

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**Université Mentouri – Constantine**  
**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**  
**Département d'Electronique**

N° d'ordre : .....

Série : .....

# **THÈSE**

Présentée pour obtenir le diplôme de

**Doctorat en Sciences, Electronique**

**Option : Semiconducteurs et systèmes électroniques**

Présentée par

**ABADLI Salah**

Intitulée

**Etude des propriétés technologiques des films de  
Si-LPCVD fortement dopés au bore : Modélisation  
de la diffusivité accélérée et transitoire ou TED**

Soutenue le : .....

**Devant le jury :**

Président : **M. A. BENGHALIA** Prof. Univ. Constantine

Rapporteur : **Mme. F. MANSOUR** Prof. Univ. Constantine

Examineur : **Mme. S. LASSOUED** Prof. Univ. Constantine

Examineur : **M. A. MAHDJOUR** Prof. Univ. Oum El-Bouaghi

Examineur : **M. R. MAHAMDI** M.C. Univ. Batna

*A mes chers parents.*

*A mes frères et sœurs.*

# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire LEMEA-MED (Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales), au département d'électronique, Université Mentouri de Constantine.

En premier lieu, j'aimerais tout d'abord adresser mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse **Madame Farida Mansour**, Professeur au département d'électronique, Université Mentouri de Constantine, pour avoir proposé et dirigé ce travail efficacement. Je lui témoigne ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, ces conseils, son suivi permanent, sa patience et son aide précieuse qui ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi aux membres qui ont accepté de juger ce travail de thèse :

- **Monsieur Abdelmadjid Benghalia**, Professeur au département d'électronique, Université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il nous fait en président le jury de cette thèse.
- **Madame Saida Lessoued**, Professeur au département d'électronique, Université Mentouri de Constantine, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.
- **Monsieur Abdelhakim Mahdjoub**, Professeur au département d'électronique, Université de Oum El-Bouaghi, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.
- **Monsieur Ramdane Mahamdi**, Maître de conférences au département d'électronique, Université de Batna, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Ainsi, avec beaucoup de plaisir que je souhaite remercier à présent tous les membres de notre équipe et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes plus vifs remerciements sont également adressés à **Monsieur Pierre Temple-Boyer**, du LAAS-CNRS de Toulouse, pour sa collaboration scientifique, pour nous avoir fourni, dans le cadre de la coopération DRS/CNRS que nous menons avec notre laboratoire, les profils SIMS expérimentaux.

# SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....  | 1  |
| <br>  |    |
| <b><u>Chapitre I:</u>      <b>PROCEDES D'ELABORATION ET ASPECTS<br/>                          TECHNOLOGIQUES DES FILMS MINCES AU SILICIUM</b></b> |    |
| <br>  |    |
| <b>INTRODUCTION</b> .....   | 6  |
| <b>I.1. METHODES GENERALES DE DEPÔT DE COUCHES MINCES</b> .....   | 6  |
| <b>I.2. ELABORATION DES FILMS MINCES PAR LA TECHNIQUE LPCVD</b> .....   | 8  |
| I.2.1. Technique de dépôt par LPCVD.....  | 8  |
| I.2.2. Réacteur LPCVD de dépôt.....   | 8  |
| I.2.3. Processus de dépôt à partir de disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ).....   | 10 |
| I.2.4. Avantages et inconvénients de la technique LPCVD.....  | 11 |
| <b>I.3. L'IMPLANTATION IONIQUE: Méthode privilégiée de dopage</b> .....   | 11 |
| I.3.1. Présentation générale: Principe de base.....   | 11 |
| I.3.2. Choix de l'implantation ionique.....   | 14 |
| I.3.3. Choix du bore en tant qu'atome dopant de type P.....   | 14 |
| I.3.4. Distribution en profondeur des ions implantés.....   | 15 |
| I.3.5. Génération de défauts.....   | 18 |
| I.3.6. Implantateur ionique.....  | 19 |
| <b>I.4. LE RECUIT THERMIQUE D'ACTIVATION: Choix du type de recuit</b> .....   | 21 |
| I.4.1. Choix du recuit thermique rapide ou RTA.....   | 21 |
| I.4.2. Microstructure des films Si-LPCVD et croissance des grains.....  | 22 |
| <b>I.5. LES DIFFERENTS TYPES DE DEFAUTS</b> .....   | 24 |
| I.5.1. Les défauts ponctuels.....   | 25 |
| I.5.2. Les défauts étendus.....   | 25 |
| I.5.2.1. Les défauts linéaires.....   | 25 |
| I.5.2.2. Les défauts $\{311\}$ .....  | 26 |
| I.5.2.3. Les défauts des précipités ou de petits clusters.....  | 27 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.6. CINETIQUE DE GUERISON DES DEFAUTS.....</b>  | <b>30</b> |
| <b>I.7. TECHNIQUE DE MESURE PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE D'IONS<br/>SECONDAIRES (SIMS).....</b>             | <b>32</b> |
| <b>I.8. CHOIX DES FILMS MINCES AU Poly-Si EN TANT QUE MATERIAU DE<br/>GRILLE DES TRANSISTORS MOS.....</b> | <b>35</b> |
| <b>I.9. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES.....</b>   | <b>36</b> |
| I.9.1. Films minces de silicium obtenus par LPCVD à 465°C.....  | 37        |
| I.9.2. Films minces de silicium obtenus par LPCVD à 480°C.....  | 39        |
| <b>CONCLUSION.....</b>  | <b>40</b> |

**Chapitre II : DIFFUSION ACCELEREE ET TRANSITOIRE DU BORE ET  
ANOMALIES LIES AUX DEFAUTS**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCTION.....</b>  | <b>42</b> |
| <b>II.1. DIFFUSION ACCELEREE DU BORE : Mise en évidence .....</b>   | <b>42</b> |
| II.1.1. Profils SIMS des échantillons implantés avec une dose de $4 \times 10^{15}$ atomes/cm <sup>2</sup><br>(première série d'échantillons).....                        | 43        |
| II.1.2. Profils SIMS des échantillons implantés avec les doses de $1 \times 10^{15}$ et $5 \times 10^{15}$<br>atomes/cm <sup>2</sup> (deuxième série d'échantillons)..... | 46        |
| <b>II.2. LES MECANISMES DE DIFFUSION .....</b>  | <b>49</b> |
| II.2.1. Mécanisme lacunaire.....  | 49        |
| II.2.2. Mécanisme interstitiel direct (kick-out).....   | 50        |
| II.2.3. Mécanisme interstitiel indirect (par paire).....  | 51        |
| <b>II.3. DIFFUSION PARTICULIERE DU BORE : Phénomènes observés.....</b>  | <b>52</b> |
| II.3.1. Diffusion accélérée et transitoire ou TED.....  | 53        |
| II.3.2. Formation d'agrégats ou de clusters mixtes dopant-défauts.....  | 54        |
| <b>II.4. EQUATIONS DE LA DIFFUSION.....</b>   | <b>58</b> |
| II.4.1. Equations classiques de Fick.....   | 58        |
| II.4.2. Equation de Fick ajustée à l'effet du champ électrique interne.....   | 60        |
| II.4.3. Equation de Fick ajustée à l'influence des lacunes.....   | 64        |
| <b>II.5. SOLUBILITE SOLIDE LIMITE DU BORE DANS LE SILICIUM.....</b>   | <b>69</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>II.6. SEGREGATION DU DOPANT DANS LES JOINTS DE GRAINS.....</b>          | <b>70</b>  |
| <b>CONCLUSION.....</b>   | <b>73</b>  |
| <br>   |            |
| <b>Chapitre III : MODELES DEVELOPPES POUR L'ETUDE DE LA</b>                |            |
| <b>DIFFUSION DU BORE DANS LE POLYSILICIUM FORTEMENT DOPE</b>               |            |
| <br>   |            |
| <b>INTRODUCTION.....</b>   | <b>75</b>  |
| <br>   |            |
| <b>III.1. MODELE CLASSIQUE DE DIFFUSION ADAPTE AUX TRES FORTS</b>          |            |
| <b>DOPAGES .....</b>   | <b>76</b>  |
| III.1.1. Equation développé du modèle .....                                | 76         |
| III.1.2. Résolution numérique par la méthode des différences finies .....  | 82         |
| III.1.2.1. Technique de discrétisation .....                               | 83         |
| III.1.2.2. Forme approchée de l'équation différentielle de diffusion ..... | 84         |
| III.1.2.3. Conditions aux limites .....                                    | 85         |
| III.1.2.4. Organigramme simplifié du programme de calcul numérique .....   | 87         |
| <b>III.2. MODELE DE DIFFUSION ASSISTEE PAR LES INTERSTITIELS .....</b>     | <b>89</b>  |
| III.2.1. Equations différentielles du modèle .....                         | 89         |
| III.2.1.1. Sursaturation en atomes de silicium interstitiels .....         | 92         |
| III.2.1.2. Effet des défauts {311}.....                                    | 93         |
| III.2.1.3. Effet de la précipitation du dopant .....                       | 94         |
| III.2.2. Résolution numérique par les différences finies .....             | 95         |
| III.2.3. Organigramme simplifié du programme de calcul numérique .....     | 96         |
| <b>III.3. MODELE DE DIFFUSION ASSISTEE PAR LA CRISTALLISATION DES</b>      |            |
| <b>FILMS (croissance des grains au cours du recuit) .....</b>              | <b>97</b>  |
| III.3.1. Equations différentielles du modèle .....                         | 97         |
| III.3.2. Effet du piégeage aux joints de grains .....                      | 100        |
| III.3.3. Effet de la recristallisation des films au cours de recuit .....  | 103        |
| III.3.4. Résolution numérique du modèle .....                              | 104        |
| III.3.5. Organigramme simplifié du programme de calcul numérique .....     | 105        |
| <b>CONCLUSION .....</b>  | <b>106</b> |

**Chapitre IV : SIMULATION, RESULTATS ET DISCUSSIONS**

|   |     |
|---|-----|
| <b>INTRODUCTION</b> .....   | 109 |
| <b>IV.1. MODELE CLASSIQUE ADAPTE AUX TRES FORTS DOPAGE</b> .....  | 109 |
| IV.1.1. Profils théoriques initiaux .....   | 110 |
| IV.1.2. Effet des fortes concentrations sur la diffusivité et l'activation du bore durant le recuit à faible budget thermique (700°C) ..... | 112 |
| IV.1.3. Effet des fortes concentrations sur la diffusivité et l'activation du bore pour les recuits thermiques à 750, 800 et 850°C .....    | 118 |
| IV.1.4. Evaluation des résultats du modèle .....  | 122 |
| <b>IV.2. MODELE DE DIFFUSION ASSISTE PAR LES INTERSTITIELS</b> .....  | 123 |
| IV.2.1. Calcul des profils initiaux de bore .....   | 123 |
| IV.2.2. Effet de la formation des clusters sur la cinétique de diffusion du bore durant le recuit à faible budget thermique (700°C) .....   | 127 |
| IV.2.3. Effet des clusters sur la cinétique de redistribution du bore pour différentes températures de recuits (750, 800 et 850°C) .....    | 132 |
| IV.2.4. Sursaturation en interstitiels de silicium et taux d'accélération .....   | 137 |
| IV.2.5. Evaluation des résultats du modèle .....  | 138 |
| <b>IV.3. MODELE DE DIFFUSION ASSISTE PAR LA CRISTALLISATION DES FILMS Si-LPCVD : Croissance des grains pendant le recuit</b> .....          | 139 |
| IV.3.1. Calcul des profils initiaux .....   | 140 |
| IV.3.2. Effet de la cinétique de croissance des grains sur la diffusion du bore durant le recuit thermique post-implantation à 850°C .....  | 140 |
| IV.3.2.1. Rôle de la structure initiale des films pour la détermination précise des profils de diffusion après recuit thermique .....       | 144 |
| IV.3.2.2. Influence de l'évolution colonnaire de la taille des grains sur la forme des profils de diffusion après recuit thermique .....    | 145 |
| IV.3.3. Effet de la cinétique de recristallisation sur la diffusion du bore durant le recuit thermique post-implantation à 700°C .....      | 150 |
| IV.3.4. Effet de la cinétique de recristallisation sur la diffusivité du bore durant les recuits post-implantation à 750 et 800°C .....     | 153 |
| IV.3.5. Evaluation des résultats du modèle .....  | 153 |



|  |     |
|--|-----|
| <b>CONCLUSION</b> .....                  | 154 |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....         | 156 |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> ..... | 162 |

# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années, le silicium polycristallin a suscité un intérêt croissant dans l'industrie des composants microélectroniques et des circuits intégrés. Le développement et les applications de ce matériau dépendent essentiellement de l'amélioration de ses performances, liées directement aux conditions d'obtention et d'un éventuel traitement ultérieur. Actuellement, la maîtrise des mécanismes d'élaboration de couches minces de polysilicium par la technique LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), permet de l'impliquer dans la réalisation de dispositifs ultra-minces. Par ailleurs, de nos jours, l'élément le plus utilisé dans les circuits intégrés est le transistor MOS (Métal-Oxide-Semiconductor) et la miniaturisation de ces transistors impose la diminution de l'extension en profondeur des jonctions de ces derniers jusqu'à quelques dizaines de nanomètre.

Dans la technologie MOS, la réalisation de jonctions de quelques dizaines de nanomètres (ultra-minces), abruptes et fortement dopées, constitue un des principaux défis pour la réalisation des dispositifs de tailles se rapprochant des dimensions limites de fonctionnement de ces derniers. Les jonctions que l'on souhaite de plus en plus minces, fortement dopées et très actives électriquement, suscitent encore et toujours l'intérêt des micro-électroniciens. L'élaboration de ces jonctions s'effectue principalement par implantation ionique d'atomes dopants. Il s'agit aujourd'hui de la technique la plus fiable, et la plus précise. Elle permet, entre autres, le contrôle précis de la profondeur et de la quantité des atomes introduits. Cependant cette technique nécessite un recuit thermique dit "post-implantation" pour l'activation électrique du dopant. Durant ce recuit thermique, le bore, dopant de type  $p$  par excellence, présente un comportement complexe qui se traduit par une diffusion accélérée et transitoire appelée TED (Transient Enhanced Diffusion). Cette diffusion particulière du bore est considérée comme l'un des facteurs les plus handicapants dans la course à la miniaturisation et l'intégration des dispositifs; puisque elle conduit à augmenter considérablement les profondeurs des jonctions après recuit post-implantation. C'est pourquoi, la modélisation et la compréhension des mécanismes régissant la TED sont indispensables pour réduire encore plus la taille des composants

électroniques à intégrer. En conséquence, il est important de noter qu'il ne suffit pas de comprendre uniquement les mécanismes de la TED, mais il devient primordial de savoir les simuler et ceci quelles que soient les conditions expérimentales de recuit thermique et d'implantation ionique afin de pouvoir optimiser le procédé de fabrication de ces jonctions.

De nombreux travaux dans la littérature, entrepris au cours des années précédentes, ont permis une compréhension de plus en plus poussée des phénomènes de diffusion des dopants dans le silicium et de nombreux modèles ont été proposés, plus particulièrement pour le cas de la TED. En particulier, on peut admettre que les mécanismes fondamentaux pour lesquels diffusent les dopants sont assez bien identifiés. L'idée fondamentale de ces modèles est qu'en raison de la forte énergie de liaison entre les défauts ponctuels cristallins (interstitiels ou lacunes) et un atome de dopant en site substitutionnel, la diffusion de ce dopant ne s'effectue que par l'intermédiaire de la migration du complexe dopant-interstitiel ou dopant-lacune. Afin de pouvoir tracer correctement les profils de diffusion du bore, et par conséquent de pouvoir contrôler précisément la profondeur de pénétration de ce dernier, ces modèles doivent aussi prendre en considération l'état de charges des défauts, le rôle de la structure implantée, et l'évolution des défauts et des structures au cours d'un recuit thermique. Cependant, ces modèles atteignent leurs limites pour la simulation de la cinétique complexe de diffusion dans les structures minces très dopées, tels que les structures élaborées par LPCVD, à cause des effets non considérés de l'évolution de la morphologie structurale et des défauts créés par l'implantation ionique au cours des recuits post-implantation.

A haut niveau de dopage, la solubilité limite solide pourrait être dépassée et le surplus de dopant se précipite et forme des amas d'atomes inactifs et immobiles. Or, la forte concentration des états pièges aux joints de grains des films polycristallins et les dommages de l'implantation ionique, favorisent le piégeage et la ségrégation du dopant. Par conséquent, un effet non négligeable est celui de la formation de clusters d'interstitiels inactifs et immobiles dans les cristallites dû à la concentration importante de dopant en sites interstitiels. En plus, durant le recuit thermique post-implantation, la redistribution du dopant est fortement influencée par l'évolution thermique et temporelle de la morphologie structurale du polysilicium. Cette structure change au cours du recuit thermique, par la croissance de la taille des grains (processus de recristallisation), ce qui signifie que la

diffusivité est aussi influencée. Donc, la simulation des profils de diffusion est de plus en plus complexe, différente et difficile dans ces conditions particulières.

Le présent travail s'intéresse à l'étude de la diffusivité particulière du bore dans les films minces obtenus par LPCVD, fortement dopés par implantation ionique, en vue de les utiliser comme grilles de transistors MOS. Notre but dans ce sujet est de comprendre et de modéliser les phénomènes physiques qui interviennent lors d'une étape particulière des procédés de fabrication mis en œuvre en microélectronique, à savoir, l'implantation ionique suivie d'un recuit thermique d'activation électrique du dopant qui est nécessaire pour la réalisation des jonctions ultra-minces des dispositifs MOS "ultimes". L'objectif essentiel est donc de construire des modèles basés sur la physique de la diffusion du dopant dans le silicium afin de bien étudier et comprendre l'origine de la diffusivité particulière du bore dans le polysilicium au cours du recuit post-implantation. Il s'agit de mettre en évidence des phénomènes complexes et souvent négligés dans les problèmes de diffusion dans du polysilicium, à savoir la ségrégation du dopant dans les joints de grains et la formation de clusters inactifs et immobiles, qui se produisent à très haut niveau de dopage. Comme il est très difficile de quantifier ces phénomènes de façon expérimentale, l'étude doit être élaborée suivant des approches théoriques, consistant à mettre en équations la diffusion d'une impureté dopante basée sur le formalisme classique des lois de Fick, tout en introduisant de nouveaux paramètres correctifs liés aux problèmes posés

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire de thèse est organisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons, en premier lieu, les aspects technologiques d'élaboration des films minces au silicium. Nous rappelons plus particulièrement le procédé de dépôt des films minces de silicium par la technique LPCVD, à partir de disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), tout en signalant les avantages de ce type de films. Nous abordons par la suite les techniques de traitement ultérieur de ces films et ces prérogatives, à savoir : l'implantation ionique du dopant et le traitement thermique rapide RTA (Rapid Thermal Annealing) dit "post-implantation". En fin de chapitre, nous présentons les échantillons employés au cours de ce travail : les épaisseurs, les conditions d'élaboration et les conditions de traitement.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons l'interprétation des profils expérimentaux de dopage, obtenus par la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), des différents types d'échantillons et conditions de recuit. Nous abordons ensuite la théorie classique de diffusion et nous entamons l'adaptation des équations de Fick au cas particulier des très forts dopages, en ajoutant des termes correctifs liés aux effets de ces derniers.

Comme l'objectif essentiel de cette thèse est de construire des modèles basés sur la physique de la redistribution du dopant au cours du recuit thermique post-implantation, le troisième chapitre a été consacré à la compréhension approfondie de l'influence des phénomènes entrant en jeu au cours de l'étape de recuit, ce qui nous a amené à établir les équations constituant les modèles développés en utilisant trois approches de modélisation. Trois modèles ont été donc issus à partir de ces différentes approches de modélisation et ont été présentés. En effet, cette compréhension a été précédée avant tout par une étude bibliographique plus approfondie sur les différents travaux réalisés précédemment et sans lesquels nous n'aurions pas ces modèles.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats et les interprétations des résultats obtenus par les trois approches de modélisation, à l'aide l'utilisation des modèles établis. Les différents paramètres physiques déduits à partir des ajustements des profils théoriques (simulés) et SIMS ont été présentés. Les modèles construits sont bien adaptés aux effets des plus fortes concentrations et à l'origine de l'inactivation du dopant et de la TED. Le premier modèle est formé d'une seule équation différentielle où quatre termes correctifs ont été ajoutés. Le deuxième modèle est constitué d'un système de quatre équations différentielles couplées où sept paramètres correctifs ont été considérés. Le troisième modèle est conçu d'un système de deux équations différentielles couplées dont cinq paramètres correctifs ont été examinés.

Enfin, nous terminons cette étude par une conclusion générale présentant la synthèse des principaux résultats établis dans le cadre de ce sujet, évaluant les résultats issus des trois modèles présentés. Nous finissons par les perspectives envisagées.

---

# Chapitre I

---

## PROCEDES D'ELABORATION ET ASPECTS TECHNOLOGIQUES DES FILMS MINCES AU SILICIUM

## **INTRODUCTION**

En technologie VLSI (Very Large Scale Integration), le silicium polycristallin est devenu un matériau considérablement important pour la miniaturisation des dispositifs micro-électroniques et circuits intégrés. Il forme un très bon adhérent à l'oxyde, a un point de fusion élevé et a un travail de sortie compatible avec les dispositifs MOS (Metal-Oxide-Semiconductor). Les films minces polycristallins préparés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) sont les plus fréquemment utilisés pour la réalisation de ces dispositifs micro-électroniques, depuis les grilles des transistors MOS jusqu'aux circuits intégrés et mémoires flottantes (EPROM et EEPROM).

Un des défis majeurs, durant ces dernières années, est l'optimisation des films minces au silicium polycristallin. Notamment, lors de l'activation du dopant à très fort niveau de dopage, un comportement particulier est constaté, d'où une diffusion accélérée transitoire, ce qui pose un problème majeur concernant l'intégration des dispositifs. Il est nécessaire de comprendre les mécanismes en cause et pour cela, nous devons revoir, dans un premier temps, certaines étapes technologiques de fabrication, dans les meilleures conditions possibles.

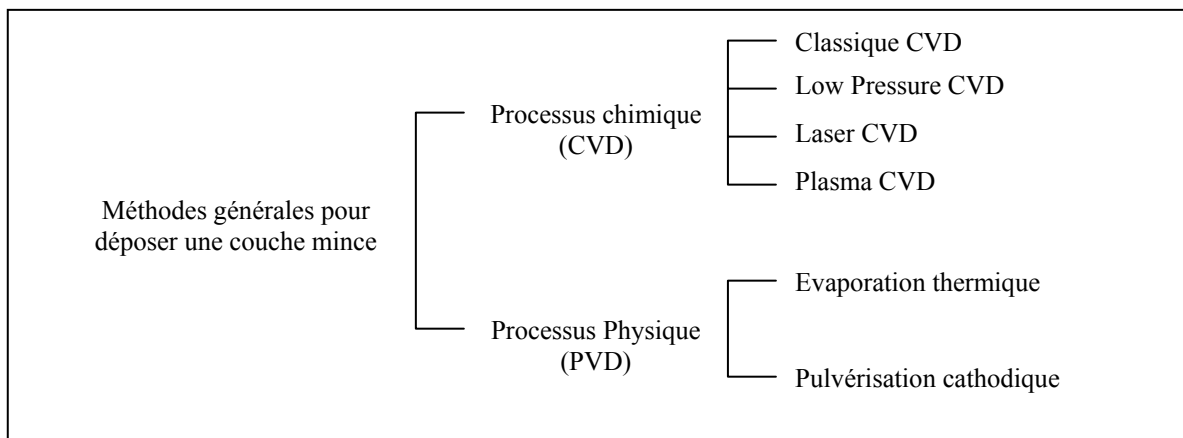
Dans ce premier chapitre, nous décrivons d'abord les diverses techniques utilisées pour l'élaboration des films minces de silicium. Nous décrivons, plus particulièrement, la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ou LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) en soulignant les avantages et les inconvénients de cette technique. Ainsi, nous décrivons les enjeux physiques régissant les performances des films minces au silicium, liés à la structure morphologique de ces derniers, tels que le phénomène de piégeage du dopant dans les défauts de la structure. Enfin, nous terminons ce chapitre par la description des échantillons qui font l'objet de cette étude.

### **I.1. METHODES GENERALES DE DEPÔT DE COUCHES MINCES**

Les couches minces de silicium polycristallin peuvent être obtenues par plusieurs méthodes de dépôt. Les plus utilisées industriellement sont : les techniques de dépôt physiques en phase vapeur CVD (Physical Vapor Deposition) et les techniques de dépôt



chimiques en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition). La figure I.1 ci-dessous résume la classification des méthodes de dépôt de couches minces de silicium sous vide.



**Figure I.1.** Méthodes de dépôt de couches minces sous vide.

Les techniques PVD fournissent des dépôts de moindre qualité. Elles permettent d'effectuer des dépôts qui interviendront principalement pour la réalisation de couches d'interconnexions, ce qui rend les techniques CVD préférables.

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Il s'effectue en général dans un four dans lequel seront introduits les composés volatils du matériau à déposer. Ces composés sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est donc obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. En dépôt CVD dite "classique", la température du substrat chauffé (600-1200°C) fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction chimique à l'origine de la croissance du matériau déposé. Afin de diminuer la température d'élaboration, pour répondre aux exigences de la micro-électronique, différentes variantes se sont développées en faisant appel à l'utilisation de méthodes plus réactives tels que les plasmas CVD et les Lasers CVD. Les techniques de dépôt à basse pression LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) permettent de déposer du silicium polycristallin, dont l'utilisation dans les procédés technologiques a permis une nette amélioration de l'intégration (auto-alignement des grilles des transistors MOS et des émetteurs des transistors bipolaires).

L'importance du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans l'industrie des dispositifs à semi-conducteurs est due à la facilité avec laquelle on peut faire croître les couches minces, la maîtrise des épaisseurs désirées et le contrôle de la concentration en impuretés. Ainsi, on obtient une bonne qualité des couches et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. D'ailleurs, la technique LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) ou CVD à basse pression est devenue la méthode de préparation standard de films minces de silicium polycristallin.

## **I.2. ELABORATION DES FILMS MINCES PAR LA TECHNIQUE LPCVD**

Ce procédé, est considéré comme l'une des techniques les plus appropriées pour la fabrication de films minces de matériaux divers de l'ordre du micron. Ainsi, c'est avec l'avènement des circuits VLSI et des fours horizontaux admettant de grandes charges de plaquettes que cette technique a connu un grand essor dans l'industrie par rapport aux autres techniques de dépôt.

### **I.2.1. Technique de dépôt par LPCVD**

Cette technique consiste à faire croître des couches solides (films) sur un substrat solide par pyrolyse de produits amenés sous forme de vapeurs à la surface de ce substrat. Le dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud. La température et la pression de dépôt sont deux facteurs nécessaires pour déclencher une réaction de dépôt. Il est donc normal que ces deux facteurs jouent un rôle primordial sur la croissance de la structure et la composition des films déposés. De ces facteurs, dépend la morphologie structurale du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques. Les résultats récents sur ces techniques ont montré qu'il était préférable de déposer le matériau silicium sous forme amorphe (température de dépôt inférieure à 550°C) et de cristalliser ensuite la couche ainsi formée par un recuit thermique, soit conventionnel soit rapide.

### **I.2.2. Réacteur LPCVD de dépôt**

Cette technique de dépôt nécessite un réacteur ou un bâti de four spécial dit réacteur LPCVD. La représentation schématique de ce réacteur de type TEMPRESS, de la centrale de technologie du LAAS-CNRS, où les dépôts qui font l'objet de notre étude ont été

réalisés, est illustrée sur la figure I.2. Ce réacteur est constitué de quatre tubes en quartz de 197 cm de longueur dont les diamètres intérieur et extérieur sont respectivement de 135 et 141 mm. Ce tube a une capacité d'accueillir des plaquettes de quatre pouces de diamètre, uniformément réparties dans la zone centrale du réacteur. Les plaquettes sont placées en position verticale normale à la direction du flux principal des débits gazeux. Un système de régulation comportant trois éléments chauffants, assure le maintien d'une température constante à  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  dans une zone de 70 cm au milieu du tube. La température est mesurée dans les trois zones du four lorsqu'il est déchargé et sous circulation de gaz au moyen de thermocouples appropriés (type R, Platine/Platine-Rhodium 10%-) [1, 2].

Le tube destiné pour le dépôt de silicium ainsi que le système de commande sont représentés dans la figure I.2. Les débits des gaz réactants utilisés, à savoir le silane ( $\text{SiH}_4$ ), le disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) ou le dichlorosilane ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), sont contrôlés par des débitmètres massiques, dont la valeur de débit maximum est de  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Au cours d'un dépôt, l'évacuation des produits de réaction se fait à l'aide d'un groupe de pompage ROOTS, incluant une pompe primaire. Le débit de pompage est supérieur à  $150 \text{ m}^3/\text{h}$  pour des pressions entre 0,02 à 7 mbar. La pression dans le tube est réglée automatiquement à l'aide d'une vanne.

Les plaquettes sont placées en position verticale sur la nacelle en quartz avec un espace inter-plaquette constant de 20 mm pour permettre une meilleure répartition des gaz sur chaque plaquette et une meilleure homogénéité en épaisseur. Les faces polies des plaquettes sont orientées vers l'entrée pour recevoir le flux de gaz [3]. En effet, les gaz les plus utilisés en LPCVD pour déposer du silicium polycristallin dopé in-situ bore sont : le Silane ( $\text{SiH}_4$ ) et le trichlorure de bore ( $\text{BCl}_3$ ). Une autre filière gazeuse, le disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), utilisé comme source gazeuse pour les dépôts de silicium par LPCVD, semble offrir de meilleures potentialités afin de réaliser des films à grains plus larges, donc un dépôt de polysilicium à mobilité de porteurs plus élevée [4, 5].

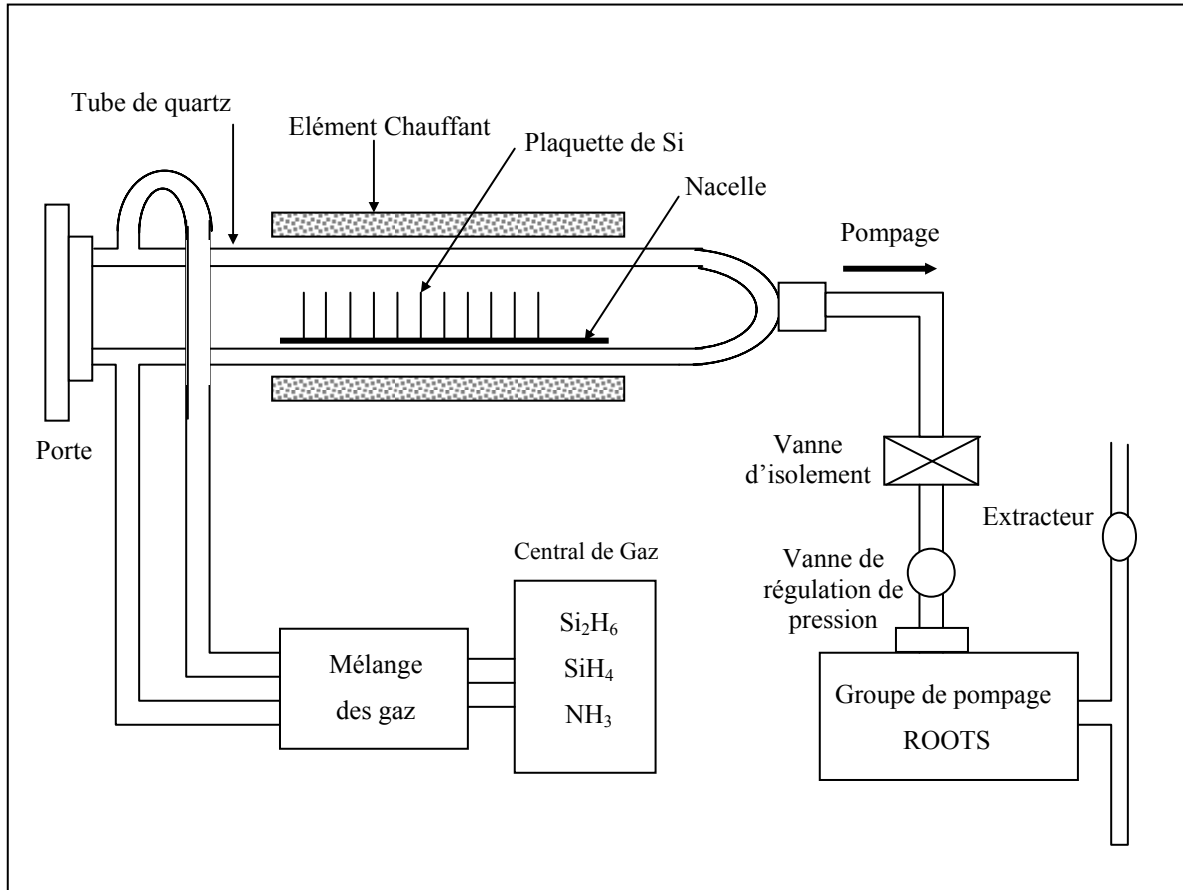
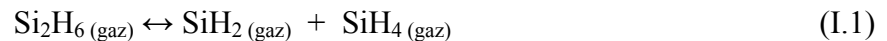


Figure I.2: Représentation schématique du réacteur LPCVD [2].

### I.2.3. Processus de dépôt à partir de disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )

Pour des températures  $\geq 300^\circ\text{C}$ , le disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) se décompose en phase gazeuse en silane ( $\text{SiH}_4$ ) et silylène ( $\text{SiH}_2$ ) suivant la réaction [6]:



Le silane ( $\text{SiH}_4$ ) peut conduire à la formation du silylène ( $\text{SiH}_2$ ) selon la réaction :



Le silicium solide  $\text{Si}_{(\text{solide})}$  est donc déposé à partir de silane ( $\text{SiH}_4$ ) ou de silylène ( $\text{SiH}_2$ ) selon les réactions :



#### **I.2.4. Avantages et inconvénients de la technique LPCVD**

Un four industriel LPCVD permet de traiter un grand nombre de plaquettes lors d'un même cycle de dépôt tout en obtenant des films de bonne qualité et d'épaisseur uniforme sur toutes les plaquettes, avec une réduction de température et une faible consommation de gaz. Ainsi, cette technique permet de répondre à la double préoccupation de recherche de la qualité tout en abaissant le coût du procédé en milieu industriel [7].

L'inconvénient majeur de la technique LPCVD est la limitation de température, car certains réacteurs chimiques ont besoin de très hautes températures qui dépassent la température que doit supporter le substrat, ce qui risque de modifier les propriétés physiques du matériau.

#### **I.3. L'IMPLANTATION IONIQUE: Méthode privilégiée de dopage**

Les différentes méthodes de dopage utilisées peuvent être divisées en deux groupes: (i) les méthodes basées sur la diffusion thermique et (ii) les méthodes utilisant le bombardement de la cible avec des atomes accélérés. De toutes les méthodes d'introduction des impuretés, c'est l'implantation ionique qui est la plus répandue car la mieux maîtrisée au sens de quantité d'impuretés introduite.

L'implantation ionique est une technique de dopage sélectif de matériaux semi-conducteurs, dont les principes de base ont été élaborés en 1954 par Schockley [8]. Cette méthode a connu des développements et des améliorations considérables dans les années 1960, afin de lui conférer une bonne reproductibilité et un meilleur contrôle.

De nos jours, cette technique est utilisée pour la fabrication de la plupart des circuits intégrés. Cependant cette méthode engendre des défauts au sein du substrat, qu'il faut pouvoir minimiser. De plus, les impuretés introduites doivent être activées pour que leur présence puisse modifier les propriétés physiques et électriques du semi-conducteur. Nous allons rappeler brièvement quelques notions concernant cette technique de dopage.

##### **I.3.1. Présentation générale: Principe de base**

L'implantation ionique est basée sur l'accélération, par un champ électrique, des ions dopants pour bombarder la cible à doper. On utilise la séparation de masse par tri

magnétique pour sélectionner spécifiquement un type d'ion dopant, ce qui offre l'avantage d'obtenir un faisceau pur.

Lors du procédé d'implantation ionique, les ions pénètrent dans le matériau avec une énergie donnée et subissent une cascade de collisions avec les atomes du réseau. Une partie de ces ions incidents peut être rétrodiffusée, en particulier dans le cas d'implantation à très faible énergie. Des atomes superficiels du matériau cible peuvent être éjectés, on parle alors de pulvérisation. La profondeur de pénétration et la dose des ions incorporés sont facilement contrôlables en ajustant l'énergie transférée à l'ion lors de son accélération ou en modifiant le courant d'implantation.

Le principe de base de la technique est le suivant. Des atomes dopants sont vaporisés, ionisés, accélérés et projetés sur le matériau à doper (porté à une certaine température) dans lequel se produisent de nombreuses collisions avec les atomes-cibles. Les ions subissent alors une perte graduelle d'énergie, jusqu'à ce qu'ils s'arrêtent à une certaine profondeur. Deux types d'interactions physiques peuvent se produire, chacun d'eux étant prédominant dans un domaine qui dépend des valeurs de l'énergie incidente de l'ion et de sa masse atomique. Les deux interactions causant des pertes énergétiques sont :

- Nucléaires dans le cas d'une collision avec un atome du substrat, elles sont élastiques et se produisent entre deux noyaux,
- Electroniques s'il s'agit d'interactions coulombiennes avec les électrons de ces atomes, elles sont inélastiques.

Les ions qui pénètrent dans la cible vont céder une partie de leur énergie cinétique lors des collisions nucléaires successives. Le ralentissement des ions dans la matière est caractérisé par son pouvoir d'arrêt noté  $dE/dx$  qui correspond à la quantité  $dE$  d'énergie perdue durant un parcours d'une longueur  $dx$ . On considère pour la théorie de l'implantation que ce pouvoir d'arrêt est la somme des deux contributions, nucléaire et électronique. Parmi ces deux composantes, seules les interactions nucléaires peuvent engendrer la création de défauts. Pour cela, l'énergie transférée par l'ion incident à l'atome cible doit être suffisante pour permettre à ce dernier de quitter son site cristallin: l'atome ainsi déplacé se trouve en position interstitielle dans le réseau laissant un site vacant derrière lui, appelé lacune. Nous verrons ces mécanismes plus en détail au chapitre II. Nous allons à présent détailler les caractéristiques des deux types d'interactions:

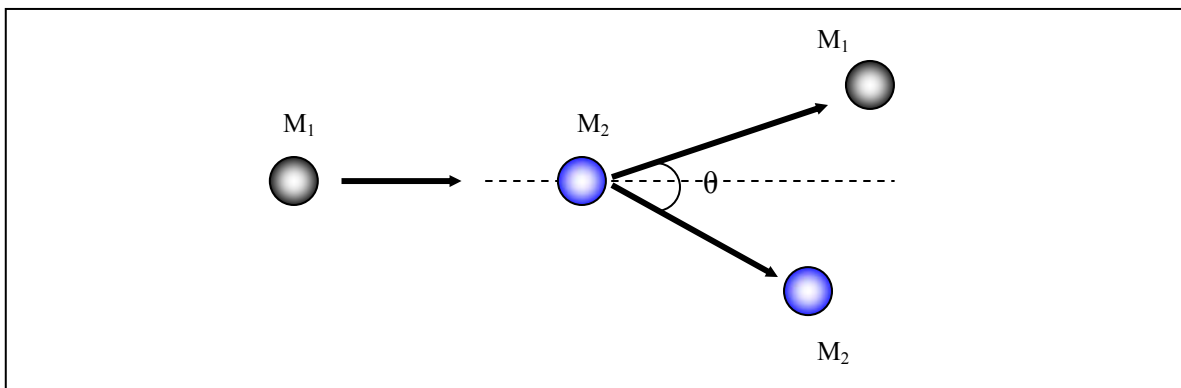
### a) Pouvoir d'arrêt nucléaire

Le pouvoir d'arrêt nucléaire intervient surtout pour des atomes lourds et à faibles vitesses. Ces collisions sont élastiques et ressortent de la théorie classique. La quantité  $T$  d'énergie transférée à l'atome cible de masse  $M_2$  par un atome ayant une énergie  $E$  et une masse  $M_1$  est calculée selon la formule [9, 10]:

$$T = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{I.5})$$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucl}} = N \int_0^E T d\sigma$$

où  $\theta$  est l'angle de diffusion,  $E$  l'énergie de l'ion incident,  $N$  le nombre de trajectoires et  $d\sigma$  la section efficace différentielle.



**Figure I.3.** Illustration schématique d'une collision entre un projectile de masse  $M_1$  et un atome cible de masse  $M_2$  [9].

### b) Pouvoir d'arrêt électronique

L'ion qui traverse le cristal subit les forces répulsives issues de multiples sources de champs électrique. Lorsque l'ion s'approche d'un atome de silicium, le nuage électronique de l'ion va interagir avec les électrons de cœur des atomes de silicium. Les électrons de l'ion peuvent transférer une partie de son énergie cinétique aux électrons de la cible, et entraîner ainsi une diminution de l'énergie totale de l'ion. A des énergies plus élevées, le pouvoir d'arrêt électronique domine sur le pouvoir d'arrêt nucléaire. Dans le domaine lié à l'implantation, le pouvoir d'arrêt électronique s'écrit d'une façon générale sous la forme [9, 10] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elec}} = k_e \sqrt{E} \quad (\text{I.6})$$

Lors de l'implantation ionique, plusieurs phénomènes physiques perturbateurs peuvent se produire. En effet, si l'énergie fournie au noyau cible est trop élevée, cet atome peut déplacer d'autres atomes en endommageant la cible, ou même être éjecté du substrat, c'est la pulvérisation. De plus, si la masse de la particule incidente est trop faible, celle-ci peut rebondir sur le noyau du solide, c'est le phénomène de rétro-diffusion.

### I.3.2. Choix de l'implantation ionique

La technique d'implantation ionique possède de nombreux avantages [9, 10, 11]:

- La rapidité, bonne homogénéité et excellente reproductibilité du procédé.
- Un contrôle très précis du nombre d'atomes implantés et de la distribution des impuretés par le contrôle de l'énergie du faisceau d'ions implantés.
- La mesure de la quantité totale d'impuretés introduites dans le matériau à partir du courant d'implantation. C'est, en effet, la seule technique de dopage comptant effectivement les impuretés pénétrant dans le matériau.
- L'implantation ionique est réalisée à plus basse température que la diffusion.
- Une maîtrise parfaite de l'énergie du faisceau et donc un contrôle très fin de la distribution en profondeur des ions implantés.
- La faible diffusivité latérale ce qui permet une plus grande densification des circuits, par des profils quasi-verticaux.
- L'interaction des impuretés à basse température.
- L'introduction de très fortes concentrations de dopant dans le silicium même au-delà de la solubilité solide limite.
- Un dopage possible à travers de fines couches d'isolants ou en silicium polycristallin.
- Utilisation du même équipement, qui peut d'ailleurs être automatisé pour introduire une grande variété d'impuretés.

### I.3.3. Choix du bore en tant qu'atome dopant de type P

Un atome de bore a un rayon de 0,23 angströms, il est de valence 3 et sa masse atomique vaut 10,82 uma. Le bore est un accepteur pour le silicium (la valence du bore (3)



est inférieure à celle du silicium (4)). Il crée des trous positifs en acceptant des électrons du silicium, permettant ainsi la conduction de type P.

Le bore est souvent utilisé comme dopant de type P, vu sa forte solubilité solide limite et une bonne homogénéité dans le silicium [12].

Le silicium monocristallin possède une structure cubique diamant comme le montre la figure I.4. Le rayon d'un atome de silicium est de 1,18 angströms. Sa valence est 4 et sa masse atomique de 28,086 uma. L'espace entre les atomes (paramètre de maille) est de 5,431 angströms. Cet espace est très grand par rapport à la taille du bore.

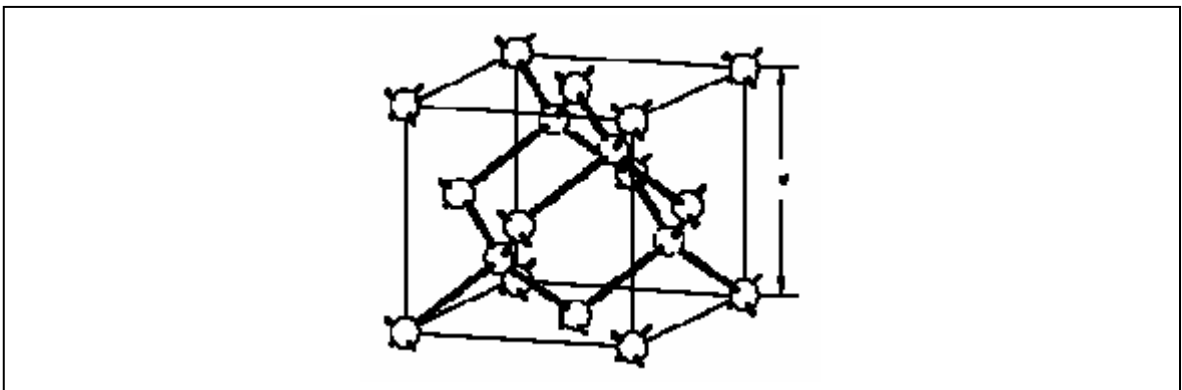


Figure I.4. Structure diamant de silicium.

#### I.3.4. Distribution en profondeur des ions implantés

Soit  $R$  la distance totale parcourue par un ion dans un matériau amorphe implanté. Elle est déterminée à partir des pouvoirs d'arrêt nucléaire (relation I.5) et électronique (relation I.6) selon la relation suivante :

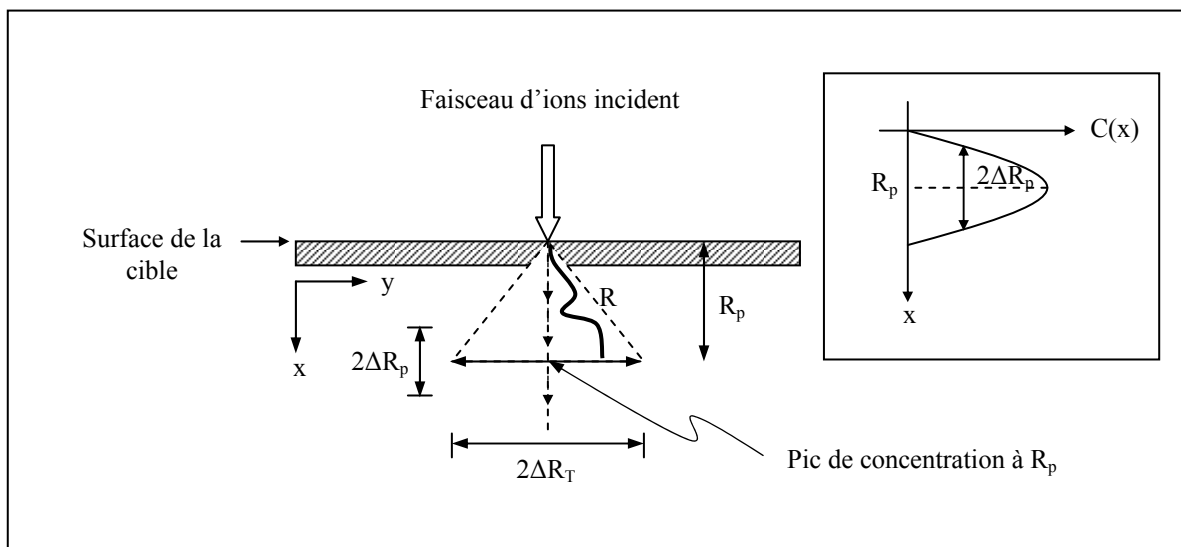
$$R(E) = \int_0^E \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{tot}}} = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elec}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucl}}} \quad (\text{I.7})$$

Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, dépendante des diverses collisions obtenues avec les atomes-cibles. Notons que cette trajectoire possède un caractère fortement aléatoire, du fait de l'emplacement au hasard des atomes-cibles dans le volume. Couramment, il est préférable d'utiliser  $R_p$ , la projection de  $R$  sur la direction perpendiculaire à la surface du matériau implanté.  $R_p$  est appelé parcours moyen projeté, car il correspond en fait à la moyenne de tous les parcours projetés particuliers.

La description la plus ancienne des profils d'implantation est donnée par une courbe Gaussienne dans le plan perpendiculaire à la direction du faisceau incident; elle est exprimée par l'expression analytique suivante [9, 10]:

$$C(x) = \frac{Q_d}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right) \quad (\text{I.8})$$

où  $Q_d$  est le nombre total d'ions implantés par unité de surface,  $R_p$  est la profondeur moyenne de pénétration (projected range) et  $\Delta R_p$  est le facteur qui caractérise la déviation standard projetée du profil (projected straggle). Les valeurs de  $R_p$  et  $\Delta R_p$  sont dépendantes des caractéristiques du couple ion incident / atome cible.



**Figure I.5.** Paramètres caractéristiques de la distribution des impuretés en implantation.

En conséquence, l'implantation ionique est caractérisée par plusieurs paramètres dont les plus importants sont :

- La dose d'implantation ionique.
- L'énergie d'implantation.
- La température du substrat.
- Un substrat désorienté d'un angle, dit angle de tilt T.
- L'angle de rotation, dit angle twist.

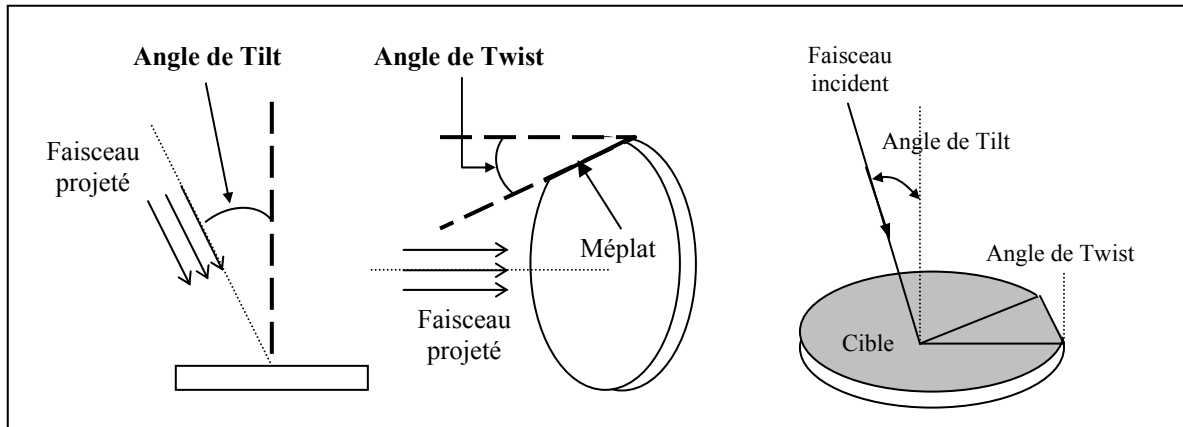
Dans la plupart des cas, l'expression analytique (I.8) est insuffisante pour décrire parfaitement tous les profils réels des distributions d'impuretés dans les matériaux-cibles, puisque cette distribution est loin d'être toujours une Gaussienne parfaite. Ceci est dû à

plusieurs effets tels que la forte dose d'implantation, la petite taille de l'ion implanté tel que le bore et l'alignement des impuretés suivant les axes cristallographiques (effet de canalisation du dopant). En effet, il a été constaté que les profils d'ions tel que le bore sont dissymétriques, aussi bien que dans les cibles cristallines qu'amorphes, en faisant apparaître des "queues" de profils. Lorsque le faisceau incident est aligné suivant les axes cristallographiques de faible incidence, il rencontre une structure ouverte avec peu de collisions. Les ions sont alors guidés le long de ces directions et pénètrent ainsi plus profondément dans les cibles: c'est le phénomène de canalisation.

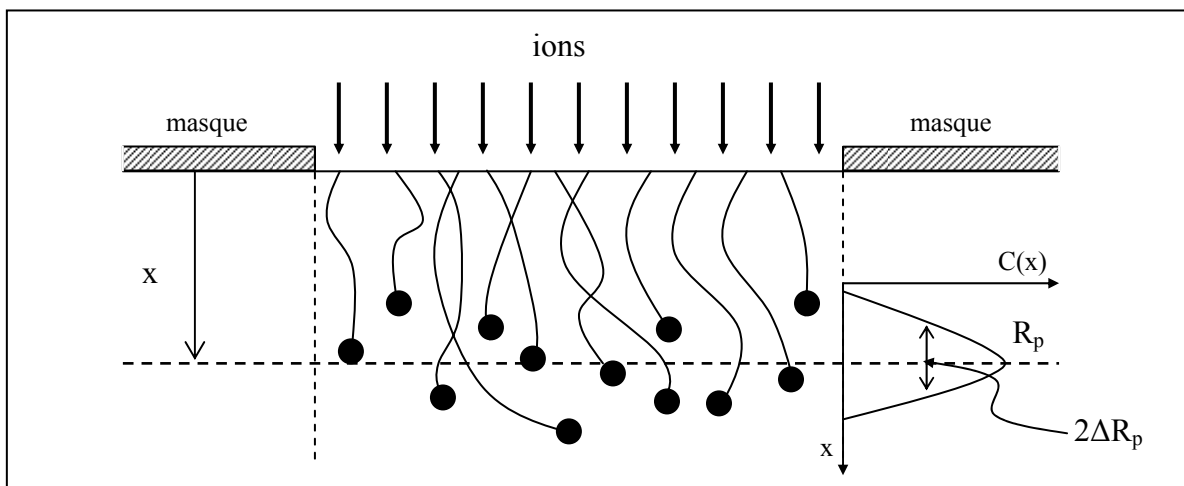
Grâce au choix de des angles, représentés sur la figure I.6, les canaux apparaissent donc obstrués aux ions incidents. La figure I.7 schématise le parcours de quelques ions dans un matériau amorphe. Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, dépendante des diverses collisions obtenues avec les atomes cibles. Cette trajectoire possède un caractère fortement aléatoire, du fait de l'isotropie du matériau implanté.

Suivant la méthode utilisée, la fonction de distribution  $C(x)$  peut être approximée par une fonction de Gauss ou de Pearson [10, 14]. Les travaux de Hofker *et al.* [15] sur l'implantation du bore dans le silicium ont montré que les profils de distribution devenaient de plus en plus asymétrique à mesure que l'énergie d'implantation augmentait (l'asymétrie est également due à l'existence des deux pics: décanalisé et canalisé) [15, 16, 17]. L'approximation par une simple courbe de Gauss devient dans ces conditions assez peu précise. On peut alors modéliser l'implantation par une distribution de Pearson, mais pour être le plus proche possible du profil expérimental, la simulation atomique est la plus appropriée. En effet, Gibbons *et al.* [18] ont proposé une méthode pour approximer analytiquement des distributions non symétriques.

Actuellement, plusieurs logiciels de simulation sont disponibles pour simuler le procédé de l'implantation ionique dans un matériau amorphe. Leurs méthodes de calcul pour déterminer la distribution des impuretés en volume sont différentes. Les deux méthodes principales sont : l'équation de Boltzmann et la méthode dite de Monte-Carlo. Nous utiliserons dans ce travail les formulations de la théorie du transport et la technique des différences finies, très répandus, pour construire les profils d'implantation, ce qui sera présenté au chapitre III.



**Figure I.6.** Illustration des deux angles de l'implantation: angle de tilt et twist [13].



**Figure I.7.** Schématisation d'une implantation ionique à travers un masque.

### I.3.5. Génération de défauts

La technique d'implantation ionique a pour inconvénient majeur d'engendrer des dommages dans la structure du silicium en déplaçant des atomes de la cible. Il est utile de rappeler que l'objectif du dopage est de placer des impuretés dopantes en position substitutionnelle dans le cristal où elles deviennent électriquement actives. La première condition est donc de restaurer l'ordre initial des atomes grâce au traitement thermique. De plus, la diffusion des dopants est fortement dépendante de la quantité de défauts ponctuels présents dans la structure. Par conséquent, l'estimation des profils d'interstitiels et de lacunes générés au cours de l'implantation est indispensable pour calculer correctement un profil de dopage après un recuit thermique. Le nombre d'interstitiels et de lacunes restant

après une implantation ionique est fonction des conditions d'implantation telles que: la masse de l'ion implanté, l'énergie d'implantation, la dose, la température de la cible ou le courant d'implantation.

Selon le degré d'endommagement du cristal, on distinguera deux types d'implantations ioniques. La première endommage le cristal en occasionnant de nombreux déplacements des atomes de la cible mais en gardant son caractère cristallin. La seconde va endommager le cristal au-delà d'un seuil critique et ainsi créer une zone amorphe partant de la surface et allant jusqu'à une profondeur déterminée par les conditions d'implantation. L'épaisseur de cette couche amorphe est parfois plus grande que le libre parcours moyen  $R_p$  et dépend de la masse de l'ion implanté et de son énergie.

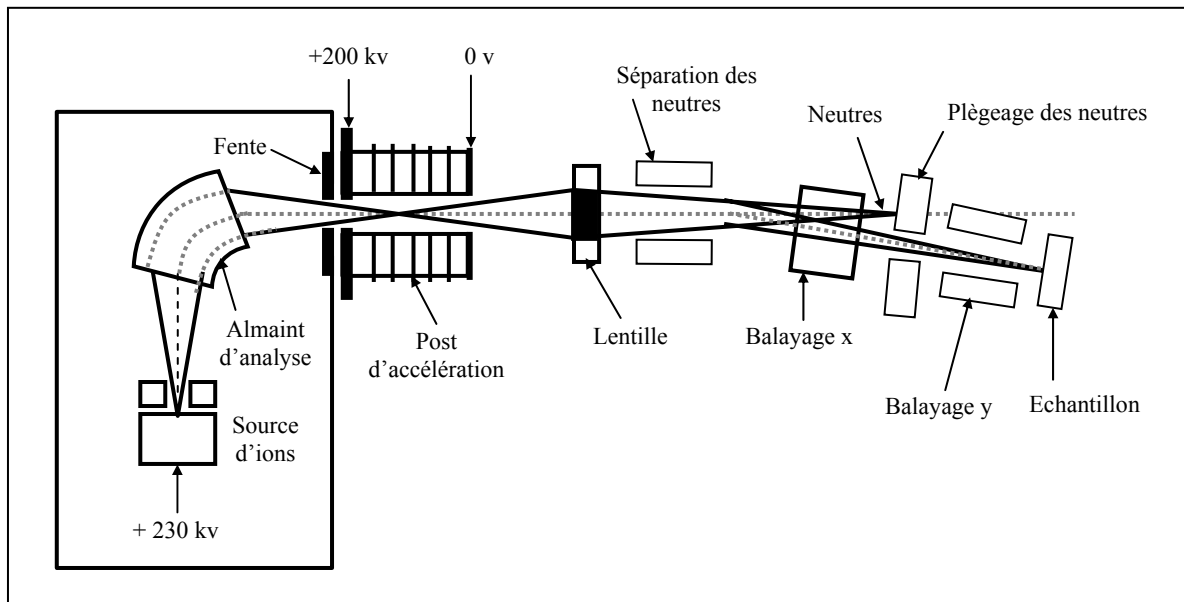
L'introduction de concentrations élevées de bore par implantation ionique s'accompagne de la formation de grandes concentrations de défauts ponctuels (interstitiels et lacunaires), qui au cours d'un recuit post-implantation nécessaire pour l'activation du bore, diffusent et se recombinent en formant des défauts étendus de plusieurs types (clusters, défauts  $\{311\}$ , boucles de dislocations). De plus, des atomes de bore peuvent aussi former directement des agglomérats avec des interstitiels (phénomène de clustering). Dans le cas d'une implantation ionique, tous ces défauts sont localisés à la profondeur correspondante au maximum de concentration ( $R_p$ ).

### **I.3.6. Implantateur ionique**

L'implanteur ionique classique est en pratique un accélérateur d'ions. Le schéma simplifié d'un implanteur d'ions est représenté sur la figure I.8 ci-dessous [20]. Il est composé des parties suivantes:

- Un compartiment source dans lequel des électrons émis par un filament chauffant ionisent un gaz ;
- Un champ électrostatique primaire qui, directement appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation, permet l'extraction des ions du compartiment source ;
- Un champ magnétique utilisé pour effectuer une analyse physique du faisceau d'ions émis. Chaque ion est dérivé proportionnellement à sa masse, à sa vitesse et à la valeur du champ magnétique ;

- Le faisceau est alors accéléré avec des énergies de quelques keV puis focalisé sur l'échantillon ;
- Enfin, un système de déflexion électrostatique qui, avant que les ions ne frappent la cible, permet de balayer l'échantillon pour uniformiser la dose implantée.



**Figure I.8.** Schéma simplifié d'un implanteur ionique classique d'énergie d'accélération maximale de 200keV [20].

Notons pour finir que la réduction en dimension des dispositifs MOS impose la réalisation de jonctions peu profondes, ce qui nécessite une implantation ionique à moyenne et basse énergie. Actuellement, il y a également des implanteurs moyenne et basse énergie permettant la décélération du faisceau d'ions au niveau du tube accélérateur et au niveau de la cible pour effectuer des implantations à faible énergie. Cette technique permettra une nette diminution de la profondeur du profil d'implantation, cependant les inconvénients sont importants ce qui annule les bénéfices de cette technique [19, 21].

Après implantation ionique, les échantillons doivent être recuits afin de :

- guérir les défauts occasionnés par le bombardement : pour les doses élevées, le substrat est amorphisé en surface il convient donc de le recristalliser.
- Assurer le passage des impuretés implantées des positions "interstitielles" où elles se sont électriquement inactives, en positions "substitutionnelles" où elles sont électriquement actives et peuvent jouer le rôle de dopant.

Ces recuits peuvent être effectués soit dans des four classiques (700 à 1000°C sous atmosphère inerte) soit au moyen de faisceaux électroniques ou de faisceau laser.

#### **I.4. LE RECUI THERMIQUE D'ACTIVATION: Choix du type de recuit**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le recuit thermique après implantation ionique du dopant est nécessaire pour deux raisons: (i) la réduction de la concentration des défauts créés lors de l'implantation ionique et (ii) l'activation électrique des impuretés introduites en les plaçant en position substitutionnelle.

Au départ, la distribution de défauts est centrée autour de  $R_p$ . Elle est maximale mais, après recuit thermique, elle doit tendre vers zéro. Inversement, la concentration des impuretés en sites "substitutionnels" est pratiquement nulle. Idéalement, si toutes les impuretés s'activent, la distribution finale en impuretés activées (substitutionnelles) doit se confondre avec la distribution en impuretés implantées. Ce résultat est très rarement atteint.

##### **I.4.1. Choix du recuit thermique rapide ou RTA**

En pratique, deux types de recuits sont couramment utilisés, à savoir le recuit thermique lent (classique) ou LTA (Low Thermal Annealing), et le recuit thermique rapide ou RTA (Rapid Thermal Annealing). Ce dernier type recouvre l'ensemble des techniques utilisant des temps courts tout en conservant l'isothermie (température constante). La durée du traitement doit permettre une répartition uniforme de la chaleur dans les échantillons considérés. Les rampes de montée et de descente restent de l'ordre de la minute [2, 22]. Actuellement, cette technique très bien maîtrisée s'avère incontournable dans la fabrication des dispositifs micro-électroniques.

Dans notre étude, c'est justement ce type de recuit qui a été employé. Les échantillons ont été recuits suivant le mode RTA, ce qui permet de limiter la diffusion importante des impuretés implantées, et de ce fait, il est bien adapté à l'étude de couches très minces. Ce type de recuit est donc bien adapté au traitement thermique des couches minces.

Les recuits RTA sont réalisés au moyen d'un four RTP Jetlight 200. De façon succincte, les différentes parties constituant ce four sont décrites ci-dessous [23]:

- Une chambre de traitement munie d'un système de chargement/déchargement de la plaquette et d'un système de refroidissement de l'ensemble. C'est dans cette partie que le procédé a lieu et que la plaquette subit les différentes étapes technologiques.
- Un système de chauffage muni d'une batterie de douze lampes en quartz tungstène-halogène. Le chauffage de la plaquette est obtenu par l'absorption d'un rayonnement infrarouge. La régulation en température se fait par l'asservissement de la commande en puissance des lampes infrarouges et la mesure de la température est faite par l'un des pyromètres.
- Un système de pompage de la chambre, un système de distribution des gaz et un ensemble de capteurs permettant le contrôle des divers paramètres d'utilisation.

Comme nous l'avons déjà signalé, après implantation du dopant, l'étape de recuit thermique rapide ou RTA est nécessaire pour plusieurs raisons :

- Activer le dopant ;
- Recristalliser les films, afin d'améliorer leurs performances électriques ;
- Guérir les défauts d'implantation pour minimiser la dégradation des propriétés électriques.

#### **I.4.2. Microstructure des films Si-LPCVD et croissance des grains**

Le silicium polycristallin se compose de grains de silicium cristallin séparés par des régions étroites de désordre élevé désignées sous le nom de joints de grains. En raison des concentrations élevées de défauts dans les joints de grains, la diffusivité du dopant augmente. D'autre part, puisque les grains internes sont cristallins, la diffusivité du dopant à l'intérieur des grains est semblable à celle du silicium cristallin. Donc, les grains ou cristallites sont formés par nucléations indépendantes espacées et orientées aléatoirement. La qualité d'un matériau Si-LPCVD polycristallin peut être définie par la taille et la qualité des grains ou des cristallites qui le forment. En effet, les grains d'un polycristal ne sont pas de vraies cristallites monocristallines; ils peuvent contenir des défauts électriques venant d'états localisés à l'intérieur de la bande interdite. En général, la qualité d'un matériau polycristallin est déterminée par la taille et l'orientation de ces grains et par la densité de défauts dans les joints de grains et dans les grains.



Un certain nombre de chercheurs ont étudié la microstructure du polysilicium en fonction des conditions de dépôt [24, 25, 26]. Lee *et al.* [24] ont mis en évidence l'influence du gaz de dépôt et ont observé que le taux de dépôt employant le disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  est plus rapide qu'en utilisant le silane  $\text{SiH}_4$ . Ils ont également observé, qu'avec l'augmentation de la température de dépôt, le diamètre des grains diminue et la densité des grains augmente, et ce, en raison de l'augmentation du nombre de sites de nucléation et du taux de cristallisation.

Parmi les techniques employées pour étudier la microstructure du polysilicium, la microscopie électronique en transmission ou TEM (Transmission Electron Microscopy) permet d'obtenir des clichés de grains vus en coupe transversale [26, 27]. Les observations TEM montrent clairement que les grains colonnaires dans le polysilicium augmentent de l'interface monosilicium (substrat)/polysilicium vers le haut. Carrejo *et al.* [28] ont utilisé la méthode STM (Scanning Tunneling Microscopy) pour étudier la structure des grains du polysilicium. Cependant, la microscopie électronique par balayage ou SEM (Scanning Electron Microscopy) reste une technique simple pour observer en surface la microstructure du polysilicium et n'exige aucune préparation particulière. Quoique la microscopie à force atomique (AFM) permet aussi de recueillir des informations à caractère morphologique et cristallographique de la surface d'une couche de polysilicium.

La croissance de grains en polysilicium a été un sujet d'intérêt pour beaucoup de chercheurs [24, 29, 30, 31]. Comme prévu, quand un matériau polycristallin est recuit à une température élevée, les grains vont subir une croissance en taille. La croissance des grains des films a été caractérisée en tant que croissance primaire ou croissance secondaire [29, 31, 32]. La croissance primaire des grains se produit lorsque la taille initiale de ces derniers est plus petite ou de l'ordre de l'épaisseur des films. Une fois que les grains ont augmenté jusqu'au double de l'épaisseur des films, leur croissance primaire ralentit rapidement. Par conséquent, la croissance primaire des grains se trouve limitée par l'épaisseur du film. Cependant, en couches suffisamment minces, après arrêt de croissance primaire, quelques orientations particulières des grains continuent de croître, c'est un processus nommé croissance secondaire [31, 32]. La croissance secondaire des grains existe pour conduire à des tailles de grains beaucoup plus grandes que l'épaisseur du film, avec des orientations cristallographiques réduites ou uniformes. Les taux des deux modes de croissance de grains sont affectés par l'épaisseur des films, les impuretés, la

température, l'atmosphère de recuit et les conditions de dépôt. La croissance de grains augmente considérablement par la présence des impuretés de type  $n$ , comme l'arsenic et le phosphore, tandis que les impuretés de type  $p$  ont peu d'effet [29, 33]. Puisque les films minces de polycilicium sont habituellement dopés, c'est un facteur très important. Il a été observé que le phosphore et l'arsenic introduisent une amélioration dans la croissance secondaire des grains ce qui peut être compensé partiellement ou complètement par un dopage additionnel au bore [29].

### **I.5. LES DIFFERENTS TYPES DE DEFAUTS**

Un des problèmes majeurs dans la réalisation des nouvelles générations de composants MOS est celui de la diffusion "anormale" des dopants (qui se traduit par un écart aux lois classiques de la diffusion), et qui est due à leur interaction avec les différents types de défauts induits par une étape technologique précédant cette diffusion (dépôt, implantation ionique, recuit thermique). Par exemple, les nombreux défauts (clusters, ou amas d'atomes) qui se forment au cours du recuit sont à l'origine du phénomène de diffusion accélérée et transitoire du dopant ou TED (Transient Enhanced Diffusion) [19, 34, 35]. Ce phénomène est dû aux interactions entre les atomes de dopants et les défauts ponctuels en équilibre thermodynamique avec les défauts étendus. En effet, la diffusivité d'un dopant tel que le bore est directement proportionnelle à la concentration d'atomes de silicium dans le réseau d'un substrat. Par conséquent, en présence de défauts, la diffusion du bore est accélérée d'un facteur qui peut aller de quelques dizaines (en présence de boucles de dislocation en tant que défaut linéaire lors d'un recuit à haute température) jusqu'à  $10^5$  (en présence de clusters et de défauts {311} et durant un recuit à basse température).

Pour pouvoir simuler correctement ces phénomènes d'écarts à la diffusion, et par conséquent prédire avec le plus de précision possible la profondeur des jonctions dans les composants micro-électroniques, il est donc nécessaire de pouvoir simuler l'évolution des défauts au cours d'un recuit thermique. D'ailleurs, il est important de connaître les différents types de défauts de la technologie que nous avons utilisée, pour mieux comprendre les phénomènes impliqués dans la diffusion accélérée et transitoire du bore. Nous allons les présenter dans ce qui suit.

### **I.5.1. Les défauts ponctuels**

On distingue deux types de défauts ponctuels fondamentaux dans les semi-conducteurs élémentaires comme le silicium. Le premier est la lacune notée V (Vacancy) qui correspond à un atome manquant dans un réseau cristallin parfait. Le second est l'auto-interstitiel noté I (Interstitial) et qui représente un atome de silicium intercalé dans le réseau périodique du silicium. Les défauts interstitiels ont une dimension de l'ordre de celle de l'atome et se font généralement ressentir sur quelques distances inter-atomiques [13]. Ils correspondent aux situations: neutres ( $I^0$ ) et chargés ( $I^+$ ). Ces deux types de défauts constituent les deux briques élémentaires à partir desquelles se construit tout autre défaut complexe comme la bilacune, l'agrégat ou la boucle de dislocation. Ces défauts ont toujours revêtu une importance capitale d'un point de vue technologique et scientifique car ils sont générés au cours de nombreux procédés de fabrication. Ils diffusent très rapidement et peuvent, soit affecter les atomes en sites substitutionnels, soit capturer des impuretés en sites interstitiels. En particulier, l'auto-interstitiel joue un rôle prépondérant dans les propriétés physico-chimiques et électroniques des composants à base de silicium.

### **I.5.2. Les défauts étendus**

#### **I.5.2.1. Les défauts linéaires**

Ces défauts sont des dislocations. On peut représenter une dislocation coin comme un plan, incomplet, supplémentaire d'atomes insérés entre deux autres plans. La dislocation forme donc une ligne, autour de laquelle l'arrangement des atomes est perturbé, mais loin de cette ligne l'arrangement des atomes est normal. La figure I.9 ci-dessous montre l'arrangement des atomes dans une dislocation coin [36].

Dans la réalité, les lignes de dislocations sont des courbes, et on peut même avoir une boucle de dislocation. Il existe deux types de boucles de dislocation cités dans la littérature [37]: Faulted Dislocation Loops (FDL) et Perfect Dislocation Loops (PDL). Selon les conditions d'élaboration, l'un des deux types est majoritaire. Par exemple, après un recuit thermique à 1000°C, pour moins d'une minute, Bonafos *et al.* [38] observent seulement des FDL, alors que pour un même temps de recuit mais pour d'autres conditions de réalisation, Pan *et al.* [39] observent des PDL majoritaires. La stabilité relative de ces

deux types dépend de la saturation initiale en auto-interstitiels créés pendant l'implantation ionique [37].

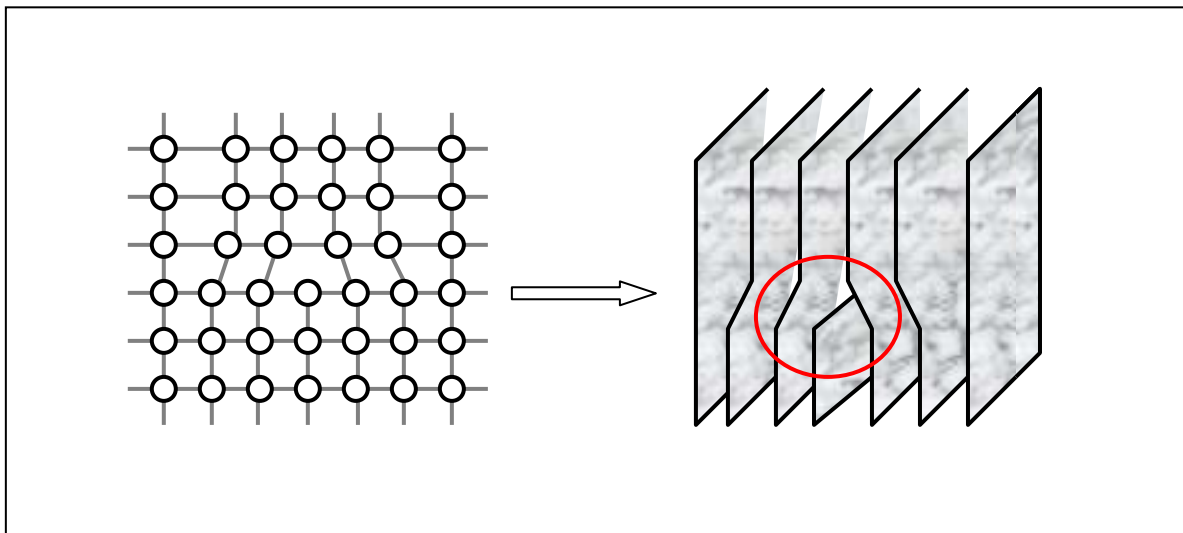


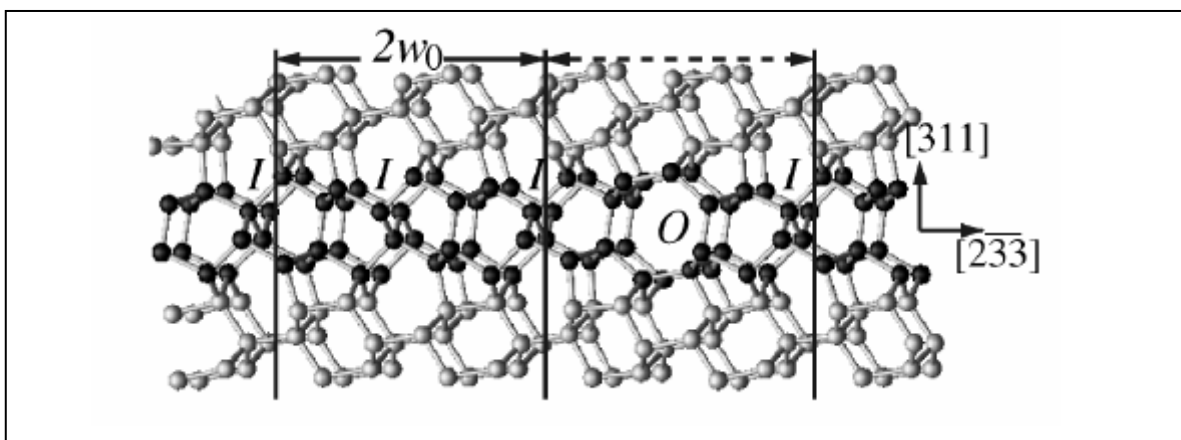
Figure I.9. Arrangement des atomes dans une structure coin [36].

#### I.5.2.2. Les défauts {311}

De nombreux auteurs ont noté que l'implantation ionique engendre l'injection dans le matériau-cible de défauts supplémentaires par rapport à ceux présents à l'équilibre thermodynamique. Les défauts {311} sont de nature extrinsèque et sont générés dans le silicium lorsque l'énergie d'implantation dépasse une dose critique. Ces défauts sont une sursaturation d'interstitiels, et évoluent ensuite en boucles de dislocation pendant le recuit thermique. Ils sont distribués autour du parcours moyen projeté.

Les défauts {311} représentent un long et fin plateau d'excès d'auto-interstitiels selon le plan {311} et sont constitués de chaînes d'interstitiels (voir la figure I.10). Les paires dopant/défaut interstitiels (ou défaut de Frenkel [36]), générées par l'implantation, se recombinent au cours du recuit pour ne laisser qu'un nombre d'atomes de silicium interstitiels égal au nombre d'atomes de dopants implantés, c'est ce qui est appelé modèle "+1" [40, 41, 42, 43]. Ceci implique que dans le cas d'implantation d'ions légers, les profils du dopant et des interstitiels sont pratiquement superposés. Ce modèle n'est pas toujours utilisé, et l'on considère parfois cette superposition fautive. Uematsu [35] utilise le modèle "+1,4". Lors des simulations, le profil implanté est alors multiplié par 1,4 par rapport au profil initial.

L'excès d'interstitiels composé d'atomes de silicium déplacés lors de leurs sites, précipite sous forme de défauts  $\{311\}$ . Ce sont les premiers défauts mis en jeu dans la diffusion accélérée et transitoire ou TED (Transient Enhanced Diffusion) du bore. En effet, au cours du recuit, la sursaturation des amas d'atomes favorise la dissolution de ces derniers sous l'apport thermique. D'ailleurs, la vitesse de dissolution dépend fortement de la température de recuit et de la concentration de ces défauts. En fait, il existe un lien entre la durée de la TED et le processus de dissolution des défauts  $\{311\}$  [19, 34, 44, 45]. Cependant, des phénomènes de diffusion transitoire ont également été observés en absence de défauts  $\{311\}$ , de sorte que le phénomène est probablement plus complexe [46].



**Figure I.10.** Structure de chaînes de défauts  $\{311\}$  [47].

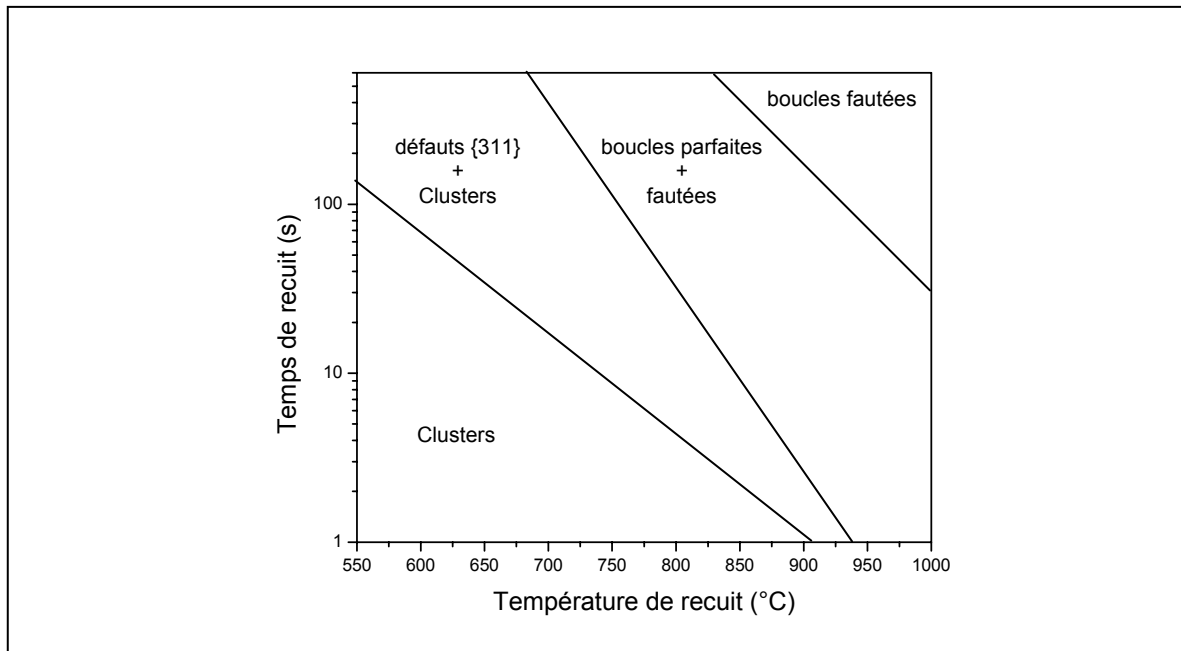
Les boucles de dislocation sont plus stables que les défauts  $\{311\}$  qui nécessitent des températures de l'ordre de  $1000^{\circ}\text{C}$  pour se dissoudre. Le seuil de formation de ces défauts est à peu près de  $1 \times 10^{14}$  à  $2 \times 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup> pour des implantations en dessous de 100 keV. C'est considérable en comparaison avec le seuil de formation des défauts  $\{311\}$  qui est 100 fois plus faible.

Il y a une relation entre la formation des défauts  $\{311\}$  et des boucles de dislocation [48]. Li et Jones [49] constatent qu'au cours du recuit, les défauts  $\{311\}$  se dissolvent pour libérer des auto-interstitiels, alors que la densité des boucles augmente.

### **I.5.2.3. Les défauts des précipités ou de petits clusters**

Ces défauts sont des précipités de dopants constitués de petits clusters ou amas formés d'au moins deux atomes et au plus de quelques dizaines d'atomes. Ils apparaissent lorsque la solubilité solide limite du dopant est dépassée. Le recuit pourra alors dissoudre

les précipités de dopant, lesquels forment ensuite des boucles de dislocations. La figure I.11 ci-dessous montre la répartition simplifiée des défauts en fonction de la température et du temps de recuit [50].



**Figure I.11.** Schéma simplifié de la répartition des défauts en fonction de la température et du temps de recuit [50].

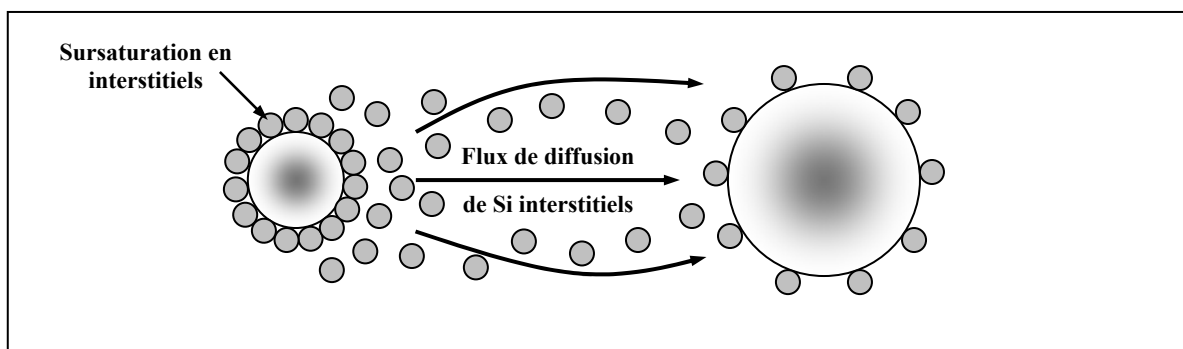
Après avoir décrit brièvement les différents types de défauts, nous allons présenter l'évolution de ces défauts au cours du recuit selon la théorie de la maturation d'Ostwald ou "Ostwald ripening", qui peut influencer indirectement la diffusion des dopants au cours du recuit [34, 35, 53]. Cette théorie permet de décrire le comportement et l'évolution d'un ensemble de défauts ayant des énergies de formation différentes au cours d'un recuit.

Du point de vue théorique, le processus d'Ostwald repose sur l'équation de Gibbs Thomson [46] qui établit la relation entre le surplus ou la "sursaturation" en atomes interstitiels libres ( $S_I$ ) autour d'un défaut et l'énergie de formation de ce même défaut.

$$S_I = \exp\left(-\frac{E_f(n)}{kT}\right) \quad (\text{I.13})$$

$E_f(n)$  est l'énergie de formation du défaut (cluster par exemple), définie comme l'énergie nécessaire pour ajouter un atome de silicium interstitiel au défaut. Cette énergie de formation dépend à la fois de la structure cristallographique et du nombre d'atomes  $n$  contenus dans le défaut. Comme l'énergie de formation d'un défaut décroît lorsque sa taille

augmente [34], il existe un gradient de sursaturation entre les défauts de différentes tailles. Il existe donc un flux d'interstitiels entre les défauts de petites tailles et ceux de grande taille. La figure I.12 montre une représentation schématique du flux d'auto-interstitiels des petits défauts vers les plus gros défauts, résultant de la différence de concentration d'auto-interstitiels en équilibre autour de ces défauts [53]. Les défauts les plus gros en taille grossissent au dépend des plus petits. De ce fait, les réactions entre les différents amas d'atomes (défauts) peuvent être contrôlées à la fois par la diffusion des dopants, par l'auto-diffusion et par la variation de l'énergie de formation (consécutives à l'augmentation en taille et au changement d'amas). Le résultat indispensable après un recuit est : une augmentation du rayon moyen de la population de défauts, une disparition des défauts les plus petits et enfin une réduction de la densité de défauts. Il faut insister sur le fait qu'au cours du recuit thermique tous les défauts étendus, les clusters ou encore les défauts  $\{311\}$  évoluent selon ce processus d'Ostwald ripening.

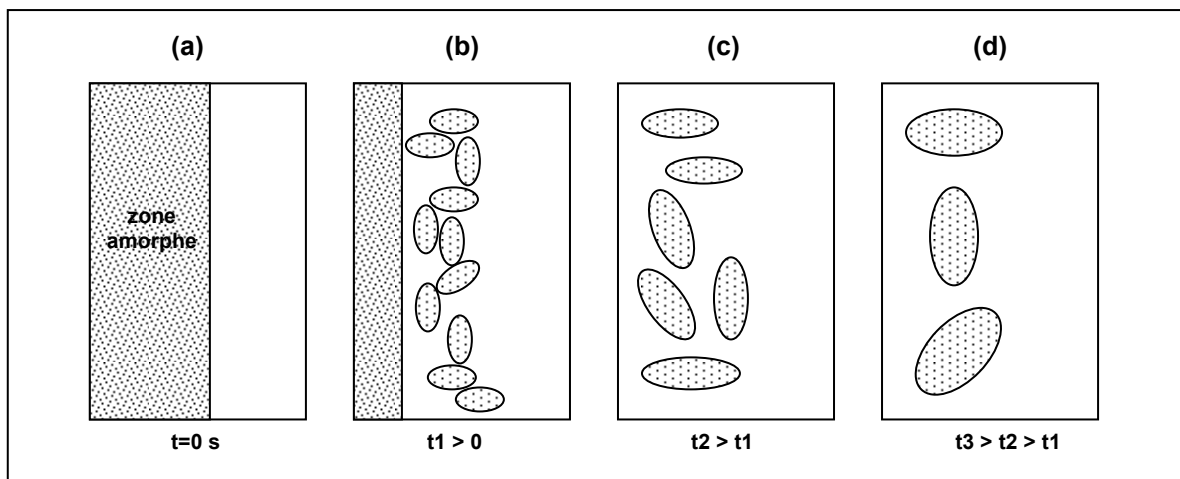


**Figure I.12.** Illustration de l'échange d'interstitiels entre deux défauts de taille différente.

On peut distinguer trois phases dans l'évolution des défauts: la phase de nucléation des défauts, la phase de croissance, et la phase de maturation d'Ostwald (Ostwald Ripening) durant laquelle la croissance compétitive entre les différents défauts conduit à une sursaturation de la tailles des défauts. La première phase est très courte, pendant laquelle les interstitiels précipitent. Durant la deuxième phase, la sursaturation est trop faible pour créer de nouveaux précipités. La densité des défauts existants reste constante, mais leur taille croît avec le temps, et la concentration des interstitiels libres diminue. Dans la cinétique d'Ostwald Ripening, la densité des défauts diminue et la taille des boucles augmente [51, 52].

La figure I.13 montre les 4 phases essentielles dans la cinétique des changements métastables des défauts en sursaturation: (a) phase initiale, (b) phase de nucléation des

défauts en milieu saturé d'interstitiels libres, (c) phase d'évolution et de croissance des défauts (amas d'atomes) et (d) la phase de maturation entre les différents défauts. Les défauts vont, dans un premier temps, capturer des interstitiels libres, puis dans un second temps, selon leurs tailles, libérer les atomes qui les constituent. Le nombre d'interstitiels libres présents dans le matériau est alors directement lié à l'évolution des amas d'atomes. La cristallisation de la zone amorphe et la réduction de la densité de défauts au cours du temps de recuit se réalisent simultanément suivant des cinétiques quasiment similaires.



**Figure I.13.** Effet d'Ostwald ripening sur les défauts [52].

En résumé, au cours d'un recuit thermique, les défauts vont échanger leurs atomes interstitiels et évoluer suivant une croissance de type maturation d'Ostwald. Un gradient de concentration d'interstitiels libres entre les défauts de différentes tailles va apparaître, créant ainsi un flux d'interstitiels allant des petits défauts vers les plus grands défauts. Au cours de ce processus, les petits précipités se dissolvent au profit des plus gros, par diffusion d'atomes de précipité à précipité. L'efficacité de ce processus est directement liée au nombre d'atomes libres et à la saturation des précipités.

## I.6. CINÉTIQUE DE GUÉRISON DES DÉFAUTS

Pour l'étude de la cinétique de guérison des défauts, nous considérons le cas simple où les défauts sont ponctuels.

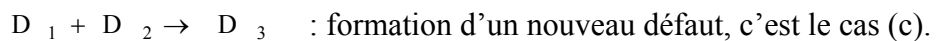
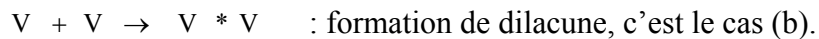
Le défaut peut donc disparaître:



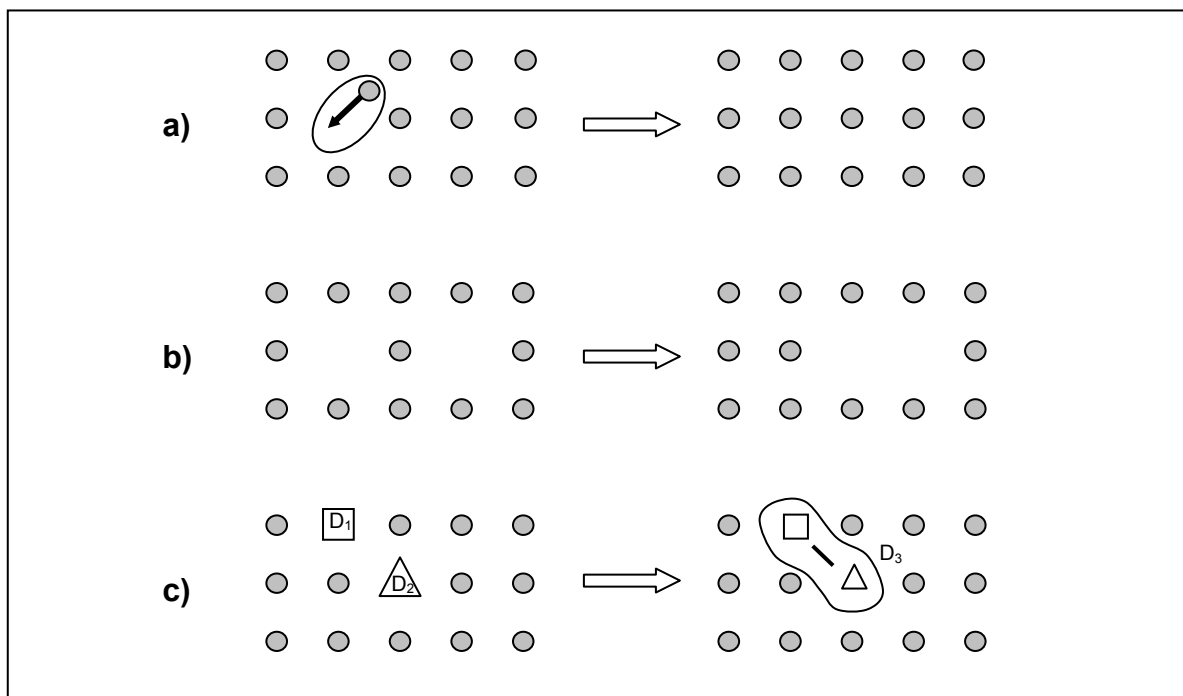
- Soit par recombinaison; le défaut élémentaire qui est un couple lacune-interstitiel, induit par bombardement, se recombine, c'est le cas (a).



- Soit par formation d'un complexe; par association de deux défauts identiques (formation d'une dilacune) ou par association de deux défauts différents (formation d'un nouveau défaut),



- Soit par dissociation d'un défaut complexe pour donner un des défauts simples qui va pouvoir disparaître par l'un des mécanismes précédents.



**Figure I.14.** Quelques mécanismes d'évolution de défauts cristallins.

- recombinaison d'un couple lacune-interstitiel.
- association de deux lacunes.
- formation d'un défaut complexe.

Chacun de ces types de mécanismes de guérison, est caractérisé par une énergie d'activation que nous verrons dans le chapitre qui concerne la modélisation de la diffusion.

## **I.7. TECHNIQUE DE MESURE PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES (SIMS)**

La caractérisation est indispensable à la compréhension des phénomènes physiques. Dans ce qui suit, nous allons rappeler d'une façon brève la technique de mesure par spectroscopie de masse d'ions secondaire indispensable à l'étude de la diffusion du bore dans le silicium. Cette méthode physico-chimique (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) nous renseigne sur le profil des impuretés dopants en fonction de la profondeur de l'échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder l'échantillon à étudier par des ions ( $O_2^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ar^+$ , etc...) sous vide poussé. Les ions issus de l'abrasion de la couche sont collectés et analysés par spectrométrie de masse. Les mesures SIMS permettent de contrôler le profil effectivement implanté. Si on dispose d'un étalon faible, on peut même en déduire la concentration en valeur absolue et contrôler ses variations lorsque les mesures sont faites après recuit thermique.

Décrivons brièvement le principe d'une mesure SIMS. La spectroscopie de masse des ions secondaires ou SIMS est une technique de caractérisation, couramment utilisée dans le domaine de la caractérisation des matériaux. Elle permet de remonter aux profils donnant la répartition des atomes de dopants ou des impuretés en fonction de l'épaisseur du film dopé [54].

Le principe de la spectrométrie de masse des ions secondaires est basé sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement, de la surface d'un échantillon, par un faisceau d'ions primaire d'énergie et d'angle d'incidence optimales. L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de rayonnements et de particules de différentes natures caractéristiques de l'échantillon, parmi lesquelles on trouve des photons, des électrons, des atomes neutres et des ions mono ou poly-atomiques [55]. Ces derniers constituent le faisceau d'ions secondaires portant l'information utile représentant la structure analysée. Les particules éjectées sont collectées et analysées au moyen d'un spectrographe de masse. L'information donnée par l'analyseur ionique et le nombre de coups en fonction du temps de pulvérisation vont définir le profil de concentration en fonction de la profondeur de l'échantillon analysé [56].

La technique SIMS permet encore de détecter tous les éléments de la classification y compris les éléments les plus légers (H, B, Li, etc.). Elle fournit aussi des informations sur la nature des liaisons entre les éléments présents dans une matrice donnée. Elle présente une sensibilité de l'ordre du ppm (particules par million) pour beaucoup d'éléments et même en ppb (particules par billion), et possède une résolution latérale de moins de 40 nm en mode microscope, ce qui la rend indispensable dans l'analyse des semi-conducteurs où la détection de dopants, en faibles ou fortes concentrations, est primordiale. En conséquence, l'optimisation des mesures SIMS a exigé l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires  $O_2^+$  d'énergie de 10 keV, d'un diamètre de 25 $\mu$ m, avec un angle d'incidence orienté de 30° par rapport à la normale de l'échantillon, pour détecter le bore. La limite la plus basse de la concentration du bore qui peut être détectée (sensibilité) est de l'ordre de  $10^{16}$  atomes/cm<sup>3</sup> [57, 58]. L'appareil utilisé pour les mesures est l'analyseur CAMECA IMS3/4F, de l'INSA-Toulouse.

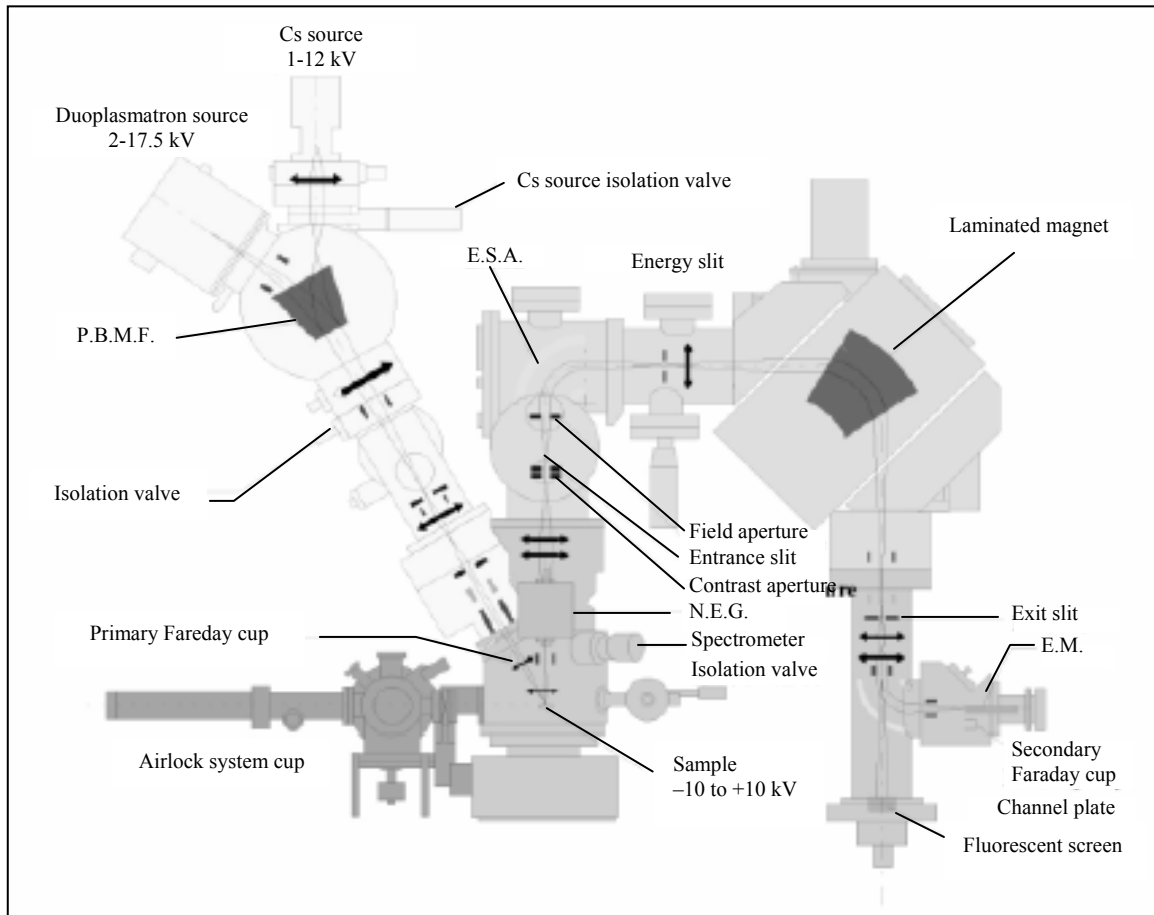


Figure I.15. Schéma d'un spectromètre de masse d'ions secondaires [9].

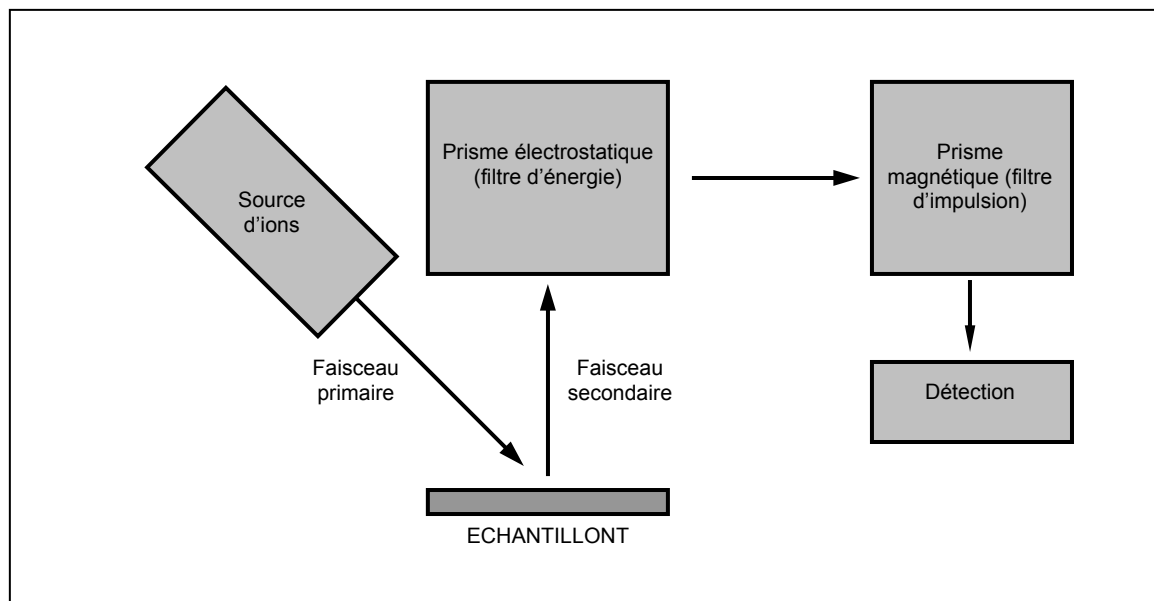


Figure I.16. Schéma synoptique d'un appareil SIMS.

## **I.8. CHOIX DES FILMS MINCES AU Poly-Si EN TANT QUE MATERIAU DE GRILLE DES TRANSISTORS MOS**

Depuis plus de trente ans, la micro-électronique subit une évolution continue permettant de répondre à une demande croissante en terme de rapidité et de complexité des circuits intégrés. Cette évolution a été rendue possible grâce à la miniaturisation des composants, qui atteint aujourd'hui les limites physiques des matériaux utilisés en technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). La loi de Moore [59] s'est imposée comme un modèle économique décrivant l'évolution technologique des circuits intégrés; elle prévoit une multiplication par 2 tous les 18 mois du nombre de transistors par puce. Parmi les nombreux problèmes et limitations liés à la miniaturisation des transistors MOS on peut citer : les effets de canal court, effets quantiques, déplétion de grille, claquage, quasi-claquage, etc.

Le choix du polysilicium fortement dopé en tant que matériau de grille des transistors MOS a permis non seulement de réduire les effets de canal court et de diminuer les tensions de seuil des transistors, mais également d'avoir un auto-alignement de la grille avec la source et le drain et d'améliorer la fiabilité des transistors. Ceci a permis de pousser la miniaturisation des transistors MOS le plus loin possible. Actuellement, les transistors MOS les plus performants présentent des longueurs de grille de 30-40nm avec une épaisseur d'oxyde de grille d'environ 12Å. Néanmoins, la technologie silicium devrait faire face à un mur dans les 15 ans environ [60]. La taille de l'atome (à l'échelle de quelques Angström) constitue une limite intrinsèque à la réduction des dimensions caractéristiques du transistor MOS (longueur de grille et épaisseur d'oxyde de grille notamment).

Les niveaux accepteurs du bore, de l'aluminium, du gallium et de l'indium rendent leur utilisation possible en tant que dopant. Néanmoins, le bore est l'impureté usuellement utilisée pour le dopage de type P quelle que soit la technique de dopage et en particulier pour l'implantation ionique. De plus, de toutes les impuretés de la colonne III du tableau de Mendeleïev, le bore possède la limite de solubilité la plus élevée et l'énergie d'activation la plus faible. Toutefois, une masse faible ( $11 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et une diffusion accélérée lors du recuit d'activation post-implantation constituent des inconvénients à surmonter pour la fabrication de jonctions ultra-minces.

Lorsque l'on a affaire à des structures de très faibles épaisseurs d'oxyde, le dopant peut facilement diffuser de la grille vers le substrat. Particulièrement, si le dopant est de faible dimension tel que le cas du bore. Cette diffusion provient essentiellement du recuit d'activation du dopant de la grille. Une solution consiste à introduire le dopant par implantation ionique à basse énergie et d'effectuer un recuit en réduisant le budget thermique, mais elle se heurte à un nouvel effet lié à une mauvaise activation du dopant à l'interface grille/oxyde (effet de déplétion de grille).

Ainsi, le dopage de type P de la grille pose un double problème : d'une part la présence incontrôlée de bore dans le substrat de type N des transistors PMOS n'est pas souhaitable car elle induit des instabilités de la tension de seuil, et d'autre part la présence de bore dans l'oxyde tend à augmenter le nombre de défauts, ce qui dégrade la fiabilité du transistors.

Dans cette étude, nous nous intéressons, comme application à notre travail, à la structure PMOS (grille dopée bore), en particulier pour prévoir la réduction de la pénétration du bore depuis la grille vers le SiO<sub>2</sub> et le substrat, responsable des instabilités de la tension de seuil. Particulièrement, nous nous intéressons à la diffusion dans du polysilicium de type P. Ce matériau pourrait en effet limiter la diffusion du bore à travers la structure et minimiser la déplétion de grille tout en gardant les avantages bien connus, tels que l'auto-alignement des zones de grille et une faible résistivité. Il s'agit du silicium déposé sous forme amorphe à basse température à partir de disilane (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et implanté au bore; la forme amorphe du silicium déposé permettra également de réduire les effets de canalisation lors de l'implantation.

## **I.9. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIÉS**

Deux séries de films minces sont étudiées dans le cadre de ce travail, à savoir: des films minces de silicium obtenus par décomposition chimique en phase vapeur à basse pression ou LPCVD aux deux températures de 465°C et 480°C. Ces films dopés au bore avec différentes doses d'implantation ionique et recuits à différentes températures, ont été élaborés au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) du CNRS de Toulouse dans le cadre d'un accord de coopération DRS/CNRS. Après dépôt, ces films

sont traités par recuit thermique RTA, pour les températures de 700, 750, 800 et 850°C et les durées de 1, 5, 15 et 30 minutes. Notre but est d'étudier la redistribution et l'activation électrique du bore dans ces films durant le recuit thermique. Ces deux séries obtenues à des températures de dépôt différentes sont présentées dans ce qui suit.

### **I.9.1. Films minces de silicium obtenus par LPCVD à 465°C**

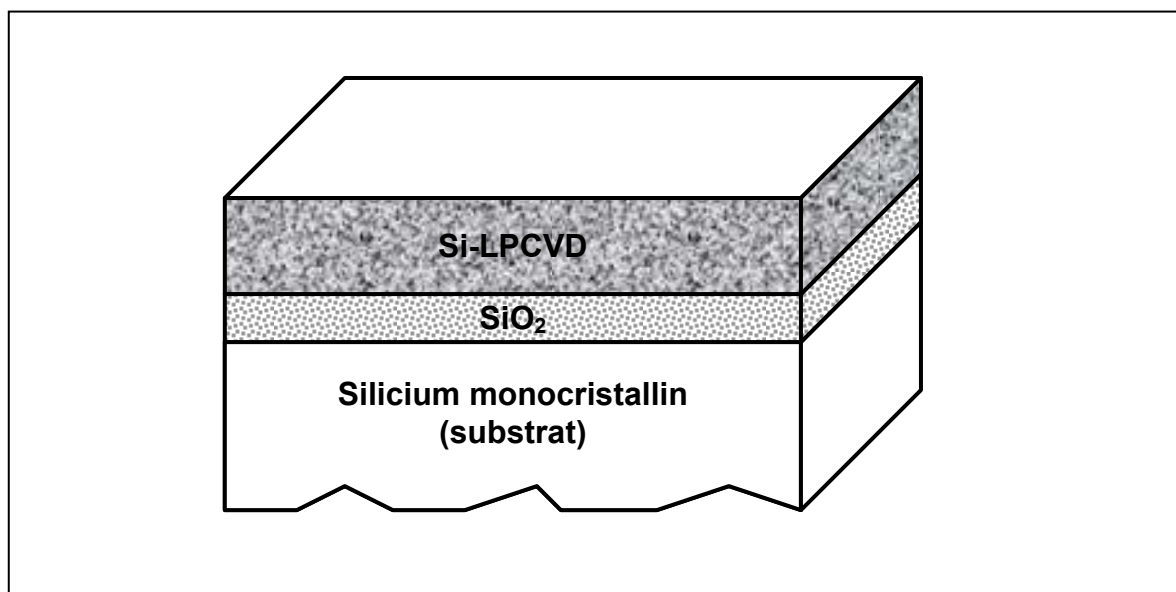
La première série d'échantillons concerne des films de silicium déposés sur des substrats monocristallins recouverts d'une couche mince d'oxyde thermique. Les substrats sont des plaquettes de silicium monocristallin de type P, d'orientation cristallographique (111) et faiblement dopé avec une concentration de l'ordre de  $10^{15}$  atomes/cm<sup>3</sup>. L'épaisseur de la couche mince d'oxyde thermique SiO<sub>2</sub> est de l'ordre de 120 nm. Cette couche d'oxyde permettra l'obtention d'une meilleure précision pour les mesures d'épaisseur du polysilicium par ellipsométrie et profilométrie, et servira de substrat isolant lors des caractérisations électriques (mesures de résistivité).

Après nettoyage et élimination de l'oxyde natif, des films minces d'épaisseur 335 nm de silicium amorphe ont été déposés à 465°C à partir de la décomposition chimique de disilane (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) dans un four de dépôt LPCVD sous une basse pression de 0,2 Torr. En effet, tous les échantillons étudiés, de la première série, ont la même épaisseur de la couche amorphe déposée qui est de l'ordre de 335 nanomètres. La figure I.17 illustre le schéma simplifié d'un échantillon étudié.

Afin d'éviter des redistributions longues du bore, les recuits thermiques ont été réalisés pour des températures de recuit relativement basses (700, 750 et 800°C) et des durées comprises entre 1 et 30 minutes. Le tableau I.2 ci-dessous, montre les conditions de recuits effectués sur la première série d'échantillons.

| Echantillons   |   | Température de recuit (°C) | Durée de recuit (min) | Type de recuit |
|--|---|----------------------------|-----------------------|----------------|
| dose<br>d'implantation<br>$4 \times 10^{15}$<br>atomes/cm <sup>2</sup> et<br>énergie de<br>15keV | 1 | non recuit (NR)            | —                     | —              |
|  | 2 | recuit (R)                 | 700                   | 1              |
|  | 3 | recuit (R)                 | 700                   | 5              |
|  | 4 | recuit (R)                 | 700                   | 15             |
|  | 5 | recuit (R)                 | 700                   | 30             |
|  | 6 | recuit (R)                 | 750                   | 1              |
|  | 7 | recuit (R)                 | 800                   | 1              |

**Tableau I.2.** Conditions de recuits de la première série d'échantillons.



**Figure I.17.** Schéma simplifié d'un échantillon étudié: film Si-LPCVD déposé sur substrat oxydé.

Dans notre étude, les conditions d'élaboration ne sont pas classiques, c'est-à-dire que le polysilicium est obtenu par LPCVD à partir de disilane ou Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (utilisé comme nouvelle source gazeuse), les concentrations du dopant sont importantes, et les recuits sont réalisés à des températures relativement basses. L'étude de cette première série



d'échantillons fortement dopés au bore servira à une meilleure compréhension des phénomènes responsables de la diffusion accélérée du bore dans les films Si-LPCVD et par conséquent, de comprendre l'origine de la diffusion accélérée et transitoire ou TED. En effet, après avoir étudié l'influence de la température et de la durée de recuit sur la redistribution et l'activation électrique du bore, l'influence de la cristallisation des films Si-LPCVD et de la formation de clusters inactifs et immobiles pourra être étudiée et interprétée.

### I.9.2. Films minces de silicium obtenus par LPCVD à 480°C

La deuxième série d'échantillons concerne également des films minces de silicium déposés par LPCVD sur des substrats monocristallins préalablement oxydés identiques à ceux de la première série. Ces films, d'épaisseur 200 nm, ont été déposés à 480°C par décomposition chimique en phase vapeur à basse pression (environ 200 mT) de disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) dans un four de dépôt LPCVD.

Les films Si-LPCVD sont ensuite implantés au bore à deux doses différentes:  $1 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> et  $5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> et une énergie de 15 keV. Le tableau I.3 ci-dessous, indique les conditions expérimentales concernant les recuits effectués sur la deuxième série d'échantillons.

| Echantillons  |   | Température de recuit (°C) | Durée de recuit (min) |
|---|---|----------------------------|-----------------------|
| dose d'implantation $1 \times 10^{15}$ atomes/cm <sup>2</sup> et énergie de 15keV | 1 | non recuit (NR)            | —                     |
|   | 2 | recuit (R)                 | 15                    |
| dose d'implantation $5 \times 10^{15}$ atomes/cm <sup>2</sup> et énergie de 15keV | 3 | non recuit (NR)            | —                     |
|   | 4 | recuit (R)                 | 15                    |

**Tableau I.3.** Conditions de recuits de la deuxième série d'échantillons.

## **CONCLUSION**

L'intégration des composants et la réalisation de dispositifs ultra minces nécessite diverses études. Pour une implantation de bore dans le silicium, nous avons vu que la canalisation du bore dans les canaux cristallins du silicium est le premier phénomène à limiter si l'on veut obtenir des jonctions minces.

L'implantation ionique a été choisie pour tous les avantages qu'elle présente : rapidité, homogénéité, reproductibilité, faible diffusion latérale, maîtrise de l'énergie d'implantation et contrôle de quantité d'ions introduits.

Le recuit thermique rapide ou RTA s'avère être judicieux, car lorsque les températures sont élevées, le dopant diffuse beaucoup, il est donc indispensable de maîtriser la durée de recuit. Un recuit court et à basse température peut être suffisant pour redistribuer et activer le dopant, et ainsi, réduire la concentration des défauts créés lors de l'implantation ionique.

Les écarts à la diffusion classique, et les anomalies que se produisent dans le silicium sont dus principalement à l'existence de différents types de défauts issus de l'implantation ionique ou formés au cours du recuit thermique.

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté un ensemble bibliographique, qui met en évidence les anomalies de la diffusion accélérée et transitoire du bore dans le silicium obtenu par LPCVD. Nous avons exposé les caractéristiques de cette diffusion, en mettant en évidence le rôle majeur que jouent les défauts d'implantation ionique.

Nous avons présenté également les conditions de réalisation des échantillons étudiés dans ce premier chapitre, et nous pouvons à présent nous pencher, dans ce qui suit, sur la modélisation de la diffusion qui reste le but essentiel de notre travail.

---

## Chapitre II

---

DIFFUSION ACCELEREE ET  
TRANSITOIRE DU BORE ET  
ANOMALIES LIEES AUX DEFAUTS

## **INTRODUCTION**

L'implantation ionique nécessite toujours un recuit thermique post-implantation pour l'activation électrique du dopant. Durant ce recuit, le bore, dopant de type P, présente un comportement complexe aux très forts dopages, qui se traduit par une diffusion accélérée et transitoire ou TED (Transient Enhanced Diffusion) et un faible taux d'activation électrique. Cette diffusion particulièrement rapide est considérée comme l'un des facteurs les plus handicapants dans la course à la miniaturisation. C'est pourquoi, la compréhension des mécanismes régissant cette diffusion particulière constitue un point important visant à maîtriser l'obtention de jonctions ultra-courtes.

Les différents défauts engendrés par les fortes doses d'implantation et ceux qui se forment au cours du recuit thermique post-implantation sont à l'origine du phénomène de diffusion accélérée et transitoire des dopants. L'objectif principal de ce chapitre est donc de comprendre et de modéliser les phénomènes complexes tels que l'influence des défauts d'implantation, l'interaction défauts-dopants (piégeage et ségrégation), les anomalies de diffusion des dopants, leur précipitation dans les films de silicium, et leur désactivation électrique lors des étapes de post-recuit. Nous allons, dans un premier temps, analyser les profils SIMS expérimentaux de diffusion du bore implanté dans les échantillons étudiés. Nous allons rappeler les mécanismes classiques de la diffusion dans le silicium, à savoir les équations générales à partir des lois de Fick. Ensuite, nous allons adapter ces équations de diffusion à notre problème (diffusion accélérée et transitoire). Nous allons, également, aborder la modélisation de la diffusion particulière liée aux effets des fortes concentrations et aborder la compréhension des mécanismes généraux responsables de ces effets.

### **II.1. DIFFUSION ACCELEREE DU BORE : Mise en évidence**

Rappelons que le bore est l'impureté couramment utilisée pour le dopage de type P quelle que soit la technique de dopage et en particulier pour l'implantation ionique.

Parmi les solutions proposées pour résoudre le problème de la forte diffusivité du bore, une des plus prometteuses consiste à co-implanter le bore, lorsqu'il est à très fort dopage, avec des impuretés tels que l'azote [61] ou le fluor [62]. Il a été récemment montré que dans ces conditions, il est possible de limiter la diffusion du bore tout en gardant une

désactivation importante du bore après recuit thermique post-implantation. Il arrive que moins de 50% du bore implanté soit actif [61, 63] car le bilan thermique est relativement faible. Les mécanismes responsables de cette diffusion anormale restent encore assez méconnus.

Dans ce contexte, l'objectif est donc de comprendre et savoir modéliser des phénomènes tels que la formation d'amas inactifs et immobiles, l'interaction défauts-dopants, les anomalies de la diffusion des dopants, leurs précipitation dans polysilicium et leur désactivation électrique lors des étapes de post-recuit. Nous allons présenter, d'abord, les aspects généraux de la diffusion accélérée du bore à partir d'analyses des profils expérimentaux obtenus par la technique SIMS pour différents types d'échantillons (échantillons présentés au chapitre I précédent). Cette analyse des profils mettra en évidence le phénomène de diffusion accélérée, suite au recuit post-implantation.

### **II.1.1. Profils SIMS des échantillons implantés avec une dose de $4 \times 10^{15}$ atomes/cm<sup>2</sup> (première série d'échantillons)**

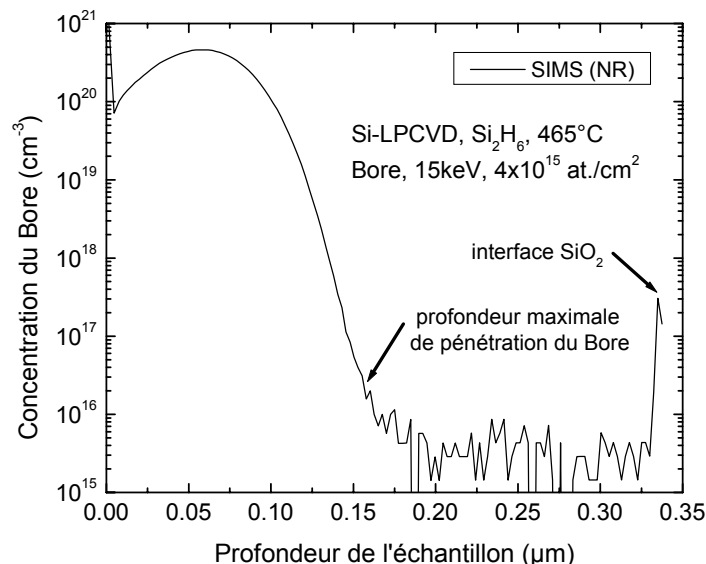
Nous commençons notre analyse par la première série d'échantillons qui concerne des films minces de silicium déposés par LPCVD à 465°C (voir Tableau I.2) et implantés au bore avec une énergie de 15keV et une dose de  $4 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

- **Profil SIMS avant recuit thermique (issu de l'échantillon 1)**

La figure II.1 ci-dessous montre le tracé du profil SIMS expérimental de la répartition du bore juste après son implantation dans le film Si-LPCVD. Ce profil issu du premier échantillon, montre l'allure de la concentration du bore en fonction de la profondeur du film. Nous pouvons constater que la profondeur maximale de pénétration du bore avant recuit thermique est de l'ordre de 0,16µm représentant environ 51% de l'épaisseur du film (environ 335nm).

Comme prévu, la répartition du bore dans ces films déposés par LPCVD n'est pas vraiment une Gaussienne parfaite. Ceci est dû à l'effet de canalisation du bore dans les différents défauts structuraux. En conséquence, l'interface Si-LPCVD/SiO<sub>2</sub> a été détecté lui aussi par la technique SIMS en se repérant au plus haut pic à droite de la courbe vu

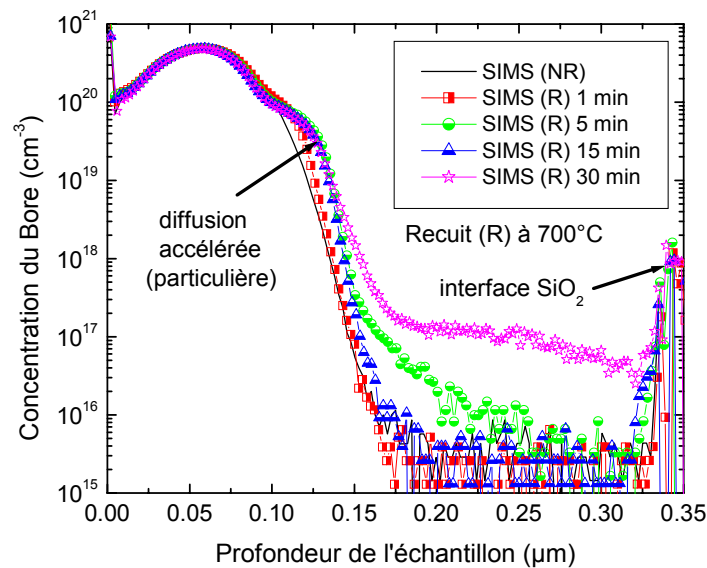
l'effet d'érosion du  $\text{SiO}_2$  et la détection des atomes d'oxygène. Ce premier profil expérimental servira de référence dans les prochains paragraphes.



**Figure II. 1.** Allure du profil SIMS expérimental de distribution du bore juste après implantation ionique avant recuit (NR).

- **Profils SIMS après recuits thermiques à 700°C (issus des échantillons 2 à 5)**

La figure II.2 montre la superposition des profils SIMS expérimentaux, issus des échantillons 2, 3, 4, et 5 (voir Tableau I.2), donnant la variation de la concentration du bore en fonction de la profondeur des films Si-LPCVD, pour différentes durées de recuit RTA spécifiques pour chaque échantillon à 700°C. Nous remarquons que le recuit thermique post-implantation accélère la redistribution du bore dans ce premier type de films Si-LPCVD, malgré la structure amorphe de ces derniers (dépôt à 465°C). La profondeur de diffusion du bore augmente sensiblement avec la durée de recuit thermique. Par ailleurs, le bore semble être immobile au sommet des profils de concentration durant ces recuits thermiques et donc les profils restent identiques dans cette région. D'autre part, un épaulement des profils, situé au dessous de la concentration  $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , apparaît pour tous les échantillons recuits. Nous consacrons un effort particulier à la compréhension des mécanismes complexes intervenant dans cette région. Cela sera examiné dans les prochains chapitres.



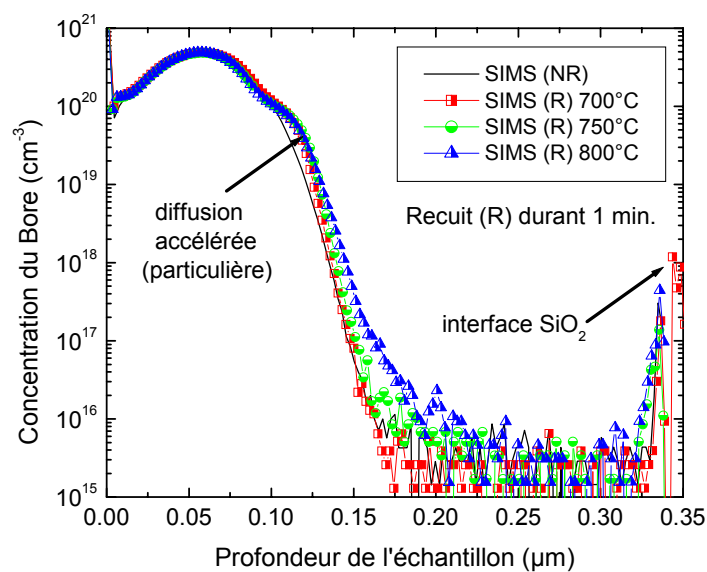
**Figure II.2.** Profils SIMS du bore avant recuit (NR) et après recuit (R) pour 1, 5, 15 et 30 min à 700°C.

Cette figure met nettement en évidence l'aspect particulier de la diffusion du bore dans les films Si-LPCVD fortement dopés. On constate qu'après recuit thermique de 1 à 5 minutes la diffusion du bore est augmentée aux fortes concentrations (concentrations de l'ordre de quelques  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), par rapport à ce que serait cette diffusion aux concentrations inférieures de quelques  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , conduisant à l'étalement rapide des profils de diffusion, puis, petit à petit, à l'épaulement de ces profils. Au contraire, pour le recuit de 30 minutes ces phénomènes s'atténuent et la diffusion rejoint celle de l'équilibre thermique (diffusion avec un coefficient de diffusion constant). Les profils de diffusion à 5 minutes et à 15 minutes sont presque identiques malgré la différence importante du temps de recuit de 10 minutes, ce qui indique la fin de la phase d'accélération et le début du retour à l'équilibre. Ces résultats mettent en évidence que l'accélération de la diffusion est un phénomène transitoire.

- **Profils SIMS après recuits à 700, 750 et 800°C (issus des échantillons 2, 6 et 7)**

La figure II.3 montre la comparaison des profils SIMS expérimentaux, issus des échantillons 2, 5 et 6 donnant la variation de la concentration du bore en fonction de la profondeur de l'échantillon pour une durée de recuit rapide de 1 minute à différentes températures (700, 750 et 800°C) pour chaque échantillon. Cette figure montre l'effet de la

température de recuit sur la redistribution du bore. Elle nous éclaire sur le comportement du profil de concentration du bore lorsqu'on augmente la température de 700°C à 800°C. On retrouve encore le caractère transitoire de l'accélération mais la fin de cette dernière et le retour à l'équilibre semblent être obtenues rapidement en augmentant la température de recuit. Les profils de diffusion restent pratiquement inchangés, sauf aux sommets (très forts dopages) pour les différentes températures de recuit. Ceci indique que la durée de la phase transitoire est seulement de quelques dizaines de secondes (<1min) pour les températures élevées, et que cette accélération est liée à des phénomènes dépendants de la température.



**Figure II.3.** Profils SIMS du bore avant recuit (NR) et après recuit (R) pour 1min à 700, 750 et 800°C.

Le bore reste pratiquement immobile au voisinage des sommets de concentration pour les trois températures de recuit. L'épaule des profils apparaît au dessous de la concentration  $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et les queues des profils sont plus profondes pour les températures élevées puisque le processus de diffusion est activé thermiquement.

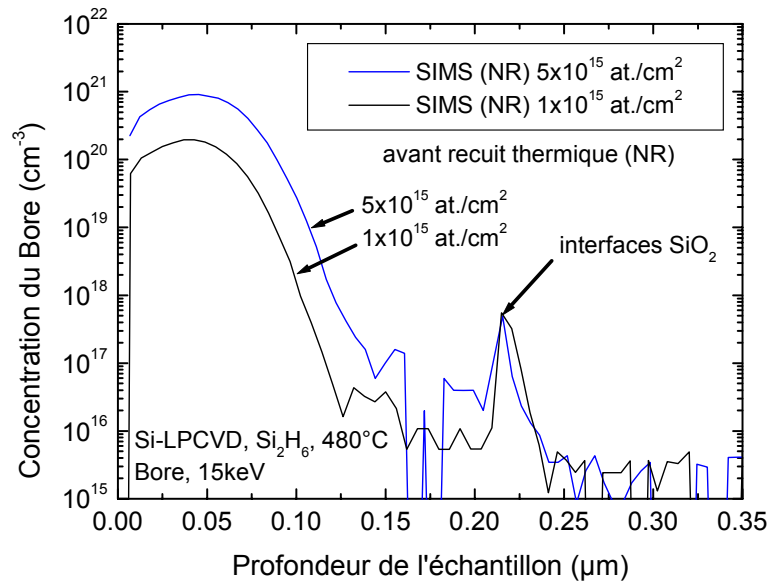
### II.1.2. Profils SIMS des échantillons implantés avec les doses de $1 \times 10^{15}$ et $5 \times 10^{15}$ atomes/cm<sup>2</sup> (deuxième série d'échantillons)

La deuxième série d'échantillons concerne les films minces de silicium déposés par LPCVD à 480°C et implantés au bore avec une énergie de 15keV et deux doses différentes:  $1 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> et  $5 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup> (voir Tableau I.3).



- **Profils SIMS avant recuits thermiques (issus des échantillon 1 et 3)**

La figure II.4 ci-dessous représente les profils SIMS expérimentaux avant recuit thermique concernant les échantillons 1 et 3. Cette figure illustre la variation de la concentration du bore en fonction de la profondeur de l'échantillon (distribution du bore juste après son implantation dans les films Si-LPCVD).



**Figure II.4.** Tracé des profils SIMS expérimentaux de distribution du bore après implantation ionique avec les doses :  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> et  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> et avant recuit thermique (NR).

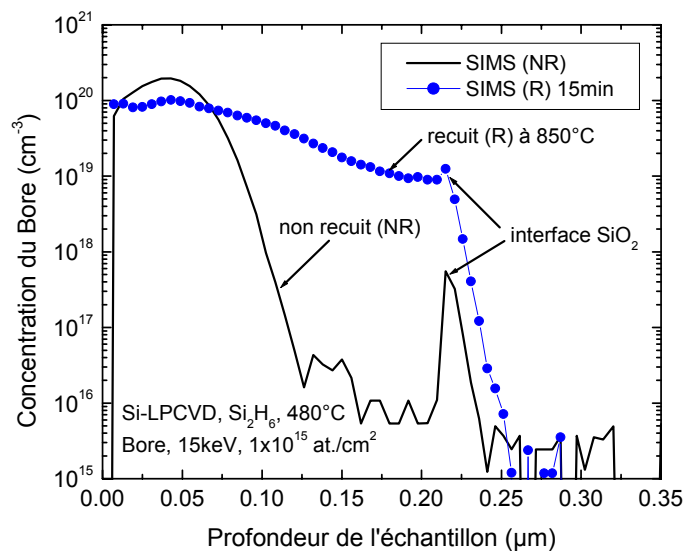
- **Profils SIMS après recuits thermiques à 850°C (issus des échantillon 2 et 4)**

Les figures II.5 et II.6 montrent respectivement les comparaisons des profils SIMS expérimentaux avant recuit (NR) et après recuit (R) à la température de 850°C pour une durée de 15 minutes, pour les doses de  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> et de  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Nous constatons que ce recuit thermique post-implantation accélère la redistribution du bore dans ce deuxième type de films Si-LPCVD et affecte profondément les jonctions réalisées jusqu'à atteindre les couches d'oxyde SiO<sub>2</sub> des échantillons (profondeurs à environ 0,2μm).

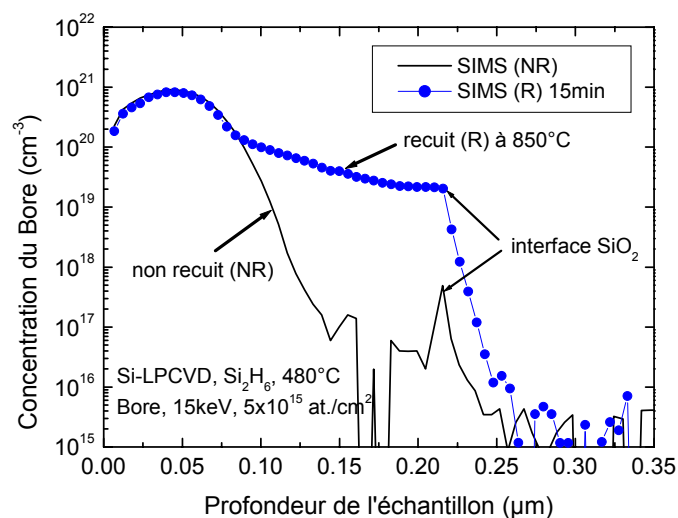
On observe clairement que la diffusion du bore, activée thermiquement et accélérée aux fortes concentrations, est nettement freinée au niveau du SiO<sub>2</sub>, ce qui provoque l'accumulation des atomes diffusants près de l'interface poly/SiO<sub>2</sub>. Il en résulte une augmentation de la concentration du dopant près de cet interface, et les profils tendent vers

une allure de plateaux au voisinage de ces interfaces. De plus, un pic de ségrégation du bore à l'interface est observé avec une légère pénétration du bore dans l'oxyde.

En comparant les figures II.5 et II.6, on peut noter que le processus de diffusion du bore est nettement influencé par les très forts dopages. Lorsque la concentration du dopant est très élevée (supérieure à  $2 \times 10^{20}$  at./cm<sup>2</sup>), le profil reste quasiment inchangé au sommet durant les 15 minutes de recuit, malgré la température relativement élevée.



**Figure II.5.** Profils SIMS avant recuit (NR) et après recuit (R) de 15 minutes à 850°C ( $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>).



**Figure II.6.** Profils SIMS avant recuit (NR) et après recuit (R) de 15 minutes à 850°C ( $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>).

On constate de très importantes variations entre les profils des impuretés diffusant dans les films de polysilicium à une température donnée. Cette dispersion reflète les différents mécanismes microscopiques régissant la diffusion des impuretés. Dans ce cas de diffusion de dopants après implantation ionique, les lois énoncées par Fick pour des concentrations "classiques" (diffusion dans un monocristal dont le coefficient de diffusion est constant si la concentration du dopant est inférieure à la concentration intrinsèque  $n_i$ ) s'avèrent inadaptées, vu qu'elles ne prennent pas en compte certains phénomènes particuliers. En effet, le coefficient de diffusion  $D$  est une quantité complexe dépendant du dopage des films de silicium et du changement de la morphologie structurale de ces derniers. La prise en compte des défauts ponctuels générés est primordiale pour modéliser les profils diffusés après recuit post-implantation. Ceux-ci participent aux mécanismes de diffusion des dopants.

## II.2. LES MECANISMES DE DIFFUSION

La diffusion est un processus physique qui gouverne le phénomène de transport de masse dans les matériaux. Pour mieux comprendre l'aspect macroscopique du phénomène de diffusion, il faut avoir une idée des mécanismes mis en jeu à l'échelle atomique. Comment un atome peut-il migrer dans un réseau d'atomes ? C'est une question qui a suscité beaucoup de débats et d'hypothèses scientifiques. Les études ont montré par la suite que la diffusion des espèces dopantes dans les semi-conducteurs tels que le silicium, n'était possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels et étendus, intrinsèque ou extrinsèques [64, 65, 66]. Ces défauts, comme nous l'avons déjà vu dans le premier chapitre, sont soit des lacunes soit des interstitiels. Cela nous mène à trois types de mécanismes élémentaires: un mécanisme lacunaire, un mécanisme interstitiel direct (kick-out) et un mécanisme interstitiel indirect (par paire).

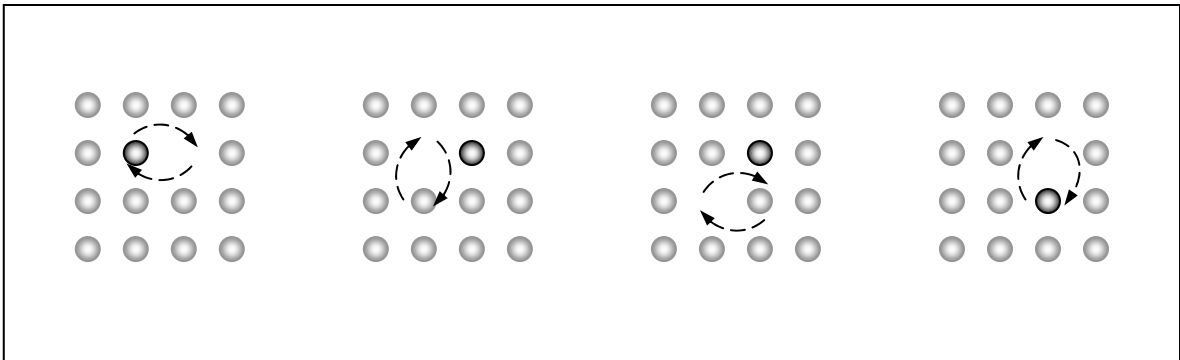
### II.2.1. Mécanisme lacunaire

Dans un premier temps, l'impureté doit attendre qu'une lacune arrive à son voisinage pour former un complexe dopant-lacune capable de diffuser au sein du matériau. La réaction s'écrit selon l'équation suivante :



Où  $X$  : l'impureté et  $V$  : lacune.

Sur la figure II.7, est illustré le mécanisme lacunaire.



**Figure II.7.** Représentation schématique de la diffusion de l'impureté dopante selon le mécanisme lacunaire.

L'atome dopant X ne peut diffuser que si une lacune V se présente en premier voisin dans le réseau cristallin. La lacune échange sa place avec l'impureté dopante, et s'éloigne du dopant en échangeant sa position avec un atome de silicium voisin. Pour que le dopant diffuse sur une longue distance, il doit, soit attendre une autre lacune pour que l'échange se renouvelle, soit rester lié à la lacune V en formant un complexe dopant-lacune XV qui diffuse en tant que tel dans le réseau cristallin. Dans le cas du silicium, c'est le deuxième cas de figure qui domine. Ceci est dû à la forte énergie de liaison  $E_1$  entre la lacune et l'impureté dopante, cette lacune se déplacera le long des sites voisins pour revenir de l'autre côté du dopant et recommencer ainsi un autre cycle. En conséquence, Xie *et al.* ont pu déterminer expérimentalement la valeur de  $E_1$  à savoir 1,21eV ainsi que le diagramme de l'énergie potentielle de la paire AV selon la position de la lacune par rapport au dopant dans le cas de l'arsenic [67].

Notons que le mécanisme lacunaire permet de plus longues distances de diffusion que celui qui repose sur l'échange atomique. De plus, le flux des atomes dopants qui en résulte a le même sens que celui des lacunes.

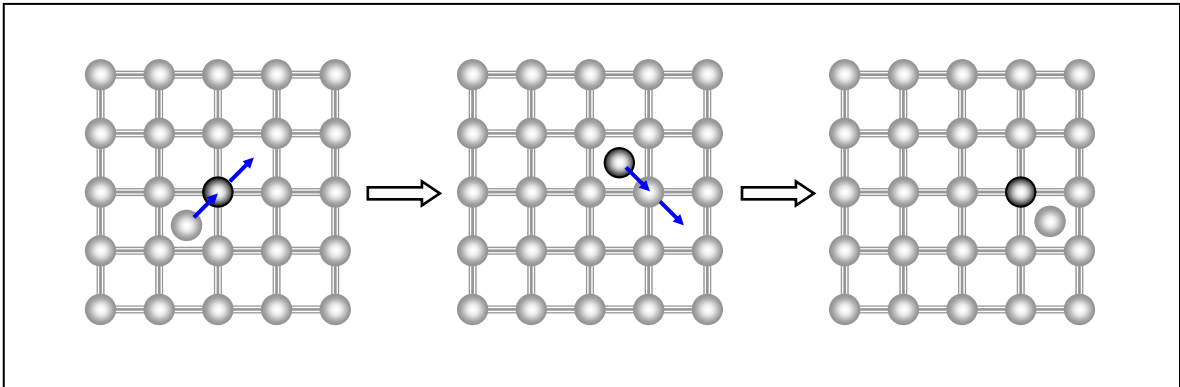
### II.2.2. Mécanisme interstitiel direct (kick-out)

Le mécanisme du kick-out, a été proposé pour la première fois par Gosele *et al.* [68, 69]. Ce mécanisme repose sur l'éjection de l'atome dopant  $X_s$  hors de la maille cristalline par un interstitiel I. L'impureté dopante devient ainsi interstitielle migrante  $X_m$ . En effet, elle va diffuser à son tour pour repasser en site substitutionnel en éjectant elle aussi un

atome de silicium de son site substitutionnel. C'est un mécanisme assisté par les interstitiels. L'équation de réaction s'écrit :



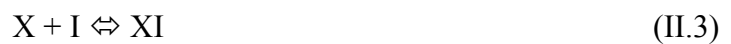
La figure II.8 illustre le mécanisme interstitiel direct ou kick-out.



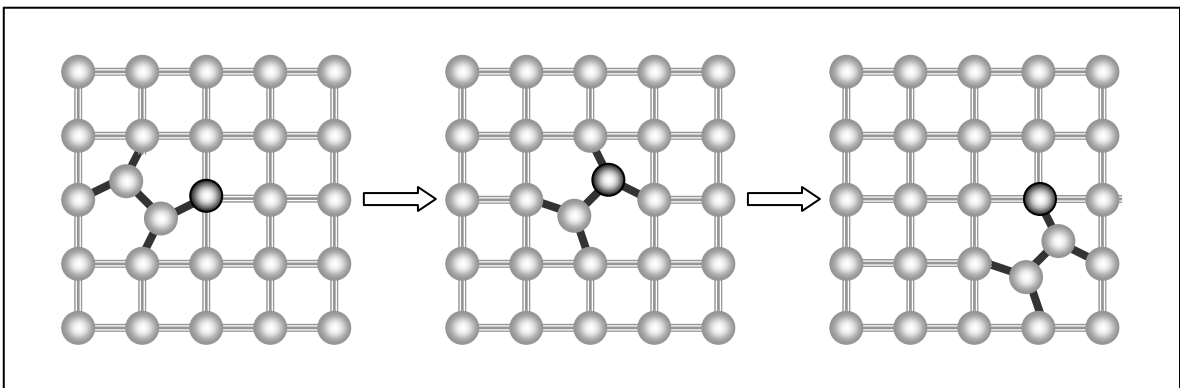
**Figure II.8.** Schéma de principe représentant la diffusion de l'impureté dopante via le mécanisme interstitiel direct ou kick-out.

### II.2.3. Mécanisme interstitiel indirect (par paire)

Lorsqu'un interstitiel se situe au voisinage d'une impureté, il peut se combiner à celle-ci pour former un complexe capable de diffuser. C'est également un mécanisme assisté par les interstitiels. Par analogie au mécanisme lacunaire, on peut écrire la réaction suivante :



La figure II.9 illustre le mécanisme interstitiel indirect ou par paire.



**Figure II.9.** Schéma de principe représentant la diffusion de l'impureté dopante via le mécanisme interstitiel indirect ou par paire (assisté par les auto-interstitiels).

Dans ce cas, l'atome dopant X et l'interstitiel I (atome de Si) forment une paire dopant-interstitiel XI et se partagent un site substitutionnel. Cette paire a la faculté de migrer sur de longues distances avant de se dissocier. En effet, la présence d'un défaut ponctuel au voisinage de l'impureté introduit une légère déformation locale des liaisons atomiques, ce qui favorise le déplacement de l'atome dopant. La formation d'une paire dopant/défaut ponctuel réduit l'énergie à apporter pour déplacer l'atome dopant dans le réseau cristallin [70]. Dans le cas du bore, la diffusion par paire avec un atome de silicium interstitiel est largement majoritaire. Dans ce mécanisme indirect de diffusion, le déplacement d'un atome de silicium interstitiel au voisinage de l'impureté provoque la déformation locale des liaisons atomiques de l'atome de bore X. Celui-ci peut alors se déplacer plus facilement dans le réseau. Le couplage bore-interstitiel abaisse les barrières énergétiques à franchir pour passer d'une position à une autre, ce qui augmente considérablement les fréquences de saut du dopant. Bien-sûr, plus il y a création de paires, plus la diffusion est considérable. C'est pourquoi la vitesse de la diffusion du bore est dépendante de la concentration d'interstitiels évoluant dans le cristal.

Comme mentionné précédemment, la diffusion d'un dopant au sein silicium ne peut se produire sans le couplage avec un défaut ponctuel. Aussi, il est important de connaître la contribution relative de chacun des mécanismes, selon les dopants utilisés, pour prévoir le comportement de ceux-ci lors du recuit d'activation.

### **II.3. DIFFUSION PARTICULIERE DU BORE : Phénomènes observés**

Après avoir décrit les mécanismes atomiques de diffusion dans le silicium, nous décrivons à présent les phénomènes supplémentaires qui rendent complexe la diffusion dans le cas d'un dopage au bore.

La diffusion du bore met en évidence deux phénomènes. Le premier est l'accélération très rapide de la diffusion du dopant au cours des premiers instants du recuit. Le deuxième phénomène relatif à une diffusion particulière, ou une anomalie, se caractérise par une immobilisation partielle du dopant pour des concentrations élevées situées même au dessous de la solubilité solide limite (voir les figures II.2, II.3, II.5, II.6 ci-dessus). Cette immobilisation est liée à la formation d'agrégats ou clusters mixtes dopants-défauts, formés de deux atomes au moins et au plus de quelques dizaines d'atomes interstitiels [71].

A cause de leur faible taille, leur détection par microscopie est difficile et la connaissance de leur structure cristallographique est imparfaite.

### **II.3.1. Diffusion accélérée et transitoire ou TED**

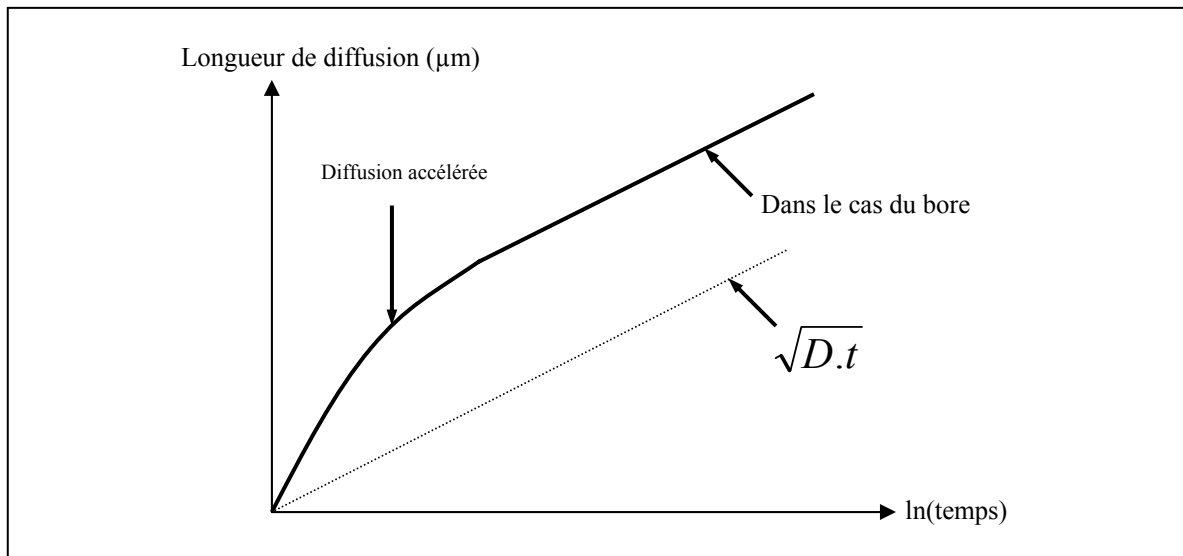
Depuis quelques années, il a été observé que, suite à une étape d'implantation ionique, la diffusion du bore est supérieure à celle connue à l'équilibre thermodynamique, comme le montre la figure II.10. De plus cette accélération de la diffusion diminue avec le temps de recuit. D'où le nom de diffusion accélérée et transitoire ou TED (Transient Enhanced Diffusion) utilisé pour définir ce phénomène. Compte tenu de son impact technologique très important, ce phénomène a été étudié par de nombreux auteurs et il est maintenant bien établi que cette diffusion accélérée est associée aux auto-interstitiels créés par l'implantation ionique qui ont survécu à la recombinaison directe avec les lacunes. En particulier, de nombreux auteurs ont noté une corrélation entre la diffusion transitoire et un certain type d'amas d'interstitiels, les défauts  $\{311\}$ , dont la dislocation au cours des recuits semble être la source d'auto-interstitiels induisant la TED [72].

Pendant plusieurs années, la TED a fait l'objet d'étude de plusieurs équipes de recherche scientifique. Par exemple, Liu *et al.* [73] ont montré un comportement remarquable de la TED: plus l'énergie d'implantation est importante, plus le phénomène de la TED est accentué. Ce résultat suggère indirectement que cette diffusion accélérée est associée aux différents défauts créés par l'implantation ionique dans la région entre le profil implanté et la surface de l'échantillon. Dans une autre étude menée par Chao *et al.* [74], il a été observé que la durée de la TED est fonction de la dose de l'implantation ionique. Il a été observé aussi que la TED est fonction de la température de recuit: lorsque la température de recuit diminue, l'accélération de la diffusion augmente [75].

La diffusion accélérée et transitoire du bore est liée à la sursaturation d'auto-interstitiels. Elle est très marquée en tout début de recuit et se corrige rapidement pour les temps plus longs de recuit lorsqu'on retrouve la concentration de défauts à l'équilibre. Les résultats de Cowern *et al.* [76], qui ont utilisé une structure contenant une couche mince de silicium dopée bore soumise à une étape d'implantation d'ions  $\text{Si}^+$  pour créer des défauts étendus, montrent qu'en l'absence de défauts d'implantation ionique, la diffusion du bore est très accélérée, pratiquement comparable à la diffusion à l'équilibre thermodynamique.

De ce fait, ils ont pu mettre en évidence le rôle joué par les défauts d'implantation dans le phénomène de la TED.

Enfin, l'accélération transitoire de la diffusion du dopant a été reliée notamment à la présence d'une très forte saturation en auto-interstitiels. L'évolution de cette sursaturation est contrôlée par la formation des amas ou clusters d'interstitiels au cours du recuit thermique.



**Figure II.10.** Comparaison entre la longueur de diffusion du bore (particulière) et celle d'un dopant à l'équilibre thermodynamique (habituelle) [77].

### II.3.2. Formation d'agrégats ou de clusters mixtes dopant-défauts

Dans cette particularité, la diffusion complexe du bore se caractérise par l'immobilisation partielle du dopant pour des concentrations situées même au dessous de la solubilité solide limite. Cette immobilisation partielle est basée principalement sur la théorie de formation d'agrégats ou clusters mixtes de bore et d'interstitiels appelés aussi "BICs" (Boron Interstitial Complex). Ces amas sont composés de plusieurs atomes de bore et d'auto-interstitiels.

En réalité, les premières observations concernant la diffusion complexe du bore et plus particulièrement le blocage de la diffusion du bore à forte concentration ont été établies par Hofker *et al.* [78] pour des échantillons de silicium implantés au bore à 60keV



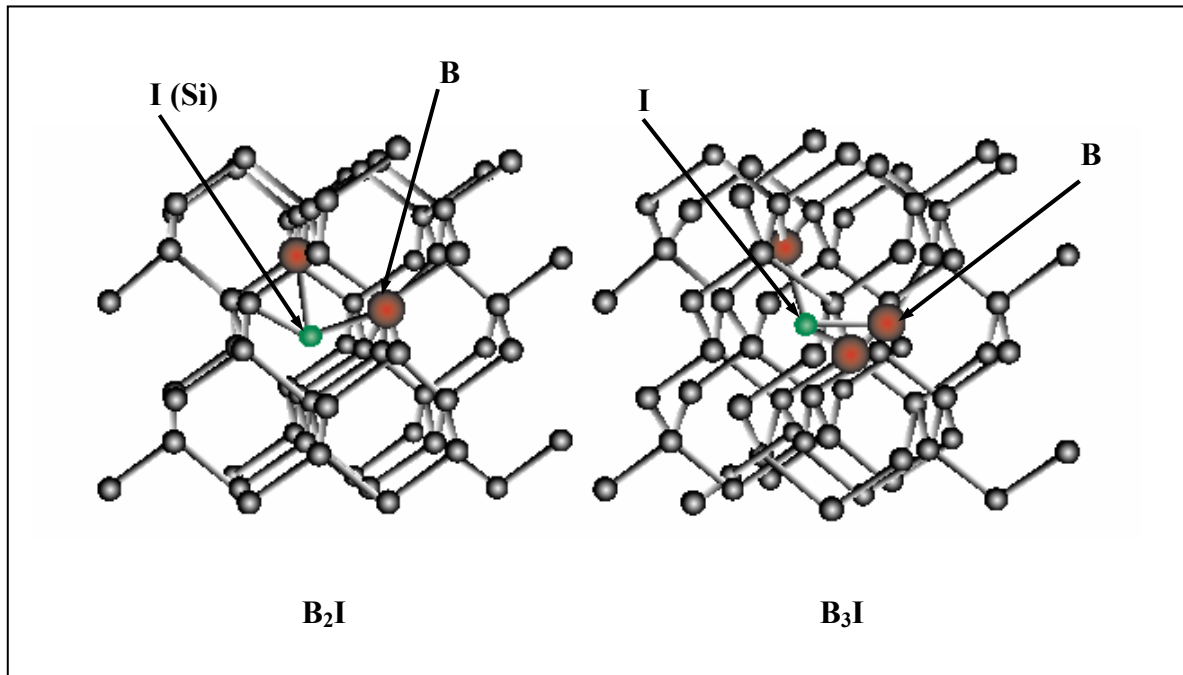
et 70keV avec une dose de  $2 \times 10^{14}$  atomes/cm<sup>2</sup> puis recuits à des températures comprises entre 800°C et 1000°C. Ils ont observé que seule la partie du bore située au-dessous de la concentration intrinsèque  $n_i$  diffusait et était activée, alors que les plus fortes concentrations de bore demeuraient immobiles. Quelques années plus tard, Stolk *et al.* [72] ont montré par de nombreuses expériences l'impact que peut avoir la formation d'agrégats mixtes de bore et d'interstitiels sur la diffusion du bore. Ainsi, pour des échantillons implantés au bore à 30keV avec une dose de  $1,5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> puis recuits à 800°C pendant 35 minutes, ils ont observé que le bore ne diffuse qu'au dessous d'une certaine concentration limite ( $3 \text{ à } 5 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) et que le bore immobile ne joue pas son rôle de dopant. Ils ont fini par conclure que pour former des amas, il est nécessaire d'avoir à la fois une forte concentration de bore et d'auto-interstitiels de silicium et que la formation de ces amas obéit à une cinétique relativement rapide.

Solmi *et al.* [79] ont mis en évidence autrement les interactions entre le bore et les auto-interstitiels, et le rôle joué par la formation de ces agrégats mixtes de bore et d'interstitiels dans la TED. Ils ont pu conclure que la seule présence d'une forte concentration de bore ne suffit pas pour former des amas BICs mais qu'une forte sursaturation en interstitiels libres est aussi nécessaire.

Par ailleurs, Haynes *et al.* [80] étudient l'influence d'une concentration homogène de bore sur la croissance des défauts extrinsèques tels que les défauts {113}. Ils observent qu'une partie des défauts {113} disparaissent lorsque le niveau du bore atteint la concentration de  $10^{19}$  at./cm<sup>3</sup>. A partir de cette dépendance, les auteurs concluent que cet effet est compatible avec la formation d'amas ou clusters de bore de type B<sub>2</sub>I. Ces résultats ont ensuite été confirmés par Lilak *et al.* [81] où ils montrent que le bore est capable de capturer des interstitiels au dépend des défauts {113} pour former des agrégats mixtes de bore et d'interstitiels. Ceux-ci estiment qu'une majorité des BICs formés après un recuit à 740°C pendant 10 et 20 minutes sont de type B<sub>3</sub>I et B<sub>4</sub>I. D'autre part, Bonafos *et al.* [82] observent l'influence de la concentration de bore sur la vitesse de dissolution des défauts. Ils observent ainsi qu'à partir d'une concentration critique, les boucles de dislocation vont se dissoudre plus rapidement.

D'après les travaux de Luo *et al.* [83], le premier amas pour les complexes bore-interstitiels est de type B<sub>2</sub>I. Il est constitué de deux atomes de bore en site substitutionnel

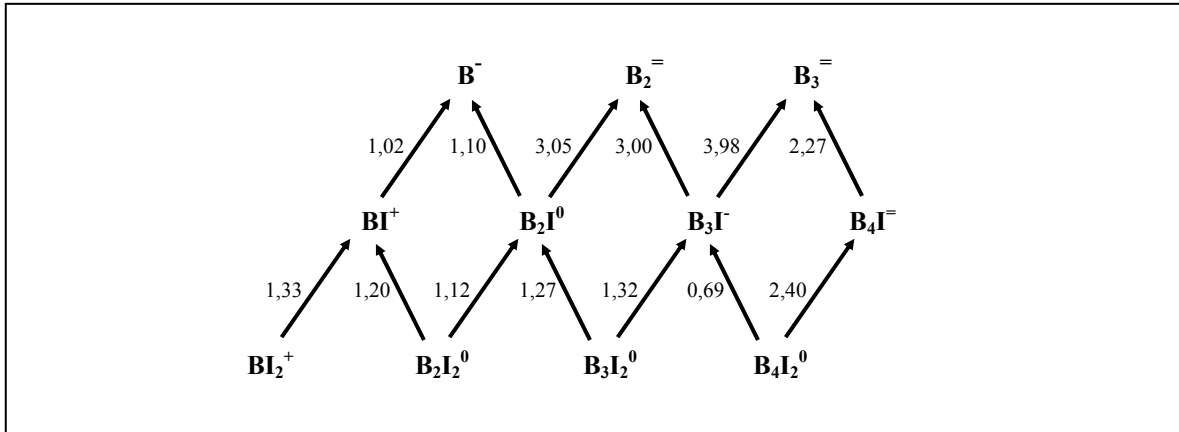
distants de  $3,8\text{\AA}$  avec un auto-interstitiel ( $B_sB_sI$ ) comme le montre la figure II.11 ci-dessous. Son énergie de formation dans son état de charge neutre est estimée à  $2,7\text{eV}$ . Le second amas est le  $B_3I$  avec une énergie de formation de  $3,1\text{eV}$ . La structure de cet amas est relativement asymétrique (voir figure II.11). Également, l'agrégat de type  $B_4I$  a une énergie de formation de  $4\text{eV}$  pour l'état de charge neutre et de  $3,1\text{eV}$  lorsqu'il se trouve dans sa configuration la plus stable [84].



**Figure II.11.** Structure des agrégats mixtes bore-interstitiel:  $B_2I$  et  $B_3I$  [83].

Afin de tenir en compte la formation d'amas mixtes de bore et d'interstitiels, d'une façon plus générale, un concept extrêmement important est de considérer que les interstitiels générés au cours de l'implantation ionique vont jouer un rôle dans le freinage du bore au sommet du profil. Stolk *et al.* [72] ont suggéré la formation d'amas contenant un nombre moyen d'atomes de bore et nombre moyen d'interstitiels pour expliquer et simuler la fraction immobile du bore. A partir du même concept, M. Uematsu [85] développe un modèle complet de diffusion des dopants, dans lequel il tient compte aussi bien de la formation d'amas d'interstitiels que de la formation d'un agrégat mixte de bore et d'interstitiels de type  $BI_{m+1}$  où  $m$  est un paramètre ajustable de son modèle. En confrontant son modèle à une grande variété de résultats expérimentaux, il obtient alors une valeur de  $m$  sensiblement égale à 1, ce qui équivaut à considérer en moyenne la formation d'un cluster de type  $BI_2$ .

Dans les travaux de Pelaz *et al.* [86, 87] et de Lenosky *et al.* [88] apparaît la véritable notion de complexes bore-interstitiels. Ils ont présenté des modèles physiques, contenant nettement les réactions pour chacune des espèces de BICs formés par l'ajout soit d'une paire BI soit par d'un auto-interstitiel. L'ensemble des possibilités de réaction est représenté dans la figure II.12 ci-dessous [88].



**Figure II.12.** Schéma de formation des différents amas mixtes de bore et d'interstitiels de silicium selon Lenosky *et al.* [88].

Le tableau II.1 suivant montre quelques valeurs des énergies de formation d'amas ou BICs, issues des calculs théoriques de Lenosky *et al.* [88]. Les valeurs en gras représentent les configurations les plus stables.

| Charge                            | +            | 0            | -            | =            |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>B</b>                          |              |              | 0            |              |
| <b>B<sub>2</sub></b>              |              | 1,38         | 0,96         | <b>0,93</b>  |
| <b>B<sub>3</sub></b>              |              | 1,54         | 1,03         | <b>0,89</b>  |
| <b>BI</b>                         | <b>-1,02</b> | -0,79        |              |              |
| <b>B<sub>2</sub>I</b>             | -1,43        | <b>-2,12</b> | -1,60        |              |
| <b>B<sub>3</sub>I</b>             | -1,95        | -2,72        | <b>-3,09</b> |              |
| <b>B<sub>4</sub>I</b>             | -1,00        | -1,85        | -2,32        | <b>-2,40</b> |
| <b>BI<sub>2</sub></b>             | <b>-2,35</b> | -2,24        | -1,89        |              |
| <b>B<sub>2</sub>I<sub>2</sub></b> | -3,22        | <b>-3,24</b> | -2,79        |              |

**Tableau II.1.** Quelques valeurs des énergies de formation d'amas [88].

## II.4. EQUATIONS DE LA DIFFUSION

La diffusion est un phénomène très répandu dans la nature qui correspond à la tendance au mouvement spontané d'espèces, de particules, d'atomes ou de molécules lors d'une agitation thermique. C'est un phénomène naturel de migration atomique qui existe dans tous les états de la matière. La diffusion est un processus non réversible dont la force motrice est le gradient de potentiel chimique et qui a pour objectif d'uniformiser ce potentiel chimique. Dans le cas le plus simple d'une seule espèce diffusante soumise uniquement à son gradient de concentration, le phénomène se décrit très simplement à l'aide des lois classiques de Fick.

Les équations de la diffusion sont avant tout basées sur les équations classiques établies par Fick. Même si les modèles comportent une multitude d'équations plus complexes que les lois classiques, il faut retenir qu'elles constituent les fondements des modèles. Pour commencer, nous rappelons les lois de Fick.

### II.4.1. Equations classiques de Fick

La première loi de Fick traduit la tendance à l'étalement des particules : le flux des espèces est proportionnel à la variation spatiale de leur densité [89]. Ce flux est proportionnel au gradient de la concentration. Cette loi est exprimée à une dimension par l'équation suivante:

$$J = - D \frac{\partial}{\partial x} C(x,t) \quad (\text{II.3})$$

où  $J$  est le flux,  $C$  est la concentration et  $D$  le coefficient de diffusion qui dépend de la température, il est exprimé en  $\text{cm}^2/\text{s}$ . Le signe moins de l'équation ci-dessus, traduit simplement le fait que la diffusion a lieu des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations, ce qui est naturel pour pouvoir homogénéiser les concentrations.

L'équation (II.3) n'est utilisable qu'en régime permanent, c'est-à-dire lorsque le flux ne dépend pas du temps. En régime non permanent, il faut compléter l'équation précédente de Fick par l'équation de continuité (seconde loi de Fick).

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (\text{II.4})$$

Cette dernière équation, aux dérivées partielles du second ordre, est appelée deuxième loi de Fick. Une conséquence importante, est que la solution  $C(x,t)$  dépend des conditions initiales et des conditions aux limites qui sont imposées [90]. Un paramètre très important dans les équations de Fick est le coefficient de diffusion  $D$ . Ce dernier varie avec la température selon une loi d'Arrhenius [91]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{II.5})$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation que doit posséder l'atome pour effectuer un saut entre deux positions stables; elle est exprimée en eV,  $k$  est la constante de Boltzmann; exprimée en eV/Kelvin,  $T$  est la température absolue; en Kelvin,  $D_0$  est le facteur constant pré-exponentiel exprimé en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le facteur  $D_0$  et l'énergie d'activation  $E_a$  dépendent : de la nature de l'élément diffusant, de la nature du cristal dans lequel il diffuse et de son orientation cristallographique.

Lorsque la concentration totale de dopant est située en dessous de la concentration intrinsèque de porteurs libres  $n_i$ , le profil de concentration du dopant résultant d'un recuit thermique à une température  $T$  est directement donné par une distribution analytique calculée à partir de la résolution des équations de Fick, en utilisant un coefficient de diffusion constant. La résolution décrivant la distribution en profondeur  $C(x,t)$ , à partir de l'équation II.4, pour une concentration superficielle  $C_s$  constante est donnée par [9]:

$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc}\left(-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{II.6})$$

$\operatorname{erfc}$  : fonction erreur complémentaire,

$C_s$  : concentration d'impuretés à la surface, elle est constante.

$D$  : coefficient de diffusion.

La résolution de l'équation II.4 est donnée par [9], ce qui conduit à une distribution gaussienne :

$$C(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{II.7})$$

$Q$  : la quantité totale d'impuretés dans le matériau (constante).

Le coefficient de diffusion intrinsèque  $D_i$  est un paramètre qui détermine la diffusion du dopant lorsque la concentration totale de dopant est située en dessous de la concentration  $n_i$ , il est utilisé comme valeur de référence dans les différents calculs de la diffusion. Le coefficient de diffusion intrinsèque du bore, le plus utilisé par défaut, dans le silicium monocristallin est donné par l'expression suivante [92]:

$$D_i(\text{B}) = 0,76 \exp\left(-\frac{3,46 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (\text{II.8})$$

Dans un solide, un atome donné peut acquérir une énergie cinétique supérieure à l'énergie moyenne des atomes du réseau et peut, ainsi, "sauter" dans une autre position. Ce saut peut lui permettre d'occuper la place d'un autre atome absent dans le réseau lacunaire, comme il peut lui permettre de s'intercaler dans l'espace situé entre des atomes bien disposés dans le réseau, c'est-à-dire dans une position interstitielle, ce que nous avons mentionné au paragraphe II.2.

#### II.4.2. Equation de Fick ajustée à l'effet du champ électrique interne

Dans les équations de Fick précédentes, l'impureté diffusante était considérée soumise uniquement à son gradient de concentration. Dans le cas le plus général, l'impureté est soumise à des forces motrices d'origines diverses (gradient de concentration, champ de contrainte, champ électrique, etc.) et sous l'effet de ces forces, l'impureté acquiert une vitesse moyenne, donnant ainsi naissance à un flux additionnel. Plusieurs études [93, 94, 95] montrent que le champ électrique interne causé par la distribution du gradient de dopant, fait augmenter la diffusion. Le flux de redistribution sous l'effet du champ électrique interne sera donc complété par :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \pm \mu E C \quad (\text{II.9})$$

où  $\mu$  représente la mobilité; exprimée généralement en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E$  le champ électrique en  $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $C$  la concentration totale du dopant en  $\text{atomes}/\text{cm}^3$ .

A l'équilibre thermodynamique, le champ électrique interne est relié au potentiel électrostatique  $\Phi$  par [94]:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi \quad (\text{II.10})$$

avec:

$$\Phi = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (\text{II.11})$$

d'où, l'expression de E, à une dimension :

$$E = \frac{kT}{q} \frac{\partial}{\partial x} \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (\text{II.12})$$

$n$  représente la concentration d'électrons libres,  $n_i$  est la concentration intrinsèque d'électrons,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $q$  la charge électrique d'un électron.

De plus, la mobilité peut s'exprimer en fonction du coefficient de diffusion en utilisant la relation d'Einstein:

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (\text{II.13})$$

En remplaçant (II.12) et (II.14) dans l'expression (II.9) on obtient ainsi:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + ZDC \frac{\partial}{\partial x} \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (\text{II.14})$$

avec  $Z$  l'état de charge de l'impureté;  $Z = +1$  pour les donneurs,  $Z = -1$  pour les accepteurs.

Finalement, la relation (II.14) représente l'équation générale du flux d'une particule soumise à un gradient de concentration et à un champ électrique interne induit.

Le potentiel électrostatique  $\Phi$  est donné par la solution de l'équation de Poisson combinée avec l'équation de quasi-neutralité de charges. En tenant compte de la différence existant entre les constantes de temps relatives à la diffusion d'impuretés (quelques secondes) et des porteurs de charges (quelques microsecondes), les hypothèses d'équilibre thermodynamique et de neutralité obéissent souvent à la statistique de Boltzmann.

Si nous nous intéressons seulement au cas de dopage en bore (cas de notre étude), la neutralité électrique en tout point de la structure conduit à écrire:

$$C^* + p - n = 0 \quad (\text{II.15})$$

où  $C^*$  représente la concentration de l'impureté acceptrice (bore) ionisée pendant le recuit thermique,  $n$  la concentration des électrons et  $p$  la concentration des trous.

D'autre part, les électrons et les trous à l'équilibre thermodynamique obéissent à la statistique de Boltzmann:

$$n \times p = n_i^2 \quad (\text{II.16})$$

où  $n_i$  est la concentration intrinsèque des électrons à la température de recuit thermique.

En utilisant les expressions (II.15) et (II.16), on aboutit à une équation du second degré en concentration de trous:

$$p^2 - C^* p - n_i^2 = 0 \quad (\text{II.17})$$

La résolution de l'équation (II.17) donne l'expression de la densité de trous dans la structure:

$$p = \frac{1}{2} \left( -C^* + \sqrt{C^{*2} + 4n_i^2} \right) \quad (\text{II.18})$$

sachant que:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \left( \frac{n}{n_i} \right) \right) = \frac{\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{n}{n_i} \right)}{\left( \frac{n}{n_i} \right)} \quad (\text{II.19})$$

A partir des équations (II.19), (II.18), (II.16) et (II.14) on détermine l'expression générale du flux pour les impuretés acceptrices:

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{C}{\sqrt{C^{*2} + 4n_i^2}} \frac{\partial C^*}{\partial x} \right) \quad (\text{II.20})$$

Soient  $C^*$  la concentration ionisée de l'impureté et  $C$  la concentration totale de l'impureté. On peut alors écrire [61, 63] :

$$C^* = \alpha C$$

où le facteur  $\alpha$  représente le taux d'activation électrique du dopant ( $0 < \alpha < 1$ ).

En tenant compte du taux d'activation électrique du dopant noté  $\alpha$ , l'expression du flux de concentration sous l'effet du champ électrique interne aura la forme suivante:

$$J = -D \left( 1 + \frac{\alpha C}{\sqrt{(\alpha C)^2 + 4n_i^2}} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.21})$$



où le degré d'activation du dopant  $\alpha$  varie entre 0 et 1 ( $\alpha = 1$  correspond à une fraction de dopant à 100% ionisé).

En utilisant le coefficient de diffusion intrinsèque  $D_i$  comme point de référence pour les calculs, le coefficient effectif de diffusion qui devient dépendant de la concentration et du degré d'activation prend la forme suivante:

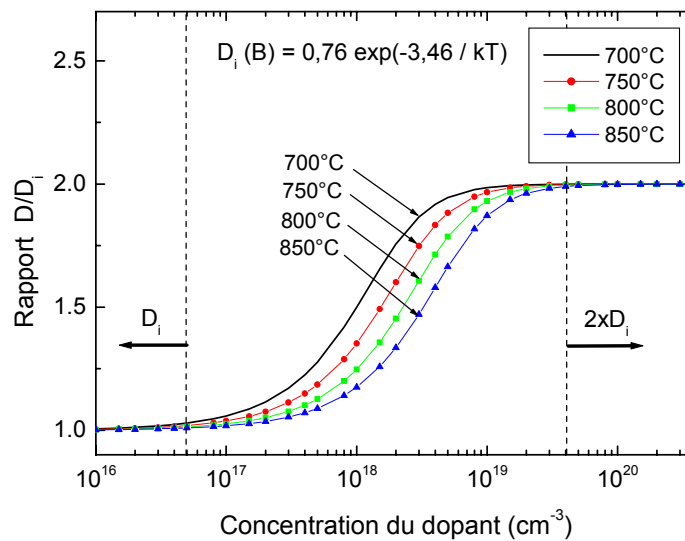
$$D = D_i \left( 1 + \frac{\alpha C}{\sqrt{(\alpha C)^2 + 4n_i^2}} \right) \quad (\text{II.22})$$

En réalité, le terme correctif donné par le rapport  $D/D_i$  est appelé facteur d'accélération de la diffusivité du dopant dû au champ électrique interne induit. Afin d'avoir une idée sur les limites de ce rapport et sur ce qui se passe aux concentrations plus élevées, nous avons tracé la variation de ce terme en fonction de la concentration du dopant à partir de l'expression II.22. La figure II.13 montre la variation de ce terme correctif pour différentes températures de recuit (700, 750, 800 et 850°C). Nous constatons que sa valeur varie de 1 pour les faibles dopages ( $\alpha C \ll n_i$ ), à 2 au maximum pour les très forts dopages ( $\alpha C \gg n_i$ ). Le coefficient de diffusion effectif  $D$  prend donc la valeur constante  $D_i$  aux faibles concentrations et la valeur de  $2D_i$  aux fortes concentrations. Il faut noter que la contribution du champ électrique induit ne peut augmenter la diffusivité du dopant que jusqu'au double de  $D_i$  au maximum, quelque soit le degré d'activation du dopant. Cela a pour conséquent de modifier légèrement la forme des profils de diffusion.

Dans la formule II.22, la densité de porteurs intrinsèque  $n_i$  est calculée à partir de l'expression publiée dans l'étude de Morin *et al.* [96] :

$$n_i = \sqrt{1,5 \times 10^{33} \times T^3 \exp\left(-\frac{1,2 \text{ eV}}{kT}\right)} \quad (\text{II.23})$$

Le terme correctif donnée par  $D/D_i$  ne permet en aucun cas de modéliser l'apparition de l'épaulement des profils ou celui du plateau aux très fortes concentrations de bore, correspondant à une accélération plus importante de la diffusion. Un autre paramètre correctif doit donc intervenir pour les concentrations supérieures à  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figure II.13.** Effet du champ électrique interne sur la diffusivité du bore dans le silicium.

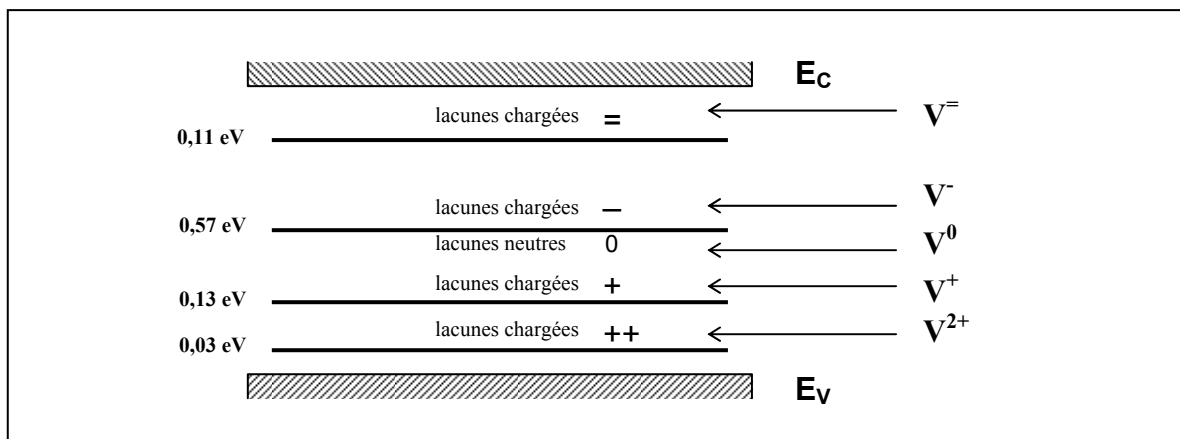
En effet, il a été observé expérimentalement que la valeur des coefficients de diffusion dans les semi-conducteurs est très affectée par le niveau de dopage du matériau. Les défauts ponctuels du silicium (lacunes ou auto-interstitiels) introduisent des niveaux profonds accepteurs et donneurs, de sorte que la concentration totale des défauts est augmentée par les deux types de dopage (dopage de type N ou dopage de type P), ce qui conduit à la modulation de la position du niveau de Fermi. Dans tous les cas, un autre paramètre important responsable de l'accélération ou du ralentissement de la diffusion du dopant, est la concentration locale de défauts incorporés lors de la diffusion du dopant.

#### II.4.3. Equation de Fick ajustée à l'influence des lacunes

La description la plus simple d'une lacune, est donnée par l'absence d'un atome ou d'un ion à un emplacement cristallographique appelé nœud du réseau. Dans le silicium, la lacune constitue sans doute, le défaut le plus simple et peut-être le mieux connu grâce aux nombreux travaux réalisés [97, 98]. Pour former une lacune dans le silicium, quatre liaisons doivent être brisées avec les atomes voisins directs de l'atome déplacé. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons entre elles, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins appelés aussi "relaxation du défaut". Les

liaisons nouvellement formées et les déplacements atomiques qui y sont associés, dépendent de l'état de charge de la lacune, c'est-à-dire du nombre d'électrons participant aux liaisons. Dans le cas du silicium, la lacune possède cinq différents états de charge : lacune chargée positivement deux fois ( $V^{2+}$ ), lacune chargée positivement ( $V^+$ ), lacune neutre ( $V^0$ ), lacune chargée négativement ( $V^-$ ), lacune chargée négativement deux fois ( $V^{-}$ ).

La lacune  $V^{2+}$ , ne présente aucune distorsion et possède donc la symétrie la plus élevée. Elle présente un niveau donneur à 0,13eV au-dessus de la bande de valence dans le diagramme de bandes du silicium (voir figure II.14). La lacune  $V^+$ , subit une distorsion tétragonale qui a pour effet de réduire la symétrie tout en séparant en deux le niveau électronique excité. Son niveau se situe à 0,03eV au-dessus de la bande de valence [98]. Si un électron est ajouté pour créer la lacune neutre ( $V^0$ ), aucune distorsion supplémentaire n'apparaît, mais cela augmente l'énergie de liaison des électrons. La lacune chargée négativement  $V^-$ , subit une distorsion trigonale supplémentaire (liaison avec 3 atomes), ce qui a pour effet de diviser davantage les niveaux électroniques. Par ailleurs, ce type de lacune peut accepter un électron supplémentaire et former une lacune divisée. La concentration relative de ces différents états de charges, dépend de la position du niveau de Fermi. La figure II.14 ci-dessous, représente les différents niveaux des charges lacunaires.



**Figure II.14.** Position des différents niveaux des charges lacunaires [98].

Comme les lacunes peuvent se présenter sous différents états électriques, le coefficient de diffusion  $D$  est alors la somme des différents coefficients de diffusion, compte tenu de la diffusion de l'impureté avec chacune des lacunes [92, 99]. La diffusivité sous les conditions extrinsèques est donnée par [9]:

$$D = D_i^0 \frac{[V^0]}{[V^0]_i} + D_i^+ \frac{[V^+]}{[V^+]_i} + D_i^- \frac{[V^-]}{[V^-]_i} + D_i^{-2} \frac{[V^{-2}]}{[V^{-2}]_i} + \dots$$

où  $D_i^0$ ,  $D_i^+$ ,  $D_i^-$ , et  $D_i^{-2}$  représentent les contributions individuelles des différents états de charges et  $[V^0]$ ,  $[V^+]$ ,  $[V^-]$ ,  $[V^{-2}]$  et  $[V^0]_i$ ,  $[V^+]_i$ ,  $[V^-]_i$  et  $[V^{-2}]_i$  représentent les concentrations normalisées des différentes charges de lacunes pour les cas extrinsèque et intrinsèque, respectivement.

Les variations des concentrations lacunaires pour un état de charge donné sont déterminées par la position du niveau de Fermi et la densité d'électrons libres dans la structure. Pour des concentrations relatives normalisées  $V^0$ ,  $V^+$ ,  $V^-$  et  $V^{-2}$ , le coefficient de diffusion est alors:

$$D = D_i^0 V^0 + D_i^+ V^+ + D_i^- V^- + D_i^{-2} V^{-2} + \dots$$

$$V^0 = \frac{n_i}{n_i} = 1 \quad : \text{ pour une lacune neutre.}$$

$$V^+ = \frac{n_i}{n} \quad : \text{ pour une lacune chargée positivement.}$$

$$V^- = \frac{n}{n_i} \quad : \text{ pour une lacune chargée négativement.}$$

$$V^{-2} = \left( \frac{n_i}{n} \right)^2 \quad : \text{ pour une lacune chargée négativement deux fois.}$$

$n$  : la densité d'électrons libres dans la structure.

$n_i$  : la densité intrinsèque d'électrons dans la structure.

On s'intéresse maintenant à l'étude de la diffusion d'une impureté acceptrice (cas du dopage au bore), ainsi, nous supposons que la diffusion ne s'effectue que par l'intermédiaire des lacunes chargées positivement et des lacunes neutres [64]. On obtient:

$$D = D_i^0 + D_i^+ \left( \frac{n_i}{n} \right) = (D_i^0 + D_i^+) \left( \frac{1 + \beta \left( \frac{n_i}{n} \right)}{1 + \beta} \right) \quad (\text{II.24})$$

$$\text{avec : } \beta = \frac{D_i^+}{D_i^0}$$

$\beta$  est un facteur correctif qui dépend de la concentration des lacunes. Il est défini par le rapport de la diffusivité induite par les lacunes chargées une fois et la diffusivité globale induite par les lacunes neutres. Il représente ainsi le poids relatif de la contribution à la diffusion des défauts chargés, par rapport à celle des défauts neutres.

En utilisant le coefficient de diffusion intrinsèque  $D_i$  et en supposant  $D_i = D_i^0 + D_i^+$ , nous aboutissons à l'expression suivante [63, 64, 94] :

$$D = D_i \left( \frac{1 + \beta \left( \frac{n_i}{n} \right)}{1 + \beta} \right) \quad (\text{II.25})$$

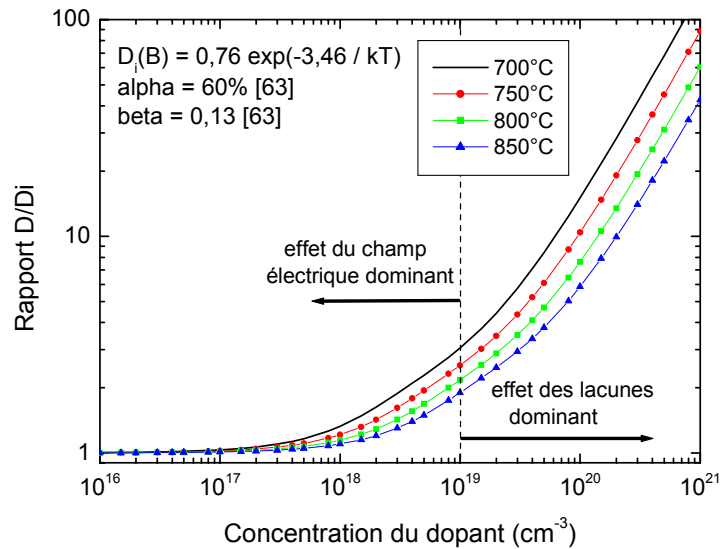
Si nous tenons compte de l'influence du champ électrique interne et celui des différentes lacunes sur la diffusivité du dopant, l'expression générale du flux prend la forme suivante:

$$J = -D_i \frac{1 + \beta \left( \frac{n_i}{n} \right)}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{\alpha C}{\sqrt{(\alpha C)^2 + 4n_i^2}} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.26})$$

A ce niveau, le coefficient effectif de diffusion devient dépendant de la concentration du dopant, du taux d'activation du dopant ( $\alpha$ ) et de la concentration des différentes lacunes au moyen du rapport  $\beta$ . Nous avons tracé la figure II.15 pour montrer la variation du rapport  $D/D_i$  (facteur d'accélération) en fonction de la concentration du dopant, pour différentes températures de recuit thermique. Nous tenons compte, dans ce cas, de l'effet du champ électrique interne associé à celui des lacunes; selon la relation suivante:

$$D = D_i \frac{1 + \beta \left( \frac{n_i}{n} \right)}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{\alpha C}{\sqrt{(\alpha C)^2 + 4n_i^2}} \right) \quad (\text{II.27})$$

Pour ce tracé, on utilise la formule II-21, pour la dépendance en température de  $n_i$ , et les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  issus des travaux Mahamdi *et al.* [63] qui sont de 0,6 et 0,13 respectivement.



**Figure II.15.** Effet du champ électrique interne associé à celui des lacunes sur la diffusivité du bore dans le silicium.

Par rapport à la figure II.13 qui voit  $D$  limité seulement au double de  $D_i$ , la figure II.15 met nettement en évidence l'augmentation importante du coefficient de diffusion  $D$  aux très fortes concentrations par la contribution des lacunes (le terme  $\beta$ ). La diffusivité du dopant est donc accélérée aux très forts dopages de quelques dizaines de fois à quelques centaines de fois par rapport à  $D_i$ .

En conséquence, il faut bien noter que les deux effets décrits ci-dessus (influence des lacunes et du champ électrique interne) ne sont significatifs que pour le cas d'une concentration de dopant supérieure à la densité intrinsèque de porteurs  $n_i$ . Les termes correctifs sont égaux à 1 pour le cas d'une concentration de dopant inférieure à  $n_i$ . On verra plus loin (chapitre III) que ces deux effets, intervenant pour expliquer les profils de diffusion, ne sont pas suffisants pour expliquer d'autres phénomènes complexes supplémentaires tels que la diffusion particulière à très forts dopages (par exemple, en cas de dépassement de la solubilité solide limite ou de formation de clusters). Pour être complet, signalons que pour simuler la diminution du coefficient de diffusion effectif aux plus fortes concentrations de bore, associée à l'existence d'une proportion non négligeable de bore immobile, il est nécessaire d'admettre l'existence de défauts complexes, neutres et immobiles, incluant plusieurs atomes de bore (amas ou clusters d'atomes). Ceci se traduit

par l'introduction d'un troisième terme correctif, supplémentaire, dans l'expression du coefficient de diffusion effectif.

## II.5. Solubilité solide limite du bore dans le silicium

La limite de la solubilité solide du dopant dans le silicium est un paramètre extrêmement important, vu qu'à très haut niveau de dopage, la solubilité solide limite pourrait être dépassée et le surplus de dopant se précipite et forme des amas d'atomes inactifs et immobiles [100, 101]. Ainsi, après traitement thermique, la redistribution et le comportement du dopant sont totalement différents quand le seuil de la solubilité solide limite est dépassé. Au dessus de la solubilité solide limite, des phénomènes de précipitations apparaissent. Les atomes du dopant se mettent à réagir les uns avec les autres et lors de cette réaction les atomes dopants ne fournissent plus de charges.

En effet, une forte dose d'implantation ionique entraîne, sans doute, un dépassement de la solubilité solide limite. L'état du dopant lié à ce paramètre n'a pas été bien détaillé, d'une manière rigoureuse dans la littérature, particulièrement pour le silicium obtenu par LPCVD, les uns suggèrent qu'il est sous forme ségréguée dans les défauts de la structure constituée de grains et de joints de grains [102], alors que les autres proposent la notion d'immobilisation du dopant par la formation d'agrégats complexes  $\text{Si}_x\text{B}_y$ , formant ainsi des clusters de différentes tailles [103].

Il a été rapporté par une formule estimative (équation II.28), souvent rencontrée dans la littérature, que la solubilité solide limite du bore dans le silicium monocristallin varie exponentiellement avec la température. Son expression est donnée par la relation suivante [101, 104]:

$$C_{\text{sol}}(\text{B}) = 9,25 \times 10^{22} \exp\left(\frac{-0,73 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (\text{II.28})$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann (eV) et  $T$  la température de recuit (Kelvin).

Cette expression est reprise dans de très nombreuses publications et justifie la formation de complexes  $\text{SiB}_x$ , dès que la concentration du bore dépasse la concentration seuil  $C_{\text{sol}}$ .

## II.6. Ségrégation du dopant dans les joints de grains

Les propriétés électriques du polysilicium sont nettement différentes de ceux du silicium monocristallin [105, 106]. Dans les joints de grains, la jonction de deux orientations cristallines qui se rencontrent provoque la création de liaisons pendantes. Lors du dopage du polysilicium, les atomes dopants s'insèrent majoritairement dans les joints de grains et se fixent à ces liaisons pendantes, rendant les joints de grains électriquement neutres. Ils se comportent alors comme des barrières électriques similaires à des barrières Schottky. Pour les faibles concentrations de dopant, la résistivité du polysilicium est en ordre de grandeur supérieure à celle du silicium monocristallin et peu sensible aux changements de la concentration du dopant. Par conséquent, pour les concentrations élevées de dopant, la résistivité du polysilicium s'approche de celle du silicium monocristallin mais reste toujours légèrement plus élevée.

Deux modèles initiaux ont été proposés pour expliquer cette variation de la résistivité. D'une part, le modèle de piégeage des porteurs suppose que les atomes dopants sont distribués dans tout le matériau. De ce fait, la que la résistivité augmente en raison du piégeage des porteurs aux joints de grains, où les porteurs créent des barrières de potentiel qui empêchent le transfert des porteurs libres entre les grains [107]. D'autre part, le modèle de ségrégation suggère que les impuretés dopantes entrent dans les joints de grains, où elles deviennent électriquement inactives [108]. Dans ce cas, la variation de la résistivité est expliquée par l'hypothèse, qu'en cas de faibles concentrations de dopant, une fraction importante de la concentration totale est inactive car elle est présente dans le joint de grains. Quand la concentration totale augmente de plus en plus les atomes dopants sont présents à l'intérieur même des grains et la conductivité s'approche de celle du silicium monocristallin.

Les deux modèles mentionnés ci-dessus ont pu expliquer individuellement la variation de la résistivité avec l'augmentation de la concentration du dopant mais chacun possède ses limites. En conséquence, Mandurah *et al.* [109, 110] ont observé que tandis que l'arsenic et le phosphore tendent à ségréger fortement au joint de grains, le bore par contre ségrège peu.



La ségrégation est donc le processus par lequel les atomes de dopant entrent dans les joints de grains à partir des grains et vice-versa. Il y a un rapport d'équilibre entre les atomes qui sont présents dans les grains et ceux qui sont inclus dans les joints de grains. Cependant, il y a seulement un nombre fixe de sites, dans les grains et les joints de grains, que les atomes dopants peuvent occuper.

Soit  $C_g$  la concentration moyenne d'atomes dopants dans les grains et  $C_{jg}$  la concentration moyenne d'atomes dopants dans les joints de grains. De ce fait, il est possible de définir la concentration totale du dopant dans le polysilicium comme étant la somme des concentrations individuelles dans les grains et les joints de grains [30, 110].

$$C_{tot} = C_g + C_{jg} \quad (\text{II.29})$$

Soient  $X_{jg}$ , défini comme étant la fraction de sites occupés par les atomes dopants dans les joints de grains et  $X_g$  comme étant la fraction de sites occupés par les atomes dopants dans les grains :

$$X_g = \frac{X_0 - (Q_s/N_{Si}) X_{jg}}{1 - Q_s/N_{Si}} \quad (\text{II.30})$$

où  $X_0 = C_{tot} / N_{Si}$  est l'occupation moyenne du dopant de tous les sites,  $N_{Si}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) est la densité volumique d'atomes de silicium et  $Q_s$  la densité de sites volumique ( $\text{cm}^{-3}$ ) de joints de grains dans le système.

Le taux de transfert de dopants, à partir des grains vers les joints de grains, est proportionnel à la fraction de sites remplis dans les grains et à la fraction de sites libres dans les joints de grains. De même, le taux de transfert de dopants, à partir des joints de grains vers les grains, est proportionnel à la fraction de sites remplis dans les joints de grains et à la fraction de sites libres dans les grains. A l'équilibre, les deux taux  $X_g$  et  $X_{jg}$  doivent être égaux à une constante d'équilibre près qui dépend de l'énergie de réduction d'entropie ( $\Delta G_s$ ) liée au déplacement de dopants vers les sites du joint de grains [109, 110].

A l'équilibre, nous obtenons :

$$m_{seg} X_g (1 - X_{jg}) = X_{jg} (1 - X_g) \quad (\text{II.31})$$

où  $m_{seg}$  est le coefficient de ségrégation d'équilibre. Il est de la forme suivante :

$$m_{\text{seg}} = A \exp\left(\frac{\Delta G_s}{kT}\right) = m_{\text{seg}0} \exp\left(\frac{\Delta H_s}{kT}\right) \quad (\text{II.32})$$

où  $\Delta H_s$  est le changement d'enthalpie associé au processus et  $m_{\text{seg}0}$  un facteur pré-exponentiel.

Nous supposons que  $X_g \ll 1$  et  $Q_s/N_{\text{Si}} \ll 1$  si  $\Delta H_s$  est grande et les joints de grains sont loin d'être saturés [110]. Par conséquent, nous pouvons réécrire l'équation II.31 sous la forme suivante :

$$X_g = \frac{X_{\text{jg}}}{m_{\text{seg}} (1 - X_{\text{jg}})} \quad (\text{II.33})$$

En remplaçant  $X_{\text{jg}}$  de l'expression II.30 dans l'expression II.33 de  $X_g$  et en tenant compte de la densité surfacique de sites (sites/cm<sup>2</sup>) dans les joints de grains  $Q_{\text{jg}}$ , nous obtenons :

$$\frac{C_g}{N_{\text{Si}}} = \frac{C_g \left( \frac{L_g}{2Q_{\text{jg}}} \right)}{m_{\text{seg}} \left[ 1 - \left( \frac{C_{\text{jg}} L_g}{2Q_{\text{jg}}} \right) \right]} \quad (\text{II.34})$$

En réarrangeant nous obtenons :

$$\frac{C_{\text{gb}}}{C_g} = \left( \frac{2m_{\text{seg}} Q_{\text{jg}}}{N_{\text{Si}} L_g} \right) \left( 1 - \frac{C_{\text{jg}} L_g}{2Q_{\text{jg}}} \right) \quad (\text{II.35})$$

Ce qui donne :

$$k_{\text{seg}} = \frac{C_{\text{jg}}}{C_g} = \frac{2m_{\text{seg}} Q_{\text{jg}}}{N_{\text{Si}} L_g \left( 1 + \frac{m_{\text{seg}} C_g}{N_{\text{Si}}} \right)} \quad (\text{II.36})$$

$k_{\text{seg}}$  est le coefficient de ségrégation entre les grains et les joints de grains, donnant le rapport à l'équilibre des concentrations dans les grains et les joints de grains.

Nous avons obtenu ces équations pour la ségrégation en se basant sur les travaux de Mandurah *et al.* [106, 109, 110]. Ces équations seront utilisées dans le chapitre suivant (chapitre III) qui concerne les approches mathématiques pur pour la modélisation des phénomènes décrits.

**CONCLUSION**

Ce deuxième chapitre a permis d'exposer les différentes relations qui existent entre les phénomènes complexes de la diffusion du bore et les défauts ponctuels et étendus. Nous avons confirmé le rôle joué par la formation d'agrégats ou clusters d'interstitiels dans l'évolution de la diffusion du dopant. Nous avons présenté les différents types de défauts possibles créés après une implantation ionique. Nous avons rappelé également la diffusion accélérée et transitoire (TED) du bore et les phénomènes de piégeage et de ségrégation du dopant dans le polysilicium.

A partir de cette étude relativement complète des phénomènes susceptibles d'intervenir dans la diffusion du bore dans le silicium, nous pouvons à présent aborder l'aspect modélisation.

---

## Chapitre III

---

MODELES DEVELOPPES POUR  
L'ETUDE DE LA DIFFUSION DU  
BORE DANS LE POLYSILICIUM  
FORTEMENT DOPE

## **INTRODUCTION**

Dans les chapitres précédents, nous avons exposé les différents aspects nécessaires à la compréhension de la diffusion du bore dans le polysilicium; tout d'abord, l'aspect technologique, puis les défauts mis en jeu, les mécanismes physiques favorisant la diffusion particulière du bore et les différentes relations qui existent entre la diffusion accélérée du bore et les différents défauts ponctuels et étendus. A présent, nous allons nous intéresser à l'adaptation des équations classiques de diffusion (équations de Fick rappelées dans le chapitre II) à la morphologie du polysilicium et aux très forts dopages.

Nous allons, au cours de ce chapitre, exposer trois modèles développés pour différentes approches de modélisation, ce qui constitue donc l'essentiel de ce travail de thèse. La construction de ces modèles a été réalisée en ayant réellement le souci de bien décrire la physique et le processus de la diffusion anormale du bore à très forts dopages, justifiant ainsi le travail bibliographique des deux chapitres précédents. Nous présentons donc les équations de diffusion que supporte chaque approche de modélisation, ainsi que les conditions initiales et la résolution numérique de chacune d'elles.

Dans cette étape, il s'agit de mettre en évidence des phénomènes complexes et souvent négligés dans les problèmes de diffusion dans du polysilicium, à savoir la ségrégation du dopant dans les joints de grains et la formation de clusters inactifs et immobiles, qui se produisent à très haut niveau de dopage. Comme il est très difficile de quantifier ces phénomènes de façon expérimentale, l'étude doit être élaborée suivant des approches théoriques, consistant à mettre en équations la diffusion d'une impureté dopante basée sur le formalisme classique des lois de Fick, tout en introduisant de nouveaux paramètres correctifs liés aux problèmes posés.

En premier lieu, nous présentons un modèle simple mais efficace, basé sur une seule équation de diffusion. Par la suite nous présenterons un deuxième modèle constitué d'un système de quatre équations aux dérivées partielles et enfin, un troisième modèle constitué de deux équations uniquement.

### **III.1. MODELE CLASSIQUE DE DIFFUSION ADAPTE AUX TRES FORTS DOPAGES**

Le travail considéré dans cette première partie de ce chapitre, a pour but de mettre en œuvre un modèle théorique simple, adapté aux très forts dopages, pour simuler et étudier la redistribution et l'activation du dopant dans des couches minces de silicium polycristallin durant le recuit thermique post-implantation. Il concerne donc, l'étude théorique de la diffusion d'un dopant (le bore) introduit à très haute concentration dans du silicium polycristallin élaboré par LPCVD.

Signalons par ailleurs que toute modélisation mathématique d'un phénomène est limitée par la précision liée à l'exactitude des paramètres physiques introduits.

#### **III.1.1. Equation développée du modèle**

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la modélisation de la diffusion accélérée du bore introduit par implantation ionique. Il est en effet primordial de contrôler la redistribution de l'impureté dopante dans ces films minces pour leur utilisation comme grille en technologie MOS standard. Durant les recuits thermiques post-implantation, le bore diffuse dans la couche mince en occupant des sites où il peut être électriquement actif. En tenant compte des divers phénomènes cités au chapitre précédent, nous proposons cette première approche théorique, basée sur le modèle classique lacunaire de la diffusion [63], auquel vont être greffés de nouveaux termes: le facteur de piégeage et de ségrégation, le taux de clusters et le pourcentage d'activation du dopant. La simulation de profils SIMS expérimentaux, présentés dans le deuxième chapitre, permettra d'étudier la diffusion transitoire accélérée du bore, ainsi que d'évaluer son taux de piégeage et son pourcentage d'activation.

Le modèle que nous proposons dans notre première approche tient compte du mécanisme de la diffusion lacunaire, d'où l'effet du champ électrique interne et celui des lacunes (voir paragraphe II.4, équation II.24), en lui associant des termes correctifs liés aux effets des très forts dopages tels que dépassement de la solubilité solide limite, formation de clusters inactifs et immobiles, piégeage et ségrégation du dopant [111].

Les défauts sont engendrés par les dommages dûs à la forte dose d'implantation ionique [102, 112], à la particularité de la structure des films élaborés par LPCVD [10], ainsi qu'à la précipitation du dopant liée à la solubilité solide limite [85, 103].

Le mécanisme de diffusion est supposé lacunaire, donc le transfert des atomes de bore entre sites lacunaires et sites libres interstitiels (diffusion  $\leftrightarrow$  piégeage) est donné par les relations suivantes:



$B_V^-$ ,  $B_i^0$ ,  $I$  et  $B_{Cl}^0$  sont successivement, le bore lacunaire chargé négativement, le bore interstitiel neutre (piégé), le défaut interstitiel (piège) et le bore neutre sous forme de cluster. L'équation (III.1) représente l'interaction entre les atomes de bore (B) et les différents défauts interstitiels. L'équation (III.2) représente la formation de clusters, où  $m$  est le nombre moyen de sites interstitiels pris dans les clusters de bore.

En conséquence, les petits amas d'interstitiels constitués d'un nombre restreint d'interstitiels (entre deux et une dizaine d'entités) ne sont pas observables par microscopie électronique à transmission (TEM) ou diffraction X, c'est pourquoi ils sont restés très longtemps méconnus. Les amas vont, au cours du recuit, capturer des atomes libres et évoluer vers des précipités énergétiquement plus stables. Cowern [113] a déterminé les énergies de formation d'amas en fonction du nombre d'interstitiels qui les compose. De cette manière, il a pu identifier deux configurations préférentielles pour  $m=4$  et 8 correspondant aux énergies de formation les plus faibles.

La formation de clusters et le maintien d'une certaine concentration de ces clusters en équilibre avec le processus de diffusion, permettent de bien décrire la réduction du coefficient de diffusion au moment où cet équilibre est établi et au delà. La ségrégation et le piégeage du dopant dans les défauts interstitiels (engendrés par les endommagements liés à la dose d'implantation ionique) ou bien dans les différents défauts de la structure granulaire du polysilicium, vont influencer certainement sur le flux de diffusion. Si nous supposons que l'impureté dopante ne diffuse que par le mécanisme lacunaire, nous pouvons écrire l'expression du flux de diffusion sous la forme suivante:

$$J = -D \frac{\partial C_v}{\partial x} = -D \frac{\partial C_v}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.3})$$

où  $C_v$  est la concentration du dopant lacunaire et  $C$  la concentration totale du dopant.

Le piégeage et la ségrégation du dopant sont fortement liés à la concentration chimique du bore, à la solubilité solide limite et au nombre maximal de sites libres  $m$  disponibles pour la formation des clusters. Le lien entre ces différentes concentrations est donné par l'estimation suivante [66]:

$$\frac{C}{C_{\text{sol}}} = \frac{C_v}{C_{\text{sol}}} + m \left( \frac{C_v}{C_{\text{sol}}} \right)^{2m} \quad (\text{III.4})$$

$C$  : la concentration totale du dopant,

$C_v$  : la concentration du dopant lacunaire,

$C_{\text{sol}}$  : la concentration de la solubilité solide limite.

Soit  $S = \frac{\partial C_v}{\partial C}$  le facteur de piégeage et de ségrégation du dopant au cours du processus de diffusion. Par la dérivation de l'expression III.4, nous obtenons la formule du facteur de piégeage et de ségrégation  $S$  donnée par [111]:

$$S = \frac{\partial C_v}{\partial C} = \frac{1}{1 + 2m^2 \left( \frac{C_v}{C_{\text{sol}}} \right)^{2m-1}} \quad (\text{III.5})$$

A partir des relations (II.25), (III.3) et (III.5) on détermine donc l'expression générale du flux, adaptée aux très forts dopages:

$$J = -D_i \frac{1 + \beta \left( \frac{p}{n_i} \right)}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{\alpha C}{\sqrt{(\alpha C)^2 + 4n_i^2}} \right) S \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.6})$$

$C$  : la concentration chimique totale du bore.

$n_i$  : la concentration intrinsèque.

$p$  : la concentration des trous.

$\alpha$  : pourcentage d'activation du dopant.



$\beta$  : facteur lié à la dépendance de la diffusivité en fonction de la concentration chimique des lacunes.

S : facteur de piégeage et de ségrégation.

$D_i$  : le coefficient de diffusion intrinsèque.

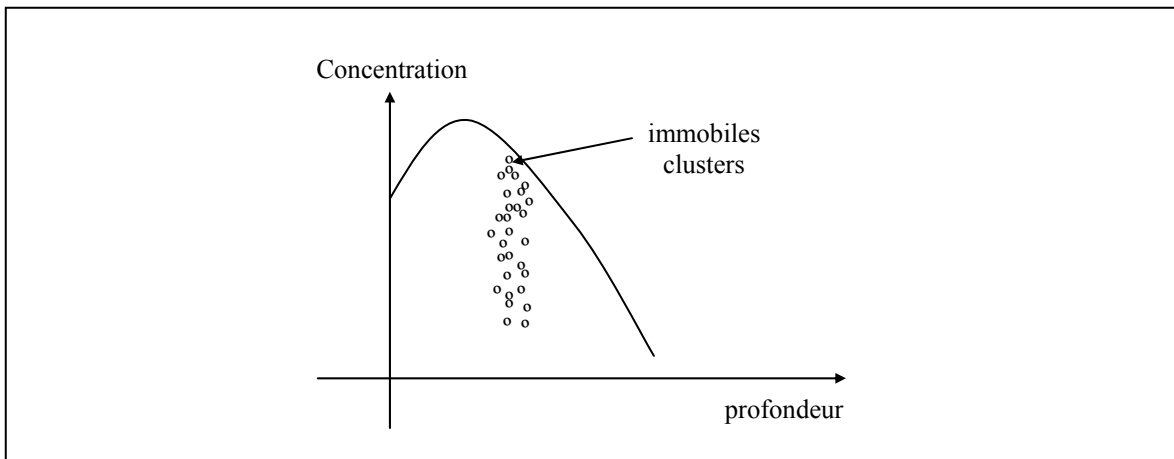
Donc le modèle unidimensionnel de diffusion (en associant les effets des lacunes, du champ électrique interne, de piégeage et de ségrégation) est gouverné par l'équation suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{1 + \beta \left( \frac{p}{n_i} \right)}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{\alpha C}{\sqrt{(\alpha C)^2 + 4n_i^2}} \right) \left( 1 + 2m^2 \left( \frac{C_v}{C_{sol}} \right)^{2m-1} \right)^{-1} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{III.7})$$

Le coefficient de diffusion effectif D devient fortement dépendant des effets dûs aux très forts dopages, comme l'indique la relation ci-dessous :

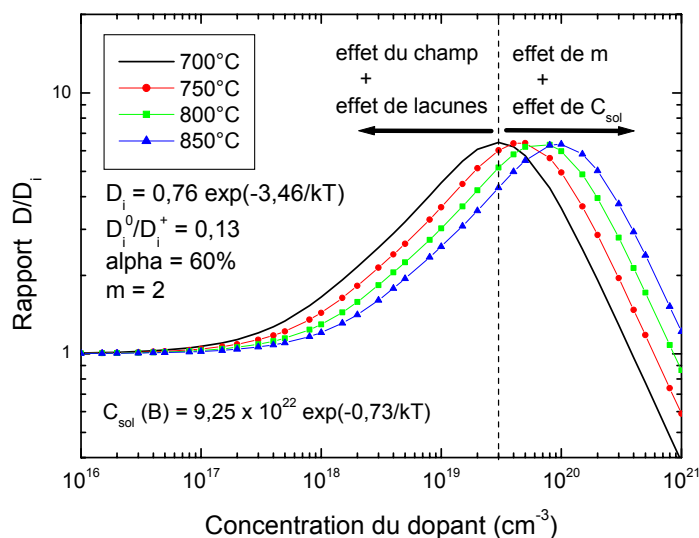
$$D = D_i \frac{1 + \beta \left( \frac{p}{n_i} \right)}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{\alpha C}{\sqrt{(\alpha C)^2 + 4n_i^2}} \right) S \quad (\text{III.8})$$

En effet, lorsque les concentrations d'atomes interstitiels libres de silicium et de bore deviennent élevées, des clusters de bore-interstitiels ( $B_xSi_y$ ) sont formés. Ce type de clusters ne peut être observé ni par MET (Transmission Electron Microscopy), ni par rayons X, car il ne sont généralement constitués que de quelques atomes (entre deux et une dizaine d'entités). C'est pourquoi ils sont restés très longtemps méconnus. La figure III.1 illustre la région où l'implantation du dopant génère une quantité importante de défauts (lacunes, atomes libres de Si et de B). Cette région se présente particulièrement pour le cas des ions légers (cas du bore) implantés à des énergies et des doses faibles dans le silicium. Au cours des premiers instants de recuit, à des températures basses, la majorité des lacunes et des atomes libres vont se recombiner entre eux en formant de petits clusters immobiles. Ces petits clusters, au cours du recuit, vont capturer des interstitiels libres et évoluer vers des précipités énergétiquement plus stables.

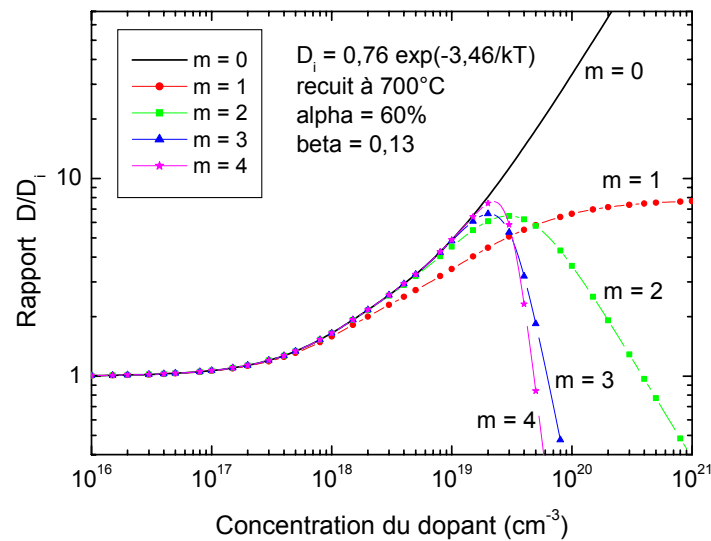


**Figure III. 1.** Représentation schématique de la distribution particulière des clusters d'interstitiels (petits clusters  $B_xSi_y$ ).

La figure III.2a montre la variation du rapport  $D/D_i$  en fonction de la concentration du dopant sous l'effet du facteur de piégeage et de ségrégation  $S$ , pour différentes températures de recuit. L'effet de la taille des clusters sur le coefficient de diffusion est représenté sur la figure III.2b.

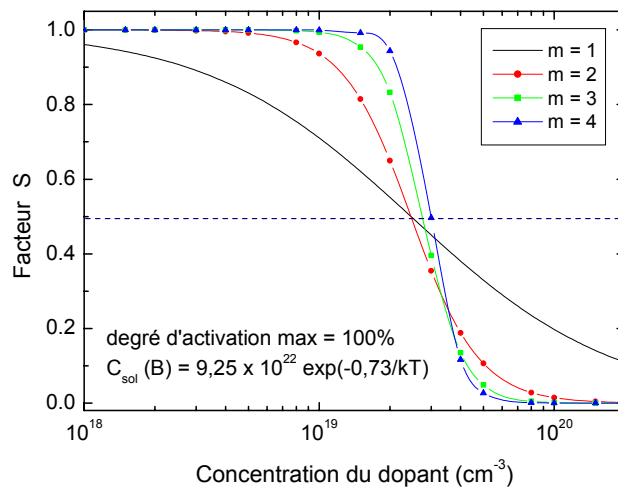


**Figure III. 2a.** Effets simultanés du champ électrique, des lacunes et des clusters.

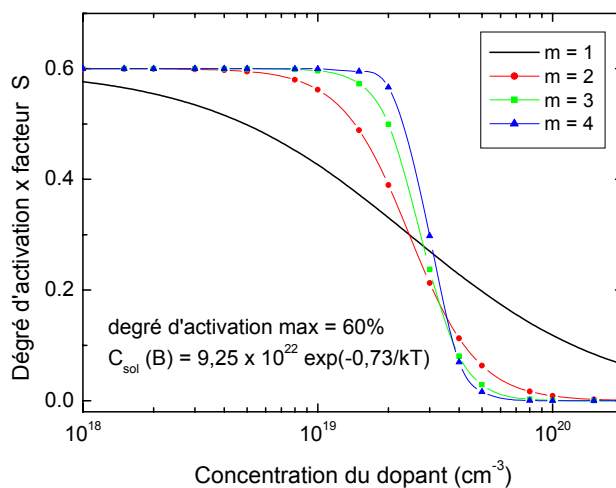


**Figure III. 2b.** Effets simultanés du champ électrique, des lacunes et des clusters.

Le facteur de piégeage et de ségrégation  $S$ , contrôle à la fois la diffusivité et l'activation électrique du dopant. Il dépend essentiellement de la concentration chimique du dopant, de la solubilité solide limite, et du nombre maximal de sites libres occupés par cluster, le facteur  $m$  introduisant l'effet des clusters et de la taille des clusters. Le tracé du facteur de piégeage et de ségrégation  $S$  en fonction de la concentration du bore, montre que ce facteur joue le rôle d'une "balance" entre deux états d'équilibre à travers un régime transitoire intermédiaire (voir la figure III.3). Le premier état d'équilibre apparaît pour le cas des faibles et moyennes concentrations où  $S$  prend des valeurs très proches de 1. Le deuxième état d'équilibre apparaît pour le cas des fortes concentrations où  $S$  prend des valeurs très inférieures à 1. Le passage d'un état d'équilibre à un autre peut être lent ou rapide, selon la valeur choisie de  $m$ , comme le montre la figure III.3. La figure III.4 illustre clairement la variation du degré d'activation électrique du dopant  $\alpha$  sous l'effet du facteur de piégeage et de ségrégation  $S$ . La variation du terme  $m$  donne une information sur la taille moyenne des clusters, cela peut justifier l'épaulement et le rehaussement transitoire dans les profils de diffusion.



**Figure III. 3.** Variation du terme S en fonction de la concentration du dopant.



**Figure III. 4.** Variation du degré d'activation sous l'effet du facteur S.

### III.1.2. Résolution numérique par la méthode des différences finies

Dans le but de simuler et étudier les profils SIMS expérimentaux, présentés dans le deuxième chapitre, il a été nécessaire d'élaborer un programme de calcul permettant la résolution numérique de l'équation de diffusion adaptée aux très forts dopages (équation III.7). Cette relation est une équation aux dérivées partielles. La résolution numérique passe, dans la plupart des cas, par la définition d'un domaine ou espace de résolution et la

discrétisation de ce domaine, en tenant en compte des conditions initiales et des conditions aux limites.

### III.1.2.1. Technique de discrétisation du processus de diffusion

Le de passage d'une grandeur continue à une grandeur discontinue s'appelle discrétisation. Elle s'opère par échantillonnage de la grandeur continue. L'espace de résolution numérique, domaine de diffusion, est déterminé par les épaisseurs réelles des films étudiés. Ce domaine est subdivisé en  $k$  tranches d'épaisseur  $\Delta x$ , et la diffusion s'effectue sur des petits intervalles de temps  $\Delta t$ .

Puisque les films étudiés ont été uniformément dopés en surface, la diffusion latérale suivant  $x$  et  $y$  est nulle parce qu'il n'y a pas de gradient de concentration dans ces directions. Dans ce cas, la diffusion ne s'effectue qu'en profondeur (suivant  $x$ ). En tenant compte de l'évolution de la diffusion en fonction du temps on obtiendra le maillage, formé par les droites  $x_i$  et  $t_n$ , comme indiqué sur la figure III.5.

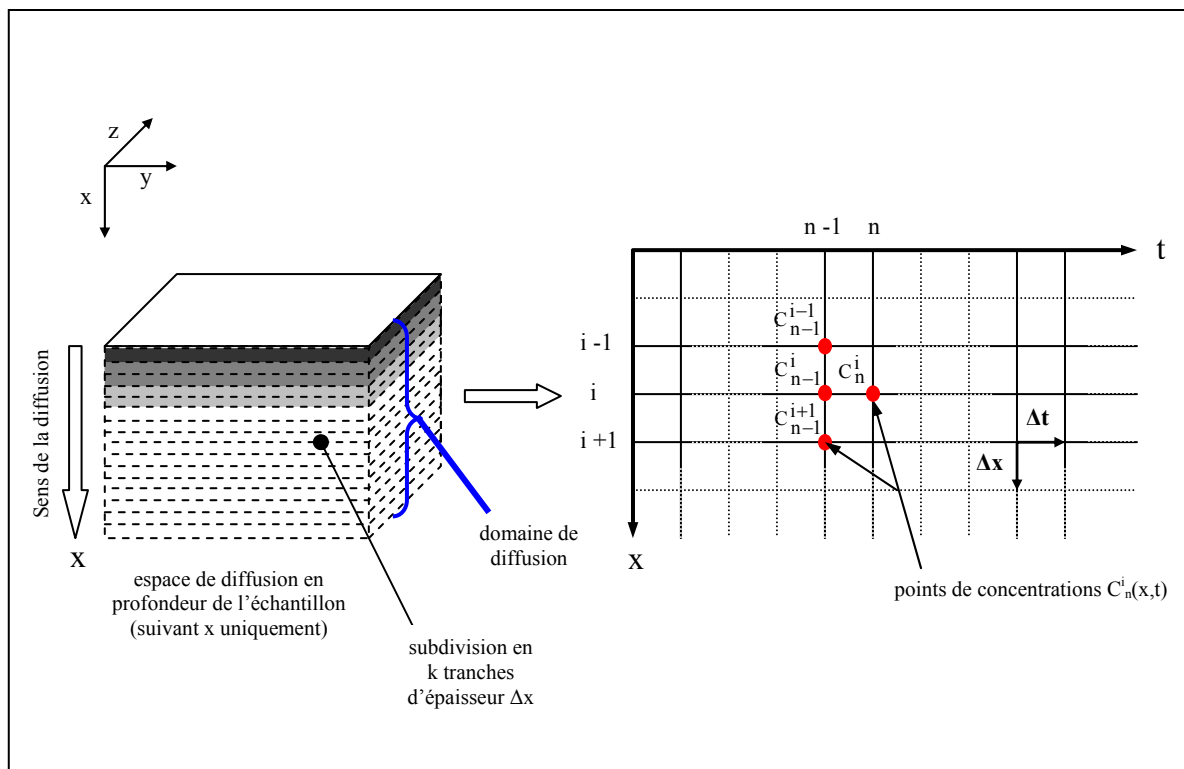


Figure III. 5. Discrétisation du domaine de diffusion.

### III.1.2.2. Forme approchée de l'équation différentielle de diffusion

En utilisant la méthode des différences finies, nous remplaçons le modèle donné par l'équation (III.7) par sa forme approchée, représentée par un système d'équations linéaires. Nous avons d'abord déterminé les valeurs approchées de la solution aux nœuds du domaine de diffusion de la figure III.5. On adopte l'écriture vectorielle des concentrations et des coefficients aux points  $i$  et  $n$  du maillage :

$$C_B(x_i, t_n) = C_B(i, \Delta x, n, \Delta t) = C_n^i$$

$$D_B(x_i, t_n) = D_B(i, \Delta x, n, \Delta t) = D_n^i$$

$$\frac{\delta D_B}{\delta x} = \frac{D_n^{i+1} - D_n^i}{\Delta x}$$

$$\frac{\delta C_B}{\delta x} = \frac{C_n^i - C_n^{i-1}}{\Delta x}$$

$$\frac{\delta C_B}{\delta t} = \frac{C_n^i - C_{n-1}^i}{\Delta t}$$

$$D_B \frac{\delta^2 C_B}{\delta x^2} = D_n^i \frac{C_n^{i-1} - 2C_n^i + C_n^{i+1}}{\Delta x^2}$$

Nous pouvons donc remplacer l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \quad (\text{III.9})$$

Par la forme analytique approchée suivante :

$$\frac{C_n^i - C_{n-1}^i}{\Delta t} = D_n^i \frac{(C_n^{i-1} - 2C_n^i + C_n^{i+1})}{\Delta x^2} + \frac{(D_n^{i+1} - D_n^i)}{\Delta x} \frac{(C_n^{i+1} - C_n^i)}{\Delta x} \quad (\text{III.10})$$

Après réorganisation des termes, la forme approchée aura l'expression simplifiée suivante :

$$(-A_n^i) C_n^{i-1} + (1 + A_n^{i+1} + A_n^i) C_n^i - A_n^{i+1} C_n^{i+1} = C_{n-1}^i \quad (\text{III.11})$$

Avec :

$$A_n^i = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_n^i \quad \text{et} \quad A_n^{i+1} = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_n^{i+1}$$

L'espace de diffusion a été subdivisé en  $k$  tranches représentant  $k$  plans de concentrations égaux perpendiculaires au plan de diffusion (pas de diffusion latérale).

Chaque plan de concentration est représenté par un point de concentration noté  $C_n^i(x,t)$ . On aura donc  $k$  points décrivant le profil de concentration durant le processus de diffusion. Il est bien clair que le profil de concentration après une telle durée de recuit thermique est déterminé à partir d'un profil initial.

Le profil de concentration après un recuit thermique de durée  $n.\Delta t$ , est calculé par la résolution successive du système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} -A_n^1 C_n^0 + (1+A_n^2+A_n^1)C_n^1 - A_n^2 C_n^2 = C_{n-1}^1 \\ -A_n^2 C_n^1 + (1+A_n^3+A_n^2)C_n^2 - A_n^3 C_n^3 = C_{n-1}^2 \\ \cdot \\ \cdot \\ -A_n^i C_n^{i-1} + (1+A_n^{i+1}+A_n^i)C_n^i - A_n^{i+1} C_n^{i+1} = C_{n-1}^i \\ \cdot \\ \cdot \\ -A_n^k C_n^0 + (1+A_n^{k+1}+A_n^k)C_n^k - A_n^{k+1} C_n^{k+1} = C_{n-1}^k \end{array} \right. \quad (\text{III.12})$$

La résolution de ce système est impossible vu que le nombre des inconnues ( $k+2$  points de concentration) est supérieur au nombre d'équations ( $k$  équation). Pour palier ce problème, nous sommes donc contraints d'appliquer les conditions aux limites que nous présentons dans le paragraphe suivant.

### III.1.2.3. Conditions aux limites

#### a) En surface :

On considère que la concentration en surface est égale à la concentration au voisinage de la surface. C'est-à-dire que la concentration dans le plan  $i=0$  est égale à celle du plan  $i=1$ , et donc nous écrivons :  $C_n^0 = C_n^1$ .

En appliquant cette condition à l'expression III.11, nous obtenons :

$$(1 + A_n^2) C_n^1 - A_n^2 C_n^2 = C_{n-1}^1 \quad (\text{III.13})$$

**b) En profondeur :**

On considère que la concentration tend vers 0 lorsque  $x$  tend vers l'infini (très loin de la surface), mais en réalité, nous fixons la limite à la concentration de la tranche  $k$ , et donc nous écrivons :  $C_n^{k+1} = C_n^k$ .

En appliquant cette condition à l'expression III.12, nous obtenons :

$$(1 + A_n^k) C_n^k - A_n^k C_n^{k-1} = C_{n-1}^k \quad (\text{III.14})$$

En remplaçant les expressions (III.13) et (III.14) dans le système précédent (III.12) nous obtenons le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 + A_n^2) C_n^1 - A_n^2 C_n^2 = C_{n-1}^1 \\ -A_n^2 C_n^1 + (1 + A_n^3 + A_n^2) C_n^2 - A_n^3 C_n^3 = C_{n-1}^2 \\ \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ -A_n^i C_n^{i-1} + (1 + A_n^{i+1} + A_n^i) C_n^i - A_n^{i+1} C_n^{i+1} = C_{n-1}^i \\ \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ (1 + A_n^k) C_n^k - A_n^k C_n^{k-1} = C_{n-1}^k \end{array} \right. \quad (\text{III.15})$$

Ce système d'équations peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$A \cdot \begin{pmatrix} C_n^1 \\ \cdot \\ C_n^i \\ \cdot \\ C_n^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{n-1}^1 \\ \cdot \\ C_{n-1}^i \\ \cdot \\ C_{n-1}^k \end{pmatrix} \quad (\text{III.16})$$

où  $A$  est donnée par la matrice suivante :



$$A = \begin{pmatrix} (1+A_n^2) & (-A_n^2) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ (-A_n^2) & (1+A_n^2+A_n^3) & (-A_n^3) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & (-A_n^i) & (1+A_n^{i+1}+A_n^i) & (-A_n^i) & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (-A_n^k) & (1+A_n^k) \end{pmatrix}$$

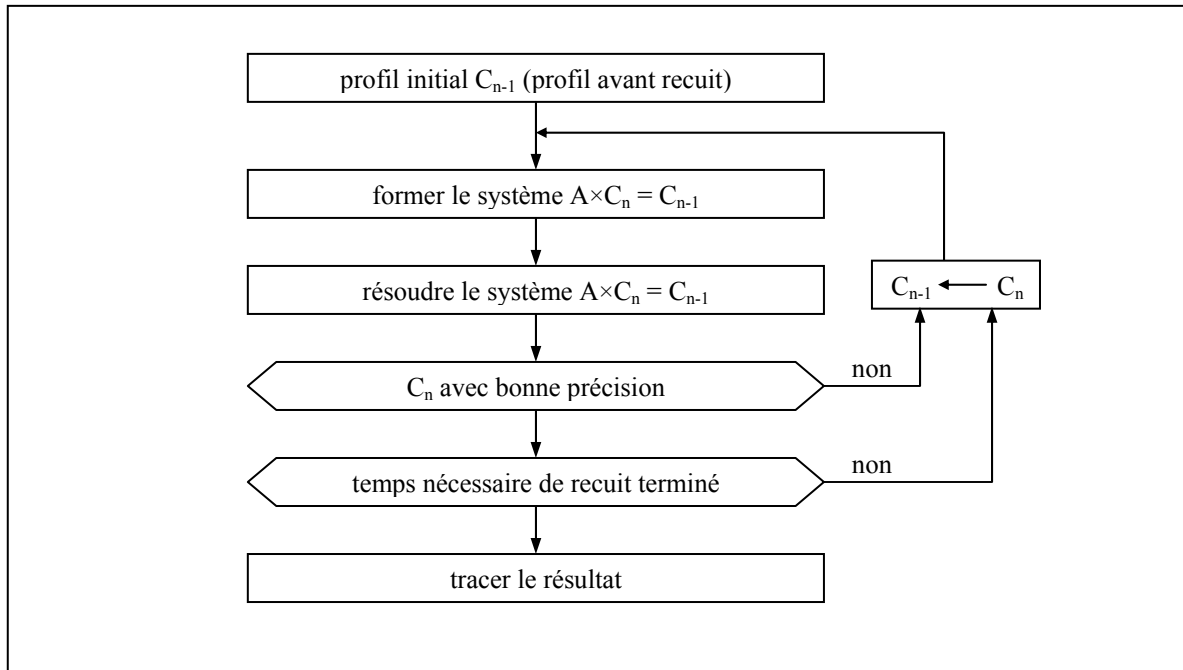
Par la suite nous nous sommes intéressés à la résolution numérique du système d'équations représenté par  $A \times C_n = C_{n-1}$ . Pour cela, nous devons utiliser soit une méthode directe, soit une méthode itérative. Il est à noter qu'il n'existe pas de règle définitive pour le choix entre les méthodes directes et les méthodes itératives, toutefois, les méthodes itératives sont rarement utilisées pour la résolution des systèmes à matrices pleines et de faibles dimensions. Une méthode directe conduit à une résolution en un nombre fini d'étapes, et sans les erreurs d'arrondi, cette solution serait celle du système. Par contre une méthode itérative fait passer d'une estimation à une autre estimation plus précise s'il y a convergence.

Dans ce cas, la matrice A du système d'équations est une matrice tri-diagonale, et pour la résoudre, nous avons utilisé la méthode de Gauss.

#### III.1.2.4. Organigramme simplifié du programme de calcul numérique

Nous avons réalisé un programme permettant de calculer, l'évolution des profils de diffusion au cours du temps de recuit. Ce programme permet la résolution numérique unidimensionnelle instantanée du modèle de diffusion, donné par l'équation (III.7), en le remplaçant par sa forme analytique approchée, de la relation III.16. La simulation théorique est basée sur la résolution simultanée d'un système d'équations linéaires par la méthode de Gauss.

Le schéma de la figure III.6 montre la forme simplifiée du programme de calcul ainsi réalisé.



**Figure III. 6.** Schéma simplifié du programme.

Les éléments de la matrice  $A$  sont calculés à partir des coefficients de  $D_n$  qui dépendent des concentrations  $C_{n-1}$ . Il est bien clair que les valeurs des concentrations déduites après une étape de calcul, ne sont pas forcément dans la gamme voulue de précision. Nous sommes obligés, dans ce cas, de recalculer les coefficients de diffusion et résoudre le système d'équations jusqu'à satisfaire la précision voulue avant de passer à l'incrémement du temps.

Nous avons utilisé un critère de convergence basé sur le calcul de l'erreur sur tous les nœuds du maillage, et comparé sa valeur absolue avec le degré de précision voulu  $\varepsilon$  :

$$\sum_{i=1}^k \left| \frac{(C_n(i))^p - (C_n(i))^{p-1}}{(C_n(i))^{p-1}} \right| < \varepsilon$$

$\varepsilon$  : degré voulu de précision, de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ .

$(C_n(i))^p$  : concentration au nœud  $i$  à l'itération  $p$ .

$(C_n(i))^{p-1}$  : concentration au nœud  $i$  à l'itération  $(p-1)$ .

Pour garantir une bonne stabilité, nous avons utilisé un pas  $\Delta t$  suffisamment petit.

### III.2. MODELE DE DIFFUSION ASSISTEE PAR LES INTERSTITIELS

Le travail entrepris dans cette deuxième partie, consiste à développer une seconde approche de modélisation, plus détaillée, pour l'étude de la diffusion accélérée du bore dans le polysilicium. Cette diffusion particulière est considérée comme un problème majeur pour la fabrication de jonctions ultra-minces et elle est considérée comme l'un des facteurs les plus handicapant dans la course à la miniaturisation des dispositifs et composants microélectroniques. Un des objectifs de ce travail est de comprendre plus précisément les phénomènes impliqués lors du recuit d'activation et en particulier, la compréhension du rôle des clusters dans la diffusion accélérée et transitoire (ou Transient Enhanced Diffusion) du bore.

Nous proposons un deuxième modèle, constitué de quatre équations de diffusion couplées, qui tient compte des trois mécanismes possibles de diffusion (lacunaire, substitutionnel et interstitiel), et qui est adapté aux très forts dopages pour simuler la TED et l'activation électrique du bore durant le recuit thermique post-implantation. Ce modèle combine la cinétique temporelle de croissance et de dissolution des clusters avec les différents mécanismes possibles de diffusion, en leur associant les phénomènes liés aux effets des très forts dopages. En effet, à fort niveau de dopage, la solubilité solide limite pourrait être dépassée et le surplus de dopant se précipite et forme des amas d'atomes. Ainsi, la forte dose d'implantation ionique crée des dommages ou défauts interstitiels favorisant le piégeage et la ségrégation du dopant au cours du recuit. En résumé, plusieurs termes correctifs liés aux effets des fortes concentrations ont été considérés.

#### III.2.1. Equations différentielles du modèle

La diffusion des impuretés n'est possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels structuraux du silicium. Ces défauts sont, soit des lacunes, soit des auto-interstitiels (atome de silicium libres dans le réseau) ou des interstitiels. Ceci, donne lieu à deux types de mécanismes élémentaires de diffusion: le mécanisme lacunaire et le mécanisme interstitiel (kick-out et par paire). Ces mécanismes sont décrits par les relations suivantes [85, 114]:





$A_i$  : impureté interstitielle,

$A_s$  : impureté substitutionnelle,

$A_{cl}$  : impuretés sous forme de clusters interstitiels.

I et V : les états interstitiels ou lacunaires.

La relation III.17 traduit le transfert du dopant entre sites interstitiels et sites substitutionnels; une impureté interstitielle peut éjecter un auto-interstitiel conduisant à la création d'une impureté substitutionnelle. La relation III.18 met en jeu le transfert impuretés substitutionnelles/impuretés interstitielles, par l'intermédiaire des lacunes du réseau. La relation III.19 traduit le mécanisme de diffusion lacunaire. En effet, nous considérons dans cette partie, comme précédemment, que la diffusion lacunaire ne s'effectue que par l'intermédiaire des lacunes chargées positivement  $V^+$  et des lacunes neutres  $V^0$  (cas de dopage au Bore) [63, 64]. L'expression III.20 permettra de prendre en compte l'effet de piégeage du dopant dans les différents défauts et la formation de clusters avec les auto-interstitiels (croissance et dissolution des clusters), où  $m$  est le nombre moyen d'atomes par cluster de bore.

Pour bien comprendre et simuler la diffusion accélérée et transitoire (TED) du bore, nous avons proposés ce modèle qui tient compte des réactions précédentes (relations III.17 à III.20) et de l'évolution du temps de recuit. Il est représenté par le système de quatre équations différentielles partielles couplées [115, 116] :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_g C_i - k_{dg} C_s C_I - k_{ppt} C_{ppt} (C_s - C_{sol}) \quad (\text{III.21})$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (\text{III.22})$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_I \frac{\partial C_I}{\partial x} \right) + \frac{\partial C_s}{\partial t} - \frac{\partial C_{cl}}{\partial t} \quad (\text{III.23})$$

$$\frac{\partial C_{cl}}{\partial t} = k_p C_{cl} C_I - k_d C_{cl} \quad (\text{III.24})$$

$C_s$ ,  $C_i$ ,  $C_{cl}$ ,  $C_{ppt}$  sont respectivement, les concentrations du dopant substitutionnel, interstitiel, sous forme de clusters inactifs et immobiles, et sous forme de précipités (surplus de dopant).  $C_l$  représente la concentration des sites libres interstitiels.  $k_g$ ,  $k_{dg}$  et  $k_{ppt}$  sont les constantes de transfert du dopant vers les sites interstitiels et le transfert inverse.  $k_p$ , et  $k_d$  sont les constantes de piégeage et de dissolution des clusters, respectivement.

La diffusion du bore est assistée à la fois par les lacunes, les interstitiels et les auto-interstitiels. Beaucoup d'études expérimentales ont montré que la diffusion du bore s'effectue principalement suivant un mécanisme interstitiel [114, 117]. En revanche, le bore utilise préférentiellement le mécanisme de couplage avec un interstitiel pour diffuser. Donc, la diffusion par paire avec un atome de silicium interstitiel est largement majoritaire. De la même façon que dans le paragraphe II.4, le coefficient de diffusion effectif  $D_i^{eff}$  reste aussi fortement dépendant des effets dûs aux très forts dopages. Il dépend de la concentration du dopant où la fraction mobile intervient dans le mécanisme d'échange dominant et subit l'action du champ électrique interne. Ainsi, les lacunes excitent le processus de diffusion. Ce coefficient est décrit par:

$$D_i^{eff} = D_i \frac{1 + \beta \left( \frac{p}{n_i} \right)}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{C_i}{\sqrt{C_i^2 + 4n_i^2}} \right) \quad (III.25)$$

Avec :

$$p = \frac{1}{2} \left( C_s + \sqrt{C_s^2 + 4n_i^2} \right) \quad (III.26)$$

$p$  est la concentration de trous,  $n_i$  la concentration intrinsèque et  $\beta$  le rapport de la diffusivité induite par les lacunes chargées une fois sur la diffusivité induite par les lacunes neutres [61, 64]. En ce qui concerne la diffusivité intrinsèque  $D_i$ , nous avons utilisé les paramètres de la diffusivité intrinsèque dans le silicium monocristallin ( $E_a$  et  $D_0$ ). Nous avons multiplié le facteur pré-exponentiel d'ajustement  $D_0$  par un facteur correctif  $D_{0i}$ , en particulier pour la diffusivité interstitielle.

Comme nous l'avons précédemment mentionné, à haut niveau de dopage, il y a dépassement de la solubilité solide limite  $C_{sol}$  [104], et le surplus de dopant précipite et forme des clusters inactifs et immobiles. Au cours du recuit thermique, la saturation des défauts engendrés par les dommages de l'implantation et la sursaturation des clusters

favorisent la dissolution de ces derniers sous l'apport thermique. Par ailleurs, il y aura création d'un nouvel équilibre entre la croissance et la dissolution des clusters. Afin de tenir compte de la TED et du compromis entre la croissance et la dissolution des clusters, le terme donné par l'expression III.24 ( $k_p C_{cl} C_I - k_d C_{cl}$ ) a été pris en compte dans cette approche.

Le but de cette étape est de simuler de façon prévisible l'ensemble des comportements post-recuits. Dans les paragraphes suivants, nous donnons davantage d'informations sur les paramètres les plus influant du modèle.

### III.2.1.1. Sursaturation en atomes de silicium interstitiels

En général, un atome de bore (B) peut diffuser à la fois selon un mécanisme interstitiel (direct ou indirect) et selon un mécanisme lacunaire. Si les défauts ponctuels sont exclusivement intrinsèques, leur nombre dans le substrat est déterminé par la thermodynamique ainsi que par la diffusivité du dopant  $D_B^{eq}$ . Celle-ci peut être exprimée comme suit :

$$D_B^{eq} = D_{BI}^{eq} + D_{BV}^{eq} \quad (III.27)$$

$D_B^{eq}$  : la diffusivité à l'équilibre du dopant B,

$D_{BI}^{eq}$  : la diffusivité à l'équilibre du dopant B suivant le mécanisme interstitiel,

$D_{BV}^{eq}$  : la diffusivité à l'équilibre du dopant B suivant le mécanisme lacunaire.

Si les défauts ponctuels sont extrinsèques, ce qui est le cas après une implantation ionique, on parle alors de sursaturation de défauts ponctuels car la concentration de défauts est supérieure à la concentration à l'équilibre. On dit alors que la diffusivité est hors équilibre, mais on peut toujours l'exprimer comme la somme des diffusivités de chacune des deux contributions : interstitielle et lacunaire.

Des études expérimentales ont montré que la diffusivité effective du bore hors équilibre était proportionnelle au surplus d'interstitiels apportés par l'implantation ionique [118]. On comptabilise ce surplus par rapport à l'équilibre thermodynamique où l'on connaît théoriquement la concentration d'auto-interstitiels générés thermiquement pour assurer la stabilité du cristal. On peut alors écrire :

$$D_B = D_B^{eq} \cdot \frac{C_I}{C_I^{eq}} \quad (\text{III.28})$$

$\frac{C_I}{C_I^{eq}} = S_I$  : la sursaturation en atomes de silicium interstitiels par rapport à l'équilibre thermodynamique.  $D_B^{eq}$  correspond à la diffusivité du bore à l'équilibre et  $C_I^{eq}$  correspond à la concentration des auto-interstitiels à l'équilibre.

D'après la relation III.28, on constate bien l'équivalence entre la diffusivité effective du bore et la sursaturation en interstitiels. Pour connaître la diffusivité effective du bore dans une situation technologique donnée, il faut être capable d'évaluer la sursaturation du silicium au cours du temps. Dans le cas d'une implantation ionique, cette évolution est gérée par l'évolution des défauts étendus. Ces derniers sont des précipités d'interstitiels dont la croissance va gouverner l'état de la sursaturation à l'instant  $t$  et donc de la diffusion.

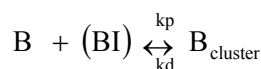
Dans l'expression précédente III.28, la sursaturation  $S_I$  est calculée à partir de l'expression publiée dans l'étude de Uematsu [100] :

$$S_I = \frac{C_I^*}{C_I^{eq}} = 6,42 \times 10^{-3} \exp(+1,32/kT)$$

où  $C_I^*$  est la concentration de pseudo équilibre des auto-interstitiels.

### III.2.1.2. Effet des défauts {311}

Il est important de noter que les défauts étendus {311} ont fait l'objet d'intensives recherches expérimentales et modélisation [34, 85]. Ces défauts sont des clusters de bore et d'auto-interstitiels. Pour prendre en compte la formation d'amas ou clusters mixtes de bore et d'auto-interstitiels et l'évolution de ces dernier au cours du temps, l'équation III.24 est couplée au modèle de diffusion. Nous considérons que les clusters générés au cours du recuit vont jouer un rôle dans le blocage des concentrations élevées de bore. La formation de clusters inactifs et immobiles, de différentes tailles, permet de justifier la désactivation du bore et la concentration critique pour laquelle la diffusion du bore est bloquée :



La diffusion se fait en deux temps :

- pendant le pseudo-équilibre thermique, le coefficient de piégeage  $k_p$  décroît avec le temps ( $k_p = -a.t + b$ ); phénomène dû à la maturation d'Ostwald ou "Ostwald Ripening" [35, 51, 85] (voir chapitre I). Les clusters maintiennent une concentration de pseudo-équilibre  $C_1^*$ .
- dans un second temps, les clusters ne peuvent plus maintenir  $C_1^*$  et  $k_p$  devient constant.

Les constantes de réaction pour la formation et la dissolution de ces clusters pour le cas de la diffusion du bore à fortes concentrations sont données par [85, 100] :

$$a = 2,55 \times 10^{-9} \exp(-1,71/kT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}^2)$$

$$b = 1,15 \times 10^{-11} \exp(-0,83/kT) \quad (\text{cm}^3/\text{s})$$

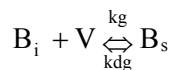
$$k_d = 7,54 \times 10^{13} \exp(-3,51/kT) \quad (\text{s}^{-1})$$

$C_1^*$  vaut  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , elle est connue par le rapport  $k_d/k_p$ .

### III.2.1.3. Effet de la précipitation du dopant

Lorsque la concentration d'un dopant est supérieure à sa solubilité limite  $C_{\text{sol}}$  à la température de recuit, les dopants en excès forment des précipités électriquement inactifs. En tenant compte de ce phénomène, on distingue alors quatre espèces de dopants : soit interstitiel substitutionnel, soit sous forme de cluster ou de précipité.

Il faut définir la solubilité limite  $C_{\text{sol}}$  [104] afin de prendre en compte les précipités. L'équation III.21 du modèle précédent permet d'intégrer l'effet de ces derniers.



Il y a donc deux paramètres inconnus :  $k_g$  et  $k_{dg}$ . Ils seront déterminés par la simulation (voir chapitre IV).

La vitesse de croissance des précipités ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est donnée par [100] :

$$\frac{\partial C_{\text{ppt}}}{\partial t} = k_{\text{ppt}} C_{\text{ppt}} (C_s - C_{\text{sol}}) \quad (\text{III.29})$$



Où la constante  $k_{\text{ppt}}$  obéit à une loi d'Arrhenius:  $k_{\text{ppt}} = 5,69 \times 10^{-21} \exp(-0,587/kT)$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

### III.2.2. Résolution numérique par les différences finies

Le système d'équations unidimensionnelles couplées III.21, III.22, III.23 et III.24 de diffusion sont des équations différentielles à dérivées partielles. La résolution numérique de ce système d'équations a été réalisée de la même façon que dans le paragraphe II.1.2 (discrétisation du domaine de résolution, prise en compte des conditions initiales et des conditions aux limites et puis résolution d'un système matriciel).

La forme approchée du système d'équations précédent, aux nœuds du domaine de résolution, est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{Cs_n^i - Cs_{n-1}^i}{\Delta t} = k_{\text{dg}} Ci_n^i - k_g Cs_n^i CI_n^i - k_{\text{ppt}} Cppt_n^i (Cs_n^i - C_{\text{sol}}) \\ \frac{Ci_n^i - Ci_{n-1}^i}{\Delta t} = D_n^i \frac{(Ci_{n-1}^i - 2Ci_n^i + Ci_{n+1}^i)}{\Delta x^2} + \frac{(Di_{n+1}^i - Di_n^i)}{\Delta x} \frac{(Ci_{n+1}^i - Ci_n^i)}{\Delta x} - \frac{Cs_n^i - Cs_{n-1}^i}{\Delta t} \\ \frac{CI_n^i - CI_{n-1}^i}{\Delta t} = D_{I_n}^i \frac{(CI_{n-1}^i - 2CI_n^i + CI_{n+1}^i)}{\Delta x^2} + \frac{(DI_{n+1}^i - DI_n^i)}{\Delta x} \frac{(CI_{n+1}^i - CI_n^i)}{\Delta x} + \frac{Cs_n^i - Cs_{n-1}^i}{\Delta t} - \frac{Ccl_n^i - Ccl_{n-1}^i}{\Delta t} \\ \frac{Ccl_n^i - Ccl_{n-1}^i}{\Delta t} = k_p Ccl_n^i CI_n^i - k_d Ccl_n^i \end{array} \right.$$

Les profils de concentration représentés par  $k$  points ( $k$  tranches de  $\Delta x$ ), après une durée de recuit  $n \cdot \Delta t$ , sont définis par la résolution simultanée des matrices issues des équations ci-dessus. Ces matrices sont données par :

$$\begin{pmatrix} Cs_n^1 \\ \vdots \\ Cs_n^i \\ \vdots \\ Cs_n^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} As_n^1 \cdot Cs_{n-1}^1 + Bs_n^1 \\ \vdots \\ As_n^i \cdot Cs_{n-1}^i + Bs_n^i \\ \vdots \\ As_n^k \cdot Cs_{n-1}^k + Bs_n^k \end{pmatrix} \quad \text{avec :} \quad \begin{aligned} As_n^i &= \frac{1}{1 + (k_g CI_n^i + k_{\text{ppt}} Cppt_n^i) \Delta t} \\ Bs_n^i &= \frac{k_{\text{dg}} Ci_n^i + k_{\text{ppt}} Cppt_n^i C_{\text{sol}}}{1 + (k_g CI_n^i + k_{\text{ppt}} Cppt_n^i) \Delta t} \end{aligned}$$

$$A \times \begin{pmatrix} Ci_n^1 \\ \vdots \\ Ci_n^i \\ \vdots \\ Ci_n^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Ci_{n-1}^1 - (Cs_n^1 - Cs_{n-1}^1) \\ \vdots \\ Ci_{n-1}^i - (Cs_n^i - Cs_{n-1}^i) \\ \vdots \\ Ci_{n-1}^k - (Cs_n^k - Cs_{n-1}^k) \end{pmatrix} \quad \text{avec :} \quad \begin{aligned} &A \text{ une matrice tri-diagonale de} \\ &k \times k \text{ éléments (voir éq. III.16).} \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} Ccl_n^1 \\ \vdots \\ Ccl_n^i \\ \vdots \\ Ccl_n^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Acl_n^1 \cdot Ccl_{n-1}^1 \\ \vdots \\ Acl_n^i \cdot Ccl_{n-1}^i \\ \vdots \\ Acl_n^k \cdot Ccl_{n-1}^k \end{pmatrix} \quad \text{avec :} \quad Acl_n^i = \frac{1}{1 + (k_d - k_p CI_n^i)\Delta t}$$

$$AI \times \begin{pmatrix} CI_n^1 \\ \vdots \\ CI_n^i \\ \vdots \\ CI_n^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} CI_{n-1}^1 + (Cs_n^1 - Cs_{n-1}^1) - (Ccl_n^1 - Ccl_{n-1}^1) \\ \vdots \\ CI_{n-1}^i + (Cs_n^i - Cs_{n-1}^i) - (Ccl_n^i - Ccl_{n-1}^i) \\ \vdots \\ CI_{n-1}^k + (Cs_n^k - Cs_{n-1}^k) - (Ccl_n^k - Ccl_{n-1}^k) \end{pmatrix} \quad \text{avec : AI une matrice tridiagonale de } k \times k \text{ éléments (voir éq. III.16).}$$

Notons que :  $Cppt_n^i = \frac{1}{1 - \Delta t k_{ppt} (Cs_n^i - C_{sol})} Cppt_{n-1}^i$

### III.2.3. Organigramme simplifié du programme de calcul numérique

Nous avons réalisé un programme de calcul permettant de simuler, l'évolution des profils de diffusion au cours du temps de recuit. Le schéma de la figure III.7 montre la forme simplifiée de l'organigramme.

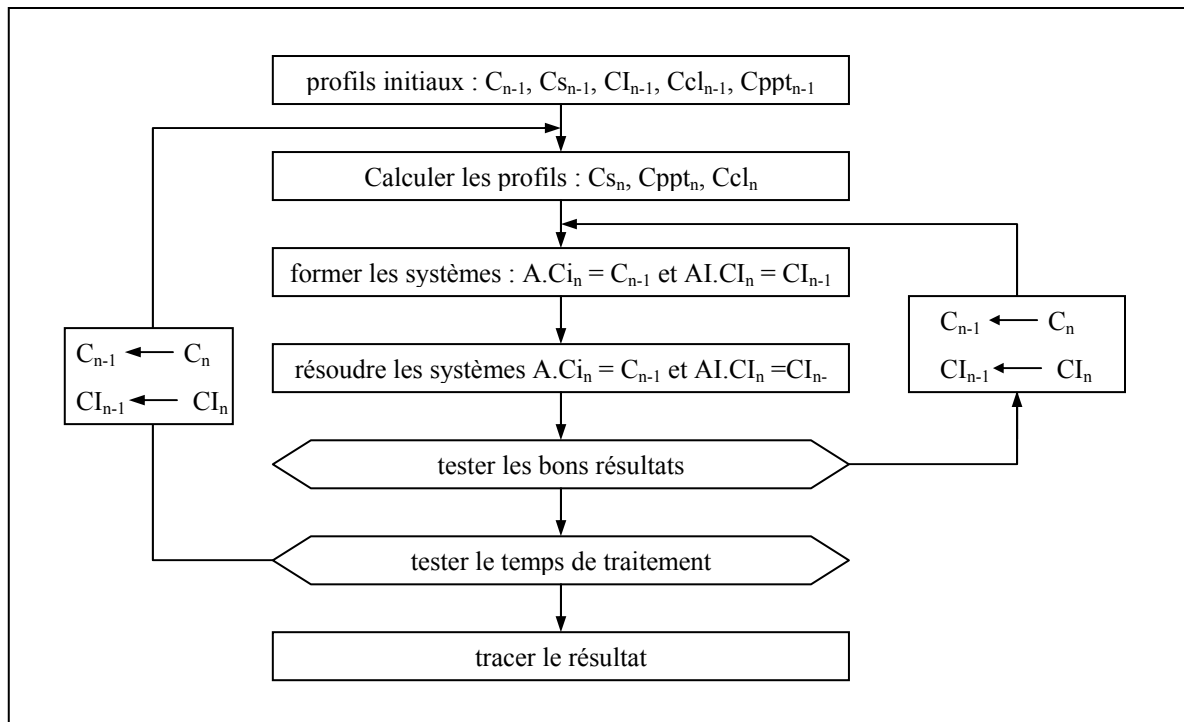


Figure III. 7. Schéma simplifié de la technique de résolution numérique.

Nous avons utilisé le même critère de convergence cité plus haut (voir paragraphe III.1.2.4) pour ce cas aussi.

### **III.3. MODELE DE DIFFUSION ASSISTEE PAR LA CRISTALLISATION DES FILMS (croissance des grains au cours du recuit)**

Le recuit thermique post-implantation a pour but de guérir l'échantillon de ses défauts, et de permettre aux ions implantés de prendre des positions où ils seront électriquement actifs et capables d'échanger des charges avec les atomes du réseau. Les régions implantées sont fortement influencées par la diffusion transitoire et accélérée du dopant (TED). Cette diffusion particulière est accélérée par les phénomènes liés aux effets des fortes concentrations ainsi que par la concentration des auto-interstitiels (migration des atomes de silicium) [111, 119]. La simulation précise du processus de diffusion du dopant, à partir d'une modélisation, devient indispensable pour la bonne compréhension des mécanismes physiques mis en jeu, et pour la détermination précise des paramètres de la diffusion.

Dans cette troisième partie, un modèle dit de "transfert grain/joint de grain", adapté à la structure granulaire du polysilicium et aux effets des très forts dopages, a été développé. Ce modèle tient compte du changement de la morphologie structurale des films de silicium élaborés par LPCVD qui se traduit par l'augmentation de la taille des grains durant le traitement thermique post-implantation. Il tient compte aussi de la formation de clusters dans les grains et les joints de grains. De plus, il combine l'effet du piégeage et de la ségrégation aux joints de grains avec les phénomènes complexes liés aux effets des forts dopages tels que le dépassement de la solubilité solide limite, les dommages dûs à l'implantation ionique et la formation de précipites inactifs. En conséquence, l'augmentation de la taille des grains, durant la cristallisation des films, joue un rôle primordial pour la détermination précise des profils de diffusion [120, 121].

#### **III.3.1. Equations différentielles du modèle**

Durant le recuit thermique post-implantation, la redistribution du bore est fortement influencée par la morphologie structurale du silicium déposé, qui dépend des conditions technologiques d'élaboration : gaz utilisé, pression, débit, température. Cette structure

change au cours du recuit thermique, par le changement de la taille des grains (recristallisation du silicium déposé), ce qui signifie que la diffusivité est également influencée. Et donc, la simulation des profils de diffusion est de plus en plus complexe. Dans ce travail, dans le but de comprendre plus précisément le rôle du joint de grains et celui de la cristallisation, nous proposons un modèle théorique basé sur le transfert grains/joint de grains et adapté à la structure granulaire du polysilicium. Ce modèle est constitué d'un système de deux équations différentielles partielles couplées. La première équation est associée à la diffusion du dopant dans les cristallites ou grains. La seconde équation est associée à la diffusion du dopant à travers les joints de grains. Le couplage entre les deux équations est assuré par un terme traduisant le transfert direct et le transfert inverse du dopant entre les grains et les joints de grains, en associant bien sûr, les effets liés aux très fortes concentrations et au piégeage ainsi qu'à la ségrégation aux joints de grains.

Récemment, des recherches intensives ont été menées par plusieurs chercheurs pour tenter de mieux comprendre l'effet du joint de grains et celui du changement de la morphologie structurale du polysilicium au cours du recuit, sur la TED du bore. Plusieurs modèles ont été déjà présentés pour l'étude et la simulation des mécanismes complexes de redistribution et d'activation du bore dans le silicium (monocristallin ou polycristallin) durant le traitement thermique post-implantation [63, 66, 100]. En se basant sur les avantages de chaque modèle, nous décrivons à présent un modèle plus détaillé, adapté à la structure granulaire du polysilicium et aux effets des très forts dopages au bore. Dans ce modèle, la diffusion est gouvernée par deux équations différentielles partielles, couplées par un terme traduisant le transfert du dopant entre les grains et les joints de grains. Ce terme est influencé par l'augmentation de la taille des grains et par le piégeage et la ségrégation du dopant aux joints de grains. Les effets liés aux fortes concentrations, ont été combinés avec les coefficients de diffusion dans les grains et les joints de grains. Pour une diffusion unidimensionnelle, ce modèle prend la forme suivante [121, 122] :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_g^{\text{eff}} \frac{\partial C_g}{\partial x} \right) - k_t^{\text{eff}} \left( C_g - \frac{C_{jg}}{k_{\text{seg}}} \right) \quad (\text{III.30})$$

$$\frac{\partial C_{jg}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{jg}^{\text{eff}} \frac{\partial C_{jg}}{\partial x} + \frac{D_{jg}^{\text{eff}}}{L_g} C_{jg} \frac{\partial L_g}{\partial x} \right) + k_t^{\text{eff}} \left( C_g - \frac{C_{jg}}{k_{\text{seg}}} \right) \quad (\text{III.31})$$

$C_{jg}$  est la concentration du dopant dans les joints de grains, et  $C_g$  la concentration du dopant dans les grains. La concentration totale du dopant dans un échantillon étudié est donc la somme des deux concentrations ( $C_{tot} = C_g + C_{jg}$ ).  $D_g^{eff}$  et  $D_{jg}^{eff}$  sont respectivement les coefficients effectifs de diffusion du dopant dans les grains et dans les joints de grains. Ces coefficients sont donnés par les expressions suivantes :

$$D_g^{eff} = D_i \frac{1 + \beta(p/n_i)}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{C_g}{\sqrt{C_g^2 + 4n_i^2}} \right) \left( 1 + m \left( \frac{C_g}{C_{sol}} \right)^{2m} \right)^{-1} \quad (III.32)$$

$$D_{jg}^{eff} = D_i F_a \frac{1 + \beta(p/n_i)}{1 + \beta} \left( 1 + \frac{C_{jg}}{\sqrt{C_{jg}^2 + 4n_i^2}} \right) \left( 1 - \exp\left(\frac{-E_b}{kT}\right) \right) \quad (III.33)$$

$D_i$  est la diffusivité intrinsèque dans le silicium monocristallin. Sa valeur varie exponentiellement avec la température  $T$  et l'énergie d'activation  $E_a$  (voir chapitre II). Le coefficient de diffusion effectif dans les grains  $D_g^{eff}$  est fortement lié aux effets des très forts dopages. Il dépend du facteur  $\beta = D_i^+/D_i^0$  [63, 64], de la concentration des trous  $p$  et de la concentration intrinsèque  $n_i$ . De plus,  $D_g^{eff}$  dépend de la concentration de la solubilité solide limite  $C_{sol}$  du dopant, et dépend également de la taille des clusters par un nombre maximal moyen  $m$  d'atomes piégés par cluster [66, 100].

En ce qui concerne le coefficient de diffusion effectif dans les joints de grains  $D_{jg}^{eff}$ , il est bien contrôlé par la ségrégation et le piégeage du dopant aux joints de grains [123]. Ces deux effets sont évidemment liés à la barrière d'énergie  $E_b$  aux joints de grains, elle même liée à la concentration d'impuretés, à la taille moyenne des grains et à la densité de pièges [107, 124].  $F_a = D_{poly}/D_{mono}$  est un facteur d'ajustement, puisque la diffusivité du dopant dans le polysilicium est différente de celle dans le silicium monocristallin.

Le couplage entre les équations III.30 et III.31 est assuré par le terme traduisant le transfert effectif des atomes du dopant entre les grains et les joints de grains. Ce phénomène est contrôlé par le taux effectif de transfert du dopant à partir des joints vers les grains et vice versa. Il est donné par la somme du taux provenant de la croissance des grains  $k_d$  et du taux de transfert provenant du mouvement des joints de grains  $k_r$  ( $k_t^{eff} = k_d + k_r$ ). L'expression approximative permettant de déterminer les valeurs approchées de  $k_t^{eff}$  au cours du recuit thermique est établie par [65, 125] :

$$k_t^{\text{eff}} = \frac{D_g^{\text{eff}}}{L_g} \left( \frac{4}{L_g} + \frac{1}{2\sqrt{D_g^{\text{eff}}t}} \right) + \frac{2\eta}{L_g} \frac{\partial L_g}{\partial t} \quad (\text{III.34})$$

Le taux de transfert du dopant entre les grains et les joints de grains dépend donc, essentiellement, du changement de la taille moyenne ( $L_g$ ) des grains pendant le recuit thermique.  $\eta$  est un facteur d'ajustement dépendant de la forme géométrique et de la distribution des grains. Dans cette étude, nous tenons compte du cas simplifié où les grains ont été considérés identiques et de taille moyenne  $L_g$ , et nous considérons alors  $\eta = 1$  [125]. Les grains sont considérés de forme carrée grossissant à partir d'une taille initiale  $L_{g0}$  ( $L_{g0}$  dépend des conditions technologiques d'élaboration). La croissance de la taille moyenne des grains au cours du recuit thermique est donnée par la relation suivante [65, 126] :

$$L_g(t) = \sqrt{L_{g0}^2 + 2\gamma t} \quad (\text{III.35})$$

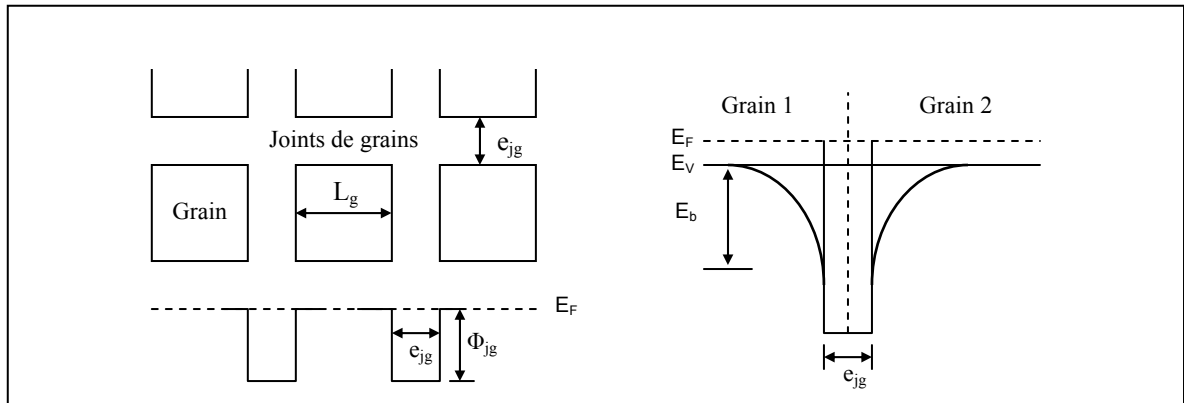
$L_{g0}$  est la taille moyenne initiale des grains (juste après le dépôt des films).  $\gamma$  est le paramètre de croissance des grains ( $\gamma = 4,6 \times 10^{-2} \exp(-1,36/kT)$  [126]). C'est un paramètre qui dépend de la mobilité de la barrière d'énergie aux joints de grains. Sa valeur varie aussi en fonction de la concentration du dopant et dépend du niveau de Fermi.  $L_g$  joue donc un rôle primordial pour la détermination précise des profils de concentration. En ce qui concerne la ségrégation du dopant, elle est exprimée par [110, 127] :

$$k_{\text{seg}} = 2 k_{\text{seg0}} \frac{e_{\text{Jg}}}{L_g} \quad (\text{III.36})$$

$k_{\text{seg0}}$  est le coefficient de ségrégation à l'équilibre thermique, et  $e_{\text{Jg}}$  est l'épaisseur moyenne des joints de grains.

### III.3.2. Effet du piégeage aux joints de grains

Le modèle de barrière de potentiel aux joints de grains [107, 110, 124, 129] repose sur le fait que le désordre dans les régions entre grains induit un nombre important de défauts de liaisons. Les joints de grains deviennent ainsi électriquement actifs, et créent une barrière de potentiel (voir figure III.8).



**Figure III.8.** Barrière de potentiel aux joints de grains du polysilicium [129].

Pour un film de silicium polycristallin dopé P avec une concentration d'impuretés  $C$  partiellement ionisées, où  $\alpha C$  est la fraction d'impuretés ionisées, une concentration d'impuretés critique  $C^*$  peut être définie. Deux cas peuvent alors se présenter :

- si  $\alpha C < C^*$ , les grains sont complètement désertés et les pièges totalement ou partiellement occupés, la barrière d'énergie  $E_b$  aux joints de grains a pour expression [107] :

$$E_b = q^2 L_g^2 \frac{\alpha C}{8 \varepsilon} \quad (\text{III.37})$$

- si  $\alpha C > C^*$ , les grains sont partiellement désertés et les pièges aux joints de grains complètement remplis.  $E_b$  est de la forme suivante :

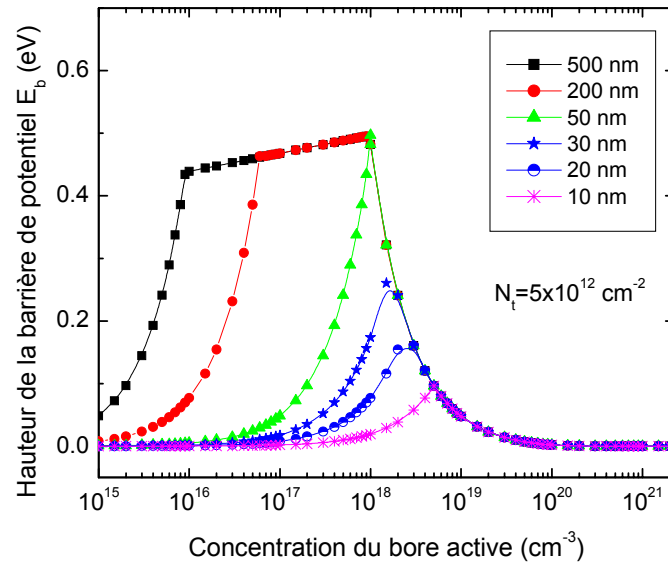
$$E_b \cong \frac{q^2 N_t^2}{8 \varepsilon \alpha C} \quad \text{si } E_F - E_t - E_b \gg kT \quad (\text{III.38})$$

$$E_b \cong \frac{E_g}{2} - E_t + kT \ln \left( q \frac{N_t}{N_C} \sqrt{\frac{\alpha C}{2 \varepsilon E_b}} \right) \quad \text{si } E_F - E_t - E_b \ll kT \quad (\text{III.39})$$

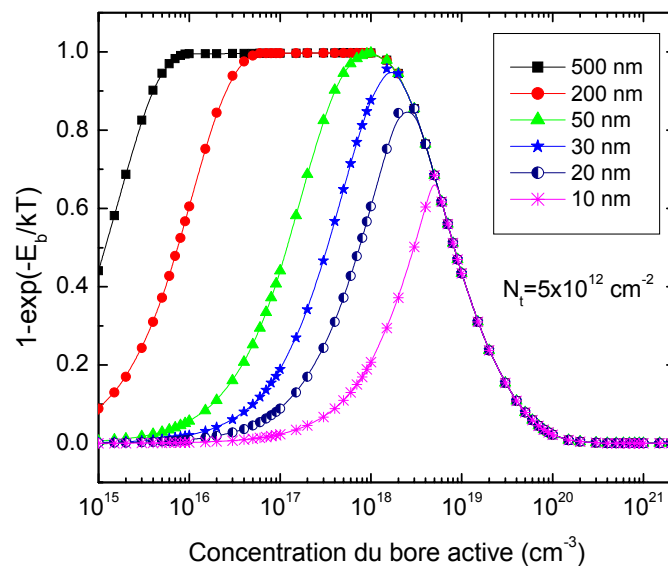
Le film polycristallin est considéré comme étant formé de grains de tailles identiques  $L_g$  (cm), de joints de grains d'épaisseur  $e_{jg}$  avec une densité de pièges  $N_t$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) localisées au niveau  $E_t$  dans la bande interdite.

La variation de la hauteur de la barrière de potentiel  $E_b$  avec la concentration de bore actif ( $\alpha C$ ) pour différentes valeurs de la taille des grains  $L_g$  est indiquée sur la figure III.9.

L'influence de l'augmentation de la barrière de potentiel aux joints de grains sur la redistribution du dopant est exprimée par le terme  $(1 - \exp(-E_b/kT))$ . Sa variation en fonction de la concentration du dopant est représentée sur la figure III.10.



**Figure III.9.** Variation de  $E_b$  en fonction de la concentration active du bore pour différentes tailles de grains.



**Figure III.10.** Variations du terme  $(1 - \exp(-E_b/kT))$  en fonction de la concentration active du bore pour différentes tailles de grains.



### III.3.3. Effet de la recristallisation des films au cours du recuit

Durant le recuit thermique post-implantation, le changement de la structure des films de silicium déposés par LPCVD par le processus de cristallisation va influencer sur la redistribution des atomes dopants. La cristallisation des films non dopés est différente de celle des films dopés et fortement dopés. Elle est fortement accélérée par les très forts dopages.

Le phénomène de cristallisation se décompose de façon schématique en deux étapes : la formation de germes stables ou cristallisation primaire, puis la croissance de cristallites à partir des germes ou cristallisation secondaire. Dans la phase de cristallisation primaire, les micro-cristallites formées (groupements d'atomes de quelques dizaines d'Å) sont quasiment identiques avec une densité élevée. Par contre, dans la phase de cristallisation secondaire, certains grains grossissent au détriment des autres et donc les grains deviennent non uniformes avec une densité moins élevée. En conséquence, la cristallisation d'un film de silicium amorphe se caractérise par deux paramètres : la vitesse de nucléation relative aux germes ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et la vitesse de croissance des cristallites (Å/s). La taille finale des grains est évidemment liée à ces deux paramètres.

En utilisant la relation III.35 précédente, nous pouvons déduire la variation de la taille moyenne des grains au cours du temps de recuit. La figure III.11 montre la variation de  $L_g$  en fonction de la durée du traitement thermique pour une concentration du dopant de  $2 \times 10^{20}$  atomes/ $\text{cm}^3$ , et la figure III.12 indique la variation de  $L_g$  en fonction de la concentration du dopant pour 1 minute de recuit.

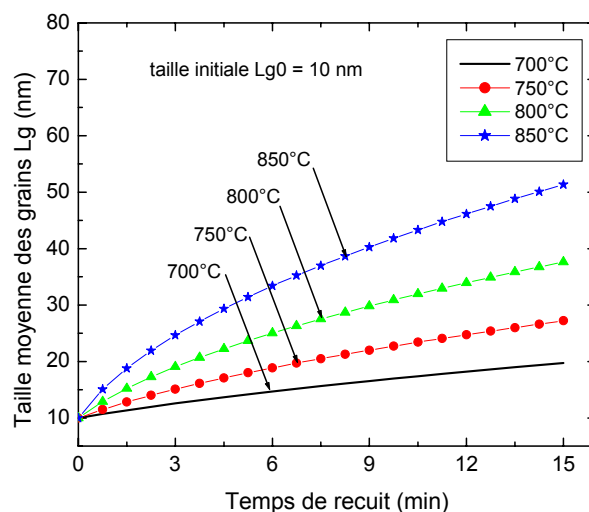
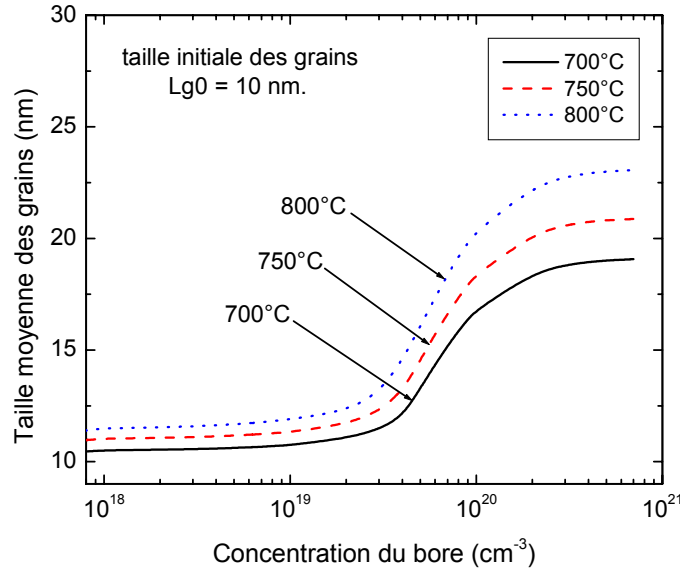


Figure III.11. Croissance de la taille moyenne des grains à  $C_B = 2 \times 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ .



**Figure III.12.** Variation de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration du dopant pour différentes températures de recuit.

### III.3.4. Résolution numérique du modèle

Le système d'équations unidimensionnelles III.30 et III.31 de ce troisième modèle, est représenté par des équations différentielles à dérivées partielles. La résolution numérique de ce système a été réalisée de la même manière qu'auparavant par la discrétisation du domaine de résolution et l'utilisation des conditions initiales et des conditions aux limites.

En utilisant la méthode des différences finies, nous obtenons le système issu des deux équations précédentes (III.30 et III.31) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{Cg_n^i - Cg_{n-1}^i}{\Delta t} = Dg_n^i \frac{(Cg_{n-1}^{i-1} - 2Cg_n^i + Cg_{n+1}^{i-1})}{\Delta x^2} + \frac{(Dg_{n+1}^{i-1} - Dg_n^i)}{\Delta x} \frac{(Cg_{n+1}^{i-1} - Cg_n^i)}{\Delta x} - k_t^{\text{eff}} \left( Cg_n^i - \frac{Cj_n^i}{k_{\text{seg}}} \right) \\ \frac{Cj_n^i - Cj_{n-1}^i}{\Delta t} = Dj_n^i \frac{(Cj_{n-1}^{i-1} - 2Cj_n^i + Cj_{n+1}^{i-1})}{\Delta x^2} + \frac{(Dj_{n+1}^{i-1} - Dj_n^i)}{\Delta x} \frac{(Cj_{n+1}^{i-1} - Cj_n^i)}{\Delta x} + k_t^{\text{eff}} \left( Cg_n^i - \frac{Cj_n^i}{k_{\text{seg}}} \right) + \\ \frac{Dj_{n+1}^{i-1} - Dj_n^i}{\Delta x} \frac{Lg_{n+1}^{i-1} - Lg_n^i}{\Delta x} \frac{C_{n+1}^{i-1}}{Lg_{n+1}^{i-1}} + \frac{Dj_n^i}{Lg_n^i} \frac{Lg_n^i - Lg_{n-1}^{i-1}}{\Delta x} \frac{Cj_n^i - Cj_{n-1}^{i-1}}{\Delta x} + \\ \frac{Dj_n^i}{Lg_n^i} Cj_n^i \frac{Lg_{n+1}^{i-1} - 2Lg_{n-1}^{i-1} + Lg_n^{i-1}}{\Delta x^2} - \frac{Dj_n^i}{(Lg_n^i)^2} Cj_n^i \frac{(Lg_n^i - Lg_{n-1}^{i-1})^2}{\Delta x^2} \end{array} \right.$$

Après réorganisation des termes, le système précédent aura la forme approchée suivante :

$$\begin{cases} (-Ag_n^i)Cg_n^{i-1} + (1 + At_n^i + Ag_n^{i+1} + Ag_n^i)Cg_n^i - (Ag_n^{i+1})Cg_n^{i+1} = Cg_{n-1}^i + \frac{At_n^i}{k_{seg}}Cj_n^i \\ (-Aj_n^i T1_n^i)Cj_n^{i-1} + (1 + \frac{At_n^i}{k_{seg}} + Aj_n^{i+1} + Aj_n^i T2_n^i)Cj_n^i - (Aj_n^{i+1} T3_n^i)Cj_n^{i+1} = Cj_{n-1}^i + At_n^i Cg_n^i \end{cases}$$

Avec :

$$A_n^i = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_n^i, \quad A_n^{i+1} = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_n^{i+1}, \quad At_n^i = \Delta t.(k_t^{eff})_n^i, \quad T1_n^i = 1 - \frac{Lg_n^i - Lg_n^{i-1}}{Lg_n^i}$$

$$T2_n^i = 1 - \frac{Lg_n^{i+1} - 2Lg_n^i + Lg_n^{i-1}}{Lg_n^i} + \left( \frac{Lg_n^i - Lg_n^{i-1}}{Lg_n^i} \right)^2 \quad \text{et} \quad T3_n^i = 1 + \frac{Lg_n^{i+1} - Lg_n^i}{Lg_n^i}$$

Les profils de concentration du dopant dans les grains ( $Cg$ ) et dans les joints de grains ( $Cj$ ) représentés par  $k$  points (subdivision en  $k$  tranches de  $\Delta x$ ), après une durée de recuit  $n.\Delta t$ , sont définis par la résolution simultanée des matrices données par :

$$Ag \times \begin{pmatrix} Cg_n^1 \\ \vdots \\ Cg_n^i \\ \vdots \\ Cg_n^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Cg_{n-1}^1 + (At_n^1/k_{seg}).Cj_n^1 \\ \vdots \\ Cg_{n-1}^i + (At_n^i/k_{seg}).Cj_n^i \\ \vdots \\ Cg_{n-1}^k + (At_n^k/k_{seg}).Cj_n^k \end{pmatrix} \quad \text{avec :} \quad Ag : \text{ une matrice tri-diagonale de } k \times k \text{ éléments pour les grains.}$$

$$Aj \times \begin{pmatrix} Cj_n^1 \\ \vdots \\ Cj_n^i \\ \vdots \\ Cj_n^k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Cj_{n-1}^1 + (At_n^1/k_{seg}).Cj_n^1 \\ \vdots \\ Cj_{n-1}^i + (At_n^i/k_{seg}).Cj_n^i \\ \vdots \\ Cj_{n-1}^k + (At_n^k/k_{seg}).Cj_n^k \end{pmatrix} \quad \text{avec :} \quad Aj : \text{ une matrice tri-diagonale de } k \times k \text{ éléments pour les joints.}$$

### III.3.5. Organigramme simplifié du programme de calcul numérique

Le schéma de la figure III.13 représente l'organigramme simplifié de notre programme de calcul permettant l'estimation instantanée de l'évolution unidimensionnelle des profils de diffusion  $Cg$  et  $Cj$  pour des conditions déterminées de recuit thermique.

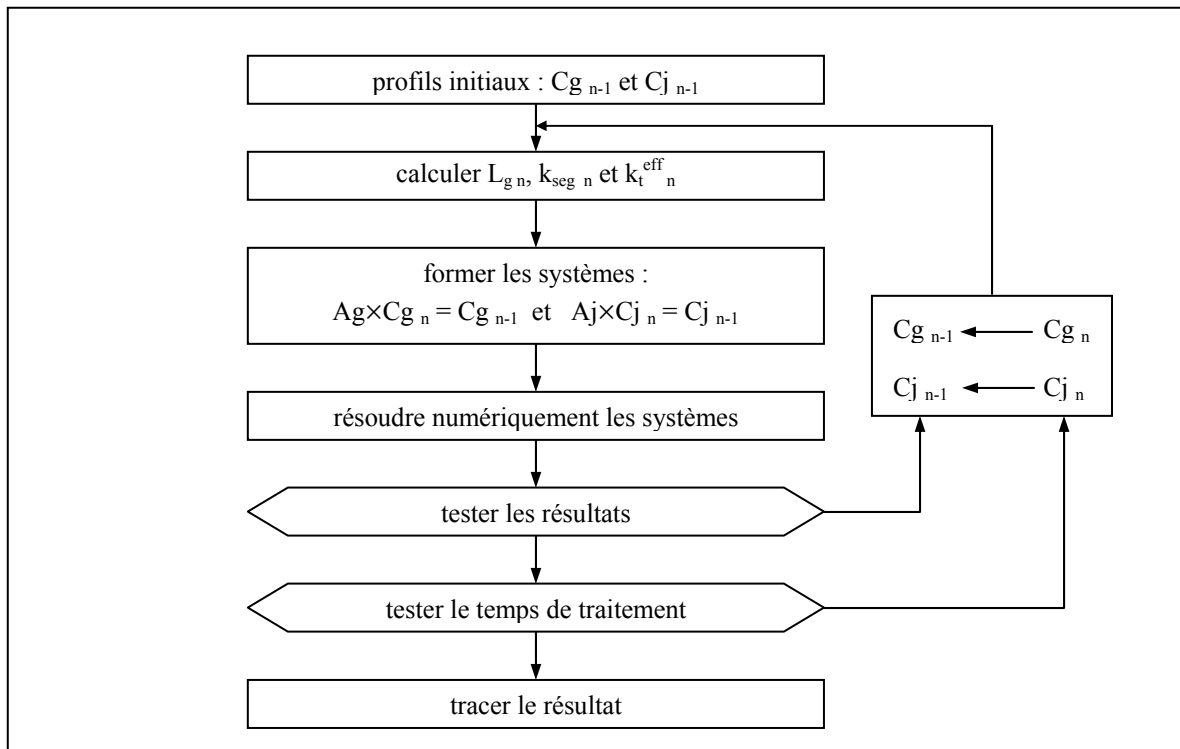


Figure III. 13. Schéma simplifié du programme de résolution numérique.

## CONCLUSION

Au cours de ce troisième chapitre, nous avons exposé l'ensemble des équations constituant les trois modèles développés pour l'étude de la diffusion du bore dans les films Si-LPCVD fortement dopés. Le premier modèle tient compte du mécanisme lacunaire de diffusion en lui associant des paramètres correctifs liés aux effets des fortes concentrations tels que la formation des clusters par le piégeage et la ségrégation du dopant et le dépassement de la solubilité solide limite. Ce modèle, constitué d'une seule équation différentielle, permet de bien simuler le rehaussement transitoire et l'épaulement des profils de diffusion aux très fortes concentrations. Cependant, cette équation bien adaptée aux très forts dopages ne tient pas compte de l'influence de la diffusion des atomes de silicium, ni des changements structuraux des films, sur la diffusion accélérée et transitoire du dopant. Le deuxième modèle, constitué de quatre équations différentielles couplées, tient compte des trois mécanismes possibles de redistribution (lacunaire, interstitiel, substitutinnel) et de quelques paramètres adaptatifs liés aux effets des fortes concentrations et des changements survenus dans les défauts complexes de la structure durant le recuit

thermique. Ce modèle permet de bien reproduire les profils expérimentaux de diffusion mais il ne tient pas compte de l'influence de la recristallisation des films Si-LPCVD durant le recuit thermique sur la cinétique de diffusion. Le troisième modèle, constitué uniquement de deux équations différentielles, tient compte du changement de la morphologie structurale des films Si-LPCVD par la croissance des grains durant le traitement thermique. Il combine l'effet du piégeage aux joints de grains et celui de la recristallisation des films avec les différents phénomènes complexes liés aux très fortes concentrations.

Ainsi, nous avons présenté la résolution numérique unidimensionnelle des trois modèles par la méthode des différences finies. Chaque modèle a été remplacé par sa forme analytique approchée conduisant à une résolution simultanée de systèmes d'équations linéaires, rétablis sous forme de matrices tridiagonales, par la méthode choisie de Gauss.

---

## Chapitre IV

---

# SIMULATION, RESULTATS ET DISCUSSIONS

## INTRODUCTION

Au cours de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux résultats de l'application des trois modèles présentés dans le chapitre III précédent, afin d'étudier la diffusivité du bore dans les films Si-LPCVD. Ceci a été réalisé en utilisant plusieurs types de profils SIMS expérimentaux obtenus à différentes conditions d'implantation et de traitement thermique post-implantation (voir chapitre I, paragraphe I.9). Nous présentons ainsi la discussion et l'évaluation des résultats de chaque modèle indépendamment.

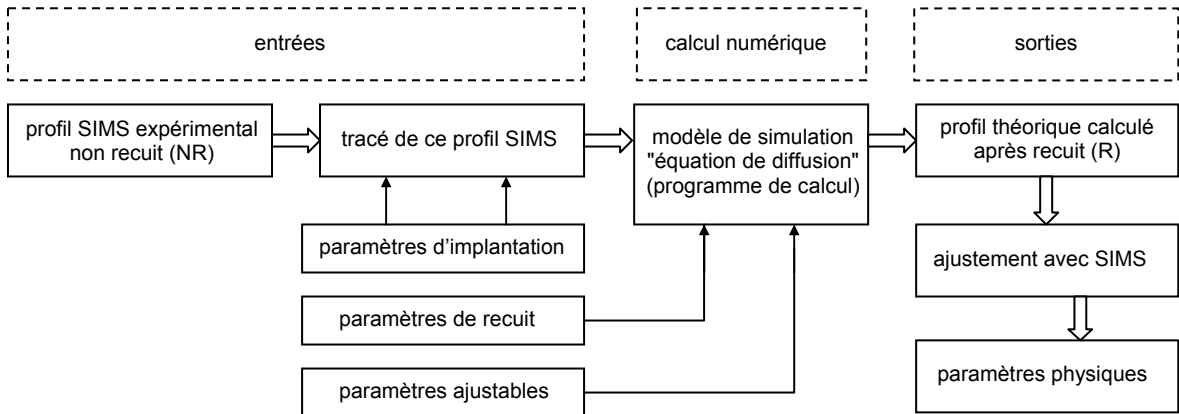
Dans un premier temps, nous allons rappeler la méthode utilisée pour approximer analytiquement les distributions non symétriques des profils initiaux de dopage juste après implantation ionique, à savoir les profils avant recuit thermique. Par la suite, nous présentons les résultats obtenus à travers l'utilisation de chacun des trois modèles présentés, au moyen de l'ajustement des profils simulés et des profils SIMS. En effet, l'ajustement des profils calculés et SIMS est réalisé en faisant agir les paramètres correctifs dans chaque modèle. Ceci nous a amené à extraire plusieurs paramètres porteurs d'informations sur les phénomènes influant la cinétique de diffusion et l'activation du dopant au cours des recuits thermiques.

### IV.1. MODELE CLASSIQUE ADAPTE AUX TRES FORTS DOPAGES

Comme nous l'avons déjà présenté dans le chapitre précédent, le premier modèle présenté tient compte du mécanisme lacunaire en lui associant des paramètres liés aux effets des forts niveaux de dopage tels que la formation des clusters et le dépassement de la solubilité solide limite. L'équation aux dérivées partielles de ce modèle a des solutions analytiques  $C(x,t)$  seulement par la connaissance d'une condition initiale de départ (profil initial) et de deux conditions aux limites traduisant la réalité expérimentale de l'échantillon (voir paragraphe III.1.2). Il est donc nécessaire de définir les profils initiaux de départ avec une bonne précision afin d'assurer, après simulation, une interprétation correcte des résultats.

La résolution numérique de ce modèle nous permettra donc de calculer l'évolution instantanée des profils de dopage pour chaque condition de recuit donnée. Le schéma simplifié de la figure IV.1 montre les étapes de la procédure de simulation. Les paramètres d'entrée sont : (i) les paramètres liés à l'implantation ionique permettant la reconstitution

du profil SIMS initial non recuit comme la dose et le parcours projeté, (ii) les paramètres de recuit comme la température et la durée, et (iii) les paramètres physiques ajustables tels que le taux d'activation et la taille moyenne des clusters. Les paramètres de sortie sont : le profil de diffusion après recuit et les valeurs des paramètres ajustables permettant la superposition du profil simulé et d'un profil SIMS.



**Figure IV.1.** Schéma simplifié des étapes nécessaires pour la simulation.

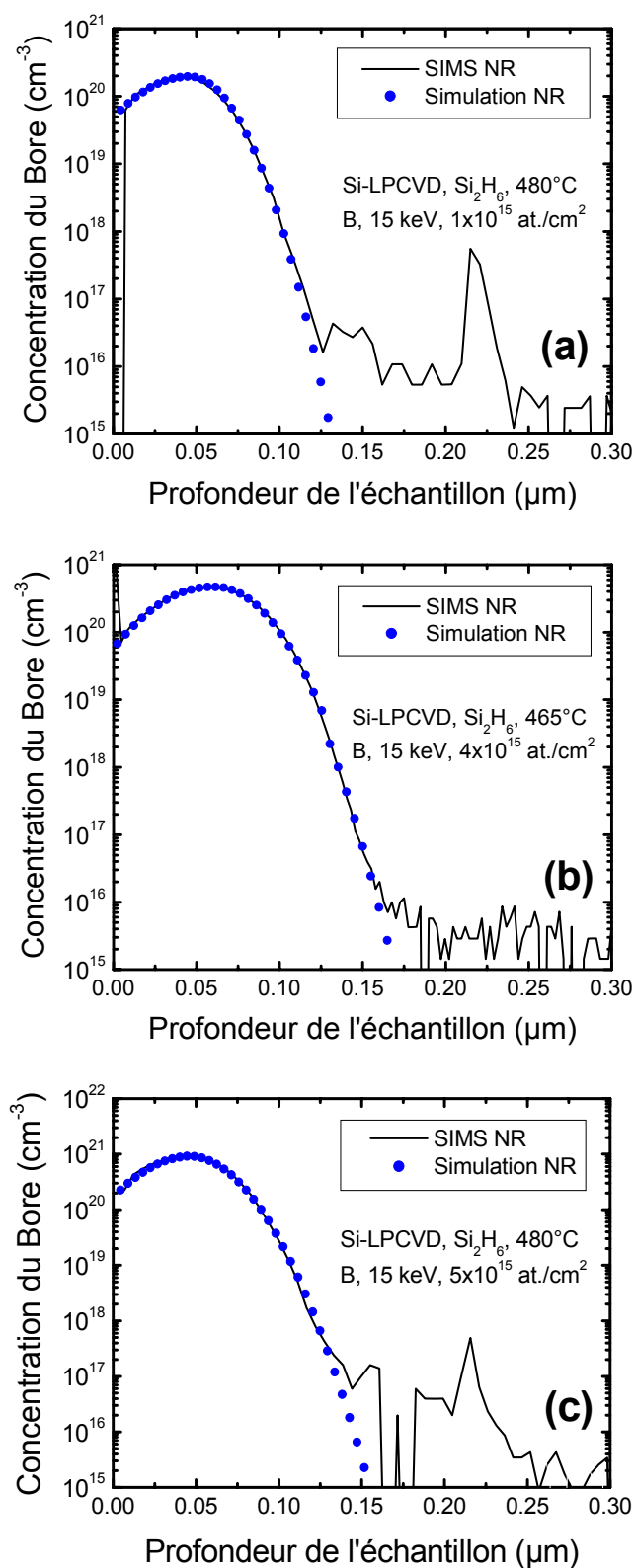
#### IV.1.1. Profils théoriques initiaux

Les profils SIMS expérimentaux avant recuit thermique, présentés dans le chapitre II, sont des gaussiennes légèrement asymétriques à cause des fortes doses d'implantation, de la morphologie structurale des films Si-LPCVD et de la petite taille de l'ion dopant (bore). La reconstitution et l'approximation de ces profils expérimentaux par l'expression analytique simple de Gauss (donnée par la relation ci-dessous) définie uniquement par les trois moments : la dose d'implantation ionique  $Q_d$ , le parcours projeté  $R_p$  et l'écart type  $\Delta R_p$ , devient donc impossible dans ces conditions.

$$C(x) = \frac{Q_d}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right)$$

Afin de surmonter ce problème, l'estimation de ces profils a été faite avec deux moitiés de gaussiennes se rejoignant en un point  $R_M$ , défini comme étant le parcours projeté. Pour des distances projetées  $x_p < R_M$ , la courbe possède un écart-type  $\Delta R_{p1}$ , et pour  $x_p > R_M$ , un second écart-type  $\Delta R_{p2}$  est utilisé. Nous faisons donc le prolongement d'une demi-courbe gaussienne par une autre demi-courbe gaussienne. En choisissant les bons paramètres  $R_M$ ,  $\Delta R_{p1}$  et  $\Delta R_{p2}$  selon l'énergie et la dose d'implantation, les profils SIMS peuvent ajustés de façon correcte.





**Figure IV.2.** Superposition des profils simulés et SIMS expérimentaux avant recuit thermique.

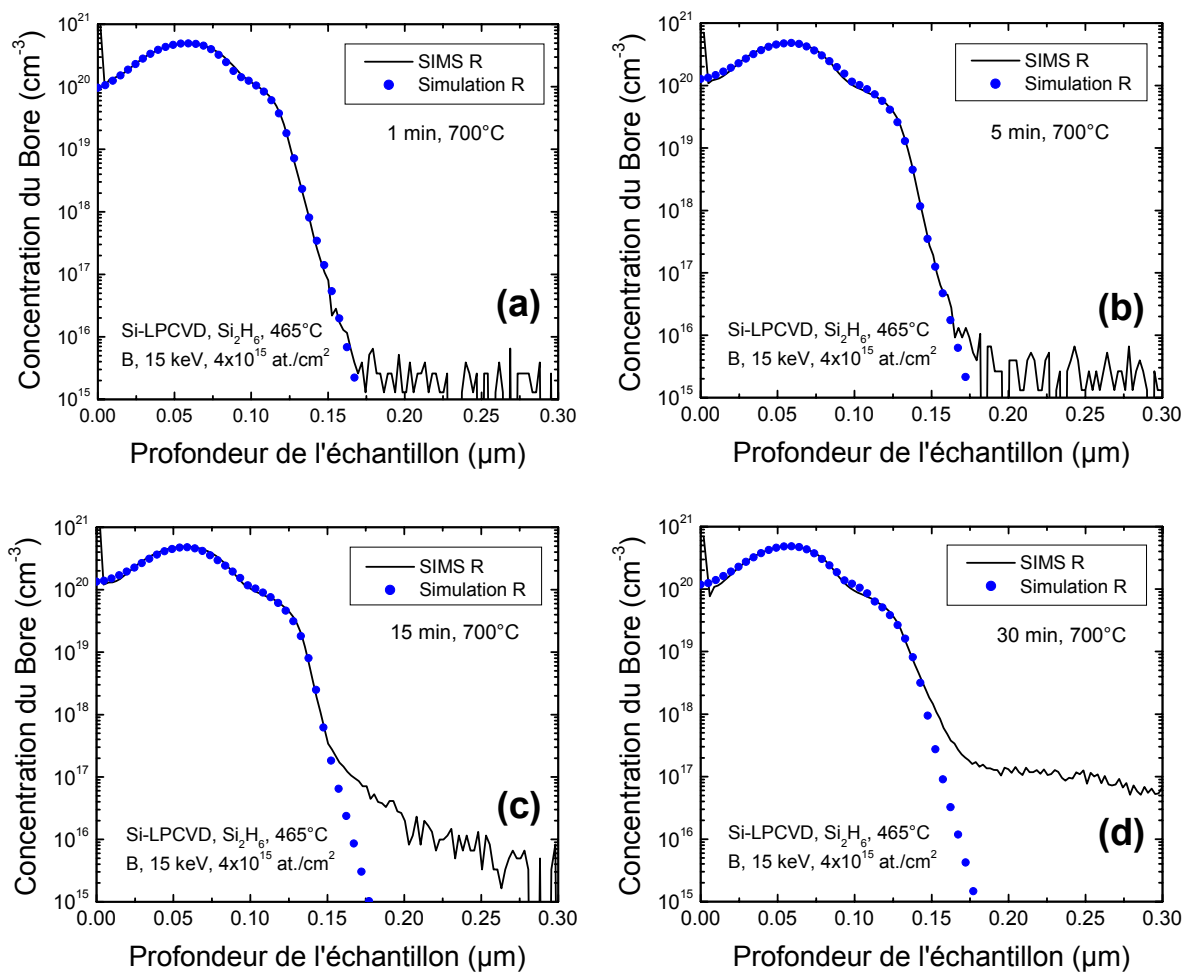
Les figures IV.2a, IV.2b et IV.2c montrent l'ajustement très satisfaisant obtenu par cette méthode entre les profils théoriques simulés et expérimentaux SIMS avant recuit (NR), pour les doses d'implantation de  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>,  $4 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>,  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, respectivement

#### **IV.1.2. Effet des fortes concentrations sur la diffusivité et l'activation du bore durant le recuit à faible budget thermique (700°C)**

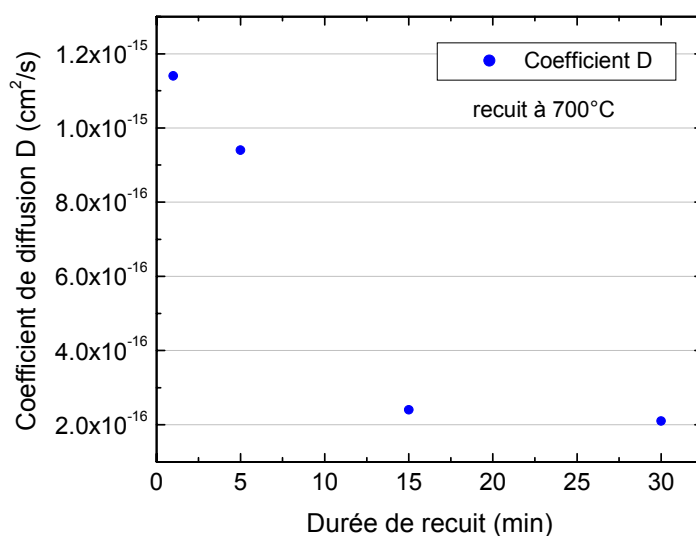
Les valeurs du coefficient de diffusion, du degré d'activation du dopant et de la taille moyenne des clusters ont été calculées au moyen de l'ajustement des profils calculés avec les profils SIMS. Cet ajustement est réalisé en faisant agir quatre paramètres physiques correctifs :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $D_0$  et le nombre moyen d'atomes par cluster  $m$  (voir éq. III.8).

Les figures IV.3a, IV.3b, IV.3c et IV.3d montrent le tracé des courbes théoriques simulées via ce modèle et leur ajustement avec les profils SIMS expérimentaux après recuit (R) pour différentes durées de recuit de 1, 5, 15 et 30 minutes, à faible température (700°C). On obtient des superpositions satisfaisantes pour tous les profils simulés et expérimentaux. En particulier, chaque profil simulé suit bien l'épaule qui apparaît sur le profil SIMS, pour des profondeurs comprises entre 0,1 et 0,15  $\mu\text{m}$  environ.

Le premier paramètre issu de cet ajustement, le coefficient de diffusion  $D$ , nous a amené à étudier l'influence des fortes concentrations sur la diffusivité du bore durant le traitement thermique post-implantation. Les valeurs moyennes effectives de ce coefficient ont été calculées pour chaque durée de recuit. Ses variations en fonction du temps sont indiquées sur la figure IV.4, où l'on remarque une diminution rapide dans les premières durées de recuit, puis  $D$  reste quasiment stable à partir de 15 minutes de recuit. Ceci peut indiquer que le dopant diffuse de façon accélérée ou rapide dans les premiers instants de recuit, puis, petit à petit, sa diffusivité tend à prendre une valeur constante après une certaine durée. Par rapport au coefficient de diffusion intrinsèque  $D_i$ , il y a un phénomène de diffusion accélérée lié aux fortes concentrations en dopant, qui conduit à l'augmentation transitoire de ce coefficient. Comme nous l'avons mentionné au chapitre II, § II.1.1 (figure II.2) ce phénomène explique l'épaule des profils de diffusion et l'importante influence de la concentration en dopant sur l'allure des profils de dopage après recuit thermique.



**Figure IV.3.** Superposition des profils simulés et SIMS expérimentaux après recuits thermiques post-implantation de 1, 5, 15 et 30 minutes à  $700^\circ\text{C}$ .

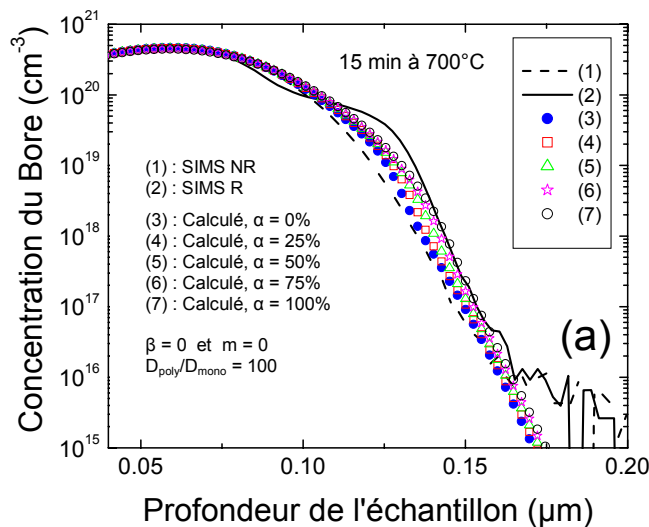


**Figure IV.4.** Variation du coefficient de diffusion en fonction de la durée de recuit thermique à  $T=700^\circ\text{C}$ .

En général, nous constatons que les valeurs obtenues des coefficients de diffusion sont relativement faibles par rapport à celles issues de conditions similaires de recuit (durée et température) mais avec des concentrations moins élevées [130, 131]. La diminution du coefficient de diffusion effectif aux plus fortes concentrations de dopant ( $C > C_{sol}$ ) est associée à l'existence d'une fraction non négligeable d'atomes électriquement inactifs et immobiles due au dépassement de la solubilité solide limite  $C_{sol}$ .

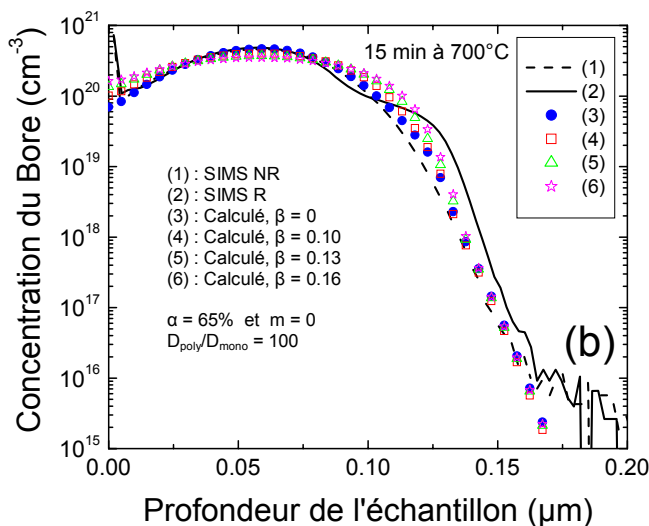
Le deuxième paramètre physique déduit de cet ajustement est le degré d'activation électrique du bore  $\alpha$  correspondant à ces différentes conditions de recuit. Il est de l'ordre de 53 à 65%, ce qui indique que le traitement thermique permet d'activer le dopant. En réalité,  $\alpha$  est un paramètre d'accélération de la diffusivité lié au champ électrique induit par le gradient de concentration des atomes ionisés. L'influence de ce paramètre correctif sur le coefficient de diffusion, et donc sur la forme des profils de dopage, n'est remarquable qu'au voisinage de  $n_i$ , aux environs de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $700^\circ\text{C}$ , comme montré sur la figure IV.5a ci-dessous. En ce qui concerne la région des plus fortes concentrations, où il y a dépassement de la solubilité solide limite  $C_{sol}$  (au delà de  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $700^\circ\text{C}$ ), l'effet du paramètre  $\alpha$  est limité par l'influence du facteur correctif S mettant en évidence l'influence du dépassement de  $C_{sol}$  sur la diffusivité et l'activation du dopant [111] (voir § III.1.1).

Concernant le paramètre correctif  $\beta$ , porteur d'informations sur la contribution des différents états de charge des lacunes sur l'accélération de la diffusivité du bore, la valeur obtenue est de l'ordre 0,13; ce qui indique que la diffusion du bore dans ce cas dépend faiblement de ce paramètre. Ce résultat affirme que le processus complexe de la diffusion transitoire dans ce type de films Si-LPCVD fortement dopés ne dépend pas seulement de la contribution des lacunes. Par conséquent, il est en bon accord avec les résultats de Giroult *et al.* [130]. L'influence de ce paramètre,  $\beta$ , sur le coefficient de diffusion et donc sur la forme des profils de dopage est remarquable dans la région des concentrations supérieures à  $n_i$ , comme montré sur figure IV.5b. Comme mentionné auparavant, dans la région où il y a dépassement de  $C_{sol}$ , le facteur correctif S joue un rôle primordial pour contrôler la diminution du coefficient de diffusion effectif aux plus fortes concentrations en dopant (voir figure IV.5c). En effet, le facteur S est lié au taux de cluster  $m$  et à la solubilité limite  $C_{sol}$  (relation III.5).



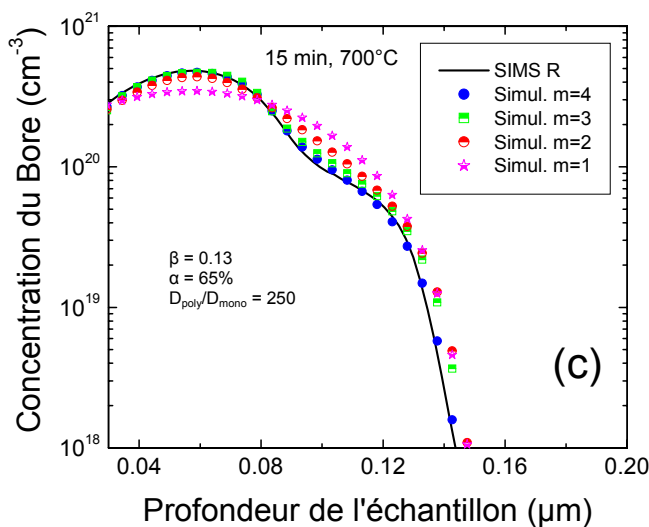
L'influence du paramètre correctif  $\alpha$  sur la forme des profils de dopage est remarquable au voisinage de  $n_i$  (aux environs de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $700^\circ\text{C}$ ).

$$1 \leq 1 + \frac{\alpha C}{\sqrt{(\alpha C)^2 + 4n_i^2}} \leq 2$$



L'influence du paramètre correctif  $\beta$  sur la forme des profils de dopage est remarquable dans la région des concentrations supérieures à  $n_i$  (aux environs de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $700^\circ\text{C}$ ).

$$\frac{1 + \beta (p/n_i)}{1 + \beta} \cong 1 \text{ pour } p \leq n_i$$



L'influence du paramètre correctif  $m$  sur la forme des profils de dopage est remarquable au voisinage de  $C_{sol}$  (aux environs de  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $700^\circ\text{C}$ ).

$$\frac{1}{1 + 2m^2 \left( \frac{C}{C_{sol}} \right)^{2m-1}} \ll 1$$

pour  $C > C_{sol}$ .

**Figure IV.5.** Influence des paramètres correctifs  $\alpha$  (fig. a),  $\beta$  (fig. b) et  $m$  (fig. c) sur la forme des profils de diffusion aux plus fortes concentrations en dopant.

En ce qui concerne le paramètre ajustable  $m$ , qui représente le nombre maximal de sites occupés par cluster, et afin d'avoir une idée sur taille maximale des clusters, on constate que la valeur  $m = 4$  permet d'avoir les meilleurs ajustements. Cette valeur est supérieure à celle utilisée par Uematsu pour le silicium monocristallin fortement dopé [85, 100]. Ceci est justifié par la forte ségrégation et le piégeage important du dopant dans les défauts structuraux des grains et des joints de grains [86, 103]. La figure IV.5c montre la superposition de quelques profils théoriques obtenus en utilisant différentes valeurs de  $m$  avec le profil SIMS, pour un recuit de 15 minutes à 700°C, à titre d'exemple. Cette figure illustre l'influence de la taille des clusters sur la diffusivité effective du dopant aux plus fortes concentrations et donc sur l'épaule des profils de dopage. Elle met en évidence la valeur optimale  $m = 4$ .

Enfin, pour terminer l'ajustement des profils théoriques avec les profils SIMS, nous avons de plus modifié encore le facteur pré-exponentiel  $D_0$  en le multipliant par le terme  $F_a = D_{\text{poly}}/D_{\text{mono}} = \exp(\Delta E_a/kT)$ , appelé facteur d'accélération de la diffusion dans les films de polysilicium.  $\Delta E_a$  (en eV) représente la réduction de la barrière de potentiel appelée énergie d'activation de la diffusion (c'est la différence entre les énergies d'activation  $E_{a_{\text{mono}}} = 3,46$  eV [92] et  $E_{a_{\text{poly}}}$ ). Cette réduction est due à la sursaturation en atomes libres et à la formation des petits clusters durant la recristallisation pendant le recuit post-implantation. La valeur maximale de ce facteur d'accélération dépend essentiellement des conditions de dépôt des films (structure initiale des films), des conditions d'implantation, et des conditions de recuit. Ceci nous permettra de tenir compte de l'influence non négligeable de la structure initiale des films Si-LPCVD et du changement de cette structure au cours du recuit thermique, sur l'accélération de la diffusion du dopant (voir § I.5.2, concernant l'influence de l'évolution des défauts). Pour les recuits de 1 à 30 min, à la température de 700°C, la reconstitution des profils SIMS expérimentaux nous a conduit à utiliser des valeurs de  $F_a$  décroissantes (de 1200 à 160) avec la durée de recuit (voir la figure IV.6 suivante). Ces valeurs indiquent que l'accélération de la diffusion du bore dans ces films fortement dopés est très importante dans les premiers instants de recuit. Par conséquent, le changement de  $F_a$  durant ces recuits thermiques confirme que cette accélération est un phénomène transitoire. La durée de ce régime transitoire dépend sûrement de la sursaturation en atomes libres de silicium et de bore, de la cinétique de recristallisation ou de l'évolution de la structure des films Si-LPCVD et de l'évolution des

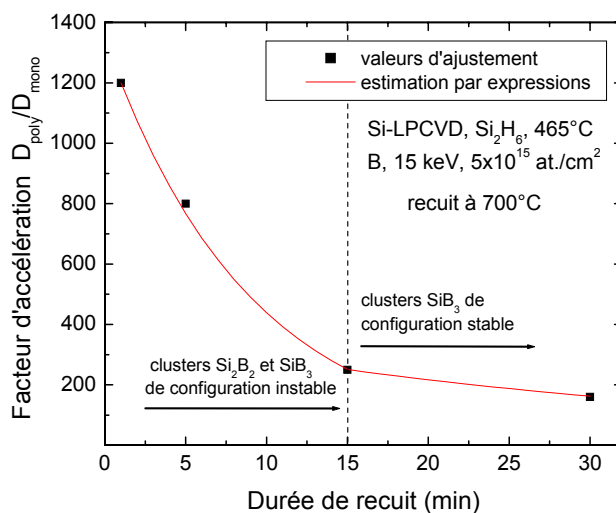
clusters. La figure IV.6 montre la variation du facteur d'accélération  $F_a = D_{\text{poly}}/D_{\text{mono}}$  en fonction de la durée du recuit thermique à  $T=700^\circ\text{C}$ , à partir d'une valeur maximale proche de 1200. Cette variation a été estimée afin d'évaluer la variation de l'énergie d'activation de la diffusion  $E_a$  (diminution de la barrière de potentiel) qui entraîne l'accélération transitoire durant les recuits. Nous avons obtenu les valeurs suivantes, en utilisant  $E_{a_{\text{mono}}}=3,46$  eV.

| Traitement thermique  | 1 min, 700°C | 5 min, 700°C | 15 min, 700°C | 30 min, 700°C |
|---|--------------|--------------|---------------|---------------|
| $E_{a_{\text{poly}}}$ (eV)                                    | 2,866        | 2,900        | 2,997         | 3,035         |
| $\Delta E_a = E_{a_{\text{mono}}} - E_{a_{\text{poly}}}$ (eV) | 0,594        | 0,560        | 0,463         | 0,425         |

D'après le tableau ci-dessus, et en comparant les valeurs calculées de  $E_{a_{\text{poly}}}$  avec les résultats de Lenosky *et al.* [88], nous constatons que la diminution de la barrière de potentiel (appelée énergie de migration) de la valeur 3,46 eV pour le silicium monocristallin jusqu'à 2,866 eV (recuit 1 min) et 3,035 eV (recuit 30 min), révèle la formation de petits clusters de taille  $m = 4$  de type  $B_2I_2$  et  $B_3I$  ( $B_2Si_2$  et  $B_3Si$ ) de différents états de charges (voir § II.3.2, tableau II.1, p. 57). D'après ces valeurs d'énergie, nous déduisons que la configuration des clusters formés  $B_2I_2$  et  $B_3I$  est instable durant les recuits inférieurs à 15 minutes. Au delà de cette durée, la configuration des clusters commence à être stable car la formation des clusters  $B_3I$  au dépend des clusters  $B_2I_2$  est favorisée : c'est le début du processus dit "d'Ostwald ripening" (voir § I.5.2.3). Ce résultat confirme ce qui a été trouvé précédemment concernant la taille des clusters  $m = 4$  pour les recuits de 1 à 30 min à  $700^\circ\text{C}$ .

De plus, l'ajustement du paramètre  $F_a$  permettra de simuler l'apparition des plateaux aux plus fortes concentrations de dopant et aux températures plus élevées ( $850^\circ\text{C}$ ), correspondant aux accélérations très importantes de la diffusion.

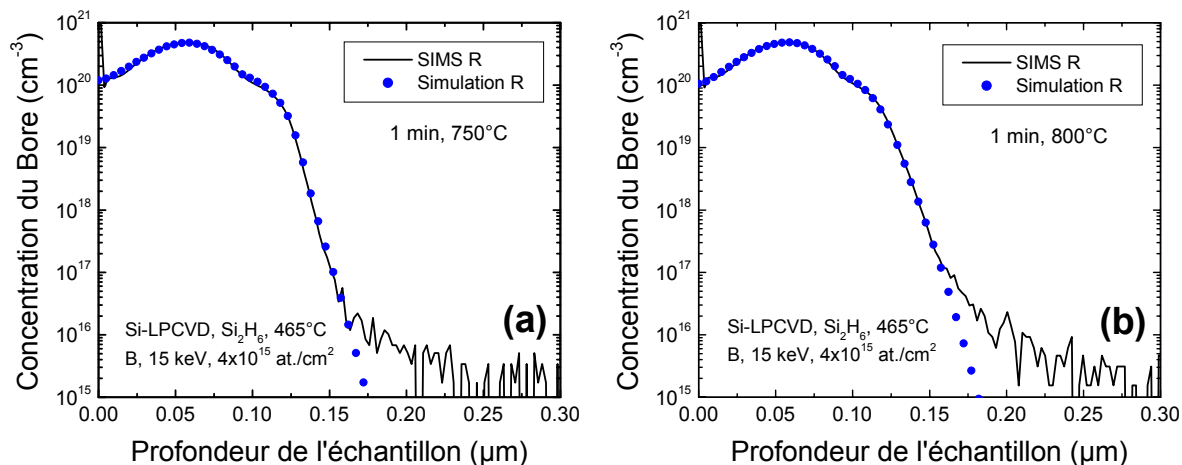
Dans notre modélisation, la valeur de  $F_a$  est modulée par le facteur  $S$ , afin de tenir compte de l'effet du dépassement de  $C_{\text{sol}}$  et donc de l'immobilité des atomes aux très fortes concentrations (qui se traduit par une réduction du coefficient  $D$  aux plus fortes concentrations).



**Figure IV.6.** Variation du facteur d'accélération  $F_a = D_{\text{poly}}/D_{\text{mono}}$  durant le recuit à 700°C.

### IV.1.3. Effet des fortes concentrations sur la diffusivité et l'activation du bore pour les recuits thermiques à 750, 800 et 850°C

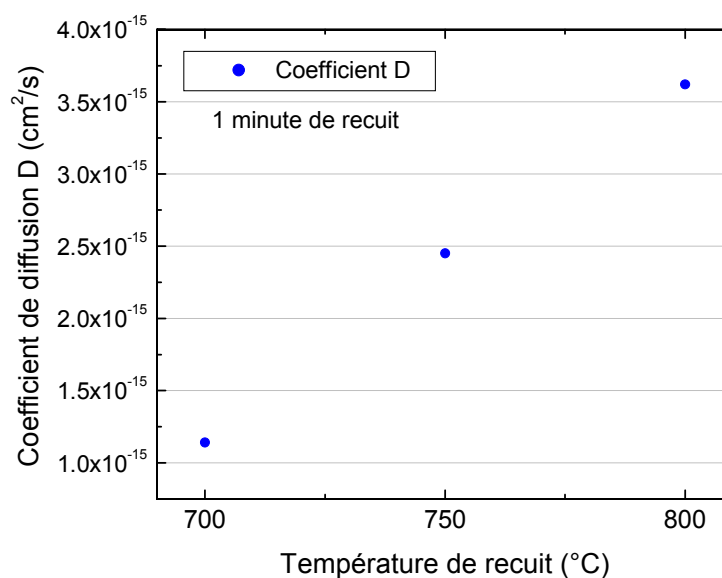
Les figures IV.7a et IV.7b ci-dessous montrent l'ajustement des profils simulés et expérimentaux pour deux autres conditions de recuit, de courte durée (1 minute) à 750 et 800°C. Nous constatons que ce modèle mène à une bonne reconstitution des profils SIMS.



**Figure IV.7.** Superposition des profils simulés et SIMS expérimentaux après recuits thermiques de 1 minute à 750°C (fig. a) et 800°C (fig. b).



La figure IV.8 indique la variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la température de recuit. Nous remarquons sur cette figure une légère augmentation du coefficient de diffusion de  $1,14 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $700^\circ\text{C}$  à  $3,62 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $800^\circ\text{C}$ , ce qui confirme bien que la diffusivité du dopant est activée thermiquement. Le degré d'activation électrique  $\alpha$  est de l'ordre de 65% et le facteur  $\beta$  est de l'ordre de 0,13. Le nombre maximal d'atomes par cluster  $m$  qui permet l'ajustement de l'épaulement des profils pour ces deux conditions de recuit prend la valeur  $m = 4$ . Signalons que le nombre d'atomes par clusters est toujours égal à quatre, ce qui n'empêche pas que le type d'atomes soit différent et que la cinétique qui engendre ces clusters soit également différente pour chaque processus.

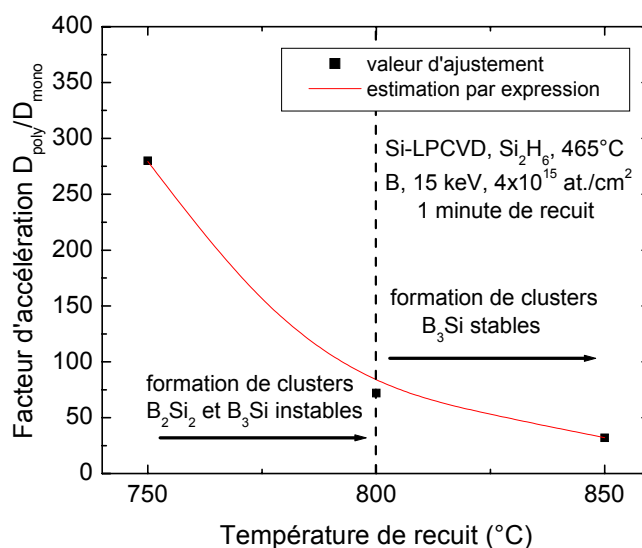


**Figure IV.8.** Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température de recuit post-implantation pour la durée de 1 minute.

En ce qui concerne les valeurs maximales du facteur d'accélération  $F_a$ , et pour réaliser un bon ajustement, nous avons pris 280 pour  $750^\circ\text{C}$  et 70 pour  $800^\circ\text{C}$  (voir figure IV.9). Cette diminution importante de  $F_a = D_{\text{poly}}/D_{\text{mono}}$  avec l'augmentation de la température de recuit est due à l'augmentation de la valeur de  $D_i$  aux températures élevées et pourrait signifier un réarrangement rapide de la structure cristalline des films durant ces recuits. Par rapport à  $E_{a_{\text{mono}}} = 3,46 \text{ eV}$ , pour le silicium monocristallin, la réduction de l'énergie d'activation conduisant à ces valeurs de  $F_a$  est indiquée dans le tableau suivant :

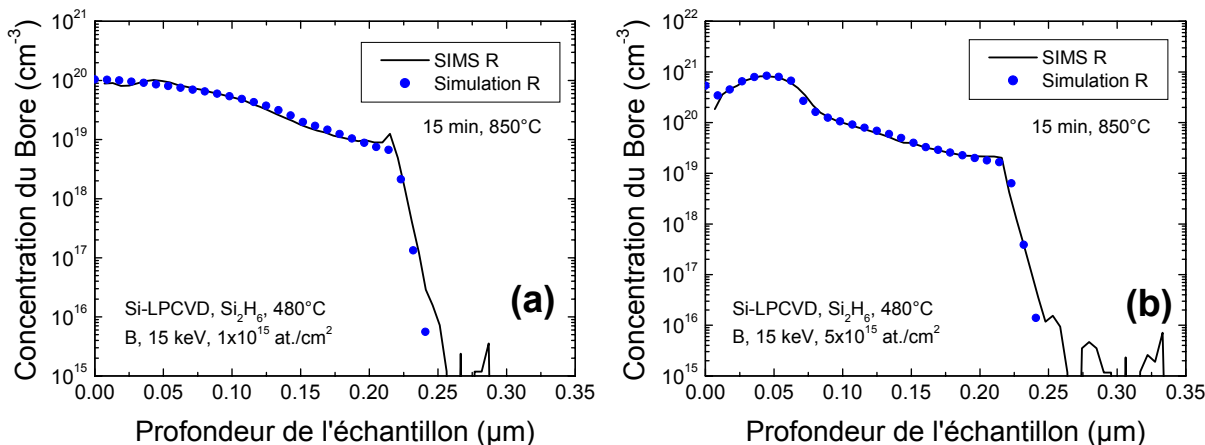
| Traitement thermique                            | 750°C, 1 min | 800°C, 1 min |
|---|--------------|--------------|
| $E_{a_{poly}}$ (eV)                             | 2,964        | 3,062        |
| $\Delta E_a = E_{a_{mono}} - E_{a_{poly}}$ (eV) | 0,496        | 0,392        |

Les valeurs mentionnées dans le tableau ci-dessus montrent que pour le recuit réalisé à 750°C, 1 min,  $E_{a_{poly}}$  est de 2,964 eV. Cette valeur conduit à la formation de petits clusters  $B_3I$  ( $B_3Si$ ) stables, comme indiqué sur le tableau II.1, page 53 [88]. Signalons que la formation de ce type de clusters a nécessité un recuit de 15 min à 700°C (voir tableau p. 112 du paragraphe précédent). Toujours dans le tableau ci-dessus, nous constatons que la valeur de  $E_{a_{poly}} = 3,062$  eV, qui conduit à la formation des clusters  $B_3I$ , à 800°C, 1 min, est proche de celle obtenue pour le recuit de 700°C, 30 min (tableau du paragraphe précédent). Ces constatations nous laissent supposer que les traitements thermiques, correspondant à des énergies d'activation assez proches, ont des effets similaires sur l'état de la structure cristalline des films. C'est-à-dire que l'effet du recuit (750°C, 1 min) est quasi-identique à celui du recuit (700°C, 15 min). De même pour le recuit (800°C, 1 min) dont l'effet serait le même que celui du recuit (700°C, 30 min).



**Figure IV.9.** Variation du rapport  $F_a = D_{poly}/D_{mono}$  pour différentes températures de recuit.

Les figures IV.10a et IV.10b montrent aussi la bonne superposition des profils simulés et SIMS pour d'autres conditions d'implantation et de recuit ( $1 \times 10^{15}$  et  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, 15 minutes à 850°C).



**Figure IV.10.** Superposition des profils simulés et SIMS expérimentaux après recuits thermiques de 15 minute à 850°C, avec des doses d'implantation de  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> (fig. a) et  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> (fig. b).

Pour les films Si-LPCVD implantés à la dose de  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, la valeur moyenne du coefficient de diffusion après recuit est de l'ordre de  $2,19 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s et le degré d'activation est de 77%. Par conséquent, pour le même type de films implantés à la dose de  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, la valeur moyenne du coefficient de diffusion est de  $9,84 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s et le degré d'activation est de 71% pour les mêmes conditions de recuit. Les valeurs des facteurs  $\beta$  et  $m$  ne changent pas ( $\beta = 0,13$  et  $m = 4$ ). Pour le facteur d'accélération  $F_a$ , les valeurs considérées pour la simulation sont : 32 pour les films implantés avec  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> et 28 pour les films implantés avec  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Les énergies d'activation correspondant à ces valeurs sont :

| Traitement thermique                            | 850°C, $1 \times 10^{15}$ at./cm <sup>2</sup> | 850°C, $5 \times 10^{15}$ at./cm <sup>2</sup> |
|---|---|---|
| $E_{a_{poly}}$ (eV)                             | 3,125   | 3,138   |
| $\Delta E_a = E_{a_{mono}} - E_{a_{poly}}$ (eV) | 0,335   | 0,322   |

Ces valeurs de barrière de potentiel autorisent la formation des petits clusters de type B<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>), dont la configuration est stable (voir tableau II.1, p. 57), ce qui indique que la croissance transitoire de la taille des clusters est rapidement figée, ou immobilisée, aux

températures élevées (750°C), contrairement à ce que nous avons constaté pour  $T=700^\circ\text{C}$  où la formation de clusters instables était favorisée.

#### **IV.1.4. Evaluation des résultats du modèle**

L'ajustement des profils SIMS expérimentaux et théoriques à l'aide de ce premier modèle a permis la déduction des coefficients de diffusion, du degré d'activation électrique et du nombre maximal de sites occupés par cluster pour différentes conditions de recuit post-implantation. Ce modèle tient compte du mécanisme lacunaire en lui associant des phénomènes liés aux effets des plus fortes concentrations en dopant tels que la formation de clusters de différentes tailles pour cause de piégeage, ségrégation et dépassement de la solubilité solide limite. Dans ce cas, la diffusivité et l'activation électrique seront dépendants de la concentration du dopant, de la taille des clusters et de la solubilité solide limite. Ce modèle a permis de bien reproduire les profils SIMS expérimentaux, plus particulièrement, le rehaussement et l'épaulement transitoire des profils qui apparaît au voisinage de la solubilité solide limite  $C_{\text{sol}}$ . Notons que ce modèle reste également applicable dans le cas des faibles et moyennes concentrations.

Au cours de cette première partie de modélisation, nous avons pu introduire quatre paramètres correctifs liés aux effets des plus fortes concentrations en dopant : (1) effet du champ électrique induit, (2) effet de la contribution des différents états de charges lacunaires, (3) effet de la formation des clusters et du dépassement de  $C_{\text{sol}}$ , et enfin, (4) l'effet du changement de la morphologie structurale des films Si-LPCVD par le processus de recristallisation. Les résultats et les informations obtenus par ce modèle sont acceptables. Cependant, la compréhension et la définition précise des contributions des cinétiques de tous ces phénomènes complexes durant le processus de redistribution du dopant nécessitent d'autres méthodes et approches de modélisation. D'ailleurs, beaucoup d'autres questions peuvent être posées à présent : Comment évolue la taille des clusters (défauts) au cours du recuit ? Comment influe la cinétique de recristallisation et l'auto-diffusion (mouvement des atomes de Si) sur la redistribution du dopant ? Quelle est la limite d'accélération du dopant pour chaque condition de recuit ? Quelle est la durée de la phase transitoire ? etc... Afin de répondre à ces questions, nous allons aborder dans le paragraphe IV.2 l'application de la deuxième approche de modélisation, dans le but de compléter et préciser le premier modèle.

## IV.2. MODELE DE DIFFUSION ASSISTEE PAR LES INTERSTITIELS

Comme nous l'avons déjà exposé dans le chapitre III précédent, ce deuxième modèle consiste en une version développée du modèle utilisé précédemment, où la redistribution a été considérée seulement par le mécanisme lacunaire et la diffusion a été décrite par une seule équation différentielle. Plusieurs paramètres porteurs d'informations sur les phénomènes complexes qui influent sur la diffusivité du dopant, tels que la croissance et la dissolution des clusters, ont été ajoutés. Ce modèle plus détaillé est formé d'un système de quatre équations différentielles aux dérivés partielles couplées. Il tient compte des trois mécanismes possibles de redistribution : lacunaire, substitutionnel et interstitiel, en ajoutant plusieurs termes correctifs liés aux effets des fortes concentrations et au changement de ces effets au cours du recuit. Le schéma simplifié de la figure IV.11 montre les étapes successives de la simulation à l'aide de ce modèle. Les symboles des différentes concentrations  $C_s$ ,  $C_{ppt}$ ,  $C_{cl+i}$  sont explicités dans le chapitre III, § III.2.1.

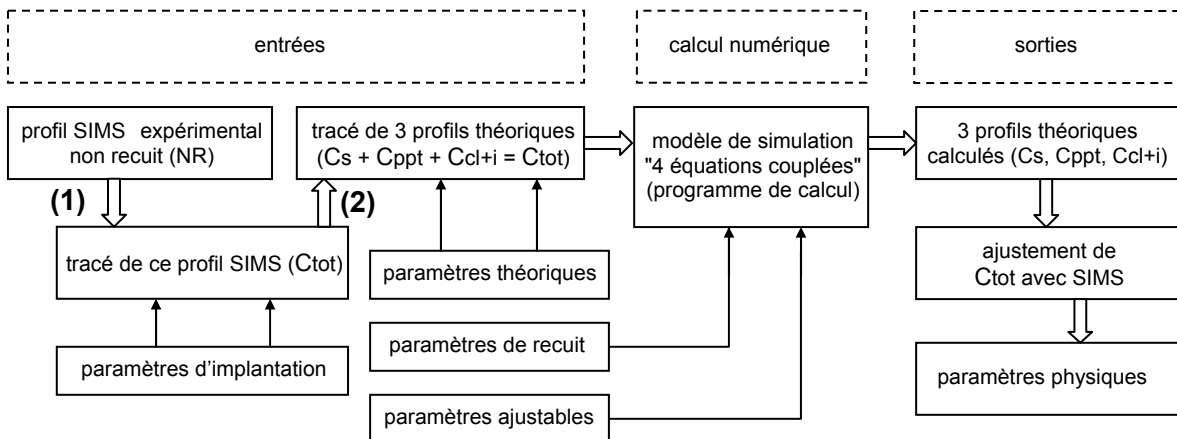


Figure IV.11. Schéma simplifié des étapes nécessaires pour la simulation.

### IV.2.1. Calcul des profils initiaux de bore

Puisque nous considérons le cas des plus fortes concentrations de bore, les atomes de ce dernier peuvent alors précipiter. Donc, pour calculer les profils de dopage initiaux (avant recuit) il est indispensable de considérer la fraction d'atomes de bore précipités ou immobiles et la fraction d'atomes non précipités ou de bore capable de diffuser, notée  $C_e$ .

Afin de pouvoir appliquer le modèle de diffusion assistée par les auto-interstitiels, présenté précédemment dans le § III.2, il est nécessaire de déterminer trois profils initiaux

des espèces de bore (B) :  $C_{Bppt}$ ,  $C_{Bcl+Bi}$  et  $C_{Bs}$ . Ces trois profils ont été calculés à partir du profil initial de la concentration totale du bore  $C_{Btot}$  (étape (1) de l'organigramme de la figure IV.11), déterminé lui même par ajustement avec le profil SIMS expérimental (voir paragraphe IV.1.1). En conséquence, le profil  $C_{Bcl+Bi}$  est le résultat de la concentration de deux espèces de dopant  $C_{Bcl}+C_{Bi}$ , où  $C_{Bi}=A_0C_{Bs}$  ( $A_0$  est une constante). Les calculs ont été basés sur les expressions ci-dessous, données dans la littérature [79, 85, 100], ce qui conduit à l'étape (2) de notre organigramme :

$$C_{Bppt} = C_{Btot} - C_e \quad (IV.1)$$

$$C_{Bcl+Bi} = A Q_d C_{Bs} \frac{p}{n_i} = \left( (A_0 C_{Btot} + 1) - \sqrt{4A_0 C_{Btot} + 1} \right) / 2A_0 \quad (IV.2)$$

$$C_{Bs} = C_{Btot} - C_{Bcl+Bi} - C_{Bppt} \quad (IV.3)$$

avec :  $C_e = 2,5 \times C_{sol}$  pour :  $C_{Btot} \geq C_{sol}$

$C_e = C_{Btot}$  pour :  $C_{Btot} < C_{sol}$

$C_{Btot}$  : la concentration totale du bore dans le film étudié.

$C_{Bppt}$  : la concentration du bore sous forme de précipités.

$C_{Bs}$  : la concentration du bore en sites substitutionnels.

$C_{Bi}$  : la concentration du bore en sites interstitiels.

$C_{Bcl}$  : la concentration du bore sous forme de clusters.

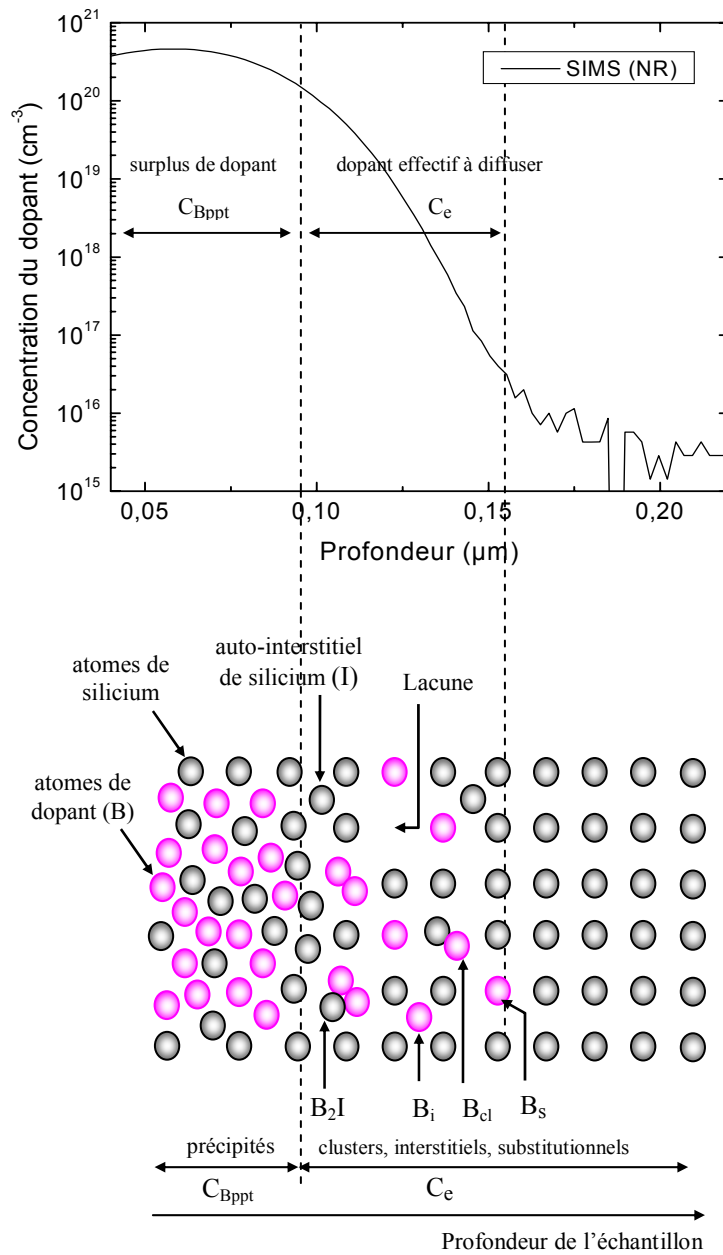
$C_{sol}$  : la concentration de la solubilité solide limite.

$Q_d$  : la dose d'implantation ionique.

$A$  : une constante qui dépend seulement de la température ( $A = 1,29 \times 10^{-11} \exp(-0,774/KT)$  [100]).

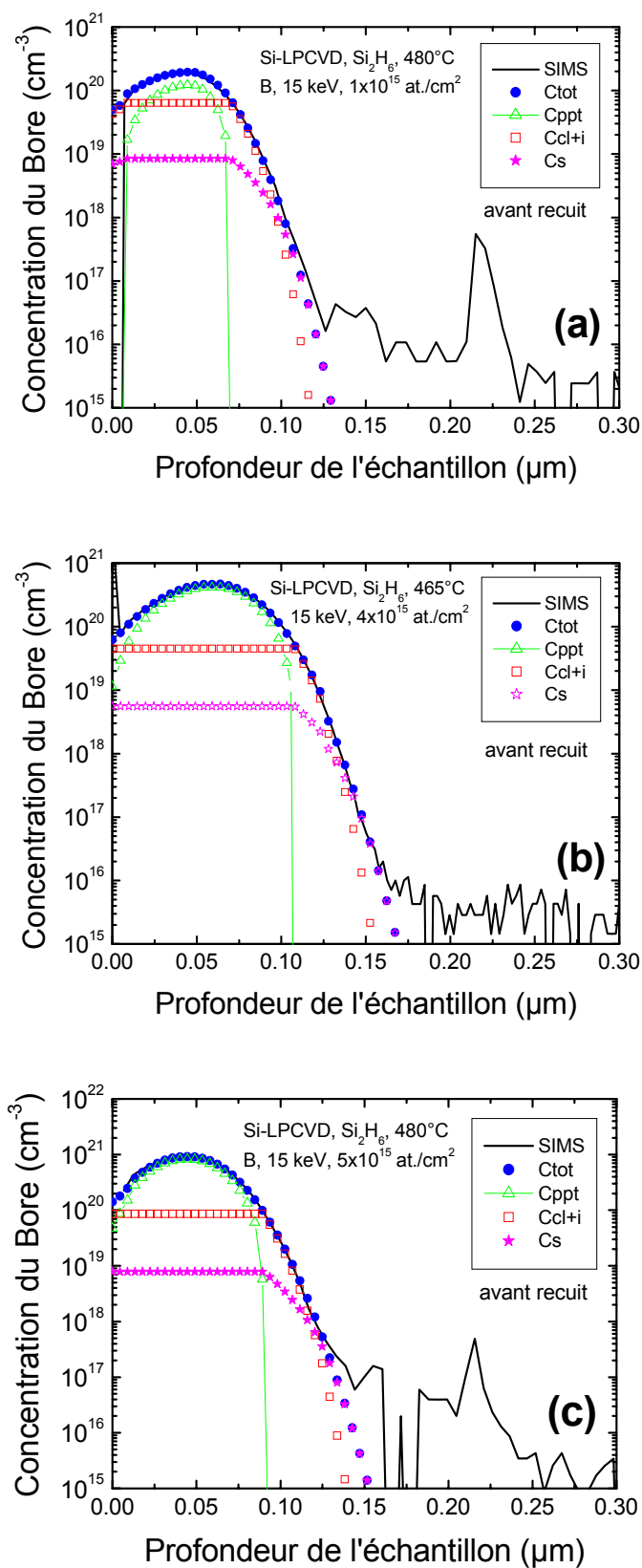
$A_0$  : une constante ( $A_0 = A Q_d / n_i$ ).

En réalité, lorsque la concentration du dopant est supérieure à  $C_{sol}$ , le dopant en excès (en surplus) forme des précipités,  $C_{Bppt}$ , inactifs et immobiles (amas formés d'un grand nombre d'atomes). Si la concentration du dopant est inférieure à  $C_{sol}$ , le dopant en diffusion peut aussi former des petits clusters  $C_{Bcl}$  (petits amas formés de quelques atomes). Nous pouvons donc avoir quatre espèces de dopant :  $C_{Bppt}$ ,  $C_{Bi}$ ,  $C_{Bs}$ ,  $C_{Bcl}$ , comme le montre la figure IV.12.



**Figure IV.12.** Schéma de principe représentant les différentes espèces de dopant, apparaissant en profondeur de l'échantillon, le long du profil SIMS.

Les figures IV.13a, IV.13b et IV.13c montrent les tracés des différents profils théoriques calculés à partir des expressions (IV.1), (IV.2) et (IV.3) précédentes. Ces profils servent de conditions initiales pour la simulation numérique, comme indiqué sur l'organigramme précédent.

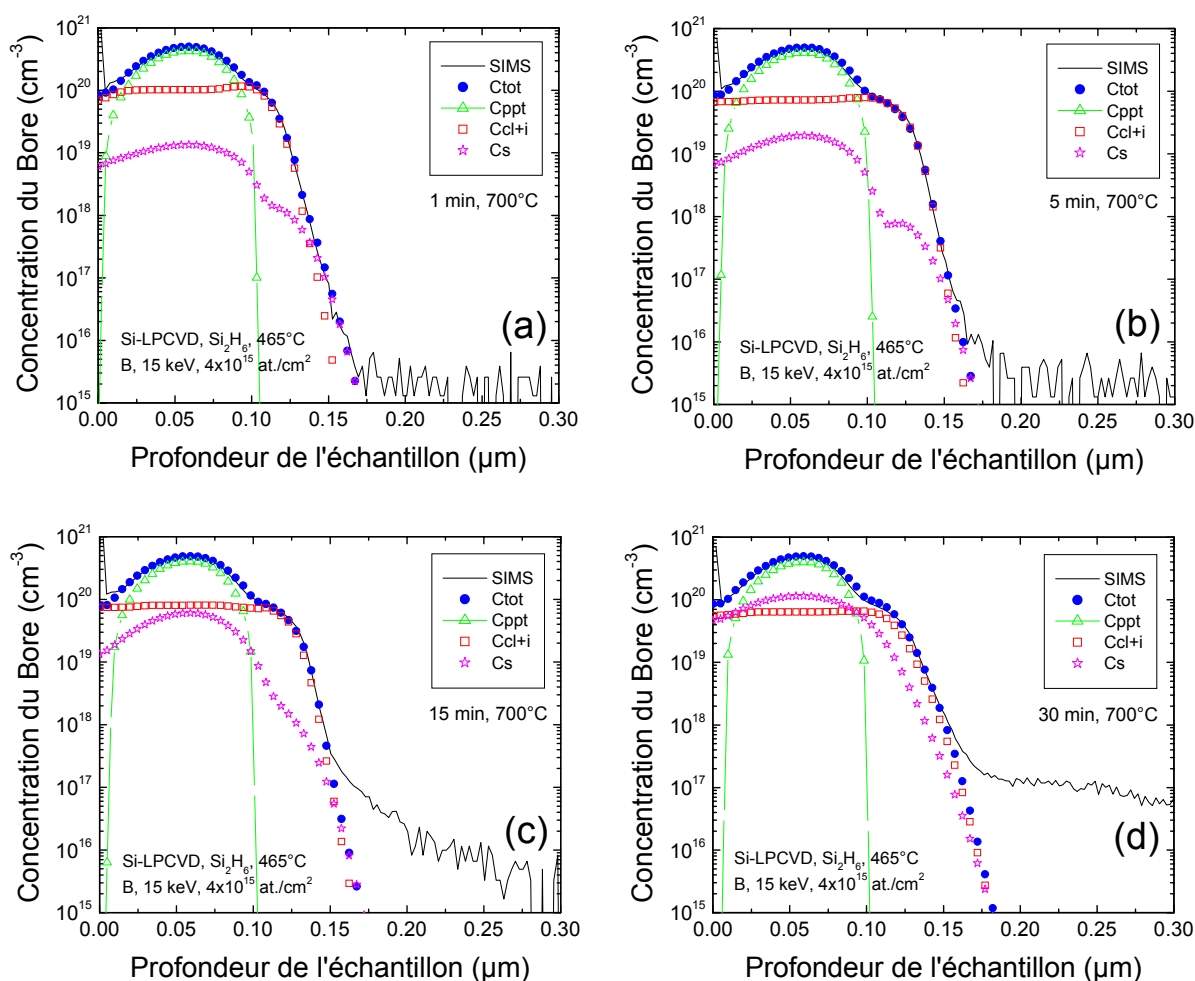


**Figure IV.13.** Tracés des profils initiaux calculés (avant recuit),  $C_{\text{Btot}}$ ,  $C_{\text{Bppt}}$ ,  $C_{\text{Bcl+Bi}}$  et  $C_{\text{Bs}}$ , pour différentes doses d'implantation :  $1 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> (fig. a),  $4 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> (fig. b) et  $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> (fig. c).



### IV.2.2. Effet de la formation des clusters sur la cinétique de diffusion du bore durant le recuit à faible budget thermique (700°C)

Sur les figures IV.14a, IV.14b, IV.14c et IV.14d sont indiquées les variations des concentrations de bore (implanté à la dose de  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) en fonction de la profondeur des échantillons pour différentes durées de recuit de 1, 5, 15 et 30 minutes à faible température (700°C). Pour chacune des durées de recuit, la somme des trois profils calculés par ce deuxième modèle ( $C_{\text{Btot}} = C_{\text{Bppt}} + C_{\text{Bcl+Bi}} + C_{\text{Bs}}$ ) a été ajustée avec le profil SIMS expérimental.



**Figure IV.14.** Superposition des profils simulés et SIMS après recuits thermiques de 1, 5, 15 et 30 min à 700°C, échantillons implantés à la dose de  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

L'ajustement des profils calculés,  $C_{\text{Btot}}$ , avec les profils SIMS a été obtenu en agissant sur sept paramètres :  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $k_g$ ,  $k_{dg}$ ,  $k_{\text{ppt}}$  (constantes représentant les effets de

transfert entre les espèces du dopant),  $D_0$  et  $\beta$  (voir § III.2). Ils peuvent être classés en trois groupes : (a) paramètres de croissance et de dissolution des clusters  $k_p$  et  $k_d$  ; (b) paramètres d'échanges entre les espèces de dopant  $k_g$ ,  $k_{dg}$  et  $k_{ppt}$  ; (c) paramètres liés à l'influence du changement de la morphologie structurale et des différents états de charges lacunaires  $D_0$  et  $\beta$ . Ces paramètres d'ajustement permettent donc d'obtenir des informations plus précises sur les cinétiques complexes de transfert du bore dans les films de silicium implantés à forte dose. Le meilleur ajustement a été obtenu avec les paramètres regroupés dans le tableau suivant :

| Coefficients de diffusion $D_i$ et $D_l$   | Unité                             |
|--|-----------------------------------|
| $D_i = D_0 \exp(-3,46/KT)$   | $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $D_l = 9,14 \times 10^2 \exp(-4,84/KT)$  | $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Films implantés avec $Q_d = 4 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$ , recuits à $700^\circ\text{C}$ |                                   |
| $k_p = 6,3 \times 10^{-16} - 4 \times 10^{-18} \times t$                                       | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $k_d = 6 \times 10^{-5}$   | $\text{s}^{-1}$                   |
| $k_{ppt} = 5 \times 10^{-22}$  | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $k_{dg} = 8 \times 10^{-5}$  | $\text{s}^{-1}$                   |
| $k_g = 1,2 \times 10^{-17}$  | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |

**Tableau IV.1.** Paramètres permettant l'ajustement des profils  $C_{\text{Btot}}$  et SIMS.

Après avoir obtenu une bonne superposition SIMS et  $C_{\text{Btot}}$ , comme indiqué sur la figure IV.14 précédente, nous avons déduit les différents paramètres du tableau IV.1. A partir de la variation de ces paramètres, pour les différentes conditions de recuit, nous avons pu constater que le processus de transfert du bore durant ces recuits thermiques passe par quatre phases principales :

- (1) phase de croissance rapide des clusters ou de nucléation (de 0 à 1 min) : durant les premiers instants de recuit, les atomes de bore et de silicium en excès vont diffuser rapidement vers la région adjacente. C'est la cinétique de dissolution rapide de  $C_{\text{Bppt}}$  au voisinage de  $C_{\text{sol}}$ , sous l'excitation thermique, conduisant à la formation des petits clusters de type  $\text{Si}_x\text{B}_y$  dans la région de  $C_{\text{Btot}}$  inférieure à  $C_{\text{sol}}$ .
- (2) phase d'équilibre entre la formation et la dissolution des clusters (de 1 à 5 min) : la cinétique de formation des clusters commence à être limitée par la diffusion du

bore vers la région adjacente, moins dopée, et par la recristallisation des films Si-LPCVD. Il y aura donc un pseudo-équilibre entre la croissance et la dissolution des clusters dans la région voisine à  $C_{sol}$ , à cause du transfert  $C_{Bppt} \rightarrow C_{Bcl+Bi} \rightarrow C_{Bs}$ .

- (3) phase de "maturation d'Ostwald" (entre 5 et 15 min) : la dissolution de l'espèce  $C_{Bppt}$  est quasiment stoppée par l'état avancé de recristallisation des films et par la saturation de la croissance des clusters dans la région voisine à  $C_{sol}$ . La recristallisation et la croissance des clusters se font au dépend des plus petits.
- (4) phase de dissolution des clusters (entre 15 et 30 min) : le processus de recristallisation des films commence à éliminer les clusters en commençant par les clusters de configuration instable (les clusters les plus petits).

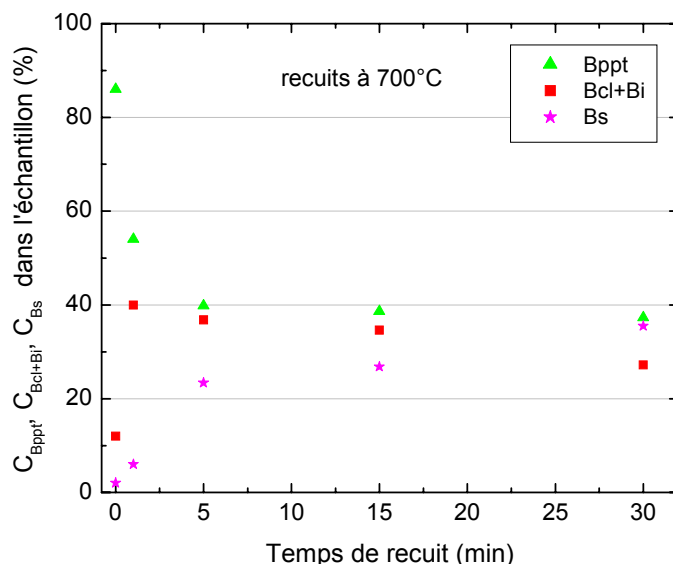
Le tableau suivant montre les phases de transfert du bore et le rôle des clusters et des interstitiels libres sur la diffusion accélérée du dopant dans les films recuits à 700°C. Les chiffres en gras mettent en évidence le transfert de dopant le plus remarquable selon la durée de recuit considérée.

|                  | Avant recuit | 1 min        | 5 min        | 15 min       | 30 min       |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $C_{Bppt}$ (%)   | 83,96        | 54,16        | 39,50        | 38,33        | 37,08        |
| $C_{Bcl+Bi}$ (%) | 13,85        | <b>40,01</b> | 37,13        | 34,73        | 26,14        |
| $C_{Bs}$ (%)     | 02,19        | 05,83        | <b>23,37</b> | <b>26,94</b> | <b>36,78</b> |

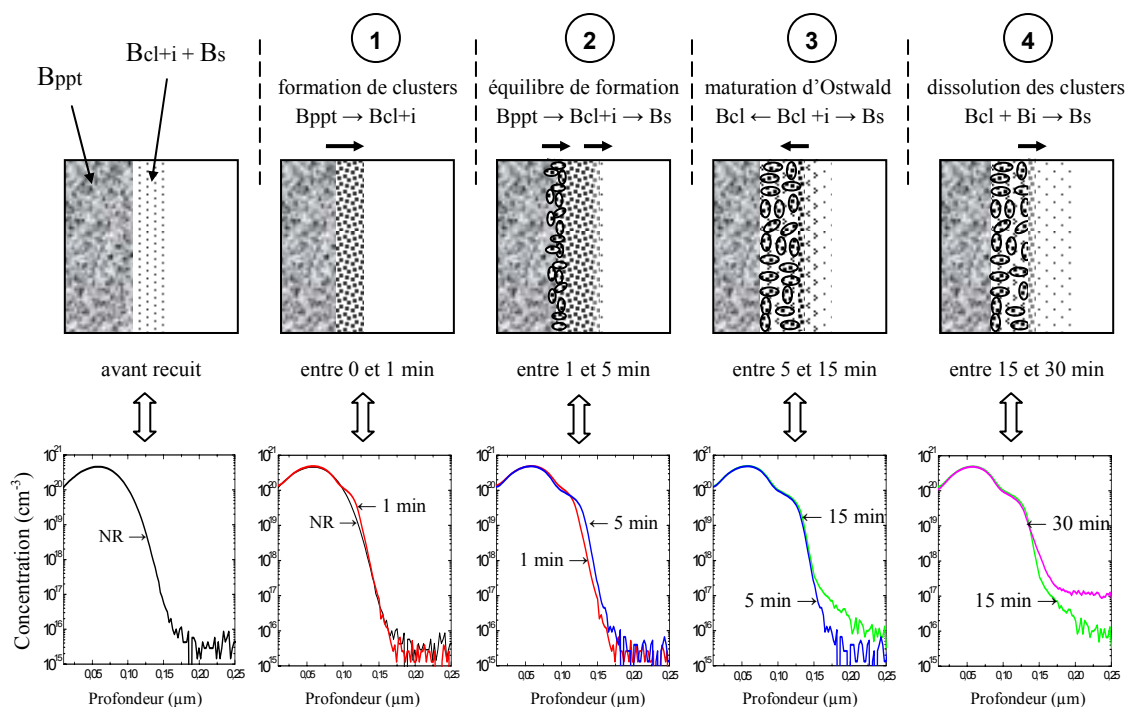
Sur la figure IV.15a sont indiquées les cinétiques de transfert du bore entre les trois espèces  $C_{Bs}$ ,  $C_{Bppt}$  et  $C_{Bcl+Bi}$  du tableau précédent. Les variations des pourcentages de ces espèces ont été calculées par rapport à la concentration totale du dopant  $C_{Btot}$ .

La figure IV.15b résume les quatre phases essentielles dans la cinétique de transfert du dopant, tirées par comparaison et interprétation des profils SIMS et calculés, au cours du recuit post-implantation : (1) phase de nucléation ou de formation des complexes  $Si_xB_y$ , (2) phase de saturation ou phase d'équilibre de formation des clusters, (3) phase d'évolution ou de croissance des clusters au dépend des petits clusters instables, et (4) phase de dissolution des clusters. Les clusters vont alors, dans un premier temps, capturer les atomes libres, puis dans un second temps, selon leurs tailles, libérer les atomes qui les constituent.

En conséquence, l'évolution des clusters par le processus dit "maturation d'Ostwald" (phase (3) sur la figure IV.15b) est conservative, ce qui a été observé par comparaison des profils SIMS pour les recuits entre 5 et 15 minutes. D'après notre simulation, la forme des profils de dopage reste quasiment inchangée pendant plus de 12 min de recuit à 700°C.

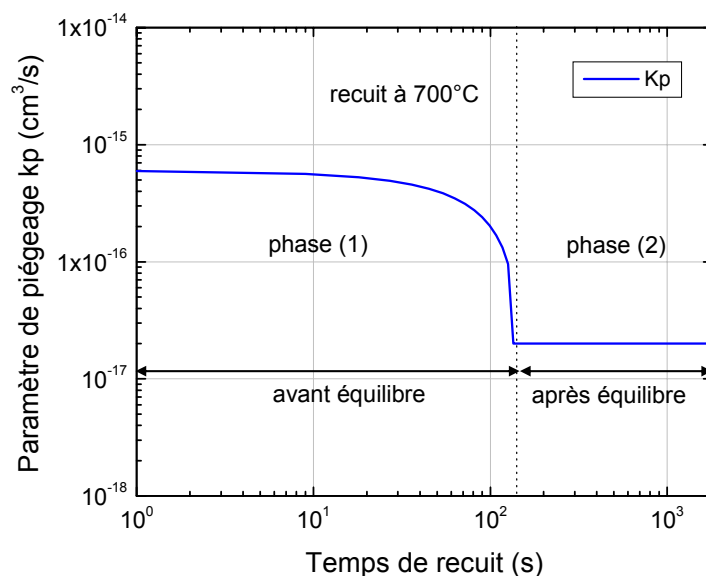


**Figure IV.15a.** Variations des pourcentages des concentrations des espèces du bore dans les échantillons en fonction de la durée du traitement thermique.



**Figure IV.15b.** Evolution des cinétiques de transfert du bore au cours du recuit thermique.

La cinétique de formation et la dissolution des clusters durant ces recuits thermiques post-implantation sont contrôlées par les deux paramètres  $k_p$  et  $k_d$ . La figure IV.16 montre la variation du paramètre  $k_p$  (constante de piégeage ou de croissance des clusters) en fonction du temps de recuit. Cette variation indique que la formation et la croissance des petits clusters par le piégeage du dopant (nucléation) est importante dans les premiers instants de traitement. On en déduit que cette formation de clusters atteint sa saturation après environ 154 secondes de recuit (valeur estimée), ce qui indique que le régime transitoire d'accélération de la diffusion persiste pendant cette durée pour le recuit à 700°C. Ce temps de 154 secondes délimite la phase (1) de la phase (2) (figure IV.16). Il y aura, par la suite, création d'un pseudo-équilibre entre la croissance et la dissolution des clusters (début de la phase (2), figure IV.15b), ce qui permet de limiter la dissolution de  $C_{Bppt}$ . Le rapport de pseudo-équilibre entre le piégeage et le dépiégeage du dopant (formation et dissolution des clusters), donnée par  $k_d/k_p$ , est de l'ordre de  $4,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour cette température de recuit (700°C) [116].



**Figure IV.16.** Evolution du paramètre  $k_p$  en fonction de la durée du traitement thermique.

Sur la figure IV.17 sont indiquées les trois régions qui sont adjacentes : zone de précipités ( $C_{Btot} > C_{sol}$ ), zone de croissance des clusters, et zone de génération des substitutionnels. Ces régions sont les mêmes observées sur la forme des profils SIMS (épaulement des profils au voisinage de  $C_{sol}$  entre 1 et 15 min et augmentation de la queue du profil pour 30 minutes de recuit - figure IV.15b -). Cette figure met encore en évidence

le rôle de la contribution des auto-intersitiels libres de silicium,  $C_I$ , dans les cinétiques de croissance des clusters ( $k_p C_{cl} C_I$ ) et de génération des substitutionnels ( $k_g C_s C_I$ ) [115].

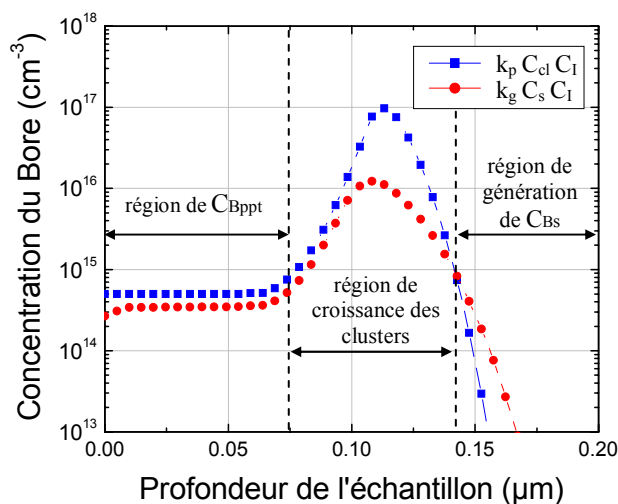


Figure IV.17. Régions de croissance et de dissolution des clusters à 5min/700°C.

#### IV.2.3. Effet des clusters sur la cinétique de redistribution du bore pour différentes températures de recuit (750, 800 et 850°C)

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet des températures de recuit sur les différents paramètres et les cinétiques mises en jeu. Les figures IV.18a et IV.18b ci-dessous illustrent les variations des concentrations de bore en fonction de la profondeur des films pour 1 minute de recuit à 750°C et à 800°C, respectivement.

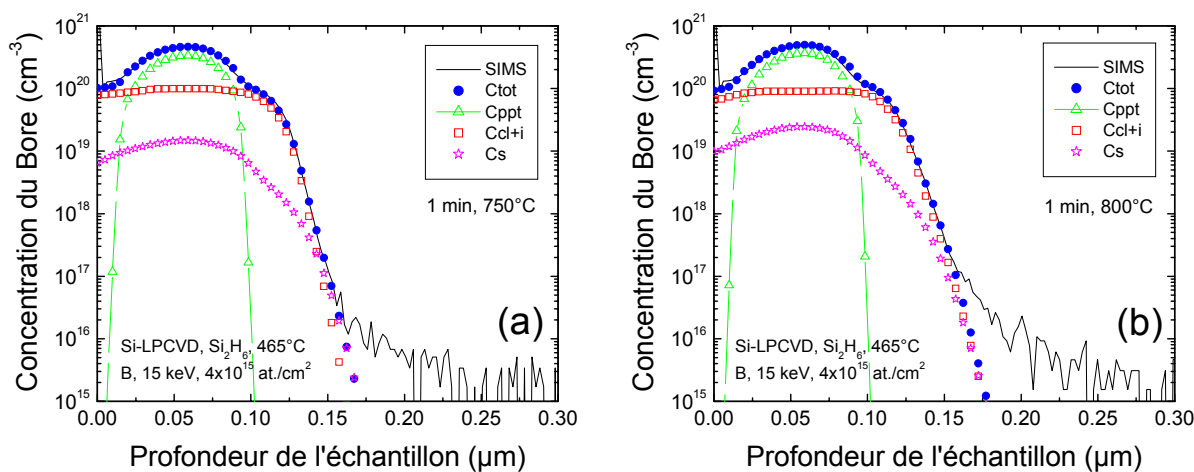


Figure IV.18. Tracés des profils théoriques simulés avec les profils SIMS après recuits thermiques de 1 minute à 700°C et à 800°C, pour la dose de  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

Le tableau IV.2 rassemble les paramètres permettant un bon ajustement des profils calculés et expérimentaux pour les températures 750 et 800°C.

| Coefficients de diffusion $D_i$ et $D_I$  | Unité                             |
|---|-----------------------------------|
| $D_i = D_0 \exp(-3,46/KT)$  | $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $D_I = 9,14 \times 10^2 \exp(-4,84/KT)$   | $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Films implantés avec $Q_d = 4 \times 10^{15} \text{ at./m}^2$ , recuits à 750°C |                                   |
| $k_p = 8,3 \times 10^{-16} - 9,6 \times 10^{-18} \times t$                      | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $k_d = 2 \times 10^{-4}$  | $\text{s}^{-1}$                   |
| $k_{ppt} = 7 \times 10^{-22}$   | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $k_{dg} = 3,5 \times 10^{-4}$   | $\text{s}^{-1}$                   |
| $k_g = 1,4 \times 10^{-17}$   | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Films implantés avec $Q_d = 4 \times 10^{15} \text{ at./m}^2$ , recuits à 800°C |                                   |
| $k_p = 1,4 \times 10^{-15} - 2,7 \times 10^{-17} \times t$                      | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $k_d = 1,3 \times 10^{-3}$  | $\text{s}^{-1}$                   |
| $k_{ppt} = 9 \times 10^{-22}$   | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $k_{dg} = 2 \times 10^{-3}$   | $\text{s}^{-1}$                   |
| $k_g = 1,6 \times 10^{-17}$   | $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ |

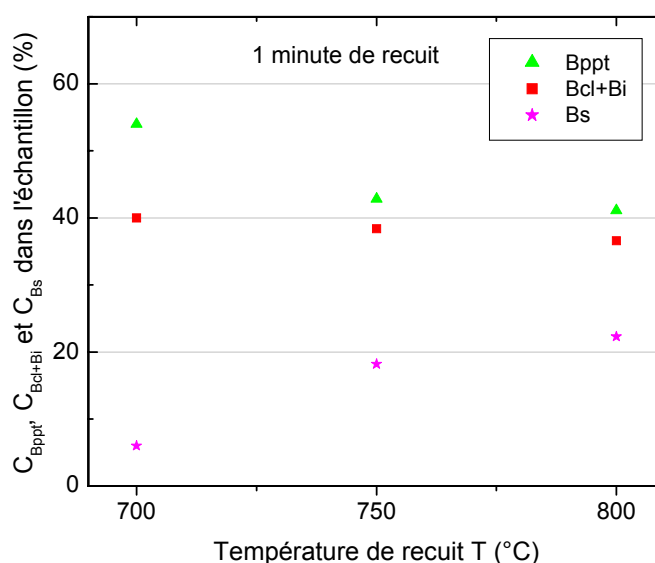
**Tableau IV.2.** Paramètres permettant l'ajustement des profils calculés et expérimentaux.

D'après le tableau ci-dessus, le rapport de pseudo-équilibre entre la croissance et la dissolution des clusters,  $k_d/k_p$ , pour ces températures est de l'ordre de  $1,4 \times 10^{13} \text{ at./cm}^3$  à 750°C et  $2,6 \times 10^{13} \text{ at./cm}^3$  à 800°C (durée 1 minute). Ces résultats indiquent que la phase transitoire d'accélération de la diffusion est d'environ 85 secondes (valeur estimée d'après notre simulation) à 750°C et 50 secondes à 800°C. On constate donc : (i) une diminution de ce temps nécessaire à l'état d'équilibre pour ces températures, par rapport à la température 700°C (qui est de l'ordre de 154 secondes), et (ii) une augmentation de  $k_d/k_p$  avec la température de recuit, liée à l'augmentation de  $k_d$ , ce qui signifie que la cinétique de dissolution des clusters est activée thermiquement.

Le tableau ci-dessous montre l'évolution des pourcentages des espèces du dopant par rapport à la concentration totale. Les chiffres en gras mettent en évidence l'effet de transfert de dopant le plus important selon la température considérée.

|                  | Avant recuit | 700°C/1min   | 750°C/1min   | 800°C/1min   |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $C_{Bppt}$ (%)   | 83,96        | 54,16        | 42,70        | 41,09        |
| $C_{Bcl+Bi}$ (%) | 13,85        | <b>40,01</b> | 38,34        | 36,65        |
| $C_{Bs}$ (%)     | 02,19        | 05,83        | <b>18,96</b> | <b>22,26</b> |

La figure IV.19 montre l'influence de la température de recuit sur les cinétiques de transfert du dopant pour 1 minute de recuit [116].

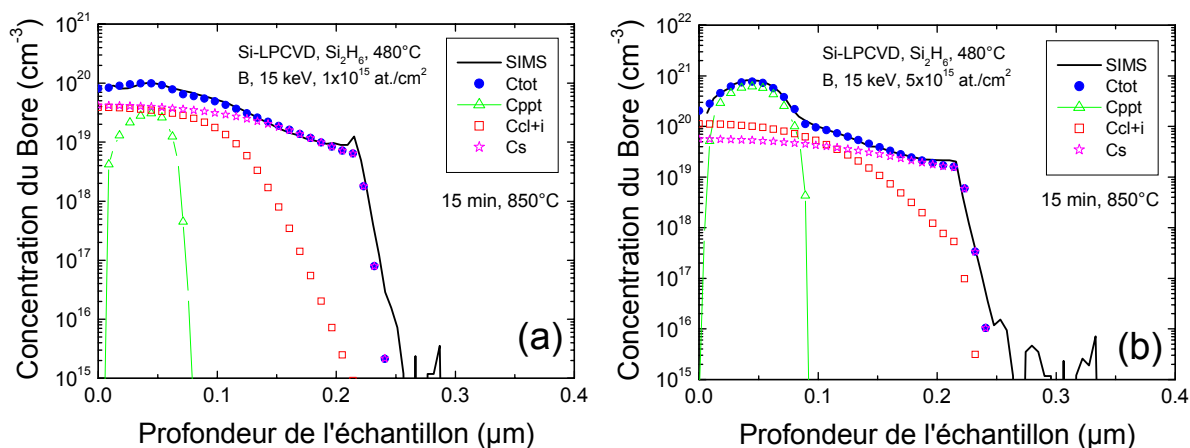


**Figure IV.19.** Evolution des pourcentages des concentrations des espèces du bore dans les échantillons en fonction de la température du traitement thermique.

Afin de considérer l'influence de la dose d'implantation sur l'évolution des mécanismes de transfert du dopant, les figures IV.20a et IV.20b illustrent les variations des concentrations des espèces de bore en fonction de la profondeur des films implantés avec les doses de  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> et  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, pour le recuit à 850°C pendant 15 minutes. Sur ces deux figures, on voit que ce deuxième modèle est capable de modéliser l'apparition du plateau aux plus fortes concentrations de bore, correspondant au budget thermique élevé. Il permettra de fournir plus d'informations sur la contribution des cinétiques complexes de transfert du dopant, et par conséquent sur la forme des profils de diffusion, si la concentration excède une concentration seuil. Les concentrations des populations de



dopant, particulièrement celle de  $C_{Bppt}$ , sur la figure IV.20a sont totalement différentes de celles sur la figure IV.20b.



**Figure IV.20.** Tracés des profils théoriques simulés comparés aux profils SIMS après recuits thermiques de 15 minutes à 850°C, à deux différentes doses d'implantation : (a)  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> et (b)  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>.

Le tableau IV.3 regroupe les paramètres permettant un bon ajustement des profils des concentrations totales du bore  $C_{Btot}$  et SIMS, indiqués sur les figures IV.20a et IV.20b précédentes, pour les recuits de 15 minutes à 850°C.

| Films implantés avec $Q_d = 1 \times 10^{15}$ at./cm <sup>2</sup> , recuits à 850°C | Unité                            |
|---|----------------------------------|
| $k_p = 1,6 \times 10^{-15} - 5,2 \times 10^{-17} \times t$                          | cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> |
| $k_d = 6 \times 10^{-3}$  | s <sup>-1</sup>                  |
| $k_{ppt} = 1,1 \times 10^{-21}$   | cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> |
| $k_{dg} = 1,3 \times 10^{-4}$   | s <sup>-1</sup>                  |
| $k_g = 1,8 \times 10^{-17}$   | cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> |
| Films implantés avec $Q_d = 5 \times 10^{15}$ at./cm <sup>2</sup> , recuits à 850°C |                                  |
| $k_p = 1,6 \times 10^{-15} - 4,6 \times 10^{-17} \times t$                          | cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> |
| $k_d = 6 \times 10^{-3}$  | s <sup>-1</sup>                  |
| $k_{ppt} = 1,3 \times 10^{-21}$   | cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> |
| $k_{dg} = 1 \times 10^{-4}$   | s <sup>-1</sup>                  |
| $k_g = 1,8 \times 10^{-17}$   | cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> |

**Tableau IV.3.** Paramètres permettant l'ajustement des profils calculés et SIMS.

D'après les valeurs obtenues (tableau IV.3), nous constatons que la dose d'implantation accélère la cinétique de piégeage du dopant (la formation des clusters) et donc influe sur le rapport de pseudo-équilibre entre la croissance et la dissolution des clusters ( $k_d/k_p$ ). Cette influence permet ainsi de limiter rapidement la dissolution des précipités au voisinage de  $C_{sol}$ , à cause d'une sursaturation rapide des clusters, ce qui réduit le temps de la phase transitoire d'accélération de la diffusion. Par conséquent, le processus dit "maturation d'Ostwald" et le mécanisme de génération des substitutionnels sont aussi influencés puisqu'ils sont dépendants de la concentration des interstitiels.

Le tableau ci-dessous indique les valeurs des pourcentages des trois espèces de bore, calculées par rapport aux concentrations totales, avant et après recuit thermique.

|                  | implantation avec $1 \times 10^{15}$ at./cm <sup>2</sup> |                | implantation avec $5 \times 10^{15}$ at./cm <sup>2</sup> |                |
|------------------|--|----------------|--|----------------|
|                  | avant recuit   | 15 min à 850°C | avant recuit   | 15 min à 850°C |
| $C_{Bppt}$ (%)   | 46,18  | 11,48          | 82,69  | 49,32          |
| $C_{Bcl+Bi}$ (%) | 47,01  | 34,42          | 15,67  | 24,12          |
| $C_{Bs}$ (%)     | 06,81  | <b>54,10</b>   | 01,64  | <b>26,56</b>   |

A partir des résultats de l'ajustement, le rapport de pseudo-équilibre entre la croissance et la dissolution des clusters,  $k_d/k_p$ , est de  $4,16 \times 10^{13}$  at./cm<sup>3</sup>, obtenu après environ 28 secondes de recuit à 850°C, pour les échantillons implantés avec  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Ce rapport prend la valeur de  $7,3 \times 10^{13}$  at./cm<sup>3</sup>, obtenu après environ 33 secondes de recuit à 850°C, pour l'échantillon implanté avec  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>. Ces variations du rapport  $k_d/k_p$  et de la durée d'accélération indiquent nettement que le phénomène de la diffusion accélérée et transitoire est dépendant de la dose du dopant implanté.

En général, la forte dose d'implantation engendre plus d'endommagements ou d'interstitiels libres de silicium  $C_i$ , ce qui conduit à la formation rapide des complexes  $Si_xB_y$  pendant le recuit post-implantation et donc conduit aussi à limiter rapidement la dissolution de  $C_{Bppt}$  au voisinage de  $C_{sol}$ . En effet, l'augmentation de la température de recuit minimise aussi la durée de la phase de "maturation d'Ostwald" par la dissolution des clusters formés, ce qui fait apparaître les plateaux de dopage.

#### IV.2.4. Sursaturation en interstitiels de Si et taux d'accélération

Comme nous l'avons mentionné au § III.2.1.1 précédent, le dopant bore peut diffuser en même temps par le mécanisme interstitiel (direct et indirect) et par le mécanisme lacunaire. La diffusivité effective du bore peut alors s'écrire sous la forme :  $D_B = D_B^{eq} C_I^*/C_I^{eq}$  ( $C_I^*$  est la concentration de pseudo-équilibre et  $C_I^{eq}$  est la concentration d'équilibre). Le rapport  $C_I^*/C_I^{eq} = S_I^{TED}$  (TED correspond à la diffusion transitoire et accélérée ou Transien Enhanced Diffusion) représente la sursaturation en atomes de silicium interstitiels, déterminant le taux d'accélération de la diffusivité du dopant par la contribution des auto-interstitiels, par rapport à la diffusion d'équilibre  $D_B^{eq}$ . Les valeurs calculées de ce rapport sont les suivantes :

|   | $C_I^* = k_d/k_p \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ | $C_I^{eq} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ | $S_I^{TED} = C_I^*/C_I^{eq}$ |
|---|--|-------------------------------------|------------------------------|
| 700°C, dose de $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ | $4,6 \times 10^{12}$                       | $3,6 \times 10^9$                   | 1277,7                       |
| 750°C, dose de $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ | $1,4 \times 10^{13}$                       | $4,9 \times 10^{10}$                | 285,7                        |
| 800°C, dose de $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ | $2,6 \times 10^{13}$                       | $3,6 \times 10^{11}$                | 72,2                         |
| 850°C, dose de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ | $4,16 \times 10^{13}$                      | $1,1 \times 10^{12}$                | 37,8                         |
| 850°C, dose de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ | $7,3 \times 10^{13}$                       | $1,6 \times 10^{12}$                | 45,6                         |

Les valeurs de  $C_I^* = k_d/k_p$  figurant dans ce tableau sont mentionnées dans les paragraphes précédents. D'après les valeurs calculées de  $S_I^{TED} = C_I^*/C_I^{eq}$  de ce tableau, le taux d'accélération de la diffusivité du bore par rapport à  $D_B^{eq}$  est plus important aux basses températures. En effet, les valeurs de ce rapport sont peu différentes des valeurs trouvées auparavant du facteur d'accélération  $F_a = D_{poly}/D_{mono}$  (par l'utilisation du premier modèle). Par ailleurs, le calcul des coefficients de diffusion effectifs  $D_B$ , par rapport à la diffusion intrinsèque, donne des valeurs très proches de celles trouvées auparavant. Ceci confirme qu'il y a une dépendance entre le processus d'accélération de la diffusion et la participation du mouvement des atomes interstitiels de silicium, lié à la recristallisation des films Si-LPCVD au cours du recuit thermique.

### IV.2.5. Evaluation des résultats du modèle

Les résultats auxquels nous avons abouti, par ce deuxième modèle, concernent l'analyse du processus de redistribution du dopant sous recuit thermique post-implantation, que nous avons appliqué aux films minces de silicium (Si-LPCVD) fortement dopés bore par implantation ionique. Les cinétiques complexes de diffusion durant le recuit thermique, ainsi que les changements survenus dans la forme des profils de dopage sous l'effet des plus fortes concentrations, tels que le dépassement de la solubilité solide limite, la formation des petits clusters, la croissance et la dissolution des clusters, et l'apparition d'un régime transitoire d'une diffusion accélérée pendant le recuit, ont été étudiés. Tous ces effets ont été présentés et discutés dans ce paragraphe. Ce deuxième modèle est particulièrement bien adapté à la description des phénomènes complexes liés aux effets des très forts dopages et à l'origine de la diffusion accélérée et transitoire du dopant. Il permettra de bien décrire le processus de redistribution du dopant pendant le recuit.

Dans ce paragraphe, nous avons pu constater :

- aux plus fortes concentrations en dopant, où il y a dépassement de la solubilité solide limite  $C_{sol}$ , le surplus de dopant reste sous forme de précipités immobiles,
- aux concentrations élevées en dopant, dans la région où la concentration est au dessous  $C_{sol}$ , se fait la création rapide de petits clusters et la croissance de ces derniers pendant la diffusion du dopant,
- l'accélération est plus importante à basse température qu'à haute température,
- la durée de la phase d'accélération est de quelques minutes à basse température et de quelques dizaines de secondes à température élevée,
- la durée de l'accélération est aussi fonction de la dose du dopant implanté.

A ce niveau, nous avons pu arriver à répondre à une partie de l'ensemble des questions posées dans ce sujet. Cependant, d'autres questions importantes nécessitent encore des réponses telles que : Comment la cinétique de recristallisation des films Si-LPCVD influe-t-elle sur la cinétique de redistribution du dopant ? ...

### IV.3. MODELE DE DIFFUSION ASSISTEE PAR LA CRISTALLISATION DES FILMS Si-LPCVD : Croissance des grains pendant le recuit

Dans cette partie, et dans le but de comprendre plus précisément l'influence des changements de la taille des grains et de la densité du joint de grains sur la cinétique de diffusion du dopant au cours du traitement thermique post-implantation, nous avons développé un troisième modèle, dit de "double jet en diffusion", bien adapté au changement de la structure granulaire du polysilicium et aux effets des plus fortes concentrations en dopant [132]. Ce troisième modèle est constitué d'un système de deux équations différentielles aux dérivées partielles couplées. La première équation est adaptée à la diffusion dans les grains et la seconde est adaptée à la diffusion dans le joint de grains. Le couplage entre les deux équations est assuré par un terme traduisant le transfert direct et le transfert inverse du dopant entre les grains et le joint de grains (double jet), en associant : (1) les effets liés aux plus fortes concentrations en dopant, (2) les effets liés aux changements de la taille des grains et de la densité du joint de grains, et (3) les effets du piégeage et de ségrégation du dopant au joint de grains (voir chapitre III, § III.3).

Puisque ce troisième modèle est constitué de deux équations différentielles couplées, pour arriver à appliquer ce modèle, il est indispensable de définir deux profils initiaux de dopage : un profil pour la population du dopant dans les grains ( $C_g$ ) et un profil pour la population du dopant dans le joint de grains ( $C_{jg}$ ). Ces deux profils seront calculés à partir du profil total d'implantation du dopant  $C_{tot}$  dont  $C_{tot}=C_g+C_{jg}$ . L'organigramme de la figure IV.21 ci-dessous montre les étapes nécessaires à suivre pour utiliser ce modèle.

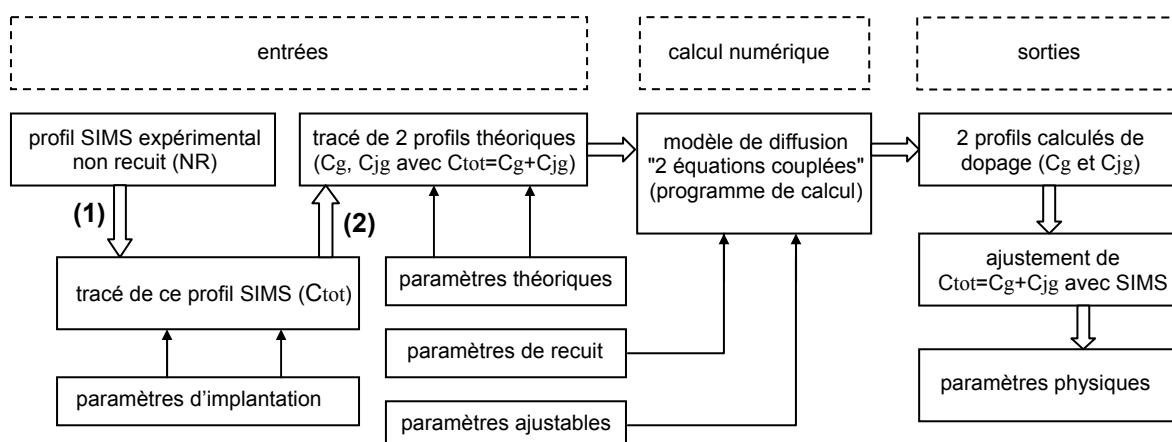


Figure IV. 21. Schéma très simplifié des étapes nécessaires pour la simulation.

Les équations relatives à ce troisième modèle sont présentées dans le chapitre III, paragraphe III.3. Les concentrations  $C_g$  et  $C_{jg}$  sont issues de la résolution numérique des équations couplées III.30 et III.31, comme indiqué sur l'organigramme de la figure III.13.

### IV.3.1. Calcul des profils initiaux

Pour appliquer ce troisième modèle de diffusion, qui tient compte de l'influence du changement de la morphologie structurale des films implantés, dû à la recristallisation de ces films durant le traitement thermique post-implantation, il faut d'abord définir deux profils initiaux de dopage  $C_g$  et  $C_{jg}$  (profils de départ). Cette étape a été réalisée à l'aide de l'utilisation des différentes relations trouvées dans les travaux de Puchner *et al.* [30], Sadovnikov [65], Jones *et al.* [125] et Kim *et al.* [126]. En réalité, le plus important est de tracer le profil de référence  $C_{tot}$  avec une bonne précision (étape (1) dans l'organigramme de la figure VI.21), parce que les profils estimés de  $C_g$  et  $C_{jg}$  seront par la suite corrigés au niveau du premier pas du maillage de discrétisation du temps recuit  $\Delta t$  (en vérifiant la convergence, comme mentionné au § III.1.2.1). D'ailleurs, dans la littérature on ne trouve pas les mêmes relations pour l'estimation de ces profils. La plupart des auteurs qui utilisent ce type de modèles "dit de double jet en diffusion" donnent très peu de détails concernant cette deuxième étape. D'une manière générale, les calculs de  $C_g$  et  $C_{jg}$  sont dépendants des paramètres liés aux conditions de dépôt (taille initiale des grains  $L_{g0}$  et densité initiale du joint de grains  $e_{jg0}$ ) et des paramètres liés aux conditions d'implantation du dopant (dose et énergie d'implantation).

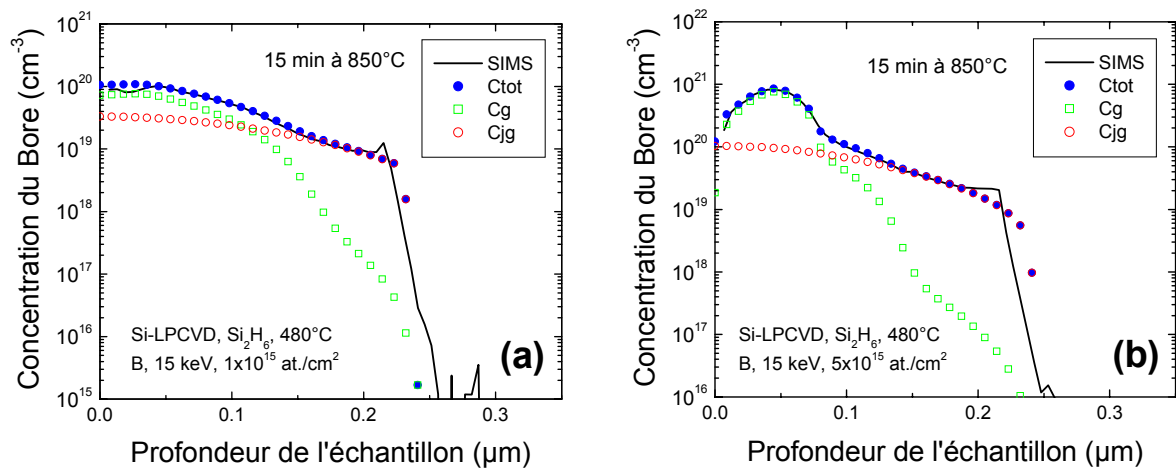
En résumé, dans une première étape importante il faut définir avec précision le profil initial de la répartition totale du bore,  $C_{tot}$ , par ajustement avec le profil SIMS (étape (1) de l'organigramme de la figure IV.21). Par la suite, dans une deuxième étape, il faudra définir deux profils estimés pour les populations de dopage  $C_g$  et  $C_{jg}$ , où  $C_g + C_{jg} = C_{tot}$  calculé auparavant (étape (2) de l'organigramme de la figure IV.21).

### IV.3.2. Effet de la cinétique de croissance des grains sur la diffusion du bore durant le recuit thermique post-implantation à 850°C

Sur les figures IV.22a et IV.22b sont montrés les tracés des variations des concentrations de bore  $C_g$ ,  $C_{jg}$  et  $C_{tot}$ , comparés aux profils SIMS, en fonction de la profondeur des échantillons, pour les recuits de 15 minutes à 850°C. Les deux échantillons

utilisés dans ce cas ont été implantés avec deux doses différentes :  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> (fig. a) et  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> (fig. b). Pour chaque échantillon, la somme des deux profils calculés par ce troisième modèle ( $C_g + C_{jg} = C_{tot}$ ) a été ajustée avec le profil SIMS expérimental.

L'ajustement des profils calculés  $C_{tot}$  avec les profils SIMS expérimentaux a été obtenu en agissant sur cinq paramètres [132, 133] : (1) la taille initiale des grains  $L_{g0}$ , (2) le coefficient de ségrégation dans le joint de grains  $k_{seg0}$ , (3) la taille moyenne des petits clusters formés dans les grains  $m$ , (4) l'influence des différents états de charges lacunaires  $\beta$ , et (5) le facteur d'ajustement de la diffusivité du dopant dans le joint de grains  $F_a$ . En effet, l'influence de chacun de ces paramètres est particulièrement remarquable dans une seule région du profil de diffusion, où le phénomène physique associé est dominant. D'ailleurs, chaque paramètre affecte la forme du profil de diffusion différemment. Donc, nous ne pouvons pas tracer un même profil SIMS par différentes combinaisons de valeurs de ces paramètres puisque les divers phénomènes physiques influents sont chacun dominant dans une région différente (selon la concentration du dopant).



**Figure IV.22.** Tracés des profils simulés des populations de bore  $C_g$ ,  $C_{jg}$  et  $C_{tot}=C_g+C_{jg}$ , comparés aux profils SIMS expérimentaux, après recuits thermiques de 15 min à 850°C, pour deux différentes doses d'implantation : (a)  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> et (b)  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>.

A partir du meilleur ajustement des profils calculés et SIMS, nous déduisons que l'influence de la concentration des différents états de charges lacunaires sur la diffusivité du dopant est relativement faible, puisque nous obtenons des valeurs de  $\beta$  comprises entre 0,12 et 0,13. Ceci confirme que la complexité du processus de diffusion, dans ce type de

films, est beaucoup plus liée aux autres phénomènes physiques mis en jeu. Ce résultat reste en bon accord avec les résultats trouvés précédemment et ceux donnés dans la littérature [61, 63, 64, 130].

En ce qui concerne le nombre moyen d'atomes par clusters  $m$ , dans les grains, la valeur obtenue est  $m=2$ . C'est le double du nombre trouvé par Uematsu [85, 100] dans les mêmes conditions d'implantation et de recuit, pour le silicium monocristallin où il considère la formation de complexes interstitiels de type  $BI_{m+1}$ . La différence est due à la participation du processus de recristallisation des films Si-LPCVD. Par rapport aux résultats trouvés par nos deux modèles précédents, pour lesquels on a trouvé  $m=4$  pour la structure globale, ce résultat nous informe que la taille des clusters dans les joints de grains est plus importante que celle dans les grains. Le nombre moyen d'atomes par clusters est sûrement supérieur à 4 dans le joint de grains et 2 dans les grains de telle sorte que la moyenne pour la structure globale (grains + joint de grains) est aux environs de 4. En conséquence, ce troisième modèle tient compte aussi de la formation d'amas ou clusters dans le joint de grains, puisqu'il tient compte du mécanisme de piégeage et de ségrégation du dopant et du changement de la barrière de potentiel aux joints de grains (voir § III.3.2 et [132]).

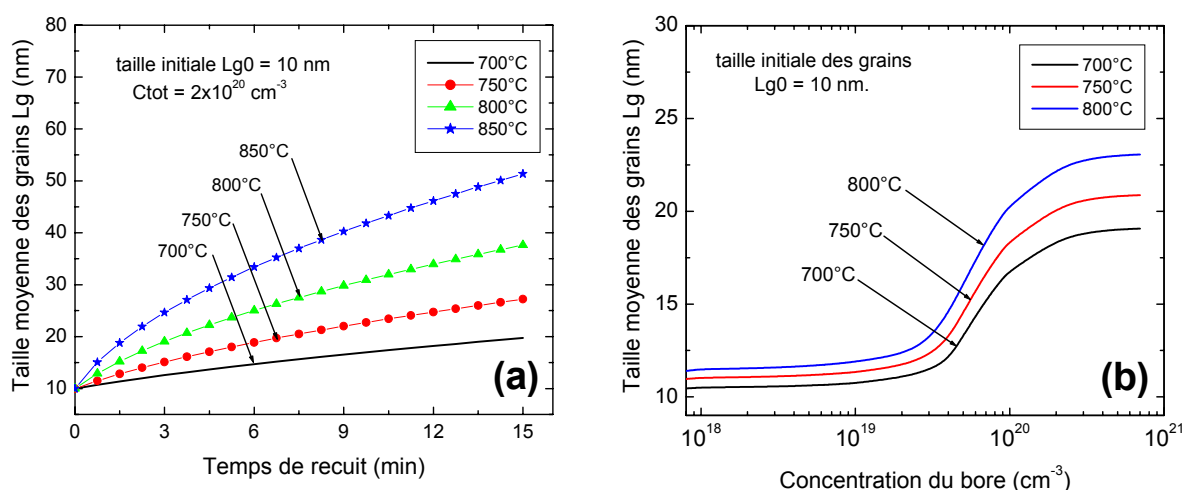
Le facteur d'ajustement de la diffusivité dans le joint de grains, donné dans la théorie par le rapport  $F_a=D_{jg}/D_g$ , est aux environs de 100 pour ces films recuits à  $T=850^\circ\text{C}$ . Ceci signifie que la diffusivité du bore dans le joint de grains est presque 100 fois plus rapide que celle à l'intérieur des grains. Cette valeur est faible par rapport aux résultats donnés dans la littérature utilisant des films Si-LPCVD déposés à des températures relativement élevées ( $10^4$  dans Probst *et al.* [64], pour des films déposés à  $625^\circ\text{C}$ ). Par contre, ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature utilisant des films déposés à des températures relativement faibles (entre  $10^2$  et  $10^3$  [63, 65], pour des films déposés à  $T<500^\circ\text{C}$ ). La valeur de ce facteur dépend donc essentiellement de la morphologie structurale des films et des conditions de dépôt.

A propos de la taille moyenne initiale des grains  $L_{g0}$ , puisque nous n'avons pas de valeurs expérimentales pour ces échantillons, nous avons commencé l'ajustement par l'utilisation de valeurs de  $L_{g0}$  supérieures à  $200 \text{ \AA}$  en nous inspirant des valeurs de la littérature. Cependant, les valeurs utilisées ne permettent en aucun cas de réaliser un bon



ajustement de  $C_{\text{tot}}$  avec SIMS. Nous étions donc obligé de changer cette valeur jusqu'à avoir un meilleur ajustement. Pour ces deux types de films déposés à 480°C, l'utilisation de  $L_{g0}$  légèrement inférieur à 160 Å permet d'aboutir aux meilleurs ajustements (voir figures IV.22a et IV.22b), ce qui pourrait être lié à l'amorphisation due aux fortes doses d'implantation.

En général, les deux équations couplées de ce troisième modèle ont des termes standards de flux, (sur la base des équations de Fick) dont le couplage est réalisé à l'aide d'un terme provenant du transfert direct et du transfert inverse du dopant entre les grains et le joint de grains. Le terme de transfert est le résultat de l'échange effectif de dopant,  $k_t^{\text{eff}}$ , qui provient de la somme de deux termes résultant de la croissance des grains  $k_d$  et du mouvement du joint de grains  $k_r$  (voir § III.3, expression III.34) [65, 125], et de la ségrégation du dopant. La variation de  $k_t^{\text{eff}}$  est liée principalement au changement de la taille des grains durant le recuit thermique post-implantation  $L_g(t)$ . Les figures IV.23a et IV.23.b montrent la croissance de  $L_g(t)$  à partir d'une taille moyenne initiale  $L_{g0} = 10$  nm, pour différentes températures de recuit (700, 750, 800 et 850°C). Cette croissance est essentiellement dépendante de la taille initiale des grains  $L_{g0}$  (juste après dépôt LPCVD), de la température de recuit, et de la concentration du dopant. Ces figures montrent l'évolution accélérée de la taille des grains pour les températures et les concentrations élevées. Ceci confirme bien que le processus de recristallisation est activé thermiquement et par les plus fortes concentrations en dopant.

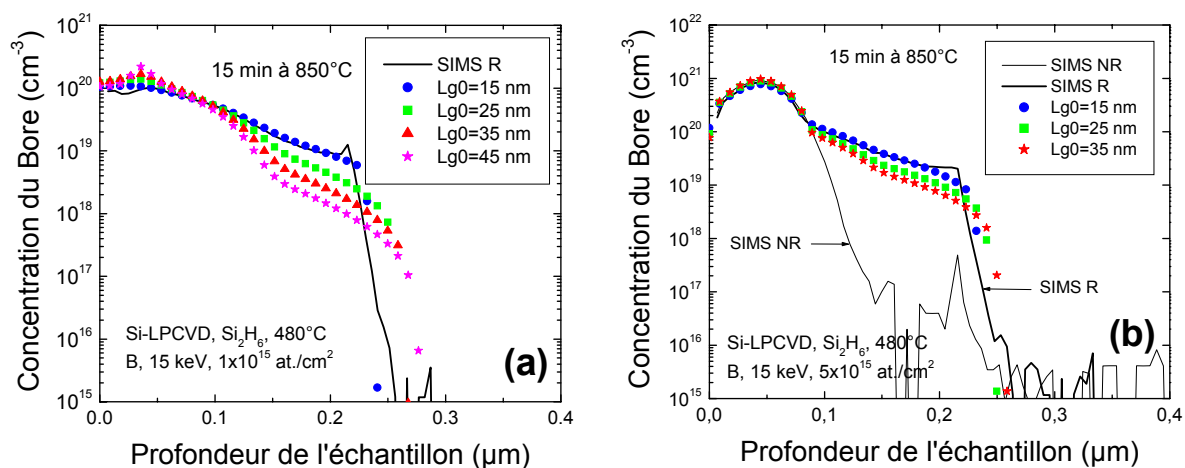


**Figure IV.23.** Evolution théorique de la taille moyenne des grains  $L_g(t)$  par rapport à une taille initiale  $L_{g0} = 10$  nm au cours du recuit à différentes températures (700, 750, 800 et 850°C) : (a) pour  $C_{\text{tot}} = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et (b) pour 1 minute de recuit.

Comme indiqué sur la figure IV.23b, la recristallisation des films pendant le recuit post implantation est non uniforme. Selon la concentration du dopant dans les films implantés on distingue trois régions de différents taux de croissance : (1) région de faible taux de croissance où la concentration en dopant est inférieure à  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , (2) région de moyen taux de croissance où la concentration en dopant est comprises entre  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , (3) région de taux élevé de croissance où la concentration en dopant est supérieure à  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . En effet, la taille initiale des grains  $L_{g0}$  et la croissance de ces grains  $L_g(t)$  jouent un rôle primordial pour la détermination très précise des profils de diffusion.

#### IV.3.2.1. Rôle de la structure initiale des films pour la détermination précise des profils de diffusion après recuit thermique

D'après les tracés des courbes montrées sur les figures IV.24a et IV.24b, la structure initiale des films implantés (la taille initiale des grains  $L_{g0}$ ) joue un rôle non négligeable pour la détermination précise des profils de diffusion après recuit post-implantation.



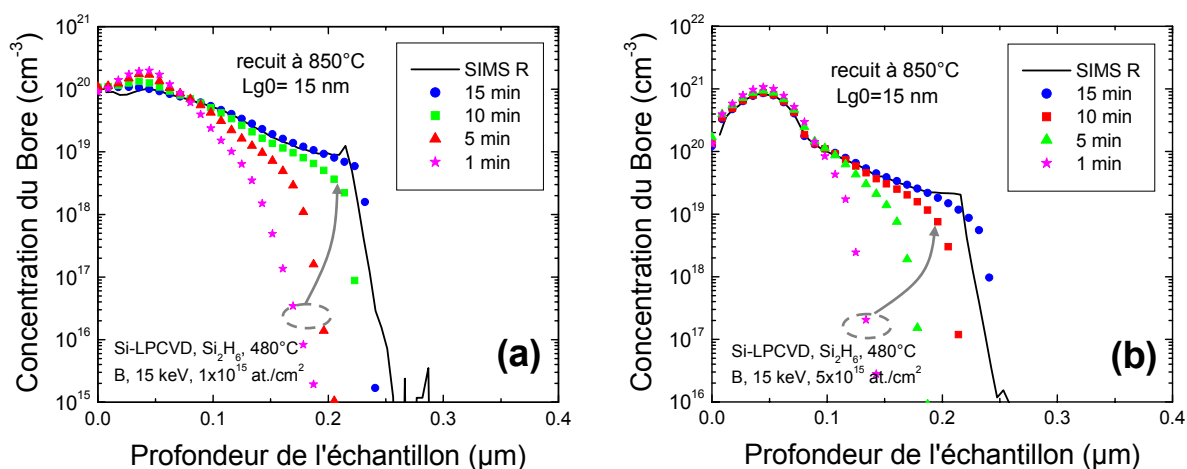
**Figure IV.24.** Tracés des profils calculés des concentrations de bore ( $C_{\text{tot}}=C_g+C_{jg}$ ) obtenus pour différentes valeurs de  $L_{g0}$  et comparés aux profils SIMS. Les échantillons ont été implantés avec deux doses différentes :  $1 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$  (fig. a) et  $5 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$  (fig. b) et recuits à  $850^\circ\text{C}$  durant 15 minutes.

Nous constatons que les queues des profils simulés sont de plus en plus élevées, dans les régions des faibles concentrations en dopant (profondeurs supérieures à  $0,12 \mu\text{m}$ ), pour

les plus petites tailles initiales de grains. Ceci signifie que le piégeage et la ségrégation du dopant sont plus importants si la densité du joint de grains est élevée. Donc, les régions des films de silicium déposés à l'état amorphe et non dopés peuvent servir à empêcher les redistributions longues du dopant au cours du recuit post-implantation.

#### IV.3.2.2. Influence de l'évolution colonnaire de la taille des grains sur la forme des profils de diffusion après recuit thermique

Les figures IV.25a et IV.25b montrent l'évolution des profils de la diffusion du bore assistée par la recristallisation des films durant le recuit post-implantation. Dans les premiers instants de recuit, la diffusion est très rapide et la forme des profils de diffusion reste quasi-gaussienne à cause de la densité initiale importante des joints de grains. Par la suite, les queues des profils commencent à devenir de plus en plus élevées à cause de l'élimination des joints de grains par le processus de recristallisation et donc une réduction de la diffusivité due à la réduction de la densité des joints.

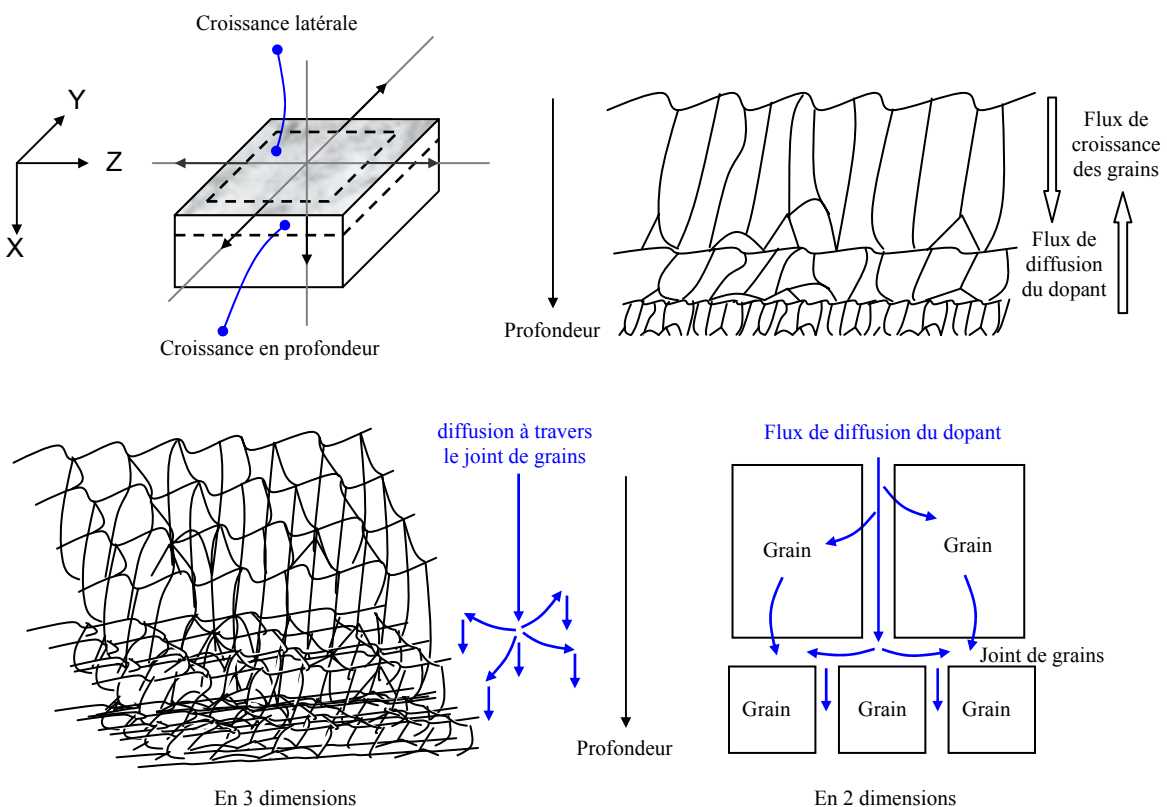


**Figure IV.25.** Evolution de la forme des profils de diffusion de bore ( $C_{\text{tot}}=C_g+C_{jg}$ ) durant le recuit thermique, pour  $L_{g0}=15$  nm, comparées aux profils SIMS. Les films ont été implantés avec :  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> (fig. a) et  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup> (fig. b).

Puisque la cinétique de recristallisation est activée à la fois thermiquement et par la concentration du dopant (voir figure IV.23b), nous pouvons différencier deux orientations pour la recristallisation des films étudiés : (1) recristallisation latérale, selon les axes Y et Z (plan horizontal YZ), où la concentration du dopant est quasiment uniforme et (2)

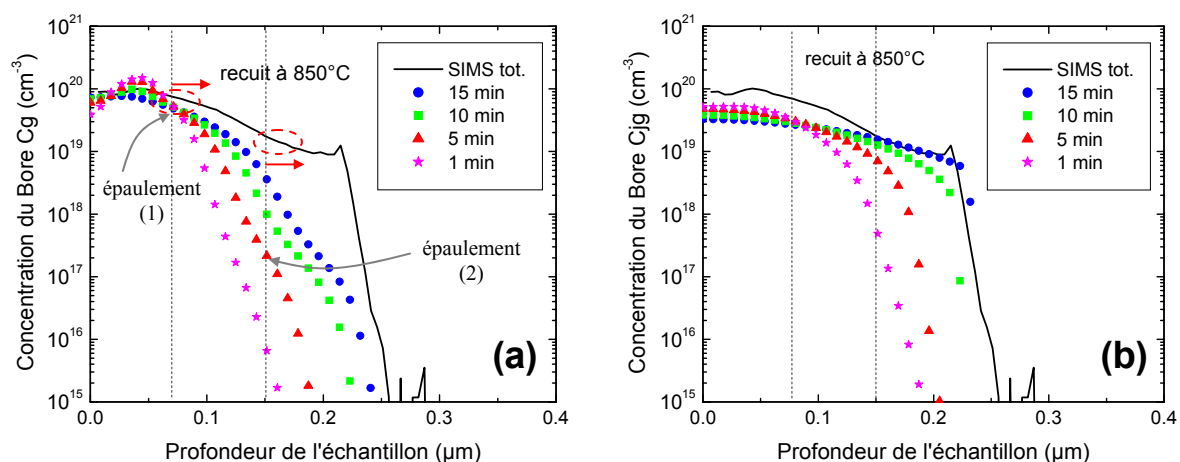
recristallisation en profondeur des films, selon l'axe X (plan vertical), où la concentration du dopant est décroissante. La croissance latérale se fait en même temps à différents niveaux en profondeur et atteint rapidement sa saturation. Cette croissance réduit la diffusivité rapide du dopant, en réduisant la densité latérale des joints de grains. La croissance en profondeur permet l'empilement des différents niveaux de croissance et rend la structure des grains colonnaire (voir schémas de la figure IV.26). Cette croissance réduit ainsi la diffusivité du dopant en réduisant la densité des joints de grains en profondeur. En effet, la structure colonnaire des grains a un rôle important pour la diffusivité relativement rapide du dopant vers les régions adjacentes en profondeur (voir figure IV.26).

Comme mentionné auparavant, la cinétique de recristallisation est plus importante dans la région des plus fortes concentrations. Donc, après un certain temps de recuit, la taille moyenne des grains dans la région des faibles concentrations devient différente de celle dans les régions adjacentes qui ont des concentrations élevées. Il y aura donc création de différentes régions avec différents types de grains. A propos de la région où il y a dépassement de la solubilité solide limite, le dopant reste sous forme de clusters inactifs et immobiles dans les grains et dans les joints de grains.

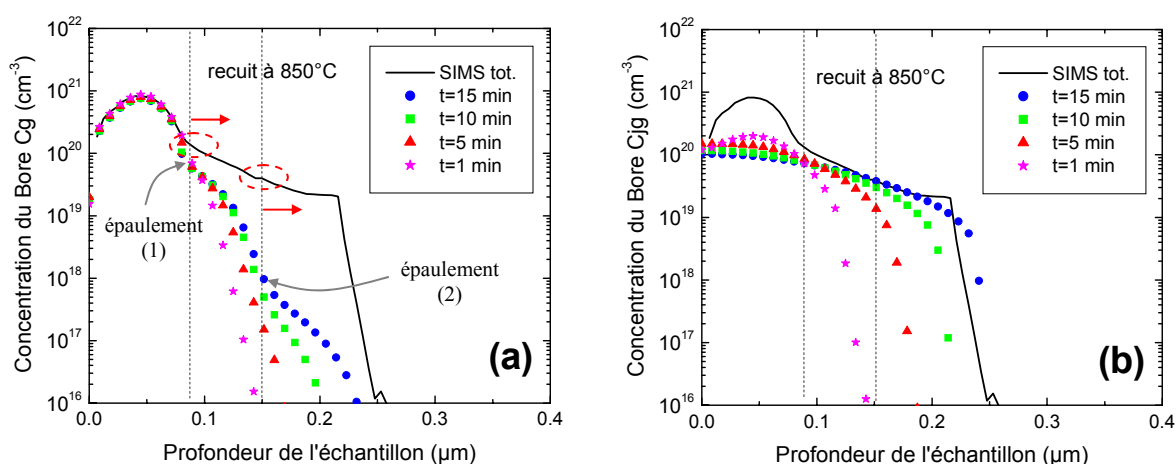


**Figure IV.26.** Schémas simplifiés pour la croissance des grains et la diffusion du dopant.

Pour donner plus d'informations sur les régions créées, nous présentons sur les figures IV.27a, IV.27b, IV.28a et IV.28b les tracés de l'évolution des concentrations des deux populations du bore  $C_g$  et  $C_{jg}$  pour les deux doses, indépendamment. Sur les figures IV.27a et IV.28a qui montrent l'évolution de  $C_g$  au cours du recuit, d'après l'épaulement des profils qui apparaît dans deux niveaux différents en profondeur, nous pouvons distinguer la création de trois régions adjacentes : (1) région des concentrations très élevées ( $C_{tot} > 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), (2) région des concentrations relativement élevées ( $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \leq C_{tot} \leq 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), et (3) région des moyennes et faibles concentrations ( $C_{tot} < 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).



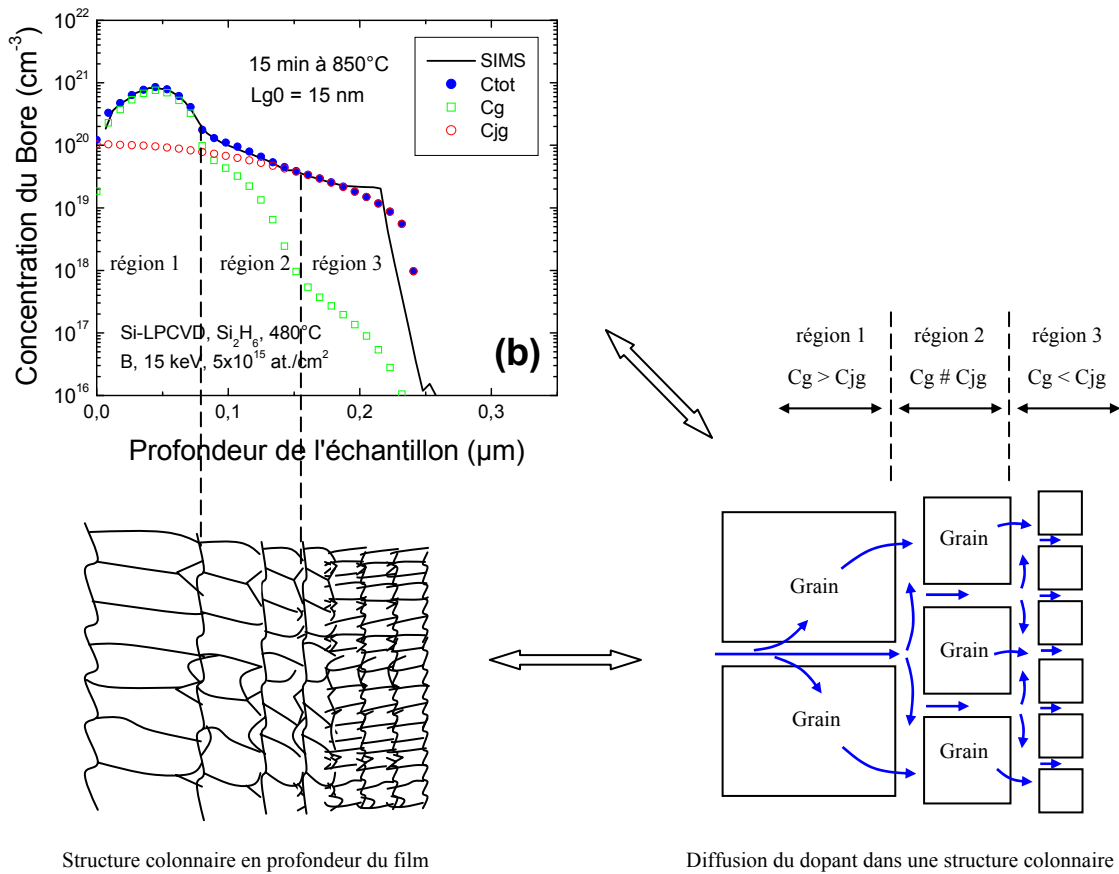
**Figure IV.27.** Evolution des populations de bore dans les grains  $C_g$  (fig. a) et dans le joint de grains  $C_{jg}$  (fig. b), durant le recuit thermique à  $850^\circ\text{C}$ , pour  $L_{g0}=15 \text{ nm}$ , comparées aux profils SIMS, pour l'échantillon implanté avec  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .



**Figure IV.28.** Evolution des populations de bore dans les grains  $C_g$  (fig. a) et dans le joint de grains  $C_{jg}$  (fig. b), durant le recuit thermique à  $850^\circ\text{C}$ , pour  $L_{g0}=15 \text{ nm}$ , comparées aux profils SIMS, pour l'échantillon implanté avec  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

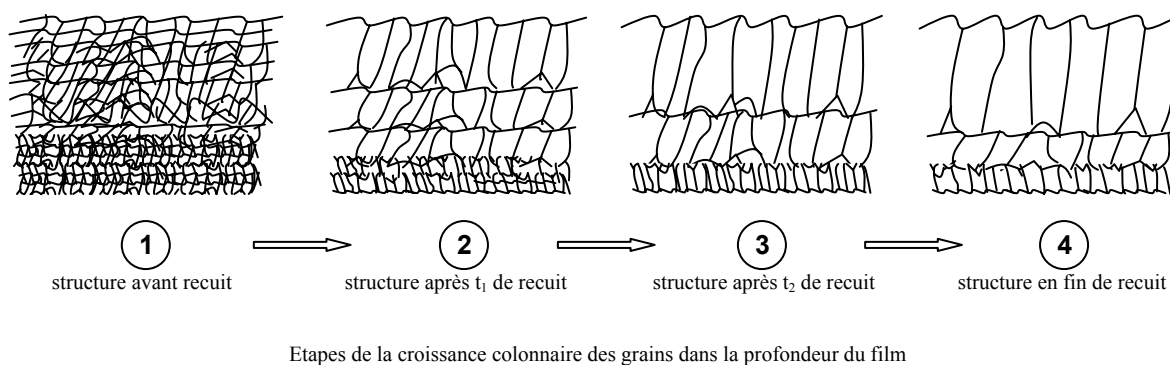
Le passage d'une région à une autre région adjacente est donc caractérisé par un petit épaulement qui apparaît sur les profils  $C_g$  de diffusion. En effet, nous constatons un décalage en profondeur des niveaux d'épaulement (voir figures IV.27a et IV.28a) ce qui indique la propagation orientée en profondeur du processus de recristallisation au cours du recuit post-implantation. Ce résultat est dû à la croissance secondaire des gros grains au dépend des petits grains (voir schémas simplifiés des figures IV.29a et IV.29b ci-dessous).

Sur les figures IV.27b et IV.28b qui présentent l'évolution de  $C_{jg}$  pendant le recuit thermique, nous pouvons constater que la concentration du dopant au joint de grains est toujours dominante dans la région des queues des profils (région (3)); où le taux de croissance des grains est relativement faible et la densité du joint est encore importante. Ainsi, dans les régions des plus fortes concentrations (région (1)), une fraction relativement importante du dopant reste ségréguée dans le joint de grains après ces recuits thermiques, ce qui est en bon accord avec les valeurs des taux d'activation ( $\alpha$ ) trouvés précédemment (voir § IV.1).



**Figure IV.29a.** Schémas simplifiés présentant l'influence de l'évolution colonnaire des grains sur la diffusivité du dopant et l'épaulement des profils.

En conséquence, la diffusivité rapide du dopant à travers le joint de grains est transitoire à cause du piégeage et de la ségrégation. La formation d'amas d'atomes immobiles et la sursaturation des états pièges aux joints de grains oblige les atomes en mouvement de changer de parcours et de diffuser lentement à travers les grains. Par conséquent, lors du passage d'une région à une autre région adjacente, la diffusivité latérale accélérée et transitoire du dopant à travers le joint de grains réduit la diffusivité rapide en profondeur et donc empêche l'apparition de l'épaulement des profils de  $C_{jg}$ . Cependant, l'épaulement qui apparaît sur les profils de  $C_g$  est justifié par le passage obligatoire par le joint de grains. Ceci reste en bon accord avec ce qui a été décrit dans le paragraphe IV.2.

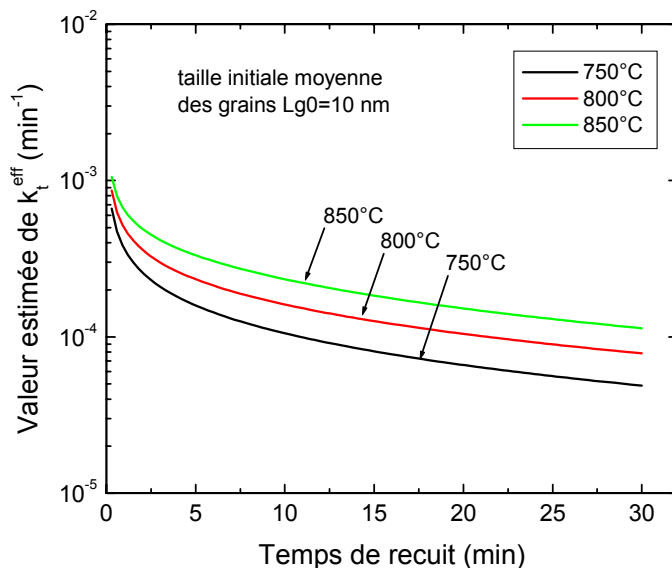


**Figure IV.29b.** Schémas simplifiés montrant l'évolution colonnaire des grains pendant le recuit thermique (orientée dans la profondeur des films).

Comme nous l'avons mentionné auparavant, dans le chapitre III, § III.3, la cinétique d'échange d'atomes dopants entre les grains et les joints de grains est contrôlée par le paramètre de transfert effectif  $k_t^{\text{eff}}$  et par le paramètre de ségrégation  $k_{\text{seg}}$ . La figure IV.30 montre le changement théorique de  $k_t^{\text{eff}}$  au cours du recuit thermique pour 750, 800 et 850°C. En conséquence, ce paramètre dépend de la taille des grains et du coefficient de diffusion effectif dans ces derniers [132]. Nous constatons que le taux de transfert est très important dans les premiers instants de recuit, ce qui signifie que le processus de transfert est dépendant de l'évolution de la structure des films.

En ce qui concerne la ségrégation du dopant, elle dépend essentiellement des cinétiques de mouvement des grains et du joint de grains (croissance des grains et réduction de la densité du joint de grains). Dans notre étude, l'influence de la ségrégation du dopant a été ajustée à l'aide du paramètre  $k_{\text{seg}0}$  [132, 133]. D'après les valeurs obtenues,

nous avons pu constater que l'effet de la ségrégation du bore dans ces conditions de recuit est approximativement 4 fois plus petite que celle de l'arsenic [106, 110].



**Figure IV.30.** Variation théorique de  $k_t^{\text{eff}}$  au cours du recuit pour différentes températures (750, 800 et 850°C).

### IV.3.3. Effet de la cinétique de recristallisation sur la diffusion du bore durant le recuit thermique post-implantation à 700°C

Sur les figures IV.31a, b, c et d, sont indiquées les superpositions des profils de diffusion des populations de bore  $C_g$ ,  $C_{jg}$  et  $C_{\text{tot}}$ , calculés et SIMS, pour les recuits de 1, 5, 15 et 30 minutes à 700°C. Le meilleur ajustement de ces profils, issus des films déposés à 465°C et implantés avec une dose de  $4 \times 10^{15}$  at./ $\text{cm}^2$ , est obtenu en utilisant les valeurs des paramètres ajustables suivants : (1) la taille moyenne initiale des grains  $L_{g0} = 98$  Å, (2) le rapport  $D_{jg}/D_g = 240$ , (3) le nombre moyen d'atomes par clusters dans les grains  $m = 2$ , (4) la densité des états pièges  $N_t = 5 \times 10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ , et (5) le facteur  $\beta = 0,14$  à  $0,16$ . En général, la taille initiale des grains  $L_{g0}$  obtenue pour ce deuxième type de films est relativement faible par rapport à celle trouvée pour les films étudiés précédemment, au § IV.3.2 où  $L_{g0}=160$  Å (avec la température de dépôt de 480°C). Ceci reste en bon accord avec les résultats expérimentaux qui indiquent que la température à laquelle s'effectue le dépôt est le facteur prédominant dans la détermination de la structure du film déposé par LPCVD. Ainsi, pour



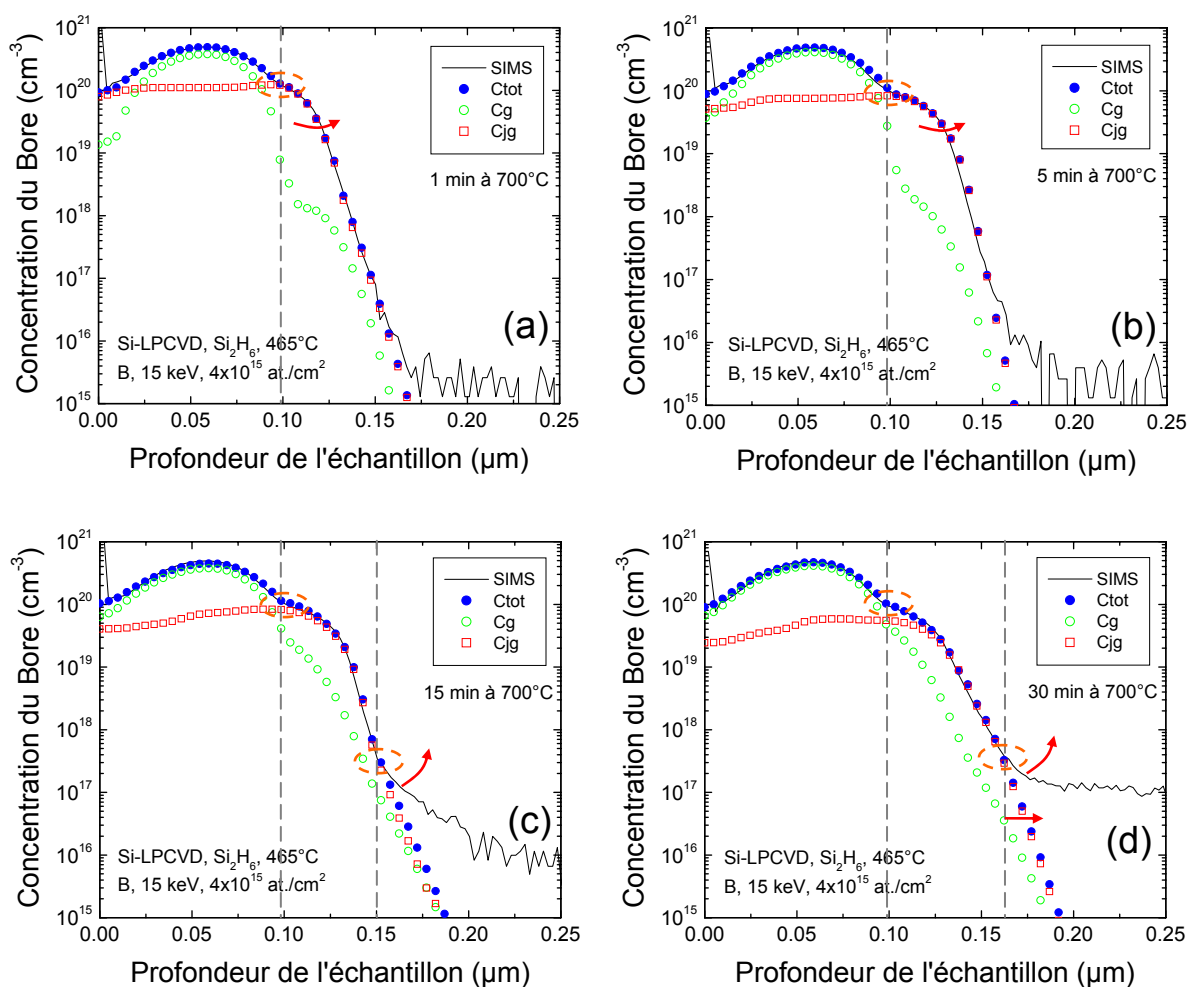
ce deuxième type de films, la diffusivité du bore à travers les joints de grains est plus rapide que celle dans les grains aux faibles budgets thermiques. Ceci est dû à l'élimination lente de la densité des joints de grains à basse température de traitement.

Les variations de  $C_g$  et  $C_{jg}$  montrent que la diffusivité accélérée et transitoire du bore est essentiellement liée au joint de grains. Durant les premiers instants de recuit, le bore commence à diffuser rapidement en profondeur à travers la densité importante du joint de grains (voir figs. IV.31a et b), parce que la structure initiale des films déposés à basse température et fortement implantés est quasiment amorphe. Un premier épaulement des profils de dopage commence à apparaître au voisinage de la solubilité limite solide  $C_{sol}$  (aux environs de  $0,1 \mu\text{m}$  en profondeur) où nous remarquons une discontinuité sur les profils de  $C_g$ . Ce premier épaulement qui montre une cassure structurale est dû à l'existence de deux types et régions de recristallisation différents dans la profondeur des films : (1) la recristallisation accélérée par la concentration élevée des dopants et non perturbée par leur mouvement à cause du dépassement de  $C_{sol}$ , et (2) la recristallisation accélérée par la concentration de dopants et perturbée par le flux de leur mouvement, au dessous de  $C_{sol}$ . Dans la première situation, la croissance des grains est quasiment homogène et les amas immobiles du dopant en surplus sont rapidement encerclés par les atomes de silicium (par le processus de recristallisation). Par contre, dans la deuxième situation, le mouvement rapide des petits atomes de bore, au dessous du seuil  $C_{sol}$ , sous l'effet du gradient de concentration, favorise la recristallisation colonnaire et réduit la croissance des grains en profondeur. Il y aura donc création de deux régions adjacentes sur les profils, avec deux tailles différentes de grains où l'épaulement représente la zone de transition entre les deux régions. D'ailleurs, la discontinuité des profils de  $C_g$ , observée sur les figures IV.31a et IV.31b, confirme l'existence de cette zone de transition. En effet, la forme des queues des profils de ces deux figures reste gaussienne ce qui signifie que la diffusivité du dopant se fait initialement avec peu de ségrégation du dopant.

Sur les figures IV.31c et IV.31d, pour les recuits de 15 et 30 minutes, un deuxième épaulement commence à apparaître dans les queues des profils de dopage (aux environs de  $0,15 \mu\text{m}$  en profondeur). Ces dernières commencent à devenir de plus en plus élevées, ce qui signifie le freinage de la diffusivité rapide en profondeur à travers les joints de grains. La phase transitoire de la diffusivité accélérée est donc terminée et les profils de diffusion restent quasiment inchangés sur toute l'épaisseur du film ( $0,15 \mu\text{m}$  du film, voir figures

IV.31c et IV.31d). En ce qui concerne la discontinuité des profils de  $C_g$ , elle est de moins en moins importante au cours du recuit, ce qui indique la recristallisation de la zone de transition.

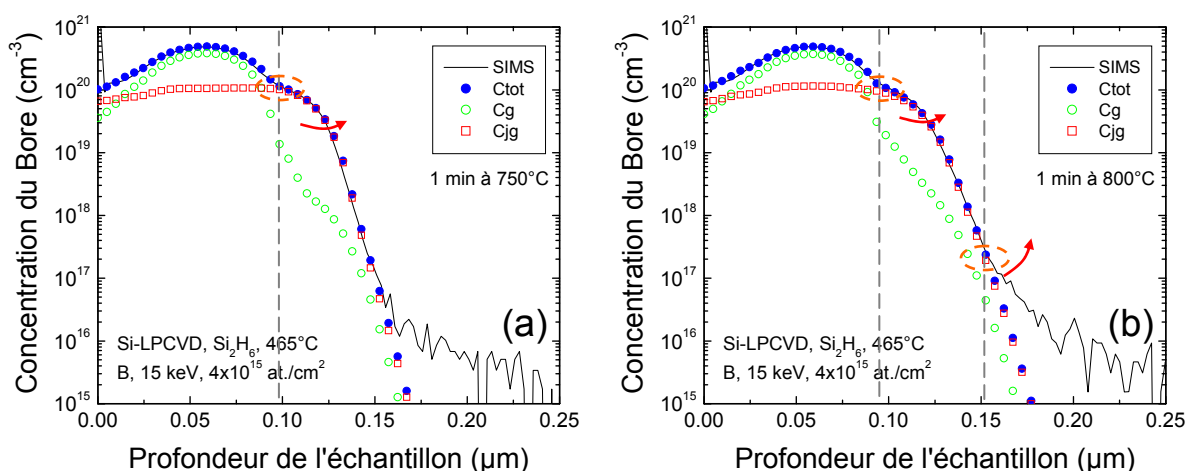
D'une manière générale, la diffusivité transitoire et accélérée du dopant et la forme des profils de diffusion sont liées à : (1) la structure initiale des films ( $L_{g0}$ ), (2) au processus de changement de cette structure par la croissance des grains et donc au budget thermique, (3) au processus de piégeage et de ségrégation du dopant. A titre d'exemple, plus la température de recuit est faible, plus les cinétiques de croissance des grains et d'élimination des joints de grains sont lentes, plus la durée de la phase d'accélération de la diffusivité est importante.



**Figure IV.31.** Tracés des profils calculés des populations de bore  $C_g$ ,  $C_{jg}$  et  $C_{\text{tot}} = C_g + C_{jg}$ , superposés aux profils SIMS expérimentaux, pour les recuits thermiques de 1, 5, 15 et 30 min à  $700^\circ\text{C}$ .

### IV.3.4. Effet de la cinétique de recristallisation sur la diffusivité du bore durant les recuits post-implantation à 750 et 800°C

Sur les figures IV.32a et IV.32b ci-dessous sont montrées les superpositions des profils de diffusion, calculés et SIMS, des populations de bore  $C_g$ ,  $C_{jg}$  et  $C_{tot}$ , pour les recuits post-implantation à 750°C et à 800°C durant 1 minute. L'ajustement des profils  $C_{tot}$  et SIMS est obtenu avec les valeurs des paramètres physiques ajustables suivants : (1) la taille initiale de grains  $L_{g0} = 98 \text{ \AA}$ , (2) le rapport  $D_{jg}/D_g = 180$  à 750°C et 140 à 800°C, (3) le nombre moyen d'atomes par clusters dans les grains  $m = 2$ , (4) la densité des états pièges  $N_t = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , et (5) le facteur  $\beta = 0,14$ . Un seul épaulement dû à la diffusivité rapide à travers le joint de grains est observé sur la figure IV.32a. Par contre, un deuxième épaulement commence à apparaître dans les queues des profils de la figure IV.32b.



**Figure IV.32.** Tracés des profils calculés des populations de bore  $C_g$ ,  $C_{jg}$  et  $C_{tot} = C_g + C_{jg}$ , superposés aux profils SIMS expérimentaux, pour les recuits thermiques de : 1 minute à 750°C (fig. a) et 1 minute à 800°C (fig. b).

### IV.3.5. Evaluation des résultats du modèle

Les résultats obtenus par ce troisième modèle sont très satisfaisants et les profils théoriques établis par ce dernier sont les plus ajustés aux profils SIMS expérimentaux. Ce troisième modèle, bien adapté, d'une part, à l'influence de la cinétique du changement de la structure granulaire des films durant le traitement thermique et, d'autre part, aux effets

des plus fortes concentrations en dopant, est sans doute le plus conseillé pour l'étude des films obtenus par la technique LPCVD et fortement implantés. En effet, l'application de ce troisième modèle nous a conduit à remarquer que :

- la structure initiale des films Si-LPCVD implantés et le changement de cette structure par le processus de recristallisation ont un rôle primordial pour la détermination précise des profils de diffusion.
- l'épaule des profils de dopage représente une cassure structurale liée à la croissance non homogène dans la profondeur des films. Cet épaule est provoqué par une rupture liée au passage du dopant entre deux régions de différents états structurales. Cette rupture est favorisée au voisinage de  $C_{sol}$  (à cause de l'immobilité du dopant au dessus de  $C_{sol}$ ) et dans les queues des profils (à cause de la formation d'amas d'atomes par le piégeage et la ségrégation du dopant).
- l'épaule des profils de diffusion est fortement lié à la cinétique d'élimination des joints de grains (au flux de migration des atomes de silicium dépendant de la réduction de la barrière de potentiel par la diminution de la densité des joints de grains).
- la durée de la phase transitoire de la diffusivité accélérée dépend essentiellement de la température de traitement. Elle est plus importante si la température de recuit est faible.
- la cinétique de recristallisation est orientée par le flux de diffusion du dopant, ce qui favorise la croissance colonnaire des grains.
- le piégeage et la ségrégation sont plus importants si la densité des joints de grains est importante.
- aux concentrations élevées en dopants, il y a formation d'amas d'atomes (ou gros clusters) dans les joints de grains, et formation de petits clusters dans les grains.

## CONCLUSION

Tout au long de ce dernier chapitre, nous avons présenté et discuté les résultats obtenues par l'exploitation de chacune des trois approches de la modélisation présentées au chapitre III. Nous avons pu estimer le comportement et la validité de chaque modèle indépendamment. L'avantage du premier modèle, constitué d'une seule équation

différentielle, dans laquelle plusieurs termes correctifs dûs aux effets des fortes concentrations ont été greffés, est lié au nombre de paramètres ajustables et à une simplicité d'application puisqu'il utilise directement le profil de la concentration totale du dopant. Il permet de tracer les profils avec une précision acceptable, de fournir les valeurs des coefficients de diffusion effectifs, et de fournir des informations sur le degré d'activation du dopant et du taux des clusters. Néanmoins, ce modèle reste incapable de fournir plus de renseignements sur les phénomènes complexes intervenant dans l'épaulement transitoire des profils.

La prérogative du deuxième modèle provient donc du fait qu'il permet de donner plus d'informations sur la complexité du processus de diffusion du dopant. Seulement, ce deuxième modèle, constitué de quatre équations différentielles couplées, est particulièrement plus compliqué, à cause du nombre important de paramètres ajustables et du nombre de profils de diffusion utilisés simultanément. Son utilisation montre l'existence d'une relation entre le mouvement des atomes de silicium et celui des atomes du dopant. Nous avons pu constater que le processus de formation et de dissolution des complexes de type  $Si_x-B_y$  joue un rôle important dans l'accélération transitoire du dopant et donc dans l'épaulement des profils de diffusion. Cette accélération dure quelques minutes à basse température et quelques dizaines de secondes à température élevée.

Le troisième modèle, le mieux adapté à la structure granulaire des films de polysilicium, est donc proposé pour examiner la complexité de la diffusivité du dopant en se référant au changement de la structure particulière des films, constituée de grains et de joints de grains. Ce modèle, constitué de deux équations différentielles couplées, est relativement plus compliqué par rapport au premier modèle et apparemment moins complexe que le deuxième modèle (au vu du nombre de paramètres ajustables et des profils utilisés simultanément). En effet, ce modèle intervient plus particulièrement pour spécifier les rôles des cinétiques de croissance des grains et d'élimination des joints de grains dans la complexité du problème. Par ailleurs, l'exploitation de ce modèle montre que la diffusivité accélérée et transitoire du dopant au cours du recuit est liée à la densité des joints de grains, à leur cinétique d'élimination, et à la densité des états pièges dans la structure globale. Nous avons pu constater que le changement de la morphologie interne des films pendant le recuit thermique post-implantation joue un rôle primordial pour la détermination très précise des profils de diffusion.

# CONCLUSION GENERALE

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux que nous avons présenté dans ce mémoire de thèse concernent l'étude et la modélisation du processus de redistribution et d'activation du dopant sous recuit thermique, que nous avons appliqué aux films minces de silicium obtenus par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) et fortement implantés au bore, en vue de leur utilisation comme matériau de grille en technologie MOS (Metal-Oxyde-Semiconductor).

De nos jours, le composant le plus utilisé dans les circuits intégré est le transistor MOS. A l'heure actuelle, un des problèmes et limitations majeurs dans la miniaturisation des transistors MOS est celui de la déplétion de grille par la diffusion accélérée des atomes dopants et le faible taux d'activation de ces atomes. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la structure PMOS (grille en polysilicium dopée bore), et en particulier au problème de la diffusivité accélérée, complexe et non souhaitable, conduisant à la pénétration du bore depuis la grille de type  $P^+$  vers l'oxyde, causant ainsi des instabilités de la tension de seuil et une dégradation de la fiabilité de l'isolant de grille très mince. Nous nous sommes intéressés à la compréhension des effets à l'origine de cette diffusivité accélérée afin de pouvoir surmonter ces problèmes.

En premier lieu, nous avons étudié les sources des phénomènes physiques qui viennent perturber la diffusion et l'activation du dopant dans le silicium. Comme ces deux problématiques (diffusion et activation du dopant) sont directement liées aux aspects technologiques, nous avons d'abord rappelé les avantages et les inconvénients des techniques les plus convenables pour la réalisation des dispositifs ultraminces : procédé d'élaboration par la technique LPCVD, technique de dopage par implantation ionique, et technique de traitement thermique post-implantation. Nous avons ensuite présenté une synthèse bibliographique, qui met en évidence les phénomènes complexes régissant le processus de la diffusion accélérée et transitoire du bore dans les films minces de silicium. Cette synthèse, présentée dans le premier chapitre, nous a montré que les effets physiques qui viennent perturber la diffusivité et l'activation électrique du dopant dans le silicium sont liés : (1) aux concentrations élevées en dopant, (2) à la morphologie structurale des films implantés, et (3) aux taux d'interactions dopants-défauts sous l'agitation thermique.

La mise en évidence de la diffusion accélérée et transitoire ou TED (Transient Enhanced Diffusion) du bore au cours du traitement thermique post-implantation a été

initialement achevée par l'analyse et l'interprétation des profils expérimentaux SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), que nous avons présenté dans le deuxième chapitre. Nous avons utilisé une large variété de profils SIMS issus de deux types de films minces :

- Films minces déposés par LPCVD à partir de disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) à  $465^\circ\text{C}$ , fortement dopés au bore par implantation ionique avec la dose de  $4 \times 10^{15}$  at./ $\text{cm}^2$  et recuits à différentes températures (700, 750 et  $800^\circ\text{C}$ ) durant 1, 5, 15 et 30 minutes.
- Films minces déposés par LPCVD à partir de disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) à  $480^\circ\text{C}$ , fortement dopés au bore par implantation ionique à deux doses différentes ( $1 \times 10^{15}$  at./ $\text{cm}^2$  et  $5 \times 10^{15}$  at./ $\text{cm}^2$ ) et recuits durant 15 minutes à la température de  $850^\circ\text{C}$ .

L'analyse et l'interprétation des profils SIMS a permis de révéler les particularités de la diffusivité accélérée et transitoire du dopant, remarquables sur la forme des profils :

- La TED est observée aux concentrations élevées en dopant. Elle est en plus limitée par un seuil de concentration dit "concentration de la solubilité solide limite  $C_{\text{sol}}$ ".
- Les atomes dopants restent quasiment immobiles au-dessus du seuil de concentration  $C_{\text{sol}}$  à cause de l'excès en atomes (très forte concentration en dopant).
- La TED au voisinage du seuil de concentration  $C_{\text{sol}}$  conduit à l'étalement rapide des profils de dopages, conduisant à l'épaulement de ces derniers aux environs de  $C_{\text{sol}}$ .
- La durée de la phase du TED est de quelques minutes aux faibles températures de recuit et de quelques dizaines de secondes aux températures élevées.
- La théorie classique de la diffusion (lois de Fick), valable pour le cas des faibles et moyens dopages, est incapable de décrire les phénomènes responsables de la TED.

Puisque les lois classiques de Fick ne permettent en aucun cas de décrire les effets de la TED et l'épaulement des profils de dopage, ni encore de fournir des informations sur cette diffusivité particulière du dopant, nous nous sommes donc intéressés à l'élaboration de modèles, conçus à partir des équations classiques de Fick, afin d'arriver à comprendre les effets régissant cette diffusivité particulière et complexe. Nous avons pu réaliser différentes approches de modélisation, ce qui nous a amené à construire trois modèles, que nous avons présenté dans le troisième chapitre. Ceci s'est donné pour but d'éviter le chevauchement des effets perturbateurs et la compensation d'un effet par un autre. Par conséquent, chacune de ces approches vise à répondre à une partie de l'ensemble des questions posées dans ce sujet. En effet, dans toutes ces approches nous tenons compte du



fait que les coefficients de diffusion sont proportionnels à la concentration du dopant et aux contributions des défauts structuraux. De nouveaux termes correctifs liés aux effets des plus fortes concentrations en dopant, aux effets des interactions dopants-défauts, et aux effets des changements survenus dans la morphologie structurale des films sous l'agitation thermique ont été greffés dans les équations unidimensionnelles de Fick.

Dans notre première approche de modélisation, l'intérêt a été principalement focalisé sur la compréhension de l'interaction dopants-défauts (piégeage et ségrégation) et sur les anomalies de la diffusion du bore dans les structures de polysilicium. Nous avons pu construire un modèle théorique qui tient compte du mécanisme lacunaire de diffusion en lui associant des phénomènes complexes liés aux effets des très forts niveaux de dopage, tels que la formation de clusters de différentes tailles pour cause de piégeage, ségrégation et dépassement de la solubilité solide limite  $C_{sol}$ . La diffusivité et l'activation électrique du dopant ont été rendues dépendantes de la concentration du dopant, de la taille moyenne des clusters et de  $C_{sol}$ . La reproduction des profils SIMS expérimentaux, à l'aide de ce premier modèle formé d'une seule équation différentielle, a permis d'extraire cinq paramètres physiques importants : (1) les valeurs moyennes des coefficients de diffusion, (2) le taux d'activation électrique, (3) la taille moyenne des clusters, (4) le taux de contribution des différents états de charges lacunaires, et (5) le rapport de contribution du changement de la morphologie structurale des films par le processus de cristallisation. Ceci, pour les diverses durées et températures de recuit thermique. En résumé, nous avons pu constater que la diffusivité et l'activation du dopant sont fortement influencées par la formation de petits clusters de type  $Si_xB_y$ , l'évolution de la taille de ces clusters sous l'agitation thermique et la forte précipitation du dopant sous l'excès de la solubilité solide limite.

Les résultats obtenus par ce premier modèle sont acceptables. Cependant, la complexité du processus du TED a nécessité une approche plus détaillée, en raison de fournir plus d'informations sur les contributions des cinétiques d'évolution des clusters, de mouvement des atomes de silicium (l'auto-diffusion) et la durée de la phase transitoire.

Dans notre deuxième approche de modélisation, en cherchant à fournir plus de détails sur la complexité du TED du bore dans les films de silicium obtenus par LPCVD (Si-LPCVD), nous avons développé et testé un deuxième modèle bien adapté à la description approfondie des phénomènes complexes liés aux effets des plus forts dopages et à l'origine de la TED. Ce modèle combine les cinétiques de croissance et de dissolution des clusters

tout en considérant les trois mécanismes possibles de la diffusion (substitutionnel, interstitiel, et lacunaire) et en associant les phénomènes liés aux effets des très forts dopages antérieurs. La reproduction des profils SIMS par ce deuxième modèle, formé d'un système de quatre équations différentielles couplées, nous a amené à déduire sept paramètres physiques importants, que nous avons classé en trois groupes : (a) paramètres de croissance et de dissolution des clusters, (b) paramètres de transfert d'espèces de dopant à travers les états possibles (interstitiels, substitutionnels, clusters et précipités), (c) paramètres liés à l'influence du mouvement de la morphologie structurale (auto-diffusion pour la croissance des grains) et des différents états de charges lacunaires. En bref, le processus de formation de clusters de bore au cours du recuit thermique est le plus responsable de la TED. Il passe par quatre phases principales : (1) phase de nucléation ou de formation rapide de petits complexes (clusters) de type  $Si_xB_y$ , (2) phase d'équilibre de formation de ces complexes dite "phase de saturation", (3) phase de croissance compétitive des clusters au dépend des plus petits clusters instables appelée "maturation d'Ostwald", et (4) phase de dissolution lente des gros clusters, provoquée par l'amélioration de la structure des films dépendante du budget thermique.

A ce niveau, nous avons pu arriver à répondre à une partie importante de l'ensemble des questions posées dans ce sujet. Cependant, la contribution du processus de cristallisation des films Si-LPCVD (déposés à l'état amorphe à basse température) au cours du recuit thermique reste encore méconnue. Ceci, nous a orientés à aborder une troisième approche de modélisation, basée sur la notion de grains et de joint de grains. Dans cette approche, nous avons développé un troisième modèle dit de "double-jet en diffusion" ou "two stream diffusion", formé d'un système de deux équations différentielles couplées, bien adapté au changement de la morphologie granulaire du polysilicium et aux effets des plus fortes concentrations en dopant. Le couplage entre les deux équations est conçu par un terme traduisant le transfert direct et le transfert inverse du dopant entre les grains et les joints de grains (double-jet), en associant : (1) les effets liés aux plus fortes concentrations en dopant, (2) les effets liés aux changements de la taille des grains et de la densité du joint de grains, et (3) les effets du piégeage et de ségrégation du dopant au joint de grains. L'application de ce troisième modèle nous a vraiment aidé à étudier plus précisément les influences mutuelles des cinétiques complexes de redistribution du bore et de cristallisation des films Si-LPCVD. La croissance de la taille des grains par la cristallisation des films joue un rôle primordial pour la détermination très précise des profils de diffusion. En

général, la reproduction des profils SIMS indique que la croissance des grains est orientée en profondeur (croissance colonnaire des grains) par le flux des atomes dopants en diffusion. Selon notre simulation, la croissance colonnaire des grains est perturbée dans deux régions : (1) au voisinage de la solubilité solide limite et (2) au voisinage des queues des profils de dopage. Ces perturbations favorisent la création de trois régions de différentes tailles de grains (polycristallines) séparés par des fines régions amorphes. En effet, le piégeage et la ségrégation des dopants aux joints de grains sont fortement dépendants de la concentration des défauts, de l'évolution de la taille des grains, du double-jet (direct et inverse) entre les grains et les joints de grains, et du changement de l'énergie de la barrière de potentiel aux joints de grains.

Parmi les trois modèles, le troisième a permis de simuler de façon très satisfaisante les profils SIMS, en fournissant un maximum d'informations tels que les rôles des cinétiques de croissance des grains et d'élimination des joints de grains dans la complexité du problème. Notons que les trois modèles restent également applicables dans les cas des faibles et moyennes concentrations et des structures monocristallines.

Enfin, parmi les perspectives envisagées, l'ensemble des résultats obtenus pourrait être enrichi et complété en abordant l'aspect expérimental, en réalisant un suivi de l'état de cristallisation des films Si-LPCVD en profondeur par les techniques physico-chimiques, tel que la microscopie TEM (Transmission Electron Microscopy), afin de pouvoir confirmer l'existence de différentes régions de différents types de grains suite au traitement thermique des films. Sur le plan théorique, il serait intéressant de compléter le travail effectué dans ce mémoire pour l'étude des défauts des fins de parcours EOR (End-Of-Range) observés sur les profils et qui peuvent jouer un rôle important sur la forme des queues des profils.

# BIBLIOGRAPHIE

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] E. Couderc, "Etude de dépôts de silicium dopé azote SiN<sub>x</sub> obtenus par LPCVD du mélange Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/NH<sub>3</sub>". Rapport de stage effectué au LAAS du CNRS-Toulouse, (1999).
- [2] S. E. Naimi, "Optimisation et compréhension des performances électriques de nouvelles technologies de transistors MOS en couche mince". Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France (1996).
- [3] J. J. Pedroviejo Poyatos, "Films de silicium déposés par LPCVD à partir de disilane : mécanismes de dépôt, propriétés et aptitude à la réalisation de transistors sur films minces". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France (1993).
- [4] P. Taurines, "Faisabilité de structures métal-oxyde-semiconducteur sur films Si-LPCVD par procédé technologique à basse température (600°C)". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France (1991).
- [5] E. Campo, "Procédés thermiques rapides RTAO : Applications à la réalisation de transistors à films minces de silicium déposés à partir de disilane". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France (1990).
- [6] W. C. O'Mara, R. B. Herring and L. P. Hunt, "Handbook of semiconductor silicon technology". Noyes Publications, Mill Road, Park Ridge, New Jersey, (1990).
- [7] M. K. Hatalis and D. W. Greve, "Large grain polycrystalline silicon by low-temperature annealing of low pressure chemical vapor deposited amorphous silicon films". J. Appl. Phys., 63 (7), p. 2260 (1991).
- [8] W. Schockley, "Forming semiconductive devices by ionic bombardment". US Patent 2787564, (1991).
- [9] R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, "Materials Science and Technology : A comprehensive treatment, Processing of semiconductors". Ed. VCH Weinheim New York: Basel-Chambridge, Vol. 16, p. 254, (1996).

- 
- [10] M. S. SZE, "VLSI Technology". 2<sup>nd</sup> Edition, Murray Hill, New Jersey, (1988).
- [11] P. N. Favennec, "L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique". Les éditions MASSON, Collection technique et Scientifique des télécommunications (1993).
- [12] M. Aboy, L. Pelaz, J. B. Barbolla, R. Duffy and V. C. Venezia, "Boron activation and redistribution during thermal treatments after solid phase epitaxial regrowth". Materials Science and Engineering, B 124-125, p. 205, (2005).
- [13] A. Dusch, "Modélisation de la diffusion accélérée et transitoire du bore implanté à basse énergie dans les dispositifs submicroniques silicium". Thèse de doctorat, Université de Rouen, France (2002).
- [14] D. G. Ashworth, R. Owen and B. Muddin, "Representation of ion implantation profiles by Pearson frequency distribution curves". J. phys. D : Appl. Phys., 23, p. 870 (1990).
- [15] W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and H. A. M. de Grefte, "Influence of annealing on the concentration profiles of boron implantations in silicon". J. Appl. Phys., 2 (5), p. 265 (1973).
- [16] L. Ottaviani, "Réalisation de jonctions PN dans le carbure de silicium 6H par implantation ionique d'aluminium". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (1999).
- [17] F. Lévy, "Physique et technologie des semiconducteurs". Traité des matériaux 18, Presse polytechniques et Universitaires Romandes (1995).
- [18] J. F. Gibbons, S. W. Mylroie, "Estimation of impurity profiles in ion-implanted amorphous layers using joined half-Gaussian distributions". Appl. Phys. Lett., Vol. 22, N°11, p. 568, (1973).
- [19] J. Marcon, L. Ihaddadene-Le Coq, K. Masmoudi and K. Ketata, "An investigation on the modeling of boron-enhanced diffusion of ultralow energy implanted boron in silicon". Materials Science and Engineering, B 124-125, p. 415, (2005).
- [20] A. Vapaille, R. Castagné, "Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs : Physique et Technologie". Ed. Dunod (1990).

- 
- [21] A. Agarwal, H. J. Gossmann, D. J. Eaglesham, L. Pelaz, S. B. Herner, D. C. Jacobson, T. E. Haynes, R. Simonton, "Damage defects and diffusion from ultra-low energy (0-5keV) ion implantation in silicon". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 1, p. 17, (1998).
- [22] H. Bouridah, "Etude des propriétés de couches minces de silicium dopé azote obtenues par LPCVD et implantées au bore pour grille polysilicium de transistors MOS". Thèse de doctorat en-sciences, Université Mentouri de Constantine, Algérie (2007).
- [23] P. Temple-Boyer, "Nouveaux procédés d'obtention d'oxynitride de silicium". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France (1995).
- [24] E. G. Lee and J. J. Kim, "Investigation of microstructure and grain growth of polycrystalline silicon deposited using silane and disilane". *Thin Solid Films*, 226, p. 123 (1993).
- [25] E. Ibok and S. Garg, "A characterization of the effect of deposition temperature on polysilicon properties". *J. Electrochem Soc.*, 140 (10), p. 2927 (1993).
- [26] X. Ren, M. C. Ozturk, J. J. Wortman, B. Zhang, D. M. Maher and D. Batchelor, "Deposition and characterization of polysilicon films deposited by rapid thermal processing". *J. Vac. Sci. Technol.*, B10 (3), p. 1081 (1992).
- [27] T. V. Rodionova, V. G. Kobka and N. G. Nakhodkin, "Growth of grains in polycrystalline films of silicon during annealing". *Sov. Phys. Crystallogr.*, 33 (5), p. 715 (1988).
- [28] J. P. Carrejo, T. Thundat, L. A. Nagahara, S. M. Lindsay and A. Majumdar, "Scanning tunneling microscopy investigations of polysilicon films under solution". *J. Vac. Sci. Technology*, B 9 (2), p. 955 (1991).
- [29] H. J. Kim and C. V. Thompson, *VLSI Publications of MIT VLSI Memo* (87-376), (1987).
- [30] H. Puchner and S. Selberherr, "An advanced model for dopant diffusion in polysilicon". *IEEE Trans. On Electron Dev.*, 42 (10), p. 1750 (1995).

- [31] J. Akhtar, S. K. Lamichhane, P. Sen, "Thermal-induced normal grain growth mechanism in LPCV polysilicon film". *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 8, p. 476, (2005).
- [32] H. J. Kim and C. V. Thompson, "The effects of dopants on surface-energy-driven secondary grain growth in silicon films". *J. Appl. Phys.*, 67 (2), p. 757 (1990).
- [33] R. Angelucci, M. Severi and S. Solmi, "Effect of impurities on the grain growth of chemical vapor deposited polycrystalline silicon films". *Mater. Chem. Phys.*, 9, p. 235 (1983).
- [34] B. Colombeau, N.E.B. Cowern, F. Cristiano, P. Calvo, Y. Lamrani, N. Cherkashin, E. Lampin and A. Claverie, "Depth dependence of defect evolution and TED during annealing". *Beam Interactions with Materials and Atoms*, B 216, p. 90, (2004).
- [35] M. Uematsu, "Simulation of transient enhanced diffusion of boron induced by silicon self-implantation". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (8A), p. 982 (1997).
- [36] C. Kittel, "Physique de l'état solide". DUNOD, 7<sup>ème</sup> édition, (1998).
- [37] F. Cristiano, J. Grisolia, B. Colombeau, M. Omri, B. de Mauduit, A. Claverie, L. F. Giles and N. E. B. Cowern, "Formation energies and relative stability of perfect and faulted dislocation loops in silicon". *J. Appl. Phys.*, 87 (12), p. 8420 (2000).
- [38] C. Bonafos, D. Mathiot and A. Claverie, "Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon". *J. Appl. Phys.*, 83 (6), p. 3008 (1998).
- [39] G. Z. Pan, K. N. Tu, A. Prussin, "Size-distribution and annealing behavior of end-of-range dislocation loops in silicon-implanted silicon". *J. Appl. Phys.*, 81 (1), p. 78 (1997).
- [40] L. Pelaz, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, S. B. Herner, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, G. Hobler, C. S. Rafferty and J. Barbolla, "Modeling of the ion mass effect on transient enhanced diffusion: deviation from the +1 model". *Appl. Phys. Lett.*, 73 (10), p. 1421 (1998).
- [41] L. Pelaz, G. H. Gilmer, V. C. Venezia and H.-J. Gossmann, "Modeling of the effects of dose, dose rate, and implant temperature on transient enhanced diffusion". *Appl. Phys. Lett.*, 74 (14), p. 2017 (1999).



- [42] M. B. Huang and I. V. Mitchell, "Trapping of Si interstitials in boron doping background: boron clustering and the +1 model". *J. Appl. Phys.*, 85 (1), p. 174 (1999).
- [43] H. S. Chao, W. Crowder, P. B. Griffin and J. D. Plummer, "Species and dose dependence of ion implantation damage induced transient enhanced diffusion". *J. Appl. Phys.*, 79 (5), p. 2352 (1996).
- [44] A. H. Gencer and S. T. Dunham, "A predictive model for transient enhanced diffusion based on evolution of 311 defects". *J. Appl. Phys.*, 81 (2), p. 631 (1997).
- [45] D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann and J. M. Poate, "Implantation and transient B diffusion in Si: the source of the interstitials". *Appl. Phys. Lett.*, 65 (18), p. 2305 (1994).
- [46] A. Claverie, L. F. Giles, M. Omri, B. de Mauduit, G. B. Assayeg and D. Mathiot, "Nucleation, growth and dissolution of extended defects in implanted Si: impact on dopant diffusion". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 147, p. 1 (1999).
- [47] J. Kim, F. Kirchhoff, J. W. Wilkins, and F. S. Khand "Stability of Si-interstitial defects: from point to extended defects". *Physical Review Letters*, 84 (3), p. 503 (2000).
- [48] A. Claverie, B. Colombeau, G. B. Assayeg, C. Bonafos, F. Cristiano, M. Omri and B. de Mauduit, "Thermal evolution of extended defects in implanted Si: impact on dopant diffusion". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 3, p. 269 (2000).
- [49] J. Li and K. S. Jones, "{311} defects in silicon: the source of the loops". *Appl. Phys. Lett.*, 73 (25), p. 3748 (1998).
- [50] M. Omri, "Diffusion accélérée et transitoire du bore dans le silicium : influence des défauts étendus et de la surface de la plaquette". Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France (1999).
- [51] L. Lampin and V. Senez, "Modeling of the kinetics of dislocation loops". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 147, p. 13 (1999).

- [52] C. Bonafos, A. Claverie, D. Alquier, C. Bergaud, A. Martinez, L. Laanab and D. Mathiot, "The effect of the boron doping level on the thermal behavior of end-of-range defects in silicon". *Appl. Phys. Lett.*, 71 (3), p. 365 (1997).
- [53] Y. Lamrani, "Contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du bore dans le silicium". Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse III, France (2005).
- [54] P. Murister, "Silicium intrinsèque et dopé in-situ déposé amorphe par SAPCVD puis cristallisé en phase solide". Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France (2001).
- [55] P. Sigmund, "Sputtering by particle bombardment". *J. Appl. Phys.*, 45, Spring Verlay Berlin, p. 9 (1987).
- [56] B. Gautier, "Etude de la résolution en profondeur lors de l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires. Détermination de la fonction de résolution pour le bore dans le silicium, mise au point d'une procédure de déconvolution et applications". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (1997).
- [57] H. Ryssel, K. Habeger, k. Hoffmann, G. Prinke, R. Dumcke and A. Sachs. *IEEE, Trans. Electron. Devices*, ED-27 (8), p.1484 (1980).
- [58] W. Katz and J. G. Newman, "Fundamentals of Secondary Ion Mass Spectrometry". *MRS Bulletin*, p. 40 (1987).
- [59] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits". *Journal Electronics*, 38 (8), p. 114 (1965).
- [60] G. E. Moore, "No exponential is forever...but We can delay 'foever'". Presentation at International Solid State Circuits Conference (ISSCC), (2003). <http://www.intel.com/technology/silicon/mooreslaw/index.htm>
- [61] F. Mansour, R. Mahamdi, and L. Jalabert, and P.T. Boyer, "Boron diffusion into nitrogen doped silicon films for P+ polysilicon gate structures". *Thin Solid Films*, 434, p. 152, (2003).

- [62] J. Marcon, L. Ihaddadene-Le Coq, K. Masmoudi and K. Ketata, "Diffusion models of  $\text{BF}_2^+$  and  $\text{B}^+$  implanted at low-energy in crystalline silicon". *Materials Science and Engineering, B*, 114-115, p. 393, (2004).
- [63] R. Mahamdi, F. Mansour, E. Scheid, P.T. Boyer and L. Jalabert, "Boron diffusion and activation during heat treatment in heavily doped polysilicon thin films for  $\text{P}^+$  Metal-Oxyde-Semiconductor transistors gates". *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 6723, (2001).
- [64] V. Probst, H. J. Bohm, H. Schaber, H. Oppoler and I. Weitzel, "Analysis of polysilicon diffusion sources". *J. Electrochem Soc.*, 135 (3), p. 671, (1988).
- [65] A. D. Sadovnikov, "One-dimensional modeling of high concentration boron diffusion in polysilicon-silicon structures". *Solid-State Electronics*, Vol. 34, No. 9, p. 969, (1991).
- [66] H. Puchner and S. Selberherr, "An advanced model for dopant diffusion in polysilicon". *IEEE, Trans. Electron Devices*, Vol. 42, No 10, p. 1750 (1995).
- [67] J. Xie and S. P. Chen, "Interaction potentials for vacancy-assisted As diffusion in silicon". *J. Phys.: Condens. Matter.*, 11 (38), p. 7219 (1999).
- [68] U. Gosele and H. Strunk, "High-Temperature diffusion of phosphorus and boron in silicon via vacancies or via self-interstitials". *J. Appl. Phys.*, 20, p. 265, (1979).
- [69] U. Gosele W. Frank and A. Seeger, "Mechanism and kinetics of diffusion of gold in silicon". *J. Appl. Phys.*, 23, p. 361, (1980).
- [70] B. Boltaks. *Diffusion et défauts ponctuels dans les semi-conducteurs*, Moscou Ed. Mir, p. 445 (1977).
- [71] J. Kim, F. Kirchhoff, J. W. Wilkins and F. S. Khan, "Stability of Si-interstitial defects: from point to extended defects". *Physical Review Lett.*, 84 (3), p. 503 (2000).
- [72] P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, J. M. Poate, H. S. Luftman and T. E. Haynes, "Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon". *J. Appl. Phys.*, 81 (9), p. 6031 (1997).
- [73] J. Liu. Ph. D. Thesis, University of Florida, Gainesville, (1997).

- [74] H. S. Chao, P. B. Griffin, J. D. Plummer and C. S. Rafferty, "The dose, energy, and time dependence of silicon self-implantation induced transient enhanced diffusion at 750°C". *Appl. Phys. Lett.*, 69 (14), p. 2113 (1996).
- [75] M. Miyake and S. Aoyama, "Transient enhanced diffusion of ion-implanted boron in silicon during rapid thermal annealing". *J. Appl. Phys.*, 63 (5), p. 1754 (1988).
- [76] N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen and H. F. F. Jos, "Transient diffusion of ion-implanted B in Si: Dose, time, and matrix dependence of atomic and electrical profiles". *J. Appl. Phys.*, 68 (12), p. 6191 (1990).
- [77] A. Dusch, "Modélisation de la diffusion accélérée et transitoire du bore implanté à basse énergie dans les dispositifs submicroniques silicium". Thèse de doctorat, Université de Rouen, France (2002).
- [78] W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and H. A. M. de Grefte, "Influence of annealing on the concentration profiles of boron implantations in silicon". *Appl. Phys.*, 2 (5), p. 265 (1973).
- [79] S. Solmi, M. Bersani, M. Sbeti, J. Lundsgaard Hansen and A. Nylandsted Larsen, "Boron-interstitial silicon clusters and their effects on transient enhanced diffusion of boron in silicon". *J. Appl. Phys.*, 88 (8), p. 4547 (2000).
- [80] T. E. Haynes, D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. C. Jacobson and J. M. Poate, "Interactions of ion-implantation-induced interstitials with-boron at high concentrations in silicon". *Appl. Phys. Lett.*, 69 (10), p. 1376 (1996).
- [81] A. D. Lilak, S. K. Earles, M. E. Law and K. S. Jones, "Evolution of 311 type defects in boron-doped structures: experimental evidence of boron-interstitial cluster formation". *Appl. Phys. Lett.*, 74 (14), p. 2038 (1999).
- [82] C. Bonafos, A. Claverie, D. Alquier, C. Bergaud, A. Martinez, L. Laanab and D. Mathiot, "The effect of the boron doping level on the thermal behavior of end-of-range defects in silicon". *Appl. Phys. Lett.*, 73 (3), p. 365 (1997).
- [83] W. Luo, P. B. Rasband, P. Clancy and B. W. Roberts, "Tight-binding studies of the tendency for boron to cluster in c-Si. II. Interaction of dopants and defects in boron-doped Si". *J. Appl. Phys.*, 84 (5), p. 2476, (1998).

- 
- [84] W. Luo, "Simulation and experimental study of boron clustering in crystalline silicon". Ph. D. Thesis, Cornell University, (2000).
- [85] Masashi Uematsu, "Simulation of clustering and transient enhanced diffusion of boron in silicon". *J. Appl. Phys.*, 84 (9), p. 4781 (1998).
- [86] L. Pelaz, M. Jaraiz, G. H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, D. J. Eaglesham and J. M. Poate, "B diffusion and clustering in ion implanted Si: the role of B cluster precursors". *J. Appl. Phys.*, 70 (17), p. 2285 (1997).
- [87] L. Pelaz, G. H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C. S. Rafferty, M. Jaraiz and J. Barbolla, "B cluster formation and dissolution in Si: A scenario based on atomistic modeling". *J. Appl. Phys.*, 74 (24), p. 3657 (1999).
- [88] T. J. Lenosky, B. Sadigh, S. K. Theiss, M. J. Catura and T. Diaz de la Rubia, "Ab initio energetics of boron-interstitial clusters in crystalline Si". *Appl. Phys. Lett.*, 77 (12), p. 1834 (2000).
- [89] J. Marcon, "Simulation numérique de la diffusion des dopants dans les composés III-V pour les composants micro-optoélectroniques". Thèse de doctorat, Université de Rouen, France (1996).
- [90] J. Philibert, "Diffusion et transport de matière dans les solides". Les éditions de physique (1990).
- [91] C. S. Nichols, C. G. V. de Walle and S. T. Pantelides, "Mechanisms of dopant impurity diffusion in silicon". *Phys. Rev.*, B 40 (8), p. 5484 (1989).
- [92] R. B. Fair, "Impurity doping processes in silicon". Edited by F. F. Y. Wang (North-Holland, Amsterdam), p. 315 (1981).
- [93] S. M. Hu, and S. Schmidt, "Interaction in sequential diffusion process in semiconductors". *J. Appl. Phys.*, 39 (9), p. 4272 (1968).
- [94] M.Y. Tsai, F.F. Morehead, E.E. Baglin and A.E. Michel, "Shallow junctions by high-dose As implants in Si: experiments and modelling". *J. Appl. Phys.*, 51 (6), p. 3230 (1980).
- [95] R. W. Dutton, "Modeling of the silicon integrated-circuit design and manufacturing process". *IEEE Trans. Elec. Dev.*, ED-30 (9), p. 368 (1983).

- [96] F. J. Morin and J.P. Maita, "Electrical properties of silicon containing arsenic and boron". *Phys. Rev.*, 96 (1), p. 28 (1954).
- [97] G. D. Watkins, "Deep centers in semiconductors, chapter the lattice vacancy in silicon". Edited by S. T. Pantelides (Gordon and Breach, New York), p. 147 (1986).
- [98] G. D. Watkins, "Intrinsic defects in silicon". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 3 (4), p. 227 (2000).
- [99] S. M. Hu, "General theory of impurity diffusion in semiconductors via the vacancy mechanism". *Phys. Rev.*, 180, p. 773 (1969).
- [100] Masashi Uematsu, "Simulation of high-concentration Boron diffusion in silicon during post-implantation annealing". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, p. 3433 (1999).
- [101] J. Marcon, L. Ihaddadene-Le Coq, K. Masmoudi and K. Ketata, "An investigation on the modeling of boron-enhanced diffusion of ultralow energy implanted boron in silicon". *Materials Science and Engineering, B*, 124-125, p. 415 (2005).
- [102] S. Batra, M. Manning, C. Dennison, A. Sultan, S. Bhattacharya, K. Park, S. Banerjee, M. Lobo, G. Lux, C. Kiirschbaum, J. Noberg, T. Smith and B. Mulvaney, "Discontinuity of B diffusion profiles at the interface of polycrystalline Si and single crystal Si". *J. Appl. Phys.*, 73 (8), p. 3800 (1993).
- [103] H. Schaber, R. V. Crygeren, and I. Weitzel, "Analysis of polycrystalline silicon diffusion sources by secondary ion mass spectrometry". *J. Appl. Phys.*, 58 (11), p. 4036 (1985).
- [104] S. Solmi, F. Baruffaldi and R. Canteri, "Diffusion of boron in silicon during post-implantation annealing". *J. Appl. Phys.*, 69 (4), p. 2135 (1991).
- [105] T. I. Kamins, "Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon". *J. Appl. Phys.*, 42 (11), p. 4357 (1971).
- [106] M. M. Mandurah, K. C. Sarawat and T. I. Kamins, "A model for conduction in polycrystalline silicon—Part II: Comparison of Theory and Experiment". *IEEE Trans. On Electron Devices*, ED-28, N° 10, p. 1171 (1981).

- [107] J. Y. W. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films". *J. Appl. Phys.*, 46 (12), p. 5247 (1975).
- [108] M. E. Cowher and T. O. Sedgwick. *J. Electrochem. Soc.*, 119, p. 1565 (1972).
- [109] M. M. Mandurah, K. C. Sarawat and T. I. Kamins, "Arsenic segregation in polycrystalline silicon". *Appl. Phys. Lett.*, 36 (8), p. 683 (1980).
- [110] M. M. Mandurah, K. C. Sarawat, C. R. Helms and T. I. Kamins, "Dopant segregation in polycrystalline silicon". *J. Appl. Phys.*, 51 (11), p. 5755 (1980).
- [111] F. Mansour, S. Abadli et R. Mahamdi, "Variation des coefficients de diffusion et d'activation du bore dans des films minces de polysilicium sous l'effet de la ségrégation et du piégeage". *Revue Sciences & Technologie de l'université Mentouri de Constantine, Vol. B (10)*, p. 38 (2003).
- [112] L. Pelaz, V. C. Venezia, H. J. Gossmann, G. H. Gilmer, A. T. Fiory, and C. S. Rafferty, "Activation and deactivation of implanted B in Si". *Appl. Phys., Lett.*, Vol. 75 (5), p. 662 (1999).
- [113] N. E. B. Cowern, G. Mannino, P. A. Stolk, F. Roozeboom, H. G. A. Huizing, J. G. M. Van Berkum, W. B. Boer, F. Cristiano, A. Claverie and M. Jaraiz. *Phys. Rev. Lett.*, 82, p. 4460 (1999).
- [114] Masashi Uematsu, "Simulation of boron, phosphorus, and arsenic diffusion in silicon based on an integrated diffusion model, and the anomalous phosphorus diffusion mechanism". *J. Appl. Phys.*, Vol. 82 (5), p. 2228 (1997).
- [115] S. Abadli et F. Mansour, "Cinétique de croissance et de dissolution des clusters et effet des très forts dopages sur la diffusion du dopant dans des films minces de polysilicium". *Revue internationale des Technologies avancées, Centre de Développement des Technologies avancées (CDTA), Algerie, N° 17*, p. 9 (2005). <http://www.webreview.dz>.
- [116] S. Abadli, F. Mansour and P. Temple-Boyer, "Study of the boron transient enhanced diffusion in heavily doped polycrystalline silicon thin films". *Phys. Chem. News*, Vol. 27, p. 43, (2006). <http://www.pcnjournal.org>.

- [117] F. Boucard, “Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines”. Thèse de doctorat, Université de Louis Pasteur–Strasbourg I, France (2003).
- [118] P. M. Fahey, P. B. Griffin and J. D. Plummer, “Point defects and dopant diffusion in silicon”. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 61 (2), p. 289 (1989).
- [119] M. Jaraiz, G. H. Gilmer and J. M. Poate, “Atomistic calculations of ion implantation in Si: point defect and transient enhanced diffusion phenomena”. *Appl. Phys., Lett.*, Vol. 68 (3), p. 409 (1996).
- [120] S. Abadli, F. Mansour, “Grains-growth and clustering effects on boron diffusion in polysilicon during thermal post-implantation annealing”. The 16th International Conference on Microelectronics (ICM 2004), December 06-08, 2004, Tunisia. IEEE Catalog Number: 04EX918, ISBN: 0-7803-8656-6, pp. 475-479 (2004). <http://www.ieeexplore.ieee.org>.
- [121] S. Abadli et F. Mansour, “Growth of grains effect on boron diffusion in heavily doped LPCVD polysilicon thin films”. *Revue internationale des technologies avancées*, Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), Alger, N° 18, pp. 5-11, (2006). [http://www.ajol.info//journal\\_index](http://www.ajol.info//journal_index).
- [122] S. Abadli, F. Mansour, “An advanced model for dopant diffusion in polycrystalline silicon during rapid thermal annealing”. The 2006 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems, December 27-29, 2006, Egypt. IEEE Catalog Number: 06EX1659, ISBN: 1-4244-0899-7, pp. 11-14, (2006). <http://www.ieeexplore.ieee.org>.
- [123] S. Abadli, F. Mansour, “Grains-growth and clustering effects on boron diffusion in heavily implanted polysilicon thin films”. The 7<sup>th</sup> European Workshop on Ultimate Integration of Silicon (ULIS’2006), April 20-21, 2006, MINATEC—Grenoble, France. Conference proceedings of ULIS’2006, ISBN : 88-900847-0-8, pp. 177-180 (2006).
- [124] G. Baccarani, B. Ricco and G. Spadini, “Transport properties of polycrystalline silicon films”. *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, pp. 5565 (1978).
- [125] S. K. Jones and C. Hill, “Modeling dopant diffusion in polysilicon”. *Simulation of Semiconductor Devices and processes*, Vol. 3, p. 441 (1988).



- [126] H.-J. Kim and C.V. Thompson, “Kinetic modeling of grains growth in polycrystalline silicon films doped with phosphorus or boron”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 135, p. 2312 (1988).
- [127] B. Swaminathan, E. Demoulin, T. W. Sigmon, R. W. Dutton and R. Rif, “Segregation of arsenic to the grain boundaries in polycrystalline silicon”. *J. Electrochem Soc.*, Vol. 127, No. 10, p. 2227 (1988).
- [129] M. M. Mandurah, K. C. Sarawat and T. I. Kamins, “A model for conduction in polycrystalline silicon—Part I: Theory”. *IEEE Trans. on Electron Devices*, Vol. ED-28, N° 10, p. 1163 (1981).
- [130] G. Giroult, A. Nouailhat and M. Gauneau, “Study of a  $W_{Si_2}$ /polycrystalline silicon/monocrystalline silicon structure for a complementary Metal-Oxide-Semiconductor for a compatible self-aligned bipolar transistor emitter”. *J. Appl. Phys.*, Vol. 67, p. 515 (1990).
- [131] S. Huruichi and R. Blanchar, “Boron diffusion in polycrystalline silicon layers”. *Solid-State Electronics*, Vol. 18, p. 529 (1975).
- [132] S. Abadli, F. Mansour, “Modelling boron diffusion in heavily implanted low-pressure chemical vapor deposited silicon thin films during thermal post-implantation annealing”. *Thin Solid Films*, Vol. 517, issue 6, pp. 1961-1966, (2009). ISBN: 00406090. <http://www.elsevier.com/locate/tsf>.
- [133] S. Abadli, F. Mansour, “An advanced model for dopant diffusion in heavily implanted polycrystalline silicon thin films”. *Revue Sciences & Technologie, Université Mentouri de Constantine, Algérie. Sciences & Technologie B*, N°26, pp. 23-30 (2007). ISSN: 1111-5041. <http://www.umc.edu.dz>.

## دراسة الخصائص التكنولوجية للرقائق Si-LPCVD المطعمة بنسبة عالية من ذرات البور : نمذجة الانتشار السريع و الانتقالي أو TED

### ملخص:

العمل المقدم في هذه الأطروحة يهتم بدراسة الظواهر المعقدة المسؤولة على خفض نسبة التنشيط الكهربائي و الانتشار السريع و الانتقالي أو ما يعرف بالـ TED (Transient Enhanced Diffusion) لذرات التطعيم في رقائق السليسيوم المحضرة بطريقة LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) و المطعمة جدًا بذرات البور. بالمناسبة، هذا النوع من الرقائق يستعمل حالياً كمعدن للشبكات في تكنولوجيا الترانزستورات من نوع PMOS (الشبكة من السليسيوم متعدد البلورات المطعم بذرات البور) حيث أنّ هاتين الإشكاليتين تحدّان بصفة كبيرة عملية التصغير المستمرة لغرض إدماج هذه الترانزستورات. الظواهر الفيزيائية المسببة لهاتين الإشكاليتين مرتبطة بعوامل الآلية التكنولوجية : البنية المورفولوجية للرقائق، تركيز الغرس الأيوني، و التجاوبات بين ذرات التطعيم و العيوب تحت تأثير المعالجة الحرارية لتنشيط ذرات التطعيم. الجزء الأول لهذه المذكرة مخصّص لتوضيح الظواهر المؤثرة و المؤدية إلى ظهور الـ TED لذرات البور في الرقائق Si-LPCVD الجّد مطعمة، وذلك خلال المعالجة الحرارية. من أجل ذلك، تم استعمال مجموعة معتبرة من المنحنيات التجريبية SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) انطلاقاً من شروط غرس و معالجة مختلفة. الجزء الثاني لهذه المذكرة خُصّص لإنشاء نماذج جّد مهيأة لتأثيرات التراكم العالية من ذرات التطعيم و لمسببات الـ TED لغرض الفهم الدقيق لهذه الظواهر. ثلاثة نماذج مستخرجة من خلال عدة طرق مختلفة للنمذجة تمّ تقديمها. النموذج الأول مكون من معادلة تفاضلية واحدة حيث تم إدخال أربعة معاملات مُصحّحة. النموذج الثاني مشكل من جملة من أربع معادلات تفاضلية مرتبطة فيما بينها حيث تمّ الأخذ بعين الاعتبار سبعة معاملات مُصحّحة. النموذج الثالث مكون من جملة معادلتين تفاضليتين مرتبطتين فيما بينهما أين تم معالجة خمسة معاملات مُصحّحة.

إنّ رسم منحنيات التمثيل، باستعمال النماذج الثلاثة المقترحة، و مطابقتها مع المنحنيات التجريبية SIMS يؤدي إلى نتائج جّد مرضية بخصوص مسببات الـ TED و خفض نسبة التنشيط الكهربائي لذرات التطعيم. استعمال النموذج الأول يبيّن بأن الـ TED و التنشيط الكهربائي يتأثران بـ : (1) تشكيل التكدّسات صغيرة الحجم من النوع  $Si_xB_y$  ، (2) تطور حجم التكدّسات تحت تأثير المعالجة الحرارية، و (3) الترسّبات الكبيرة المرتبطة باجتياز الذوبانية الحدية الصلبة للمطعم. إعادة إنشاء منحنيات SIMS باستعمال النموذج الثاني أعطى تفاصيل أكثر و بين بأن آلية تشكيل التكدّسات لذرات البور تمر بأربعة مراحل أساسية : (1) مرحلة التشكيل السريع للأنوية أو مرحلة التشكيل السريع لمركبات صغيرة الحجم مكونة من ذرات البور و ذرات السليسيوم  $(Si_xB_y)$  ، (2) مرحلة توازن تشكيل هذه المركبات أو ما يسمى "مرحلة التشبع للتشكيل" ، (3) مرحلة النمو المتسابقة للتكدّسات الكبيرة على حساب التكدّسات الصغيرة أو ما يعرف بـ "maturation d'Ostwald" ، و (4) مرحلة الانحلال أو الذوبان البطيئة للتكدّسات الكبيرة، الناتجة عن تحسن البنية البلورية للرقائق Si-LPCVD في الميزانيات الحرارية المعتبرة. التنشيط الكهربائي و الـ TED للمطعم يتأثران بتدخل التفاعلات ذرات التطعيم-عيوب و تكون مذبذبة بحركية ذرات السليسيوم (auto-diffusion) تحت التأثير الحراري. في الأخير، استغلال النموذج الثالث، الذي يُمكن من التمثيل الجيّد، بين الأدوار المتبادلة للحركات المعقدة لانتشار المطعم و تبلور الرقائق Si-LPCVD. انتشار المطعم يتأثر بتبلور الرقائق و هذه الأخيرة تتأثر بانتشار و تركيز ذرات التطعيم. نمو الحبيبات عن طريق التبلور السريع للرقائق يلعب دور أساسي لإيجاد منحنيات الانتشار

بدقة. باختصار، تشكيل التكدسات صغيرة الحجم من النوع  $Si_xB_y$  يُسرّع انتشار ذرات التطعيم لكن تطور هذه التكدسات و زيادة حجمها يُخفّض من تسارع الانتشار. مع العلم أنّ الحالتين السابقتين تُخفّضان من نسبة التنشيط الكهربائي لذرات التطعيم.

في الأخير، هذا العمل في مجمله ، سمح بنمدجة و تمثيل منحنيات الانتشار SIMS بطريقة مرضية مما مكّننا من إحاطة الظواهر المعقدة المتدخلة في انتشار ذرات البور داخل الرقائق Si-LPCVD .

**الكلمات المفتاحية :** نمدجة، SIMS ، البور، الانتشار السريع و الانتقالي (TED) ، Si-LPCVD ، الحصر بفخ، الفصل بالتفرقة، تكدسات، تبلور، معالجة حرارية.

---

## **Study of the technological properties of Si-LPCVD films heavily doped with boron: Modeling the Transient Enhanced Diffusion or TED**

### **Abstract:**

This work of thesis is dedicated to the study of the complex effects responsible for the weak rate of electrical activation and transient enhance diffusion or TED of the doping impurities in silicon films obtained by LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) and heavily implanted with boron. Indeed, these films are currently used as gate material in technology of PMOS transistors (gate of polysilicon doped boron) and these two problems limit the advanced miniaturization for the integration of these transistors. The physical phenomena governing these two problems are related to the technological process parameters: the structural morphology of the deposited films, the ion implantation dose and the dopant-defects interactions under thermal annealing of dopant activation. The first part of this memory is dedicated to the description of the effects giving the boron TED in strongly doped Si-LPCVD films, during thermal activation annealing. Hence, a large variety of experimental SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) profiles, obtained from various implantation and annealing conditions, were used. The second part of this memory aims to construct a models well adapted to the effects of the strongest doping concentrations and at the origin of TED, for the precise comprehension of these effects. Three models resulting from various approaches of modeling were presented. The first model is made of only one differential equation in which four new corrective terms were added. The second consists of a system of four coupled differential equations where seven corrective parameters were considered. The third model is designed from a system of two coupled differential equations in which five corrective parameters were examined. The plot of simulated profiles, using the three models suggested, and their adjustment with experimental profiles SIMS, leads to a satisfactory results at the origin of TED and of the reduction of the rate of the dopant electrical activation. The use of the first model shows that the TED and the dopant activation are influenced by: (1) the formation of small  $\text{Si}_x\text{B}_y$  clusters, (2) the size evolution of these clusters under thermal annealing, and (3) the important precipitation connected to the dopant solubility solid limits excess. The reproduction of SIMS profiles by the second model gives more details and indicates that process of boron clusters formation unroll four principal steps: (1) step of quick nucleation or fast formation of small complexes of boron and silicon atoms ( $\text{Si}_x\text{B}_y$ ), (2) equilibrium step of formation of these complexes known as "saturation step", (3) step of competitive

growth of the large clusters at the expense of neighboring smallest clusters known as "Ostwald ripening", and (4) step of slow dissolution of the formed large clusters, caused by the improvement of the crystalline structure of Si-LPCVD films in the significant thermal budgets. The dopant activation and TED are influenced by the contribution of the dopants-defects interactions, which are disturbed by the silicon atoms movement (self-diffusion) under thermal agitation. At last, the exploitation of the third model, which allowed a very satisfactory simulation, indicates the mutual roles of the dopant atoms complex redistribution kinetics and crystallization of Si-LPCVD films. The dopant diffusivity is influenced by the films crystallization and this one is disturbed by the diffusivity and the dopant concentration. The grains growth in size by the films crystallization plays a significant role for the precise determination of the diffusion profiles. In short, the quick formation of a small  $S_xB_y$  clusters enhance the dopant diffusivity and the evolution of these clusters reduces this acceleration. However, these two cases reduce the rate of dopant electrical activation.

Lastly, in general, this work has permitted a satisfactory modeling and simulating of SIMS profiles that lead us to determine the complex problems intervening in the boron diffusion within Si-LPCVD films.

**Keywords:** Modeling, SIMS, boron, transient enhanced diffusion (TED), Si-LPCVD, trapping, segregation, clusters, crystallization, thermal annealing.

## **Etude des propriétés technologiques des films Si-LPCVD fortement dopés au bore : Modélisation de la diffusivité accélérée et transitoire ou TED**

### **Résumé :**

Ce travail de thèse consiste en l'étude et la modélisation des effets complexes responsables de la diffusivité accélérée et transitoire ou TED (Transient Enhanced Diffusion) et de la réduction du taux d'activation électrique du dopant dans les films de silicium obtenus par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) et fortement implantés au bore. Ce type de films est actuellement utilisé comme matériau de grille en technologie des transistors intégrés PMOS (grille en poly-Si dopée bore). Cependant, à l'heure actuelle, ces deux problématiques limitent la miniaturisation continue de ce type de transistors. La grille en poly-Si doit être ultra-mince, fortement dopée ( $P^+$ ), et très active électriquement. Pour atteindre ces nécessités, l'élaboration technologique est souvent réalisée par le procédé de dépôt LPCVD accompagné d'une implantation ionique suivie d'un éventuel traitement thermique d'activation du dopant. Cependant, après ces étapes technologiques, plus fiables à l'intégration, un double problème est rencontré : (i) l'apparition de la TED, complexe et non souhaitable, conduit à la pénétration du dopant (bore) depuis la grille de type  $P^+$  vers l'oxyde, causant ainsi des instabilités de la tension de seuil et (ii) l'inactivation d'une fraction importante du dopant limite l'objectif des très forts dopages. En effet, la théorie actuelle n'arrive pas à décrire, d'une façon précise, l'ensemble des effets responsables de ces deux problématiques. C'est pour ces raisons que la compréhension des mécanismes et paramètres intervenants à l'origine de ces problèmes est devenue nécessaire.

En général, les phénomènes physiques régissant ces deux problématiques sont liés aux paramètres du procédé technologique : paramètres de dépôt des films Si-LPCVD (morphologie des films), paramètres d'implantation ionique (dommages et défauts), et aux paramètres de recuit thermique d'activation du dopant (interactions dopants-défauts). Le premier volet de ce mémoire est dédié à la mise en évidence des effets perturbateurs à l'origine de la TED du bore dans les films Si-LPCVD fortement dopés, durant le traitement thermique. Afin d'investir ces problèmes, dans le cas des faibles budgets thermiques, une large variété de profils expérimentaux SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), obtenus pour différentes situations de dépôt, d'implantation et de recuit, ont été exploités. Deux températures de dépôt Si-LPCVD : 465°C et 480°C, trois doses d'implantation :  $1 \times 10^{15}$ ,  $4 \times 10^{15}$ ,  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, quatre différentes températures de recuit : 700, 750, 800 et 850°C, et différentes durées de recuit rapide : 1, 5, 15 et 30 minutes, ont été utilisées. En bref, la recherche bibliographique et l'analyse des profils SIMS (avant et après recuit) montrent que les effets physiques qui viennent perturber la diffusivité et l'activation électrique du dopant dans les films étudiés sont principalement liés : (i) aux concentrations

élevées en dopant, (ii) à la morphologie structurale des films implantés, et (iii) aux rapports d'interaction dopants-défauts liés au budget thermique. Par rapport à la diffusivité d'équilibre  $D_i$ , le taux d'accélération transitoire de la diffusivité est plus important aux basses températures qu'aux hautes températures.

La théorie classique ne permet en aucun cas de décrire la cinétique complexe de la TED (causant l'épaulement des profils de dopage) et l'inactivation du dopant sous cette cinétique, ni encore de fournir des informations sur cette diffusivité particulière. Ainsi, les modèles proposés dans la littérature sont encore incomplets pour le cas des films Si-LPCVD fortement implantés, en vue du nombre de paramètres technologiques régissant les propriétés de ces films. L'élaboration de modèles étendus a été donc nécessaire dans cette situation. La seconde partie de ce mémoire a donc été de construire des modèles bien adaptés aux effets des plus fortes concentrations en dopant et à l'origine de la TED, permettant la compréhension précise des effets intervenants et de répondre au maximum de questions posées dans ce sujet. Trois modèles issus de différentes approches de modélisation ont été présentés. Le premier modèle est constitué d'une seule équation différentielle dans laquelle quatre termes correctifs ont été ajoutés. Il tient compte du mécanisme lacunaire de diffusion en lui associant des phénomènes complexes liés aux effets des très forts niveaux de dopage, tels que la formation de clusters de différentes tailles pour cause de piégeage, ségrégation et dépassement de la solubilité solide limite. Le second est formé d'un système de quatre équations différentielles couplées où sept paramètres correctifs ont été considérés. Il combine les cinétiques de croissance et de dissolution des clusters tout en considérant les trois mécanismes possibles de la diffusion (substitutionnel, interstitiel, et lacunaire) et en associant les phénomènes liés aux effets des plus fortes concentrations en dopant. Le troisième modèle est conçu à partir d'un système de deux équations différentielles couplées dont cinq paramètres correctifs ont été examinés. Il est bien adapté à la structure particulière des films de poly-Si constituée de grains et de joints de grains, au changement de la morphologie structurale du poly-Si et aux effets des plus fortes concentrations en dopant.

Les tracés des profils simulés, à l'aide des trois modèles proposés, et leurs ajustements avec les profils SIMS expérimentaux, mènent à des résultats satisfaisants à l'origine de la TED et de la réduction du taux d'activation électrique du dopant. L'utilisation du premier modèle montre que la TED et l'activation du dopant sont influencées par : (1) la formation de petits clusters de type  $\text{Si}_x\text{B}_y$ , (2) l'évolution de la taille de ces clusters sous le recuit thermique, et (3) la forte précipitation liée au dépassement de la solubilité solide limite du dopant. Les différents paramètres technologiques (conditions de dépôt, d'implantation et de recuit) utilisés conduisent à la formation de petits clusters formés de quatre atomes par cluster (en taille moyenne) de type  $\text{Si}_2\text{B}_2$  et  $\text{SiB}_3$ , de configurations stables et instables et de différents états de charges. La formation

de ce type de clusters est responsable de la TED et de la réduction du taux d'activation du dopant. La reproduction des profils SIMS par le second modèle donne plus de détails et indique que le processus de formation de clusters de bore passe par quatre phases principales : (1) phase de nucléation rapide ou de formation rapide de petits complexes d'atomes de bore et de silicium ( $\text{Si}_x\text{B}_y$ ), (2) phase d'équilibre de formation de ces complexes dite "phase de saturation", (3) phase de croissance compétitive des gros clusters au dépend des plus petits clusters dite "maturation d'Ostwald", et (4) phase de dissolution lente des gros clusters, provoquée par l'amélioration de la structure cristalline des films Si-LPCVD dans les budgets thermique importants. La TED et l'activation du dopant sont influencées par la contribution des interactions dopants-défauts, perturbée par le mouvement des atomes de silicium (l'auto-diffusion) sous l'agitation thermique. La durée de la phase d'accélération est de quelques minutes à basse température et de quelques dizaines de secondes à température élevée. A titre d'exemple, d'après la simulation, la formation des clusters atteint sa saturation après environ : 154 secondes de recuit à 700°C, 85 secondes à 750°C, 50 secondes à 800°C, 28 secondes à 850°C (pour les films implantés avec  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>), et 33 secondes à 850°C (pour les films implantés avec  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>). Donc, le phénomène de la TED persiste pendant ces durées. Le rapport d'équilibre entre la formation et dissolution des clusters est de l'ordre de :  $4,6 \times 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> pour le recuit à 700°C,  $1,4 \times 10^{13}$  at./cm<sup>3</sup> à 750°C et  $2,6 \times 10^{13}$  at./cm<sup>3</sup> à 800°C,  $4,16 \times 10^{13}$  at./cm<sup>3</sup> (films implantés avec  $5 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>),  $7,3 \times 10^{13}$  at./cm<sup>3</sup> (films implantés avec  $1 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>). Enfin, l'exploitation du troisième modèle, permettant une simulation très satisfaisante, indique les rôles mutuels des cinétiques complexes de redistribution du dopant et de cristallisation des films Si-LPCVD. La diffusivité du dopant est influencée par la cristallisation des films et celle-ci est perturbée par la diffusivité et la concentration du dopant. La croissance de la taille des grains par la cristallisation des films joue un rôle primordial pour la détermination précise des profils de diffusion. En bref, la formation rapide des petits clusters de type  $\text{Si}_x\text{B}_y$  accélère la diffusivité du dopant et l'évolution de ces clusters réduit cette accélération. Cependant, ces deux cas réduisent le taux d'activation électrique du dopant.

Enfin, ce travail, dans son ensemble, a permis de modéliser et simuler de façon satisfaisante les profils SIMS tout en nous amenant à cerner les problèmes complexes intervenant dans la diffusion du bore à l'intérieur des films Si-LPCVD.

**Mots clés :** Modélisation, SIMS, bore, diffusion accélérée et transitoire (TED), Si-LPCVD, piégeage, ségrégation, clusters, cristallisation, recuit thermique.



# **Etude des propriétés technologiques des films Si-LPCVD fortement dopés au bore : Modélisation de la diffusivité accélérée et transitoire ou TED**

## **Résumé :**

Ce travail de thèse s'intéresse à l'étude des effets complexes responsables du faible taux d'activation électrique et de la diffusivité accélérée et transitoire ou TED (Transient Enhanced Diffusion) du dopant dans les films de silicium obtenus par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) et fortement implantés au bore. En effet, ce type de films est actuellement utilisé comme matériau de grille en technologie des transistors PMOS (grille en polysilicium dopée bore) et ces deux problématiques limitent la miniaturisation continue pour l'intégration de ces transistors. Les phénomènes physiques régissant ces deux problématiques sont liés aux paramètres du processus technologique : à la morphologie structurale des dépôts, à la dose d'implantation ionique, et aux interactions dopants-défauts sous recuit thermique d'activation du dopant. La première partie de ce mémoire est dédiée à la mise en évidence des effets perturbateurs à l'origine de la TED du bore dans les films Si-LPCVD fortement dopés, pendant le recuit thermique. Pour cela, une large variété de profils expérimentaux SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), pour différentes conditions d'implantation et de recuit, ont été utilisés. La seconde partie de ce mémoire a donc été de construire des modèles bien adaptés aux effets des plus fortes concentrations en dopant et à l'origine de la TED pour la compréhension précise de ces effets. Trois modèles issus de différentes approches de modélisation ont été présentés. Le premier modèle est formé d'une seule équation différentielle dans laquelle quatre termes correctifs ont été ajoutés. Le second est constitué d'un système de quatre équations différentielles couplées où sept paramètres correctifs ont été considérés. Le troisième modèle est conçu d'un système de deux équations différentielles couplées dont cinq paramètres correctifs ont été examinés.

Les tracés des profils simulés, à l'aide des trois modèles proposés, et leur ajustement avec les profils SIMS expérimentaux, mènent à des résultats très satisfaisants à l'origine de la TED et de la réduction du taux d'activation électrique du dopant. L'utilisation du premier modèle montre que la TED et l'activation du dopant sont influencées par : (1) la formation de petits clusters de type  $Si_xB_y$ , (2) l'évolution de la taille de ces clusters sous le recuit thermique, et (3) la forte précipitation liée au dépassement de la solubilité solide limite du dopant. La reproduction des profils SIMS par le second modèle donne plus de détails et indique que le processus de formation de clusters de bore passe par quatre phases principales : (1) phase de nucléation rapide ou de formation rapide de petits complexes d'atomes de bore et de silicium ( $Si_xB_y$ ), (2) phase d'équilibre de formation de ces complexes dite "phase de saturation", (3) phase de croissance compétitive des gros clusters au dépend des plus petits clusters dite "maturation d'Ostwald", et (4) phase de dissolution lente des gros clusters, provoquée par l'amélioration de la structure cristalline des films Si-LPCVD dans les budgets thermique importants. La TED et l'activation du dopant sont influencées par la contribution des interactions dopants-défauts, perturbée par le mouvement des atomes de silicium (l'auto-diffusion) sous l'agitation thermique. Enfin, l'exploitation du troisième modèle, permettant une simulation très satisfaisante, indique les rôles mutuels des cinétiques complexes de redistribution du dopant et de cristallisation des films Si-LPCVD. La diffusivité du dopant est influencée par la cristallisation des films et celle-ci est perturbée par la diffusivité et la concentration du dopant. La croissance de la taille des grains par la cristallisation des films joue un rôle primordial pour la détermination précise des profils de diffusion. En bref, la formation rapide des petits clusters de type  $S_xB_y$  accélère la diffusivité du dopant et l'évolution de ces clusters réduit cette accélération. Cependant, ces deux cas réduisent le taux d'activation électrique du dopant.

Enfin, ce travail, dans son ensemble, a permis de modéliser et simuler de façon satisfaisante les profils SIMS tout en nous amenant à cerner les problèmes complexes intervenant dans la diffusion du bore à l'intérieur des films Si-LPCVD.

**Mots clés :** Modélisation, SIMS, bore, diffusion accélérée et transitoire (TED), Si-LPCVD, piégeage, ségrégation, clusters, cristallisation, recuit thermique.