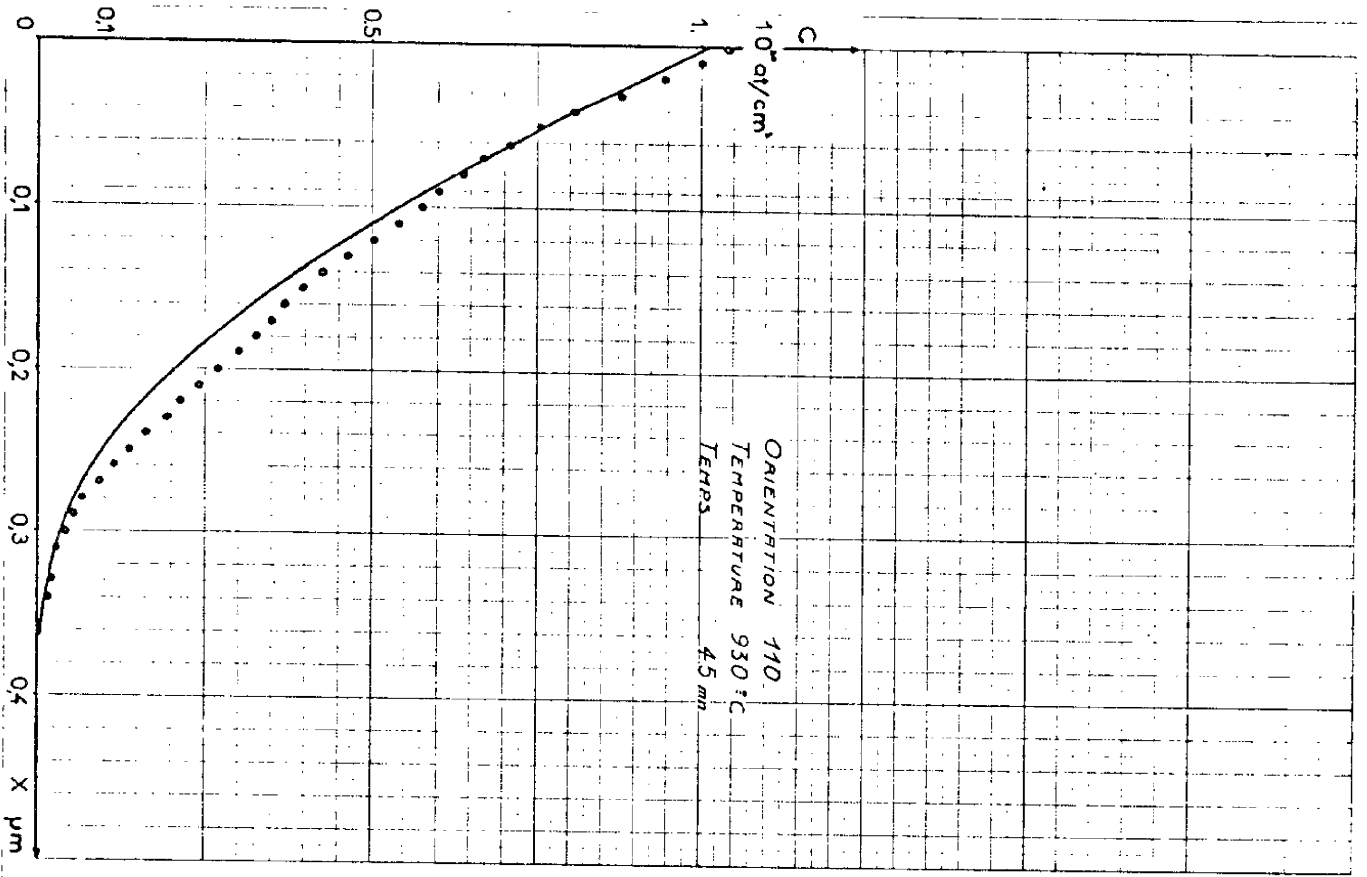


Figure 6.6.c

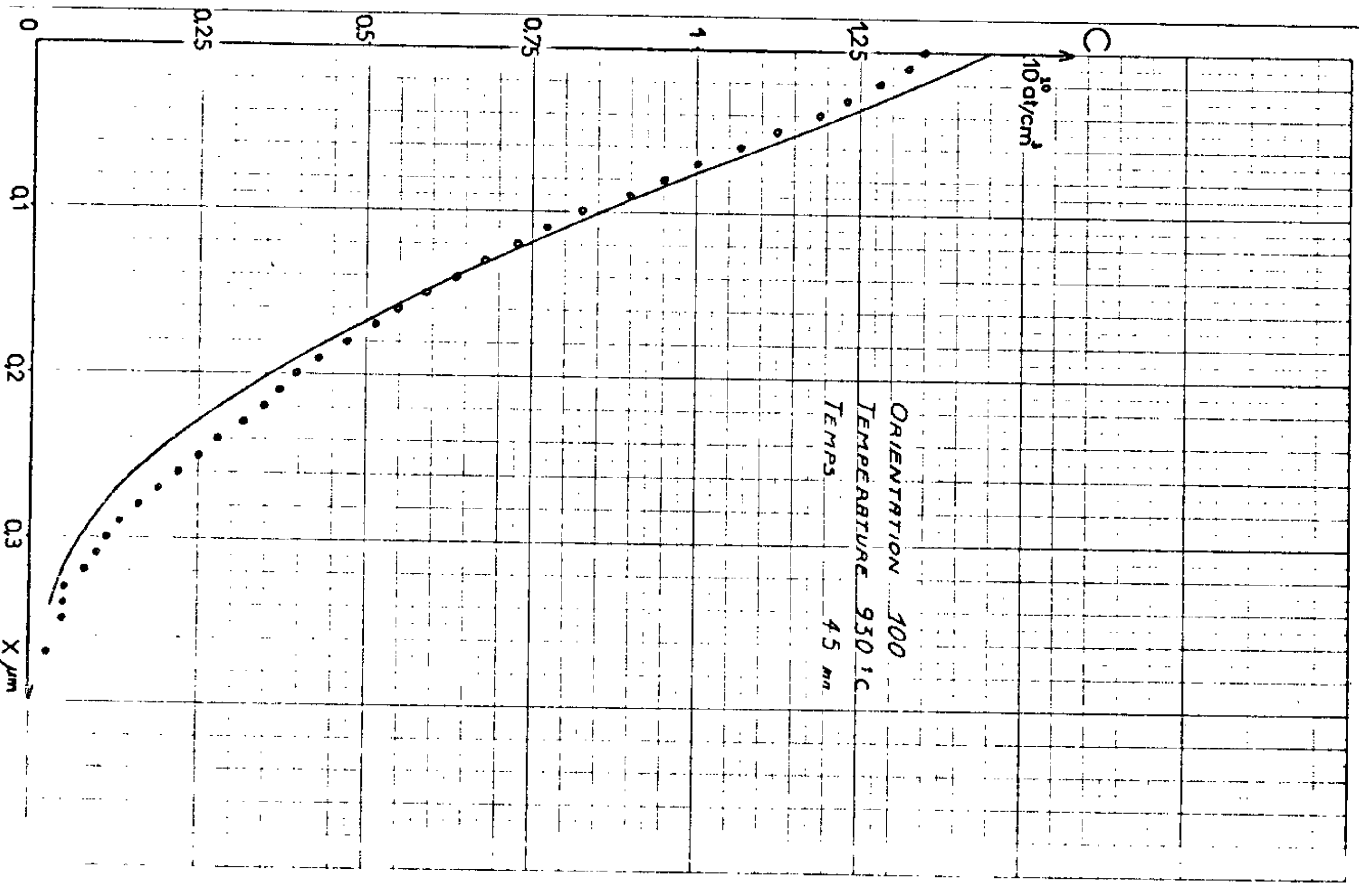


Figure 6.6.d

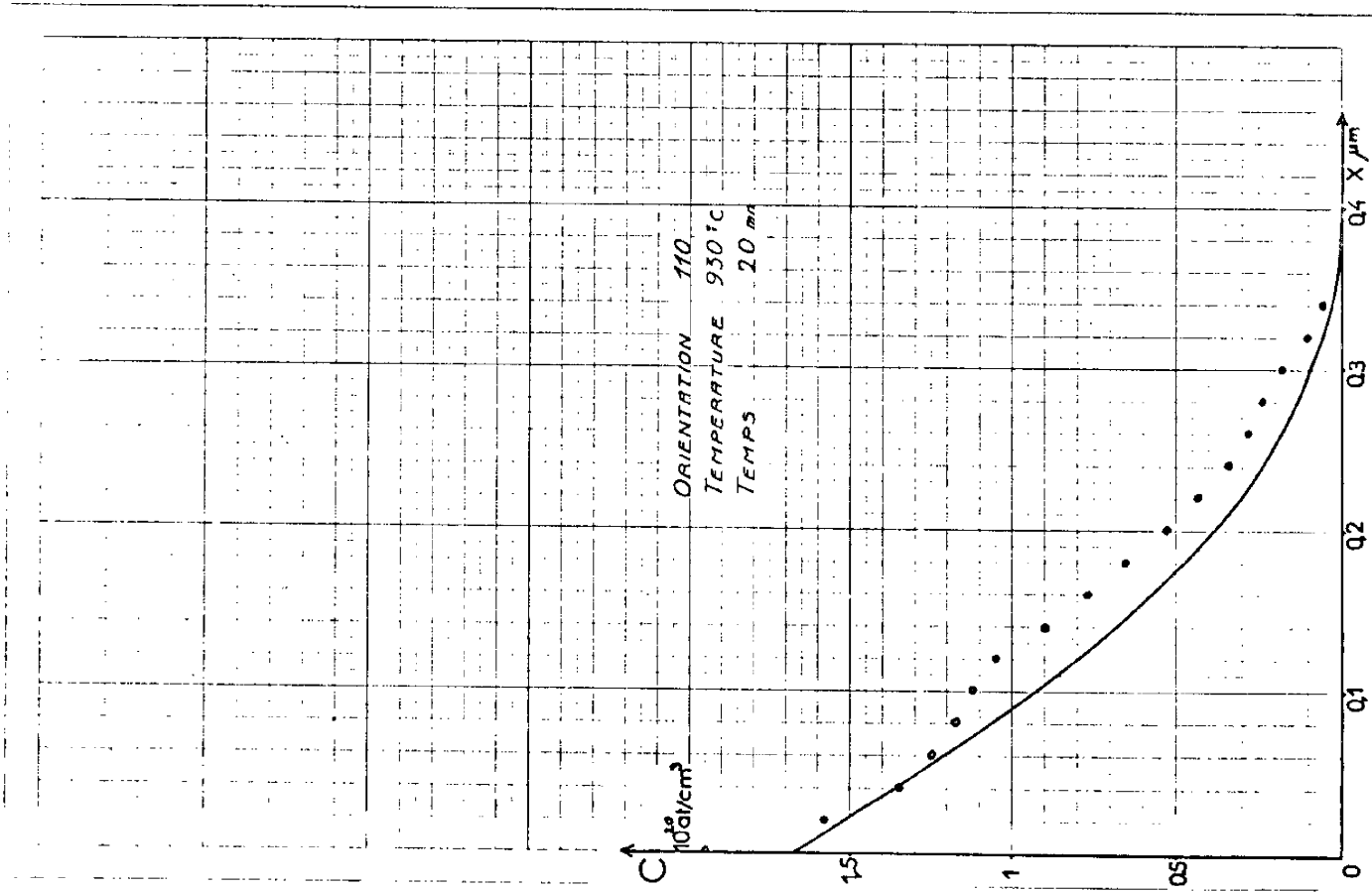


Figure 6.6.e

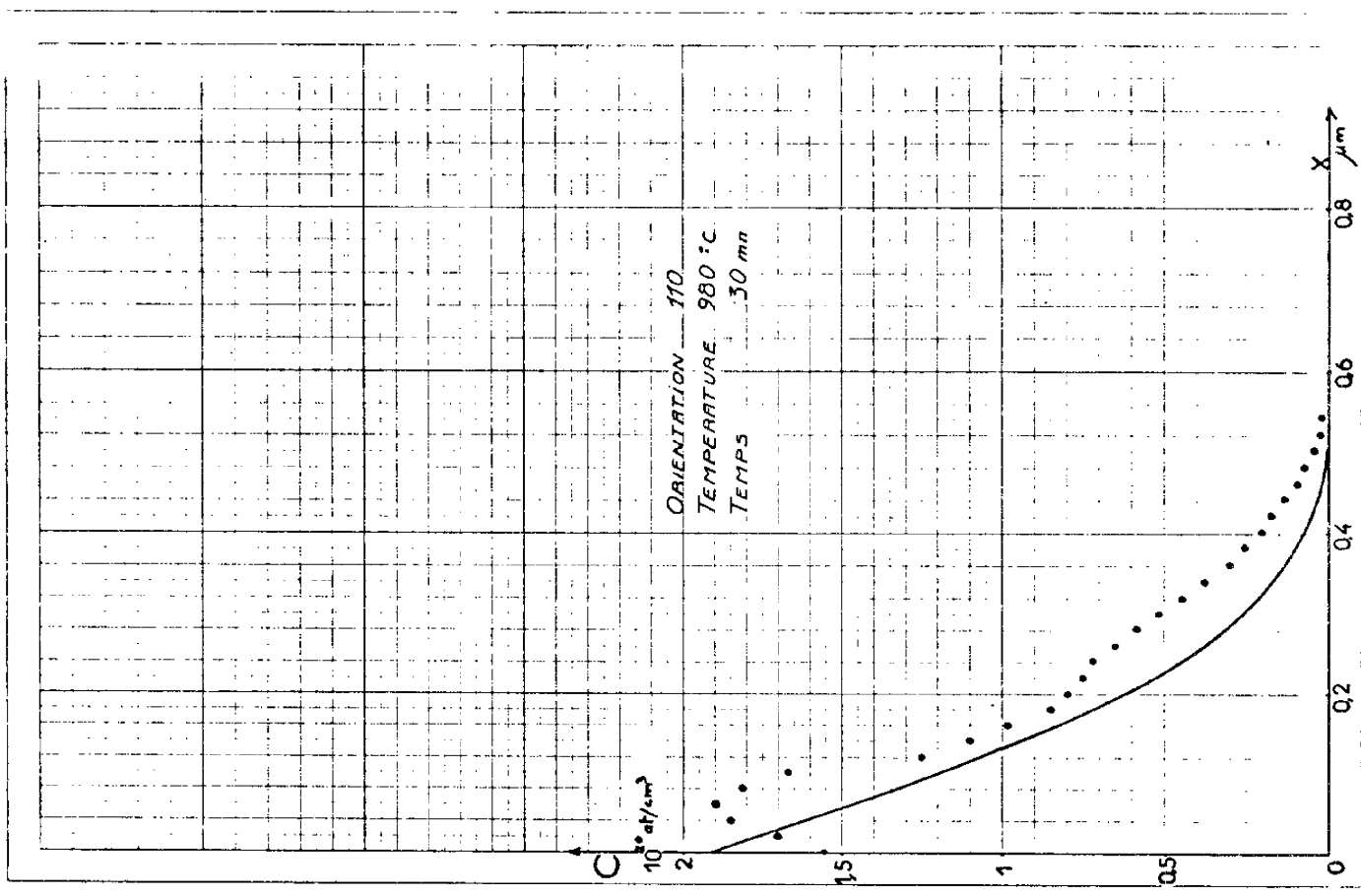


Figure 6.6.f

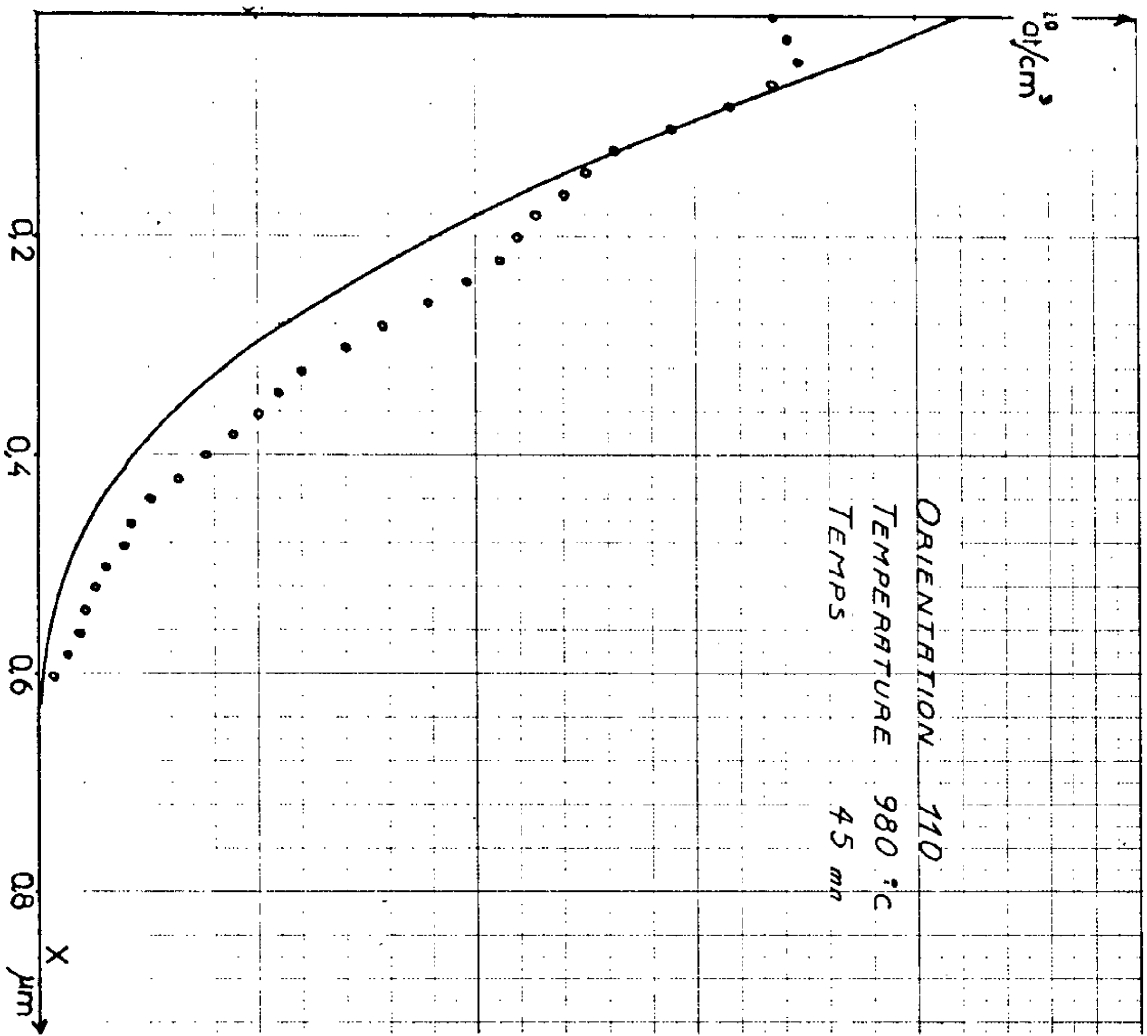


Figure 6-6-g

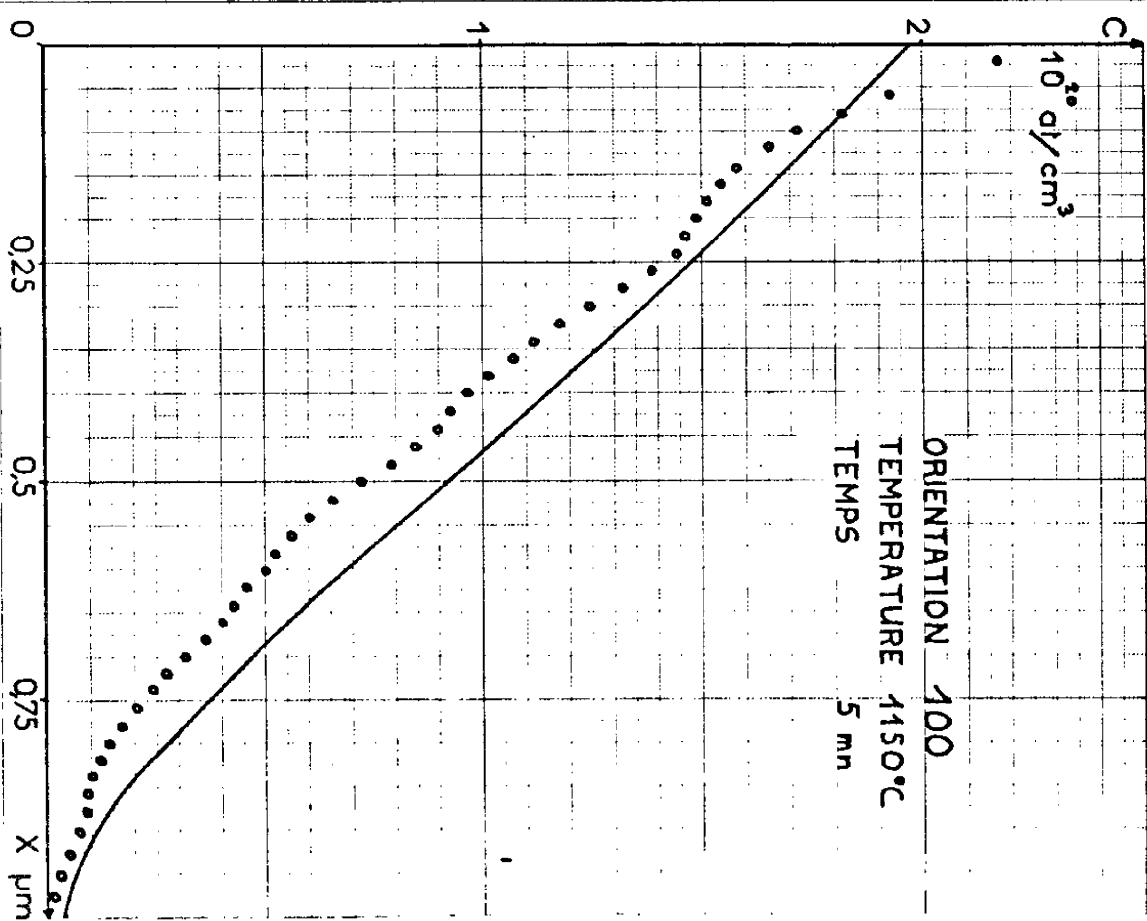


Figure 6-6-h

- nous avons déjà montré l'imprécision inhérente à la détermination des profils de concentration (cf. paragraphe 6-1).

- les coefficients utilisés représentent des "valeurs moyennes" déterminées à partir d'un grand nombre d'échantillons, tandis que les échantillons particuliers qui ont servi à l'étude des profils peuvent correspondre à des extrêmes des dispersions de l'étude générale.

Dans ces conditions, ces résultats montrent que l'on peut prédire de façon raisonnable le comportement d'un échantillon particulier si l'on a caractérisé les différents coefficients d'un lot de silicium et du processus de diffusion associé.



## C H A P I T R E 7

### INTERPRETATION DES RESULTATS

Sur le plan des mécanismes physiques les résultats que nous avons obtenus appellent les remarques suivantes :

a) La condition d'interface (4-21) est un des facteurs prépondérants des processus de diffusion que nous avons étudiés et qui ne peuvent pas être simulés en supposant une concentration  $C(0, t)$  constante à l'interface, durant tout le processus. En effet, dans ce dernier cas il est facile de montrer (cf. paragraphe 4-2-3) que les diagrammes  $I/V(\sqrt{t})$  et  $x_j(\sqrt{t})$  sont des droites passant par l'origine, propriété incompatible avec les résultats expérimentaux que nous avons observés. Pour analyser ce phénomène nous avons porté sur les figures 7-1, les variations de cette concentration  $C(0, t)$  à l'interface en fonction du temps, compte tenu des coefficients que nous avons mesurés ; on observe en particulier que le régime transitoire est relativement long et que  $C(0, t)$  n'atteint la limite  $C_{s1}$  que pour des temps supérieurs à une heure.

L'examen du tableau 6-1 des valeurs de  $C_{s1}$ , concentration des impuretés dans le silicium en équilibre avec la concentration en impuretés dans le gaz porteur, montre que seul ce paramètre est une fonction importante de l'orientation. Compte tenu de la relation (3-49), le seul facteur qui puisse expliquer ces différences est le taux  $s$  de transfert des impuretés à travers la surface, qui est vraisemblablement fonction du nombre d'atomes de silicium présents dans le plan de cette interface.

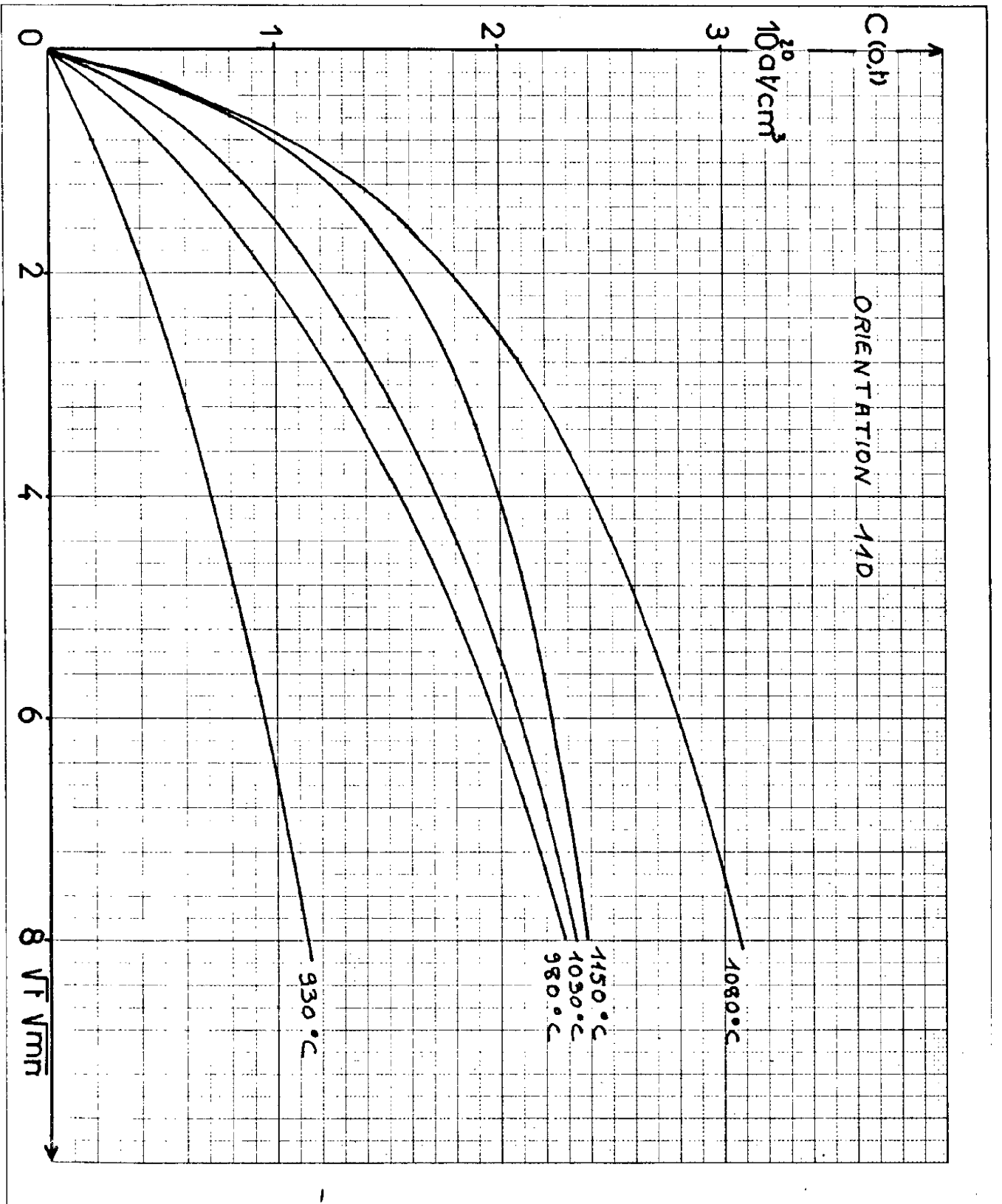


Figure 7-1-a



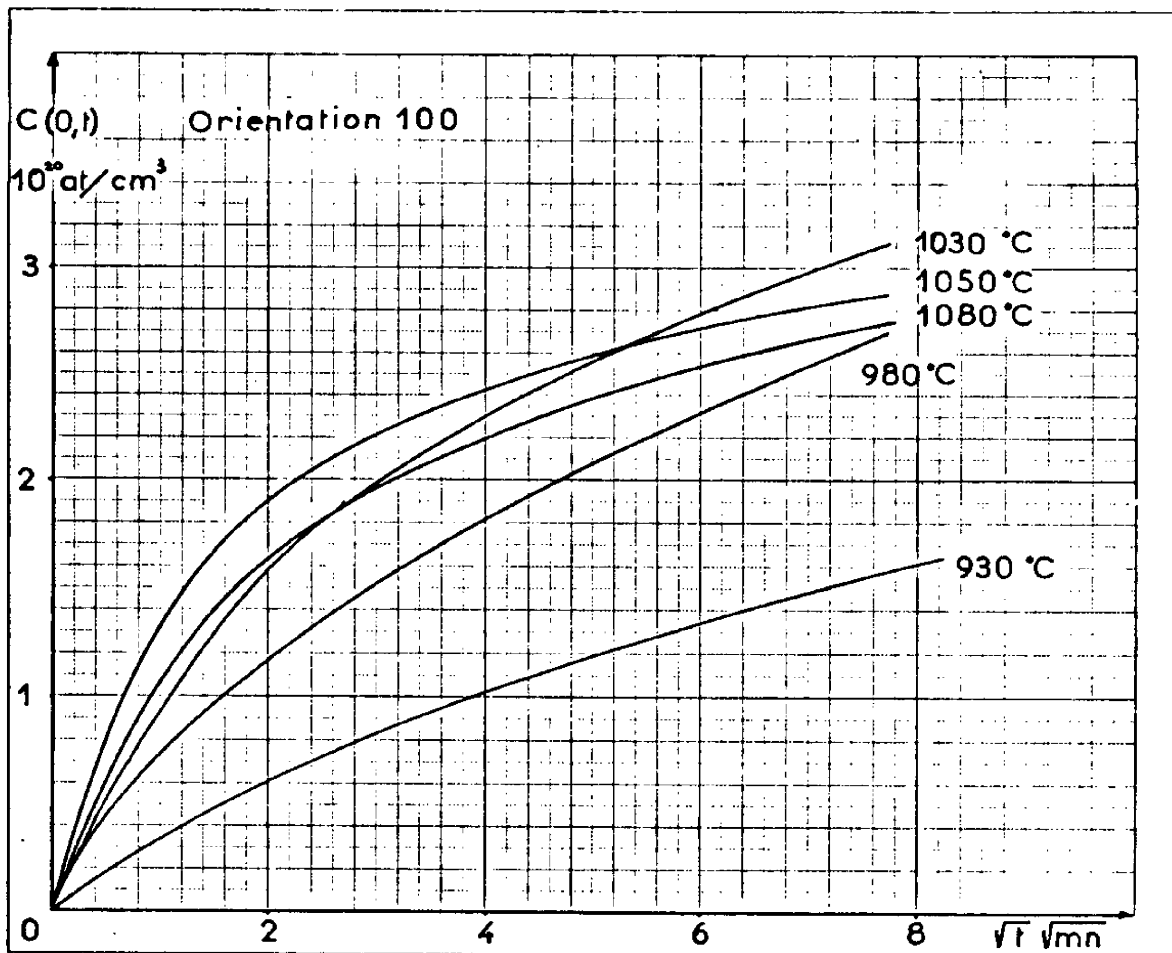


Figure 7.1-b

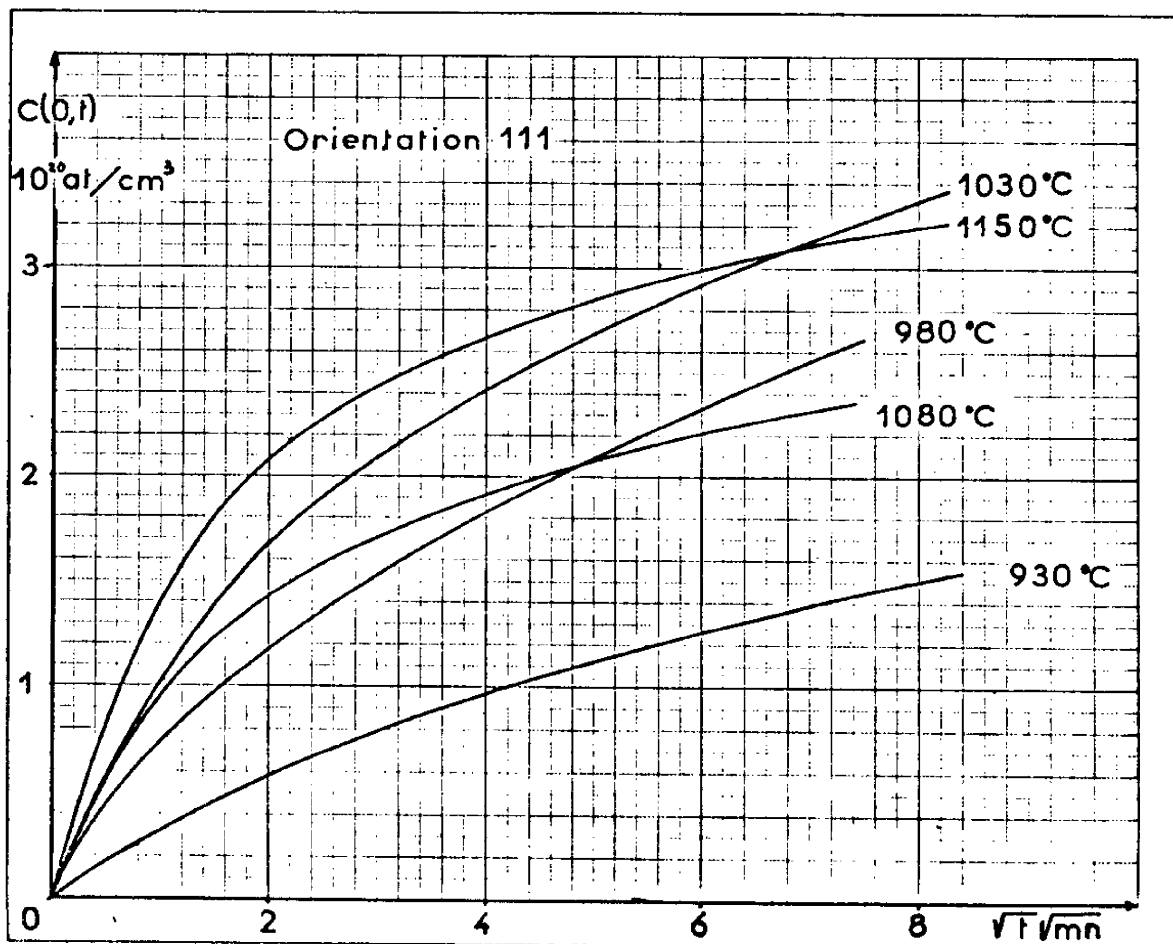


Figure 7.1-c

Température ° C	930	980	1030	1080	1150
Orientation					
110	1,15	1,8	1,35	1,38	1,13
100	1,71	2,29	1,94	1,23	1,27
111	1,51	2,34	1,81	1,04	1,57

Tableau 7-1 - Variation du paramètre  $\frac{\Delta P}{K\sqrt{2\pi m k}}$  lié au four : en  $10^{21} \cdot K^{1/2} \text{ cm}^{-3}$

A partir de la relation (3-49) et des valeurs calculées de  $K$  et  $C_{sl}$  nous avons reporté dans le tableau 7-1 les valeurs du produit  $\frac{\Delta P}{K\sqrt{2\pi m k}}$ . Ce tableau de valeurs à peu près constantes montre que pour une orientation donnée,  $K$  est directement proportionnelle à la pression de vapeur partielle régnant dans le tube laboratoire. Aux variations du taux  $s$  près et compte tenu des valeurs de  $K$  nous pouvons vérifier que les variations relatives du produit  $s p$  sont identiques à celles de  $P$  données par la figure 1-2.

Enfin, pour ce qui est de la vitesse d'évaporation  $K$ , la théorie simple développée par Miller et Smits [44] en supposant que la barrière de potentiel à l'interface est égale à la barrière de potentiel entre deux sites voisins du cristal de silicium, prévoit que la relation  $K = D/d$ ,  $d$  étant la distance inter -

atomique, doit être satisfaite. Les valeurs des coefficients  $K$  et  $D_T$  que nous avons trouvées ne vérifient pas cette relation puisque leurs énergies d'activation présentent un écart de 0,2 eV et que d'autre part  $K/D_T$  est de l'ordre de  $2 \cdot 10^4$ , soit environ  $10^3$  fois l'espace interatomique du silicium. Il semble donc que l'hypothèse de l'égalité des barrières de potentiel à la surface et à l'intérieur du cristal doit être remise en cause.

b) Si l'on considère les courbes des variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration telles qu'elles sont représentées sur la figure 6-1 il est possible de les simuler soit au moyen de la relation (3-26) qui ne tient pas compte des effets du champ électrique interne, soit au moyen de la relation (6-3) qui en tient compte. A condition de choisir correctement les coefficients  $D_T$  et  $\beta$  on obtiendra des résultats sensiblement identiques étant donné que nous n'avons pu déterminer ces courbes que dans la région des concentrations supérieures à  $n_1$ . A partir de ces courbes il est donc impossible de mettre en évidence l'influence du champ électrique interne.

Par contre si l'on considère les parties rectilignes du diagramme  $x_j(\sqrt{t})$ , on doit obtenir, par application de la relation (4-48) un coefficient  $D_T$  soit voisin de  $D^*(n_1)$  si l'influence du champ électrique est négligeable soit voisin de  $D^*(n_1)/1,5$  lorsque celui-ci intervient. Les résultats que nous avons obtenus correspondent à ce second cas et seul l'emploi de la relation (6-3) nous a permis d'obtenir des résultats cohérents.

c) Outre l'influence du champ électrique interne, la relation (6-3), que nous avons dû adopter pour le coefficient de diffusion afin de rendre compte de nos résultats expérimentaux, indique (cf. paragraphe 3-2) que le mécanisme prépondérant de diffusion est vraisemblablement l'action de défauts ionisés possédant un niveau d'énergie dans la bande interdite.

Pour un tel mécanisme et quel que soit le type de défaut il a été proposé [27] pour le coefficient de diffusion l'expression suivante :

$$D_T = f_d V_\infty g_d d^2 \Gamma \exp - \frac{E_d^m + E_d^f}{k T}$$

où

$f_d$  est le facteur de corrélation

$V_\infty$  concentration en défauts extrapolée pour  $T \rightarrow \infty$

$g_d$  facteur géométrique lié à la structure du réseau cristallin et au type de défauts

$d$  longueur du saut élémentaire

$\Gamma$  fréquence de Debye du cristal

$E_d^m$  énergie de migration du type de défauts

$E_d^f$  énergie de formation du type de défauts

Défauts	$E_d^f$ ev théorie	$E_d^m$ ev		énergie de liaison	énergie d'activation
		théorie	exp		
Lacune	2,78		0,33		3,11
	2,35		0,33		2,68
	2,13	1,09			3,22
	2,32	1,06			3,38
Bilacune	de 3,4		1,3	$\geq 1,6$ ev	de 4,7
	à 4,7				à 6
Interstitial	1,09	0,51 0 - 0,22			1,6

Tableau 7-2 - Energies d'activation associées à différents types de défauts ponctuels

Le tableau 7-2 donne une synthèse des différentes énergies d'activation associées aux différents types de défauts ponctuels qu'il est possible de trouver dans la littérature. La valeur 2,81 eV que nous avons trouvée est comprise entre l'énergie d'activation totale des défauts interstitiels et celle des lacunes simples. Ce résultat est donc cohérent avec ceux trouvés précédemment, il semble même que le phénomène prépondérant soit le fait des lacunes.

Par ailleurs, en toute rigueur, l'énergie d'activation du coefficient  $\beta$  devrait permettre de déterminer le niveau d'énergie du défaut responsable du processus de diffusion. En fait, dans la gamme de température explorée, l'absence de toutes données expérimentales sur la largeur de gap du silicium ainsi que sur la position du niveau d'énergie de défaut, ne nous a pas permis d'effectuer une analyse quantitative.

d) Une dernière remarque concernant la détermination des paramètres de l'équation de diffusion dans l'hypothèse où le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration va nous permettre de montrer les erreurs introduites par une telle hypothèse. Dans ces conditions, nous avons montré au paragraphe 4-4-3 que les seules mesures de profondeur de jonction et de résistance de couche sont nécessaires à la détermination complète des paramètres  $D^*$ ,  $K$  et  $C_{sl}$ .

Les valeurs du coefficient de diffusion, déterminées pour les cinq températures étudiées sont regroupées sur la figure 7-2. Ses variations en fonction de la température obéissent à la loi

$$D^* = 6,5 \cdot 10^{-3} \exp - \frac{2,8}{kT}$$

$kT$  en eV

$D^*$  en  $\text{cm}^2/\text{sec}$

Température ° C	$P \times j_2$ $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$	$P \text{ l/V}$ $^{-1} \text{ s}^{-1/2}$	mn
1150	0,917	$0,284 \cdot 10^{-1}$	1,45
1080	0,54	$0,183 \cdot 10^{-1}$	1,75
1030	0,285	$0,86 \cdot 10^{-2}$	2,25
980	0,1181	$0,485 \cdot 10^{-2}$	4
930	0,103	$0,161 \cdot 10^{-2}$	10

Tableau 7-3 - Orientation (110)

T° C	1150	1080	1030	980	930
$\text{cm}^{-1}$ g	$0,91 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^4$	$1,97 \cdot 10^4$	$2,34 \cdot 10^4$	$2,41 \cdot 10^4$
$\text{cm}^{-3}$ $C_{sl}$	$7 \cdot 10^{20}$	$7,9 \cdot 10^{20}$	$5,8 \cdot 10^{20}$	$4,76 \cdot 10^{20}$	$3,10 \cdot 10^{20}$

Tableau 7-4 - Valeurs de g et  $C_{sl}$  en fonction de T pour l'orientation (110)

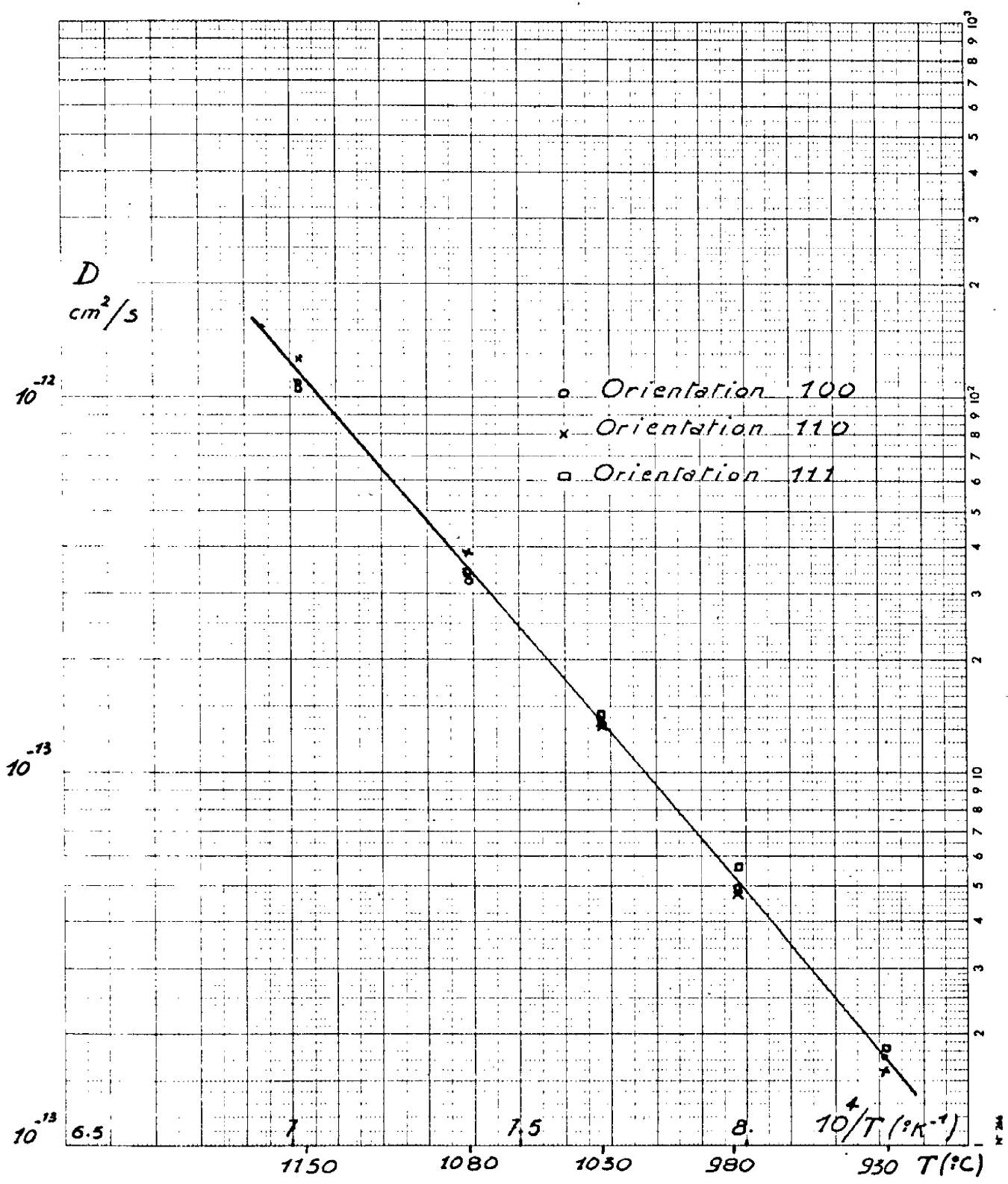


Figure 7-2

Pour les pastilles d'orientation (110) par exemple, il a été possible, dans l'hypothèse où le régime asymptotique est atteint et à partir des relations (4-11) et (4-12) et des mesures  $\bar{C}$  et  $P_I/V$  données dans le tableau 7-3, de calculer  $g$  et  $C_{s1}$ . Les valeurs de ces deux paramètres sont consignées dans le tableau 7-4. Des valeurs de  $g$  ainsi calculées nous avons déduit le paramètre d'interface  $K$  (figure 6-5).

Les variations de la concentration en surface  $C(0, t)$  d'une part calculées au moyen de la relation (4-16) et des mesures  $\bar{C}$  et  $P_I/V$  et d'autre part déterminées expérimentalement sont données sur la figure 7-3.

La comparaison des résultats obtenus lors de l'identification complète des paramètres dans le cas général et dans l'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant montre que :

- les valeurs du coefficient de diffusion purement thermique obtenues dans les deux cas sont les mêmes.
- en ce qui concerne le paramètre d'interface  $K$ , les valeurs obtenues se différencient nettement (facteur 2 à 10). L'écart augmente avec la température.
- pour les concentrations en surface  $C(0, t)$  on trouve également des écarts compris entre 30 et 250%. Les mêmes erreurs sont constatées sur les valeurs de  $C_{s1}$ . Remarquons qu'ici aussi les écarts augmentent avec la température.

De ce qui précède nous pouvons déduire, pour les basse concentrations en surface,  $\leq 10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>, c'est-à-dire pour des températures inférieures ou égales à 900°C, que l'allure générale des profils de diffusion est une fonction d'erreur complémentaire : dans ce cas les écarts sont au maximum de 30%.

Quelle que soit la température, pour des concentrations inférieures à la concentration intrinsèque, le coefficient de diffusion donné par la relation (6-3) tend vers  $D_T$ . Nous avons vu que, dans l'hypothèse où le coefficient de diffusion



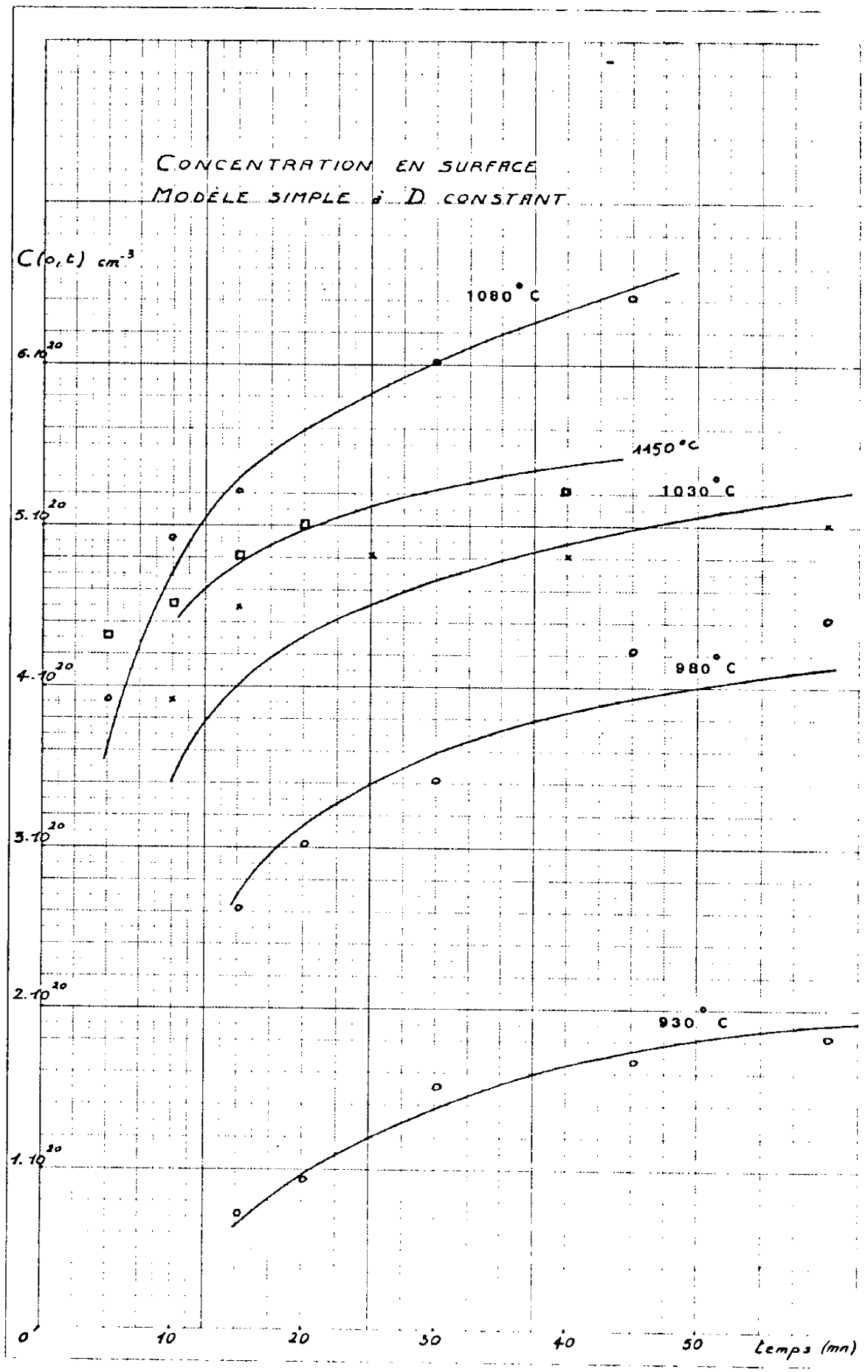


Figure 7-3

est indépendant de la concentration, celui-ci, déterminé à partir des mesures de  $R_{\square}$  et  $x_j$  est alors voisin de  $D_T$ . En conséquence nous pouvons considérer qu'en deça de la concentration intrinsèque les profils de diffusion déterminés en supposant  $D^*$  constant se confondent avec les profils réels.



Dans cette dernière partie, après avoir précisé les conditions d'utilisation du dispositif expérimental décrit dans la première partie, nous avons exposé l'ensemble des résultats de notre étude expérimentale.

Du point de vue modélisation, nous avons rendu compte de façon satisfaisante des variations des résistances de couche et des profondeurs de jonction en fonction du temps de diffusion, ainsi que des profils de résistance de couche et de concentration, en intégrant la loi de diffusion et en lui associant un coefficient de diffusion de la forme

$$D^* = D_T \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + (2r_0/k)^2}} \right] \left[ \frac{1 + \beta C/m_0}{1 + \beta} \right]$$

tenant compte des effets du champ électrique interne et une condition à l'interface silicium-gaz porteur de la forme

$$D^* \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = R [C(0, t) - C_0]$$

Sur le plan des mécanismes physiques, nous avons justifié par comparaison des propriétés des différents modèles théoriques et des résultats expérimentaux, qu'il était nécessaire de prendre en compte les effets du champ électrique interne et un transfert hors équilibre entre le gaz porteur et la surface du silicium :

- nous avons discuté du mécanisme de diffusion qui est vraisemblablement dû à un transfert par lacunes ;

- nous avons mis en évidence que le taux de transfert des impuretés à l'interface est le seul paramètre qui soit affecté de façon prépondérante par l'orientation cristalline de la surface du silicium.



## CONCLUSION



Dans ce mémoire, consacré aux mécanismes de diffusion les plus simples, c'est-à-dire les prédépôts de bore dans le silicium, nous avons tout d'abord rapidement décrit les moyens expérimentaux que nous avons utilisés tant au point de vue de la technique de diffusion elle-même que de la caractérisation des couches diffusées obtenues : profondeur de jonction, résistance de couche, profil de résistance de couche.

Dans une seconde partie, après avoir brièvement analysé les mécanismes physiques responsables de la diffusion des atomes de bore dans le silicium, nous avons étudié les solutions de l'équation de diffusion, décrit une méthode d'intégration numérique de celle-ci dans le cas plus général et proposé une méthode d'identification des paramètres qu'elle comporte à partir d'un ensemble de résultats expérimentaux.

Enfin, dans une troisième partie, sur la base de l'étude expérimentale que nous avons effectuée, nous avons montré qu'il était possible de prévoir théoriquement - malgré les dispersions inhérentes à ce type de phénomène - les propriétés des couches diffusées à condition d'avoir identifié par une étude expérimentale préalable les paramètres relatifs au lot de silicium utilisé ainsi que les conditions de pressions partielles d'impuretés régnant dans le tube laboratoire.

Du point de vue des mécanismes physiques nous avons indiqué les méthodes proposées pour mettre en évidence l'existence de non équilibre à l'interface silicium-gaz porteur et les effets du champ électrique interne dû aux impuretés ionisées.

En conclusion, malgré ces limites : hypothèse d'unidimensionalité, analyse électrique des profils de concentration, les résultats de notre travail, à la fois sur le plan de la modélisation et sur celui de la caractérisation des différents paramètres du silicium et de leurs variations en fonction de la tem-

pérature, nous semblent constituer la base et apporter les outils nécessaires à une étude plus large des phénomènes de redistribution d'impuretés ou encore de diffusion solide-solide nécessaire à l'étude des corrélations entre les propriétés électriques des composants et leurs conditions d'élaboration.



## B I B L I O G R A P H I E

---

- 1 B. Mc DONALD and A. GOETZBERGER  
Measurement of the depth of diffused layers in silicon  
by the grooving method.  
J. Electrochem. Soc. , 109, p. 441, 1962
- 2 YASUO TARUI  
Method for measuring the resistivity of high-impurity  
silicon.  
Electronics and Communications in Japan, 46, n° 1  
p. 46, 1963.
- 3 M. A. LOGAN  
An A. C. Bridge for semiconductor resistivity measure-  
ments using a four-Point Probe.  
Bell Syst. tech. J. , 40, n° 3, p. 885, 1961
- 4 L. B. VALDES  
Effects of electrode spacing on the equivalent base  
resistance of Point-contact transistors.  
Proc. IRE, 40, n° 11 , p. 1429, 1952
- 5 F. M. SMITS  
Measurement of sheet resistivities with the four-Point  
Probe.  
Bell. Syst. tech. J. , 37, n° 3, p. 711, 1958
- 6 M. A. LOGAN  
Sheet resistivity measurements on rectangular surfaces  
general solutions for four -Point conversion factors.  
Bell syst. tech. J. , XLVI, n° 10, p. 2277, 1967
- 7 L. B. VALDES  
Resistivity measurements on Germanium for transistors  
Proc. IRE, 42, n° 2, p. 420, 1954
- 8 ARTHUR UHLIR - J. R.  
The potentials of Infinite Systems of sources and  
numerical solutions of problems in semiconductors  
engineering  
Bell syst. tech. J. , 34, n° 1 , p. 105, 1954

- 9 Lydon J. SWARTZENDRUBER  
Calculations for comparing two-point and four-point probe resistivity measurements on rectangular bar-shaped semiconductor samples.  
National bureau of standards, technical note 241, 1964.
- 10 Alvin H. TONG and Andrew DLIPNOCK  
The two-level effect in sheet resistance measurements made with a four point.  
J. Electrochem. Soc., p. 390, February 1971.
- 11 H. FRANK  
Influence of damaged surface layer on resistivity and mobility of thin semiconductor sheet.  
Solid State Electron., 9, p. 609, 1966.
- 12 Eileen TANNENBAUM  
Detailed analysis of thin phosphorus diffused layers in p type silicon.  
Solid State Electron., 2, p. 123, 1961.
- 13 C.S. FULLER and J. A. DITZENBERGER  
Diffusion of donor and acceptor elements in silicon  
J. Appl. Phys., 27, n° 5, p. 544, 1956.
- 14 Gerhard BACKENTOSS  
Evaluation of the surface concentration of diffused layers in silicon.  
Bell syst. tech. J., 37, n° 3, p. -99, 1958.
- 15 J. IRVIN  
Resistivity of bulk silicon and diffused layers in silicon.  
Bell syst. tech. J., 41, n° 410, p. 387, 1962.
- 16 D. M. CAUGHEY and R. E. THOMAS  
Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field.  
Proc. IEEE, p. 2192, December 1967.
- 17 R. A. EVANS and DONOVAN  
Alternative relationship for converting incremental sheet resistivity measurement into profiles of impurity concentration.  
Solid State Electron., 10, p. 155, 1966.

- 18 K. M. BUSEN and R. LINZEY  
Removal of thin layers of n-type silicon by anodic oxydation.  
Trans. Met. Soc. AIME, 236, p. 306, 1966.
- 19 M. CROSET  
La silice agent de passivation des éléments semiconducteurs en silicium.  
Onde Electrique, t. XLVI, n° 470, p. 590, 1966.
- 20 T. J. PARKER  
Diffusion in silicon I Effect of dislocation motion on the diffusion coefficients of boron and phosphorus in silicon.  
J. Appl. Phys., 38, n° 9, p. 3475, 1967.
- 21 T. J. PARKER  
Diffusion in silicon II. Enhanced diffusion of phosphorus in silicon.  
J. Appl. Phys., 38, n° 9, p. 3475, 1967.
- 22 T. J. PARKER  
Diffusion in silicon III. Generation of excess vacancies at climbing diffusion - induced dislocations and dislocation enhanced diffusion in (001) crystals.  
J. Appl. Phys., 39, n° 4, p. 2043, 1968.
- 23 S. M. HU and T. Y. YEH  
Approximate theory of emitter push effect.  
J. Appl. Phys., 40, n° 11, p. 4615, 1969.
- 24 S. M. HU  
Comments in diffusion in silicon I, III and generation of excess vacancies by motions of diffused-induced dislocations.  
J. Appl. Phys., 40, p. 4684, 1969.
- 25 A. H. MARSHAK  
Synthesis of general impurity by solid state diffusion.  
University of Arizona, Ph. D, 1969, Physics Solid State.
- 26 J. M. FAIRFIELD - B. J. MASTERS  
Self diffusion in intrinsic and extrinsic silicon.  
J. Appl. Phys., 38, n° 8, p. 3148, 1967.

- 27 R. A. SWALIN  
Model for solute diffusion in crystals with diamond structure.  
J. Appl. Phys., 29, n° 4, p. 670, 1958.
- 28 M. F. MILLEA  
The effect of heavy doping on the diffusion of impurities in silicon.  
J. Phys. Chem. Solids, 27, p. 315, 1966.
- 29 W. SHOCKLEY and J. L. MOLL  
Phys. Rev., 119, p. 1480, 1960.
- 30 D. KENDALL  
Semiconductor silicon.  
Edité par R. HBERECHT et E. L. KERN  
The Electrochemical Society, N. Y. 1969.
- 31 N. D. THAI  
Anomalous diffusion in semiconductors. A quantitative analysis.  
Solid State Electron., 13, p. 165, 1970.
- 32 QUEISSER  
Slip patterns on boron doped silicon surfaces.  
J. Appl. Phys., 32, n° 9, p. 1779, 1961.
- 33 PRUSSIN  
Generation and distribution of dislocations by solute diffusion.  
J. Appl. Phys., 32, n° 10, p. 1876, 1961.
- 34 SCHWUTTKE - QUEISSER  
X ray observations of diffusion induced dislocations in silicon.  
J. Appl. Phys., 33, n° 4, p. 1540, 1962.
- 35 G. SAADA  
Acta met., 8, p. 200, 1960  
Acta met., 8, p. 841, 1960  
Acta met., 9, p. 166, 1961.
- 36 N. M. BORDINA - A. M. VASIL'EV - D. A. POPOV  
Influence of an internal field on diffusion in semiconductors.  
Soviets Physics Solid State, 8, n° 7, p. 1791.

- 37 V. V. VAS'KIN - V. A. USKOV - M. Ya. SHIROBOKOV.  
Effect of the internal electric field on the diffusion of impurities  
in semiconductors.  
Soviets Physics. Solid State, 7, n° 11, p. 2703, 1966.
- 38 D. SHAW - A. L. J. WELLS  
The effect of the internal electric field on ionised impurities  
diffusion in semiconductors.  
Brit. J. Appl. Phys., 17, p. 999, 1966
- 39 V. V. VAS'KIN - V. S. METRIKIN - V. A. USKOV - M. Ya.  
M. Ya. SHIROBOKOV  
Effect of an internal electric field on simultaneous diffusion of  
impurities in semiconductors.  
Soviet Physics. Solid State, 8, n° 12, 2779, 1967.
- 40 T. KLEIN and J. R. A. BEALE  
Simultaneous diffusion of oppositely charged impurities in  
semiconductors.  
Solid State Electron., 9, p. 59, 1966.
- 41 D. P. KENNEDY  
On the ambipolar diffusion of impurities into silicon.  
Proc. IEEE, vol. 57, n° 6, p. 1202, 1969.
- 42 P. E. BAKEMAN - J. M. BORREGO  
The theory of anomalous diffusion in solid near diffusant saturation  
concentration.  
Example - Phosphorus in silicon.  
J. Electrochem. Soc. Solid State Sciences, 117, n° 5, p. 688, 1970.
- 43 F. M. SMITH and R. C. MILLER  
Rate limitation at the surface for impurities diffusion in semiconduc-  
tors.  
Phys. Review, 104, n° 5, p. 1242, 1956.
- 44 R. C. MILLER and F. M. SMITH  
Phys. Review, 107, n° 1, p. 65, 1957.

- 45 G. RATCLIFF  
Diffusion dans les semiconducteurs par entraînement d'une impureté en phase gazeuse.  
Onde Electrique, n° 480-481, p. 402, 1967.
- 46 H.S. CARSLAW - J.C. JEAGER  
Conduction of heat in solids.  
Second Edition, Oxford, at the Clarendon Press
- 47 J. CRANK  
The mathematics of diffusion.  
Oxford at the Clarendon Press
- 48 A.S. GROVE  
Physique et technologie des dispositifs à semiconducteurs.  
Dunod, Paris 1971.
- 49 J. R. PHILIP  
Numerical solution of equations of the diffusion type with diffusivity concentration dependant.  
Trans. Faraday Soc., 51, p. 885, 1955.
- 50 T.C. CHAN and C.C. MAI  
Diffusion of boron, phosphorous, arsenic and antimony into (100) and (111) silicon slices.  
Proc. IEEE, p. 788, 1970.
- 51 W.G. ALLEN and K. V. ANAND  
Orientation dependance of the diffusion of boron in silicon  
Solid State Electron, 14, p. 397, 1971.
- 52 K.E. BEAN and P.S. GLEIM  
The influence of crystal orientation on silicon semiconductors processing.  
Proc. IEEE, p. 1469, Septembre 1969.

<u>Table des Matières</u>	<u>Pages</u>
Avant propos	
Introduction	p 3
<u>Première partie : Obtention et caractérisation de couches diffusées</u>	
Introduction	p 5
Chapitre 1 : Processus expérimental de diffusion	p 7
1-1 Dispositif expérimental	p 7
1-2 Source de bore	p 8
1-3 Processus expérimental - paramètres	p 10
Chapitre 2 : Caractérisation des couches diffusées.	p 15
2-1 Mesure des profondeurs de jonction	p 16
2-2 Mesure des résistances de couche	p 18
2-3 Mesure des profils de diffusion	p 23
2-3-1 Principe de la méthode	p 24
2-3-2 Oxydation anodique	p 27
a : Montage expérimental	p 28
b : Régime d'oxydation	p 30
 <u>Deuxième partie : La diffusion des impuretés</u>	 p 33
Introduction	p 35
Chapitre 3 : Les mécanismes de diffusion	p 37
3-1 Diffusion dans un cristal parfait - loi de FICK	p 39
3-2 Diffusion par défauts ponctuels ionisés	p 43
3-3 Diffusion par dislocation	p 45
3-4 Effet du champ électrique interne	p 46
3-5 Théorie de Bakeman et Borrego	p 47
3-6 Conditions d'interface gaz-silicium	p 49
3-7 Conclusion	p 52

Chapitre 4 : Résolution de l'équation de diffusion	p 55
4-1 Cas d'un coefficient de diffusion constant	p 55
4-1-1 Solution de l'équation	p 56
4-1-2 Résistance de couche et concentration en surface	p 58
4-1-3 Identification des paramètres	p 60
4-2 Cas général	p 61
4-2-1 Méthode de résolution	p 62
4-2-2 Identification du coefficient de diffusion	p 67
4-2-3 Résistance de couche - profondeur de jonction	p 68
4-2-4 Identification des paramètres du modèle	p 69
Conclusion de la 2ème partie	p 70
<u>Troisième partie : Etude expérimentale</u>	p 71
Introduction	p 73
Chapitre 5 : Résultats expérimentaux	p 75
5-1 Processus expérimental	p 75
5-2 Résultats expérimentaux	p 81
Chapitre 6: Analyse des résultats	p 95
6-1 Coefficient de diffusion	p 95
6-2 Identification des paramètres	p 99
Chapitre 7 : Interprétation des résultats	p 113
Conclusion de la 3ème partie	p 124
Conclusion	p 127
Bibliographie	p 131
Table des matières	p 137