



**HAL**  
open science

# Etude du piégeage de l'hydrogène implanté et application au transfert de couches fines de silicium

Aurélie Royal

► **To cite this version:**

Aurélie Royal. Etude du piégeage de l'hydrogène implanté et application au transfert de couches fines de silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30054 . tel-03667322

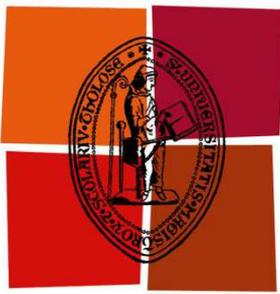
**HAL Id: tel-03667322**

**<https://theses.hal.science/tel-03667322>**

Submitted on 13 May 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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

**En vue de l'obtention du**

## **DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Aurélié ROYAL**

**Le :** Vendredi 27 janvier 2017

**Titre :**

**ETUDE DU PIÉGEAGE DE L'HYDROGÈNE IMPLANTÉ ET  
APPLICATION AU TRANSFERT DE COUCHES FINES DE SILICIUM**

---

ED SDM : Sciences et génie des matériaux – CO034

**Unité de Recherche :**

CEMES/CNRS – UPR8011 (Toulouse)

CEA-LETI (Grenoble)

**Directeur(s) de Thèse :**

Alain CLAVERIE

CEMES, Toulouse

Frédéric MAZEN

CEA-LETI, Grenoble

**Rapporteurs :**

Marie-France BEAUFORT

Pprime, Poitiers

Daniel ALQUIER

GREMAN, Tours

**Président du jury :**

Jérémie GRISOLIA

LPCNO, Toulouse







# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de deux laboratoires : le CEA-LETI/DTSI/SSURF/LSJ à Grenoble et le CNRS-CEMES à Toulouse. Je tiens donc à remercier l'ensemble des membres du personnel de ces deux laboratoires pour leur accueil.

Un grand merci à mes deux directeurs de thèse, Alain Claverie et Frédéric Mazen. Merci à vous pour votre soutien et votre aide scientifique au cours de ces 3 années. Merci de m'avoir aidé à prendre du recul pour la rédaction de ce manuscrit et merci pour vos critiques constructives qui m'ont permises de faire une belle présentation.

Je souhaite aussi remercier vivement tous les membres de mon jury de thèse : Marie-France Beaufort et Daniel Alquier pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse ; Jérémie Grisolia pour avoir donné de son temps pour participer et présider mon jury de thèse. Je remercie tous les membres du jury pour la discussion intéressante qui a suivi ma présentation.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui m'ont aidé à réaliser l'ensemble de mes travaux. Au CEA, merci à Frédéric Gonzatti pour la réalisation des épitaxies. Merci à toute l'équipe des implanteurs ioniques (Florence Madeira, Marianne Coig, Flavia Piegas Luce, Emmanuel Vilain, Frédéric Milési, Nicolas Payen, Shay Reboh et Laurent Lachal) pour m'avoir formée et aidée à réaliser les implantations et les recuits de mes échantillons. Merci à Frank Fournel et Christophe Morales pour les collages. Merci à Marc Veillerot pour les analyses SIMS. Au CEMES, merci à l'équipe de préparation (Catherine Crestou, Dominique Lamirault et Robin Cours) pour m'avoir formée et aidée à préparer mes échantillons pour mes analyses MET. Merci à l'équipe de microscopie (Sébastien Joulié, Florent Houdellier et Cécile Marcelot) pour m'avoir permis de maîtriser la microscopie électronique à transmission. Merci à Béatrice Pécassou pour les petits recuits d'urgence pendant la rédaction de ma thèse et pour ta bonne humeur. Merci à Grégory Seine pour les analyses AFM et pour avoir pris du temps pour en discuter avec moi. Merci à Pier-Francesco Fazzini (LPCNO) pour sa grande aide pour la réalisation du modèle de diffusion sous Matlab et pour nos nombreux échanges devant le logiciel.

**CONFIDENTIEL**

Je remercie également l'ensemble du groupe nMat pour leur aide et leur sympathie. Merci à Sylvie Schamm-Chardon pour l'organisation des réunions de travail qui nous ont permis d'échanger nos savoir-faire et d'élargir mes connaissances scientifiques. Merci à Nikolay Cherkashin pour nos discussions scientifiques. Merci à Caroline Bonafos pour avoir accepté que les doctorants puissent présenter leurs travaux lors des réunions de groupe, j'ai apprécié mettre en place ces présentations avec Chloé.

Je tiens aussi à remercier le personnel du CEMES et du CEA qui a su m'aider d'un point de vue logistique et dans mes démarches administratives. Merci à Véronique Bourdon, secrétaire du SSURF, pour son aide pour la paperasse lors de mon arrivée au CEA. Merci à Véronique Carron pour son accueil au LSJ. Merci au service informatique du CEMES (Olivier, Christophe et Jean-Noël) pour leur support machine et logiciel. Merci à Mimi pour son aide pour mes départs en conférence et sa gentillesse. Merci à Joël Douin pour son aide paperasse pour l'ED et son humour. Merci à Aurore Pruvost pour sa gestion des documents administratifs. Merci à Geneviève Foullaron et Elodie Jean-Alphonse pour leur accueil et leur gentillesse.

Merci à Tanguy Phulpin (doctorant du LAAS) pour avoir co-organisé les JNRDM 2016 avec moi. Merci à Alain Cazarré de nous avoir fait confiance pour l'organisation de cette conférence. Merci à l'équipe de l'infra (Bruno, Pascal et Alain) pour leur aide logistique de la conférence. Cela reste un très bon souvenir.

Je tiens à remercier tous les joueurs de baby-foot (Paulo, Victor, F-X, Sébastien, Marc L., Chloé, Maxime, Robin, Fatah, Yann, Lionel, Christophe C., Matteo,... Et un grand merci au baby-foot qui a été d'un grand soutien pour évacuer la pression !

Je tiens aussi à remercier mes collègues de bureau successifs (Victor, Nabil, Némoto et Martha au CEMES, et Claire au CEA) ainsi que tous les thésards, post-docs ou stagiaires que j'ai pu côtoyer ces trois dernières années. Au CEA, Nathaly, Toshi, Rafael, Raphael, Damien, Elodie, Chloé,... et au CEMES, Chloé, F-X, Alessandro, Peter, Giuseppe, Roberta, Patrizio, Delphine, Arthur, Barth, Xavier, Nicolas, Thomas, Maxime, Iman, Inès, David, Luis Alfredo, Upkar, Ludvig, Agnès, Soumaya, Elie, Julien, Victor F., Marie, Mihee, Zofia, Marion, Winnie,...

Je veux remercier mes amis extérieurs au laboratoire qui m'ont permis de me changer les idées mêmes si la plupart sont loin maintenant et que je ne vois pas assez ! Merci donc à Lydie, Seb, Clémence, Caro, Clément, Charlotte, Camille & Matt, Tristan,

**CONFIDENTIEL**

Johan et Jesus de m'avoir soutenu à distance et merci à Pierre et Audrey d'être venu à ma soutenance.

Je tiens aussi à remercier ma famille. Je remercie mes parents de m'avoir toujours soutenu dans tous mes projets et d'avoir toujours cru en moi. Merci à ma grand-mère Chantal, à mon frère Nicolas, sa moitié Marie et leurs deux petits monstres (Luka et Loïk), à ma sœur Maryline, sa moitié Florian et leur adorable bout de chou Eloïse pour tous les bons moments partagés qui permettent de sortir de la thèse.

Ces dernières lignes sont dédiées à Lionel que j'ai eu la chance de rencontrer au CEMES. Depuis que tu es entré dans ma vie, elle est plus belle. Je suis heureuse d'avoir croisé ton chemin qui est maintenant notre chemin. Merci pour ton soutien au quotidien, merci d'être à mes côtés !



**Introduction générale.....1****Chapitre 1 : Smart Cut™ et couches enterrées**

1. Introduction.....	8
2. La technologie Smart-Cut™.....	8
2.1. Le procédé.....	8
2.2. Avantages du procédé.....	10
3. De l'implantation à la fracture.....	10
3.1. Défauts et complexes formés lors de l'implantation.....	10
3.2. Les platelets.....	11
3.3. La théorie de la maturation d'Ostwald.....	12
3.4. Les microfissures.....	14
3.4.1. Sans raidisseur : phénomène de cloquage.....	14
3.4.2. Avec raidisseur.....	15
3.5. Fracture finale et état de la surface après la fracture.....	16
4. Hydrogène et bore.....	18
4.1. Interactions entre atomes H et B.....	18
4.2. Interactions entre atomes d'hydrogène et silicium dopé bore.....	19
4.3. Co-implantation B+H.....	21
4.4. Couche enterrée Si:B.....	21
5. Hydrogène et germanium.....	23
5.1. Couche SiGe sur substrat silicium.....	23
5.2. Couche SiGe dans du germanium.....	27
6. Bilan et objectifs.....	28

**Chapitre 2 : Procédés et techniques expérimentales**

1. Introduction.....	34
2. Fabrication des échantillons.....	34
2.1. Epitaxie .....	34
2.2. Oxydation thermique.....	36
2.3. Implantation ionique .....	36
2.3.1. Principe général.....	36
2.3.2. Technologie de l'implantation ionique .....	37
2.4. Collage direct hydrophile.....	39
2.4.1. Principes physiques .....	39
2.4.2. Technologie du collage direct hydrophile .....	40
2.5. Découpe .....	41
2.6. Recuits.....	41
3. Caractérisation des échantillons.....	41
3.1. Spectrométrie de Masse par Ions Secondaires.....	41
3.2. Microscopie Confocale .....	42
3.3. Microscopie Electronique en Transmission .....	44
3.3.1. Préparation des échantillons.....	44
3.3.2. Observation des échantillons .....	45
3.4. Microscope à Force Atomique.....	46

**Chapitre 3 : Confinement de la fracture dans les couches enterrées Si:B et SiGe**

1. Introduction.....	51
2. Etude de cloquage.....	52

2.1. Méthodologie .....	52
2.1.1. Description de l'étude de cloquage .....	52
2.1.2. Procédure d'identification des conditions favorables d'implantation et de traitement thermique.....	52
2.1.3. Analyse quantitative des images de microscopie confocale .....	54
2.2. Résultats pour la couche Si:B .....	56
2.2.1. Effet de la dose, de l'énergie d'implantation, de la température de recuit ..	56
2.2.2. Effet du dopage de bore .....	59
2.3. Résultats pour la couche SiGe .....	63
2.3.1. Effet de la dose d'hydrogène implantée .....	63
2.3.2. Effet de l'énergie d'implantation .....	64
2.3.3. Effet de la température de recuit .....	65
2.4. Conclusions de l'étude de cloquage .....	66
3. Essais de transfert .....	67
3.1. Description des essais .....	67
3.2. Tests de transfert à 500°C-1h .....	68
3.3. Cinétique de fracture .....	70
3.4. Mesures de rugosité après transfert.....	73
4. Etude du mécanisme de fracture avec une couche enterrée .....	76
4.1. Impact des couches enterrées sur le profil d'hydrogène.....	76
4.2. Impact des couches enterrées sur la localisation des défauts précurseurs de la fracture .....	78
4.2.1. Après implantation .....	78
4.2.2. Après recuit .....	80
Conclusion .....	84

**Chapitre 4 : Diffusion et piégeage de l'hydrogène implanté dans des structures localement dopées de type Si/Si:B/Si**

1. Introduction.....	90
2. Description des expériences.....	91
3. Analyse par Spectrométrie de Masse par Ions Secondaires.....	92
3.1. Profil après implantation.....	92
3.2. Recuits isothermes.....	94
3.3. Recuits isochrones.....	96
4. Microscopie Electronique à Transmission.....	98
4.1. Méthodes.....	98
4.1.1. Observations des platelets.....	98
4.1.2. Etude quantitative.....	99
4.2. Résultats.....	103
4.2.1. Images MET.....	103
4.2.2. Etude quantitative.....	105
4.2.3. Discussion des résultats.....	110
5. Modèle physique de diffusion et piégeage de l'hydrogène par les platelets.....	112
5.1. Pourquoi un modèle ?.....	112
5.2. Description du modèle physique.....	112
5.3. Modèle numérique.....	114
5.4. Effet des différents paramètres du modèle.....	115
5.5. Détermination du coefficient de diffusion et de l'énergie d'activation.....	118
Conclusion.....	121
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>123</b>
<b>Références.....</b>	<b>129</b>

# Introduction générale



La technologie Smart Cut™, inventée au LETI [BRU95], est le procédé le plus performant pour la réalisation de substrats de silicium-sur-isolant (SOI) à l'échelle industrielle. En effet, 95 % de la production mondiale de ce type de substrat est actuellement réalisé par ce procédé par la société SOITEC ([www.soitec.com](http://www.soitec.com)). Les étapes principales mises en jeu dans cette technologie sont : l'implantation ionique d'ions légers dans un substrat de silicium, le collage direct du substrat implanté sur un substrat hôte et le recuit de fracture, qui conduit in-fine au transfert de la couche implantée sur le substrat hôte.

Avec le resserrement drastique des spécifications des substrats SOI (par exemple, pour la fabrication de transistors FDSOI qui nécessite une couche supérieure de silicium ultrafine, [www.soitec.com](http://www.soitec.com)) prévues par la roadmap des semi-conducteurs, toutes les sources potentielles de variabilité des procédés utilisés pour réaliser ces substrats avancés doivent être identifiées et réduites au maximum. Ainsi, l'étape d'implantation engendre la formation d'une bande de défauts d'une largeur typique de l'ordre de la centaine de nm dans laquelle se propage la fracture. Les microfissures peuvent donc se former à des profondeurs variables ce qui se traduit par une rugosité de l'ordre de 5 à 10 nm RMS des films transférés par cette technique. L'élimination de cette rugosité nécessite le développement de procédés de finition de plus en plus pointus, ce qui augmente le coût et la difficulté technique de fabrication des substrats SOI de dernière génération. Une amélioration potentielle serait donc de localiser précisément la précipitation de l'hydrogène dans un plan parallèle à la surface de la plaque. Pour cela, une voie originale est de modifier le substrat « donneur » utilisé dans la technologie Smart Cut™ en y incorporant des hétérocouches d'épaisseur nanométrique et capables de piéger l'hydrogène implanté.

Dans ce contexte, le but de cette thèse est d'étudier les phénomènes liés à l'implantation ionique d'ions hydrogène dans un substrat silicium contenant des couches enterrées de composition différentes. Nous étudierons l'influence de nombreux paramètres technologiques sur le cloquage de ces structures après implantation et recuit, tels que l'énergie et la dose d'implantation, le type de couche enterrée et la température de recuit. Nous nous intéresserons aussi à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène dans ces structures contenant une couche enterrée afin de comprendre les mécanismes mis en jeu.

Dans le premier chapitre, nous présentons l'état de l'art du procédé Smart Cut™ et décrivons les différents défauts résultants de l'implantation ionique d'hydrogène et d'un recuit thermique. Nous décrivons le phénomène de cloquage qui est étroitement lié à la présence de platelets/microfissures en profondeur. Puis nous ferons l'inventaire des méthodes qui permettront peut-être d'améliorer le procédé Smart Cut™. Nous parlerons du dopage du substrat, de la co-implantation et de l'utilisation de couches enterrées.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des procédés et techniques expérimentales utilisés lors de cette thèse. Nous avons utilisés différentes techniques de caractérisation : la microscopie optique ou confocale pour observer les cloques, le SIMS pour obtenir les profils de concentration de l'hydrogène, du bore et du germanium, l'AFM pour mesurer la rugosité après transfert et la MET pour observer les platelets et microfissures.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à la réalisation de SOI très fins à partir de substrats silicium contenant une couche enterrée Si:B ou SiGe. Nous avons tout d'abord réalisé une étude du cloquage afin d'explorer différentes conditions d'implantation et de recuits pour chaque couche de confinement étudiée. Cette étude du cloquage nous a permis d'identifier les conditions de procédé pertinentes pour obtenir la fracture pour chaque type de structure. Nous avons ensuite testé ces conditions en effectuant des essais de transferts et avons étudié le mécanisme de fracture (platelets, nano et microfissures puis fracture) grâce à des analyses SIMS et des observations en MET.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié la redistribution de l'hydrogène après implantation et recuit (par SIMS) ainsi que l'évolution des platelets (par MET) au cours d'un recuit isotherme dans la structure Si/Si:B/Si. Nous étudierons, à l'aide de recuits isotherme et isochrone, la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans la structure Si/Si:B/Si. Pour cela, nous avons réalisé une analyse quantitative précise afin de comptabiliser les platelets et déterminer leur taille et le volume qu'ils occupent. Nous avons ensuite tenté de modéliser la redistribution de l'hydrogène dans la structure étudiée en cours de recuit.

# Chapitre 1 : Smart Cut™ et couches enterrées



## Sommaire

1. Introduction.....	8
2. La technologie Smart-Cut™.....	8
2.1. Le procédé.....	8
2.2. Avantages du procédé.....	10
3. De l'implantation à la fracture.....	10
3.1. Défauts et complexes formés lors de l'implantation.....	10
3.2. Les platelets.....	11
3.3. La théorie de la maturation d'Ostwald.....	12
3.4. Les microfissures.....	14
3.4.1. Sans raidisseur : phénomène de cloquage.....	14
3.4.2. Avec raidisseur.....	15
3.5. Fracture finale et état de la surface après la fracture.....	16
4. Hydrogène et bore.....	18
4.1. Interactions entre atomes H et B.....	18
4.2. Interactions entre atomes d'hydrogène et silicium dopé bore.....	19
4.3. Co-implantation B+H.....	21
4.4. Couche enterrée Si:B.....	21
5. Hydrogène et germanium.....	23
5.1. Couche SiGe sur substrat silicium.....	23
5.2. Couche SiGe dans du germanium.....	27
6. Bilan et objectifs.....	28

## 1. Introduction

Le SOI (« Silicon On Insulator »), ou silicium sur isolant, est fabriqué principalement avec la technologie Smart Cut™. Il est de plus en plus utilisé dans l'industrie [CEL03], mais malgré ces avantages, il se heurte notamment à son coût de revient supérieur au silicium massif. Par ailleurs, avec la diminution de taille des dispositifs microélectronique, les spécifications des plaques SOI sont de plus en plus drastiques. Pour ces raisons, une intense recherche est menée pour proposer des solutions originales pour que cette technologie puisse continuer à répondre à ce double enjeu économique et technique.

Ce chapitre présentera donc cette technologie et ses avantages par rapports aux procédés alternatifs. Nous présenterons ensuite les mécanismes physiques impliqués dans les étapes d'implantation/fracture sur lesquelles nous avons principalement travaillé. Nous détaillerons donc les défauts et complexes formés lors de l'implantation, la formation de platelets et la théorie de croissance par maturation d'Ostwald. Puis la formation des microfissures avec et sans raidisseur ainsi que la fracture et l'état de la surface après fracture du film transféré. Sur ce statut, nous concluons qu'il y a un fort intérêt technologique pour améliorer l'état de surface après fracture et notamment sa rugosité. Pour cela, nous présenterons les différentes voies qui ont été explorées dans la littérature et plus particulièrement celle à laquelle nous nous sommes intéressés, c'est-à-dire à l'utilisation de couches enterrées pour contrôler la localisation de la fracture.

## 2. La technologie Smart-Cut™

### 2.1. Le procédé

La technologie Smart Cut™ a été inventée en 1991 par M. Bruel et a été développée au CEA-Leti [BRU95]. L'implantation d'ions hydrogène dans les métaux a été largement étudiée puisque responsable de la dégradation des parois des réacteurs thermonucléaires [KAM71, DAS74, EVA76, EVA77, EVA78, SAI83]. Ils ont observés, suite à la protonation dans les réacteurs dont les parois sont chaudes, l'apparition de cloques et de zones exfoliées en surface. Le même phénomène se produit dans le silicium suite à l'implantation d'ions H<sup>+</sup> (protons) suivi d'un recuit : un phénomène de cloquage

(« blistering ») [CHU76, LIG76, JOH77, BIS82, TAT91, DAG16]. En effet, lors du recuit, les atomes H se rassemblent en H<sub>2</sub> (platelets) qui forment des poches de gaz qui déforment la surface : ce sont les cloques. Certaines de ces cloques se séparent de la surface au cours du recuit : c'est l'exfoliation. Bruel [BRU95, BRU96] a eu l'idée de coller un raidisseur mécanique sur une plaque préalablement implantée par des ions hydrogène afin d'empêcher la déformation par « cloquage » de la couche supérieure. Ainsi la séparation peut avoir lieu, non plus localement (sur quelques microns au niveau des cloques), mais sur toute la surface du substrat.

La Figure 1 montre les différentes étapes du procédé Smart Cut™. Ce procédé est fondé sur l'association de l'implantation d'ions hydrogène et du collage par adhésion moléculaire pour transférer des couches monocristallines ultrafines d'un substrat donneur à un substrat support.

La première étape consiste à oxyder thermiquement une plaque de silicium. Cette plaque est ensuite implantée avec des ions hydrogène à une énergie choisie en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium à transférer. Ensuite, cette plaque est collée sur une autre plaque de silicium. Cette structure silicium – oxyde – silicium est recuite jusqu'à l'obtention de la fracture du silicium pour former le SOI. Le SOI obtenu subit alors des étapes de finitions afin de diminuer la rugosité du film de silicium transféré et, si besoin, de diminuer son épaisseur.

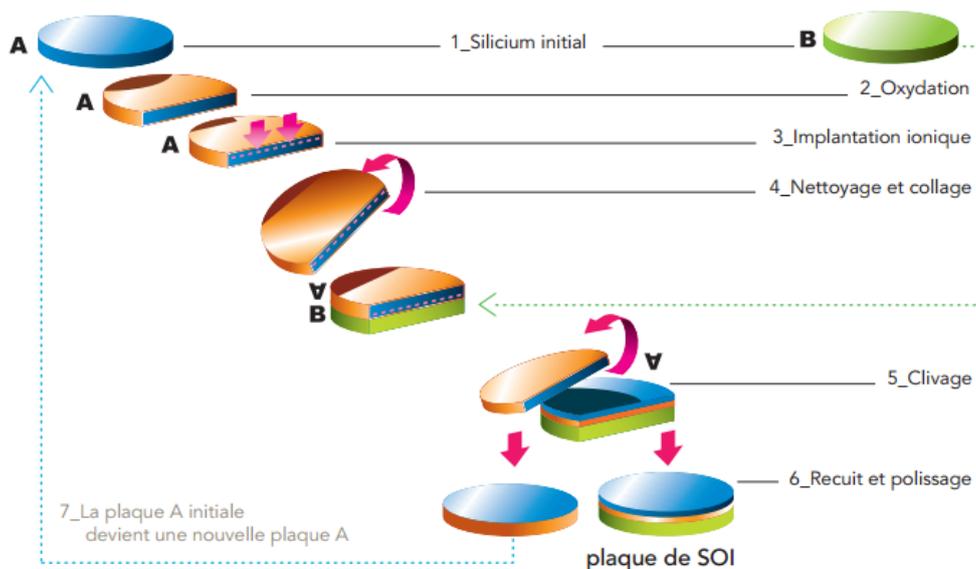


Figure 1: Procédé Smart-Cut™ pour la fabrication de SOI ([www.soitec.com](http://www.soitec.com))

## 2.2. Avantages du procédé

La technologie Smart Cut™ a recours à la technique d'implantation ionique, comme le procédé SIMOX [WAT66, IZU78], et au collage par adhésion moléculaire, comme les procédés de type BSOI [LAS85, SAT95], BESOI [MAS92, IYE93] et ELTRAN [MUM93]. Mais, au niveau industriel, il a largement dépassé ces procédés car, outre un coût de revient compétitif, il permet de transférer des couches de silicium de très haute qualité structurale et d'épaisseur parfaitement contrôlées.

Un autre avantage de ce procédé est sa flexibilité quant aux combinaisons d'épaisseurs des couches de silicium à transférer et d'oxyde. La couche d'oxyde est facilement modulable de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns. L'épaisseur de la couche de silicium à transférer dépend directement de l'énergie d'implantation des ions hydrogène (de quelques dizaines de nanomètres à 2  $\mu\text{m}$ ).

En plus de cette modulation possible des épaisseurs de couches, le procédé présente une parfaite flexibilité quant à l'association d'une couche et d'un substrat de caractéristiques différentes comme par exemple le type ou le niveau de dopage, ou encore la qualité cristalline.

Ce procédé peut être utilisé pour d'autres matériaux que le silicium [MOR12]. Il peut servir à reporter du carbure de silicium (SiC) [DI96], du nitrure de gallium (GaN) [TAU05] ou du germanium (Ge) [DEG04] par exemple.

## 3. De l'implantation à la fracture

L'implantation d'hydrogène et le recuit de silicium implanté s'accompagne de la formation de nombreux défauts, complexes ou étendus résultant de la précipitation des différentes espèces en présence, interstitiels, lacunes et atomes d'hydrogène.

### 3.1. Défauts et complexes formés lors de l'implantation

Lorsqu'un ion H est implanté, différents défauts ponctuels sont produits : des lacunes, notées V et des interstitiels, notés I, dont le nombre est proportionnel à la dose implantée [THO69, NAS96]. Ces défauts étant mobiles à température ambiante, ils

peuvent à priori s'associer, réagir entre eux, se recombinaient puis former des complexes multi-lacunaires ( $V_nH_m$ ) et multi-interstitiels ( $I_nH_m$ ), des complexes  $VH_m$  et  $IH_m$  [PEA92, MYE92, EST95, JON00, HER01].

L'hydrogène réagit facilement avec les centres lacunaires pour former des complexes stables (à température ambiante) du type  $V_nH_m$  et  $VH_m$ . Plusieurs complexes mono-lacunaires ( $VH_1$ ,  $VH_2$ ,  $VH_3$  et  $VH_4$ ) et multi-lacunaires ( $V_2H$ ,  $V_2H_2$ ,  $V_3H$  et  $V_2H_6$ ) ont été détectés [BEC96, WEL97, CHA99, ASP01, PER07, DAI09] (cf. Figure 2), alors qu'un seul complexe avec des interstitiels a été observé, le défaut  $IH_2$  [GHA01]. En effet, les interstitiels ont tendance à former entre eux des clusters et des défauts étendus suivant les plans  $\{113\}$  [CLA03] et sont donc peu disponibles pour former des complexes.

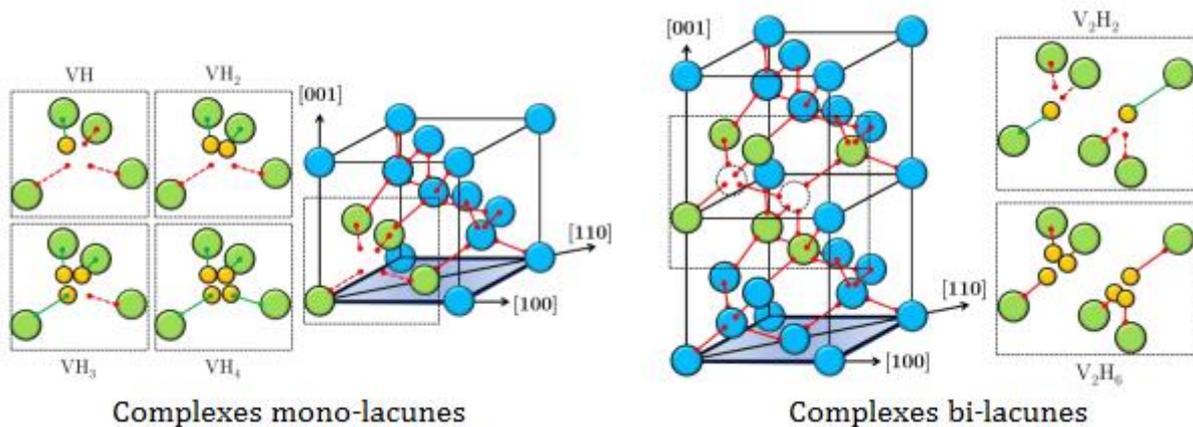


Figure 2: Représentation schématique de plusieurs complexes  $V_nH_m$  dans la maille du silicium [DAR15].

### 3.2. Les platelets

Lors de recuits à basse température (300-400°C) de silicium implanté avec de l'hydrogène, des cavités plates appelées « platelets » se forment. Ces platelets sont constitués de dihydrogène ( $H_2$ ) sous forte pression, bordés de plans passivés Si-H. Ils peuvent se former selon deux familles de plans : les platelets  $\{001\}$  qui sont parallèles à la surface du silicium  $\langle 100 \rangle$  ou les platelets  $\{111\}$  qui sont inclinés vis-à-vis de la surface de l'échantillon. Pour des raisons de symétrie, il existe en tout 7 variants de platelets (3 variants pour la famille  $\{001\}$  et 4 variants pour la famille  $\{111\}$ ) [CHE12].

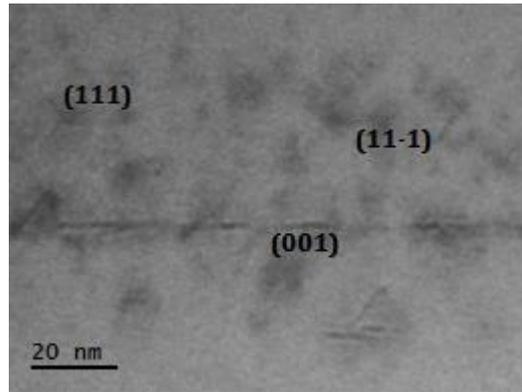


Figure 3: Images MET de platelets observés selon l'axe de zone [1-10] après une implantation d'hydrogène ( $6 \text{ keV}$ ,  $5.10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ) et un recuit ( $250^\circ\text{C}$ -1h) dans un substrat (001).

Les platelets se forment suite à la co-précipitation de lacunes et d'hydrogène amorcée à partir des complexes hydrogénés  $\text{VH}_4$  et/ou  $\text{V}_2\text{H}_6$  [DAI09, GRI00a, PER08, REB99]. La croissance des platelets au cours du recuit s'effectue par des échanges d'hydrogène et de lacunes entre les platelets, selon un mécanisme de type maturation d'Ostwald conservative [GRI00b].

### 3.3. La théorie de la maturation d'Ostwald

On a l'habitude de distinguer trois phases dans la cinétique des solutions métastables en saturation : (i) la phase de nucléation des précipités dans la solution (ii) la phase de croissance et (iii) la phase de maturation ou de croissance compétitive entre les différents précipités. Les deux premières étapes que sont la nucléation et la croissance de défauts furent étudiées dès le début du dix-neuvième siècle. La phase de maturation quant à elle, ne fut étudiée que plus tard à partir d'observations faites par des chimistes étudiant la croissance de particules en milieu saturé. Le principal résultat obtenu au cours de ces observations est que la concentration locale de la solution saturée ne dépend que de la taille des particules dans cette même solution. La première véritable étude a été menée par Ostwald au début du vingtième siècle [OST00]. Il a observé que les défauts les plus gros en taille grossissaient au dépend des plus petits. A l'aide de ces observations, il a modélisé la cinétique de ces défauts à partir des travaux de Thomson réalisés quelques années auparavant en 1871 [THO71] et qui donnaient l'expression de la pression de la vapeur en équilibre avec une gouttelette liquide en fonction de son rayon  $r$ .

A partir de ces éléments théoriques, l'équipe de Claverie a eu l'idée d'appliquer ce formalisme à la description de l'évolution thermique de populations de précipités dans un solide sursaturé. Par exemple, Claverie et al. [CLA95] puis Bonafos et al. [BON95, BON97] ont étudié, par MET, l'évolution de la taille moyenne et de la densité des boucles de dislocations (des précipités de Si dans du Si) après des recuits de durées et de températures variables dans du silicium amorphisé. Ces observations ont montré qu'au cours d'un recuit, la taille des boucles augmente, leur densité diminue et le nombre d'interstitiels piégés dans les boucles demeure constant. Pour expliquer et modéliser cette évolution, Bonafos et al. ont alors utilisé la théorie de la maturation d'Ostwald appliquée au cas particulier des boucles de dislocations. Pour cela, ils ont évalué l'énergie de formation des boucles et montré que l'énergie de formation par interstitiel diminue à mesure que la taille de la boucle s'agrandit. Ainsi, ils expliquent et modélisent la compétition que se livrent les boucles et montre que la force motrice de cette évolution est liée à une minimisation de l'énergie de formation entraînant donc une augmentation de la taille des boucles.

En 2000, Grisolia et al. [GRI00a, GRI00b, GRI00c] ont étudié les aspects cinétiques de la croissance des platelets dans du silicium implanté d'hydrogène après recuit. Après avoir établi une analogie entre platelets et boucles de dislocations, ils ont montré que ces défauts croissent par un mécanisme de maturation d'Ostwald conservatif (cf. Figure 4) et ils ont modélisé cette croissance. En effet, la Figure 4 montre que le diamètre moyen des platelets augmente d'un facteur 2 pendant que la densité diminue d'un facteur 3-4. De plus, le volume occupé par ces platelets reste constant au cours du temps.

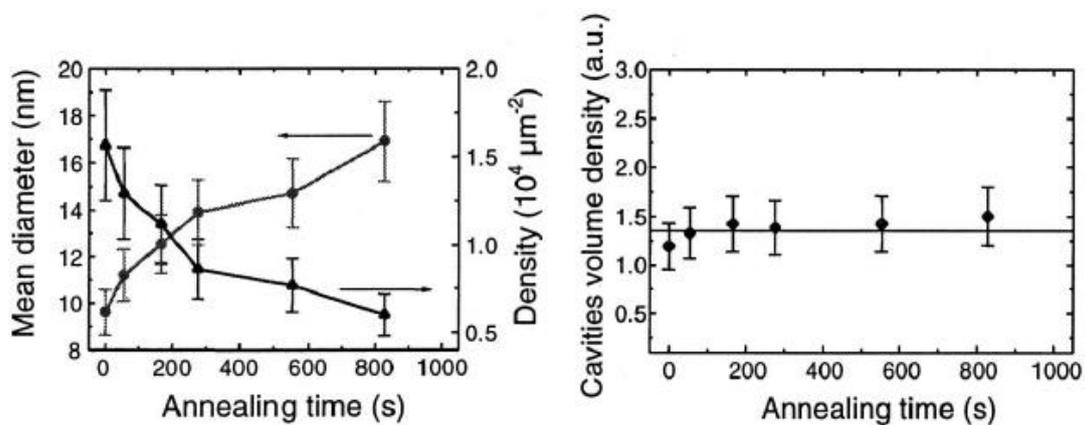


Figure 4: Evolution au cours du temps du diamètre des platelets, de leur densité et du volume qu'ils occupent lors d'un recuit à 450°C [GRI00b].

### 3.4. Les microfissures

Lorsque le budget thermique est augmenté, il a été observé, par microscopie électronique in-situ, que dans les zones où les platelets sont en forte densité, ils peuvent coalescer mécaniquement ce qui conduit à la formation de « nanofissures » puis de microfissures [DAI09].

#### 3.4.1. Sans raidisseur : phénomène de cloquage

Le phénomène de cloquage est étroitement lié à la présence de platelets/microfissures en profondeur. En effet, en l'absence de raidisseur, lorsqu'elles atteignent une taille critique, les microfissures déforment élastiquement le film de silicium qui les surmonte et des cloques se forment à la surface du substrat. C'est pour cela que le procédé Smart Cut™ utilise un raidisseur ( $\text{SiO}_2$ ) afin d'éviter cette déformation et que les fissures se propagent alors parallèlement à la surface, amenant ainsi à la fracture du silicium.

Ce phénomène de cloquage dans le silicium (cf. Figure 5) a été largement étudié [CHU76, LIG76, JOH77, BIS82, TAT91, POU96, LAG00, PER07, DAI09, DAG16]. Une review sur le sujet [TER07] a d'ailleurs été écrite.

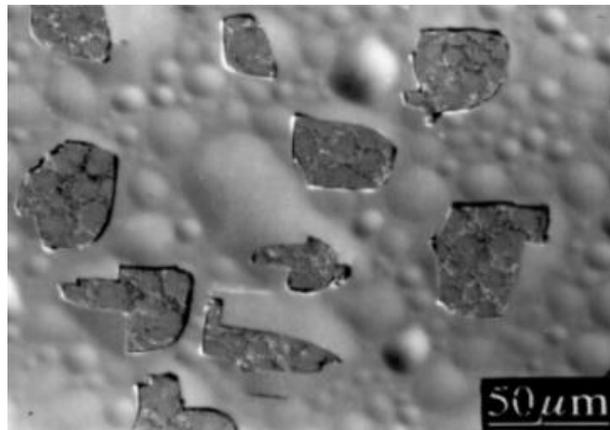


Figure 5: Image MEB des cloques (extraite de Ligeon et al. [LIG76]).

Poumeyrol [POU96] puis Lagahe [LAG00] ont étudié la croissance thermique du diamètre des cloques dans le silicium. Poumeyrol rapporte que l'augmentation de la taille des cloques s'accompagne d'une diminution de leur densité, et que parallèlement, la surface totale recouverte par les cloques augmente pendant le recuit. Ce dernier constat suggère que le mode de croissance des cloques n'est pas conservatif. Lagahe a observé au microscope optique l'évolution des cloques sur la surface d'un échantillon

(même zone d'observation) recuit de façon isotherme à 450°C pour des temps de recuit différents (temps cumulés). Elle n'a pas observé de dissolution des petites cloques au profit des plus grosses, comme attendu d'une croissance par maturation d'Ostwald, ni de migration des cloques les unes vers les autres. Elle en a conclu que les cloques croissent par coalescence mécanique. Ces résultats ont ensuite été repris par Aspar et al. [ASP01] qui discutent de cette coalescence des cloques à la surface de l'échantillon et de la maturation d'Ostwald des cavités en profondeur (zone de défauts suite à l'implantation). Ils suggèrent que l'interaction entre les microfissures est à l'origine du cloquage et de l'exfoliation de la surface. Enfin, Daix [DAI09] a observé la croissance des cloques obtenues par co-implantation hélium-hydrogène en microscopie optique. Il a mis en évidence la disparition des petites cloques au profit des plus grandes en cours de recuit et établi un critère de « proximité » déclenchant la coalescence mécanique entre cloques et microfissures.

#### 3.4.2. Avec raidisseur

Lorsqu'un raidisseur est solidarisé à la plaque implantée, il empêche la déformation du film implanté dans la direction perpendiculaire à la surface et les fissures vont croître latéralement dans le substrat (cf. Figure 6). La formation et l'évolution de ces fissures ont été étudiées dans plusieurs travaux [REB08, PER08, DAI09, PEN10, PEN13].

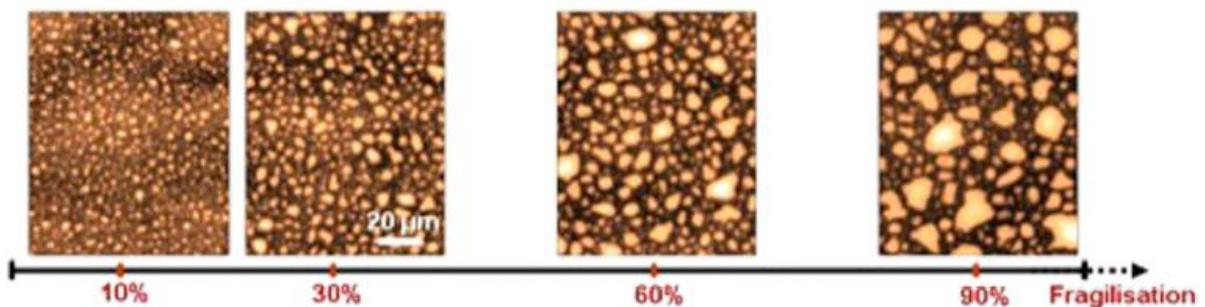


Figure 6: Croissance de fissures enterrées formées dans un substrat de silicium implanté par hydrogène puis collé à un second substrat transparent. Cette évolution est observée par microscopie optique en fonction du degré de fragilisation du substrat [PEN13].

Personic et al. [PER07, PER08] ont observé par interférométrie optique les microfissures dans du silicium implanté en hydrogène et recuit. Ils ont montré que, en cours de recuit, les microfissures croissent selon un mécanisme de type maturation d'Ostwald, du moins en début de recuit thermique. Cependant, par la suite, certaines microfissures (celles de grandes tailles et qui sont à proximités d'autres microfissures)

interagissent et coalescent. Ce phénomène devient prépondérant en fin de recuit et semble être responsable de la fracture du matériau. Penot et al. [PEN13], à partir de nouvelles observations par microscopie optique in situ, concluent eux que la croissance des microfissures est liée uniquement à des phénomènes de coalescence.

### 3.5. Fracture finale et état de la surface après la fracture

L'étape de fracture mène à la séparation de la structure au niveau de la zone implantée.

Lorsque les microfissures ont atteint une certaine taille, on observe le déclenchement d'une onde de fracture qui se propage dans le matériau à des vitesses de l'ordre de plusieurs kilomètres par seconde et permet la coalescence presque simultanée de toutes les fissures qui sont présentes dans le substrat [PEN10].

La fracture est un phénomène « catastrophique », c'est-à-dire qu'une fois que le phénomène a démarré, il se propage sur toute la surface de l'échantillon et conduit donc à la séparation du SOI et du « donneur ».

L'observation macroscopique de ces plaques après fracture révèle généralement une surface lisse et polie. Néanmoins, l'examen microscopique (profilomètre optique, AFM) de ces différentes surfaces révèle un aspect bien différent comme le montre la Figure 7 ci-dessous. Sur ces images, nous pouvons voir ce que nous appelons les « marbrures », c'est-à-dire les contours des microfissures au moment où la fracture s'est propagée dans l'échantillon. Celles-ci sont présentes sous la forme de « creux » sur le SOI et de « bosses » sur le « donneur » et sont parfaitement emboîtables l'un sur l'autre. Cette caractéristique traduit la tendance du front de fracture à être dévié entre les microfissures du côté du SOI [LAG00]. En effet, la rigidité de cette couche est amoindrie à la fois par la présence de l'oxyde enterré (module d'Young plus faible que celui du silicium) et par l'endommagement plus important causé par l'asymétrie du profil d'implantation.

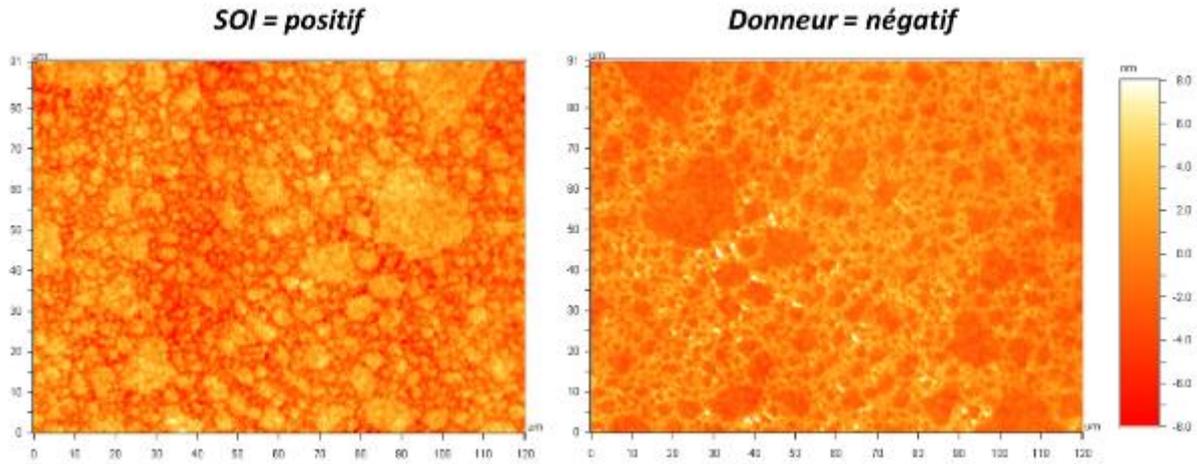


Figure 7: Faciès de rupture d'un positif (à gauche) et négatif (à droite) par profilométrie optique pour une implantation hydrogène [PEN10].

Si on s'intéresse à la rugosité après fracture des échantillons à l'échelle micrométrique, deux contributions principales sont répertoriées :

- Celle des marbrures que nous venons de décrire : elle dépend par conséquent de la taille des microfissures juste avant l'étape de fracture. Pour une implantation typique en hydrogène seul ( $5,75 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ , 37 keV, BOX 145 nm), les microfissures avant fracture thermique mesurent entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ .
- Celle de la rugosité fine, provenant de variations typiquement inférieures à 5  $\mu\text{m}$  pour une implantation standard en hydrogène. Celle-ci correspond à la rugosité des fonds de microfissures, c'est-à-dire aux endroits où ont eu lieu les coalescences multiples de plus petites microcavités. Cette rugosité s'explique par le chemin de fissure assez complexe emprunté lors de la coalescence des microfissures comme on peut le voir sur l'image de MET sur la Figure 8a. Du fait de la largeur de la zone endommagée (environ 200 nm dans le cas standard), les platelets et donc les microfissures qui en résultent peuvent se développer à différents niveaux ce qui se traduit par de la rugosité sur le SOI après fracture comme le montre l'image Figure 8b.

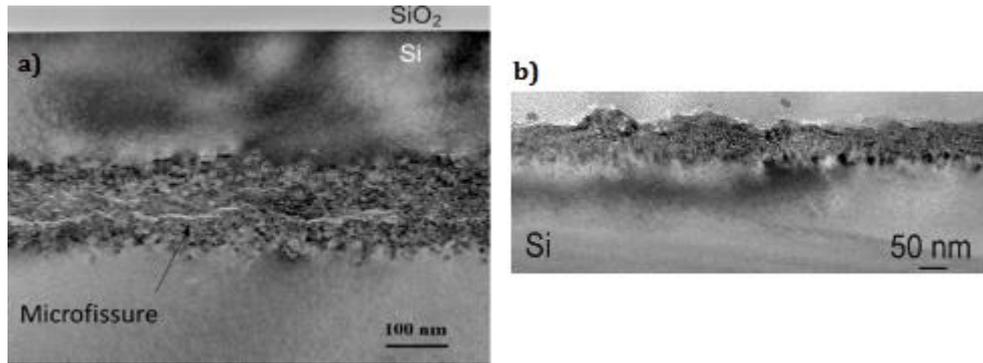


Figure 8: Images MET en "section transverse" de: a) la zone implantée, après un recuit à 500°C, correspondant à environ 70-80% du budget thermique de fracture, b) la surface du silicium après fracture [PER07].

Chabal et al. [CHA99] et Lagahé [LAG00] ont montré par mesures que ces différentes contributions conduisent à des niveaux de rugosité typiquement situés entre 5-10 nm RMS (pour le procédé Smart Cut™ de référence, c'est-à-dire réalisé par implantation d'hydrogène seul).

Après fracture, il est donc impératif de réaliser des traitements de finitions qui ont pour double objectif d'éliminer la zone endommagée et de gommer cette rugosité. Pour limiter le coût et la complexité technique de ces traitements, il serait très favorable d'identifier des voies technologiques permettant d'améliorer l'état de surface des SOI à l'état après fracture. Nous allons détailler les principales solutions qui ont été envisagées depuis l'invention de la technologie Smart Cut™.

## 4. Hydrogène et bore

### 4.1. Interactions entre atomes H et B

Dans le silicium, le bore et l'hydrogène forment des complexes et ce même à température ambiante. Le complexe B-H est l'une des formes les plus stables de l'hydrogène à température ambiante dans du silicium de type p hydrogéné [CHA89]. Le complexe B-H n'est pas thermiquement stable et se dissocie généralement à 150°C. L'énergie de dissociation (ou énergie de liaison) du complexe B-H (0,7 eV) est plus faible que celle du Si-H (3,03 eV) [VAN89, VAN94, TUT99]. De ce fait, la formation du complexe B-H à température ambiante suivit de sa dissociation thermique peut permettre la formation de complexes Si-H ou H<sub>2</sub> (4,48 eV), ce qui permet le cloquage ou la fracture.

En général, la liaison Si-H est affaiblie par la proximité du bore, qui rend plus facile la libération de H des complexes Si-H [EST89, NOY97].

#### 4.2. Interactions entre atomes d'hydrogène et silicium dopé bore

Expérimentalement, il est connu depuis longtemps que l'hydrogène semble « attiré » par le bore dans le silicium dopé p et que finalement, il se fait piéger par celui-ci formant vraisemblablement des complexes B-H [SEA90]. Seager et al. suggèrent que ces complexes B-H sont eux-mêmes capables de piéger d'autres atomes d'hydrogène. Les études théoriques de Borenstein et al. montrent que le bore peut piéger jusqu'à 12 atomes d'hydrogène [BOR93].

Chang et al. ont montré que, théoriquement, aux températures intermédiaires qui nous intéressent, la diffusivité de l'hydrogène dans le silicium de type p est plus faible que dans le silicium de type n [CHA89].

Herrero et al. [HER90] ont montré expérimentalement (mesure de désactivation de bore) que la diffusivité à 150°C de l'hydrogène diminue lorsque le niveau de dopage augmente.

Antonova et al. [ANT99] ont montré que plus le dopage au bore est important plus la densité des cloques observées est grande.

Lagahe [LAG00] a montré que, la cinétique de fracture est beaucoup plus rapide pour une forte concentration de bore, que pour un dopage faible. Par exemple, à une température de 350°C (cf. Figure 9), le temps de fracture passe de plusieurs dizaines d'heures pour un dopage faible (de l'ordre de  $5.10^{14}$  B/cm<sup>2</sup>) à quelques minutes pour un dopage fort (de l'ordre de  $1.10^{19}$  B/cm<sup>2</sup>).

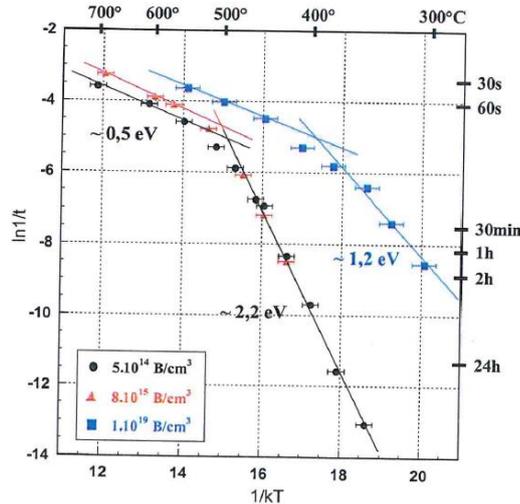


Figure 9: Effet du niveau de dopage bore du substrat sur la cinétique de fracture [LAG00].

Les études précédentes semblent mettre en évidence le rôle prépondérant des interactions « chimiques » entre atomes de B et atomes de H dans le comportement de l'hydrogène en présence de bore. Pourtant, d'autres travaux « troublent » quelque peu cette vision.

Par exemple, Henttinen et al. [HEN02] ont montré qu'en « contre dopant » une plaque de silicium initialement dopé au bore (dopage p,  $10^{19} \text{ at/cm}^3$ ) avec de l'arsenic (dopage n,  $10^{19} \text{ at/cm}^3$ ), le cloquage et l'exfoliation de la surface se déroulent de la même façon que dans du silicium non dopé ou dopé seulement à l'arsenic. Ils en concluent que le comportement de l'hydrogène en présence de bore ne résulte peut être pas d'interactions atomiques (chimiques) mais électrostatiques.

Dans le même registre, Marwick et al., ont montré que les ions  $\text{H}^+$  peuvent être « attirés » par une couche dopée p par du Ga (et non du bore !) et ce même après que la concentration d'hydrogène soit supérieure à celle de l'accepteur [MAR91].

Enfin, P. Chen et al. [CHE05] et L. Wang et al. [WAN01] ont utilisé l'hydrogénation plasma pour introduire l'hydrogène (à la place de l'implantation ionique) dans des substrats de silicium préalablement dopé par implantation de bore. Ils ont montré que cette technique permet aussi d'obtenir des cloques à la surface de l'échantillon. Dans la première étude, [WAN01] les cloques sont apparues après un recuit de  $400^\circ\text{C}$ -2h, alors que dans la seconde [CHE05] les cloques ont été observées directement après hydrogénation à  $350^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

### 4.3. Co-implantation B+H

Q. Y. Tong et al. [TON98, TON00] ont montré que, lorsque B et H sont successivement implantés, le temps requis pour obtenir des cloques durant un recuit est plus court que lorsque l'hydrogène est implanté seul. Ils montrent aussi que pour une dose de  $1.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> ils observent des cloques suite à une co-implantation B+H ( $5.10^{14}$  B<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) et un recuit à 300°C (cf. Figure 10) alors que pour une implantation de H seul aucune cloque n'est observé à cette dose là et ce, peu importe la température de recuit (250-700°C).

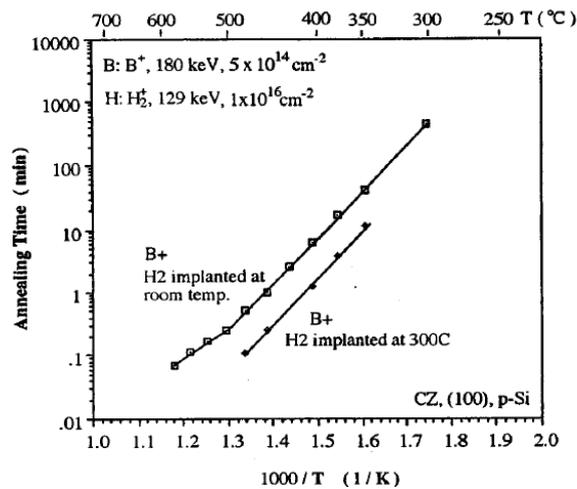


Figure 10: Temps pour obtenir le cloquage en fonction de la température de recuit pour les échantillons de silicium co-implanté B+H à température ambiante ou à 300°C [TON00].

Ma et al. [MA06] ont montré que l'implantation successive de B et H permet d'abaisser la température de recuit nécessaire au transfert de film de silicium. Ils montrent qu'une température de 250-300°C (400-600°C dans le procédé Smart Cut™ conventionnel) permet de réaliser le transfert après une implantation de B à une dose de  $1.10^{14}$  B<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> et d'hydrogène à une dose de  $5.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. De plus, la rugosité de film (500 nm d'épaisseur) après transfert est d'environ 2 nm RMS, ce qui est bien plus faible que celle obtenue par implantation d'hydrogène seule (5-10 nm [CHA99]).

### 4.4. Couche enterrée Si:B

Kilanov et al. [KIL03] ont été les premiers à étudier l'effet d'une couche enterrée dopée bore (Si:B) sur le développement thermique des microcavités après implantation d'hydrogène. Dans leur expérience, l'échantillon est un substrat de type p sur lequel une fine couche (1 à 2 monocouches, c'est-à-dire 0,2 à 0,4 nm) de silicium dopée au bore est

épitaxiée. La concentration dans cette monocouche est énorme puisqu'ils parlent d'une dose de  $6.10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>, soit, calculé par nos soins, une concentration volumique locale de l'ordre de  $1,5$  à  $3.10^{22}$  at/cm<sup>3</sup>. Enfin, une couche de silicium de 500 nm recouvre la structure. Cette structure a été implantée avec de l'hydrogène à 100 keV et  $2,5.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> (Rp= 527 nm) puis recuite à 200°C pendant 2 h. Suite à cette expérience, ils ont observé que :

- Les microfissures se sont formées à la profondeur de la couche enterrée Si:B.
- La rugosité du film exfolié obtenue avec la couche Si:B est réduite d'un facteur 2 par rapport à ce qui est observé dans du silicium pur.
- Les orientations des platelets observés par MET après recuits sont les mêmes dans l'échantillon qui contient la couche Si:B que dans l'échantillon de silicium pur ( $\{100\}$  et  $\{111\}$  dans les deux cas). Cependant, la présence de la couche Si:B diminue le temps nécessaire à l'apparition des cloques et augmente la densité de cloques.

Ils ont démontré que l'utilisation d'une couche fine dopée bore permet de diminuer la dose d'implantation d'ions H nécessaires à l'obtention des cloques.

Shao et al. [SHA06] ont étudié l'hydrogénation plasma de silicium contenant des couches de silicium dopées bore (Si:B) de 3 et 130 nm d'épaisseur et centrées à une profondeur de 200 nm. Ni platelets ni microfissures ne sont observées dans la couche épaisse dopée bore (130 nm). Lorsque l'épaisseur de la couche Si:B est de 3 nm, des platelets  $\{100\}$ , c'est-à-dire parallèles à la surface du substrat sont observés. Dans ces conditions, la fracture est confinée le long de l'interface entre le silicium et la couche Si:B (Figure 11).

Ils ont donc montré que la formation de platelets lors de l'hydrogénation est très sensible à l'épaisseur de la couche Si:B. De plus, ils ont montré que le Si top conservait une bonne qualité cristalline après hydrogénation contrairement à l'implantation ionique.

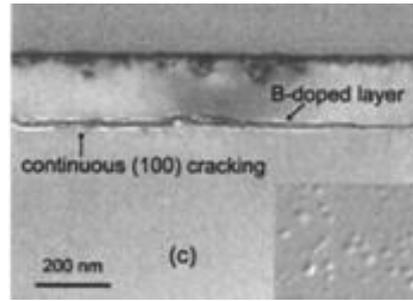


Figure 11: Image MET après hydrogénation plasma d'un substrat silicium contenant une couche fine de 3 nm de Si:B [SHA06].

La couche dopée étant fine (3 nm), elle n'est pas visible en MET. Nous n'expliquons donc pas comment ces auteurs peuvent affirmer que la fracture est confinée à l'interface entre Si et Si:B.

## 5. Hydrogène et germanium

### 5.1. Couche SiGe sur substrat silicium

Singh et al. [SIN05] ont étudié la formation de cloques à la surface d'un substrat de silicium sur lequel est épitaxiée une couche relaxée de  $\text{Si}_{0,78}\text{Ge}_{0,22}$  de 2  $\mu\text{m}$  implanté à 240 keV à une dose de  $5 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ . Ils ont observé un cloquage important ainsi qu'un début d'exfoliation de la surface (détachement de la partie supérieure de la couche) de l'échantillon après un recuit de 10 minutes à 500°C (cf. Figure 12). Les cloques mesurent de 7 à 25  $\mu\text{m}$  de diamètre. De plus, les cloques apparaissent à partir d'un temps de recuit de 5 minutes et 30 secondes à 500°C.

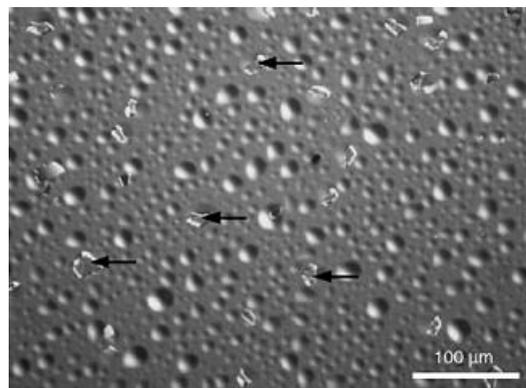


Figure 12: Image de microscope optique de la surface d'un échantillon de silicium sur lequel est épitaxiée une couche relaxée de 2  $\mu\text{m}$  de  $\text{Si}_{0,78}\text{Ge}_{0,22}$  implanté à 240 keV à une dose de  $5 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  puis recuit à 500°C pendant 10 minutes. Les flèches montrent quelques cloques exfoliées [SIN05].

Ils ont observé par MET (cf. Figure 13) que des microfissures se sont formées au milieu de la couche SiGe (1,06  $\mu\text{m}$ ). De plus, cette profondeur correspond à la profondeur à laquelle les cloques sont exfoliées (1,04  $\mu\text{m}$ ) et à la position du « pic » de concentration de l'hydrogène implanté.

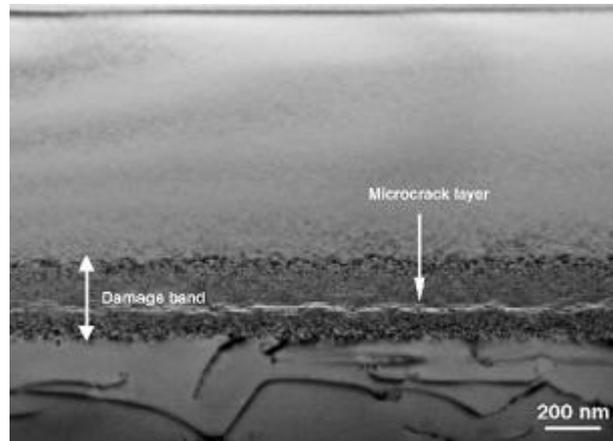


Figure 13: Image MET en section transverse de la couche  $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$  implanté à 240 keV à une dose de  $5.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  et recuit à 500°C pendant 5 minutes [SIN05].

Quelques années plus tard, ils ont refait les mêmes expériences mais avec une couche plus riche en germanium ( $\text{Si}_{0.70}\text{Ge}_{0.30}$ ) [SIN11]. Ils ont montré que les platelets et microfissures se forment à une profondeur plus faible que lors de la première étude. Cette observation était attendue car le germanium a un pouvoir d'arrêt plus élevé que le silicium. La concentration en germanium ayant été augmentée, les ions hydrogène se sont donc implantés moins en profondeur que lors de la première étude. De plus, ils ont observés des cloques de diamètre plus important (8-55 $\mu\text{m}$ ) que lors de l'étude précédente pour des mêmes conditions d'implantation et de recuit.

Shao et al. [SHA05] ont étudié l'effet de l'hydrogénation plasma (250-300°C pendant 1h puis 300-350°C pendant 2h) sur une structure Si/ $\text{Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}$ /Si. Ils ont montré que l'hydrogène forme des platelets puis des microfissures dans la couche fine SiGe de 5 nm (cf. Figure 14). Ils en ont conclu que cette technique permet de localiser la fracture en épitaxiant une couche contrainte SiGe à la profondeur désirée.

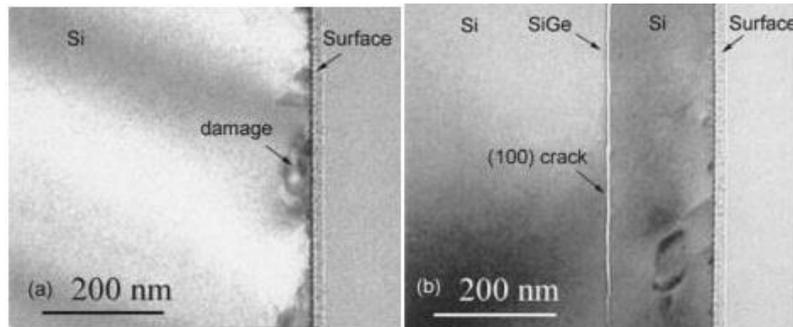


Figure 14: Images MET pour a) un échantillon de silicium massif, b) un échantillon de silicium contenant une fine couche SiGe [SHA05].

Ils ont ensuite étudié l'effet de la concentration en germanium de la couche enterrée SiGe sur le piégeage de l'hydrogène [SHA08a]. Ils ont observé (Figure 15) quelques platelets et des microfissures orientées le long de la couche SiGe dans une couche contenant 5% de germanium. Dans les couches contenant 10 et 20% de germanium, une fissure continue est observée mais une fissure plus lisse est obtenue pour la concentration de 20%. De plus, l'endommagement du Si top diminue lorsque la concentration en germanium augmente. Ils en ont conclu que la couche SiGe qui contient 20% de germanium permet de piéger plus d'hydrogène et que la contrainte dans cette couche SiGe permet d'obtenir une fissure bien lisse et continue.

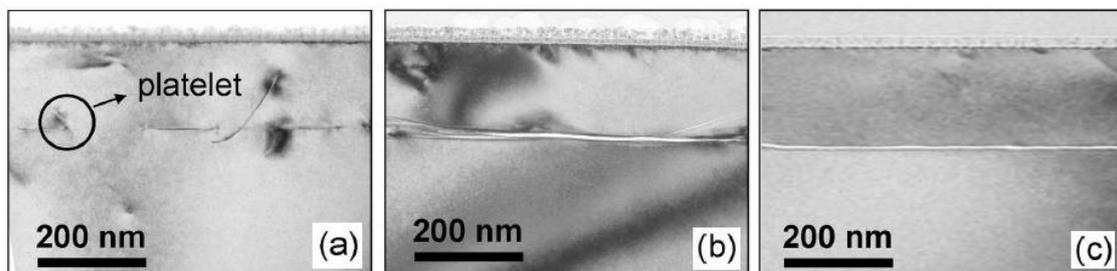


Figure 15: Images MET obtenues après hydrogénation plasma sur des échantillons contenant une couche enterrée de a)  $Si_{0,95}Ge_{0,05}$ , b)  $Si_{0,90}Ge_{0,10}$  et c)  $Si_{0,80}Ge_{0,20}$  [SHA08a].

Ils ont ensuite, montré que la fracture peut être aussi réalisée après implantation d'ions hydrogène à 300°C dans du silicium contenant une couche de  $Si_{0,80}Ge_{0,20}$  de 5 nm (à 200 nm de profondeur) [SHA08b]. La Figure 16 montre que pour une énergie de 7 keV ( $R_p = 73$  nm), une fissure continue est visible dans la couche SiGe alors que pour une énergie de 33 keV ( $R_p = 342$  nm) aucune fissure n'est observée. Ils en ont conclu que l'obtention de la fracture dépend des positions respectives du profil de concentration d'hydrogène et de la couche. La fracture serait possible que si le pic de

concentration de l'hydrogène implanté est proche de la couche SiGe. Pourtant, ils ont montré que l'hydrogénation permet d'obtenir des fissures au niveau de la couche SiGe...

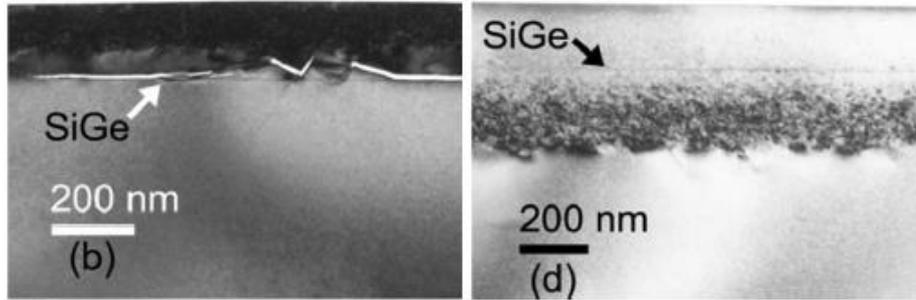


Figure 16: Images MET pour deux échantillons contenant une couche SiGe de 5 nm implantés à chaud (300°C) à  $5.10^{16}$   $H^+/cm^2$  et à une énergie de b) 7 keV, d) 33 keV [SHA08b].

Okba et al. [OKB10] ont étudié la cinétique de la formation des platelets lors de l'hydrogénation plasma du silicium contenant une couche contrainte de  $Si_{0,80}Ge_{0,20}$  de 5 nm d'épaisseur. Pour cela, ils ont réalisé des hydrogénations plasma de différentes durées : 0.5h, 1h, 1.5h et 2h, qu'ils ont ensuite caractérisées par MET (Figure 17).

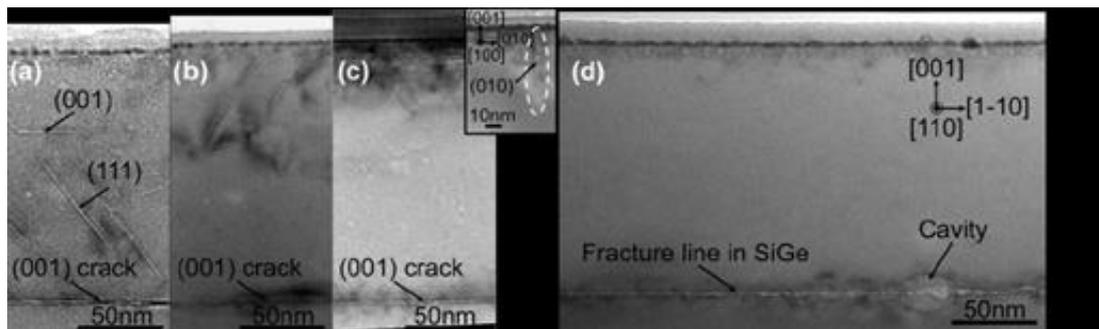


Figure 17: Images MET en section transverse (110) des hétérostructures Si/SiGe/Si après hydrogénation plasma de (a) 0,5h, (b) 1h, (c) 1,5h et (d) 2h. L'encadré de l'image (c) montre une section transverse (100) avec un platelet orienté en (010) [OKB10].

Pour des hydrogénations plasma jusqu'à 1h30 (Figure 17 (a)-(c)), des platelets orientés {111} et {001} et, en plus faible concentration, des platelets orientés {010} sont observés dans la couche supérieure de silicium (Si top). Après 2h d'hydrogénation plasma (Figure 17 (d)), aucun défaut n'est observé dans le Si top excepté dans la zone très proche de la surface (quelques nanomètres de la surface). Tous les échantillons présentent des microfissures parallèles à la surface et à l'intérieur de la couche contrainte SiGe. Par contre l'échantillon ayant subi une hydrogénation de 2h présente une ligne de fracture (due à la croissance et/ou à la coalescence des microfissures) dans la couche SiGe. Lors de l'hydrogénation plasma, la couche SiGe « absorbe » les platelets situés dans la Si top et les atomes d'hydrogène et lacunes sont en continu diffusés depuis la surface. D'après

ces auteurs, la couche SiGe commence par capturer les lacunes créés par l'hydrogénation et/ou émis par les platelets situés dans la couche supérieure puis piège l'hydrogène.

En résumé, l'hydrogénation plasma du silicium contenant une couche contrainte peut être utilisée pour localiser la fracture tout en préservant une bonne qualité cristalline du Si top, ce qui confirme les observations de Shao et al. [SHA08a et SHA08b].

Récemment, Chang et al. [CHA16] ont eu l'idée de coupler les effets du bore et du germanium pour piéger l'hydrogène. Ils ont donc utilisé une couche de SiGe dopée bore de 7 nm d'épaisseur dans une structure Si/Si<sub>0.70</sub>Ge<sub>0.30</sub>/Si/Si<sub>0.70</sub>Ge<sub>0.30</sub> dopée B/Si. Après implantation d'hydrogène ( $3.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, 12 keV) et recuit, des microfissures ont été observées à la profondeur de la couche de SiGe dopée bore (couche piègeante). Ils ont ainsi montré que l'utilisation d'une couche SiGe dopée bore permet de diminuer la dose d'hydrogène ( $3.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) nécessaire au transfert de la couche (par rapport au procédé Smart Cut™) en piégeant l'hydrogène dans cette couche.

Cependant, cette dose est plus forte que celle nécessaire au transfert en utilisant une couche de Si:B ( $2,5.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) [KIL03].

## 5.2. Couche SiGe dans du germanium

Pitera et al. [PIT05] ont étudié l'effet d'une couche contrainte de SiGe (60% de germanium, 6 nm d'épaisseur) dans du germanium relaxé sur la nucléation des platelets. Cette structure a été implantée à 100 keV avec une dose de  $6,2.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> puis recuite pendant 1h à des températures entre 200 et 300°C. Après recuit à 200°C, l'analyse SIMS montre une forte accumulation d'hydrogène dans la couche SiGe. À une température de 300°C, des microfissures se forment le long de cette couche piègeante (cf. Figure 18). Ils en ont conclu que la couche contrainte de SiGe sert de site préférentiel pour la nucléation des platelets et qu'elle favorise la formation des platelets parallèles à la surface du substrat.

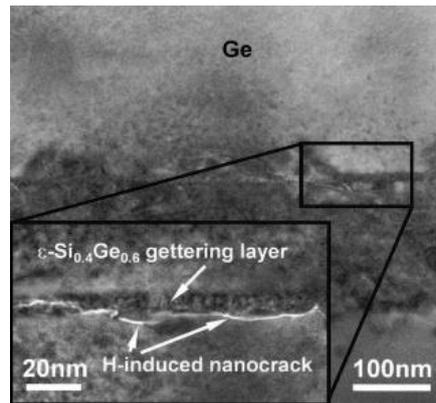


Figure 18: Image en section transverse de MET de l'échantillon recuit à 300°C pendant 1h [PIT05].

Nous remarquons qu'ils obtiennent le même résultat avec une couche de SiGe dans du germanium que les études précédentes avec une couche de SiGe dans le silicium. Pourtant, dans le cas du germanium, la couche est en compression alors qu'elle est en tension dans le silicium. Il est donc étonnant d'observer la formation des platelets et microfissures aux mêmes endroits (à la profondeur de la couche SiGe) et avec plus ou moins les mêmes caractéristiques.

## 6. Bilan et objectifs

Le procédé de fabrication Smart Cut™ est aujourd'hui bien maîtrisé mais il peut être amélioré. La structure SOI est obtenue par fracturation du Si implanté à la profondeur où l'hydrogène précipite en cours de recuit. Cette profondeur peut être ajustée via l'énergie d'implantation mais la distribution en profondeur de l'hydrogène implanté induit des variations d'épaisseur de la couche fracturée.

De nouvelles applications technologiques nécessitent d'avoir des couches de silicium ultrafines, de l'ordre de 10 nm d'épaisseur et de très faible rugosité [CAU12]. Le challenge est donc de localiser précisément la précipitation de l'hydrogène dans un plan parallèle à la surface de la plaque. Afin d'améliorer la rugosité après transfert et donc le coût de finition du SOI, il faudrait réussir à localiser la précipitation de l'hydrogène dans une fine zone (de l'ordre de 5 nm). La solution que nous envisageons consiste à « diriger » cette précipitation par l'insertion dans la structure d'un plan contenant des pièges à hydrogène.

D'après les études antérieures rappelées dans ce chapitre, les couches enterrées de Si:B et de SiGe piègent l'hydrogène. Il a été montré que ces deux couches favorisent la formation de platelets, parallèles à la surface, puis de microfissures à la profondeur de la couche enterrée. La fracture des couches peut être généralement obtenue après implantation de doses typiquement 2 fois plus faibles que dans le procédé Smart Cut™ classique. Les explications données de ce phénomène sont sujettes à caution. Si la contrainte en tension dans le plan est invoquée dans le cas de la structure Si/SiGe/Si, nous comprenons alors mal pourquoi les structures Ge/SiGe/Ge donnent les mêmes résultats. De même, l'effet du bore, chimique ou électrostatique, n'est pas élucidé.

De plus, les caractérisations effectuées nous semblent incomplètes, il n'y a pas eu d'étude de la redistribution de l'hydrogène après implantation et recuit ou même après hydrogénation. Or, cette information pourrait nous permettre de mettre en évidence et de comprendre les mécanismes du piégeage de l'hydrogène dans ces couches enterrées.

Ces deux couches enterrées (Si:B, SiGe) semblent néanmoins offrir des pistes prometteuses mais non optimisées. Nous allons donc étudier en détail l'effet de l'utilisation de couches enterrées (Si:B et SiGe) sur la formation de platelets, de microfissures ou de cloques, mais aussi la redistribution de l'hydrogène, afin de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le phénomène de fracture et tenter d'optimiser leur utilisation pour la fabrication de SOI.



## Chapitre 2 : Procédés et techniques expérimentales



## Sommaire

1. Introduction.....	34
2. Fabrication des échantillons.....	34
2.1. Epitaxie .....	34
2.2. Oxydation thermique.....	36
2.3. Implantation ionique.....	36
2.3.1. Principe général.....	36
2.3.2. Technologie de l'implantation ionique .....	37
2.4. Collage direct hydrophile.....	39
2.4.1. Principes physiques .....	39
2.4.2. Technologie du collage direct hydrophile .....	40
2.5. Découpe .....	41
2.6. Recuits.....	41
3. Caractérisation des échantillons.....	41
3.1. Spectrométrie de Masse par Ions Secondaires.....	41
3.2. Microscopie Confocale .....	42
3.3. Microscopie Electronique en Transmission .....	44
3.3.1. Préparation des échantillons.....	44
3.3.2. Observation des échantillons .....	45
3.4. Microscope à Force Atomique.....	46

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour fabriquer puis caractériser les échantillons étudiés dans cette thèse.

## 2. Fabrication des échantillons

### 2.1. Epitaxie

Les échantillons que nous avons utilisés comme « donneurs » pour la technologie Smart Cut™ sont composés d'un substrat silicium de type p sur lequel est épitaxié un buffer de (typiquement) 200 nm de silicium intrinsèque puis une couche de 5 nm de Si:B ou de SiGe puis une couche de silicium de 100 nm. La structure est présentée en Figure 1.

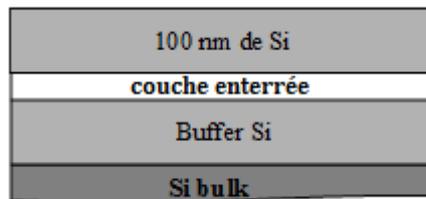


Figure 1: Structure utilisée pour nos études.

Les couches ont été réalisées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui est une technique permettant de déposer des couches minces de diverses natures sur un substrat. Son principe est basé sur la décomposition d'un ou plusieurs précurseurs gazeux qui contiennent l'élément que l'on souhaite déposer [SIV95]. La décomposition des molécules permettant l'incorporation des atomes dans la couche a lieu par apport d'énergie. Cette énergie est généralement apportée en chauffant le substrat. De nombreuses variantes de ce type de procédé existent qui se différencient, par exemple, par les conditions de pression ou la présence d'un plasma ou non.

Dans notre cas, pour réaliser nos différentes couches, la technique d'épitaxie par RPCVD (Reduce Pressure Chemical Vapor Deposition) a été utilisée. Dans un réacteur RPCVD (cf. Figure 2), la pression typique dans l'enceinte est de l'ordre de la dizaine de Torr.

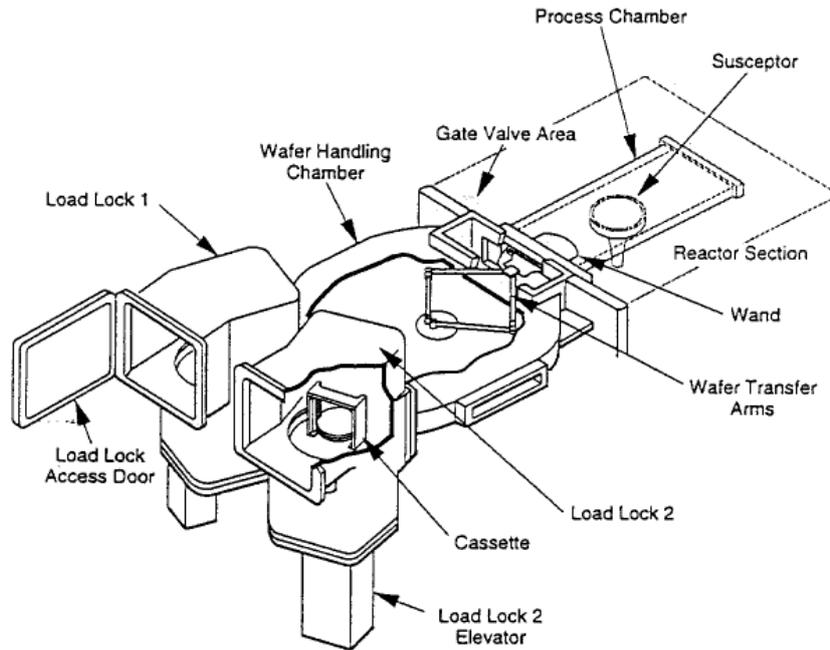


Figure 2: Schéma du réacteur RPCVD Epsilon 3200 utilisé au CEA-LETI.

Le silane ( $\text{SiH}_4$ ), diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) et germane ( $\text{GeH}_4$ ) sont utilisés comme précurseurs pour, respectivement, le silicium, le bore et le germanium. L'épitaxie se réalise dans la gamme de températures  $600^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ , par décomposition de ces espèces gazeuses entraînées par un gaz vecteur (ici, de l'hydrogène).

Les profils de concentration de B et Ge sont présentés en Figure 3. Ils montrent que les couches enterrées de Si:B et SiGe sont à environ 100 nm de profondeur (pic de B et de Ge), comme attendu. De plus, l'épaisseur de ces couches semble proche des 5 nm visés initialement (largeur à mi-hauteur du pic = 6 nm). La concentration de bore dans la couche est d'environ  $1.10^{19} \text{ at/cm}^3$ , qui correspond au dopage visé. Par contre, la couche SiGe semble être composée d'un peu plus de germanium que prévu (environ 25% d'après le SIMS contre 20% visé). Globalement, nous pouvons dire que les couches épitaxiées correspondent à ce que nous attendions.

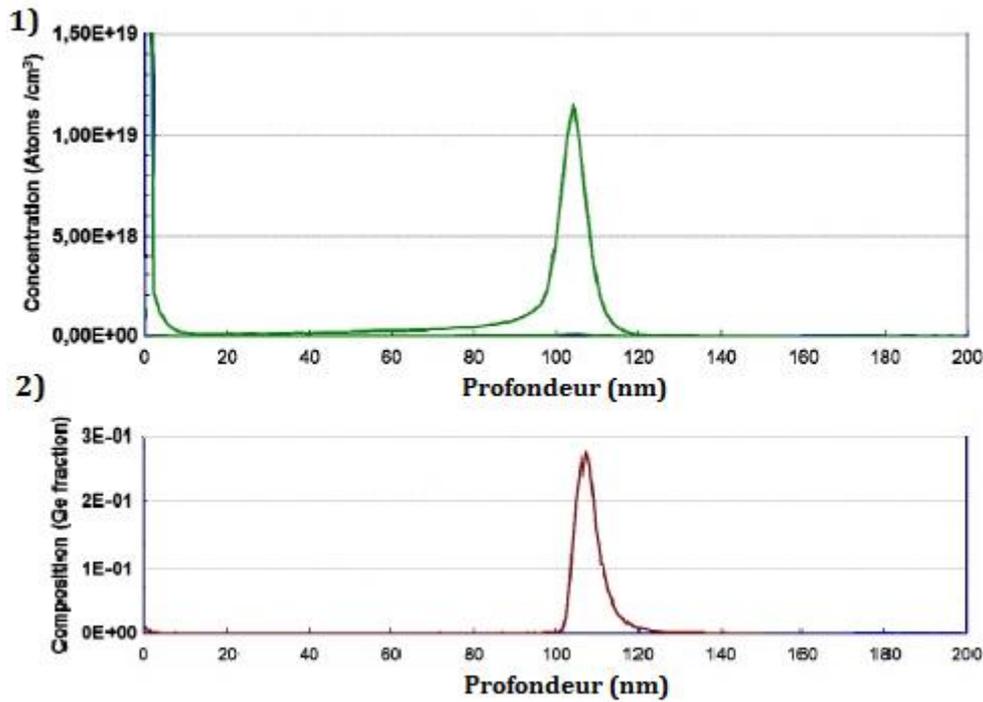


Figure 3: Profils de concentration du bore (en 1) ou du germanium (en 2) et mesurés par SIMS après implantation : 1) Si avec couche piégeante Si:B après implantation d'hydrogène à 6keV et  $2.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>, 2) Si avec couche piégeante SiGe, après implant.

## 2.2. Oxydation thermique

Dans la technologie Smart Cut™, il est usuel que l'oxyde enterré soit réalisé par oxydation thermique de la plaque qui sera implantée. Cela présente l'avantage d'éloigner l'interface de collage, qui peut être défectueuse, de la couche active dans laquelle vont être réalisés les dispositifs. Cette oxydation a lieu à haute température (1050°C). Or, nous ne voulons pas exposer nos plaques à de tels bilans thermiques pour ne pas que le bore ou le germanium contenu dans la fine couche enterrée ne diffuse dans le reste du substrat.

Dans notre cas, nous réalisons donc l'oxyde, de 50 nm d'épaisseur, sur la plaque de silicium qui sera collée à la plaque implantée qui contient la couche enterrée.

## 2.3. Implantation ionique

### 2.3.1. Principe général

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau avec des ions de l'impureté désirée, accélérés à des énergies variant de quelques kilo-électronvolts (keV)

à quelques mégaélectronvolts (MeV). Un ion énergétique pénétrant dans un substrat perd son énergie en partie par chocs nucléaires sur les atomes de la cible, déplaçant ces derniers et créant des défauts (lacunes et interstitiels) sur son parcours. En fin de parcours, l'ion incident s'immobilise sur un site interstitiel ou substitutionnel de la matrice.

La technique d'implantation ionique présente trois avantages majeurs :

- La distribution en profondeur des ions implantés dans le matériau est localisée et contrôlée par l'énergie du faisceau d'ions.
- La quantité totale d'ions introduits peut être mesurée par le courant généré par l'arrivée des particules chargées à la surface de l'échantillon.
- Enfin, il est possible d'introduire des concentrations d'impuretés au-delà de la solubilité limite d'une espèce dans le matériau et d'introduire des espèces qui ne peuvent pas être diffusées.

Pour avoir une vision exhaustive de la physique et de la technologie de l'implantation ionique, on pourra se reporter au livre de J. Ziegler [ZIE06].

### 2.3.2. Technologie de l'implantation ionique

Un implanteur ionique est constitué principalement d'une source d'ions, d'équipements de focalisation, d'un analyseur de masse et d'une chambre d'implantation. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un implanteur VIIsta HCP de la marque VSEA (dont l'architecture est présentée sur la Figure 4). Il s'agit d'un implanteur 300 mm fort courant dont la gamme d'énergie varie de 0,2 à 80 keV. Nous allons brièvement décrire les principales caractéristiques de cet équipement.

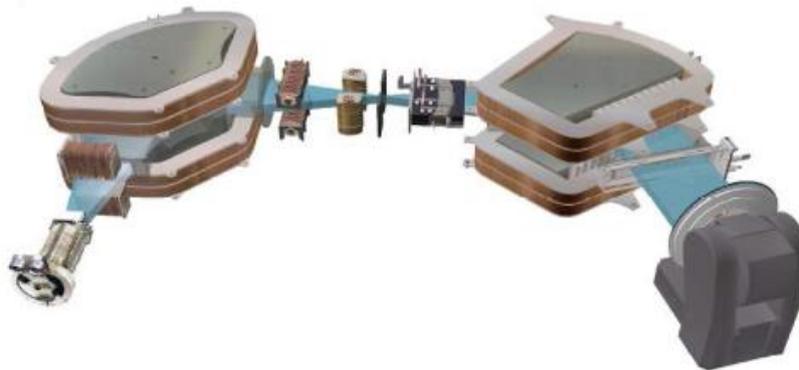


Figure 4: Architecture de l'implanteur ionique VIIsta HCP utilisé au CEA-LETI.

➤ **La source d'ions**

Les ions à implanter sont créés dans la source à partir de composés gazeux ou d'éléments métalliques vaporisés ou pulvérisés. Pour l'implanteur que nous avons utilisé, il s'agit d'une source Bernas de type IHC. Dans les sources Bernas, le filament est fixé à une extrémité de la chambre et une anticathode est utilisée à l'autre extrémité. Dans une source IHC (« Indirectly Heated Cathode »), pour augmenter la durée de vie du filament, il est protégé par une cathode. Lorsque le filament soumis à un fort courant émet des électrons, une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre ce dernier et la cathode afin d'accélérer les électrons vers celle-ci. Sous ce bombardement, la cathode atteint sa température d'émission, engendrant la formation du plasma dans la chambre.

La source de l'implanteur VIIsta est conçue pour reproduire des faisceaux de type « ruban » intenses, de l'ordre de 10 à 20 mA pour des énergies de quelques dizaines de keV. Aux basses énergies que nous avons utilisées pour cette étude (autour de 6 keV), le courant du faisceau d'hydrogène obtenu est typiquement de 5mA.

Une fois les ions créés dans la source, le faisceau d'ions est extrait par un champ électrique appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation. Il passe ensuite dans un électro-aimant (spectromètre de masse) dont le but principal est de séparer l'espèce à implanter des impuretés présentes dans le faisceau (gaz résiduel dans le système de mise sous vide). Il a aussi pour seconde utilité d'agir comme piège pour les atomes neutres rapides formés dans la source, puisque ces derniers ne sont pas déviés par le champ magnétique. Enfin, il permet, grâce à ses propriétés de focalisation, d'agir comme les « optiques » convergentes vues auparavant.

➤ **Ligne de faisceau**

Tous les composants de la ligne de faisceau sont conçus pour mettre en forme et conduire le faisceau depuis la source jusqu'au wafer à implanter. En effet, un faisceau de particules chargées tend naturellement à être divergent pour plusieurs raisons : agitation angulaire due à l'agitation thermique, force répulsive des ions... Ainsi dans le VIIsta plusieurs quadripôles, répartis après la source et après l'aimant de tri, permettent de contrôler la taille du faisceau dans les deux directions. Enfin, un deuxième aimant de déviation, placé juste avant la chambre de cible, permet de « former » le faisceau ruban à

la taille voulue (35 cm de largeur environ). Il a aussi pour fonction d'empêcher les espèces neutres et les particules éventuellement produites dans la ligne de faisceau de parvenir jusqu'à la plaque.

➤ **Balayage du faisceau et chambre d'implantation**

Les substrats à implanter sont ensuite balayés uniformément par le faisceau d'ions. Ce balayage peut être de trois types différents : électrostatique, mécanique ou mixte. Dans le VIIsta, le balayage est de type mécanique : la plaque est placée sur un piston qui monte et descend, lui faisant traverser le faisceau ruban autant de fois que nécessaire pour atteindre la dose programmée. Un système de dosimétrie complexe permet de garantir l'uniformité du faisceau pendant le procédé d'implantation et la dose finale implantée. La plaque est placée sur un chuck électrostatique avec un refroidissement par flux d'azote de l'arrière de la plaque. Ainsi, la température est maintenue très proche de 20°C dans nos conditions expérimentales pendant tout le procédé d'implantation.

2.4. Collage direct hydrophile

Après l'implantation, les deux plaques sont collées par collage direct hydrophile.

2.4.1. Principes physiques

Le phénomène de collage par adhésion moléculaire intervient lorsque deux surfaces lisses, propres et sans particule sont rapprochées à des distances de l'ordre de 10 à 100 nm. Les forces de Van der Waals qui s'établissent entre les deux surfaces sont alors suffisamment grandes pour maintenir celles-ci en contact. L'appellation « forces de Van der Waals » désigne les forces liées aux interactions électroniques entre les atomes ou les molécules de deux corps proches l'un de l'autre.

Si la distance entre les deux plaques diminue encore, des interactions de type liaison hydrogène peuvent également s'établir. Ces interactions mettent en jeu des molécules polarisées présentes sur les deux surfaces en contact. Les énergies relatives à ce type de liaison varient de 10 à 40 kJ/mol, c'est-à-dire environ un ordre de grandeur au-dessus des forces de Van der Waals. Notons cependant que de telles interactions restent encore faibles par rapport aux énergies des liaisons covalentes, qui se situent entre 200 et 800

kJ/mol [ROC91]. Ces liaisons covalentes interviennent dans le cas où la distance entre les plaques est très faible.

Le collage hydrophile est basé sur la mise en contact de surfaces saturées en terminaisons –OH. C'est ce type de collage qui est utilisé par le procédé Smart Cut™.

Un modèle de collage hydrophile a été proposé par Stengl en 1989 afin d'expliquer l'évolution en température des forces et des liaisons chimiques [STE89]. A température ambiante, des molécules d'eau sont absorbées à la surface de l'oxyde sur les terminaisons –OH. Au fur et à mesure que la température augmente, des liaisons hydrogène s'établissent entre des groupes silanols (Si-OH) présents sur les deux surfaces. Finalement, pour des températures supérieures à 700°C, les complexes à base de molécules d'eau disparaissent permettant un rapprochement des surfaces (0,1-0,2 nm) par la formation des liaisons covalentes siloxanes Si-O-Si.

### 2.4.2. Technologie du collage direct hydrophile

#### ➤ Préparation des surfaces pour le collage

Pour un collage par adhésion moléculaire, il est donc nécessaire de maîtriser les traitements de surface afin de maximiser la densité des liaisons Si-OH. Une activation de surface est réalisée par un nettoyage chimique [RAY99]. Classiquement, un nettoyage de la surface pour éliminer les particules et les contaminants indésirables est mis en œuvre afin d'éviter la création d'éventuels défauts de collage. La contamination est, soit organique (principalement des hydrocarbures) dont l'élimination est souvent réalisée grâce au SPM (Sulphuric peroxide Mixture appelé aussi Caro) ou à l'ozone, soit particulaire dont l'élimination est efficacement réalisée grâce au bain APM (Ammonium Peroxide Mixture appelé aussi SC1). Le SC1 permet aussi d'activer les terminaisons chimiques spécifiques –OH. Dans un troisième temps, un dernier bain dit SC2 correspond à un ultime nettoyage éliminant les métaux qui se seraient potentiellement déposés sur la surface des plaques.

C'est ce type de préparation de surface qui a été réalisé sur toutes les plaques qui ont été collées dans le cadre de ce travail.

## 2.5. Découpe

Nous avons découpé nos plaques de 300mm en carrés de 3\*3 cm<sup>2</sup> à l'aide d'une scie, après l'étape de collage, afin de pouvoir réaliser des recuits à différentes températures et différents temps pour chaque plaque.

## 2.6. Recuits

Les recuits ont été réalisés dans un four tubulaire sous azote (cf. Figure 5) dans une gamme de température de 300 à 500°C sans rampe de température. Les temps de recuits varient de quelques minutes à quelques heures. Le four de recuit est équipé d'un détecteur de vibration qui permet de détecter le moment où la séparation des deux plaques est obtenue.

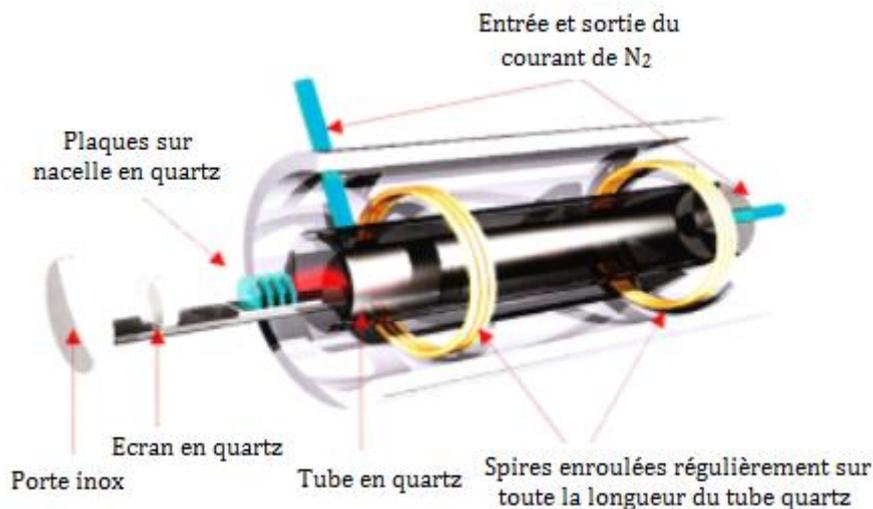


Figure 5: Schéma du four tubulaire (AET1) utilisé pour nos recuits au CEA-LETI.

## 3. Caractérisation des échantillons

### 3.1. Spectrométrie de Masse par Ions Secondaires

La Spectrométrie de Masse par Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse permettant de mesurer des profils de concentration d'impuretés en fonction de la profondeur dans des régions proches de la surface de la plupart des matériaux [WIL87, BEH95]. Cette technique est destructive car elle utilise l'abrasion ionique de la matrice, résultant de l'exposition de la surface à analyser à un faisceau d'ions, généralement

d'oxygène ou de césium, d'une énergie de quelques keV. Au cours de cette pulvérisation, les impuretés et les atomes constituant la matrice sont arrachés de la surface et forment de nouveaux complexes ioniques (ions secondaires) qui sont séparés en masse à l'aide d'un spectromètre de masse, puis comptés.

La vitesse d'érosion (ou taux de pulvérisation) étant connu, les profils SIMS obtenus donnent la variation de concentration d'une espèce donnée en fonction de la profondeur dans la cible.

Fondamentalement, la SIMS est une technique performante pour analyser de faibles concentrations d'impuretés dans une cible homogène. La mesure de fortes concentrations d'impuretés ou d'impuretés distribuées de façon inhomogène, typique de phases précipités, est délicate. Lorsque le faisceau d'ions rencontre des microfissures ou des cloques de quelques micromètres de diamètre contenant un gaz pressurisé, de grandes quantités de ce gaz s'échappent brusquement. L'ionisation des molécules et/ou atomes constituant ce gaz est alors incomplète, voire aléatoire. Dans cette situation, la technique SIMS sous-estime systématiquement la concentration des gaz que nous souhaitons analyser [PER07].

### 3.2. Microscopie Confocale

En microscopie conventionnelle, l'image observée est rendue floue par la lumière émise par les plans situés en dehors du plan focal. En microscopie confocale (Figure 6), le diaphragme confocal (trou d'aiguille sur le schéma) ne laisse passer que le flux lumineux provenant du plan focal, éliminant ainsi la lumière parasite. L'image observée est alors une véritable « tranche optique » à l'intérieur de l'échantillon, un peu comme une coupe tomographique.

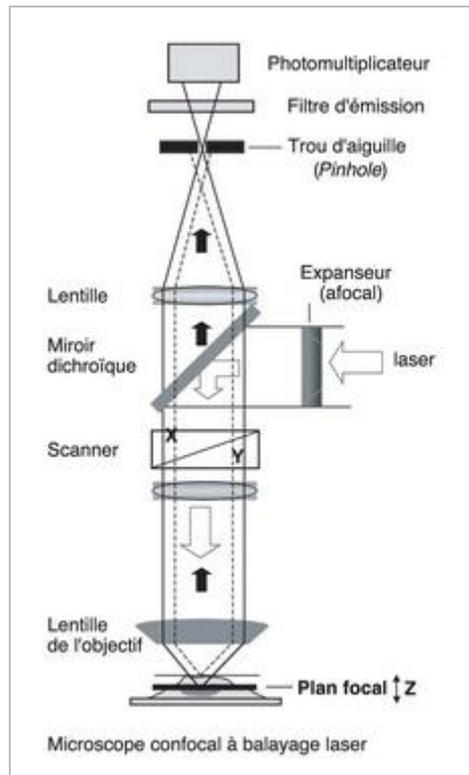


Figure 6: Schéma d'un microscope confocal

La microscopie confocale nécessite une lumière d'excitation particulièrement intense et focalisée. C'est pour cette raison que la plupart des microscopes confocaux utilisent un laser comme source d'excitation.

Dans le scanner, le faisceau laser est réfléchi par un miroir dichroïque puis envoyé sur des miroirs galvanométriques (miroirs de balayage) qui, en pivotant sur leur axe, permettent le balayage rapide de l'ensemble du champ. La lumière émise récupérée via l'objectif passe par, successivement, le scanner, le miroir dichroïque et le diaphragme confocal (trou d'aiguille sur le schéma), puis parvient au détecteur (photomultiplicateur). Le signal électrique émis par le photomultiplicateur est amplifié puis envoyé à l'ordinateur, où il est digitalisé, puis affiché sur le moniteur. L'ordinateur gère les miroirs de balayage, la platine galvanométrique contrôlant le déplacement en z de la platine et l'ouverture du diaphragme confocal.

Dans nos conditions expérimentales, les cloques sont de taille extrêmement réduites, et les microscopes optiques conventionnels utilisés habituellement pour ce type d'étude, ne nous permettait pas d'affirmer de façon fiable que la surface de l'échantillon

présentait ou non des cloques. La résolution supérieure du microscope confocal nous a donc été d'une grande utilité pour réaliser des mesures fiables.

### 3.3. Microscopie Electronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) repose sur les interactions des électrons avec la matière. L'interaction des électrons avec la matière étant très forte, il faut que l'échantillon à traverser soit très mince, de l'ordre de la centaine de nanomètres. La MET permet d'imager les défauts cristallins et les précipités, comme par exemple les platelets résultant de la précipitation d'hydrogène.

#### 3.3.1. Préparation des échantillons

L'amincissement des échantillons a pour objectif d'obtenir une épaisseur dans la gamme de 50-150 nanomètres.

Nous avons préparés nos échantillons par polissage mécanique suivi d'une érosion ionique. Tout d'abord, la première face de l'échantillon est amincie par polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse manuelle sur papier abrasif. Une fois la face bien polie (pas de rayure visible), la deuxième face est polie, plus grossièrement que la première, jusqu'à conserver environ 30-40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à l'échantillon. Cette face est ensuite polie à l'aide d'une meuleuse afin de réaliser une concavité au centre de l'échantillon. Pour cette étape de polissage, nous utilisons un feutre sur lequel nous déposons de la pâte diamantée diluée dans un solvant. Une fois la concavité réalisée, l'échantillon est collé sur une grille en cuivre. La finition de l'amincissement est réalisée par PIPS (Precision Ion Polishing System). La concavité faite précédemment permet de focaliser le faisceau d'ion au centre de l'échantillon. Le PIPS permet de faire un trou à l'aide d'ions argon accéléré (de 2 à 6 keV) sous incidence faible (5 à 10°), si possible au centre de l'échantillon, dont les bords sont très fins. Pour nos échantillons, nous avons utilisé, sous une incidence de 7°, une énergie de 4 keV pour amincir « le plus gros » puis de 2,5 keV pour finir d'amincir et arriver jusqu'au trou afin d'éviter d'amorphiser le silicium. C'est ensuite cette zone très fine qui est observée en MET.

3.3.2. Observation des échantillons

Les images de microscopie électronique en transmission sont caractérisées par des contrastes d'amplitude et des contrastes de phase. De façon générale, le contraste de l'image dépend de la variation d'intensité du faisceau d'électrons à la sortie de l'échantillon. L'amplitude des faisceaux transmis et diffracté (cf. Figure 7) dépend de l'épaisseur, de la nature des atomes et de l'orientation cristalline de l'échantillon.

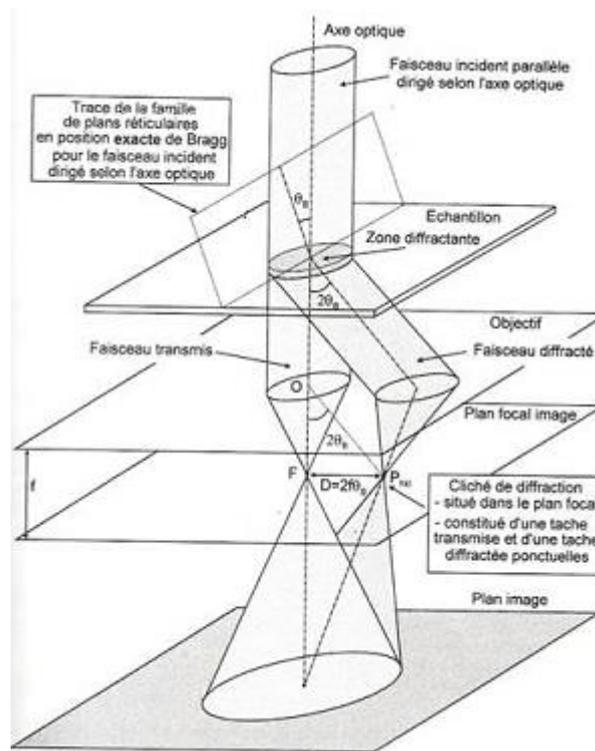


Figure 7: Schéma des faisceaux transmis et diffracté en position exacte de Bragg.

Nous avons utilisé deux méthodes d'imagerie au cours de ce travail : conditions en champ clair (image formée avec le faisceau transmis) à deux ondes pour mesurer l'épaisseur de l'échantillon, conditions en champ clair, hors Bragg et lentille objectif défocalisée, pour observer les plaquettes via leur contraste de Fresnel [CHE12]. Ces deux méthodes sont détaillées dans le chapitre 4.

Pour observer nos échantillons nous avons utilisé le MET JEOL JEM2010 (cf. Figure 8) au CEMES qui est composé d'un filament LaB6 et nous avons utilisé un porte-échantillon double-tilt (Figure 8) afin de pouvoir orienter la zone à observer.

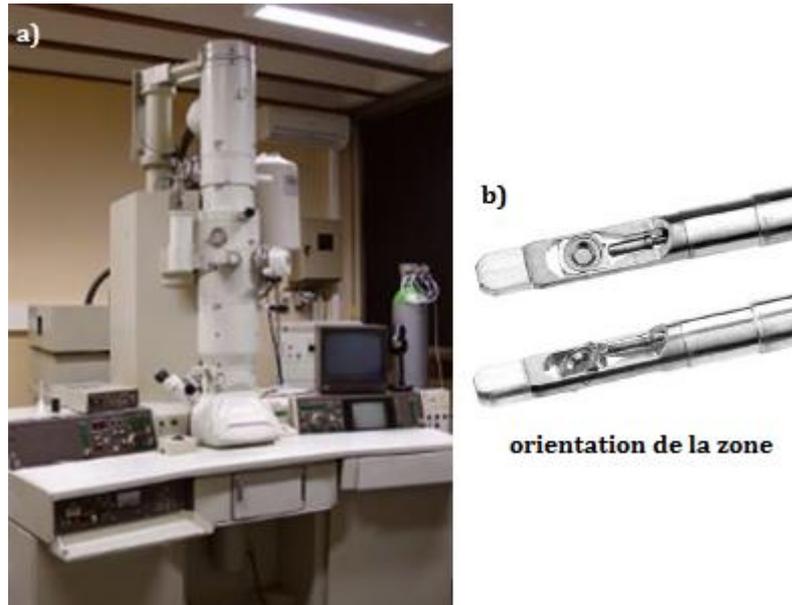


Figure 8: a) MET JEOL JEM2010 et b) porte-objet double-tilt, utilisés au CEMES pour observer nos échantillons.

### 3.4. Microscope à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'imager la surface d'un échantillon. Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur la détection des différentes forces d'interactions entre les atomes de la pointe de mesure et les atomes de la surface. En fonction de la distance entre la pointe et la surface, les forces mises en jeu sont différentes.

La pointe de l'AFM est montée sur un levier flexible (cantilever). Lors du déplacement de la pointe dans le plan  $(x,y)$ , les aspérités de la surface de l'échantillon analysé vont faire « bouger » la pointe verticalement, ce qui entraîne une flexion du levier. Cette flexion est mesurée par un dispositif laser, ce qui permet de connaître la valeur de  $z$  pour chaque couple de point  $(x,y)$  de la surface. Ainsi, la topographie de la surface de l'échantillon est reconstruite en trois dimensions.

Nous avons utilisé l'AFM pour caractériser à l'échelle nanoscopique la morphologie des surfaces de nos échantillons après transfert et notamment mesurer leur rugosité RMS (cf. chapitre 3). Nous avons utilisé le mode d'observation « tapping ». Dans ce mode, la pointe vient toucher la surface de l'échantillon par intermittence.

# Chapitre 3 :

## Confinement de la fracture dans les couches enterrées Si:B et SiGe



## Sommaire

1. Introduction.....	51
2. Etude de cloquage.....	52
2.1. Méthodologie.....	52
2.1.1. Description de l'étude de cloquage.....	52
2.1.2. Procédure d'identification des conditions favorables d'implantation et de traitement thermique.....	52
2.1.3. Analyse quantitative des images de microscopie confocale.....	54
2.2. Résultats pour la couche Si:B.....	56
2.2.1. Effet de la dose, de l'énergie d'implantation, de la température de recuit..	56
2.2.2. Effet du dopage de bore.....	59
2.3. Résultats pour la couche SiGe.....	63
2.3.1. Effet de la dose d'hydrogène implantée.....	63
2.3.2. Effet de l'énergie d'implantation.....	64
2.3.3. Effet de la température de recuit.....	65
2.4. Conclusions de l'étude de cloquage.....	66
3. Essais de transfert.....	67
3.1. Description des essais.....	67
3.2. Tests de transfert à 500°C-1h.....	68
3.3. Cinétique de fracture.....	70
3.4. Mesures de rugosité après transfert.....	73
4. Etude du mécanisme de fracture avec une couche enterrée.....	76
4.1. Impact des couches enterrées sur le profil d'hydrogène.....	76
4.2. Impact des couches enterrées sur la localisation des défauts précurseurs de la fracture.....	78

4.2.1. Après implantation.....	78
4.2.2. Après recuit .....	80
Conclusion.....	84

## 1. Introduction

Les couches enterrées de Si:B et SiGe semblent donc efficaces pour piéger l'hydrogène implanté et confiner la fracture. Par ailleurs, l'utilisation de ces couches est très répandue en microélectronique. La fabrication d'un « substrat donneur » contenant une couche enterrée dopée B ou de SiGe ne présente donc pas de difficulté majeure et son intégration dans une filière de fabrication de substrats SOI à l'échelle industrielle est tout à fait envisageable.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à la réalisation de SOI très fins à partir de substrats donneurs contenant ces deux types de couches enterrées.

La première partie s'attachera à identifier des conditions d'implantations et de fracture favorables à la réalisation du transfert de couches fines à partir de ces substrats donneurs. Pour cela, les effets de la couche de piégeage, de la dose et de l'énergie d'implantation ainsi que de la température de recuit seront étudiés par des tests de cloquage. Une procédure d'analyse quantitative d'analyse de la densité des cloques et du pourcentage de surface cloquée sera mise en œuvre pour mettre en évidence l'effet des différents paramètres expérimentaux. Nous présenterons la méthodologie utilisée puis les résultats obtenus pour chaque couche de confinement.

Ensuite, les substrats avec couche de confinement ainsi que les procédés d'implantation/fracture identifiés seront intégrés dans un enchaînement technologique complet de transfert de couche par la technologie Smart Cut™. Nous montrerons que les procédés développés permettent effectivement de transférer des couches de 100 nm d'épaisseur. De plus, nous évaluerons l'effet des couches de confinements sur la cinétique de fracture et sur l'état de surface des films transférés.

Enfin, des analyses SIMS et MET réalisées après implantation et à différents stades du recuit de fracture nous permettront d'étudier l'origine des résultats différents obtenus avec les couches de confinement en SiGe et Si:B.

## 2. Etude de cloquage

### 2.1. Méthodologie

#### 2.1.1. Description de l'étude de cloquage

L'apparition de cloques en surface d'un substrat implanté au cours d'un recuit thermique constitue le phénomène de base de l'étape de fracture que nous souhaitons étudier [TER07]. En effet, le phénomène de cloquage est révélateur de la formation de microfissures enterrées dans la zone du substrat sursaturée en hydrogène. Une étude de cloquage permet donc d'identifier les conditions favorables d'implantation pour le procédé Smart Cut™ sans avoir à réaliser toutes les étapes de cette technologie (notamment le collage).

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la structure type contenant une couche enterrée présentée en Figure 1.

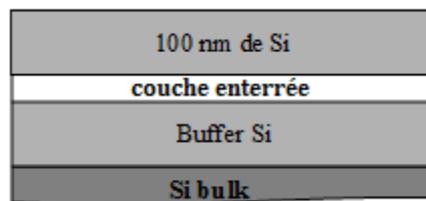


Figure 1 : Structure type utilisée pour les tests de fabrication de SOI à partir de silicium contenant une couche enterrée.

Cette structure a ensuite été implantée avec des ions hydrogène à température ambiante puis recuite pendant 1 heure afin d'observer, par microscopie optique, les cloques qui apparaissent en surface.

#### 2.1.2. Procédure d'identification des conditions favorables d'implantation et de traitement thermique

##### ➤ Recherche des conditions favorables d'implantations :

Dans un matériau homogène, l'énergie d'implantation est généralement choisie (par simulation Monte Carlo avec des logiciels comme SRIM) de manière à placer la concentration maximale ( $C_{max}$ ) d'hydrogène à la profondeur correspondant à l'épaisseur de la couche à transférer. Puis, des implantations sont réalisées à différentes doses et

suivies d'un traitement thermique à haute température (typiquement 500°C). La fenêtre de dose permettant d'obtenir la fracture correspond à la gamme de dose qui permet d'obtenir des cloques après recuit. Dans notre cas, un paramètre supplémentaire doit être pris en compte puisque nous cherchons à contrôler l'épaisseur transférée par la présence d'une hétéro-couche dans le substrat donneur. Ainsi, les positions relatives du profil d'hydrogène et de la couche de confinement vont aussi avoir une importance cruciale sur l'efficacité du procédé. En effet, comme le montrent les simulations SRIM présentées sur la Figure 2, la profondeur de la concentration maximale en hydrogène ( $C_{max}$ ) dépend de l'énergie d'implantation et une variation de seulement 1 keV engendre un décalage significatif de sa position par rapport à la couche enterrée.

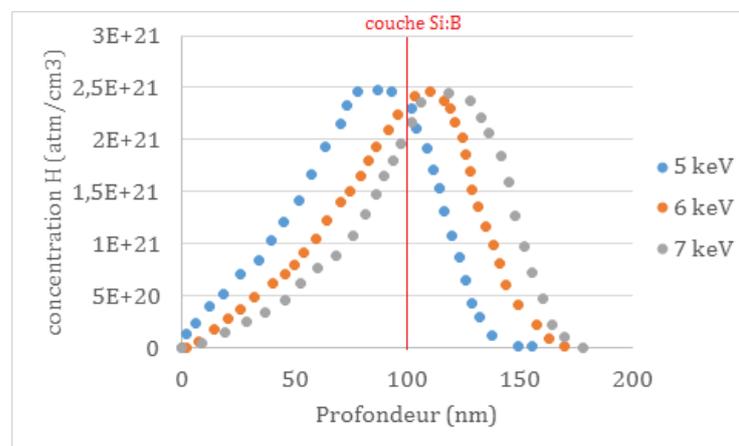


Figure 2: Simulations SRIM du profil de concentration d'hydrogène à différentes énergies et à une dose de  $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ .

Afin d'optimiser au mieux ces deux paramètres il faut faire des expériences à différentes énergies (sélection via des simulations SRIM) et différentes doses. Après application d'un recuit, l'énergie d'implantation la plus « favorable » sera définie comme étant celle pour laquelle nous obtenons la surface la plus cloquée à budget thermique constant. La gamme de dose permettant d'obtenir du cloquage sera ensuite déterminée par des essais d'implantation/recuit pour des doses incrémentales. Cela permettra d'identifier la dose minimale devant permettre d'obtenir la fracture et qui sera utilisée ensuite pour les tests de transfert de couche. L'objectif étant, d'une part, de limiter au maximum l'endommagement de la couche transférée et d'autre part, dans le cadre d'une application industrielle, de baisser le coût de l'étape d'implantation.

➤ **Recherche de la gamme de température du recuit :**

La température de recuit « favorable » pour obtenir la fracture dépend fortement du matériau implanté. Par exemple, dans le silicium massif intrinsèque, la température de cloquage/transfert est typiquement de l'ordre de 400°C à 500°C [LAG00]. Il est bien connu que l'ajout d'impuretés comme le bore permet une baisse du budget thermique nécessaire à l'obtention de la fracture [TON98]. De même, la fracture dans le germanium requiert des traitements thermiques à des températures plus basses que dans le silicium, typiquement autour de 300°C [PIT05]. Il est donc nécessaire, pour chacune des structures que nous allons étudier, d'identifier les gammes de températures de recuit favorables à la fracture. Cela sera réalisé en faisant varier la température/le temps de recuit pour chaque substrat donneur et condition d'implantation testée, et en déterminant les « conditions procédés » permettant d'obtenir des cloques.

2.1.3. Analyse quantitative des images de microscopie confocale

Pour mettre en évidence l'évolution des cloques avec les paramètres expérimentaux, nous avons mis en place une procédure d'analyse quantitative des images à l'aide du logiciel ImageJ. Les paramètres extraits et utiles pour l'analyse sont la distribution de taille des cloques, le nombre de cloques par  $\mu\text{m}^2$  et le pourcentage de surface recouvert par les cloques.

La méthode utilisée pour identifier les cloques et mesurer leur aire est la suivante :

- Il faut d'abord prendre une image d'une zone de la surface contenant un nombre suffisant ( $\approx 100$ ) de cloques bien résolues. Compte tenu des tailles et densités des cloques détectées dans ce travail, les images que nous analysons font donc typiquement de 40 à 100  $\mu\text{m}^2$ . L'image doit être acquise en échelle de gris (8-bits).

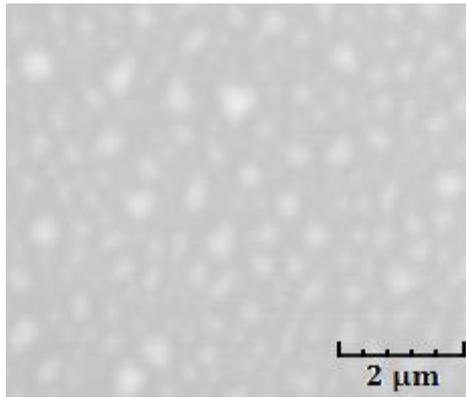


Figure 3: Sélection d'une zone cloquée de l'échantillon contenant une couche Si:B + dopé que le standard recuit à 300°C pendant 1 heure.

- Nous optimisons ensuite le contraste et la luminosité de l'image afin de bien faire ressortir les cloques (cf. Figure 4a). Puis nous appliquons un filtre (median avec un rayon de 5 pixels) pour réduire le bruit de l'image afin que les cloques soient bien « dessinées » (cf. Figure 4b).

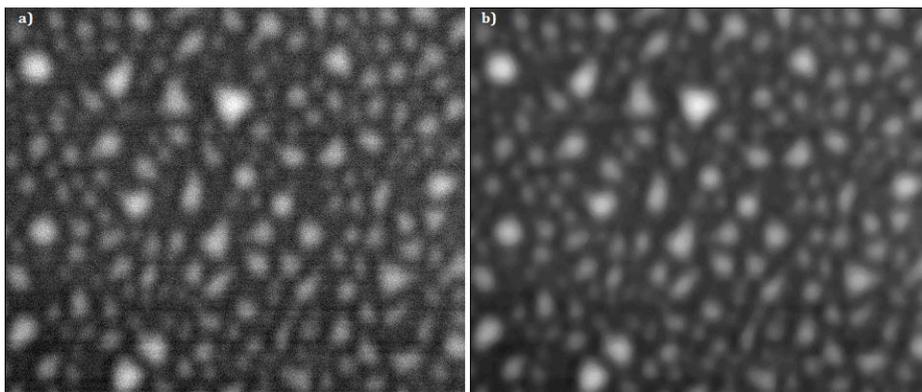


Figure 4: Image présentée en Figure 3 après: a) optimisation du contraste et de la luminosité; b) réduction du bruit.

- Enfin, nous ajustons le seuil en niveau de gris afin d'obtenir une image en noir et blanc. Les cloques apparaissent en noir sur l'image (cf. Figure 5a). Le logiciel peut maintenant attribuer un contour à chaque cloque et calculer leurs aires (cf. Figure 5b).

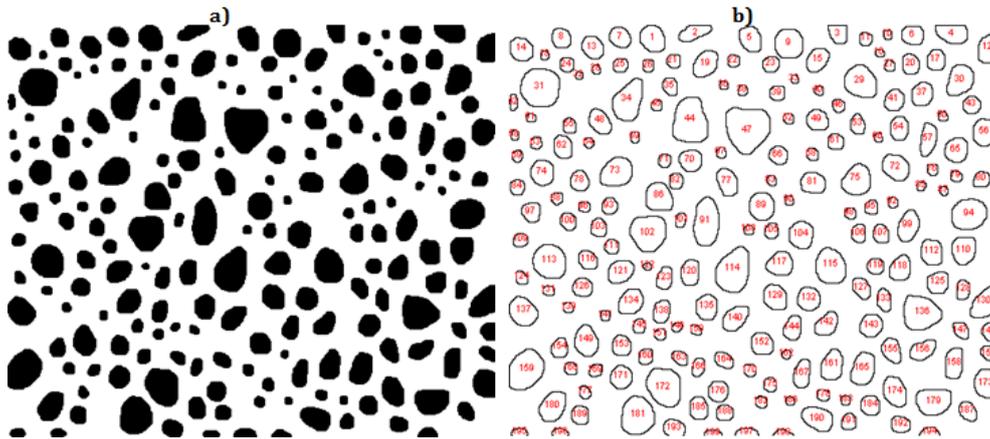


Figure 5: Image présentée en Figure 4b après: a) niveau de gris ajusté; b) analyse de particules effectuée.

L'incertitude relative sur le pourcentage de surface cloquée s'exprime:

$$\frac{\Delta \%S_{cloquée}}{\%S_{cloquée}} = \frac{\Delta S_{cloquée}}{S_{cloquée}} + \frac{\Delta S_{étudiée}}{S_{étudiée}} + \frac{\Delta N}{N}$$

N étant le nombre de cloques,  $S_{étudiée}$  la surface utilisée pour faire l'analyse quantitative des cloques et  $S_{cloquée}$  la surface recouverte par les cloques.

L'incertitude relative sur la densité est égale à :  $\frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{\Delta S_{étudiée}}{S_{étudiée}}$ .

Nous avons analysé plusieurs zones du même échantillon pour vérifier que les résultats obtenus restaient dans les barres d'erreurs.

## 2.2. Résultats pour la couche Si:B

### 2.2.1. Effet de la dose, de l'énergie d'implantation et de la température de recuit

Pour cette étude, la couche dopée réalisée par dopage in situ a les caractéristiques suivantes :

- Epaisseur nominale : 5 nm qui est l'épaisseur minimale pouvant être raisonnablement réalisée de façon reproductible au vu des temps d'ouverture / fermeture des cellules. Des études antérieures ont montré qu'une couche de 5 nm d'épaisseur est la plus favorable pour l'obtention de cloques (et la fracturation du Si).
- Concentration de bore :  $1.10^{19}$  at/cm<sup>3</sup>. C'est une concentration suffisamment basse pour ne pas avoir d'influence sur la qualité de l'épitaxie de la couche de

« silicium top » réalisée par-dessus mais largement suffisante pour avoir un effet sur la fracture du silicium [TON98].

Dans un premier temps, il est naturel de penser que l'effet de la couche enterrée sera maximum si elle est à la même profondeur que la position du pic de concentration ( $C_{max}$ ) de l'hydrogène. La première énergie testée est donc 6 keV.

Nous avons testé la gamme de doses d'hydrogène comprise entre  $1.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> et  $4.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Les résultats des observations après recuit à 500°C pendant 1 heure sont compilés dans le Tableau 1.

Dose (H <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> )	1.10 <sup>16</sup>	1,5.10 <sup>16</sup>	2.10 <sup>16</sup>	4.10 <sup>16</sup>
Cloquage	-	Léger	Dense	Cloques + exfoliation

Tableau 1: Résultats de l'étude de cloquage en fonction de la dose d'hydrogène implanté dans du silicium contenant une couche Si:B.

Ces résultats montrent que la dose minimale d'hydrogène nécessaire à l'obtention de cloques est  $1,5.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Par contre, le cloquage étant « léger » malgré le budget thermique très élevé appliqué, nous choisissons donc la dose de  $2.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> pour la suite de nos études réalisées avec cette structure. En effet l'utilisation d'une dose « limite » (c'est-à-dire en dessous de laquelle aucun cloquage n'est obtenu) risque de conduire à des résultats peu reproductibles. La surface cloquée de l'échantillon implanté à la dose choisie de  $2.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> est présentée en Figure 6.

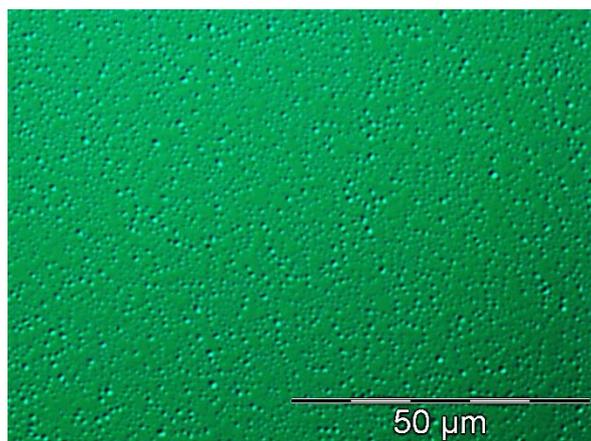


Figure 6: Image de microscopie optique (grandissement x50) de l'échantillon contenant une couche enterrée Si:B, implanté à une énergie de 6 keV et à une dose de  $2.10^{16}$ H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> et recuit à 500°C pendant 1 heure.

Ces échantillons ont ensuite été recuits entre 300°C et 450°C pour évaluer aussi l'effet de la température sur le cloquage.

La Figure 7 présente les images de microscopie optique obtenues pour une énergie d'implantation de 6 keV et une dose de  $2.10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$  recuits à différentes températures pendant 1 heure.

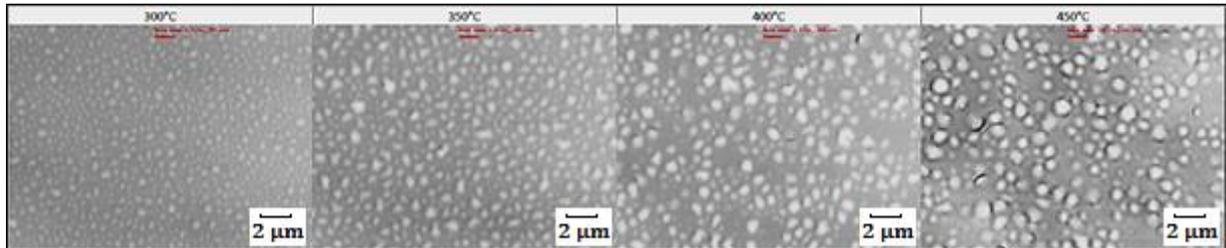


Figure 7: Images de microscopie confocale (grandissement x600) des échantillons contenant une couche enterrée Si:B, implanté à une énergie de 6 keV et une dose de  $2.10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ .

La Figure 7 montre que plus la température de recuit augmente, plus la surface est cloquée. De plus, à partir de 400°C, nous observons une exfoliation de certaines cloques. Ces premiers résultats montrent qu'avec ce « substrat donneur » et en utilisant de faibles énergies d'implantation, il est possible d'envisager le transfert de couches avec des doses très significativement inférieures à celle utilisée dans le procédé Smart Cut conventionnel (silicium massif, énergie de l'ordre de quelques dizaines de keV) pour lesquels les gammes typiques de doses utilisées se situent entre 5 et  $6.10^{16} \text{at}/\text{cm}^2$  [LAG00]. Les résultats que nous obtenons semblent plutôt proches de ceux obtenus par Tong et al. [TON98, TON00] qui ont obtenu du cloquage dans des conditions de dose et de températures proches des nôtres dans des échantillons co-implantés B+H.

Pour évaluer l'influence de l'énergie d'implantation sur le cloquage, nous avons implanté des ions hydrogène à la même dose mais à 5 et 7 keV ( $R_p$  de, respectivement, 87 nm et 125 nm) dans les mêmes structures. Les résultats des analyses sont reportés sur la Figure 8.

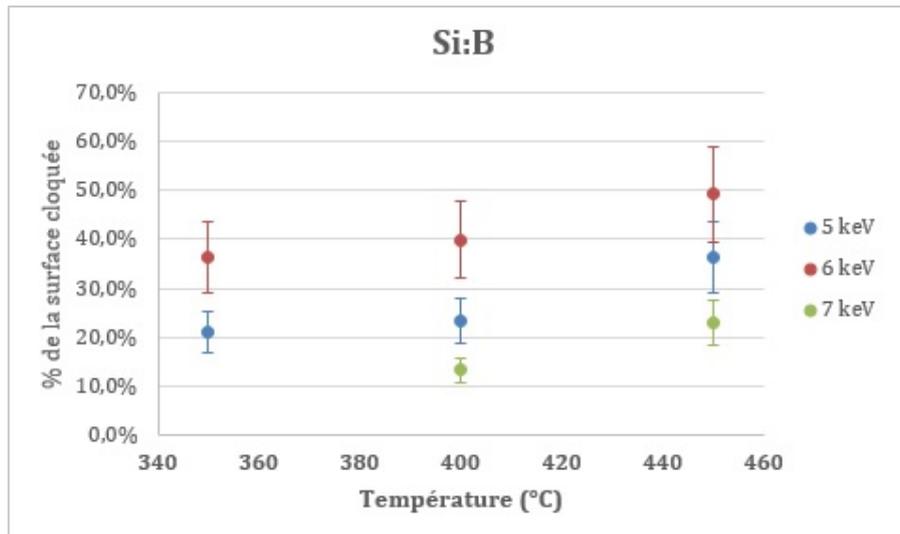


Figure 8: Evolution du pourcentage de surface cloquée entre 350°C et 450°C pour différentes énergies d'implantation pour la couche de confinement Si:B.

Tout d'abord, nous remarquons que l'énergie d'implantation influe fortement le pourcentage de surface cloquée. Sur ce graphique, nous pouvons voir que l'énergie la plus favorable est 6 keV pour cette structure (pic au plus près de la couche). De façon remarquable, une augmentation ou diminution de seulement 1 keV de l'énergie d'implantation d'hydrogène (donc changement de position de 15-20 nm) engendre une baisse significative du pourcentage de surface cloquée. Ces résultats confirment que la position relative du profil d'hydrogène par rapport à la couche dopée est un paramètre critique (cf. Figure 2).

### 2.2.2. Effet du dopage de bore

Nous avons ensuite étudié les effets liés à la couche dopée en bore (concentration, épaisseur). Pour cela nous disposons de structures différentes :

- la **référence Si:B** : Décrite ci-dessus.

- **Si:B + dopé** : Structure contenant une couche dopée au bore obtenue en augmentant le débit de diborane pendant le dépôt de la couche dopée. Pour une couche plus épaisse, cela permettrait de doper à  $5.10^{19}$  at/cm<sup>3</sup>.

- **delta layer** : Couche dopée la plus fine et la plus dopée possible. La surface est exposée à un flux de diborane seul pendant quelques secondes avant de reprendre l'épitaxie de la couche de silicium. Ce procédé conduit à la réalisation d'un « delta layer »

extrêmement fin et très dopé. Cependant, il est probable que cela affecte la qualité de la couche épitaxiée par-dessus.

La Figure 9 compare le cloquage de la surface observé sur les échantillons contenant a) une couche enterrée de Si:B de 5 nm dopée à  $1.10^{19}$  at/cm<sup>3</sup>, b) un « delta layer » dopé, ou une couche enterrée de Si:B de 5 nm fortement dopée.

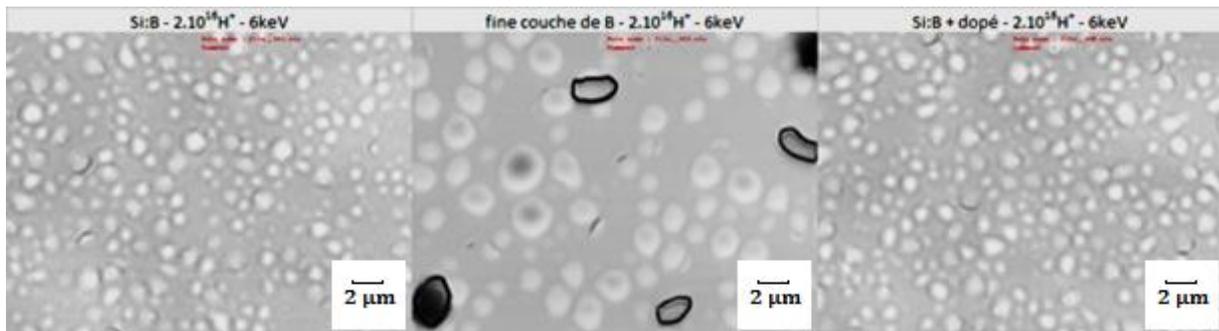


Figure 9: Images de microscopie confocale du cloquage de la surface de l'échantillon en fonction du dopage de la couche Si:B après recuit d'1h à 450°C.

Cette observation ne met pas en évidence de différence d'efficacité de cloquage entre les couches Si:B et Si:B + dopé. Par contre, la surface de l'échantillon « delta layer » présente une morphologie différente. Nous y observons des cloques nettement plus grandes que sur les deux autres échantillons et même quelques exfoliations. Le pourcentage de surface cloquée reste pourtant du même ordre de grandeur (45% à 450°C). Cela témoigne d'une cinétique de formation et de croissance des microfissures plus rapide. Par contre, les cloques sont distribuées de manière moins homogène sur cet échantillon.

Pour essayer de mettre en évidence une différence de comportement entre les échantillons Si:B et Si:B + dopé, nous avons fait une analyse quantitative des images de microscopie confocale d'échantillons recuits avec différents budgets thermiques. Les résultats sont regroupés sur la Figure 10.

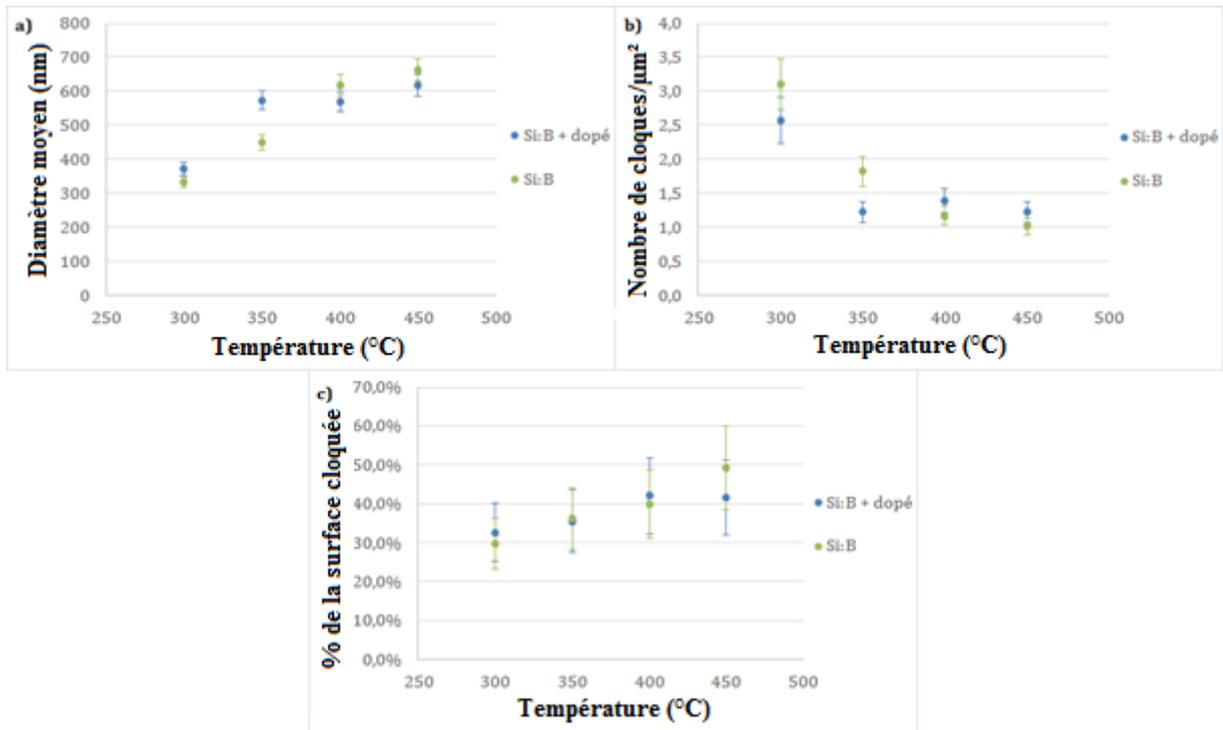


Figure 10: Evolution du diamètre moyen (a), de la densité (b) et du pourcentage de surface cloquée (c) entre 300°C et 450°C pour les couches de confinement Si:B.

Le « diamètre équivalent » affecté à chaque cloque est obtenu à partir de la surface qu'elle occupe en assumant le fait qu'elle est circulaire.

L'allure générale des courbes est en accord avec les nombreuses études précédentes sur le sujet [POU96, LAG00], réalisées avec des substrats de silicium massif, qui ont montré que l'augmentation de la taille des cloques s'accompagne d'une diminution de leur densité, alors que parallèlement, la surface totale recouverte par les cloques augmente. Ce dernier constat suggère que le mode de croissance des cloques n'est pas conservatif.

La Figure 11 montre un histogramme typique de distribution des tailles des cloques. La partie gauche de l'histogramme, sur lequel nous avons tracé la courbe noire, est classique d'une distribution de taille résultant d'une maturation d'Ostwald. On remarque une « coupure » de la distribution pour une valeur de l'ordre de 2 fois la valeur moyenne [BON96]. La partie de droite de l'histogramme, avec notamment des densités de cloques fortes pour des valeurs de l'ordre de 2 ou 3 fois la taille moyenne obtenue via la maturation d'Ostwald, suggère que ces cloques ont été formées par coalescence mécanique [PER07, PER08, DAI09]. Cet histogramme montre que deux phénomènes physiques différents pilotent la croissance des cloques, maturation d'Ostwald aux temps

courts puis coalescence mécanique, dès que des cloques de grandes tailles et suffisamment voisines sont obtenues, comme discuté par Daix [DAI09].

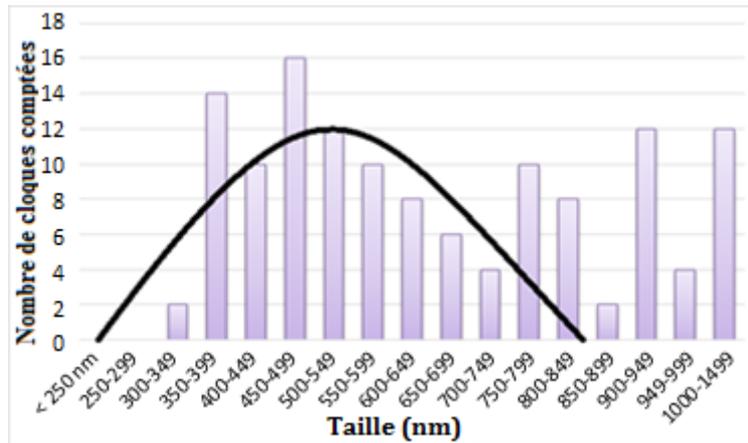


Figure 11: Histogramme de distribution des tailles de cloques pour l'échantillon contenant la couche Si:B ayant été recuit à 450°C pendant 1h.

Même cette analyse fine, ne permet pas de mettre en évidence de différence notable d'efficacité (ou de cinétique) de cloquage entre les échantillons Si:B et Si:B + dopé. Étonnamment, le diamètre moyen et la densité de cloques apparaissent légèrement plus élevés pour la couche enterrée la moins dopée. Cette variation est si faible que nous pensons qu'elle peut être tout aussi bien attribuée à une variabilité du procédé (épitaxie, cloquage, comptage) qu'à un effet négatif de la concentration de bore plus élevée dans cet échantillon.

Au vu de ces résultats, nous considérerons donc qu'une augmentation de la concentration de bore par rapport à notre échantillon référence n'améliore pas l'efficacité de cloquage.

Pour le « delta layer », la cinétique de formation des cloques étant plus rapide que dans notre référence, nous avons voulu voir s'il était possible de diminuer la dose d'hydrogène implanté. Les résultats présentés dans le Tableau 2 montrent effectivement que la dose limite est autour de  $1.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> pour cet échantillon, ce qui est à notre connaissance, la dose la plus basse permettant le cloquage du silicium reportée dans la littérature.

Dose ( $H^+/cm^2$ )	$1.10^{16}$	$1,5.10^{16}$	$2.10^{16}$
<b>Cloquage</b>	Léger	Cloques + légère exfoliation	Cloques + forte exfoliation

Tableau 2: Résultats de l'étude de cloquage en fonction de la dose d'hydrogène implanté à 6 keV dans du silicium contenant une couche fine de bore (delta layer). Les échantillons ont été recuits à 500°C pendant 1h.

### 2.3. Résultats pour la couche SiGe

Comme pour le Si:B, l'épaisseur de la couche de SiGe utilisée est de 5 nm. Nous avons choisi de travailler avec une couche de SiGe contenant 20% de germanium (ratio visé). Ce ratio de germanium a été choisi pour deux raisons. D'une part Shao et al. [SHA08a] ont montré qu'une couche de SiGe contenant 20% de germanium est plus favorable à l'obtention de la fracture que des couches SiGe moins riches en Ge. D'autre part, ce type de couche a été intégré dans des dispositifs microélectroniques depuis de nombreuses années. Leur croissance est donc parfaitement maîtrisée et elles ont été largement caractérisées [HAR05, HAR08 et HAR09].

#### 2.3.1. Effet de la dose d'hydrogène implantée

Les implantations ont été réalisées à 6 keV pour superposer la position du pic de concentration de H et la couche de SiGe. La Figure 12 présente les images de microscopie optique obtenue pour deux doses d'hydrogène :  $2.10^{16}$  et  $4.10^{16} H^+/cm^2$ .

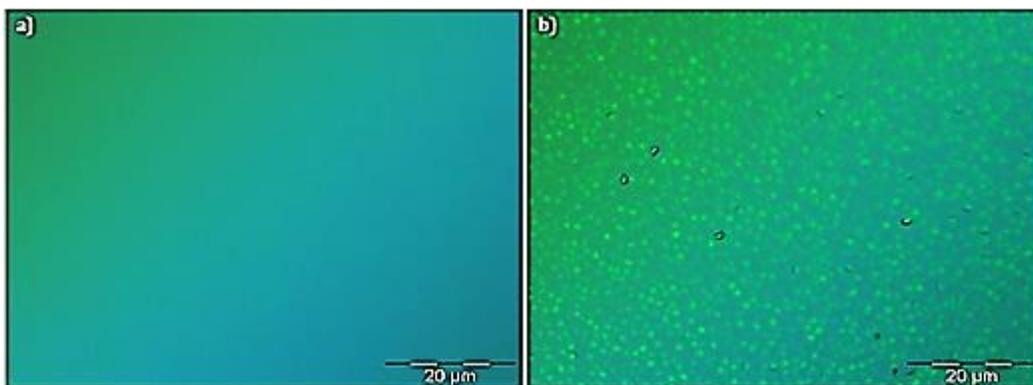


Figure 12: Images de microscopie optique (grandissement x100) de deux échantillons de silicium contenant une couche enterrée de SiGe implanté à 6 keV et à une dose de : a)  $2.10^{16}H^+/cm^2$ , b)  $4.10^{16} H^+/cm^2$ . Ces échantillons ont ensuite été recuits à 450°C pendant 30 minutes.

Ces images montrent que nous obtenons des cloques seulement pour la dose la plus forte ( $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ), soit le double de celle nécessaire à l'obtention de cloques dans la couche Si:B.

Ainsi, la couche enterrée SiGe ne nous permet pas de réduire la dose par rapport à celle nécessaire au cloquage du silicium massif. La Figure 13 montre que les mêmes conditions d'implantation donnent des caractéristiques de cloquage voisines dans le Si massif.

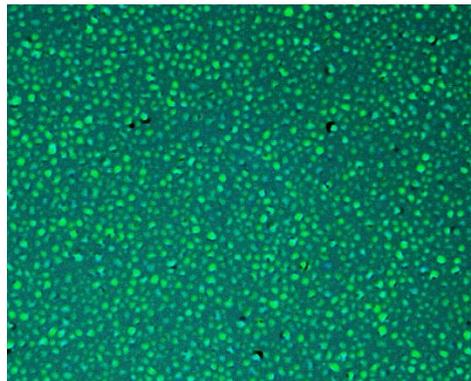


Figure 13: Image de microscopie optique (grandissement x100) sur un échantillon de silicium implanté à 6 keV à une dose de  $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  et recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

### 2.3.2. Effet de l'énergie d'implantation

Comme nous avons obtenu un cloquage de la surface que pour une dose de  $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ , nous étudions maintenant l'effet de l'énergie d'implantation dans la gamme (5-7 keV) à cette dose. Les images de microscopie optique sont présentées en Figure 14.

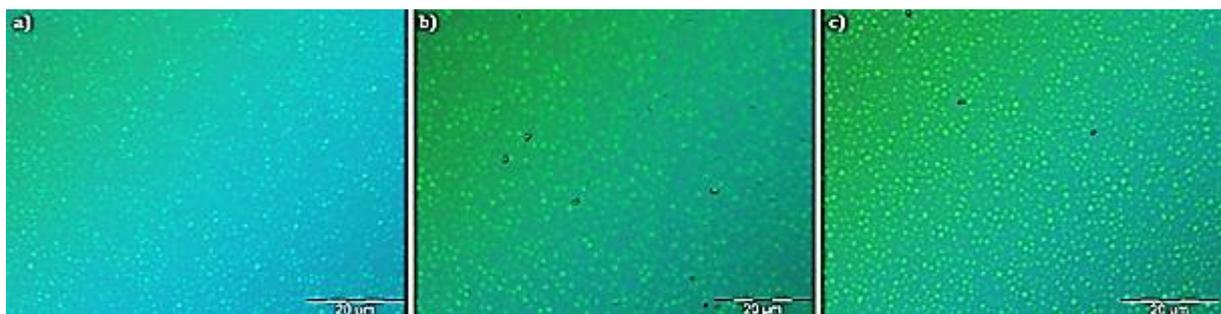


Figure 14: Images de microscopie optique (grandissement x100) de trois échantillons de silicium contenant une couche enterrée de SiGe implanté à une dose de  $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  et à une énergie de : a) 5 keV, b) 6 keV, c) 7 keV. Ces échantillons ont ensuite été recuits à  $450^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.

L'évolution est ici peu marquée même si qualitativement l'échantillon implanté à 5 keV semble présenter un cloquage légèrement moins développé que ceux implantés à 6 et 7 keV, sur lesquels nous pouvons même observer quelques exfoliations. L'analyse

quantitative présentée sur la Figure 15 confirme cette impression même si les variations mesurées restent incluses dans les barres d'erreur.

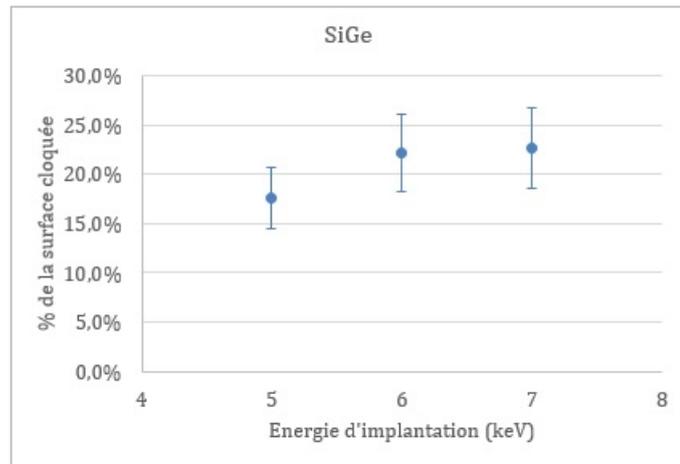


Figure 15: Evolution du pourcentage de surface cloquée en fonction de l'énergie d'implantation pour les échantillons de SiGe présentés en Figure 14.

Nous concluons donc que l'énergie d'implantation a beaucoup moins d'effet que dans la couche Si:B. Cela peut être dû au fait que la dose d'hydrogène implanté est plus élevée dans la couche SiGe. En effet, cela rend le profil de distribution de l'hydrogène implanté plus large et peut donc atténuer les effets de la variation d'énergie que nous testons. Une autre hypothèse serait que l'ajout de la couche SiGe dans la structure n'a pas d'effet sur le phénomène de cloquage, dans nos conditions expérimentales. Cette hypothèse est étayée par le fait que les doses à implanter pour obtenir le cloquage sont les mêmes dans cette structure que dans du silicium massif.

### 2.3.3. Effet de la température de recuit

Nous avons implanté des ions hydrogène à une énergie de 6 keV et à une dose de  $4 \cdot 10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$  (conditions retenues précédemment) dans les échantillons contenant une fine couche SiGe de 5 nm. Ces échantillons ont été recuits entre 350 et 450°C pendant 1 heure.

La Figure 16 présente les images de microscopie optique obtenues pour une énergie d'implantation de 6 keV pour les différentes températures de recuit étudiées.

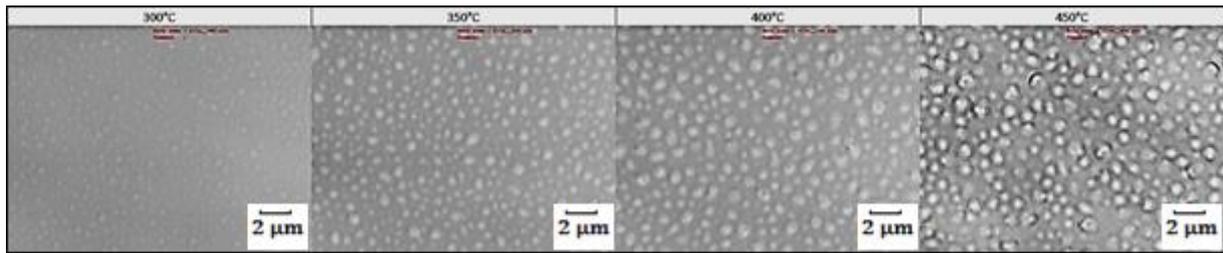


Figure 16: Images de microscopie optique (grandissement x600) des échantillons contenant une couche enterrée SiGe, implantés à une énergie de 6 keV et à une dose de  $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ .

Les cloques observées en surface sont plus petites que celles observées dans la structure contenant une couche de Si:B pour une température de recuit de 300°C. La cinétique de croissance des cloques est donc moins rapide. Cela montre que, même en doublant la dose implantée, le cloquage reste moins efficace (pourcentage de surface cloquée de  $35\% < 50\%$ , à 450°C). Pour les autres températures de recuit (de 350°C à 450°C), nous observons un cloquage similaire dans les échantillons contenant des couches de Si:B ou de SiGe.

#### 2.4. Conclusions de l'étude de cloquage

Nous avons exploré différentes conditions d'implantation et de recuits afin de trouver les conditions optimales pour chaque couche enterrée étudiée.

Nous avons montré que l'énergie d'implantation a une très forte influence sur le cloquage de la surface de l'échantillon contenant la couche Si:B. En effet, une différence de seulement 1 keV suffit à changer considérablement le pourcentage de la surface cloquée. Cela montre que la couche dopée a une forte influence sur l'efficacité de cloquage et que la position relative du profil d'hydrogène par rapport à la couche dopée est un paramètre critique. Par contre, l'énergie d'implantation a très peu d'effet sur le cloquage de la surface de l'échantillon contenant la couche SiGe. Nous avons attribué ce faible impact au fait que la dose utilisée pour la couche SiGe ( $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ) est identique à la dose nécessaire au cloquage de la surface d'un échantillon de silicium pur.

Au vu de ces résultats, nous concluons que, pour la structure contenant une couche dopée au bore, il est préférable que la position en profondeur du pic de concentration d'hydrogène soit la plus proche possible de la profondeur où est enterrée la couche dopée. Pour la couche enterrée SiGe, l'énergie d'implantation semble un paramètre moins

critique. Donc, pour les essais de transfert de couches, nous choisirons l'énergie d'implantation de 6 keV pour tous les échantillons.

Concernant la dose implantée, nous avons observé qu'une dose de  $2.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> est nécessaire pour obtenir des cloques sur la surface de l'échantillon contenant la couche Si:B alors qu'il faut le double, soit  $4.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, pour la couche SiGe.

L'étude de l'influence de la température de recuit a montré que, pour les meilleures conditions d'implantations, la structure contenant une couche de SiGe nécessite un budget thermique plus important, pour obtenir un cloquage, que les structures contenant des couches dopées au bore. Néanmoins, dans tous les cas, le cloquage est obtenu dans la gamme de température comprise entre 300 et 500°C. Cette gamme sera donc aussi celle qui sera investiguée pour les tests de fracture.

Enfin, nous n'avons pas mis en évidence de différence nette d'efficacité de cloquage entre les échantillons Si:B et Si:B + dopé. Par contre, la surface de l'échantillon « delta layer » présente des cloques nettement plus grandes que sur les deux autres échantillons et même quelques exfoliations. Cependant la répartition des cloques sur la surface est moins homogène. De plus, nous avons montré qu'une dose plus faible est nécessaire pour l'obtention des cloques (dose limite de  $1.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>).

Cette étude du cloquage nous a donc permis, pour chaque type d'échantillon étudié, d'identifier les conditions de procédé à priori pertinentes pour obtenir la fracture des couches. Ces conditions vont maintenant être testées pour tenter de transférer des couches fines de silicium.

### 3. Essais de transfert

#### 3.1. Description des essais

Pour les essais de transfert (fabrication de substrats SOI avec couche enterrée), les étapes technologiques suivantes ont été réalisées (voir chapitre 2) :

- Oxydation thermique de 50 nm des 12 plaques de silicium « receveur »
- Implantation d'hydrogène dans des plaques épitaxiées (contenant les couches épitaxiées de Si:B ou SiGe à 100 nm de profondeur)

- Chaque plaque implantée a ensuite été collée (collage direct hydrophile [MAS14]) à une plaque oxydée
- Chaque plaque a été découpée en carrés de 3x3 cm<sup>2</sup>.

Les échantillons ont ensuite été recuits avec différents budgets thermiques afin d’obtenir (ou non) le transfert.

Nous avons déterminés précédemment à partir de l’étude de cloquage, les énergies et doses qui semblent optimales pour chaque structure. Elles sont rappelées dans le Tableau 3 ci-dessous :

Nature de la couche enterrée	Energie d’implantation (keV)	Dose d’implantation (H <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> )
Si:B (5 nm)	6	2.10 <sup>16</sup> et 4.10 <sup>16</sup>
fine couche de B (delta layer)	6	1,5.10 <sup>16</sup> et 2.10 <sup>16</sup>
Si:B plus fortement dopé que standard	6	2.10 <sup>16</sup>
Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub> (5 nm)	6	4.10 <sup>16</sup>

Tableau 3: Energies et doses d’implantation d’hydrogène retenues pour les tests de transfert de couches minces.

Pour la couche Si:B, même si une dose de 2.10<sup>16</sup>H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> est suffisante nous avons choisi de faire aussi une dose plus forte (4.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) afin de pouvoir comparer directement les couches Si:B et SiGe implantées à la même dose.

Pour la fine couche de bore, nous testons aussi une dose plus faible car nous avons vu que la dose limite est plus basse que pour la couche Si:B.

Pour la couche de Si:B + dopé, la dose de 2.10<sup>16</sup>H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> est suffisante pour obtenir le cloquage et elle pourra ainsi être comparée à la couche Si:B.

Pour le SiGe, nous implanterons à 4.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> qui est la dose la plus basse pour laquelle nous avons observé des cloques.

### 3.2. Tests de transfert à 500°C-1h

Nous avons tout d’abord recuit les structures implantées à 500°C pendant 1 heure et noté si le transfert de la couche avait eu lieu. Le Tableau 4 présente les résultats de ce test.

Nature couche enterrée	Dose implantée (H <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> )	Energie d'implantation (keV)	Transfert
<b>Si:B</b>	2.10 <sup>16</sup>	6	<b>OUI</b>
<b>Si:B</b>	4.10 <sup>16</sup>	6	<b>OUI</b>
<b>Si:B + dopé</b>	2.10 <sup>16</sup>	6	<b>OUI</b>
<b>Delta layer</b>	1,5.10 <sup>16</sup>	6	<b>NON</b>
<b>Delta layer</b>	2.10 <sup>16</sup>	6	<b>NON</b>
<b>SiGe</b>	4.10 <sup>16</sup>	6	<b>OUI</b>

Tableau 4: Tableau présentant les conditions d'implantation pour chaque couche enterrée et indiquant si il y a eu transfert après un recuit de 500°C-1h.

La plupart des couches ont transféré comme espéré et notamment les échantillons contenant la couche dopée Si:B de 5 nm d'épaisseur et ce, bien que la dose utilisée soit très faible (2.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>), c'est-à-dire environ 3 fois inférieure à la dose de référence (5,75.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> [PER07]).

Seul l'échantillon contenant la fine couche de bore (delta layer) n'a pas fracturé et ce même pour la dose d'hydrogène la plus forte. Une explication possible est que le procédé d'épitaxie a pu engendrer une répartition non homogène du bore. Cela a conduit, d'une part, au cloquage non uniforme observé sur cet échantillon et, d'autre part, à une impossibilité de propager la fracture dans les zones où la concentration de bore était la plus faible.

Pour tous les autres échantillons, le transfert de la couche fine de silicium a été obtenu. La Figure 17 montre un SOI et le « substrat donneur » après transfert. Cette image est représentative de la morphologie de tous les échantillons étudiés. Macroscopiquement, malgré leur faible épaisseur, les films transférés présentent très peu de défauts et sont continus.

Les épaisseurs des films transférés ont toutes été mesurées à 100 nm ± 5 nm, ce qui est cohérent avec les énergies d'implantation employées et la profondeur des couches de piégeage utilisées.

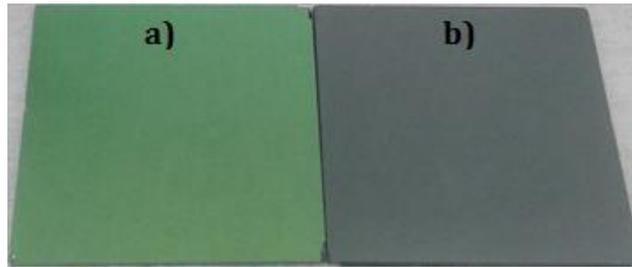


Figure 17: Images du SOI (a) et du substrat donneur (b) après transfert. Le SOI mesure 3\*3 cm<sup>2</sup>.

### 3.3. Cinétique de fracture

Nous avons mesuré le temps nécessaire à l’obtention de la fracture à chaque température, comprise entre 350 et 500°C, et ce, pour chaque échantillon. Ce temps est mesuré via un détecteur de fracture. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 ci-dessous :

	500°C	450°C	400°C	350°C
<b>Si:B 5 nm (Si top 100nm) 2.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup> 6keV</b>	2min05s	3min40s	24min20s	3h24min30s
<b>Si:B 5 nm (Si top 100nm) 4.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup> 6keV</b>	1min35s	3min10s	11min30s	1h31
<b>Si:B plus fortement dopé que standard (Si top 100nm) 2.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup> 6keV</b>	1min40s	3min	13min45	2h05
<b>Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> 5 nm (Si top 100nm) 4.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup> 6keV</b>	4min	22min	2h45	NT (6h30)

Tableau 5: Cinétique de fracture pour les couches de confinement étudiées.

À partir des résultats présentés dans le Tableau 5, nous avons tracé les cinétiques de fracture selon la loi d’Arrhenius :  $\ln(1/t)$  en fonction de  $1/kT$ . Les courbes sont présentées sur la Figure 18 :

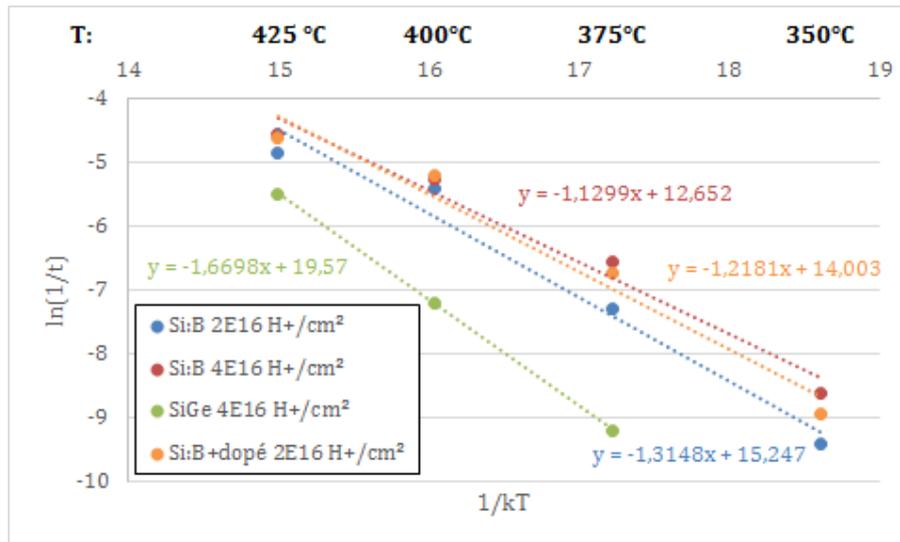


Figure 18: Courbes  $\ln(1/t)$  en fonction de  $1/kT$  pour les couches de confinements contenant du bore.

L'interprétation des cinétiques de fracture est sujette à caution. Notamment, la signification de l'énergie d'activation du mécanisme de fracture qui en est extraite est discutable car la fracture est la résultante d'un grand nombre de processus différents (diffusion d'hydrogène, nucléation/croissance des platelets, croissance par maturation d'Ostwald puis coalescence des microfissures et propagation à grande échelle de la fracture) qui ne peuvent probablement pas être décrits par une seule énergie d'activation. De plus, les rampes de montée et descente en température sont non négligeables, notamment aux températures les plus hautes ou les temps de transferts sont courts. Néanmoins, c'est un mode de représentation et d'analyse des procédés de fracture très courant dans la littérature et nous l'utiliserons donc simplement pour comparer nos résultats entre eux et avec les données publiées dans la littérature.

La première observation est que la cinétique de fracture des échantillons contenant une couche enterrée de SiGe est beaucoup moins rapide que celles obtenues dans les échantillons contenant les différentes couches dopées au bore, et ce, malgré la dose élevée utilisée dans notre travail. D'ailleurs, à 350°C, la fracture n'a pas été obtenue. Cela confirme le faible impact de cette couche sur le phénomène de fracture mis en évidence au cours de l'étude de cloquage que nous avons menée. Nous ne discuterons pas ici exhaustivement la valeur de l'énergie d'activation mesurée car il est difficile d'identifier des publications où les conditions opératoires sont comparables (% de Ge dans Si, épaisseur de SiGe, conditions d'implantation). Nous pouvons néanmoins noter que Singh et al. [SIN05] ont obtenu, dans une couche épaisse et relaxée de 2  $\mu\text{m}$  de SiGe contenant

22% de germanium, une énergie d'activation de 1,2 eV. Nous obtenons ici une valeur intermédiaire entre celle obtenue dans du Si (typiquement 2-2,2 eV [LAG00] pour des doses médianes) et celle mesurée par Singh. Cela pourrait indiquer une éventuelle contribution de la diffusion de l'hydrogène implanté dans le Si, à proximité de la couche de SiGe, vers celle-ci à la fracture et donc un mécanisme de fracture « mixte » entre celui observé dans le Si massif et observé dans le SiGe 20% massif.

Comparativement, le budget thermique nécessaire à l'obtention de la fracture dans les structures contenant des couches dopées est beaucoup plus faible. Cela est en bon accord avec les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude du cloquage. Il semble donc bien que nous retrouvions l'effet « accélérateur » ou « catalyseur » du bore sur la fracture reporté dans la littérature [TON98, TON00, LAG00], bien que, dans notre cas, le bore soit localisé dans une zone d'épaisseur extrêmement réduite. Nous constatons aussi l'évolution attendue de la cinétique de fracture avec les variations de procédé : elle est plus rapide lorsque nous augmentons la dose d'hydrogène implanté ou la concentration de bore. De même, l'énergie d'activation diminue avec la dose et la concentration de bore. Néanmoins, ces variations sont relativement faibles dans notre étude par rapport à ce qui a été observé pour le procédé de référence. En effet, Lagache [LAG00] a montré que l'énergie d'activation varie de 4,2 eV (pour une dose de  $5 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ) à 1,2 eV (pour une dose de  $1 \cdot 10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ). De même, aux températures de fracture que nous avons étudiée, un doublement de la dose engendre une variation de plusieurs décades du temps de fracture.

Dans le cas de la co-implantation bore, l'énergie d'activation varie de 2,2 eV (pour un dopage de  $5 \cdot 10^{14} \text{ B}/\text{cm}^3$ ) à 1,2 eV (pour un dopage de  $1 \cdot 10^{19} \text{ B}/\text{cm}^3$ ). Nos résultats montrent donc que le comportement de nos échantillons est comparable à celui d'un substrat donneur dopé et que le fait que la zone dopée soit extrêmement fine n'a pas d'influence significative sur la cinétique de fracture.

Au final, ces résultats suggèrent aussi que les conditions de procédé utilisées pour notre échantillon de référence (couche Si:B de 5 nm dopée à  $1 \cdot 10^{19} \text{ B}/\text{cm}^3$ , implantation de  $2 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  à 6 keV) présentent un très bon compromis dose d'hydrogène implanté/concentration de bore de la couche enterrée.

### 3.4. Mesures de rugosité après transfert

L'objectif principal du procédé que nous évaluons est de mieux localiser la zone où se développent les défauts précurseurs de la fracture dans la technologie Smart Cut™. Si notre procédé fonctionne comme prévu, cela devrait conduire à une réduction de la rugosité après fracture. Pour le vérifier, nous avons donc analysé les différents SOI réalisés par Microscopie à Force Atomique (AFM) afin de mesurer la rugosité de la surface après transfert.

La Figure 19 présente les images AFM obtenues sur les échantillons contenant une couche enterrée dopée bore.

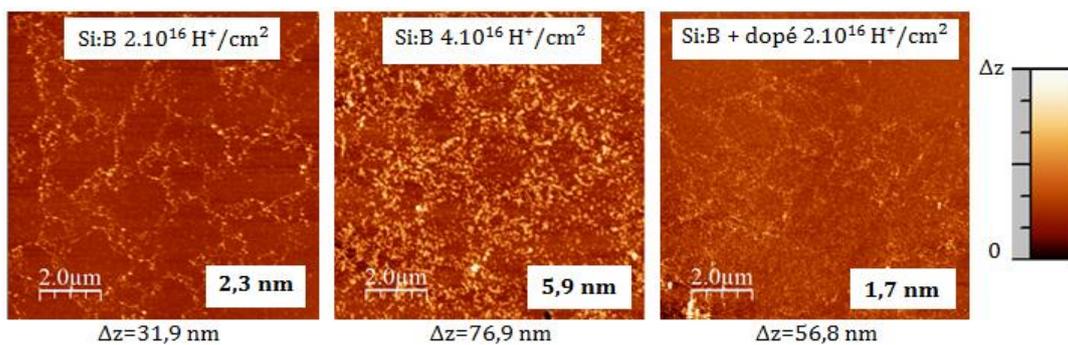


Figure 19: Images AFM des échantillons contenant une couche de confinement à base de bore après transfert à 500°C.

Les rugosités RMS (Root Mean Square) sont indiquées en bas à droite de chaque image. Cette rugosité RMS correspond à la moyenne quadratique de tous les Z mesurés.

La première observation est que les rugosités mesurées après fracture sont extrêmement faibles sur les plaques implantées à  $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ . En effet, elles sont autour de 2 nm RMS alors que les valeurs typiques reportées dans la littérature varient entre 7 et 8 nm pour des procédés utilisant l'implantation de H seul ou la co-implantation He-H. Dans le cas de la co-implantation bore/hydrogène, qui est un procédé connu pour améliorer la rugosité après fracture, les valeurs les plus basses reportées sont de l'ordre de 2 nm RMS mais pour un transfert à basse température (300°C) [MA06]. Cela confirme donc que la présence de la couche dopée très localisée a permis de limiter les déviations de l'onde de fracture pendant sa propagation.

Les motifs circulaires visibles à la surface des échantillons sont vraisemblablement les « empreintes » laissées par les microfissures au moment où la fracture s'est propagée dans l'échantillon. La formation de ces motifs appelés « marbrures » est liée à la déviation

de la fracture lorsqu'elle passe dans le silicium entre deux microfissures. Comme le montre les analyses de section présentées sur la Figure 20a, cette déviation est de l'ordre de 4 à 14 nm sur notre échantillon Si:B de référence. Elle est significativement moins importante à la surface de l'échantillon où la couche enterrée est plus dopée, entre 3 et 8 nm (Figure 20c), ce qui explique la valeur de la rugosité RMS légèrement plus basse. Nous ne pouvons cependant pas réellement conclure quant à l'origine de ce comportement (plus forte densité de défauts précurseurs de la fracture, fracture déclenchée plus tôt dans le processus de croissance des microfissures...) mais nous constatons que l'augmentation de la concentration de bore dans la couche dopée semble un facteur favorable pour abaisser la rugosité de la surface après transfert.

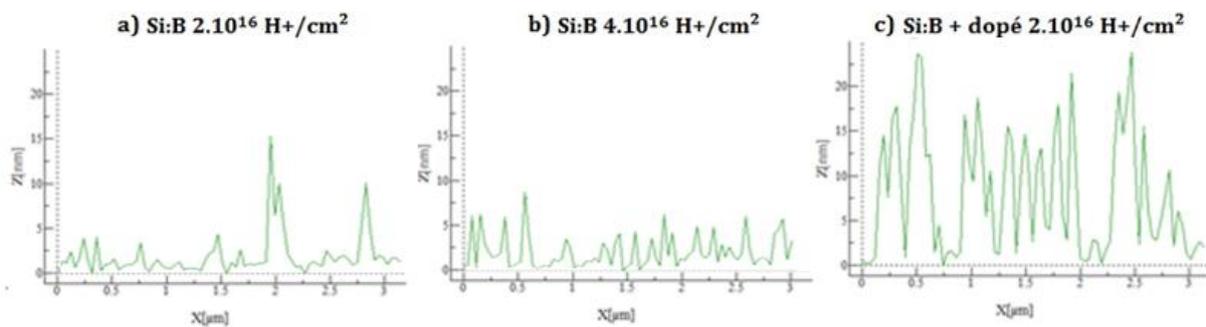


Figure 20: Profil des marbrures des images AFM présentées en Figure 19.

L'échantillon implanté à plus forte dose présente une rugosité après fracture nettement plus importante (5,9 nm RMS). Notamment, les marbrures sont beaucoup plus marquées (25 nm de hauteur max) et plus larges (entre 300 et 500 nm contre environ 200 nm pour la couche Si:B de référence). Nous pensons que, à cause de cette dose plus forte, la fracture a pu dévier plus facilement hors de la couche dopée du fait de la plus forte concentration d'hydrogène dans la matrice en Si environnante.

Ces résultats montrent donc que l'efficacité de la couche dopée pour réduire la rugosité est d'autant plus importante que la dose implantée est faible, dans tous les cas bien inférieure à la dose limite utilisée dans le silicium massif non dopé.

La Figure 21 présente une image AFM de la surface obtenue après transfert de la structure contenant une couche enterrée de SiGe.

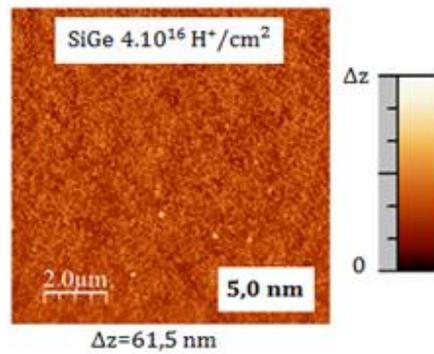


Figure 21 : Image AFM de l'échantillon contenant une couche de confinement SiGe après transfert à 500°C.

La rugosité RMS, de l'ordre de 5 nm, est nettement plus élevée que celle pouvant être obtenue avec la couche dopée au bore. L'utilisation de couches de SiGe enterrées présente donc un bénéfice limité en terme de rugosité, par rapport aux valeurs reportées pour le procédé de référence [LAG00]. Pour cette couche enterrée, la contribution des marbrures semble moins importante que dans le cas de la couche dopée (16 nm max de hauteur contre 25 nm pour la couche Si:B à même dose, cf. Figure 22) mais la rugosité de « fond » ou haute fréquence est plus importante.

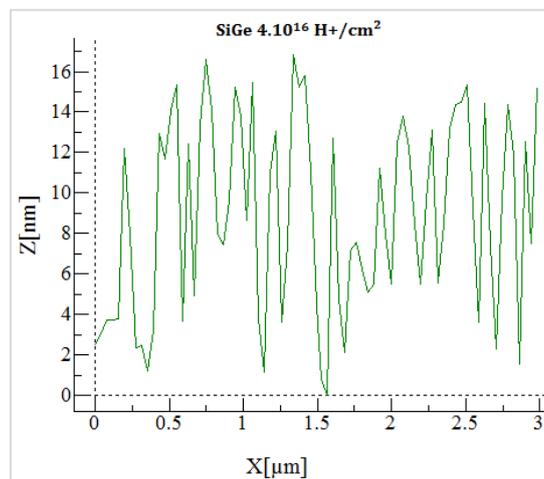


Figure 22: Profil des marbrures de l'image AFM présentées en Figure 21.

## 4. Etude du mécanisme de fracture avec une couche enterrée

Les études de cloquage et de transfert nous ont permis de mettre en évidence des effets importants et différents selon les couches de piégeage utilisées (Si:B, SiGe). Pour comprendre les mécanismes à l'origine de ces variations, nous avons réalisé des caractérisations physicochimiques (SIMS et MET) sur les échantillons prélevés après implantation et pendant le recuit de fracture.

### 4.1. Impact des couches enterrées sur le profil d'hydrogène

Nous avons fait une analyse SIMS sur les échantillons contenant les couches enterrées Si:B et SiGe afin de connaître les profils de concentration d'hydrogène et voir un impact éventuel de la présence des couches de bore ou de germanium. La Figure 23 présente les profils obtenus avant recuit dans ces deux structures ainsi que le profil obtenu dans du silicium massif pour comparaison.

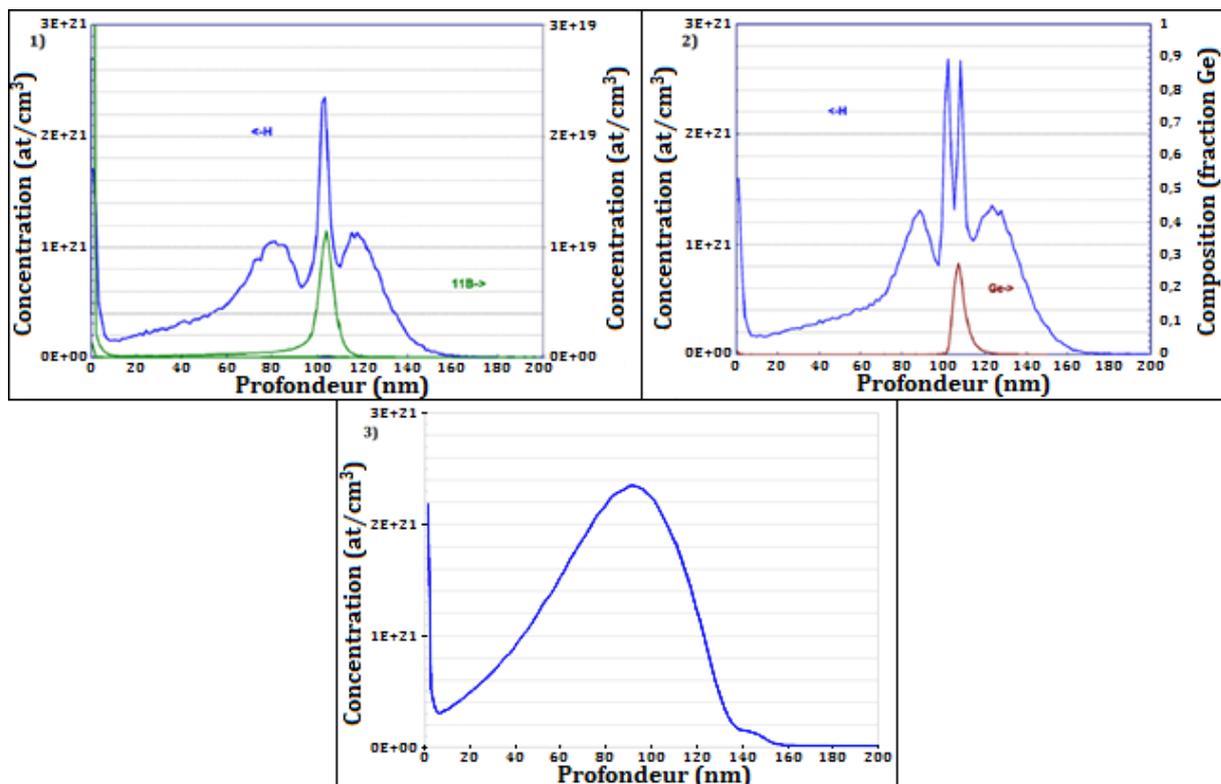


Figure 23: Profils de concentration du bore (en 1) ou du germanium (en 2) et de l'hydrogène mesurés par SIMS après implantation : 1) Si avec couche piégeante Si:B après implantation d'hydrogène à 6keV et  $2.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>, 2) Si avec couche piégeante SiGe après implantation d'hydrogène à 6keV et  $4E^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. 3) Profil de concentration de l'hydrogène obtenu par SIMS après implantation à 5keV et  $2.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> dans du silicium massif.

Les analyses SIMS montrent que le profil d'hydrogène est fortement affecté par la présence des couches enterrées et ce, même avant recuit. En effet, les profils présentent des pics de concentrations d'hydrogène très forts localisés à la profondeur des couches enterrées alors que l'échantillon de silicium massif présente un profil gaussien classique.

Pour l'échantillon contenant la couche enterrée dopée au bore, le profil présente un pic très intense parfaitement aligné sur celui du bore (et donc correspondant à la couche dopée). Il est peu probable que la mesure SIMS soit parfaitement quantitative au niveau de la couche de piégeage (très forte concentration d'hydrogène répartie sur quelques nanomètres). Néanmoins, il semble acquis que la concentration d'hydrogène y est plus élevée que celle correspondant au Cmax du profil de l'échantillon massif. Par ailleurs, le profil présente un minimum local et un épaulement de chaque côté du pic principal. Ce profil d'hydrogène suggère donc que l'hydrogène réparti dans une zone de plus ou moins 20 nm diffuse vers la couche Si:B, et ce, pendant le procédé d'implantation qui est pourtant réalisé à température ambiante (20°C environ). Ce phénomène remarquable, qui conduit donc à une augmentation locale de la concentration d'hydrogène, sera étudié plus en détail dans le chapitre 4.

Concernant l'échantillon contenant la couche de SiGe, le profil présente deux pics d'hydrogène situés à la profondeur de la couche SiGe. L'écart entre les deux pics mesuré sur le profil SIMS est d'environ 6 nm, ce qui est parfaitement cohérent avec l'épaisseur nominale de la couche SiGe qui est de 5 nm. De part et d'autre des deux pics, nous observons, comme pour la couche dopée B, un minimum local et un épaulement du profil d'hydrogène. Ces résultats suggèrent donc, pour cet échantillon, que le piégeage de l'hydrogène a lieu au voisinage des deux interfaces Si/SiGe, de nouveau pendant l'implantation.

Ces analyses SIMS montrent donc que les deux types de couches enterrées que nous avons testées ont un impact majeur sur le profil d'hydrogène implanté avant recuit. Elles sont efficaces pour piéger l'hydrogène à température ambiante et engendrent une augmentation locale forte de sa concentration.

## 4.2. Impact des couches enterrées sur la localisation des défauts précurseurs de la fracture

### 4.2.1. Après implantation

Les échantillons ont tout d'abord été observés après implantation, c'est-à-dire avant recuit. La Figure 24 présente les images MET des échantillons contenant des couches de Si:B.

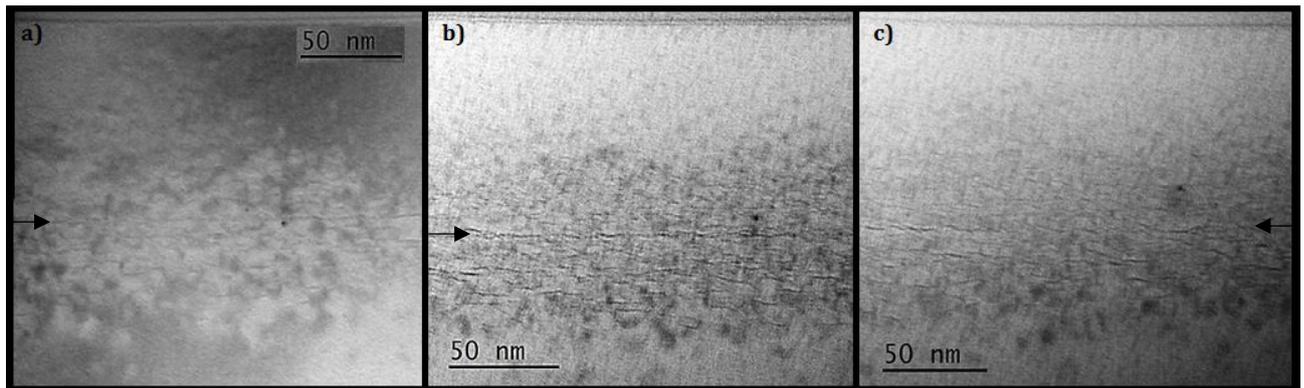


Figure 24: Images MET en section transverse et champ clair après implantation à 6 keV des échantillons de : a) Si:B ( $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ), b) Si:B ( $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ) et c) Si:B+ dopé ( $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ).

De façon générale, nous observons la présence de platelets sur une large profondeur (de 50 à 150 nm environ). De plus, nous commençons à distinguer une ligne de platelets quasiment continue (désignée par une flèche) qui se forme à la profondeur de la couche Si:B avec des platelets  $\{100\}$  qui mesurent environ 30 nm de diamètre. En dehors de cette ligne, les tailles des platelets paraissent plus petites. En effet, les platelets visibles dans le silicium (en dehors de la couche Si:B) mesurent de 6 à 11 nm de diamètre. Il semble donc bien que la présence de la couche dopée conduise à la formation préférentielle de platelets, et ce, dès l'étape d'implantation.

Nous n'observons pas de différence notable entre l'échantillon Si:B (Figure 24a) et l'échantillon Si:B + dopé (Figure 24c) concernant la distribution des platelets dans le silicium. Néanmoins, la ligne de platelets centrée sur la couche dopée est beaucoup moins prononcée pour l'échantillon Si:B + dopé.

Par contre, l'échantillon Si:B implanté à une dose de  $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  semble présenter plus de platelets que les deux autres échantillons implantés à une dose de  $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ . Les platelets en dehors de la couche Si:B sont de plus grandes tailles, de 6 à 20 nm. Cela est vraisemblablement dû au fait que la concentration en hydrogène est plus importante

(le double) dans ces régions. D'ailleurs, nous observons une distribution en profondeur des platelets un peu plus large (de 40 à 160 nm) que celle obtenue aux doses de  $2.10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ , ce qui était attendu puisque le profil d'hydrogène implanté « s'élargit » lorsque la dose implantée augmente. De plus, la ligne de platelets est beaucoup plus prononcée que dans l'échantillon implanté à plus faible dose ( $2.10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ ).

La Figure 25 présente une image MET de l'échantillon implanté contenant la couche de SiGe.

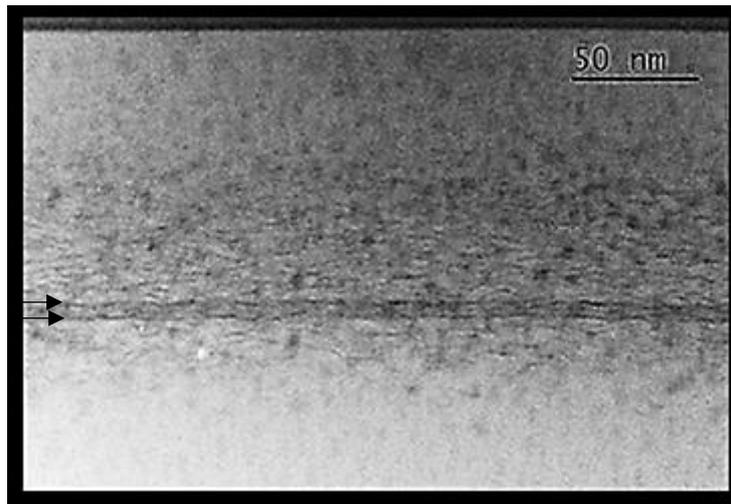


Figure 25: Image MET en section transverse et champ clair après implantation à 6 keV et  $4.10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$  de l'échantillon contenant la couche SiGe.

Sur l'image MET, nous distinguons très bien la couche SiGe de 5 nm d'épaisseur (bande grise plus foncée). Par contre, la couche SiGe se trouve à une profondeur plus grande que prévue (autour de 110 nm), puisque nous visions une profondeur de 100 nm par épitaxie. Nous observons, tout comme pour la couche Si:B à  $4.10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ , des platelets, et ce, dans une couche située entre 40 et 140 nm de profondeur. De plus, il semble y avoir autant de platelets et de même diamètre (jusqu'à 20 nm) que dans la couche Si:B implantée à une dose de  $4.10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ . Enfin, nous pouvons distinguer deux lignes où la densité de platelets est plus importante et la taille plus grande qui « décoorent » les deux interfaces Si/SiGe (voir flèches). Cette dernière observation conforte les profils SIMS obtenus qui montrent 2 pics de forte concentration d'hydrogène à la profondeur de la couche SiGe.

4.2.2. Après recuit

4.2.2.1. La couche Si:B

La Figure 26 montre l'évolution, au cours du temps, de la morphologie de la zone implantée à une dose de  $2.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> pour la structure contenant une couche de Si:B lors d'un recuit à 350°C.

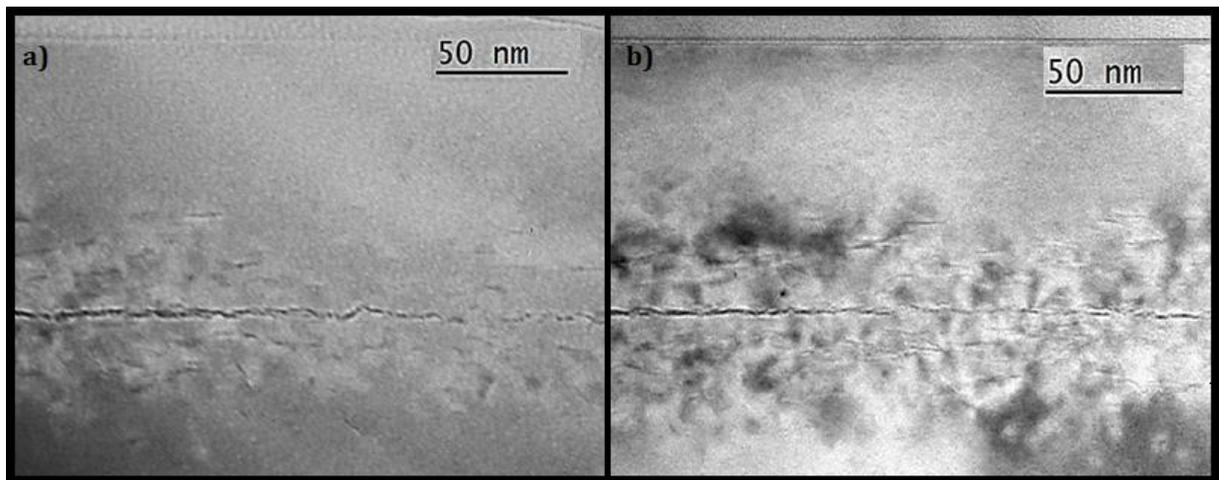


Figure 26: Images MET en section transverse et champ clair après implantation à 6 keV et  $2.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> des échantillons de Si:B recuits à : a) 350°C - 45 min, b) 350°C - 1h30.

Nous observons une ligne de microfissures presque continue au niveau de la couche Si:B au bout d'un recuit de 45 minutes à 350°C. De plus, des platelets de types {100} et {111} sont visibles en dehors de la couche Si:B. En doublant le temps de recuit (1h30), nous n'observons pas d'évolution significative des platelets en dehors de la couche Si:B, leur taille semble constante au cours du temps. Par contre, les platelets présents dans la couche Si:B grandissent et forment des nano puis microfissures qui grandissent au cours du temps de recuit. De plus, le nombre de platelets en dehors de la couche Si:B semble diminuer au cours du temps. Nous pouvons donc dire que ces platelets ont probablement été « pompés » vers la couche Si:B où les microfissures se forment préférentiellement. Une analyse quantitative (à plus faible dose) a été réalisée dans le chapitre 4 afin d'observer l'évolution des platelets au cours du recuit.

Nous avons ensuite observé l'évolution, au cours du temps, de la zone implantée à une dose de  $4.10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> pour la structure contenant une couche de Si:B lors d'un recuit à 350°C. Les images MET sont présentées sur la Figure 27.

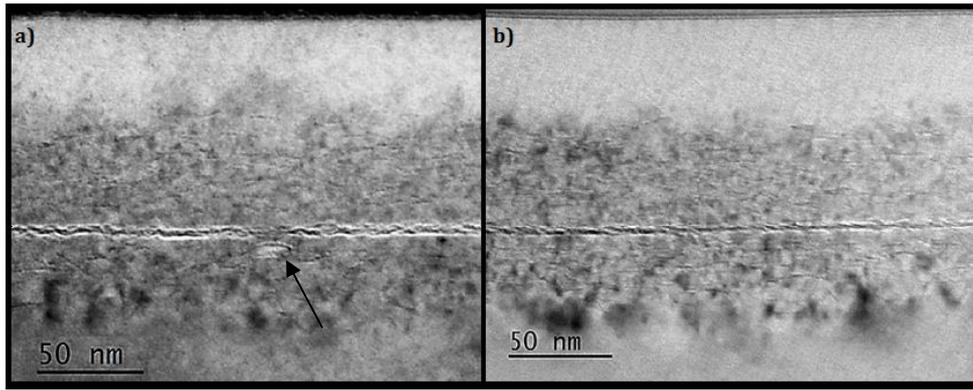


Figure 27: Images MET en section transverse et champ clair après implantation à 6 keV et  $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  des échantillons de Si:B recuits à : a)  $350^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$ , b)  $350^\circ\text{C} - 1\text{h}$ .

Pour une dose plus importante ( $4.10^{16}$  au lieu de  $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ), la ligne de microfissure semble plus « marquée ou ouverte » et continue que pour la dose plus faible. De plus, le nombre de platelets visibles en dehors de la couche Si:B est bien plus important que pour la structure contenant la couche Si:B implantée à  $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ .

Par contre, sur l'image a) il y a un platelet d'environ 20 nm en dehors de la ligne de fissures (désigné par une flèche sur l'image). Ce platelet, qui est bien plus grand que les autres platelets présents dans la couche Si:B et qui est aussi de type  $\{100\}$  pourrait provoquer une déviation de la propagation des microfissures qui mène à la fracture. La présence de ce type de platelet pourrait expliquer les grosses marbrures que nous avons observées lors de l'analyse AFM de cet échantillon (cf. Figure 20).

Enfin, la Figure 28 montre l'évolution, au cours du temps, des platelets en microfissures pour la structure contenant une couche de Si:B + dopé pour une dose de  $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  lors d'un recuit à  $350^\circ\text{C}$ .

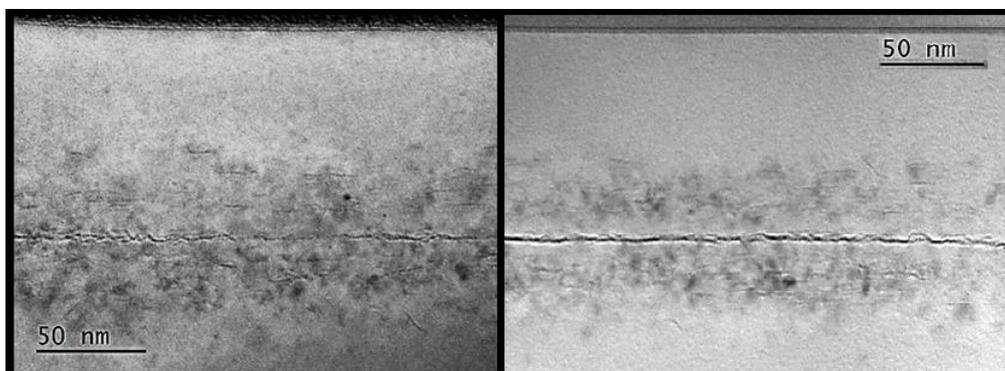


Figure 28: Images MET en section transverse et champ clair après implantation à 6 keV et  $2.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  des échantillons de Si:B + dopé recuits à : a)  $350^\circ\text{C} - 45 \text{ min}$ , b)  $350^\circ\text{C} - 1\text{h}30$ .

L'évolution observée est la même que celle observée dans la structure contenant la couche de Si:B moins dopée. Néanmoins, un recuit plus long (1h30), permet d'obtenir une ligne de fracture bien continue dans la couche Si:B comme celle observée dans la structure contenant la couche Si:B + dopée. De plus, le nombre de platelets présents en dehors de la couche enterrée semble diminuer au cours du temps.

#### 4.2.2.2. La couche SiGe

La Figure 29 montre l'évolution, au cours du temps, de la zone implantée à une dose de  $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  pour la structure contenant une couche de SiGe lors d'un recuit à  $400^\circ\text{C}$ .

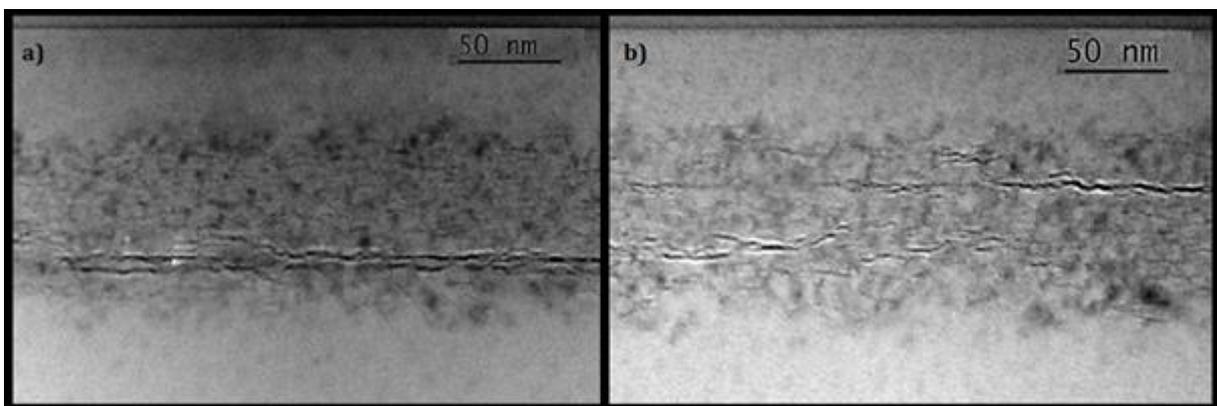


Figure 29: Images MET en section transverse et champ clair après implantation à 6 keV et  $4.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  des échantillons de SiGe recuits à : a)  $400^\circ\text{C} - 30 \text{ min}$ , b)  $400^\circ\text{C} - 2 \text{ h}$ .

Au bout de 30 minutes de recuit à  $400^\circ\text{C}$ , nous observons des microfissures à deux profondeurs différentes qui correspondent aux interfaces entre le silicium et la couche SiGe, ce qui est parfaitement cohérent avec les analyses SIMS. En augmentant le temps de recuit (2h), nous observons un comportement inattendu. En effet, des microfissures se sont développées dans une zone située plus proche de la surface que la couche de SiGe, c'est-à-dire vers 75 nm. Dans le même temps, les platelets/microfissures situés au voisinage de la couche de SiGe ont fortement diminué en taille. Il devient même difficile de distinguer les deux interfaces Si/SiGe que l'on voyait parfaitement pour le temps de recuit plus court. Nous avons donc l'impression que les platelets formés dans un premier temps au niveau de la couche SiGe ont été « pompés » vers cette « nouvelle » ligne de microfissures au cours du recuit. Une hypothèse pour expliquer cela est que la couche SiGe est légèrement plus profonde que visée sur cet échantillon. Il y a donc pu y avoir « compétition » entre la couche SiGe et la zone située au niveau du pic de concentration d'hydrogène. Dans la première partie du recuit, une nucléation préférentielle des platelets

a pu avoir lieu au niveau des interfaces Si/SiGe contraintes mais par la suite un développement plus important des platelets situés au niveau du pic de concentration d'hydrogène grâce à la forte concentration d'hydrogène présente à ce niveau. Cette hypothèse doit être confirmée par des expériences complémentaires car la profondeur de cette nouvelle ligne de microfissures nous semble faible par rapport à la profondeur du pic de concentration d'hydrogène attendu (autour de 100 nm). De plus, sur l'image MET, nous voyons que cette ligne de microfissures se développe dans le haut de la zone endommagée. Pourtant, il a été montré que dans le cas d'implantation d'hydrogène seul, les microfissures se développent généralement plutôt dans la partie la plus profonde de la zone endommagée [LAG00]. Cette analyse a donc mis en évidence un phénomène inattendu mais cette analyse n'a pas été reproduite. Il faudrait donc dans un premier temps refaire cette analyse afin de voir si ce phénomène inattendu a bien lieu. Si la seconde analyse fait ressortir le même phénomène il faudra réaliser des expériences complémentaires, en faisant varier très finement les énergies d'implantation et les temps de recuits, pour conclure sur le mécanisme de fracture dans ce type d'échantillon.

## Conclusion

Nous avons réalisé une étude du cloquage de la surface de nos échantillons afin d'explorer différentes conditions d'implantation et de recuits pour chaque couche enterrée étudiée. Nous avons montré que l'énergie d'implantation a une très forte influence sur le cloquage de la surface de l'échantillon contenant la couche Si:B. Il est donc préférable que la couche dopée soit le plus proche possible du pic de concentration d'hydrogène. Nous avons ensuite observé qu'une dose de  $2 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  est nécessaire et suffisante pour obtenir des cloques sur la surface de l'échantillon contenant la couche Si:B alors qu'il faut le double,  $4 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ , pour la structure contenant une couche de SiGe.

Cette étude nous a permis, pour chaque type d'échantillon étudié, d'identifier les conditions de procédé à priori pertinentes pour obtenir la fracture de la structure.

Nous avons ensuite testé ces conditions au travers d'essais de transfert. À  $500^\circ\text{C}$ , seul l'échantillon contenant la fine couche de bore (delta layer) n'a pas fracturé et ce même pour la dose d'hydrogène la plus importante. Nous avons montré que la cinétique de fracture des échantillons contenant la couche enterrée de SiGe est beaucoup moins rapide que celles obtenues dans les structures contenant les différentes couches dopées au bore, et ce, malgré la dose élevée utilisée ( $4 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ). De plus, nous avons aussi constaté que la cinétique de fracture est plus rapide lorsque nous augmentons la dose d'hydrogène implanté ou la concentration de bore dans la fine couche dopée.

Les mesures AFM ont montré que les rugosités mesurées après fracture sont extrêmement basses sur les plaques implantées à  $2 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  (2 nm RMS). Les mesures de rugosité ont aussi permis de montrer que l'augmentation de la concentration de bore dans la couche dopée semble un facteur favorable permettant d'abaisser encore cette faible rugosité.

Les analyses SIMS ont montré que la présence d'une couche enterrée (Si:B ou SiGe) affecte énormément le profil de concentration de l'hydrogène. L'apparition de pics de fortes concentrations d'hydrogène centrées sur les couches enterrées montre que ces deux couches sont efficaces pour piéger l'hydrogène. Les observations MET confirment,

pour des temps courts de recuit (30-45 min), les profils de concentration obtenus par SIMS. En effet, nous observons une ligne de microfissures à la profondeur de la couche Si:B et deux lignes de microfissures aux interfaces entre la couche SiGe et la matrice en Si. La formation de microfissures à la profondeur de la couche Si:B peut s'expliquer par des interactions chimiques entre atomes de B et atomes de H [SEA90, HER90, ANT99, LAG00] ou encore par des interactions électrostatiques [HEN02, MAR91]. Concernant la couche SiGe, le piégeage de l'hydrogène est attribué à la contrainte aux interfaces Si/SiGe [SHA05].

Par contre, pour des recuits plus longs (2h), nous avons observé un comportement inattendu des microfissures dans l'échantillon contenant la couche SiGe. En effet, les deux lignes de microfissures observées aux interfaces de la couche SiGe au bout de 30 minutes disparaissent et nous voyons se former une « nouvelle » ligne de microfissures plus proche de la surface. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour vérifier et comprendre le phénomène observé.

Nous pouvons donc conclure de ce chapitre que les couches Si:B sont les plus prometteuses. Dose d'implantation d'hydrogène plus faible, budget thermique pour obtenir la fracture plus faible, rugosité après transfert très faible, piégeage de l'hydrogène à une seule profondeur (une seule ligne de microfissures) sont les avantages amenés par l'utilisation de telles couches enterrées. Ces résultats très prometteurs ont motivé l'introduction du procédé en milieu industriel [MAZ14]. Une couche de silicium de 60 nm issu d'un substrat silicium contenant une couche Si:B de 5 nm a été transférée. Macroscopiquement, la surface de la couche transférée ne présente pas de défauts (cf. Figure 30).

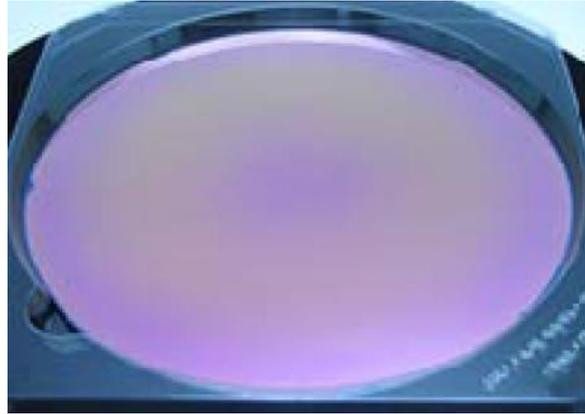


Figure 30: Image du wafer SOI, avec un Si top transféré de 60 nm d'un substrat donneur contenant une couche de confinement de Si:B.

La zone de défauts proche de la surface (observée par MET) est de seulement 20 nm, grâce à la faible dose d'hydrogène implanté. De plus, la rugosité du film transféré est de 0,2 à 0,8 nm (cf. Figure 31), ce qui est 10 fois plus faible qu'obtenu avec le procédé Smart Cut™ classique [ASP01] et un record.

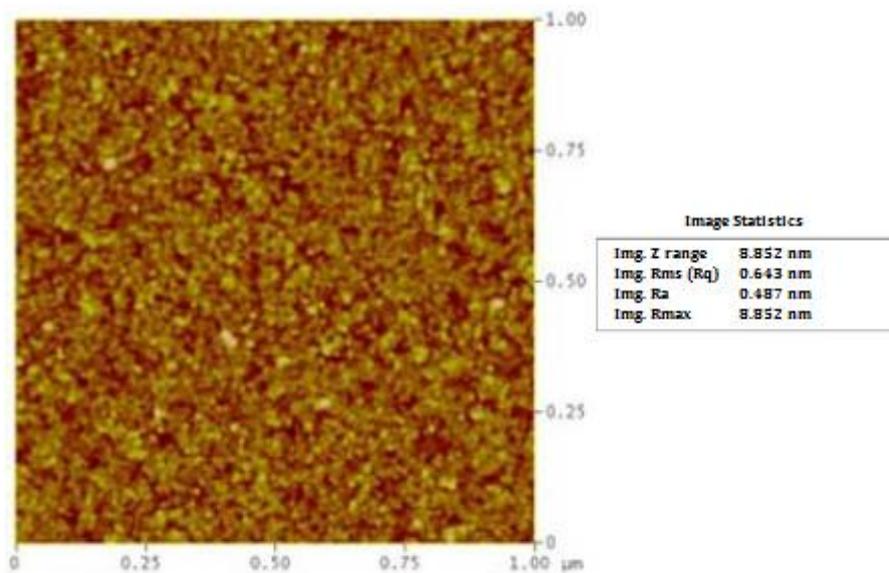


Figure 31: Mesure de la rugosité RMS obtenue par AFM sur la surface du wafer présentée en Figure 30.

Le succès de ce transfert en milieu industriel montre que la couche Si:B permet de bien localiser et confiner la fracture dans la fine couche dopée. Cela nous a motivé à étudier plus en détail l'utilisation de la couche Si:B comme couche de piégeage. Dans le chapitre 4, nous étudierons donc la redistribution de l'hydrogène dans la structure Si/Si:B/Si et nous tenterons de la modéliser.

Chapitre 4 :  
Diffusion et piégeage de l'hydrogène  
implanté dans des structures  
localement dopées de type Si/Si:B/Si



## Sommaire

1. Introduction.....	90
2. Description des expériences.....	91
3. Analyse par Spectrométrie de Masse par Ions Secondaires.....	92
3.1. Profil après implantation.....	92
3.2. Recuits isothermes.....	94
3.3. Recuits isochrones.....	96
4. Microscopie Electronique à Transmission.....	98
4.1. Méthodes.....	98
4.1.1. Observations des platelets.....	98
4.1.2. Etude quantitative.....	99
4.2. Résultats.....	103
4.2.1. Images MET.....	103
4.2.2. Etude quantitative.....	105
4.2.3. Discussion des résultats.....	110
5. Modèle physique de diffusion et piégeage de l’hydrogène par les platelets.....	112
5.1. Pourquoi un modèle ?.....	112
5.2. Description du modèle physique.....	112
5.3. Modèle numérique.....	114
5.4. Effet des différents paramètres du modèle.....	115
5.5. Détermination du coefficient de diffusion et de l’énergie d’activation.....	118
Conclusion.....	121

## 1. Introduction

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la redistribution de l'hydrogène implanté dans des structures à base de silicium et comportant une zone de faible épaisseur fortement dopée au bore. Cette redistribution de l'hydrogène est étudiée au cours de recuits isothermes et isochrones afin d'identifier puis de quantifier les mécanismes mis en jeu. Nous montrons, à partir de résultats SIMS, que cette redistribution est due à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène libre dans ces couches. L'analyse quantitative des résultats fait apparaître un certain nombre de caractéristiques de ce piégeage. Nous avons intégrés ces caractéristiques dans un modèle qui devrait permettre de modéliser puis d'optimiser les conditions de fabrication de substrats innovants à partir de donneurs contenant une couche de piégeage.

## 2. Description des expériences

La structure de base, réalisée par épitaxie est représentée sur la Figure 1.

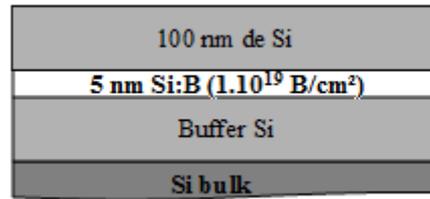


Figure 1: Substrat type utilisé pour nos expériences

Des ions hydrogène sont implantés avec une énergie de 6 keV (cf. chapitre 3 pour le choix de l'énergie) et une dose de  $5.10^{15}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Nous utilisons une faible dose afin de pouvoir réaliser une analyse SIMS la plus précise possible. En effet, une dose plus importante provoquerait, d'une part la formation de cavités (platelets/nanofissures) remplies d'hydrogène qui est mal quantifié par le SIMS. Par ailleurs, comme nous l'avons vu au chapitre 3, pendant le recuit des cloques pourraient se former à la surface de l'échantillon, rendant l'analyse SIMS encore plus imprécises.

Plusieurs barrettes (environ 1x10 cm<sup>2</sup>) ont été fabriquées par clivage à partir de ce substrat afin de réaliser différents recuits : des recuits isothermes (350°C, 15min à 16h) et des recuits isochrones (1h, 250 à 400°C). Une barrette non recuite a été conservée comme référence.

Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires (SIMS) afin d'obtenir la distribution en profondeur de l'hydrogène implanté, avant et après recuits. Puis, ils ont été observés par un Microscope Electronique à transmission (MET) afin de quantifier les populations de platelets observées.

### 3. Analyse par Spectrométrie de Masse par Ions Secondaires

#### 3.1. Profil après implantation

La Figure 2 compare les profils obtenus après implantation à température ambiante en l'absence ou en présence de la couche dopée au bore dans la structure. En l'absence de couche dopée, le profil de l'hydrogène s'étale de façon monotone de part et d'autre d'un pic centré sur une profondeur aux alentours de 100 nm. Le profil obtenu en présence de cette couche dopée est très différent. Il y a une forte accumulation (pic) de l'hydrogène dans la couche Si:B ainsi que l'apparition de deux « bosses » de part et d'autre de ce pic. Ce résultat montre que l'hydrogène a diffusé et s'est redistribué pendant ou après l'implantation et ce, à température ambiante. Si cette diffusion n'est pas mise en évidence lors de l'implantation dans le silicium pur, c'est parce qu'elle est limitée par le piégeage de l'hydrogène sur les défauts de Frenkel (lacunes et interstitiels) générés par l'implantation [CHE15a]. Dans le cas de l'implantation dans le Si contenant une couche de Si:B, nous notons que cette diffusion a visiblement amené au transfert d'hydrogène des régions proches de la couche de Si:B vers cette même couche où il s'est accumulé. Enfin, nous remarquons que les bosses s'inscrivent sous le profil obtenu dans le Si pur. Les différences visibles (aire et amplitude plus grandes à gauche qu'à droite) ne font que reproduire l'asymétrie « normale » du profil d'implantation de l'hydrogène dans le Si pur.

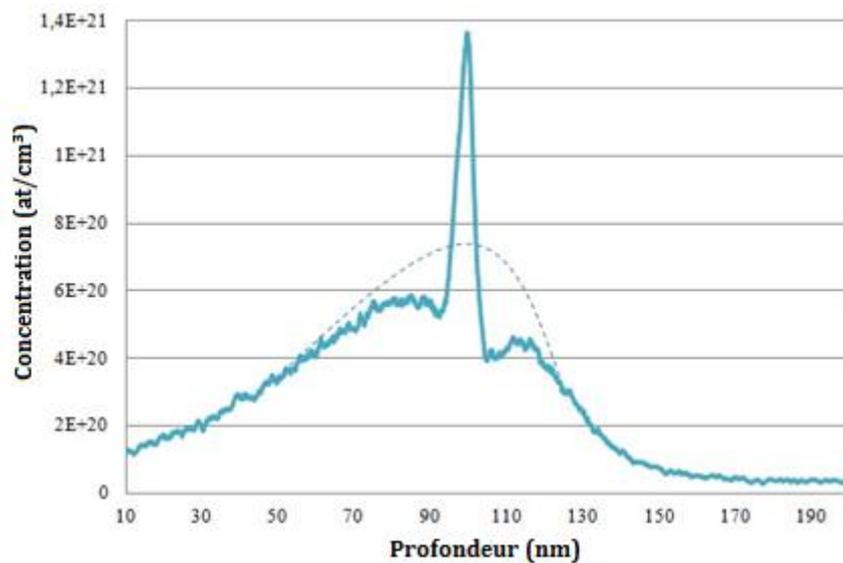


Figure 2: Profil SIMS d'hydrogène implanté dans Si/Si:B/Si à  $5.10^{15} \text{H}^+/\text{cm}^2$  6keV. Le profil en pointillé représente le profil d'hydrogène implanté dans le silicium sans couche Si:B.

Ce type de redistribution (pic + 2 bosses symétriques) a préalablement été observé et étudié extensivement dans la littérature dans le cas de la diffusion thermique du bore en présence de défauts étendus [BON97, BAZ08]. La Figure 3 rappelle l'un de ces résultats.

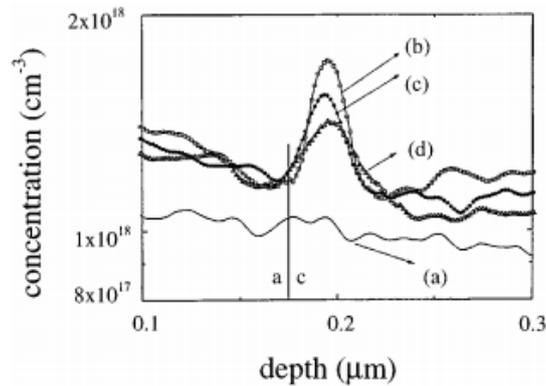


Figure 3: Profil SIMS de bore dans Si type P dopé bore ( $2.1018B/cm^2$ ). (a) avant recuit, et après recuit  $1000^\circ C$ : (b) 1s, (c) 10s et (d) 100s. a/c représente l'interface où les défauts EOR (End-of-Range) ont été localisés après recuit. [BON97]

En cours de recuit, le bore diffuse et se piège sur des défauts (dans ce travail, des boucles de dislocations), formant ainsi un « pic » de concentration entouré de deux zones déplétées, comme nous l'observons. Un modèle a été mis au point qui décrit parfaitement cette redistribution en assumant que le bore est partout libre de diffuser sauf dans la région des défauts où il est piégé et reste immobile.

Nous pouvons donc tenter d'interpréter le phénomène que nous observons en faisant quelques analogies. Sur la Figure 2, le « pic » serait dû à l'hydrogène piégé sur la couche Si:B et donc immobile. Le reste du profil correspondrait aux espèces mobiles pouvant diffuser sous l'effet des gradients de concentrations présents dans la région.

Si l'hydrogène est piégé par la couche de Si:B et que l'énergie de piège associée est suffisamment grande, la concentration d'hydrogène libre aux interfaces entre cette couche et le silicium environnant doit être très faible et donc négligeable devant les concentrations libres de diffuser. De ce fait, il existe deux très forts gradients de concentration d'hydrogène de part et d'autre de la couche Si:B. Ces gradients, beaucoup plus forts que ceux présents en bord de zone implantée, obligerait donc l'hydrogène libre à diffuser vers la couche de Si:B où il se piègerait et resterait immobile, et ce pendant et juste après l'implantation, à température ambiante.

Dans la suite nous nous intéressons à l'effet d'un recuit sur cette structure implantée.

### 3.2. Recuits isothermes

La Figure 4 montre l'évolution du profil d'hydrogène après implantation et après recuit à 350°C pour des temps de 15 minutes, 1 heure, 4 heures et 16 heures.

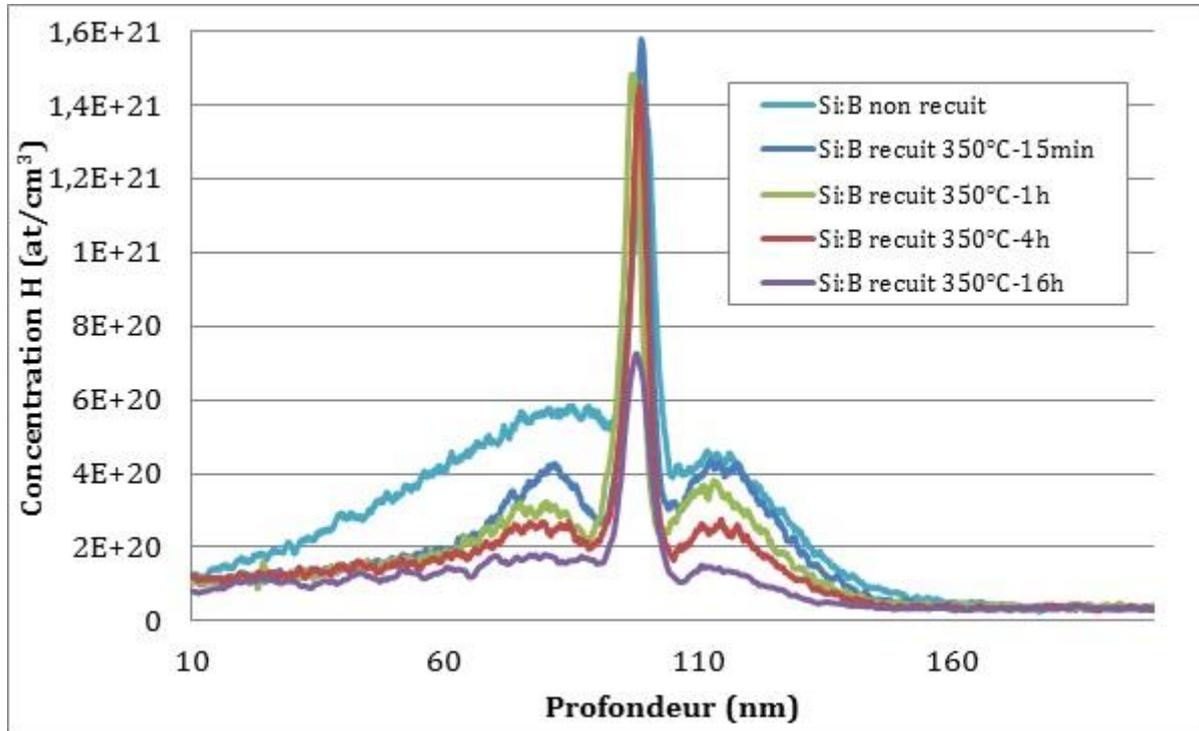


Figure 4: Profils SIMS d'hydrogène implanté dans Si/Si:B/Si pour des recuits isothermes à 350°C.

Tout d'abord, nous remarquons que les valeurs de concentration obtenues pour le pic « immobile » sont telles (plusieurs pourcents atomiques) qu'elles ne peuvent être considérées comme fiables, comme discuté dans la thèse et les articles de Personnic [PER06, PER07 et PER08]. En effet, le SIMS reste une méthode quantitative pour mesurer de faibles concentrations d'impuretés mais se montre peu fiable lorsque les concentrations sont importantes et que de plus, des « platelets » ou micro-fissures peuvent stocker de l'hydrogène gazeux sous haute pression. Par contre, nous pouvons mesurer de façon fiable les concentrations d'hydrogène mis en jeu dans le reste du profil (les bosses).

En cours de recuit, les profils initialement dissymétriques se « symétrisent ». Les amplitudes et aires sous la courbe des « bosses » diminuent quand le temps de recuit augmente. Les gradients mis en évidence en bords de profils montrent bien qu'il n'y a pas exo-diffusion d'hydrogène vers la surface et donc que le système reste « fermé » ; la dose implantée reste constante au cours du recuit. Nous assistons bien dans cette

expérience au transfert diffusif d'hydrogène mobile vers des pièges. La forme des profils, notamment la conservation des creux/bosses distincts jusqu'à la fin du recuit montre qu'il n'y a pas de ré-émission d'hydrogène depuis la couche Si:B vers le reste du substrat. En d'autres termes, nous mettons en évidence la forte énergie de liaison de l'hydrogène sur les pièges.

A partir de ces profils SIMS, nous pouvons quantifier l'évolution en cours de recuit de la concentration (en pourcentage de dose initiale) des atomes d'hydrogène non-piégés sur la couche de Si:B. Connaissant la dose initiale et sachant qu'il n'y pas exo-diffusion, nous pouvons en déduire la quantité d'hydrogène piégés dans la couche Si:B. Nous avons donc mesuré les aires sous les deux « bosses » après chaque recuit et divisé ce nombre par la dose implantée. L'évolution au cours du recuit de cette « quantité » ou « part » de dose est montrée en Figure 5 (espèces mobiles). Soustrayant cette quantité à la dose initiale, nous en déduisons l'évolution de la proportion de la dose implantée, piégée par la couche de Si:B en cours de recuit (atomes H piégés).

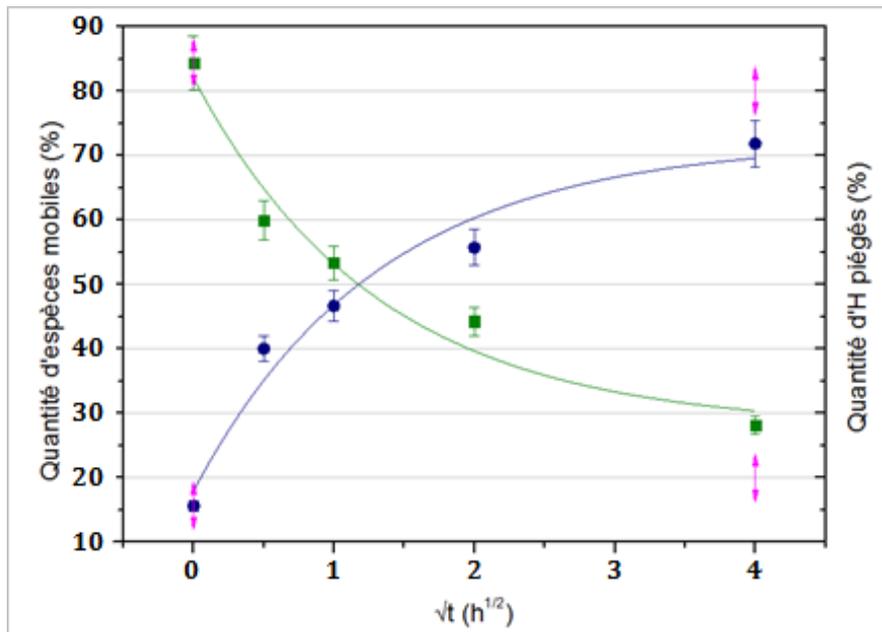


Figure 5: Evolution de la quantité d'hydrogène mobile et piégé pour des recuits isothermes (350°C).

La Figure 5 montre que plus de 15% de la dose d'hydrogène implanté est déjà piégé avant recuit, c'est-à-dire pendant et après l'implantation à température ambiante. Pendant le recuit, cette proportion augmente et semble tendre vers une valeur non-nulle (inférieure à 100%). D'un point de vue « technologique », cette observation est assez décevante : nous ne pouvons « pomper » puis piéger la totalité de l'hydrogène implanté.

Scientifiquement, cette observation ne peut avoir que deux origines :

- à partir d'un « certain temps » de recuit (et donc au-delà d'une quantité d'hydrogène piégés), les pièges sont saturés.
- des atomes d'hydrogène hors de la couche de Si:B ne sont pas totalement libres de diffuser. Ils seraient et resteraient piégés en dehors de la couche de Si:B, peut être sous la forme de platelets formés au cours du recuit.

Nous pouvons donc dire que nous n'arrivons pas à piéger tous les atomes d'hydrogène dans la couche Si:B au cours d'un recuit isotherme à 350°C.

### 3.3. Recuits isochrones

La Figure 6 montre les résultats obtenus après recuits isochrones réalisés pour des températures de 250°C à 400°C pendant 1 heure. Globalement, les profils obtenus montrent les mêmes caractéristiques que celles observées après recuits isothermes.

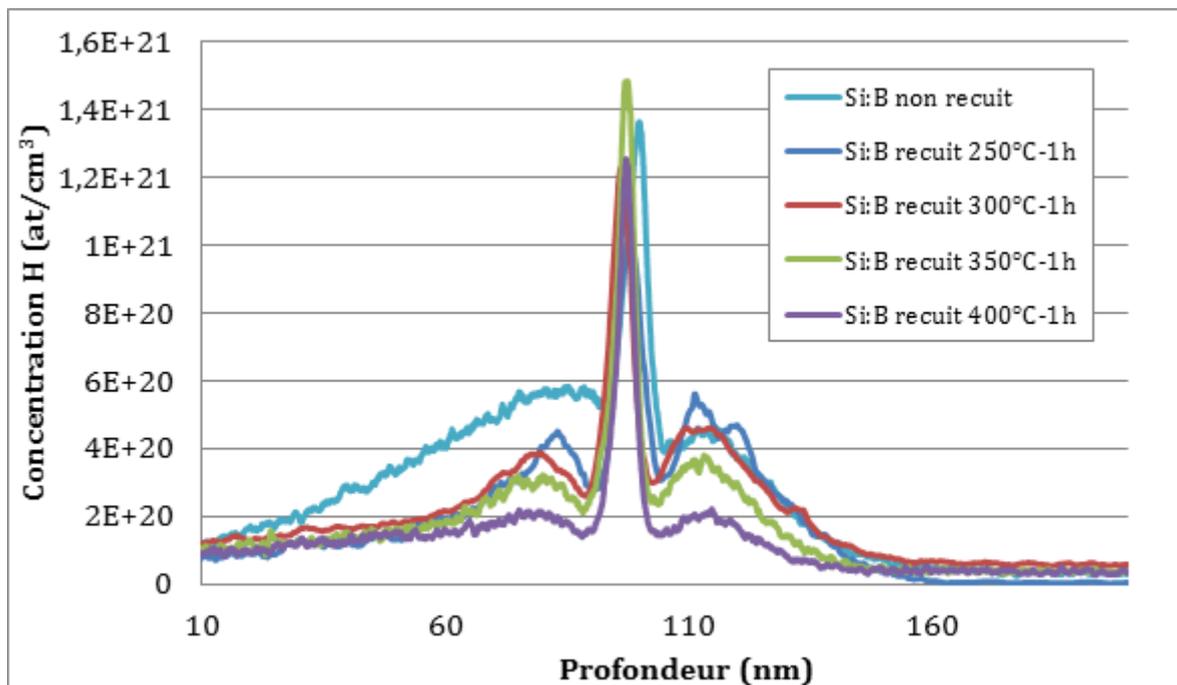


Figure 6: Profils SIMS d'hydrogène implanté dans Si/Si:B/Si pour des recuits isochrones (1h).

En regardant la Figure 6, nous nous apercevons que la partie de droite n'est pas quantitativement exploitable car la « bosse » de droite ne décroît pas comme il faudrait. En effet, pour les températures de recuit 250 et 300°C, la courbe au niveau de la bosse

passé au-dessus de celle du profil non recuit alors qu'elle devrait décroître. Nous sommes dans l'attente de profils ERDA.

Après un même temps de recuit, la concentration d'hydrogène non piégé (piégé) diminue (augmente) lorsque la température augmente. Nous confirmons ici que les mécanismes mis en jeu restent les mêmes dans la gamme de température étudiée. L'activation thermique de la diffusion est le « moteur » principal de la redistribution observée. Le maintien des creux/bosses montrent que les pièges restent parfaits, c'est-à-dire ne réémettent pas d'hydrogène une fois piégé.

Les échantillons des recuits isothermes ont ensuite été observés par microscopie électronique à transmission (MET) afin de faire une étude quantitative de la population des platelets.

## 4. Microscopie Electronique à Transmission

L'implantation et le recuit de silicium implanté s'accompagne de la formation de nombreux défauts, complexes ou étendus résultant de la précipitation des différentes espèces en présence, interstitiels, lacunes et atomes d'hydrogène [GRI00a, CHE15a]. La microscopie électronique en transmission est la seule technique permettant d'imager ces défauts et d'étudier les caractéristiques de leurs populations. Dans ce travail, nous cherchons à décrire le comportement et la redistribution de l'hydrogène en cours de recuit thermique. Il est donc naturel de s'intéresser aux platelets, c'est-à-dire aux précipités d'hydrogène qui ont pu se former en cours de recuit.

### 4.1. Méthodes

#### 4.1.1. Observations des platelets

L'implantation d'hydrogène crée de nombreux défauts dont les champs de déformation se recouvrent, ce qui rend difficile de les imager individuellement. Afin de mesurer les distributions de taille des populations qui nous intéressent, il faut se placer dans les conditions d'imagerie permettant de les observer sans être gênés par ces champs de contrainte. Ainsi, en se décalant sensiblement des conditions de Bragg, les contrastes dus aux champs de déplacement disparaissent autour des défauts (cf. Figure 7).

Les platelets étant des co-précipités de lacunes et d'hydrogène, leur densité atomique est donc sensiblement plus faible que celle de la matrice. Cette situation crée un changement brutal de potentiel électronique entre l'intérieur du défaut et la matrice cristalline de silicium environnante introduisant un déphasage entre les ondes issues de ces deux régions. En défocalisant la lentille objectif du microscope, ces ondes peuvent interférer en champ clair et les platelets apparaissent alors sous la forme d'un contraste de Fresnel (série de franges blanches/noires ou noires/blanches) [GRI00b].

La Figure 7 est une image en condition dites hors-Bragg et fortement défocalisée montrant un contraste faible et uniforme dans le cristal où les platelets sont parfaitement visibles.



Figure 7: Vue « sur la tranche » d'une population de platelets observée en condition hors Bragg et lorsque la lentille objectif est défocalisée.

#### 4.1.2. Etude quantitative

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes physico-chimiques impliqués dans notre procédé, la mesure des cinétiques de croissance des différents défauts (platelets, nano- et micro- fissures) observés est nécessaire.

J. Grisolia et al. ont mis au point une méthode quantitative par microscopie électronique à transmission (MET) [GRI00a, GRI00b, GRI00c], permettant d'étudier les cinétiques de croissances des défauts, qui consiste à mesurer l'évolution au cours du temps des trois nombres caractéristiques d'une population de défauts: le diamètre moyen  $d_m$ , la densité surfacique  $\rho$  et le volume par unité de surface occupé par les défauts  $V/S$ . N. Cherkashin & A. Claverie [CHE12] ont affiné cette méthode afin d'obtenir ces caractéristiques en fonction de la profondeur. Nous en rappelons ci-dessous les grandes lignes.

##### 4.1.2.1. Détermination de la densité de population

Afin de déterminer la densité d'une population de défauts, il faut déterminer le nombre de défauts et le volume analysé. Il nous faut donc connaître l'épaisseur de l'échantillon et la surface de comptage. Il suffit, ensuite de diviser le nombre de platelets comptés dans chaque zone de 5 nanomètres en profondeur par la surface de la zone de comptage ( $S = \text{longueur de la zone (notée } L) * \text{épaisseur (notée } e)$ ) pour obtenir la densité surfacique des platelets en fonction de la profondeur (Figure 8).

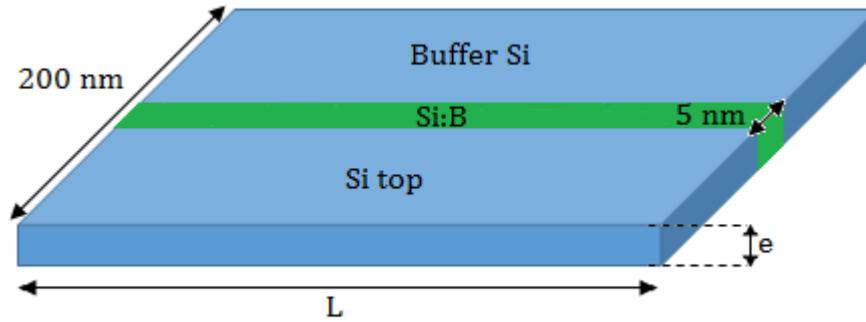


Figure 8: Schéma de la zone étudiée pour l'étude quantitative

Dans un microscope électronique, le contraste de diffraction permet d'obtenir des informations quantitatives sur les épaisseurs en conditions d'imagerie à deux ondes. Le premier faisceau est transmis et le second diffracté par l'échantillon. L'intensité observée oscille ainsi avec la profondeur et s'annule à chaque fois que l'épaisseur augmente de  $\xi_g$ , appelé "distance d'extinction".

L'intensité transmise est nulle pour des épaisseurs de l'échantillon égales à  $(n+1/2)\xi_g$ , où  $n$  est un entier. En conséquence, les régions de franges noires ont les épaisseurs successives  $(1/2)\xi_g, (1+1/2)\xi_g, \dots$ . La Figure 9 présente la distinction entre ces franges noires et blanches, appelées franges d'égale épaisseur.

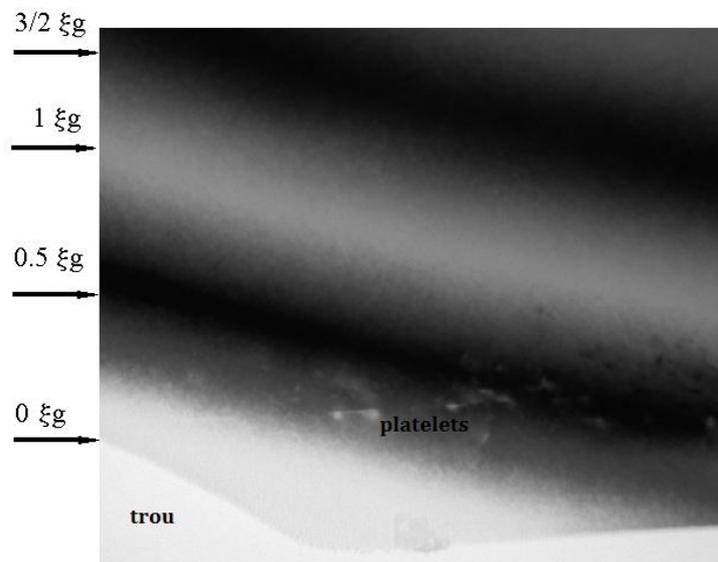


Figure 9: Image en MET d'une section transverse en champ clair, conditions de Bragg exactes pour  $g=(111)$ , montrant les franges d'égale épaisseur ainsi que les épaisseurs correspondantes.

La distance d'extinction dépend de l'énergie des électrons, du vecteur de réflexion choisi et de l'écart  $s$  à la position de Bragg. La valeur de  $\xi_g$  à  $s=0$  peut être calculée à partir de la relation suivante [EDI76]:

$$\xi_g = \frac{\pi\Omega \cos\theta}{\lambda f(\theta)}$$

où  $f(\theta)$  est l'amplitude du facteur de diffusion atomique qui est tabulée,  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $\Omega$  est le volume de la cellule unité et  $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons. Par exemple, dans le cas du silicium, sous une tension de 200kV et un  $g=(111)$ ,  $\xi_g$  vaut 76 nm. Concernant l'incertitude sur l'épaisseur mesurée, nous pouvons nous trouver entre deux franges d'égale épaisseur, c'est-à-dire que nous pouvons nous tromper d'une demi-frange. Comme une frange vaut  $0,5\xi_g$ , l'incertitude absolue sur la mesure de l'épaisseur peut être estimée à  $\xi_g/4$ .

En couplant les observations à deux ondes (mesure de l'épaisseur) et les observations en "hors-Bragg" et "hors-focus" (comptage des platelets), on peut ainsi calculer la densité surfacique de la population de platelets en fonction de la profondeur.

L'incertitude relative affectant la mesure de la densité surfacique ( $\rho$ ) se calcule avec la formule suivante :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta N_p}{N_p} + \frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta N_p}{N_p} + \frac{\Delta\xi_g}{\xi_g} + \frac{\Delta L}{L}$$

Pour l'incertitude relative affectant la longueur de l'image:

$$\frac{\Delta L}{L} = 0,05 \text{ (incertitude relative sur le grandissement)} + \frac{0,5 \text{ (erreur de mesure, soit 2 pixels)}}{L}$$

Par exemple, calculons l'incertitude relative de cette longueur pour le temps de recuit de 15 minutes dans la partie Si top :  $\frac{\Delta L}{L} = 0,05 + \frac{0,5}{863} = 5\%$ . Maintenant si nous ajoutons l'incertitude relative sur l'épaisseur de l'échantillon (25%), nous obtenons une incertitude relative sur la surface de l'échantillon de 30%.

Il faut ensuite ajouter l'incertitude sur le nombre de platelets pour obtenir l'incertitude sur la densité de platelets. L'incertitude par zone de 5 nanomètres étudiée est de 1 platelet. Dans le cas de l'exemple, comme nous avons 5 zones de 5 nanomètres qui contiennent des platelets dans le Si top et que nous avons en tout 36 platelets dans le Si

top, nous obtenons  $\frac{\Delta N_p}{N_p} = \frac{5}{36} = 14\%$ . Nous avons donc une incertitude relative de 30% + 14% sur la densité, soit 44%.

#### 4.1.2.2. Détermination du diamètre moyen de la population

A partir des conditions d'imagerie décrites précédemment (cf. 4.1.1), la mesure du diamètre de 50 à 100 platelets permet d'établir un histogramme de taille représentant la population des platelets. La valeur du diamètre moyen est obtenue par un calcul purement statistique à partir des diamètres bruts de la population :  $d_m = \frac{\sum N_i d_i}{\sum N_i}$ .

L'incertitude relative du diamètre des défauts se calcule de la même façon que celle sur la longueur de l'image étudiée, et vaut donc :  $0,05 + \frac{0,5}{D}$ .

#### 4.1.2.3. Détermination du volume par unité de surface occupé par les défauts

Un platelet étant un défaut lenticulaire, c'est-à-dire cylindrique, son volume s'écrit donc :  $V_p = \pi.r^2.e$

Où « e » est l'épaisseur du platelet qui est indépendante de la taille du platelet et a été estimé à 1 nm [GRI00b, CHE12].

L'incertitude relative sur le volume d'un platelet est le double de l'incertitude sur le diamètre du platelet. L'incertitude affectant le volume total vaut donc :

$$\frac{\Delta V_T}{V_T} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \sum \frac{\Delta V_p}{V_p}$$

Application numérique (exemple recuit 15 minutes, Si top):

Prenons le volume d'un platelet compris entre 21 et 25 nanomètres :

$$\frac{\Delta V_p}{V_p} = 2 * \left( 0,05 + \frac{0,5}{D} \right) = 14,3\%$$

Il faut ensuite faire la somme de l'incertitude relative sur chaque taille de platelet présente dans le volume et multiplier chacune de ces incertitudes par le nombre de platelets de chaque catégorie de taille et diviser le tout par le nombre de platelets. Soit dans notre exemple,  $\sum \frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{6*3,5+16*5,5+7*7,5+5*9,5+2*12,5}{36} = 27\%$ . Pour avoir l'incertitude

relative affectant le volume total il faut ajouter l'incertitude sur la densité que nous avons calculée précédemment. Elle vaut donc 71%.

## 4.2. Résultats

### 4.2.1. Images MET

La Figure 10 montre une image MET obtenue sur la tranche, pour un axe de zone [110] dans des conditions « hors Bragg et fortement défocalisé » sur l'échantillon avant recuit (après implantation).

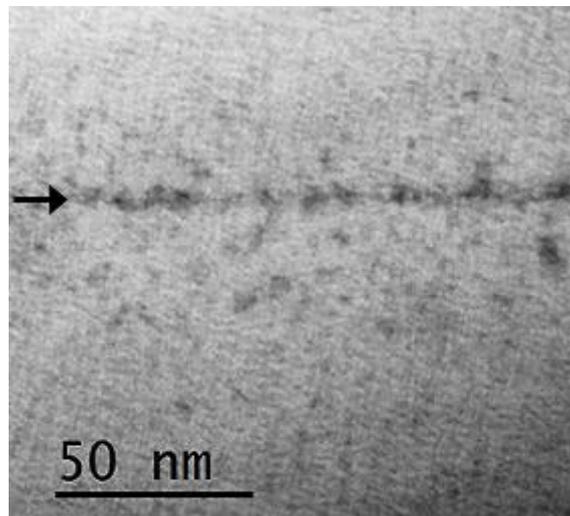


Figure 10: Observation sur la tranche de l'échantillon après implantation (non recuit) à  $5.10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  à 6 keV.

Nous remarquons que si de petits platelets (2-5 nm de diamètre) sont observables dans la couche Si:B (désignée par une flèche), des platelets de très petites tailles, à la limite de la résolution de la technique (2 nm, [GRI00a]) peuvent être aussi observés en dehors de celle-ci. Cependant, la résolution insuffisante et le faible contraste observé ne permettent pas une analyse quantitative des populations de platelets en présence.

La Figure 11 montre un set d'images MET obtenues, dans les mêmes conditions d'observations, sur les échantillons après recuit.

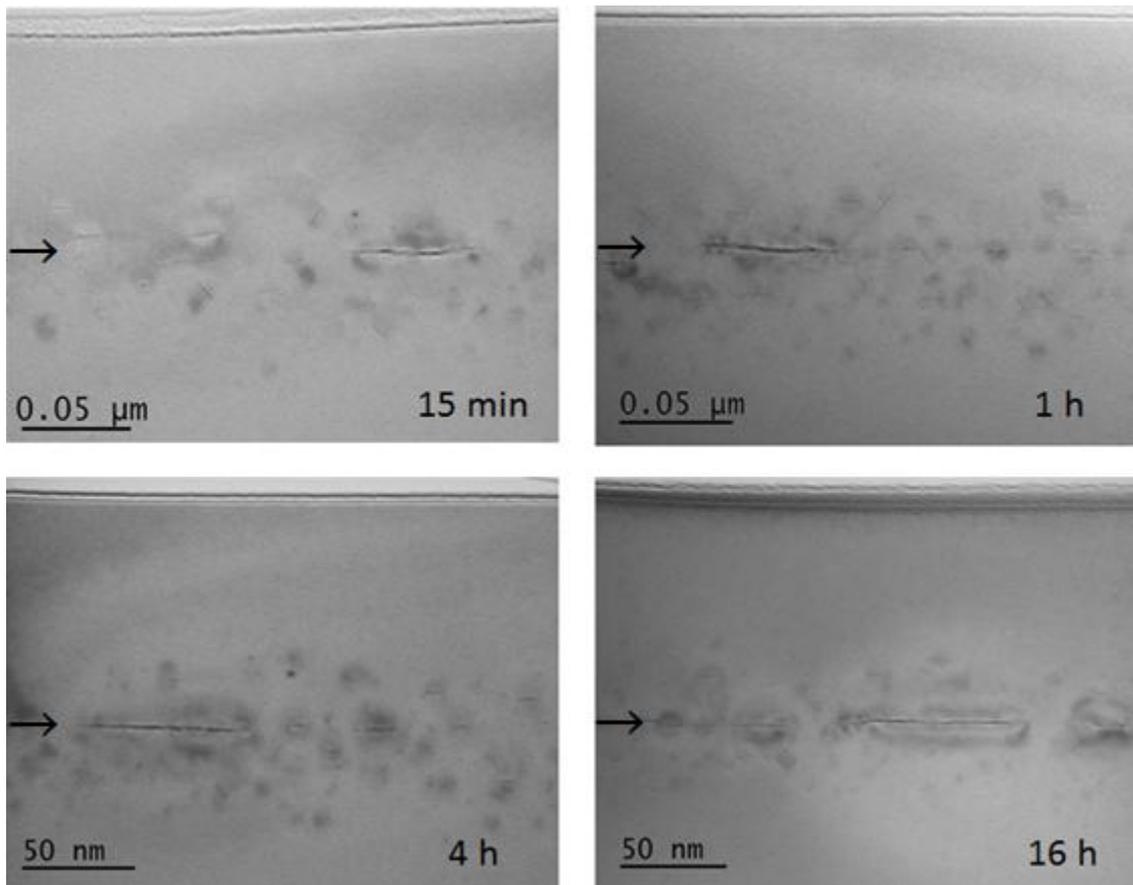


Figure 11: Evolution de la population de platelets au cours du recuit à 350°C de 15 minutes à 16h en MET en champ clair, condition hors Bragg et hors focus.

Sur ces images, la couche Si:B d'une épaisseur de 5 nanomètres est indiquée par une flèche. Nous observons des platelets de grandes tailles et exclusivement orientés parallèlement au plan  $\{100\}$  dans la couches Si:B, c'est-à-dire parallèles à la surface de l'échantillon. Nous observons cependant des platelets en dehors de cette couche. Ceux-là, de plus petites tailles, peuvent être de type  $\{100\}$  ou de type  $\{111\}$ , c'est-à-dire parallèles ou inclinés vis-à-vis de la surface de l'échantillon.

L'observation de platelets en dehors de la couche de confinement Si:B n'est pas une bonne nouvelle. Cela signifie qu'en cours de recuit, l'hydrogène a précipité avant de diffuser librement vers la couche de Si:B. Cet hydrogène n'est donc plus libre de diffuser du Si vers la couche de Si:B en cours de recuit. Cependant, les différences importantes de taille entre platelets localisés dans ou à l'extérieur de la couche de Si:B devraient permettre le transfert diffusif de l'hydrogène vers cette couche.

#### 4.2.2. Etude quantitative

##### 4.2.2.1. Détermination de la densité de la population

En suivant la méthode décrite au paragraphe 4.1.2.1, nous avons calculé la densité surfacique des platelets (nombre de platelets ( $N_p$ )/surface  $S$ ) en fonction de la profondeur (méthode N. Cherkashin & A. Claverie [CHE12]) pour les échantillons recuits de façon isothermes. Les résultats sont montrés sur la Figure 12.

Remarquons tout d'abord que l'incertitude relative affectant les valeurs que nous déterminons pour ces densités surfaciques est d'environ 35% pour la couche Si:B et de 50% pour le reste du substrat. Il ne s'agit donc pas de tenter d'interpréter de fines variations de densités d'un temps à l'autre ou d'une profondeur à une autre mais plutôt de dégager les caractéristiques essentielles des populations que nous pouvons identifier au travers de ces histogrammes.

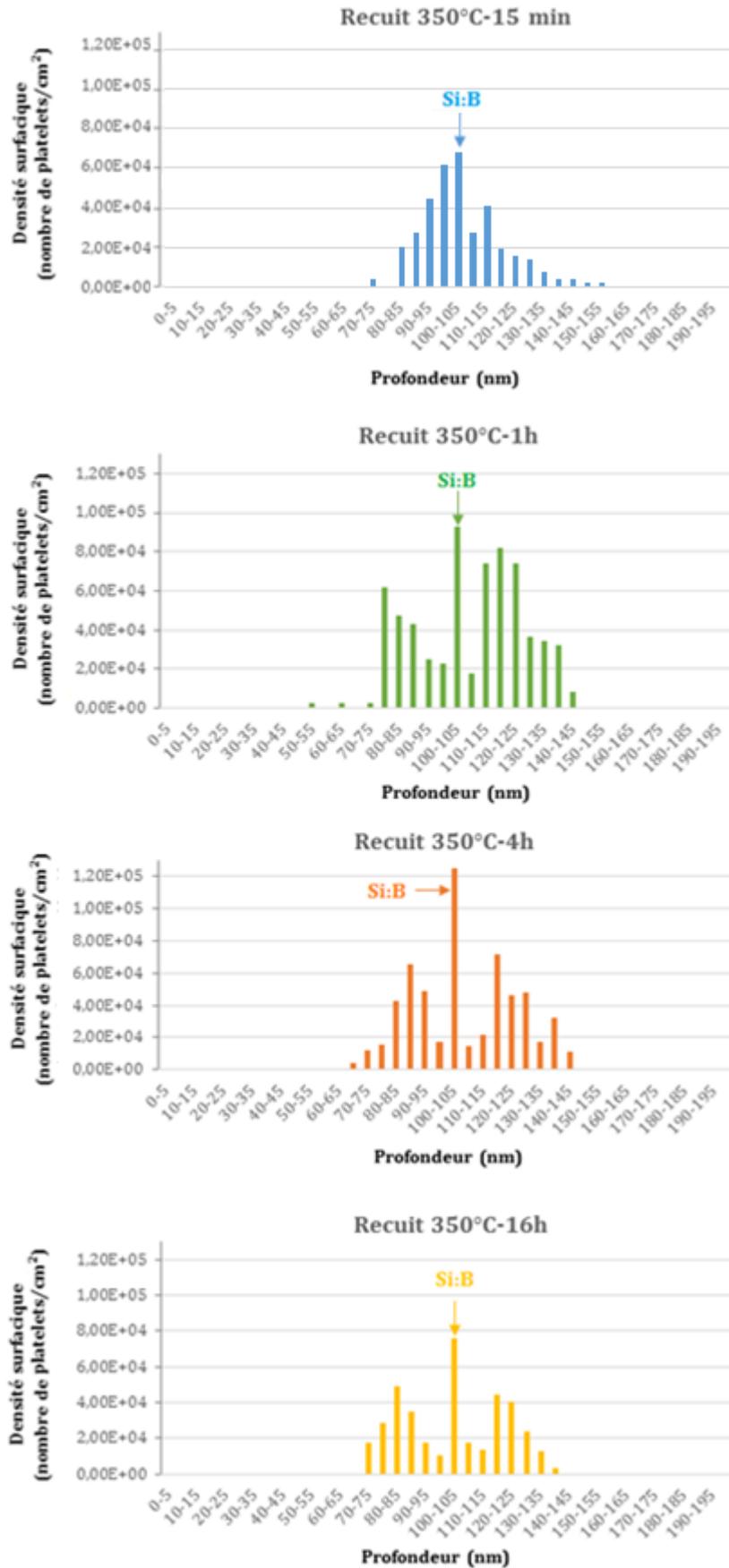


Figure 12: Densités surfaciques des platelets en fonction de la profondeur pour des recuits à 350°C.

De façon générale, les densités surfaciques sont toujours plus grandes dans la couche de Si:B que dans des éléments de volume identiques mais situés dans le Si pur. Nous remarquons aussi que les densités de platelets sont très faibles au voisinage immédiat de la couche de Si:B et que ces densités reproduisent assez bien l'allure des bosses de concentration vues par SIMS. Au cours du recuit, toutes ces densités ont tendance à diminuer au cours du temps (comparer 1 et 16h, par exemple), comme classiquement observé en cours de maturation d'Ostwald.

4.2.2.2. Détermination du diamètre moyen de la population

Nous avons mesuré les diamètres des platelets en les séparant en trois zones de profondeurs différentes: le Si « top » (0-100nm), la couche Si:B (100-105nm) et le Si « buffer » (105-200nm). Les distributions de tailles ainsi obtenues dans ces différentes zones sont présentées sur la Figure 13.

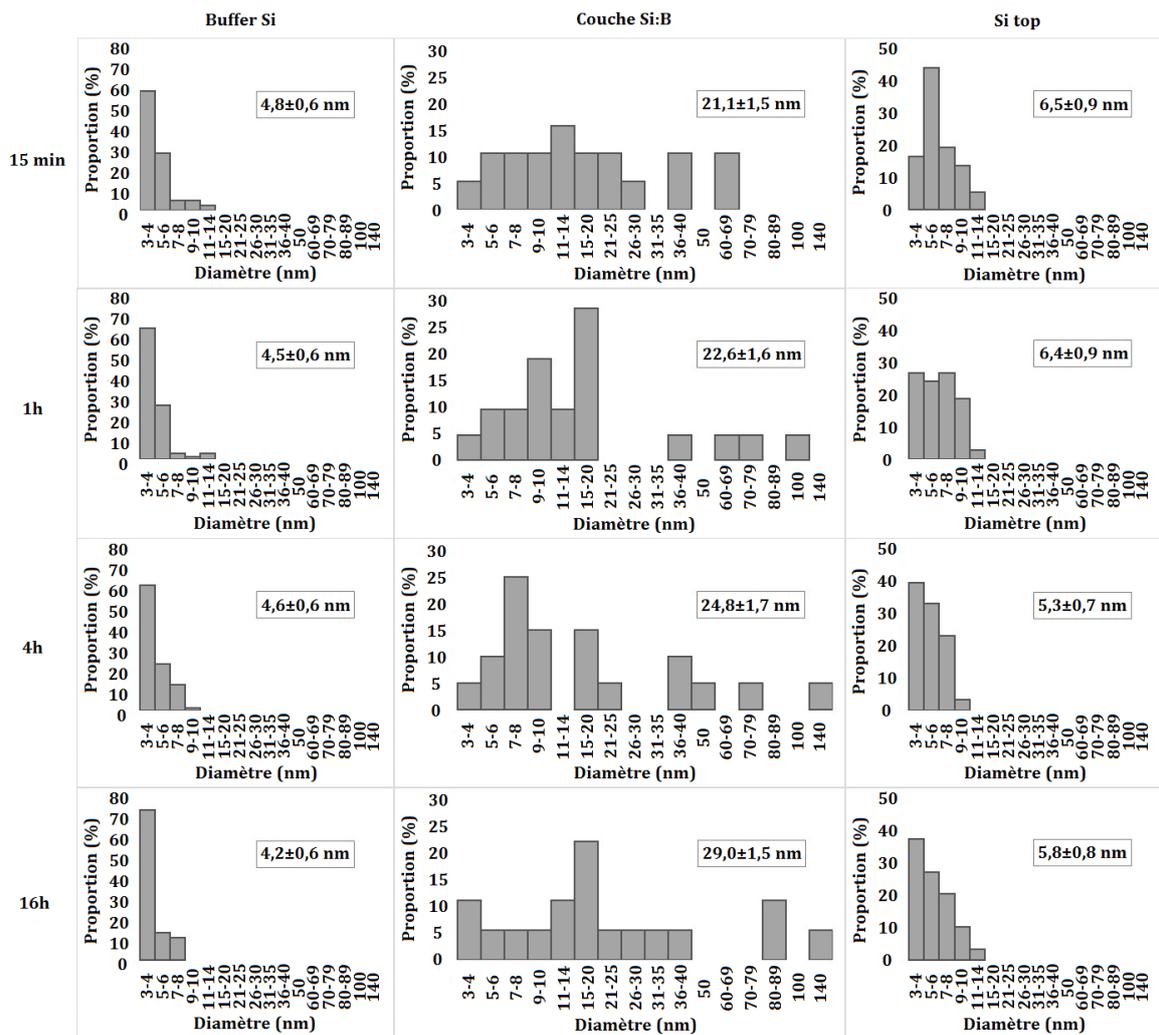


Figure 13: Distribution de taille des platelets.

L'incertitude relative sur la mesure du diamètre des défauts est d'environ 13% pour les platelets de petites tailles, soit ceux présents dans le Si top et dans le buffer et d'environ 7% pour les platelets de grandes tailles imagés dans la couche Si:B.

En comparant ces distributions entre elles, on peut faire les remarques suivantes :

- les platelets localisés dans la couche Si:B sont de l'ordre de 4 fois plus grands que ceux localisés à l'extérieur de cette couche.

- Le diamètre moyen des petits platelets évolue peu au cours du temps. Il semble diminuer tant dans la couche Si « top » que dans le buffer, mais cette information reste à la limite de nos incertitudes expérimentales.

- Le diamètre moyen des grands platelets localisés dans la couche de Si:B augmente clairement avec le temps, passant de 21 à 29 nm en 16h.

- Les distributions de taille observées pour les platelets localisés dans la couche de Si:B sont atypiques. En effet, ces distributions sont très larges avec des valeurs maxima jusqu'à plus de 5 fois la valeur moyenne. Pour rappel, les distributions « classiques », résultant d'une maturation d'Ostwald conservative sont « coupées » à des tailles de l'ordre de 2 à 2,5 fois la valeur moyenne [BON96, GRI00a].

#### 4.2.2.3. Détermination du volume par unité de surface occupé par les défauts

Finalement, nous nous intéressons aux volumes occupés par ces différentes populations de platelets. L'hydrogène étant stocké sous forme gazeuse dans les platelets, la quantité d'hydrogène stockée dans chaque zone de la structure devrait être quasiment proportionnelle\* au volume offert par les platelets dans ces zones. Ces volumes sont calculés à partir des densités et des tailles comme discuté au paragraphe 4.1.2.3. Les incertitudes relatives sur les valeurs de volume obtenues sont de l'ordre de 55% pour la couche Si:B, de 84% pour le Si top et de 90% pour le buffer. Nous chercherons donc à discuter des ordres de grandeurs obtenus. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 et illustrés dans la Figure 14 en représentant les incertitudes expérimentales.

(\* En toute rigueur, il faudrait tenir compte des surfaces passivées Si-H et de l'effet de la pression [CHE15b].)

volume occupé par les platelets ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2$ )				
	15 min	1h	4h	16h
Si top	1,65E-09	1,07E-09	6,99E-10	8,55E-10
Si:B	1,24E-08	1,53E-08	2,39E-08	2,89E-08
buffer	8,49E-10	1,07E-09	1,23E-09	4,86E-10
total	1,49E-08	1,74E-08	2,59E-08	3,03E-08

Tableau 1: Volume occupé par les platelets dans chaque zone (Si top, couche Si:B et buffer)

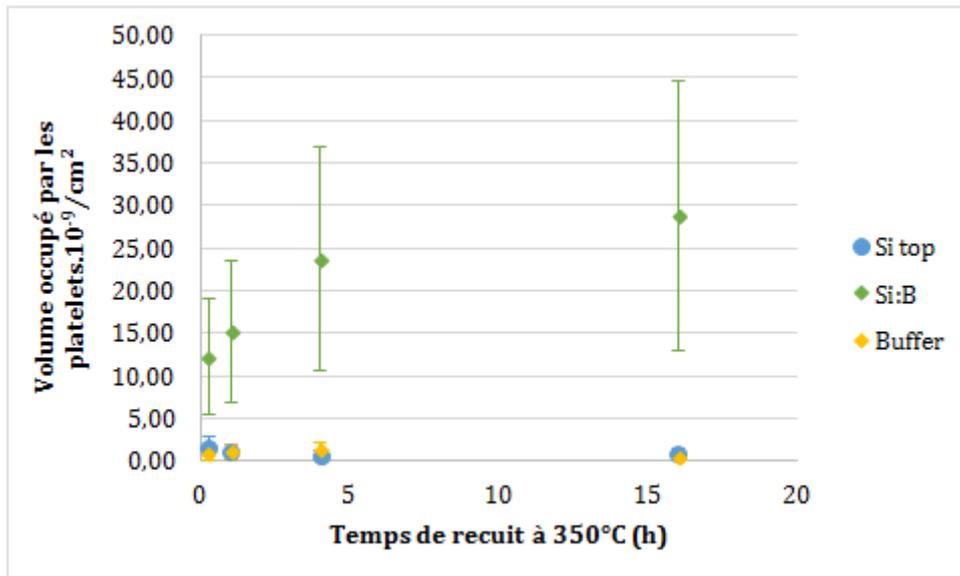


Figure 14: Volume occupé par les platelets dans chaque zone (Si top, couche Si:B et buffer) avec leurs incertitudes.

Cette figure nous permet de faire les remarques suivantes :

- La combinaison des grandes tailles et des fortes densités conduit à des volumes occupés de l'ordre de 8-10 fois plus grand dans la couche de Si :B que dans les deux autres zones et ce, dès 15 minutes de recuit.

- Globalement, le système évolue peu dans la suite du recuit. Autrement dit, le pompage de l'hydrogène et son stockage sous la forme de platelets au sein de la couche de Si:B a lieu principalement lors de l'implantation, (cf. Figure 10) et au cours des 15 premières minutes du recuit.

- Nous mettons clairement en évidence le transfert de volume des zones extérieures à la couche de Si:B vers cette couche.

- Les variations de volume mises en évidence au sein de chaque zone, de l'ordre d'un facteur +3 au sein de la couche de Si:B et de l'ordre de -2 pour les zones extérieures, sont du même ordre que les variations des quantités d'hydrogène détectées par SIMS dans ces couches.

- Enfin, l'augmentation apparente du volume total (dernière ligne Tableau 1) au cours du recuit, qui ne peut pas s'expliquer par une augmentation du nombre de lacunes et d'atomes d'hydrogène dans la structure, laisse penser que de nombreux complexes ou platelets de petites tailles ne sont pas détectés après les recuits de temps courts, notamment dans les zones hors Si:B.

#### 4.2.3. Discussion des résultats

Globalement, les résultats MET confortent les résultats SIMS. Le « gros » de la redistribution et du piégeage de l'hydrogène a lieu avant et en tout début de recuit. Les modifications apportées par le recuit au-delà de 15 minutes sont quasiment négligeables. Les distributions en profondeur des platelets ressemblent beaucoup aux distributions de concentrations obtenues par SIMS, notamment l'existence de zones « déplétées » en hydrogène et en platelets de part et d'autre de la couche de Si:B prouvant l'effet de « pompe » exercée par la couche de Si:B sur son environnement.

Par contre, les atomes d'hydrogène localisés dans les deux « bosses » vues par SIMS et que nous pensions (et espérons) libres de diffuser semblent, pour une grande partie, être stockés au sein de platelets de plus petites tailles. Cette observation explique que le piégeage de l'hydrogène dans la couche Si:B soit si lent. L'énergie thermique fournie ne sert en effet pas directement à faire diffuser l'hydrogène des « bosses » vers la couche de Si:B mais doit d'abord servir à libérer l'hydrogène des complexes (suspectés) et petits platelets (démontrés) présents dans ces zones. Nous pouvons donc malheureusement suspecter les profils SIMS que nous avons obtenus de sous-estimer les concentrations d'hydrogène aussi dans ces régions puisque des platelets y résident.

Finalement, le comportement de la population de platelets localisée dans la couche de Si:B doit être analysé. Si cette population subissait une maturation d'Ostwald conservative, c'est-à-dire des échanges atomiques (V et H) seulement avec les platelets

voisins contenus dans la couche de Si:B, nous devrions observer une augmentation de la taille moyenne, compensée par une réduction de la densité. Or, cette densité est assez constante dans le temps et sa valeur est typiquement 2 à 4 fois plus grande que partout ailleurs dans la structure. Ces caractéristiques sont celles attendue d'une population dont la croissance est plus dictée par l'injection d'espèces (V, H) provenant de l'extérieur que par l'équilibre thermodynamique local. Une fois créés, les platelets ne font que croître et ne se dissolvent jamais.

## 5. Modèle physique de diffusion et piégeage de l'hydrogène par les platelets

### 5.1. Pourquoi un modèle ?

Les analyses SIMS que nous avons réalisées semblent montrer que la redistribution que nous observons en cours de recuit découle d'une diffusion de l'hydrogène des zones non dopées vers la couche Si:B. Ces expériences ont été réalisées dans certaines conditions de dose implantée et de dopage de la couche Si:B.

Ce qui serait intéressant d'un point de vue technologique, serait de pouvoir prédire à priori la redistribution de l'hydrogène et le profil de concentration final quel que soient les conditions d'implantation et de recuit choisies, pour une couche Si:B de dopage et d'épaisseur variables. Pour cela, un modèle numérique décrivant les phénomènes physiques mis en jeu est indispensable.

Un tel modèle permettrait d'une part de tester les hypothèses physiques que nous avons dégagées au cours de nos études expérimentales. D'autre part, une fois calibré, il permettrait de sonder des conditions expérimentales en vue d'une optimisation du procédé technologique conduisant à la fracture.

Dans la suite de ce paragraphe, nous décrivons le modèle que nous avons mis en place au cours de ce travail afin de décrire l'évolution thermique de la distribution en concentration de l'hydrogène dans une structure en silicium contenant une fine couche fortement dopée en bore. Il faut noter que ce modèle a été développé avant que les analyses MET soient toutes réalisées.

### 5.2. Description du modèle physique

Le modèle de redistribution de l'hydrogène que nous proposons est unidimensionnel (fonction de la profondeur au sein de la couche) et considère la diffusion de l'hydrogène libre dans le silicium sous l'effet de gradients de concentration.

Tout d'abord, nous nous appuyons sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui pourront être éventuellement relaxées dans la suite de ce travail:

1) Le système est conservatif : la quantité d'hydrogène contenue dans le système est constante au cours du temps. Nous avons bien vérifié expérimentalement qu'il n'y avait ni exo-diffusion de l'hydrogène à la surface ni diffusion massive sur de grandes profondeurs.

2) La couche dopée bore est un piège parfait. Une fois piégé, l'hydrogène ne peut pas être réémis par la couche vers le silicium non dopé. Cela est expérimentalement attesté par les forts gradients de concentrations visibles aux interfaces entre la couche Si:B et le silicium. En d'autres termes, l'énergie de liaison de l'hydrogène sur les pièges ( $E_b$ ) est infinie. En fait, il suffit qu'elle soit grande devant  $kT$  à toutes les températures étudiées. On sait que l'énergie de liaison de B-H est de l'ordre de 0,6-0,7 eV [VAN94, HER90]. Même s'il n'est pas certain que l'hydrogène soit piégé directement par et sur les atomes de bore, les pièges mis en œuvre ne peuvent avoir une énergie inférieure à cette valeur. Comme  $kT$  vaut 0,054 eV à 350°C, notre hypothèse est pertinente. De plus, nous assumons que cette énergie de liaison est indépendante du temps. On fait ici l'hypothèse (pouvant éventuellement être relaxée) que le type de piège n'évolue pas au cours du recuit.

3) Le nombre initial de pièges contenus dans la couche Si:B est infini. La couche Si:B ne peut donc pas se saturer en hydrogène, c'est-à-dire qu'elle peut piéger de l'hydrogène tant qu'il y a des atomes d'hydrogène libres disponibles.

4) Tout l'hydrogène présent dans les parties non-dopées peut diffuser librement selon un phénomène thermiquement activé montrant une énergie d'activation « effective ». Cette énergie d'activation doit être la somme de l'énergie de liaison de l'hydrogène au cristal de Si ou au défaut dans lequel il est contenu dans le silicium et de son énergie de migration.

Les conditions initiales sont fixées par la distribution en profondeur de l'hydrogène avant recuit. Comme il existe des gradients de concentration d'hydrogène très importants entre les régions « sources » et la couche Si:B, l'activation thermique doit permettre la génération de flux d'atomes d'hydrogène le long de ces gradients. Il nous faut maintenant vérifier si ce modèle simple permet de décrire les redistributions observées en cours de recuit.

### 5.3. Modèle numérique

Le modèle numérique est développé sous Matlab.

La profondeur est découpée en 3 domaines (cf. Figure 15).

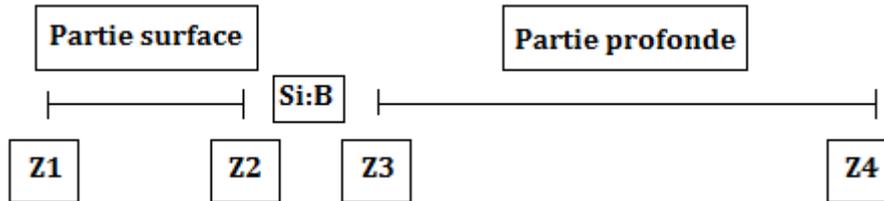


Figure 15: Découpe de la profondeur en trois domaines dans le solveur Matlab

La transcription de notre modèle dans le solveur s'effectue par l'intermédiaire de quatre conditions aux limites et d'une condition initiale :

- L'hypothèse n°1 impose de travailler dans une boîte fermée (la quantité totale d'hydrogène est constante). Le flux est donc nul à la surface de l'échantillon (Z1) et à la fin de la partie profonde (Z4). C'est-à-dire que  $\frac{Du}{Dx} = 0$  pour  $Z < Z1$  et  $Z > Z4$ .
- La conséquence de l'hypothèse n°2 est que la concentration d'hydrogène en Z2 et Z3 est indépendante du temps et est notée  $C_L$ .
- La zone de piège est représentée par une fonction créneau de même largeur que le pic d'hydrogène dans le profil SIMS d'hydrogène de l'échantillon non recuit, soit de 11 nanomètres, compris entre 93,5 à 104,5 nm de profondeur.
- A  $t=0$ , la distribution de l'hydrogène est celle mesurée par SIMS dans l'échantillon non recuit.

Le solveur résout alors la seconde loi de Fick suivant la profondeur :

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2}$$

Où  $t$  est le temps de recuit,  $C(z)$  la concentration d'hydrogène en fonction de la profondeur  $z$  et  $D_H$  le coefficient de diffusion de l'hydrogène à la température considérée.

Le solveur calcule alors les concentrations d'hydrogène dans les régions « surface » et « profondeur ». La quantité d'hydrogène piégé dans la couche Si:B est déduite par différence entre dose implantée et doses restantes dans les régions « surface » et « profondeur ».

Les deux paramètres ajustables sont le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène  $D_H$ , qui ne dépend que de la température et la concentration d'hydrogène en Z2 et Z3  $C_L$  qui est indépendante du temps.

#### 5.4. Effet des différents paramètres du modèle

Dans cette partie, nous étudions l'impact des paramètres ajustables, le coefficient de diffusion de l'hydrogène  $D_H$  et la concentration d'hydrogène  $C_L$  en équilibre avec la population de pièges sur les résultats de la simulation.

Après quelques essais, nous commençons par fixer  $D_H$  à  $0,01 \text{ nm}^2/\text{s}$ , une valeur permettant aux profils simulés d'évoluer au cours du temps de façon assez proche qu'observé dans l'expérience menée à  $350^\circ\text{C}$ .

La Figure 16 compare les résultats de simulations basées sur notre modèle, en prenant  $D_H=0,01 \text{ nm}^2/\text{s}$  et  $C_L=0,1 \text{ nm}^{-3}$ , aux profils expérimentaux obtenus au cours de recuits isothermes. Sur cette figure comme dans les suivantes, les « + » correspondent aux profils expérimentaux obtenus par analyse SIMS et les traits pleins correspondent à la simulation. Nous n'avons pas reportés les résultats des simulations concernant les concentrations piégées sur la couche de Si:B, car elles ne peuvent être comparées aux valeurs peu fiables obtenues par SIMS (voir discussion en début de ce chapitre) et alourdissent inutilement les représentations graphiques.

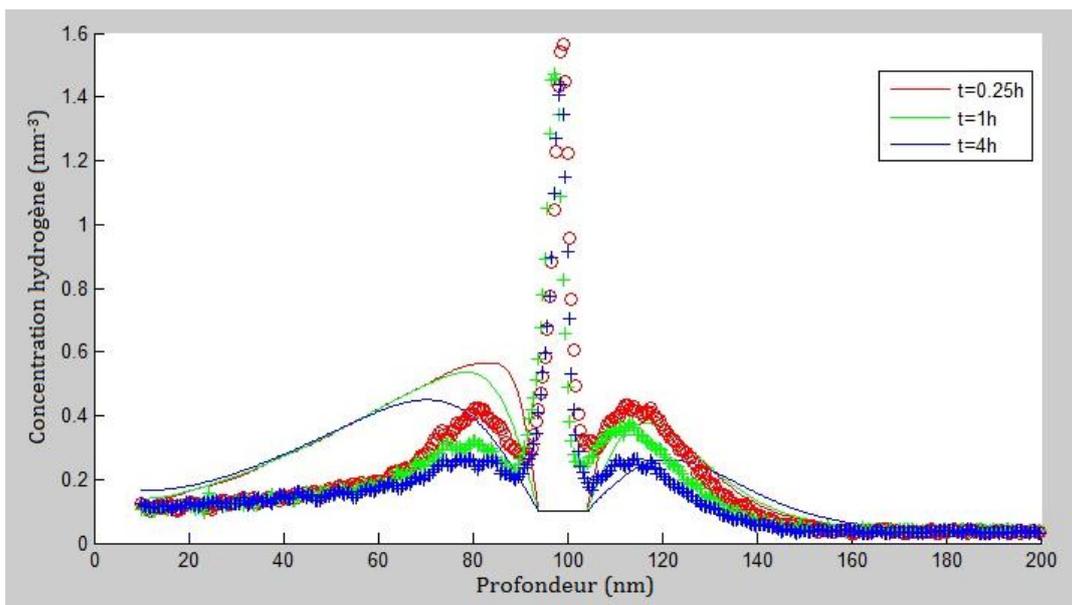


Figure 16: Comparaison entre profils de concentration d'hydrogène obtenus par SIMS (+) et simulés (trait plein) pour  $D_H = 0,01 \text{ nm}^2/\text{s}$  et  $C_L = 0,1 \text{ nm}^{-3}$ .

Tout d'abord ces résultats montrent que le modèle reproduit qualitativement le phénomène observé. Les deux « bosses » observées de part et d'autre de la zone de pièges s'estompent au cours du recuit. Les simulations reproduisent bien le transfert graduel des atomes des deux zones non dopées vers la zone de piège au cours du temps. Cependant, nous remarquons que, dans nos simulations, les bosses se déplacent et s'éloignent de la zone de pièges au cours du temps, une caractéristique qui n'est pas observée expérimentalement. L'hydrogène ne s'échappe néanmoins pas outre mesure de la zone initialement implantée, comme observé.

Enfin, nous remarquons que notre modèle ne permet pas de reproduire la « symétrisation » du profil observée en tout début de recuit. Les paramètres de simulation utilisés en Figure 16 reproduisent assez bien les profils situés à droite de la zone de pièges mais beaucoup moins bien dans la zone située à gauche (moins profonde). D'autres valeurs de ces paramètres permettent de simuler la partie de gauche mais se révèlent moins bons pour simuler la partie de droite. Ce point sera discuté en fin de chapitre. Dans la suite de cette étude nous nous intéressons à la simulation du comportement thermique de la bosse de concentration située à droite (à de plus grandes profondeurs) de la zone de pièges.

La Figure 17 montre l'impact de  $C_L$  sur les résultats de simulation des profils pour 1h (en vert) et 4h (en bleu). Nous avons choisis de conserver uniquement ces deux temps de recuits afin de rendre la figure plus lisible.

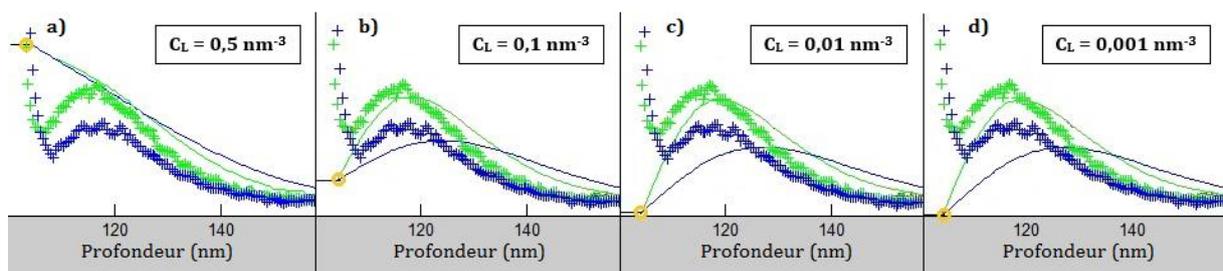


Figure 17: Comparaisons entre profils expérimentaux et profils simulés pour des valeurs de  $C_L$  comprises entre 0,5 et 0,001  $\text{nm}^{-3}$ . Le rond orange désigne la concentration limite  $C_L$  dont la valeur est mentionnée dans l'encadré.

Cette figure montre que  $C_L$  a pour effet d'imposer le gradient de concentration à gauche de la bosse, entre H non piégé et zone de pièges. Nous remarquons de façon évidente que des valeurs trop grandes (0,5  $\text{nm}^{-3}$ ) ne permettent pas de reproduire la pente des courbes alors que des valeurs de l'ordre de 0,1 et 0,01  $\text{nm}^{-3}$  permettent une assez bonne reproduction de ces pentes, notamment après recuit de 1h. Diminuer plus

encore cette concentration limite n'a que peu d'effet comme observé entre 0,01 et 0,001 nm<sup>-3</sup>.

Une comparaison fine des valeurs des pentes simulées et mesurées après recuit de 1h montre que le meilleur accord est obtenu pour une valeur de 0.1 nm<sup>-3</sup>. Cette valeur permet de plus de « garder » la bosse obtenue après un recuit de 1h suffisamment proche de la zone de piège, mais ne suffit pas à empêcher le décalage de la bosse vers les grandes profondeurs comme simulé pour un recuit de 4 h.

Il est aussi important de noter que les valeurs de  $C_L$  n'ont aucune influence sur le profil de la bosse située à droite, aux plus grandes profondeurs.

Nous allons donc fixer  $C_L$  à **0,1 nm<sup>-3</sup>** et étudier l'impact du coefficient de diffusion  $D_H$  sur le résultat de nos simulations.

La Figure 18 montre l'effet de la variation de  $D_H$  entre 1.10<sup>-3</sup> et 1.10<sup>-1</sup> nm<sup>2</sup>/s sur les profils que nous simulons.

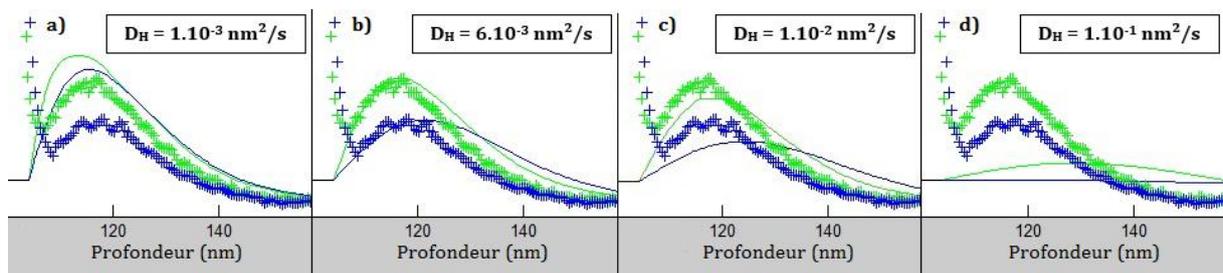


Figure 18: Comparaison entre profils expérimentaux et profils simulés pour des valeurs de  $D_H$  comprises entre 1.10<sup>-3</sup> et 1.10<sup>-1</sup> nm<sup>2</sup>/s. Le coefficient de diffusion  $D_H$  est mentionné dans l'encadré.

Pour des valeurs trop faibles de  $D_H$  (Figure 18a), les profils n'évoluent clairement pas assez au cours du temps. Pour des valeurs supérieures à 1.10<sup>-2</sup> nm<sup>2</sup>/s (Figure 18d), les simulations montrent une diminution trop rapide de l'aire sous les « bosses » c'est à dire un transfert trop rapide de l'hydrogène de la « bosse » vers la zone de piège au cours du temps. Autrement dit, l'hydrogène diffuse trop en prenant de telles valeurs. Finalement, les Figure 18 b) et c) montrent que le meilleur accord est obtenu pour une valeur proche de 6.10<sup>-3</sup> nm<sup>2</sup>/s.

Cependant, notre modèle très simple montre des difficultés à reproduire la diffusion de l'hydrogène en profondeur, notamment dans la zone comprise entre 130 et 150 nm (Figure 18b). Ni un ajustement de  $C_L$  ni de  $D_H$  ne permettent de « contenir » cette diffusion. Nous mettons là clairement en évidence une faiblesse du modèle.

La Figure 19 compare l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus en recuit isotherme à 350°C aux simulations. Cette comparaison confirme que notre modèle décrit bien la redistribution de l'hydrogène aux temps courts mais pêche aux temps longs, où l'hydrogène tend à trop diffuser en profondeur.

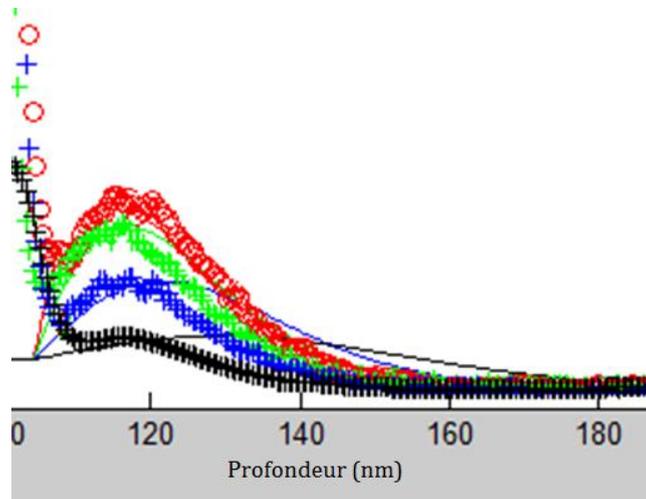


Figure 19: Comparaison entre profils de concentration d'hydrogène obtenus par SIMS (+) et simulés (trait plein) pour  $D_H = 6.10^{-3} \text{ nm}^2/\text{s}$  et  $C_L = 0,1 \text{ nm}^{-3}$ .

Compte tenu des observations MET effectuées en fin de thèse, nous pensons que cette faiblesse provient de l'hypothèse 4 sur laquelle est bâtie notre modèle : « Tout l'hydrogène présent dans les parties non-dopées peut diffuser librement selon un phénomène thermiquement activé... ». En fait, les analyses MET montrent la présence de petits platelets d'hydrogène dans les parties non-dopées avant recuit. Tout l'hydrogène n'est pas libre, mais doit au contraire être émis de ces petits platelets avant d'être libre de diffuser. Le modèle que nous avons présenté, tel qu'il est, ne peut décrire cette situation expérimentale. Il doit par contre, pouvoir décrire la redistribution de l'hydrogène implanté à de plus faibles doses, pour lesquelles des platelets ne se forment pas avant recuit. Pour décrire la redistribution observée après implantation à fortes dose, il devra intégrer une deuxième sorte de pièges correspondant platelets de petites tailles.

#### 5.5. Détermination du coefficient de diffusion et de l'énergie d'activation

En principe, la mesure de l'énergie d'activation d'un phénomène peut aider à identifier le mécanisme le limitant. Si le phénomène de redistribution de l'hydrogène que nous étudions ne met en jeu qu'un seul mécanisme, la diffusion de l'hydrogène dans

les zones non-dopées, et que ce phénomène est activé thermiquement, la loi d'Arrhenius s'écrit :

$$D_H(T) = A. \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

Avec :  $D_H(T)$  le coefficient de diffusion effectif mis en jeu (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ),

A une constante (en  $\text{s}^{-1}$ ),

$E_a$  l'énergie d'activation du phénomène (en eV),

k la constante de Boltzmann ( $8,617.10^{-5}$  eV/K) et

T la température (en K).

Il s'agit alors de déterminer le coefficient de diffusion  $D_H(T)$  permettant de simuler au mieux les redistributions observées expérimentalement au cours des recuits isochrones de 1h tels que présentés en Figure 6. Malheureusement, l'inspection de cette figure montre que les profils expérimentaux présentent des incohérences excluant la possibilité de les utiliser pour analyser le phénomène. Dans l'attente d'une exploitation de profils ERDA, nous avons tenté une première approche en utilisant les profils situés à gauche de la zone de piège, pour lesquels une calibration de nos simulations est possible pour des valeurs de diffusivité bien supérieures à celles que nous avons utilisées pour simuler l'évolution de la bosse située à droite de la zone de piège. La partie qui suit doit donc être essentiellement appréciée pour ses vertus pédagogiques et devra être reprise, en utilisant des profils ERDA comme source expérimentale.

A partir de ces valeurs, nous traçons  $\ln D_H(T)$  en fonction de  $1/kT$  comme montré sur la Figure 20. Les valeurs obtenues s'alignent assez bien sur une droite dont la pente est -  $E_a$ .

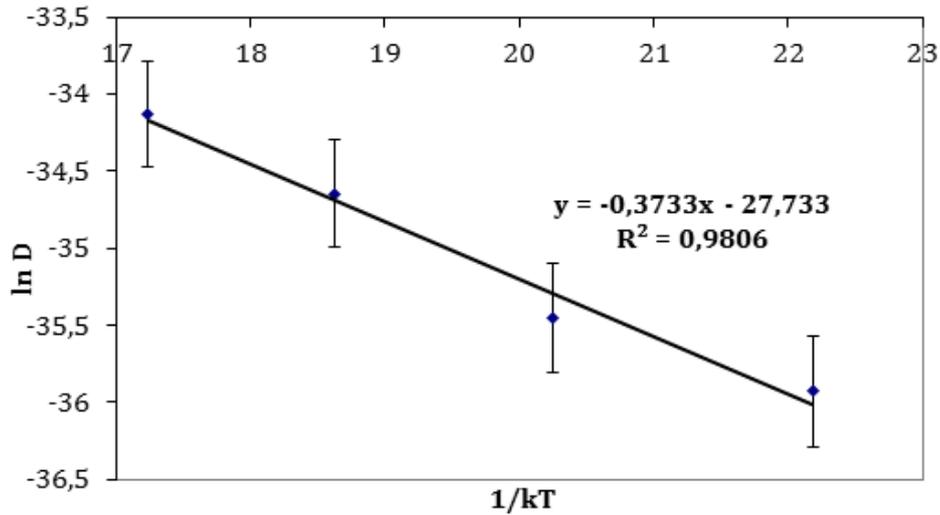


Figure 20: Détermination de l'énergie d'activation avec la droite  $\ln D = f(1/kT)$

L'incertitude relative sur les valeurs de  $D_H$  déterminées est estimée à 20%. Ce qui nous fait une incertitude relative de 1% sur  $\ln D_H$ .

D'après l'équation de la droite tracée sur la Figure 20 et les incertitudes relatives, nous obtenons une énergie d'activation  $E_a$  de  $0,37 \pm 0,1$  eV et un coefficient de diffusion  $D_0$  de  $9,1 \cdot 10^{-13} \pm 4,5 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s.

Même obtenues grossièrement et donc entachées d'erreurs, ces valeurs méritent commentaire. La valeur de l'énergie d'activation de l'ordre de 0,4 eV est donc très faible. Elle est de l'ordre de grandeur de l'énergie de migration de l'hydrogène « libre » ou faiblement lié dans le cristal de Si [VAN56]. Ce point tend à prouver que c'est bien la vitesse de diffusion de l'hydrogène qui gouverne la redistribution observée au cours d'un recuit. Cependant, la valeur très faible de  $D_0$ , sans commune mesure avec les valeurs trouvées dans la littérature pour la diffusion de l'hydrogène libre (entre  $10^{-7}$  et  $10^2$ , [HER90, VAN56, HAR07, CER00, HUA04]) tend à prouver que cet hydrogène n'est justement pas libre, mais très limité quant à la longueur de ses déplacements élémentaires.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la redistribution de l'hydrogène implanté dans du silicium contenant une couche Si:B.

Tout d'abord, l'analyse SIMS de l'échantillon non recuit a montré que l'hydrogène a diffusé et s'est redistribué à température ambiante (pendant ou après l'implantation). Les analyses SIMS des recuits isothermes nous ont permis de mettre en évidence un transfert diffusif progressif des atomes d'hydrogène mobiles vers les pièges présents dans la couche Si:B et une forte énergie de liaison de l'hydrogène sur ces pièges. Cette étude montre néanmoins que tous les atomes d'hydrogène implantés ne finissent pas piégés dans la couche Si:B même après un recuit de 16 h à 350°C.

Les images MET ont montré que des platelets sont présents dans la couche Si:B mais aussi en dehors de cette couche et ce, même avant recuit thermique. Cependant, après recuit, les platelets présents dans la couche Si:B sont plus grands que ceux présents en dehors de cette couche. De plus, ces platelets sont exclusivement orientés parallèlement au plan (100) parallèle à la surface dans la couche Si:B alors que des platelets {111} sont aussi observés dans le reste du substrat. L'analyse quantitative des populations de platelets présentes dans les différentes zones de l'échantillon montre que, de façon générale, les densités surfaciques de platelets sont toujours plus grandes dans la couche Si:B que dans le reste du substrat. Au cours du recuit, toutes les densités des platelets ont tendance à diminuer au cours du temps, comme attendu dans le cas d'une maturation d'Ostwald conservative. Cependant, les distributions de tailles de platelets observées, notamment dans la zone Si:B où des valeurs maxima jusqu'à plus de 5 fois la taille moyenne sont obtenues, montrent que ces platelets croissent via l'injection de lacunes et d'hydrogène depuis les couches contiguës.

Néanmoins, les distributions en profondeur des platelets ressemblent beaucoup aux distributions de concentrations obtenues par SIMS. Les analyses SIMS mettent de plus en évidence une certaine « lenteur » de la redistribution et du piégeage de l'hydrogène. Cette « lenteur » s'explique par la présence de platelets en dehors de la zone Si:B. Les atomes d'hydrogène que nous pensions libres de diffuser sont en fait déjà piégés par les petits platelets présents en dehors de la couche Si:B. Ces atomes d'hydrogène doivent donc d'abord être émis par ces platelets afin de pouvoir ensuite diffuser jusqu'à la couche Si:B.

De plus, la présence de ces populations de platelets nous laisse penser que, bien que nous ayons utilisé des doses d'implantation relativement faibles, les profils de concentration obtenus par SIMS au niveau des « bosses » sont donc eux aussi probablement sous-estimés. Il sera important de vérifier ce point en complétant nos résultats par les analyses ERDA que nous avons demandées.

Pour finir, le modèle numérique que nous avons établi reproduit qualitativement le phénomène de redistribution que nous avons observé par analyse SIMS. En effet, les deux « bosses » observées diminuent au cours du recuit. Les simulations reproduisent donc bien le transfert progressif des atomes des deux zones non dopées vers la zone de piège au cours du temps. Par contre, dans nos simulations, les bosses se déplacent et s'éloignent de la zone de pièges au cours du temps, ce qui n'est pas observée expérimentalement. Notre modèle utilise deux paramètres variables : la concentration limite  $C_L$  et le coefficient de diffusion  $D_H$ . Nous avons obtenu la meilleure correspondance entre profils expérimentaux et ceux issus de la simulation pour un coefficient de diffusion  $D_H$  de  $6.10^{-3} \text{ nm}^2/\text{s}$  et une concentration limite  $C_L$  de  $0,1 \text{ nm}^{-3}$ .

Cependant, notre modèle très simple montre des difficultés à reproduire la diffusion de l'hydrogène en profondeur, notamment dans la zone comprise entre 130 et 150 nm. Aucun ajustement des paramètres variables ne permet de « contenir » cette diffusion. Nous mettons là clairement en évidence une faiblesse du modèle. Les images MET, obtenues après la création du modèle, ont montré la présence de petits platelets d'hydrogène dans les parties non-dopées avant recuit. Tout l'hydrogène n'est donc pas libre, mais doit au contraire être émis de ces petits platelets avant d'être libre de diffuser. La faiblesse de notre modèle provient très probablement de la présence de ces platelets qui n'a pas été prise en compte. Pour décrire la redistribution observée après implantation à fortes doses, comme pertinent pour des applications technologiques, le modèle devra intégrer une description « liant » une partie de l'hydrogène sur des platelets de petites tailles.

# Conclusion générale



Dans cette thèse, nous avons étudiés les phénomènes liés à l'implantation ionique d'ions hydrogène dans le silicium contenant une couche enterrée (Si:B, SiGe) et l'intérêt potentiel d'utiliser ce type de substrat « donneur » pour la technologie Smart Cut™.

Explorant la littérature, nous avons remarqué que l'utilisation de couches enterrées permet de localiser précisément la fracture. Néanmoins, l'utilisation de ces couches n'est pas optimisée et les phénomènes mis en jeu ne sont pas bien compris. D'ailleurs aucune étude de la redistribution de l'hydrogène en cours de recuit n'a été réalisée. En effet, l'effet du bore, chimique ou électrostatique, n'a pas été élucidé et les couches de SiGe semblent efficaces qu'elles soient dans le silicium en tension ou dans le germanium en compression. Nous avons donc particulièrement étudié ces points.

Nous avons tout d'abord étudié l'efficacité de différentes couches enterrées (Si:B et SiGe) pour piéger l'hydrogène et obtenir la fracture de la couche. Pour cela, nous avons réalisé une étude du cloquage en explorant différentes conditions d'implantation et de recuit. Nous avons montré qu'une dose d'hydrogène plus importante ( $4 \cdot 10^{16}$  au lieu de  $2 \cdot 10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) est nécessaire pour obtenir des cloques pour la couche SiGe par rapport aux couches Si:B. Néanmoins, la dose utilisée reste plus faible que celle utilisée dans le procédé Smart Cut™ classique. Cette étude nous a permis de déterminer les conditions de procédé adéquates pour obtenir la fracture. Ces procédés ont ensuite été testés en tentant d'effectuer des transferts de couches.

Nous avons obtenu la fracture pour les couches Si:B et la couche SiGe mais pas pour la couche « delta layer ». Néanmoins, les couches Si:B nécessitent un budget thermique moins important que la couche SiGe (recuit 2 fois plus court à 500°C), et ce, pour une dose d'hydrogène implantée plus faible. De plus, la cinétique de fracture est plus rapide lorsque nous augmentons la dose d'hydrogène ou la concentration de bore de la couche Si:B.

Nous avons transféré des films de silicium de 100 nm ± 5 nm qui présentent peu de défauts. La rugosité de ces films est très faible (2 nm RMS) pour les échantillons implantés à  $2 \cdot 10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Nous avons observé des « marbrures » sur la surface de ces films, qui correspondent à l'« empreinte » des microfissures au moment de la propagation de la fracture. La hauteur de ces marbrures est plus faible pour la couche de Si:B + dopée que pour les autres couches. Nous en avons conclu que la rugosité diminuait lorsque la

concentration de bore dans la couche dopée est plus importante et qu'une faible dose d'hydrogène est implanté dans le substrat.

Nous avons ensuite étudié les différents mécanismes de fracture mis en jeu. Les analyses SIMS ont montré que la présence d'une couche enterrée (Si:B ou SiGe) affecte fortement le profil de concentration de l'hydrogène et ce même avant recuit. Alors qu'un profil gaussien est obtenu dans du silicium massif, nous observons (par SIMS) un ou deux pics de fortes concentrations d'hydrogène centrés, respectivement sur les couches Si:B et SiGe. Nous en avons conclu que ces couches sont efficaces pour piéger l'hydrogène dès l'implantation. Les observations MET ont confirmé, tout du moins à des temps de recuits courts (<1h), les profils d'hydrogène obtenus par SIMS. En effet, nous avons observé une ligne de microfissures à la profondeur de la couche Si:B et deux lignes de microfissures aux interfaces Si/SiGe. Les mécanismes mis en jeu dans ce piégeage sont donc différents pour ces deux couches. Pour la couche Si:B, il s'agit vraisemblablement d'interactions chimiques entre atomes de B et atomes de H. Par contre, le piégeage de l'hydrogène par la couche SiGe semble dû à la contrainte aux interfaces Si/SiGe.

Nous avons ensuite étudié la redistribution de l'hydrogène après implantation et recuit (par SIMS) ainsi que la formation et l'évolution des platelets au cours d'un recuit isotherme (par MET) dans la structure Si/Si:B/Si. Nous avons tout d'abord observé que l'hydrogène a diffusé et s'est redistribué à température ambiante (sans recuit). En cours de recuit, nous avons observé le transfert diffusif progressif des atomes d'hydrogène vers la couche Si:B. Ces analyses SIMS ont mis en évidence que la redistribution et le piégeage de l'hydrogène sont très lents. L'analyse MET en donne une explication par la présence de platelets en dehors de la couche Si:B. L'analyse quantitative des populations de platelets montre que les densités surfaciques ainsi que les diamètres de platelets sont toujours plus grands dans la couche Si:B que dans le reste du substrat. Les distributions de tailles de platelets observées, notamment dans la zone Si:B, montrent que ces platelets croissent via l'injection de lacunes et d'hydrogène depuis les couches contiguës.

Enfin, nous avons établi un modèle numérique simple qui reproduit qualitativement le phénomène de redistribution que nous avons observé par SIMS. Néanmoins, notre modèle montre des difficultés à reproduire la diffusion de l'hydrogène en profondeur. La faiblesse de notre modèle est due au fait que nous n'avons pas pris en compte la présence

des petits platelets présents en dehors de la couche Si:B. Notre modèle a donc besoin d'être complété pour prendre en compte cette caractéristique.

Finalement, le procédé de fabrication de SOI avec un substrat donneur contenant une couche Si:B de 5 nm a été optimisé en milieu industriel. Le transfert d'une couche de silicium de 60 nm a été réalisé avec succès. La rugosité du film transféré est de 0,2 à 0,8 nm, ce qui est 10 fois plus faible que celle caractérisant les SOI obtenus par le procédé Smart Cut™ classique. Le fait que la couche de Si:B permette de bien localiser et confiner la fracture dans la fine couche dopée a permis le succès de ce transfert en milieu industriel.

### **Perspectives :**

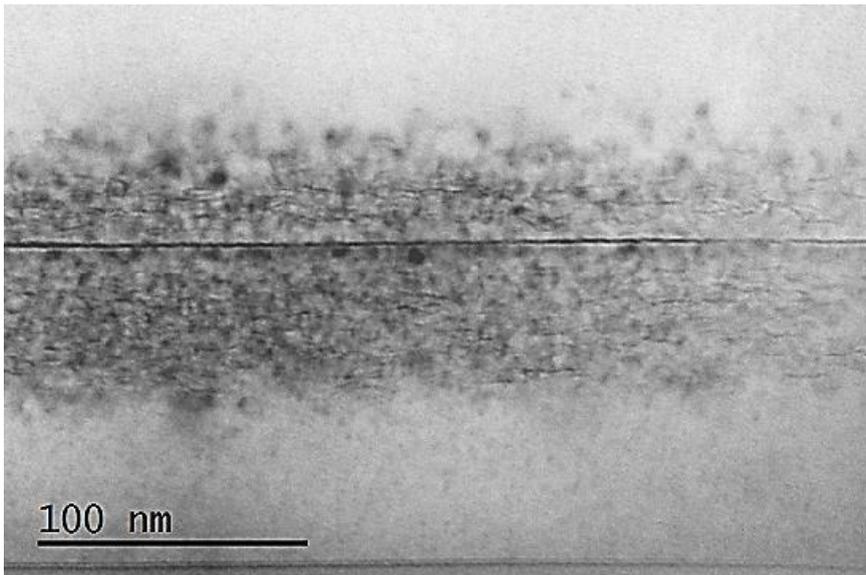
Concernant la couche Si:B, nous avons montré que l'augmentation de la concentration de bore permettait d'abaisser la rugosité de la surface de la couche transférée. Il serait donc judicieux de tester différentes concentrations pour voir jusqu'à où la rugosité peut être réduite. De même, comme nous avons montré que la rugosité diminuait lorsque l'on diminuait la dose d'hydrogène implanté, un transfert avec une dose plus faible pourrait être essayé (par exemple  $1,75 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ) afin de voir tout d'abord si il est réalisable et, si c'est le cas, voir si cela permet de réduire un peu plus la rugosité du film transféré.

Au cours du recuit, nous avons observé des microfissures qui apparaissent et disparaissent dans l'échantillon contenant la couche SiGe. Afin d'expliquer ce phénomène, il faudra réaliser de nouveau l'analyse de l'échantillon en question afin de vérifier ce phénomène inattendu et si nécessaire réaliser des expériences complémentaires à différents temps de recuit (entre 30 minutes et 2h) pour suivre de plus près et comprendre l'évolution de ces microfissures.

Nous avons réalisé un modèle dans le but de pouvoir sonder les conditions expérimentales en vue d'une optimisation du procédé technologique conduisant à la fracture. Notre modèle permet de choisir les conditions d'implantation et de recuit mais la diffusion de l'hydrogène en profondeur n'est pas optimisée. Pour l'améliorer, le modèle devra intégrer une description « liant » une partie de l'hydrogène sur des platelets de petites tailles. De plus, ce modèle, une fois affiné, sera générique et devrait permettre de simuler la redistribution de l'hydrogène dans un substrat silicium contenant tout type de

couche enterrée aux compositions variées. Ce modèle sera donc, à terme, très utile pour l'élaboration de nouvelles applications technologiques.

Il serait intéressant de tester une couche de silicium-germanium dopée bore (SiGe:B). En effet, nous avons observé (cf. image MET en Figure 1) une seule ligne de microfissures quasi continue comme observé sur les échantillons contenant une couche Si:B. Il semblerait donc, au premier abord, que l'effet du bore l'emporte sur l'effet du germanium. L'intérêt de ce type de couche est donc à explorer.



*Figure 1: Image MET en section transverse et champ clair d'un échantillon de silicium contenant une couche fine de SiGe:B, après implantation à 7 keV et  $4.10^{16}H^+/cm^2$  et recuit à 350°C-30 min.*

Pour finir, le procédé que nous avons utilisé a l'avantage d'être générique et pourra donc être utilisé pour le transfert de différents matériaux difficiles comme le germanium (Ge) ou le nitrure de gallium (GaN).

## Références

- [ANT99] **I. V. Antonova , V. P. Popov, V. F. Stas, A. K. Gutakovskii, A. E. Plotnikov and V. I. Obodnikov**, *Microelectronic Engineering*, 48 (1-4), 383-386, (1999).
- [ASP01] **B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, c. Lagahe, A. Soubie, B. Biasse, A. M. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, F. Letertre, O. Rayssac, t. Barge, C. Maleville and B. Ghyselen**, *Journal of Electronic Materials*, 30 (7), 834-840, (2001).
- [BAZ08] **E. M. Bazizi et al.**, *Materials Science and Engineering B* 154–155, 275–278 (2008).
- [BEC96] **B. Bech Nielsen, L. Hoffmann, M. Budde**, *Materials Science and Engineering B* 36, 259, (1996).
- [BEH95] **M. Behar, P. F. P. Fichtner, P. L. Grande and F. C. Zawislak**, *Materials Science and Engineering*, R15, 1, (1995).
- [BIS82] **M. Bister, J. Hirvonen, J. Raisanen and A. Anttila**, *Radiation effects*, 59, p. 199, (1982).
- [BON95] **C. Bonafos, A. Caverie, A. Martinez, M. M. Faye, C. Bergaud, D. Mathiot**, "Ion Beam Modification of Materials" (IBMM '95), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 106, 222 (1995).
- [BON96] **C. Bonafos**, "*Rôle des défauts End-Of-Range dans la diffusion anormale du bore dans le silicium*", Thèse INSA, Toulouse (1996).
- [BON97] **C. Bonafos, M. Omri, B. de Mauduit, G. Benassayag, A. Claverie, D. Alquier, A. Martinez and D. Mathiot**, *Journal of Applied Physics* 82(6), 2855 (1997).
- [BOR93] **J. T. Borenstein, J. W. Corbett, and S. J. Pearton**, *Journal of Applied Physics* 73, 2751-2754, (1993).
- [BRU95] **M. Bruel**, *Electronics Letters*, 31 (14), 1201, (1995).

- [BRU96] **M. Bruel**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 108, p. 313, (1996).
- [CAU12] **X. Cauchy**, *“Innovative wafers for energy-efficient CMOS technology”*, Soitec, (2012).
- [CEL03] **G. K. Celler and S. Cristoloveanu**, Journal of Applied Physics 93 (9), 4955, (2003).
- [CER00] **G. F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani and R. Tonini**, Materials Science and Engineering, 27, 1-52, (2000).
- [CHA89] **K. J. Chang and D. J. Chadi**, Physical Review B, 40, 11644-11653, (1989).
- [CHA99] **Y. Chabal, M. Weldon, Y. Caudano, B. Stefanov, and K. Raghavachari**, Physica B: Condensed Matter, vol. 273–274, p. 152-163, (1999).
- [CHA16] **Y. Chang, Z. Xue, D. Chen, S. Cheng, M. Zhang, Z. Di, X. Wei and X. Wang**, Journal of Vacuum Science & Technology B 34, 020601 (2016).
- [CHE05] **P. Chen et al.**, Applied Physics Letters 87, 111910 (2005).
- [CHE12] **N. Cherkashin & A. Claverie**, Characterization of Process-Induced Defects. (A. Claverie & M. Mouis, Eds.) Transmission Electron Microscopy in Micro-Nanoelectronics. Hoboken, NJ USA: John Wiley & Sons, Inc. (2012).
- [CHE15a] **N. Cherkashin, F-X. Darras, P. Pochet, S. Reboh, N. Ratel-Ramond, A. Claverie**, Acta Materialia, vol n°99, p. 187-195 (2015).
- [CHE15b] **N. Cherkashin, N. Daghbouj, F-X. Darras, M. Fnaiech, and A. Claverie**, Journal of Applied Physics 118, 245301 (2015).
- [CHU76] **W. K. Chu, R. H. Kastl, R. F. Lever, S. Mader and B. J. Masters**, Ion Implantation in Semiconductors, Eds. F. Chernow et al., p.483, (1976).
- [CLA95] **A. Claverie, L. Laânab, C. Bonafos, C. Bergaud, A. Martinez and D. Mathiot**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 96(1), 202-209, (1995).
- [CLA03] **A. Claverie, B. Colombeau, D. de Mauduit, C. Bonafos, X. Hebras, G. Ben Assayag and F. Christiano**, Applied Physics A, 76, 1025, (2003).

- [DAG16] **N. Daghbouj**, *“Implantation ionique d’hydrogène et d’hélium à basse énergie dans le silicium monocristallin”*. Thèse Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse (2016).
- [DAI09] **N. Daix**, *“Mécanismes de base dans la co-implantation hélium/hydrogène du silicium”*. Thèse Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse (2009).
- [DAR15] **F. X. Darras**, *“Précipitation et contrainte dans le silicium implanté par hydrogène”*. Thèse Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse (2015).
- [DAS74] **S. K. Das and M. Kaminsky**, Journal of Nuclear Materials, 53, 115, (1974).
- [DEG04] **C. Deguet et al.**, IEEE International SOI Conference (2004), p. 96-97.
- [DI96] **L. Di Cioccio et al.**, Electronics Letters, 32(12), 1144 (1996).
- [EDI76] **J.W. Edington**, Practical Electron Microscopy in Materials Science, p 111, TechBooks, Herndon (1976).
- [EST89] **S. K. Estreicher, L. Throckmorton, and D. S. Marynick**, Physical Review B, 39, 13241-13251, (1989).
- [EST95] **S. K. Estreicher**, Materials Science and Engineering R 14, 319 (1995).
- [EVA76] **J. H. Evans**, Journal of Nuclear Materials, 61, 1, (1976).
- [EVA77] **J. H. Evans**, Journal of Nuclear Materials, 68, 129, (1977).
- [EVA78] **J. H. Evans**, Journal of Nuclear Materials, 76/77, 228, (1978).
- [GHA01] **M. Gharaibeh, S. K. Estreicher, P. A. Fedders and P. Ordejon**, Physical Review B, 64(23), 235211, (2001).
- [GRI00a] **J. Grisolia**, *“Evolution thermique des défauts introduits par implantation ionique d’hydrogène ou d’hélium dans le silicium et le carbure de silicium”*, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse III, Toulouse (28 septembre 2000).
- [GRI00b] **J. Grisolia, C. Lagahe, B. Aspar, G. Ben Assayag, A. Claverie, L. Laanab**, Applied Physics Letters 76(7), 852-854, (2000).
- [GRI00c] **J. Grisolia, F. Cristiano, B. de Mauduit, F. Letertre, B. Aspar, L. Di Cioccio, G. Ben Assayag and A. Claverie**, Journal of Applied Physics, vol n°87, n°12, p.8415-8419, (2000).

- [HAR07] **A. Hara**, Japanese Journal of Applied Physics 46(3A), 962-964, (2007).
- [HAR05] **J. M. Hartmann, P. Holliger, F. Laugier, G. Rolland, A. Suhm, T. Ernst, T. Billon and N. Vulliet**, Journal of Crystal Growth 283 (1-2), 57-67, (2005).
- [HAR08] **J. M. Hartmann, A. M. Papon, J. P. Colonna, T. Ernst and T. Billon**, ECS Transactions, 16 (10), 341-351, (2008).
- [HAR09] **J. M. Hartmann, A. M. Papon, J. P. Barnes and T. Billon**, Journal of Crystal Growth 311 (11), 3152-3157, (2009).
- [HEN02] **K. Henttinen et al.**, Nuclear Instruments and Methods Research B 190, 761-766, (2002).
- [HER90] **C. P. Herrero, M. Stutzmann, A. Breitschwerdt and P. V. Santos**, Physical Review B, 41(2), 1054 (1990).
- [HER01] **C. Herring, N. M. Johnson, and C. G. Van de Walle**, Physical Review B, 64, 125209 (2001).
- [HUA04] **Y. L. Huang, Y. Ma, R. Job and A. G. Ulyashin**, Journal of Applied Physics 96, 7080, (2004).
- [IYE93] **Iyer et al.**, Proceedings of the Second International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications Proc., ed. Schmidt et al. (The ECS), p.3, (1993).
- [IZU78] **K. Izumi, M. Doken and H. Ariyoshi**, Electronics Letters, 14, 593, (1978).
- [JOH77] **P. B. Johnson**, Radiation effects, 32, p. 159, (1977).
- [JON00] **R. Jones, B. J. Coomer, J. P. Goss, B. Hourahine, and A. Resende**, Solid State Phenomena, 71, 173 (2000).
- [KAM71] **M. Kaminsky**, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-18, p208, (1971).
- [KIL03] **D. Kilanov, V. P. Popov, L. N. Safronov, A. I. Nikiforov, and R. Scholz**, Semiconductors 37 (6), p. 620-624 (2003).
- [LAG00] **C. Lagahe**, *“Etude de la fracture impliquée dans le procédé Smart-Cut – Application au matériau SOI”*, Thèse : Sciences et Génie des Matériaux, Grenoble, 21 juillet 2000.

- [LAS85] **J. B. Lasky, S. R. Stiffler, F. R. White and J. R. Abernathey**, IEDM Technical Digest, 684, (1985).
- [LIG76] **E. Ligeon and A. Guivarch**, Radiation effects, vol. 27, Gordon and Breach Science Publishers Ltd., p. 129, (1976).
- [MA06] **X. Ma, W. Liu, C. Chen, D. Zhan, Z. Song and S. Feng**, Semiconductor Science and Technology, 21, 959-963, (2006).
- [MAR91] **A. D. Marwick, G. S. Oehrlein and M. Wittmer**, Applied Physics Letters 59, 198, (1991).
- [MAS14] **V. Masteika, J. Kowal, N. St. J. Braithwaite and T. Rogers**, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 3 (4), 42-54, (2014).
- [MAS92] **W. P. Maszara**, IEEE International SOI Conference Proceedings, 6, (1992).
- [MAZ14] **Mazen F., Gonzatti F., Madeira F., Reboh S., Deguet C., Lallement F., Landru D., Rieutord F., Royal A.**, Ion Implantation Technology (IIT), 2014 20th International Conference on, June 26 2014-July 4 2014, Portland, OR, USA. IEEE, (2014).
- [MOR12] **H. Moriceau, F. Mazen, C. Braley, F. Rieutord, A. Tauzin and C. Deguet**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 277, 84-92, (2012).
- [MUM93] **P. B. Mumola, G. J. Gardopee, T. Feng, A. M. Ledger, P. J. Clapis and P. E. Miller**, Proceedings of the Second International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications (The ECS), p. 410, (1993).
- [MYE92] **S. M. Myers, M. I. Baskes, H. K. Birnbaum, J. W. Corbett, G. G. De Leo, S. K. Estreicher, E. E. Haller, P. Jena, N. M. Johnson, R. Kirchheim, S. J. Pearton, and M. J. Stavola**, Reviews of Modern Physics, 64, 559 (1992).
- [NAS96] **M. Nastasi, J. W. Mayer, and J. K. Hirvonen**, Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications (University Press, Cambridge, 1996).
- [NOY97] **J. C. Noya, C. P. Herrero, and R. Ramirez**, Physical Review B, 56, 15139-15150, (1997).

- [OKB10] **F. Okba, n. Cherkashin, Z. Di, M. Nastasi, F. Rossi, A. Merabet and A. Claverie**, Applied Physics Letters 97, 031917 (2010).
- [OST00] **W. Ostwald**, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 34, 495 (1900).
- [PEA92] **S. J. Pearton, J. W. Corbett, and M. Stavola**, Hydrogen in Crystalline Semiconductors, Springer-Verlag, Heidelberg, (1992).
- [PEN10] **J. D. Penot**, "*Fragilisation et dynamique de la rupture du silicium implanté*". Thèse de l'Université de Grenoble (2010).
- [PEN13] **J. D. Penot, D. Massy, F. Rieutord, F. Mazen, S. Reboh, F. Madeira, L. Capello, D. Landru and O. Kononchuk**, Journal of Applied Physics, 114, 123513, (2013).
- [PER06] **S. Personnic, A. Tauzin, K. K. Bourdelle, F. Letertre, N. Kernevez, F. Laugier, N. Cherkashin, A. Claverie, and R. Fortunier**, AIP Conf. Proc. 866, 65 (2006).
- [PER07] **S. Personnic**, « *Etude des mécanismes de rupture du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie Smart-Cut™* », Thèse Sciences et Génie des Matériaux à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne (2007).
- [PER08] **S. Personnic, K. K. Bourdelle, F. Letertre, A. Tauzin, N. Cherkashin, A. Claverie, R. Fortunier and H. Klocker**, Journal of Applied Physics 103, 023508 (2008).
- [PIT05] **A. J. Pitera and A. A. Fitzgerald**, Journal of Applied Physics 97, 104511, (2005).
- [POU96] **Poumeyrol**, "*Etude du mécanisme de transfert dans le procédé Smart Cut™: Application à l'élaboration d'une structure SOI (Unibond)*", Thèse INP Grenoble, (1996).
- [RAY99] **O. Rayssac**, "*Etude du collage par adhesion moléculaire hydrophile: Application au contrôle de l'énergie de collage*", Thèse INPG, (25 septembre 1999).
- [REB08] **S. Reboh**, "*Defect engineering in H and He implanted Si*". Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brésil. (2008).

- [REB99] **F. Reboredo, M. Ferconi and S. Pantelides**, Physical Review Letters, 82(24), 4870-4873, (1999).
- [ROC91] **A. Roche**, Le vide et les couches minces, 47(257), 197-230, (1991).
- [SAI83] **R. G. Saint Jacques**, Nuclear Instruments & Methods, 209-210, p 333, (1983).
- [SAT95] **N. Sato, K. Sakaguchi, K. Yamagata, Y. Fujiyama, and T. Yonehara**, Journal of The Electrochemical Society, 142 (9), 3116, (1995).
- [SEA90] **C. H. Seager, R. A. Anderson and D. K. Brice**, Journal of Applied Physics 68, 3268, (1990).
- [SHA05] **L. Shao, Y. Lin, J. K. Lee, Q. X. Jia, Y. Wang, M. Nastasi, P. E. Thompson, N. D. Theodore, P. K. Chu, T. L. Alford, J. W. Mayer, P. Chen and S. S. Lau**, Applied Physics Letters 87, 091902 (2005).
- [SHA06] **L. Shao, Y. Lin, J. G. Swadener, J. K. Lee, Q. X. Jia, Y. Q. Wang, M. Nastasi, P. E. Thompson, N. D. Theodore, T. L. Alford, J. W. Mayer, P. Chen and S. S. Lau**, Applied Physics Letters 88, 021901 (2006).
- [SHA08a] **L. Shao, Z. Di, Y. Lin, Y. Q. Wang, M. Nastasi, P. E. Thompson, N. D. Theodore and P. K. Chu**, Applied Physics Letters 93, 041909 (2008).
- [SHA08b] **L. Shao, Y. Q. Wang, J. G. Swadener, M. Nastasi, P. E. Thompson and N. D. Theodore**, Applied Physics Letters 92, 061904 (2008).
- [SIN05] **R. Singh, I. Radu, M. Reiche, R. Scholz, D. Webb, U. Gösele and S. H. Christiansen**, Materials Science and Engineering B 124-125, p. 162-165, (2005).
- [SIN11] **R. Singh, R. Scholz, S. H. Christiansen, S. Mantl and M. Reiche**, Semiconductor Science and Technology 26, 125001, (2011).
- [SIV95] **S. Sivaram**, *Chemical Vapor Deposition: Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials*. Springer Science+Business Media New York, pp. 227-265, (1995).
- [STE89] **R. Stengl, T. Tan and U. Gösele**, Jpn. Journal of Applied Physics, 28, 1735, (1989).

- [TAT91] **J. Tatarkiewicz**, *Physica B*, 170, 1-4, p. 188-196, (1991).
- [TAU05] **A. Tautzin et al.**, *Electronics Letters*, 41(11), 668 (2005).
- [TER07] **B. Terreault**, *Physica Status Solidi (a)*, 204 (7), 2129–2184 (2007).
- [THO69] **M. W. Thompson**, *Defects and Radiation Damage in Metals*, University Press, Cambridge, (1969).
- [THO71] **W. Thomson**, *Philosophical Magazine Series 4*, 42 (282), 448-452, (1871).
- [TON98] **Q. Y. Tong, R. Scholz, U. M. Gösele, T. H. Lee, L. J. Huang, Y. L. Chao and T. Y. Tan**, *Applied Physics Letters* 72, 49 (1998).
- [TON00] **Q. Y. Tong, L. J. Huang and U. M. Gösele**, *Journal of Electronic Material*, 29 (7), p. 928-933, (2000).
- [TUT99] **B. Tuttle and C. G. Van de Walle**, *Physical Review B*, 59, 12884-12889, (1999).
- [VAN56] **A. Van Wieringen and N. Warmoltz**, *Physica XXII*, 849-865, (1956).
- [VAN89] **C. G. Van de Walle, P. J. H. Denteneer, Y. Baryam, and S. T. Pantelides**, *Phys. Rev. B*, 39, 10791, (1989).
- [VAN94] **C. G. Van de Walle**, *Physical Review B*, 49, 4579-4585, (1994).
- [WAN01] **L. Wang et al.**, *Journal of Applied Physics* 90(4), 1735-1739, (2001).
- [WAT66] **M. Watanabe and A. Tooi**, *Jpn. Journal of Applied Physics* 5, p.737, (1966).
- [WEL97] **M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, j. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman and E. E. Chaban**, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15(4), 1065, (1997).
- [WIL87] **Wilson, Stevie and Magee**, *“Secondary Ion Mass Spectrometry: A practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis”*, Ed. John Wiley and Sons, (1987).
- [ZIE06] **J. F. Ziegler**, *“Ion Implantation – Science and Technology, 2006 Edition”*, 677 pages, IIT Press, (2006).





## Abstract

The development of the advanced microelectronics requires the manufacturing of SOI (Silicon-On-Insulator) wafers with a very thin top Si layer (around 10 nm) and drastic uniformity specification ( $\pm 0,5$  nm on 300 mm wafers). An interesting way to raise this challenge would be to integrate, in the Smart Cut™ technology, modified donors substrates in order to “force” hydrogen to precipitate, during the annealing, in a plane parallel and close to the surface.

In this work, we study the potential benefits of the incorporation of thin buried layers of boron doped silicon (Si:B) or SiGe alloy in the donor substrate. We show that Si:B is particularly interesting: fracture is obtained for a lower implanted hydrogen dose and for a lower thermal budget than when using a SiGe buried layer. Moreover, the layer roughness after transfer is obviously lower than that obtained with the reference process. We have shown, using TEM and SIMS, that the mechanisms leading to hydrogen trapping are different in these two types of buried layers. Then, we have studied the hydrogen redistribution after implantation and annealing (by SIMS) and the platelets evolution (by TEM) during isothermal annealing in the Si/Si:B/Si structure. During annealing, the platelets formed outside of the Si:B buried layer dissolved in favor of the ones, larger, formed in the doped layer, which grow and finally form microcracks. This growth results in the transfer of implanted hydrogen towards the trapping layer. Nevertheless, this diffusion is slow and all implanted hydrogen is not finally « pumped » by the trapping layer. A simple numerical model makes it possible to understand then to reproduce qualitatively the redistribution phenomenon observed by SIMS.

This work shows that the incorporation of Si:B buried layer in the donor substrate is a very promising technique for the manufacturing of ultrathin SOI. This process was optimized in an industrial environment and transferred films with a post fracture roughness a decade lower compared to the reference process were obtained.

---

**Keywords: silicon, buried layers (Si:B, SiGe), implantation, hydrogen, diffusion, trapping, SOI**

---

## Résumé

Le développement de la microélectronique « ultime » requiert la fabrication de structures de type SOI (Silicon-On-Insulator) dotées d'une couche superficielle de Si d'épaisseur très fine (de l'ordre de 10 nm) et uniforme ( $\pm 0,5$  nm). Une des voies pour relever ce challenge serait d'intégrer, dans la technologie Smart Cut™, des substrats donneurs modifiés permettant de « forcer » l'hydrogène à précipiter, en cours de recuit, dans un plan parallèle à, et proche de, la surface.

Dans ce travail, nous étudions les effets de l'implantation ionique d'ions hydrogène et d'un recuit thermique dans des structures de silicium contenant de fines couches « enterrées » de Si:B ou de SiGe. Nous avons tout d'abord identifié les conditions d'implantation et de recuit permettant l'obtention de cloques sur des surfaces libres et donc devant permettre de fracturer la couche en présence d'un raidisseur mécanique, ce que nous avons testé. La couche Si:B permet d'obtenir la fracture pour une dose d'hydrogène implanté plus faible et pour un budget thermique plus faible qu'avec une couche de SiGe. De plus, la rugosité de ces couches après transfert est nettement plus faible qu'obtenue avec le procédé de référence.

Nous avons observé (par MET et SIMS) que l'hydrogène se piège dans la couche Si:B, et aux interfaces entre le SiGe et le Si, ce qui suggère que les mécanismes mis en jeu dans ce piégeage sont différents.

Nous avons ensuite étudié la redistribution de l'hydrogène après implantation et recuit (par SIMS) ainsi que l'évolution des platelets (par MET) au cours d'un recuit isotherme dans la structure Si/Si:B/Si. En cours de recuit, les platelets formés en dehors de la couche Si:B se dissolvent au profit de ceux, plus grands, formés dans la couche dopée, qui finalement forment des microfissures. Cette croissance est à la base du transfert de l'hydrogène implanté vers la couche piégeante. Cette diffusion est néanmoins lente et tout l'hydrogène implanté n'est finalement pas « pompé » par cette couche piégeante. Un modèle numérique simple a permis de comprendre puis de reproduire qualitativement le phénomène de redistribution observé par SIMS.

Ce travail a donc montré que les couches de Si:B sont très prometteuses pour la fabrication de SOI ultrafins. Ce procédé a été optimisé en milieu industriel et une rugosité du film transféré de 2 à 8 Å a été obtenue, ce qui est 10 fois plus faible que la rugosité obtenue avec le procédé Smart Cut™ classique.