HAL open science

Influence de l'implantation du carbone sur le dopage au phosphore des transistors bipolaires

Paul Dumas

To cite this version:

Paul Dumas. Influence de l'implantation du carbone sur le dopage au phosphore des transistors bipolaires. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMR006 . tel-03615976

HAL Id: tel-03615976

https://theses.hal.science/tel-03615976v1

Submitted on 22 Mar 2022

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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Influence de l'implantation du carbone sur le dopage au phosphore des transistors bipolaires

Présentée et soutenue par
PAUL DUMAS

Thèse soutenue le 25/02/2022 devant le jury composé de		
MME MARIE-FRANCE BARTHE	DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS ORLEANS	Rapporteur du jury
M. KHALID HOUMMADA	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Aix-Marseille Université	Rapporteur du jury
M. SEBASTIEN DUGUAY	MAITRE DE CONFERENCES, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. ALEXIS GAUTHIER	,	Membre du jury
MME ISABELLE MOUTON	, Commissariat à l'Energie Atomique	Membre du jury
M. DIDIER BLAVETTE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par DIDIER BLAVETTE, GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

ED 591 PSIME

GPM Groupe de Physique des Matériaux

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Didier Blavette, et mon encadrant au sein du GPM de Rouen, Sébastien Duguay. Je suis heureux que notre collaboration n'ait pas piqué du nez, malgré l'éloignement et la pandémie. Oui, nous nous sommes davantage vus par écrans interposés qu'en face à face, mais je me souviendrai surtout des quelques semaines passées dans le froid normand. Merci Didier de m'avoir inculqué un peu de ton savoir sur la thermodynamique et la diffusion. Merci Sébastien pour les nombreuses pointes que tu as préparées et analysées en mon absence.

Mes remerciements vont aussi à l'équipe « Process Integration » du site de STMicroelectronics Crolles. Merci Alexis, Edoardo, et Pascal pour m'avoir transmis vos connaissances sur les transistors bipolaires. Alexis, merci de m'avoir encadré au cours de cette dernière année de thèse et d'avoir cru, depuis le début, au potentiel du carbone. Je te souhaite plein de réussite dans la suite de ton parcours chez ST. Merci Victor, Wafaa, Aude, Thomas pour les « jeudis » passés en votre compagnie, aussi bien au travail qu'en dehors.

Enfin, je souhaite remercier l'atelier « Implantation » avec qui j'ai fait mes débuts à ST. Je me souviendrai bien évidemment des « weeklys » le vendredi soir au Belledonne. Tant de bons moments passés avec vous, Anick, Cédric, Fernando, Arnaud, Renaud, Fanny, Julien. Merci d'avoir répondu à mes questions farfelues, et d'avoir passé mes recettes sans broncher ! Fanny, on a commencé ensemble et on va finir ensemble… Tu as été une encadrante très agréable à côtoyer. Je te souhaite plein de bonheur dans ton nouveau travail. Julien, c'est avec toi que tout a commencé. Cette thèse a été une formidable aventure et tu y es pour beaucoup. Merci pour tout ce que tu m'as apporté.

Sommaire

Introduction 1

I. Généralités sur le silicium et contexte industriel 3

1. Le silicium 3

a. Cristallographie et défauts ponctuels 3

b. Dopage du silicium et conductivité 4

2. Diffusion des dopants et limites du dopage dans le silicium 7

a. Diffusion des dopants 7

b. Autour de la limite de solubilité des dopants 11

3. Le carbone dans le silicium 13

a. Coefficient de diffusion et limite de solubilité 13

b. Effet sur la diffusion des dopants 15

4. Les transistors bipolaires 18

a. Généralités et expressions des courants 18

b. Facteurs de mérites 20

c. Transistor à hétérojonction et collecteur implanté 22

5. Conclusion 25

Références chapitre I. 26

II. Le dopage du silicium par implantation au phosphore : conséquences des défauts produits et modélisation 29

1. Généralités sur l'implantation ionique 29

a. Fonctionnement d'un implanteur 29

b. Le profil de concentration 31

c. La résistance de feuille 33

2. Problématiques intrinsèques à l'implantation au phosphore et caractérisation 37

a. Sursaturation en auto-interstitiels 37

b. Diffusion transitoire accélérée et désactivation du phosphore 40

c. Apport de la Sonde Atomique Tomographique 44

3. Modélisation de la maturation des défauts produits par implantation 47
a. Endommagement induit par l'implantation 47
b. Cinétique de croissance des défauts étendus 49
4. Conclusion 53
Références chapitre II. 54

III. Caractérisation à l'échelle nanométrique de la distribution spatiale du phosphore et du carbone 57
1. Caractérisation par SIMS et MET 57
a. Conditions expérimentales 57
b. Amorphisation et défauts étendus 59
c. Profils de concentration des espèces implantées 60
d. Origine de l'accumulation de carbone 61
2. Caractérisation par Sonde Atomique Tomographique 63
a. Spectre de masse 63
b. Distribution spatiale du phosphore et du carbone 65
c. Profils de concentration 67
3. Amélioration de la quantification du carbone par sonde atomique tomographique 69
a. Identification des sources de perte 69
b. Description de l'expérience et régions d'intérêt 70
c. Effet du champ électrique sur le spectre de masse 71
d. Dénombrement des ions moléculaires 73
e. Profil de concentration de carbone 75
f. Mesure de la composition des amas 77
4. Conclusion 79
Références chapitre III. 80

IV. Influence des paramètres d'implantation sur la redistribution des impuretés : interprétation et modélisation 83
1. Implantation du carbone à froid (-100 °C) 83
a. Caractérisation des propriétés à l'échelle nanométrique 84
b. Interprétation du profil de carbone 87
c. Modélisation de la diffusion du carbone 89

d. Conditions initiales et aux limites 91
e. Résultats de simulation 93
2. Implantation du carbone à énergie réduite 97
a. Caractérisation des propriétés à l'échelle nanométrique.....97
b. Le phosphore est-il activé ? 99
c. Interprétation sur l'origine de l'accumulation de phosphore dans la zone recristallisée ...101
d. Modélisation de la diffusion du phosphore 103
e. Résultats de simulation 105
3. Nouveaux essais d'implantation pour le collecteur des transistors bipolaires 110
a. Etat cristallin du collecteur.....111
b. Profils de concentration 114
c. Propriétés électriques du collecteur 117
4. Conclusion.....120

Références chapitre IV. 121
Conclusion générale.....124
Production scientifique.....127

Introduction

Le dopage est une étape clef de la conception des dispositifs de la microélectronique. L'implantation ionique et l'épitaxie sont les deux procédés les plus utilisés pour introduire avec précision les dopants sur une large gamme de concentrations et de profondeurs. Cependant, les profils de dopage tels qu'introduits peuvent être profondément modifiés sous l'effet de la diffusion induite par les traitements thermiques. Dans le cas particulier de l'implantation ionique dans le silicium, la redistribution de certains dopants comme le phosphore peut être particulièrement prononcée du fait de l'excès en auto-interstitiels généré par l'implantation. La maturation de ces auto-interstitiels peut également conduire à la désactivation partielle des dopants et à la réduction de la mobilité des porteurs de charges.

Dans certains cas, comme pour le dopage des sources/drains des transistors CMOS, l'implantation ionique est réalisée à la toute fin de la fabrication du dispositif pour s'affranchir au maximum de l'effet des traitements thermiques. Cependant, lorsque l'implantation est faite bien plus en amont, les dopants subissent les traitements thermiques des étapes ultérieures. Dans ce cas, une solution pour minimiser la diffusion du phosphore dans le silicium est d'introduire du carbone. Ce dernier a pour effet de capturer les auto-interstitiels par lesquels les dopants diffusent. Les travaux de thèse présentés dans la suite se placent dans le cadre de l'influence du carbone sur le dopage au phosphore obtenu par implantation ionique. Cette implantation est réalisée pour le collecteur de type N des transistors bipolaires à hétérojonction conçus par STMicroelectronics.

Les éléments de base nécessaires à la compréhension du sujet de thèse, telles que la diffusion des dopants et leur précipitation, sont tout d'abord définis. Puis, l'effet du carbone sur la concentration d'auto-interstitiels et la diffusion des dopants est illustré d'exemples. Nous expliquerons le fonctionnement d'un transistor et définirons les facteurs de mérite du collecteur, à savoir la résistance de couche, la tension de claquage et la tension de Early directe. Puis, nous justifierons le choix de la co-implantation ionique du phosphore et du carbone pour le collecteur.

Le second chapitre est dédié aux spécificités intrinsèques à l'implantation. Un lien est fait entre les paramètres du procédé (dose, énergie), le profil de concentration résultant, et la résistance de couche. Nous ferons part des conséquences induites par les défauts d'implantation sur l'activation et la diffusion du phosphore. Les équations relatives à la maturation des défauts d'implantation sont ensuite présentées dans le but de modéliser la diffusion du carbone et du phosphore au cours du recuit post-implantation. Enfin, les

méthodes de caractérisation utilisées pour étudier l'état cristallin du silicium et la distribution spatiale des atomes sont succinctement présentées et illustrées d'exemples.

Dans le troisième chapitre, nous ferons un constat des propriétés électriques initiales du collecteur, en lien avec la distribution spatiale du phosphore et la présence de défauts étendus. L'accent est mis sur ce qui doit être amélioré dans le but de réaliser un collecteur plus performant. Nous insisterons aussi sur la nécessité de générer une amorphisation complète du silicium pour s'affranchir complètement des défauts étendus. Enfin, une étude approfondie de sonde atomique tomographique est menée pour mieux comprendre et quantifier l'influence du carbone sur les auto-interstitiels.

Le premier volet du quatrième chapitre est consacré à la modélisation de la diffusion du carbone et du phosphore en présence de défauts étendus. L'objectif de la modélisation est de conforter notre compréhension des mécanismes atypiques de diffusion, en lien avec la concentration d'auto-interstitiels. Dans le second volet, nous étudierons l'effet des paramètres d'implantation sur les propriétés électriques du collecteur. Nous montrerons que les propriétés de la jonction base/collecteur sont fortement dépendantes de l'énergie d'implantation du carbone.

I. Généralités sur le silicium et contexte industriel

Ce chapitre introduit le contexte scientifique et industriel du travail de thèse. Les notions de base relatives au dopage du silicium (cristallographie, conductivité, diffusion, activation), sont d'abord présentés. Le rôle particulier du carbone sur la diffusion des dopants est ensuite traité. Enfin, le contexte industriel du travail de thèse, autour du collecteur des transistors bipolaires développés par STMicroelectronics, est introduit.

1. Le silicium

Le silicium est un matériau semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique. Il présente trois isotopes naturels : ^{28}Si, ^{29}Si et ^{30}Si, de proportions respectives 92,23 %, 4,67 % et 3,10 %. Dans l'industrie de la microélectronique, le silicium se présente sous la forme de galettes monocristallines (ou *wafers*) de quelques centaines de millimètres de diamètre. Un *wafer* de 300 mm de diamètre est illustré sur la partie gauche de la Figure 1. L'épaisseur d'un *wafer* est de l'ordre du millimètre.

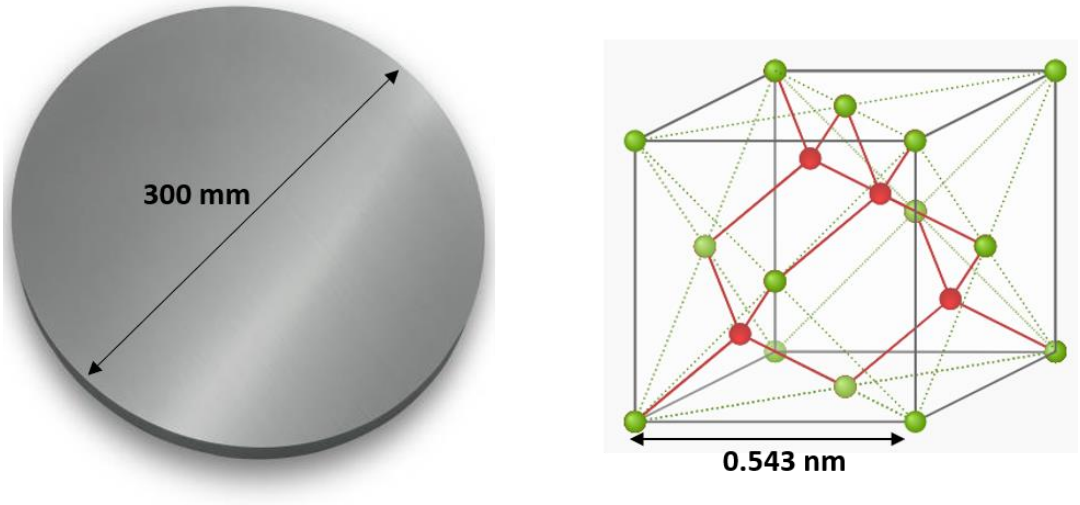

Figure 1. De gauche à droite : galette de silicium monocristallin (ou wafer) utilisée dans l'industrie de la microélectronique et maille primitive de la structure diamant du silicium.

a. Cristallographie et défauts ponctuels

La structure cristalline des *wafers*, dite diamant, est composée de deux réseaux cubiques à faces centrées de paramètre de maille a_{Si} = 0,543 nm (partie droite de la Figure 1).

Les atomes représentés en vert constituent le premier réseau. Ils occupent les sommets et les centres des faces du cube. Les atomes représentés en rouge sont issus du second réseau, qui est décalé d'un vecteur ($\frac{a_{Si}}{4}$; $\frac{a_{Si}}{4}$; $\frac{a_{Si}}{4}$) par rapport au premier. Au total, huit sites atomiques sont compris dans la maille primitive de la structure diamant, soit une densité en atomes égale à $\frac{8}{a_{Si}^3}$ = 5×10^{22} cm^{-3}.

Le silicium monocristallin présente différents types de défauts ponctuels (Figure 2). Une lacune est un site atomique qui ne contient pas d'atome. Un auto-interstitiel est un atome de silicium occupant un interstice de la structure diamant. Une impureté est un atome de nature chimique différente. Elle est de deux types : substitutionnelle ou interstitielle selon si elle occupe un site atomique ou un interstice. Des impuretés telles que l'oxygène sont présentes dans le silicium à hauteur de [10^{-4},10^{-2}] at. % selon la pureté du substrat [Pichler 2012]. Enfin, d'autres impuretés sont introduites intentionnellement afin d'améliorer la conductivité du silicium.

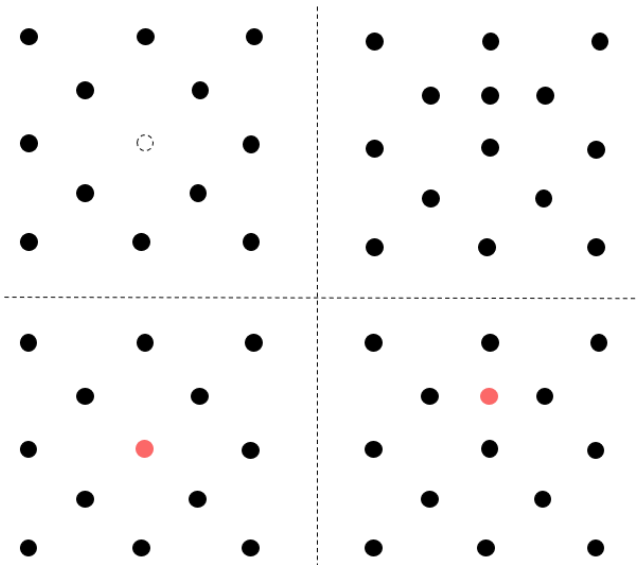

Figure 2. Schéma des différents types de défauts ponctuels. De gauche à droite et de haut en bas : lacune, auto-interstitiel, impureté substitutionnelle et impureté interstitielle.

b. Dopage du silicium et conductivité

Dans le silicium intrinsèque, les concentrations de porteurs de charge sont environ égales à 10^{10} cm^{-3} à température ambiante. Afin de rendre le silicium davantage conducteur, des impuretés appelées dopants sont introduites. On distingue deux types de dopants : les donneurs d'électrons issus de la colonne V du tableau périodique comme le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine (dopants de type N) et les accepteurs d'électrons issus de la colonne III comme le bore et l'indium (dopants de type P).

Dans le silicium, un dopant donne ou accepte un électron uniquement s'il occupe un site de la structure diamant, en tant qu'impureté substitutionnelle. Dans cette configuration, le dopant est dit « activé ». Notons A_S un dopant en position substitutionnelle et e^- un électron. Les dopants de type N s'ionisent positivement en donnant un électron ($A_S \rightarrow A_S^+ + e^-$) tandis que les dopants de type P s'ionisent négativement en acceptant un électron ($A_S + e^- \rightarrow A_S^-$).

Selon son type, tout dopant en position substitutionnelle introduit dans le diagramme de bandes un site donneur d'électron au niveau d'énergie E_D, ou un site accepteur d'électron au niveau d'énergie E_A (Figure 3). Pour un dopage de type N, les électrons introduits sont suffisamment proches de la bande de conduction pour y migrer, et ce dès la température ambiante.

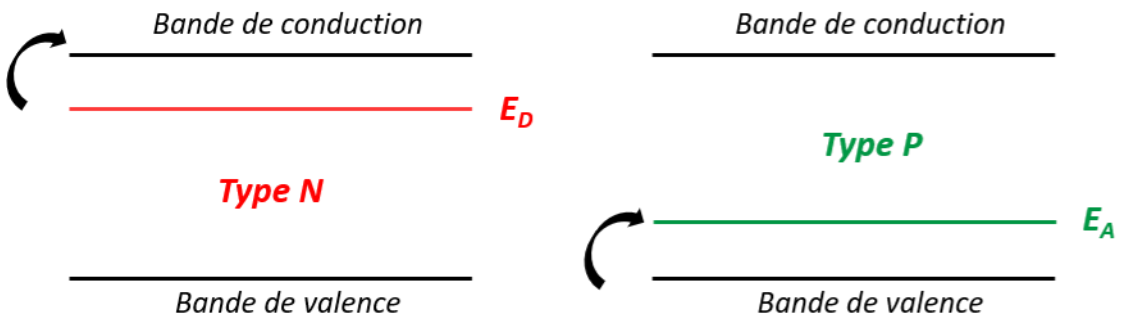

Figure 3. Diagramme de bandes du silicium dopé N (à gauche) et dopé P (à droite).

Parallèlement, pour un dopage type P, les électrons de la bande de valence sont suffisamment proches du niveau d'énergie E_A pour remplir les sites accepteurs de ce niveau. En migrant ainsi, les électrons laissent des « trous d'électrons » dans la bande de valence. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, ces trous se déplacent dans le sens opposé aux électrons de valence. On peut donc considérer que les trous sont mobiles et portent une charge positive e ($1{,}6\times10^{-19}$ C). On parle donc de conduction par électrons dans la bande de conduction et de conduction par trous dans la bande de valence.

Considérons un *wafer* de silicium de type N, dans lequel la concentration de dopants (cm^{-3}) en position substitutionnelle est égale à N_D. Faisons l'hypothèse que $N_D \gg n_i$ où n_i est la concentration de porteurs libres (~ 10^{10} cm^{-3} à 27 °C). La concentration d'électrons dans la bande de conduction est donc égale à $N_D + n_i$ et la conductivité du silicium s'écrit :

$$\sigma_N = e(N_D + n_i)\mu_e \approx eN_D\mu_e \qquad \textbf{Eq. 1}$$

Où μ_e est la mobilité des électrons ($cm^2/V/s$) dans la bande de conduction. À l'inverse, considérons un *wafer* de silicium de type P, dans lequel la concentration de dopants en position substitutionnelle est égale à N_A. Faisons l'hypothèse que cette concentration est bien plus grande que la concentration de porteurs libres, et notons μ_h la mobilité des trous

dans la bande de valence. Si tous les dopants sont ionisés, alors la conductivité du silicium s'écrit :

$$\sigma_P = e(N_A + n_i)\mu_h \approx eN_A\mu_h \qquad \textbf{Eq. 2}$$

La mobilité traduit la facilité avec laquelle les porteurs libres circulent dans le matériau sous l'effet du champ électrique. Sa dépendance avec le dopage est illustrée sur la Figure 4.

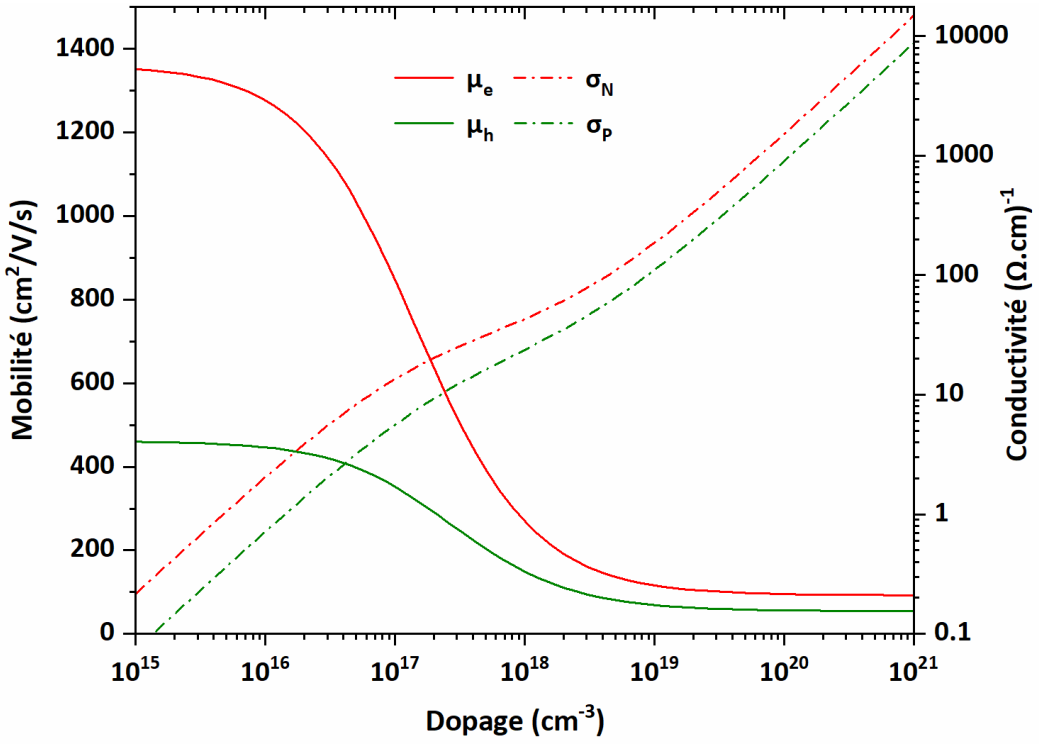

Figure 4. Mobilité et conductivité du silicium en fonction du dopage [Schröder 1998].

La mobilité est en partie gouvernée par les forces d'interactions coulombiennes s'établissant entre les dopants ionisés et les porteurs libres (électrons et trous). Plus le matériau est dopé, plus la fréquence d'interaction entre les dopants et les porteurs libres est grande, et plus la mobilité est faible (Figure 4). Il est à noter que la mobilité des trous est 1,5 à 3 fois plus faible que celle des électrons à dopage donné. Comme vu précédemment, le déplacement des trous est intrinsèquement lié au mouvement des électrons dans la bande de valence. Les électrons de la bande de valence étant plus proches du noyau que ceux de la bande de conduction, ils sont d'avantage liés à ce dernier et donc moins mobiles.

Malgré la diminution de la mobilité, l'augmentation du dopage se traduit bien par une augmentation de la conductivité : multiplier la concentration de dopants par un million revient à augmenter la conductivité du silicium par environ cent-mille (Figure 4). L'augmentation du dopage a cependant des limites comme nous le verrons dans la suite.

2. Diffusion des dopants et limites du dopage dans le silicium

Le silicium monocristallin subit des traitements thermiques (ou recuits) au cours de la fabrication d'un dispositif à semi-conducteur. Naturellement, les dopants diffusent pendant ces recuits. Un desideratum souvent rencontré dans l'industrie de la microélectronique est de maximiser la proportion de dopants ionisés (en position substitutionnelle) tout en limitant leur diffusion.

a. Diffusion des dopants

Considérons un profil de dopants non-uniforme dans la direction x. Au cours des recuits, le profil tend à s'uniformiser sous l'effet de la diffusion. Le flux de dopants à une profondeur donnée est proportionnel au gradient de concentration (loi de Fick) :

$$J_A = -D_A \frac{d[A]}{dx} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

Où $[A]$ est la concentration de dopants (cm^{-3}) à une profondeur donnée et D_A le coefficient de diffusion (cm^2/s) du dopant A. Notamment, le profil s'uniformise d'autant plus vite que D_A est élevé. Le coefficient de diffusion est une grandeur qui suit une loi d'Arrhenius avec la température :

$$D_A = D_A^0 \exp(-\frac{E_A}{k_B T}) \qquad \textbf{Eq. 4}$$

Où D_A^0 est un préfacteur et E_A la barrière énergétique de diffusion du dopant A. La Figure 5 illustre l'évolution du coefficient de diffusion des principaux dopants avec la température. D_A varie de 9 ordres de grandeur pour une gamme de température s'étendant de 700 °C à la température de fusion du silicium (1414 °C). Le phosphore a un coefficient de diffusion 3 à 30 fois plus grand que celui de l'arsenic et de l'antimoine sur la gamme de température étudiée. La différence est moins significative pour les dopants de type P, le bore et l'indium présentant des barrières énergétiques plus proches (3,645 eV et 3,668 eV respectivement).

A l'échelle atomique, les dopants présentés dans la Figure 5 diffusent par l'intermédiaire des défauts ponctuels (lacunes et auto-interstitiels) [Pichler 2012]. Soit A_S un dopant en position substitutionnelle, V une lacune, I un auto-interstitiel, A_i un dopant en

position interstitielle, S_i un atome de silicium de la structure diamant, AI une paire dopant/auto-interstitiel et AV une paire dopant/lacune. Les mécanismes régissant la diffusion de ces dopants sont décrits par les réactions suivantes :

$$A_S + V \leftrightarrows AV$$

$$A_S + I \leftrightarrows AI \qquad \textbf{Réactions 1}$$

$$A_S + I \leftrightarrows A_i + Si$$

Les deux premières réactions traduisent des mécanismes par paires : les complexes AI et AV sont mobiles et migrent un certain temps avant de se dissocier. Le dopant en position substitutionnelle ainsi que le défaut ponctuel sont alors réintroduits à une certaine distance de leur position d'origine. La troisième réaction traduit le mécanisme « kick-out ». L'unique différence avec la seconde réaction est que l'auto-interstitiel vient prendre la place du dopant au lieu de se lier avec ce dernier sous forme d'une paire.

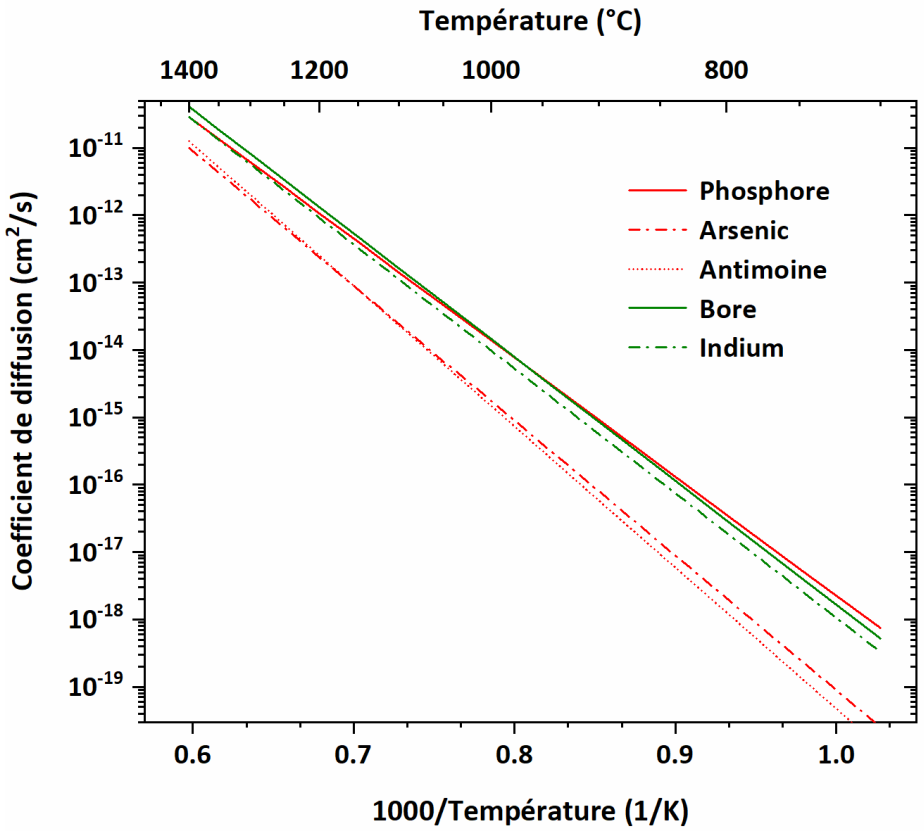

Figure 5. Coefficient de diffusion des principaux dopants de type N (rouge) et de type P (vert) [Pichler 2012].

Par souci d'écriture, nous retiendrons le mécanisme par paires (AI) pour la contribution des auto-interstitiels. Le coefficient de diffusion peut alors s'écrire sous la forme :

$$D_A = D_{AI}^A + D_{AV}^A = D_{AI}\frac{k_{AI}^+[I]}{k_{AI}^-} + D_{AV}\frac{k_{AV}^+[V]}{k_{AV}^-} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

Où D_{AI} et D_{AV} sont les coefficients de diffusion des paires, k_{AI}^+ et k_{AV}^+ les fréquences de couplages ($cm^3.s^{-1}$) entre le dopant substitutionnel et le défaut ponctuel, et k_{AI}^- et k_{AV}^- les fréquences de dissociation des paires (s^{-1}). L'équation Eq. 5 met clairement en évidence la dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis des concentrations de défauts ponctuels. En pratique, les dopants diffusent bien moins vite que les paires car ils doivent attendre l'arrivée d'un défaut ponctuel pour migrer [Cowern 1991, Cowern 2000]. Ainsi, D_A << D_{AX} et donc $k_{AX}^+[X]$ << k_{AX}^- où $X = I$ ou V. Ainsi, nous ferons souvent l'approximation que le temps de migration d'une paire *AX* ($\frac{1}{k_{AX}^-}$) est négligeable devant le temps de formation d'une paire *AX* ($\frac{1}{k_{AX}^+[X]}$). Une autre particularité de la diffusion des dopants est leur migration à longue distance. Par exemple, à 650 °C, une paire bore/auto-interstitiel parcourt une distance projetée de l'ordre de la dizaine de nanomètres avant de se dissocier.

Les lacunes et les auto-interstitiels sont rarement impliqués en proportions similaires dans la diffusion des dopants. On définit le poids relatif de la diffusion assistée par les auto-interstitiels $\emptyset_I = \frac{D_{AI}^A}{D_A}$. $\emptyset_I$ est représenté sur la Figure 6 pour différentes impuretés du silicium à 1100 °C. Parmi les dopants principaux, $\emptyset_I$ est très proche de 1 pour le bore et le phosphore tandis qu'il est quasiment nul pour l'antimoine. Seul l'arsenic diffuse significativement par l'intermédiaire des deux défauts ponctuels ($\emptyset_I$ ~ 0.35).

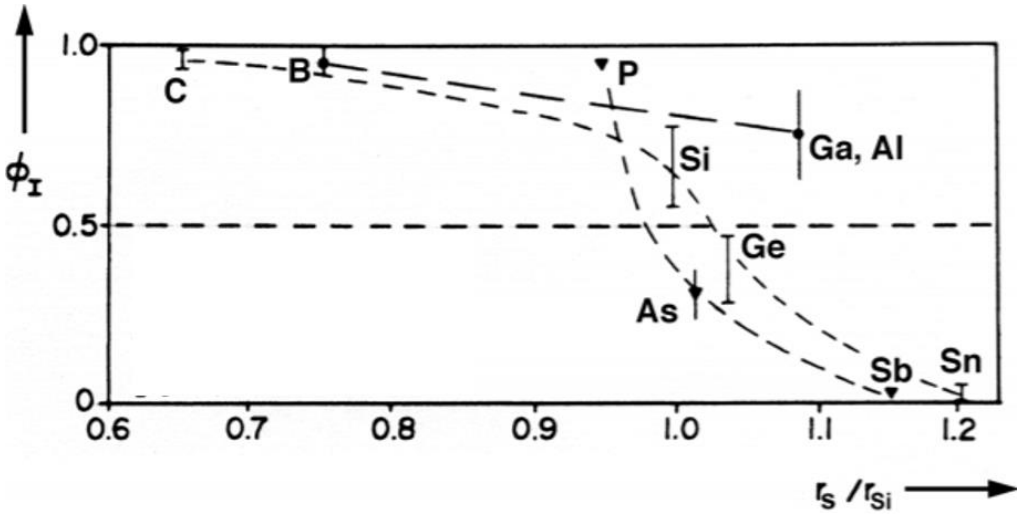

Figure 6. Poids relatif de la diffusion assistée par les auto-interstitiels à 1100 °C en fonction du rapport entre le rayon du dopant (r_S) et celui du silicium (r_{Si}) [Goesele 2000].

De plus, une tendance se dessine en fonction du rayon de l'impureté (r_S) : plus ce dernier est grand par rapport à celui du silicium (r_{Si}), plus le poids relatif de la diffusion assistée

par les lacunes est élevé. En effet, les auto-interstitiels et les atomes de grand rayon ($\frac{r_S}{r_{Si}} > 1$) dilatent le réseau cristallin tandis que les lacunes et les atomes de petit rayon ($\frac{r_S}{r_{Si}} < 1$) le compriment. Energétiquement parlant, il est donc plus favorable que les atomes de grands rayons se couplent aux lacunes et que les atomes de petits rayons se couplent aux auto-interstitiels.

Deux spécificités intrinsèques aux semi-conducteurs sont à prendre en compte dans l'expression du coefficient de diffusion. La première concerne le gradient de dopants tel qu'exprimé dans l'équation Eq. 3. Comme chaque dopant ionisé introduit un porteur de charge, un gradient de dopants conduit nécessairement à un gradient de porteurs de charges. Etant donné qu'aucun courant ne circule en l'absence de polarisation, un champ électrique interne E s'établit afin de contrebalancer le courant de diffusion induit par le gradient de porteurs de charge. Les dopants étant ionisés, ils sont soumis à ce champ électrique E de sorte que le flux de diffusion généralisé s'écrit [Mathiot 2002] :

$$J_A = -D_A \frac{d[A]}{dx} \pm \mu E[A] \qquad \textbf{Eq. 6}$$

Où μ est la mobilité des dopants. Le signe devant le terme d'entrainement associé au champ électrique est positif dans le cas d'un dopage de type N et négatif dans le cas d'un dopage de type P. On peut alors montrer que l'équation Eq. 6 s'écrit sous la forme de l'équation Eq. 3 avec un coefficient de diffusion généralisé D_A^G [Pichler 2012] :

$$\frac{D_A^G}{D_A} = 1 + \frac{[A]}{\sqrt{[A]^2 + 4n_i^2}} \qquad \textbf{Eq. 7}$$

Où n_i est la concentration de porteurs libres dans le silicium intrinsèque à la température du recuit (~10^{19} cm^{-3} à 1000 °C [Pichler 2012]). L'équation Eq. 7 montre que le coefficient de diffusion augmente avec la concentration de dopants. Dans le cas d'un fort dopage ($[A] \gg n_i$), le coefficient de diffusion est multiplié par un facteur 2. Dans le cas d'un faible dopage ($[A] \ll n_i$), le coefficient de diffusion est inchangé.

La seconde spécificité concerne l'état de charge des auto-interstitiels et des lacunes. À l'instar des dopants, ces derniers peuvent introduire des niveaux d'énergies dans le diagramme de bande [Bracht 2000]. Plus le niveau de dopage est élevé, plus la concentration des défauts ponctuels chargés augmente. Ainsi, la concentration totale de défauts (chargés et non chargés) et donc le coefficient de diffusion (Eq. 5) augmentent avec la concentration de dopants.

b. Autour de la limite de solubilité des dopants

La limite de solubilité est une grandeur essentielle en microélectronique : il s'agit de la concentration maximale de dopants pouvant occuper les sites substitutionnels de la structure hôte. Au-delà de cette limite, il peut y avoir précipitation d'une phase dans laquelle les dopants ne sont pas activés. Autrement dit, les dopants présents dans les précipités ne jouent pas leur rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons. La Figure 7 illustre quelques points de mesures de la limite de solubilité à différentes températures et pour différents dopants.

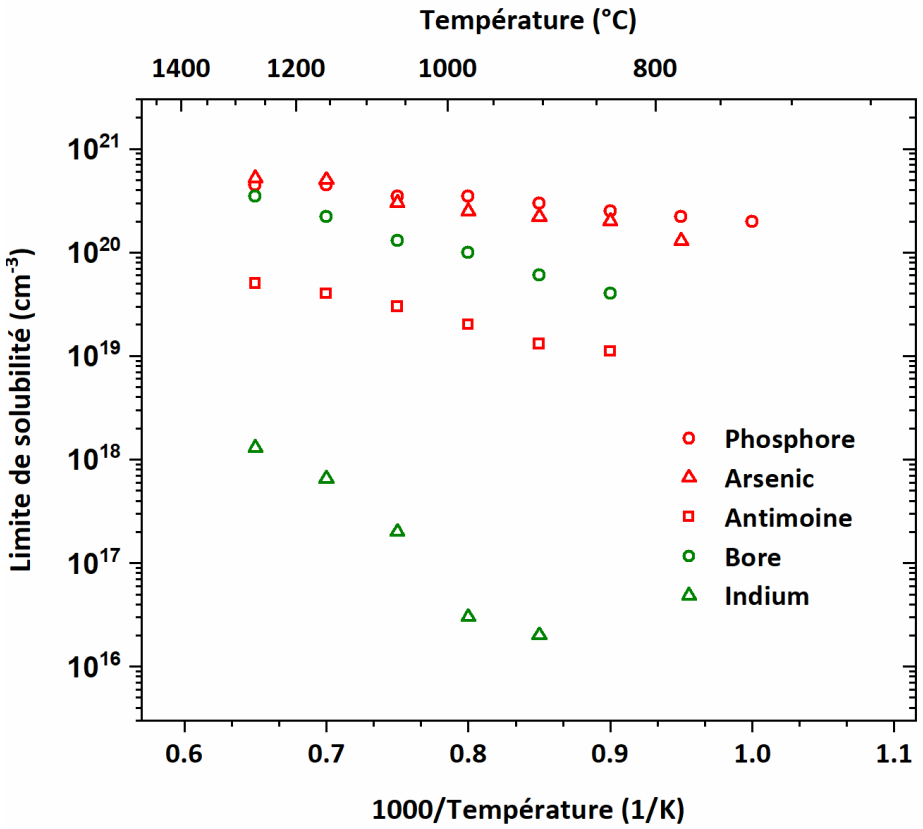

Figure 7. Limite de solubilité des principaux dopants de type N (rouge) et de type P (vert) [Derdour 1991], [Solmi 1996], [Angelucci 1987], [Armigliato 1977], [Scott 1979].

La figure montre que l'augmentation de la température du recuit permet d'élever la limite de solubilité. En revanche, nous avons vu que cela avait pour conséquence d'augmenter le coefficient de diffusion (Eq. 4). Afin d'augmenter la limite de solubilité tout en limitant la longueur de diffusion ($\propto \sqrt{D_A t}$), il est nécessaire de réduire le temps de recuit. Par exemple, dans le cas du silicium dopé au bore, la longueur de diffusion est équivalente entre un recuit d'une heure à 1000 °C et un recuit d'une minute à 1200 °C. En revanche, l'activation des dopants est accrue à 1200 °C.

La limite de solubilité dépend aussi de la nature du dopant (Figure 7). Sur la plage de températures considérée, la limite de solubilité du bore est 100 à 1000 fois plus grande que

celle de l'indium. C'est pourquoi le bore est le dopant de type P le plus courant en microélectronique, et ce malgré son fort coefficient de diffusion (Figure 5).

Parmi les dopants de type N, l'antimoine est celui qui présente la limite de solubilité la plus faible. Il est donc courant d'observer des précipités d'antimoine après recuit, comme ceux mis en évidence dans la Figure 8. L'arsenic et le phosphore sont davantage utilisés, en raison de leur plus grande limite de solubilité : à haute température (> 1150 °C), elle atteint 5×10^{20} cm^{-3} soit une fraction atomique de 1 at. %.

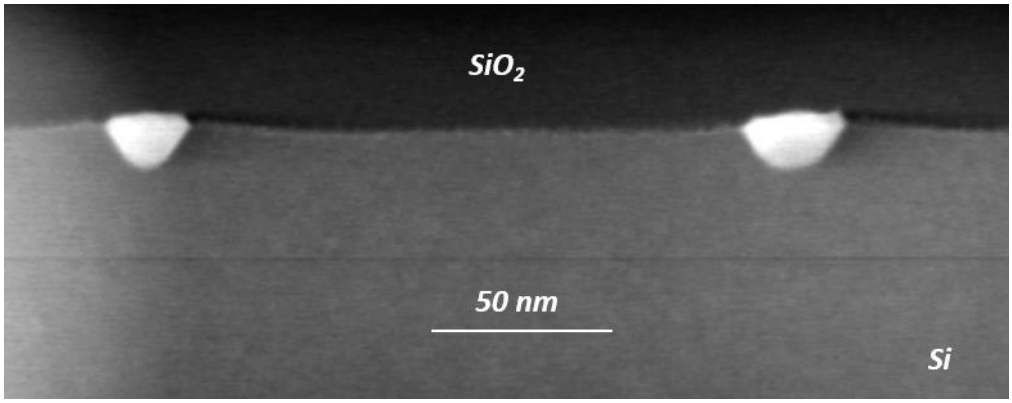

Figure 8. Image de microscopie électronique à transmission mettant en évidence deux précipités d'antimoine (en blanc) à l'interface SiO_2/Si. L'implantation de l'antimoine à 55 keV 3×10^{15} cm^{-2} est suivie d'un recuit oxydant de 1 heure à 1050 °C (Propriété de STMicroelectronics).

Néanmoins, la concentration de dopants en position substitutionnelle peut dépasser la limite de solubilité, par exemple à la suite d'un recuit proche de la température de fusion du silicium et de l'ordre de la milliseconde [Timans 2006]. En effet, l'application d'une température très élevée sur un temps très court permet de maximiser l'activation des dopants tout en minimisant leur diffusion. La diffusion n'est alors pas suffisante pour entraîner l'apparition d'une seconde phase dans laquelle les dopants sont inactifs électriquement. Il est à noter que la notion de limite de solubilité n'a pas de sens ici car l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Cet état de « trempe » peut être en revanche rompu à la suite d'autres recuits. Le retour à l'équilibre thermodynamique se traduit alors par la désactivation partielle des dopants.

Activer les dopants sans pour autant générer trop de diffusion est un desideratum souvent rencontré en microélectronique. Pour autant, il n'est pas toujours possible d'enlever et/ou de modifier les traitements thermiques relatifs à la fabrication des dispositifs. Afin de réduire la diffusion des dopants, une autre possibilité consiste à diminuer la concentration des défauts ponctuels (Eq. 5). Comme nous allons le voir dans la suite, l'introduction du carbone dans le silicium permet de faire varier ces concentrations.

3. Le carbone dans le silicium

Le carbone est une impureté du silicium reconnue de longue date, non pas pour son influence sur la diffusion des dopants, mais pour son caractère contaminant. En effet, le carbone est introduit de manière non délibérée, à hauteur de 10^{15} cm^{-3}, au cours de la fabrication des lingots de silicium [Goesele 2000]. Le carbone est une impureté non dopante et occupe les sites substitutionnels de la structure diamant.

a. Coefficient de diffusion et limite de solubilité

Le coefficient de diffusion du carbone dans le silicium, ainsi que sa limite de solubilité sont représentés sur la Figure 9. Le coefficient de diffusion du carbone est 20 à 30 fois plus grand que celui du bore (Figure 5) sur la gamme de température considérée. Le carbone diffuse donc bien plus vite que tous les principaux dopants.

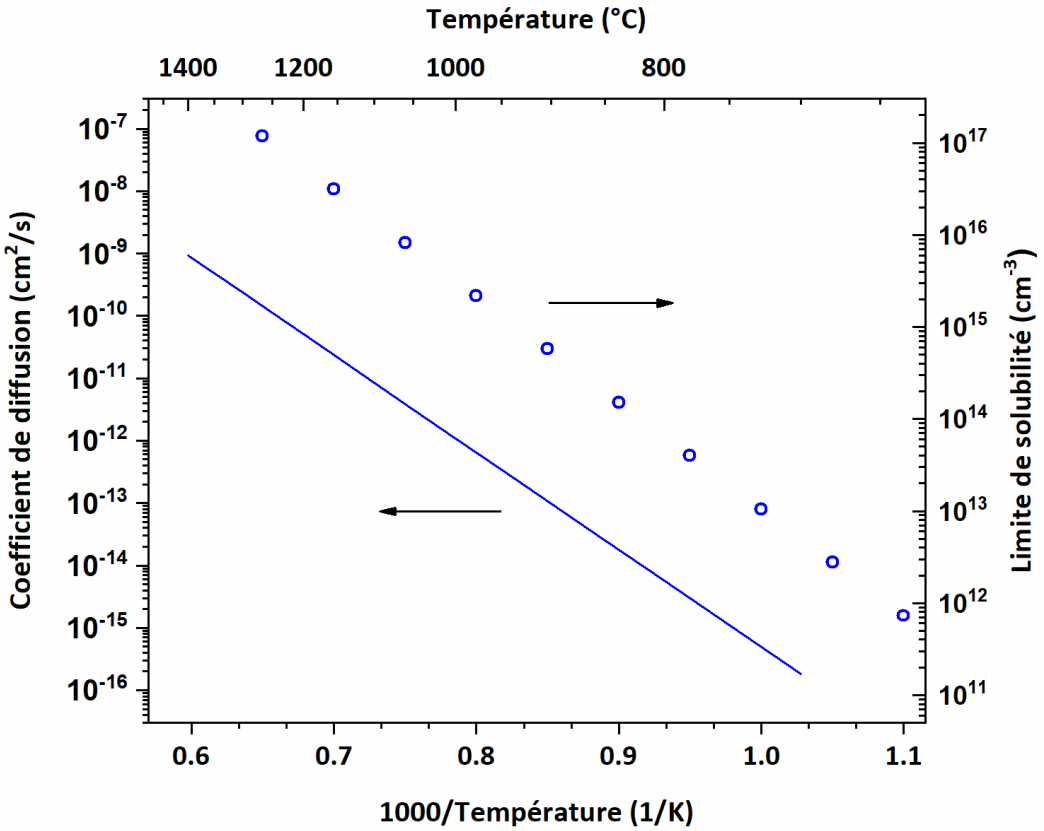

Figure 9. Coefficient de diffusion et limite de solubilité du carbone dans le silicium [Goesele 2000].

Il est établi que le carbone diffuse dans le silicium par l'intermédiaire des auto-interstitiels [Goesele 2000, Mattoni 2002] :

$$C_S + I \leftrightarrows CI \qquad \textbf{Réaction 2}$$

Où C_S est un atome de carbone en position substitutionnelle, I un auto-interstitiel et CI une paire (ou dimère) carbone/auto-interstitiel mobile. À l'instar des dopants (Eq. 5), le coefficient de diffusion du carbone est proportionnel à la concentration de défauts ponctuels (ici auto-interstitiels).

A l'inverse, sa limite de solubilité est bien plus faible que celles des dopants (Figure 7). Par exemple à 1000 °C, la limite de solubilité du carbone est environ 10000 fois plus faible que celle du bore. Le coefficient de diffusion élevé du carbone couplé à sa faible limite de solubilité est favorable à l'apparition de précipités. À l'équilibre thermodynamique, le diagramme de phase prévoit la formation de précipités SiC. Une image de ces précipités est donnée en Figure 10.

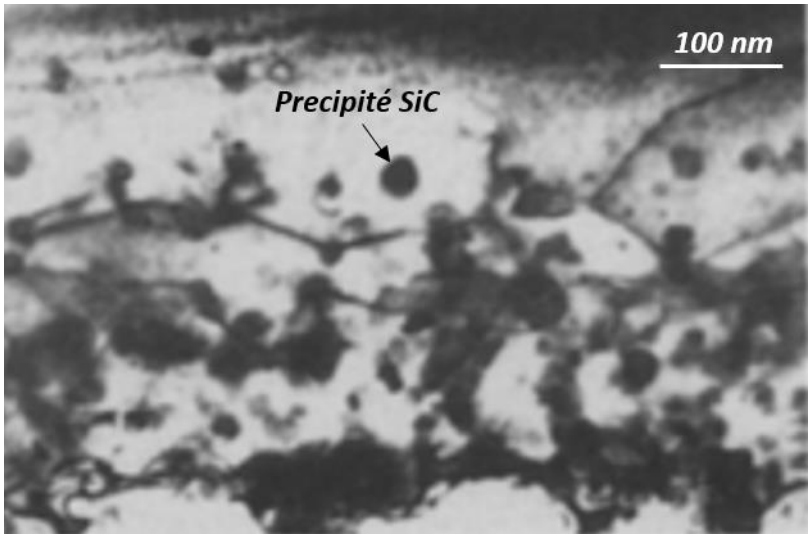

Figure 10. Précipités SiC obtenus après implantation ionique du carbone (concentration de carbone ~ 10^{22} cm^{-3}) suivie d'un recuit de 90 minutes à 1405 °C [Reeson 1990].

A noter les conditions extrêmes utilisées par les auteurs : la concentration de carbone nominale est environ égale à 10^{22} cm^{-3} (soit 20 at. %) et le recuit est effectué à 1405 °C pendant 90 minutes. Il est alors possible de comparer le rayon moyen de ces précipités (~ 15 nm) au rayon de croissance donné par la théorie classique de la germination :

$$R = \sqrt{2 f_m D_C t}$$

$$f_m = \frac{X_0 - X_\alpha}{X_\beta - X_\alpha} \qquad \textbf{Eq. 8}$$

D_C est le coefficient de diffusion du carbone dans le silicium, t le temps de recuit, f_m la fraction molaire des précipités, X_0 la fraction atomique de carbone nominale, X_α la limite de solubilité exprimée en fraction atomique et X_β la fraction atomique de carbone dans les

précipités (50 at. % dans le SiC). Nous trouvons R ~ 20 µm soit un rayon de croissance 1000 fois plus grand que le rayon observé.

Une telle différence peut être attribuée à deux effets. Tout d'abord, la forte énergie d'interface entre le silicium et le SiC rend la germination du SiC très difficile [Goesele 2000]. Il est donc probable que les germes de SiC mettent du temps à se former, ce qui aurait pour conséquence de retarder la phase de croissance des précipités. Ainsi, le temps réel de croissance des précipités est certainement bien plus faible que les 90 minutes utilisées dans le calcul (Eq. 8). En plus d'être retardée, il a été établi que la croissance des précipités s'accompagne d'une consommation en auto-interstitiels [Goesele 2000]. Localement, la concentration en auto-interstitiels $[I]$ devient donc plus faible que celle à l'équilibre thermodynamique $[I]^*$: on parle de sous-saturation. Le coefficient de diffusion du carbone D_C étant proportionnel à la concentration d'auto-interstitiels $[I]$ (Réaction 2), ce dernier diminue également. Pour que le calcul soit plus juste, il faudrait prendre en compte cette diminution.

Dans les articles de Cacciato et Cristiano [Cacciato 1996, Cristiano 1997], les images de Microscopie Electronique à Transmission ne révèlent pas de précipités alors même que la limite de solubilité est largement dépassée. Il est probable que les conditions de recuit ne soient pas suffisantes pour former des précipités, en accord avec ce qui vient d'être expliqué. Malgré l'absence de précipités, les auteurs font tout de même l'état d'une diminution de la concentration en auto-interstitiels. L'hypothèse avancée est que les auto-interstitiels sont piégés sous la forme d'embryons de précipités (ou amas), invisibles par Microscopie Electronique à Transmission. Ces amas contiendraient presque autant d'auto-interstitiels que de carbone, soit une composition proche de celle de la phase SiC (50 % carbone, 50 % silicium). Nous verrons dans la suite que la sonde atomique tomographique permet d'observer ces amas.

b. Effet sur la diffusion des dopants

La baisse de la concentration en auto-interstitiels associée à la présence de carbone (formation d'amas ou de précipités) peut être mise à profit pour la diffusion des dopants. Il est attendu que la diffusion du bore et du phosphore, qui sont quasi-exclusivement assistées par les auto-interstitiels (Figure 6), soit atténuée.

La Figure 11 illustre des profils de bore et de carbone obtenus par épitaxie dans le silicium. Le profil de bore après épitaxie présente un réseau de sept pics de concentration (10^{19} cm^{-3}) répartis sur 500 nm de profondeur. Sur la partie gauche (respectivement droite)

du réseau, la concentration de carbone est égale à 5×10^{17} cm^{-3} (respectivement 5×10^{19} cm^{-3}). Après recuit, les effets de la diffusion sont visibles sur la partie gauche du réseau : les pics de bore sont plus étalés que ceux obtenus après épitaxie. En revanche, sur la partie droite du réseau, les pics de bore sont très similaires à ceux obtenus après épitaxie. Les auteurs mesurent un coefficient de diffusion du bore 15 fois plus petit au plateau de forte concentration de carbone. Autrement dit, la concentration d'auto-interstitiels est 15 fois plus petite au plateau de forte concentration de carbone. La même tendance est observée pour la diffusion du phosphore en présence de carbone [Pawlak 2006].

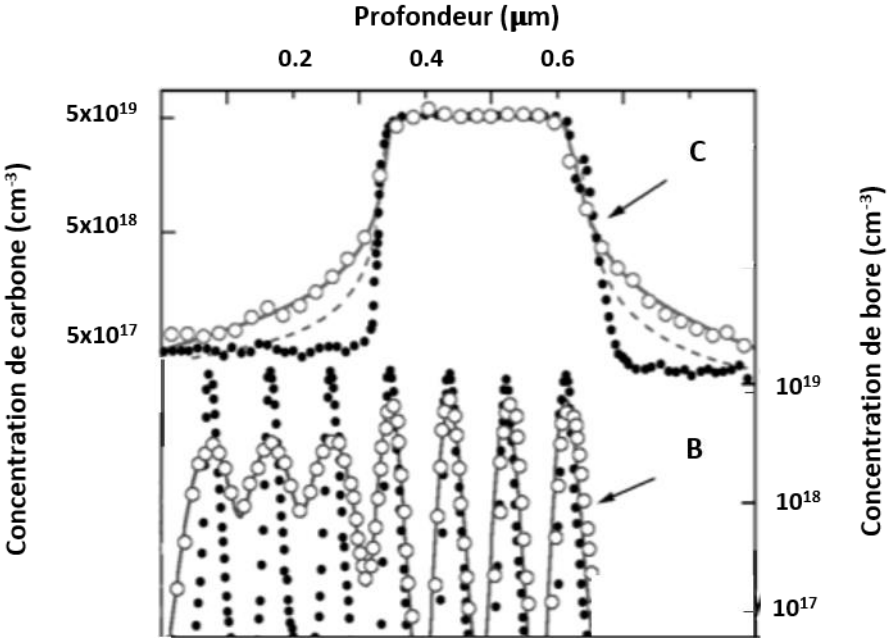

Figure 11. Profils de carbone et de bore obtenus par épitaxie : tels qu'épitaxiés (ronds noirs), après recuit de 45 minutes à 900 °C (ronds blancs) [Rucker 1999].

Considérons à présent l'effet du carbone sur les lacunes. La réaction de Frenkel, qui décrit la recombinaison des auto-interstitiels avec les lacunes, s'écrit :

$$I + V \leftrightarrows Si \qquad \textbf{Réaction 3}$$

Où Si est un atome de silicium de la structure diamant. On note k_{IV}^{+} (cm^3/s) le taux de recombinaison d'une lacune avec un auto-interstitiel et k_{IV}^{-} le taux de formation d'une paire de Frenkel (cm^{-3}/s). Pour simplifier, nous considérons une concentration de carbone homogène afin que la sous-saturation en auto-interstitiels le soit également. De plus, nous nous plaçons suffisamment loin de la surface pour s'affranchir de la recombinaison des défauts ponctuels. Dans ces conditions, la variation de la concentration de lacunes s'écrit :

$$\frac{d[V]}{dt} = k_{IV}^{-} - k_{IV}^{+}\,[I][V] \qquad \textbf{Eq. 9}$$

A l'équilibre thermodynamique, l'équation Eq. 9 vérifie $k_{IV}^{-} = k_{IV}^{+}\,[I]^{*}[V]^{*}$. Le symbole * indique que les concentrations sont à l'équilibre. En injectant cette égalité dans l'équation Eq. 9, la variation de la concentration de lacunes s'écrit :

$$\frac{d[V]}{dt} = k_{IV}^{+}([I]^{*}[V]^{*} - [I][V]) \qquad \textbf{Eq. 10}$$

Supposons que la concentration de lacunes soit initialement à l'équilibre. Au cours du traitement thermique, la concentration d'auto-interstitiels va baisser sous l'effet du carbone ($[I]^{*}$> $[I]$). La concentration de lacunes va donc augmenter ($\frac{d[V]}{dt}$ > 0) jusqu'à éventuellement atteindre $\frac{[I]^{*}[V]^{*}}{[I]}$ si l'équilibre est atteint ($\frac{d[V]}{dt}$ = 0). Une sous-saturation en auto-interstitiels entraîne donc une sursaturation de lacunes, équilibre atteint ou non. Expérimentalement, les études confirment que la diffusion des dopants assistée par les lacunes (antimoine, arsenic) est accélérée en présence de carbone [Lavéant 2002, Rucker 2001].

Etant donné que la réduction de la diffusion des dopants est un principe très présent en microélectronique, il est commun de trouver du carbone dans les dispositifs utilisant du bore et du phosphore. Cette impureté trouve notamment son application dans les transistors bipolaires à hétérojonction Si/SiGe.

4. Les transistors bipolaires

Le transistor est un dispositif électronique permettant entre autres de piloter un grand courant de sortie à partir d'un petit courant d'entrée. Par rapport à un transistor MOS, le transistor bipolaire présente notamment une fréquence de fonctionnement plus élevé. Pour cette raison, les transistors bipolaires trouvent leur application dans le domaine des radiocommunications.

a. Généralités et expressions des courants

Composés de trois matériaux semi-conducteurs juxtaposés, appelés émetteur, base et collecteur, les transistors bipolaires peuvent être de deux types : NPN ou PNP. Ces trois lettres désignent, dans cet ordre, le type de dopage de l'émetteur, de la base et du collecteur. Considérons un transistor bipolaire NPN intégralement composé de silicium. N_E, N_B et N_C désignent la concentration de dopants dans l'émetteur, la base et le collecteur, respectivement. Les polarisations ainsi que les courants circulant au sein du transistor sont définis dans la Figure 12. I_B, I_C et I_E désignent le courant de la base, le courant du collecteur et le courant de l'émetteur, respectivement. La loi des nœuds vérifie $I_E = I_C + I_B$. La tension entre la base et l'émetteur (respectivement entre le collecteur et la base) est notée $V_{BE} = V_B - V_E$ (respectivement $V_{CB} = V_C - V_B$).

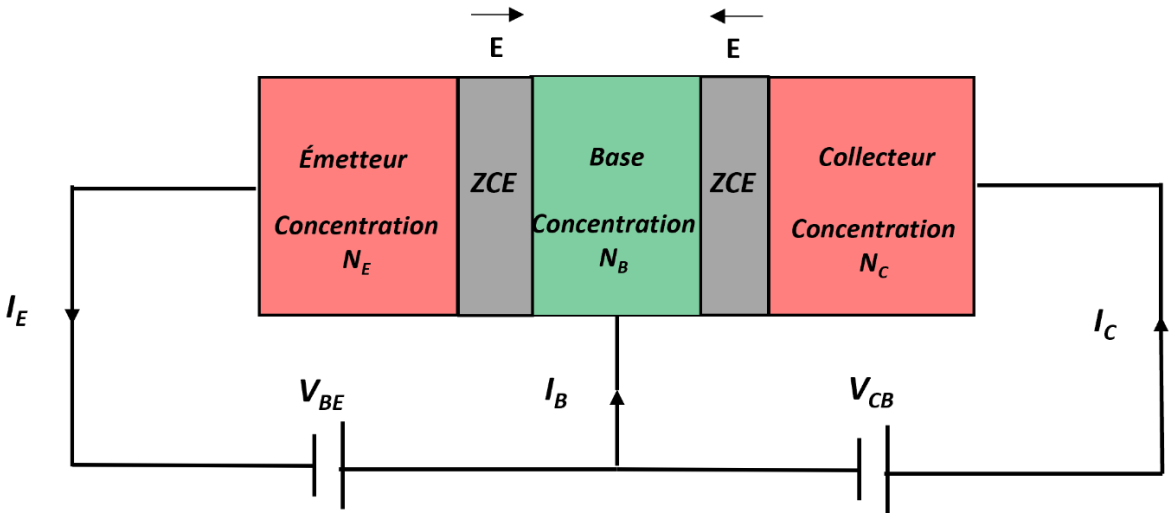

Figure 12. Schéma d'un transistor bipolaire NPN et définition des tensions et des courants.

Indépendamment de la valeur des tensions appliquées, deux zones de charges d'espaces (ZCE) s'établissent entre l'émetteur et la base et entre la base et le collecteur. Dépourvues de porteurs de charges libres (électrons et trous), ces zones contiennent

uniquement les dopants ionisés positivement du côté N et négativement du côté P. Ainsi, un champ électrique interne est présent dans les ZCE et pointe en direction du côté P.

La Figure 13 illustre le diagramme de bandes d'un transistor non polarisé (à gauche) et polarisé (à droite). Le courant d'électrons présente deux contributions : le courant relatif à la diffusion des électrons (majoritaires) depuis l'émetteur vers la base, et le courant relatif au déplacement des électrons (minoritaires) depuis la base vers l'émetteur, sous l'influence du champ électrique de la ZCE. On parle de courant de diffusion et de dérive, respectivement. Quand le transistor n'est pas polarisé, les deux courants opposés sont égaux : il n'y a pas de flux net d'électrons entre l'émetteur et la base. De même, il n'y a pas de flux net de trous entre l'émetteur et la base.

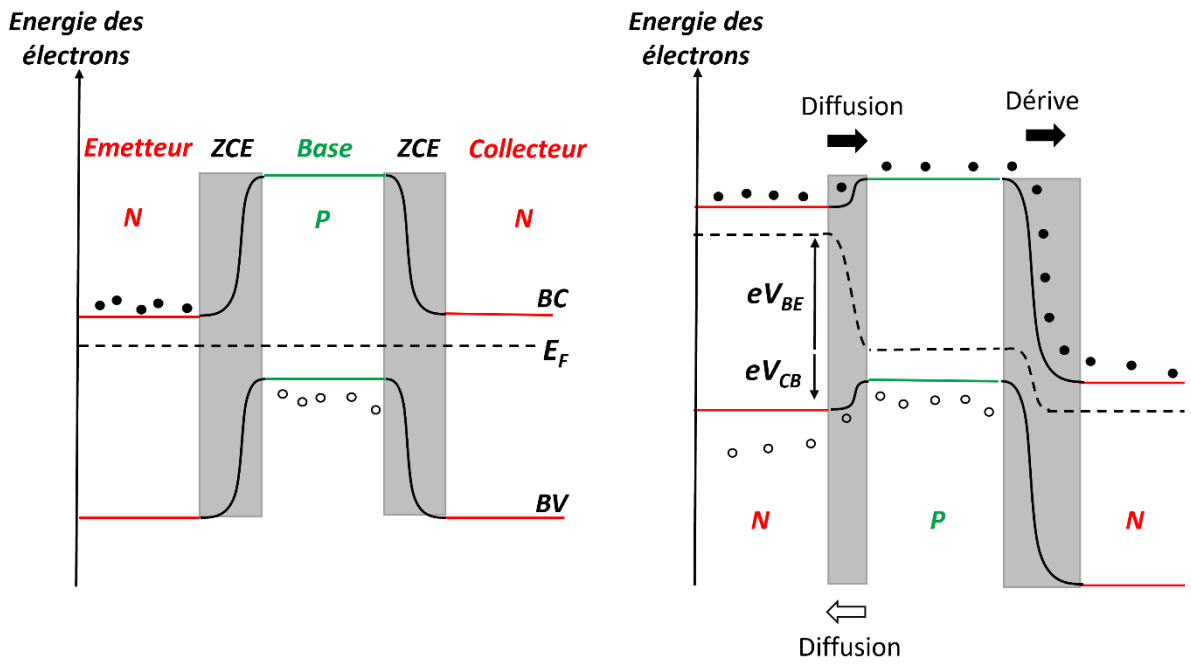

Figure 13. Diagramme de bande d'un transistor bipolaire NPN dans lequel le dopage de l'émetteur est égal à celui de la base et du collecteur. À gauche, le transistor n'est pas polarisé ($V_{BE} = V_{CB} = 0$ V). À droite, le transistor est en fonctionnement direct (V_{BE} et $V_{CB} > 0$ V).

Considérons maintenant le diagramme de bande du transistor en fonctionnement « direct » : la jonction émetteur-base est polarisée en direct (V_{BE} > 0 V) tandis que la jonction base-collecteur est polarisée en inverse (V_{BC} < 0 V ou V_{CB} > 0 V). La polarisation de la jonction émetteur-base permet d'abaisser la barrière énergétique entre l'émetteur et la base. Le courant de diffusion augmente donc sensiblement car davantage d'électrons sont capables de traverser la ZCE par diffusion. En revanche, le courant de dérive diminue du fait de l'abaissement du champ électrique (rétrécissement de la ZCE). Ainsi, un flux net d'électrons est établi depuis l'émetteur vers la base.

Toujours par diffusion, les électrons injectés dans la base migrent en direction du collecteur, avant d'être accélérés dans ce dernier sous l'effet du champ électrique de la seconde ZCE. Si la base est suffisamment fine, de largeur inférieure à 100 nm environ, le courant d'électrons collecté est donné par :

$$I_C = \frac{eAD_e {n_i}^2}{E_B N_B} \exp(\frac{eV_{BE}}{k_B T}) \qquad \textbf{Eq. 11}$$

Où e est la charge de l'électron, A la surface de contact entre la base et le collecteur (ou entre la base et l'émetteur), D_e le coefficient de diffusion des électrons dans la base, E_B la largeur de la base neutre (non déplétée), n_i la concentration de porteur intrinsèque, k_B la constante de Boltzmann et T la température. L'effet de l'abaissement de la barrière énergétique entre l'émetteur et la base est exponentiel : à température ambiante, la concentration d'électrons injectés par l'émetteur est multipliée par 2000 lorsqu'une polarisation de 0.2 V est appliquée.

De manière similaire, une partie des trous de la base traverse la ZCE en direction de l'émetteur (Figure 13). Une fois dans l'émetteur, les trous parcourent une distance moyenne de diffusion L_h avant de se recombiner. Pour des polarisations telles que $eV_{BE} \gg k_B T$, l'expression du courant de base est similaire à celle du courant du collecteur :

$$I_B = \frac{eAD_h {n_i}^2}{L_h N_E} \exp(\frac{eV_{BE}}{k_B T}) \qquad \textbf{Eq. 12}$$

Où D_h est le coefficient de diffusion des trous dans l'émetteur.

b. Facteurs de mérites

Un transistor bipolaire est avant tout caractérisé par son gain en courant :

$$\beta = \frac{I_C}{I_B} = \frac{N_E}{N_B} \frac{D_e}{D_h} \frac{L_h}{E_B} \qquad \textbf{Eq. 13}$$

Dans le but de maximiser β, il convient notamment de réduire la largeur de la base et d'avoir un dopage plus élevé dans l'émetteur que dans la base. En pratique, $\frac{N_E}{N_B}$ ~ 10. Des gains en courant de l'ordre de quelques centaines sont généralement atteints dans les transistors bipolaires NPN.

L'équation Eq. 11 montre que I_C dépend de la largeur de la base neutre E_B. En pratique, E_B est une fonction de la polarisation de la jonction base/collecteur (V_{CB}). En effet, polariser une jonction revient à augmenter ou diminuer la largeur de la ZCE (Figure 13). Par exemple, l'augmentation de V_{CB} conduit à l'élargissement de la ZCE et donc, mécaniquement, au rétrécissement de la base neutre (E_B diminue). Inversement, une diminution de V_{CB} conduit à l'augmentation de E_B. C'est l'effet Early. Pour quantifier l'intensité de cet effet, on se sert traditionnellement de la caractéristique $I_C = f(V_{CE}) = f(V_{CB} + V_{BE})$ telle qu'illustrée sur la Figure 14.

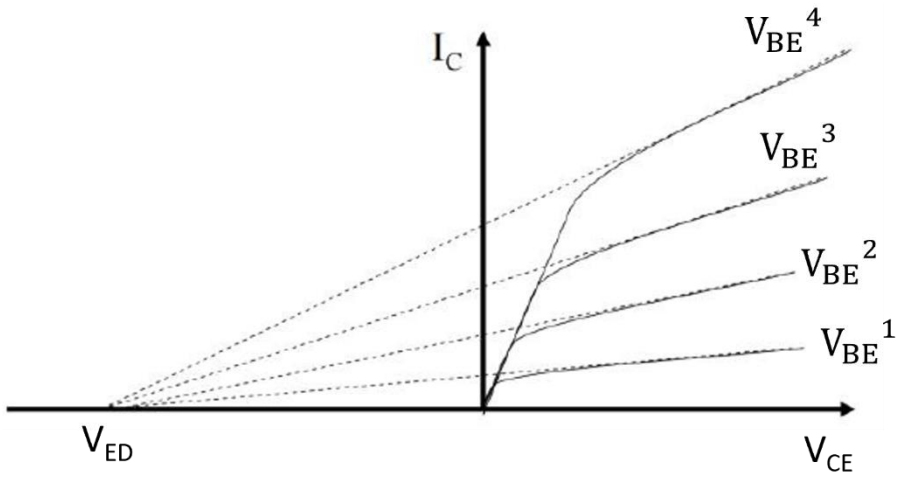

Figure 14. Courant du collecteur en fonction de V_{CE} à différentes polarisations V_{BE} ($V_{BE}{}^1 < V_{BE}{}^2 < V_{BE}{}^3 < V_{BE}{}^4$). L'intersection entre l'axe des abscisses et le prolongement des profils donne la valeur de la tension de Early directe V_{ED}.

La Figure 14 montre clairement que I_C dépend de V_{CE}, et donc de V_{CB} à V_{BE} constant. La tension de Early directe V_{ED} caractérise la stabilité du dispositif. Plus V_{ED} est grand, moins I_C dépend de V_{CE} (faible pente), et plus le dispositif est stable. L'expression de V_{ED} est donnée par :

$$V_{ED} = \frac{e\, E_B\, N_B}{C_{BC}} \qquad \textbf{Eq. 14}$$

Où C_{BC} est la capacité de jonction entre la base et le collecteur, par unité de surface. Pour obtenir une forte V_{ED} sans toucher au gain en courant β, il faut une faible C_{BC}, et donc une large ZCE à la jonction base/collecteur. En pratique, ceci nécessite un faible dopage du collecteur ($\frac{N_B}{N_C}$ ~ 10).

Un autre paramètre important du transistor est la tension de claquage de la jonction base-collecteur ($V_{CB}{}^*$). Lorsque $V_{CB} > V_{CB}{}^*$, les électrons acquièrent une énergie cinétique suffisante dans la ZCE pour générer d'autres électrons par collisions avec les atomes de

silicium. Ce mécanisme conduit à l'augmentation brutale du courant du collecteur, et éventuellement à l'endommagement du dispositif (effet Joule). La tension de claquage ${V_{CB}}^*$ varie de la même façon que V_{ED} : plus le dopage du collecteur est faible, plus ${V_{CB}}^*$ est élevé [Cressler 2003].

Enfin, dans un transistor bipolaire, la présence de jonctions et la juxtaposition de matériaux conducteurs et isolants, conduit à des courants capacitifs. Lorsque les tensions appliquées sont constantes, les courants capacitifs sont nuls et l'impact sur β l'est également. En revanche, ces courants augmentent lorsque des tensions sinusoïdales sont appliquées : ils sont d'autant plus grands que la fréquence du signal est élevée. On définit alors la fréquence de transition (f_T), à partir de laquelle β est réduit à l'unité. Parallèlement, on définit la fréquence maximale d'oscillation (f_{MAX}) à partir de laquelle le gain en puissance est réduit à l'unité.

c. Transistor à hétérojonction et collecteur implanté

La fin des années 1980 voit les débuts de l'industrialisation des transistors bipolaires à hétérojonction SiGe. Alors que l'émetteur et le collecteur restent conçus intégralement à base de silicium, la base est dès lors réalisée à partir d'un alliage silicium-germanium. On parle de transistor bipolaire à hétérojonction car les deux jonctions PN ne sont pas formées des mêmes matériaux (silicium et alliage silicium-germanium).

L'ajout de germanium dans la base a pour effet de réduire la barrière d'énergie dans la bande de conduction entre la base et l'émetteur. Cette réduction permet donc d'augmenter le courant du collecteur sans toucher au courant de base. À dopages égaux, le gain en courant est donc plus élevé dans un transistor à hétérojonction que dans un transistor à homojonction (Eq. 13). L'avantage précédemment décrit est généralement utilisé pour augmenter le dopage de la base. En effet, l'ajout de germanium permet de compenser la réduction du gain associée à l'augmentation de N_B (Eq. 13). En retour, la résistance de base est plus faible, ce qui permet, à gain égal, d'atteindre un f_{MAX} plus élevé [Cressler 2003].

L'ajout de germanium dans la base présente un autre avantage. Considérons une base dans laquelle la fraction de germanium augmente linéairement depuis l'interface émetteur/base vers l'interface base/collecteur. L'effet sur le diagramme de bande est illustré sur la Figure 15 : le gradient de concentration de germanium conduit à un gradient d'énergie potentielle des électrons qui entraîne leur accélération dans la base. Cela a pour conséquence de réduire le temps de transit des électrons, et donc d'augmenter les fréquences d'utilisation f_T et f_{MAX} [Cressler 2003].

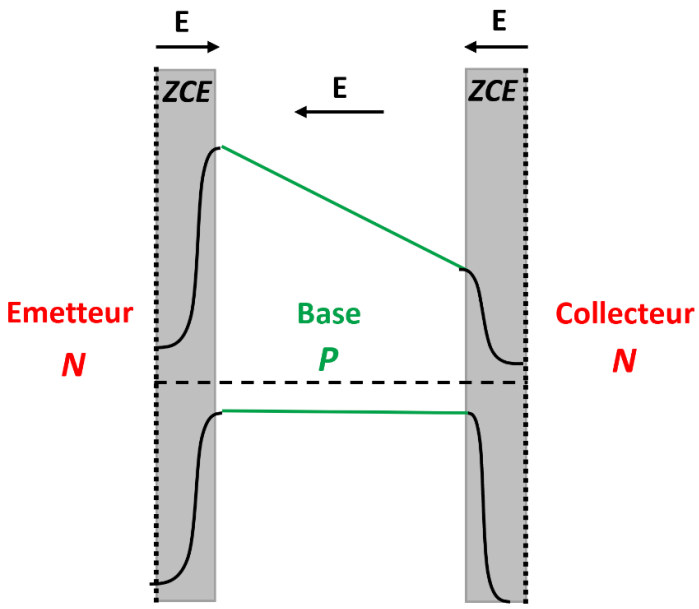

Figure 15. Diagramme de bande de la base d'un transistor bipolaire à hétérojonction Si/SiGe NPN non polarisé. La fraction atomique de germanium évolue linéairement depuis l'interface base/émetteur vers l'interface base/collecteur.

Compte tenu de ses meilleures performances, le transistor bipolaire à hétérojonction SiGe est devenu la norme dans l'industrie de la microélectronique. Par exemple, il est commun de combiner les transistors bipolaires à hétérojonction SiGe aux transistors CMOS dans le but de bénéficier des avantages de chacun. On parle de technologie BiCMOS. Une technologie BiCMOS est en cours de développement à STMicroelectronics [Gauthier 2018]. Le transistor bipolaire NPN à hétérojonction Si/SiGe implémenté dans cette technologie est schématisé sur la Figure 16.

L'émetteur est dopé à l'arsenic et la base au bore. Le collecteur est réalisé en deux parties : le silicium est d'abord dopé par implantation ionique sur toute la largeur du transistor, dans la partie dite secondaire. Habituellement, cette étape est réalisée par épitaxie. La substitution de l'épitaxie par l'implantation ionique permet de réduire de 10 % le coût de fabrication de la technologie. Puis, une couche de silicium intrinsèque (non dopée) est déposée par épitaxie, uniquement sous la base pour former le collecteur primaire. La délimitation entre les deux parties du collecteur est indiquée par les pointillés noirs. Sous l'effet des traitements thermiques, les dopants implantés diffusent dans la partie primaire.

Les deux parties du collecteur répondent à des attentes bien différentes. Les propriétés de la jonction base/collecteur sont déterminées par le dopage du collecteur primaire. Dans cette partie, un faible dopage est requis dans le but d'atteindre une tension de claquage ${V_{CB}}^*$ de l'ordre de 5 V et une tension de Early directe V_{ED} supérieure à 100 V. À l'inverse, la partie secondaire doit être fortement dopée car elle sert de raccord entre la partie primaire du collecteur et les contacts, situés de part et d'autre du transistor. Nous définissons

R_C la résistance de la couche comprise entre les tranchées de SiO_2 et le silicium intrinsèque sous-jacent (flèches blanches sur la Figure 16). L'objectif est d'atteindre une résistance inférieure à 50 Ω/carré.

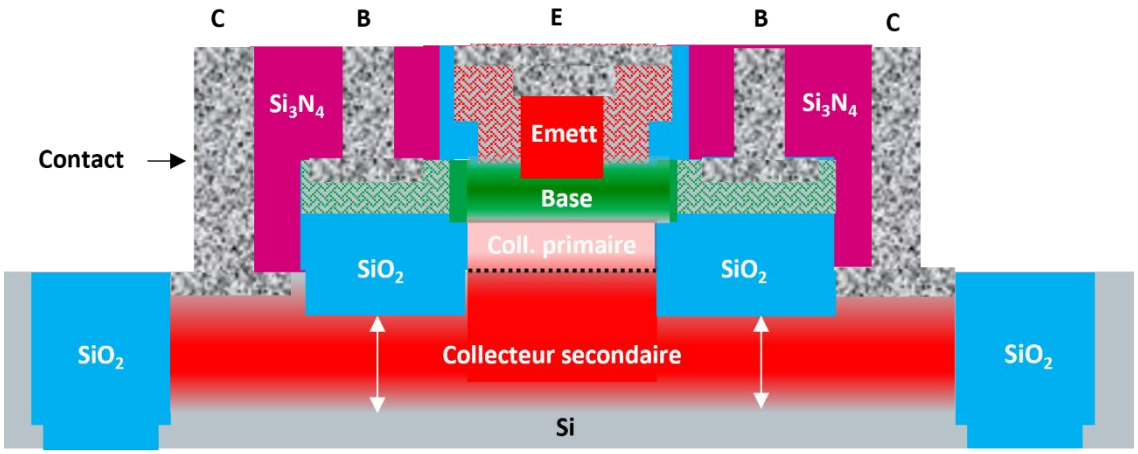

Figure 16. Schéma du transistor bipolaire NPN à hétérojonction Si/SiGe de la technologie BiCMOS en cours de développement à STMicroelectronics. Les zones dopées N (respectivement dopées P) sont représentées en rouge (respectivement en vert). Les zones polycristallines sont quadrillées.

Cependant, les traitements thermiques relatifs aux étapes de fabrications des transistors bipolaires et CMOS favorisent la diffusion des dopants implantés vers la partie primaire du collecteur. Or, le dopage de la partie primaire doit rester faible pour atteindre les performances visées. Ce critère, allié à celui de faible R_C conditionne le choix du dopant de type N. L'antimoine n'est pas considéré en raison de sa faible solubilité limite (Figure 7) : il ne peut pas satisfaire le critère de résistance. Concernant le critère de diffusion, l'arsenic présente le coefficient de diffusion le plus faible après l'antimoine. Néanmoins, nous avons vu que le carbone pouvait atténuer la diffusion du phosphore. De plus, comme nous allons le voir dans le Chapitre 2, la masse plus élevée de l'arsenic conduit à des profils de dopants plus resserrés et donc plus résistifs à énergie d'implantation donnée. Ainsi, la co-implantation ionique du phosphore et du carbone est l'option retenue pour le dopage du collecteur.

5. Conclusion

Le fonctionnement des dispositifs de la microélectronique repose sur le dopage du silicium. Pour doper le silicium, il faut introduire des impuretés issues de la colonne III et V du tableau périodique en position substitutionnelle dans le réseau. Un dopant de forte limite de solubilité (arsenic, phosphore, bore) est plus intéressant qu'un dopant de faible limite de solubilité (antimoine, indium) car il permet d'accéder à un niveau de dopage plus élevé. Généralement, on souhaite que la distribution spatiale des dopants évolue peu au cours de la fabrication d'un dispositif. Pour réduire la diffusion du bore et du phosphore, une solution est d'introduire du carbone car il vient consommer les auto-interstitiels par lesquels ces dopants diffusent. Ces défauts ponctuels sont piégés au cours de la précipitation du carbone.

Une technologie BiCMOS, reposant sur l'intégration simultanée de transistors CMOS et bipolaires, est en cours de développement à STMicroelectronics. Le transistor bipolaire NPN à hétérojonction Si/SiGe implémenté dans cette technologie présente un collecteur co-implanté carbone/phosphore. Par rapport à l'épitaxie habituellement utilisée pour le dopage du collecteur, l'utilisation de l'implantation ionique permet de réduire le coût de fabrication de la technologie d'une dizaine de pour cent. L'objectif de ces implantations est de générer une couche faiblement résistive en profondeur grâce à la solubilité élevée du phosphore, tout en limitant la diffusion de ce dernier vers la jonction base-collecteur par l'intermédiaire du carbone. L'intérêt de cette diffusion réduite est de conserver un dopage faible à proximité de la jonction base/collecteur, et ce dans le but d'atteindre les performances visées en termes de tension de claquage (~ 5V) et de tension de Early directe (> 100 V).

Références chapitre I.

[Angelucci 1987] Angelucci, R., et al. "Equilibrium Solubility of Arsenic and Antimony in Silicon." ESSDERC'87: 17th European Solid State Device Research Conference. IEEE, 1987.

[Armigliato 1977] Armigliato, A., et al. "Solubility and precipitation of boron in silicon and supersaturation resulting by thermal predeposition." Journal Of The Electrochemical Sociey. Vol. 124. No. 3. 10, 1977.

[Bracht 1995] Bracht, H., N. A. Stolwijk, and H. Mehrer. "Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions." Physical Review B 52.23 (1995): 16542.

[Bracht 2000] Bracht, Hartmut. "Diffusion mechanisms and intrinsic point-defect properties in silicon." MRS bulletin 25.6 (2000): 22-27.

[Cacciato 1996] Cacciato, A., et al. "Dislocation formation and B transient diffusion in C coimplanted Si." Journal of applied physics 79.5 (1996): 2314-2325.

[Cristiano 1997] Cristiano, F., et al. "Interstitial trapping efficiency of c+ implanted into preamorphised silicon—control of EOR defects." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 127 (1997): 22-26.

[Cowern 1991] Cowern, N. E. B., Van de Walle, G. F. A., Gravesteijn, D. J., & Vriezema, C. J. (1991). Experiments on atomic-scale mechanisms of diffusion. Physical review letters, 67(2), 212.

[Cowern 2000] Cowern, Nicholas, and Conor Rafferty. "Enhanced diffusion in silicon processing." Mrs Bulletin 25.6 (2000): 39-44.

[Derdour 1991] Derdour, M., D. Nobili, and S. Solmi. "High-Temperature Equilibrium Carrier Density of Arsenic-Doped Silicon." Journal of the Electrochemical Society 138.3 (1991): 857.

[Gauthier 2018] Gauthier, A., et al. "450 GHz $ f_ {\text {T}} $ SiGe: C HBT Featuring an Implanted Collector in a 55-nm CMOS Node." 2018 IEEE BiCMOS and Compound Semiconductor Integrated Circuits and Technology Symposium (BCICTS). IEEE, 2018. [Cressler 2003] Cressler, John D., and Guofu Niu. Silicon-germanium heterojunction bipolar transistors. Artech house, 2003.

[Goesele 2000] Goesele, Ulrich, et al. "Diffusion engineering by carbon in silicon." MRS Online Proceedings Library (OPL) 610 (2000).

[Lavéant 2002] Lavéant, P., et al. "Engineering the diffusion behavior of dopants (B, Sb) in silicon by incorporation of carbon." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 186.1-4 (2002): 292-297.

[Mathiot 2002] Mathiot, Daniel. "Dopage et Diffusion dans le Silicium." cours en ligne sur http://www-phase. cstrasbourg. fr/~ mathiot/Ressources/DopageDiff. pdf (2002).

[Mattoni 2002] Mattoni, A., Bernardini, F., & Colombo, L. (2002). Self-interstitial trapping by carbon complexes in crystalline silicon. Physical Review B, 66(19), 195214.

[Pawlak 2006] Pawlak, B. J., et al. "Suppression of phosphorus diffusion by carbon co-implantation." Applied Physics Letters 89.6 (2006): 062102.

[Pichler 2012] Pichler, Peter. Intrinsic point defects, impurities, and their diffusion in silicon. Springer Science & Business Media, 2012.

[Reeson 1990] Reeson, K. J., J. Stoemenos, and P. L. F. Hemment. "Mechanism of buried β-SiC formation by implanted carbon in silicon." Thin Solid Films 191.1 (1990): 147-164.

[Rucker 1999] Rücker, H., et al. "Erratum:“Suppressed diffusion of boron and carbon in carbon-rich silicon”[Appl. Phys. Lett. 73, 1682 (1998)]." Applied Physics Letters 75.1 (1999): 147-147.

[Rucker 2001] Rücker, H., B. Heinemann, and Rainer Kurps. "Nonequilibrium point defects and dopant diffusion in carbon-rich silicon." Physical Review B 64.7 (2001): 073202.

[Schroder 1998] Schroder, Dieter K. Semiconductor material and device characterization. John Wiley & Sons, 1998.

[Scott 1979] Scott, Walter, and R. J. Hager. "Solution growth of indium-doped silicon." Journal of Electronic Materials 8.5 (1979): 581-602.

[Solmi 1996] Solmi, S., et al. "Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates." Physical Review B 53.12 (1996): 7836.

[Timans 2006] Timans, Paul, et al. "Millisecond annealing: Past, present and future." MRS Online Proceedings Library (OPL) 912 (2006).

II. Le dopage du silicium par implantation au phosphore : conséquences des défauts produits et modélisation

Nous venons de voir que le collecteur des transistors bipolaires est obtenu par la co-implantation au carbone et au phosphore. Ce chapitre est principalement dédié à l'influence des défauts d'implantation sur la diffusion et l'activation du phosphore. Les méthodes utilisées pour caractériser la distribution spatiale des espèces et l'état cristallin du silicium sont illustrées d'exemple de la littérature. Enfin, dans le but de développer un modèle de diffusion, nous introduirons les équations relatives à la maturation des défauts étendus.

1. Généralités sur l'implantation ionique

L'implantation ionique est, avec l'épitaxie, le procédé de dopage le plus utilisé dans l'industrie microélectronique. L'implantation ionique est notamment reconnue pour sa rapidité et sa robustesse. Les impuretés implantées peuvent être dopantes (bore, phosphore, arsenic, antimoine, indium...) ou non dopantes (germanium, fluor, carbone…).

a. Fonctionnement d'un implanteur

La machine utilisée pour l'implantation des ions est appelée implanteur. La première étape du procédé consiste à générer les ions. Un gaz dédié, par exemple la phosphine si l'utilisateur souhaite implanter du phosphore, est admis dans un dispositif appelé « source d'ions ». Cette source contient notamment un filament (de tungstène par exemple) qui est chauffé par un courant électrique à une température de l'ordre de 1900 °C à 3000 °C. Des électrons sont alors extraits du filament par émission thermoïonique avant d'interagir avec les molécules de gaz pour leur arracher un ou plusieurs électrons. Les molécules sont alors ionisées positivement.

La seconde étape consiste à faire le tri des ions générés. Les ions sont extraits de la source par l'intermédiaire d'une électrode d'extraction avant de passer dans un aimant de séparation. Ce dernier impose un certain champ magnétique, de manière à que seuls les ions d'un certain rapport masse sur charge soient admis à travers une ouverture (ou fente d'admission). Il s'agit des ions que l'utilisateur souhaite implanter ($^{31}P^{+}$ pour le phosphore). La

troisième étape consiste à corriger le faisceau d'ions par l'intermédiaire de dispositifs électrostatiques et mécaniques (fentes). Ces corrections visent à uniformiser la densité d'ions aussi bien verticalement qu'horizontalement avant que le faisceau ne rencontre le *wafer.* Ceci assure l'homogénéité de la dose implantée (nombre d'atomes par cm^2). La dose est mesurée par une cavité de Faraday située à proximité du *wafer.*

Les implanteurs du site de STMicroelectronics Crolles sont classés en trois catégories : « fort courant », « moyenne énergie » et « forte énergie ». Les implanteurs de la première catégorie sont capables d'implanter de fortes doses (jusqu'à 10^{16} cm^{-2}) à des énergies assez faibles (maximum autour de 100 keV). Ceux de la seconde catégorie sont limités en dose (quelques 10^{14} cm^{-2}) et peuvent générer des faisceaux d'une centaine de keV. Les implanteurs « fortes énergies » peuvent implanter jusqu'à environ 2000 keV à des doses faibles (quelques 10^{13} cm^{-2} au plus). Nous verrons que l'obtention d'une faible résistance du collecteur R_C nécessite l'utilisation d'un implanteur « fort-courant ». Ce type d'implanteur est schématisé sur la Figure 17.

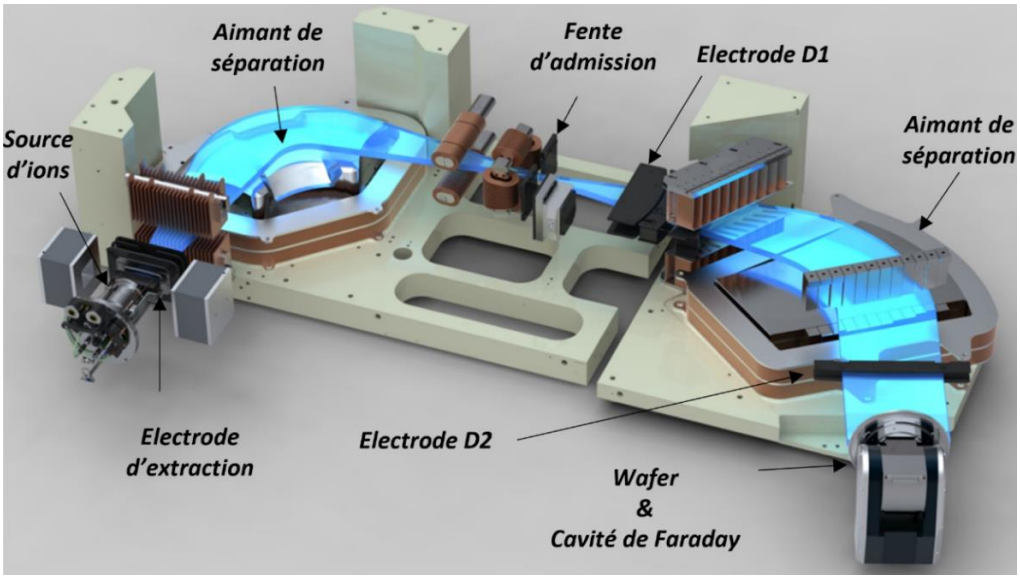

Figure 17. Schéma d'un implanteur « fort courant » commercialisé par Applied Materials. Le faisceau d'ions est représenté en bleu ciel.

Ce dernier présente plusieurs spécificités, et notamment deux aimants de séparation qui dévient le faisceau de 90° et 70° respectivement. Le tri des ions est donc fait en deux fois : un premier tri plus grossier lors de la déviation à 90° puis un tri plus fin lors de la déviation à 70°. L'implanteur présente également 3 électrodes (extraction, D1, D2), qui, selon les polarisations de chacune, fixent l'énergie d'implantation des ions. L'énergie d'implantation est l'énergie cinétique des ions au moment de leur pénétration dans le *wafer*, exprimée en keV. Enfin, les parties marrons et grises non annotées sur le schéma sont les dispositifs électrostatiques et mécaniques qui assurent l'uniformité du faisceau d'ions.

b. Le profil de concentration

L'élément implanté, l'énergie d'implantation et la dose sont les trois paramètres de base de l'implantation ionique. La gamme d'énergie d'implantation utilisée s'étend du keV au MeV, afin d'atteindre des pénétrations moyennes dans le silicium s'échelonnant du nanomètre au micromètre. La gamme de dose s'étend de quelques 10^{11} cm^{-2} à quelques 10^{16} cm^{-2}, de sorte à atteindre des concentrations aussi grandes que 10^{21} cm^{-3} (2 at. %).

Le profil de concentration après implantation peut s'approximer par une gaussienne de moyenne R_p (ou distance projetée), d'écart type ΔR_p et d'amplitude C_{R_p}. Des tables donnent les valeurs du R_p et du ΔR_p en fonction de l'énergie d'implantation et de l'élément implanté. En écrivant que l'intégrale du profil de concentration est égale à la dose Φ, une relation permet d'exprimer C_{R_p} en fonction de ΔR_p :

$$C_{R_p} = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \qquad \textbf{Eq. 15}$$

À titre d'exemple, l'approximation gaussienne est tracée sur la Figure 18 pour deux valeurs d'énergies (50 keV et 100 keV) et deux ions implantés ($^{11}B^+$ et $^{31}P+$). La dose est fixée à 10^{15} cm^{-2}. L'effet de l'énergie est similaire pour les deux ions : doubler l'énergie revient à peu près à doubler la distance projetée R_p, de 61 nm à 123 nm pour le phosphore, et de 156 nm à 289 nm pour le bore. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne, environ égale à 2.355 ΔR_p, augmente également avec l'énergie. En revanche, l'augmentation de ΔR_p avec l'énergie a pour conséquence de faire baisser la concentration C_{R_p} (Eq. 15). L'effet de l'espèce implantée est également mis en évidence : à énergie donnée, la distance projetée R_p et l'écart type ΔR_p correspondant au profil de l'espèce la plus légère (bore) sont plus élevés, au détriment d'une concentration C_{R_p} plus faible (Eq. 15).

Au second ordre, la distance projetée R_p dépend des angles avec lesquels le faisceau d'ions est orienté par rapport au *wafer*. Nous considérons dans la suite un *wafer* orienté dans la famille de plan (100), tel qu'illustré sur la Figure 19. Dans cette famille de plan, la direction [011] est la plus dense en atomes. Cette direction est repérable par la droite reliant le centre du *wafer* à l'encoche triangulaire située sur son pourtour. L'angle entre la normale au *wafer* et la direction du faisceau est appelé angle de tilt. L'angle entre la projection orthogonale du faisceau sur le *wafer* et l'encoche triangulaire (Figure 19) est appelé angle de twist.

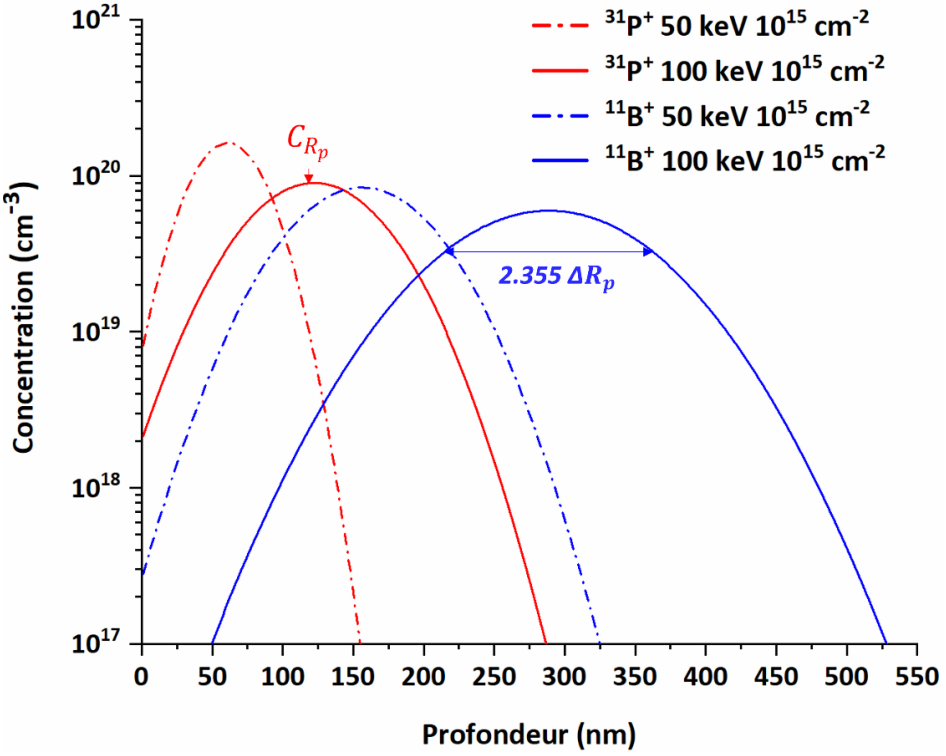

Figure 18. Profils d'implantation du bore et du phosphore à différentes énergies (approximation gaussienne). Les valeurs de R_p et ΔR_p ont été obtenues sur le site de la « BYU cleanroom ».

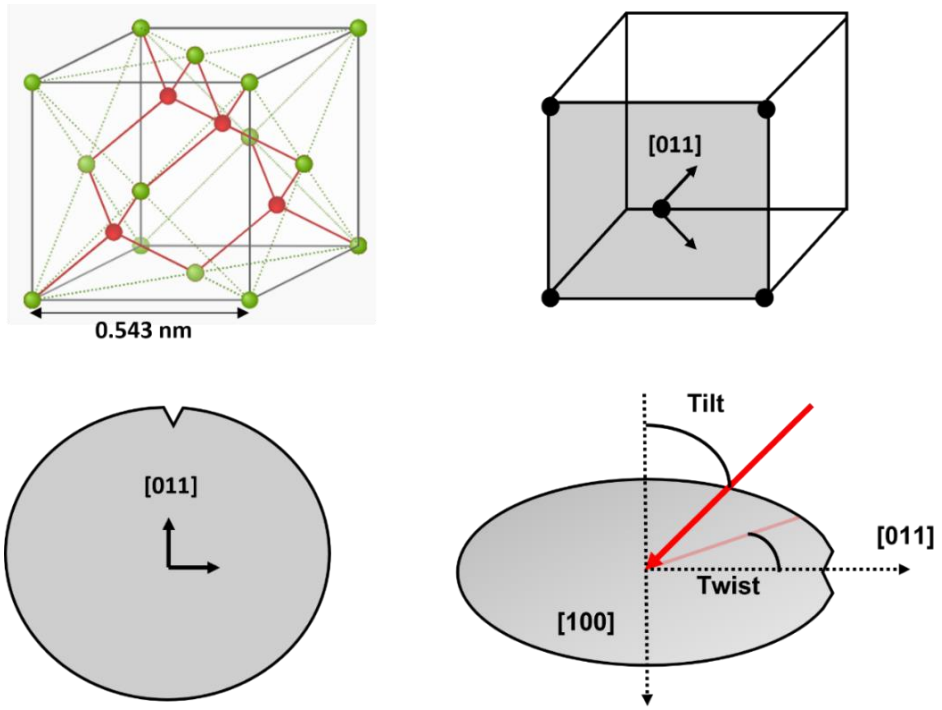

Figure 19. De gauche à droite et de haut en bas : structure diamant du silicium, un plan (100) de la structure diamant, position de l'encoche sur un wafer orienté (100), et définitions du tilt et du twist.

La Figure 20 regroupe des profils d'implantation de bore obtenus à différents angles de tilt. À tilt 0°, le profil dévie de la quasi-gaussienne escomptée, en témoigne la large queue de distribution après le pic de concentration. La direction normale au *wafer* étant peu dense en atomes, les ions sont peu ralentis ce qui conduit à un profil assez étalé. On parle d'effet de canalisation. Un tilt de quelques degrés suffit à réduire cet effet : le pic de concentration est plus surfacique et la queue de distribution moins prononcée.

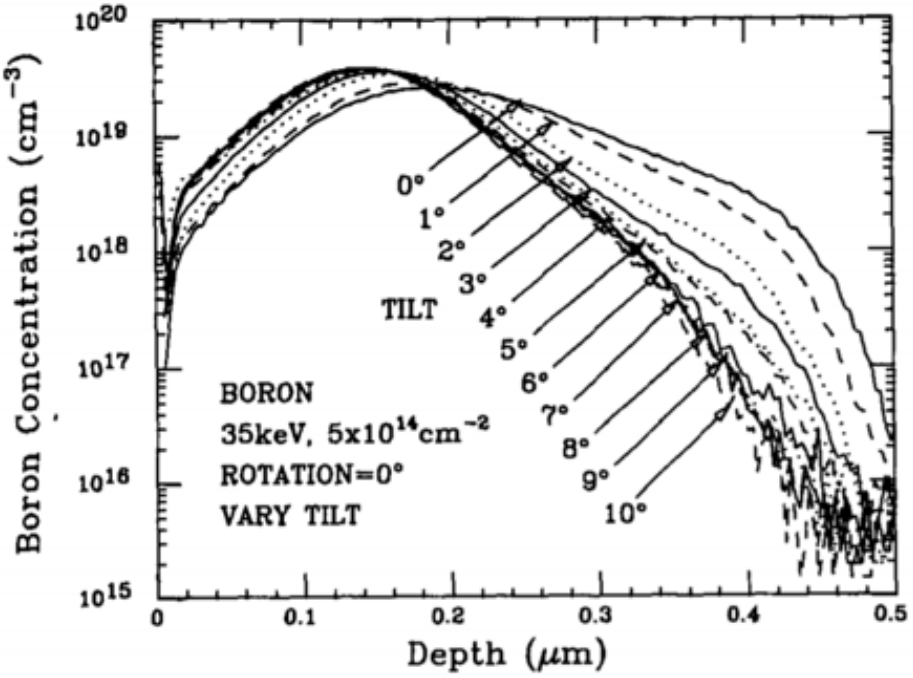

Figure 20. Effet du tilt sur le profil de concentration du bore implanté dans du silicium à 35 keV, à une dose de 5×10^{14} cm^{-2}, et à un twist de 0° [Park 1991].

L'effet de canalisation dépend également du twist mais de manière moins prononcée. Un tilt de 7° est généralement combiné à un twist de 22° pour minimiser la canalisation [Lever 1991].

c. La résistance de feuille

Dans la majorité des cas, certaines zones du *wafer* sont couvertes par de la résine au moment de l'implantation, de sorte que le silicium sous-jacent à ces zones ne soit pas implanté. Afin que cette résine soit facilement retirable après implantation, sa température doit rester suffisamment faible (< 100 °C) au moment de l'implantation. C'est une des raisons pour laquelle l'implantation ionique est généralement effectuée à basse température (*wafer* autour des 20 °C). Les dopants ne sont donc pas activés au terme de l'implantation car ils ne sont pas assez mobiles pour se positionner sur un site de la structure diamant. Tout *wafer*

dopé par implantation ionique nécessite donc un traitement thermique au cours duquel les dopants se placent en position substitutionnelle avant de diffuser (Chapitre 1).

À la fin du traitement thermique, il est courant de vouloir évaluer la résistance de la couche implantée. Considérons un *wafer* naturellement dopé P (avant implantation), de concentration de dopants constante N_A. Soit une zone de ce *wafer* de longueur L, de largeur W, implantée dans la direction de son épaisseur avec un dopant de type N, puis recuite. À une profondeur x, la concentration de dopants nette s'écrit $N(x) = N_D(x) - N_A$, où $N_D(x)$ est la concentration de dopants de type N activée après recuit à x . Notons x_j la profondeur de la jonction, à partir de laquelle $N(x)$ devient négative. La résistance infinitésimale d'une tranche de silicium comprise entre x et $x + dx$ s'écrit :

$$dR(x) = \frac{L}{W}\frac{1}{\sigma(x)dx} \qquad \textbf{Eq. 16}$$

Où $\sigma(x) = eN(x)\mu_e(x)$ est la conductivité du silicium à la profondeur x, e étant la charge de l'électron et μ_e la mobilité des électrons (Eq. 1). En utilisant l'expression des résistances parallèles, la résistance totale s'écrit $R = R_S\frac{L}{W}$ avec :

$$R_S = \frac{1}{e\int_0^{x_j} N(x)\,\mu_e(x)dx} \qquad \textbf{Eq. 17}$$

R_S est la résistance de feuille. Il s'agit de la résistance d'une zone active carrée (*L = W)* et s'exprime donc en Ω/carré. Les zones actives d'un dispositif n'ayant pas forcément les mêmes dimensions (*L ≠ W)*, il est pratique d'utiliser la résistance de feuille comme valeur de base. Il suffit alors de multiplier R_S par $\frac{L}{W}$ pour obtenir la résistance de n'importe quelle zone active de même dopage. Des exemples sont donnés dans la Figure 21.

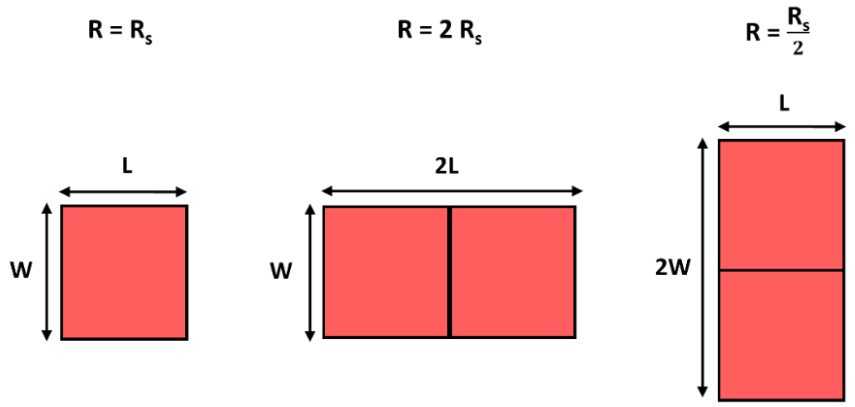

Figure 21. Résistances de zones actives en fonction de la résistance de feuille et de leurs dimensions (L et W). L et W désignent la longueur et la largeur de la zone active, respectivement.

La méthode 4 pointes est généralement utilisée pour mesurer la résistance de feuille. 4 pointes, régulièrement espacées, sont ainsi posées à la surface du *wafer* (Figure 22).

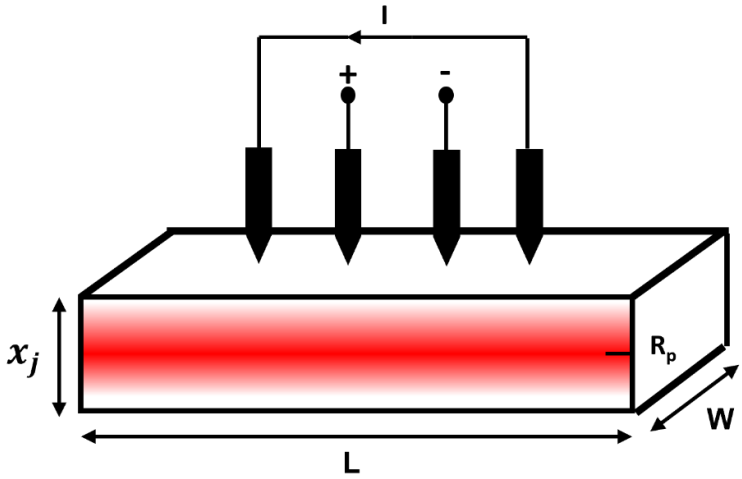

Figure 22. Méthode 4 pointes pour la mesure de résistance de feuille. Un courant est appliqué entre les pointes périphériques tandis qu'une tension est mesurée entre les pointes centrales. R_p désigne la position du pic d'implantation.

Un courant est appliqué entre les deux pointes périphériques tandis qu'une tension est mesurée entre les deux pointes centrales. Cette méthode permet de s'affranchir des problèmes de résistances de contact. Après mesure, la résistance est convertie en résistance de feuille par l'intermédiaire d'un paramètre géométrique qui dépend de l'espacement des pointes et de l'épaisseur du *wafer* [Schroder 1998]. A noter que cette mesure peut être réalisée en salle blanche, n'implique aucune préparation spécifique, et n'est pas destructive.

Il est également possible d'évaluer numériquement la résistance de feuille à partir de l'équation Eq. 17. À titre d'exemple, considérons quatre profils gaussiens résultant de l'implantation de l'arsenic et du phosphore. Les conditions ont été choisies de sorte à comparer le phosphore et l'arsenic à deux distances projetées (50 nm et 100nm), et à dose égale (5×10^{14} cm^{-2}). Faisons l'hypothèse que le traitement thermique effectué après ces implantations génère une activation totale et une diffusion quasi-nulle. Cela peut se produire par exemple après l'application d'un recuit très court à haute température. Les profils gaussiens associés aux résistances de feuille sont présentées dans la Figure 23. Pour le calcul de la résistance, un *wafer* naturellement dopé P (N_A = $10^{15}cm^{-3}$) est considéré. L'expression de la mobilité en fonction du dopage a été extraite de l'article suivant [Klaassen 1992].

À dopant donné, l'augmentation de l'énergie d'implantation a pour effet de faire chuter la résistance de feuille d'une vingtaine de Ω/carré. Ceci s'explique par le fait que la même dose est répartie sur une plus grande distance (plus grand écart type ΔR_p). Ainsi, dans

le but d'atteindre une faible résistance, il convient d'implanter les dopants à forte énergie et à forte dose.

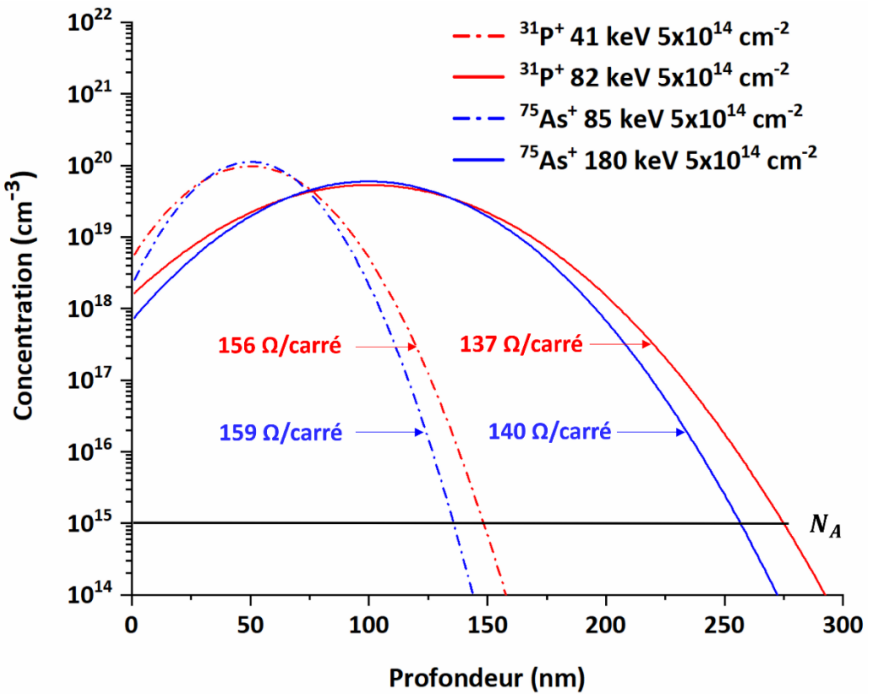

Figure 23. Profils d'implantation gaussiens du phosphore et de l'arsenic. Les valeurs de R_p et ΔR_p ont été obtenues sur le site de la « BYU cleanroom ». La résistance est calculée en faisant l'hypothèse que l'activation est totale.

Cette augmentation simultanée de la dose et de l'énergie a cependant des limites imposées par la catégorisation des implanteurs (« fort courant », « moyenne énergie » et « forte énergie »). L'obtention d'une faible résistance passe avant tout par un dopage élevé, et donc par l'implantation de fortes doses de dopants. Ceci nécessite l'utilisation d'un implanteur « fort courant » qui est néanmoins limité en énergie (~ 100 keV). Or, à dose égale et proche de cette limite (82 keV et 85 keV), la couche dopée au phosphore est 20 Ω/carré plus faible que la couche dopée à l'arsenic (Figure 23). L'utilisation du phosphore est donc plus appropriée que celle de l'arsenic dans le but d'atteindre une faible résistance R_C (Chapitre 1). Ceci conforte le choix pris d'utiliser le phosphore comme dopant du collecteur.

2. Problématiques intrinsèques à l'implantation au phosphore et caractérisation

L'implantation ionique ne se résume pas uniquement à la génération d'un profil de concentration. L'introduction des ions conduit à une désorganisation de la maille cristalline qui se manifeste par une sursaturation en auto-interstitiels. Cet excès a des effets indésirables sur la diffusion et l'activation du phosphore au cours du recuit post-implantation.

a. Sursaturation en auto-interstitiels

Au cours d'une implantation, les ions rentrent en collision avec les atomes du *wafer* (Figure 24). Si l'énergie de collision entre un ion et un atome de silicium est suffisante, ce dernier est éjecté de son site. Une lacune est alors créée au site de collision et l'atome de silicium mis en mouvement peut à son tour générer d'autres collisions. Une réaction en chaîne est ainsi enclenchée. Perdant progressivement de la vitesse, les atomes déplacés ainsi que l'ion implanté finissent par s'arrêter aux interstices de la structure diamant. Chaque collision entraîne donc la formation d'une lacune et d'un auto-interstitiel. On parle de paires de Frenkel. Dans certains cas, la concentration de paires de Frenkel générée est telle qu'elle conduit à l'amorphisation du silicium. Ce seuil d'amorphisation est atteint plus rapidement, c'est-à-dire à plus faibles doses, pour les ions de masse élevée ($^{75}As+$, $^{121}Sb^{+}$) [Pelaz 2004].

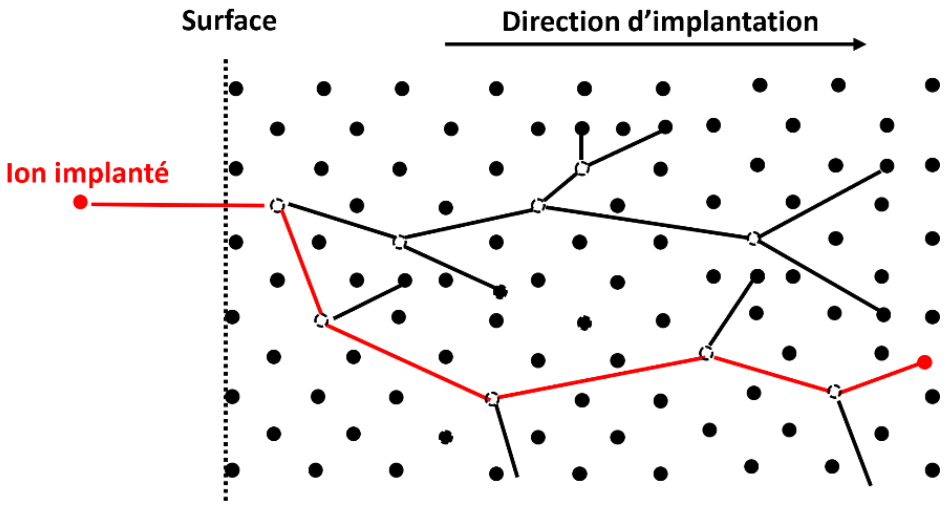

Figure 24. Schéma de la génération des défauts ponctuels lors de l'implantation d'un ion. Les ronds noirs représentent des atomes de silicium, les ronds blancs des lacunes.

Considérons les profils de défauts ponctuels à l'issue d'une implantation de dopants A qui ne conduit pas à l'amorphisation du *wafer* (Figure 25 à gauche). Les profils sont décalés car les lacunes sont formées plus en amont que les auto-interstitiels. Si les profils ne sont pas

trop décalés, une approche couramment utilisée consiste à dire que les défauts ponctuels se recombinent deux à deux ($I + V \rightarrow Si$). De plus, l'activation d'un dopant, par éjection d'un atome de silicium S_i, entraine dans le même temps la formation d'un auto-interstitiel ($A_i + Si \rightarrow A_S + I$), où A_i désigne un dopant implanté. Si l'activation des dopants est complète, la densité surfacique d'auto-interstitiels générés (atomes/cm^2) est donc égalé à la dose implantée. C'est le modèle +1 [Giles 1991]. Naturellement, les auto-interstitiels sont en sursaturation ($[I] > [I]^*$) du fait de l'activation des dopants, où $[I]^*$ est la concentration d'auto-interstitiels à l'équilibre thermodynamique. La sursaturation est maximale au pic d'implantation car c'est à cette position que la concentration de dopants implantée est la plus élevée.

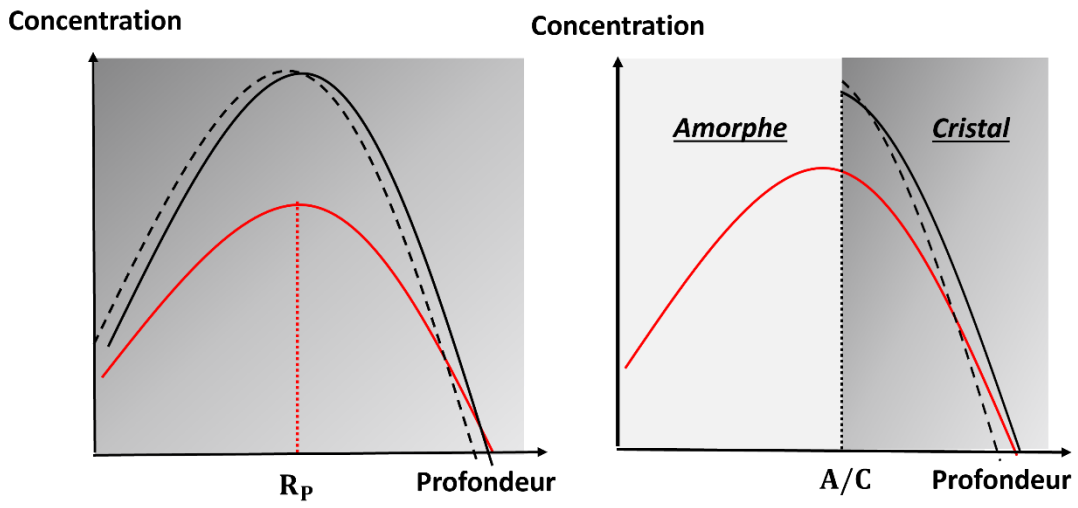

Figure 25. Schéma des profils de concentration des lacunes (noir en pointillés), des auto-interstitiels (noir) et des espèces implantées (rouges) après implantation. Le cas non-amorphisé (respectivement amorphisé) est représenté à gauche (respectivement à droite).

Considérons à présent les profils de défauts ponctuels qui résultent d'une implantation amorphisante de dopants A (Figure 25 à droite). La région amorphisée recristallise dans les premiers instants du recuit : les concentrations des défauts ponctuels à l'équilibre thermodynamique s'établissent et les dopants s'incorporent en position substitutionnelle sans que ça ne génère d'auto-interstitiels. En revanche, dans la région demeurée cristalline, les auto-interstitiels sont en sursaturation du fait du décalage des profils ($[I] > [V]$). En ajoutant la contribution de l'activation des dopants ($A_i + Si \rightarrow A_S + I$), la densité surfacique d'auto-interstitiels générés (atomes/cm^2) s'écrit $\int_{A/C}^{+\infty}([I] - [V] + [A_i])dx$, où les crochets désignent une concentration (atomes/cm^3) et A/C la position de l'interface entre l'amorphe et le cristal après implantation. La sursaturation est maximale peu après l'interface A/C.

Pour rappel, la diffusion du phosphore est assistée en majorité par les auto-interstitiels (Chapitre 1). On peut donc s'attendre à ce que la sursaturation en auto-interstitiels induite par l'implantation ($[I] > [I]^*$) conduise à une accélération de la diffusion du phosphore au cours du recuit post-implantation. Cette accélération pourrait contribuer à la dégradation des propriétés électriques de la jonction base/collecteur du fait de l'augmentation du dopage en surface (Chapitre 1). Pour atténuer cette diffusion, il semble naturel de vouloir positionner le pic de carbone (R_p) à la profondeur de plus grande concentration en auto-interstitiels afin de maximiser la capture de ces derniers (Chapitre 1). Ainsi, pour vérifier si le pic de carbone est bien positionné, il faut comparer la position de la distance projetée du phosphore (cas non-amorphisé) ou celle de l'interface A/C (cas amorphisé) avec la distance projetée du carbone.

Cette comparaison nécessite d'avoir accès aux profils de concentration après implantation. Ces derniers sont généralement obtenus par spectroscopie de masse des ions secondaires, ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Cette technique consiste à bombarder l'échantillon d'intérêt avec un faisceau d'ions primaires pour en faire émettre des ions secondaires (Figure 26). Dans le cas d'un instrument SIMS magnétique, tel qu'utilisé dans cette thèse, les ions secondaires sont triés par un aimant de séparation puis décomptés par une cavité de Faraday. Le nombre de coups par type d'ion est ainsi enregistré en fonction du temps.

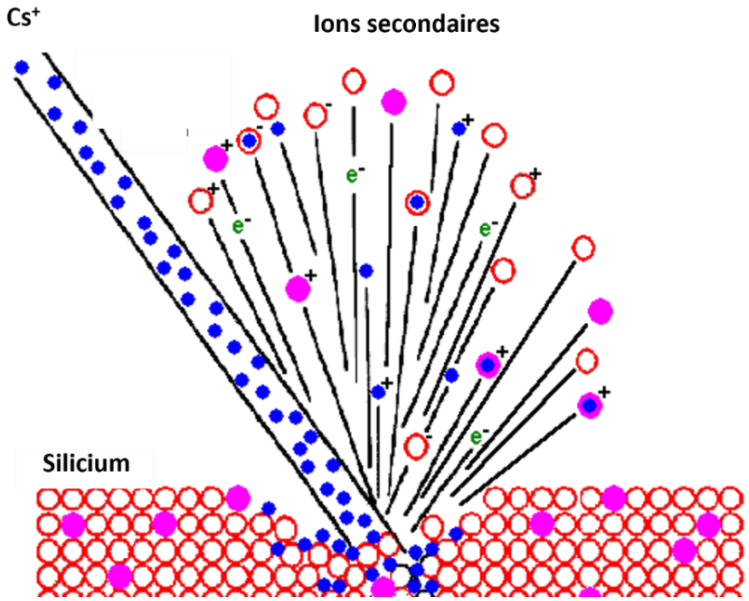

Figure 26. Schéma de l'émission des ions secondaires sous l'effet d'un bombardement aux ions Cs° au cours d'une analyse SIMS.

À la fin de l'analyse, la profondeur du cratère formé par le bombardement (Figure 26) est mesurée par un profilomètre. Cette mesure permet de convertir l'échelle de temps en

échelle de profondeur avec une résolution spatiale de quelques nanomètres [Chakrahorty 2008]). Cette dernière permet d'avoir une bonne précision sur les distances projetées. En revanche, un étalonnage est requis pour convertir le nombre de coups en concentration. Cet étalonnage est réalisé à partir de la dose mesurée par l'implanteur (précision de l'ordre du %).

La caractérisation de l'état cristallin après implantation est également requise pour comparer les profondeurs d'intérêt. Le but est de savoir si l'implantation a été amorphisante et, si tel est le cas, de mesurer la profondeur de l'interface A/C. La Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet de répondre à ces interrogations. En mode d'imagerie « champ clair », l'image de l'échantillon (fine lamelle ~ 100 nm) est formée à partir des électrons non diffractés, ou transmis. Ce mode d'imagerie permet de discriminer les régions amorphisées des régions cristallines : le silicium amorphe apparait plus clair que le silicium cristallin car il diffracte moins les électrons que ce dernier. Une image de l'amorphisation induite par l'amorphisation de l'antimoine réalisée à 80 keV et à une dose de 5×10^{14} cm-^{2} est donnée dans la Figure 27. La différence de contraste permet de mettre en évidence une zone amorphisée qui s'étend depuis la surface jusqu'à une profondeur de 73 nm.

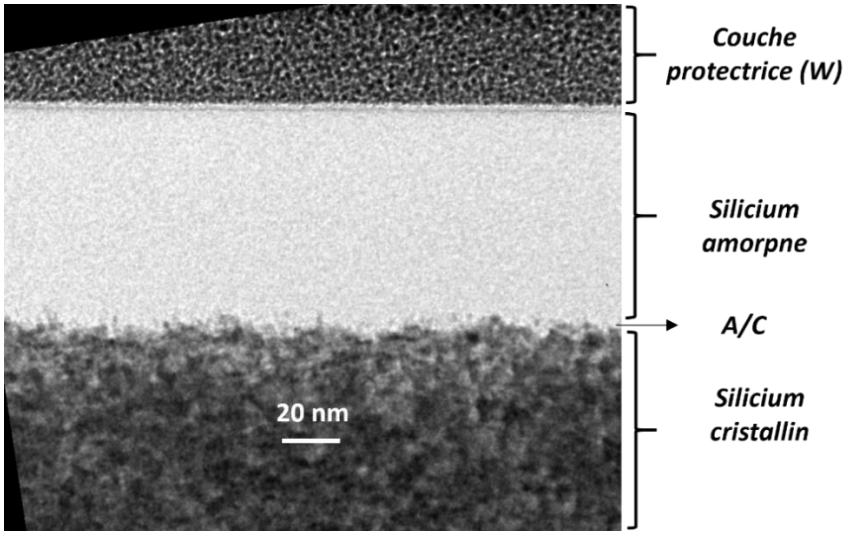

Figure 27. Coupe MET, en champ clair, d'un échantillon de silicium implanté à l'antimoine à une énergie de 80 keV et à une dose de 5×10^{14} cm^{-2} (propriété de STMicroelectronics).

b. Diffusion transitoire accélérée et désactivation du phosphore

Le but de cette partie est d'identifier les mécanismes thermiquement activés qui conduiraient à la dégradation des performances du collecteur. Ceci permet de dresser un bilan du « pire cas » auquel on pourra se référer dans les prochains chapitres.

Une des conséquences de la sursaturation en auto-interstitiels générée par l'implantation est la diffusion accélérée du phosphore. Une illustration de ce phénomène est donnée dans la Figure 28. Après implantation, le profil de phosphore est presque gaussien, comme escompté. Après 10 minutes de recuit à 950 °C, le profil s'est significativement étalé et le pic de concentration se trouve désormais à la surface. Une telle diffusion dans le collecteur serait préjudiciable pour les propriétés électriques de la jonction base-collecteur (Chapitre 1). Le profil obtenu après deux heures de recuit fait l'état d'une diffusion qui a perdu en intensité : le phosphore diffuse davantage au cours des dix premières minutes que lors des 1 h 50 restantes. C'est la raison pour laquelle on parle de diffusion *transitoire* accélérée [Stolk 1997, Cowern 2000, Jain 2002].

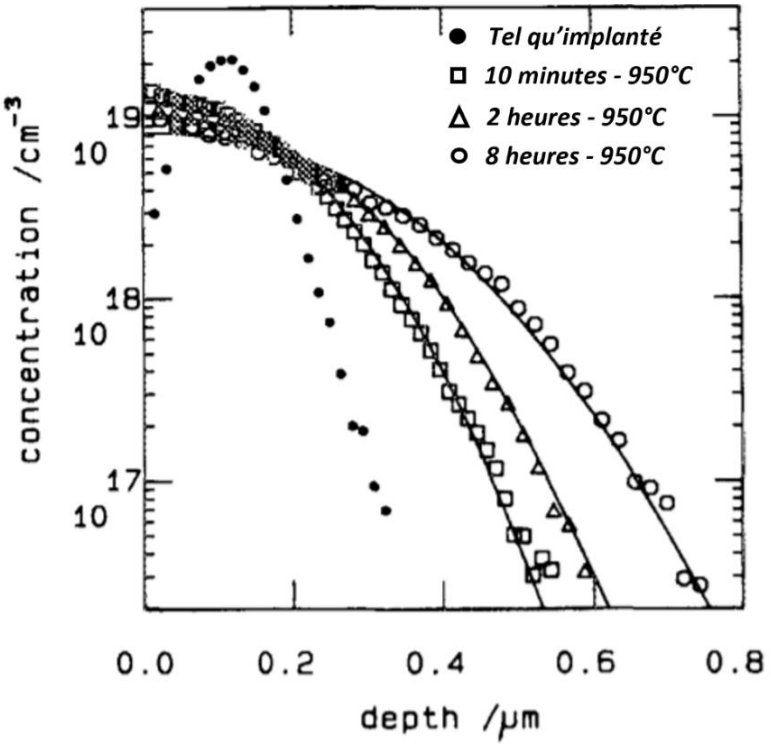

Figure 28. Profils SIMS du phosphore obtenus à différents temps de recuit. Le phosphore est implanté à 80 keV et à une dose de 2.5×10^{14} cm^{-2} [Cowern 1986].

Le caractère transitoire de la diffusion accélérée du phosphore témoigne d'une sursaturation qui baisse au cours du recuit. Traditionnellement, la sursaturation S_I est suivie dans le temps et dans l'espace par l'intermédiaire du rapport entre la concentration d'auto-interstitiels et celle à l'équilibre thermodynamique ($S_I = \frac{[I]}{[I]^*}$). $[I]^*$ ne dépend que de la température du recuit : $[I]^* \propto \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)$ où E_f est l'énergie de formation d'un auto-interstitiel. Au début du recuit, $S_I \gg 1$ puis décroit jusqu'à éventuellement atteindre l'équilibre ($S_I = 1$) si le recuit est suffisamment long et chaud.

La baisse de la sursaturation est expliquée comme suit. Les auto-interstitiels étant très proches les uns des autres après implantation, ils interagissent entre eux pour former des agglomérats d'auto-interstitiels I_n. Les agglomérats de plus grand n sont situés à la profondeur de plus grande concentration en auto-interstitiels, c'est-à-dire au R_p ou au niveau de l'ancienne interface A/C si l'implantation est amorphisante. La minimisation de l'énergie interfaciale du système passe par l'augmentation de la taille moyenne des défauts : on assiste alors à un échange d'auto-interstitiels depuis les agglomérats de plus petite taille vers les agglomérats de plus grande taille. Ce processus d'échange, appelé maturation d'Ostwald, a pour effet de regrouper les auto-interstitiels sous la forme d'une bande d'agglomérats dont la taille moyenne augmente au cours du recuit. En parallèle de cette augmentation, les agglomérats de la bande s'homogénéisent en taille. Le nombre d'auto-interstitiels échangés entre les défauts, et donc la sursaturation S_I, baisse du fait de de cette homogénéisation.

L'effet de la surface est également à prendre en compte. La surface est un puits de défauts qui impose une sursaturation proche de l'unité à sa proximité. Un flux d'auto-interstitiels s'établit alors entre la bande d'agglomérats de forte sursaturation (S_I > 1) et la surface (Figure 29). Tandis que la taille moyenne n_m des agglomérats fixe la valeur de la sursaturation au niveau de la bande, la distance séparant les agglomérats de la surface pilote l'intensité du flux d'auto-interstitiels [Cowern 1999]. Plus la surface est proche de la bande d'agglomérats, plus le flux d'auto-interstitiels est élevé, et plus la durée du phénomène de diffusion accélérée est faible. Ce dernier prend fin lorsque tous les auto-interstitiels initialement compris dans les agglomérats se sont recombinés à la surface.

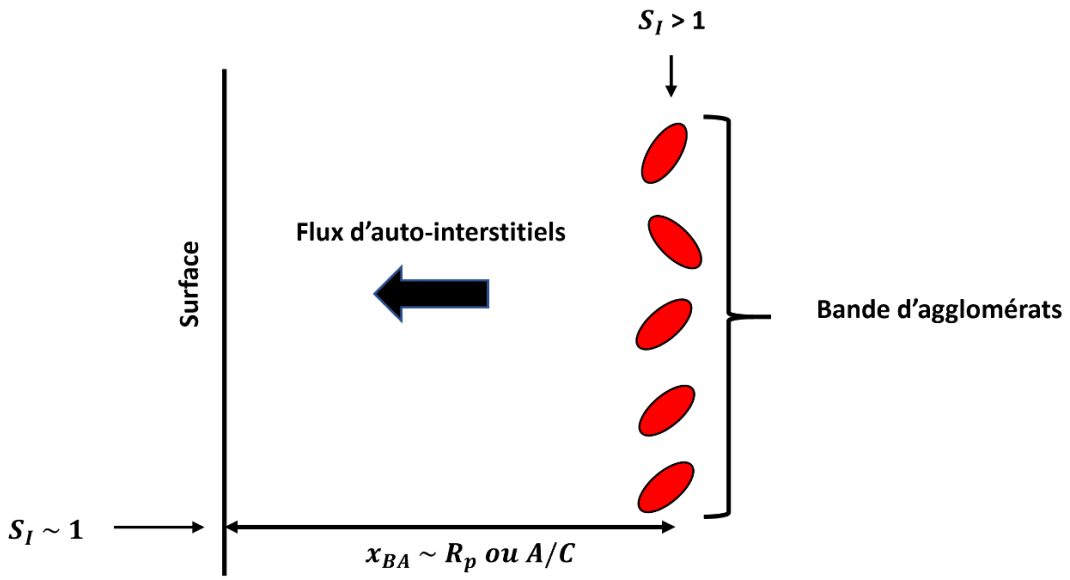

Figure 29. Schéma du flux d'auto-interstitiels s'établissant entre la bande d'agglomérats (BA) et la surface, ici considérée comme un puits de défauts parfait.

Si la bande d'agglomérats n'est pas trop proche de la surface, la maturation d'Ostwald peut conduire à la formation d'agglomérats suffisamment gros pour être résolus par MET. On parle alors de défauts étendus. Si le nombre d'auto-interstitiels contenus dans les agglomérats est sensiblement inchangé entre le début et la fin du recuit (effet de la surface négligeable), la maturation d'Ostwald est dite conservative. Si l'implantation est amorphisante, les défauts localisés au niveau de l'ancienne interface A/C sont appelés défauts de fin de cascade (ou « End-of-Range defects ») [Jones 1988].

Pour observer des défauts étendus par MET, il est courant d'utiliser le mode champ sombre. Un exemple est donné dans la Figure 30. La différence de contraste permet de mettre en évidence une bande de défauts étendus centrée à quelques centaines de nanomètres sous la surface. Les défauts sont des boucles de dislocation (2) ou des défauts {113} (3). Les défauts {113} croissent tôt dans le recuit avant de maturer en boucles de dislocation si la surface est suffisamment éloignée et le recuit suffisamment long [Claverie 2003]. Les défauts {113} croissent dans la direction <110>, de manière à ne pas créer de liaisons pendantes supplémentaires. Ils apparaissent donc sous la forme de bâtonnets, inclinés de 45° par rapport à la direction d'implantation (<100>).

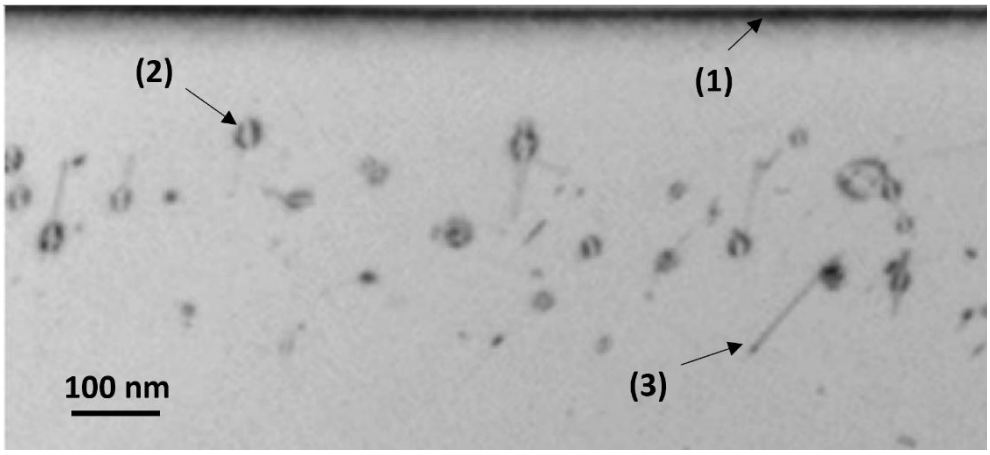

Figure 30. Coupe MET, en champ sombre (direction de diffraction (220) mettant en évidence des défauts d'implantation (1) Oxyde natif, (2) Boucle de dislocation (3) Défaut {113], [Colombeau 2003].

Selon l'intensité du recuit et la proximité de la surface, des défauts étendus peuvent subsister à l'issue du recuit. Si tel est le cas dans le collecteur, deux mécanismes peuvent conduire à l'augmentation de la résistance de couche R_C (Eq. 17) : la désactivation partielle du phosphore par ségrégation aux défauts étendus et la mobilité réduite des électrons [Seshan 1975, Jaszek 2001, Stolk 1997]. Ces ségrégations peuvent être mises en évidence par sonde atomique tomographique.

c. Apport de la Sonde Atomique Tomographique

La Sonde Atomique Tomographique (SAT) est une technique de caractérisation qui donne accès à des images en trois dimensions de la distribution des atomes [Blavette 1993]. Son principe repose sur l'évaporation par effet de champ des atomes à la surface d'un échantillon.

Un champ électrique intense (~ dizaine de V/nm) est nécessaire pour déclencher l'évaporation par effet de champ. Ainsi, l'échantillon est au préalable usiné par sonde ionique focalisée sous la forme d'une fine pointe. Les pointes sont de forme conique et leur rayon à l'apex est de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres (Figure 31). Au cours de l'analyse, la pointe est soumise à une tension d'une dizaine de kV.

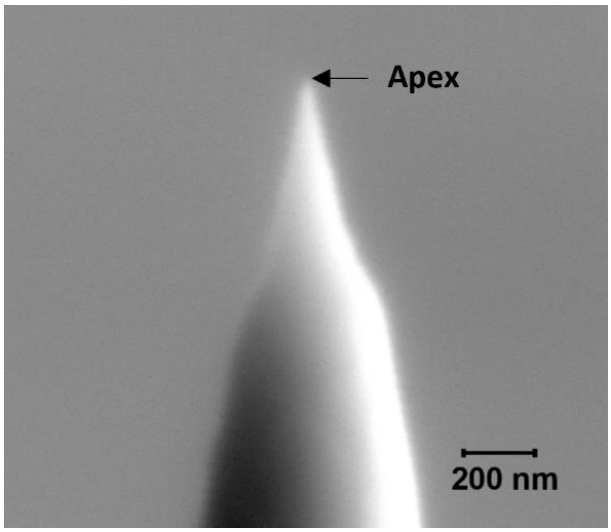

Figure 31. Image de microscopie électronique à balayage d'une pointe de sonde atomique tomographique usinée par sonde ionique focalisée.

Considérons un atome à l'apex de la pointe, et notons Q_0 l'énergie à fournir pour déclencher son évaporation en l'absence d'un champ électrique (*E = 0).* Sous l'effet d'un champ électrique, l'énergie à fournir $Q(E)$ est moindre :

$$\frac{Q(E)}{Q_0} \propto 1 - \frac{E}{E_C} \qquad \textbf{Eq. 18}$$

L'équation Eq. 18 montre que l'énergie devient nulle à partir d'un champ critique $E = E_C$ appelé champ d'évaporation. En théorie, l'évaporation par effet de champ à $E = E_C$ se déclenche quelle que soit la température (même à 0 K). En pratique, une dizaine de Kelvin est nécessaire. La fréquence d'évaporation f_E des atomes à l'apex de la pointe s'écrit :

$$f_E = v_o \exp(-\frac{Q(E)}{k_B T}) \qquad \textbf{Eq. 19}$$

Où v_o est la fréquence de vibration des atomes, k_B la constante de Boltzmann et T la température de la pointe. Il y a donc deux façons de déclencher l'évaporation. La première option est de réduire la barrière énergétique $Q(E)$ par l'intermédiaire de l'augmentation de la tension à la surface de la pointe. La seconde option est d'augmenter la température de la pointe par l'intermédiaire d'un LASER. Cette seconde option a rendu possible l'analyse des matériaux peu conducteurs comme les semiconducteurs.

L'incrément de tension ou de température se fait sous la forme d'impulsions ultra-courtes (dizaine de picosecondes). La pointe est maintenue à suffisamment basse température (entre 20 K et 100 K), et sous le champ d'évaporation, de sorte qu'aucun atome ne s'évapore entre les impulsions. Ceci assure la quantitativité des analyses. Sur les impulsions, les atomes s'évaporent sous la forme d'ions avant d'être violements accélérés en direction du détecteur sous l'effet du champ électrique intense (Figure 32). À chaque ion détecté est attribué un temps de vol t_v mesuré entre l'impulsion et l'arrivée de l'ion. À partir de t_v et de la conservation de l'énergie, on accède à la nature de l'ion par l'intermédiaire de son rapport masse sur charge :

$$\frac{m}{n} = 2eV\frac{{t_v}^2}{L^2} \qquad \textbf{Eq. 20}$$

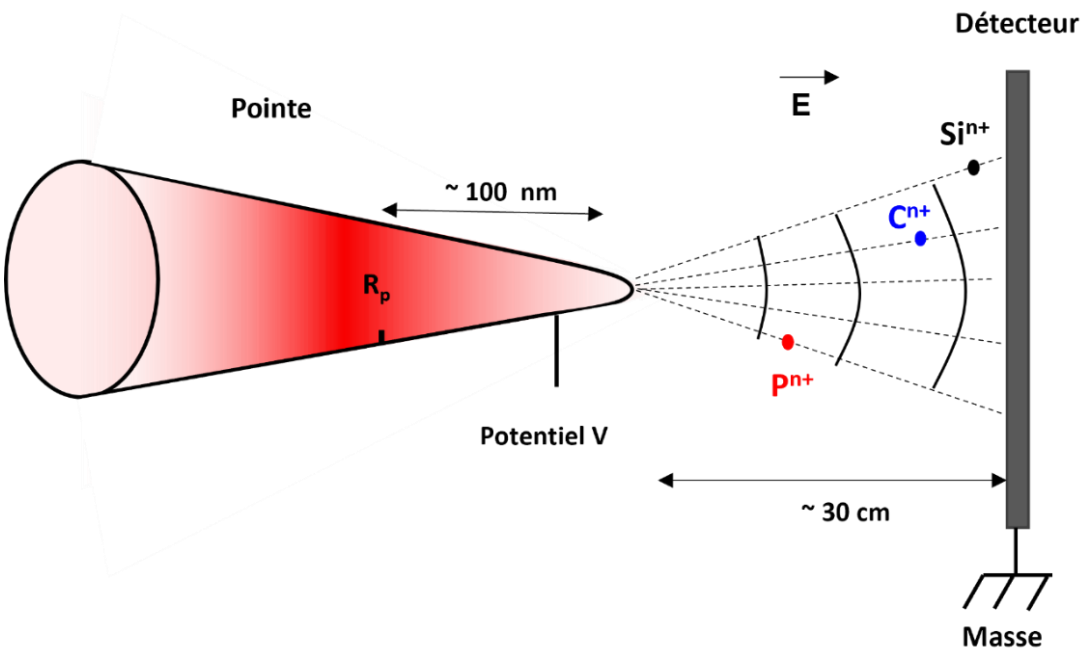

Figure 32. Schéma de l'évaporation par effet de champ des atomes à l'apex de la pointe, puis de leur détection sous forme d'ions. R_p désigne la position du pic d'implantation.

Où m/n désigne le rapport masse sur charge de l'ion (Da), V la tension appliquée à la pointe, L la distance entre la pointe et le détecteur et e la charge de l'électron. La position de l'impact de l'ion sur le détecteur permet de remonter à la position de l'ion dans la pointe avant évaporation, et donc de reconstruire l'échantillon analysé atome par atome (en x, y et z).

La Figure 33 met en évidence la reconstruction d'une pointe de silicium implanté au bore puis recuit. Chaque point bleu ciel représente un atome de bore. Le calcul de la concentration à une profondeur *x* est direct : il suffit de compter les atomes dans une tranche de volume entre *x – dx* et *x + dx.* À l'instar du SIMS, des profils de concentration peuvent être tracés avec une très bonne résolution en profondeur (~ 1 nm).

L'avantage majeur de la technique est précisément d'avoir accès à la distribution en trois dimensions des atomes. Par exemple, la Figure 33 illustre des ségrégations de bore à des défauts étendus. En plus de renseigner sur la ségrégation des dopants, l'image révèle la nature des défauts sur lesquels le bore a ségrégé. Ici, la ségrégation de bore sous la forme de boucles et de bâtonnets met clairement en évidence des dislocations et un défaut {113}.

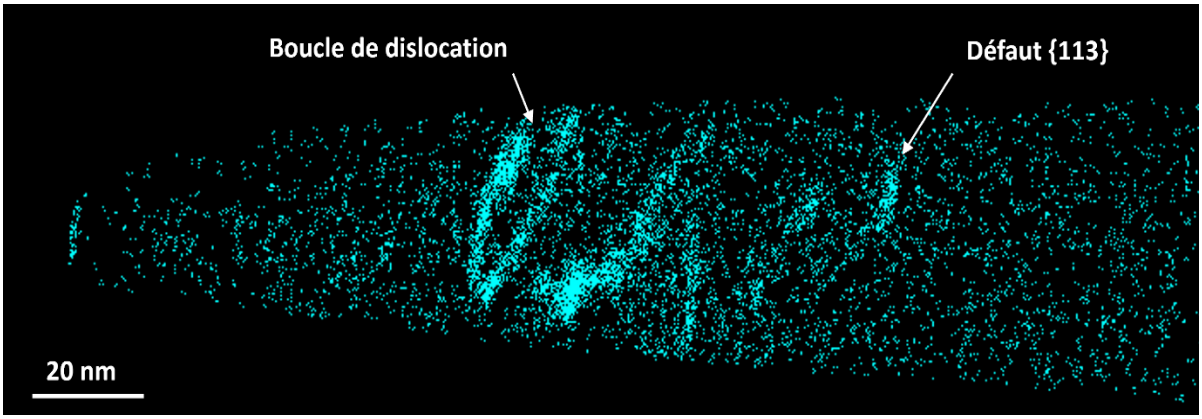

Figure 33. Image de Sonde Atomique Tomographique des atomes de bore après implantation à 30 keV, à une dose de 5×10^{15} cm^{-2}, puis recuit à 950 °C pendant 30 s [Duguay 2010].

3. Modélisation de la maturation des défauts produits par implantation

En plus de la caractérisation des échantillons, une approche de modélisation a été menée dans le but de simuler la diffusion du phosphore et du carbone au cours du recuit post-implantation. L'objectif de la modélisation est de conforter la compréhension de certains mécanismes atypiques de diffusion. Avant d'implémenter les réactions de diffusion présentées dans le Chapitre 1, il est nécessaire de modéliser la maturation des défauts car c'est elle qui fixe l'intensité de la diffusion transitoire accélérée du phosphore. Le profil de concentration des auto-interstitiels générés par l'implantation est obtenu par l'intermédiaire du logiciel *Sentaurus Process* [Sentaurus 2019]. Ce profil servira de condition initiale à la modélisation de la maturation d'Ostwald.

a. Endommagement induit par l'implantation

Sentaurus Process est un logiciel qui permet, entre autres, de simuler l'endommagement induit par une implantation. En mode Kinetic Monte Carlo (KMC), *Sentaurus Process* prend en compte la cinétique de l'endommagement par l'intermédiaire de la température du *wafer* et la fréquence de dosage f_D (cm^{-2}/s). Les autres paramètres d'entrée de ce mode sont : l'élément implanté, la surface de simulation S, la dose D, l'énergie d'implantation, le tilt et le twist. Le nombre de cascades d'ions simulées est égal à $D \times S$. Pour avoir une bonne statistique, il est recommandé d'utiliser une surface de simulation telle que $D \times S \sim 10000$ [Sentaurus 2019].

Contrairement à d'autres paramètres, la température du *wafer* n'est pas mesurée par l'implanteur au cours d'une implantation. Afin d'évaluer cette température, nous avons développé un modèle analytique sur *Sentaurus Process* qui résout l'équation de la chaleur en une dimension à partir des paramètres du procédé (dose, énergie, courant, nombre de passes, pression de refroidissement). A titre d'exemple, nous avons simulé l'augmentation de la température au centre du *wafer* au cours d'une implantation de carbone réalisée sur un implanteur de la catégorie 'fort-courant » (Figure 34). Plus la pression de refroidissement en face arrière du *wafer* est élevée, plus l'échauffement du *wafer* est faible, et plus l'épaisseur de la zone amorphisée est élevée. En effet, un échauffement plus atténué permet de limiter les recombinaisons de défauts ponctuels générés, et donc de favoriser l'amorphisation. Nos résultats montrent un accord entre la simulation et l'expérience au niveau de l'épaisseur de la zone amorphisée [Julliard 2020].

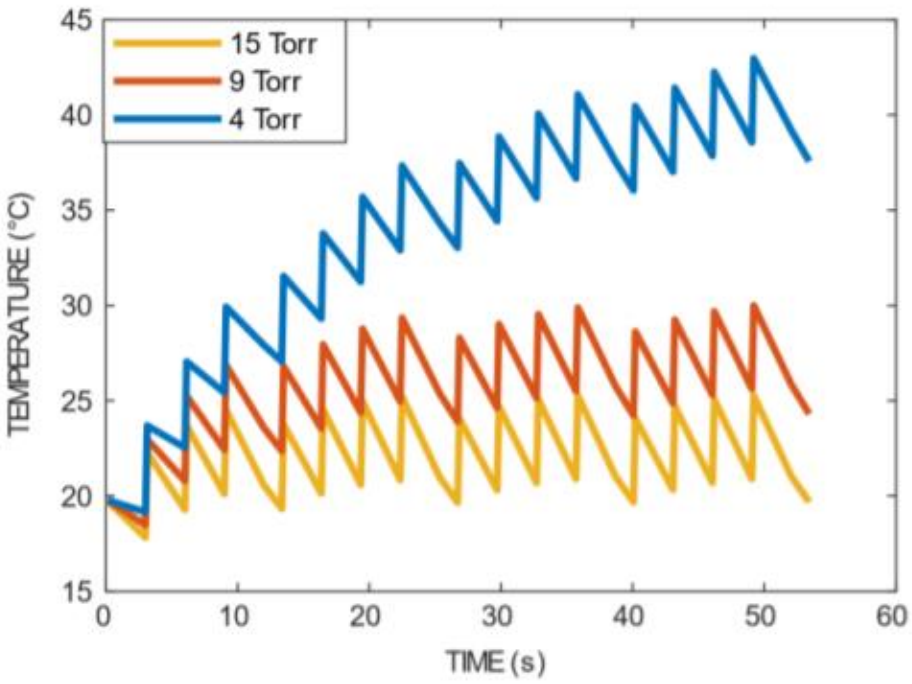

Figure 34. Simulation de l'augmentation de la température au centre du wafer au cours d'une implantation de carbone à 60 keV à une dose de 1.5x10^{15} cm^{-2}. Les trois courbes correspondent à trois pressions de gaz réfrigérant en face arrière du wafer. [Julliard 20020].

Une fois les paramètres d'entrées renseignés, *Sentaurus Process* simule la trajectoire des ions dans le silicium par la méthode BCA (Binary Collision Approximation). Cette méthode fait l'approximation que les collisions impliquent uniquement deux espèces : l'ion implanté et le premier atome de silicium sur son chemin. Une illustration est donnée dans la Figure 35. Cette approximation permet de calculer de manière analytique l'énergie transmise à l'atome hôte, ainsi que l'angle avec lequel l'ion est dévié. Si l'énergie transférée excède 15 eV, l'atome de silicium est éjecté de son site et une lacune est générée à cette position. La trajectoire des atomes hôtes mis en mouvement est également déterminée par la méthode BCA. Lorsque l'énergie cinétique d'une espèce passe sous 15 eV, cette dernière s'arrête. Si c'est un atome de silicium, un auto-interstitiel est généré à cette position. Entre les collisions binaires, les atomes parcourent une trajectoire rectiligne au cours de laquelle ils perdent de l'énergie sous l'effet des interactions avec les électrons.

Les $D \times S$ cascades simulées sont séparées d'un temps $(f_D \times S)^{-1}$ durant lequel des phénomènes sont simulés à la température du *wafer*. Cela comprend notamment des recombinaisons ($I + V \rightarrow Si$), et des formations d'agglomérats purs en I ou V ($I + I_n \rightarrow I_{n+1}$ ou $V + V_m \rightarrow V_{m+1}$). Il est à noter que les réactions de recombinaison suivantes : $V + I_n \rightarrow I_{n-1}$ et $I + V_m \rightarrow V_{m-1}$ ne sont pas instantanées. Cela peut ainsi conduire, selon la température du substrat et la fréquence de dosage, à la formation d'agglomérats mixtes I_nV_m. Plus *n* et *m* sont grands, plus le temps moyen de recombinaison entre une lacune et un auto-interstitiel au sein d'un I_nV_m est élevé [Sentaurus 2019]. La concentration des défauts

ponctuels peut alors localement dépasser un seuil critique au-delà duquel le silicium est considéré comme amorphe. Les lacunes et les auto-interstitiels de la zone amorphisée sont dès lors supprimés de la simulation. Le seuil de défauts ponctuels à partir duquel le silicium est considéré comme amorphe a été estimé à 1.15×10^{22} cm^{-3} (23 at. %) [Cerva 1992]. En fin de simulation, le logiciel renseigne sur le positionnement des agglomérats I_n, V_m, et I_nV_m dans les parties demeurées cristallines. Ceci permet de déterminer le profil de concentration initial en auto-interstitiels.

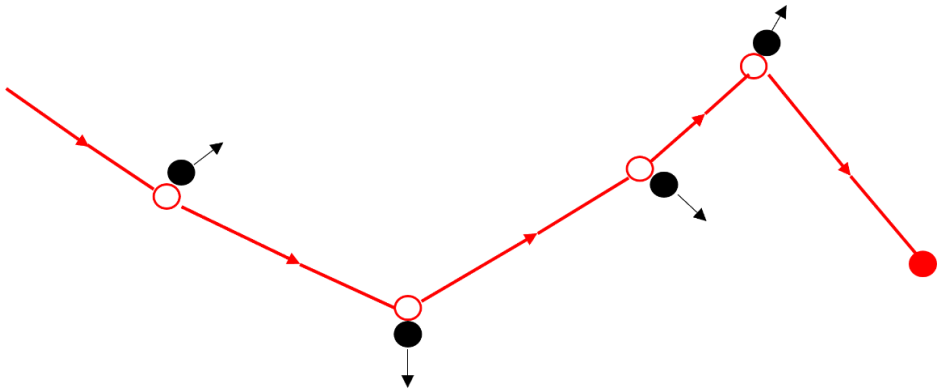

Figure 35. Schéma de la trajectoire d'un ion calculée selon la méthode BCA. L'ion et sa trajectoire sont représentés en rouge tandis que les atomes hôtes sont symbolisés en noir.

b. Cinétique de croissance des défauts étendus

Le profil extrait de *Sentaurus* set de point de départ à la modélisation de la maturation des agglomérats d'auto-interstitiels I_n. Le modèle présenté dans la suite est issu de modèles préexistants, et est valide uniquement pour un régime de diffusion transitoire accélérée, c'est-à-dire pour des valeurs de sursaturation en auto-interstitiels telles que S_I >> 1 (ou $[I]$ >> $[I]^*$). Dans ce régime, les lacunes sont minoritaires par rapport aux auto-interstitiels, et peuvent donc être négligées.

Considérons à une profondeur x et à un temps t, des agglomérats I_n de différentes tailles. Les agglomérats peuvent capturer des auto-interstitiels ($I_n + I \rightarrow I_{n+1}$) à un taux k_n^+, ou en émettre ($I_n \rightarrow I_{n-1} + I$) à un taux k_n^-. Des agglomérats de taille n sont ainsi consommés au cours de ces réactions. En revanche, d'autres sont générés par les réactions $I_{n-1} + I \rightarrow I_n$ et $I_{n+1} \rightarrow I_n + I$. La Figure 36 et l'équation Eq. 21 traduisent ces processus d'échange et de capture :

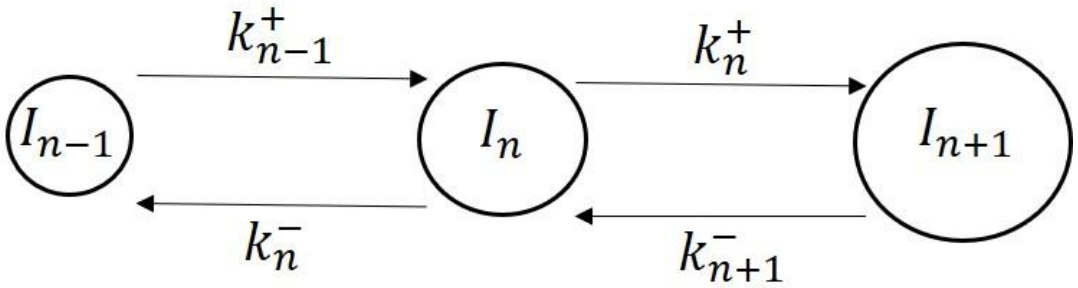

Figure 36. Schéma des échanges d'auto-interstitiels entre des agglomérats de tailles adjacentes à une profondeur donnée.

$$\frac{d[I_n]^x}{dt} = k_{n-1}^{+}[I_{n-1}]^x[I]^x - k_n^{+}[I_n]^x[I]^x - k_n^{-}\,[I_n]^x + k_{n+1}^{-}[I_{n+1}]^x \qquad \textbf{Eq. 21}$$

Les notations entre crochets désignent des concentrations (cm^{-3}). Les expressions de k_n^{+} et k_n^{-} dépendent uniquement de la température, et sont données par :

$$k_n^{+} = 4\pi a_{I_n-I} D_I$$

$$k_n^{-} = k_{n-1}^{+}[I]^{*}\exp\left(\frac{E_f^n}{k_B T}\right) \qquad \textbf{Eq. 22}$$

L'expression de k_n^{+} est proportionnelle à a_{I_n-I} , le rayon de capture d'un agglomérat de taille n, et D_I le coefficient de diffusion des auto-interstitiels. $[I]^{*}$ et E_f^n désignent la concentration des auto-interstitiels à l'équilibre et l'énergie de formation d'un agglomérat de taille n. Par définition, E_f^n est le coût énergétique pour ajouter un auto-interstitiel à un défaut de taille $n-1$ préexistant.

Les défauts de petite taille ($2 \leq n < 10$ ici) ne sont pas visibles sur les images de MET. Par défaut, une forme sphérique est généralement retenue. Le rayon de capture d'un agglomérat sphérique de taille n est simplement égal à son rayon géométrique : $a_{I_n-I} = \frac{3n\Omega}{4\pi}^{1/3}$, Ω étant le volume occupé par un atome de silicium dans la structure diamant. Ce dernier est donné par $\Omega = \frac{a_{Si}{}^3}{8}$ où a_{Si} est le paramètre de maille du silicium (0.54 nm). Quant aux énergies de formation E_f^n, les valeurs utilisées sont extraites de la calibration de la diffusion transitoire accélérée du bore dans le silicium [Cowern 1999].

Les défauts de grande taille ($10 \leq n \leq 2000$ ici) sont modélisés sous la forme de défauts {113}. Ces derniers peuvent s'apparenter à des bâtonnets rectangulaires (Figure 30). Des

études ont montré que la densité surfacique ρ d'auto- interstitiels compris dans ces défauts ainsi que leur largeur W sont relativement indépendantes de la taille n [Ortiz 2004]. Ainsi, la longueur des défauts est donnée par $L(n) = n/\rho/W$ où ρ = 5×10^{14} cm^{-2} et W = 4 nm. Les expressions du rayon de capture et de l'énergie de formation sont données dans [Ortiz 2004].

L'évolution du rayon de capture et de l'énergie de formation en fonction de la taille n est illustrée sur la Figure 37. Globalement, le rayon de capture augmente avec n tandis que l'énergie de formation diminue avec n. Cette évolution atteste du caractère compétitif de la maturation d'Ostwald : la formation des plus gros défauts est promue au détriment des plus petits par l'intermédiaire d'un rayon de capture plus élevé et d'une énergie de formation plus faible (Eq. 22). Deux transitions abruptes sont visibles sur la figure : celle du rayon de capture lors du passage des défauts sphériques aux défauts rectangulaires entre n = 9 et n = 10 et celle de l'énergie de formation entre n = 8 et n = 9. Cette dernière a permis à Cowern et. al [Cowern 1999] de reproduire l'évolution de la sursaturation en auto-interstitiels au cours de la diffusion transitoire accélérée du bore dans le silicium.

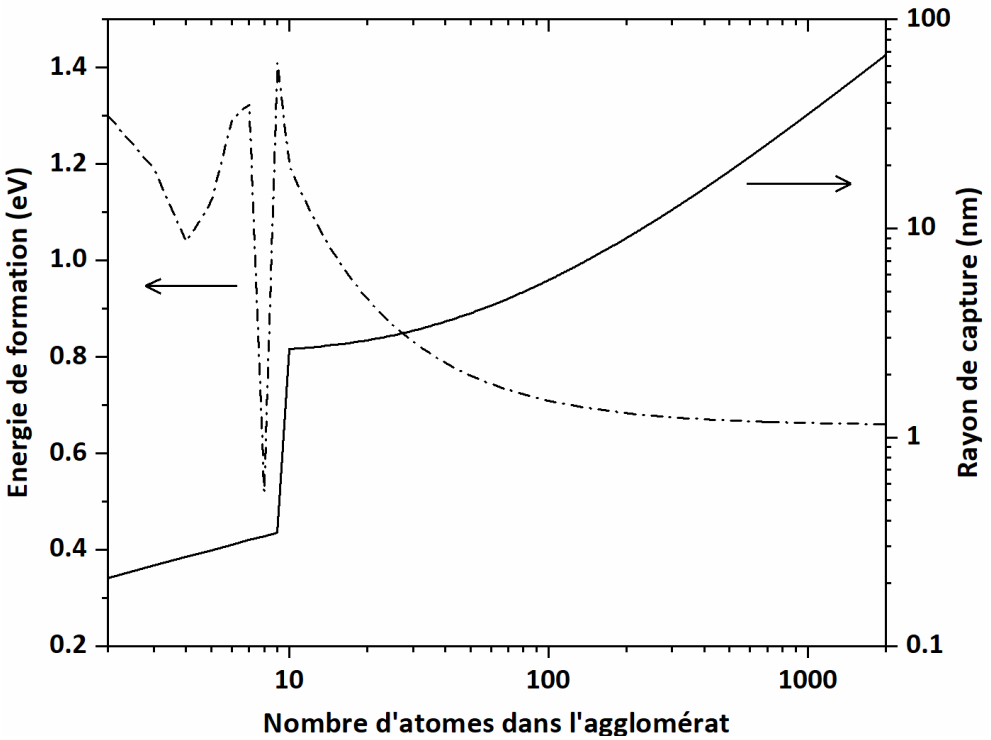

Figure 37. Energie de formation et rayon de capture en fonction de la taille de l'agglomérat. La transition entre les agglomérats sphériques et rectangulaires est fixée à n=10 [Ortiz 2004].

En excluant pour l'instant la contribution de la diffusion du phosphore et du carbone, la variation de la concentration d'auto-interstitiels à une profondeur x et à un temps t est donnée par :

$$\frac{d[I]^x}{dt} = D_I \frac{d^2[I]^x}{dx^2} + \ 2k_2^-[I_2]^x - 2k_1^+[I]^x[I]^x$$
$$+ \sum_{n=2}^{1999} (k_{n+1}^-[I_{n+1}]^x - \ k_n^+[I_n]^x[I]^x) \qquad \textbf{Eq. 23}$$

Le terme $D_I \frac{d^2[I]^x}{dx^2}$ rend compte de la diffusion des auto-interstitiels. Les facteurs deux indiquent que deux auto-interstitiels sont consommés/introduits par les réactions $I + I \rightarrow I_2$ et $I_2 \rightarrow I + I$. Dans le cas particulier de la surface (x = 0), un flux de recombinaison des auto-interstitiels est pris en compte sous la forme suivante :

$$J_I(x = 0) = -\frac{D_I}{\lambda}([I]_{x=0} - [I]^*) \qquad \textbf{Eq. 24}$$

Où λ est la longueur de recombinaison des auto-interstitiels. Cette longueur fictive correspond à la distance qui vérifie $[I]_{x=-\lambda} = \ [I]^*$.

4. Conclusion

Les profils des espèces implantées peuvent s'approximer sous la forme d'une gaussienne dont les paramètres dépendent de l'espèce, de la dose et de l'énergie. Toute implantation nécessite un recuit au cours duquel les dopants s'activent. La couche implantée présente alors une certaine résistance de feuille qui dépend du niveau de dopage et de l'étalement du profil. Du fait des limitations imposées par la catégorisation des implanteurs (« fort courant » etc..), le phosphore est le dopant de type N qui contribue le mieux à l'obtention de faibles résistances.

Une des caractéristiques principales de l'implantation est qu'elle génère une sursaturation en auto-interstitiels. Cette sursaturation a pour conséquence d'accélérer transitoirement la diffusion du phosphore au cours du recuit post-implantation. L'amplitude de la sursaturation est pilotée par la taille des agglomérats d'auto-interstitiels tandis que la durée du phénomène dépend de la proximité de la surface. Le régime de diffusion transitoire accéléré prend fin lorsque tous les auto-interstitiels initialement compris dans les agglomérats se sont recombinés à la surface. Dans certains cas, le temps de recuit est à la fois suffisamment long pour que les agglomérats maturent en défauts étendus et suffisamment court pour que ces défauts subsistent à l'issue du recuit. Dans cette situation, les images en trois dimensions de sonde atomique tomographique illustrent des ségrégations de dopants à ces défauts.

Dans un but de modélisation de la diffusion des espèces implantées au cours du recuit post-implantation, l'évolution temporelle de la sursaturation en auto-interstitiels en équilibre avec les agglomérats d'auto-interstitiels est simulée. Le logiciel *Sentaurus Process*, dans lequel nous avons intégré un module qui simule l'échauffement du *wafer* au cours de l'implantation, donne le point de départ de cette modélisation. Le modèle prend en compte 1999 tailles d'agglomérats (de taille 2 à 2000) et l'effet de la surface sur le temps de diffusion transitoire accélérée.

Références chapitre II.

[Blavette 1993] Blavette, D., Bostel, A., Sarrau, J. M., Deconihout, B., & Menand, A. (1993). An atom probe for three-dimensional tomography. Nature, 363(6428), 432-435.

[Cerva 1992] Cerva, H., and G. Hobler. "Comparison of transmission electron microscope cross sections of amorphous regions in ion implanted silicon with point-defect density calculations." Journal of The Electrochemical Society 139.12 (1992): 3631.

[Chakraborty 2008] Chakraborty, Purushottam. "Ultra-high depth resolution SIMS for the interface analysis of complex low-dimensional structures." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 266.8 (2008): 1858-1865.

[Claverie 2003] Claverie, A., et al. "Extended defects in shallow implants." Applied Physics A 76.7 (2003): 1025-1033.

[Colombeau 2003] Colombeau, B., et al. "Time evolution of the depth profile of {113} defects during transient enhanced diffusion in silicon." Applied physics letters 83.10 (2003): 1953-1955.

[Cowern 1986] Cowern, N. E. B., D. J. Godfrey, and D. E. Sykes. "Transient enhanced diffusion of phosphorus in silicon." Applied physics letters 49.25 (1986): 1711-1713.

[Cowern 1999], N. E. B., et al. "Transient enhanced diffusion in preamorphized silicon: the role of the surface." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 148.1-4 (1999): 257-261.

[Cowern 1999] Cowern, N. E. B., et al. "Energetics of self-interstitial clusters in Si." Physical Review Letters 82.22 (1999): 4460.

[Cowern 2000] Cowern, Nicholas, and Conor Rafferty. "Enhanced diffusion in silicon processing." Mrs Bulletin 25.6 (2000): 39-44.

[Duguay 2010] Duguay, S., et al. "Direct imaging of boron segregation to extended defects in silicon." Applied Physics Letters 97.24 (2010): 242104.

[Giles 1991] Giles, Martin D. "Transient phosphorus diffusion below the amorphization threshold." Journal of the Electrochemical Society 138.4 (1991): 1160.

[Jaszek 2001] Jaszek, R. (2001). Carrier scattering by dislocations in semiconductors. Journal of materials science: materials in electronics, 12(1), 1-9.

[Jain 2002] Jain, S. C., et al. "Transient enhanced diffusion of boron in Si." Journal of applied physics 91.11 (2002): 8919-8941.

[Jones 1988] Jones, K. S., Prussin, S., & Weber, E. R. (1988). A systematic analysis of defects in ion-implanted silicon. Applied Physics A, 45(1), 1-34

[Julliard 2020] Julliard, P. L., et al. "Implant heating contribution to amorphous layer formation: a KMC approach." 2020 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD). IEEE, 2020.

[Klaassen 1992] Klaassen, D. B. M. "A unified mobility model for device simulation—I. Model equations and concentration dependence." Solid-State Electronics 35.7 (1992): 953-959.

[Lever 1991] Lever, R. F., and K. W. Brannon. "A low energy limit to boron channeling in silicon." Journal of applied physics 69.9 (1991): 6369-6372.

[Ortiz 2004] Ortiz, Christophe J., et al. "A physically based model for the spatial and temporal evolution of self-interstitial agglomerates in ion-implanted silicon." Journal of applied physics 96.9 (2004): 4866-4877.

[Pelaz 2004] Pelaz, L., Marqués, L. A., & Barbolla, J. (2004). Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon. Journal of applied physics, 96(11), 5947-5976.

[Schroder 1998] Schroder, Dieter K. Semiconductor material and device characterization. John Wiley & Sons, 1998

[Seshan 1975] Seshan, K., and J. Washburn. "Some new results in the characterization of defects in phosphorus ion-implanted silicon." Radiation Effects 26.1-2 (1975): 31-37.

[Stolk 1997] Stolk, P. A., et al. "Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon." Journal of Applied Physics 81.9 (1997): 6031-6050.

[Sentaurus 2019] Synopsys, T. Sentaurus Process User Guide. Version 2019.

III. Caractérisation à l'échelle nanométrique de la distribution spatiale du phosphore et du carbone

Dans un premier temps, ce chapitre est consacré à l'interprétation des propriétés électriques initiales du collecteur implanté, en regard des caractérisations à l'échelle nanométrique de la distribution spatiale des dopants et du carbone. Dans un second temps, l'accent est mis sur la caractérisation du carbone par sonde atomique tomographique. Les biais de mesure ainsi que l'effet des conditions d'analyse sur la quantification seront discutés.

1. Caractérisation par SIMS et MET

Pour rappel (Chapitre 1), les performances du collecteur visées sont : une résistance de couche R_C inférieure à 50 Ω/carré, une tension de claquage de la jonction base-collecteur $V_{CB}{}^*$ autour de 5 V, et une tension de Early directe V_{ED} supérieure à 100V. Les performances des premiers collecteurs implantés carbone/phosphore sont assez éloignées des objectifs : R_C = 570 Ω/carré, $V_{CB}{}^*$ = 3.11 V et V_{ED} = 35 V. Le dopage du collecteur secondaire est trop faible, en témoigne la valeur élevée de la résistance. À l'inverse, les faibles tensions mesurées semblent attester d'un collecteur primaire trop dopé. Une hypothèse est que le phosphore implanté a diffusé préférentiellement vers la surface, comme mis en évidence dans le Chapitre 2 (Figure 28), dégradant dans le même temps les tensions et la résistance.

a. Conditions expérimentales

Dans le but d'évaluer la diffusion du phosphore et l'état cristallin du silicium implanté, nous avons fait le choix de partir sur un schéma d'expérience réduit. Au lieu de réaliser toutes les étapes de fabrication du transistor, nous avons uniquement fait l'étape d'implantation puis avons appliqué une séquence de recuits qui rend compte des traitements thermiques vus par le silicium implanté au cours des étapes ultérieures. Pour ce faire, nous avons déposé un oxyde de quelques nanomètres sur deux *wafers* de silicium orientés (100) et intrinsèquement dopés P à une concentration de 10^{15} cm^{-3}. Cet oxyde protège le silicium de contaminations pouvant provenir des implanteurs et des fours. Puis, le carbone et le phosphore sont implantés dans les deux *wafers,* dans les conditions du collecteur. Pour rappel, seuls les ions d'un certain rapport masse sur charge sont sélectionnés par les aimants de

séparation d'un implanteur (Chapitre 2). Pour cette raison, le carbone et le phosphore sont introduits sous la forme d'un isotope : ^{12}C et ^{31}P, respectivement.

Pour des raisons de confidentialité, les doses et les énergies d'implantation sont données sous la forme d'ordre de grandeur dans ce chapitre et dans le suivant. De même, l'échelle des profondeurs des profils de concentration, des images de sonde atomique tomographique et de microscopie électronique à transmission, n'est pas renseignée. Les deux implantations one été réalisées à un tilt de 3° et à un twist de 22°, à une énergie de l'ordre de 100 keV. La dose de phosphore (respectivement de carbone) est de l'ordre de 10^{14} cm^{-2} (respectivement 10^{15} cm^{-2}). Après implantation, une séquence de traitements thermiques d'une dizaine d'heures, caractéristique du bilan thermique vu par le collecteur après les implantations, est appliquée sur un des deux *wafers*. Cette séquence est illustrée sur la Figure 38. Les étapes 1, 2 et 3 correspondent à des dépôts de matériaux (silicium amorphe, oxydes, nitrures). L'étape 4 regroupe notamment les traitements thermiques relatifs à l'épitaxie de la base du transistor bipolaire et à l'oxydation de la grille des transistors CMOS. Le pic à 1035 °C à la fin de l'étape 4 correspond au recuit d'activation (Spike) des dopants présents dans les sources/drains des transistors CMOS.

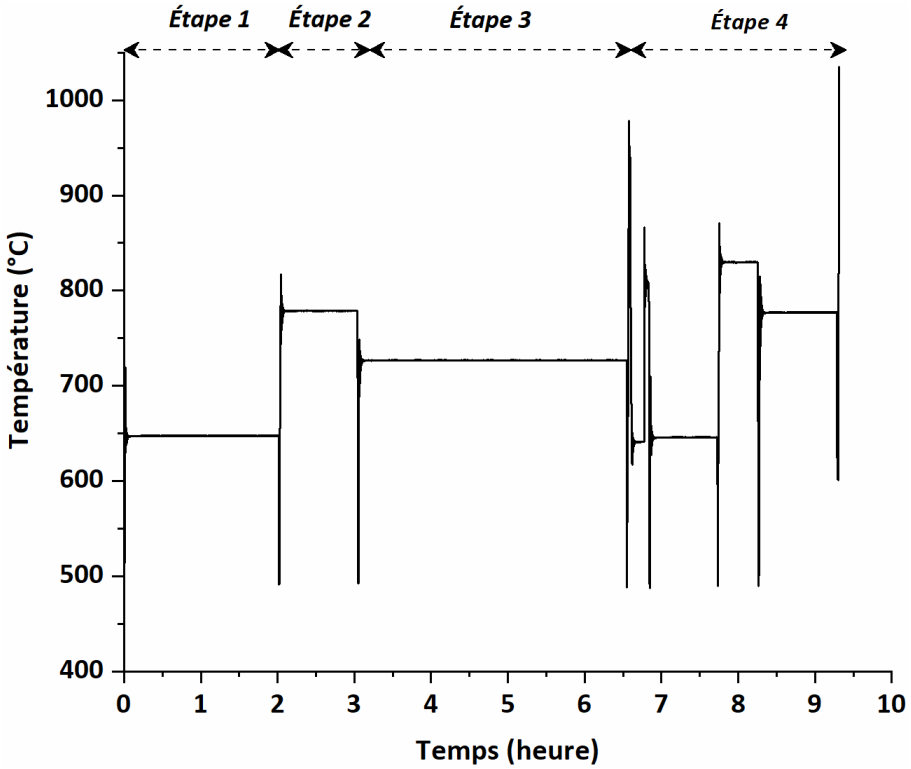

Figure 38. Profil de température en fonction du temps. Cette séquence est appliquée après la double implantation carbone/phosphore.

b. Amorphisation et défauts étendus

Les deux *wafers* ont été caractérisés par MET. L'image de gauche de la Figure 39, obtenue en mode « champ clair », révèle l'état cristallin du silicium après implantation. La couche protectrice, déposée avant usinage de la lamelle de MET, apparait noire tandis que l'oxyde sous-jacent, déposé avant les implantations, apparait blanc. Plus bas, la différence de contraste fait l'état d'une région de silicium amorphe enterrée entre deux régions de silicium cristallin. L'amorphisation ne s'étend donc pas jusqu'en surface, contrairement au cas présenté dans le Chapitre 2 (Figure 27). Les interfaces entre les zones cristallines et amorphes sont notées C/A et A/C. L'image révèle également des îlots cristallins (IC) dans la matrice amorphe, proche de l'interface A/C. Ces derniers, caractéristiques d'une amorphisation incomplète, présentent une orientation cristalline légèrement désorientée par rapport au substrat non-amorphisé [Jones 1988, Rimini 2013].

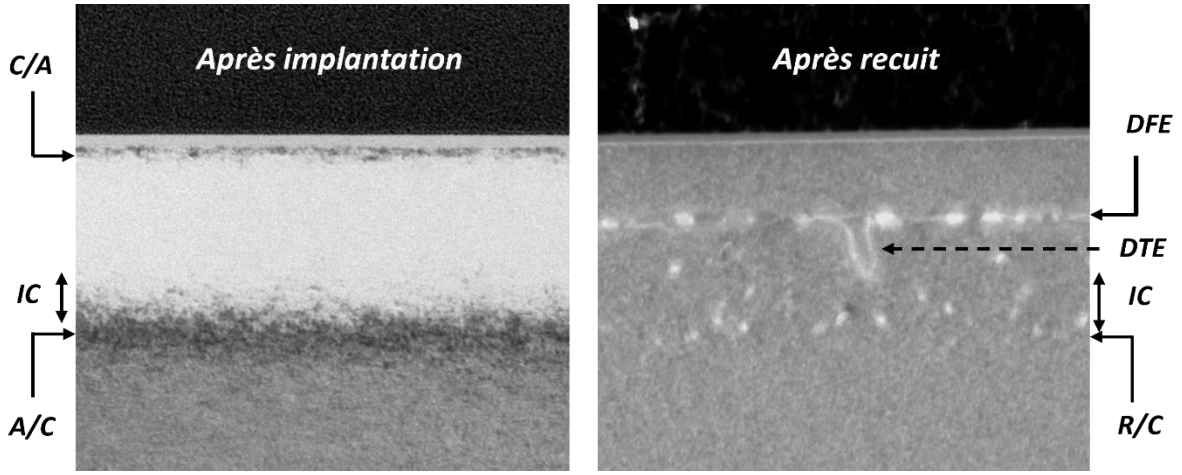

Figure 39. Images de MET en champ clair du silicium après la double implantation carbone-phosphore (à gauche) et après la séquence de recuits (à droite). Par souci de confidentialité, l'échelle n'est pas renseignée.

L'image de droite, également obtenue en mode « champ clair », met en évidence le silicium implanté après la séquence de recuits. La recristallisation a bien eu lieu, en témoigne l'absence de zones amorphes. L'interface entre la zone recristallisée et la zone demeurée cristalline (ex-interface A/C) est notée R/C. La couche amorphe étant enterrée après implantation, la recristallisation s'opère à la fois par le bas et par le haut jusqu'à ce que les deux fronts de recristallisation se rencontrent [Jones 1988, Rimini 2013]. Une ligne de défauts est visible à la profondeur de rencontre : il s'agit de boucles de dislocations orientées dans le plan perpendiculaire à l'image. On parle de dislocations « Fermeture- Éclair » (DFE) car la suture entre les deux parties recristallisées s'apparente à une fermeture éclair.

Les îlots cristallins précédemment identifiés apparaissent en blanc tandis que la matrice recristallisée apparait en noir : l'orientation cristalline des îlots cristallins diffère donc de celle de la matrice recristallisée. Une dislocation « en tête d'épingle » (DTE) est également visible. L'origine de ce défaut est attribuée au passage du front de recristallisation ascendant au niveau des îlots cristallins [Jones 1988, Rimini 2013]. Malgré la forte densité de défauts étendus mise en évidence, il est intéressant de noter l'absence de défauts de fin de cascade après l'interface R/C (Chapitre 2). Les auto-interstitiels générés par l'implantation dans la zone demeurée cristalline se sont donc recombinés à la surface et/ou ont été consommés par la précipitation/mise en amas du carbone (Chapitre 1).

Pour rappel, les défauts dégradent la mobilité des porteurs de charge et sont des sites de ségrégation de phosphore (Chapitre 2). La suppression des défauts ne peut donc qu'être bénéfique pour la résistance de couche R_C. De plus, des courants de fuite aux jonctions émetteur-base et base-collecteur ont été reportés suite à la présence de dislocations dans les zones de charges d'espace [Bull 1979, Minondo 1997]. Il est donc possible que les dislocations observées sur la Figure 39 induisent également une dégradation des tensions ${V_{CB}}^*$ et V_{ED}.

c. Profils de concentration des espèces implantées

Les deux *wafers* ont été caractérisés par SIMS afin d'étudier les profils de concentration avant et après recuit (Figure 40). Étudions en premier lieu les profils de phosphore. La quasi-superposition des profils indique que le phosphore a très peu diffusé, que ce soit sans la région recristallisée (avant R/C) ou dans la région demeurée cristalline (après R/C). L'hypothèse précédemment invoquée pour expliquer les performances dégradées du collecteur est rejetée : il n'y a pas de diffusion préférentielle du phosphore vers la surface, contrairement à ce qui a été mis en évidence dans la littérature (Figure 28). L'implantation du carbone a donc eu un effet sur la diffusion du phosphore, comme escompté.

Malgré ce bon résultat, les performances sont très éloignées des objectifs. Pour diminuer la valeur de résistance R_C, une possibilité est d'augmenter la dose et/ou l'énergie d'implantation (Chapitre 2). Pour rappel, le pic d'implantation est proportionnel à la dose implantée dans l'approximation gaussienne (Eq. 15). Le pic de concentration actuel étant 10 fois plus faible que la limite de solubilité à 750 °C (Figure 7), il est possible d'augmenter la dose de phosphore d'un facteur 10 à énergie d'implantation donnée sans générer de désactivation. Au-delà d'un facteur 10, on s'attend à ce que l'effet de la dose sur la résistance soit moins marqué du fait de l'apparition d'une nouvelle phase dans laquelle le phosphore est électriquement inactif.

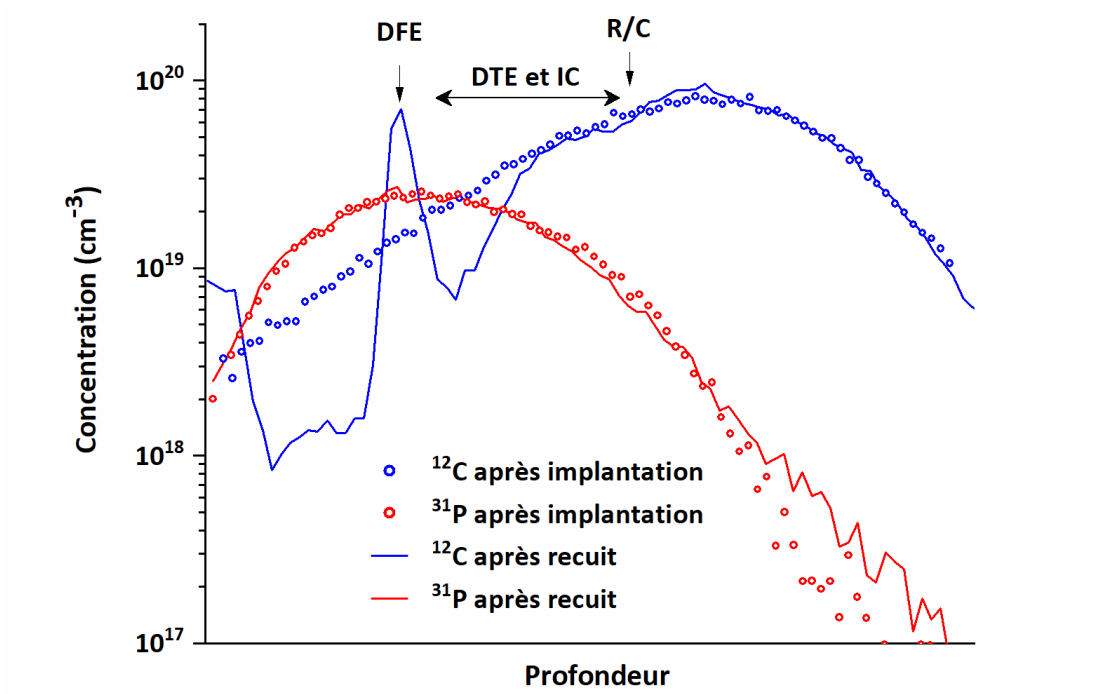

Figure 40. Profils de concentration SIMS du phosphore et du carbone, après implantation et après la séquence de recuit. Les différentes positions (zones) d'intérêt sont annotées. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée.

Considérons à présent les profils de carbone. Le pic de concentration est à priori bien positionné car il se situe dans la région où la concentration d'auto-interstitiels est maximale après implantation (après l'interface R/C). Ce bon positionnement peut expliquer l'absence de défauts de fin de cascades sur l'image de MET (Figure 39) et la diffusion limitée du phosphore (Figure 40) : le carbone aurait capturé les auto-interstitiels constitutifs des défauts et véhicules de la diffusion du phosphore. Nous pouvons également remarquer que le profil après recuit présente une redistribution prononcée au niveau des dislocations DFE. L'origine de cette accumulation est étudiée dans la suite.

d. Origine de l'accumulation de carbone

La redistribution du carbone au niveau des dislocations DFE est intrigante et pose la question de son origine. Deux possibilités sont envisagées. Soit l'accumulation résulte de la ségrégation du carbone aux dislocations, une fois la recristallisation terminée. Soit l'accumulation résulte du drainage du carbone par les fronts de recristallisation. On parle dans ce cas d'effet chasse-neige [Mirabella 2005, Johnson 2015].

Dans le but de déterminer l'origine de l'accumulation, différents instants de la recristallisation sont étudiés. Avant d'atteindre le palier à 650 °C (Figure 38), la température évolue de 525 °C à 650 °C à un taux de 0.13 °C/s. Des images de MET ont été obtenues à

différents instants de cette rampe et comparées aux profils de concentration correspondants. Le résultat est représenté sur la Figure 41.

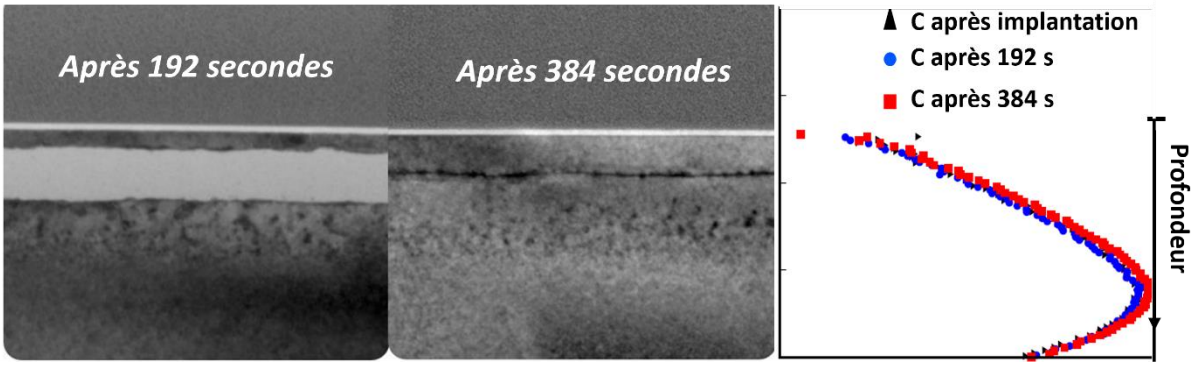

Figure 41. Images de MET et profils SIMS obtenus à différents temps de la recristallisation. Par souci de confidentialité, l'échelle n'est pas renseignée.

192 secondes après le début de la rampe, l'image de MET révèle une couche amorphisée (en blanc) entre deux régions cristallines (en noir). La recristallisation a débuté car le front ascendant a dépassé la zone des îlots cristallins. 192 secondes plus tard, la suture entre les deux parties recristallisées est visible : la recristallisation est terminée. Parallèlement, la superposition des profils SIMS indique que le carbone ne s'est pas redistribué au cours de la recristallisation. L'accumulation de carbone aux dislocations DFE est donc le résultat d'une ségrégation de carbone, une fois la recristallisation terminée. Il n'y a pas d'effet chasse-neige. Un moyen d'en savoir davantage sur cette ségrégation et d'étudier la redistribution spatiale du carbone par sonde atomique tomographique.

2. Caractérisation par Sonde Atomique Tomographique

La Sonde Atomique Tomographique (SAT) donne accès à la distribution spatiale des atomes sous la forme de cartes en trois dimensions. Ces dernières permettent de distinguer des amas, des ségrégations, ou des régions dans lesquelles les atomes sont en substitution. Un échantillon issu du *wafer* recuit a été analysé sur une sonde LASER CAMECA-LAWATAP [Deconihout 2007]. Le LASER est utilisé à une fréquence de répétition de 100 kHz et à une longueur d'onde de 343 nm. La température de la pointe est maintenue à 80 K au cours de l'analyse.

a. Spectre de masse

Le spectre de masse relatif à l'analyse de l'échantillon recuit est illustré sur la Figure 42. Ce dernier donne la répartition des ions détectés en fonction de leur rapport masse sur charge. L'échantillon étant constitué à plus de 99 % de silicium, les pics majoritaires du spectre de masse sont associés à des ions silicium (Si^{+}, Si^{2+}). Chaque ion contenant du silicium est représenté sous la forme de trois pics caractérisant les trois isotopes du silicium (^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si). Par exemple, les ions Si^{2+} sont présents aux rapports masse sur charge 14, 14.5 et 15 Da. Le pic à 14 Da est majoritaire car 92.23 % du silicium est naturellement présent sous la forme de l'isotope ^{28}Si. Les isotopes ^{29}Si et ^{30}Si contribuent à hauteur de 4.67 % et 3.10 % respectivement.

Un bruit de fond est également visible à la base du spectre de masse. Il peut être de deux natures. Le bruit blanc correspond à des espèces provenant de la chambre d'analyse (gaz résiduels). En raison de leur faible champ d'évaporation, ces espèces sont détectés continuellement, sans corrélation avec les impulsions LASER. Ainsi, la fréquence de bruit (nombre d'atomes de bruit détecté par unité de temps) est indépendante du temps de mesure. En revanche, dans l'échelle des rapports masse sur charge m/n, la densité de bruit est proportionnelle à $(\frac{m}{n})^{-\frac{1}{2}}$. Ceci explique la baisse du bruit de fond observée entre 0 et 14 Da.

La seconde nature du bruit, plus intense, est mise en évidence à partir du pic principal de silicium (14 Da). Pour rappel, l'évaporation est un processus thermiquement activé (Eq. 19). L'intensité du LASER et le champ électrique à l'apex de la pointe est réglé de sorte que les évaporations se produisent sur les impulsions. Certaines évaporations peuvent

néanmoins survenir après les impulsions, après le top départ de la mesure du temps de vol, au cours du refroidissement de la pointe. Du fait de ce délai à l'évaporation, ces ions sont détectés à un temps de vol qui surestime leur rapport masse sur charge (Eq. 20). Ce phénomène s'illustre sur le spectre de masse par une queue de bruit débutant à 14 Da. Ce bruit rassemble les ions Si^{+} et Si^{2+} ayant expérimenté un délai à l'évaporation. On parle de queue thermique.

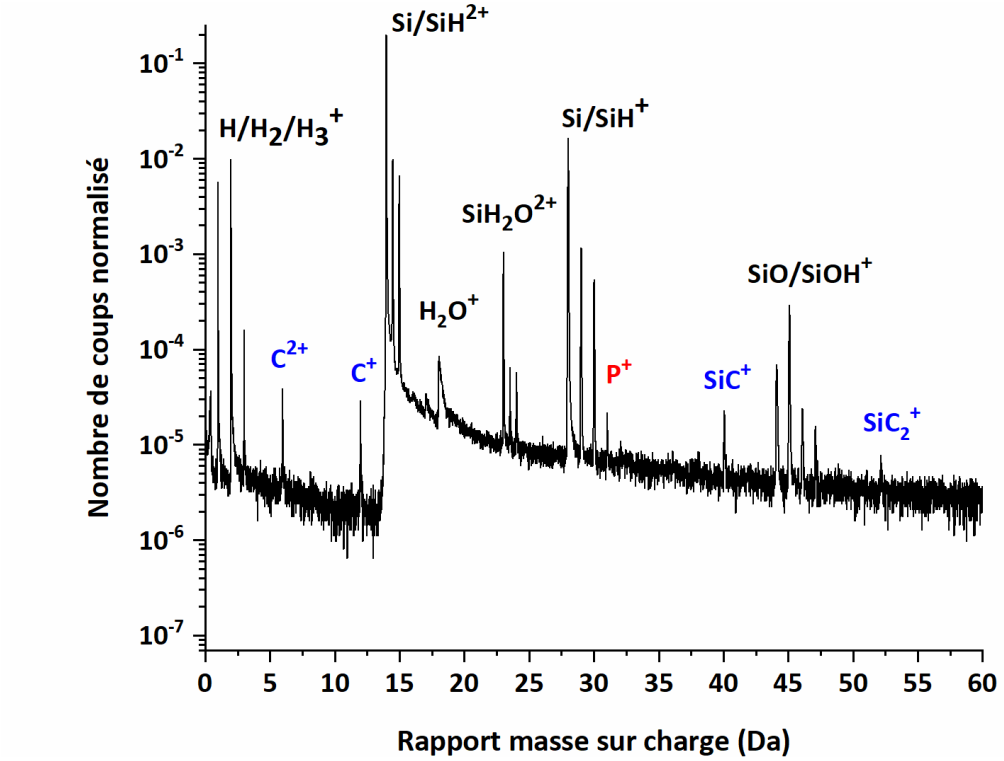

Figure 42. Spectre de masse relatif à l'analyse de sonde atomique tomographique de l'échantillon recuit. Les ions constitués de carbone (phosphore) sont représentés en bleu (rouge).

Quant aux espèces implantées, le carbone (^{12}C) est détecté sous la forme d'ions monoatomiques (C^{+} et C^{2+}) et moléculaires (SiC^{+} et SiC_2^{+}), tandis que le phosphore (^{31}P) est présent sous la forme de P^{+} à 31 Da (Figure 42). À ce stade, nous voudrions insister sur les problématiques liées à la détection du phosphore dans le silicium. Tout d'abord, les ions $^{31}P^{+}$ partagent le même rapport masse sur charge que les ions $^{30}SiH^{+}$. À cause de ce chevauchement, il n'est pas possible de décorréler la contribution du phosphore de celle du silicium à 31 Da. Un autre chevauchement existe à 15.5 Da entre les ions $^{31}P^{2+}$ et les ions $^{30}SiH^{2+}$. Le pic associé aux ions $^{31}P^{2+}$ est de surcroît caché par la queue thermique. Ces chevauchements rendent la quantification du phosphore moins précise.

b. Distribution spatiale du phosphore et du carbone

Dans le logiciel de traitement de données, l'utilisateur identifie les ions d'intérêt en définissant une fenêtre de rapport masse sur charge autour de chaque pic correspondant. Par conséquent, chaque pic identifié comprend une partie du bruit de fond sous-jacent. La distribution spatiale des ions relatifs aux pics identifiés peut alors être affichée. Dans le but de s'affranchir des ions provenant du bruit de fond, seuls les pics situés dans les régions de faible bruit sont sélectionnés (C^+ et C^{2+} pour le carbone). Pour le phosphore, le seul pic identifié est situé dans la queue thermique de fort bruit de fond. Par conséquent, la fenêtre de ce pic est réduite au maximum pour maximiser le rapport signal sur bruit.

Les distributions spatiales du carbone et du phosphore dans la direction d'implantation sont illustrées sur la Figure 43. La distribution du phosphore n'est pas affectée par les défauts étendus : les atomes sont répartis de manière aléatoire (ou homogène) quelle que soit la profondeur considérée. Cette répartition atteste d'un positionnement préférentiel des atomes en position substitutionnelle. Ceci est en accord avec le fait que les concentrations de phosphore implantées soient bien inférieures à la limite de solubilité (Figure 40).

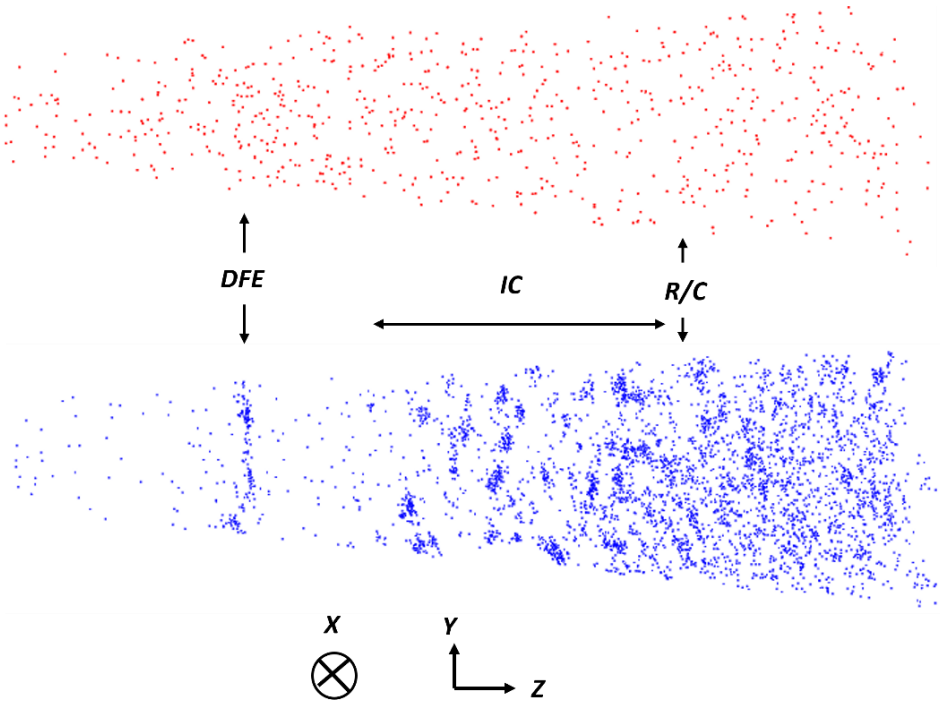

Figure 43. Distributions du phosphore (ions P^+ en haut), et du carbone (ions C^+ et C^{2+} en bas) obtenues par sonde atomique tomographique après recuit, dans la direction d'implantation. Les différentes positions (zones) d'intérêt sont annotées. Par souci de confidentialité, l'échelle n'est pas renseignée.

Considérons maintenant la distribution du carbone. À l'instar du phosphore, certaines régions présentent une distribution homogène. Ces régions coïncident avec les parties de la zone recristallisée (avant l'interface R/C) qui ne présentent pas de défauts

étendus, c'est-à-dire avant les dislocations DFE, et entre ces dernières et la région des îlots cristallins IC. Avant d'interpréter ce résultat, nous voudrions faire part de deux propriétés importantes de la recristallisation. La première est que les atomes de carbone initialement présents dans les zones amorphes sont mis en position substitutionnelle par le front de recristallisation [Strane 1996]. La seconde est que la recristallisation établit les concentrations à l'équilibre des défauts ponctuels. Ainsi, après recristallisation, la concentration de carbone substitutionnel à une certaine profondeur est égale à la concentration de carbone telle qu'implantée, qui est elle-même très grande devant la limite de solubilité de carbone (~10^{13} cm^{-3} à 750° C). La force motrice de germination de la phase SiC est donc très élevée mais il faut rappeler que la forte énergie d'interface entre le silicium et le SiC rend la germination du SiC très difficile (Chapitre 1). Ainsi, pour expliquer l'absence de précipités et/ou d'amas dans ces régions (Figure 43), notre hypothèse est que la mobilité des atomes de carbones, et donc la concentration d'auto-interstitiels par lesquels le carbone diffuse (Chapitre 1), n'est pas assez élevée. Ainsi, le carbone reste en substitution malgré la limite de solubilité largement dépassée.

A l'inverse, des petits amas de carbone sont visibles sur toute la largeur de la région demeurée cristalline après implantation (après l'interface R/C). Pour rappel, c'est dans cette région où une sursaturation en auto-interstitiels est induite par l'implantation, sursaturation qui peut évoluer sous la forme de défauts de fin de cascade (Chapitre 2). Or, ces défauts n'ont pas été observés sur l'image de MET (Figure 39). Nous en déduisons que les auto-interstitiels ont été piégés dans ces amas. Il s'agit donc d'amas mixtes carbone/auto-interstitiels, comme interprété par Cacciato et Cristiano [Cacciato 1996, Cristiano 1997]. Par l'intermédiaire de la sonde atomique tomographique, nous avons apporté la preuve que de tels amas existent.

Les autres régions mettent en lumière un autre point fort de la sonde atomique tomographique : celui de révéler les défauts sur lesquels les atomes ont ségrégé. Par exemple, les ségrégations de carbone mettent en évidence la forme quasi-sphérique des îlots cristallins. Le caractère tridimensionnel des cartes de distribution permet aussi d'étudier la ségrégation du carbone aux dislocations DFE dans le plan normal à la direction d'implantation (Figure 44). L'image révèle deux boucles presque complètes, d'une vingtaine de nanomètres de diamètre. Cette distribution du carbone, sous la forme d'un nuage ceinturant les boucles de dislocation, est caractéristique d'atmosphères de Cottrell [Cottrell 1949]. La force motrice de la formation de ces atmosphères est la réduction de l'énergie élastique relative à la présence d'impuretés en solution solide. Dans le cas présent, le carbone, mis en substitution lors de la recristallisation, comprime la maille du silicium. La ségrégation de ces atomes aux dislocations DFE permet de relaxer la contrainte élastique. Des atmosphères de Cottrell de bore ont également été observées dans le silicium implanté [Duguay 2010].

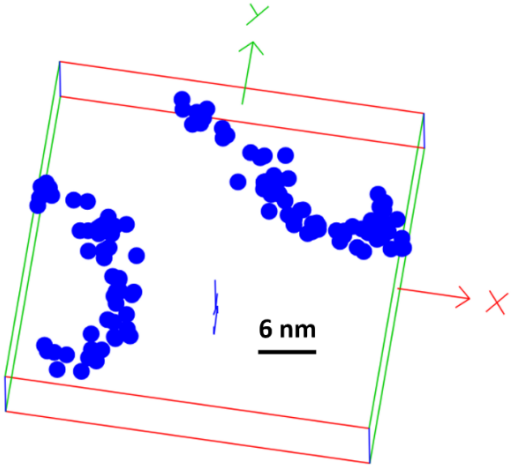

Figure 44. Distribution du carbone (ions C^+ et C^{2+}) au niveau des dislocations « Fermeture- Éclair », dans le plan normal à la direction d'implantation.

c. Profils de concentration

A partir des cartes de distribution précédemment étudiées, il est possible de tracer les profils de concentration du carbone et du phosphore. La concentration totale de chaque impureté est la somme des concentrations des ions associés : C^+, C^{2+}, SiC^+, SiC_2^{2+} pour le carbone et P^+ pour le phosphore. Afin de retirer la contribution du bruit dans les profils de concentration, un pic supplémentaire est défini au voisinage de chaque pic identifié. Un exemple est donné dans la Figure 45. Le nombre réel d'ions SiC^+ est obtenu en soustrayant la contribution de la fenêtre noire à celle de la fenêtre bleue.

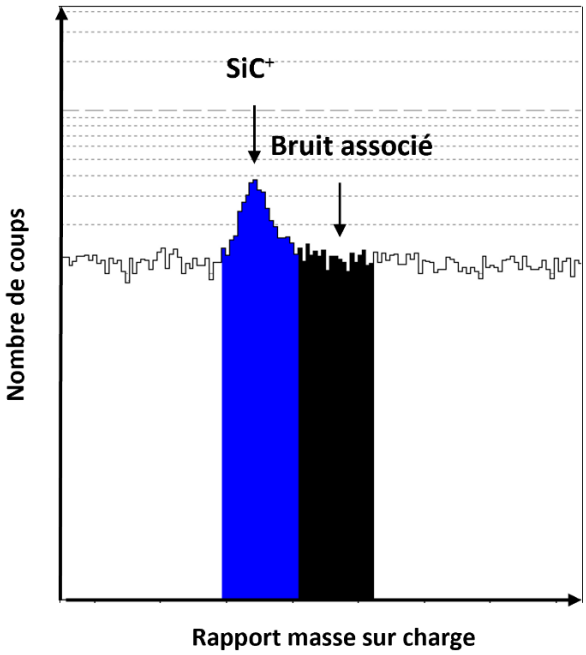

Figure 45. Identification du pic de SiC^+ et de son bruit associé à partir du logiciel de traitement de données.

Les profils de concentration ainsi obtenus sont tracés sur la Figure 46 , et comparés aux profils SIMS. Pour rappel, les profils SIMS sont calibrés par rapport aux doses mesurées par l'implanteur (précision de l'ordre du pourcent). L'accord entre les deux profils de phosphore est bon même si la dose mesurée sous le profil de SAT est inférieure à la dose implantée. Cette sous-estimation est attribuée aux problèmes de détection liées au phosphore. En effet, nous n'avons pas pris en compte le pic de P^{2+} car il y a un chevauchement marqué avec les ions $^{30}SiH^{2+}$. De plus, après l'interface R/C, la concentration de phosphore obtenue par SAT reste anormalement constante. Nous pensons que cet effet est dû au chevauchement des ions P^{+} et $^{30}SiH^{+}$. À ces profondeurs, la contribution totale à 31 Da est certainement dominée par les ions $^{30}SiH^{+}$. Cette zone du profil n'est donc pas représentative du profil de phosphore implanté.

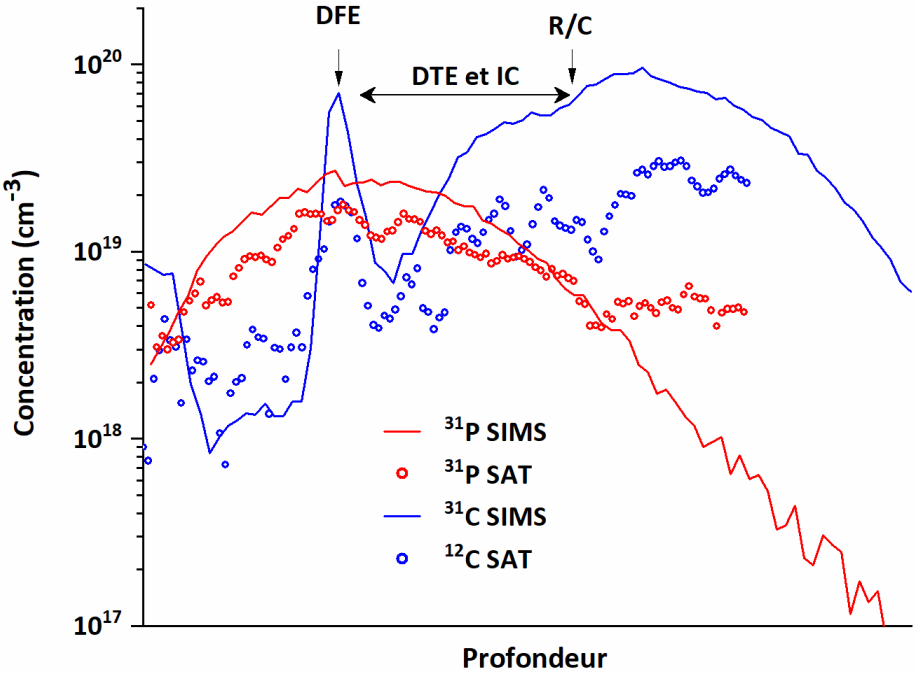

Figure 46. Profils de concentration du carbone et du phosphore obtenus par SIMS et par SAT. Les différentes positions (zones) d'intérêt sont annotées. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée.

De manière similaire au phosphore, l'accord entre les deux profils de carbone est bon qualitativement. En revanche, des disparités de concentrations sont observées entre les profils. Les plus grandes d'entre elles se situent après l'interface R/C, dans la région où ont été observés les amas de carbone. À certaines profondeurs, la concentration de carbone mesurée par SAT est huit fois plus faible que la concentration mesurée par SIMS. Cette sous-estimation de la concentration est problématique dans l'objectif de mesurer la composition des amas.

3. Amélioration de la quantification du carbone par sonde atomique tomographique

Il est important de connaitre la composition des amas de carbone. En effet, cette composition donne accès à une grandeur d'intérêt, qui est le nombre d'auto-interstitiels piégés par atome de carbone dans les amas. En l'état, la sous-estimation de la concentration de carbone par SAT ne permet pas de mesurer une composition réaliste. Nous souhaitons donc déterminer des conditions d'analyse qui minimisent la perte de carbone.

a. Identification des sources de perte

Nous identifions trois sources pouvant être à l'origine de la sous-estimation du carbone dans les analyses de SAT. La première est liée à l'évaporation préférentielle. Considérons un alliage binaire AB pour lequel le champ d'évaporation des atomes A est plus faible que celui des atomes B. À champ électrique donné, l'évaporation des atomes B nécessite donc une température plus élevée que celle des atomes A (Eq. 19). L'évaporation des atomes A peut ainsi se déclencher préférentiellement avant ou après l'impulsion LASER, lorsque la température de la pointe est plus faible. Ces évaporations étant décorrélées des impulsions, la mesure du temps de vol sous-estime ou surestime le rapport masse sur charge des ions. Ces derniers sont alors perdus dans le bruit de fond du spectre de masse. Ceci conduit à la sous-estimation (respectivement surestimation) de la concentration des atomes A (respectivement B). Le champ d'évaporation du carbone étant plus grand que celui du silicium [Miller 2014], la concentration de carbone devrait être surestimée. Ce n'est pas ce qui est observé sur le profil de concentration (Figure 46). Nous en déduisons que l'évaporation préférentielle du silicium est une source de perte négligeable. À noter que la queue thermique observée sur le spectre de masse (Figure 42) est une manifestation de l'évaporation préférentielle du silicium.

La deuxième source est liée aux multi-coups. On parle de multi-coups quand plusieurs ions atteignent le détecteur presque simultanément, et proches les uns des autres. Les ions constitutifs d'un multi-coup ne sont pas tous nécessairement comptabilisés dû à l'existence de limitations de mesures intrinsèques au détecteur [Jagutzki 2002, Meisenkohten 2015]. Les multi-coups sont de deux natures. La première provient de l'évaporation corrélée des atomes à l'apex de la pointe, c'est-à-dire quand plusieurs atomes s'évaporent simultanément et proches les uns des autres. Ce mécanisme est très probable lorsque des éléments à forts champ d'évaporation, comme le carbone, sont analysés [Thuvander 2011, Peng 2018]. Une seconde source de multi-coups pouvant affecter la quantification du carbone est la

dissociation des ions moléculaires entre la pointe et le détecteur [Peng 2018, Peng 2019]. Néanmoins, il a été reporté qu'une réduction du champ électrique appliqué à l'apex de la pointe pouvait réduire la proportion de dissociations. La réduction du champ électrique est donc un levier potentiel pour améliorer la quantification du carbone.

La troisième source de perte provient de l'interprétation du spectre de masse. En effet, des chevauchements de pics peuvent complexifier l'identification des ions. Par exemple, si les ions C_2^+ existent à 24 Da, il n'est pas possible de décorréler leur contribution de celle des ions $^{30}SiH_20^{2+}$. La même interrogation subsiste à 12 Da, entre les ions C_2^{2+} et les ions C^+. Pour résoudre ces chevauchements, une possibilité est d'introduire les deux isotopes de carbone ^{12}C et ^{13}C. Le chevauchement à 24 Da serait alors résolu du fait de l'existence des ions $^{12}C^{13}C^+$ à 25 Da. De même, la présence des ions $^{12}C^{13}C^{2+}$ à 12.5 Da permettrait de résoudre le chevauchement à 12 Da.

b. Description de l'expérience et régions d'intérêt

Deux leviers ont été identifiés pour améliorer la quantification du carbone par SAT : la réduction du champ électrique et l'utilisation des deux isotopes de carbone ^{12}C et ^{13}C. Cette étude étant spécifique à la quantification du carbone, le phosphore n'est pas implanté. L'expérience suivante est réalisée. Un oxyde de quelques nanomètres est d'abord déposé sur un *wafer* de silicium orienté (100) et dopé P à une concentration de 10^{15} cm^{-3}. Les deux isotopes de carbone sont implantés à la même dose (10^{15} cm^{-2}), à la même énergie (30 keV), aux mêmes tilt (3°) et twist (22°) afin que les isotopes soient en isoproportion sur toute l'épaisseur implantée.

A titre informatif, le carbone est présent naturellement à 98.89 % sous la forme de l'isotope ^{12}C et à 1.11 % sous la forme de l'isotope ^{13}C. L'implantation du ^{13}C a donc nécessité un temps d'implantation considérablement plus long (une heure par rapport à 20 secondes). Ainsi, même si l'implantation du ^{13}C améliore la quantification du carbone, cette dernière ne sera pas implémentée à grande échelle pour le collecteur des transistors bipolaires. En revanche, les résultats de cette étude seront utilisés à des fins de compréhension et de modélisation.

La séquence de recuit illustrée sur la Figure 38 a ensuite été appliquée, puis deux pointes p_1 et p_2 ont été usinées. Notons P_1 et P_2 les puissances LASER appliquées à chacune des pointes ($P_2 > P_1$). L'échauffement de la pointe p_2 au moment des impulsions LASER est donc plus important que celui de la pointe p_1 . Or, les analyses de SAT sont asservies de sorte à maintenir un flux d'évaporation constant entre les analyses (entre 0.01 et 0.02 atomes par

impulsion). Ainsi, un plus fort champ électrique est appliqué à la pointe p_1 pour compenser l'échauffement moins important (Eq. 19).

La distribution spatiale des atomes de carbone de la pointe p_1 (ions C^+ et C^{2+}) est illustrée sur la Figure 47. L'image présente les mêmes caractéristiques que celles identifiées précédemment : une région dans laquelle le carbone est réparti de manière homogène, une autre qui atteste de ségrégations aux défauts, et une dernière qui révèle des amas de carbone. Ces dernières sont respectivement associées à la partie sans défauts de la région recristallisée, à la partie de la région recristallisée présentant des défauts, et à la région demeurée cristalline après implantation.

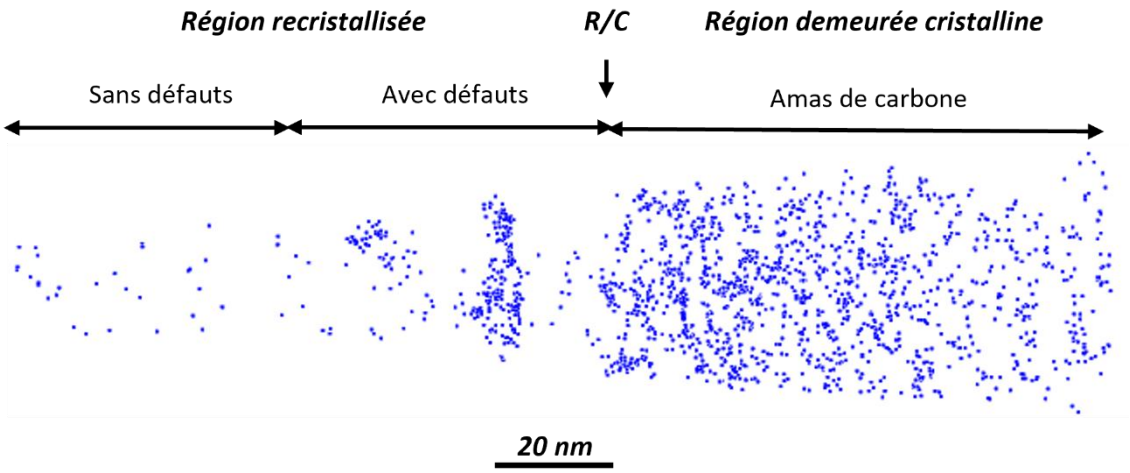

Figure 47. Distribution spatiale du carbone (ions C^+, C^{2+}) de la pointe p_1 dans la direction d'implantation. R/C désigne la position de l'interface entre la région recristallisée et la région demeurée cristalline.

c. Effet du champ électrique sur le spectre de masse

L'effet du champ électrique sur le spectre de masse est illustré sur la Figure 48. Notons N_{Si^+} et $N_{Si^{2+}}$ le nombre d'ions Si^+ et Si^{2+} identifiés sur les spectres de masse. Le rapport $\frac{N_{Si^{2+}}}{N_{Si^+}}$ donne une indication de l'intensité du champ électrique imposé à l'apex de la pointe. Plus ce rapport est grand, plus le champ électrique est élevé. Un rapport $\frac{N_{Si^{2+}}}{N_{Si^+}}$ proche de 50 (respectivement 0.6) est relevé sur le spectre de masse relatif à la pointe p_1 (respectivement pointe p_2).

Analysons en premier lieu les spectres de masse relatifs à la partie recristallisée sans défauts, dans laquelle le carbone est distribué de manière homogène. Pour rappel, nous avons conclu dans la partie précédente que cette distribution homogène traduit un positionnement

du carbone en substitution. Malgré la faible intensité des pics de carbone, un maximum est reporté à 40/41 Da ($^{28}Si^{12}C^{+}/^{28}Si^{13}C^{+}$) dans les deux spectres de masse. Le carbone substitutionnel s'évapore donc majoritairement sous la forme d'ions SiC^{+} quelle que soit l'intensité du champ électrique.

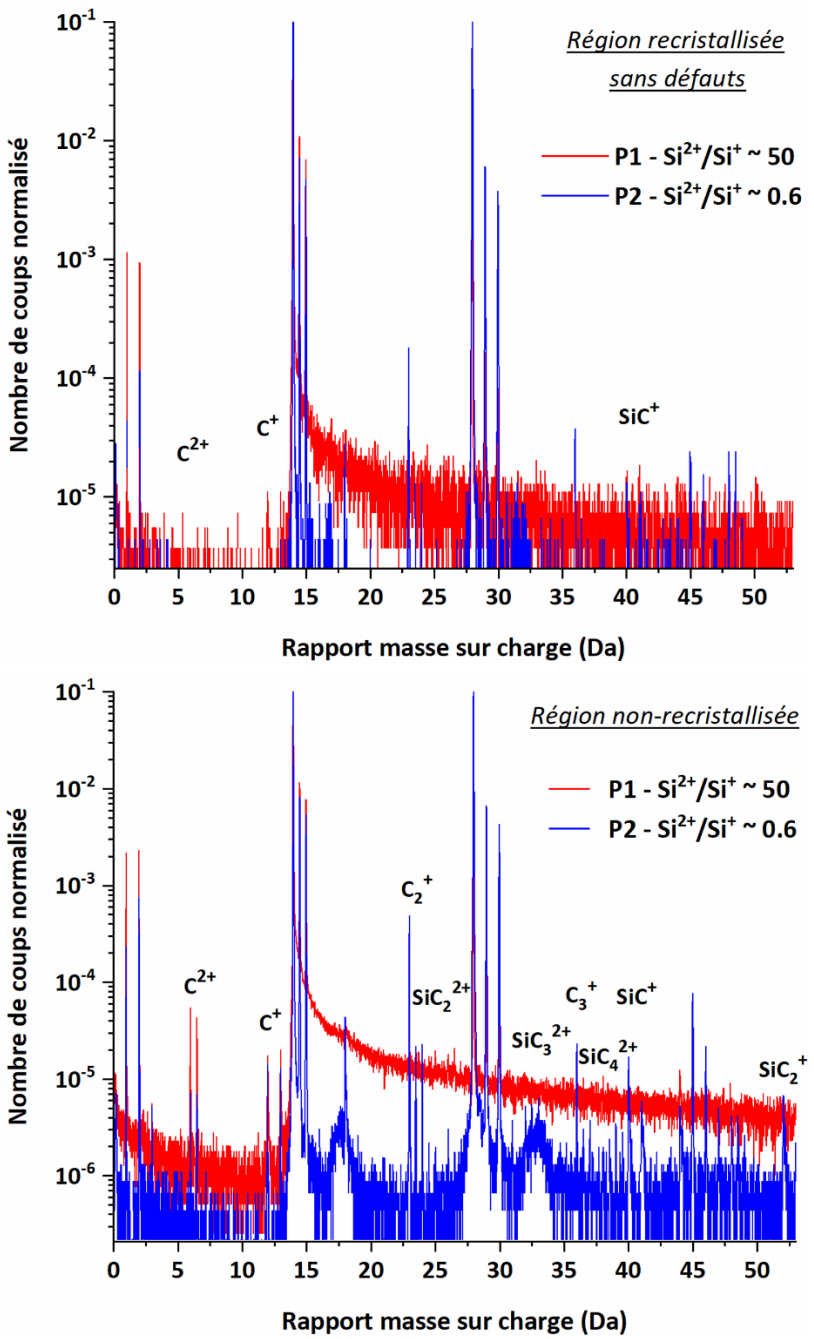

Figure 48. Spectres de masses dans la zone recristallisée sans défauts (en haut) et dans la zone demeurée cristalline (en bas). Le spectre rouge correspond à l'analyse à faible puissance LASER P1 (fort champ électrique) tandis que le spectre bleu correspond à l'analyse à forte puissance LASER P2 (faible champ électrique)

En revanche, le bruit blanc associé à l'évaporation des gaz résiduels de la chambre est moins intense à forte puissance LASER, en témoigne les spectres de masse entre 0 et 14 Da. À plus forte puissance LASER (plus faible champ électrique), la fréquence d'ionisation de ces espèces est moindre, ce qui génère moins de bruit de fond. De même, la queue thermique (après 14 Da) est moins prononcée dans le spectre de masse relatif à l'analyse conduite à forte puissance LASER P2. Pour rappel, ce bruit est généré par l'évaporation des ions Si^+ et Si^{2+} après les impulsions LASER, au cours du refroidissement de la pointe. À plus faible puissance LASER, l'absorption de la température se ferait davantage en volume qu'en surface, ce qui conduirait à un moins bon refroidissement de la pointe p_1. Ceci n'est néanmoins qu'une hypothèse.

Analysons à présent les spectres de masse relatifs à la partie demeurée cristalline (non-recristallisée), dans laquelle le carbone a été identifié sous forme d'amas. Un plus faible niveau de bruit est de nouveau reporté dans le spectre de masse relatif à l'analyse conduite à forte puissance LASER P2. Dans ce même spectre, une forte densité de pics est présente après 14 Da. Au total, 11 natures différentes d'ions moléculaires ont été identifiées dont 7 sont reportées sur le spectre de masse : C_2^+, SiC_2^{2+}, SiC_3^{2+}, Si_2C^{2+}, C_3^+, SiC_4^{2+}, SiC^+, Si_3C^{2+}, SiC_2^+, $Si_2C_4^{2+}$, et Si_2C^2. Ceci indique que le carbone issu des amas s'évapore majoritairement sous la forme d'ions moléculaires. En revanche, seulement 3 natures d'ions moléculaires ont été identifiées sur le spectre de masse de l'analyse à haut champ : C_2^+, SiC_2^{2+} et SiC^+. Cette différence peut être attribuée à deux origines. Premièrement, il est possible que certains pics soient cachés par la queue thermique plus prononcée de l'analyse à haut champ. Deuxièmement, certaines contributions peuvent manquer du fait de la plus forte propension des ions moléculaires à dissocier [Peng 2018, Peng 2019].

d. Dénombrement des ions moléculaires

Du fait de la présence de cinq isotopes (trois de silicium et deux de carbone), chaque nature d'ion est représentée sous la forme de plusieurs pics. Dans le but de faciliter l'identification de ces pics, les ions sont regroupés par famille. Par exemple, la famille C^+ regroupe deux membres ($^{12}C^+$ et $^{13}C^+$), la famille C_2^+ en regroupe trois ($^{12}C^{12}C^+$,$^{12}C^{13}C^+$ et $^{13}C^{13}C^+$) tout comme la famille Si^+ ($^{28}Si^+$, $^{29}Si^+$ et $^{30}Si^+$). Plus généralement, on montre que le nombre de membres d'une famille $Si_nC_p{}^{q+}$ est donné par [Dumas 2021] :

$$N(n,p) = \frac{(n+1)(n+2)(p+1)}{2} \qquad \textbf{Eq. 25}$$

La famille SiC_2^+ regroupe $N(1,2)$ = 9 membres. Ces derniers sont classés dans la Figure 49 par rapport masse sur charge croissant. Le tableau met en évidence des

chevauchements à 53, 54 et 55 Da. Il y a également un chevauchement à 56 Da entre les ions $^{30}Si^{13}C^{13}C^{+}$ et les ions Si_2^{+}.

m/q (Da)	52	53	54	55	56
Famille SiC_2^{+}	$^{28}Si^{12}C^{12}C^{+}$	$^{28}Si^{12}C^{13}C^{+}$ $^{29}Si^{12}C^{12}C^{+}$	$^{28}Si^{13}C^{13}C^{+}$ $^{29}Si^{12}C^{13}C^{+}$ $^{30}Si^{12}C^{12}C^{+}$	$^{29}Si^{13}C^{13}C^{+}$ $^{30}Si^{12}C^{13}C^{+}$	$^{30}Si^{13}C^{13}C^{+}$ $^{28}Si^{28}Si^{+}$
Proportions de coups (%)	23.0575	46.115 1.1675	23.0575 2.335 0.775	1.1675 1.55	0.775

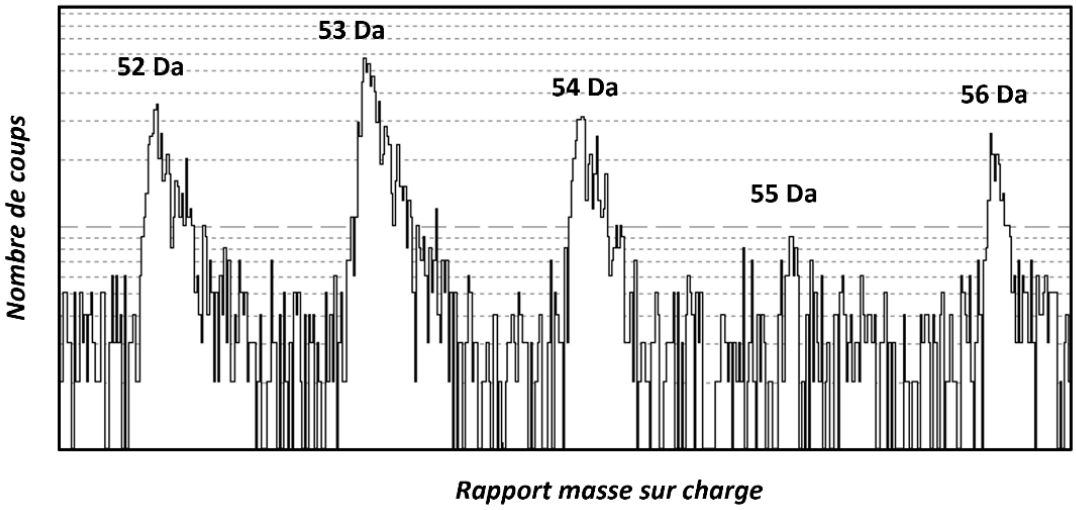

Figure 49. Famille Si C_2^{+} : membres, proportions de coups, et identification sur le spectre de masse relatif à l'analyse à forte puissance LASER P2.

Afin de prendre en compte ces chevauchements dans la quantification globale de la famille, il est utile de définir la proportion de coups f d'un membre relativement à sa famille $Si_nC_p{}^{q+}$:

$$f = \frac{1}{2^p}\binom{p}{p_{12}}\binom{n}{n_{28}}\binom{n-n_{28}}{n_{29}} z_{28}{}^{n_{28}} z_{28}{}^{n_{28}} z_{28}{}^{n_{30}} \qquad \textbf{Eq. 26}$$

Où n_{28} , n_{29} et n_{30} et p_{12} sont les nombres d'isotopes ^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si et ^{12}C constitutifs du membre. z_{28} , z_{29} , z_{30} sont les proportions des isotopes de silicium (92.23 %, 4.67 % et 3.10 % respectivement). Le terme $\frac{1}{2^p}$ atteste des proportions égales des isotopes de carbone.

Les proportions relatives à la famille SiC_2^{+} sont renseignées dans la Figure 49. Statistiquement, le pic à 53 Da contribue à près de la moitié des coups de la famille, tandis

que les pics à 52 Da et 54 Da comptent pour à peu près un quart. Cette répartition est confirmée visuellement sur le spectre de masse sous-jacent.

Pour rappel, un pic voisin doit être définit à proximité de chaque pic identifié pour retirer la contribution du bruit dans les profils de concentration (Figure 45). Dans l'exemple de la famille SiC_2^+, la proximité des pics rend cette attribution complexe. Une solution est d'identifier un seul pic (ici 52 Da) et de lui attribuer le poids des autres membres, de manière statistique, sous la forme d'un facteur multiplicatif. Pour la quantification du carbone, on montre que ce facteur est égal à $\frac{2}{0.230575}$ ~ 8.67. Le numérateur rend compte des 2 atomes de carbone des ions SiC_2^+ tandis que le dénominateur correspond à la proportion des ions $^{28}Si^{12}C^{12}C^+$ relativement à la famille SiC_2^+. Pour la quantification du silicium, le facteur multiplicatif est deux fois plus faible. Dans les deux cas, un pic supplémentaire est défini à proximité du pic à 52 Da, de même largeur et de même facteur multiplicatif pour rendre compte du bruit.

Considérons un autre exemple avec la famille C_2^+. D'après l'équation Eq. 25, cette dernière est constituée de $N(0,1)$ = 3 membres : $^{12}C^{12}C^+$, $^{12}C^{13}C^+$ et $^{13}C^{13}C^+$. D'après l'équation Eq. 26, les ions $^{12}C^{12}C^+$ et $^{13}C^{13}C^+$ comptent chacun pour un quart des coups tandis que les ions $^{12}C^{13}C^+$ comptent pour la moitié. Cette famille présente deux chevauchements : à 24 Da entre les ions $^{12}C^{12}C^+$ et les ions $^{30}SiH_20^{2+}$, et à 26 Da entre les ions $^{13}C^{13}C^+$ et les ions $^{28}Si^{12}C^{12}C^{2+}$. Afin de prendre en compte les contributions de chacun des pics malgré les chevauchements, un facteur multiplicatif égal à $\frac{2}{0.5}$ = 4 est attribué aux ions $^{12}C^{13}C^+$.

e. Profil de concentration de carbone

L'attribution des facteurs multiplicatifs a été réalisée sur chaque spectre de masse. Les profils de carbone résultants sont illustrés sur la Figure 50, parallèlement aux profils SIMS calibrés à partir de la dose de carbone.

Comme pour la Figure 46, l'accord entre le SIMS et la SAT est bon qualitativement : les pics de ségrégation et la distance projetée des quasi-gaussiennes sont à la même profondeur. De la surface jusqu'à 175 nm, l'intégrale du profil de carbone permet d'évaluer une dose de 1.93×10^{15} cm^{-2} pour le SIMS contre 1.47×10^{15} cm^{-2} et 8.51×10^{14} cm^{-2} pour les deux analyses de SAT. La sous-estimation de la concentration du carbone est donc toujours présente, mais est bien moins prononcée quand l'analyse de SAT est réalisée à plus forte puissance LASER (plus faible champ électrique). La différence est particulièrement prononcée pour deux régions : la zone qui s'étend de la surface jusqu'à 50 nm et la région demeurée cristalline.

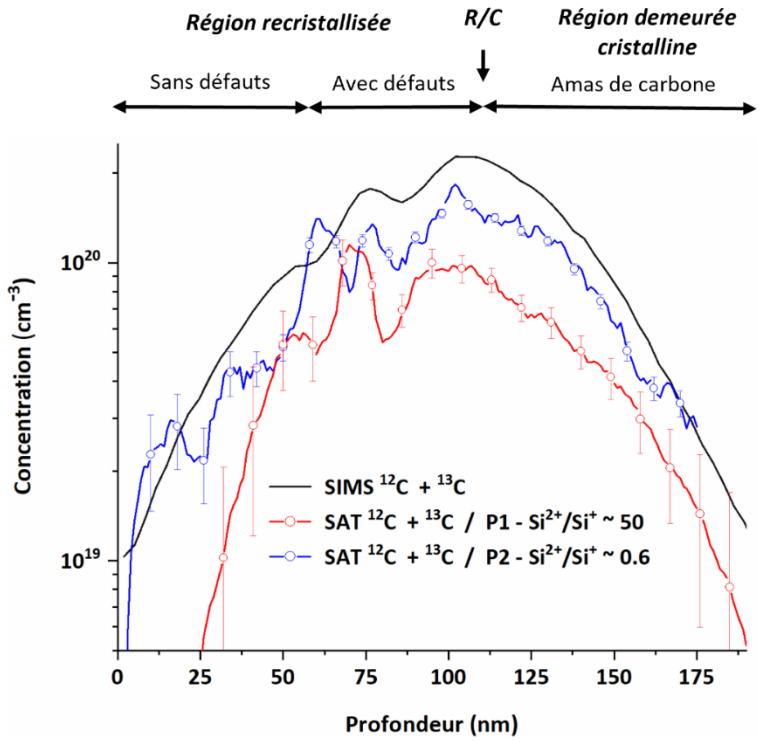

Figure 50. Profil de concentration du carbone (^{12}C + ^{13}C) obtenu par SIMS et par SAT à deux puissances LASER (P2 > P1). R/C désigne la position de l'interface entre la région recristallisée et la région demeurée cristalline. Les barres d'erreur sont indiquées.

Étudions en premier lieu la région s'étendant de la surface jusqu'à 50 nm. Pour rappel, cette dernière correspond à la région de forte concentration en carbone substitutionnel. La Figure 48 avait montré que le carbone substitutionnel s'évaporait sous la forme d'ions SiC^+. La meilleure quantification de ces ions à bas champ électrique est attribuée à un plus faible niveau de bruit dans la région de la queue thermique.

Dans la région demeurée cristalline, le carbone des amas s'évapore majoritairement sous la forme d'ions moléculaires à forte puissance LASER, en témoigne la forte densité de pics observée sur le spectre de masse (Figure 48). A forte puissance LASER, nous montrons que 90 % de la teneur en carbone de cette région provient des ions moléculaires contre seulement 45 % à faible puissance LASER [Dumas 2021]. La sous-estimation plus importante de la concentration à faible puissance LASER (fort champ électrique) est donc attribuée à un déficit en ions moléculaires. Deux explications sont possibles. Soit d'autres ions moléculaires existent mais les pics associés sont cachés par la queue thermique et/ou des pics sont absents du fait de la dissociation des ions moléculaires entre la pointe et le détecteur.

Afin d'identifier l'origine de la sous-estimation, un filtrage est effectué pour sélectionner uniquement les atomes contenus dans les amas de carbone. Le filtrage est décomposé en deux étapes. L'utilisateur fixe dans un premier temps une fraction atomique de carbone seuil X_S. Le logiciel affiche alors sur une carte en trois dimensions les sous-volumes

(amas) dans lesquels la fraction atomique de carbone est supérieure à X_s. Puis, l'utilisateur impose un nombre minimal d'atomes de carbone N_{min}. Parmi les amas affichés, seuls ceux qui contiennent un nombre d'atomes de carbone supérieur à N_{min} sont retenus. Nous avons fixé X_s. = 5 at. % et N_{min} = 5 atomes, de sorte à exclure les amas qui nous ont paru fortuits de par leur petite taille (< 3 nm de diamètre).

Le spectre de masse associé aux amas identifiés est illustré sur la Figure 51. Ce dernier ne présente pas de queues thermiques du fait du nombre réduit d'atomes. Hormis les pics de C_2^+, SiC+, SiC_2+, et SIO^+ (44 Da), aucune autre nature d'ion moléculaire n'est détectée à haut champ électrique. Le déficit en ion moléculaires, responsable de la sous-estimation plus importante du carbone dans ces conditions de champ, est attribué au phénomène de dissociation.

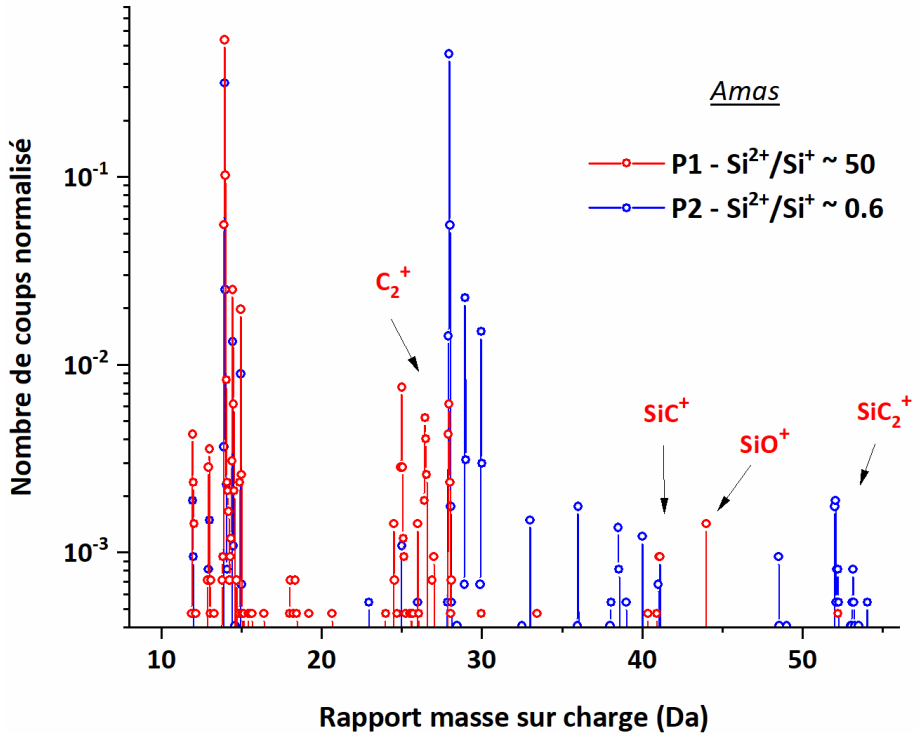

Figure 51. Spectre de masse obtenu après filtrage et représentatif des amas de carbone.

f. Mesure de la composition des amas

Un autre intérêt de la sonde atomique tomographique est de pouvoir mesurer la composition des amas de carbone. A partir du filtrage précédemment effectué, il est possible de remonter au profil de composition en fonction de la position dans les amas. Ce dernier est tracé sur la Figure 52. L'origine de l'axe des abscisses correspond au centre des amas. Plus la position est éloignée du centre, plus la fraction atomique de carbone est faible. Cette baisse

est attribuée aux effets de recouvrements entre les ions issus des amas et ceux issus de la matrice [Blavette 2001]. La composition de carbone la moins biaisée est donc donnée au centre des amas.

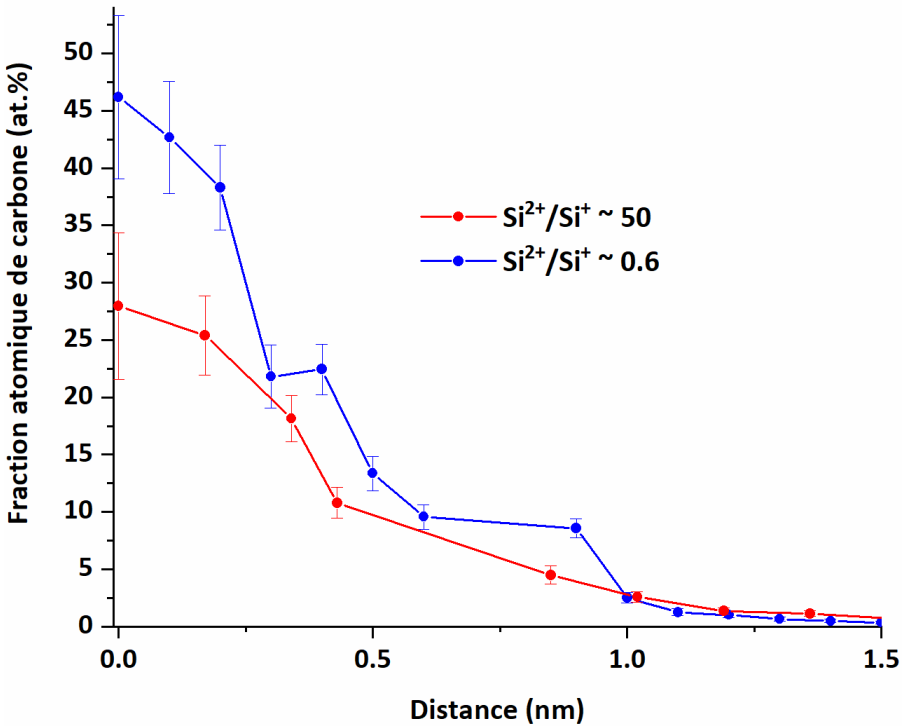

Figure 52. Fraction atomique de carbone en fonction de la position dans les amas filtrés sur le logiciel de reconstruction. L'origine de l'axe des abscisses correspond au centre des amas.

Une fraction atomique de carbone égale à 46 at. % (respectivement 26 at. %) est relevée au centre des amas issus de l'analyse à bas champ électrique (respectivement haut champ électrique). Ce résultat confirme ce qui a été montré pour la composition globale : la perte de carbone dans les amas est moindre à bas champ en raison d'une plus faible occurrence de dissociations d'ion moléculaires. De plus, la valeur proche de 50 at. % laisse à penser que les amas contiennent autant de carbone que d'auto-interstitiels. Dans la suite, nous considérerons que les amas de carbone ont une composition de 50 at. % : pour chaque atome de carbone présent dans les amas, un auto-interstitiel est capturé.

4. Conclusion

Les propriétés électriques initiales du collecteur implanté ont été analysées au regard de la distribution spatiale des dopants et des défauts étendus. Malgré l'efficacité du carbone sur la diffusion du phosphore (profils presque superposés), les propriétés électriques sont assez éloignées des objectifs. Concernant la forte résistance de couche R_C, le problème n'est pas dû à une désactivation du phosphore mais à une dose implantée trop faible : il y a une marge d'un facteur 10 avec la dose seuil fixée par la limite de solubilité. Concernant les faibles tensions (Early directe et claquage), le constat est moins clair. Il est possible que les défauts restants, telles que les dislocations « Fermeture- Éclair » et « en tête d'épingle », contribuent à la dégradation des tensions.

Les images de SAT ont permis de mettre en évidence deux régions : la région recristallisée sans défauts dans laquelle la concentration de carbone substitutionnel dépasse de plusieurs ordres de grandeur la limite de solubilité, et la région demeurée cristalline riche en amas dans lesquels sont piégés les auto-interstitiels générés par l'implantation. Des boucles de dislocations « Fermeture-Éclair » d'une vingtaine de nanomètres de diamètre ont été mises en évidence. Néanmoins, une sous-estimation de la teneur en impuretés (carbone, phosphore) a été observée sur les profils de concentration.

L'effet de la puissance LASER sur la quantification du carbone par SAT a été étudié dans la dernière partie. Une forte puissance LASER permet d'améliorer la quantification du carbone par l'intermédiaire d'un bruit de fond réduit et d'une meilleure détection des ions moléculaires issus des amas. L'identification et la quantification de ces ions moléculaires ont été réalisées statistiquement grâce à la présence des isotopes ^{12}C et ^{13}C en isoproportion. Dans ces conditions de forte puissance LASER (faible champ électrique), une fraction de carbone dans les amas proche de 50 at. % a été mesurée. Ainsi, pour chaque atome de carbone incorporé aux amas, un auto-interstitiel est consommé. Ce rapport « 1 pour 1 » sera le paramètre de base du modèle présenté dans le prochain chapitre.

Références chapitre III.

[Blavette 2001] Blavette, D., et al. "A model accounting for spatial overlaps in 3D atom-probe microscopy." Ultramicroscopy 89.1-3 (2001): 145-153.

[Bull 1979] Bull, C., et al. "Effects of dislocations in silicon transistors with implanted emitters." Solid-State Electronics 22.1 (1979): 95-104.

[Cacciato 1996] Cacciato, A., et al. "Dislocation formation and B transient diffusion in C coimplanted Si." Journal of applied physics 79.5 (1996): 2314-2325.

[Cottrell 1949] Cottrell, Ao H., and B. Ao Bilby. "Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron." Proceedings of the Physical Society. Section A 62.1 (1949): 49.

[Cristiano 1997] Cristiano, F., et al. "Interstitial trapping efficiency of c+ implanted into preamorphised silicon—control of EOR defects." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 127 (1997): 22-26.

[Deconihout 2007] Deconihout, B., et al. "Toward a laser assisted wide-angle tomographic atom-probe." Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films 39.2-3 (2007): 278-282.

[Duguay 2010] Duguay, S., et al. "Direct imaging of boron segregation to extended defects in silicon." Applied Physics Letters 97.24 (2010): 242104

[Dumas 2019] Dumas, P., et al. "3D atomic-scale investigation of carbon segregation in phosphorus co-implanted silicon." Applied Physics Letters 115.13 (2019): 132103.

[Dumas 2021] Dumas, P., et al. "Atom probe tomography quantification of carbon in silicon." Ultramicroscopy 220 (2021): 113153.

[Jagutzki 2002] Jagutzki, Ottmar, et al. "Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode." IEEE Transactions on Nuclear Science 49.5 (2002): 2477-2483.

[Johnson 2015] Johnson, B. C., McCallum, J. C., & Aziz, M. J. (2015). Solid-phase epitaxy. In Handbook of Crystal Growth (pp. 317-363). North-Holland.

[Jones 1988] Jones, K. S., Prussin, S., & Weber, E. R. (1988). A systematic analysis of defects in ion-implanted silicon. Applied Physics A, 45(1), 1-34

[Meisenkohten 2015] Meisenkothen, Frederick, et al. "Effects of detector dead-time on quantitative analyses involving boron and multi-hit detection events in atom probe tomography." Ultramicroscopy 159 (2015): 101-111.

[Miller 2014] Miller, M., & Forbes, R. (2014). Atom-probe tomography: the local electrode atom probe. Springer.

[Mirabella 2005] Mirabella, S., et al. "Fluorine segregation and incorporation during solid-phase epitaxy of Si." Applied Physics Letters 86.12 (2005): 121905.

[Minondo 1997] Minondo, M., Boussey, J., & Kamarinos, G. (1997). The impact of the substrate preamorphisation on the electrical performances of p+/n silicon junction diodes. Microelectronics Reliability, 37(1), 53-60.

[Peng 2018] Peng, Zirong, et al. "On the detection of multiple events in atom probe tomography." Ultramicroscopy 189 (2018): 54-60.

[Peng 2019] Peng, Zirong, et al. "Unraveling the Metastability of C n 2+(n= 2–4) Clusters." The journal of physical chemistry letters 10.3 (2019): 581-588.

[Strane 1996] Strane, J. W., et al. "Carbon incorporation into Si at high concentrations by ion implantation and solid phase epitaxy." Journal of applied physics 79.2 (1996): 637-646.

[Thuvander 2011] Thuvander, Mattias, et al. "Quantitative atom probe analysis of carbides." Ultramicroscopy 111.6 (2011): 604-608.

IV. Influence des paramètres d'implantation sur la redistribution des impuretés : interprétation et modélisation

Le carbone tel qu'implanté initialement dans le collecteur des transistors bipolaires a répondu aux attentes. En effet, nous n'avons pas observé de défauts de fin de cascade et la diffusion du phosphore a été considérablement atténuée (Chapitre 3). Pourtant, les résultats électriques sont très éloignés des performances escomptées. Un point d'interrogation soulevé dans le dernier chapitre est l'effet des défauts restants (dislocations « Fermeture-Éclair » et en « tête d'épingle ») sur les propriétés électriques de la jonction base-collecteur. Pour rappel, ces défauts résultent de l'amorphisation incomplète du silicium, aussi bien en surface qu'en profondeur. Il suffit donc d'amorphiser de manière plus complète pour s'affranchir de ces derniers.

Trois paramètres d'implantation sont étudiés dans ce chapitre dans le but d'amorphiser de manière plus complète : la température du *wafer*, l'énergie du carbone et la dose de phosphore. Par l'intermédiaire de la modélisation, l'objectif des deux premières parties est d'identifier l'origine des mécanismes régissant la redistribution atypique du carbone et du phosphore au cours du recuit post-implantation. L'effet des paramètres d'implantation sur les performances électriques du collecteur sont présentées dans la dernière partie.

1. Implantation du carbone à froid (-100 °C)

La température du *wafer* au cours d'une implantation est généralement maintenue autour des 20 °C. L'augmentation de cette température a pour effet d'accélérer les recombinaisons des défauts ponctuels générés par les cascades d'ions, tandis que sa réduction permet de les ralentir. Ainsi, la concentration de défauts ponctuels à partir de laquelle la transition cristal-amorphe s'opère est atteinte plus rapidement (à plus faibles doses) à température du *wafer* réduite. Par exemple, pour un courant d'une centaine de microampères, la réduction de la température du *wafer* de 30 °C à -170 °C permet d'abaisser la dose critique d'amorphisation du bore dans le silicium de 8×10^{16} cm^{-2} à 1×10^{15} cm^{-2} [Morehead 1970]. À noter que les valeurs plus élevées des courants actuels (~10 mA) contribuent à la réduction de ces seuils.

Par rapport à l'expérience menée dans le chapitre précédent, le carbone et le phosphore ont été implantés aux mêmes doses, énergies, tilts et twists, et la même séquence de recuits a été appliquée (Figure 38). La seule différence provient de la température du silicium au moment de l'implantation du carbone, maintenue à -100 °C au lieu de 20 °C. L'implantation du carbone a été réalisée chez l'équipementier Applied Materials, sur un implanteur dédié (VIISTA Trident Crion™).

a. Caractérisation des propriétés à l'échelle nanométrique

Pour analyser l'effet de la réduction de la température d'implantation du carbone sur l'amorphisation et les défauts étendus, nous avons mis en regard les images MET obtenues dans cette étude avec celle obtenues dans le Chapitre 3 (Figure 53).

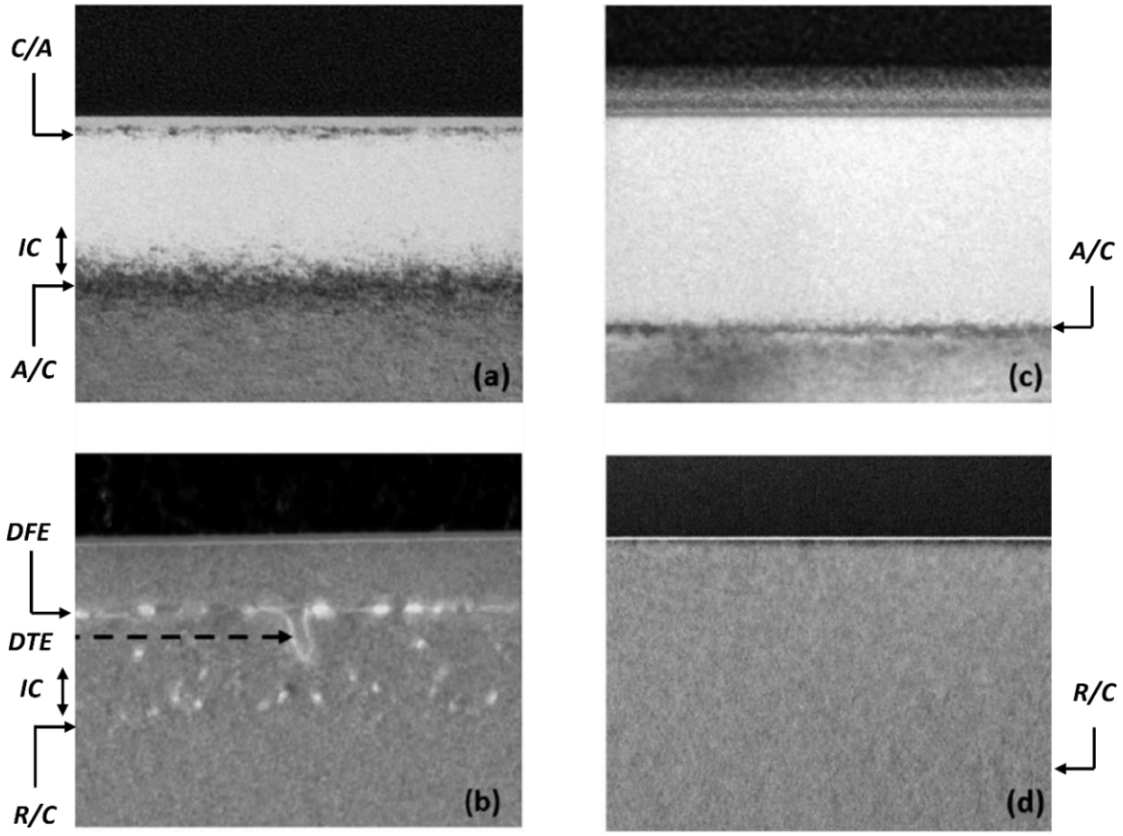

Figure 53. Images de MET en champ clair du silicium après la double implantation carbone-phosphore (a) Après implantation (Carbone à 20 °C) (b) Après recuit (Carbone à 20 °C) (c) Après implantation (Carbone à -100 °C) (d) Après recuit (Carbone à -100 °C). Par souci de confidentialité, l'échelle n'est pas renseignée.

L'abaissement de la température d'implantation du carbone a deux conséquences majeures sur l'amorphisation. La première est la suppression de la zone cristalline en surface. La seconde est la formation d'une transition amorphe/cristal A/C beaucoup plus abrupte, ce qui a pour effet de générer peu d'îlots cristallins. En témoigne l'image MET après recuit, ces deux améliorations portées à l'amorphisation permettent de s'affranchir des dislocations « Fermeture-Éclair » (DFE) et des dislocations « en tête d'épingle » (DTE), respectivement. Ainsi, le simple fait de réduire la température du *wafer* durant l'implantation du carbone permet de s'affranchir totalement des défauts étendus, dont les défauts de fin de cascade. Une dernière modification apportée par l'abaissement de la température d'implantation, qui n'a pas d'effet sur la formation des défauts, est l'augmentation de l'épaisseur amorphisée. En effet, le seuil cristal/amorphe étant atteint plus tôt au cours de l'implantation du fait de l'abaissement de la température, la zone amorphe a davantage le temps de s'étendre.

Les profils SIMS du phosphore sont tracés sur la Figure 54. Comme dans le cas précédent, la diffusion du phosphore est très faible globalement, en témoigne la presque superposition des profils. Nous remarquons que près de 99.5 % de la dose de phosphore est située dans la région recristallisée. Ainsi, la presque superposition des profils peut nous permettre d'estimer la sursaturation moyenne en auto-interstitiels $S_I = \frac{[I]}{[I]^*}$ dans la région recristallisée, étant donné que le coefficient de diffusion du phosphore est proportionnel à S_I (Chapitre 1). Pour rappel, juste après la fin de la recristallisation, la concentration d'auto-interstitiels est égale à la concentration d'équilibre $[I]^*$ (S_I = 1). Faisons l'hypothèse que S_I = 1 tout au long du recuit dans la région recristallisée. Alors, la longueur de diffusion du phosphore ($\sqrt{2\int_0^t D_P dt}$) est environ égale à 8 nm, avec $D_P = 3.19 \times \exp(-\frac{3.66\ eV}{k_B T})$ [Mathiot 1984]. Cette valeur est cohérente avec la presque-superposition des profils. Ainsi, la sursaturation moyenne est proche de 1 au cours du recuit dans la région recristallisée.

Le profil de carbone obtenu à l'issue de la séquence de recuit est atypique. Ce dernier est superposé au profil tel qu'implanté, sauf au début de la région II, à proximité de l'interface R/C, où une zone appauvrie en carbone suivie d'une zone enrichie en carbone est observée. Pour compléter l'analyse, nous avons étudié la distribution spatiale du carbone par sonde atomique tomographique. L'expérience de sonde a été réalisée dans les conditions habituelles de température (80 K) et de fréquence de répétition du LASER (100 kHz). Cette dernière a été conduite à forte puissance LASER ($\frac{N_{Si^{2+}}}{N_{Si^+}}$ ~ 3.6) pour réduire le niveau de bruit relatif à la queue thermique du silicium (Chapitre 3).

Pour rappel, le carbone substitutionnel s'évapore majoritairement sous la forme d'ions SiC^+ alors que le carbone issu des amas s'évapore sous la forme d'autres ions

moléculaires tels que SiC_2^+ et SiC_3^{2+}, et dans une moindre mesure sous la forme d'ions C^+/C^{2+} (Chapitre 3) Afin de minimiser les coups de bruit, il est préférable d'afficher uniquement les ions C^+/C^{2+} pour rendre compte du carbone issu des amas. En effet, ces ions sont identifiés dans la partie du spectre de masse qui ne présente pas de queue thermique (Chapitre 3). La distribution spatiale des atomes de carbone associés aux ions SiC^+ d'une part, et C^+- C^{2+} d'autre part, est représentée sur la Figure 55.

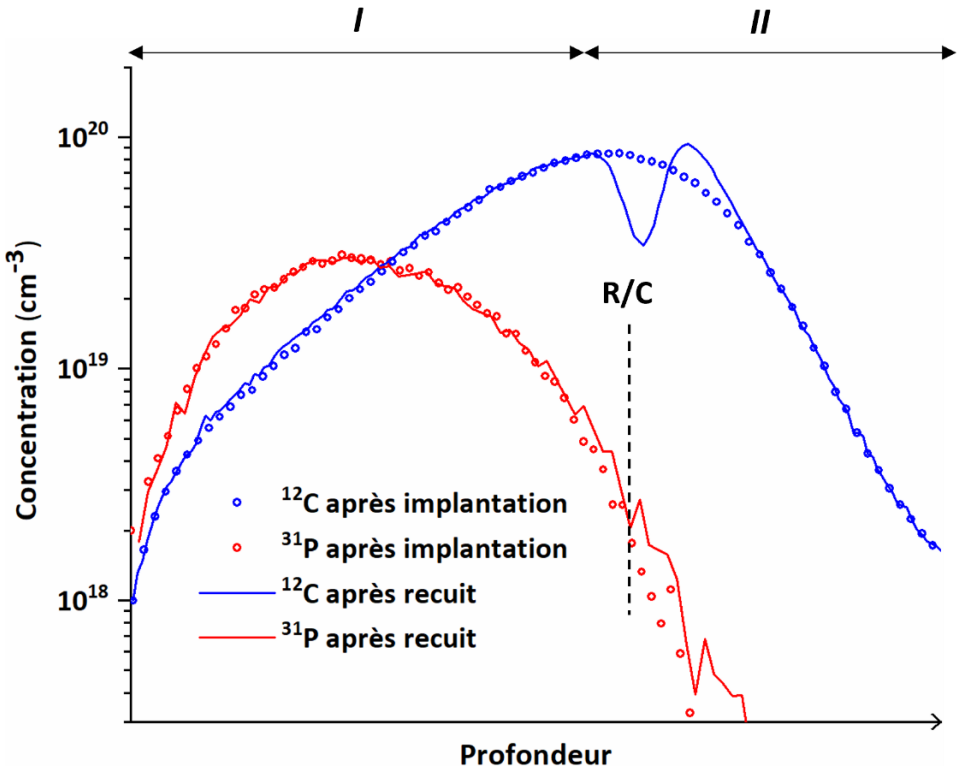

Figure 54. Profils de concentration SIMS du phosphore et du carbone, après implantation et après séquence de recuit. Le wafer est maintenu à -100°C durant l'implantation du carbone. R/C désigne la position de l'interface entre la région recristallisée et la région demeurée cristalline. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée.

Dans la région I, le carbone ressort essentiellement sous la forme d'ions SiC^+. A l'inverse, le carbone issu de la région II s'évapore principalement sous la forme d'ions C^+-C^{2+}, excepté à la fin de la région II où les contributions des ions SiC^+ et C^+-C^{2+} sont équivalentes. Néanmoins, il est très probable que les ions SiC^+ observés à ces profondeurs soient en réalité des ions issus du bruit de fond de la queue thermique. Pour résumer, les résultats que nous venons de présenter sont en accord avec ceux du Chapitre 3 : le carbone est en position substitutionnelle dans la région recristallisée. Il ne précipite pas car la mobilité atomique n'est pas suffisante pour surmonter la forte énergie d'interface entre le silicium et le SiC. Les amas sont observés dans la région demeurée cristalline dans laquelle ont été générés les auto-interstitiels.

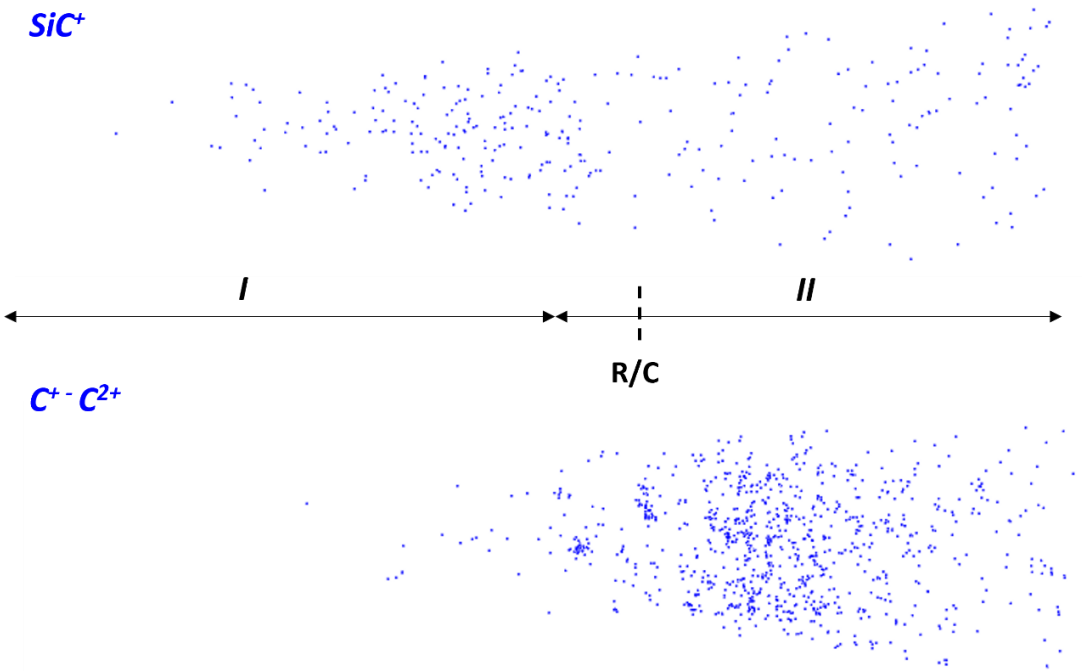

Figure 55. Distribution des atomes de carbone associés aux ions SiC^+ (haut) et C^+-C^{2+}(bas). Le wafer est maintenu à -100°C durant l'implantation du carbone. R/C désigne la position de l'interface entre la région recristallisée et la région demeurée cristalline. Par souci de confidentialité, l'échelle n'est pas renseignée.

b. Interprétation du profil de carbone

Nous souhaitons interpréter la forme atypique du profil de carbone, en lien avec les résultats de SAT et la réaction de diffusion du carbone. Pour rappel, cette dernière s'écrit (Chapitre 1) :

$$C_S + I \underset{k_{CI}^-}{\overset{k_{CI}^+}{\rightleftarrows}} CI^m$$

Où C_S est un atome de carbone immobile en position substitutionnelle, I un auto-interstitiel mobile, CI^m une paire carbone/auto-interstitiel mobile, k_{CI}^+ le taux de formation (cm^3/s) et k_{CI}^- la fréquence de dissociation (s^{-1}) d'une paire CI^m. Cela signifie entre autres que la concentration de carbone mis en mouvement à une profondeur x au cours d'un temps dt est égale à $k_{CI}^+[C_S]^x[I]^x dt$, où la notation entre crochets renvoie à des concentrations. La diffusion du carbone est donc pilotée par la concentration d'auto-interstitiels, comme celle du phosphore.

La région I correspond à une zone complètement amorphisée après implantation. Lors des premiers instants du recuit, le carbone de cette région est placé en position substitutionnelle par le front de recristallisation. Du fait de la forte énergie d'interface entre

le silicium et le SiC, le carbone ne précipite pas et reste en position substitutionnelle (Figure 55). D'après le calcul de la longueur de diffusion du phosphore, S_I ~ 1 dans la région I au cours du recuit. Ainsi, la longueur de diffusion du carbone s'écrit $\sqrt{2\int_0^t D_C dt}$ où $D_C = 1.99 \times \exp(-\frac{3.1\ eV}{k_B T})$ [Goesele 2000]. Nous trouvons une longueur de diffusion proche de 120 nm. Ce résultat est en profond désaccord avec la quasi-superposition des profils observée dans la région I (Figure 54). À l'inverse, on se rend compte que la distance moyenne entre deux atomes de carbone ($[C_S]^{-\frac{1}{3}}$) vaut quelques nanomètres (~ 5 nm pour une concentration de 10^{19} cm^{-3}). Ainsi, notre hypothèse est que les paires CI^m réagissent avec un atome de carbone substitutionnel C_S au lieu de migrer puis de revenir en position substitutionnelle. Ce processus est décrit par la réaction suivante : $CI^m + C_s \rightarrow C_2I$, où C_2I désigne un complexe immobile. Des études montrent que ces complexes sont instables aux températures de recuit [Mattoni 2002, Pinacho 2002]. Ainsi, la réaction inverse $C_2I \rightarrow CI^m + C_s$ se produirait instantanément. La paire CI^m libérée migrerait de nouveau avant d'interagir avec un autre C_s et cetera. Cette succession de réactions restreint la diffusion du carbone dans la région I.

Le début de la région II, comprenant la zone appauvrie et enrichie, est proche de l'interface délimitant la région amorphisée de la région demeurée cristalline après implantation (Figure 54). L'interface n'étant pas parfaitement abrupte, cette zone comprend à la fois des sous-zones amorphes et cristallines. Le carbone issu des sous-zones amorphes, mis en substitution par la recristallisation, est en présence des sous-zones cristallines riches en auto-interstitiels. La mobilité atomique ($C_S + I \rightarrow CI^m$) est donc élevée car S_I >> 1. Dans le même temps, il est possible que les défauts de fin de cascade fassent office de sites de germination hétérogène. Ce sont deux raisons pour lesquelles les amas se forment dans cette région, et pas dans une autre (Figure 55). Concernant la forme atypique du profil de concentration, notre hypothèse est qu'il y a moins de germes dans la zone appauvrie que dans la zone enrichie car la densité de défauts de fin de cascade est moindre (moins de sites de germination hétérogène). Ainsi, les paires CI^m issues de la zone appauvrie ne trouvent pas nécessairement de germes à proximité. Elles peuvent migrer plus longtemps jusqu'à s'agréger aux germes de la zone enrichie.

La fin de la région II, après la zone enrichie, correspond à une zone demeurée entièrement cristalline après implantation. Les atomes de carbone implantés sont donc en position interstitielle (Chapitre 2). Notre hypothèse est que des agrégats immobiles carbone/auto-interstitiel se forment dès le début du recuit, avant que les atomes de carbone n'aient pu se placer en position substitutionnelle. Ceci expliquerait la superposition des profils SIMS (Figure 54) ainsi que la présence de petits amas sur l'image de sonde atomique (Figure 55).

c. Modélisation de la diffusion du carbone

L'objectif du modèle présenté dans la suite est de faire le lien entre l'évolution temporelle du profil de carbone et la quantité d'auto-interstitiels capturés. Nous nous plaçons dans le cadre du régime de diffusion transitoire accélérée au cours duquel les défauts de fin de cascade maturent puis se dissolvent. Dans ce régime, les lacunes sont minoritaires par rapport aux auto-interstitiels, et peuvent donc être négligées (Chapitre 2). Trois configurations du carbone sont considérées : les atomes en substitution C_s, les paires mobiles CI^m et les paires immobiles CI^i. Le modèle prend en compte 1999 configurations de défauts étendus immobiles I_n, chacune correspondant à une taille *n* (de 2 à 2000). Les auto-interstitiels libres I sont également simulés. Toutes ces grandeurs sont suivies dans le temps et dans l'espace (une dimension) sous la forme de concentration. Dans la suite, les notations entre crochets renvoient à des concentrations.

A une profondeur x, la maturation des défauts de fin de cascade est modélisée à partir de l'équation Eq. 21 introduite dans le Chapitre 2 :

$$\frac{d[I_n]^x}{dt} = k_{n-1}^{+}[I_{n-1}]^x[I]^x - k_n^{+}[I_n]^x[I]^x - k_n^{-}\,[I_n]^x + k_{n+1}^{-}[I_{n+1}]^x$$

$$k_n^{+} = 4\pi a_{I_n - I} D_I$$

$$k_n^{-} = k_{n-1}^{+}[I]^{*}\exp\left(\frac{E_f^n}{k_B T}\right)$$

Quant au carbone, la réaction de base du modèle est la formation d'une paire mobile CI^m à partir d'un auto-interstitiel et d'un atome en substitution : $C_S + I \rightarrow CI^m$. Comme précédemment interprété, les paires CI^m migrent avant d'interagir avec un C_S ($CI^m + C_s \rightarrow C_2I$) ou de s'agréger à un germe. Ces germes étant présents sur les défauts de fin de cascade (germination hétérogène), les réactions suivantes sont prises en compte : $CI^m + I_n \rightarrow CI^i + I_n$ (n = 2 à 2000). La modélisation est donc en accord avec la composition des amas retenue à la fin du Chapitre 3 : un auto-interstitiel est piégé par atome de carbone sous la forme d'une paire immobile CI^i.

À l'instar de la diffusion des dopants, nous considérons que le temps de migration d'une paire CI^m ($\frac{1}{k_{CI}^{-}}$) est négligeable devant le temps de formation d'une paire CI^m ($\frac{1}{k_{CI}^{+}[I]^x}$).

[Cowern 1991, Cowern 2000]. Dans cette approximation, la fréquence de migration est simplement donnée par $k_{CI}^{+}[I]^{x}$ et nous notons Λ_C la distance projetée parcourue par le carbone au cours d'une migration avant interaction avec un défaut de fin de cascade ou un atome de carbone substitutionnel ($CI^m + I_n \rightarrow CI^i + I_n$ et $CI^m + C_s \rightarrow C_2I$).

A chaque pas de temps, la moitié des paires formées à *x* terminent leur course à $x + \Lambda_C$ tandis que l'autre moitié s'arrête à $x - \Lambda_C$. Notons Δx le pas d'espace entre deux positions adjaçantes et p un entier naturel. Pour déterminer Λ_C, nous faisons augmenter p (1, 2, 3…) jusqu'à ce que la distance projetée $p \times \Delta x$ soit supérieure à la distance d'interaction ou de capture ($\sqrt{2Dt}$) donnée par :

$$\Lambda_C = \frac{1}{\sqrt{2\pi(a_{C_s-CI^m}[C_s]^M + \sum_{n=2}^{n=2000} a_{I_n-CI^m}[I_n]^M)}} \qquad \textbf{Eq. 27}$$

Où $a_{C_s-CI^m}$ et $a_{I_n-CI^m}$ sont les rayons de capture des réactions associées. Le symbole M renvoie à des concentrations moyennées sur les p positions parcourues. La proportion de paires réagissant avec des défauts de fin de cascade au terme de la migration, à $x \pm \Lambda_C$, est donnée par :

$$p = \frac{\sum_{n=2}^{N_{max}} a_{I_n-CI^m}[I_n]^{x\pm\Lambda_C}}{\sum_{n=2}^{N_{max}} a_{I_n-CI^m}[I_n]^{x\pm\Lambda_C} + a_{C_S-CI}[C_s]^{x\pm\Lambda_C}} \qquad \textbf{Eq. 28}$$

Inversement, $1 - p$ est la proportion de paires qui interagit avec du carbone substitutionnel. Comme précédemment mentionné, on suppose que cette proportion revient sous la forme de paires mobiles au prochain pas de temps (dissociation immédiate des complexes C_2I). Les paires libérées peuvent alors repartir dans la direction opposée avant de s'immobiliser définitivement sur un défaut de fin de cascade I_n ($CI^m + I_n \rightarrow CI^i + I_n$) ou alors continuer leur migration en direction de la surface avant d'interagir avec un autre C_s etc… Pour résumer, les paires mobiles CI^m sont générées à partir des réactions $C_S + I \rightarrow CI^m$. Ces dernières migrent jusqu'à s'immobiliser sur un défaut de fin de cascade. La conséquence principale de cette modélisation est que la réaction de dissociation $CI^m \rightarrow C_S + I$ ne se produit pas. Ainsi, le carbone substitutionnel et l'auto-interstitiel consommés lors d'une réaction $C_S + I \rightarrow CI^m$ ne sont pas réintroduits. La baisse de la concentration de carbone substitutionnel et d'auto-interstitiels associée à la réaction $C_S + I \rightarrow CI^m$ est donnée à x par :

$$\frac{d[C_s]^x}{dt} = \frac{d[I]^x}{dt} = -k_{CI}^{+}[C_s]^x[I]^x$$

$$k_{CI}^{+} = 4\pi a_{C_s-I} D_I \exp(-\frac{E_C^{+}}{k_B T})$$

Eq. 29

Où E_C^{+} est la barrière d'énergie associée à la réaction $C_S + I \rightarrow CI^m$, a_{C_s-I} est le rayon de capture de la réaction, et D_I le coefficient de diffusion des auto-interstitiels. Enfin, pour rendre compte de la variation temporelle totale des auto-interstitiels, nous rajoutons le terme $-k_{CI}^{+}[C_s^x][I^x]$ de l'équation Eq. 29 à l'équation Eq. 23 du Chapitre 2 :

$$\frac{d[I]^x}{dt} = D_I \frac{d^2[I]^x}{dx^2} + 2k_2^{-}[I_2]^x - 2k_1^{+}[I]^x[I]^x + \sum_{n=2}^{1999} (k_{n+1}^{-}[I_{n+1}]^x - k_n^{+}[I_n]^x[I]^x) - k_{CI}^{+}[C_s]^x[I]^x$$

Eq. 30

d. Conditions initiales et aux limites

Le temps t = 0 de la simulation correspond à la fin de la recristallisation. Nous considérons que les atomes présents dans les zones amorphisées après implantation sont en position substitutionnelle après recristallisation. A l'inverse, nous considérons que les atomes présents dans les zones cristallines après implantation sont sous la forme de paires CI^i après recristallisation. Pour déterminer les conditions initiales, nous avons donc besoin de savoir quelle est la proportion d'amorphe (et de cristal) après implantation à une profondeur x. Pour ce faire, l'endommagement généré par la co-implantation carbone/phosphore a été simulé sur le logiciel *Sentaurus* (Chapitre 2).

Notons f_{amo}^x la fraction volumique de silicium amorphe à une profondeur x donnée par *Sentaurus* (Figure 56). Cette dernière vaut 1 dans la région I (entièrement amorphisée) et 0 à la fin de la région II (entièrement cristalline). Entre les deux, c'est une région de transition (0 <f_{amo}^x< 1). Notons $[C]^x$ la concentration de carbone à x donnée par le profil SIMS après implantation (Figure 54). Alors, la concentration de carbone substitutionnel initiale à x est donnée par $f_{amo}^x \times [C]^x$ tandis que la concentration de paires CI^i initiale à x est donnée par $(1 - f_{amo}^x) \times [C]^x$. Les profils correspondants sont illustrés sur la Figure 56.

Dans la région entièrement recristallisée (région I), nous faisons l'hypothèse que la concentration d'auto-interstitiels initiale est égale à la concentration d'équilibre pour tout x. Dans la région II, notons $[I^x]$ et $[V^x]$ la concentration d'auto-interstitiels et de lacunes

données par le logiciel *Sentaurus* à une profondeur *x* au terme de l'implantation. Les phénomènes suivants sont considérés : la recombinaison des lacunes minoritaires avec les auto-interstitiels majoritaires, la génération d'auto-interstitiels induit par l'activation des atomes de phosphore dans le silicium cristallin et la consommation d'auto-interstitiels par la formation des paires CI^i. L'excès initial à x s'écrit donc : $[I^x] - [V^x] + (1 - f_{amo}^x) \times ([P^x] - [C^x])$, où $[P^x]$ est la concentration de phosphore donnée par le SIMS après implantation. Enfin, nous faisons l'hypothèse que cet excès se répartit initialement sous la forme de dimères I_2. Le profil correspondant est représenté sur la Figure 56.

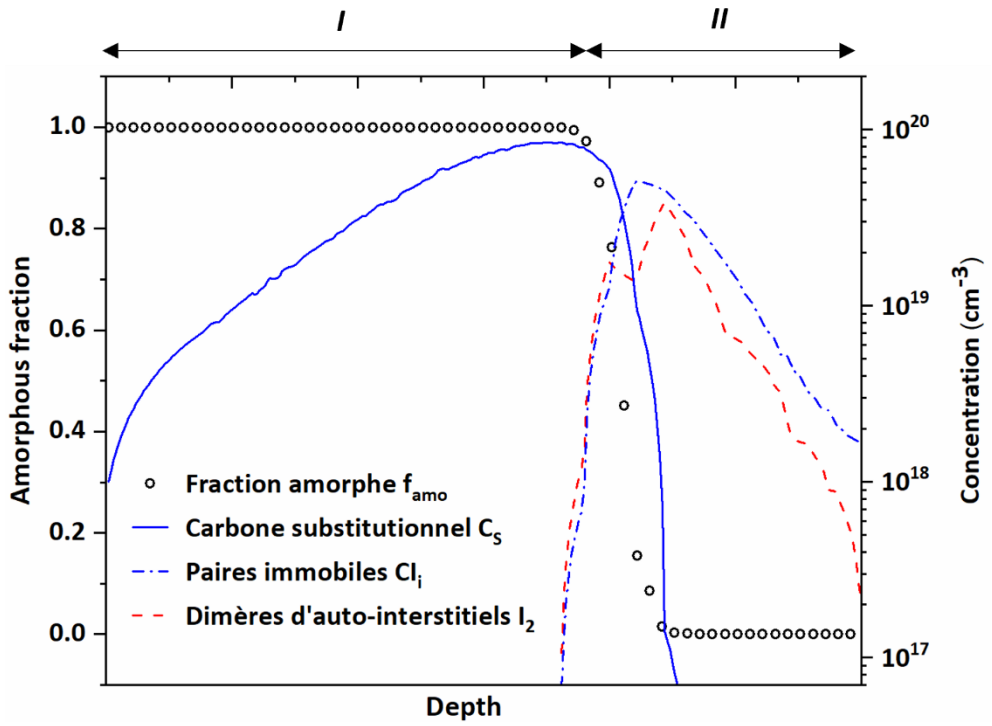

Figure 56. Profils de concentration à t=0s, (recristallisation terminée). Données issues de la simulation de la co-implantation du carbone (à froid) et du phosphore réalisée sur Sentaurus. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée.

En plus des conditions initiales, deux conditions aux limites sont définies. La première traduit la recombinaison des auto-interstitiels à la surface. Le flux de recombinaison à la surface a été donné dans le Chapitre 2 (équation Eq. 24) :

$$J_I(x = 0) = -\frac{D_I}{\lambda}([I]_{x=0} - [I]^*)$$

Où λ est la longueur de recombinaison des auto-interstitiels. Cette longueur fictive correspond à la distance qui vérifie $[I]_{x=-\lambda} = [I]^*$. Avant d'introduire la seconde condition aux limites, rappelons que dans le cas d'une maturation des défauts de fin de cascade dite conservative, le nombre d'auto-interstitiels compris dans les défauts est constant au cours de la maturation (Chapitre 2). Dans ce cas, étant donné qu'aucun auto-interstitiel ne quitte la

bande de défauts, le flux d'auto-interstitiels entre la région II et la région I est nul malgré le fort gradient de concentration entre ces régions.

Pour simuler la propension des auto-interstitiels à rester dans la bande de défauts plutôt qu'à diffuser dans la région I, une condition aux limites est imposée à l'interface entre la région I et la région II. À cette interface, le flux d'auto-interstitiels orienté dans la direction des x décroissants est réduit d'un facteur f définit comme suit. Considérons un auto-interstitiel émis depuis un défaut dans la direction des x décroissants (probabilité 1/6). Alors, on définit la probabilité pour que cet auto-interstitiel rentre dans la région I, en échappant à la capture d'un autre défaut par :

$$f = \frac{1}{6} \frac{[I_n]_M^{-\frac{1}{3}}}{\frac{t_{II}}{2} + [I_n]_M^{-\frac{1}{3}}} \qquad \textbf{Eq. 31}$$

Où t_{II} est la largeur de la région II. Le symbole M renvoie à des concentrations moyennées sur la région II. Le flux d'auto-interstitiels à l'interface entre les régions I et II est d'autant plus faible que la distance moyenne entre les défauts ($[I_n]_A^{-\frac{1}{3}}$) est petite devant la mi- largeur de la région II.

e. Résultats de simulation

Le Tableau 1 ci-dessous recense les valeurs des paramètres de simulation.

Paramètre	$[I]^*$ (cm^{-3})	D_I (cm^2/s)	a_{C_s-I} et $a_{C_s-CI^m}$ (nm)	$a_{I_n-CI^m}$	λ (nm)	E_C^+
Valeur	$51e^{-\frac{1.77eV}{k_BT}}$	$3.12\times10^{23}e^{-\frac{2.93eV}{k_BT}}$	0.27	a_{I_n-I}	5	Paramètre libre
Equations	Eq. 22 Eq. 24	Eq. 22 Eq. 24 Eq. 28 Eq. 29	Eq. 27 Eq. 28 Eq. 29	Eq. 27 Eq. 28	Eq. 24	Eq. 29
Référence	[Bracht 1995]	[Bracht 1995]	/	Figure 37	[Ortiz 2004]	/

Tableau 1. Paramètres de simulation indépendants du temps et de l'espace (diffusion du carbone)

Les rayons de capture impliquant deux atomes ont été fixés à 0.27 nm, qui est la distance entre plus proches voisins dans le silicium. Par souci de simplification, à n donné, le rayon de capture de la réaction $CI^m + I_n \rightarrow CI^i + I_n$ est égal au rayon de capture de la réaction $I + I_n \rightarrow I_{n+1}$. Le seul paramètre libre est E_C^+.

Les équations différentielles Eq. 21, Eq. 29, et Eq. 30 ont été résolues numériquement sur le logiciel Matlab, en utilisant une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 à pas variable. Afin de calibrer E_C^+, la simulation a été confrontée à deux profils SIMS : le profil après la première étape du recuit (650 °C 2h) et le profil final. La meilleure calibration a été obtenue pour une valeur égale à E_C^+ = 0.6 eV. À titre de comparaison, Cowern et. al font l'état d'une réaction de diffusion du bore ($B_S + I \rightarrow B_i$) de faible barrière énergétique (< 0.3 eV) [Cowern 1991]. Dans une autre étude, Cowern et. al [Cowern 1999] considèrent qu'il n'y a pas de barrière significative à la réaction $A_S + I \rightarrow AI$, et ce quelle que soit l'espèce A considérée. L'ordre de grandeur de E_C^+ est donc cohérent.

Pour rappel, le modèle simule le régime de diffusion transitoire accélérée au cours duquel la concentration d'auto-interstitiels libres est grande devant celle des lacunes. Une fois ce régime terminé, les concentrations de défauts ponctuels deviennent équivalentes et le modèle n'est plus valide. Dans la simulation, l'excès en auto-interstitiels généré par l'implantation est consommé au bout de 6 h 30 min de recuits, au moment où la température atteint 950 °C (Figure 38). Cet instant signe la fin de la simulation. Les profils de carbone obtenus par simulation après chaque étape de recuit sont représentés sur la Figure 57. Avant de rentrer dans le détail, nous pouvons noter que le modèle reproduit les caractéristiques principales du profil expérimental, à savoir la superposition des profils dans la région I, la zone appauvrie et la zone enrichie. Nous pouvons donc être confiants quant aux données fournies par le modèle.

La Figure 57 montre clairement que l'appauvrissement de carbone à l'interface entre les régions I et II s'accentue au cours du recuit. De plus, nous observons que la vitesse d'appauvrissement est thermiquement activée. En effet, le creux de concentration se forme après l'augmentation de la température de 650 °C (étape 1) à 780 °C (étape 2). Puis, l'accroissement de la profondeur du creux au cours des 3 h 30 min suivantes à 730 °C (étape 3) est relativement faible avant de brusquement augmenter lors de la montée en température à 950 °C. Pour rappel, le carbone issu de la zone d'appauvrissement migre avant de s'immobiliser aux défauts de fin de cascade. Pour chaque atome de carbone qui s'agrège aux amas, un auto-interstitiel est consommé. Ainsi, la vitesse à laquelle le creux de concentration se forme traduit la vitesse à laquelle les auto-interstitiels sont capturés par le carbone.

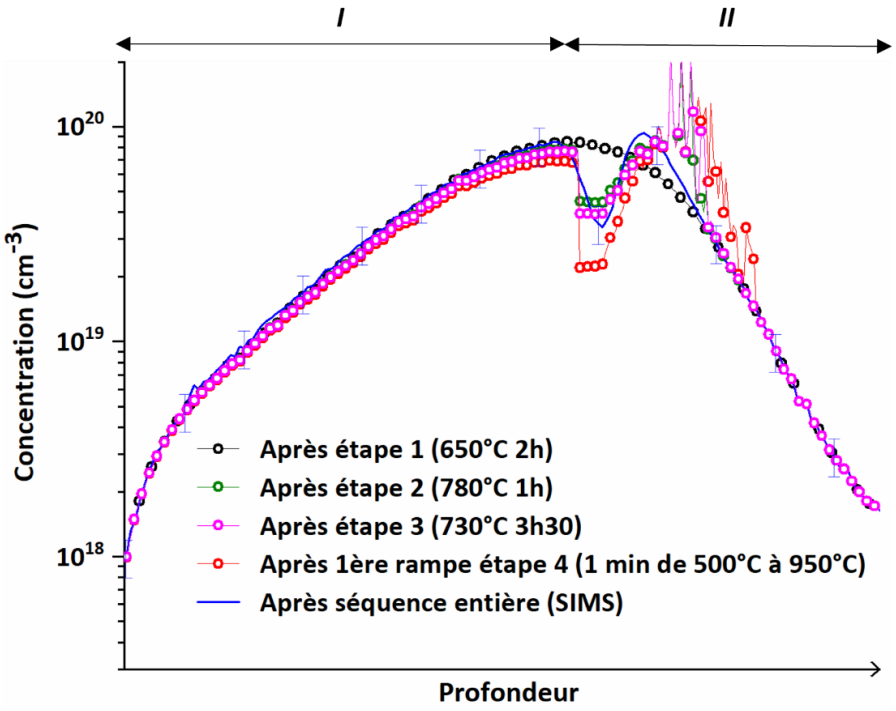

Figure 57. Profils de concentration de carbone obtenus par simulation à différents temps de recuit après implantation à froid. Le profil SIMS de la Figure 52 est présent à titre de comparaison. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée.

Pour illustrer cette évolution avec la température, la densité d'auto-interstitiels (at/cm^2) consommée par le carbone au cours du temps est tracée sur la Figure 58. Le profil présente deux hausses significatives : de 10^{12} cm^{-2} à 1.2×10^{14} cm^{-2} au cours de la seconde étape de recuit et de 1.4×10^{14} cm^{-2} à 2.2×10^{14} cm^{-2} au cours de la dernière rampe. Ces hausses coïncident bien avec les périodes au cours desquelles la température est la plus élevée (> 750 °C).

La densité d'auto-interstitiels comprise dans les défauts de fin de cascade est tracée sur la Figure 58. Cette dernière passe de 2.4×10^{14} cm^{-2} initialement à 10^8 cm^{-2} (presque 0) après recuit. Parmi les 2.4×10^{14} auto-interstitiels par cm^2 initialement générés, 92 % ont été consommés par le carbone (2.2×10^{14} auto-interstitiels par cm^2). Les 8 % restants correspondent à la recombinaison des auto-interstitiels à la surface. Ainsi, pour cette séquence d'implantation, la croissance des amas de carbone est le mécanisme qui conduit le plus à la dissolution des défauts de fin de cascade. La surface est trop éloignée de la bande de défauts pour jouer un rôle significatif dans la consommation des auto-interstitiels.

Pour résumer, malgré la forte sursaturation de carbone en solution solide dans la région recristallisée, la faible mobilité atomique ainsi que l'absence de sites de germination hétérogène empêchent la formation d'amas. La présence d'amas dans la région demeurée cristalline, riche en auto-interstitiels, semble attester d'une germination hétérogène aux

défauts de fin de cascade. La croissance de ces amas est alimentée par un flux de carbone originaire de la région proche de l'interface A/C. Cette zone est propice à la migration du carbone du fait de la proportion suffisamment élevée d'atomes en position substitutionnelle et d'auto-interstitiels ($C_S + I \rightarrow CI^m$). Les résultats de modélisation indiquent que ce flux de carbone, qui pilote à la fois la croissance des amas et la capture des auto-interstitiels, est négligeable pour des températures inférieures à 750 °C.

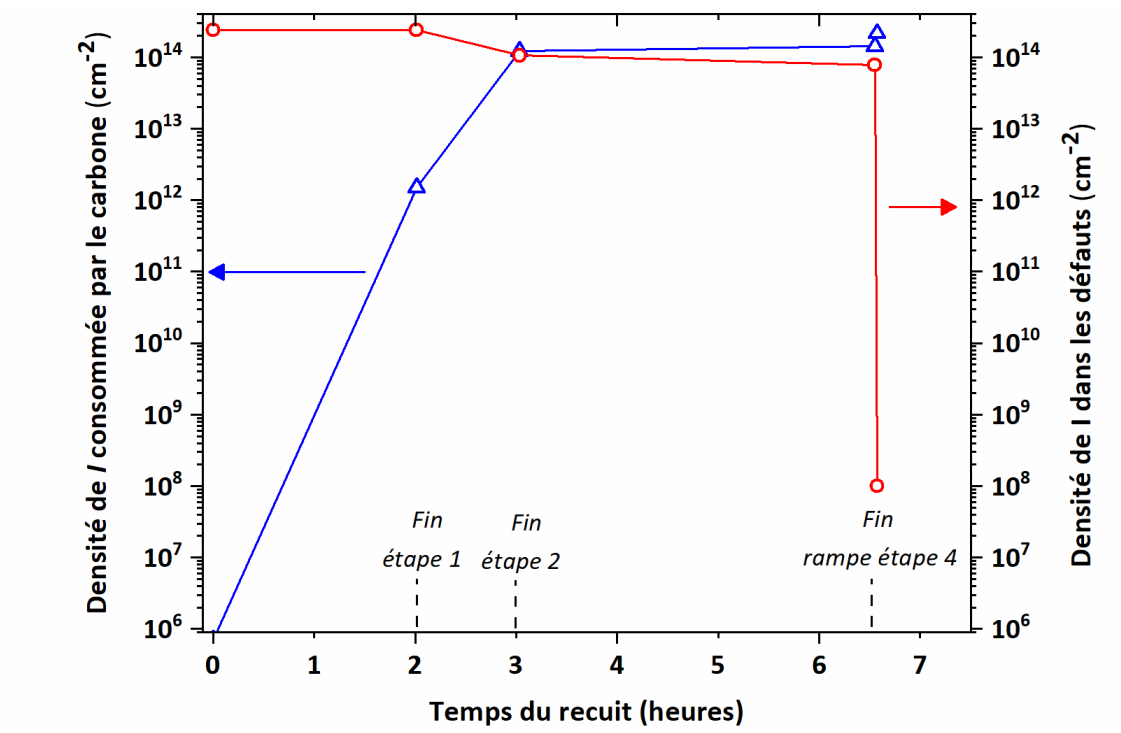

Figure 58. Evolution de la densité d'auto-interstitiels consommée par le carbone et comprise dans les défauts en fonction du temps de recuit (données du modèle).

2. Implantation du carbone à énergie réduite

Nous avons vu que la réduction de la température du *wafer* est un levier efficace pour s'affranchir complétement des défauts (dislocations « Fermeture-Éclair » etc..). Nous allons maintenant étudier l'effet de la réduction de l'énergie d'implantation du carbone sur l'amorphisation et la diffusion du phosphore. Par rapport à l'étude initiale présentée dans le Chapitre 3, l'énergie du carbone est divisée par deux et une troisième implantation, de germanium, est réalisée très en surface pour s'assurer de l'amorphisation complète du silicium. L'implantation du phosphore et la séquence de recuit restent inchangées. Le germanium étant implanté très en surface, nous considérons qu'il n'a pas d'influence sur la diffusion du carbone et du phosphore.

a. Caractérisation des propriétés à l'échelle nanométrique

Pour rentrer un peu plus dans le détail du traitement thermique, nous avons caractérisé l'état cristallin du *wafer* et obtenu les profils de concentrations à différents instants de la séquence de recuit (Figure 59).

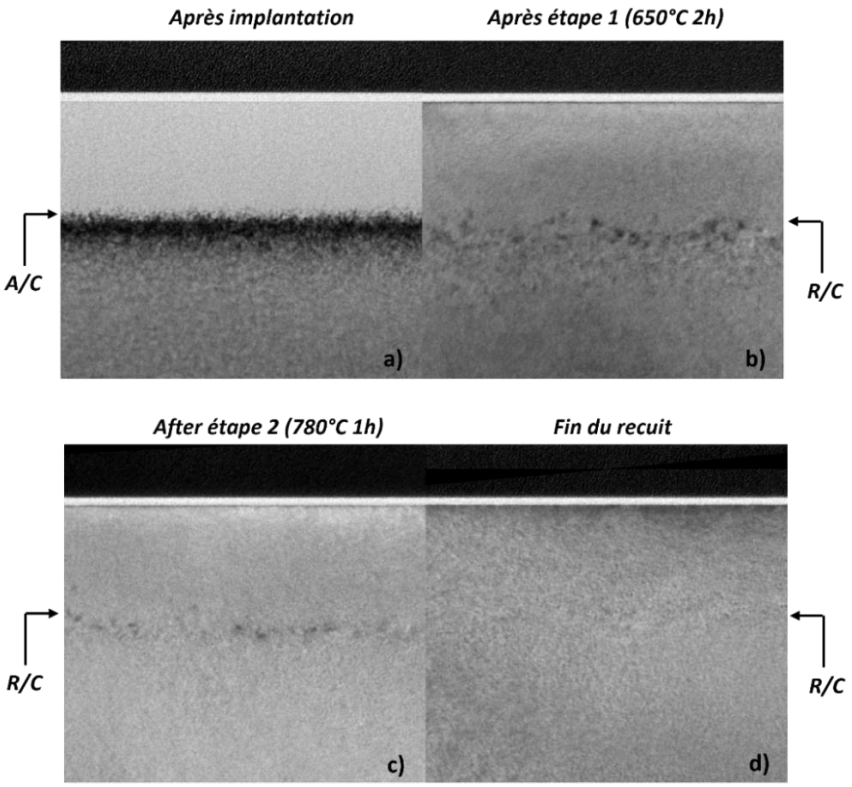

Figure 59. Images de MET obtenues à différents temps de recuit après réduction de l'énergie d'implantation du carbone. Par souci de confidentialité, l'échelle n'est pas renseignée.

Après implantation, la couche amorphe s'étend jusqu'à l'oxyde, comme escompté. De plus, la réduction de l'énergie d'implantation du carbone a eu pour effet de générer une transition plus abrupte entre l'amorphe et le cristal, en atteste la faible densité d'îlots cristallins proche de l'interface A/C. Après la première étape du recuit (650 °C 2h), le *wafer* est entièrement cristallin et la partie recristallisée ne présente pas de défauts compte tenu des améliorations portées à l'amorphisation. En revanche, des motifs sombres, attribués à des défauts de fin de cascade, sont visibles derrière l'interface R/C. Après la seconde étape (780 °C 1h), la densité surfacique de défauts de fin de cascade est bien plus faible. À la fin du recuit, plus aucun défaut n'est observé.

Les profils de concentration correspondants sont illustrés sur la Figure 60. La zone appauvrie en carbone ,caractéristique de la capture des auto-interstitiels à l'interface R/C, n'est visible qu'à l'issue de la seconde étape de recuit. Cette observation confirme les résultats du modèle : le carbone a un effet négligeable sur les auto-interstitiels au cours de la première étape du recuit, du fait de la faible température appliquée (< 750 °C). Nous pouvons également noter que l'accroissement du creux de concentration est très faible entre le début de la troisième étape et la fin du recuit. Ceci indique qu'il n'y a quasiment plus d'auto-interstitiels à capturer à l'issue de la seconde étape. Les motifs sombres observés sur l'image de MET correspondante (Figure 60. c) sont donc les derniers reliquats des défauts de fin de cascade.

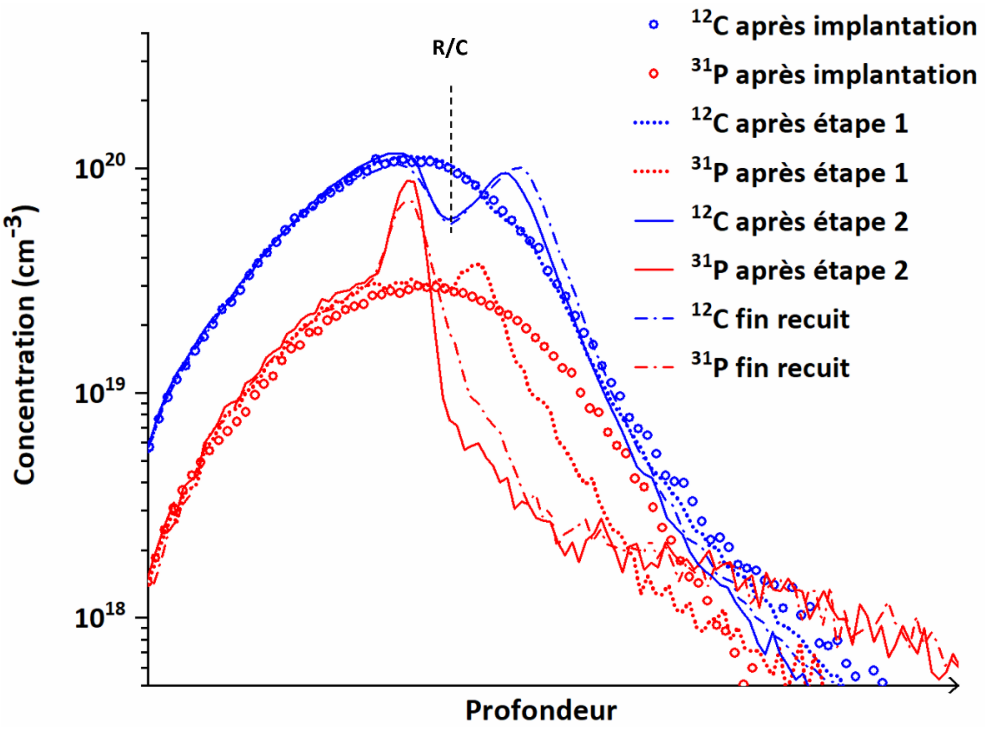

Figure 60. Profils de concentration SIMS du phosphore et du carbone, après implantation et après recuit. Le carbone est implanté à une énergie deux fois plus faible ($\frac{1}{2}E_C^*$) par rapport à la référence. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée

La redistribution du phosphore au cours du recuit est atypique. Après la première étape, le profil présente un pic de concentration coïncidant avec la position des défauts de fin de cascade. Nous en déduisons que le phosphore a ségrégé à ces défauts. Ce pic n'étant plus visible à l'issue de la seconde étape, notre interprétation est que le phosphore ségrégé s'est libéré, certainement du fait de l'augmentation de la température (de 650 °C à 780 °C). En revanche, un autre pic plus abrupt et de plus forte concentration est visible dans la région recristallisée. Ce dernier est le résultat d'une diffusion à contre-courant, depuis les faibles concentrations de la région demeurée cristalline vers les fortes concentrations de la région recristallisée. Le pic est un peu plus étalé à la fin du recuit mais la concentration est tout de même deux fois plus élevée (6×10^{19} cm^{-3}) qu'après implantation (3×10^{19} cm^{-3}).

b. Le phosphore est-il activé ?

La forme atypique du profil de phosphore final pose la question de l'activation des dopants. Pour rappel, un dopant est activé s'il occupe un site de la structure diamant du silicium (position substitutionnelle). À l'équilibre thermodynamique, la concentration maximale de site disponible est égale à la limite de solubilité. Or la concentration de phosphore relevée est partout inférieure à la limite de solubilité à 750 °C (2×10^{20} cm^{-3}) [Pichler 2012]. De plus, l'image de MET à la fin du recuit ne révèle pas de défauts sur lesquels le phosphore pourrait ségréger. Le phosphore est donc à priori bien activé.

Dans le but de valider ces arguments en faveur de l'activation du phosphore, des mesures de résistance de feuilles ont été réalisées à différents temps de recuit. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Moment de la mesure	R_s (Ω/carré)
Après étape 1	245 ± 1
Après étape 2	205 ± 1
Fin du recuit	195 ± 1

Tableau 2. Résistances de feuille mesurées à différents temps de recuit.

Après la première étape du recuit, la résistance de feuille est égale à 245 Ω/carré. La formation du pic abrupt de phosphore au cours du second recuit s'accompagne d'une baisse de 40 Ω/carré de la résistance. Ce résultat indique qu'au moins une partie du phosphore précédemment ségrégé aux défauts de fin de cascade s'active au cours de cette étape. À la fin du recuit, la résistance est un peu plus faible (195 Ω/carré). Nous attribuons cette baisse à l'élargissement du pic de concentration observé sur le profil SIMS. En effet, la même dose est

répartie sur une épaisseur plus élevée ce qui fait chuter la résistance. Afin d'estimer une activation moyenne du phosphore, la résistance de feuille est calculée numériquement à partir du profil SIMS et de l'équation Eq. 17 :

$$R_S = \frac{1}{e \int_0^{x_j} N(x)\, \mu_e(x) dx}$$

Où e est la charge de l'électron, $N(x)$ la concentration de dopant de type N actif à x, et $\mu_e(x)$ la mobilité des électrons qui est une fonction du dopage et donc de la profondeur. Pour le calcul, nous avons utilisé l'expression de la mobilité donnée par Klaassen et. al [Klaassen 1992] en considérant une activation totale des dopants. L'intégration numérique donne une résistance de feuille égale à 183 Ω/carré. En moyenne, tout se passe donc comme si $\frac{183}{195}$ ~ 94 % des dopants étaient activés.

Dans le but de mettre en évidence d'éventuelles disparités d'activation, la distribution spatiale des atomes a été étudiée par sonde atomique tomographique. L'analyse de la pointe a été menée à forte puissance LASER ($\frac{N_{Si^{2+}}}{N_{Si^{+}}}$ ~ 1.7) pour réduire le niveau de bruit relatif à la queue thermique du silicium (Chapitre 3). La distribution spatiale du carbone, présentée à titre de comparaison, est illustrée sur la Figure 61.

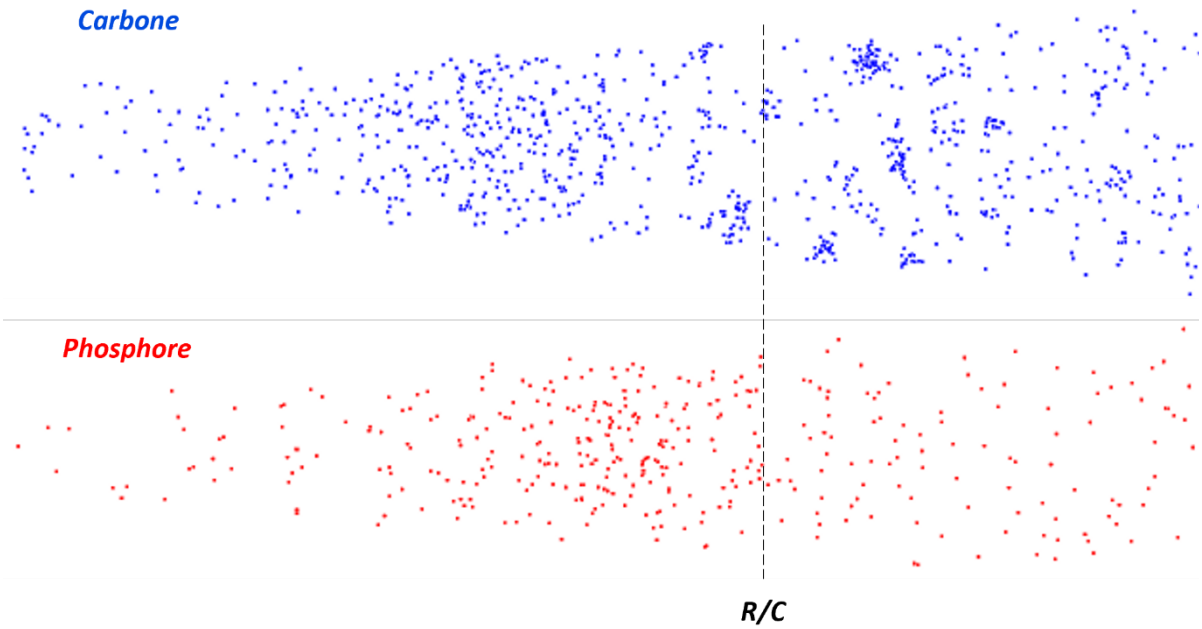

Figure 61. Distribution spatiale du carbone (ions C^+, C^{2+}, SiC^+, SiC_2^+, Si_2C+) et du phosphore (ions P^+ et SiP^+) à la fin du recuit. Le carbone est implanté à une énergie deux fois plus faible ($\frac{1}{2}E_C^*$) par rapport à la référence. Par souci de confidentialité, l'échelle n'est pas renseignée.

Cette dernière présente les mêmes caractéristiques que celles établies dans les parties précédentes : une distribution majoritairement homogène dans la partie recristallisée et des amas dans la zone demeurée cristalline, qui attestent de la capture des auto-interstitiels constitutifs des défauts de fin de cascade. Contrairement à la distribution du carbone, celle du phosphore ne révèle pas d'amas. L'enrichissement d'atomes, avant l'interface R/C, témoigne uniquement d'une concentration de phosphore plus importante. Nos résultats indiquent donc que l'activation du phosphore est homogène et presque complète.

c. Interprétation sur l'origine de l'accumulation de phosphore dans la zone recristallisée

L'accumulation de phosphore dans la région recristallisée est néanmoins intrigante et pose la question de son origine. Comme précédemment observé sur les profils SIMS (Figure 60), cette accumulation se forme au cours de la seconde étape du recuit, dans un silicium entièrement cristallin. La redistribution du phosphore en surface n'est donc pas due à un drainage par les fronts de recristallisation (effet chasse-neige). De plus, nous pouvons nous demander pourquoi cette redistribution n'a pas été observée dans les études précédentes. La différence provient de l'épaisseur amorphisée, qui est plus faible ici du fait de la réduction de l'énergie d'implantation du carbone. Par conséquent, 42 % de la dose de phosphore se situe dans la région demeurée cristalline après implantation contre 0.5 % et 3 % précédemment. La quantité de phosphore impliquée dans la diffusion à contre-courant étant bien plus faible dans ces études, il est naturel de ne pas avoir identifié ce phénomène.

L'accumulation observée est donc la conséquence d'un flux net de phosphore depuis la région demeurée cristalline vers la région recristallisée. Il reste à comprendre pourquoi ce flux est orienté dans le sens des concentrations croissantes, et non décroissantes. Pour cela, considérons la réaction de diffusion du phosphore dans le silicium monocristallin. Pour des températures inférieures à 1100 °C, la diffusion du phosphore est exclusivement assistée par les auto-interstitiels [Fahey 1985] :

$$P_S{}^{+} + I \underset{k_{PI}^{-}}{\overset{k_{PI}^{+}}{\rightleftarrows}} PI^{+} \qquad \textbf{Réaction 4}$$

Où $P_S{}^{+}$est un atome de phosphore ionisé en position substitutionnelle, I un auto-interstitiel neutre, PI^{+} une paire phosphore/auto-interstitiel mobile, k_{PI}^{+} le taux (cm^3/s) de la réaction $P_S{}^{+} + I \rightarrow PI^{+}$ et k_{PI}^{-} la fréquence de dissociation de la paire. La concentration de phosphore mis en mouvement à une profondeur x au cours d'un temps dt est égale à $k_{PI}^{+}[P_S{}^{+}]^{x}[I]^{x}dt$, où la notation entre crochets renvoie à des concentrations. La diffusion est

donc pilotée par la concentration d'auto-interstitiels. Une fois sous la forme d'une paire mobile PI^+, le phosphore parcourt une distance projetée Λ_P d'une dizaine de nanomètres avant de revenir en position substitutionnelle [Cowern 1991, Cowern 2000]. On parle de migration à longue portée.

Considérons le flux net de phosphore à l'interface R/C à un temps t (Figure 62). Notons $[I_R]^M$ et $[I_C]^M$ les concentrations moyennes d'auto-interstitiels dans la portion recristallisée (R/C - $\Lambda_P < x < R/C$) et dans la portion demeurée cristalline ($R/C < x < R/C + \Lambda_P$). Pour rappel, le temps de migration d'une paire dopant/défaut ponctuel est négligeable devant le temps de formation d'une paire dopant/défaut ponctuel (Chapitre 1). Le flux de phosphore à l'interface R/C dans la direction des x croissants est donc donné par $J_P^+ = \frac{1}{2} k_{PI}^+ [I_R]^M \Phi_R^P$ où Φ_R^P est la dose de phosphore (at/cm²) en position substitutionnelle dans la portion recristallisée. De même, le flux de phosphore à l'interface R/C dans la direction des x décroissants est donné par $J_P^- = \frac{1}{2} k_{PI}^+ [I_C]^M \Phi_C^P$ où Φ_C^P est la dose de phosphore en position substitutionnelle dans la portion demeurée cristalline.

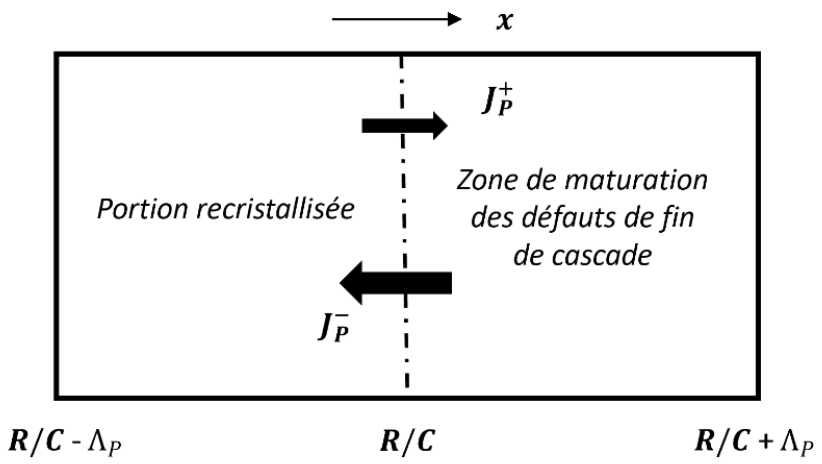

Figure 62. Flux de phosphore à l'interface R/C à un instant t. J_P^+ et le flux de phosphore orienté dans la direction des x croissants et J_P^- le flux de phosphore orienté dans la direction des x décroissants.

Ainsi, le flux net est orienté dans le sens des concentrations croissantes (contre-courant) si $[I_C]^M > [I_R]^M \frac{\Phi_R^P}{\Phi_C^P}$. L'interface R/C étant à peu près située au niveau du pic d'implantation, $\frac{\Phi_R^P}{\Phi_C^P} \sim 1$ au début du recuit et la condition se restreint à $[I_C]^M > [I_R]^M$. Cette dernière est facilement respectée car la région demeurée cristalline est riche en auto-interstitiels alors que la région recristallisée est pauvre en auto-interstitiels. Cette condition se maintiendrait tant que subsistent des défauts de fin de cascade. En revanche, une fois ces défauts dissous, $[I_C]^M \sim [I_R]^M$ et $\frac{\Phi_R^P}{\Phi_C^P} > 1$. Par conséquent, le flux net bascule dans le sens des

concentrations décroissantes. Ceci est confirmé par l'élargissement du pic de concentration entre le début de la troisième étape et la fin du recuit (Figure 60).

d. Modélisation de la diffusion du phosphore

Pour résumer, le flux de phosphore est toujours proportionnel au gradient de $[P_S^+] \times [I]$. Ainsi, dans le cas où la concentration d'auto-interstitiels est fortement hétérogène sur la profondeur implantée, il est possible d'observer des flux de phosphore dans le sens des concentrations croissantes et non décroissantes. Pour vérifier que l'accumulation observée dans la zone recristallisée (Figure 60) est bien due à un tel phénomène, nous avons ajouté la diffusion du phosphore au modèle précédent. La ségrégation du phosphore aux défauts de fin de cascade ainsi que les auto-interstitiels chargés (I^- and I^+) ne sont pas pris en compte.

Les atomes de phosphore ionisés en position substitutionnelle migrent sous la forme de paires PI^+ à un taux k_{PI}^+ avant de revenir en position substitutionnelle à une fréquence k_{PI}^- (Réaction 4). À l'instar du carbone, nous avons négligé le temps de migration d'une paire ($1/k_{PI}^-$) devant le temps nécessaire à sa formation (localement $1/k_{PI}^-[I]^x$) [Cowern 1991, Cowern 2000]. Dans cette approximation, la fréquence de saut des atomes de phosphore en position substitutionnelle est simplement donnée par $k_{PI}^+[I]^x$ et nous notons Λ_P la distance projetée selon l'axe x parcourue par ces atomes avant de revenir en position substitutionnelle. À partir des équations Eq. 5 et 7 définies dans le premier chapitre, nous pouvons exprimer Λ_P en fonction du coefficient de diffusion généralisé :

$$D_P^G = hD_P = D_{PI}\frac{k_{PI}^+[I]}{k_{PI}^-} = {\Lambda_P}^2 k_{PI}^+[I] \qquad \textbf{Eq. 32}$$

Où D_{PI} est le coefficient de diffusion des paires PI^+ et h est le facteur d'entraînement induit par le gradient de dopants ionisés :

$$h = 1 + \frac{[{P_S}^+]}{\sqrt{[{P_S}^+]^2 + 4n_i^2}} \qquad \textbf{Eq. 33}$$

Où n_i est la concentration de porteurs intrinsèques. En réarrangeant l'équation Eq. 32, nous pouvons exprimer Λ_P à partir de paramètres connus :

$${\Lambda_P}^2 = \frac{h{D_P}^*}{k_{PI}^+[I]^*} \qquad \textbf{Eq. 34}$$

Où $D_P{}^*$ est le coefficient de diffusion du phosphore dit « intrinsèque », mesuré au plus proche des conditions idéales suivantes : $h = 1$ et $[I] = [I]^*$. De manière similaire au carbone, la moitié des paires PI^+ formées à *x* terminent leur course à $x + \Lambda_P$ tandis que l'autre moitié s'arrête à $x - \Lambda_P$. Ainsi, la variation temporelle de la concentration de phosphore substitutionnelle est donnée par :

$$\frac{d[P_S^+]^x}{dt} = -k_{PI}^+ [P_S^+]^x [I]^x + \frac{1}{2} k_{PI}^+ ([P_S^+]^{x+\Lambda_P} [I]^{x+\Lambda_P} + [P_S^+]^{x-\Lambda_P} [I]^{x-\Lambda_P}) \qquad \textbf{Eq. 35}$$

$$k_{PI}^+ = 4\pi a_{P_s - I} D_I \exp(-\frac{E_P{}^+}{k_B T})$$

Où E_P^+ est la barrière d'énergie associée à la réaction, a_{P_s-I} le rayon de capture associé et D_I le coefficient de diffusion des auto-interstitiels. De plus, à la différence du carbone qui consomme les auto-interstitiels, la diffusion du phosphore entraîne un déplacement de ces derniers : les auto-interstitiels capturés à une profondeur *x* par la réaction $P_S{}^+ + I \rightarrow PI^+$ sont réintroduits à $x \pm \Lambda_P$ par la réaction inverse. Ceci est pris en compte dans la variation temporelle de la concentration d'auto-interstitiels libres :

$$\frac{d[I]^x}{dt} = D_I \frac{d^2[I]^x}{dx^2} + 2k_2^- [I_2]^x - 2k_1^+ [I]^x [I]^x + \sum_{n=2}^{1999} (k_{n+1}^- [I_{n+1}]^x - k_n^+ [I_n]^x [I]^x) - k_{CI}^+ [C_s]^x [I]^x - k_{PI}^+ [P_S^+]^x [I]^x + \frac{1}{2} k_{PI}^+ ([P_S^+]^{x+\Lambda_P} [I]^{x+\Lambda_P} + [P_S^+]^{x-\Lambda_P} [I]^{x-\Lambda_P}) \qquad \textbf{Eq. 36}$$

Comme pour l'étude précédente, nous négligeons la variation des grandeurs simulées au cours de la recristallisation du fait de la faible durée de cette dernière (dizaines de secondes). Ainsi, le temps t = 0 de la simulation correspond à la fin de la recristallisation et nous avons extrait les conditions initiales à partir de l'état « tel qu'implanté » obtenu à partir du logiciel *Sentaurus.* Nous faisons l'hypothèse que les atomes implantés dans les parties amorphisées sont en position substitutionnelle au début de la simulation (après

recristallisation). Dans les parties demeurées cristallines, nous considérons que le carbone est sous la forme de paires immobiles CI^i et que chaque atome de phosphore s'est positionné en position substitutionnelle en injectant un auto-interstitiel. L'excès en auto-interstitiels dans les régions demeurées cristallines, à une profondeur *x*, s'écrit donc : $[I^x] - [V^x] + (1 - f_{amo}^x) \times ([P^x] - [C^x])$ où $[I^x]$, $[V^x]$ et f_{amo}^x sont les concentrations de défauts ponctuels et la fraction volumique de silicium amorphe extraites de *Sentaurus*. $[P^x]$ et $[C^x]$ sont les concentrations de phosphore et de carbone issues du profil SIMS après implantation (Figure 60). Enfin, nous faisons l'hypothèse que l'excès d'auto-interstitiels se répartit initialement sous la forme de dimères I_2.

e. Résultats de simulation

Pour ce qui est des paramètres relatifs à la modélisation des auto-interstitiels et du carbone, les valeurs utilisées dans la simulation sont reportées dans le Tableau 1. Les paramètres utilisés pour la modélisation du phosphore sont regroupés dans le Tableau 3 ci-dessous :

Paramètre	$D_P{}^*$ (cm^2/s)	n_i (cm^{-3})	$a_{P_s-\mathrm{I}}$ (nm)	E_P^+
Valeur	$3.19e^{-\frac{3.66eV}{k_BT}}$	Voir référence	0.27	Paramètre libre
Equations	Eq. 34	Eq. 34	Eq. 35	Eq. 35
Référence	[Mathiot 1984]	[Morin 1954]	/	/

Tableau 4. Paramètres de simulation indépendants du temps et de l'espace (diffusion du phosphore).

Les équations différentielles Eq. 21, Eq. 29, Eq. 35 et Eq. 36 ont été résolues numériquement sur le logiciel Matlab, en utilisant une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 à pas variable. La meilleure calibration du profil SIMS a été obtenue à partir des valeurs suivantes : $E_C{}^+$= 0.5 eV et $E_P{}^+$= 0.3 eV. Après les 1000 premières secondes de la seconde étape du recuit, l'intégralité des auto-interstitiels généré par l'implantation est consommée. Ce temps marque la fin de la simulation. À noter que le modèle sous-estime la durée du régime de diffusion transitoire accélérée: il prévoit une dissolution complète des défauts 1000 secondes après le début du second recuit alors que des reliquats sont encore visibles à l'issue de cette étape (Figure 59).

Les profils de concentration obtenus par simulation au cours de la seconde étape du recuit sont représentés sur la Figure 63. Les deux redistributions principales observées à l'issue de la seconde étape, à savoir l'accumulation de phosphore dans la zone recristallisée et la

formation de la zone appauvrie en carbone, sont très bien reproduites par le modèle. Pour rappel, une condition limite, définie par l'équation Eq. 31, a été imposée à l'interface entre la zone complétement amorphisée et la zone demeurée cristalline après implantation (flèche sur la Figure 63). Cette condition limite a pour objectif de simuler la propension des auto-interstitiels à s'agglomérer sous la forme de défauts de fin de cascade plutôt qu'à diffuser dans la région recristallisée. Cette dernière permet de très bien reproduire les variations abruptes de la concentration de carbone et de phosphore à cette position.

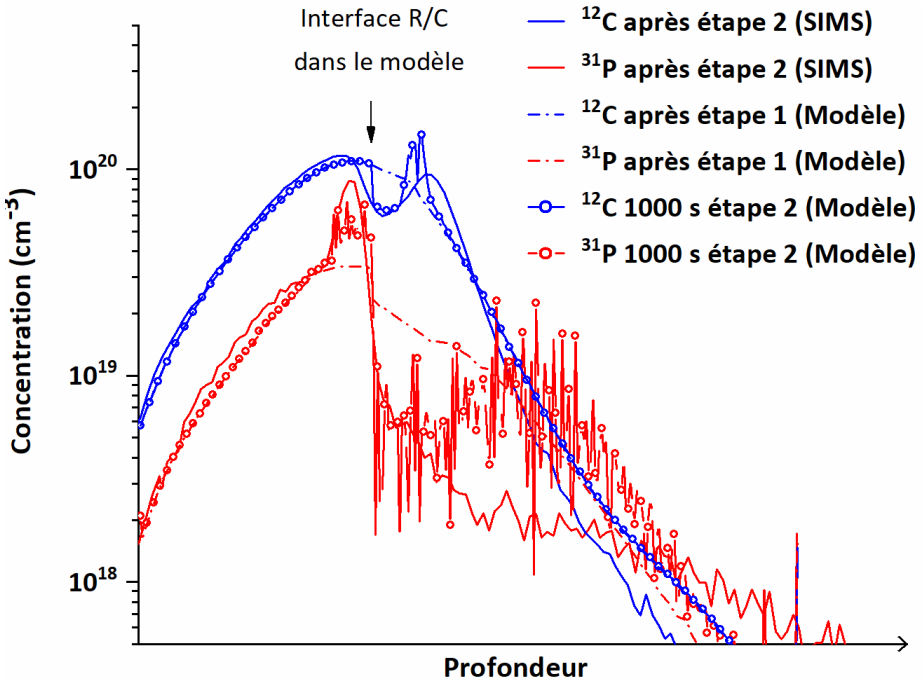

Figure 63. Profils de concentration du carbone et du phosphore obtenus par SIMS et par simulation à différents temps de recuit. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée

Une information que ne donne pas l'expérience est l'évolution temporelle de la sursaturation en auto-interstitiels $S_I = \frac{[I]}{[I]^*}$. Cette évolution du profil de sursaturation, telle que donnée par le modèle, est représentée sur la Figure 64. La sursaturation moyenne dans la région demeurée cristalline ($S_I \sim 1000$) est environ 100 fois plus grande que celle dans la région recristallisée ($S_I \sim 10$) sur l'intégralité du temps de simulation. C'est cette hétérogénéité dans le profil qui permet l'établissement d'un flux de phosphore à contre-courant, depuis la région demeurée cristalline vers la région recristallisée. Le modèle confirme l'existence de cette hétérogénéité.

Au cours des 500 premières secondes, la sursaturation baisse significativement dans la région demeurée cristalline, sauf au début de cette dernière. Pour comprendre ce phénomène, nous avons tracé le profil de concentration d'auto-interstitiels liés aux défauts $\sum_{n=2}^{2000} n \times I_n$ (Figure 65). Sur la même période, la figure montre que la majorité des auto-

interstitiels est regroupée sous la forme d'une bande de défauts à proximité de l'interface R/C. En effet, la formation de cette bande est l'une des conséquences de la maturation d'Ostwald, comme expliqué dans le Chapitre 2. La sursaturation reste donc très élevée dans cette zone où se trouvent les défauts. Toujours sur la même période, le modèle indique que la taille moyenne des défauts a augmenté de 220 à 558 mais que la densité d'auto-interstitiels par unité de surface, égale à l'intégrale du profil de concentration (Figure 65), a baissé d'un facteur 5 sous l'effet de la croissance des amas de carbone et des recombinaisons à la surface. La maturation des défauts de fin de cascade est donc non-conservative.

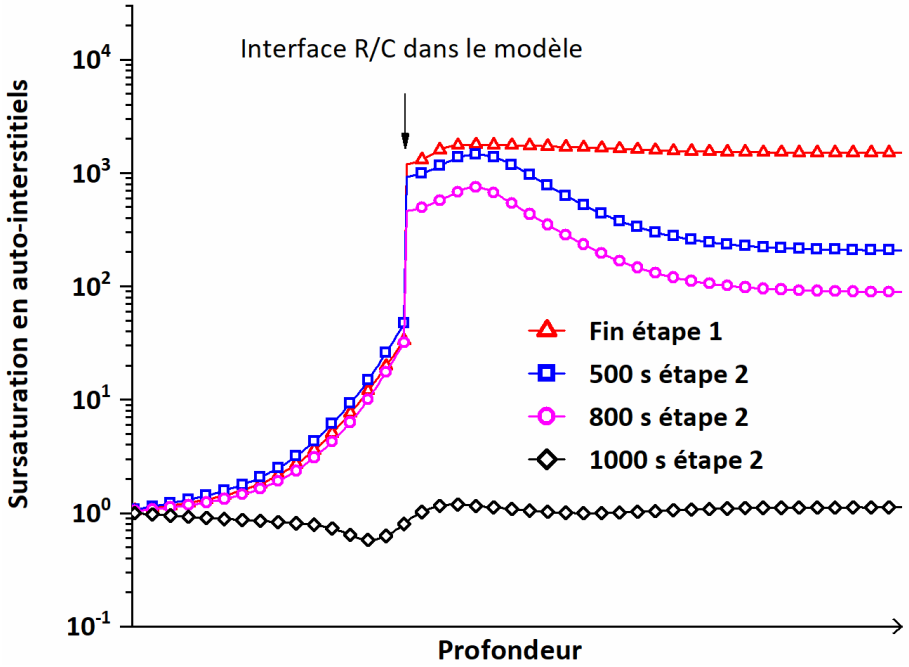

Figure 64. Profils de la sursaturation en auto-interstitiels obtenus à différents temps de recuit. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée

Entre 500 et 800 secondes, la baisse de la sursaturation (Figure 64) dans la région demeurée cristalline comprend cette fois la bande de défauts. De plus, la taille moyenne des défauts chute de 558 à 188 au cours de cette période. Ces baisses sont la preuve que les défauts de fin de cascade sont entrés dans une phase de dissolution : la sursaturation n'est plus suffisamment élevée pour soutenir la phase de maturation. Après 1000 secondes, le régime de diffusion transitoire accélérée est sensiblement terminé : la sursaturation est partout proche de 1 (Figure 64) et la densité d'auto-interstitiels par unité de surface est quasi nulle (Figure 65). Enfin, nos résultats indiquent que les recombinaisons à la surface représentent 55 % de la part des auto-interstitiels consommés, contre 8 % dans l'étude précédente. En effet, l'abaissement de l'énergie d'implantation du carbone a eu pour conséquence de réduire la distance entre la bande de défauts et la surface. C'est la raison pour laquelle la part des auto-interstitiels consommés à la surface a sensiblement augmenté.

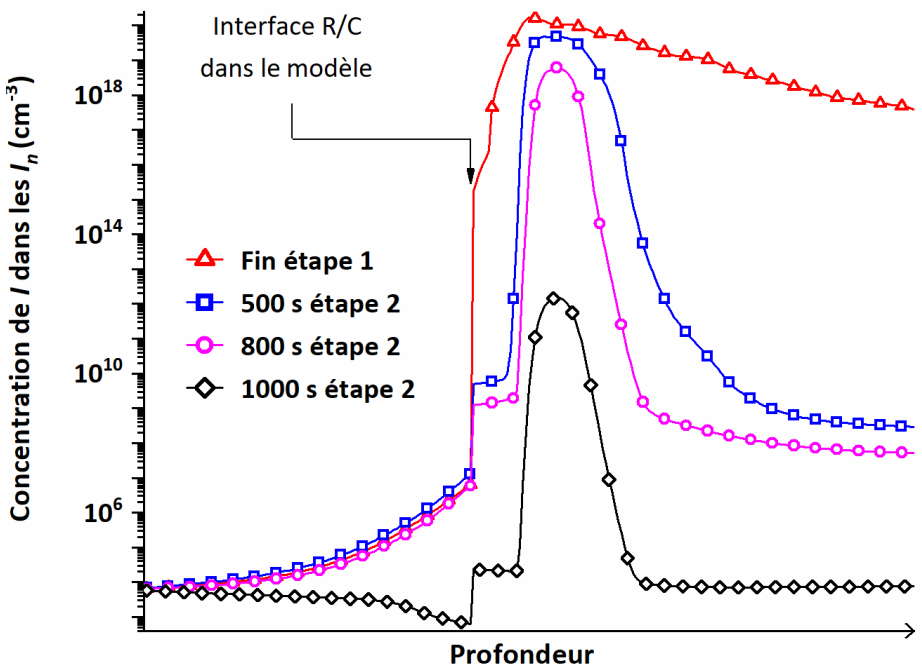

Figure 65. Evolution temporelle de la concentration d'auto-interstitiels dans les défauts en fonction de la profondeur. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée

À la fin de la simulation, le profil de sursaturation est proche de 1 (Figure 64) car il n'y a plus de défauts de fin de cascade dans la zone demeurée cristalline. La sursaturation est même inférieure à 1 dans la région recristallisée. En effet, la sursaturation continue de baisser par l'intermédiaire des réactions $C_S + I \rightarrow CI^m$, étant donné que la concentration de carbone substitutionnel est encore très élevée dans cette zone (Eq. 29). Le minimum de sursaturation (~ 0.5) correspond à la position de plus grande concentration de carbone substitutionnel (~10^{20} cm^{-3}). Ceci n'est pas un artefact mais bien le résultat de l'influence du carbone substitutionnel en l'absence de défauts étendus. A titre de comparaison, Scholz et. al [Scholz 1998] ont montré qu'une sous-saturation proche de 10 (S_I ~ 0.1) pouvait être atteinte dans une couche de silicium riche en carbone substitutionnel ($[C_s] \sim 10^{20}$ cm^{-3}), obtenue par épitaxie, et recuite à 900 °C.

Une fois les défauts de fin de cascade dissous, la région recristallisée riche en carbone substitutionnel et sous-saturée en auto-interstitiels joue un rôle très important pour les propriétés de la jonction base-collecteur. En effet, la diffusion du phosphore dans cette région est encore plus faible que dans les conditions d'équilibre car S_I < 1. Ceci contraint la diffusion des dopants depuis le collecteur secondaire (implanté) vers le collecteur primaire (épitaxié) pendant toute la période (~ 7 heures) succédant au régime de diffusion transitoire accélérée. Ce phénomène est devrait donc contribuer à l'obtention de tensions de claquage et de Early directe élevées.

Pour résumer, le recuit post-implantation se découpe en deux périodes distinctes. La première est la phase de diffusion transitoire accélérée au cours de laquelle les défauts de fin de cascade maturent avant de se dissoudre. Cette phase se termine à peu près à l'issue de la seconde étape de recuit, 3 heures après le début du traitement thermique. Au cours de cette période, le modèle valide l'existence d'un écart de sursaturation conséquent entre la région recristallisée (S_I ~ 10) et la région demeurée cristalline (S_I ~ 1000). C'est cet écart qui permet l'établissement d'un flux de phosphore à contre-courant. Dans le même temps, la croissance des amas de carbone s'accompagne d'une double consommation par l'intermédiaire des réactions $C_S + I \rightarrow CI^m$: celle des auto-interstitiels échangés entre les défauts de fin de cascade et celle du carbone substitutionnel à proximité de l'interface R/C. La capture des auto-interstitiels par le carbone n'empêche pas les défauts de maturer (taille moyenne qui augmente). En revanche, elle permet d'avancer la phase de dissolution des défauts, et donc de réduire la durée du régime de diffusion transitoire accélérée.

Une seconde période débute une fois les défauts de fin de cascade dissous. Cette période est plus longue que la première (~ 7 heures). Compte tenu de l'absence de défauts, la sursaturation devient relativement homogène (S_I ~ 1) sur l'épaisseur implantée. Ceci met fin au flux de phosphore à contre-courant. Au début de cette seconde phase de recuit, la concentration de carbone substitutionnelle dans la région recristallisée est encore très élevée sauf à proximité de l'interface R/C pour la raison précédemment mentionnée. Du fait de cette forte densité de carbone substitutionnel, une sous-saturation en auto-interstitiels s'établit dans la région recristallisée (S_I < 1). Ceci devrait se traduire par une forte atténuation de la diffusion du phosphore en direction de la jonction base-collecteur. C'est ce que nous allons vérifier dans la suite.

3. Nouveaux essais d'implantation pour le collecteur des transistors bipolaires

Les parties précédentes ont permis d'identifier les mécanismes physiques régissant les redistributions atypiques du carbone et du phosphore au cours du régime de diffusion transitoire accélérée. La zone appauvrie en carbone à proximité de l'interface R/C traduit la capture des auto-interstitiels constitutifs des défauts de fin de cascade tandis que la diffusion à contre-courant du phosphore reflète l'écart de sursaturation en auto-interstitiels entre la région recristallisée et la région demeurée cristalline.

Nous avons également montré qu'une amorphisation plus complète du silicium permettait de s'affranchir complètement des défauts étendus. Suite à ces résultats, des nouvelles conditions d'implantation ont été implémentées pour le dopage du collecteur des transistors bipolaires. Le premier objectif est de voir si la suppression complète des défauts, par l'intermédiaire d'une amorphisation plus complète, a un effet sur les propriétés électriques de la jonction base/collecteur. Cependant, il n'est pas possible de reproduire l'intégralité des conditions précédemment testées. En effet, concernant l'implantation du carbone à froid, le site de STMicroelectronics Crolles ne dispose pas d'implanteur permettant d'implanter les espèces dans un *wafer* maintenu à -100°C. De plus, il est préférable de s'affranchir de l'implantation de germanium pour simplifier la conception du collecteur.

Nous avons donc retenu deux options pour amorphiser de manière plus complète : la réduction de l'énergie d'implantation du carbone d'un facteur 2, comme précédemment testé, et l'augmentation de la dose de phosphore jusqu'à un facteur 10. Cette dernière devrait non seulement permettre de mieux amorphiser, mais aussi de réduire la résistance du collecteur R_C, qui est très éloignée des objectifs (570 Ω/carré au lieu de 50 Ω/carré). Pour rappel, l'augmentation jusqu'à un facteur 10 provient du fait que la concentration au pic d'implantation, telle qu'initialement reportée, est 10 fois plus faible que la limite de solubilité à 750 °C (Chapitre 3). Aucune modification n'a été apportée aux angles de tilt et de twist (3° et 22° respectivement).

Notons Φ_C^*, Φ_P^*, E_C^* et E_P^* les doses et énergies de carbone et de phosphore utilisées initialement pour le collecteur des transistors bipolaires (Chapitre 3). Le Tableau 5 recense les 5 nouvelles conditions testées. Après l'étape d'implantation du collecteur, les 5 *wafers* suivent le cours normal des étapes de fabrications, jusqu'à au recuit d'activation des sources/drains des transistors CMOS, qui marque la fin de la phase FEOL (Front-End-Of-Line). A l'issue de

cette étape, l'intégralité des traitements thermiques de la séquence a été appliquée (Figure 38).

	Wafer 1	Wafer 2	Wafer 3	Wafer 4	Wafer 5
Dose carbone	Φ_C^*	Φ_C^*	Φ_C^*	Φ_C^*	Φ_C^*
Energie carbone	$\frac{1}{2}\ E_C^*$	$\frac{1}{2}\ E_C^*$	$\frac{1}{2}\ E_C^*$	E_C^*	E_C^*
Dose phosphore	$\frac{5}{2}\ \Phi_P^*$	$5\ \Phi_P^*$	$10\ \Phi_P^*$	$5\ \Phi_P^*$	$10\ \Phi_P^*$
Energie phosphore	E_P^*	E_P^*	E_P^*	E_P^*	E_P^*

Tableau 5. Nouvelles conditions d'implantation testées pour le collecteur des transistors bipolaires. Les conditions sont exprimées en fonction paramètres initiaux, tels qu'utilisés dans le Chapitre 3.

a. Etat cristallin du collecteur

Les transistors bipolaires issus des 4 premiers *wafers* ont été caractérisés par MET. Les images correspondantes sont regroupées dans la Figure 66. L'émetteur, la base et le collecteur sont alignés au centre des images, de haut en bas. L'émetteur et le collecteur sont symbolisés par les lettres *E* et *C*, respectivement. Le germanium de la base est bien visible en contraste sombre sur l'image associée au *wafer* 3. Le collecteur occupe la seconde moitié inférieure des images, d'abord entre les tranchées d'isolation latérales (SiO_2), bien visibles en contraste blanc (*T.I* sur l'image), puis sur toute la largeur de l'image.

Analysons en premier lieu la coupe MET du collecteur le moins dopé en phosphore, issu du *wafer* 1 (Tableau 5). Cinq boucles de dislocation sont visibles : trois sont accolées à une tranchée d'isolation (flèche rouge), une est visible juste sous la base, tandis qu'une autre est située bien plus en profondeur. Compte tenu de la proximité des quatre premières dislocations avec la jonction base/collecteur, il est très probable qu'il s'agisse de dislocations « Fermeture-Éclair », telles que mises en évidence dans le Chapitre 3. Nous en déduisons que la couche amorphe après implantation est enterrée. Néanmoins, il est étonnant d'observer trois dislocations si proches les unes des autres, au niveau de la tranchée d'isolation, et une située bien plus en profondeur. Notre hypothèse est que les cinq dislocations sont des dislocations « Fermeture-Éclair », mais que quatre d'entre elles ont migré latéralement ou verticalement sous l'effet d'un champ de contrainte présent entre les tranchées d'isolation.

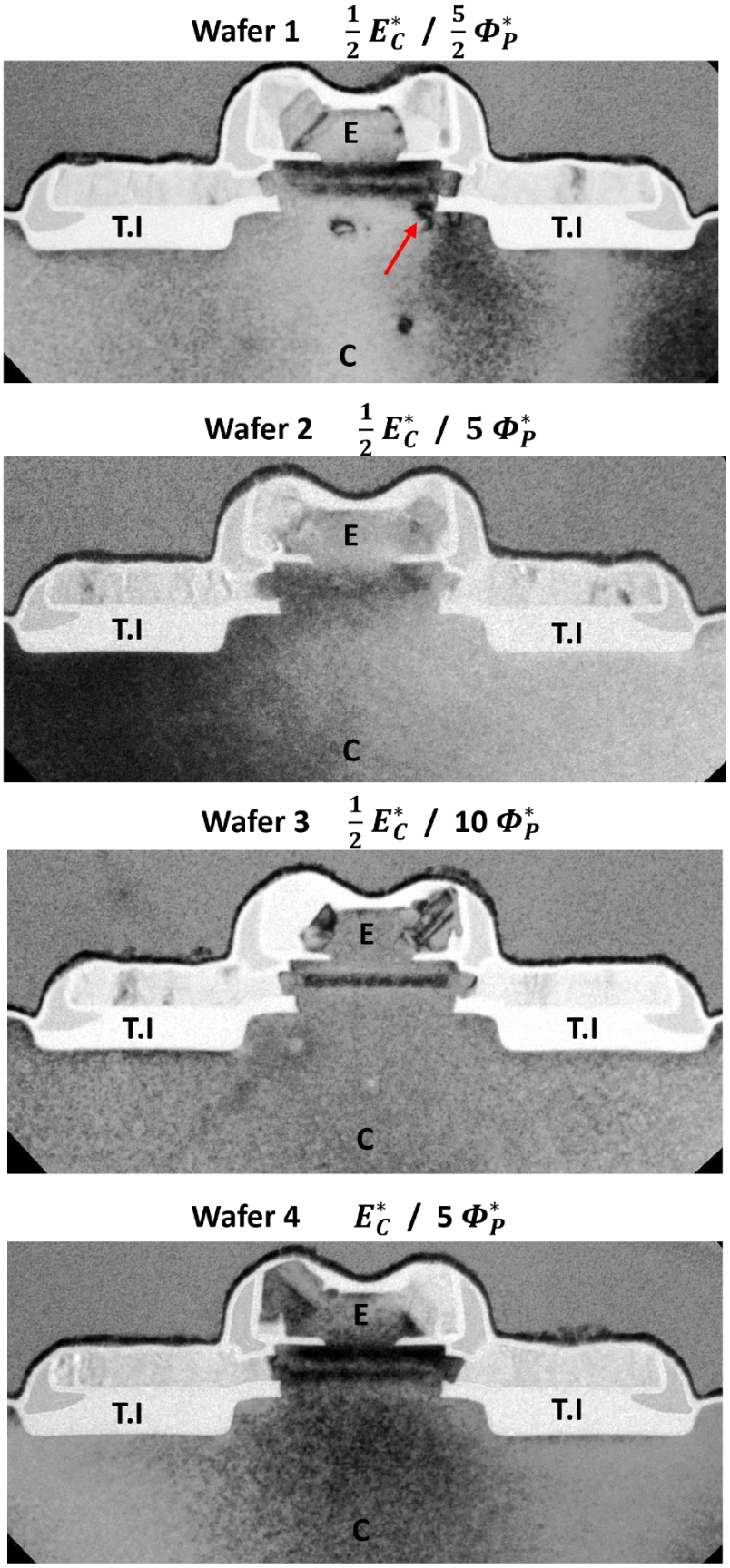

Figure 66. Image de MET des transistors bipolaires à l'issue de la phase FEOL. Les symboles E, C et T.I font référence à l'émetteur, au collecteur, et aux tranchées d'isolation. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée

Un tel effet a déjà été observé dans d'autres applications nécessitant une tranchée d'isolation [Fahey 1992, Daewon 1999]. Dans le cas présent, nous pensons que le champ de contrainte est instauré par le recuit de densification des tranchées d'isolation. Au cours de cette étape, l'oxyde de silicium se rétracterait et mettrait le collecteur en tension.

Analysons à présent la coupe MET du collecteur issu du *wafer* 2. Par rapport au *wafer* 1, la dose de phosphore est deux fois plus élevée, et l'image ne révèle pas de dislocations. Nous en déduisons que l'augmentation de la dose de phosphore a permis de compléter l'amorphisation en surface, ce qui se traduit par une absence de dislocations « Fermeture-Éclair » après recuit. Ce résultat semble ne pas dépendre de l'énergie d'implantation du carbone. En effet, aucun défaut n'est visible sur l'image associée au *wafer* 4, pour lequel le collecteur est implanté à la même dose de phosphore mais à une énergie de carbone deux fois plus élevée. Nous en déduisons qu'une dose de phosphore égale à $5\Phi_P^*$ suffit à générer une couche amorphe complète, et ce indépendamment de l'énergie d'implantation du carbone.

Enfin, l'image de MET du collecteur le plus dopé en phosphore ($10\Phi_P^*$) révèle deux dislocations à des profondeurs distinctes (*wafer* 3). Il ne s'agit pas de dislocations « Fermeture-Éclair » car la dose de phosphore utilisée est suffisante pour compléter l'amorphisation en surface. Il peut s'agir de dislocations issues de la maturation des défauts de fin de cascade. En effet, il est possible qu'il n'y ait pas assez de carbone pour capturer l'ensemble des auto-interstitiels générés par la forte dose de phosphore implantée. Néanmoins, il est intriguant d'observer les dislocations uniquement entre les tranchées d'isolation latérales, et non en dessous. En effet, les implantations sont réalisées sur toute la largeur du transistor, mêmes à travers les tranchées d'isolation. Les dislocations devraient donc être présentes sur toute la largeur de l'image. Encore une fois, il peut s'agir d'un effet des contraintes.

Pour vérifier cette hypothèse, un *wafer* de silicium « nu », sans tranchées d'isolation, est implanté dans les conditions du *wafer* 3. Avant implantation, un petit oxyde est déposé pour protéger le silicium de contaminations pouvant provenir de l'implanteur ou des fours. La séquence de recuit usuelle est ensuite appliquée pour mimer les traitements thermiques relatifs aux étapes de fabrication du transistor (Figure 38). L'image de MET obtenu après recuit est illustré sur la Figure 67. Aucune dislocation n'est visible, comme sous les tranchées d'isolation (Figure 66). Nous en déduisons que le champ de contrainte présent entre les tranchées d'isolation promeut la maturation des défauts de fin de cascade et/ou inhibe l'influence du carbone. L'accélération de la maturation des défauts en présence d'un champ

de contrainte a déjà été reportée dans une autre étude [Fahey 1992]. Sous les tranchées d'isolation, la contrainte est probablement plus faible, et les cinétiques sont peu modifiées.

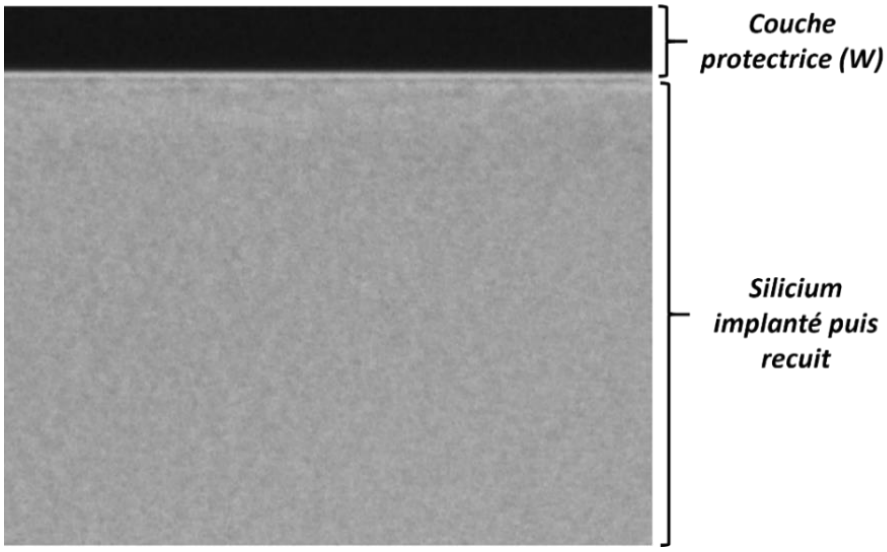

Figure 67. Image de MET obtenue après implantation du carbone et de phosphore à une dose Φ_C^* et $10\Phi_P^*$, et à une énergie $\frac{1}{2}$ E_C^* et E_P^*. Puis, le silicium est recuit (voir Figure 38). Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée

b. Profils de concentration

Les transistors bipolaires issus des 4 premiers *wafers* ont été caractérisés par SIMS. Avant de rentrer dans le détail de l'analyse, nous voudrions préciser que les profils présentés n'ont pas été obtenus à partir des transistors mêmes. En effet, la méthode SIMS nécessite une surface d'analyse bien plus grande que la taille caractéristique d'un transistor. Des zones dédiées pour le SIMS, de surface 300 µm x 300 µm, sont présentes à cet effet. Dans ces zones, on peut retrouver l'empilement des trois couches dopées NPN (émetteur-base-collecteur). En revanche, l'analyse SIMS du collecteur ne peut pas rendre compte de l'effet des contraintes sur la diffusion du phosphore et du carbone étant donné qu'il n'y a pas de tranchées d'isolation dans ces boites.

Les profils de concentration du carbone et du phosphore issus des collecteurs des *wafers* 1 à 4 ont été obtenus par analyse SIMS. Sur les profils présentés dans la suite, l'origine de l'axe des abscisses correspond à l'interface entre la base et le collecteur primaire (Figure 16). Pour rappel, le carbone et le phosphore sont uniquement implantés dans la partie secondaire du collecteur. Puis, du silicium intrinsèque (non dopé) est déposé par épitaxie pour former le collecteur primaire. Par diffusion, ce dernier s'enrichit de carbone et de phosphore au cours des traitements thermiques.

Les profils de carbone sont illustrés sur la Figure 68. Nous avons vu qu'ils pouvaient donner deux types d'information. Tout d'abord, la position de la zone appauvrie en carbone correspond à l'interface entre la région recristallisée et la région demeurée cristalline après implantation. A l'instar d'une image de MET, cette position, indiquée par un segment noir vertical, donne une bonne estimation de l'épaisseur amorphisée après implantation. Naturellement, nous observons que plus la dose de phosphore est élevée, plus l'épaisseur de la zone amorphisée est importante (*wafers* 1 à 3). Nous observons également que l'épaisseur de la zone amorphisée est indépendante de l'énergie d'implantation du carbone pour une dose de phosphore égale à $5\Phi_P^*$ (*wafers* 2 et 4).

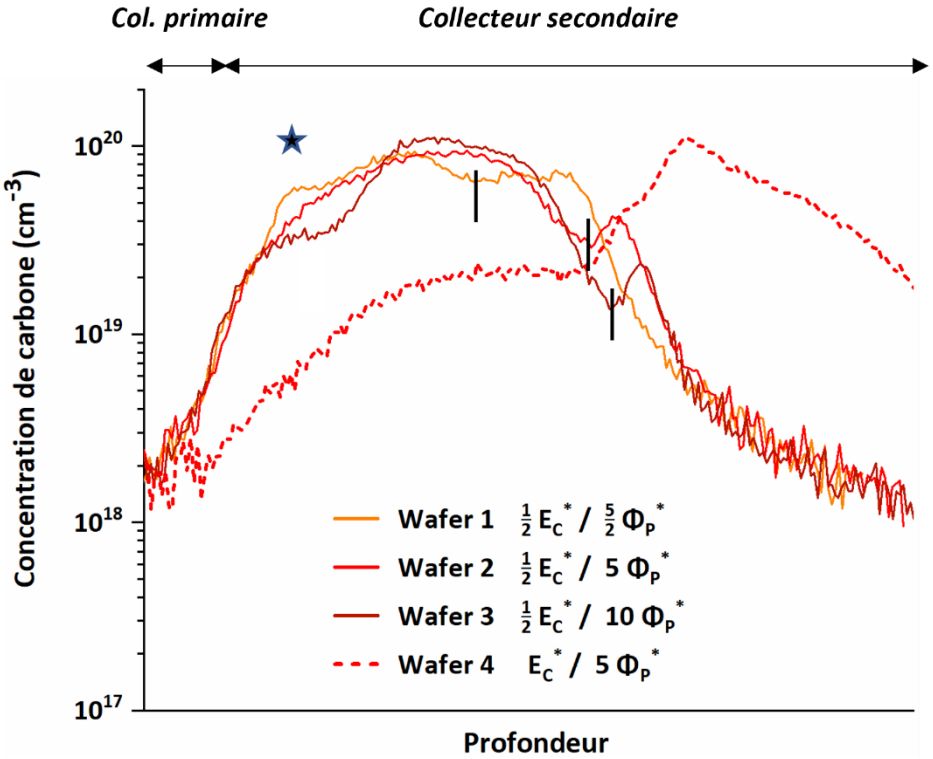

Figure 68. Profils SIMS du carbone dans le collecteur à l'issue de la phase FEOL. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée

Les profils de carbone renseignent également sur la présence de défauts étendus par l'intermédiaire de pics de ségrégation. L'astérisque noir indique un pic de ségrégation associé au collecteur le moins dosé en phosphore (*wafer* 1). Conformément à ce qui a été observé sur les images de MET (Figure 66), ce pic atteste de la présence de dislocations « Fermeture-Éclair ». Ce pic n'est plus présent sur les profils associés aux collecteurs davantage dosés (*wafer* 2 à 4). Ce résultat confirme l'effet de l'amorphisation sur la formation de défauts étendus.

Les profils de phosphore sont illustrés sur la Figure 69. Nous avons reporté la position de l'interface entre la région recristallisée et la région demeurée cristalline (segments noirs),

telle que déduite sur les profils SIMS du carbone. Au niveau de cette position, la baisse de la concentration de phosphore est relativement abrupte lorsque le carbone est implanté à l'énergie $\frac{1}{2}E_C^*$ (*wafer* 1 à 3). Cette baisse est relativement similaire à celle observée dans la partie précédente : la zone demeurée cristalline s'appauvrit en dopants sous l'effet de la diffusion à contre-courant du phosphore.

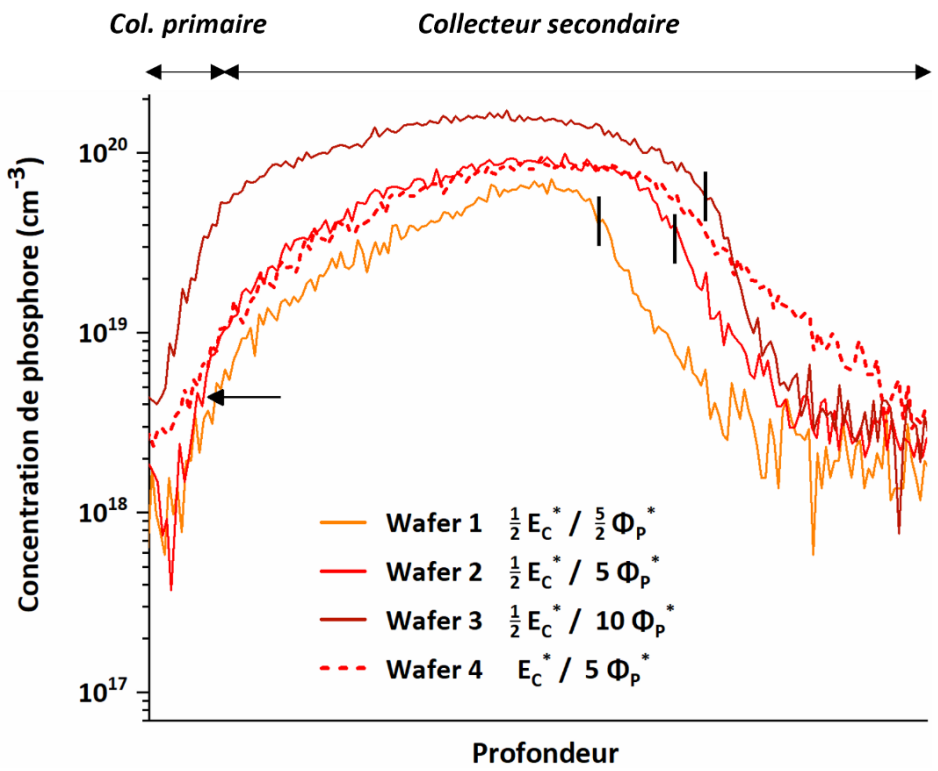

Figure 69. Profils SIMS du phosphore dans le collecteur à l'issue de la phase FEOL. Par souci de confidentialité, l'échelle de l'axe des abscisses n'est pas renseignée

Nous pouvons également remarquer que la concentration maximale de phosphore (*wafer* 3) est proche mais inférieure à $2x10^{20}$ cm^{-3}. Cette valeur correspond à peu près à la limite de solubilité du phosphore à 750 °C (Figure 7). La dose de phosphore limite à partir de laquelle des précipités apparaissent est donc bientôt dépassée. Au-delà de cette limite, nous prévoyons que l'effet de la dose de phosphore sur la résistance soit moins marqué du fait de l'apparition de précipités dans les régions où la limite de solubilité est dépassée.

Enfin, analysons les profils associés aux *wafers* 2 et 4. La dose de phosphore est la même mais une énergie de carbone deux fois plus élevée a été utilisée pour l'implantation du *wafer* 4. La flèche noire indique une rupture de pente bien distincte entre les deux profils à l'interface entre le collecteur primaire et secondaire. Pour rappel, à l'issue du régime de diffusion transitoire accélérée, une sous-saturation en auto-interstitiels est instaurée dans la région recristallisée. La sous-saturation, et donc la réduction associée du coefficient de diffusion du phosphore, est d'autant plus élevée que la concentration de carbone

substitutionnel est forte. Naturellement, cette concentration à proximité de l'interface entre les deux parties du collecteur, est plus élevée dans le *wafer* 2 car l'énergie d'implantation est plus faible. Ceci explique pourquoi le phosphore a moins diffusé dans la partie primaire du collecteur (Figure 69). Cette différence de diffusion devrait se répercuter sur les propriétés électriques de la jonction base-collecteur.

c. Propriétés électriques du collecteur

Pour mesurer l'effet de ces nouveaux essais d'implantation sur les propriétés électriques du collecteur, cinq autres wafers implantés dans les conditions du Tableau 5 ont parcouru la totalité du procédé de fabrication, métallisation incluse. Les résultats de mesure des propriétés de la jonction base-collecteur, à savoir la tension de claquage et la tension de Early directe, sont représentés sur la Figure 70. À titre de comparaison, nous avons inclut les tensions mesurées dans les conditions initiales d'implantation (E_C^* et Φ_P^*, Chapitre 3).

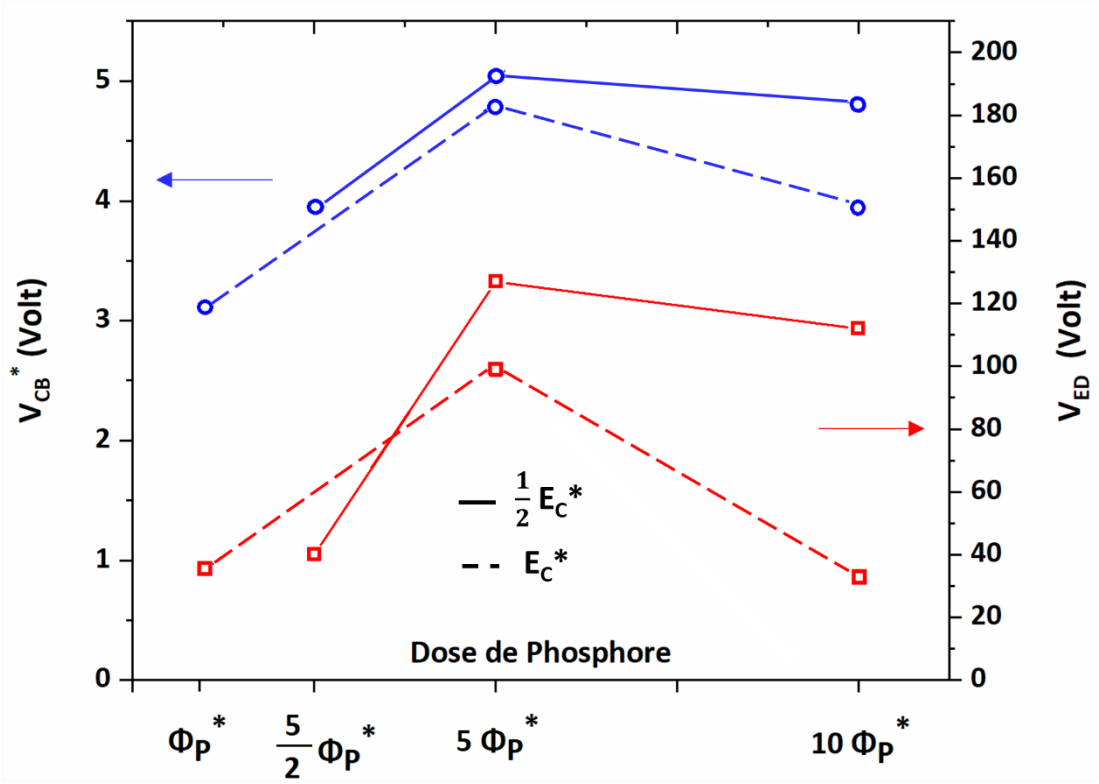

Figure 70. Tension de claquage de la jonction base-collecteur (V_{CB}^*) et tension de Early directe (V_{ED}^*) en fonction de la dose de phosphore et de l'énergie de carbone.

Les tensions mesurées dans les conditions initiales d'implantation (E_C^* et Φ_P^*) sont représentées à l'extrémité gauche de la figure ($V_{CB}{}^*$ = 3.11 V et V_{ED} = 35 V). Indépendant de l'énergie d'implantation du carbone, les tensions augmentent avec la dose de phosphore sur l'intervalle [Φ_P^* : $5\Phi_P^*$]. Cette hausse est de l'ordre du volt pour la tension de claquage et de la

cinquantaine de volts pour la tension de Early directe. Du point de vue du dopage, cette évolution est contre-intuitive car l'augmentation de la dose de phosphore s'accompagne d'une hausse de la concentration de dopants de type N à la jonction base-collecteur, ce qui devrait avoir pour effet de faire baisser les tensions (Chapitre 1). Ce résultat indique que les tensions dépendent d'un second paramètre, autre que la concentration de dopants de type N à la jonction. Comme précédemment interprété sur les images de MET et les profils SIMS, $5\Phi_P^*$ est la dose à partir de laquelle une amorphisation complète est obtenue. Autrement dit, c'est la dose à partir de laquelle on s'affranchit des dislocations « Fermeture-Éclair ». La suppression de ces dernières par l'augmentation de la dose de phosphore permet donc d'améliorer les tensions malgré l'augmentation du dopage à la jonction. Ce résultat est la preuve que les dislocations « Fermeture-Éclair » dégradent les propriétés de la jonction base-collecteur.

Sur l'intervalle [$5\Phi_P^*$: $10\Phi_P^*$], il n'y a plus de dislocations « Fermeture-Éclair ». Les tensions ne dépendent donc plus que de la concentration de dopants de type N à la jonction. La figure montre que les tensions diminuent avec la dose de phosphore, en accord avec l'augmentation du dopage de type N à la jonction. Sur l'intervalle entier, [Φ_P^* : $10\Phi_P^*$], les tensions associées à l'énergie de carbone la plus faible ($\frac{1}{2}E_C^*$) sont plus élevées que celles associées à l'énergie de carbone la plus élevée (E_C^*). Ceci est en accord avec les profils de phosphore de la Figure 69 : une énergie de carbone plus faible permet de positionner davantage de carbone substitutionnel en surface et ainsi de mieux contrôler la diffusion du phosphore dans la région proche de la jonction. Ce meilleur contrôle de la diffusion permet d'atteindre les objectifs fixés en tension à des fortes doses de phosphore : V_{CB}^* = 4.8 V (~ 5V) et V_{ED} = 112 V (> 100 V) pour une dose de $10\Phi_P^*$ et une énergie de carbone égale à $\frac{1}{2}E_C^*$.

Le Tableau 6 recense les mesures de résistance R_C réalisées sur la couche dopée situé en dessous des tranchées d'isolation. Comme illustré dans le tableau, la résistance dépend essentiellement de la dose de phosphore. L'effet est presque linéaire : la résistance diminue d'un facteur *x* quand la dose est augmentée d'un facteur *x* quelle que soit l'énergie du carbone. Par exemple, la résistance diminue d'un facteur 9 (de 570 à 63 Ω/carré) quand la dose est augmentée d'un facteur 10.

Pour comprendre cet effet, considérons l'expression de la résistance de feuille (Eq. 17) : $R_C^{-1} = e\int_0^{x_j} N(x)\,\mu_e(x)dx$. D'après la Figure 4, la mobilité des électrons est relativement constante à partir d'un dopage de quelques 10^{18} cm^{-3}. Pour des concentrations de dopants supérieures à cette valeur, comme c'est le cas dans les profils étudiés (Figure 69), nous pouvons considérer que la mobilité est constante et écrire : $R_C^{-1} \approx e\,\mu_e^m\,\Phi_P^{Act}$ où μ_e^m est la mobilité moyenne des électrons pour cette concentration de dopants et Φ_P^{Act} la dose de

phosphore active (en position substitutionnelle). Si tous les atomes de phosphore sont activés, la résistance est bien inversement proportionnelle à la dose. Nos résultats de résistance témoignent donc d'une activation presque complète du phosphore.

	Wafer 1	Wafer 2	Wafer 3	Référence	Wafer 4	Wafer 5
Energie Carbone	$\frac{1}{2}\ E_C^*$	$\frac{1}{2}\ E_C^*$	$\frac{1}{2}\ E_C^*$	E_C^*	E_C^*	E_C^*
Dose Phosphore	$\frac{5}{2}\ \Phi_P^*$	$5\ \Phi_P^*$	$10\ \Phi_P^*$	Φ_P^*	$5\ \Phi_P^*$	$10\ \Phi_P^*$
Résistance R_C (Ω/carré)	220	106	63	570	104	63

Tableau 6. Résistances de couche en fonction de l'énergie du carbone et de la dose de phosphore.

Néanmoins, la résistance la plus faible (63 Ω/carré) est encore un peu trop élevée par rapport à l'objectif (R_C < 50 Ω/carré). Deux options sont possibles pour réduire davantage la résistance : augmenter l'énergie d'implantation et/ou la dose de phosphore. L'énergie de phosphore actuellement utilisée (E_P^*) correspond à la limite haute des implanteurs « fort courant » (Chapitre 2). Augmenter l'énergie nécessiterait donc d'utiliser un implanteur « moyenne énergie » pour lequel la limite haute en dose est bien inférieure à $10\Phi_P^*$. Ainsi, la seule solution est de continuer à augmenter la dose de phosphore à énergie d'implantation donnée. Suite à cette augmentation, nous nous attendons à ce que les tensions V_{CB}^* et V_{ED} baissent. Cependant, il y a encore un peu de marge sur les objectifs : 0.3 V sur la tension de claquage et 10 V sur la tension de Early directe. Des essais sont en cours au moment de l'écriture de ce document.

4. Conclusion

La formation des amas de carbone est un processus contraint : elle n'a lieu que dans les régions où la mobilité atomique et la densité de défauts étendus sont suffisamment élevées. En effet, les amas se forment au cours du régime de diffusion transitoire accélérée, lorsque la mobilité est à son maximum, et dans la zone demeurée cristalline, là où la densité de défauts est la plus élevée. Au-dessus de 750 °C, la croissance des amas s'accompagne d'une double consommation : celle des auto-interstitiels échangés entre les défauts de fin de cascade, et celle du carbone substitutionnel, au niveau de l'interface entre la région des défauts et la région recristallisée. En parallèle, le phosphore peut diffuser à contre-courant si la sursaturation en auto-interstitiels est suffisamment hétérogène sur la profondeur implantée.

L'action combinée de la surface et du carbone permet de réduire la durée du régime de diffusion transitoire accélérée au cours de laquelle les défauts de fin de cascade maturent avant de se dissoudre. En plus de réduire le temps au cours duquel la diffusion du phosphore est maximale, l'effet du carbone permet d'instaurer une sous-saturation en auto-interstitiels (S_I <1) dans la région recristallisée, une fois les défauts dissous. Ceci permet de fortement atténuer la diffusion du phosphore dans la région recristallisée jusqu'à la fin du recuit, ce qui a pour effet de limiter le dopage du collecteur primaire, à proximité de la jonction base-collecteur.

Nous avons aussi montré que les dislocations « Fermeture-Éclair », induites par l'amorphisation incomplète du *wafer,* dégradent les propriétés électriques de la jonction base-collecteur. L'augmentation de la dose de phosphore par un facteur 10 permet de s'en affranchir et de s'approcher très près de la résistance R_C escomptée. En parallèle, l'énergie d'implantation du carbone joue un rôle clef. A dose de carbone égale, la réduction de ce paramètre par un facteur 2 permet de placer davantage de carbone substitutionnel dans la région recristallisée, et ainsi de mieux contrôler la diffusion des dopants vers la jonction base-collecteur. L'action combinée du phosphore et du carbone permet donc d'atteindre à la fois une résistance faible et des tensions de claquage et de Early directe élevées, tout en réduisant le coût de fabrication du transistor d'une dizaine de pour cent.

Références chapitre IV.

[Aboy 2003] Aboy, Maria, et al. "Atomistic analysis of defect evolution and transient enhanced diffusion in silicon." Journal of applied physics 94.2 (2003): 1013-1018.

[Bracht 1995] Bracht, H., N. A. Stolwijk, and H. Mehrer. "Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions." Physical Review B 52.23 (1995): 16542.

[Cowern 1991] Cowern, N. E. B., Van de Walle, G. F. A., Gravesteijn, D. J., & Vriezema, C. J. (1991). Experiments on atomic-scale mechanisms of diffusion. Physical review letters, 67(2), 212.

[Cowern 1999] Cowern, N. E. B., Mannino, G., Stolk, P. A., & Theunissen, M. J. J. (1999). Defects and Diffusion in Silicon: An Overview. MRS Online Proceedings Library (OPL), 568.

[Cowern 2000] Cowern, Nicholas, and Conor Rafferty. "Enhanced diffusion in silicon processing." Mrs Bulletin 25.6 (2000): 39-44.

[Cristiano 1997] Cristiano, F., et al. "Interstitial trapping efficiency of C+ implanted into preamorphised silicon—Control of EOR defects." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 127 (1997): 22-26

[Daewon 1999] Ha, Daewon, et al. "Anomalous junction leakage current induced by STI dislocations and its impact on dynamic random access memory devices." IEEE Transactions on Electron Devices 46.5 (1999): 940-946.

[Dumas 2021] Dumas, P., et al. "Low temperature carbon co-implantation in silicon: Defects suppression and diffusion modeling." Journal of Applied Physics 129.19 (2021): 195706.

[Fahey 1985] Fahey, P., et al. "Kinetics of thermal nitridation processes in the study of dopant diffusion mechanisms in silicon." Applied physics letters 46.8 (1985): 784-786.

[Fahey 1992] Fahey, Paul M., et al. "Stress-induced dislocations in silicon integrated circuits." IBM journal of research and development 36.2 (1992): 158-182.

[Goesele 2000] Goesele, Ulrich, et al. "Diffusion engineering by carbon in silicon." MRS Online Proceedings Library (OPL) 610 (2000).

[Jaszek 2001] Jaszek, R. (2001). Carrier scattering by dislocations in semiconductors. Journal of materials science: materials in electronics, 12(1), 1-9.

[Klaassen 1992] Klaassen, D. B. M. "A unified mobility model for device simulation—I. Model equations and concentration dependence." Solid-State Electronics 35.7 (1992): 953-959.

[Minondo 1997] Minondo, M., Boussey, J., & Kamarinos, G. (1997). The impact of the substrate preamorphisation on the electrical performances of p+/n silicon junction diodes. Microelectronics Reliability, 37(1), 53-60.

[Mathiot 1984] Mathiot, D., and J. C. Pfister. "Dopant diffusion in silicon: A consistent view involving nonequilibrium defects." Journal of Applied Physics 55.10 (1984): 3518-3530.

[Mattoni 2002] Mattoni, A., Fabio Bernardini, and Luciano Colombo. "Self-interstitial trapping by carbon complexes in crystalline silicon." Physical Review B 66.19 (2002): 195214.

[Morehead 1970] Morehead Jr, F. F., & Crowder, B. L. (1970). A model for the formation of amorphous Si by ion bombardment. Radiation Effects, 6(1), 27-32.

[Morin 1954] Morin, F. J., and J. P. Maita. "Electrical properties of silicon containing arsenic and boron." Physical Review 96.1 (1954): 28.

[Ortiz 2004] Ortiz, Christophe J., et al. "A physically based model for the spatial and temporal evolution of self-interstitial agglomerates in ion-implanted silicon." Journal of applied physics 96.9 (2004): 4866-4877.

[Pichler 2012] Pichler, Peter. Intrinsic point defects, impurities, and their diffusion in silicon. Springer Science & Business Media, 2012.

[Pinacho 2002] Pinacho, Ret al, et al. "Carbon in silicon: Modeling of diffusion and clustering mechanisms." Journal of Applied Physics 92.3 (2002): 1582-1587.

[Scholz 1998] Scholz, Ret al, et al. "Carbon-induced undersaturation of silicon self-interstitials." Applied physics letters 72.2 (1998): 200-202.

[Strane 1996] Strane, J. W., et al. "Carbon incorporation into Si at high concentrations by ion implantation and solid phase epitaxy." Journal of applied physics 79.2 (1996): 637-646.

Conclusion générale et perspectives

Les transistors bipolaires NPN à hétérojonction Si/SiGe en cours de développement chez STMicroelectronics présentent un collecteur dopé par implantation ionique, et non par épitaxie. La substitution de l'épitaxie par l'implantation ionique permet de réduire le coût de fabrication du dispositif d'une dizaine de pour cent. Le choix du dopant de type N pour l'implantation est en partie arbitré par la catégorisation des implanteurs industriels. Le besoin de former une couche peu résistive nécessite l'utilisation d'implanteurs dits « fort-courant » qui sont néanmoins limités en énergie. À cet effet, le phosphore a l'avantage sur l'arsenic compte tenu de sa plus faible masse : à énergie et dose données, un profil d'implantation plus profond et donc moins résistif est obtenu.

Le phosphore a néanmoins ses désavantages. Au cours des recuits succédant à l'implantation, la diffusion du phosphore est transitoirement accélérée ce qui peut conduire à une accumulation de dopants à proximité de la jonction base-collecteur. Dans le but d'atténuer cet effet, le carbone est co-implanté pour capturer l'excès en auto-interstitiel responsable de la diffusion accélérée du phosphore. Le premier résultat est mitigé : la diffusion du phosphore est très limitée et les défauts de fin de cascade, caractéristiques d'une implantation amorphisante n'ont pas été observés. Pourtant, les performances électriques sont très éloignées des objectifs. Ces dernières ont en partie été attribuées à la présence d'autres défauts (dislocations « Fermeture-Éclair » notamment), issus de l'amorphisation incomplète du silicium.

Une étude approfondie de sonde atomique tomographique a permis d'éclaircir l'effet du carbone sur les défauts de fin de cascade. La capture de l'excès en auto-interstitiel se manifeste par une présence d'amas de carbone dans la région demeurée cristalline après implantation. La composition de ces amas est un paramètre clef car elle renseigne sur le nombre d'auto-interstitiels piégé par atome de carbone. Nous avons montré qu'une meilleure quantification du carbone pouvait être obtenue en utilisant une forte puissance LASER ($\frac{N_{Si^{2+}}}{N_{Si^{+}}}$ ~ 1) et une isoproportion des isotopes de carbone. Dans ces conditions, la fraction atomique de carbone dans les amas a été mesurée à 46 at. %. Nous avons donc retenu un rapport 1 pour 1 : pour chaque atome de carbone incorporé à un amas, un auto-interstitiel est piégé.

Nous avons montré qu'une amorphisation complète, aussi bien en surface qu'en profondeur, permettait de s'affranchir totalement des défauts étendus. Dans ce cas, une zone appauvrie en carbone, caractéristique de la capture des auto-interstitiels, se forme à l'interface entre la région demeurée cristalline et la région recristallisée. La cinétique

d'appauvrissement de cette zone a été étudiée par l'intermédiaire de la modélisation. L'effet du carbone n'est réellement efficace qu'au-dessus de 750 °C. Plus la température est élevée, plus les auto-interstitiels sont capturés rapidement, et plus le régime de diffusion transitoire accélérée est court. En parallèle, le phosphore diffuse à contre-courant depuis la région demeurée cristalline, riche en auto-interstitiels, vers la région recristallisée, pauvre en auto-interstitiels. À l'issue de cette première phase du recuit, la concentration de carbone substitutionnelle dans la région recristallisée est encore très élevée. Ceci permet d'instaurer un régime de sous-saturation en auto-interstitiels au cours duquel la diffusion du phosphore est encore plus atténuée.

Enfin, des nouvelles conditions d'implantation ont été testées pour améliorer les performances du collecteur. Des dislocations ont été mises en évidence uniquement dans la partie supérieure du collecteur, entre les tranchées d'isolation latérales. Ce résultat a mis en lumière la problématique des contraintes mécaniques au sein d'un transistor. Comment réduire ces contraintes ? Quels sont leurs effets sur la maturation des défauts, la diffusion des impuretés, et les propriétés électriques ?

Nous avons également établi un lien direct entre les propriétés dégradées de la jonction base-collecteur et les dislocations « Fermeture-Éclair ». En supprimant ces dernières par l'intermédiaire d'une plus forte dose de phosphore, les tensions de claquage et de Early directe augmentent considérablement. Il serait intéressant d'identifier le mécanisme qui conduit à la dégradation des propriétés. Que se passe-t-il au niveau du diagramme de bande ? Comment les électrons interagissent avec les dislocations ?

De plus, l'utilisation d'une énergie de carbone plus faible permet de positionner davantage de carbone substitutionnel dans la région proche de la jonction, et donc de diminuer la diffusion du phosphore dans la partie primaire du collecteur. Que se passe-t-il à des très fortes concentrations de carbone ? Le coefficient de diffusion du phosphore est -il encore plus réduit ? Y a-t-il formation d'amas de carbone malgré l'absence d'une sursaturation en auto-interstitiels et de sites de germination hétérogène ?

Enfin, nous avons montré que l'action combinée du phosphore et du carbone introduits par implantation ionique, permet d'allier une résistance faible avec des tensions de claquage et de Early directe élevées, tout en réduisant le coût de fabrication du transistor d'une dizaine de pour cent.

Production scientifique

Articles à comité de lecture

Dumas, P., Duguay, S., Borrel, J., Gauthier, A., Ghegin, E., & Blavette, D. (2019). 3D atomic-scale investigation of carbon segregation in phosphorus co-implanted silicon. Applied Physics Letters, 115(13), 132103.

Dumas, P., Duguay, S., Borrel, J., Hilario, F., & Blavette, D. (2021). Atom probe tomography quantification of carbon in silicon. Ultramicroscopy, 220, 113153.

Dumas, P., Julliard, P. L., Borrel, J., Duguay, S., Hilario, F., Deprat, F., ... & Blavette, D. (2021). Low temperature carbon co-implantation in silicon: Defects suppression and diffusion modeling. Journal of Applied Physics, 129(19), 195706.

Dumas, P., Duguay, S., Borrel, J., Hilario, F., & Blavette, D. (2021). Composition of Carbon Clusters in Implanted Silicon Using Atom Probe Tomography. Microscopy and Microanalysis, 1-4.

Julliard, P. L., **Dumas, P.,** Monsieur, F., Hilario, F., Rideau, D., Hémeryck, A., & Cristiano, F. (2020, September). Implant heating contribution to amorphous layer formation: a KMC approach. In 2020 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD) (pp. 43-46). IEEE.

Communications orales

European Atom probe Tomography Workshop (EAPT) 2019 – Rouen (France) - Issues in the atomic scale investigation of carbon precipitation in implanted silicon

Materials Research Society (MRS) Virtual Fall Meeting 2020 - Quantification of carbon in implanted silicon using Atom Probe Tomography

Résumé/Abstract

La conception de transistors bipolaires de moindre coût nécessite entre-autres l'implémentation d'un collecteur réalisé par implantation ionique. Ce dernier doit être faiblement résistif pour faciliter le transit des électrons vers les contacts. Le fort dopage requis nécessite l'utilisation d'implanteurs « fort-courants » qui sont, en revanche, limités en énergie. Cette limitation conditionne le choix du dopant type N : le phosphore est retenu car il présente une masse plus faible que l'arsenic ou l'antimoine. Il contribue donc à l'obtention d'un profil plus profond, et donc moins résistif, à énergie donnée. En revanche, le coefficient de diffusion élevée du phosphore conduit à une dégradation des propriétés électriques de la jonction base-collecteur. La co-implantation du carbone permet de s'affranchir de cet effet. Au cours de la première phase du recuit, le carbone permet de réduire la durée du régime de diffusion accélérée du phosphore. Au cours de la seconde phase, le carbone instaure une sous-saturation en auto-interstitiels qui atténue fortement la diffusion du phosphore. L'action combinée du phosphore et du carbone permet donc d'atteindre à la fois une résistance faible et des tensions de jonction (claquage et Early directe) élevées.

The development of a cost-effective bipolar transistor requires a collector doped by ion implantation. A low-resistive collector is needed to ease the electron flux towards the contact. The high dose required can only be processed fast enough on "high-current" implant machines which are limited in energy. The choice of the N type dopant has been made regarding this limitation. Phosphorus has been selected as it features a lower mass than arsenic and antimony. Indeed, at a given dose and energy, phosphorus profile is deeper and hence less resistive as compared to arsenic and antimony profiles. However, the high phosphorus diffusion coefficient leads to a dopant pile-up close to the base. This pile-up degrades the electrical properties of the base/collector junction. This side effect is hindered by using carbon co-implantation. Upon the first anneal step, the duration of the phosphorus transient enhanced diffusion regime is reduced by carbon. Upon the second anneal step, carbon establishes a self-interstitial undersaturation. Hence, phosphorus diffusion is greatly reduced. To sum up, low resistance as well as high junction voltages (Early and breakdown) are reached thanks to the combined action of carbon and phosphorus.