

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRES CEMHTI & IM2NP

THÈSE présentée par :

Ming Xu

Soutenue le : **10 Décembre 2009**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : **Physique**

**Réalisation de jonctions ultra courtes par
multi-implantation dans du Si**

Thèse dirigée par :

Esidor NTSOENZOK
Bernard PICHAUD

Professeur, Université d'Orléans, Orléans
Professeur, Université P. Cézanne, Marseille

Rapporteurs :

Stephen E. DONNELLY
Aomar HALIMAOU

Professeur, Université de Salford, Manchester
Docteur, STMicroelectronics, Crolles

JURY:

Fuccio CRISTIANO
Stephen E. DONNELLY
Aomar HALIMAOU
Eric MILLON
Esidor NTSOENZOK
Bernard PICHAUD
Gabrielle REGULA
Frank TORREGROSA

Chargé de Recherche, LAAS, Toulouse
Professeur, Université de Salford, Manchester, UK
Docteur, STMicroelectronics, Crolles
Professeur, Université d'Orléans, Orléans
Professeur, Université d'Orléans, Orléans
Professeur, Université P. Cézanne, Marseille
Maître de conférences, P. Cézanne, Marseille
Docteur-Ingénieur R&D, IBS, Rousset

Sommaire

Symboles et notations.....	5
Introduction	6
Chapitre 1 Généralités sur l'élaboration de jonctions PN	11
1. Implantation ionique	11
1.1 Implantation ionique par faisceau d'ions	11
1.1.1 Parcours des ions dans un substrat	11
1.1.2 Effet de charge d'espace	13
1.2 Implantation de molécules chargées	14
1.3 Implantation d'ions par immersion plasma (PIII)	14
1.4 Défauts induits par l'implantation.....	16
1.5 Mécanismes de diffusion des dopants dans le Si	17
1.5.1 Lois de Fick.....	18
1.5.2 Mécanisme lacunaire.....	19
1.5.3 Mécanisme interstitiel	20
2. Traitements thermiques	21
2.1 Rôle du recuit	22
2.2 Mécanismes ayant lieu pendant un recuit d'activation	22
2.3 Recristallisation d'a-Si par épitaxie en phase solide (SPER).....	23
2.4 Différents procédés d'activation	24
2.4.1 Recuit rapide (RTA, rapid thermal annealing).....	24
2.4.2 Recuit flash.....	25
2.4.3 Recuit Laser.....	26
Références	28
Chapitre 2 Ingénierie de défauts d'implantation pour le contrôle de la diffusion et de l'activation du B.....	31
1. Rappel des problèmes induits par les procédés de formation de jonctions ultra courtes	31
1.1 Diffusion accélérée du B: TED	31
1.2 Bore non actif: agrégats de B et Is (BICs)	34
1.3 Effet de canalisation du B par implantation	34
2. Défauts générés par l'implantation de Si dans Si.....	35
3. Cavités induites par implantation d'He dans le Si	38
3.1 Formation de cavités dans le c-Si.....	39
3.2 Croissance thermique	40
3.3 Formation et croissance des cavités dans le cas d'une co-implantation : He et Si	41
3.4 Interaction entre cavités et B	43
Références	44

Chapitre 3	Procédures expérimentales	49
1.	Matériau utilisé.....	49
2.	Synthèse des expériences réalisées	50
3.	Simulations SRIM	51
4.	Techniques d'implantation.....	52
4.1	Implantation de Si par l'accélérateur ARAMIS	52
4.2	Implantation d'He par l'accélérateur IRMA	54
4.3	Implantation de B par le séparateur SIDONIE.....	54
4.4	Implantation de BF ₃ par l'implanteur PULSION.....	55
5.	Recuit rapide d'activation (RTA).....	56
6.	Dispositifs de caractérisations	56
6.1	Caractérisations physico-chimiques par SIMS	57
6.2	Caractérisation structurale.....	59
6.2.1	Microscopie électronique en transmission (MET)	59
6.2.2	Spectroscopie d'annihilation de positons (PAS).....	62
6.3.	Caractérisations électriques par effet Hall	68
	Références :	71
Chapitre 4	Défauts formés par les implantations Si et (Si+ He) dans du Si monocristallin .	73
	Introduction	73
1.	Mono-implantation Si	74
2.	Double implantation (Si + He).....	80
2.1	Co-implantation 1 MeV Si avec He	80
2.1.1	Co-implantation: 1 MeV Si + 50 keV He	80
2.1.1.1	Profils d'He obtenus par réaction nucléaire (NRA)	86
2.1.1.2	Profils de défauts laucaires obtenus par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS).....	87
2.1.2	Co-implantation: 1MeV Si + 10keV He	90
2.2	Co-implantation: 0,3 MeV Si + 10 keV He	93
3.	Discussion	93
4.	Conclusion du chapitre.....	10101
	Références :	102
Chapitre 5	Réalisation de jonctions ultra courtes dans du Si	104
	Introduction	104
1.	Echantillons de référence : implantation B seule	109
1.1	Implantation classique.....	109
1.2	Implantation PIII	109
2.	Formation des USJs par double implantation (He + recuit +B).....	111
2.1	Implantation d'He: formation des cavités	111
2.2	Dopage au bore.....	113
2.2.1	Implantation classique.....	113
2.2.2	Implantation PIII	113
2.3	Etude PAS après la formation des cavités.....	115

3. Formation des USJs par double implantation (Si +B).....	117
3.1 Si 180keV + B (PIII)	118
3.2 Si 250 keV ou 300 keV + B (classique).....	120
4. Formation des USJs par triple implantation.....	124
4.1 Cavités + Si + B	124
4.1.1 He 10 keV + 800°C 1h + Si 180 keV + B.....	124
4.1.1.1 Implantation classique.....	125
4.1.1.2 Implantation PIII	126
4.1.2 He 50keV + 800°C 1h + Si 300 keV + B (classique)	127
4.2 Si + He + B (PIII).....	131
5. Discussion et conclusion du chapitre	133
Références :	135
Conclusion générale et perspectives	138
Annexe 1. Principe de fonctionnement de l'implantation ionique par faisceau d'ions.....	142
Annexe 2. Diffusion thermique	143
Annexe 3. Epitaxie	144
3.1 Epitaxie en phase vapeur.....	144
3.2 Epitaxie par jet moléculaire.....	145
Annexe 4. Mesure de résistance de surface par quatre pointes (4PP).....	146
Annexe 5. Résistance de surface à l'échelle nanométrique (nano-SRP).....	147

Symboles et notations

symboles	Notations
I_B	interstitiels générés par l'implantation B
I_{He}	interstitiels générés par l'implantation He
I_{Si}	interstitiels générés par l'implantation Si
V_B	lacunes générées par l'implantation B
V_{He}	lacunes générées par l'implantation He
V_{Si}	lacunes générées par l'implantation Si
B_s	atome de B en site substitutionnel
$[Vs]$	Concentration de lacunes de Si hors équilibre thermodynamique
$[Is]$	Concentration d'interstitiels de Si hors équilibre thermodynamique
$[Is^*]$	Concentration d'interstitiels de Si à l'équilibre thermodynamique
$[B]$	Concentration du B

Introduction

Depuis 40 ans, l'industrie de la microélectronique a prospéré en se basant sur la technologie de transistors CMOS (complementary metal oxide semi-conductor) en silicium est une course effrénée à la miniaturisation, qui implique une diminution de la profondeur de l'extension source/drain pour minimiser les courants parasites par effet de tunnel (en anglais : short-channel effect) [1] [2]. En 1965, le co-fondateur d'Intel, G. Moore a établi que le nombre de transistors dans les puces doublerait tous les deux ans [3]. Cette tendance est toujours d'actualité : avec la diminution des dimensions des dispositifs, les composants électroniques améliorent fortement leurs performances. L'ITRS (international technology roadmap for semiconductors), inspiré de la loi de Moore, est une association d'industriels, d'équipementiers, d'organisations gouvernementales, d'instituts de recherche travaillant dans le domaine des semi-conducteurs pour la micro et nano électronique. Celui-ci prévoit que pour réaliser une nouvelle génération de MOSFETs ayant une longueur de grille de 22 nm, la profondeur de la jonction activée doit être inférieure à 10 nm avec un niveau de dopage supérieur à la limite de solubilité du dopant dans des conditions d'équilibre thermodynamique [4]. La technologie permettant de réaliser des jonctions ultra courtes (USJs, ultra shallow junctions) est l'un des challenges actuels les plus importants et les plus difficiles. Actuellement, les jonctions activées ont une profondeur inférieure à 30 nm. Il y a peu de temps, en 1996, une USJ avait 400 nm de profondeur [5].

Les procédures d'implantations utilisées pour le dopage génèrent inévitablement des défauts qui accélèrent temporairement la diffusion du dopant (phénomène appelé TED) et diminuent sa solubilité. Pour la réalisation d'USJs, il est nécessaire de comprendre parfaitement les mécanismes à l'origine de la diffusion et de l'activation des dopants pour réussir à les contrôler. Des méthodes d'ingénierie de défauts sont de plus en plus utilisées pour tenter de réaliser des USJs. L'une d'elles est l'implantation Si à haute énergie pour séparer les régions riches en lacunes (Vs) et celles riches en interstitiels (Is), ce qui permet de réduire la diffusion du bore. Cet effet de diminution du TED devient plus important avec l'augmentation de la dose Si. L. Shao et al utilisent une énergie d'implantation Si dans la gamme des MeV pour réaliser une couche de Vs près de la surface et une couche d'Is loin de la surface, puis implantent le B à 0,5 keV. Après un recuit à 1000°C dans un four RTA (rapide thermal annealing), ils atteignent une profondeur de jonction $X_j = 21,4$ nm [6], et une solubilité du B améliorée d'un facteur 2,5 comparé à la "référence" (sans implantation Si). Mais l'implantation Si va introduire des défauts étendus qui peuvent devenir des sources d'Is au cours de recuits ultérieurs. Ces défauts étendus vont introduire des effets néfastes, comme une rediffusion ou une désactivation du B [7]. Pour contrôler ces Is, une co-implantation de C avec du Si est proposée [8]. Cette méthode utilise l'implantation Si (ou Ge) à une dose importante pour amorphiser la surface et réduire l'effet de canalisation. Ensuite, l'implantation C est effectuée à faible énergie (quelques keV) pour permettre aux C de recouvrir le profil du B. Les C en sites substitutionnels peuvent piéger les Is et limiter leurs influences néfastes sur la diffusion du B lors de recuits. B. J. Pawlak et al [9] réalisent une

jonction avec une X_j de 16,5 nm et une R_s de 583 $\Omega/\square$ sur un échantillon implanté d'abord avec du Si à 50 keV à une dose de 10^{15}cm^{-2} puis avec du C à 6 keV avec 10^{15}cm^{-2} et enfin avec du B à 0,2 keV, suivi d'un recuit flash à 1030°C.

Le F a également été utilisé en co-implantation avec le Si pour réduire la quantité d'Is. Deux différents mécanismes sont proposés quant au rôle du F sur la limitation de la diffusion du B: la formation d'une liaison chimique entre le B et le F [10], ou celle de complexes F_nV_m avec les Vs ce qui permet de piéger les Is pour diminuer la diffusion du B [11,12]. D. A. Abdulmalik, M. Diebel et N. E. B. Cowern proposent que ces complexes F_nV_m existent surtout sous la forme F_3V ou F_6V_2 [12-14]. Les inconvénients de la co-implantation F et Si se résument à l'effet du F sur l'exo-diffusion (importante) du dopant lors de recuits à haute température [15] et sur la faible influence de ce procédé sur les Is. C'est pour cette raison que cette méthode n'est pas très utilisée pour former des USJs.

Pour résoudre ce problème de sursaturation d'Is, Hamilton propose d'utiliser un substrat SOI (silicon-on-insulator). La méthode consiste à planter du Si à une énergie permettant de localiser la couche d'Is juste en arrière de l'interface Si/SiO₂ qui joue le rôle de barrière de diffusion d'Is [16]. Ainsi, les V_{Si} peuvent se recombinaison avec les I_B pour diminuer la diffusion du B. A. J. Smith, a formé une USJ avec une X_j de 21nm par la méthode de double implantation de Si et de B dans un substrat SOI [17].

Des cavités introduites par implantation He sont aussi une barrière de diffusion d'Is [18] [19]. E. Bruno montre que des nanocavités situées à mi distance entre la surface implantée He et la zone d'arrêt des ions He, $R_p(He)$, peuvent piéger les I_B et limiter la diffusion du B [20].

Dans cette thèse, nous utilisons des méthodes de double implantation (Si et B ou He et B) et de triple implantation (He, Si et B) et tirons profit des défauts ponctuels générés dans le Si. Nous avons évalué les possibles avantages de chacune des implantations et tenté de les comprendre pour finalement essayer de maîtriser les mécanismes de diffusion et d'activation du B. Le principe de ce procédé est de choisir les énergies d'implantation de Si (dans la gamme des quelques centaines de keV) et d'He (dans la gamme des keV) telles que la $R_p(V_{He})$, qui est la localisation de la couche de cavités après le premier recuit pour former des cavités, soit située entre la zone riche en V_{Si} et celle sursaturée de I_{Si} afin d'empêcher les I_{Si} de diffuser vers la surface lors du deuxième recuit pour activer le B. Les B sont introduits à faible énergie par implantation ionique (classique) ou par immersion dans un plasma de molécules BF_2 ou BF_3 (PIII). Les V_{Si} peuvent, en annihilant les I_B , augmenter l'activation du bore et limiter sa diffusion pendant le recuit d'activation dans un four RTA. Pour étudier les phénomènes mis en jeu, nous effectuons des caractérisations chimiques, structurales, et électriques sur nos échantillons.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR blanc 'NANOCAFON' NT05-2-42001 en collaboration entre le CEMHTI d'Orléans, l'IM2NP de Marseille et le CSNSM d'Orsay.

Ce mémoire de thèse est constitué de six parties.

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques notions élémentaires sur les jonctions ultra courtes, et sur les méthodes utilisées pour les réaliser, de l'introduction du dopant aux techniques de recuit d'activation, sans oublier les mécanismes de diffusion des dopants dans le Si.

Dans le deuxième chapitre, nous proposons une méthode basée sur l'ingénierie des défauts induits par implantation pour essayer de réaliser une USJ en s'appuyant sur l'ensemble des connaissances acquises durant ces dernières décennies au CEMHTI et à l'IM2NP. Les défauts générés par implantation Si et He ainsi que leurs évolutions thermiques sont rappelés.

Le troisième chapitre détaille certaines de nos procédures expérimentales. Pour choisir nos paramètres d'implantations, nous avons bien évidemment utilisé des simulations. Les procédures de recuit et les techniques de caractérisation les plus utilisées et/ou les moins connues sont expliquées.

Le quatrième chapitre se focalise sur deux aspects structuraux étonnants rencontrés pendant l'étude de la formation d'USJs. Ils concernent pour l'un la formation de cavités par implantation Si à haute dose et haute énergie dans du a-Si et pour l'autre l'effet de l'He sur la recristallisation d'une couche enterrée de a-Si.

Le cinquième chapitre présente nos résultats concernant trois conditions différentes de réalisation de jonctions ultracourtes: les co-implantations He et B ou Si et B et la triple implantation (Si, He et B). Dans le premier cas, l'influence d'une pré-formation de cavités sur la diffusion du B dans le Si est testée. Dans le dernier cas, nous comparons les USJs formées par un seul recuit et celles où la formation des cavités et l'activation du B se font pendant deux recuits distincts.

La dernière partie constitue un bilan de nos travaux, et souligne les points restés obscurs, nécessitant de nouvelles études et pour lesquelles des expériences complémentaires sont proposées.

Références :

- [1] Bin Yu, Clement H. J. Wann, Edward D. Nowak, Kenji Noda, Chenming Hu, IEEE Transactions on electron devices, VOL. 44, No.4 (1997).
- [2] KAI-YAP Toh, K. Ping-Keung, G. Meyer Robert, IEEE Journal of solid-state circuits, VOL. 23, NO. 4, (1988).
- [3] <http://www.intel.com/technology/mooreslaw/>
- [4] http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007_Chapters/2007_FEP.pdf
- [5] X. Zhang, J. R. Ho, C. P. Grigoropoulos, International journal of heat and mass transfer, vol. 39, n°18, pp. 3835-3844 (1996).
- [6] L. Shao, J. Zhang, J. Chen, D. Tang, P. E. Thompson, S. Patel, X. Wang, H. Chen, J. Liu, and W. K. Chu, Appl. Phys. Lett, Vol 84, Num 17 (2004).
- [7] Sharp] J. A. Sharp, N. E. B. Cowern, R. P. Webb, K. J. Kirkby, D. Giubertoni, S. Gennaro, M. Bersani, M. A. Foad, Appl. Phys. Lett. 89, 192105 (2006).
- [8] S. B. Felch, E. Collart, V. Parihar, S. Thirupapuliyur, R. Schreutelkamp, B. J. Pawlak, T. Hoffmann, S. Severi, P. Eyben, W. Vandervorst, T. Noda, J. Vac. Sci. Technol. B Volume 26, Issue 1, pp. 281-285 (2008).
- [9] B. J. Pawlak, T. Janssens, B. Brijs, and W. Vandervorst, E. J. H. Collart, S. B. Felch, N. E. B. Cower, , Appl. Phys. Lett. 89, 062110 (2006).
- [10] A. Mokheri, R. Kasnavi, P. B. Griffin, J. D. Plummer, Appl. Phys. Lett. 80, 3530 (2002).
- [11] G. Impellizzeri, S. Mirabella, F. Priolo, E. Napolitani, A. Carnera, J. Appl. Phys. 99, 103510 (2006).
- [12] D. A. Abdulmalik, P. G. Coleman, N. E. B. Cowern, A. J. Smith, B. J. Sealy, W. Lerch, S. Paul F. Cristiano, Appl. Phys. Lett, 89, 052114 (2006).
- [13] Milan Diebel and Scott T. Dunham, Phys. Rev. Lett. 93, 245901 (2004).
- [14] N. E. B. Cowern, B. Colombeau, J. Benson, A. J. Smith, W. Lerch, S. Paul, T. Graf, F. Cristiano, X. Hebras, and D. Bolze, Appl. Phys. Lett. 86, 101905 (2005).
- [15] S. P. Jeng, T.-P. Ma, R. Canteri, M. Anderleb, G. W. Rubloff, Appl. Phys. Lett. 61 (11), P 1310 – 1312 (1992)

- [16] J. J. Hamilton, N. E. B. Cowern, J. A. Sharp, K. J. Kirkby, E. J. H. Collart, B. Colombeau, M. Bersani, D. Giubertoni, A. Parisini, *Appl. Phys. Lett*, 89, 042111 (2006)
- [17] A. J. Smith, N. E. B. Cowern, R. Gwilliam, B. J. Sealy, B. Colombeau, E. J. H. Collart, S. Gennaro, D. Giubertoni, M. Bersani, M. Barozzi, *Appl. Phys. Lett*, 88, 082112 (2006)
- [18] F. Cayrel, D. Alquier, C. Dubois, R. J  risian, *Materials Science and Engineering B* 124–125 (2005) 271–274.
- [19] S. Kilpelainen, et al., *Mater. Sci. Eng. B* (2009).
- [20] Bruno] E. Bruno, S. Mirabella, E. Napolitani, F. Giannazzo, V. Raineri, F. Priolo, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 257 (2007) 181 – 185.

Chapitre 1 Généralités sur l'élaboration de jonctions PN

La jonction PN, qui est l'extension source/drain, est une partie importante dans le CMOS. Avec la loi de Moore, les circuits deviennent de plus en plus intégrés. La diminution de la taille des composants électriques exige une épaisseur de jonction ultra courte (USJ), ce qui signifie de nos jours quelques dizaine nm de épaisseur. Autre la diminution de sa taille de jonction, l'USJ doit avoir une faible résistance carrée pour assurer une bonne conductivité. Les techniques traditionnelles, qui sont utilisées pour réaliser des jonctions micrométriques, montrent des faiblesses pour élaborer cette nouvelle génération de jonctions nanométriques. Les techniques modernes d'introduction de dopant et de recuit d'activation sont plus pertinentes.

Ce premier chapitre présente les procédés les plus récents pour réaliser des USJs. Les différentes techniques pour élaborer des jonctions PN sont présentées, avec une description détaillée des techniques d'implantation du dopant dans le Si ainsi que les défauts introduits lors de cette étape. Les différentes techniques de recuit d'activation qui permettent de mettre les dopants en sites substitutionnels sont également décrites en soulignant les avantages et les inconvénients de chacune d'elles quant à son utilisation dans les chaînes de production industrielles. Dans la réalisation de jonctions, les mécanismes de diffusion des dopants dans le Si, qui sont des phénomènes très importants, sont présentés pour aider la compréhension de nos résultats sur la diffusion du B dans Si au cours de recuit.

1. Implantation ionique

En 1954, Schockley (un des inventeurs du transistor) [1] présente une nouvelle méthode de dopage par l'implantation des ions dans un solide, changeant les propriétés physiques de ce dernier: c'est l'implantation ionique. Elles sont dites "traditionnelles" comme l'implantation ionique par faisceau d'ions, ou plus modernes comme l'implantation d'ions par immersion plasma [2, 3] qui a été développée ces dernières années, ou comme l'implantation de molécules chargées, pour fabriquer des jonctions ultra courtes. Celle-ci est la technique actuellement la plus employée pour la réalisation de jonctions PN.

1.1 Implantation ionique par faisceau d'ions

1.1.1 Parcours des ions dans un substrat

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à modifier la composition superficielle des matériaux en faisant pénétrer des ions possédant une énergie suffisante sous forme de faisceau. Cette énergie variant entre quelques centaines d'eV à plusieurs MeV est fournie par accélération d'ions par un champ électrique (généralement à l'aide d'un planteur ionique). Une partie de ces ions incidents peuvent aussi être rétrodiffusés, en particulier dans le cas d'implantation à faible énergie. Les ions peuvent traverser la surface en provoquant une

succession de collisions avec les atomes du matériau. Sous l'effet de ces collisions, les ions ont une trajectoire aléatoire en « zigzag » (figure 1.1) mais à chaque collision les atomes heurtés peuvent reculer et entrer eux-mêmes en collision avec d'autres atomes ; un seul ion d'une centaine de keV peut rencontrer une bonne centaine d'atomes et provoquer, directement ou indirectement, la formation d'un millier de défauts cristallins.

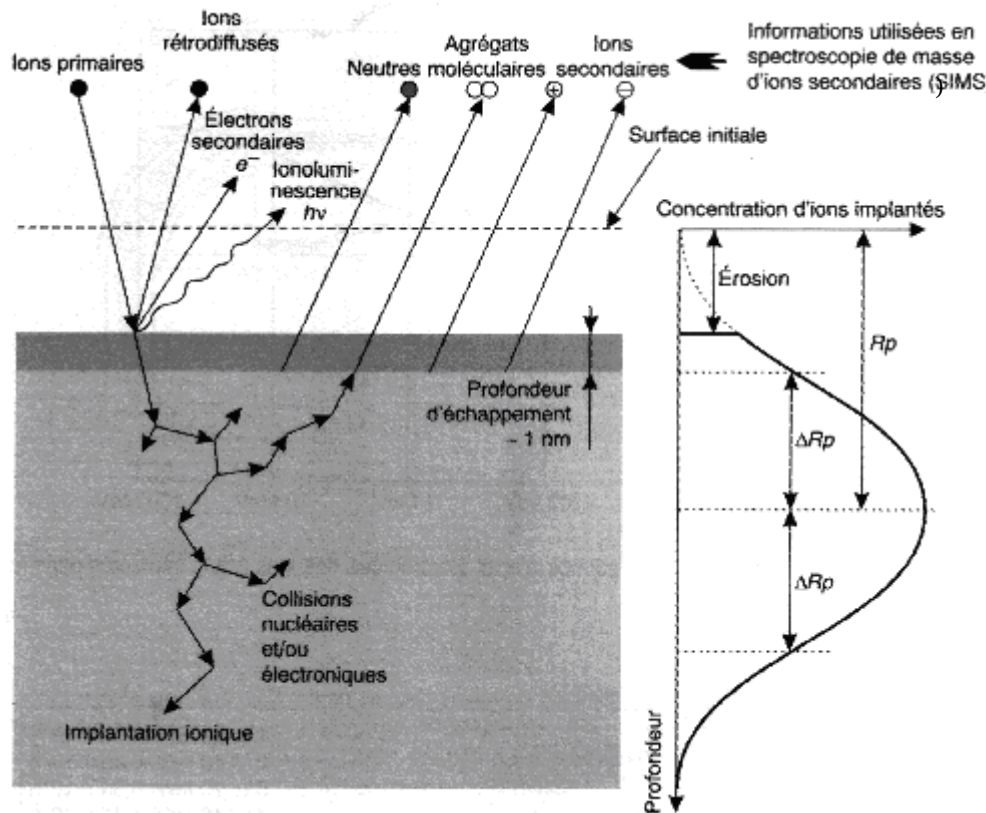


Figure 1.1 Phénomènes de surface en implantation ionique.

Lors de l'implantation, des atomes superficiels sont éjectés, c'est le phénomène de pulvérisation. Le taux de pulvérisation peut être voisin de 1, c'est-à-dire que pour chaque ion incident on aura un atome éjecté. Au cours de l'implantation du matériau en surface, diverses émissions ont lieu comme indiquée dans la figure 1.1 : des ions rétrodiffusés qui peuvent être analysés par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), des électrons secondaires, des photons, des neutres, des agrégats moléculaires, et des ions secondaires qui peuvent être analysés par spectroscopie de masse d'ion secondaires (SIMS).

Le taux de pulvérisation (Y_p) correspond au rapport d'atomes cibles éjectés par ion incident. Il s'exprime par la formule suivante:

$$Y_p = \frac{k}{E_L} F_p(M_i, M_m, \theta) \times S_n(E_i) \quad [4]$$

Y_p : taux de pulvérisation, %.

k : constante, sans unité.

E_L : énergie de liaison des atomes cibles, eV.

F_p : fonction de pulvérisation dépendante de la masse M_i des ions incidents, de la masse M_m du matériau cible et de l'angle θ entre les particules incidentes et la normale à la surface, sans

unité.

$S_n(E_i)$: pouvoir d'arrêt nucléaire, eV.

Les ions incidents qui ne sont pas rétro diffusés vont perdre progressivement leur quantité de mouvement et subissent des interactions avec la matière dans le matériau. Ils perdent leur énergie selon deux processus :

- Collisions élastiques directes avec les atomes du matériau qui donnent lieu à des changements rapides de quantité de mouvement ainsi que des transferts important d'énergie cinétique.
- Interactions avec le cortège électronique qui peuvent être traitées comme une force de frottement sur la particule en mouvement. Elles peuvent donner lieu à des ionisations et/ou excitations.

La perte d'énergie par unité de longueur appelée pouvoir d'arrêt, s'écrit :

$$-\frac{dE}{dx} = N(S_n(E) + S_e(E)) = NS(E) \quad [4]$$

N: densité atomique de la cible ($N = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas du silicium), cm^{-3} .

$S_n(E)$: pouvoir d'arrêt nucléaire, $\text{eV} \times \text{cm}^2$.

$S_e(E)$: pouvoir d'arrêt électronique, $\text{eV} \times \text{cm}^2$.

$S(E)$: pouvoir d'arrêt totale, $\text{eV} \times \text{cm}^2$.

1.1.2 Effet de charge d'espace

C'est un problème lié à l'implantation à faible énergie nécessaire pour la réalisation de jonctions ultra courtes [5, 6]. Cet effet induit une diminution du coefficient de transmission des ions entre la source et la cible et une divergence du faisceau. Ceci altère fortement les courants d'implantations et l'efficacité des implanter à basse énergie.

Ces effets sont dus à une réduction du courant maximum du faisceau d'ions implanté qui est liée à l'énergie du faisceau ions. Cela introduit un seuil limite pour d'énergie d'implantation. En 1911, C. D. Child est le premier à donner une expression (Equation 1.1) du courant de charge d'espace dans une tube à vide avec une distance d entre ses deux électrodes, appelée loi de Child-Langmuir [7].

$$J = \frac{4 \epsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m_i} \right)^{1/2} \frac{|V_d|^{3/2}}{d^2} \quad \text{Equation 1.1}$$

J : densité de courant d'implantation, ampère/ cm^2

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-15} \text{ F/m}$)

e : charge élémentaire, $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

m_i : masse de l'ion 'i', kilogramme

V_d : potentiel d'extraction, V

d : distance entre les deux électrodes, cm

$$v_i = \sqrt{\frac{2E}{m_i}} \quad \text{Equation 1.2}$$

v_i : vitesse de l'ion, cm/s

E : énergie de l'ion, eV

La diminution de l'énergie des ions émis implique une réduction de leur vitesse (équation 1.2): 'l'accumulation' des charges dans le faisceau induit une répulsion des ions entre eux entraînant une divergence du faisceau.

En présence de cet effet de charge d'espace, il n'est pas évident d'implanter des ions à faible énergie (< 1 keV) pour réaliser des jonctions ultra courtes par implantation ionique. Il est alors préférable d'implanter des molécules. Ce qui permet d'implanter à une énergie plus grande et donc éviter cet effet de charge d'espace.

1.2 Implantation de molécules chargées

Cette méthode permet de réaliser des jonctions ultra courtes [8, 9]. Elle utilise des molécules contenant des atomes dopants tels que $B_{18}H_{22}$ pour effectuer l'implantation ionique [10]. Lorsque ces molécules bombardent la surface de la cible, elles se décomposent et libèrent les atomes dopants (par exemple : des B dans le cas précédent).

La technologie d'implantation de molécules permet de réaliser l'implantation du dopant à faible énergie avec un courant important, parce que l'énergie cinétique des molécules est partagée entre les différents atomes constitutifs. (Equation 1.3).

$$\frac{E_{\text{dopant}}}{E_{\text{moléculaire}}} = \frac{M_{\text{dopant}}}{M_{\text{moléculaire}}} \quad \text{Equation 1.3}$$

E_{dopant} : énergie de l'atome dopant

$E_{\text{moléculaire}}$: énergie de la molécule (énergie incidente)

M_{dopant} : masse de l'atome dopant

$M_{\text{moléculaire}}$: masse de la molécule

1.3 Implantation d'ions par immersion plasma (PIII)

Dans ce procédé, la plaquette à traiter est directement placée au sein d'un plasma (figure 1.2). Une fois l'échantillon positionné et la chambre mise sous vide (environ 1×10^{-6} mbar), le gaz contenant des atomes dopants est envoyé dans l'enceinte et ionisé, grâce à une source de type ICP (plasma à couplage inductif) spécialement conçue pour pouvoir travailler à de faibles pressions (niveau 1×10^{-4} mbar) et optimisée pour réduire la contamination. Des impulsions fortement négatives sont ensuite appliquées à la plaquette. Durant le pulse de tension négative, une gaine plasma se forme autour de celle-ci. Les ions positifs sont accélérés et projetés perpendiculairement à l'échantillon. Une tension pulsée appliquée sur l'échantillon

permet l'accélération de tous les ions présents dans le plasma (BF_2^+ , BF^+ , B^+ , F^+ ... dans le cas d'un plasma de BF_3). L'implantation est donc multiénergétique. Dans le cas du BF_3 , l'ion majoritaire étant le BF_2^+ , une tension d'accélération de 1.2 kV nous fournira une énergie maximale équivalente pour le Bore de 250 eV.

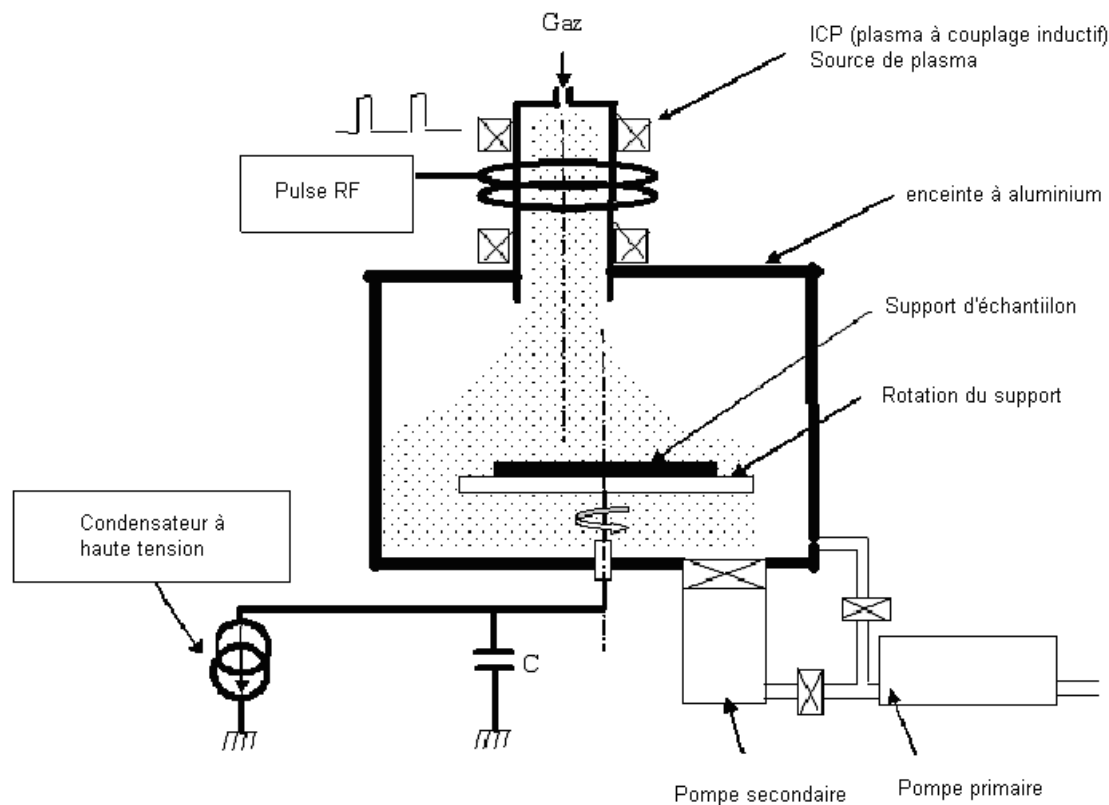


Figure 1.2 Schéma d'un implantateur PIII.

Les avantages de la méthode PIII résident dans le fait que l'on puisse réaliser une implantation sur une grande taille de plaquette et en même temps planter par des pulses très courts pour éviter de chauffer la plaquette. Cependant, la PIII présente une faiblesse dans le manque de séparation de masse ce qui aboutit à l'implantation de tous les ions positifs présents dans le plasma. Par exemple, lorsque nous utilisons du BF_3 , le fluor (F^+) accompagnant le bore pénètre aussi dans l'échantillon. De plus, il est difficile de prévoir la dose "réelle", qui est inférieure à la dose "machine", implantée dans la plaquette sans effectuer d'étalonnage suivis de mesures SIMS.

Malgré ces problèmes, la PIII pourrait être une solution prometteuse pour remplacer l'implantation par faisceau d'ions pour réaliser des jonctions ultra courtes.

Dans son travail de thèse, V. Vervisch a comparé l'implantation par immersion plasma et l'implantation classique par faisceau d'ions. Cette synthèse est rappelée dans le tableau I.1 [11].

Tableau I.1 Comparaison entre l'implantation par immersion plasma et l'implantation par faisceau d'ions [11].

	Implantation par immersion plasma	Implantation par faisceau d'ions
Superficie de la machine	20 cm ²	20 cm ²
Tension d'accélération	'0' V à 100 kV	250 V à plusieurs MV
Courant principal	Plusieurs de centaines de mA	quelques mA
Durée de traitement	indépendant de la surface à traiter	dépend de la surface à planter
Implantation à 3D	facile	difficile
Mesure de la dose implantée	difficile	possible

1.4 Défauts induits par l'implantation

Des défauts sont introduits lors d'une implantation (de dopants ou autres) [12]. Ils peuvent être regroupés en deux grands types suivant la taille des défauts : défauts ponctuels et défauts étendus.

Défauts ponctuels

Un défaut ponctuel concerne la position d'un atome qui n'est pas ou plus au nœud de la matrice parfaite. Il occupe un volume fini comme un point de dimension zéro.

Il y a principalement 4 types de défauts ponctuels, comme présentés sur la figure 1.3 :

- (a) Une lacune (V) : absence d'un atome dans le réseau
- (b) Un interstitiel (I) : présence d'un atome du réseau entre les atomes
- (c) Une solution solide de substitution: présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau
- (d) Une solution solide interstitielle : présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau.

Les défauts (a) et (b) sont appelés des défauts intrinsèques, alors que (c) et (d) sont des défauts extrinsèques.

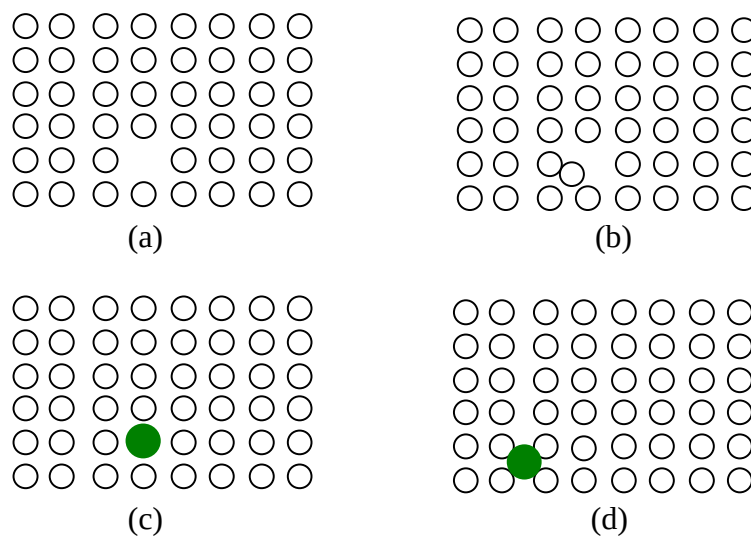


Figure 1.3 Défauts ponctuels, (a) lacune ; (b) auto interstitiel ; (c) solution solide de substitution ; (d) solution solide interstitielle.

En général, une implantation va introduire trois couches de défauts: une couche de sursaturation en atomes interstitiels (Is), une couche d'ions implantés et une couche riche en lacunes (Vs) [13]. Les positions relatives de ces trois couches sont schématisées dans la figure 1.4. Leurs distances à la surface et relatives dépendent des natures respectives de l'ion implanté, du substrat et de l'énergie d'implantation.

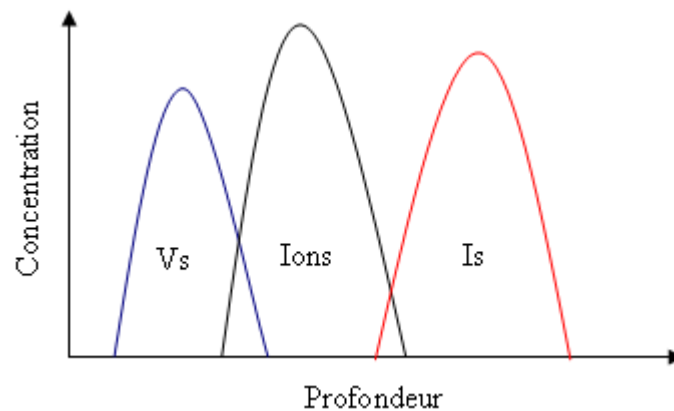


Figure 1.4 Distribution des ions implantés et des défauts ponctuels (Is et Vs) introduits par implantation ionique.

Défauts étendus

Les défauts étendus concernent plusieurs positions atomiques. Ils se forment et évoluent à partir des défauts ponctuels lors d'une implantation ou un recuit thermique. La structure du défaut étendu dépend de l'énergie et de la dose d'implantation, de la température et du temps de recuit, ainsi que de la nature de l'ion implanté. Il y a plusieurs types de défauts étendus, comme des agrégats d'interstitiels [14, 15], des défauts {311}, des boucles de dislocations fautées (FDL's) [16, 17], des boucles de dislocations parfaites (PDL's), des cavités [18 - 22], et des précipités contenant l'élément implanté [23], si la dose utilisée est importante et l'énergie d'implantation élevée. Nous les présenterons en détails dans la deuxième partie du chapitre 2.

1.5 Mécanismes de diffusion des dopants dans le Si

Les mécanismes de diffusion vont dépendre de l'état de l'arrangement des atomes du matériau (amorphe, perturbé ou cristallin) et de la nature de l'espèce diffusante. Les fréquences de saut d'une particule dans les diverses directions s'écartent des probabilités calculées sur une base purement aléatoire, cet écart dépendant de la nature du saut précédent. La figure 1.5 rappelle les mécanismes les plus simples qui permettent une migration dans une phase cristalline.

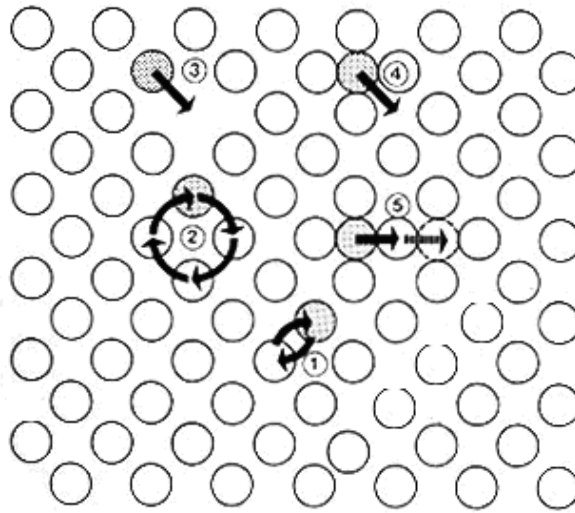


Figure 1.5 Schéma des principaux mécanismes de diffusion : 1) échange simple ; 2) échange cyclique ; 3) lacunaire ; 4) interstitiel direct ; 5) interstitiel indirect.

Ce sont essentiellement les défauts ponctuels présents dans le cristal qui permettent la diffusion. La diffusion d'impuretés en site substitutionnel telle que celle des dopants n'est possible que grâce à la participation des défauts ponctuels, lacunes (Vs) ou interstitiels (Is). Les dopants diffusent donc sous la forme de paire impureté-lacune et/ou impureté-silicium interstitiel. On distingue trois mécanismes de base permettant la description de la diffusion des dopants dans le Si : le mécanisme lacunaire, le mécanisme interstitiel et un mécanisme hybride proposé historiquement par U. Gossele, appelé mécanisme de 'kick out' [24].

1.5.1 Lois de Fick

En 1855, Adolph Fick propose des lois phénoménologiques, empiriques, inspirées de la loi de Fourier pour la chaleur (établies en 1822). Elles constituent la base de la théorie de la diffusion [25].

La première loi de Fick énonce que le flux de diffusion d'une entité 'i' est proportionnelle au gradient spatial de sa concentration. Mathématiquement, cette loi s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{J}_i = -D_i^m \times \vec{\text{grad}} C_i \quad \text{Equation 1.4}$$

$\vec{J}_i$ (entité $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$) : le vecteur densité de courant d'une entité 'i'.

$C_i(x, y, z, t)$: la concentration de i en un point donné de l'échantillon à un temps t.

D_i^m (m^2s^{-1}) : le coefficient de diffusion de i dans le milieu m considéré.

À une dimension (par exemple en se plaçant sur l'axe des x auquel on affecte un vecteur unitaire $\vec{e}_x$), cette équation devient :

$$\vec{J}_{i_x} = -D_i^m \times \frac{\partial C_i}{\partial x} \cdot \vec{e}_x \quad \text{Equation 1.5}$$

Ce vecteur donne accès au flux de particules de i à travers une surface S quelconque, c'est-à-dire le nombre de particules de i traversant cette surface par unité de temps : si on note φ_i ce flux, on a :

$$\varphi_i = \iint_S \vec{J}_i \cdot d\vec{S} \quad \text{Equation 1.6}$$

La loi de la conservation des espèces indique que la variation par unité de volume de la quantité de particules i :

$$\iiint_V C_i \cdot dV \quad \text{dans un volume V est opposée au flux sortant: } \iint_S \vec{J}_i \cdot d\vec{S}$$

Ainsi, on obtient la deuxième loi de Fick en identifiant les intégrants ci-dessous :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_i \cdot dV = \iint_S \vec{J}_i \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div} \vec{J}_i \cdot dV \quad \text{d'après le théorème d'Ostrogradsky}$$

Equation 1.7

$$\text{On a donc : } \frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_i = 0 \quad \text{Equation 1.8}$$

$$\text{A une dimension, l'équation devient : } \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i}{\partial x} = 0 \quad \text{Equation 1.9}$$

$$\text{Enfin, } \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_i^m \frac{\partial C_i}{\partial x}) = D_i^m \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad \text{Equation 1.10}$$

A une température donnée, la diffusion d'une particule i est proportionnelle à la durée du recuit.

1.5.2 Mécanisme lacunaire

La diffusion des dopants assistée par des lacunes peut se faire selon deux mécanismes. Dans le premier, appelé "mécanisme lacunaire simple" [26] (Figure 1.6a), l'impureté diffuse en échangeant sa place avec une lacune, qui doit alors être en position de premier voisin. Le déplacement s'opère par échange de sites. La lacune évolue autour du défaut et les divers échanges de sites permettent le déplacement de l'impureté dopante. La barrière énergétique à surmonter par l'atome afin de diffuser est ainsi fortement abaissée. Bien que ce mécanisme ne soit pas observé dans le cas de la diffusion des dopants, il permet de comprendre que le coefficient de diffusion d'une impureté peut être proportionnel à la concentration d'un type de défaut intrinsèque, ici des lacunes.

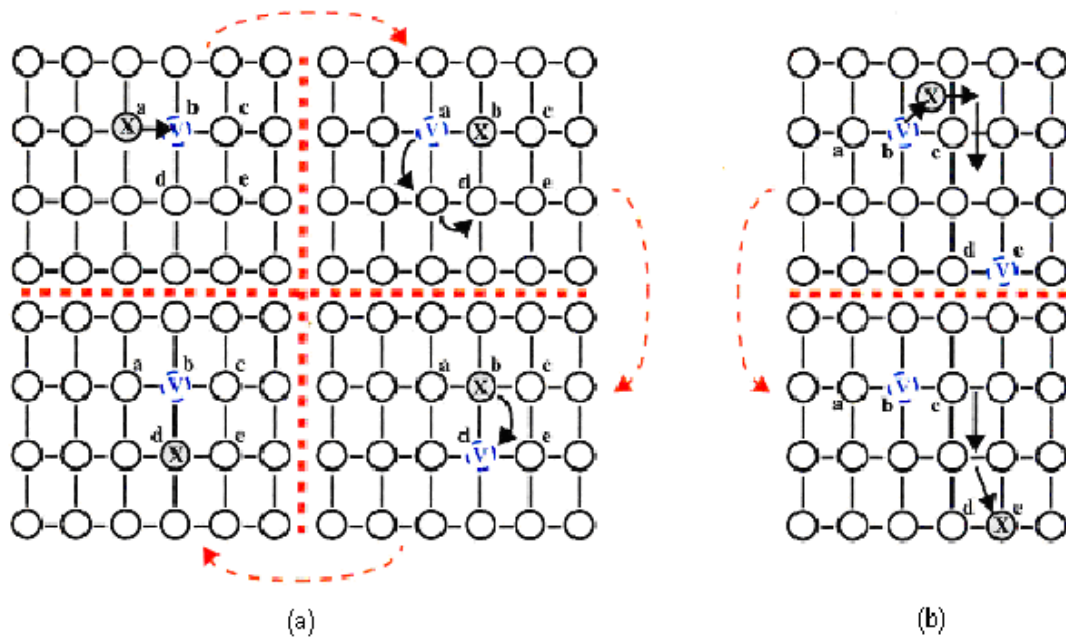


Figure 1.6 Mécanismes lacunaires de diffusion : (a) mécanisme lacunaire simple (b) mécanisme de Frank-Turnbull [27].

- Le second mécanisme dit “lacunaire dissociatif”, ou mécanisme de Franck-Turnbull [27] est schématisé dans la figure 1.6b.

Il correspond à la relation d’équilibre suivante: $X_I + V \rightleftharpoons X_S$

X_S : atome dopant en substitution supposé immobile

X_I : atome dopant libre en site interstitiel

L’atome dopant quitte son site substitutionnel dans le cristal et laisse une lacune derrière lui. Il diffuse ensuite en site interstitiel à travers la matrice pour se recombinaison avec une autre lacune et se retrouver en site substitutionnel. Par ce mécanisme de diffusion, le coefficient de diffusion est aussi proportionnel à la concentration de lacunes dans la matrice. Localement, un excès d’interstitiels peut limiter ce coefficient de diffusion par recombinaison de paire I-V.

1.5.3 Mécanisme interstitiel

La diffusion d’un dopant peut aussi être assistée par des Is, selon deux mécanismes légèrement différents.

Le mécanisme de diffusion « par paire » (ou « interstitiel indirect ») met en jeu une paire obtenue par le couplage entre une auto interstitiel et l’impureté dans le réseau (figure 1.7a) [28]. Ce couplage permet d’abaisser les barrières énergétiques pour passer d’un site interstitiel à un site substitutionnel voisin. C’est ce qui se passe lors de la diffusion accélérée du B (TED) [29, 30] qui sera présentée en détails dans la partie 1.1 du chapitre 2. La paire B-I formée ainsi peut parcourir de longues distances avant de se dissocier. Dans ce cas, le coefficient de diffusion du dopant est proportionnel à la concentration d’Is présente dans le cristal, et est appelé coefficient efficace de diffusion.

Le second mécanisme ou mécanisme dissociatif interstitiel proposé par Goesele est souvent appelé « kick-out » [24] [31] (Figure 1.7b) et peut se décrire par la relation ci-dessous :



Dans ce mécanisme, un interstitiel « aide » le dopant X_S à sortir de sa position substitutionnelle pour devenir un atome interstitiel X_I , en échangeant sa place dans le réseau cristallin. L'impureté X_I devenue mobile peut alors se déplacer de sites interstitiels en sites interstitiels sur une longue distance, avant de se replacer en sites substitutionnel en libérant un interstitiel dans le cristal.

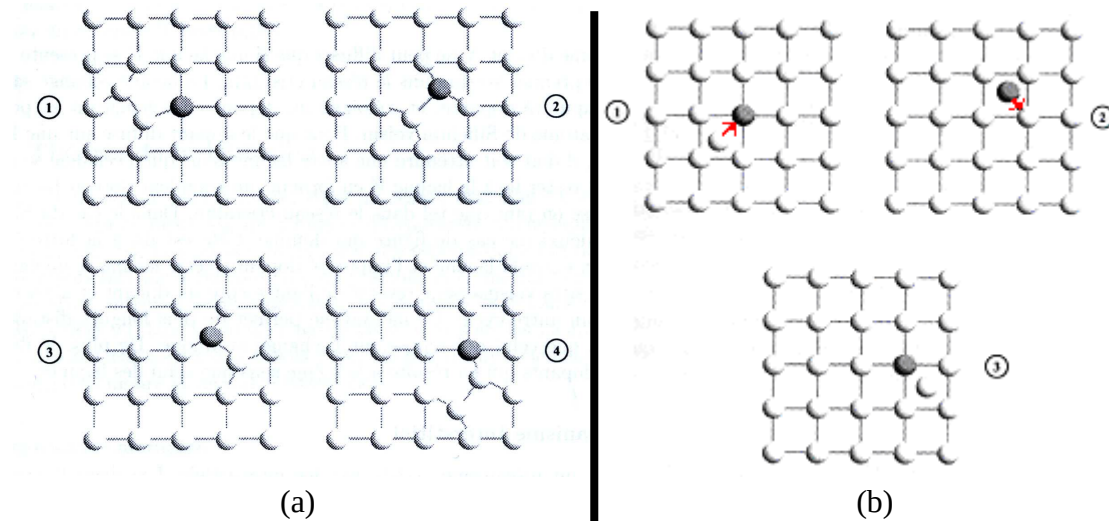


Figure 1.7 Mécanisme interstitiel de diffusion indirect appelé kick-out (a) et direct (b) dans le Si.

Dans ce cas, le coefficient de diffusion de l'élément dopant est encore proportionnel à la concentration d'Is dans le réseau cristallin.

En fait, dans tous les mécanismes de diffusion faisant intervenir l'un ou l'autre des défauts intrinsèques (I ou V), c'est la concentration locale nette de ces défauts qui agit sur la valeur du coefficient de diffusion.

2. Traitements thermiques

Le recuit est une étape importante et nécessaire dans la réalisation des composants électroniques. Il permet d'activer les dopants et guérir les défauts d'implantation. Il y a différentes solutions de recuit qui s'adaptent aux différentes demandes exigées par les multiples fonctions des composants :

- Un recuit long (jusqu'à quelques heures) dans un four, ayant une faible vitesse de montée en température (10 – 50 °C/ min), permet d'abord obtenir des jonctions très profondes. Par ailleurs, de tels recuits permettent de faire évoluer les défauts étendus, par exemple, faire croître les cavités ou recristalliser une zone amorphe par épitaxie en phase solide.
- Un recuit de quelques secondes à quelques minutes dans un four RTA (rapide thermal annealing) avec un contrôle précis de la température ($\pm 2^\circ\text{C}$) peut former des jonctions traditionnelles ou des jonctions courtes.

- Un recuit de temps très court, de l'ordre de la micro seconde, dit assisté flash RTP (rapide thermal processing) avec un contrôle précis ($\pm 2^\circ\text{C}$) de la température permet de former des jonctions ultra courtes.
- Des recuits locaux pendant quelques nano secondes grâce à un laser avec fonte locale ou sans fonte locale par LTP (laser thermal processing) permettent de former des jonctions ultra courtes.

Les détails de ces 3 dernières techniques seront présentés dans cette partie.

2.1 Rôle du recuit

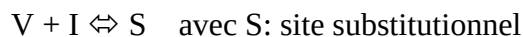
Après l'introduction des dopants dans l'échantillon, ces derniers sont majoritairement en sites interstitiels et donc électriquement inactifs. Des défauts sont également introduits dans l'échantillon. Pour 'guérir' le matériau de ces défauts d'implantation et pour activer les dopants en les mettant en sites substitutionnels, un recuit est nécessaire.

Au cours de celui-ci, les dopants sont diffusés de part et d'autre de la Rp en suivant la loi de Fick mais surtout par un mécanisme transitoire faisant intervenir les Is induits par l'implantation du dopant, appelé transitoire de diffusion accélérée (TED, transient enhanced diffusion, cf. partie 1.1 du 2^{ème} chapitre). Il faut supprimer ou diminuer cette diffusion temporairement accélérée et activer les dopants pour réaliser des jonctions ultra courtes par une durée de recuit la plus courte possible et une rampe de température la plus élevée possible.

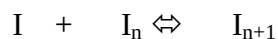
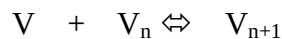
2.2 Mécanismes ayant lieu pendant un recuit d'activation

Les défauts, qui participent à la diffusion du dopant, sont généralement des défauts ponctuels : les interstitiels et les lacunes. Les mécanismes qui entrent en jeu pendant le recuit d'activation sont les suivants :

- 1) Guérison du matériau par le piégeage des lacunes et des interstitiels
 - à la surface de l'échantillon
 - dans le volume, recombinaison des V-I



- 2) Formation de défauts complexes ou étendus par interaction entre
 - deux défauts identiques



- des défauts différents en présence d'He



- 3) Activation des dopants

- par le biais des V



- par le biais des Is



Cette dernière équation montre que si les Is sont éliminés par des puits, le passage du dopant d'un site interstitiel à un site substitutionnel sera favorisé.

2.3 Recristallisation d'a-Si par épitaxie en phase solide (SPER)

Une couche amorphe formée au cours d'une implantation peut être recristallisée en portant le matériau à une température supérieure à $1/3$ de sa température de fusion. Pour le Si, sa recristallisation commence à partir de 425°C [32, 33]. Ce processus s'appelle la recristallisation par épitaxie en phase solide (SPER) car la $T_{\text{recuit}} < T_{\text{fusion}}$. Elle s'initie à l'interface du Si d'amorphe et cristallin (a/c). Si la couche amorphe est surfacique, et cette interface se déplace vers la surface, comme cela est schématisé dans la figure 1.8a. Si la couche amorphe est enterrée dans un substrat, la recristallisation se fait à partir des 2 interfaces a/c vers le milieu de la couche amorphe comme dessiné dans la figure 1.8b. Au cours de la recristallisation, les défauts étendus (les boucles de dislocations) se forment en fin de parcours (EOR) des ions implantés et sont potentiellement source d'Is, poussant induire un effet retardé de diffusion accélérée transitoire du B (TED) au cours d'un recuit d'activation [34].

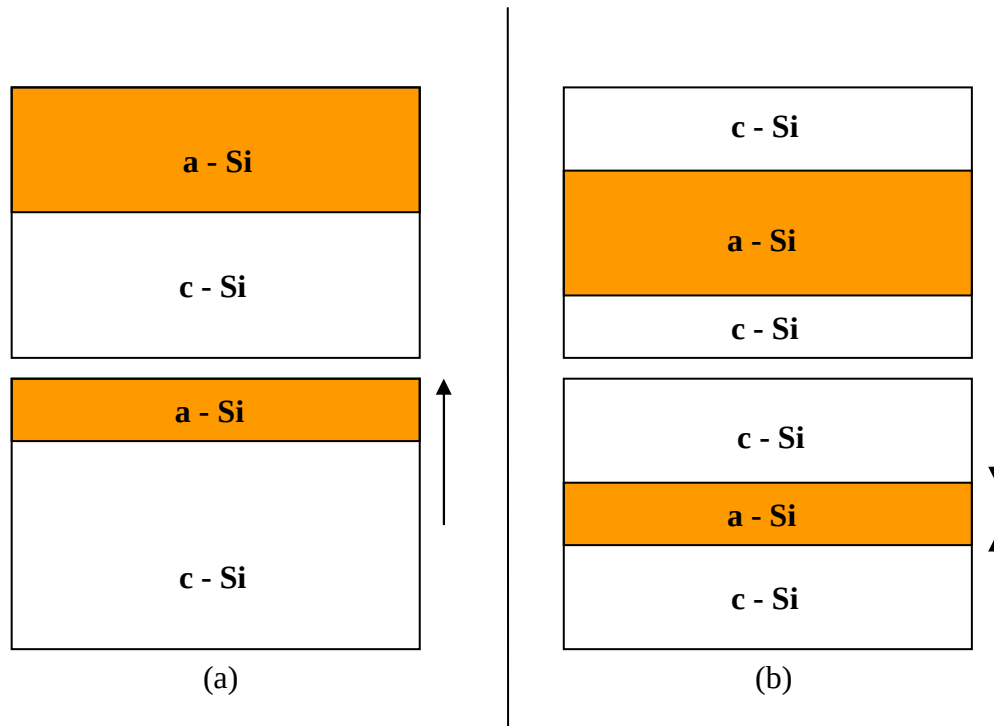


Figure 1.8 Schéma du mouvement des interfaces d'a/c Si au cours d'une SPER d'une couche amorphe (a) surfacique ou (b) enterrée.

La vitesse de recristallisation augmente avec la température de recuit (figure 1.9) [35], avec une orientation cristallographique de bas indices de Miller (figure 1.10) [36] et avec la pureté de la couche amorphe [37].

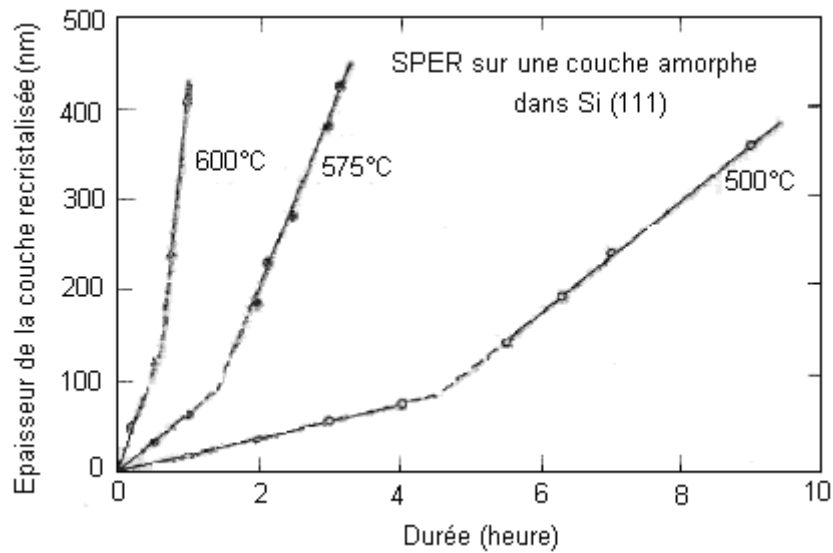


Figure 1.9 Vitesse de SPER sur une couche amorphe surfacique ou volumique dans Si (111) à différentes températures : 500°C, 575°C ou 600°C [35].

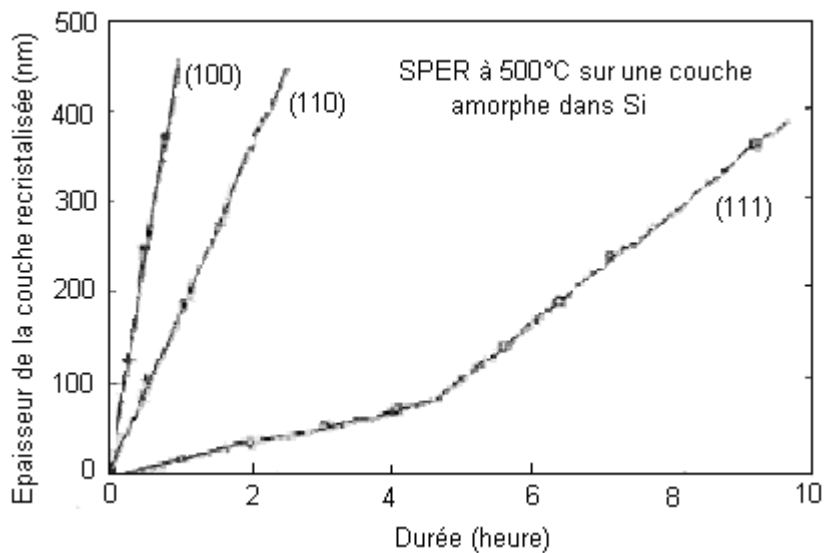


Figure 1.10 Vitesse de SPER sur une couche amorphe surfacique à 500°C sur les différentes orientations de substrat de Si: (100) ou (110) ou (111) [36].

2.4 Différents procédés d'activation

Nous présentons ici les techniques de recuit qui sont les plus utilisées dans la réalisation des jonctions courtes.

2.4.1 Recuit rapide (RTA, rapid thermal annealing)

Dans un four RTA, les éléments chauffants sont des lampes halogènes. Ce procédé de chauffage par rayonnement infrarouge accélère fortement la montée en température en conservant toute la surface de l'échantillon isotherme. La vitesse maximum de montée en

température peut atteindre 300°C par seconde et normalement la limite de la température est 1300°C, ce qui donne une possibilité de durée de recuit d'une plaquette à haute température dans la gamme de la seconde (figure 1.11a). Le recuit se fait sous gaz, pour diminuer le risque de contamination. On utilise généralement de l'azote ou de l'argon pour éviter d'injecter les Is dans l'échantillon au cours du recuit.

Le four RTA utilise deux thermocouples pour contrôler la température du substrat. L'un est positionné sous le centre du support de l'échantillon, l'autre est placé au bord du support. Ainsi, il est possible de travailler en boucle fermée pour réguler la température.

L'avantage de ce système est qu'il permet d'obtenir une uniformité en température de moins de 2°C sur des plaquettes de 300 mm. L'inconvénient est qu'il est nécessaire de monter doucement ($< 50^{\circ}\text{C/s}$) en température ou de stabiliser la plaquette à une température intermédiaire (environ 500°C) avant d'effectuer un recuit stable à haute température ($> 900^{\circ}\text{C}$) pendant quelques secondes.

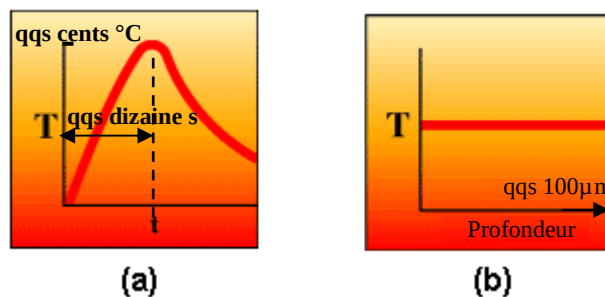


Figure 1.11 Profils de température pendant un procédé RTA en fonction (a) du temps, (b) de la profondeur de l'échantillon [38].

Ces sont actuellement les fours les plus utilisés dans l'industrie microélectronique.

2.4.2 Recuit flash

C'est une technique qui permet de réaliser une durée effective de recuit de l'ordre de la micro seconde. Le premier four flash assisté RTP a été développé par la société Vortek en 2004 [39].

Dans ce procédé, il y a deux étapes de chauffage. Il faut d'abord porter les échantillons à une température intermédiaire (environ 500°C à 700°C) par des lampes primaires après avoir introduit les échantillons dans la chambre de recuit. La montée en température varie comme dans un four RTA de 50°C/s à 300°C/s . Puis le système utilise une ou plusieurs lampes à décharge pour élever la température à 1200°C ou 1350°C en quelque micro secondes pour finir le recuit (figure 1.12a). Ces lampes ce qui permettent de monter la température à 10^6°C/s . Lors de la décharge électrique des lampes, un vent très chaud va balayer la première couche atomique de la surface de l'échantillon (figure 1.12b), ce qui permet d'activer les dopants et de limiter leur longueur de diffusion, comparé à la technique RTA. Cette technique est très reproductible [40].

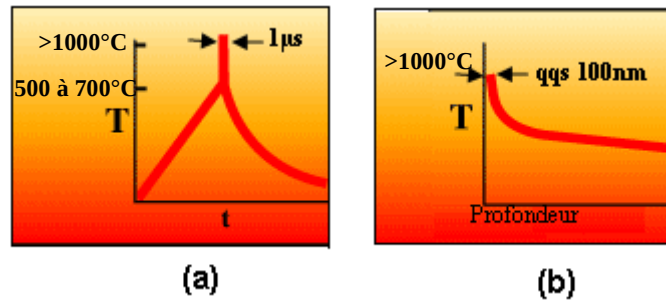


Figure 1.12 Profils de température pendant un recuit flash en fonction (a) du temps, (b) de la profondeur de l'échantillon [38].

L'avantage de cette technique est qu'il permet d'effectuer un recuit à haute température ($> 1000^{\circ}\text{C}$) pendant quelque μs avec une haute précision ($< 2^{\circ}\text{C}$). L'inconvénient est qu'il est nécessaire de préchauffer l'échantillon à une température intermédiaire d'abord qui va donner des influences thermique sur l'échantillon.

2.4.3 Recuit Laser

Le recuit laser est une technique prometteuse pour la réalisation des jonctions ultra courtes. Les procédés lasers ont été étudiés dans les années 80s. Ils ont ainsi permis de continuer de montrer leurs potentialités [41]. En effet, de récents essais utilisant un laser à excimère impulsionnel industriel ont permis de vérifier la faisabilité de cette technique qui est sans doute incontournable pour la réalisation de jonctions ultra courtes pour la future microélectronique.

Après implantation ionique des atomes de dopants, une impulsion laser excimère UV (ultraviolet) induit, pendant un temps très court (de dizaines ns à quelques centaines de ns), un cycle de fusion/solidification sur une épaisseur très faible de Si comme la montre la figure 1.13.

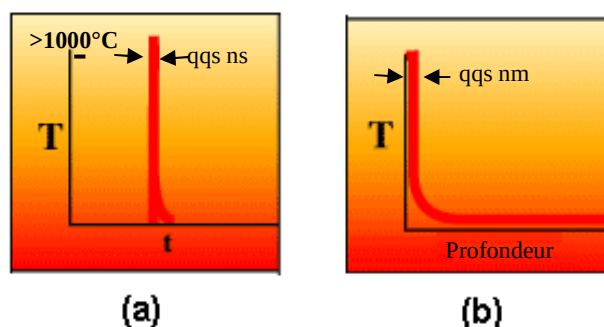


Figure 1.13 Profils de température pendant un recuit laser en fonction (a) du temps, (b) de la profondeur de l'échantillon [38].

Pendant la phase de fusion, les dopants diffusent rapidement dans le Si liquide et uniquement dans le Si liquide. Lors de la phase de solidification, le Si est ré-épitaxié à partir du Si solide sous jacent. Un matériau monocristallin est reconstruit et les atomes de dopant

sont mis en site substitutionnel. La profondeur fondue par une impulsion laser en fonction de la durée pour un substrat de Si cristallin est simulée dans la figure 1.14 [42]. Par cette technique, l'énergie du laser détermine l'épaisseur de la jonction «activée» [43].

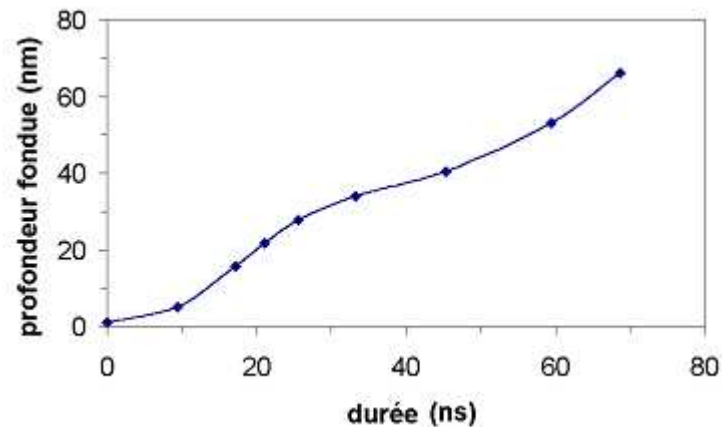


Figure1.14 Profondeur fondue en fonction de la durée de recuit laser pour un substrat de c-Si par simulation grâce à un modèle basé sur la résolution de l'équation de la chaleur adapté aux caractéristiques du recuit laser et à la forme de l'impulsion laser [42] [44].

Des nombreux avantages sont reportés : extrême rapidité du front de solidification (≈ 6 m/s) favorise la formation de profils plus abrupt par rapport à ceux obtenus avec des techniques classiques, et à la suite du traitement laser, la dose de dopant actif peut être supérieure à la limite de solubilité du B dans le Si [45]. Néanmoins, en raison des problèmes de coût temporel freinant l'industrialisation de cette technique, les travaux actuels se concentrent sur des études utilisant des recuits sous la température de fusion du Si [46].

Avec cette technique, le meilleur résultat est réalisé par H, Shuhei qui forme une USJ avec un X_j de 10 nm et le R_s de $714\Omega/\square$ [47].

Références :

- [1] W.Schockley, Forming Semiconductive Devices by Ionic Bombardement, US patent 2787564 (1954).
- [2] P.K Chu et al, Plasma ion immersion implantation – a fleding technique for semiconductor processing. Material Science and enginnering, R17, 207 – 280 (1996).
- [3] J. R. Conrad, J.Appl.Phy. 62, p 777-779 (1987).
- [4] P-N. Favennec, L'Implantation Ionique pour la Microélectronique et l'Optique, Masson, ASIN : 2225840814 (1993).
- [5] Vijay Babaram, Maria A. Albano, John M. Poate, Dale C. Jacobson, 2000 MRS Spring meeting, MRS Proceedings Symposium B, Volume 610 (2000).
- [6] Jiro Matsuo, Takaaki Aoki, Ken-ichi Goto, Toshihiro Sugii, Isao Yamada, 1988 MRS Spring meeting ,MRS Proceedings Symposium EE, Volume 532 (1988).
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Debye_sheath
- [8] Shallow junction formation by polyatomic cluster ion implantation, Takeuchi, D. Shimada, N. Matsuo, J. Yamada, I, Ion Beam Eng. Exp. Lab., Kyoto Univ,IEEE Ion Implantation Technology. Proceedings of the 11th International Conference, 772-775 (1996).
- [9] Cluster-ion implantation: An approach to fabricate ultra shallow junctions in silicon, J. Vac. Sci. Technol. B Volume 20, Issue 3, pp. 992-994 (May 2002).
- [10] D.Jacobson, Ext. Abs. the 5th International Workshop on Junction Technology (2005).
- [11] V. Vervisch, rapport de thèse, université paul cezanne (2007).
- [12] P. M. Fahey, P. B. Griffin, J. D. Plummer, Rev. Mod. Phys. 61, 289 - 384 (1989).
- [13] V. C. Venezia et al. Appl. Phys. Lett. **74**, 1299 (1999).
- [14] G. Z. Pan, K. N. Tu , A. Prussin, J. Appl. Phys, **81**, 78 (1997).
- [15] J. L. Benton, S. Libertino, P. Kringhøj, D. J. Eaglesham, J. M. Poate, S. Coffa, J. Appl. Phys. **82**, 120 (1997).
- [16] C. Bonafos, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 112(1-4): p. 129-132 (1996).
- [17] Claverie et al, Mat. Sci. Semic. Proc., 3 (2000)

- [18] S. Godey, E. Ntsoenzok, T. Sauvage, A. van Veen, F. Labohm, M. F. Beaufort and J. F. Barbot, *Materials Science and Engineering B*, Volume 73, Issues 1-3, Pages 54-59 (2000).
- [19] G. F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, *Materials Science and Engineering* 27, p 1-52 (2000).
- [20] Roberto S. Brusa, Grzegorz P. Karwasz, Nadia Tiengo, Antonio Zecca, Federico Corni, Rita Tonini, Gianpiero Ottaviani, *Phys. Rev. B* 61, 10154 - 10166 (2000).
- [21] E. Oliviero, M. F. Beaufort, J. F. Barbot, *J. Appl. Phys.* **90**, 1718 (2001).
- [22] W. Fukarek, J. R. Kaschny, *J. Appl. Phys.* 86, 4160 (1999).
- [23] V. Raineri, S. Coffa, E. Szilágyi, J. Gyulai, E. Rimini, *Phys. Rev. B* 61, 937 - 945 (2000).
- [24] U. Goesele, D. Conrad, P. Werner, Q. Y. Tong, *Materials Research Society Symposium Proceeding* (1997).
- [25] http://en.wikipedia.org/wiki/Fick%27s_law_of_diffusion.
- [26] N. Kitamura, M. G. Lagally, M. B. Webb, *Phys Rev Lett*, 71, 2082-2085 (1993).
- [27] F. C. Frank and D. Tumbull, *Phys. Rev.* 104, 617 (1956).
- [28] J. Zhu, T. D. dela Rubia, L. H. Yang, C. Mailhot, *Phys. Rev. B*, Volume 54, Issue 7 (1996).
- [29] S. Solmi, F. Baruffaldi, and R. Canteri, *J. Appl. Phys.* 69, 2135 (1991).
- [30] A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim, and R.H. Kastl, *Appl. Phys. Lett.* 50, 416-418, 487 (1987).
- [31] H. Bracht, N. A. Stolwijk, M. Laube, G. Pensl, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3188 (2000).
- [32] S. Ruffell, I. V. Mitchell, P. J. Simpson, *Proceedings of the 14th International Conference on Ion Beam Modification of Materials*, Vol 242, Issues 1-2, Pages 591-594 (2006).
- [33] B. Mohadjeri, J. Linnros, B. G. Svensson, M. Östing, *Physical review letters*, vol. 68, n°12, pp. 1872-1875 (1992).
- [34] W.K.Hofker, H.W.Werner, D.P.Oosthoek, and N.J.Koeman, *Appl. Phys.* 4, 125 (1974).
- [35] J. A. Roth, et al., *Kinetics of solid phase epitaxy in thick amorphous Si layers formed by MeV ion implantation. Applied Physics Letters*, 57, p. 1340 (1990).

- [36] L. Csepregi, J.W. Mayer, T.W. Sigmon, Regrowth Behavior of Ion-Implanted Amorphous Layers on [111] Silicon. *Applied Physics Letters*, 29(2), p. 92-93 (1976).
- [37] L.Christian, Etude de l'influence des impuretés sur la recristallisation par épitaxie en phase solide de semiconducteurs amorphisés par implantation, Rapport de thèse, Université de Paris 7 (1984).
- [38] <http://www.vortek.com/fundamentals.html>.
- [39] W. Skorupa, W. Anwand, D. Panknin, M. Voelskow, R. A. Yankov, T. Gebel, *Vacuum* 78, p 673-677 (2005).
- [40] Flash-assist RTP for ultra-shallow junctions, *JOM*, volume 58, number 6, 32-34, (2006).
- [41] M. Von Allmen, *Springer Series in Materials Sciences*, Vol. 2, (1987).
- [42] Contrôle optique du recuit laser (LTP), G. Kerrien, M. Hernandez, C. Laviron (2002).
- [43] S. D. Kim, C. M. Park, J. C. S. Woo, *Solide-State Electronics*, 49 131-135 (2005).
- [44] E. Fogarassy et al., *Appl. Surf Sci.*, 36, 1 (1989).
- [45] J. Venturini, M. Hernandez, G. Kerrien, C. Laviron, D. Camel, J. L. Santailler, T. Sarnet, J. Boulmer, *Thin Solid Films*, Volumes 453-454, P 145-149 (2004).
- [46] J.Sharp, N.E.B. Cowern, R.P Weeb, K.J. Kirkby, and al. *Proc. of International Conference on INSIGHT in Semiconductor Device Fabrication, Metrology and Modeing*, May 6-9, Napa, USA (2007).
- [47] H. Shuhei, T. Yuki, F. Takumi, M. Satoru, S. Toshiharu, F. Genshu, K. Toshio, S. Susumu, *ION IMPLANTATION TECHNOLOGY: 17th International Conference on Ion Implantation Technology*. AIP Conference Proceedings, Volume 1066, pp.79-82 (2008).

Chapitre 2 Ingénierie de défauts d'implantation pour le contrôle de la diffusion et de l'activation du B

L'implantation ionique s'accompagne en particulier d'une génération de Si interstitiels (Is) qui sont la source de phénomènes néfastes pour la réalisation des USJs. C'est d'une part l'accélération de la diffusion du B, le TED (transitoire de diffusion accélérée) et d'autre part la formation d'agrégats de B et d'Is appelés BICs (boron interstitial clusters en anglais). Nous allons présenter dans ce chapitre les défauts créés par implantation et leur effets concernant la diffusion du B. Pour mieux contrôler cette diffusion, il faut s'affranchir ou du moins minimiser l'impact de la sursaturation en Is induite par l'implantation du dopant. Nous avons choisi de créer une barrière d'Is par implantation d'He pour réduire le TED et créer une sursaturation de Vs afin d'améliorer l'activation du B par implantation de Si. Cette utilisation de défauts générés par implantation He et Si est ce que nous appelons une ingénierie de défauts.

1. Rappel des problèmes induits par les procédés de formation de jonctions ultra courtes

La réalisation d'USJ est un nœud technologique important dans la réalisation des futurs transistors MOS. Le but est la réalisation des jonctions minces avec une très bonne activation des dopants, c'est-à-dire l'obtention d'une faible résistance carrée ($< 300 \Omega/\square$) après recuit. Les deux principaux problèmes qui vont se poser pour la réalisation de jonctions ultra courtes sont : la canalisation du B et le TED. Un matériau cristallin possède des directions cristallographiques le long desquelles il n'y a pas ou peu d'atomes : ce sont des 'canaux ' qui peuvent permettre aux ions implantés de pénétrer dans la matrice du réseau plus profondément que ne leur permet leur énergie initiale. C'est l'effet de canalisation. L'introduction de B va s'accompagner d'une sursaturation d'Is qui se situent en arrière du profil de B. Au cours du recuit d'activation, les Is vont diffuser vers la surface, désactiver le B (le transférer d'un site substitutionnel à un site interstitiel), et accélérer sa diffusion (TED). Par ailleurs, si la concentration du B est supérieure à sa solubilité limite dans Si, les Is vont se combiner avec les atomes de B pour former des BICs qui sont immobiles et électriquement inactifs.

1.1 Diffusion accélérée du B: TED

Pendant le recuit d'activation, les Is vont induire un TED du B (figure 2.1). C'est un problème crucial qui doit être prioritairement réglé pour réaliser des USJs.

C'est en 1974, que W. K. Hofker découvre le premier l'effet de la diffusion accélérée du B [1].

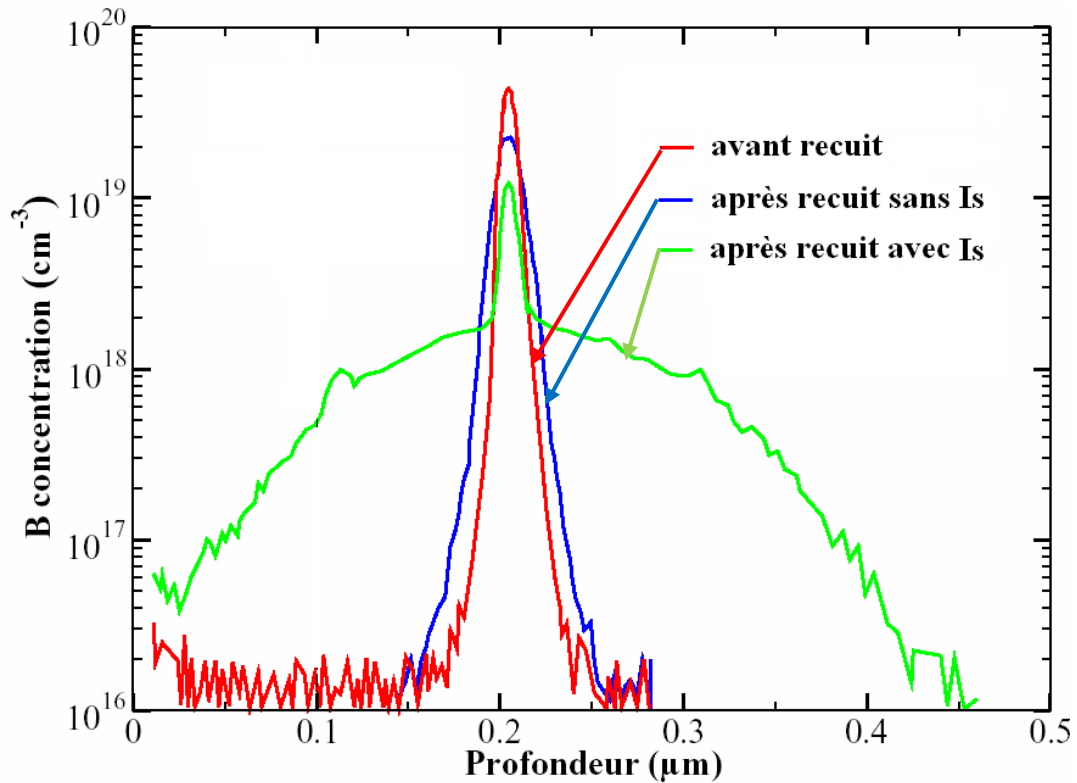


Figure 2.1 Couche de Bore enterrée déposée par la technique MBE puis recuite à 810°C, 15min avec ou sans une sursaturation d'Is [2].

Les travaux de Solmi et al, montreront plus tard que la diffusion anormalement élevée du B disparaît après un temps de recuit prolongé qui permet de diminuer la concentration d'Is et de Vs jusqu'à un niveau d'équilibre, comme le montre la figure 2.2 [3] [4].

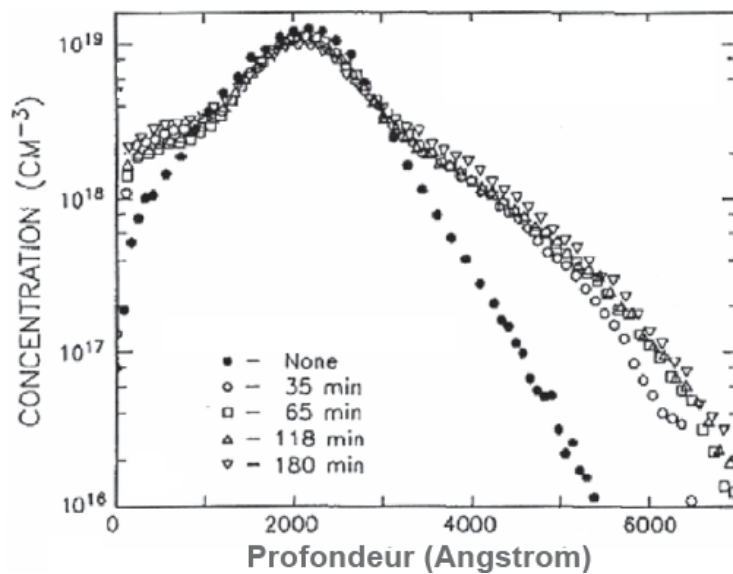
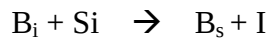
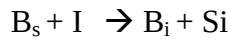


Figure 2.2 Profils de B implanté à 60 keV, $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ avec un recuit à 800°C par RTA pour différents temps [4].

Pour expliquer le phénomène de diffusion accélérée [5], rappelons que la sursaturation d'Is est induite par l'implantation de B. Tout d'abord, au cours du recuit, les atomes de B en site interstitiel (B_i) vont échanger leur place avec les atomes de Si en site substitutionnel:



Puis à haute température, il y a l'effet de 'kick out' [6, 7] à l'envers sur les atomes B_s . Ces sont les I_s qui déplacent les B_s : les deux se couplent pour former un B_i .



Le B_i ainsi obtenu est très mobile, ce qui induit le phénomène de diffusion accélérée.

Pour calculer la diffusivité du B, tout en prenant en compte l'effet du TED, on utilise l'équation suivante [8] :

$$D_B^{enh} = D_B^* \frac{[I_s]}{[I_s^*]}$$

D_B^{enh} est la diffusivité accélérée du B dans des conditions hors équilibre (sursaturation de I_s)

D_B^* est la diffusivité du B dans des conditions d'équilibre (I_s en concentration d'équilibre)

Cette équation montre qu'un doublement de la concentration des interstitiels par rapport à la concentration d'équilibre entraîne un doublement du coefficient de diffusion alors qu'une réduction de moitié de $[I_s]$ induit une division par deux du coefficient de diffusion.

Nous allons préciser l'état de l'art concernant la limitation de l'effet TED.

L'implantation Si à haute énergie va introduire une couche de Vs et une couche d'Is séparées spatialement. Cette couche de Vs peut diminuer la concentration d'Is et réduire l'effet de TED [9]. Même dans les cas où elle est localisée très loin de la surface, son important coefficient de diffusion lui permet de diffuser jusqu'à la zone d'implantation du B (figure 2.5) [10-18], si la durée de recuit est de l'ordre de la seconde à des hautes températures (supérieures à 900°C). Les I_s peuvent compenser l'effet de Vs et limiter la diminution du TED. Une autre méthode intègre une étape de préamorphisation et la technique de recuit laser pour éviter l'effet de TED [19-21]. Le recuit laser est effectué pendant une durée très courte (quelques nano secondes) et ne recristallise qu'une faible profondeur (cf. figure 1.17). L'implantation Si doit être réalisée à une faible énergie (environ 10 keV) avec une dose importante pour former une couche amorphe surfacique de faible épaisseur qui permet d'être recristallisée facilement par le recuit laser. La faiblesse de cette méthode est qu'elle laisse dans les échantillons recuits les défauts étendus formés lors de la recristallisation. Ceux-ci sont des sources d'Is qui induisent une diffusion accélérée du B au cours des étapes postérieures [22] ainsi qu'un courant de fuite [23]. L'intégration de cette étape de recuit laser dans les procédures de fabrication est problématique réels pour les industries des semi-conducteurs [24].

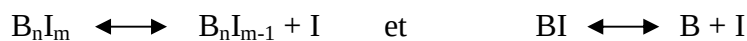
Dans les travaux de B. J. Pawlak et al [25], la co-implantation de C et B est utilisée pour contrôler la diffusion du B. Le C est implanté à faible énergie (quelque keV) pour couvrir le

profil du B. Les C en site substitutionnel peuvent piéger les Is et limiter l'effet de TED lors du recuit d'activation. Dans le cas de la formation des USJs, une étape de preamorphisation par une implantation Si ou Ge est réalisée avant l'implantation de C pour diminuer l'effet de canalisation et avoir un profil du B à faible profondeur. Comme dans la présentation ci-dessus, cette étape introduit toujours une sursaturation d'Is qui forment des défauts étendus lors de la recristallisation et peuvent induire une diffusion accélérée du B durant des traitements thermiques postérieurs. Pour maîtriser les Is introduits par l'implantation de Si, une structure de SOI (silicon-on-insulator) a été utilisée par Marcelot [26] pour arrêter la diffusion d'Is vers la surface. La procédure commence par une implantation Si ou Ge réalisée avec une forte énergie pour positionner la couche Is juste en arrière de l'interface de Si/SiO₂ qui est alors utilisée comme une barrière de diffusion d'Is lors du recuit [27] [28]. Par ailleurs, une partie des Vs surfaciques introduites par l'implantation Si peuvent se recombinaison avec les Is et limiter l'effet de TED. Les cavités formées par l'implantation He sont aussi utilisées pour remplacer la structure SOI [26] [29] [30]. Les détails de l'interaction entre cavités et B vont être présentés dans la partie suivante (cf. section 3.4).

1.2 Bore non actif: agrégats de B et Is (BICs)

Des BICs apparaissent lorsque la concentration de B est dépassée sa solubilité limite dans le Si. L'implantation des ions induit une sursaturation des Is qui forment des BICs avec les atomes de B. Certains les appellent des siliciures de B métastables. Les BICs qui sont immobiles et électriquement inactifs se situent à la même profondeur que le pic de la [B] après implantation. La structure B_nI est la structure la plus stable [31]. La quantité de B est supérieure à celle des Is dans la composition des B_nI_m, le rapport n/m variant de 1,2 à 3 [31-33].

La stabilité des BICs ne dépend pas de la température (dans le domaine des températures < 900°C), mais de la sursaturation en Is. En effet, ces agrégats peuvent se 'dissoudre' dans deux conditions : à des températures inférieures à 900°C, si les Is sont éliminés en surface ou piégés dans des puits (cavités, dislocations, joints de grains), ou à des températures supérieures à 900°C. L'énergie d'activation pour libérer les atomes de B est de (3,2 ± 0,2) eV [32]. La formation des BICs diminue le taux d'activation du B et donc augmente la résistance carrée du matériau. À haute température (> 900°C), ils commencent à se dissoudre, créant ainsi une réactivation du dopant [34], tout en injectant des Is dans la matrice, comme le montre les équations suivantes:



1.3 Effet de canalisation du B par implantation

Le phénomène de canalisation intervient quand le faisceau est parallèle à une direction ou à un plan de bas indice, de façon à ce que le matériau présente une configuration particulière et régulièrement ordonnée. La densité des rangées atomiques augmente quand l'indice décroît; ces rangées auront donc tendance à confiner assez fortement les ions dans les canaux situés entre les directions ou les plans.

Pour diminuer ce phénomène, il est généralement nécessaire d'incliner les plaquettes de Si de 7° par rapport à l'axe du faisceau lors d'une implantation classique, comme présenté dans

la figure 2.3. Pour les ions incidents, le matériau est vu comme un ‘amorphe’, comme c’est d’ailleurs le cas dans les simulations Monte Carlo par SRIM. Les configurations atomiques sont différentes selon la direction de l’inclinaison. Une inclinaison de 7° vers une direction $\langle 011 \rangle$ sur un échantillon Si(100) (figure 2.5(c)) présente des canaux plus petits que celle vers $\langle 001 \rangle$. Sur un échantillon Si(111), c’est une inclinaison vers $\langle 211 \rangle$ qui correspond le mieux à une structure amorphe.

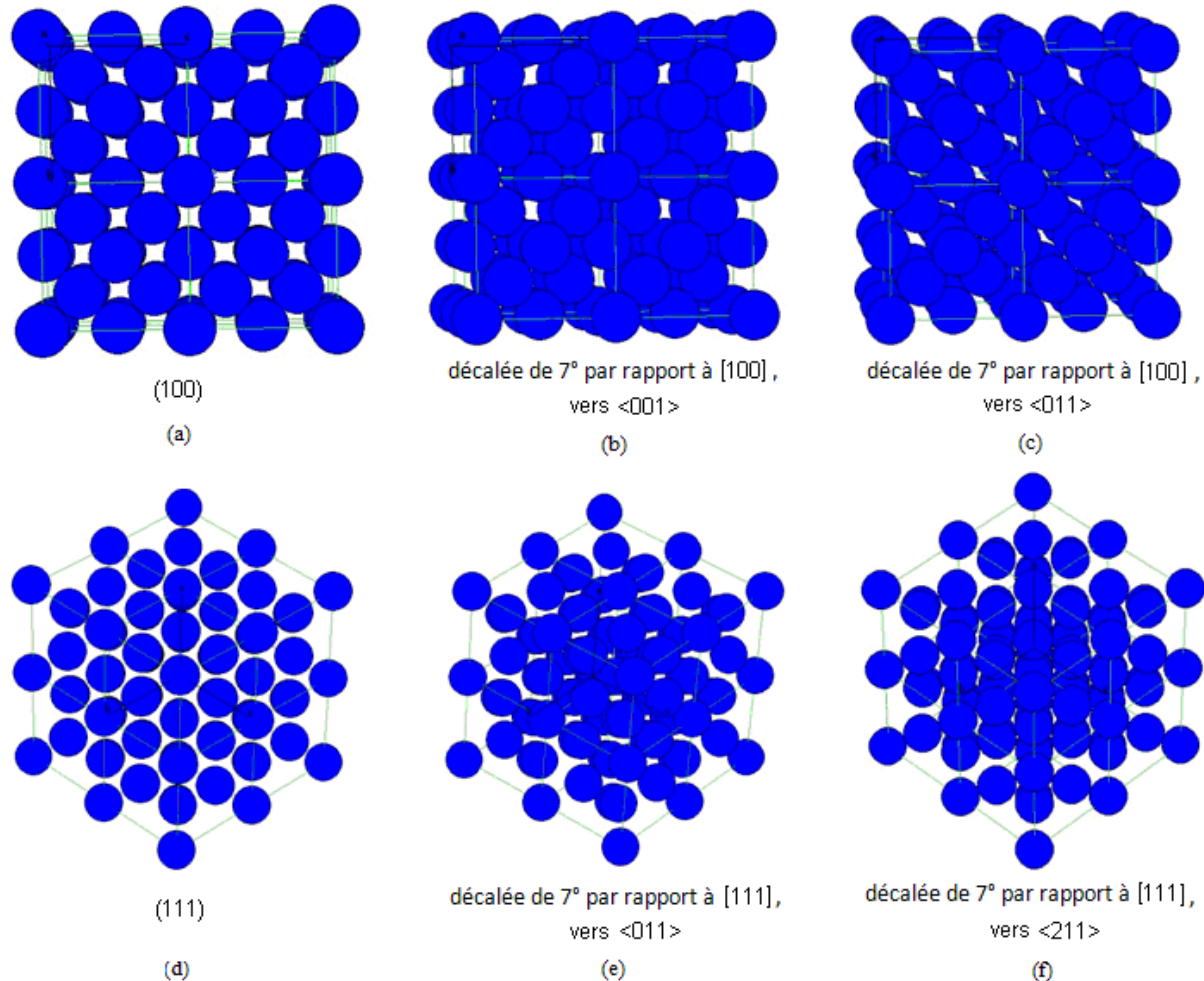


Figure 2.3 Configurations atomiques du (a) Si(100) sans inclinaison (0°), et avec une inclinaison de 7° (b) vers $\langle 001 \rangle$ et (c) vers $\langle 011 \rangle$; (d) Si(111) sans inclinaison (0°), et tournée de 7° (e) vers $\langle 011 \rangle$ et (f) vers $\langle 211 \rangle$.

Les résultats de Collart [35] montrent que le changement de tilt de 0° à 7° du substrat a peu d’effet sur la réduction de l’effet de canalisation dans le cas des implantations à basses énergies (<1 keV) : il y a donc toujours un effet de recanalisation. Seule l’amorphisation de la surface permet de supprimer l’effet de recanalisation dans ces conditions d’implantation.

La recanalisation est réduite par implantation de Si à une dose proche de son seuil d’amorphisation. Une telle implantation est plus efficace qu’une inclinaison de l’échantillon.

2. Défauts générés par l’implantation de Si dans Si

Brown a montré que lorsqu’on implantait du Si à forte énergie (2,3MeV) dans le Si, une zone de Vs et une zone d’Is se formaient [36] (Figure 2.4). La présence de ces deux zones de

défauts change le coefficient de diffusion et la solubilité limite des dopants dans le matériau. Avec l'augmentation de l'énergie d'implantation, la distance de séparation spatiale entre ces deux zones devient plus large ce qui réduit les probabilités de recombinaison I-V au cours d'un recuit thermique. Les Vs et les Is se recombinent ou diffusent rapidement vers la surface, qui se comporte comme un puits infini pour ces défauts ponctuels. V_6 et V_{10} sont les complexes énergétiquement lacunaires les plus stables dans le Si [37, 38].

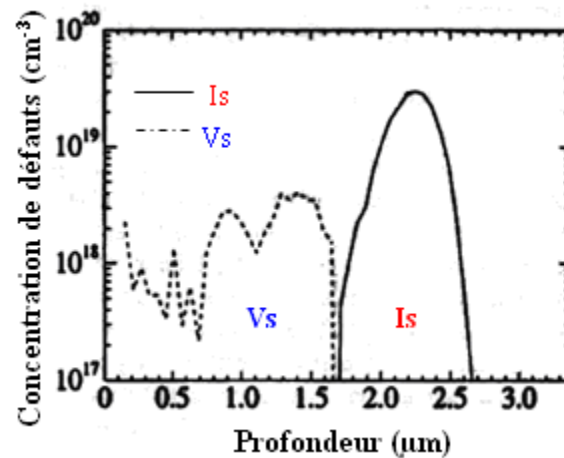


Figure 2.4 Distributions des interstitiels et des lacunes induites par l'implantation Si à 2,3 MeV par simulation IPROS [36].

Ces deux types de défauts ponctuels (Is et Vs) ne sont pas stables même à la température ambiante. Leurs diffusivités sont données dans la figure 2.5.

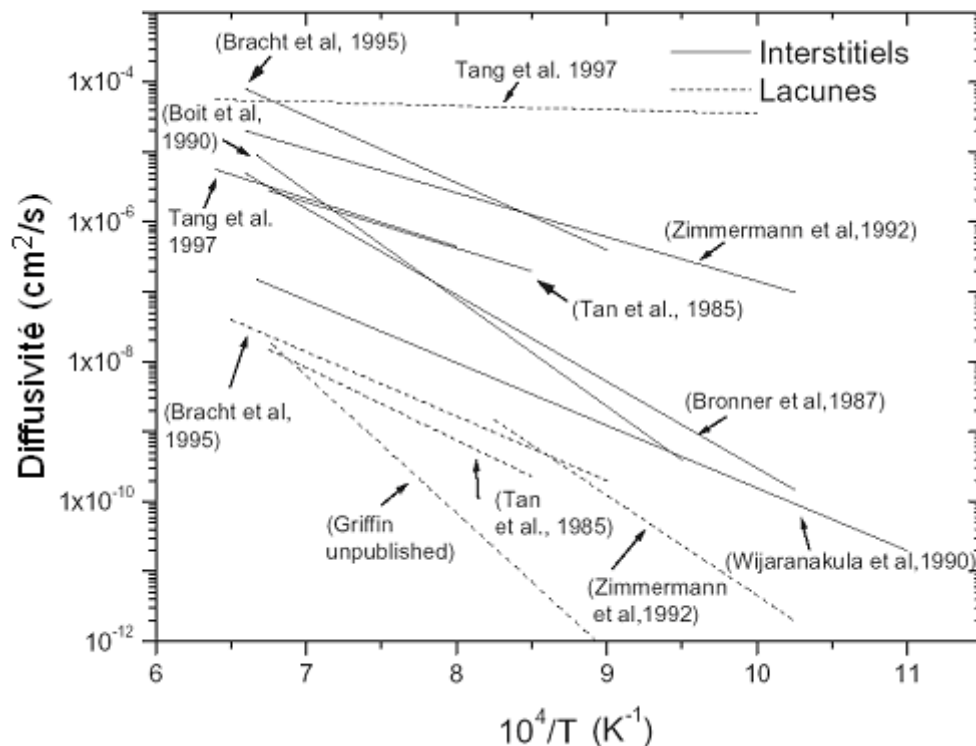


Figure 2.5 Diffusivités des interstitiels et des lacunes de Si en fonction de la température [10-18].

Dans le cas d'une implantation avec une dose supérieure à la dose seuil d'amorphisation, une couche amorphe peut être créée. La figure 2.6 donne cette dose seuil d'amorphisation en fonction de l'énergie d'implantation du Si [39]. Les défauts de fin de parcours (EOR) (figure 2.7a) proviennent de la présence d'une sursaturation des Is introduites par implantation Si. Pour réaliser des jonctions courtes, il faut tenir compte de la formation et de l'évolution des ces défauts pendant les recuits d'activation. Au cours d'un recuit, les défauts ponctuels peuvent coalescer et s'agglomérer pour former des défauts étendus. La taille et la distribution de ces défauts dépendent de la température du recuit. Lors de l'évolution de ces défauts EOR, la quantité d'Is reste quasiment constante [40, 41]. Les agrégats d'Is (figure 2.7b) et les défauts {113} (figure 2.7c) qui sont comme des bâtonnets unidimensionnels (figure 2.9a) se forment avec un faible budget thermique ($< 850^{\circ}\text{C}$). Avec l'augmentation de la température ($T \geq 850^{\circ}\text{C}$), les agrégats d'Is et les défauts {113} évoluent en boucles de dislocations. Après un recuit à 900°C pendant 10s, il ne reste plus que des boucles de dislocation comme le montre la figure 2.7a. C. Bonafos montre que cette croissance des défauts est due au mécanisme de 'maturation d'Ostwald' (en anglais: Ostwald ripening) [41Bonafos]. Il y a deux types de boucles de dislocation qui sont les boucles de dislocations fautées (FDL's) (figure 2.9d) et les boucles de dislocations parfaites (PDL's) (figure 2.9e). Leurs énergies d'activation sont d'environ 4,4 eV [41]. Les FDL's et une faible quantité de PDL's survivent après un long temps de recuit ou après des budgets thermiques élevés ($T \geq 1000^{\circ}\text{C}$).

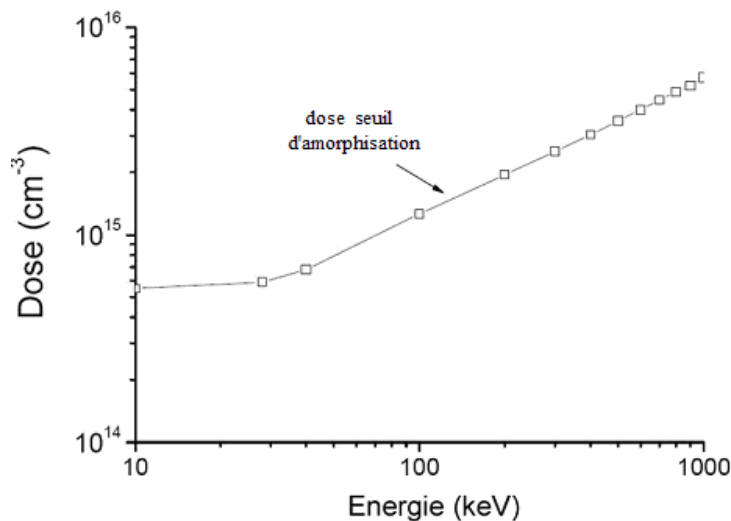


Figure 2.6 Dose seuil d'amorphisation du Si pour une implantation du Si dans Si à température ambiante en fonction de l'énergie d'implantation [39].

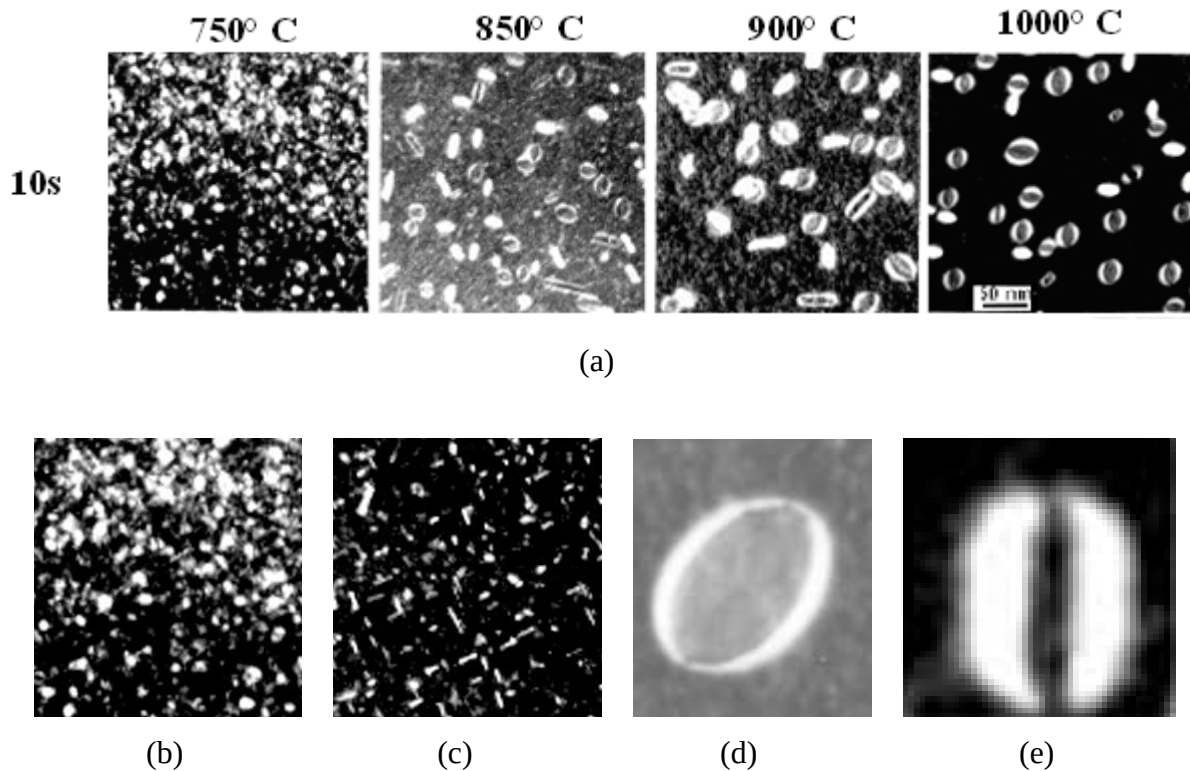


Figure 2.7 Images TEM en vue plane montrant (a) l'évolution thermique des défauts EOR en fonction de différentes température de recuit (b) agrégats d'Is (c) défauts {113} (d) boucles de dislocation fautées (FDL's) (e) boucles de dislocation parfaites (PDL's) [42].

Ces défauts de type interstitiel vont envoyer des Is vers la surface pendant un traitement thermique. Ils se comportent comme une source d'Is jusqu'à la disparition des FDL's.

3. Cavités induites par implantation d'He dans le Si

Les cavités sont très efficaces pour piéger les interstitiels [29] [39] [43]. Pour une bonne maîtrise des procédés d'ingénierie des défauts, il est nécessaire de bien comprendre leur formation, leur évolution avec le temps et la température ainsi que leur stabilité quand elles sont créées par implantation d'hélium. Ce gaz étant inerte et ayant une grande diffusivité, il peut facilement diffuser et précipiter dans le Si. Par ailleurs, son exodiffusion peut laisser place à des cavités (vides) lors d'un recuit. C'est pour cela que l'He est le gaz le plus utilisé pour former des cavités.

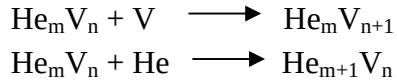
Remarque de sémantique: généralement, les bulles sont des entités contenant de l'hélium tandis que les cavités sont supposées vides d'He. La désorption de l'hélium est supposée très rapide lorsque l'He est implanté dans la gamme d'énergie des keV [44]. Nous utiliserons le plus souvent le terme de 'bulles' après l'implantation de l'He et celui de 'cavités' après un recuit.

3.1 Formation de cavités dans le c-Si

La formation des cavités peut se faire par implantation d'ions gazeux, comme l'H [5] [45] et l'He [46, 47]. Bien que les implantations d'He soient étudiées depuis une vingtaine d'années [48], on ne connaît toujours pas complètement les détails de la formation des bulles [49-51].

Cependant, la communauté scientifique s'accorde sur le fait que :

i) Les précurseurs des bulles sont des complexes He-lacunes (He_mV_n) [52, 53] qui sont formés dû l'implantation.



Après l'implantation d'He, il y a un décalage entre le profil de lacunes et d'hélium, ce dernier étant localisé plus en profondeur. En fait, trois zones (Figure 2.8) peuvent être distinguées au sein de la bande de défauts: la première zone, la plus proche de la surface, présente une concentration importante en lacunes décorées de quelques atomes d'He. La deuxième zone, plutôt au cœur de la bande de défauts lacunaires, est constituée à la fois de fortes concentrations en lacunes et en hélium, ce qui se traduit par la formation de complexes lacunaires (He_mV_n) partiellement remplis d'hélium. Quant à la troisième zone, elle se compose essentiellement d'atomes d'hélium en position interstitielle et de quelques lacunes. La configuration la plus stable de l'hélium, dans le silicium, est la position interstitielle [54-56] avec une énergie de migration théorique de 0,96 eV [57] à 1,2 eV [54]. Au cours de recuit à faible température ($500^\circ\text{C} > T > 250^\circ\text{C}$), les atomes d'hélium interstitiels vont diffuser soit vers la surface, soit vers la région des complexes lacunaires où ils vont se faire piéger. A une température supérieure à 500°C , l'hélium va pouvoir se dépiéger des complexes lacunaires [58].

En fait, il faut former des complexes He_mV_n assez importants en taille ($n > 100$) pour induire des bulles thermiquement stables dans le Si. Raineri et al ont estimé expérimentalement ce seuil limite de taille à environ 1 nm [52]. Une croissance des précurseurs en 'oignon' a été proposée par G. F. Cerofolini [47], c'est-à-dire que des complexes He_mV_n croissent par intégrations alternatives de couche successives de Vs et He pour compenser les changements de contrainte alternatives de tension et compression de la matrice.

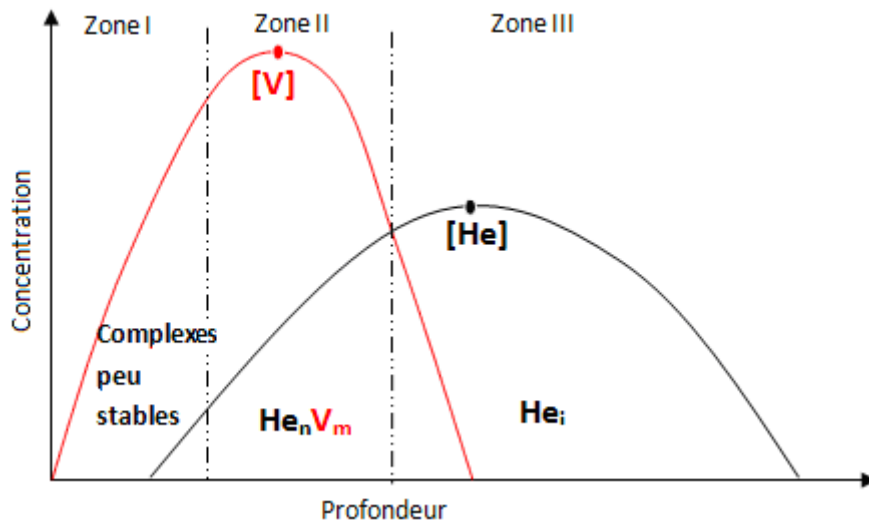


Figure 2.8 Profils d'atomes d'He et de lacunes après implantation d'He.

ii) Il existe une concentration seuil locale d'He qui est de 1,6 at.% [59] ou de $(3,5 \pm 0,5) \times 10^{20} \text{ He/cm}^3$ [60] largement supérieures à sa limite de solubilité ($< 10^{16} \text{ He/cm}^3$ [61]) au-delà de laquelle des bulles nanométriques sont formées après une implantation d'He. L'énergie d'implantation joue également un rôle dans la désorption d'He. En fait, elle détermine la profondeur d'He, et donc la compétition qui existe entre la surface de l'échantillon et la bande de bulles/cavités.

iii) Il se crée un gradient de concentration Vs entre la surface et la zone implantée. Si les complexes $\text{He}_m \text{V}_n$ sont localisés très près de la surface ou s'ils sont en concentration insuffisante, ils auront tendance à tous s'éliminer à la surface avant que la nucléation des bulles n'ait lieu.

iv) En plus des cavités présentes dans la bande, de petites cavités sont généralement formées à la profondeur $1/2 R_p(\text{He})$ [30] [43].

Il est possible de générer des cavités surfaciques dans le Si par implantation d'ions non gazeux à haute énergie. En effet, A. Peeva rapporte la création de nanocavités à des profondeurs inférieures à 100 nm après une implantation de Ge de 2 MeV avec une dose $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ dans le Si. Ces nano cavités sont observés par MET dans un échantillon recuit à 900°C pendant 30s [62].

3.2 Croissance thermique

Dans cette partie, nous nous limitons à la description de l'évolution de bandes de cavités formées par l'implantation d'hélium dans la gamme d'énergie des keV avec une dose largement supérieure à la dose seuil de formation.

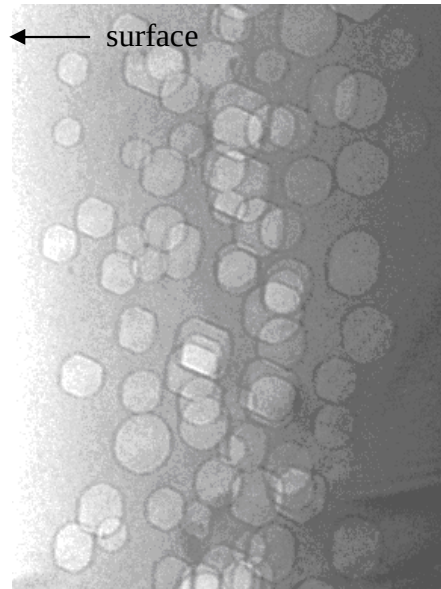


Figure 2.9 Image MET d'une bande de cavités formée par une implantation He 50keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et un recuit à 900°C pendant une heure.

Après l'étape d'implantation, les bulles vont croître au cours du traitement thermique (Figure 2.9). La taille des bulles augmente avec le budget thermique, contrairement à sa densité [44] [63].

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la croissance des cavités dans du Si cristallin. La migration-coalescence (M-C) et la maturation d'Ostwald (OR) [58] peuvent s'appliquer soit aux bulles, soit aux cavités (supposées vides) : ils prennent en compte la diffusion des bulles dans le 1^{er} cas et l'échange des lacunes et de l'He dans le 2^{ème} cas. La description de ces deux mécanismes se base sur l'idée que la présence d'He en forte concentration empêche la recombinaison des Vs et des Is (les Vs sont « piégées » dans les complexes He_mV_n alors que les Is diffusent vers la surface ou forment des défauts) pendant le recuit. Il se crée alors une concentration de Vs très importante par rapport aux Is dans le Si.

De plus, H. Trinkaus [64] a montré qu'une forte pression d'hélium pouvait ralentir ces deux mécanismes de croissance, et plus particulièrement la maturation d'Ostwald.

3.3 Formation et croissance des cavités dans le cas d'une co-implantation : He et Si

C. L. Liu [65] a montré qu'après une mono-implantation He à 50 keV et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ suivie d'un recuit à 900°C pendant une heure, une couche de cavités est formée à 350 nm de profondeur. La largeur de cette couche est 160 nm, et la taille moyenne des cavités est d'environ 21 nm. Dans le cas d'une co-implantation Si (2 MeV, 10^{16} cm^{-2}) et He (50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) suivie d'un même recuit, les cavités sont localisées à 270 nm de profondeur, dans une bande de 180 nm de large. La taille moyenne des cavités est de 15 nm ce qui correspond à une diminution d'environ 25% due à l'influence de l'implantation de Si. Les défauts étendus de type interstitiel n'ont pas été observés par MET. Les I_{Si} se sont donc recombinés avec les lacunes ou ont été piégés par la surface lors du recuit. Les distributions des cavités après ces deux expériences sont montrées dans la figure 2.10 suivante.

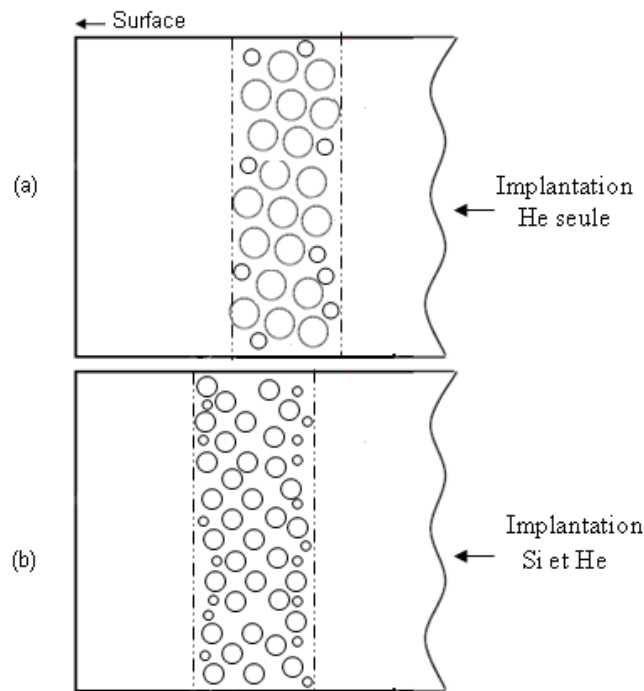


Figure 2.10 Schéma de la distribution de cavités dans les cas (a) d'une mono-implantation He et (b) d'une bi-implantation Si et He.

La modification de la localisation de la couche de cavités est la conséquence des interactions entre des défauts ponctuels (I_{Si} et V_{Si}) et les précurseurs de cavités (V_nH_m). Les V_{Si} , qui se situent plus près de la surface que la $R_p(He)$, augmentent la concentration locale de lacunes et peuvent capturer les atomes d'He pour former des bulles, ce qui peut expliquer que la couche de cavités se déplace vers la surface. Les I_{Si} , qui se situent plus en profondeur que la $R_p(He)$ et ont un coefficient de diffusion important (figure 2.5), et peuvent diffuser facilement vers la couche de précurseurs et diminuer la concentration locale de lacunes par recombinaisons entre I et V. Cette diminution augmente avec la dose de l'implantation Si. Lorsque la concentration locale de Vs devient inférieure au seuil de formation des cavités, leurs précurseurs ne peuvent pas évoluer vers une taille assez grande pour former des cavités pendant le recuit. La modification de la position des cavités et la diminution de leur taille confirment cet effet d' I_{Si} .

3.4 Interaction entre cavités et B

L'He est le gaz le plus utilisé pour former des cavités. Après son implantation et un recuit, une couche de défauts étendus évolue par la sursaturation d'Is à la $R_p(\text{He})$ initiale, une couche de cavités est créée juste avant la $R_p(\text{He})$ initiale alors que de petites cavités sont situées à $1/2 R_p(\text{He})$ initiale en profondeur [30] [43], comme le montre la figure 2.11.

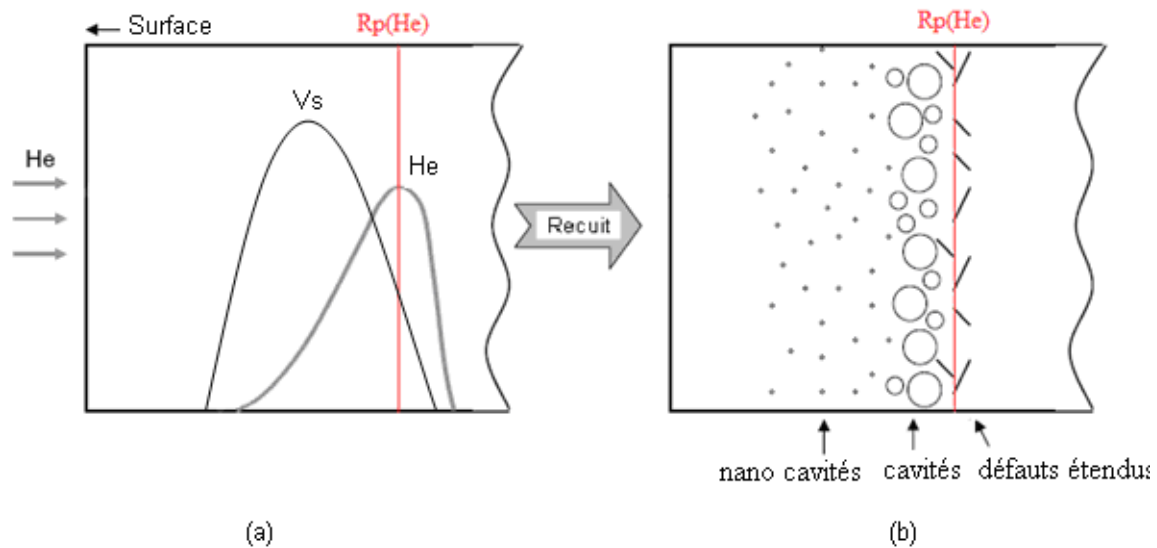


Figure 2.11 Schéma des défauts introduits par mono-implantation d'He (a) avant et (b) après recuit.

Lorsque le profil du B est situé à la même profondeur que la couche de cavités, il y a interaction directe entre cavités et B. Les travaux de F. Roqueta et F. Cayrel [29] [66] confirment l'effet de piège des cavités sur le B qui ne diffuse pas au cours de recuits.

Lorsque le profil du B est situé loin (quelques centaines de nanomètres) de la couche de cavités mais près de la surface, il y a des interactions indirectes. Avec une sursaturation en Is introduite par l'implantation du B, les B vont établir des liens avec ces Is et induire un TED. L'effet de piège des cavités sur les Is est bien connu [67]. Même si les B ne peuvent pas diffuser jusqu'à la couche de cavités, ils sont déjà arrêtés par les nano cavités (localisées à $1/2 R_p(\text{He})$) qui ont aussi un effet de piège sur les Is, vont éviter le TED et contrôler la diffusion du B [30] [43] [68]. A des températures inférieures à 800°C. Les nano cavités suppriment la diffusion du B [26]. E. Bruno a montré que la réduction de la diffusion du B s'améliore avec l'augmentation de la dose d'implantation d'He qui peut créer des nano cavités de densité plus importante [43].

Références:

- [1] W.K.Hofker, H.W.Werner, D.P.Oosthoek, and N.J.Koeman, Appl.Phys. 4, 125 (1974).
- [2] N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen, G. F. A. van de Wall, D. J. Gravesteijn ; Phys. Rev. Lett. (65), 19, p2434, (1990)
- [3] S. Solmi, F. Baruffaldi, R.Canteri, J.Appl.Phys. 69, 2135 (1991).
- [4] A.E.Michel, W.Rausch, P.A.Ronsheim, and R.H.Kastl, Appl .Phys. Lett.50, 416 51, 487 (1987).
- [5] A. Agarwal, T. E. Haynes, V. C. Venezia, O. W. Holland, D. J. Eaglesham, Appl. Phys. Lett. **72**, 1086 (1998).
- [6] W. Windl, M. M. Bunea, R. Stumpf, S. T. Dunham, and M. P. Masquelier, Phys. Rev. Lett. 83, 4345 - 4348 (1999).
- [7] Babak Sadigh, Thomas J. Lenosky, Silva K. Theiss, Maria-Jose Caturla, Tomas Diaz de Rubia, and Majeed A. Foad, Volume 83, Number 21, Phy. Rev. Lett. (1999).
- [8] P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraíz, and J. M. Poate. J. Appl. Phys. 81, 6031 (1997).
- [9] L. Shao, J. Zhang, J. Chen, D. Tang, P. E. Thompson, S. Patel, X. Wang, H. Chen, J. Liu, and W. K. Chu, Appl. Phys. Lett, Vol 84, Num 17 (2004).
- [10] Younes. LAMRANI, rapport de la thèse, l'Université Paul SABATIER- Toulouse III, (2005).
- [11] H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer ; Phys. Rev. B, 52, 16542.(1995).
- [12] T.Y. Tan, U. Gösele ; Appl. Phys. A, 37 , p1.(1985).
- [13] C. Boit, F. Lau, R. Sittig ; Appl. Phys. A, 50, p197 (1990).
- [14] G.B. Bronner, J.D. Plummer, J. Appl. Phys. 61, p5286 (1987).
- [15] H. Zimmermann, H. Ryssel, Appl. Phys. A 55, p121(1992).
- [16] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T. Diaz de la Rubia, Phys. Rev.B 55, p14279. (1997).
- [17] P. Griffin, Phys. Rev. B 50, p 7344 (1994).

- [18] W. Wijaranakula, J. Appl. Phys. 67, p7624 (1990).
- [19] J. A. Sharp, N. E. B. Cowern, R. P. Webb, K. J. Kirkby, D. Giubertoni, S. Gennaro, M. Bersani, M. A. Foad, Appl. Phys. Lett. 89, 192105 (2006).
- [20] B. Yu, Y. Wang, H. Wang, Q. Xiang, C. Riccobene, S. Talwar and M. -R. Lin, IEDM-99, IEEE, p 348 (1999).
- [21] K. Kagawa, Y. Niwatsukino, A. Matsuno and T. Nire, Extended Abstract of the second International Workshop on Junction Technology, 99 (2001).
- [22] K. S. Jones, H. Banisaukas, J. Glassberg, E. Andideh, C. Jasper, A. Hoover, Appl. Phys. Lett. 75, 3659 (1999).
- [23] K. Goto, T. Yamamoto, T. Kubo, M. Kase, Y. Wang, T. Lin, S. Talwar and T. Sugii, IEDM-99, IEEE, p 931 (1999).
- [24] S. Talwar, Y. Wang and C. Gelatos, Electrochem. Soc. Symp. Proc., 2000-9 95 (2000).
- [25] B. J. Pawlak, T. Janssens, B. Brijs, and W. Vandervorst, E. J. H. Collart, S. B. Felch, N. E. B. Cower, Appl. Phys. Lett. 89, 062110 (2006).
- [26] O. Marcelot, A. Claverie, F. Cristiano, F. Cayrel, D. Alquier, W. Lerch, S. Paul, L. Rubin, H. Jaouen, C. Armand, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 257, Issues 1-2, p 249-252 (2007).
- [27] J. J. Hamilton, N. E. B. Cowern, J. A. Sharp, K. J. Kirkby, E. J. H. Collart, B. Colombeau, M. Bersani, D. Giubertoni, A. Parisini, Appl. Phys. Lett, 89, 042111 (2006)
- [28] A. J. Smith, N. E. B. Cowern, R. Gwilliam, B. J. Sealy, B. Colombeau, E. J. H. Collart, S. Gennaro, D. Giubertoni, M. Bersani, M. Barozzi, Appl. Phys. Lett, 88, 082112 (2006)
- [29] F. Cayre, D. Alquier, C. Dubois, R. J'erisian, Materials Science and Engineering B 124–125, p 271–274 (2005).
- [30] S. Kilpelainen, et al., Mater. Sci. Eng. B (2009).
- [31] Maria Aboy, Lourdes Pelaz, Pedro lopez, E. Bruno, S. Mirabella, E. Napolitni, Materials Science and Enginnering B 154-155, p 247 – 251 (2008).
- [32] S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, D. De Salvador, E. Napolitani, A.V. Drigo, and A. Carnera, Appl. Phys. Lett. 83, 680 (2003).

- [33] S. Solmi, M. Bersani, M. Sbeti, J. L. Hansen, A. N. Larsen, J.Appl.Phys, 88, 4547 (2000).
- [34] F. Séverac, F. Cristiano, E. Bedel-Pereira, W. Lerch, S. Paul and H. Kheyrandish, Materials Science and Engineering: B, Volumes 154-155, Pages 225-228 (2008).
- [35] E. J. H. Collart, K. Weemers, and D. J. Gravesteijn, J. G. M. van Berkum, J. Vac. Sci. Technol. B 16.1 (1998).
- [36] R. A. Brown, J. Appl. Phys, 84, p 2459 (1998).
- [37] D. J. Chadi, K. J. Chang, physical review B, volume 38, number 2, p 1523 - 1525 (1988).
- [38] T. E. M. Staab, A. Sieck, M. Haugk, M. J. Puska, Th. Frauenheim, H. S. Leipner, Physical review B, Volume 65, 115210 (2002).
- [39] N. E. B. Cowern, A. J. Smith, B. Colombeau, R. Gwilliam, B. J. Sealy, E. J. H. Collart, IEEE, Electron Devices Meeting (2005).
- [40] G. Z. Pan, K. N. Tu, A. Prussin, J. Appl. Phys, **81**, 78 (1997).
- [41] C. Bonafos, D. Mathiot, A. Claverie, J. Appl. Phys. 83, 3008 (1998).
- [42] Claverie et al, Mat. Sci. Semic. Proc., 3 (2000).
- [43] E. Bruno, S. Mirabella, E. Napolitani, F. Giannazzo, V. Raineri, F. Priolo, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 257, p 181 - 185 (2007).
- [44] D. L. da Silva, P. F. P. Fichtner, M. Behar, A. Peeva, R. Koegler, W. Skorupa, Nucl. Instr. and Meth. Inphys. R. 190 756-760 (2002).
- [45] X. Lu, S. S. K. Iyer, J. Min, Z. Fan, J.B. Liu, P.K. Chu, C. Hu, N.W. Chueng, SOI Conference, 1996, Proceedings.IEEE International,(1996).
- [46] S. Godey, E. Ntsoenzok, T. Sauvage, A. van Veen, F. Labohm, M. F. Beaufort and J. F. Barbot, Materials Science and Engineering B, Volume 73, Issues 1-3, Pages 54-59 (2000).
- [47] G. F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, Materials Science and Engineering 27, p 1-52 (2000).
- [48] K. Farrell, Radiation Effects and Defects in Solids, 1029-4953, Volume 53, Issue 3, Pages 175 - 194 (1980).

- [49] Roberto S. Brusa, Grzegorz P. Karwasz, Nadia Tiengo, Antonio Zecca, Federico Corni, Rita Tonini, Gianpiero Ottaviani, Phys. Rev. B 61, 10154 - 10166 (2000).
- [50] E. Oliviero, M. F. Beaufort, J. F. Barbot, J. Appl. Phys. **90**, 1718 (2001).
- [51] W. Fukarek, J. R. Kaschny, J. Appl. Phys. 86, 4160 (1999).
- [52] V. Raineri, S. Coffa, E. Szilágyi, J. Gyulai , E. Rimini, Phys. Rev. B 61, 937 - 945 (2000).
- [53] S. Ruffell, I. V. Mitchell, P. J. Simpson, Proceedings of the 14th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, Vol 242, Issues 1-2, Pages 591-594 (2006).
- [54] A. van Wieringen, N. Warmoltz, Physica 22, p 849 (1956).
- [55] P. Jung, Nucl. Instr. Meth. B 91, p 362 (1994).
- [56] C.C. Griffioen, J.H. Evans, A. van Veen, Nucl. Instr. Meth. B 27, p 417 (1987).
- [57] M. Alatalo, M.J. Puska, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 46, p 12806 (1992).
- [58] R. Delamare, rapport de thèse, université d'Orléans (2003)
- [59] D.M.Follstaedt, S.M.Myers,G.A.Peterson, J.W.Medernach, J.Electron, Mater.25, 157 (1996).
- [60] V. Raineri, P. G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, S. U. Campisano, J. Appl. Phys. 78, 3727 (1995).
- [61] P.Reversz, M.Wittmer, J.Roth, J.W.Mayer, J.Appl.Phys. 49, 5199 (1978).
- [62] A. Peeva, R. Kogler, W. Skorupa, J. S. Christensen, A. Yu. Kuznetsov, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOLUME 95 (2004).
- [63] J. Grisolia, A. Claverie, G. Ben Assayag, S. Godey, F. Labhom, A. Van Veen, J. Appl. Phys. 91, 9027 (2002).
- [64] H. Trinkaus, Radiation Effects 78, p189 (1983).
- [65] Changlong Liu, E. Ntsoenzok, R. Delamare , D. Alquier , and G. Regula, L. Vincent, C. Filadelfo, A. Claverie,EMRS Spring Meeting 2003, SYMPOSIUM E(2003).

- [66] F. Roqueta, A. Grob, J. J. Grob, R. J  risian, J. P. Stoquert and L. Ventura, Nucl. Instrum. Methods B 147, 298 (1999).
- [67] V. Raineri, S.U. Campisano, Appl. Phys. Lett. 69, p 1783 (1996).
- [68] S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, F. Giannazzo, C. Bongiorno, V. Raineri, E. Napolitani, A. Carnera, Appl. Phys. Lett. 88 (2006).

Chapitre 3 Procédures expérimentales

Les techniques de réalisation et caractérisation de jonctions ultra courtes (USJs) sont de réels défis car la reproductibilité des USJ devient de plus en plus difficile à réaliser et leur caractérisation à l'échelle nanométrique augmente les erreurs de mesures relatives.

Dans ce travail, pour doper nos échantillons, nous avons utilisé principalement des implantations ioniques de B et des implantations PIII de BF_3 à faible énergie. Il n'y a que deux sites en France pour réaliser de telles implantations d'ions B qui sont délicates, mais surtout coûteuses, si aucune collaboration n'est préalablement établie: le laboratoire d'électronique et de technologies de l'information (LETI) à Grenoble, et le centre de spectrométrie nucléaire et de spectrométrie de masse (CSNSM) à Orsay. Nous avons pu, grâce à un programme ANR NT05-2-42001, collaborer avec le second site et obtenir trois fois un temps de ligne pour des implantations de B, ce qui est peu en trois ans. Aussi, nous avons décidé de tester certains de nos procédés en immergeant nos échantillons dans un plasma de molécules BF_2 ou BF_3 ionisées (PIII), grâce à une collaboration industrielle locale avec ion beam services (IBS Peynier).

Nous avons utilisé un four à lampes (RTA, rapid thermal annealing) pour introduire et activer le dopant pendant des temps courts (inférieurs ou égaux à 20s) et un four à induction ou à moufle pour faire croître les cavités pendant des temps beaucoup plus longs.

Pour les caractérisations structurales, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (TEM) et la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS). Pour les caractérisations électriques, nous avons utilisé l'effet hall, la méthode quatre pointes (4PP) et la nano résistance de surface (nano-SRP). Les profondeurs de jonction ont été mesurées par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).

1. Matériau utilisé

Deux types de substrats de Si dopé n sont utilisés dans ce travail dont les coupes transversales sont données dans la figure 3.1. Un substrat standard obtenu par croissance Czochralsky (Cz) avec une épaisseur de 525 μm , dopé au phosphore à une concentration de $0,2 - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ soit une résistivité comprise entre 1 et 20 $\Omega \times \text{cm}$. Le second type de substrat est du Cz Si, dopé As à une concentration de $2,28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ soit une résistivité de 0,05 $\Omega \times \text{cm}$. Ce substrat est recouvert par une couche épitaxiée de Si dopé au phosphore possédant une résistivité de 85 $\Omega \times \text{cm}$ ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Une telle structure permet notamment de pouvoir réaliser un dernier test des procédés élaborés, en réalisant des caractérisations I (V) sur des diodes Schottky, car le dopage en face arrière est assez élevé pour réaliser un contact ohmique à froid par dépôt de laque d'argent ou dépôt de Ti sans recuit.

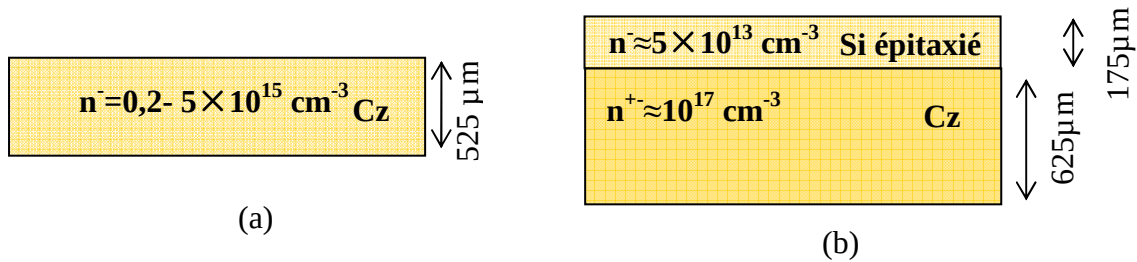


Figure 3.1 Vue transverse des deux types de substrats (a) et (b) utilisés dans ce travail de thèse.

Ces échantillons ont toujours été découpés parallèlement au grand ou au petit méplat de la plaque de Si. Par exemple, pour un substrat Si (111), nous coupons les rectangles dont les côtés sont parallèles aux directions $\langle 112 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$.

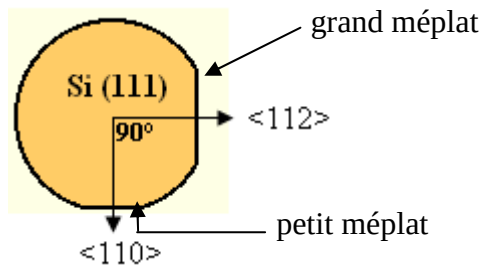


Figure 3.2 Substrat Si (111) avec un grand méplat perpendiculaire à une direction $\langle 112 \rangle$ et un petit méplat perpendiculaire à une direction $\langle 110 \rangle$.

2. Synthèse des expériences réalisées

Nous avons étudié 157 échantillons. La figure 3.3 présente les détails des différentes procédures réalisées sur ces échantillons. Les implantations Si, He et B ont été effectuées au CSNSM d'Orsay, à l'institut de physique nucléaire de Lyon (INPL) et à l'IBS de Peynier. Les recuits thermiques ont été faits au CEMHTI d'Orléans et à l'IM2NP de Marseille. Les caractérisations ont été réalisées au CEMHTI, au CP2M, à l'IM2NP de Marseille, ainsi que au la plateforme de caractérisation CIMPACA de Rousset.

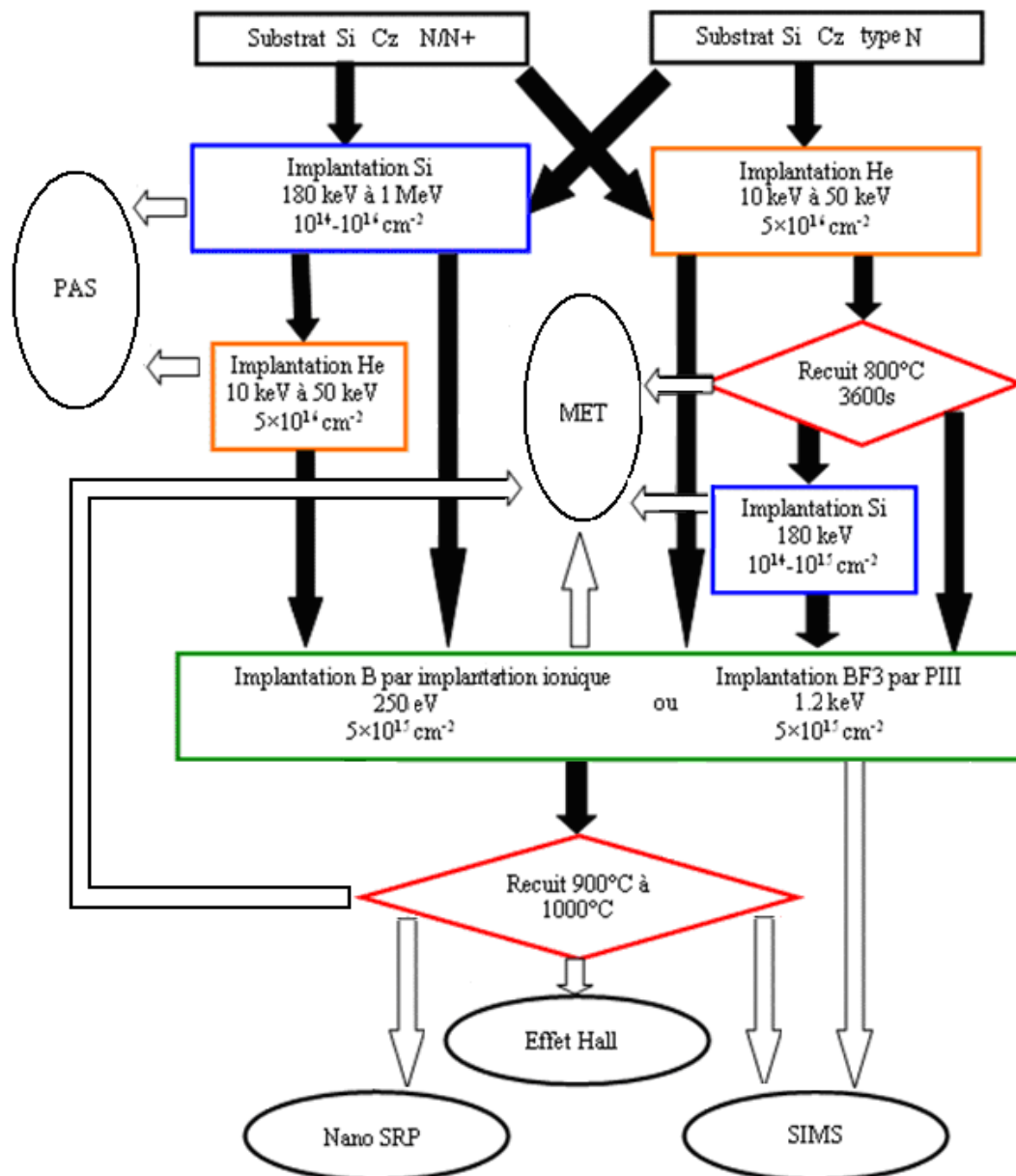


Figure 3.3 Organigramme des expériences réalisées.

3. Simulations SRIM

La simulation est un outil important pour organiser les expériences, prévoir, optimiser et expliquer les résultats expérimentaux. Le logiciel de simulation SRIM (en anglais: stopping and range of ions in matter) donne la distance à la surface d'arrêt (R_p) des ions implantés dans un matériau amorphe. Il nous aide à choisir les énergies des implantations d'He et de Si. Mais il ne permet pas de simuler une implantation avec une énergie inférieure à 1 keV, c'est la raison pour laquelle nous ne l'avons pas utilisée pour simuler l'implantation B. SRIM est un programme de type Monte-Carlo [1]. TRIM (en anglais : transport range of ions in matter) est une partie du programme SRIM qui donne les distributions des ions incidents et des défauts ponctuels générés.

4. Techniques d'implantation

Les procédures mises en œuvre nécessitent de réaliser des implantations avec différentes énergies et ions comme le montre le tableau III.1. Par conséquent, il a fallu utiliser différents implanteurs. L'implantation Si dans la gamme 180 keV à 1 MeV a été réalisée soit par l'accélérateur ARAMIS du laboratoire CSNSM d'Orsay, soit par les implanteurs d'IBS ou de l'INPL de Lyon. L'implantation He dans la gamme de 10 keV à 50 keV a été réalisée par l'accélérateur IRMA d'Orsay ou par l'implanteur de l'INPL de Lyon. L'implantation B à 250 eV a été réalisée par le séparateur SIDONIE d'Orsay. Nous avons aussi utilisé la technique d'implantation par immersion dans un plasma d'ions (PIII) de la société IBS pour introduire du BF_3 à 1,2 kV. La durée de l'implantation dépend de la dose implantée, le courant utilisé et la surface à planter. Pour une dose importante à planter, nous utilisons un courant fort pour réduire le temps d'implantation.

Tableau III.1 Différentes implantations et énergies correspondantes en regard avec les laboratoires et/ou entreprise qui les ont réalisées.

ions implantés \ réalisé par	CSNSM d'Orsay	INPL	IBS
Si (keV)	300 -1000	300	180
He (keV)	10 – 50	50	10
B (keV)	0,25		
BF_3 (PIII) (kV)			1,2

Dans ce rapport, lorsque la technique d'implantation du B n'est pas précisée, cela veut dire qu'elle a été faite de façon classique (implantation ionique). Lorsque le PIII a été utilisé, ce sera mentionné.

4.1 Implantation de Si par l'accélérateur ARAMIS

L'implantation Si de 300 keV ou 1 MeV a été réalisée par l'accélérateur ARAMIS [2] avec un courant de 2 μA ou 1,9 μA respectivement à température ambiante. La durée d'implantation correspondant à ces courants varie de 20 minutes à 30 minutes. C'est un accélérateur électrostatique de tension maximale 2 MV, développé par le groupe SEMIRAMIS du centre de spectrométrie nucléaire et de spectrométrie de masse (CSNSM) d'Orsay. Il est utilisé pour l'implantation d'ions de haute intensité et de l'analyse par faisceaux d'ions.

Il possède deux types de sources d'ions associées aux deux modes de fonctionnement de l'appareil : le mode Tandem qui injecte les ions négatifs par une source externe, et le mode Van de Graaf qui utilise une source d'ions située dans la plate-forme à haute tension.

Le mode Tandem utilise une source d'ions négatifs à pulvérisation située dans la partie injection de l'appareil. Ces ions négatifs sont produits par pulvérisation d'une surface solide, contenant l'élément à ioniser, par un faisceau d'ions césium. Ces derniers sont produits par ionisation de surface au contact d'un ioniseur sphérique. La formation d'ions négatifs par pulvérisation se fait par un processus similaire à l'ionisation de surface avec un rendement régi par la loi de Saha-Langmuir [3, 4]. Elle permet la production d'une large gamme

d'éléments à l'exception de ceux ayant une affinité électronique trop faible, notamment les gaz rares (hors hélium). Cette source d'ions négatifs permet d'obtenir un fort courant d'ions négatifs à une énergie de 150 keV qui sont injectés dans l'accélérateur ou ils subissent une première accélération. Dans la partie centrale de l'accélérateur (la partie source penning terminal dans la figure 3.5), les ions reçoivent une deuxième accélération proportionnelle à leur charge, qui est dans la gamme de 40 keV à 15 MeV, vers la sortie de l'accélérateur. La gamme des courants d'ions disponibles varie de quelques nA à quelques mA en fonction de l'élément et de l'état de charge utilisée. Nous utilisons ce mode à réaliser l'implantation Si.

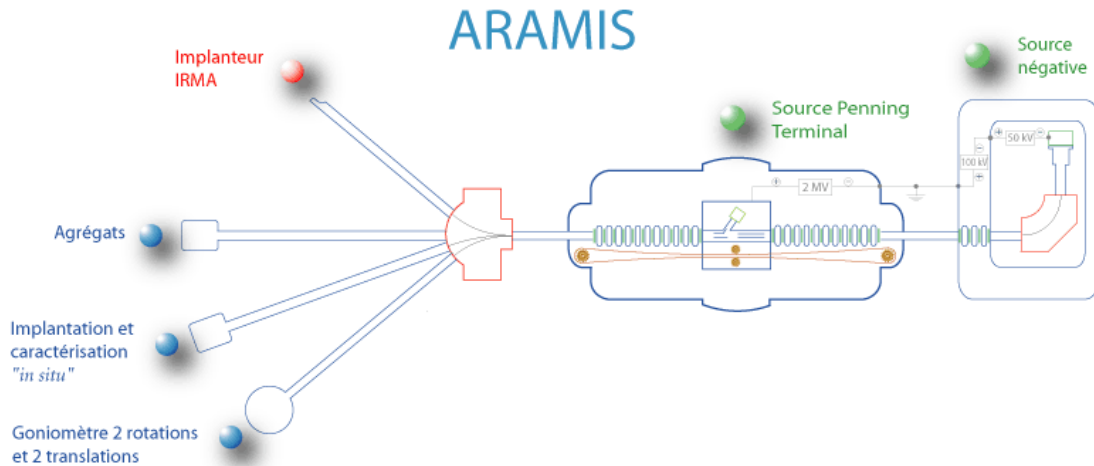


Figure 3.4 Schéma de la configuration de l'accélérateur ARAMIS.

Le mode Van de Graaf : Le faisceau est produit dans le terminal de l'accélérateur par une source d'ions positifs de type penning (figure 3.5), située dans la partie haute tension de l'accélérateur, où les éléments sont introduits sous forme de gaz et l'ionisation se fait par impact électronique dans un plasma. Cette source penning est utilisée pour la production d'ions hélium (charge 1^+ ou 2^+), d'hydrogène et d'azote destinés aux techniques d'analyse de matériaux ainsi que pour les irradiations et les implantations. Car ces ions sont difficiles à créer par une source d'ions négatifs. Nous utilisons ce mode via l'implanteur IRMA pour effectuer des implantations He (figure 3.4).

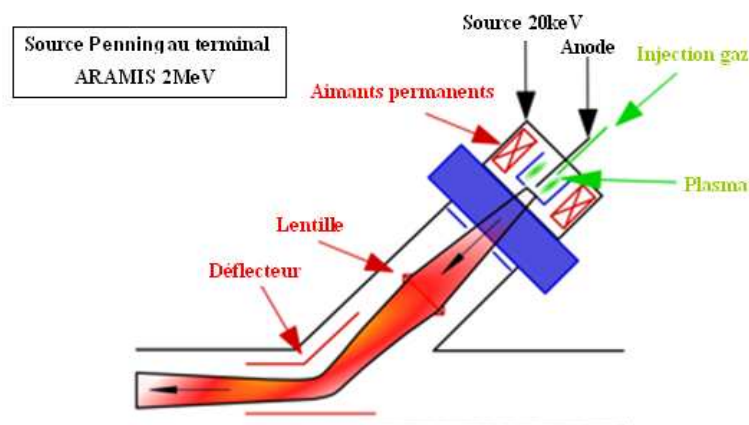


Figure 3.5 Schéma de la source Penning.

Après l'étape d'accélération des ions, un système de focalisation et de balayage est utilisé pour implanter les ions dans la cible de façon homogène.

4.2 Implantation d'He par l'accélérateur IRMA

L'implantation d'He à 10 keV et à 50 keV a été réalisée par l'accélérateur IRMA [5] avec un courant de 8 μA ou 17 μA respectivement à température ambiante. La durée varie de 5 heures à 10 heures dépendant de la dose à implanter pour un courant fixé. C'est un implanteur classique similaire à celui présenté dans l'annexe 1. Il permet d'accélérer pratiquement tous les éléments du tableau de Mendeleïev au moyen de la source d'ions Bernas-Nier dont il est équipé. La structure de la source d'ion Bernas-Nier est montrée dans la figure 3.6. Les éléments à ioniser sous forme de gaz ou de vapeurs sont introduits dans la source. L'ionisation est obtenue par impact électronique dans un plasma entretenu par des électrons émis par une cathode chaude. Elle permet de produire des faisceaux d'ions de 20 mA.

Pendant l'implantation, les courants d'ions produits monochargés varient de quelques dizaines à quelques centaines de μA selon les éléments. Pour les ions monochargés, leur énergie varie de 5 à 190 keV avec une énergie initiale de 40 keV. Ceux-ci vont passer dans un canal d'accélération variant de 0 keV à 150 keV avant implantation. L'utilisation d'ions deux ou trois fois chargés permet d'atteindre des énergies de 380 à 570 keV.

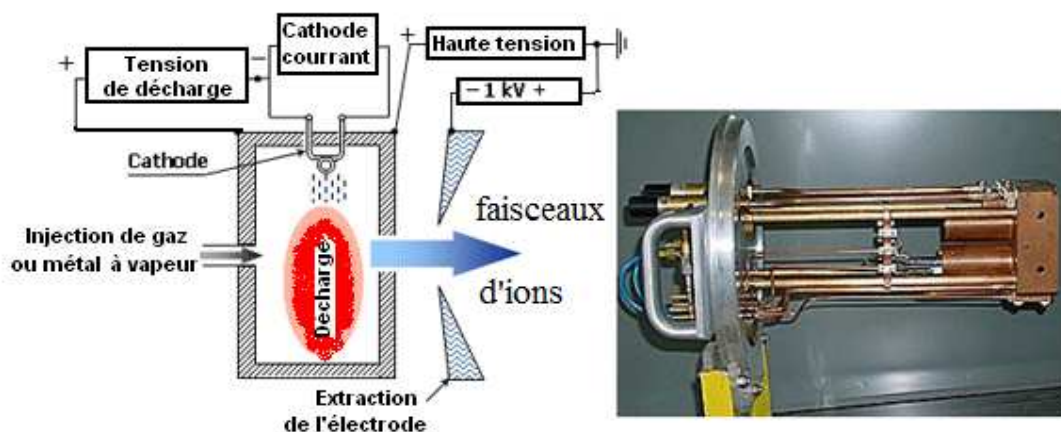


Figure 3.6 Schéma de la source d'ions Bernas-Nier.

4.3 Implantation de B par le séparateur SIDONIE

L'implantation du B à 250 eV a été réalisée par le séparateur SIDONIE [6] avec un courant de 1,5 μA à température ambiante. La durée d'implantation est de vingtaine minutes. C'est un séparateur d'isotopes qui est utilisé principalement pour implanter à faible énergie avec une pureté [7] finale de 99,9%. Sa configuration est montrée sur la figure 3.7. Il est composé d'une source d'ions à cathode chaude, un aimant de séparation à haute résolution, un composant de collecte qui est utilisé pour préparer le faisceau d'ions sélectionnés et un système de décélération. La vitesse de production est fonction de la masse atomique de l'élément traité, de l'abondance initiale de l'isotope séparé et de l'intensité du faisceau d'ions produit. Celle-ci peut atteindre 10 à 20 mA avec la source d'ions Bernas-Nier utilisée (figure 3.5), et son énergie est d'environ 40 keV. Ceci permet de faire des faisceaux de la quasi-totalité des éléments.

L'aimant de séparation a été conçu pour séparer les faisceaux d'ions de masse 230 uma à 50 keV.

Le faisceau d'ions d'une grande pureté et homogène peut être collecté directement au point focal de l'aimant de séparation, et être refocalisés par le système de focalisation et de balayage. Avant la décélération, les ions vont être déviés sous la ligne du faisceau avec un angle de 4° pour éliminer les ions neutres. Pour assurer une faible énergie d'implantation, un système de décélération est installé à 5 cm en avant de la cible. Un champ électrique est utilisé pour ralentir les ions jusqu'à quelques dizaines d'eV afin de réaliser des implantations mono-isotopiques de grande pureté et homogènes sur une surface d'environ 2 cm^2 .

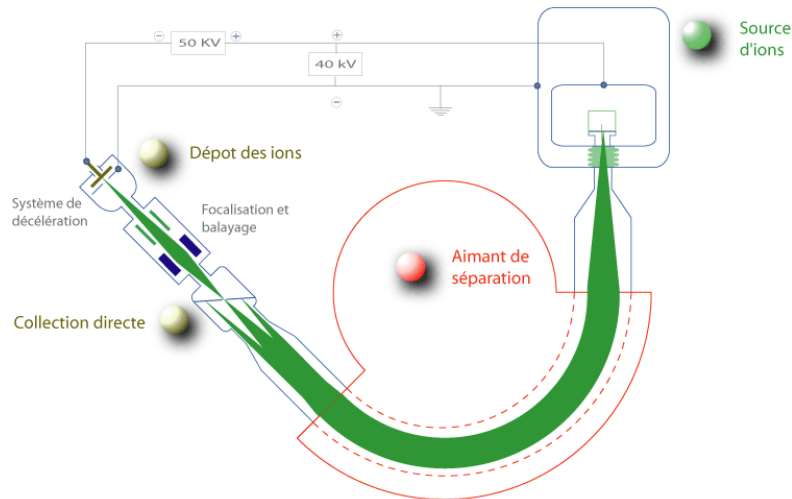


Figure 3.7 Schéma de la structure du séparateur SIDONIE.

4.4 Implantation de BF_3 par l'implanteur PULSION

L'implanteur PULSION, un prototype de système PIII, a été développé par la société IBS pour être utilisé dans le domaine de la microélectronique (mais aussi en médecine pour les traitements de surfaces de prothèses et dans l'agro-alimentaire pour « nettoyer » les fruits et légumes) en 1999. C'est une technique capable de réaliser des USJs grâce à sa faible profondeur de pénétration du B (2 nm) [8-10].

La tension d'accélération de BF_3 dans nos travaux est de 1,2 kV, ce qui correspond à une énergie d'implantation classique d'ions B de 250 eV.

Une source de type ICP (Inductively Coupled Plasma) spécialement conçue pour pouvoir travailler à de faibles pressions (gamme 1×10^{-4} mbar) et optimiser le courant, sert à l'excitation des électrons présents dans l'enceinte et réduit la contamination des neutres. La quantité de gaz BF_3 ou BF_2 utilisée pour l'implantation est régulée par un débitmètre pour s'assurer que la chambre reste à une pression constante pendant l'implantation. L'énergie d'ionisation du B est 8,3 eV. L'enceinte de la chambre, en aluminium, est sous vide (1×10^{-6} mbar) lors de l'implantation, et le substrat à implanter est positionné au centre d'un plateau également en aluminium recouvert de Si pour diminuer les risques de contaminations au cours de l'implantation. Le plateau, qui est localisé au centre de l'enceinte, est mis en rotation pour assurer une bonne homogénéité de l'implantation. Les détails de ce type de technique ont été présentés dans la partie 1.3 du chapitre 1.

5. Recuit rapide d'activation (RTA)

Nous utilisons un four RTA pour faire les recuits d'activation de 900°C ou 1000°C pendant 1s à 20s sur tous nos échantillons. Les recuits à 800°C pendant une heure sont effectués dans un four à moufle ou à induction. Tous les recuits sont effectués sous atmosphère d'Argon pour évacuer l'oxygène qui pourrait introduire des interstitiels par oxidation des échantillons lors du recuit [11-13].

Le four RTA JIPELEC est choisi pour réaliser les recuits au laboratoire CEMHTI, site cyclotron. Celui-ci utilise des lampes halogènes pour chauffer les échantillons et pouvoir monter jusqu'à 1300°C. Ce système utilise deux thermocouples pour contrôler la température du substrat.

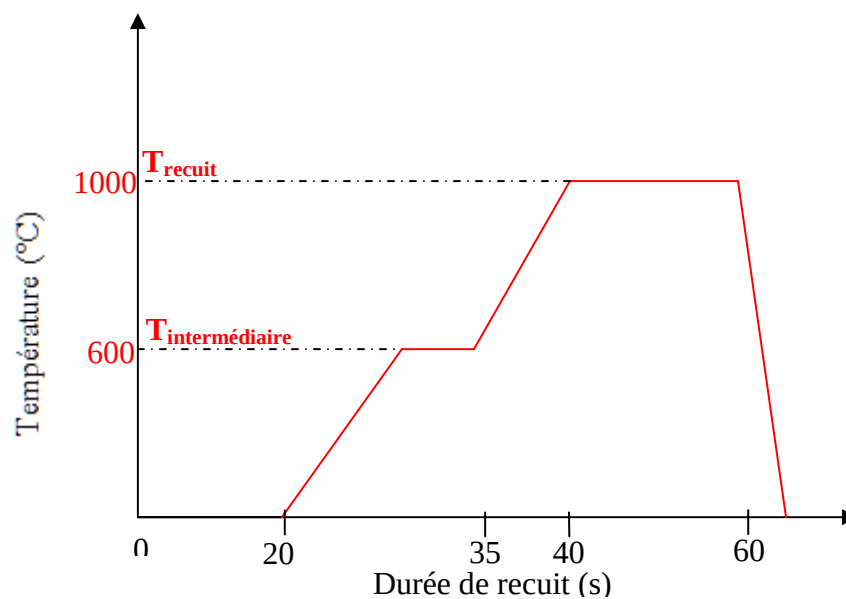


Figure 3.8 Procédure de recuit d'un four RTA.

Pour assurer une stabilité de la température lors du recuit, la procédure utilisée est présentée dans la figure 3.8. Le recuit commence à une température ambiante (20°C) et y reste environ 20s pour mettre la machine dans les conditions de travail optimales, puis il monte à une température intermédiaire ($T_{\text{intermédiaire}}$) d'environ 600°C en 10s. Cette température est maintenue pendant 5s pour être stabilisée. Ensuite, elle monte jusqu'à la température de recuit (T_{recuit}) à 900°C ou 1000°C en 5s, et y reste pour réaliser l'activation de l'échantillon. La précision en température est inférieure à 5°C lors des recuits à 1000°C. Le système de refroidissement permet de faire descendre la température de 1000°C à 800°C en 5 s. Puis le retour à température ambiante se fait en quelques minutes.

6. Dispositifs de caractérisations

Nous présentons certaines des techniques de caractérisation utilisées dans nos travaux. Elles peuvent être classifiées en trois catégories : caractérisations chimiques, structurales et électriques.

6.1 Caractérisations physico-chimiques par SIMS

Cette technique physicochimique permet d'analyser la composition d'un matériau, de sa surface jusqu'à des profondeurs de 10 μm [14]. Nous l'utilisons pour mesurer le profil de concentration du B. Un dispositif de la technique spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est présenté dans la figure 3.9. Des ions incidents sont envoyés (ions primaires, O_2 pour détecter le B) sur l'échantillon à analyser pour pulvériser sa surface, puis les particules chargées (ions secondaires) émises sont dirigées vers dans un spectromètre de masse pour les analyser, et faire la construction de profils de concentration de l'élément étudié. La chambre d'étude est sous un vide de 10^{-6} mbar.

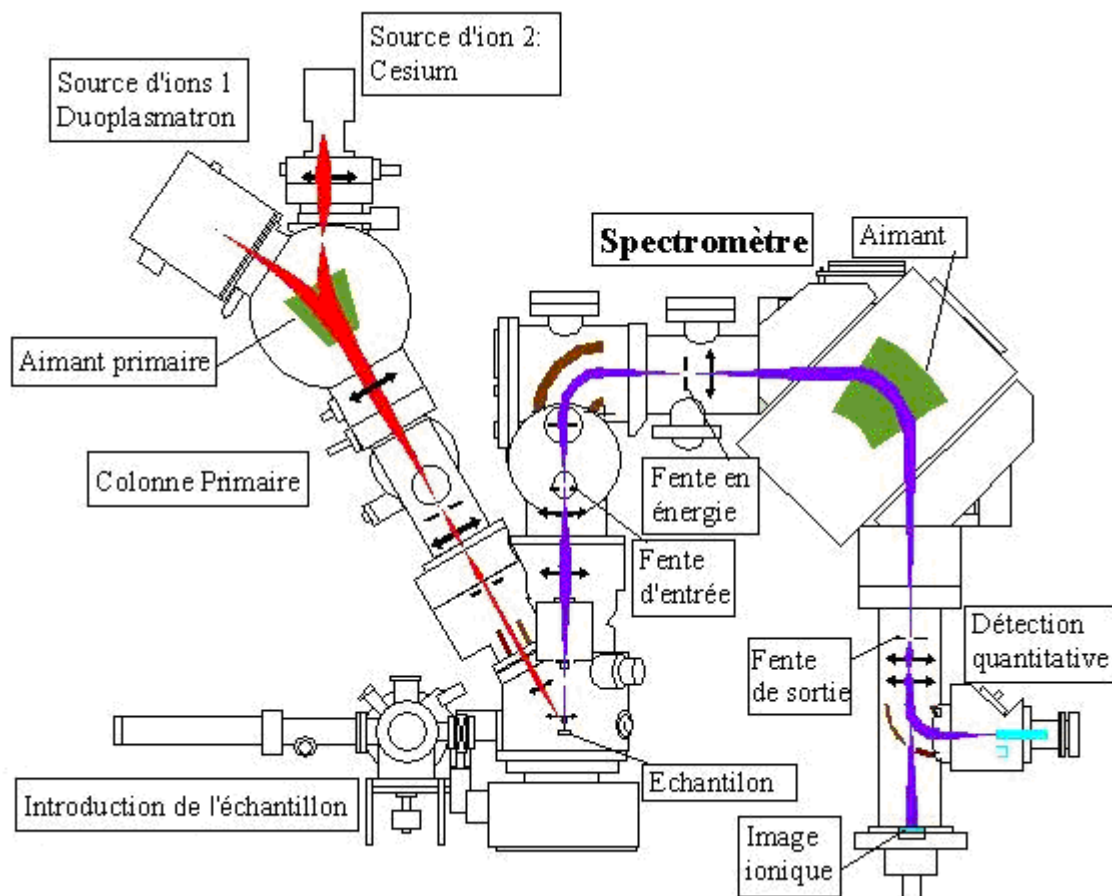


Figure 3.9 Schéma du dispositif de la technique SIMS.

Dans la première seconde d'analyse, le taux d'oxydation de la surface à analyser, la vitesse de pulvérisation, et le faisceau des ions secondaires ne sont pas stables. C'est la raison pour laquelle cette technique ne peut pas donner d'information quantitative en surface (de 0,5 nm à quelques nm, cela dépend de l'énergie des ions primaires). Ce phénomène s'appelle l'effet de transitoire de surface. Nous utilisons la dernière version du dispositif de SIMS CAMECA IMF-7f qui peut générer des ions primaires à faible énergie (500 eV) et envoyer une fuite d'oxygène pour limiter l'effet du transitoire de surface et pouvoir analyser l'échantillon de manière quantitative à partir de 0.5 nm de profondeur. L'énergie d'ions primaires à 500 eV avec une fuite d'oxygène a été utilisée pour caractériser nos USJs qui ont une profondeur d'analyse de 30 nm, et sa durée d'analyse est environ vingtaines de minutes. Une bonne

résolution d'analyse en profondeur de 0,5 nm peut être obtenue avec cette faible énergie d'ions primaires, malgré une vitesse de pulvérisation très lente ($< 0,03$ nm/s). Normalement, on utilise de hautes énergies (1 keV à 5 keV) pour les ions primaires de façon à pouvoir avoir une vitesse de pulvérisation plus rapide pour analyser plus en profondeur (100 nm) et voir l'effet de l'ingénierie de défauts sur la diffusion du B. Mais ceci induit une perte de résolution spatiale, une augmentation de l'effet de transitoire de surface et une extension du profil en profondeur [15] [16]. Ce dernier phénomène correspond à un entraînement vers la profondeur des atomes à analyser par les ions incidents. Ceci est accentué si les ions primaires et ceux à analyser sont de charges opposées. La taille minimale d'un échantillon à analyser doit être au moins de $0,7 \times 0,7$ mm². La durée d'analyse dépend de l'énergie des ions primaires utilisée et la profondeur de l'échantillon à analyser. Par exemple, avec une énergie de 1 keV, la durée d'analyse est une dizaine de minutes pour une profondeur d'environ 50 nm. Mais le temps de réglage pour une série d'analyses semblables est de deux heures. Ce réglage consiste de trouver une intensité de faisceau d'ions primaires stables et effectuer une mesure sur un étalon avec un multi delta de bore pour déterminer sa valeur de facteur de sensibilité (RSF).

La quantification par SIMS s'applique bien aux éléments en faible concentration (≤ 1 %). Pour le silicium, cela correspond à des concentrations maximales d'environ 10^{20} at/cm³. Elle nécessite toutefois des échantillons de références dans la même gamme de concentration que l'échantillon analysé pour une bonne calibration. La formule classique du SIMS pour calculer la concentration du B est $[B] = \text{RSF}_B / \text{RSF}_{Si} \times I_B / I_{Si}$ [17], où RSF_B et RSF_{Si} sont respectivement les facteurs de sensibilité relative à l'ionisation du B et du Si, et I_B et I_{Si} sont respectivement les intensités détectées du B et du Si. Elle ne peut s'appliquer que pour mesurer des concentrations de B inférieures à 5×10^{20} cm⁻³. Cependant nos échantillons sont fortement dopés et ont des concentrations de B supérieures à 10^{20} B/cm³ pour former des USJs. Ceci induit une erreur systématique sur la quantification de la concentration du B.

La calibration en profondeur nécessite aussi un échantillon spécifique de référence appelé multi delta de bore. Cette référence est constituée de couches de bore déposées par MBE régulièrement espacées de 6 nm dans une matrice de c-Si. Il est possible de fixer une valeur de courant d'ions primaires pour atteindre une certaine vitesse d'analyse. En fin d'expérience, la profondeur du cratère est mesurée par un alphastep et la vitesse de pulvérisation est moyennée sur le temps de l'expérience. Dans certains de nos échantillons, la matrice où est implanté le bore est une couche amorphe, ou contient des défauts étendus introduits lors de différentes étapes d'implantations et de recuits. Ainsi, la vitesse de pulvérisation ne sera pas totalement homogène. Dans nos expériences, il est possible d'obtenir un profil de B avec une précision spatiale de 5 % avec l'utilisation des échantillons étalons.

Dans cette thèse, X_j qui fixe la profondeur de la jonction, est mesurée sur les profils SIMS pour une concentration de B égale à 10^{18} cm⁻³. Toutes les analyses SIMS de ce rapport sont effectuées sur la plateforme CIMPACA de Rousset.

Grâce à un profil SIMS de B, nous nous proposons de quantifier l'effet du TED pendant un recuit par le calcul d'un facteur F. Nous présentons notre façon de procéder dans la figure 3.10. Nous appelons X_{j0} et X_{j1} les profondeurs de jonction avant et après recuit. Leurs valeurs respectivement sont 5.5 nm et 14.5 nm dans cet exemple. La longueur de diffusion du B (Δd) est de 3,6 nm après un recuit à 1000°C pendant 20 s dans les conditions d'équilibre [18] [19]. Nous trouvons que le facteur (F) de l'effet de TED sur la diffusion du B défini par

$\frac{(X_{j1} - X_{j0})}{\Delta d}$ est égal à 2,5. Dans ce cas, nous pouvons dire qu'il y a un effet de TED ($F = 2,5$)

sur la diffusion du B. Plus F tend vers l'unité, plus la diffusion du B se déroule sans la présence cet excès de défauts ponctuels. Plus F tend vers une valeur élevée, plus la diffusion du B est influencée par un excès de défauts ponctuels. Lorsqu'il est supérieur à 8, l'effet de TED est important et ne permet pas de former des USJs.

A 1000°C, la solubilité limite du B est $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dans le Si [20]. Un profil de B après recuit ayant une concentration inférieure à cette valeur signifie qu'il n'y a pas de BICs formés pendant le recuit. Le même raisonnement s'applique aussi pour un recuit à 900°C.

Un profil SIMS donne les quantités totales de B présent dans un échantillon, qu'il soit sous forme de BICs, en site interstitiel ou substitutionnel : il ne donne pas la concentration de B actif. Cependant on peut considérer que la $[B]$ inférieure à la $[B]_{\text{mobile}}$ est activée, mais on ne peut rien dire sur l'état d'activation de la $[B]$ supérieure à la $[B]_{\text{mobile}}$.

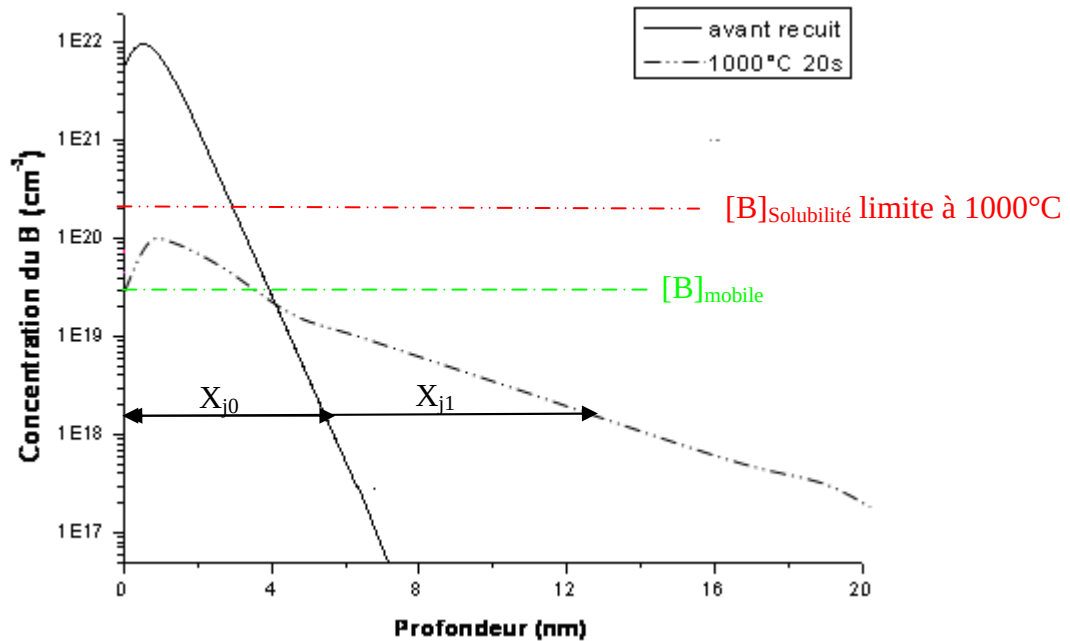


Figure 3.10 Exemple de profil SIMS du B avant et après recuit à 1000°C pendant 20s. X_{j0} et X_{j1} sont les profondeurs de jonction (à la concentration de B de 10^{18} cm^{-3}) avant et après recuit, respectivement.

6.2 Caractérisation structurale

6.2.1 Microscopie électronique en transmission (MET)

La MET est une technique locale basée sur le principe de la diffraction des électrons. Les observations de nos échantillons ont toutes été faites en section traverse avec les microscopes Jeol 2010 (FEG) et Tecnai G twin (LaB6) du CP2M de Marseille. Ils ont des résolutions spatiales de 0,19 et 0,27 nm respectivement. La plupart des images, enregistrée sur une caméra CCD, sont prises en fond clair, perpendiculairement à la lame, pour effectuer des mesures de distances entre la surface des échantillons et certains types de défauts induits par implantation. Pour améliorer le contraste des cavités, les images sont sous focalisées et ont permis des

études de distribution spatiales et en taille. Pour les cavités qui ne sont pas sphériques, nous mesurons une surface et obtenons le diamètre d'un disque de surface équivalente grâce au logiciel 'image tool'.

En raison de la petite taille de nos échantillons (1 cm×1 cm), du grand nombre de procédés étudiés et de techniques de caractérisations utilisées, nous avons été obligés de réaliser les lames minces (de 150 nm à 200 nm d'épaisseur) de MET par faisceau d'ions focalisés (FIB), plutôt que la technique de tripode classique, qui consomme beaucoup plus de matériau. Les surfaces des échantillons sont totalement recouvertes d'une fine couche de carbone ou d'or (par pulvérisation cathodique), pour permettre les réglages de l'oecentricité de l'échantillon dans le microscope Philips 200 FIB sans trop endommager sa surface, et du microscope lui-même avec un courant d'ions Ga de 50 pA à 30 keV. Puis localement, à l'endroit de la future lame, pour protéger la surface de l'érosion des ions Ga, du Pt est déposée avec l'assistance de ces ions Ga (30 keV, 100 pA). Ceux-ci induisent une inévitable amorphisation surfacique du Si de quelques dizaines de nm.

Ces lames de ce type sont un peu trop épaisses (nm) pour réaliser des bonnes images par MET à haute résolution et pour permettre l'observation de nanocavités. Les détails de cette procédure de préparation sont présentés dans la figure 3.11. Avant de dégager la lame, nous tournons l'échantillon à 7° et -7° et nous balayons successivement chaque côte de la lame avec des ions Ga ayant les plus faibles tensions (10 keV) et courant (55 pA) pendant 30s de chaque côté pour enlever la couche amorphe créée et le Si redéposé au cours de l'amincissement.

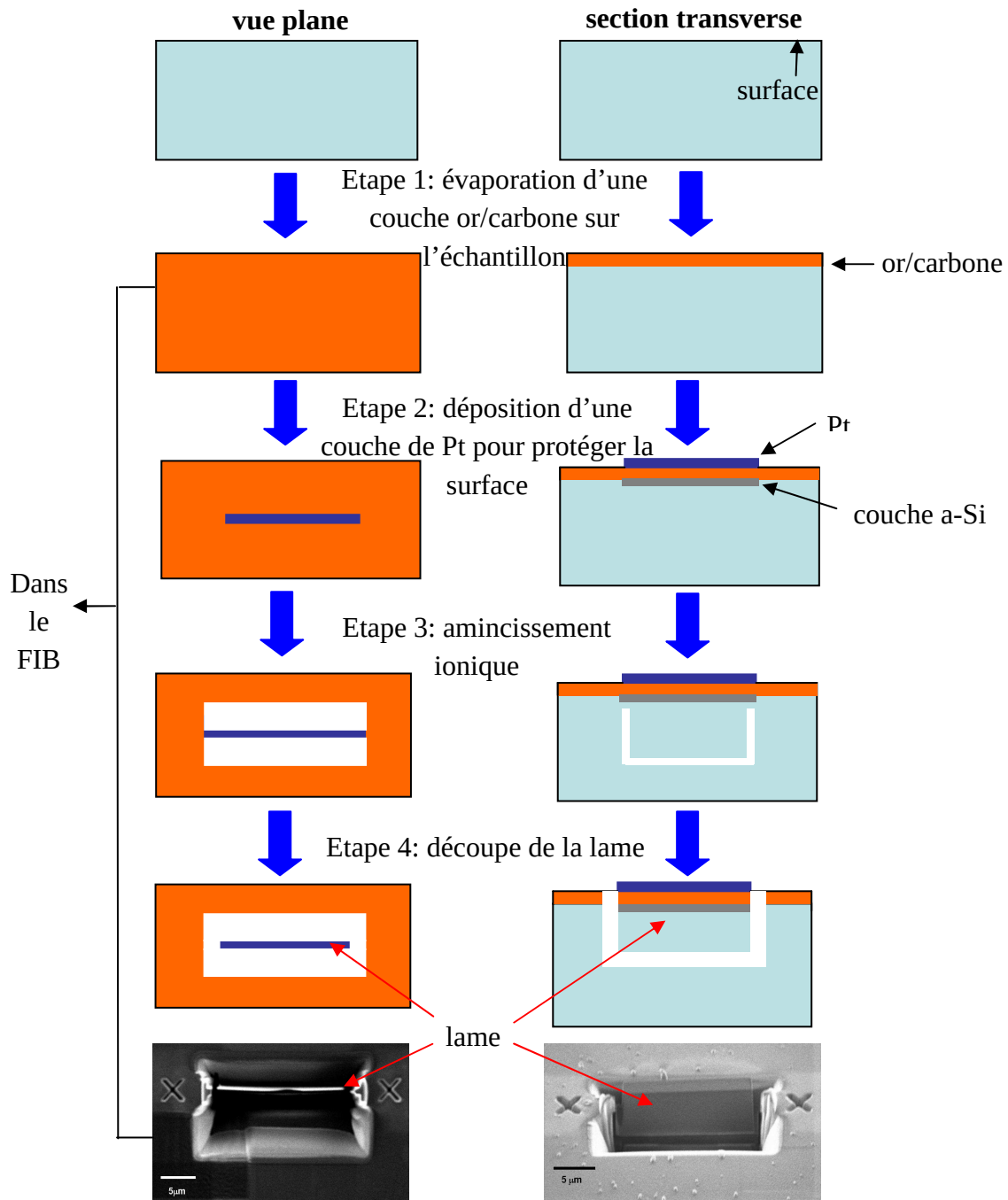


Figure 3.11 Etapes de la préparation d'une lame fine par FIB pour son observation en MET.

Nos USJs devant avoir une taille de 10 nm à 50 nm, elles ne peuvent être observables en MET par cette technique de préparation. Pour caractériser ces premiers 50 nm et éviter la formation d'une couche amorphe à la surface des échantillons, nous avons essayé d'utiliser une méthode qui combine l'utilisation d'un tripode et d'un FIB. Pour cela, deux échantillons sont collés face contre face comme le montre dans la figure 3.12 et sont découpés en tranche. Ils sont polis mécaniquement au tripode puis ioniquement au FIB. Mais lors de cet amincissement, une couche amorphe surfacique (d'environ 20 nm) se forme le long des deux surfaces de l'échantillon. Cette méthode ne sera utilisée que pour observer des nanocavités

surfaiques, sur un type d'échantillon ayant une surface assez grande.

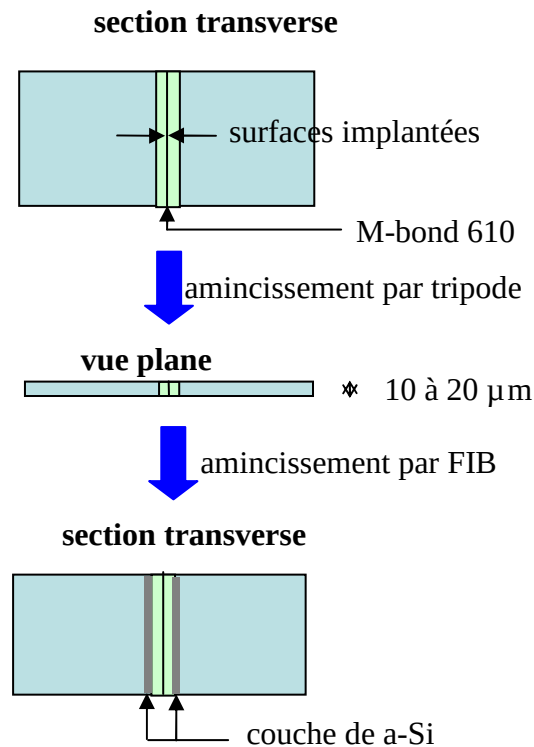


Figure 3.12 Etapes de la préparation d'une lame transparente aux électrons par une méthode combinant l'utilisation du tripode et celle du FIB pour des observations en MET.

Dans sa thèse, A. S. Gandy compare les techniques de préparation entre le tripode et l'amincissement par faisceau d'ions. Cette étude montre que les ions vont « implanter » la surface de la lame à caractériser, générant des Is qui réduisent les dimensions des nanobulles/nanocavités présentes dans la pré-surface [21], rendant leur observation par MET encore plus difficile.

Les images MET seront toujours présentées avec la surface implantée de l'échantillon à gauche. Les directions d'observations seront toujours voisines de $\langle 110 \rangle$ pour les échantillons ayant une surface orientée (100) ou proches de $\langle 112 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ pour un substrat orienté (111). Les clichés de diffraction présentés pour vérifier la cristallinité du matériau n'ont pas été réorientés par rapport aux images correspondantes. Ainsi, taches centrales transmises et taches de diffraction des plans (111) ne concordent pas toujours avec les directions perpendiculaires aux plans (111) de l'image.

La présence ou non de cavités a été vérifiée : en effet, un changement de contraste du contour des cavités s'opère lorsque la focalisation est variée d'une position sous-focalisée vers une position sur-focalisée.

6.2.2 Spectroscopie d'annihilation de positons (PAS)

La technique PAS est utilisée pour détecter les défauts de type lacunaire négatif ou neutre. En conséquence, si ces défauts contiennent une charge positive, ils ne sont pas "visibles" par cette technique. Elle a ensuite été appliquée dans les caractérisations des semi-conducteurs à partir des années 1980. Le positon, antiparticule de l'électron, a été théoriquement prévu par Dirac en 1930 [22] et physiquement détecté pour la première fois en 1932 [23]. Le positon est

stable avec un temps de vie supérieur à $4,2 \times 10^{23}$ ans [24] dans le vide. La recombinaison entre le positon et l'électron est un effet d'annihilation de paires e^+e^- avec l'émission de deux ou trois photons gamma qui récupèrent l'énergie leur quantité de mouvement.

L'isotope $\beta^+ {}^{22}\text{Na}$ du Na est la source d'isotope radioactif la plus utilisée. Sa période est de 2,6 ans. La distribution d'énergie des positons varie de 190 keV à 541 keV. Le noyau fils ${}^{22}\text{Ne}^*$, qui a une période de 3ps, émet quasi simultanément un rayonnement gamma à 1,28 MeV. Cette émission permet de réaliser des mesures de temps de vie du positon par détection en coïncidence du temps qui sépare l'émission du photon gamma à 1,28 MeV de celle des photons gamma d'annihilation à 511 keV.

Dans les couches minces, cette technique utilise des faisceaux de positons monoénergétiques qui permettent de réaliser un profil des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur (entre 0 et 3 μm selon la densité du solide). Les caractéristiques d'annihilation sont le nombre de photons émis, leur énergie, l'angle entre leurs directions d'émission ainsi que la durée de vie du positon. Elles donnent des informations sur la densité et la distribution de la quantité de mouvement des électrons qui s'annihilent avec les positons.

Dans nos analyses PAS, l'énergie des positons varie de 0,5 keV à 25 keV avec un pas de 0,5 keV, ce qui permet d'arriver jusqu'à 3 μm de profondeur pour détecter la localisation de cavités et la distribution de lacunes introduites par nos différentes implantations. Chaque énergie correspond à une profondeur de mesure et donne des informations sur l'annihilation des paires positon-électron jusqu'à cette profondeur. Le profil des résultats de PAS est calculé par les superpositions des données obtenues pour chaque énergie de mesure ce qui rajoute un effet de convolution. Nos caractérisations sont effectuées au laboratoire CEMHTI, site du cyclotron, à Orléans.

Le principe d'accélérateur de positons lents est montré sur la figure 3.13. Une source radioactive $\beta^+ {}^{22}\text{Na}$ de forte intensité (50 mCi soit 1,85 GBq) envoie un faisceau directif de positons d'environ 3 eV par façon : ${}^{22}\text{Na} \rightarrow {}^{22}\text{Ne}^* + \text{positons}$. Ces dernières sont quasi monoénergétiques dans l'ultravide (10^{-7} Pa) après conversion et ralentissement dans un modérateur. Les positons arrêtés et thermalisés près de la surface du modérateur sont spontanément réémis et sortent tous avec la même énergie dans la direction normale à la surface du modérateur. Le modérateur est une feuille mince d'un matériau cristallin sans défaut qui a la propriété d'avoir une valeur négative pour le travail d'extraction du positon. Le faisceau de positons est ensuite guidé et accéléré vers une cible par des champs magnétiques et électriques.

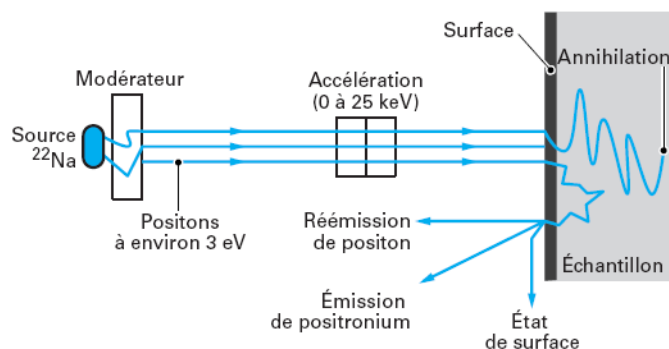


Figure 3.13 Schéma d'un faisceau de positons lents

Le profil d'arrêt des positons dépend de la distribution en énergie des positons émis par l'accélérateur de positons lents. Pour un faisceau de positons mono-énergétique (E), le profil d'implantation des positons P(z) est donné par la dérivée d'une fonction gaussienne de la

$$\text{forme [25] : } P(z) = -\frac{d}{dz} \left(e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \right)$$

La profondeur d'arrêt moyenne ($\bar{z}$) des positons dépend du matériau : $\bar{z} = 0.886 z_0 = \frac{A}{\rho} E^n$

Avec ρ : densité du matériau ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),

A et n : constantes dépendant du matériau (A exprimé en $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{keV}^{-n}$).

Pour Si, les valeurs de A et n sont respectivement $295 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{keV}^{-n}$ et 1,7 [26].

Les positons diffusent dans l'échantillon jusqu'à leur annihilation ou leur piégeage dans un

défaut. Le coefficient de diffusion (D_+) du positon est donné par: $D_+ = \frac{\mu_+}{e} kT = \frac{kT}{m_+} \tau_{\text{relaxation}}$

μ_+ : mobilité du positon,

k : constante de Boltzmann,

T : température (en K),

e : charge élémentaire de l'électron,

m_+ : masse effective du positon,

$\tau_{\text{relaxation}}$: temps de relaxation pour sa diffusion.

La longueur de diffusion effective (L_+) des positons dans l'échantillon s'écrit :

$$L_+ = (D_+ \tau_{\text{diff}})^{1/2}$$

τ_{diff} : temps de diffusion du positon dans le réseau cristallin

La longueur de diffusion effective des positons diminue avec la présence de défauts. Le taux de piégeage du positon par un défaut lacunaire (V) est donné par : $K_d = \mu_v c_v$

μ_v : coefficient de piégeage

c_v : concentration de défauts lacunaires

Pour des défauts complexes de type lacunes-impuretés fortement relaxés vers les volumes libres plus petits qu'un volume atomique, l'énergie de liaison peut être suffisamment faible pour que le positon puisse être « dépiégé » à des températures voisines de l'ambiante. Le taux

de dépiégeage δ_{sd} est donné suivant la relation: $\delta_{sd} = \mu_{sd} \left(\frac{m_+ kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E_{sd}}{kT}\right)$

μ_{sd} : coefficient de piégeage pour les défauts complexes de type lacunes-impuretés

$\hbar$: constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$ avec h, constante de Planck).

E_{sd} : énergie de liaison du positon

Le nombre de photons émis dépend de l'état de spin de la paire électron-positon et de la présence d'autres particules proches du site de l'annihilation. Le principe de la spectrométrie d'élargissement Doppler réside dans la mesure de l'énergie des gammas émis lors de l'annihilation en particulier de la raie d'annihilation à 511 keV. Pour des mesures "standard", deux intégrales normalisées au nombre d'impulsions (S et W) dans le spectre Doppler sont utilisées pour analyser la probabilité d'une annihilation. S et W sont respectivement une fraction d'annihilations survenues avec un faible et un fort écart ΔE à l'énergie d'annihilation à 511 keV comme le montre la figure 3.14. Pour calculer ces fractions, il est nécessaire de définir une fenêtre en énergie au centriole de la raie à 511 keV $[-E_s, E_s]$ permettant le calcul de S et deux fenêtres sur les ailes du pic symétriques par rapport au centriole $[-E_{w2}, -E_{w1}]$ et $[E_{w1}, E_{w2}]$ qui permettent le calcul de W. S et W sont définis par rapport au nombre d'événements dans le pic d'annihilation. Les valeurs de deux intégrales définies au pic (S) et aux ailes (W) sont:

$$S = \frac{N(-E_s; E_s)}{N_{Total}} \quad \text{et} \quad W = \frac{N(-E_{w1}; -E_{w2}) + N(E_{w1}; E_{w2})}{N_{Total}}$$

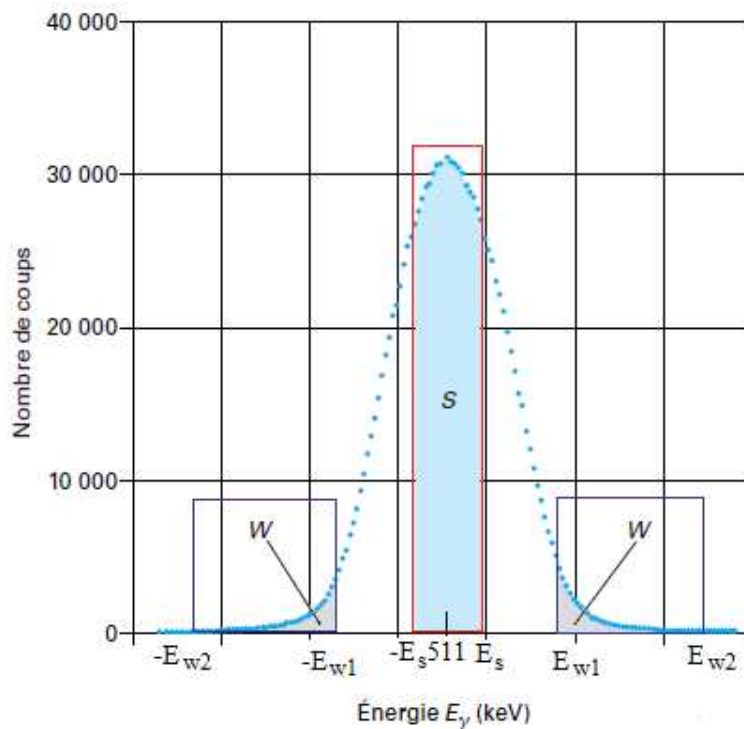


Figure 3.14 Spectre Doppler obtenu avec un faisceau de positons lents.

Le choix des fenêtres reste constant d'une série de mesures à l'autre. Elles sont choisies pour maximiser les variations de S et W. La distribution d'énergie des électrons est modifiée et dépend des types et des quantités de défauts dans le matériau cible. L'évolution des fractions d'annihilation S en fonction de l'énergie des positons incidents peut donner des informations sur la distribution de la quantité de défauts en fonction de la profondeur. Par exemple, une haute valeur de S correspond à une haute concentration de défauts locaux. Chaque type de défaut est associé à une valeur de S et W caractéristique. L'évolution des fractions d'annihilation S et W dépend de la densité d'électrons de cœur des défauts lacunaires, qui diminue avec l'augmentation de la taille des défauts complexes, et donne une

idée du type de défauts créés. Par exemple, si la valeur de S augmente et celle de W diminue, c'est qu'un positon a été piégé dans une lacune ou un complexe lacunaire, neutre ou négatif où la densité d'électrons de cœur est faible. Il s'annihile avec émission de photons d'énergie proche de 511 keV [27]. Avec des défauts lacunaires, la durée de vie du positon augmente avec la taille des défauts, qui ont une densité d'électrons de cœur plus faible comme le montre le tableau III.2 [28].

Tableau III.2 Durée de vie (τ) du positon dans un substrat Si ou dans des défauts lacunaires [28].

	bulk	V	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅
τ (ps)	221	254	299	321	330	355

Les variations de S et W en fonction du volume du défaut ont été calculées par Hakala et al. [28] dans le cas du Si (figure 3.15). Pour établir les valeurs de S et W d'agrégats de V_n, il montre d'abord qualitativement les anisotropies bidimensionnelles d'annihilation 2D-ACAR (two-dimensional angular correlation of the annihilation) et observe l'isotropie de la croissance de la taille d'agrégats de Vs. Ensuite, il calcule la quantité de mouvement correspondant aux spectres d'élargissement Doppler, puis il détermine les valeurs de S et W et les compare avec des résultats expérimentaux. La figure 3.15 montre qu'il est possible de distinguer des défauts de volumes différents par les pentes obtenues en traçant les droites (S/S_{Référence})/(W/W_{Référence}). Leur valeur absolue augmente avec le volume.

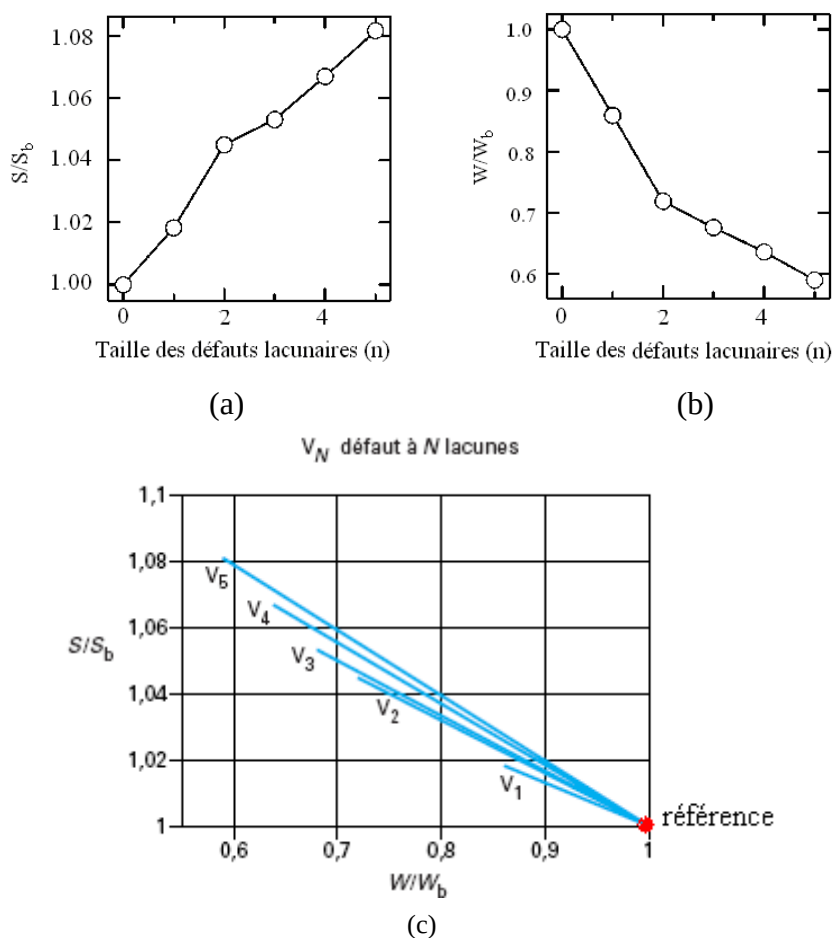


Figure 3.15 Variations de (a) S et (b) W en fonction de la taille des lacunes (V_n), et (c) S en fonction de W dépendant de la taille de V_n dans le silicium [28]. S_b égal 0.5344 et W_b égal 0.01701 sont les références volumiques de S et W respectivement.

Pour comprendre la lecture de profils de PAS (profils $S(W)$ et $S(E)$), nous montrons un exemple sur un échantillon implanté et recuit dans la figure 3.16. Le profil de référence $S(E)$ (figure 3.16a) montre une faible valeur de S correspondant à une faible concentration de défauts lacunaires. L'étape d'implantation introduit des lacunes supplémentaires dans l'échantillon, son profil $S(E)$ montre une augmentation des valeurs de S par rapport à la référence. Après recuit, le profil $S(E)$ montre un pic de valeurs de S correspondant à des défauts complexes lacunaires qui sont formés par l'agglomération de lacunes lors d'un recuit. Par ailleurs, le reste de ce profil a des valeurs de S inférieures à celles du profil implanté, signifiant une annihilation des V_s par le recuit.

Le profil $S(W)$ (figure 3.16b) permet de déterminer quel type de défauts existent dans l'échantillon. Il se lit en commençant par le point ayant une valeur de S la plus petite et une valeur de W la plus grande correspondant à une quantité de V_s la plus faible, qui est en surface. Nous suivons le profil et traçons une droite pour regarder vers quel point le profil se dirige ($S ; W$) correspondant à un type de défauts comme montre la figure 3.15c. Sur les échantillons implantés et recuits, les profils $S(W)$ se dirigent vers les points V_m et V_n respectivement. Le point V_n montre une valeur de S plus grande et une valeur de W plus petite par rapport au point V_m , et signifie que les défauts complexes formés lors du recuit sont plus gros que ceux avant recuit ($n > m$). En profondeur, si tous les profils $S(W)$ « retombent » et se dirigent vers le point de référence, cela montre que l'échantillon a une faible concentration de défauts lacunaires dans son volume, tout comme la référence.

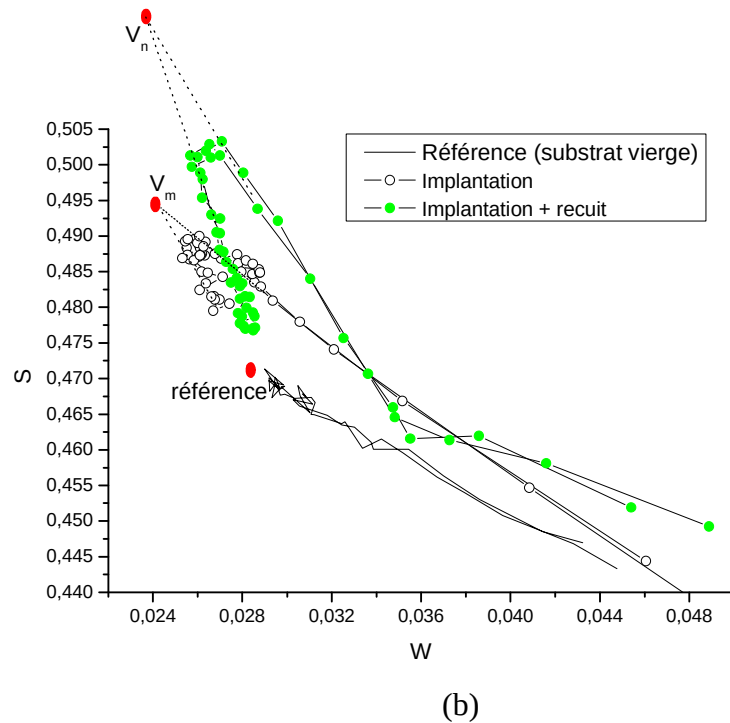
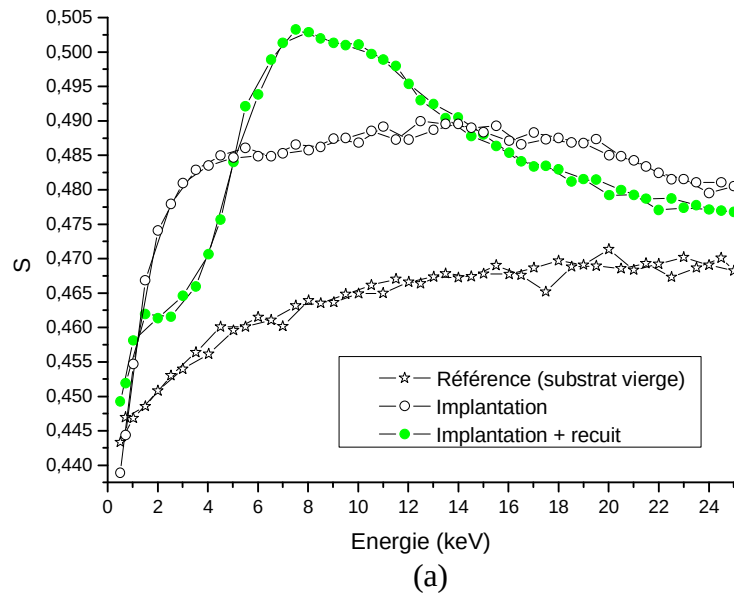


Figure 3.16 Exemple du profil (a) S(E) et (b) S(W) sur un échantillon ayant subi une implantation et un recuit.

6.3. Caractérisations électriques par effet Hall

La technique d'effet hall est capable de mesurer la résistance carrée, la mobilité des porteurs et la concentration de dose active [29]. Pour réaliser une mesure, il faut d'abord réaliser un contact ohmique sur l'échantillon et le couper en carré pour assurer un facteur de symétrie Q proche de l'unité (figure 3.17). Nous mettons de la laque d'argent ou déposons du Ti par dépôt thermique en phase vapeur grâce au chauffage d'un creuset par un canon à électrons pour former le contact ohmique à la surface de l'échantillon. Dans nos études, le choix du Ti ou de l'Ag pour former les contacts ohmiques donne peu de différence sur nos mesures de résistance de surface (écarts <5%).

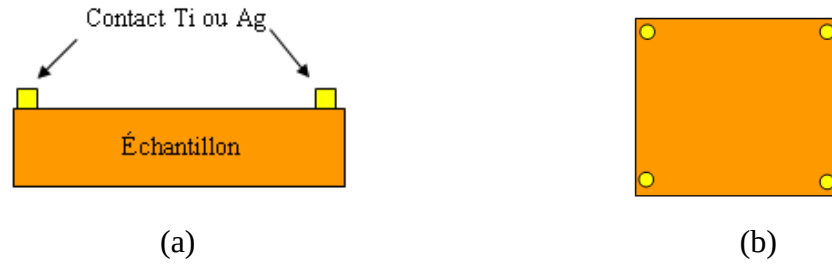


Figure 3.17 Schémas d'un échantillon préparé pour un mesure par effet Hall (a) section en transverse, ou (b) en vue plane.

Tous les résultats Rs sont mesurés avec la machine Biorad HL5500PC avec la méthode de 'Van der Pauw' [30], qui est montrée dans la figure 3.18. Les résultats sont confirmés par la technique de nano-SRP qui sera présentée dans la partie suivante.

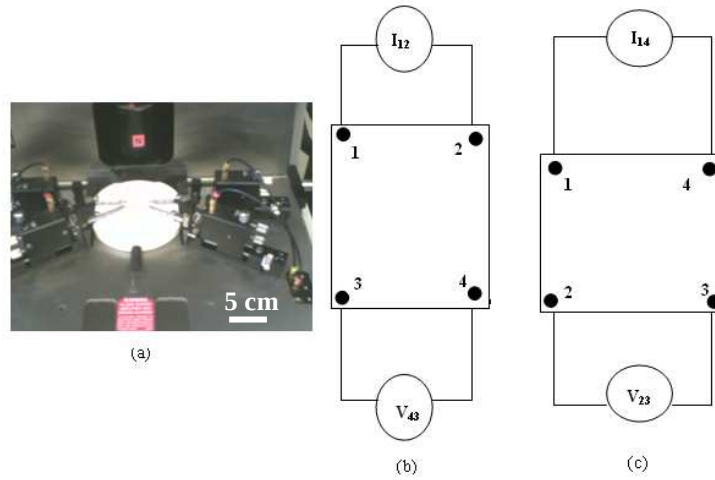


Figure 3.18 (a) Machine Effet Hall Biorad; (b) et (c) méthode de mesure de 'Van der Pauw'.

Cette méthode de 'Van der Pauw' [30] peut être utilisée comme suit :

$$\rho_s = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{2 \ln 2} \left[\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right] F(Q) \quad \text{où } \rho_s \text{ est la résistivité carrée}$$

$$F = 1 - 0,34657A - 0,09236A^2 \quad \text{avec} \quad A = \left[\frac{Q-1}{Q+1} \right] \quad \text{et} \quad Q = \frac{V_{43} I_{14}}{I_{12} V_{23}}$$

t: épaisseur de la couche active.

$$\text{On peut accéder à la résistivité par la relation:} \quad \rho = \frac{\pi \times t}{2 \ln 2} \left[\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right] F(Q) \quad (\Omega \times \text{cm})$$

Q : facteur de symétrie ; F : facteur de correction

Avec l'aide du champ magnétique (Figure 3.19), on est capable de calculer la concentration de dopants actifs.

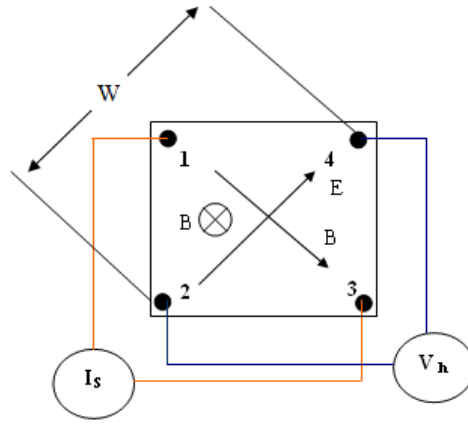


Figure 3.19 Schéma configuration d'effet hall.

On sait que: $q(v \times B) = qE \rightarrow v = \frac{E}{B}$
 v : vitesse de porteurs; B : champ magnétique (1,2 T pour mesures);
 E : champ électrique ; q : charge élémentaire de l'électron.

Avec l'équation de courant : $I = q \times N \times t \times W \times v \rightarrow N = \frac{I}{q \times t \times W \times v} = \frac{I \times B}{q \times t \times W \times E}$

N : densité des porteurs ; W : la séparation entre les deux contacts (environ 1cm)

Coefficient de Hall: $R_H = \frac{1}{qN} = \frac{V_h t}{IB}$ (cm^3/C)

Ici, V_h est la tension de Hall ($V_h = E \times W$)

Coefficient de hall carré : $R_{Hs} = \frac{R_H}{t} = \frac{V_h}{IB}$ (cm^2/C)

Et donc la concentration de dopant actif est : $N_s = \frac{1}{qR_{Hs}} = \frac{IB}{qV_h}$ (cm^{-2})

Références :

- [1] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, Stopping and Range of Ions in Matter, Pergamon, New York, (1985).
- [2] H. Bernas, J. Chaumont, E. Cottureau, G. Moroy, C. Clerc, O. Kaitasov, D. Ledu, M. Salomé. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B 62 (1992) 416-420.
- [3] LE BIHAN, MAUGIS, Annales de Radioélectricité, 20, n° 80 (1965).
- [4] ZANDBERG, Ionov, Uspeki, 57, vol. 67, n° 2, 581 (1959).
- [5] J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé. Nucl. Instr. and Meth., 189, 193 (1981).
- [6] K. Alexandre, J. Camplan, M. Ligonniere, R. Meunier, J.L. Sarrouy, H.J. Smith, B. Vassent Nucl. Instr. and Meth., 84, 45 (1970).
- [7] N. Chauvin et al., Nucl. Instr. and Meth A 521, p 149 (2004).
- [8] F. Torregrosa, C. Laviron, F. Milesi, M. Hernandez, H. Faïk, J. Venturini, Ion Implantation Technology - Proceedings of the 15th International Conference on Ion Implantation Technology Volume 237, Issues 1-2, Pages 18-24 (2005).
- [9] F. Torregrosa, H. Etienne, G. Sempere, G. Mathieu, a L. Roux, V. Vervisch, P. Delaporte, T. Sarnet, A. Pap, K. Kis-Szabo, T. Pavelka, C. Grosjean, AIP Conf. Proc, Volume 1066, pp. 473-476 (2008).
- [10] V. Vervisch, Y. Larmande, P. Delaporte, T. Sarnet, M. Senti, H. Etienne, F. Torregrosa, F. Cristiano, P. F. Fazzini, Applied Surface Science , Volume 255, Issue 10, , Pages 5647-5650 (2009).
- [11] S. M. Hu ; J. Appl. Phys. 45, 1567 (1974).
- [12] H. L. Meng, S. Prussin, M. E. Law and K. S. Jones; J. Appl. Phys. 73, 955(1993).
- [13] T. Y. Tan and U. Gösele ; Appl. Phys. Lett. 39, 86 (1981).
- [14] Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends, par A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, et H. W. Werner, Wiley, New York, (1987).
- [15] E. Duda, S. F. Lu, C-L. Liu, Z. X. Jiang, J. Lerma, A. Barr, A. Thean, M. Orłowski, T. White, B.-Y. Nguyen J. Vac. Sci. Technol. B Volume 22, Issue 1, pp. 327-331 (2004).
- [16] C.W. Magee, R.S. Hockett, T.H. Büyüklımanlı, I. Abdelrehim, J.W. Marino, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 261, p 594–599 (2007).
- [17] Michel AMMOU, Microcaracterisation des solides, méthodes d'observation et d'analyse, livre (1989).

- [18] D. K. An, Phys. Stat. Soli. A. Applied research, vol.90, n°1, p. 173-180 (1985).
- [19] http://fr.wikipedia.org/wiki/Diffusion_de_la_matière.
- [20] A. Armigliato, D. Nobili, P. Ostoja, M. Servidori, S. Solmi, The Elechem. Soc., Pro. Series P. V. 77-2, p. 638-647, USA, (1977).
- [21] A.S. Gandy, S.E. Donnelly, M.-F. Beaufort, V.M. Vishnyakov, J.-F. Barbot, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 242, p 610–613 (2006).
- [22] P.A.M Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci. 26 (1930) 361.
- [23] Anderson, Science 76, p238 (1932).
- [24] Y. Aharonov, F. T. Avignone III, R. L. Brodzinski, J. J. Collar, E. Garcia, H.S.Miley, A. Morales, J. Morales, S. Nussinov, A. Ortiz de Solorzano, J. Puimedon, J. H. Reeves, C. Saenz, A. Salinos, M.L. Sarsa, J.A. Villaer. Phys. Rev. D 52, p. 3785 (1995).
- [25] S. Valkealahti, R. M. Nieminen, Appl. Phys. A 35, p. 51 (1984).
- [26] E. Soininen, J. Makinen, D. Beyer, P. Hautojarvi, Phys. Rev. B no 46, p. 13104 (1992).
- [27] R.A. Hakvoort, A. Van Veen, P.E. Mijnders, H. Schut, Appl. Surf. Sci. 85, p 271 (1995).
- [28] M. Hakala, M. J. Puska, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B 57, no 13, p. 7621 (1998).
- [29] C. Kittel, 'Introduction to Solid-state Physics', 6th ed., Wiley (1986).
- [30] L. Van der Pauw, Philips Research Report 13, 1, (1958).

Chapitre 4 Défauts formés par les implantations Si et (Si+ He) dans du Si monocristallin

Introduction

Nous allons présenter les défauts induits par les différentes implantations (Si, Si + He) utilisées dans nos procédés de réalisation d'USJs. Nous avons étudié, principalement par MET et PAS leur distribution spatiale, leur densité et leur évolution thermique pour optimiser nos procédés afin de mieux contrôler la diffusion du dopant et notamment nous permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le chapitre prochain. Nous savons que ces défauts peuvent influencer fortement non seulement la cinétique de diffusion du B, mais aussi celle de recristallisation du Si (lorsque son endommagement extrême par implantation induit la transformation de phase cristal-amorphe (c/a).

Dans ce chapitre, toutes les implantations Si sont réalisées soit à 1MeV soit à 0,3MeV avec une dose de 10^{16} cm^{-2} supérieure à la valeur seuil d'amorphisation du Si [1]. Les implantations He sont effectuées à 10 keV ou 50 keV avec une dose toujours égale à $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Le tableau IV.1 présente les valeurs de Rp simulées par TRIM pour chaque ion utilisé pour des implantations.

Tableau IV.1 Zones d'arrêt des ions Si et He (Rp) simulées par TRIM pour différentes énergies.

Ion	Energie (keV)	Rp (nm)
Si	300	408
	1000	1120
He	10	108
	50	418

Par soucis de clarté, nous avons donné des noms (S_iH_j) à chaque échantillon, suivant les implantations (Si et/ou He) et les procédés qu'il a subi (tableau IV.2). La lettre "S" correspond à l'implantation silicium, l'indice "i" représente l'énergie d'implantation Si : "1" ou "0.3" correspondant à « 1 MeV » et « 0,3 MeV », respectivement. La lettre "H" correspond à l'implantation hélium, l'indice "j" représente l'énergie de l'implantation He : "0", "1" et "5" correspondant à « sans implantation He », « 10 keV » et « 50 keV », respectivement. Ajoutée à cette nomenclature, une lettre est assignée à une température et un temps de recuit. La lettre "A" désigne un recuit à 800°C pendant 3600s. "B" fait référence à un recuit à plus haute température, 900°C pendant 20s, et "C" correspond à un recuit à 1000°C pendant 20s.

Tableau IV.2 Nomenclature de chaque échantillon étudié dans ce chapitre, en relation avec le procédé qu'il a subi.

ion \ recuit énergie	avant recuit	800°C 3600s	900°C 20s	1000°C 20s
Si 1MeV	S ₁ H ₀	S ₁ H ₀ A	S ₁ H ₀ B	-
Si 1 MeV + He 10keV	S ₁ H ₁	-	S ₁ H ₁ B	S ₁ H ₁ C
Si 1 MeV + He 50keV	S ₁ H ₅	-	S ₁ H ₅ B	S ₁ H ₅ C
Si 0,3 MeV + He 10keV	S _{0.3} H ₁	-	S _{0.3} H ₁ B	S _{0.3} H ₁ C

Les échantillons implantés Si à 1MeV montrent 2 interfaces Si amorphe/Si cristallin « a/c Si » (I₁ et I₂). La moins profonde, I₁, constituée de nano cristallites entourées d'a-Si, est toujours plus rugueuse qu'I₂. Les échantillons implantés à 0,3 MeV ne présentent qu'une interface a/c Si. Parallèlement aux dénominations I₁ et I₂ des interfaces c/a Si, nous appellerons les nouvelles interfaces (Si cristallin)/(Si polycristallin avec relation de macles entre grains « p-Si »), notées « c/p Si », I'₁ et I'₂ respectivement la moins et la plus profonde. De même, les positions des milieux de la couche amorphe et de la couche poly-cristalline sont nommés I et I'. Rappelons enfin qu'il y a toujours une rotation qui n'a pas été corrigée entre les clichés de diffraction et les images TEM correspondantes, mais cela ne nuit aucunement aux interprétations.

1. Mono-implantation Si

L'implantation Si à 1MeV avec une dose de 10^{16} cm^{-2} a été réalisée sur un substrat Cz Si (111). La distribution des Si et des Vs après implantation est donnée dans la figure 5.1 par simulations TRIM. La zone de sursaturation de Vs s'étend jusqu'à 1500 nm sous la surface. Le profil TRIM des Vs ne donne qu'une idée de la distribution de Vs et ne tient pas compte des recombinaisons Vs-Is pendant l'implantation, ni de l'annihilation des Vs en surface. On considère généralement que seul 10% de la totalité des Vs générés pendant l'implantation survivent à température ambiante sous différentes formes : V₂, centre A (lacune-oxygène), centre E (lacune-phosphore), etc. C'est pourquoi la concentration de Vs donnée par TRIM peut être (illogiquement) supérieure à la concentration du Si ($5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

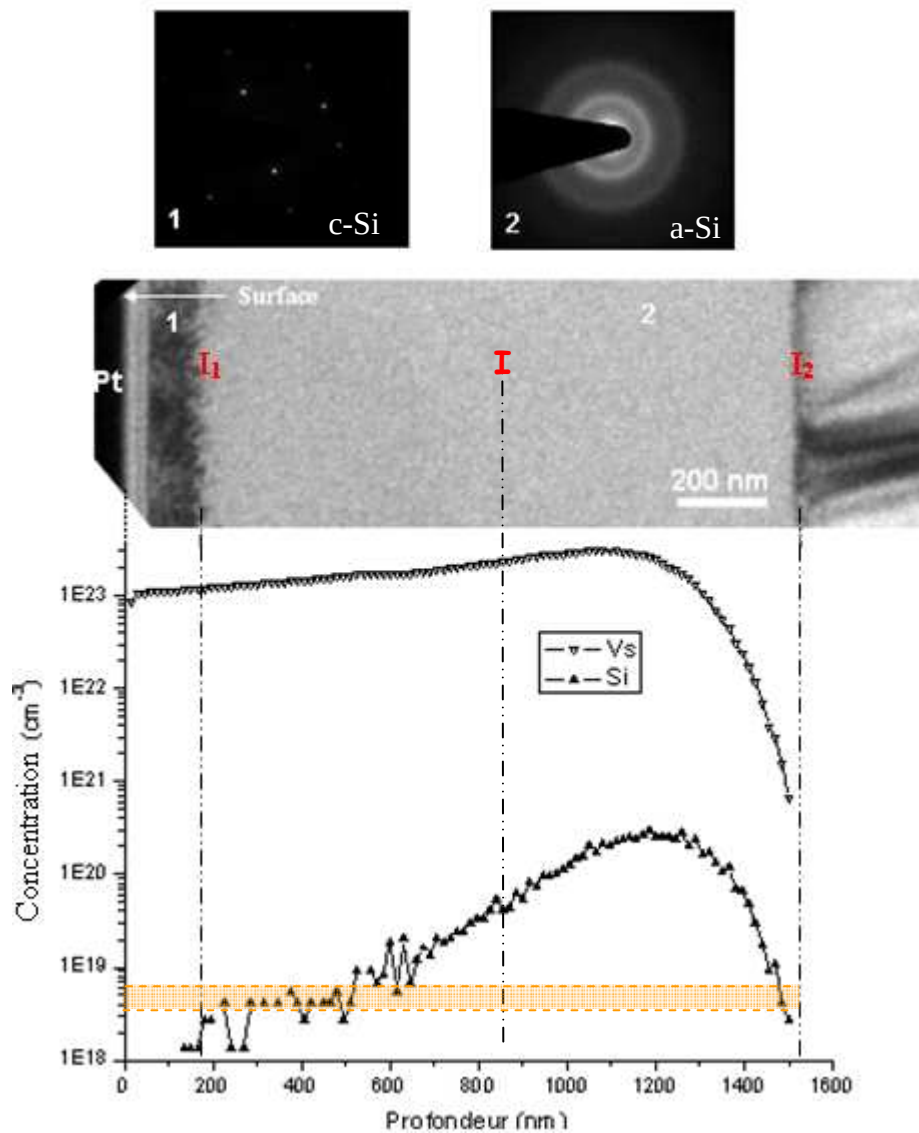


Figure 4.1 Corrélation spatiale entre les observations en MET d'un échantillon S_1H_0 implanté Si à 1 MeV avec une dose de 10^{16} cm^{-2} et les profils de Vs et Si obtenus par TRIM. Les interfaces I_1 et I_2 se situent dans les régions où la concentration de Si est identique ($2-4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Les chiffres 1 et 2 dans l'image MET correspondent aux zones où les clichés de diffraction ont été réalisés.

La première région très perturbée par l'implantation (zone 1 sur l'image MET de la figure 4.1) s'étend de la surface à $(180 \pm 30) \text{ nm}$ de profondeur. Elle possède une haute concentration de Vs. Néanmoins, elle est restée cristalline, comme le montre la présence de taches de diffraction dans le cliché 1 correspondant. La région 2 est une couche amorphe enterrée, car le diffractogramme n° 2 présente des anneaux de contraste gris clair. Elle s'étend de $(180 \pm 30) \text{ nm}$ à $(1520 \pm 50) \text{ nm}$. Le dépôt d'énergie simulé par TRIM induit par l'implantation Si sur la surface de l'échantillon est de $8 \times 10^{21} \text{ keV/cm}^3$, ce qui est un ordre de grandeur supérieur au seuil d'amorphisation du Si ($5 \times 10^{20} \text{ keV/cm}^3$ [2]). Le piégeage par la surface, d'une partie des défauts ponctuels introduits pendant l'implantation, permet sans doute à l'échantillon de garder une structure cristalline. La couche amorphe se formant, quant à elle, par accumulation de défauts [3]. Le profil de concentration des Vs entre la zone surfacique de c-Si et la couche amorphe sont très similaires (figure 4.1). Le profil d' I_{Si} (non

présenté) est situé en arrière du profil de Si. Un tel profil présente une faible concentration en surface. L. J. Lewis a montré qu'une couche amorphe Si ne peut pas être formée par l'accumulation de défauts ponctuels ayant une distribution uniforme [3]. La région où la [Si] est supérieure à $2-4 \times 10^{18} \text{ Si/cm}^3$ (figure 4.1) correspond à la couche amorphe observée en MET. En utilisant le 'model +1' [4] [5], la quantité d' I_{Si} est égale à la dose de Si implantée. Lewis a simulé par dynamique moléculaire le processus d'amorphisation et de recristallisation du Si. Une telle quantité d'Is permet de former des agrégats qui induisent la croissance de la couche amorphe par un mécanisme de nucléation homogène par accumulation de défauts [3] [6]. T. Motooka suggère que l'amorphisation est induite par l'accumulation de défauts complexes V_2I_2 dont l'énergie de formation est 12,1 eV [7].

Les Is et les Vs sont plus stables dans l'a-Si que dans le c-Si, leurs énergies d'activation étant respectivement de 1,0 eV et 2,0 eV dans a-Si, et respectivement 2,2 eV et 3,8 eV dans c-Si [8]. Ainsi, les défauts ponctuels sont supposés s'accumuler à 0,4 nm de l'interface I_1 ou I_2 du côté du Si amorphe [8]. La « rugosité » de l'interface I_1 (figure 4.1) faite d'une alternance de contraste sombre et gris clair correspond à un ensemble d'agrégats de Si cristallin (sombres car pouvant diffracter les électrons) entourés de a-Si (gris clair). Une image prise en MET à haute résolution (figure 4.2) montre ces cristallites de Si. Elles sont similaires à celles observées en MET par A. S. Gandy [9] qui a préparé des lames minces sur ses échantillons par la méthode d'amincissement mécanique au 'tripode' suivi d'un amincissement ionique au FIB. Ceci démontre que ces cristallites se sont formées au cours de l'implantation Si, et donc qu'ils ne sont pas dus à un artefact lié à la préparation de l'échantillon par FIB. Le profil de distribution de Si simulé par TRIM présente un très faible gradient entre 150 nm et 500 nm de profondeur (figure 5.1). Les profondeurs où la concentration de Si passe de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ correspondent aux limites de la largeur de l'interface I_1 : c'est une zone intermédiaire où l'amorphisation du Si est partielle. Au contraire, il y a un très fort gradient de Si entre 1300 et 1500 nm, et la concentration de Si chute de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sur une profondeur beaucoup plus faible qu'en surface. Ce profil de Si plus abrupt en profondeur induit une I_2 plus nette lorsqu'elle est observée par MET.

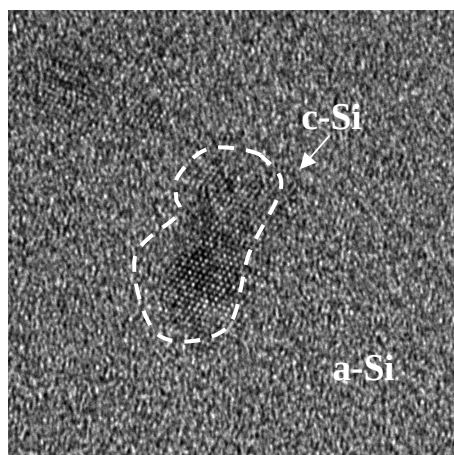


Figure 4.2 Image en MET en haute résolution d'une cristallite de Si entourée de a-Si à l'interface I_1 d'un échantillon SiH_0 implanté Si à 1MeV, 10^{16} cm^{-2} .

Après un recuit à 800°C pendant une heure, l'échantillon (figure 5.3a) est complètement recristallisé mais contient de nombreux défauts étendus. La recristallisation s'initie en même temps par les deux interfaces I_1 et I_2 qui finissent par se rencontrer (en I') à la profondeur de (900 ± 30) nm qui est très voisine du milieu de la couche amorphe situé à (850 ± 50) nm de profondeur. Les vitesses de déplacement des deux interfaces sont donc quasiment identiques. Les I_{Si} se situent dans la couche amorphe avant le recuit. Des défauts de fin de parcours des ions appelés défauts EOR (en anglais : end of range) sont également visibles à (1530 ± 40) nm de profondeur. Ils sont essentiellement de type interstitiel. La sursaturation d'Is induit une compression locale qui est partiellement relaxée par la formation de macles et de défauts étendus, tels que des boucles de dislocations prismatiques (figure 4.3a). Ces macles ont des densités et des tailles similaires de part et d'autre de I' .

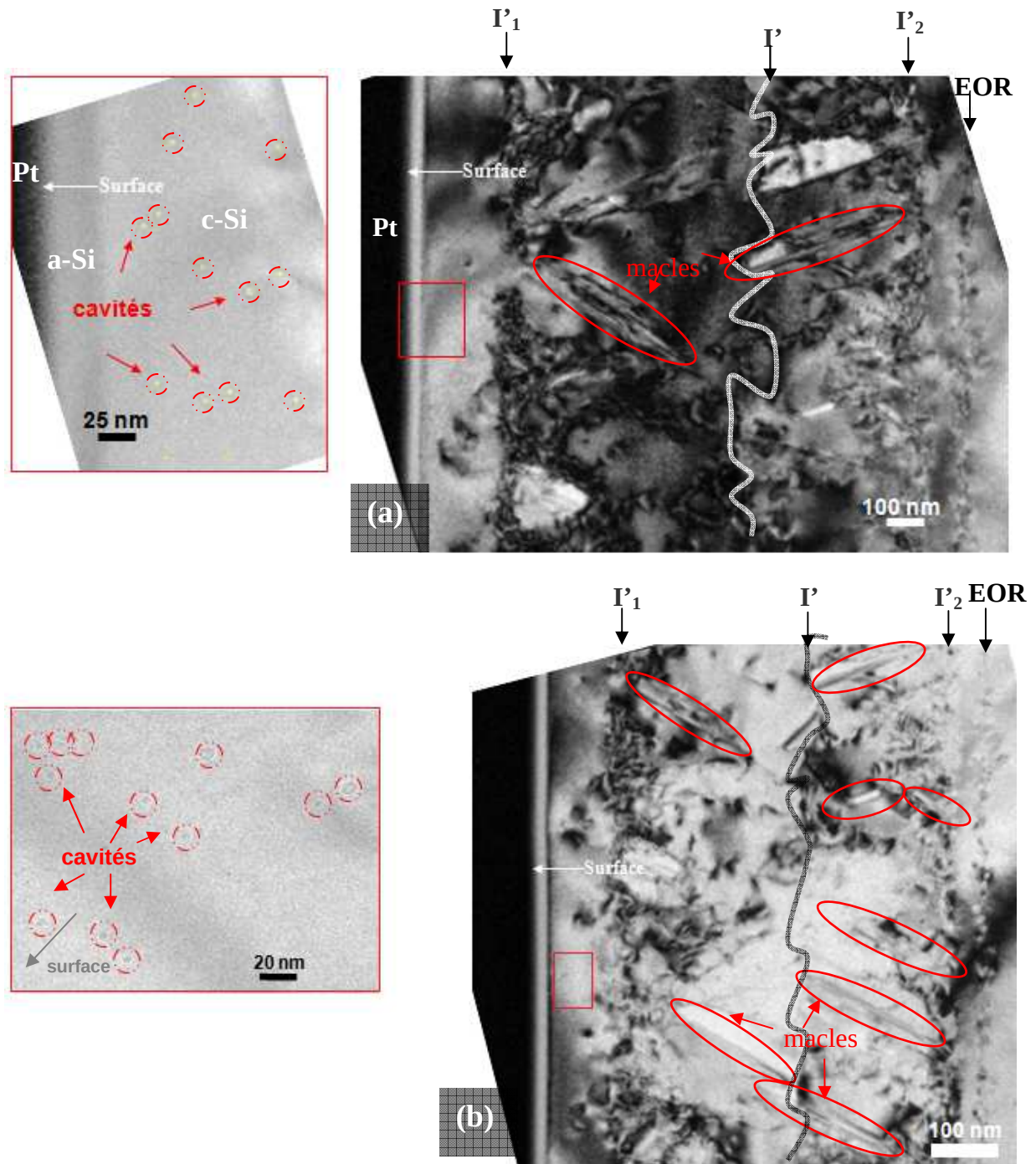


Figure 4.3 Images en MET sur (a) S_1H_0A et (b) S_1H_0B . Certaines macles sont entourées. Les 2 images à gauche de (a) et (b) sont des agrandissements des zones rectangulaires délimitées dans les images de droite correspondantes. La présence de nanocavités est indiquée par des cercles en pointillés.

Uniquement dans la région surfacique sursaturée en Vs, de petites cavités de distribution et de taille uniformes sont observées (de rayon inférieur à 2nm). Elles sont probablement plus grosses, car la préparation d'une lame mince transparente aux électrons par FIB peut réduire leur taille (cf. partie 6.21 du chapitre 3). Aucune cavité n'a été observée dans la couche amorphe. La figure 4.3b montre un échantillon après recuit RTA à 900°C pendant 20s. Son observation en MET dévoile un paysage de défauts similaire à celui d'un échantillon après recuit à 800°C. La seule différence est que l'interface I' est située à (950 ± 30) nm en profondeur ce qui correspond à un décalage d'environ 100 nm vers le volume par rapport à la

position du milieu de la couche amorphe. Cette valeur reste dans la barre d'erreur de mesure spatiale. Si ce décalage était significatif, cela montrerait que l'interface I_1 est légèrement plus mobile que l'interface I_2 pendant le procédé de recristallisation. Cet effet pourrait être du à la différence de budget thermique entre les deux échantillons et à la rapidité de la montée en température des fours (four à moufle : 0,33 °C/s /RTA : 90 °C/s) et des zones concernées (surface/volume). F. Spaepen et R. Dros ont reporté que la vitesse de recristallisation de l'a-Si est plus rapide que celle de la croissance de macles [10, 11]. Celles-ci, constituées d'Is [9] se développent avec une certaine orientation qui ne change pas au cours du processus de recristallisation [12, 13]. Ces macles ont une densité plus faible dans la partie gauche (surfacique) de la couche poly-Si à cause de l'annihilation des Is plus efficace en surface dans le cas d'un recuit à 900°C. La formation des macles ralentit la vitesse d' I_2 . Des défauts étendus se forment à l'interface I' , et de part et d'autre de I' . La surface de l'échantillon monte en température plus rapidement que le volume, et les Is subissent une compétition entre la formation de boucles de dislocations, la formation de macles et leur annihilation en surface.

Tableau IV.3 Positions par rapport à la surface, des interfaces I_1 , I_2 , I'_1 , I'_2 , I et I' sur les échantillons S_1H_0 , S_1H_0A et S_1H_0B . I'_1 et I'_2 sont les interfaces cristallin/polycristallin ; I_1 et I_2 sont déterminées pour un échantillon non recuit alors que les I'_1 et I'_2 sont mesurées après recuit; p-Si signifie Si polycristallin.

position (nm) recuit	I_1	I'_1	I	I'	I_2	I'_2	largeur a-Si	largeur p-Si
aucun	180 ± 50	-	850 ± 80	-	1520 ± 30	-	1340 ± 80	-
800°C, 3600s	-	250 ± 30	-	900 ± 30	-	1430 ± 50	-	1180 ± 80
900°C, 20s	-	310 ± 40	-	950 ± 30	-	1450 ± 40	-	1140 ± 80

Résumé :

L'implantation de Si à haute énergie (1MeV) forme une couche amorphe enterrée. La recristallisation se fait à partir des deux interfaces a/c et la concentration d'Is donnant naissance à des macles influence la vitesse de recristallisation. Malgré la présence de la surface, des nanocavités peuvent être formées après recuit car cette région est sursaturée en Vs. Des défauts étendus sont observés partout dans la zone du Si polycristallin (p-Si) et même en dehors. Ceci montre que le cristal est toujours très contraint par la présence d'un grand nombre de défauts ponctuels et qu'aucun des recuits à 800°C ou à 900°C ne réussit à relaxer complètement le matériau : en effet, on observe encore des boucles de dislocations se propageant vers la surface.

2. Double implantation (Si + He)

Dans cette partie, les énergies d'implantation de l'He sont de 10 keV ou de 50 keV, alors que celles du Si varient de 0,3 MeV à 1 MeV. Ces énergies sont identiques à celles que nous avons utilisées pour la réalisation des USJs.

2.1 Co-implantation 1 MeV Si avec He

2.1.1 Co-implantation: 1 MeV Si + 50 keV He

Echantillon avant recuit

Après une implantation à 1 MeV et 10^{16} Si/cm², une implantation d'He à 50 keV a été réalisée avec une dose de 5×10^{16} cm⁻² suffisante pour former des cavités dans le Si. La figure 4.4 donne la distribution spatiale des profils d'He et de Si obtenus par simulation TRIM en relation avec une observation en MET de l'échantillon S₁H₅. La distance entre le pic d'He et celui de Si est de (800 ± 20) nm. La zone de a-Si est largement moins importante que dans l'échantillon S₁H₀ (figure 4.4): elle ne s'étend que de (710 ± 40) nm (position de I₁) à (1490 ± 20) nm de profondeur (position de I₂), alors qu'elle s'étendait de (180 ± 30) nm à (1520 ± 50) nm de profondeur (figure 4.1) dans l'échantillon S₁H₀. Ce qui implique une réduction d'au moins 390 nm (40%) de la largeur de la zone d'a-Si, compte tenu des incertitudes de mesure. Seule I₁ a changé de position et est décalée vers le volume. En I₁, la concentration de Si est supérieure à 10^{19} cm⁻³ et en I₂ elle est de 2×10^{18} cm⁻³ d'après la simulation TRIM. Cette dernière valeur est aussi celle qui est atteinte dans l'échantillon S₁H₀ pour obtenir une amorphisation, alors que la première lui est supérieure d'un ordre de grandeur. L'implantation d'He semble donc avoir un rôle bénéfique pour la recristallisation partielle du Si. Cette étape peut augmenter la température de l'échantillon jusqu'à 150°C [14] pendant quelque heures. Normalement, il faudrait atteindre au moins 500°C pour recristalliser une couche d'a-Si, par conséquent une recristallisation par l'élévation de température induite par implantation d'He est exclue. Cette température de 150°C ne représente malheureusement que la température moyenne sur tout l'échantillon et pas la température très locale (au point d'impact) et transitoire qui devrait être plus importante mais qui reste inaccessible. Par contre, la présence d'He peut stabiliser les Vs dans le a-Si (en formant du HeV₂, qui est stable dans c-Si, avec une énergie de formation à 1,84 eV [15]) et réduire par conséquent la concentration des défauts complexes de type V₂I₂. L'échauffement de l'échantillon peut favoriser la diffusion et l'annihilation en surface des Is limitant l'accumulation d'agrégats d'Is responsable de la formation de la couche amorphe [3] [6]. L'énergie de formation du couple I₂V₂ est de 9,15 eV [3]. Cette énergie est très supérieure à l'énergie de formation HeV₂. La présence d'He ne permet qu'une amorphisation très partielle de la zone située entre la Rp(He) et l'a-Si, ce qui est confirmé par le diffractogramme n°2 de la figure 4.4. La zone autour de la Rp(He) d'une largeur de (150 ± 30) nm reste cristalline, bien que très perturbée, comme le montre le diffractogramme n°1 de la figure 4.4. I₁ présente de grosses cristallites de Si (c-Si a un contraste noir alors qu'a-Si est gris clair) alors qu'I₂ est plus nette, comme nous l'avons observé dans l'échantillon S₁H₀.

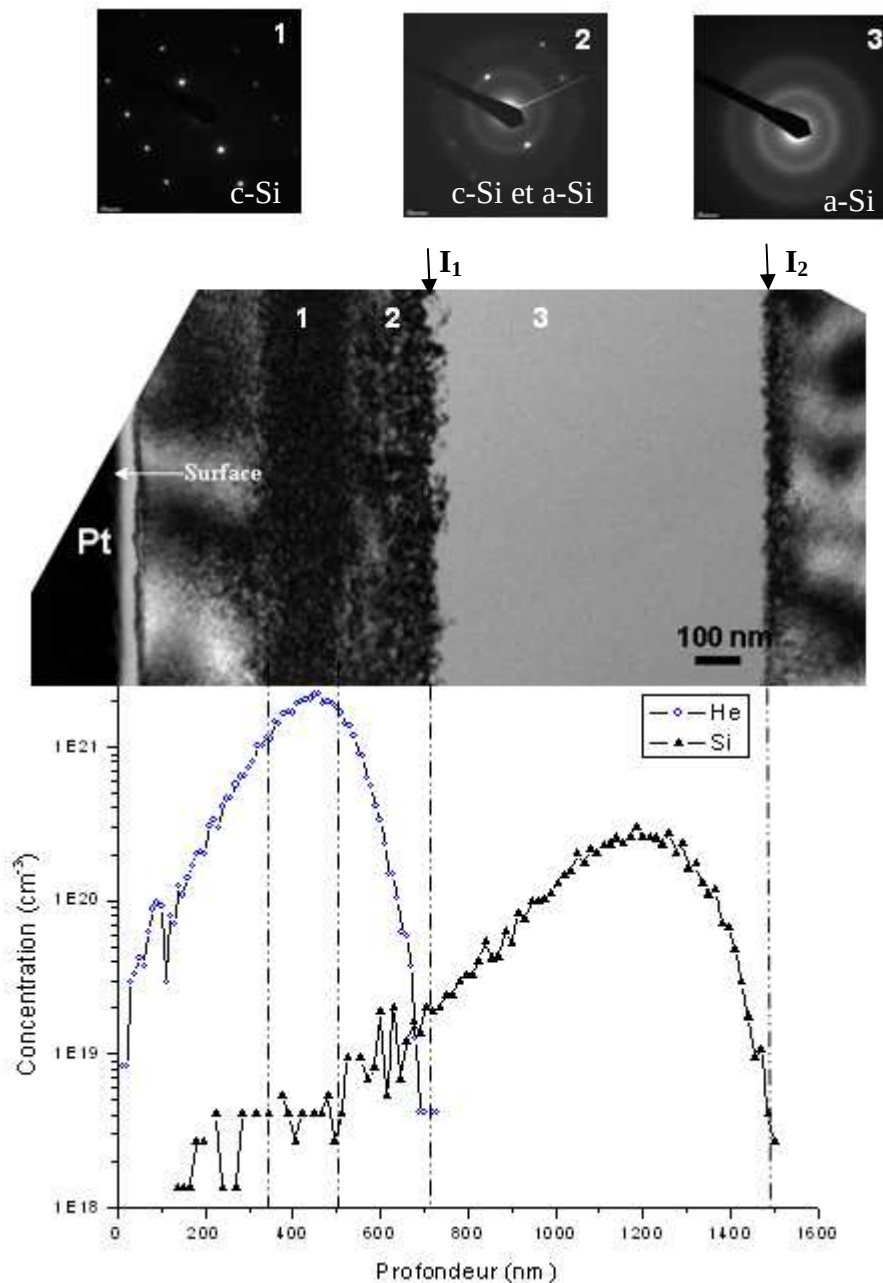


Figure 4.4 Corrélation spatiale entre les observations en MET d'un échantillon S_1H_5 (implanté Si à 1MeV avec une dose de 10^{16}cm^{-2} et He à 50 keV avec une dose de $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) et les profils de distribution des ions He et Si obtenus par simulations TRIM.

Recuit à 900°C pendant 20s

La figure 4.5 montre une couche de cavités formée dans la région qui était très perturbée avant recuit et située entre $(330 \pm 30) \text{ nm}$ et $(450 \pm 20) \text{ nm}$ de profondeur. La couche amorphe est totalement recristallisée même si elle contient des contrastes noirs révélant la présence de nombreux défauts riches en Is comme des fautes d'empilements, macles et boucles de Frank. Une zone p-Si avec des relations de macles entre les cristaux de Si est située entre $(730 \pm 50) \text{ nm}$ et (1340 ± 60) de profondeur. Dans le diffractogramme, les points lumineux supplémentaires par rapport à ceux présents dans une diffraction prise dans du Si monocristallin observé suivant $\langle 110 \rangle$ sont introduits par la formation de macles (figure 4.6), qui consomment des Is au cours de la recristallisation. Des défauts EOR sont présents en I'_2

comme dans l'échantillon S_1H_0B . Les cavités situées à la $Rp(He)$, ont un diamètre moyen de (9 ± 2) nm qui est réduit de moitié par rapport à des cavités introduites par mono-implantation d'He avec les mêmes paramètres d'implantation [16, 17]. Une autre région de cavités de taille deux fois plus importante (diamètre moyen de (16 ± 4) nm) est également observée entre (730 ± 50) nm et (1180 ± 40) nm de profondeur. Ces cavités se trouvent à la fois dans les macles elles-mêmes ou dans les joints de macles. Les distributions de ces cavités et des macles sont similaires à celles reportées par Gandy [9] qui a fait un recuit sur un échantillon contenant une couche d'a-Si enterrée et des cavités introduites par implantation d'He dans cette même couche.

Les images obtenues par observation en MET de cet échantillon sont différentes de celles correspondant à S_1H_0B mono-implanté Si. S_1H_5B ne présente ni une interface de rencontre I' ni des défauts étendus au milieu de la couche recristallisée. Par contre, il possède des cavités à la $Rp(Si)$. Leur taille est deux fois plus grande que les cavités ou bulles situées à la $Rp(He)$, alors que la concentration d'He n'est que de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en I_1 (à 710 nm de profondeur, voir figure 4.4). Puisque la présence d'He semble indispensable pour créer des volumes ouverts dans du a-Si à la $Rp(Si)$, il faudrait que l'He puisse diffuser au moins 500 nm au cours du recuit, dont 260 nm dans du c-Si, pour aller de la $Rp(He)$ vers la $Rp(Si)$, située entre (730 ± 50) nm et (1180 ± 40) nm de profondeur. La force motrice de cette diffusion pourrait être le gradient d'He et la forte concentration de lacunes à la $Rp(Si)$ que les He peuvent stabiliser. Bibliographiquement, la longueur de diffusion de l'He dans c-Si n'est que de 235 nm à 900°C pendant 20s [18, 19], ce qui est à peu près du même ordre de grandeur. Le coefficient de diffusion de l'He dans a-Si doit être beaucoup plus important que celui de l'He dans c-Si pour diffuser dans toute la zone d'a-Si et y stabiliser les Vs. Malheureusement, les études réalisées par NRA ne montrent aucune diffusion significative de l'hélium dans ce sens. Par contre, le seuil de dose d'He nécessaire pour former des cavités dans a-Si pourrait être plus faible que les $(3,5 \pm 0,5) \times 10^{20} \text{ He/cm}^3$ nécessaires dans le Si cristallin. Par ailleurs, les Vs et les Is préfèrent rester dans du a-Si car ils ont une plus faible énergie d'activation (2,0 eV et 1,0 eV respectivement) que dans du c-Si (3,8 eV et 2,2 eV respectivement) [8]. Lors de la recristallisation, une partie des Vs et des Is diffuse vers la surface alors que l'autre bouge avec le mouvement des interfaces c/a en restant du côté amorphe. Les macles se développent avec la recristallisation en consommant des Is. Ainsi, les Is qui restent dans la couche amorphe, servent à la formation de macles (figure 4.5) et ont un faible effet d'annihilation de Vs. Celles-ci, stabilisées par une faible quantité d'He s'agglomèrent et forment des cavités. Malheureusement, toutes ces hypothèses restent encore très difficiles à confirmer.

Recuit à 1000°C pendant 20s

La figure 4.7 montre qu'après un tel recuit, une ligne de cavités est présente à (370 ± 30) nm de profondeur avec une largeur de (120 ± 30) nm. Bordée en I'_1 et I'_2 par des défauts EOR, une zone p-Si, comme le révèle le cliché de diffraction, est située entre (740 ± 50) nm et (1260 ± 60) de profondeur. De grosses cavités, d'un diamètre moyen de (110 ± 20) nm, de faible densité se sont formées dans cette zone p-Si. La croissance thermique des cavités [20] [21], se produit pour les deux zones de cavités situées dans le cristallin et l'amorphe. Elle aboutit à l'augmentation du diamètre des cavités alors que leur concentration diminue. Les positions de la couche de cavités et de la couche poly-cristalline sont identiques à celles

relevées après un recuit à 900°C. L'état de recristallisation de S_1H_5C semble cependant meilleur que celui de S_1H_5B au regard des clichés de diffraction. En effet, S_1H_5C semble contenir moins de macles ou des macles plus petites ne diffractant pas assez pour donner une tache visible sur la caméra CCD. Les cavités à la $Rp(Si)$ ne semblent pas jouer un rôle déterminant dans le mécanisme de recristallisation. Cependant, la présence de Vs stabilisée par l'He limite l'annihilation des Is favorisant la formation de macles et ralentissant le processus de recristallisation.

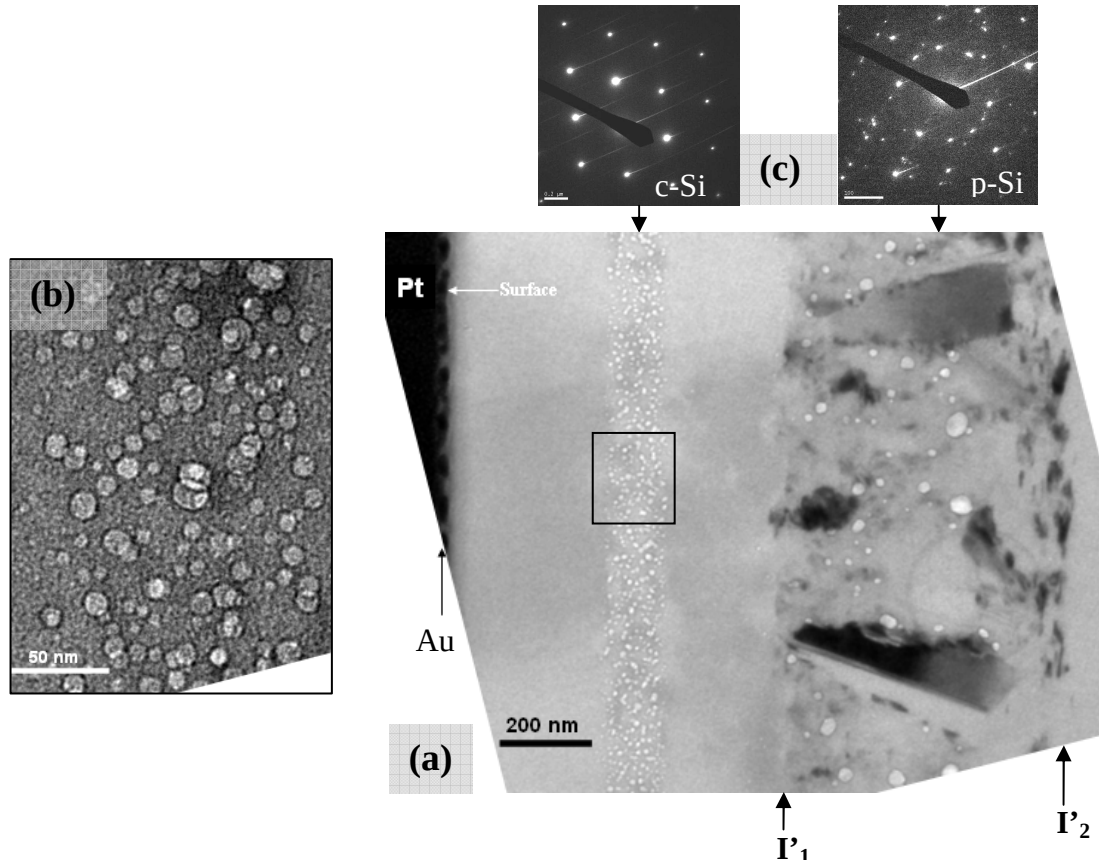


Figure 4.5 Clichés MET d'un échantillon S_1H_5B (implanté Si à 1MeV avec une dose de $10^{16}cm^{-2}$ et He à 50 keV avec une dose de $5 \times 10^{16}cm^{-2}$ puis recuit à 900°C pendant 20s). a) Champ clair sous focalisé, avec le faisceau d'électrons parallèle à $\langle 110 \rangle$; (b) grossissement de la zone située dans le rectangle de l'image (a) ; (c) clichés de diffraction des zones de l'image (a) pointées par des flèches noires.

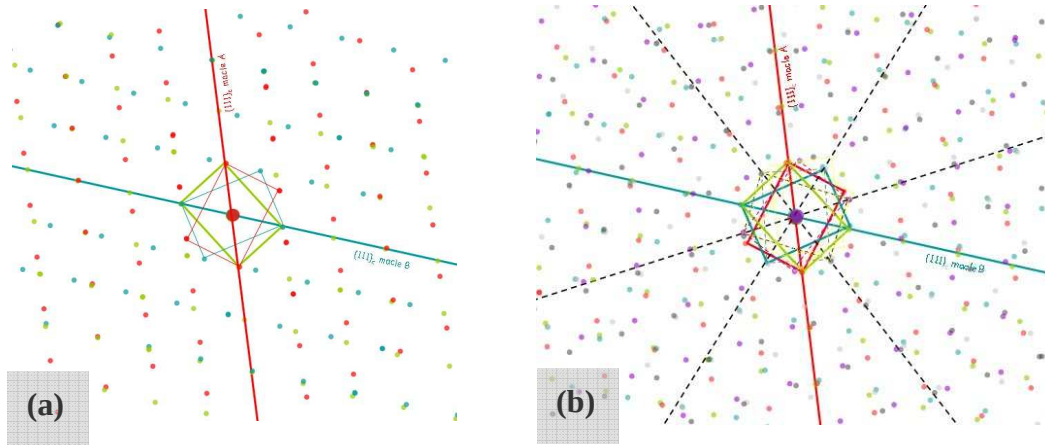


Figure 4.6 Représentation d'un cliché de diffraction de Si suivant une direction d'observation $\langle 110 \rangle$. Les taches de diffraction des plans de macle $\{111\}$ les plus proches du faisceau transmis (gros point central) sont reliées entre elles et forment un rectangle ; deux traits, un rouge et un bleu montrent les plans $\{111\}$ communs entre la matrice et deux macles appelées A ou B. Les taches de diffraction issues de la matrice Si sont en vert, celles issues des macles A et B sont respectivement en rouge et bleu. a) maillage A et B uniquement ; b) maillages A et B ainsi que des maillages « secondaires » dont les plans $\{111\}$ commun avec les macles A et B sont en pointillés.

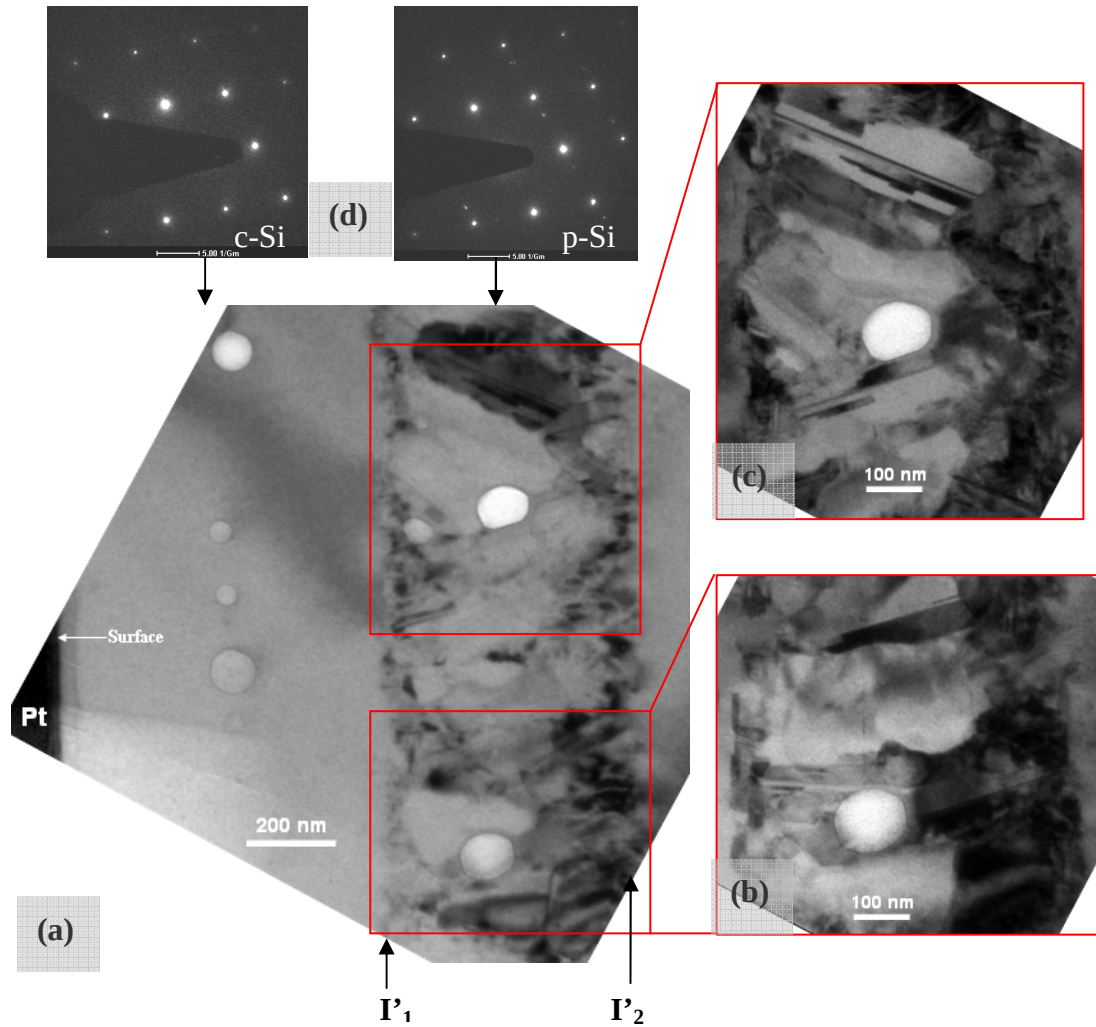


Figure 4.7 Observations par MET d'un échantillon $S_1H_5 C$ (implanté Si à 1MeV avec une dose de 10^{16}cm^{-2} et He à 50 keV avec une dose de $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ puis recuit à 1000°C pendant 20s) ; a) champ clair selon $\langle 110 \rangle$ en sous focalisation ; b) et c) grossissements des zones rectangulaires situées en a), avec $g = 222$.

Tableau IV.4 Positions par rapport à la surface, de la couche perturbée par l'implantation He, de la couche de cavités, d' I_1 , d' I'_1 , d' I_2 et d' I'_2 des échantillons S_1H_5 , S_1H_5B et S_1H_5C

position recuit	I_1	I'_1	Cavités	I_2	I'_2	largeur p-Si	largeur a-Si
aucun	710 ± 40	-	-	1490 ± 20	-	-	780 ± 60
900°C , 20s	-	730 ± 50	$\begin{cases} 330 \pm 30 \\ 450 \pm 20 \end{cases}$	-	1340 ± 60	610 ± 110	-
1000°C , 20s	-	740 ± 50	370 ± 30	-	1260 ± 60	520 ± 110	-

2.1.1.1 Profils d'He obtenus par réaction nucléaire (NRA)

Des analyses par réaction nucléaire (NRA) ont été utilisées pour déterminer des profils d'He dans le Si. Leurs buts principaux étant la vérification (ou non) de la diffusion de l'He vers la partie amorphe et son éventuelle exo-diffusion, pour nous permettre de mieux comprendre l'effet de l'He sur la formation des cavités dans la couche de a-Si. L'implantation d'He⁴ est utilisée dans tous les travaux cette thèse, mais il est nécessaire, dans le protocole de cette technique NRA, d'utiliser de l'He³. L'implantation He³ à 60 keV, $4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ induit une distribution d'He dans le Si équivalente à celle créée par une implantation He⁴ à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (utilisée pour réaliser les échantillons du type SiH₅), comme le montre la simulation TRIM de la figure 4.8.

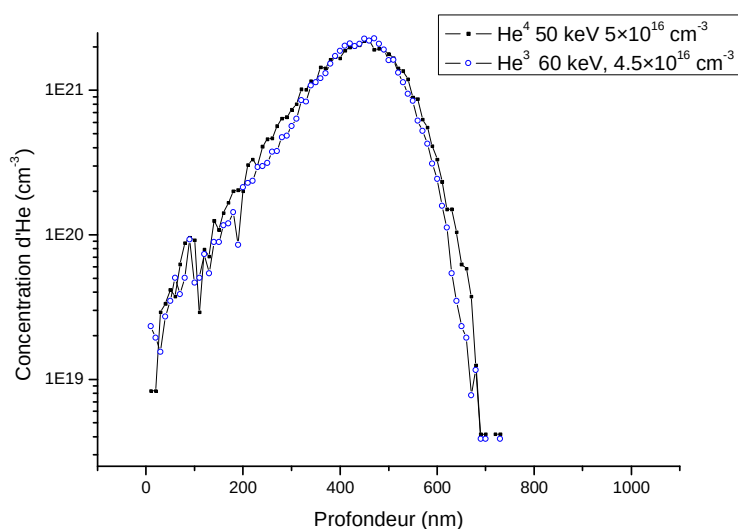


Figure 4.8 Distributions des ions He dans du Si, obtenues par simulations TRIM, après implantation

He³ à 60 keV avec une dose de $4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ou He⁴ à 50 keV avec une dose de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Un échantillon implanté Si à 1 MeV et 10^{16} cm^{-2} , ayant subi une implantation He³ à 60 keV et $4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, avant et après recuit à 900°C et 1000°C pendant 20s a été analysé par NRA : ces expériences sont donc similaires à celles réalisées sur des échantillons SiH₅B et SiH₅C et les spectres sont donnés dans la figure 4.9. Le profil NRA montre que l'He diffuse peu pendant le recuit, et a plutôt tendance à se piéger à la Rp(He). Les doses d'He, mesurées par intégration de leurs profils, avant et après recuit sont respectivement $(4,7 \pm 0,3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et $(4,5 \pm 0,3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'exo-diffusion d'He. Dans la zone entre 700 nm et 1100 nm de profondeur, qui correspond à la couche poly-cristalline contenant des cavités (figures 4.5 et 4.7), la dose totale est $2,9 \times 10^{15} \text{ He/cm}^2$, et sa concentration locale varie de $2,5 \times 10^{20} \text{ He/cm}^3$ à $2,5 \times 10^{19} \text{ He/cm}^3$. Ce résultat montre que si l'hélium était responsable de la formation de ces cavités, alors la concentration seuil d'He nécessaire pour former des cavités dans du a-Si serait d'un ordre de grandeur inférieure à celle qui doit être localement atteinte dans du c-Si ($(3,5 \pm 0,5) \times 10^{20} \text{ He/cm}^3$ [22]). L'étude bibliographique menée pour déterminer les solubilités de l'He dans du a-Si n'a

malheureusement apporté aucune donnée. Ces analyses NRA ont été réalisées au laboratoire CEMHTI, grâce à un dispositif ayant un seuil de détection d'He de 5×10^{18} He/cm³. Il est donc possible qu'une concentration d'He inférieure à ce seuil de détection ait diffusé plus en profondeur, au-delà de 1,1 μ m.

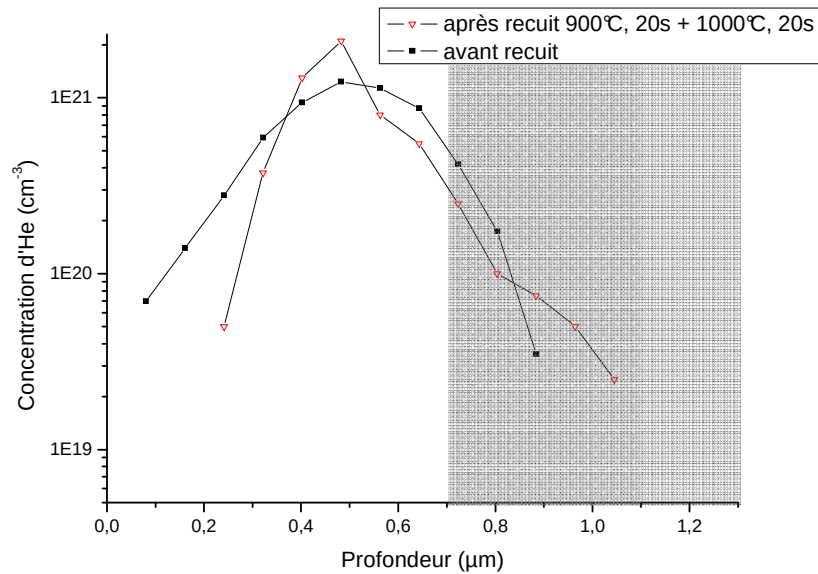


Figure 4.9 Profils de distribution d'He obtenu par analyse NRA sur des échantillons implantés Si à 1 MeV, 10^{16} cm⁻², ayant subi une implantation He³ à 60 keV et $4,5 \times 10^{16}$ cm⁻², avant et après recuit à 900°C et 1000°C pendant 20s (équivalent à des échantillons S₁H₅B et S₁H₅C). La partie grisée correspond à la formation d'une zone enterrée poly-cristalline après recuit : elle contient une partie à pois symbolisant la zone où des cavités ont été observées par MET.

2.1.1.2 Profils de défauts lacunaires obtenus par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS)

Mono-implantation Si

C. L. Liu a fait une analyse PAS sur un échantillon implanté Si à 2 MeV avec une dose identique à la nôtre, soit 10^{16} cm⁻² [23]. Les distributions des ions Si et des lacunes simulées par TRIM sont montrés dans la figure 4.10. La Rp(Si) est $(1,9 \pm 0,1)$ μ m, et une sursaturation de lacunes se trouve entre la surface et 1,8 μ m de profondeur.

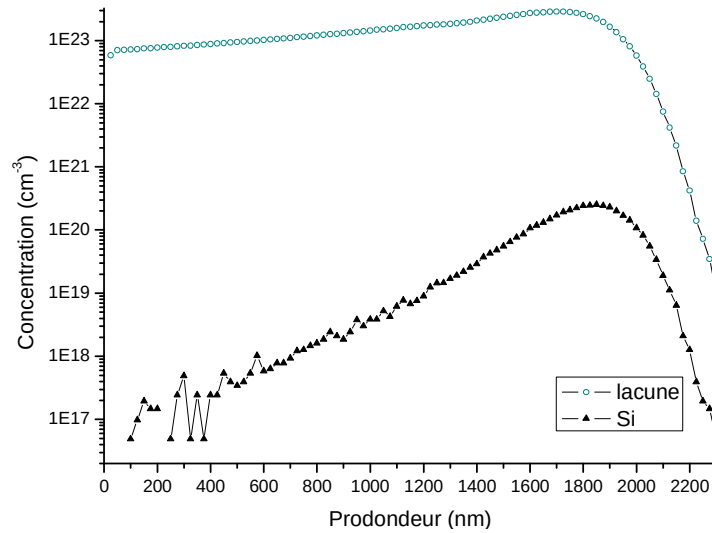


Figure 4.10 Distribution des ions Si et des lacunes obtenues par simulations TRIM sur un échantillon implanté Si à 2 MeV avec une dose de 10^{16}cm^{-2} .

Le profil $S(E)$ montre une haute augmentation de valeur de S sur l'échantillon après l'implantation Si par rapport à la référence (figure 4.11). La valeur de S est constante, entre $0,3\text{ }\mu\text{m}$ et $2,2\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur, correspondant à une sursaturation en Vs introduit par l'implantation Si et en accord avec la simulation TRIM.

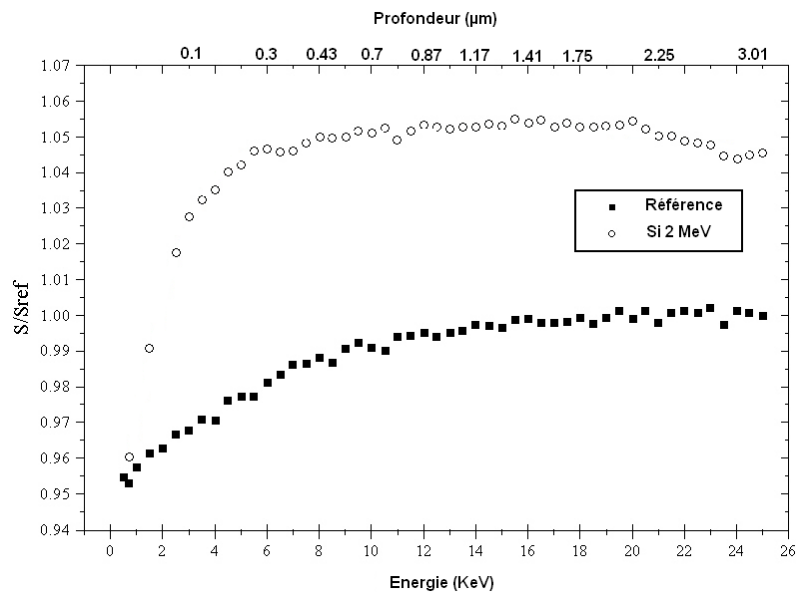


Figure 4.11 Profil $S(E)$ obtenu par analyse PAS sur un substrat de Si brut (référence) et un échantillon implanté Si à 2 MeV, 10^{16}cm^{-2} [23].

Co-implantation (Si+He)

Une analyse PAS est effectuée pour vérifier la formation de cavités dans la couche a-Si. Après les différentes implantations, le profil $S(E)$ avant recuit a des valeurs de S beaucoup plus importantes que la référence comme dans le cas d'une implantation Si seule (figure 4.11).

Elles correspondent à une sursaturation de Vs en surface, jusqu'à 2 μm de profondeur. Le profil S(E) après recuit à 1000°C pendant 20s, révèle deux pics correspondant à l'existence de défauts complexes de type lacunaire situés à environ 400 nm et 700 nm de profondeur correspondant aux positions de la ligne de cavités (Rp(He)) et à la couche recristallisée (Rp(Si)) respectivement. Le reste de ce profil a des valeurs inférieures à celles mesurées avant recuit, ce qui montre qu'il a donc eu annihilation de Vs.

Le profil S(W) est utilisé pour identifier le type de défauts lacunaires. Avant recuit (figure 4.12b), il montre que la sursaturation de Vs est de type bilacunaire (V_2) dans l'échantillon. Les bi-lacunes ne sont pas des défauts uniquement stables dans le c-Si, mais aussi dans l'a-Si. Après un recuit à 1000°C pendant 20s, S(W) montre qu'on détecte des lacunes vers la surface et des cavités plus en profondeur.

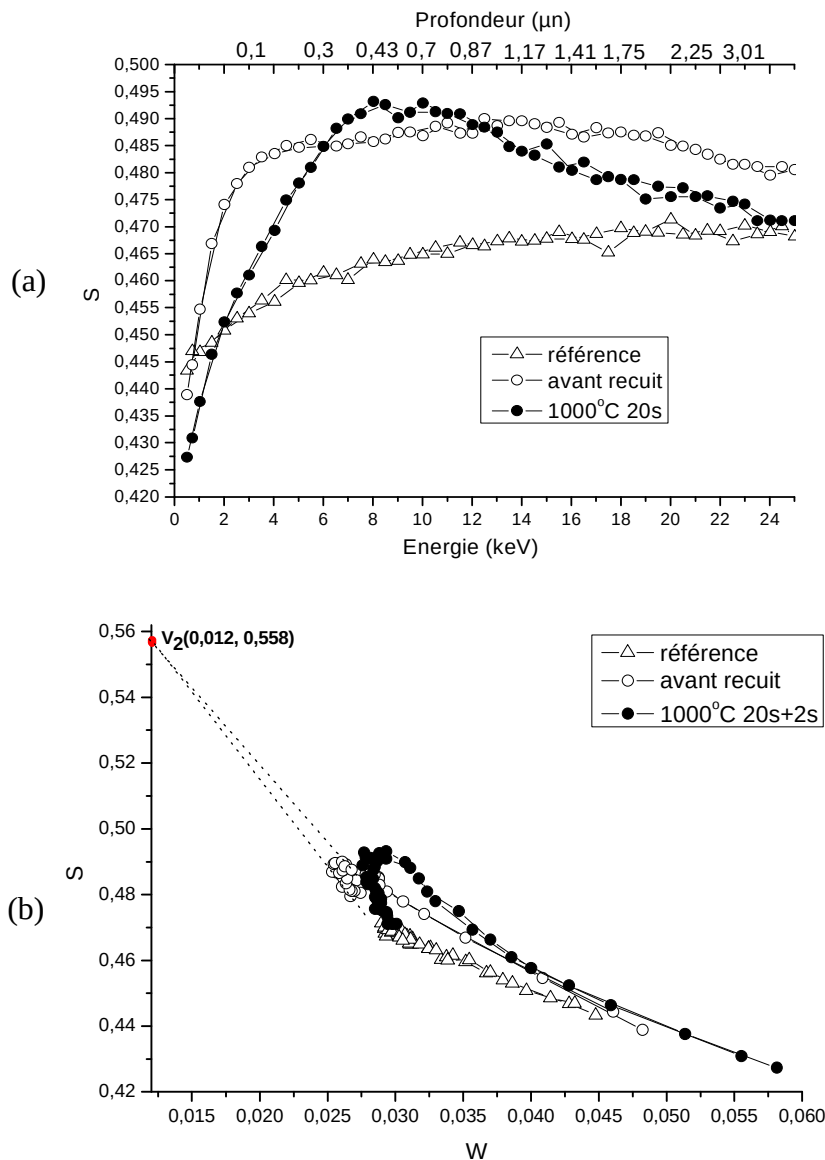


Figure 4.12 Mesures PAS sur un substrat de Si brut, sur SiH_5 et SiH_5C (implanté Si à 1MeV, 10^{16}cm^{-2} , puis He à 50 keV, $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$, avant et après recuit à 1000°C, 20s) (a) profils S(E) ; (b) courbe S(W). Les points expérimentaux orientent vers des V_2 (point rouge) ou vers des cavités ($w < 0.010$; $S > 0.578$) respectivement [24].

Résumé:

La présence d'He dans un échantillon permet de stabiliser les Vs formées par implantation Si. Cela réduit la formation de défauts complexes I_2V_2 nécessaires à la transformation de phase c/a Si. Lors d'un recuit, l'excès d'Is présents dans a-Si induit des contraintes telles qu'il y a formation de nombreuses macles. Ce procédé de recristallisation par maclage consomme une grande partie d'Is qui ne peut plus annihiler l'excès de Vs. Ces Vs peuvent être utilisées dans la formation des cavités. Il est possible que l'He, même en très faible quantité, puisse aider à la formation des cavités dans la zone d'implantation du Si. Malheureusement cette hypothèse reste assez peu probable au vue de la stabilité de l'He obtenue par NRA. Les cavités à la Rp(Si) ont une taille deux fois plus grande que celles situées à la Rp(He) : au rôle de préservation des Vs par la formation de macle s'ajoute le fait que l'énergie d'activation des Vs dans a-Si est plus petite que celle dans c-Si [8].

2.1.2 Co-implantation: 1MeV Si + 10keV He

Cette expérience a été réalisée pour tester le rôle de l'He sur la formation de cavités à la Rp(Si) dans la couche a-Si, vérifier si l'He diffuse vers I_1 (pour essayer d'évaluer son coefficient de diffusion aux températures étudiées) et enfin constater l'effet de l'éventuelle présence de cavités sur le mécanisme de recristallisation du Si. L'énergie d'implantation d'He est réduite à 10keV correspondant à une Rp(He) de 108 nm, pour éloigner l'He de la couche amorphe. La figure 4.13 montre que la distance entre les pics TRIM de concentration de Si et d'He est supérieure à 1,2 μm . Ces deux implantations sont réalisées sur un substrat Cz Si (100).

Echantillon non recuit:

La figure 4.13 montre une couche amorphe située entre (920 ± 40) nm et (1510 ± 30) nm de profondeur, sa largeur de (610 ± 40) nm est réduite de 25% par rapport à celle obtenue dans l'échantillon S_1H_5 (figure 4.4), et de 56% par rapport à S_1H_0 . I_1 est localisée là où la concentration de Si est évaluée à $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ par TRIM alors qu'elle n'est que de 10^{18} cm^{-3} dans l'échantillon S_1H_5 . Cela indique que la réduction de la largeur de la couche amorphe n'est pas liée à l'énergie d'implantation d'He. La réduction plus importante de la largeur de la couche amorphe entre S_1H_5 et S_1H_1 n'est due qu'au fait que la recristallisation est plus rapide dans un substrat orienté (100) qu'elle ne l'est dans un (111) [25]. Les différentes cinétiques de recristallisation dans ces deux types d'échantillons sont montrées sur la figure 1.10. (cf. partie 3.23 du chapitre 1).

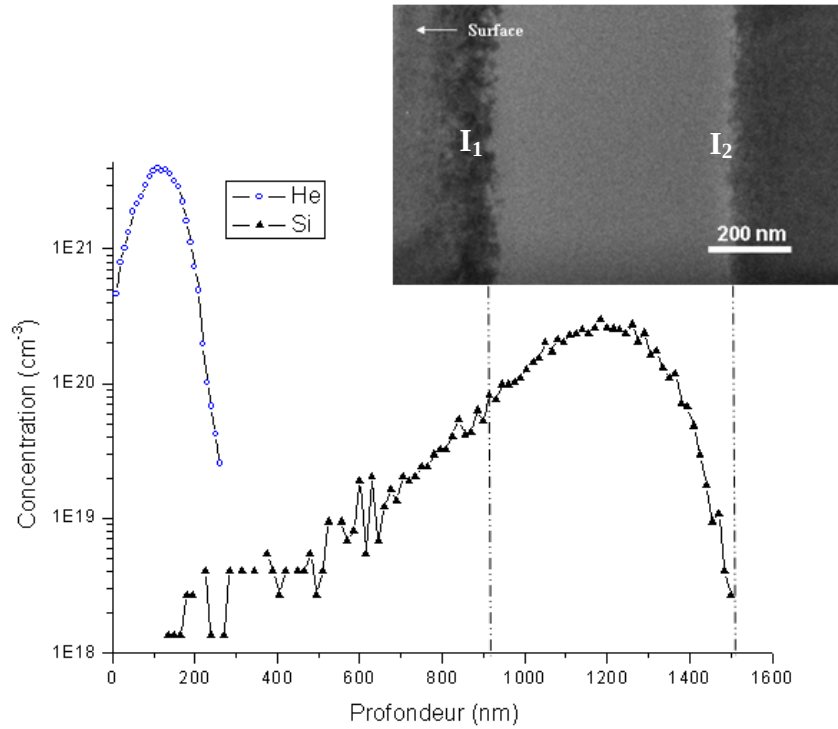


Figure 4.13 Corrélation spatiale entre les observations en MET d'un échantillon S_1H_1 (implanté Si à 1MeV avec une dose de 10^{16}cm^{-2} et He à 10 keV avec une dose de $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) et les profils de distribution des ions He et Si obtenus par simulations TRIM.

Ce qui est important à noter ici c'est que, de façon similaire au cas précédent, l'implantation d'He induit une recristallisation partielle de la couche amorphe générée par l'implantation Si.

Recuit à 900°C pendant 20s :

La figure 4.14 montre que l'échantillon est entièrement recristallisé. Une seule zone de cavités est observée par MET à (120 ± 40) nm de profondeur, en accord avec les simulations TRIM. Leur diamètre moyen est (21 ± 8) nm. Dans sa thèse, R. Delamare [17], donne le diamètre moyen des cavités $(16,1 \pm 4,8)$ nm qu'il génère par implantation He seule à 10 keV, $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ suivie d'un recuit à 900°C pendant une heure. Cela montre que les Is introduits par implantation Si ont une très faible influence sur la formation des cavités à la $R_p(\text{He})$.

Des boucles de dislocations se sont formées en fin de parcours des ions Si de la couche amorphe entre $(1,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$ et $(1,5 \pm 0,2) \mu\text{m}$ de profondeur. En raison de la faible énergie d'implantation d'He, la couche de V_{He} introduites est située près de la surface qui a un effet de piégeage important sur les V_{He} lors du recuit.

La distribution spatiale des cavités "en ligne" a souvent été observée dans le cas d'une implantation He seule effectuée dans des conditions identiques aux nôtres [17].

Contrairement à ce qui a été observé dans les échantillons S_1H_5 , ni macles ni cavités ne se sont formées à la $R_p(\text{Si})$. Avant recuit, la distance entre a-Si et $R_p(\text{He})$ était d'environ 800 nm. Elle est très supérieure à la longueur de diffusion de l'He qui est de 235 nm dans c-Si [18, 19]. L'He ne peut atteindre I_1 , même en utilisant le budget thermique de l'étape d'implantation, et

donc il ne peut jouer son rôle de stabilisateur de Vs. Celles-ci se recombinent donc fortement avec les Is : ce qui réduit les contraintes locales et donc la formation de macles.

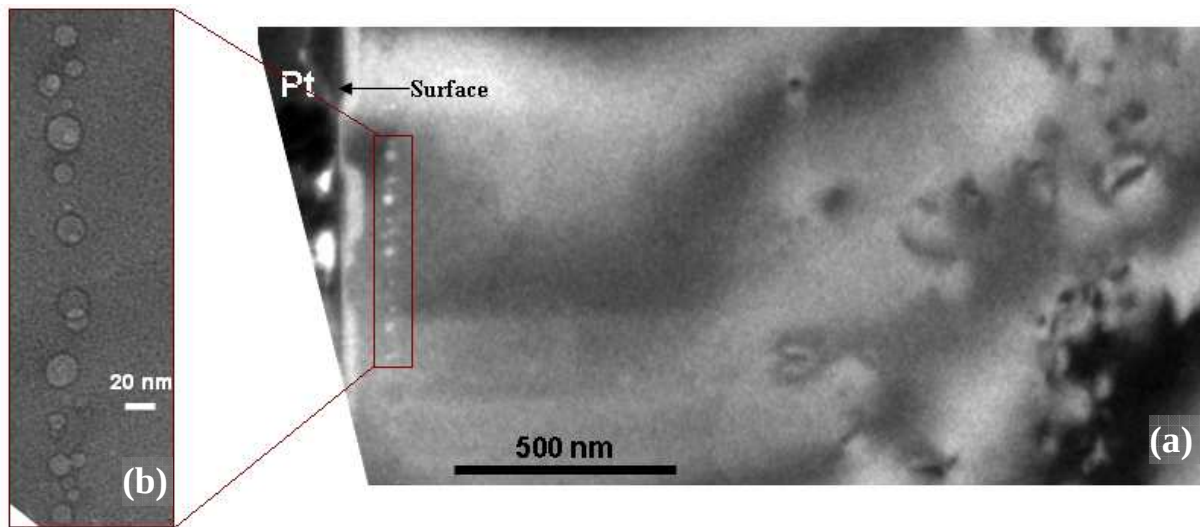


Figure 4.14 Observations en MET d'un échantillon $\text{Si}_1\text{H}_7\text{B}$ (implanté Si à 1MeV avec une dose de 10^{16}cm^{-2} et He à 10 keV avec une dose de $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ puis recuit à 900°C pendant une heure) ; a) Fond clair selon $\langle 110 \rangle$ sous focalisé ; b) grossissement de la zone de cavités à la $\text{Rp}(\text{He})$ correspondant au rectangle en a).

Recuit à 1000°C pendant 20s :

Les observations en MET (figure 4.15) ne montrent aucune différence avec un recuit à 900°C . Les cavités à la $\text{Rp}(\text{He})$ ont un diamètre moyen de (19 ± 6) nm avec une densité plus faible que celle de l'échantillon recuit à 900°C . Mais, contrairement à notre attente, aucune cavité n'est observée à la $\text{Rp}(\text{Si})$ alors que la longueur de diffusion de l'He dans c-Si est supérieure à 800 nm puisqu'elle s'élève à 1017 nm [18, 19]. Il y a donc une importante compétition entre une exo diffusion de l'He vers surface et sa diffusion volumique, au profit de l'exo diffusion.

Mais quoiqu'il en soit, il est impossible d'après nos travaux de donner un scénario très clair expliquant la formation de ces cavités localisées à $\text{Rp}(\text{Si})$. Une étude systématique est nécessaire pour statuer sur leur mécanisme de formation. Nous n'avons malheureusement pu effectuer une telle étude. Celle-ci n'étant l'objectif principal de ce travail.

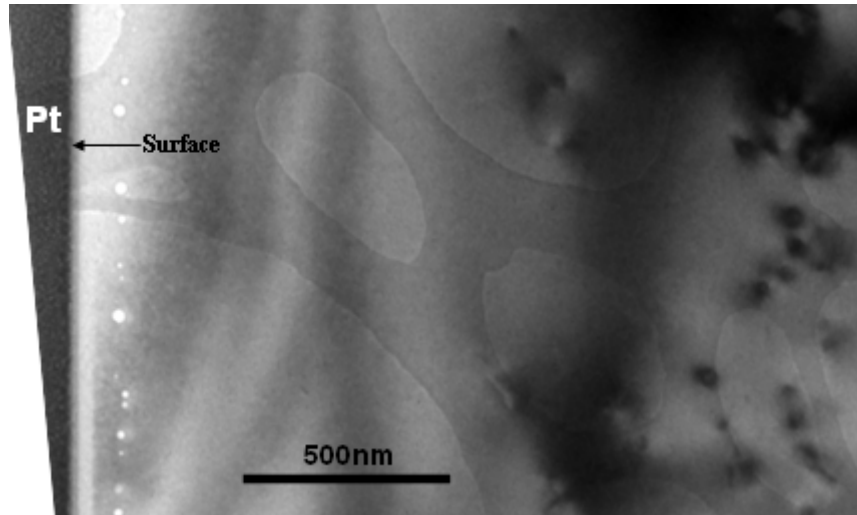


Figure 4.15 Image MET en champ clair sous-focalisé sur un échantillon S_1H_1C (implanté Si à 1MeV avec une dose de 10^{16}cm^{-2} et He à 10 keV avec une dose de $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ puis recuit à 1000°C pendant une heure) ; la lame FIB est déposée sur une grille de carbone trouée.

Tableau IV.5 Distances en nm par rapport à la surface, de la couche a-Si avant recuit, et de la ligne de cavités (ainsi que leur diamètre moyen en nm (ϕ_M)) de la zone contenant des défauts EOR après recuit, correspondant aux échantillons S_1H_1 , S_1H_1B et S_1H_1C .

position (nm) recuit	I_1	Ligne des cavités	ϕ_M	I_2	EOR	Largeur a-Si
aucun	920 ± 40	-	-	1510 ± 30	-	590 ± 70
900°C, 20s	-	120 ± 40	21 ± 8	-	$(1100 \pm 100) \text{ à } (1500 \pm 200)$	-
1000°C, 20s	-	120 ± 40	19 ± 6	-	$(1200 \pm 100) \text{ à } (1500 \pm 200)$	-

Résumé:

Comme prévu, les cavités introduites par implantation He sont observées à la $R_p(\text{He})$. Lorsque la $R_p(\text{He})$ est éloignée de la $R_p(\text{Si})$ d'une distance supérieure à la longueur de diffusion de l'He dans c-Si ni des cavités ni des macles ne se forment à la $R_p(\text{Si})$ lors d'un recuit RTA. Dans le cas contraire, l'exodiffusion de l'He en surface est trop importante pour qu'une quantité d'He, même très faible puisse atteindre I_1 . En effet, la position de la $R_p(\text{He})$ est quatre fois plus proche de la surface dans la série S_1H_1 que dans la série S_1H_5 . L'absence d'He dans la zone a-Si induit une recristallisation totale quasi parfaite.

2.2 Co-implantation: 0,3 MeV Si + 10 keV He

Cette implantation Si à basse énergie est effectuée pour avoir une couche amorphe surfacique dans un substrat de Si Cz (100). L'implantation He est ensuite réalisée à 10keV

pour obtenir une faible distance d entre la Rp (He) et la Rp (Si) afin de vérifier la nécessité de l'He sur la formation des cavités dans a-Si et/ou tester l'influence de la surface. En effet, il s'agit de prouver que même si d est inférieure à la longueur de diffusion de l'He pour une température donnée, celui-ci désorbe complètement à travers la surface et ne peut jouer son rôle de stabilisateur de Vs si cette surface est trop proche de la Rp(He). Dans cette série d'expériences, nous devrions obtenir des bulles d'He sans recuit, immédiatement après implantation d'He, comme l'a montré Gandy (sur une couche d'a-Si enterrée) si l'effet d'exodiffusion de l'He dans l'a-Si vers la surface était négligeable, ainsi qu'une réduction de la largeur de la région a-Si.

Aucun recuit :

Les distributions des ions et des Vs par les implantations de Si et d'He, simulées par TRIM, sont présentées dans la figure 4.16. La distance entre les pics de Rp(Si) (408 nm en profondeur) et de Rp(He) (108 nm en profondeur) est d'environ 300 nm. Une couche sursaturée en V_{Si} s'étend de la surface à (550 ± 20) nm de profondeur. Cette figure montre aussi une couche amorphe formée après les implantations Si et He. Elle est située entre la surface et (610 ± 10) nm, ce qui est en accord avec la distribution de Vs obtenue par TRIM.

Cependant, l'implantation d'He n'induit pas les deux effets attendus : i) une réduction de la largeur de la zone amorphe comme dans l'échantillon S_1H_1 et ii) la formation de bulles d'He dans a-Si. Ceci suggère qu'une grande partie de l'He exodiffuse de l'a-Si pendant l'implantation de l'He elle-même, ce qui n'était pas possible dans l'expérience de Gandy, et/ou que la qualité du a-Si (liée au nombre moyen de liaisons par atome Si) est très différente de celle du a-Si obtenu par Gandy par implantation au lithium. La quantité d'énergie déposée en surface, calculée par simulation TRIM, par unité de volume de matériau (cm^{-3}), par une implantation Si à 0,3 MeV est de 2×10^{22} keV (elle est de 8×10^{21} keV pour 1 MeV). Cette valeur est 40 fois plus grande que le seuil de densité d'énergie nécessaire pour amorphiser le Si, qui est 5×10^{20} keV/ cm^{-3} [2]. La couche Si étant amorphe jusqu'en surface, l'He peut totalement exodiffuser pendant l'implantation, comme il le fait dans le SiO_2 [26], empêchant la formation de bulles immédiatement après implantation du gaz rare. Bien sûr, il est possible, du fait de la faible quantité d'He restant dans a-Si, que des bulles d'He de taille nanométrique, difficiles à observer en MET, soient déjà présentes: nous allons le vérifier par les recuits habituels.

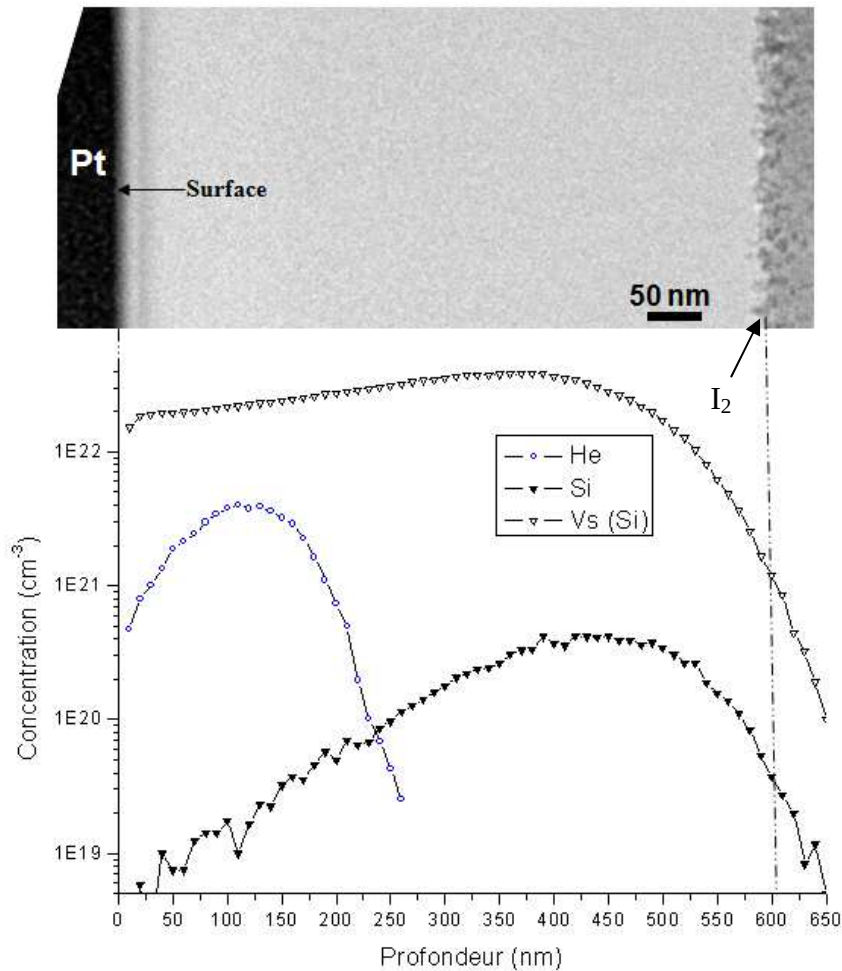


Figure 4.16 Corrélation spatiale entre les observations en MET d'un échantillon $S_{0.3}H_1$ (implanté Si à 0,3MeV avec une dose de 10^{16} cm^{-2} et He à 10 keV avec une dose de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et les profils de distribution des Vs, des ions He et Si obtenus par simulations TRIM.

Recuit à 900°C pendant 20s :

L'échantillon est monocristallin et pratiquement exempt de boucles de dislocation. Une couche de cavités s'est effectivement formée dans la zone où la concentration de lacunes créées, dues à l'implantation He, est maximale [17], c'est-à-dire à (90 ± 20) nm de profondeur avec une largeur de 50 nm (figure 4.17a). Elle est constituée de petites bulles réparties autour de plus grosses. Leur diamètre moyen est (20 ± 6) nm, en accord avec les résultats de R. Delamare dans du c-Si [17]. La faible quantité d'He restant dans le a-Si de $S_{0.3}H_1$ est suffisante pour former des cavités de taille équivalentes à celles obtenues dans du c-Si en utilisant des paramètres d'implantations identiques. La position des défauts EOR en fin de parcours des ions Si est à (590 ± 50) nm de profondeur.

Recuit à 1000°C pendant 20s :

La figure 4.17b montre un quasi guérison des défauts EOR et des cavités en surface. Ces dernières sont donc thermiquement stables.

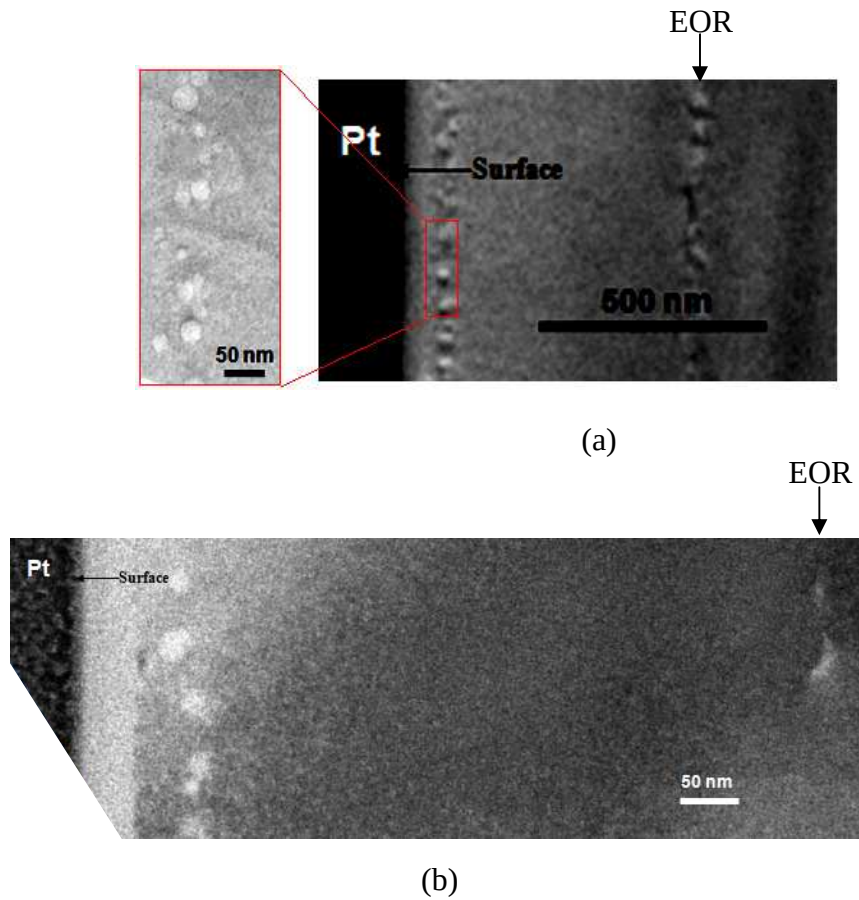


Figure 4.17 Image MET en champ clair sous focalisé sur des échantillons $S_{0,3}H_1$ (implanté Si à 0,3MeV avec une dose de 10^{16}cm^{-2} et He à 10 keV avec une dose de $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) ; (a) $S_{0,3}H_1B$ (recuit à 900°C pendant 20s). Un agrandissement de la zone de cavités dans le rectangle est donné à gauche; (b) $S_{0,3}H_1C$ (recuit à 1000°C pendant 20s).

Tableau IV.6 Distances par rapport à la surface en nm de la couche a-Si avant recuit de $S_{0,3}H_1$, des zones de cavités et des défauts EOR après recuit de $S_{0,3}H_1B$ et $S_{0,3}H_1C$.

recuit \ Position (nm)	cavités	I_2	défauts EOR
Avant recuit	-	610 ± 10	-
900°C, 20s	90 ± 20	-	590 ± 50
1000°C, 20s	90 ± 20	-	630 ± 30

Résumé :

Une couche amorphe surfacique ne peut pas être recristallisée pendant une implantation He à basse énergie à cause de la désorption de l'He pendant sa propre implantation. Des cavités visibles en MET au voisinage de la $R_p(\text{He})$ ne peuvent donc pas se former dans l'a-Si. L'échantillon recristallisé est monocristallin : en absence d'He qui a désorbé (car la $R_p(\text{He})$ est trop proche de la surface), aucune macule n'est observée par MET tout comme nous l'avons déjà remarqué dans SiH_4 . La surface et les cavités à la $R_p(\text{He})$ située dans la zone d'amorphe sont comme des puits pour les Is et les Vs. Les Is sont piégés par les cavités, la surface, ou des Vs « libres » car non stabilisés par l'He, et ne sont pas assez nombreux pour induire la formation de macles. Par conséquent il est logique qu'aucune cavité à la $R_p(\text{Si})$ n'ait été observée. Bien que l'effet d'exo-diffusion d'He soit complet au cours du recuit [27], il reste possible qu'une infime quantité d'He puisse atteindre la $R_p(\text{Si})$. Cependant les Vs ne sont pas assez nombreuses, à cause de l'effet d'annihilation de surface important, pour former des cavités à la $R_p(\text{Si})$ d'une taille supérieure à une limite correspondant à un rayon critique qui est d'environ 1 nm (estimé expérimentalement par V. Raineri) pour croître [28]. Sans surprise, les cavités et les défauts EOR ont des tailles plus grosses et des densités qui diminuent après un recuit à haute température.

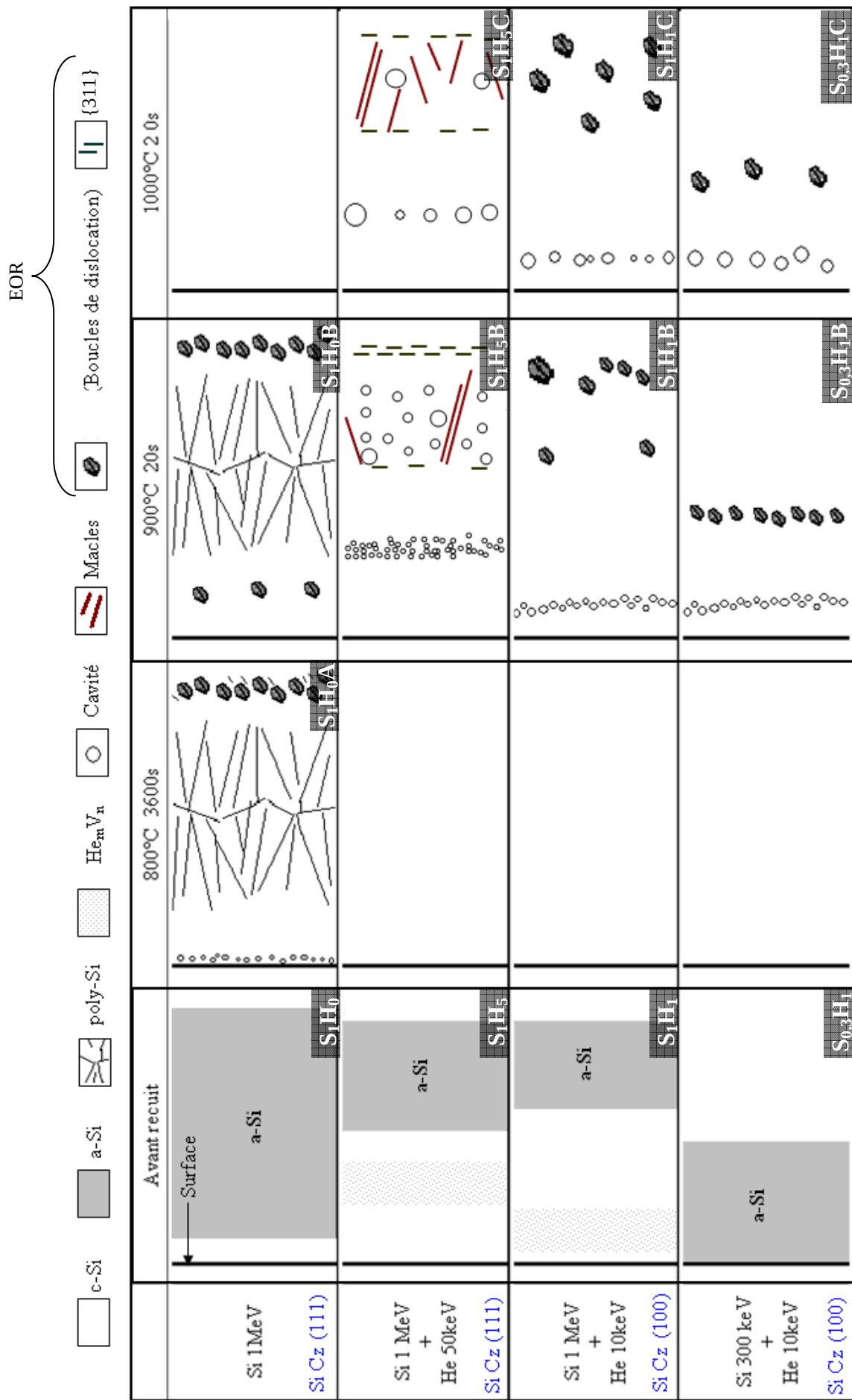


Figure5.18 Synthèse des défauts induits par simple ou double implantations par Si et He, avant et après recuit. Les schémas sont réalisés à partir d'observation en MET sur des lames minces préparées par FIB. Chaque nom d'échantillon est rappelé en bas à droite de chaque case.

3. Discussion

La présence des nano cavités trouvées au voisinage de la surface des échantillons S_1H_0A et S_1H_0B pourrait s'expliquer par le fait que l'implantation Si à 1MeV introduit une sursaturation de Vs de la surface jusqu'à 1,5 μm de profondeur. Nos résultats montrent qu'il y a toujours une haute concentration de Vs en surface même après des recombinaisons avec les Is et leur piégeage en surface après recuit à 800°C ou 900°C. Des résultats similaires sont reportés par A. Peeva qui observe des nano cavités en surface (< 100 nm de profondeur) sur un échantillon implanté Ge à 2 MeV et ayant subi un recuit à 900°C pendant 30s [29]. Cela confirme que les Vs sont recombinaisons avec les Is et que seule une faible quantité de Vs est piégée en surface. Cependant aucune nanocavité n'est observée en microscopie électronique à transmission dans les échantillons co-implantés Si et He.

Les implantations Si à 0,3 MeV ou 1 MeV à haute dose déposent une énergie en surface du Si de 16 à 40 fois plus importante que le seuil de densité d'énergie nécessaire pour obtenir une amorphisation. Pourtant, la couche amorphe ne débute pas en surface dans l'échantillon mono-implanté Si à 1MeV (S_1H_0), sans doute parce que les concentrations de défauts ponctuels sont faibles et sont encore réduites par effet de piège de la surface. Campisano et Lewis montrent que l'accumulation d'agrégats d'Is induit la croissance d'une couche amorphe par un mécanisme de nucléation homogène [3] [6]. Une implantation Si à 1 MeV induit très peu d'interstitiels dans les premières centaines de nm, ce qui ne permet pas de créer une importante concentration de V_2I_2 et donc pas de zone amorphe dès la surface [7]. Dans l'échantillon implanté avec 0,3 MeV Si, la couche amorphe est surfacique, car l'implantation de Si à 0,3 MeV, 10^{16} cm^{-2} introduit une grande quantité d'Is en surface, plus importants que dans S_1H_0 .

L'implantation d'He sur un échantillon préalablement implanté à 1MeV Si aboutit à une réduction très sensible de la couche amorphe, de 40% à 56% par rapport à la largeur initiale, qui se fait du côté de la surface. Le mécanisme réellement à l'origine de cette recristallisation partielle reste cependant très difficile à expliquer. Nous pouvons juste émettre quelques hypothèses. Le statut 'implantation à température ambiante' ne traduit pas la réalité des faits car l'implantation d'He s'accompagne d'une élévation locale de la température de l'échantillon car aucun système de refroidissement n'a été utilisé durant les implantations. Cette température peut atteindre des valeurs de 150°C, pendant les quelques heures que dure l'implantation, et pourrait être responsable de cette recristallisation partielle. Elle reste toutefois très inférieure à la température de recristallisation qui est normalement de 500°C [9], ce qui impliquerait un important abaissement de la température seuil de recristallisation sous implantation He. Cependant, l'échantillon préalablement implanté avec 300 keV Si ne présente aucune réduction de sa zone amorphe après implantation d'He. Une explication plausible serait le fait que dans ce dernier cas, la zone amorphe commence dès la surface. Par conséquent aucun 'germe' cristallin n'est disponible pour la recristallisation à partir du côté "surface" de la zone amorphe. L'implantation d'He ne serait donc efficace pour la recristallisation partielle d'une couche amorphe que si elle peut s'appuyer sur un 'germe cristallin' surfacique.

Le mécanisme de recristallisation est différent selon les différentes orientations de substrats utilisées. Après traitement thermique, la couche amorphe se transforme en poly-Si (p-Si) sur les échantillons Si Cz (111) alors qu'elle devient monocristalline sur les échantillons Si Cz (100). La différence de vitesse de recristallisation entre les deux types de substrats pourrait expliquer cette différence de comportement. L'énergie d'activation de cristallisation d'une couche amorphe est 2,7 eV [30]. Pour les échantillons S₁H₀B et S₁H₀C, la recristallisation commence par les deux interfaces a/c de la couche amorphe et finit au milieu. Les Is, qui sont en sursaturation à l'interface a/c côté amorphe [8] vont, soit former des défauts de type boucles de dislocations [31], soit bouger avec l'interface a/c et former des macles lors du processus de recristallisation, soit se recombinaient avec des Vs dans la couche amorphe. La formation de défauts est présente sur tous les échantillons après recuit (figure 4.18). En comparant les échantillons S₁H₀B et S₁H₁B, on constate que peu de macles sont observées dans le deuxième échantillon sans doute à cause de la présence de cavités introduites par l'implantation d'He. De plus, sa zone amorphe avant recuit est moins large que celle de S₁H₀B. Nous pouvons, en faisant toujours l'hypothèse de l'amorphisation par formation de V₂I₂ [7], proposer que les lacunes vont se retrouver concernées par la formation des complexes V_nHe_m (précurseurs des bulles/cavités). Ces complexes vont sans doute collecter le maximum de lacunes au détriment des complexes V₂I₂ dont la concentration peut alors fortement décroître et aboutir à une recristallisation partielle du Si à partir d'une couche cristalline surfacique. La couche amorphe devient monocristalline sans présence de macles dans l'échantillon S₁H₁B qui n'a pas une grande [Is]. Des macles sont présentes dans les échantillons S₁H₀A et S₁H₀B implantés Si uniquement, où la [Is] est suffisante et donc la couche amorphe devient polycristalline. Dans l'échantillon S₁H₅B, la couche amorphe devient aussi polycristalline et contient des cavités et des macles.

Une croissance de cavités dans la couche amorphe lors d'un recuit diminue la concentration de Vs autour de ces cavités et accélère la vitesse de recristallisation. En raison de cette diminution de concentration de Vs, les macles évoluent jusqu'à une taille 2 fois plus grande que celle trouvée dans l'échantillon S₁H₀B. Les cavités se forment à la Rp(Si) uniquement dans la série d'échantillons implantés Si à 1 MeV et He à 50 keV. Dans ce cas, la couche amorphe présente une sursaturation de Vs de (700 ± 40) nm à (1420 ± 50) nm loin de la surface. La distance entre le profil d'He et la couche amorphe est faible (figure 4.4), l'He pourrait facilement diffuser à la Rp(Si) pour former des germes de cavités (He_nV_m) [32]. L'absence de cavités formées dans l'échantillon implanté uniquement Si montre que l'He est nécessaire pour former des cavités à la Rp(Si). Dans l'échantillon S₁H₁C où la distance entre Rp(Si) et Rp(He) est 1,2 µm supérieure à sa longueur de diffusion à 1000°C, 20s, aucune cavité à la Rp(Si) n'est observée par MET. La quantité d'He qui peut atteindre la Rp(Si) est très faible pour former des cavités. Pour quantifier la dose d'He qui a diffusé à la Rp(Si) lors du recuit, une analyse NRA a été effectuée sur un échantillon implanté He à 50keV dans les mêmes conditions que l'échantillon S₁H₅. Les résultats montrent que le profil d'He n'a pas bougé après recuit à 900°C et 1000°C pendant 20s. Seule une quantité d'He de 2.9×10^{15} cm⁻² a diffusé dans la couche amorphe pour former des cavités lors du recuit. Malheureusement, nous ne connaissons pas le seuil de concentration locale d'hélium nécessaire pour former des bulles/cavités dans du Si amorphe: nos recherches bibliographiques à ce niveau sont restées infructueuses. En admettant que ce seuil soit inférieur à celui requis pour le c-Si, les

concentrations d'He dans la zone a-Si paraissent très faibles pour pouvoir être à l'origine de ces cavités à Rp(Si).

Sur tous les échantillons implantés He, des cavités sont observées, comme prévu, à la Rp(He). Leur taille et leur distribution sont similaires aux résultats de R. Delamare [17] qui a formé des cavités par mono implantation d'He dans des conditions identiques aux nôtres. Après recuit à haute température (≥ 900 °C), nous n'observons pas, comme G. Regula et al. [33], de défauts complexes de type interstitiel induits par des implantations d'He à 10 keV ou 50 keV et des recuits dans les mêmes conditions. A plus faible budget thermique (800°C, 10s), F. Roqueta trouve des défauts {311} formés par les I_{He} sur un échantillon implanté à 40 keV et 5×10^{16} He/cm³ [34]. Ceux-ci sont stables dans la gamme de température de recuit entre 600°C et 850°C [35, 36] qui sont toujours inférieures aux températures utilisées dans nos procédés.

4. Conclusion du chapitre

Les principaux résultats que nous pouvons tirer de ce chapitre sont les suivants:

- L'implantation de Si à 0,3 MeV induit une zone amorphe allant de la surface à Rp(Si). Cependant, la zone amorphe induite par une implantation de 1MeV Si ne commence qu'à 200 nm de la surface jusqu'à Rp(Si). Le rôle de piège de la surface sur les Vs est important et limite les possibilités de recombinaisons I-V.
- L'implantation d'He sur un échantillon préalablement implanté Si se traduit par une recristallisation partielle de l'amorphe quand l'énergie d'implantation du Si est de 1MeV. Dans le cas d'une pré-implantation du Si à 0,3 MeV aucune recristallisation n'est observée. La présence d'une zone cristalline surfacique semble être un paramètre déterminant pour une recristallisation partielle sous implantation d'He qui doit échauffer localement l'échantillon. Le rôle de l'He lui-même dans un éventuel abaissement de la température de recristallisation, est encore mal défini.
- Des cavités sont formées à Rp(Si) après une co-implantation 1MeV Si et 50 keV He. Le mécanisme de formation de ces cavités reste difficilement explicable. L'He semble encore une fois jouer un rôle dans leur formation, mais en concentration assez faible. Des expériences complémentaires pour tenter de comprendre le/les mécanismes mis en jeu sont nécessaires.

Références :

- [1] N. E. B. Cower, et al., Cluster ripening and transient enhanced diffusion in silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2(4): p.369-376 (1999).
- [2] S. Prussin, D. I. Margolese R. N. Tauber, Formation of Amorphous Layers by Ion-Implantation. *Journal of Applied Physics*, 57(2), p.180-185 (1985).
- [3] Laurent J. Lewis and Risto M. Nieminen, *Physical Review B*, V 54, 1459 (1996).
- [4] M. Jaraiz, G. H. Gilmer, J. M. Poate, T. D. de la Rubia, *Appl. Phys. Lett.* 68, 409 (1996)
- [5] L. Pelaz, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, S. B. Herner, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, G. Hobler, C. S. Rafferty, J. Barbolla, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1421 (1998).
- [6] S.U. Campisano, S. Coffa, V. Raineri, F. Priolo, and E. Rimini, *Nucl. Instrum. Methods B* 80/81, 514 (1993).
- [7] T. Motooka, *Phys. Rev. B* 49, 16 367 (1994).
- [8] Scott A. Harrison, Decai Yu, Thomas F. Edgar, Gyeong S. Hwang, Taras A. Kirichenko and Sanjay K. Banerjee, *Journal of Applied Physics*, V 96 (2004).
- [9] A. S. Gandy rapport de thèse, Salford University, Grand britannique (2008).
- [10] F. Spaepen, Structural Model for Interface between Amorphous and Crystalline Si or Ge. *Acta Metallurgica*, 26(7), p 1167-1177 (1978). [11] R. Drosd, and J. Washburn, Some Observations on the Amorphous to Crystalline Transformation in Silicon. *Journal of Applied Physics*, 53(1): p. 397-403 (1982).
- [12] P. Revesz, et al., Epitaxial Regrowth of Ar-Implanted Amorphous Silicon. *Journal of Applied Physics*, 49(10): p. 5199-5206 (1978).
- [13] M. Wittmer, et al., Epitaxial Regrowth of Ne-Implanted and Kr-Implanted Amorphous Silicon. *Journal of Applied Physics*, 49(10): p. 5207-5212 (1978).
- [14] E. Oliviero, M. L. David, M. F. Beaufort, J. F. Barbot, A. van Veen, *Appl. Phys. Lett.* 81, 4201 (2002).
- [15] M. J. Caturla, C. J. Ortiz a, C. C. Fu, *C. R. Physique* 9, p 401–408 (2008).
- [16] P. Desgardin, M.-F. Barthe, E. Ntsoenzok, C.-L. Liu, *Appl. Surf. Scie*, V252, Issue 9, P 3231-3236 (2006).
- [17] Romain. Delamare, rapport de thèse, université d'Orléans, (2003). [18] J. Peter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, Volume 91, Issue 1-4, p. 362-365 (1994).
- [19] J. Chem. Phys. 41, 1018 (1964).
- [20] J. Grisolia, A. Claverie, G. Ben Assayag, S. Godey, F. Labhom, A. Van Veen, *J. Appl. Phys.* 91, 9027 (2002);
- [21] D. L. da Silva, P. F. P. Fichtner, M. Behar, A. Peeva, R. Koegler, W. Skorupa, *Nucl. Instr. and Meth. Inphys. R.* 190 756-760 (2002).

- [22] V. Raineri, P. G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, S. U. Campisano, J.Appl.Phys. 78, 3727 (1995).
- [23] C. L., E. Ntsoenzok, M. F. Barthe, P. Desgardin, D. Alquier, S. Ashok, M. O. Ruault, presentation orale, EMRS, Strasbourg (2003).
- [24] M. Hakala, M. J. Puska, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B 57, no 13, p. 7621 (1998).
- [25] L. Csepregi, J. W. Mayer, T. W. Sigmon, Regrowth Behavior of Ion-Implanted Amorphous Layers on [111] Silicon. Applied Physics Letters, 29(2), p. 92-93 (1976).
- [26] E. Ntsoenzok, H. Assaf, and M.-O. Ruault, Semiconductor Defect Engineering Materials, Synthetic Structures and Devices, MRS Vol. 864, S. Ashok, J. Chevallier, B. L. Sopori, M. Tabe, and P. Kiesel, Editors, p. 327, Materials Research Society, Warrendale, PA (2005).
- [27] C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C. de Jong, A. van Veen, Nucl. Instr. Meth. B27, p417 (1987).
- [28] V. Raineri, M. Saggio, E. Rimini, Journ. Mater. Res. 15-7, 1449. (2000).
- [29] A. Peeva, R. Kogler, W. Skorupa, J. S. Christensen, A. Yu. Kuznetsov, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOLUME 95 (2004).
- [30] J. A. Roth, G. L. Olson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, Appl. Phys. Lett. 57, 1340 (1990).
- [31] C. Bonafos, D. Mathiot, A. Claverie, J. Appl. Phys. 83, 3008 (1998).
- [32] Changlong Liu, R. Delamare, E. Ntsoenzok, G. Regula, B. Pichaud, A. Van-Veen, MRS Spring Meeting, MRS Proceedings Volume 719 (2002).
- [33] Gabrielle Regula, Rachid El Bouayadi, Maryse Lancin, Esidor Ntsoenzok¹, Bernard Pichaud, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 864 (2005).
- [34] F. Roqueta et al. , Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 147 , p 298 -303 (1999).
- [35] 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, T. E. Haynes, J. Appl. Phys. 81 (9) 6031 (1997).
- [36] S. Takeda, M. Kohyama, K. Ibe, Philos. Mag. A 70 (2), p 287 (1994).

Chapitre 5 Réalisation de jonctions ultra courtes dans du Si

Introduction

Nous allons présenter les deux principales caractéristiques des USJs qui sont les profondeurs de jonction X_j (définies pour une concentration de B égale à 10^{18} B/cm³) et les résistances carré (Rs). Notre objectif est bien sûr la réalisation d'USJs avec les plus faibles X_j et Rs. C'est pourquoi, dans ce chapitre, l'énergie d'implantation ionique du B a été réduite au maximum à 250 eV, pour une implantation classique, et 1,2 keV pour un dopage BF₃ par PIII (implantation moléculaire). Nous essayons de contrôler le TED grâce à des implantations combinées de Si, He et B. Pour optimiser au mieux les paramètres du procédé, nous avons vérifié l'effet de chacune des implantations Si et He sur la diffusion et l'activation du B. Des simulations TRIM, dont les résultats sont présentés dans le tableau V.1, sont effectuées pour estimer les zones d'arrêt de chacun des ions utilisés.

Tableau V.1 Zones d'arrêt (Rp), qui correspondent aux maxima des pics de concentration de chacun des ions implantés (Si et He) dans du Si, obtenues par simulation TRIM. Les valeurs de Rp(B) marquées “*” proviennent de résultats expérimentaux.

Ion	Energie (keV)	Rp (nm)	ΔRp (nm)
Si	180	250	20
	250	340	20
	300	410	30
	1000	1120	50
He	10	110	10
	50	420	30
B (classique)	250 eV	4,6*	0,5*
B (PIII)	250 V (équivalent)	0,4*	0,2*

Dans une première partie, nous donnerons les profils SIMS d'échantillons implantés uniquement avec du B, que nous appellerons les échantillons « références ». Ces mono-implantations B ont été réalisées de façon classique (implantation ionique par faisceaux d'ions) ou par PIII, pour connaître la distribution du B implanté sans ingénierie de défauts.

Dans une deuxième partie, une double implantation He et B est effectuée pour vérifier l'effet de puits des cavités sur les I_B et son impact sur la diffusion et l'activation du B introduit par implantation à faible énergie. La figure 5.1 schématise l'organigramme du procédé utilisé ainsi que l'ensemble des défauts « attendus » par ces deux implantations. D'après la littérature, la création de cavités introduites par implantation He représente une solution efficace pour piéger les I_B [1-4]. Bien que dans le cas d'une implantation de B à faible énergie, le profil du dopant soit situé loin de la couche de cavités, Marcelot et al [5] proposent l'existence d'un gradient de lacunes entre la couche de cavités et la surface

implantée, qui pourrait diminuer la concentration locale d' I_B . Le scénario théorique correspondant est présenté dans les figures 5.1b – 5.1e.

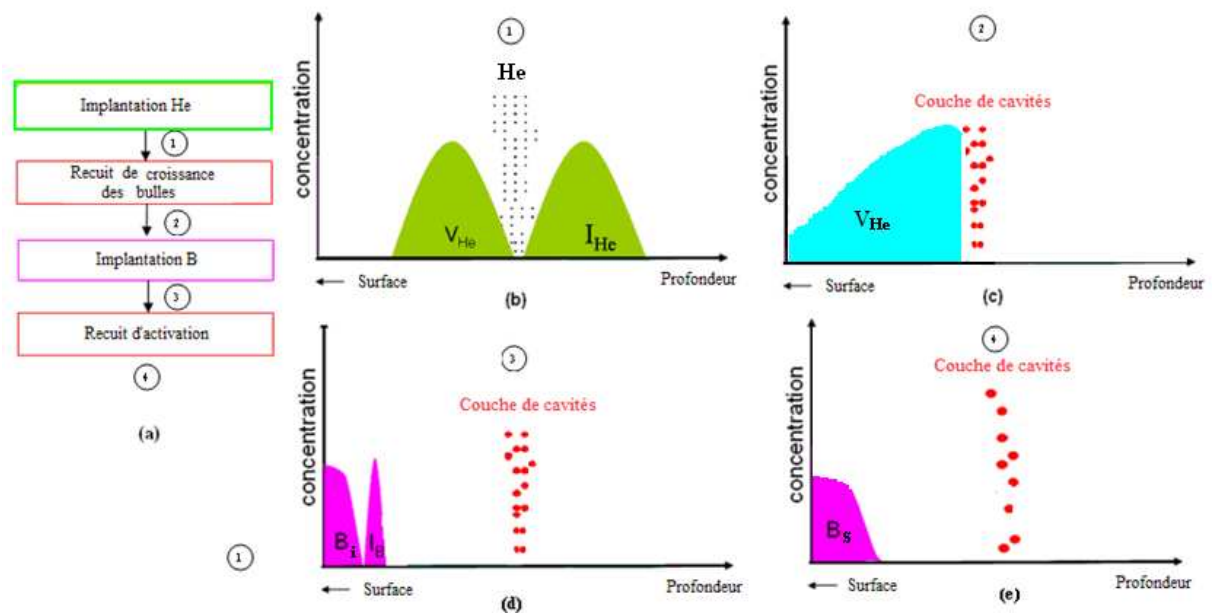


Figure 5.1 Double implantation : He + recuit + B (a) organigramme du procédé; schémas des profils (b) des précurseurs de cavités et les défauts ponctuels introduites par implantation He ; (c) après recuit de croissance des bulles, la présence d'un possible gradient de lacunes est représentée en bleu clair; (d) après implantation de B et (e) après recuit d'activation.

Dans une troisième partie, nous présenterons les résultats liés à une double implantation Si et B. Cette expérience a été conçue pour vérifier chacun des effets, énergie et dose, de l'implantation Si sur la diffusion du B. Le schéma des défauts ponctuels prévus par chaque implantation et recuit de cette procédure est donné dans la figure 5.2. L'implantation Si introduit une zone 'surfactive' de V_s et une zone 'volumique' d' I_s (figure 5.2b). Ces V_{Si} peuvent être utilisées pour recombiner les I_B et ainsi à la fois éviter le TED et la formation de BICs. Mais les I_{Si} peuvent aussi former des défauts étendus en s'agglomérant et jouer un rôle néfaste de source d' I_s , induisant un TED ou une désactivation du dopant lors d'un recuit ultérieur. Les travaux de Shao montrent qu'une implantation Si dans la gamme d'énergie du MeV pour séparer les profils de V_s et d' I_s , permet de limiter la diffusion du B [6]. Mais cet effet, lorsque le Si est implanté dans une gamme d'énergie de seulement quelque centaine de keV, n'a pas été reporté. Pour le vérifier, des implantations Si à 180 keV, 250 keV ou 300 keV sont effectuées.

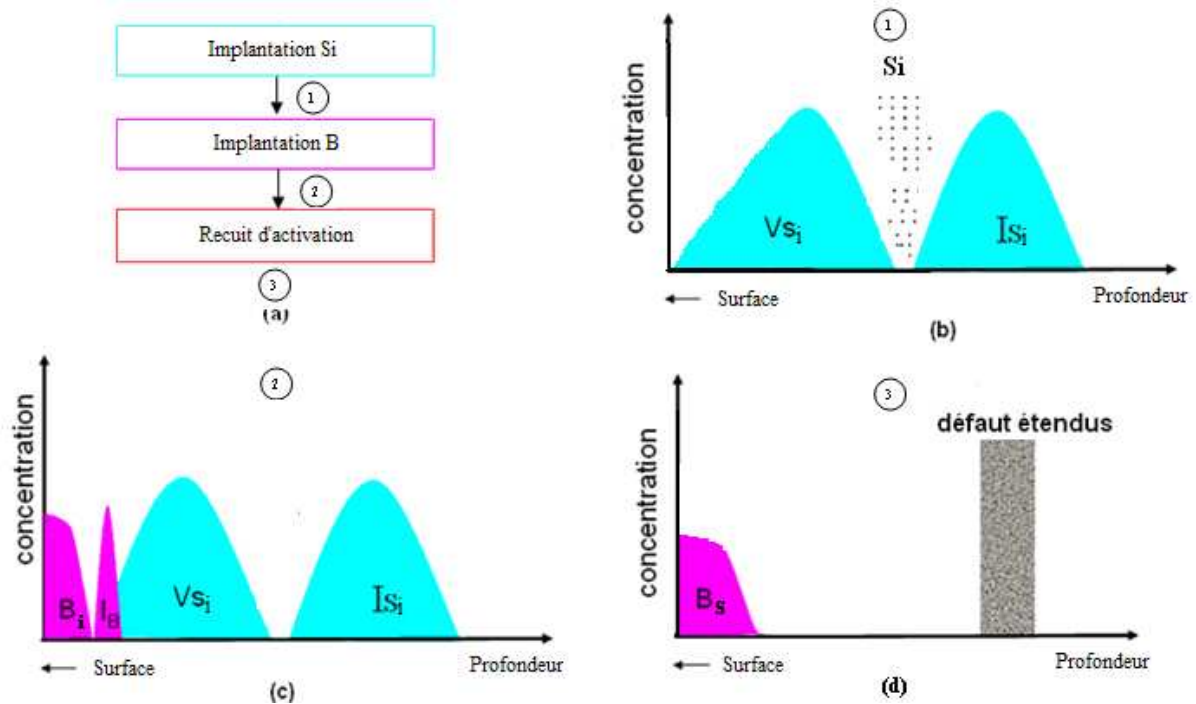


Figure 5.2 Double implantation de Si et de B (a) organigramme du procédé utilisé; schémas des profils de Si et/ou B, Is_i et Vs_i (b) après implantation Si; (c) après implantation B; (d) après recuit d'activation.

Dans une quatrième partie, une triple implantation He, Si et B a été réalisée : l'évolution des défauts après chaque implantation est schématisées dans la figure 5.3. La couche de cavités, introduite par l'implantation d'He, est localisée entre la zone de Vs_i et d' Is_i (Figure 5.3(b)) et forme une barrière pour la diffusion d' Is_i , empêchant l'annihilation des Vs_i . Ces dernières, si elles restent en quantité suffisante, permettent de recombinaison une partie des Is_i et de réduire le TED. Après un recuit d'activation, les Is_i forment une zone de défauts étendus en arrière de la bande de cavités. Mais cet effet de piégeage d' Is_i pourrait avoir lieu en même temps que la formation des cavités elles-mêmes. Autrement dit, un seul recuit d'activation pourrait-il être suffisant pour obtenir une bonne efficacité de piège des Is_i ? Ce serait le cas, si la cinétique de croissance des cavités était très rapide. F. Roqueta montre que les cavités peuvent être formées (visibles en MET) après recuit à 800°C pendant 10s sur un échantillon implanté He à 40 keV et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [7]. Peu d'information sur cette cinétique à basse température et une courte durée de recuit sont disponibles [8], et aucune étude in situ n'a été réalisée à haute température. Nous avons donc testé l'efficacité du piège des Is_i par des cavités en formation et l'avons comparée à celle de cavités pré-formées. Le procédé à un seul recuit aurait l'avantage de réduire d'une étape la fabrication des USJs. Tous les procédés utilisés dans cette partie sont résumés dans le tableau V.2.

Remarque :

Les caractérisations électriques sur tous les échantillons tardivement implantés B par PIII ne sont pas encore effectuées, mais ce travail est prévu dans un futur immédiat.

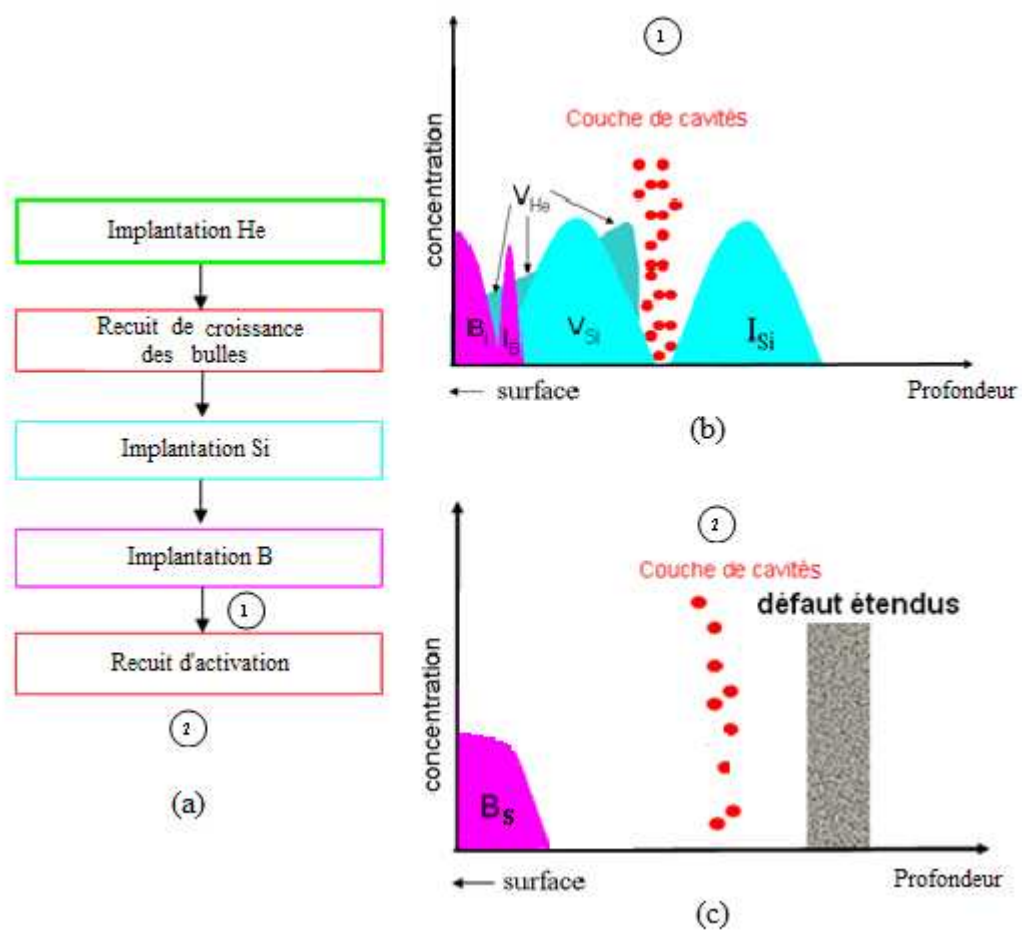


Figure 5.3 Triple implantation de He, Si et B (a) organigramme du procédé utilisé; schémas des profils de B, Si et Vs, de défauts étendus, et présence d'un possible gradient de lacunes représenté en bleu clair (b) avant recuit d'activation ; (c) après recuit d'activation.

Tableau IV.2 Paramètres des procédés utilisés dans ce chapitre. Chaque nom de procédé est rappelé. Les procédés qui utilisent l'implantation classique ou l'implantation PIII sont notés $P_{I\text{classique}}$ ou $P_{I\text{PIII}}$ respectivement (où i est le numéro du procédé). L'ordre des étapes de chaque procédé est donné par la flèche noire à gauche du tableau. Les paramètres d'implantation sont donnés ainsi "énergie, dose" et ont pour unités respectives le keV et le cm^{-2} .

Ordre de réalisation des étapes	Double implantation (He + B)		Double implantation (Si + B)				Triple implantation (He + Si + B)				
	$P1_{\text{classique}}$	$P1_{\text{PIII}}$	$P2_{\text{PIII}}$	$P3_{\text{PIII}}$	$P4_{\text{classique}}$	$P5_{\text{classique}}$	$P6_{\text{classique}}$	$P6_{\text{PIII}}$	$P7_{\text{classique}}$	$P8_{\text{PIII}}$	$P9_{\text{PIII}}$
Implantation He	$50, 10^{16}$	$50, 10^{16}$	-	-	-	-	$10, 10^{16}$	$10, 10^{16}$	$50, 10^{16}$	-	-
Recuit (formation des cavités)	$800^\circ\text{C}, 1\text{ h}$	$800^\circ\text{C}, 1\text{ h}$	-	-	-	-	$800^\circ\text{C}, 1\text{ h}$	$800^\circ\text{C}, 1\text{ h}$	$800^\circ\text{C}, 1\text{ h}$	-	-
Implantation Si	-	-	$180, 1 \times 10^{14}$	$180, 1 \times 10^{15}$	$250, 10^{15}$	$300, 10^{15}$	$180, 1 \times 10^{15}$	$180, 1 \times 10^{15}$	$300, 1 \times 10^{16}$	$1000, 1 \times 10^{16}$	$1000, 1 \times 10^{16}$
Implantation He	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$50, 10^{16}$	$50, 10^{16}$
Implantation classique (B)	$0.25, 5 \times 10^{15}$	-	-	-	$0.25, 5 \times 10^{15}$	$0.25, 5 \times 10^{15}$	$0.25, 5 \times 10^{15}$	-	$0.25, 5 \times 10^{15}$	-	-
Implantation PIII (BF ₃)	-	$1.2, 5 \times 10^{15}$	$1.2, 5 \times 10^{15}$	$1.2, 5 \times 10^{15}$	-	-	-	$1.2, 5 \times 10^{15}$	-	$1.2, 1 \times 10^{15}$	$1.2, 5 \times 10^{15}$
Recuits (activation du B)	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	-	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$900^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	-
	$1000^\circ\text{C}, 1\text{ à }20\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 1\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 1\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 1\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 10\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 10\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 1\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	$1000^\circ\text{C}, 20\text{ s}$	-

1. Echantillons de référence : implantation B seule

1.1 Implantation classique

Dans ce rapport, nous utilisons les résultats d'A. Halimaoui qui a réalisé une implantation de B avec des paramètres similaires aux nôtres, mise à part la dose qui est 10 fois inférieure à celle que nous utilisons. La figure 5.4 rappelle donc les profils SIMS de B obtenus sur un échantillon mono-implanté avec du bore à 0.25 keV et $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ reportés par A. Halimaoui [9]. La X_j (déterminée à 10^{18} B/cm^2) est d'environ $(16,8 \pm 0,5) \text{ nm}$. Ces valeurs seront nos références minorées (à cause de la faible dose de B implantée) pour tester la pertinence des co-implantations Si et/ou He.

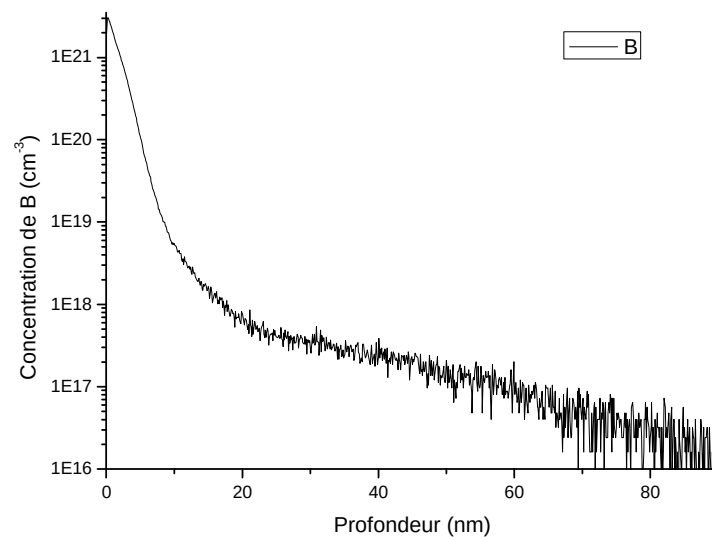


Figure 5.4 Profils SIMS de B déterminé sur un échantillon Si implanté B à 0.25keV, $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [9].

1.2 Implantation PIII

Une implantation BF_3 à 1,2 kV et 10^{15} cm^{-2} est effectuée sur un échantillon Si. Cette énergie d'implantation est équivalente à 250 eV d'une implantation B classique. Une X_j à $(11,2 \pm 0,7) \text{ nm}$ est obtenue par l'analyse du profil SIMS de la figure 5.5.

Après un recuit à 900°C pendant 20s, le B « rétrodiffuse » vers la surface par un effet 'uphill' [10] [11]. Des BICs se sont également formés et X_j vaut $(15,6 \pm 0,8) \text{ nm}$. Après recuit à haute température, les BICs se dissolvent et le B diffuse à partir d'une concentration $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ égale à sa solubilité limite. X_j du B atteint $(67 \pm 3) \text{ nm}$ ce qui donne un facteur F de (16 ± 2) .

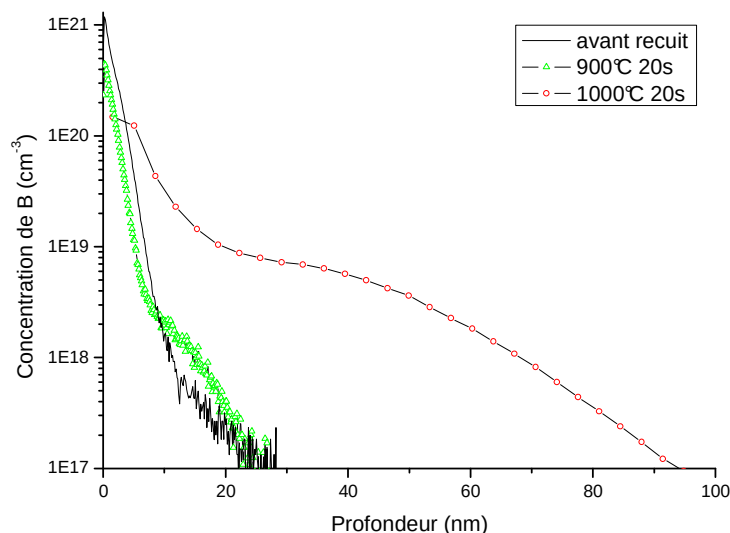


Figure 5.5 Profils SIMS de B obtenus sur un échantillon Si (100) implanté BF_2 à 1 kV, 10^{15} cm^{-2} et recuit ou non à 900°C ou à 1000°C pendant 20s.

Lors de ce type d'implantation, le B et le F sont introduits dans l'échantillon en même temps. L'effet du F sur la diffusion du B dans le Si n'est pas clair dans la littérature. A. Mokhberi et Y. J. Park proposent l'établissement d'une liaison chimique entre le F et le B lors d'un recuit, pour expliquer une diminution du coefficient de diffusion du B [12] [13]. Mais G. Impellizzeri, X. D. Pi et G. M. Lopez s'opposent à cette idée [14], ils pensent que le F réagit avec les Vs, mais pas avec le B. Ce serait des complexes F-V qui interagiraient avec les Is pour ralentir la diffusion du B [15] [16].

Tableau V.3 Positions (en nm) de X_j et du facteur $F_{1000^\circ\text{C}}$ d'effet de transitoire de diffusion du B (TED) déterminé à 1000°C pour des échantillons de référence « classique » ou « PIII » recuits ou non à 900°C et 1000°C pendant 20s.

recuit implantation	aucun	900°C	1000°C	
	X_j	X_j	X_j	$F_{1000^\circ\text{C}}$
B classique	16,8±0,5	-	-	-
B PIII	11,2±0,7	15,6±0,8	67±3	16±2

Résumé :

En utilisant une énergie d'implantation de molécules contenant du B équivalente à celle des ions B implantés classiquement, et même avec une dose 2 fois plus importante que celle utilisée dans l'implantation classique, l'implantation PIII permet d'introduire dans un échantillon de référence une distribution spatiale de B réduite de moitié. Dans les deux types d'implantation, un recuit à 900°C forme des BICs et le B ne diffuse pas dans le volume. A 1000°C, les BICs se dissolvent. En appliquant le 'modèle + 1' [17, 18], l'implantation PIII doit introduire une quantité d'Is 4 fois supérieure à celle générée par implantation classique : c'est pourquoi le PIII induit un effet de TED plus important que celui observé par implantation classique.

2. Formation des USJs par double implantation (He + recuit +B)

Les USJs sont formées en quatre étapes: i) implantation He à 10 keV et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ pour obtenir des cavités très près de la surface, ii) recuit de formation des cavités à l'aide d'un recuit à 800°C pendant une heure dans un four à moufle, iii) implantation du B à 250 eV et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ou d'implantation PIII avec BF_3 à 1,2 kV et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et iv) recuit d'activation variant de 900°C à 1000°C pendant 1 à 20 s.

2.1 Implantation d'He: formation des cavités

Un recuit à 800°C pendant une heure, permet aux cavités de bien se former. F. Roqueta et Kaschny ont étudié la désorption de l'Hélium au cours d'un tel recuit, à partir de zones implantées He à 40 keV [7] [19]. La courbe de désorption correspondante est donnée dans la figure 5.6. Par extrapolation de cette étude, seulement 10% de la dose implantée d'He resterait dans nos échantillons après recuit de 1200 s et 3% après 3600 s. Cependant, dans notre cas, l'He est implanté moins profondément avec une dose identique. Nous pensons donc que la totalité de l'He a exodiffusé après un recuit 800°C pendant une heure. On a donc des cavités et non des bulles d'He.

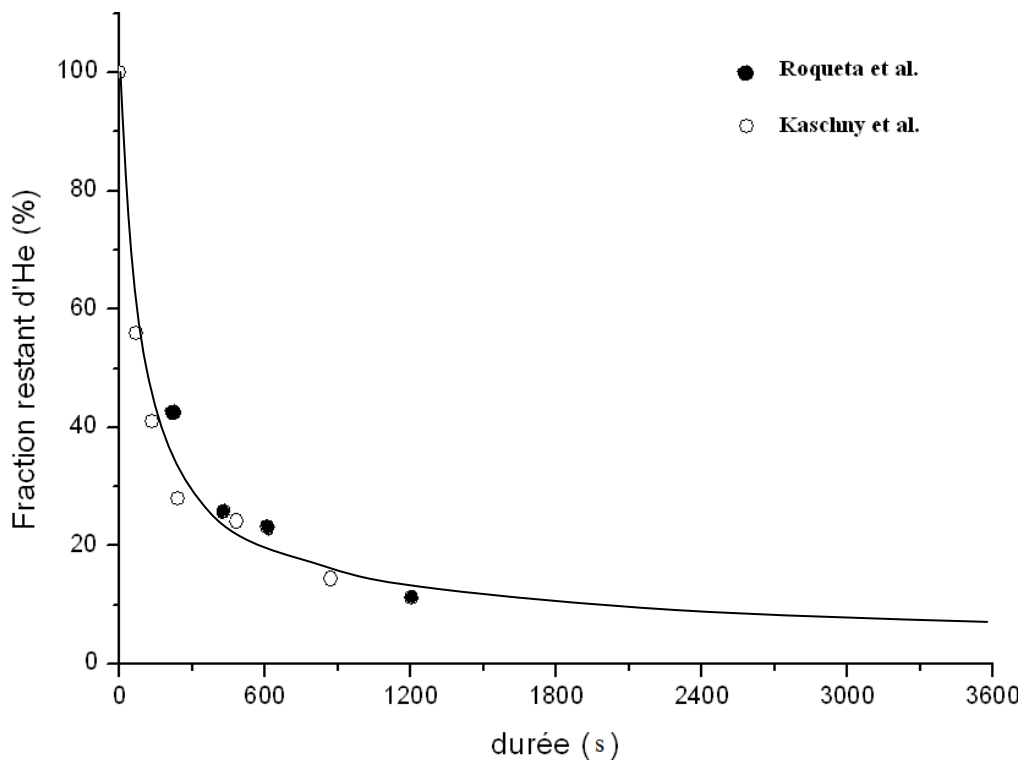


Figure 5.6 Désorption de l'He dans un échantillon implanté à 40keV, $5 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ et recuit par RTA à 800°C pendant différentes durées. Une extrapolation des données au delà de 1200s est tracée par une ligne pleine [7] [19].

La distribution spatiale et en taille des cavités (avant l'implantation du B) est obtenue par observation en MET (figure 5.7). Pour observer les nanocavités en surface et diminuer la largeur de la couche amorphe induite par l'étape de préparation, nous avons

exceptionnellement réalisé une lame par la méthode dite de « sandwich classique » qui utilise de la M-bond 610 pour coller deux échantillons face contre face et combine un amincissement par tripode et par FIB (cf. partie 6.21 dans chapitre 3). La préparation d'une la lame fine par FIB peut réduire la taille des nanocavités voire les éliminer près de la surface. La méthode « sandwich classique », quant à elle, induit un moindre « effet d'implantation » ce qui préserve mieux la taille « réelle » des nanocavités [20]. La première couche de contraste clair à gauche est de la colle. La deuxième couche d'une largeur de 20 nm est du Si amorphisé par l'échauffement de la colle lors de l'amincissement ionique final de la lame par le FIB. La couche des cavités s'étend entre (90 ± 10) nm et (210 ± 10) nm soit sur une épaisseur de 120 nm. Les grosses cavités se situent principalement en profondeur, et sont entourées de petites cavités. Une étude statistique de la taille des cavités a été effectuée en mesurant le diamètre de 104 cavités. Cette distribution de taille est présentée dans la figure 5.8. Le diamètre moyen est (13 ± 3) nm. R. Delamare, qui a formé des cavités avec une implantation He similaire à celle que nous étudions et les a fait croître par un recuit à 900°C pendant une heure, trouve un diamètre moyen à peine supérieur, d'une valeur de (16 ± 5) nm [21], ce qui est compatible avec notre résultat, sachant que la taille des cavités augmente avec le budget thermique [22, 23]. Des nanocavités de taille inférieure à 2 nm sont observées entre la couche de cavités et la surface. Griffioen et Evans confirment l'existence de ces nanocavités sur un échantillon implanté He à 10 keV et $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, suivi d'un recuit à une température supérieure à 800°C [24, 25]. Ces nanocavités ont aussi été reportées par Bruno et Kilpelainen [1, 2]. De plus, comme nous le rappellerons plus loin, Marcelot propose qu'un gradient de Vs se forme entre la surface et la couche de cavités lors de la formation de ces dernières [5].

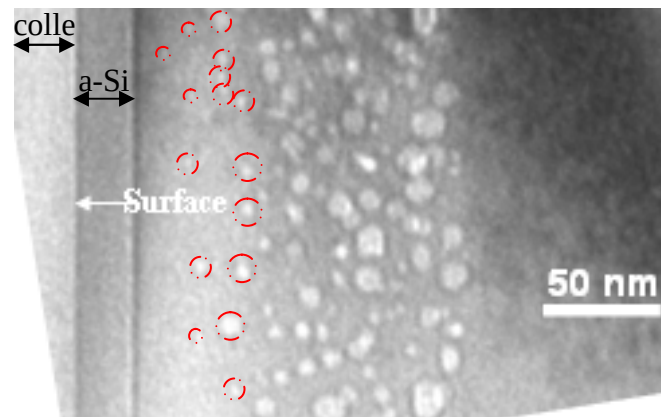


Figure 5.7 Cliché de MET en champ clair sous focalisé, suivant $\langle 110 \rangle$ d'un échantillon orienté (111) implanté He à 10 keV et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, suivi d'un recuit RTA à 800°C pendant une heure. La lame mince a été réalisée par amincissement au tripode et au FIB (cf. § 6.21 du chapitre 3). Les nanocavités sont entourées par de petits cercles en pointillés rouge.

2.2 Dopage au bore

2.2.1 Implantation classique

La figure 5.8 présente des profils SIMS de B obtenus sur nos échantillons ayant subi le procédé P1_{classique}. Avant le recuit d'activation, le pic de concentration du bore est environ à 1 nm de profondeur, ce qui est une valeur 3 fois inférieure à celle obtenue sur l'échantillon de référence. Bien que nous implantions le B avec une dose 10 fois plus élevée que la référence, la X_j n'est que de (6 ± 1) nm.

Une haute concentration de B en surface (7×10^{21} B/cm³) est mesurée après recuit à 900°C pendant 20s. Elle est 100 fois supérieure à la solubilité limite du bore ($6,8 \times 10^{19}$ cm⁻³ à 900°C à l'équilibre thermodynamique) dans Si. Cette concentration élevée indique une formation de BICs, qui sont électriquement inactifs et induisent une forte R_s (4800 ± 500 Ω/□). Après un recuit à haute température (1000°C), le B diffuse vers le volume à partir d'une concentration de 1×10^{20} cm⁻³ qui est proche de sa solubilité limite ($1,2 \times 10^{20}$ cm⁻³). Mais les R_s obtenues sur les échantillons après recuit à 1000°C pendant 1s à 20s restent voisines de (1400 ± 300) Ω/□, ce qui signifie que les BICs ne sont pas complètement dissous. Il n'y a pas de TED ($F = 1$) (cf. § 6.11 du chapitre 3), même à haute température. Les atomes de B diffusent très peu quel que soit le temps de recuit (de 1 à 20 s) à 1000°C.

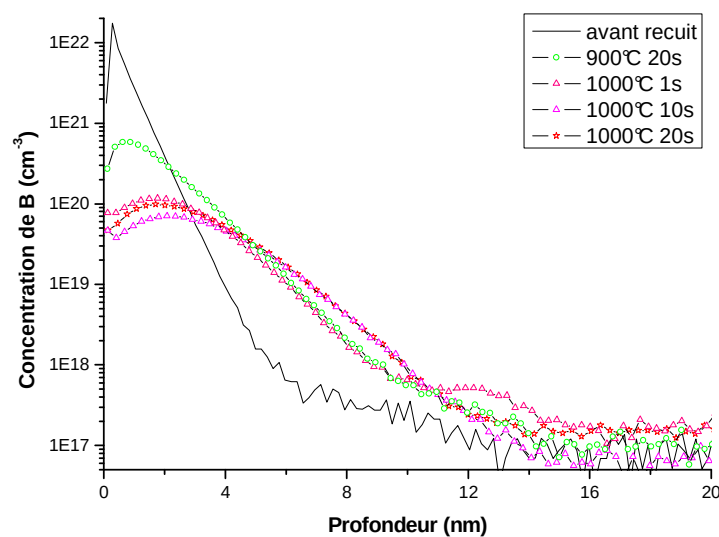


Figure 5.8 Profils SIMS de B mesurés sur des échantillons orientés (111) ayant subi le procédé P1_{classique} contenant la formation de cavités obtenues par implantation d'He à 10 keV, 5×10^{16} cm⁻² et un recuit à 800°C pendant une heure. L'implantation de B est réalisée à 0,25 keV, 5×10^{15} cm⁻² et suivie d'un recuit à 900°C pendant 20s ou à 1000°C pendant 1s à 20s.

2.2.2 Implantation PIII

La figure 5.9 montre les profils SIMS du B introduits par PIII. La X_j sur l'échantillon P1_{PIII} avant recuit est de (7 ± 1) nm, ce qui implique une réduction de 30 % par rapport au profil de B de référence (figure 5.5). Cela montre que l'effet de canalisation existe aussi au cours d'une implantation PIII.

Après un recuit à 900°C, des BICs sont présents, tout comme dans l'échantillon implanté B de façon classique (ionique). Les profils SIMS de B avant et après recuit sont très similaires, et ont des valeurs de X_j quasiment identiques (tableau V.4). Mis à part l'effet de piégeage des Is par les nanocavités surfaciques et la couche de cavités, la présence de fluor diminue efficacement l'effet de TED des Is [15, 16] en établissant soit une liaison avec le B [13] [26], soit avec les Vs qui interagiraient avec les Is pour ralentir la diffusion du B [15, 16].

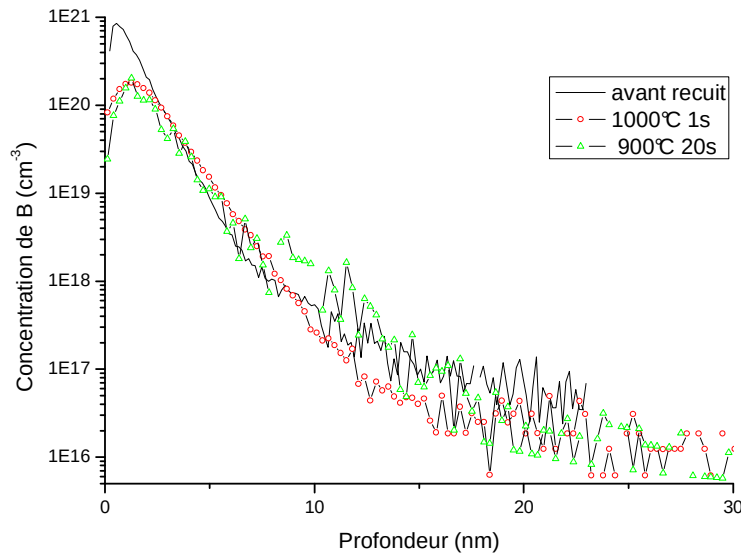


Figure 5.9 Profils SIMS de B réalisés sur des échantillons orientés (111) ayant subi le procédé P1_{PIII} contenant une formation de cavités par implantation d'He à 10 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et un recuit à 800°C pendant 1 heure. L'implantation de BF₃ est réalisée à 1,2 kV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et suivie d'un recuit à 900°C pendant 20 s ou à 1000°C pendant 1s à 20 s.

Tableau V.4 X_j des échantillons orientés (111) ayant subi le procédé P1_{classique} ou P1_{PIII} contenant des cavités obtenues par implantation d'He à 10 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 800°C pendant 1 heure. L'implantation du B ou du BF₃ est réalisée à 250 eV ou 1.2 kV respectivement, avec une même dose $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et suivie d'un recuit à 900°C pendant 20s ou à 1000°C pendant 1s à 20s.

		Avant recuit	900°C, 20s	1000 °C, 1s	1000°C, 10s	1000°C, 20s
X_j (nm)	P1 _{classique}	6 ± 1	9 ± 1	9 ± 1	10 ± 1	10 ± 1
	P1 _{PIII}	7 ± 1	7 ± 3	7 ± 1	-	-

Les nanocavités surfaciques et les cavités localisées entre $(90 \pm 10) \text{ nm}$ et $(210 \pm 10) \text{ nm}$ de profondeur ont réussi à supprimer le TED. R. Delamare trouve que le volume total de cavités formées par une implantation He à 10keV avec une dose de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ n'est pas stable au cours du temps durant un recuit isotherme [21]. Le résultat montre que les cavités sont des réservoirs de Vs et qu'elles émettent ces dernières vers la surface au cours d'un recuit. Marcelot, qui forme des cavités par l'implantation He à 40 keV et $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ suivie d'un recuit à 800°C pendant une heure confirme cette proposition [5]. Les nanocavités se situent à la mi-distance entre la surface et la $R_p(\text{He})$. Elles sont des puits pour les I_B , ce qui aide au contrôle de la diffusion thermique du B. Mirabella arrive à la conclusion que ce sont ces nanocavités qui piègent les I_B et limitent la diffusion du B mais pas les cavités situées à la $R_p(\text{He})$ [4]. Cependant la R_s reste très élevée dans nos échantillons, cette procédure n'a donc

pas introduit de lacunes surfaciques en quantité suffisante pour améliorer l'activation du B. Marclot a reporté la formation de jonctions avec un X_j de (28 ± 2) nm et une activation de $(3 \pm 1)\%$.

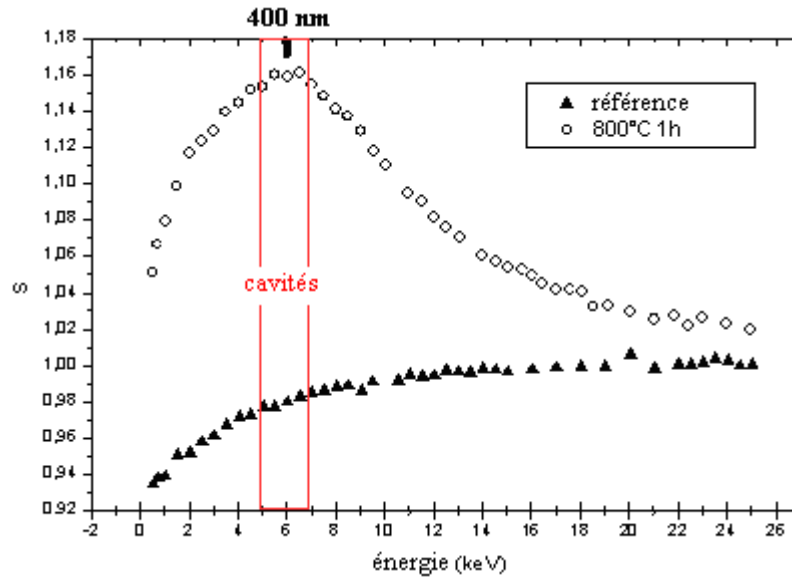
2.3 Etude PAS après la formation des cavités

Pour vérifier l'hypothèse de l'existence, entre la zone de cavités et la surface, d'un gradient de lacunes (V_n avec $n \geq 2$) qui se serait formé lors de la croissance des cavités, nous réalisons des analyses PAS sur un l'échantillon implanté He à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 800°C pendant une heure. Nous avons augmenté l'énergie d'implantation de l'He à 50 keV, correspondant à une $R_p(\text{He})$ de 408 nm (tableau V.1), car notre dispositif PAS ne permet pas de sonder des défauts lacunaires dans les premiers 100 nm de la surface. Si ce gradient de lacunes est de type bilacunaire (V_2 est le défaut lacunaire le plus stable dans le Si), la pente de $S(W)$ obtenu par analyse PAS doit pointer la valeur ($S ; W$) de V_2 .

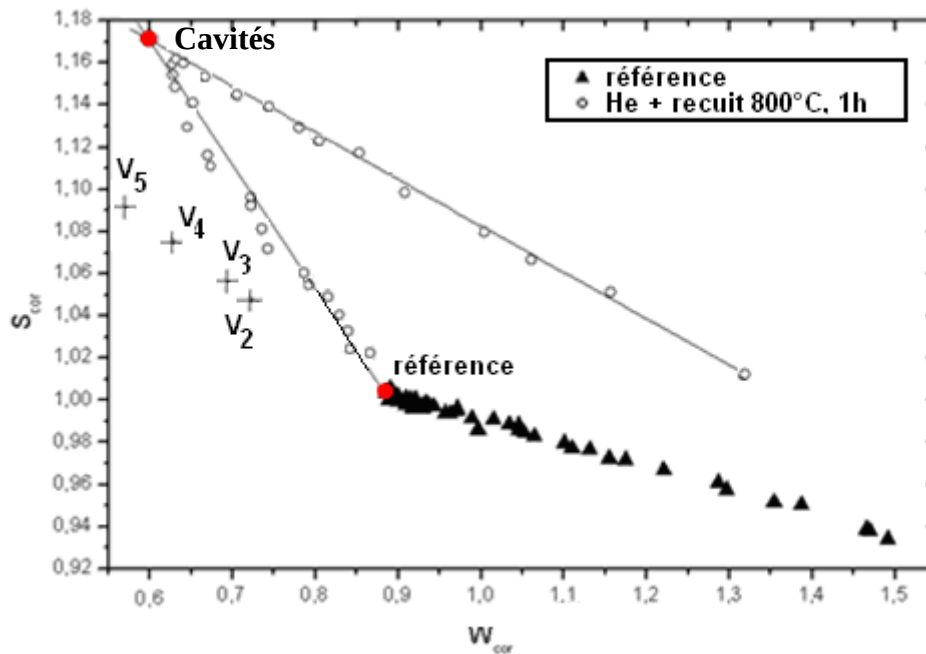
Le profil $S(E)$ dans la figure 4.10a démontre la présence de défauts lacunaires, car ce dernier présente des valeurs de S toujours bien supérieure à une référence, qui est toujours, dans ce type d'analyse, un substrat de Si brut, non implanté et non recuit. Dans une profondeur voisine de 400 nm, un pic révèle la présence de défauts complexes de type lacunaire ce qui correspond à la couche des cavités. Le graphe $S(W)$ dans la figure 5.10b confirme l'existence d'un gradient de défaut de type lacunaire V_n ($n > 5$), car la pente du droit est plus élevée que celle relative au point V_5 et se dirige clairement vers le point caractéristique de la présence de cavité directement.

Le profil $S(W)$ ne correspond à aucun des points caractéristiques d'annihilation de V_i ($2 \leq i \leq 5$). Cela signifie que les défauts détectés entre la surface et la couche de cavités sont bien plus gros que la pentalacune (V_5). Il doit vraisemblablement s'agir des cavités formées à la $R_p(\text{He})$. Par ailleurs, le profil $S(W)$ s'oriente vers le « point référence » (Si non implanté) lorsque le signal provient d'une région plus profonde que celle contenant la couche de cavités. La présence de nanocavités ne permet pas de détecter la présence d'un gradient de lacunes qui, s'il existait, génèrerait un signal S moins intense que celui des nanocavités. Cette analyse PAS révèle donc l'existence de nanocavités dont le signal écrante celui que donnerait un gradient de V_s localisé dans leur voisinage. M. Fujinami a fait des analyses PAS sur un échantillon implanté He à 60 keV et 10^{15} cm^{-2} , soit à une dose inférieure à la valeur du seuil de formation des cavités. L'implantation de son échantillon a été suivie de recuits variant de 300°C à 700°C pendant 1200 s. Ses résultats montrent que l'implantation He introduit des défauts V_2 qui se transforment en V_4 après recuit à 500°C, et en V_6 après recuit à 600°C [27]. Ces défauts disparaissent néanmoins après un recuit à 700°C. Dans notre cas, le recuit est effectué à 800°C, et sans doute ces V_6 se sont transformées en V_n ($n > 6$). Par ailleurs, la forte dose d'implantation d'He que nous avons utilisée ($5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) peut créer de gros défauts lacunaires, comme des V_{10} qui font partie des structures les plus stables dans le Si [28, 29].

Remarque: nous n'avons pas trouvé les valeurs ($S ; W$) ni de V_6 ni de V_{10} dans la littérature, cependant, nous pouvons supposer que V_5 a une pente $S(W)$ qui reste inférieure à celle de V_6 et V_{10} .



(a)



(b)

Figure 5.10 Profils PAS (a) $S(E)$ et (b) $S(W)$ obtenus sur un échantillon orientés (111) implanté He à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuit à 800°C pendant une heure et sur une référence (substrat Si brut, non implanté et non recuit). Les valeurs (S , W) de V_2 , V_3 , V_4 , V_5 et des cavités ont été calculées par Hakala [30].

Résumé :

Nous avons montré qu'un échantillon contenant une couche surfacique de cavités formées par implantation He peut diminuer l'effet de canalisation du B implanté et limiter sa diffusion lors du recuit d'activation. Les X_j sont semblables quelle que soit la température de recuit et quel que soit le procédé de dopage (implantation ionique ou PIII). Nous attribuons cette limitation de la diffusion du B au gradient de Vs et/ou aux nanocavités créés au cours du premier recuit qui annihile les I_B . La présence de F permet de réduire davantage la diffusion du B, malgré l'importante quantité d'Is générés par l'implantation de molécules. Le budget

thermique utilisé n'est pas suffisant pour éliminer les BICs, et les quantités de Vs générées sont trop faibles pour améliorer significativement l'activation du B, ce qui explique les valeurs très élevées des Rs obtenues. Il est donc nécessaire d'introduire un réservoir de Vs supplémentaire près de la surface pour aider l'activation du B et diminuer la Rs. L'implantation Si nous a semblé être le meilleur moyen.

3. Formation des USJs par double implantation (Si +B)

L'implantation de Si se traduit par la création d'une zone surfacique riche en Vs. En même temps, une zone plus profonde, riche en Is est créée. Ces Is peuvent par conséquent diffuser vers la surface et réduire la concentration des Vs. L. Shao a déjà montré qu'il est possible de séparer les régions riches en Vs et en Is grâce à une implantation Si à 1 MeV, et de contrôler la diffusion du B par une double implantation (Si + B). Dans ce chapitre, nous réalisons ces doubles implantations avec du Si⁺ de plus basse énergie 180 keV, 250 keV ou 300 keV, pour faire varier à la fois la quantité et la profondeur des Vs générées. En parallèle à l'implantation classique du B à 250 eV, une implantation PIII au BF₃ à 1.2 kV est effectuée.

La surface est un puits de défauts ponctuels et a un effet d'annihilation important sur les Vs surfaciques. En raison de la faible séparation spatiale entre la zone saturée de Vs et celle riche en Is, ces derniers vont diffuser vers la surface lors d'un recuit et/ou se recombiner avec les V_{Si}. Il y a une compétition entre la recombinaison des V_{Si} avec les Is (I_B et I_{Si}) et leur annihilation en surface. Par ailleurs, quand l'implantation Si est réalisée à une dose suffisamment élevée pour une énergie donnée, elle amorphise l'échantillon. La couche amorphe, en surface, peut supprimer l'effet de canalisation et permettre d'obtenir un profil d'implantation encore plus étroit. La figure 5.11 montre la dose seuil d'amorphisation du Si en fonction de l'énergie d'implantation du Si dans le Si. La couche amorphe se recristallise rapidement pendant un recuit à haute température ($\geq 900^{\circ}\text{C}$), et la concentration de Vs correspondant redevient celle de l'équilibre thermodynamique (environ 10^{10} cm^{-3} [31]). Les Vs ne peuvent alors ni participer au contrôle de la diffusion du B ni à son activation. Dans ce chapitre, les échantillons sont implantés Si à une dose inférieure au seuil d'amorphisation pour conserver l'excès de Vs pendant le recuit d'activation (figure 5.11).

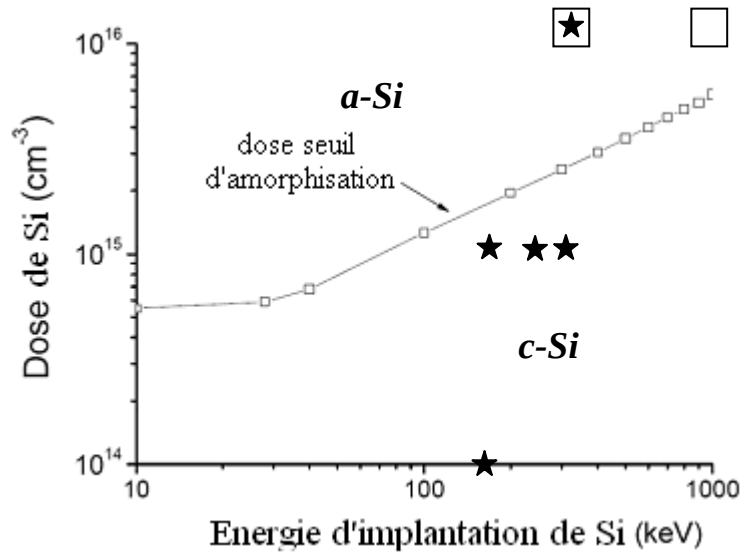


Figure 5.11 Dose seuil d'amorphisation du Si en fonction de l'énergie d'implantation du Si [32] dans Si. Les étoiles et les carrés représentent toutes les implantations Si réalisées dans cette thèse. Les étoiles noires représentent les implantations Si utilisées dans ce chapitre, et les carrés blancs représentent les implantations Si utilisées dans le 5^{ème} chapitre.

3.1 Si 180keV + B (PIII)

Des implantations Si à 180 keV à une dose de 10^{14} cm^{-2} ou 10^{15} cm^{-2} , qui introduisent des quantités différentes de Vs, sont réalisées pour étudier un possible impact de la dose de Si sur l'effet de canalisation et sur la diffusion du B. La figure 5.12 donne une estimation par simulation TRIM des distributions des Vs introduites.

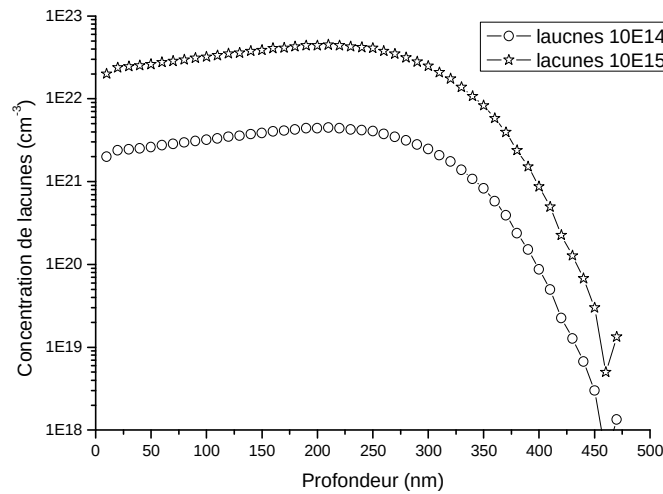


Figure 5.12 Simulation TRIM des distributions de lacunes présentes dans du Si après implantation Si à 180 keV à $\circ$ 10^{14} cm^{-2} ou $\star$ 10^{15} cm^{-2} .

Les figures 5.13 et 5.14 montrent les profils SIMS du B sur les échantillons ayant respectivement suivi les procédés P2_{PIII} et P3_{PIII}. L'augmentation de la dose d'implantation Si de 10^{14} cm^{-2} à 10^{15} cm^{-2} , qui introduit une quantité de V_{Si} 10 fois plus importante, donne une faible influence sur la diminution de l'effet de canalisation du B. La X_j de P2_{PIII} ou celle de P3_{PIII} avant recuit est la même, $(17 \pm 1) \text{ nm}$ ou $(16 \pm 1) \text{ nm}$, respectivement.

Mais une forte dose de Si permet d'améliorer l'activation du B. En effet, après un recuit à 900°C, dans l'échantillon P3_{PIII} (qui utilise une forte dose de Si), le B diffuse à partir d'une concentration de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ qui est 6 fois supérieure que celle de l'échantillon P2_{PIII} (qui utilise une faible dose de Si). Dans le cas d'un recuit à 1000°C, ce facteur est de 3. Après recuit (à 900°C ou 1000°C), une présence de BICs et un effet 'uphill' sur la diffusion du B sont observés dans les deux types d'échantillons. Si le fluor établit des liaisons avec les Vs [15, 16], cela diminue les recombinaisons des Vs avec les Is ce qui conserve des Is qui peuvent stabiliser les BICs, même à haute température. Les X_j sont données dans le tableau V.5. En présence de V_{Si}, les X_j sur les échantillons P2_{PIII} et P3_{PIII} sont réduits d'environ 60 % par rapport à la référence après un recuit à haute température (1000°C). Leurs facteurs F sont (5 ± 1) et (4 ± 1) , respectivement.

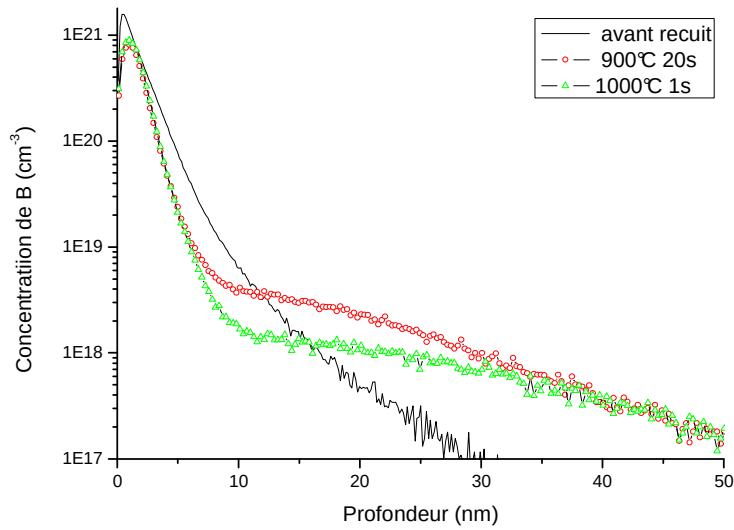


Figure 5.13 Profils SIMS de B réalisés sur des échantillons orientés (111) ayant suivi le procédé P2_{PIII} (implantation Si à 180 keV et 10^{14} cm^{-2} + implantation BF_3 à 1.2 kV et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, puis recuit à 900°C pendant 20s ou 1000°C pendant 1s).

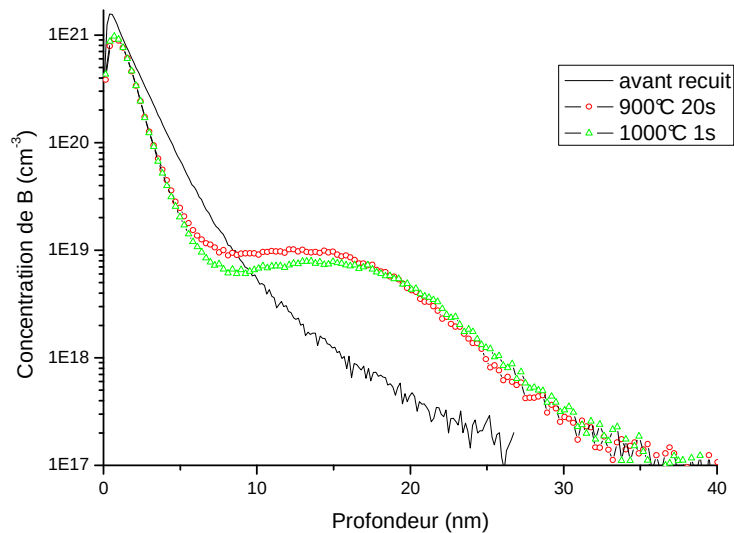


Figure 5.14 Profils SIMS de B obtenus sur des échantillons orientés (111) ayant suivi le procédé P3_{PIII} (implantation Si à 180 keV et 10^{15} cm^{-2} + implantation BF_3 à 1.2 kV et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, puis recuit à 900°C pendant 20s ou 1000°C pendant 1s).

Tableau V.5 Valeurs de X_j (en nm) obtenues par procédé P2_{PIII} ou P3_{PIII} [(échantillons orientés (111) implantés Si à 180 keV, 10^{14} cm^{-2} ou 10^{15} cm^{-2} + BF₃ à 1.2 kV et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), et recuits à 900°C, 20s ou 1000°C, 1s].

		Avant recuit	900°C, 20s	1000°C, 1s
X_j (nm)	P2 _{PIII}	17 ± 1	26 ± 2	30 ± 2
	P3 _{PIII}	16 ± 1	25 ± 2	27 ± 2

Résumé :

La faible énergie d'implantation Si introduit une couche surfacique riche en Vs (figure 5.12). Celles-ci se recombinent avec les I_B ce qui limite la diffusion du B, même si une partie des Vs est piégée en surface. Les I_{Si} n'influencent pas la diffusion du B. Nous pensons que la majorité des I_{Si} forme des défauts étendus à la Rp(Si) et que seule une petite partie des I_{Si} diffuse vers la surface et est recombinée par les Vs. Cependant, ces défauts étendus pourraient jouer le rôle de sources d'Is et induire un TED retardé et une désactivation du B dans des étapes ultérieures de procédés d'intégration. Une barrière contre la diffusion des I_{Si} est donc nécessaire. Même si l'augmentation de la dose d'implantation Si ne donne qu'une faible réduction de l'effet de canalisation du B, elle permet d'augmenter son activation d'un facteur 3 à 6 suivant la température de recuit.

3.2 Si 250 keV ou 300 keV + B (classique)

Nous allons déterminer quelle est l'énergie d'implantation Si la plus adaptée pour générer la zone de Vs la plus riche en Vs. Pour cela, nous avons utilisé les énergies de 250 keV et 300 keV en gardant constante la dose de Si (10^{15} cm^{-2}). Le B est ensuite implanté à 250 eV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ sur tous les échantillons. Les procédures correspondantes (P4_{classique} et P5_{classique}) utilisées sont présentées dans le tableau V.2.

La figure 5.15 montre les profils SIMS du B avant recuit. Une implantation Si à 250 keV ou 300 keV à 10^{15} Si/cm^2 n'amorphise pas l'échantillon mais perturbe son arrangement périodique ce qui permet de réduire l'effet de canalisation. En diminuant l'énergie d'implantation du Si, nous obtenons une concentration de Vs surfacique plus importante comme le montre la figure 5.16 et donc l'effet de canalisation du B est moindre : en effet, X_j diminue de 50% lorsque l'énergie d'implantation du Si est réduite de 300 keV à 250 keV. La Rp(Vs) sur l'échantillon implanté à 250 keV est décalée de 100 nm vers la surface comparée à celle de l'échantillon implanté à 300 keV (figure 5.16). Si la surface n'élimine pas une trop grande quantité de Vs, il semble judicieux d'implanter le Si à une énergie voisine de 250 keV.

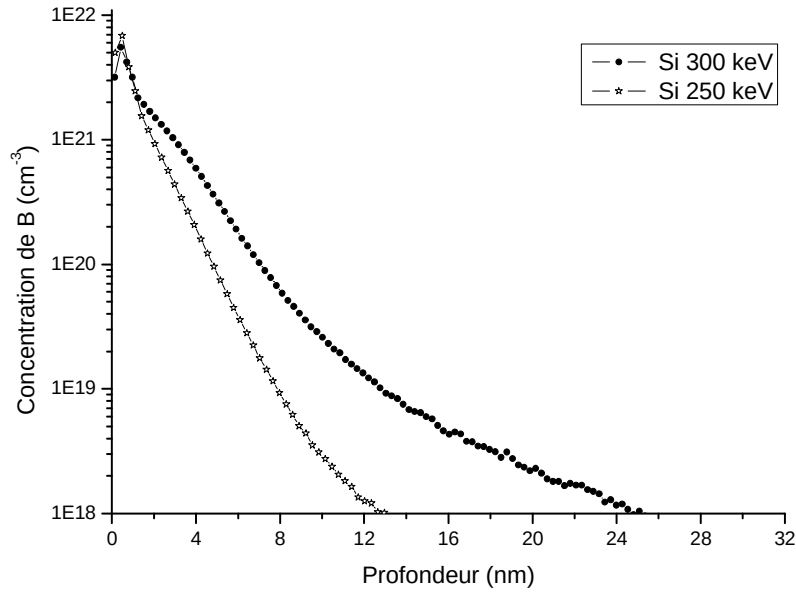


Figure 5.15 Profils SIMS de B obtenus sur les échantillons orientés (100) ayant suivi les procédés P4_{classique} ou P5_{classique} [implantations Si (250 keV ou 300 keV; 10^{15}cm^{-2}) puis B (250 eV; $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$)].

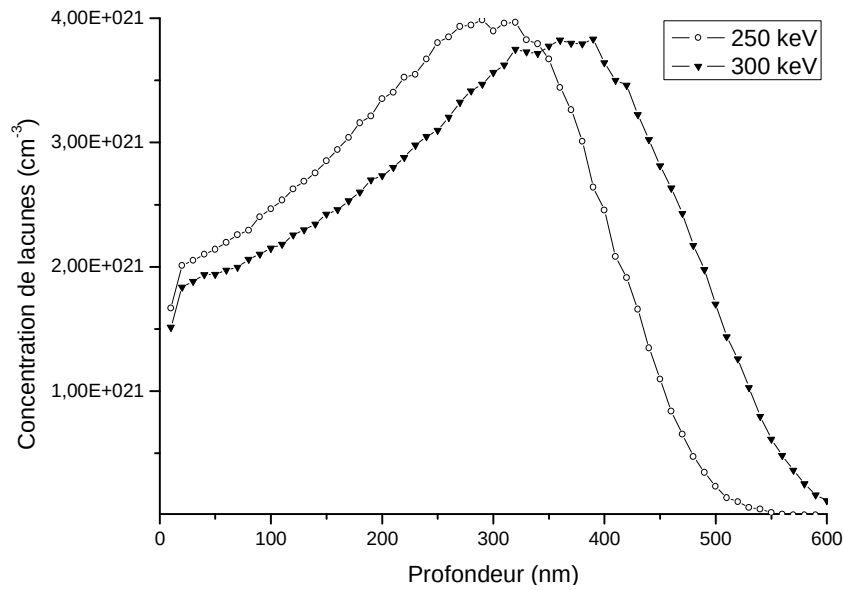


Figure 5.16 Simulations TRIM sur des distributions de lacunes dans des échantillons implantés Si à 250 keV ou 300 keV à 10^{15}cm^{-2} .

Lors d'un recuit à 1000°C pendant 10s sur un échantillon ayant subi le procédé P4_{classique}, des BICs sont formés à la Rp(B) où la concentration de B est supérieure à sa limite de solubilité. Les atomes de B qui composent les BICs sont stables à haute température comme le montre la figure 5.17. Le B diffuse à partir d'une concentration de $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ qui est inférieure à sa limite de solubilité ($1,2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$) [33] et subit un effet de TED ($F = 25 \pm 1$). Cela est probablement dû aux I_{Si} qui diffusent vers la surface au cours du recuit ainsi qu'aux I_{B} .

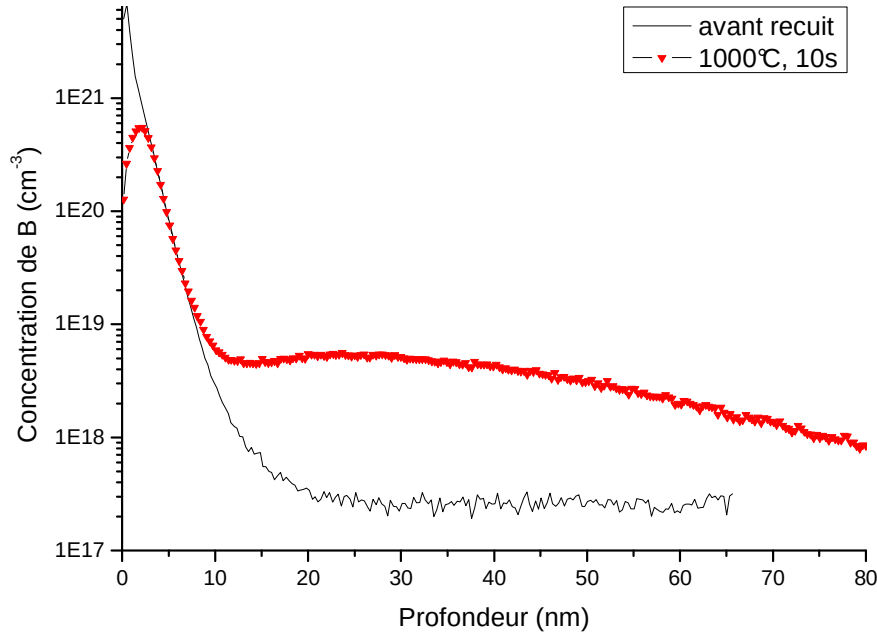


Figure 4.17 Profils SIMS de B mesurés sur des échantillons orientés (100) ayant suivi le procédé P4_{classique} [implantations Si (250 keV ; 10^{15}cm^{-2}) puis B (250 eV ; $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$) avant ou après recuit à 1000°C, 10s].

La figure 5.18 montre les analyses SIMS réalisées sur des échantillons ayant suivi le procédé P5_{classique}, avant ou après recuit à 900°C pendant 20s ou 1000°C pendant 10s. Les profils de B sont similaires à ceux présentés dans la figure 5.17 correspondant au procédé P4_{classique}. Des BICs sont formés, et un TED a lieu lors de l'étape d'activation. Le facteur F d'effet de TED est égal à (28 ± 1) pour un recuit 1000°C pendant 10s, ce qui est supérieur à celui obtenu dans l'échantillon P5_{classique}. Dans les deux procédés, le B diffuse à partir d'une région où sa concentration (10^{19}cm^{-3}) est inférieure à sa solubilité limite à l'équilibre thermodynamique après recuit à 900°C ou 1000°C : des I_{Si} diffusent vers la surface et diminuent localement la solubilité du B qui devient une solubilité effective. La limite de solubilité augmente avec la température, mais les coefficients de diffusion également. Il y a donc davantage d' I_{Si} qui diffusent vers la surface et diminuent la solubilité du B au cours d'un recuit à la plus haute température. Ainsi, le B a une solubilité effective (10^{19}cm^{-3}) semblable à 900°C et à 1000°C dans la figure 5.18.

Le tableau V.6 montre que la profondeur de jonction X_j sur l'échantillon P4_{classique} est 20% inférieure à celle de l'échantillon P5_{classique} après recuit à 1000°C, 20s. Cela confirme qu'il est préférable de réaliser une couche sursaturée en Vs la plus proche possible de la surface pour bénéficier au maximum des Vs afin de réduire le TED et activer le B.

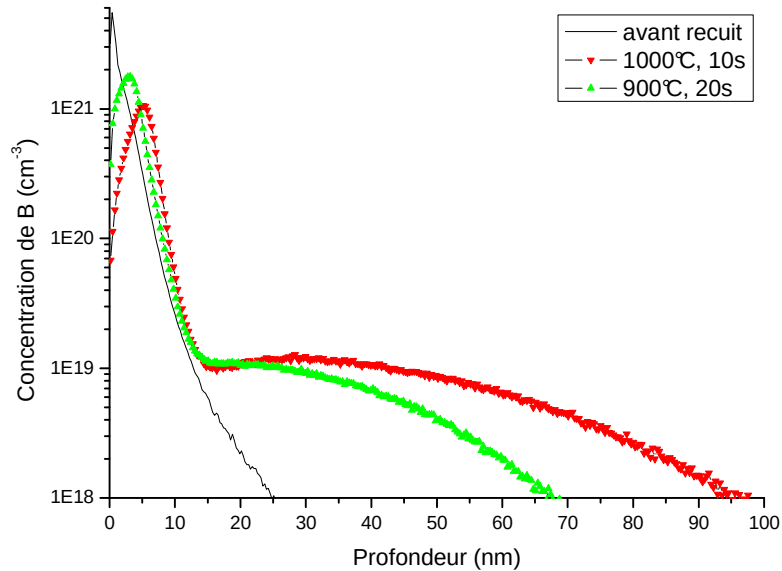


Figure 5.18 Profils SIMS de B obtenus sur des échantillons orientés (100) ayant suivi le procédé P5_{classique} (implantations avec du Si à 300keV, 10^{15}cm^{-2} , puis du B à 250eV, $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$) avant et après recuit à 900°C pendant 20s ou 1000°C pendant 10s.

Tableau V.6 X_j d'échantillons orientés (100) ayant suivi le procédé P4_{classique} ou P5_{classique} (implantés avec du Si à 300 keV, 10^{15}cm^{-2} , et du B à 250 eV, $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$) avant et après recuit à 900°C pendant 20s ou 1000°C pendant 10s.

		Avant recuit	900°C, 20s	1000°C, 10s
X_j (nm)	P4 _{classique}	$12,0 \pm 0,5$	-	75 ± 4
	P5 _{classique}	25 ± 1	66 ± 3	96 ± 5

Tableau V.6 Facteur F d'effet de TED sur des échantillons ayant subi un procédé P2_{PIII} ou P3_{PIII} ou P4_{classique} avec un recuit à 1000°C.

	P2 _{PIII}	P3 _{PIII}	P4 _{classique}	P5 _{classique}
F	5 ± 1	4 ± 1	25 ± 1	28 ± 1

Les X_j après recuit étant très élevées, nous avons jugé inutile d'effectuer les caractérisations électriques.

Résumé :

Une implantation Si à dose inférieure au seuil d'amorphisation permet de limiter l'effet de canalisation d'une implantation B. Une baisse de l'énergie d'implantation de Si de 250 keV à 300 keV, à dose constante (10^{15}cm^{-2}), permet d'augmenter l'énergie de déposition sur la surface de l'échantillon et d'avoir la meilleure limitation de l'effet de canalisation. Dans ce cas, une diminution de 50% sur la valeur de X_j est obtenue.

Une couche proche de la surface riche en Vs permet de mieux contrôler la diffusion du B et d'augmenter son activation. Cependant, un compromis reste à faire sur la position de cette couche car la surface reste un piège efficace pour les Vs. Les Vs présents dans la couche surfacique se recombinaient avec les Is ou sont piégées par la surface au cours du recuit. La vitesse d'annihilation des Vs est rapide, de l'ordre de quelques secondes [34]. Le TED a

toujours lieu dans les échantillons implantés Si et recuits par RTA. En présence de fluor, le TED est réduit d'un facteur 5 à 6 comparé avec les échantillons implantés d'ions B, comme le montre le tableau V.6 (On estime que la quantité de défauts ponctuels générés par les implantations Si à 180 keV ou 250 keV avec une même dose est comparable). Nous pensons que l'énergie d'implantation Si a une faible influence sur la diminution du TED. Pour préserver au maximum les V_{Si} , il faut créer une barrière de diffusion pour I_{Si} . Nous préférons donc, avant d'activer le B, planter de l'He pour créer des volumes ouverts dans le substrat. Ces volumes doivent être capables de piéger les I_B et stopper les I_{Si} lors de leur diffusion vers la surface.

4. Formation des USJs par triple implantation

Les effets de chaque implantation He ou Si sur la diffusion du B ont été présentées dans les sections précédentes. Les procédures de double implantation s'avèrent insuffisantes pour former des USJs. Dans le cas idéal, il faudrait obtenir une couche de V_{Si} la plus riche et la plus proche possible de la surface, et une bande de cavités localisée entre la couche d' I_{Si} et la $Rp(B)$ pour arrêter la diffusion des I_{Si} vers la surface. Pour cela, dans un premier temps, nous avons opté de former d'abord des cavités entre la $Rp(B)$ et la $Rp(Si)$ pour dresser une barrière de diffusion aux I_{Si} , puis de réaliser une implantation de Si pour limiter l'effet de canalisation lors de l'implantation du B et pour introduire des Vs en surface et enfin d'effectuer une implantation de B pour terminer par un recuit d'activation dans un four RTA. Dans un deuxième temps, nous avons testé l'efficacité du piégeage des Is par les cavités pendant leur formation.

4.1 Cavités + Si + B

Pour avoir une bande de cavités servant de barrière de diffusion aux I_{Si} , nous formons des cavités avant l'implantation du Si et du B.

4.1.1 He 10 keV + 800°C 1h + Si 180 keV + B

Une implantation d'He à 10keV, correspondant à une $Rp(He)$ de 108 nm (simulation TRIM) est réalisée avec une dose suffisante pour former des nanocavités. Puis un recuit à 800°C pendant une heure est effectué dans un four à moufle pour faire croître ces cavités. Le Si est implanté à 180 keV ($Rp(He) = 248$ nm par simulation TRIM), avec une dose inférieure à la valeur seuil induisant l'amorphisation du Si.

La figure 5.19 montre les distributions des cavités dans l'échantillon juste avant l'implantation B. Cet échantillon a été observé par MET sur une lame réalisée par amincissement mécanique au tripode et ionique au FIB, spécialement conçue pour tenter d'observer les nanocavités en surface. Le passage au FIB a tout de même amorphisé les 25 premier nm sous la surface. Les différences d'échauffement et de vitesse de pulvérisation entre la colle et le Si pourraient être à l'origine de ce phénomène d'amorphisation. La zone de cavités est située entre (70 ± 20) nm et (160 ± 20) nm avec une largeur de (90 ± 40) nm. Les

zones sursaturées en défauts ponctuels génèrent des contrastes de Bragg sombres à droite de la figure, et sont situés plus profondément dans le volume que la couche de cavités. Les nanocavités, qui sont entourées par de petits cercles, sont observées entre la surface et la bande de cavités. L'étape d'amincissement par le FIB peut réduire leur taille ou éliminer ces nanocavités du côté de la surface (< 50 nm de profondeur) [20].

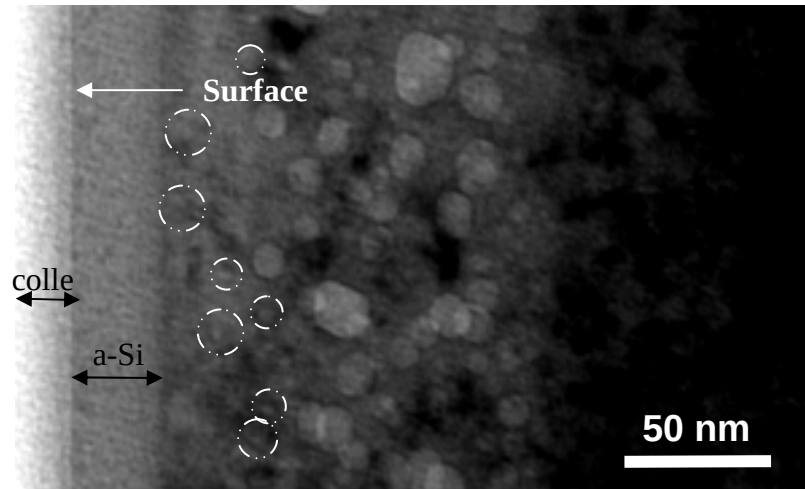


Figure 4.19 Cliché MET sur un échantillon orienté (111) ayant une bande de cavités formée par implantation He à 10 keV $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et un recuit à 800°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite implanté Si à 180keV, 10^{15} cm^{-2} . La lame mince est exceptionnellement réalisée par amincissement mécanique au tripode et ionique au FIB (cf. □ 6.21 dans chapitre 3). Les nanocavités sont entourées par de petits cercles en pointillés blancs.

4.1.1.1 Implantation classique

La figure 5.20 montre des profils SIMS mesurés sur les échantillons $\text{P6}_{\text{classique}}$ avant et après recuits. Comme reporté dans le cas d'une double implantation Si et B, des BICs sont toujours présents dans l'échantillon après recuit à 900°C , et aucune diffusion de B n'est observée. La valeur de R_s est élevée (730 ± 40) $\Omega/\square$ à cause de la présence de BICs. Ceux-ci ont une énergie d'activation de formation de $(3,2 \pm 0,4)$ eV et ne se dissolvent que pendant un recuit à 1000°C , 20s [35].

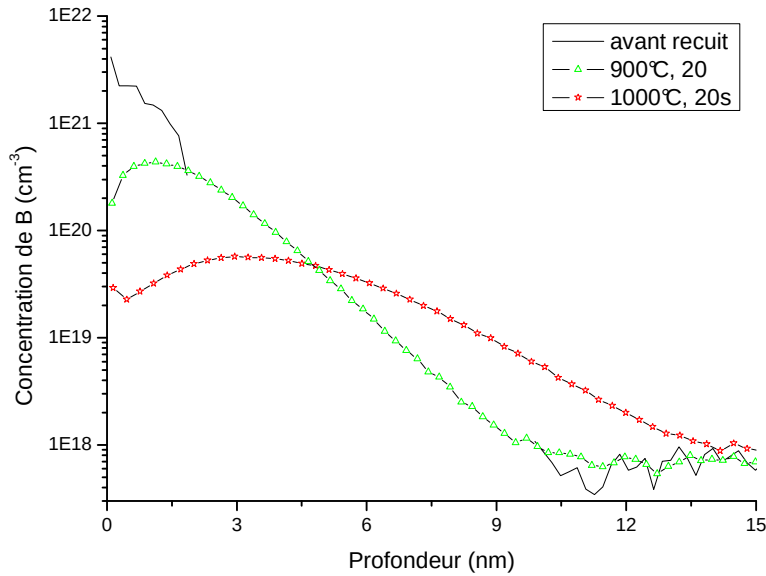


Figure 5.20 Profils SIMS de B obtenus sur des échantillons orientés (111) ayant subi un procédé P6_{classique} (ayant des cavités introduites par implantation He à 10 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, suivie d'un recuit à 800°C, une heure, puis implantés Si à 180 keV, 10^{15} cm^{-2} et B à 0.25 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) avant ou après recuit pendant 20 s à 900°C ou 1000°C.

A cette température, une faible R_s de $(290 \pm 40) \Omega/\square$ est mesurée et la X_j est de $(13,5 \pm 0,7)$ nm. Son extension est d'environ 4 nm ce qui est la même valeur que la distance parcourue par le B qui serait mesurée dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Le facteur F est donc égal à l'unité (voir tableau V.7).

4.1.1.2 Implantation PIII

La figure 5.21 montre les profils SIMS de B obtenus sur un échantillon ayant suivi le procédé P6_{PIII}. La X_j sur l'échantillon avant recuit est $(6,8 \pm 0,3)$ nm ce qui correspond à une réduction de 30 % par rapport à celle de la référence (figure 5.5) ou celle d'un échantillon ayant suivi le procédé P6_{classique}. Cela souligne l'avantage de l'implantation PIII. Cette X_j est similaire à celle mesurée sur l'échantillon P1_{PIII} contenant simplement des cavités. Cela confirme que l'implantation Si supplémentaire ne diminue pas l'effet de canalisation du B.

Après un recuit à 900°C ou 1000°C, la présence de BICs et un effet 'uphill' sur la diffusion du B sont toujours observés. La diffusion du B a été supprimée. Les profils de diffusion du B sont semblables à ceux mesurés sur un échantillon ayant subi le procédé P1_{PIII}. La présence de cavités et de fluor est suffisante pour contrôler la diffusion du B. Les V_{Si} peuvent servir à augmenter l'activation du B. Une R_s à $(700 \pm 50) \Omega/\square$ est obtenue sur l'échantillon après un recuit à 1000°C pendant 20s.

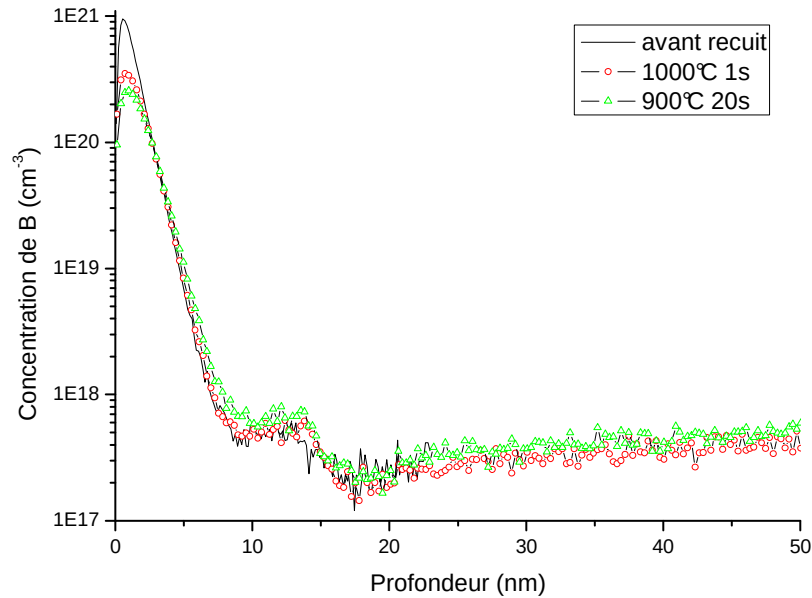


Figure 5.21 Profils SIMS de B obtenus sur des échantillons orientés (111) ayant subi un procédé P6_{PIII} [ayant des cavités introduites par implantation He (10 keV; $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) suivie d'un recuit à 800°C, une heure, puis implantés Si (180 keV; 10^{15} cm^{-2}) et BF₃ (1,2 kV; $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) avant ou après recuit à 900°C pendant 20s ou 1000°C pendant 1s].

Tableau V.7 X_j et R_s obtenues sur des échantillons orientés (111) ayant subi un procédé P6_{classique} ou P6_{PIII} [implantés He (10 keV; $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) suivi d'un recuit à 800°C pendant une heure, puis implantés Si (180 keV; 10^{15} cm^{-2}) et B (0,25 keV; $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ou BF₃ (1,2 kV; $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) avant ou après recuit pendant 20s à 900°C ou 1000°C].

		Avant recuit	900°C, 20s	1000°C, 1s	1000°C, 20s
X_j (nm)	P6 _{PIII}	$6,8 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,3$	-
	P6 _{classique}	$9,4 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,5$	-	$13,5 \pm 0,7$
R_s ($\Omega/\square$)	P6 _{PIII}	-	2190 ± 60	1090 ± 10	700 ± 50
	P6 _{classique}	-	730 ± 40	-	290 ± 40

Résumé :

Les mesures de X_j et de R_s , indiquées dans le tableau V.7, montrent l'avantage d'une triple implantation avec formation des cavités avant recuit d'activation par rapport aux résultats obtenus avec des doubles implantations. L'existence de cavités empêche la diffusion des I_{Si} vers la surface et protège la couche surfacique riche en V_{Si} . Celle-ci peut donc assurer la réduction de la concentration d' I_B et l'augmentation de l'activation du B. La présence de fluor permet de réduire encore la diffusion du B.

4.1.2 He 50keV + 800°C 1h + Si 300 keV + B (classique)

L'implantation He effectuée à 50 keV permet de former les cavités plus en profondeur et de diminuer les possibles courants de fuite des composants [36] [37]. L'implantation Si est réalisée à 300 keV, correspondant à une $R_p(Si)$ de 408 nm de profondeur (TRIM), pour placer

la couche d' I_{Si} juste en arrière de la couche de cavités. Le Si est implanté avec une dose supérieure à la dose d'amorphisation (10^{16} cm^{-2}) pour réduire au mieux l'effet de canalisation, et introduire un maximum de V_{Si} en surface.

La figure 4.22 met en parallèle les profils TRIM d'He et de Si avec des images de MET avant l'implantation de B. Une chaîne de cavités est observée à (540 ± 30) nm de profondeur, ce qui est bien plus profond que la $R_p(\text{He})$ qui se trouve à (420 ± 20) nm d'après les simulations TRIM, ou à (360 ± 30) nm qui est la position toujours mesurée expérimentalement de cavités formées par ces mêmes conditions d'implantation d'He. L. C. Liu et R. Delamare observent une bande de cavités située à 350 nm de profondeur avec une largeur d'environ 160 nm sur un échantillon implanté uniquement He dans des conditions identiques, et recuit à 900°C pendant une heure [21] [38]. Le décalage de la profondeur de la couche de cavités est d'au moins 100 nm entre ces résultats et le nôtre, par triple-implantation. Gandy montre dans son rapport de thèse que la vitesse de diffusion des cavités dans l'a-Si s'élève de 1,5 à 2,5 nm/s à 620°C [39]. Au cours d'un recuit à 800°C pendant une heure, les cavités ne diffusent pas dans le c-Si [21]. Dans la section 3.1.1 nous avons montré qu'une implantation Si ne "poussait" pas les cavités. L'implantation Si peut élever la température de l'échantillon à une température maximale de 150°C pendant 20 à 30 min. Supposons que l'implantation Si puisse amorphiser l'échantillon très vite, et que la vitesse de diffusion des cavités diminue d'un facteur 30 entre 150°C et 620°C, alors la couche de cavités pourrait avoir bougé vers cette nouvelle position. Cette diffusion des cavités peut être poussée par le gradient de contraintes dues aux gradients d' I_s et V_s . La couche de cavités étant plus profonde après une triple implantation que la $R_p(\text{Si})$, elle ne peut donc pas servir de barrière de diffusion aux I_{Si} . La figure 5.22, montre une couche amorphe entre (240 ± 40) nm et (410 ± 50) nm de profondeur correspondant au $R_p(\text{Si})$ par simulation TRIM. Mais nous trouverons qu'une couche amorphe surfacique est introduite dans des conditions d'implantation Si identiques (ce résultat sera décrit dans la partie 2.2 du cinquième chapitre). Des nanocavités formées entre la surface et la couche de cavités lors d'un recuit à 800°C pendant une heure sont sûrement présentes, comme nous l'avons observé dans la figure 5.19. Ces nanocavités sont efficaces pour piéger les I_{Si} et diminuer l'accumulation d'agrégats d' I_{Si} augmentant ainsi la valeur seuil de la dose induisant une amorphisation du Si.

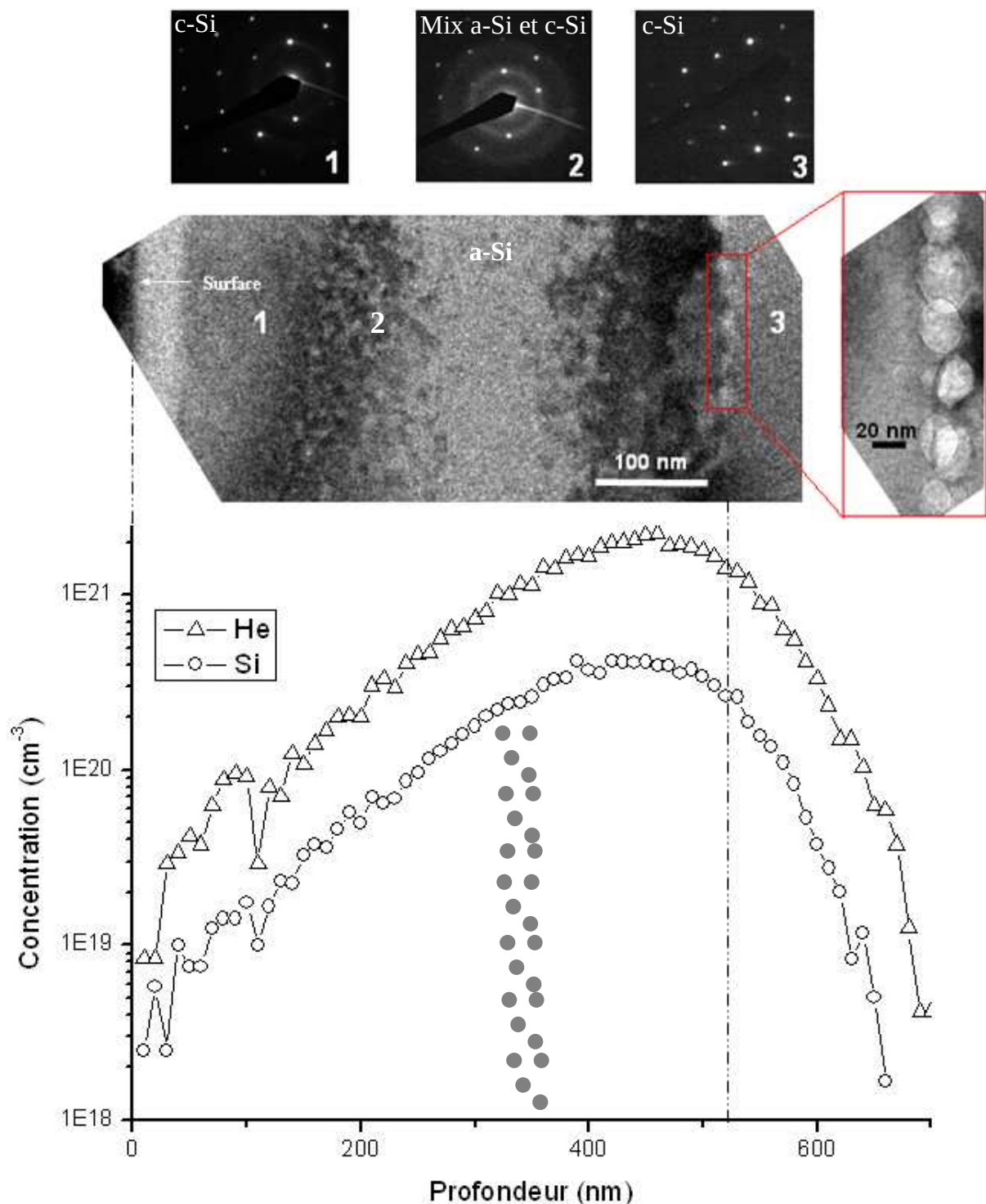


Figure 5.22 Corrélation spatiale entre les observations en MET d'un échantillon orienté (100) ayant subi un procédé P7_{classique} [ayant une bande de cavités formée par implantation He à 50 keV $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ suivie d'un recuit à 800°C pendant une heure; l'échantillon est ensuite successivement implanté Si (300 keV; 10^{16} cm^{-2}) et B (0,25 keV ; $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)] et les profils de l'He et du Si obtenus par TRIM. L'image à droite de la figure est le grossissement de la zone située dans le rectangle de l'image centrale. Les chiffres 1,2 et 3 dans cette image MET centrale correspondent aux endroits où chacun des clichés de diffraction ont été réalisés. Les ronds gris dans les profils TRIM schématisent les cavités à la profondeur à laquelle elles se trouvent avant l'implantation du Si.

Les résultats SIMS (figure 5.23) montrent que la diffusion du B a tout de même été contrôlée par ces nanocavités, en dépit de l'absence de barrière d' I_{Si} . Bien qu'il n'y ait pas de couche amorphe en surface, la X_j avant recuit vaut seulement $(7,1 \pm 0,5) \text{ nm}$. Une perturbation

de la surface par une implantation Si à forte dose est efficace pour réduire l'effet de canalisation. En effet, l'échantillon implanté Si à 250 keV, 10^{15} cm^{-2} et B dans les mêmes conditions (figure 5.17) n'a pas une meilleure valeur de X_j .

Après un recuit pendant 20s à 900°C ou 1000°C, la X_j correspond à $(8,5 \pm 0,5) \text{ nm}$ ou $(11,7 \pm 0,6) \text{ nm}$ respectivement. L'extension de X_j est égale à $(1,4 \pm 1,0) \text{ nm}$ et $(4,6 \pm 1,1) \text{ nm}$ respectivement avec un facteur d'effet TED F égal 1, ce qui correspond aux longueurs de diffusion du B dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Les BICs sont toujours présents après le recuit à faible température (900°C), car la $[B]_{\text{pic}}$ est supérieure à la solubilité limite du B dans le c-Si ($6,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Ces BICs sont dissous après le recuit à haute température (1000°C), et le B commence à diffuser à partir d'une concentration de $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ égale à sa solubilité limite dans le c-Si à 1000°C. Nous avons donc une bonne activation du B, ce qui est confirmé par le résultat de mesure de R_s qui n'est que de $(150 \pm 10) \Omega/\square$ (tableau V.8). Les nano bulles ainsi que la couche de V_{Si} , qui diminuent fortement les I_{Si} , sont efficaces pour obtenir une bonne activation.

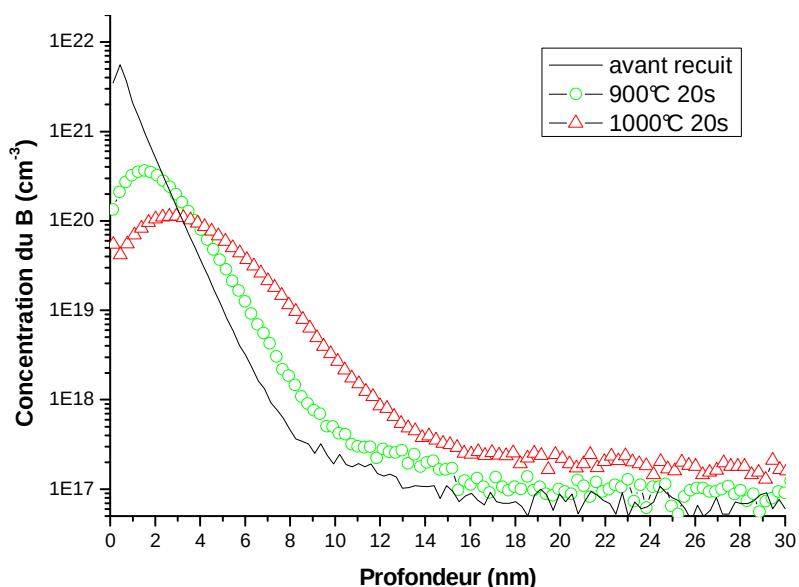


Figure 5.23 Profils SIMS de B obtenus sur des échantillons orientés (100) ayant subi un procédé P7_{classique} [ayant une bande de cavités introduites par implantation He à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuits à 800°C pendant une heure, puis implantés Si à 300 keV, 10^{16} cm^{-2} et le B à 0,25 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$] avant ou après recuit pendant 20s à 900°C ou 1000°C.

Tableau V.8 X_j et R_s mesurées sur des échantillons orientés (100) ayant subi un procédé P7_{classique} [obtenus par implantation He à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuits à 800°C pendant une heure, puis implantés Si à 300 keV, 10^{16} cm^{-2} et B à 0,25 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$] avant ou après recuit pendant 20s à 900°C ou 1000°C.

	Avant recuit	900°C, 20s	1000°C, 20s
$X_j \text{ (nm)}$	$7,1 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,5$	$11,7 \pm 0,6$
$R_s \text{ (}\Omega/\square\text{)}$	-	-	150 ± 10

Résumé :

Les nanocavités présentes en surface sont capables d'augmenter le seuil de la dose d'amorphisation d'une implantation Si en piégeant les Is. Elles annihilent les I_B et restent une

barrière de diffusion pour les I_{Si} . Même lorsque la zone de cavités est déplacée en arrière de la couche riche en I_{Si} , ces nanocavités réussissent à stopper le reflux des I_{Si} en surface, limitent la diffusion du B et aident à activer le B. Avec ce procédé, nous avons réussi à réaliser la meilleure USJ avec une X_j à $(11,7 \pm 0,4)$ nm et une R_s à $(150 \pm 10) \Omega/\square$.

4.2 Si + He + B (PIII)

L'implantation PIII étant la plus adaptée à une production industrielle pour réaliser des USJs, associée à une étape de pré-amorphisation (PAI) [40], nous l'avons appliquée dans notre procédé de triple implantation à titre d'essai pour effectuer le dopage au B. Le détail du procédé est : une implantation Si à 1 MeV, 10^{16} cm^{-2} , une implantation He à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et une immersion dans un plasma de BF_3 (1,2 keV avec des doses 10^{15} cm^{-2} ou $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Nous avons choisi d'implanter le Si à 1 MeV pour séparer au maximum les zones riches en V_{Si} et en I_{Si} . Un unique recuit d'activation et de formation des cavités est effectué à 900°C ou 1000°C pendant 20 s par RTA.

Les profils SIMS du B avant recuit sont montrés dans la figure 5.24. Avec une triple implantation, la X_j de l'échantillon implanté à la même dose (10^{15} cm^{-2}) que la référence (Si brut implanté B) est $(5,8 \pm 0,2)$ nm, ce qui représente une réduction de profondeur de 48 % par rapport à la X_j de la référence. Pour les échantillons implantés B à faible ou à forte dose, leur X_j est différente en raison de l'élargissement de la distribution de Gaussienne correspondant à la zone d'arrêt des ions B. A forte dose, X_j vaut $(7,8 \pm 0,2)$ nm, ce qui est 25% plus profond que la X_j de l'échantillon implanté B à faible dose. La dose réelle implantée est $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ respectivement sur les échantillons implantés B à faible dose et à haute dose (tableau V.9). La perte de la dose implantée par un dopage par PIII est de l'ordre de $(50 \pm 10) \%$ dans les deux cas.

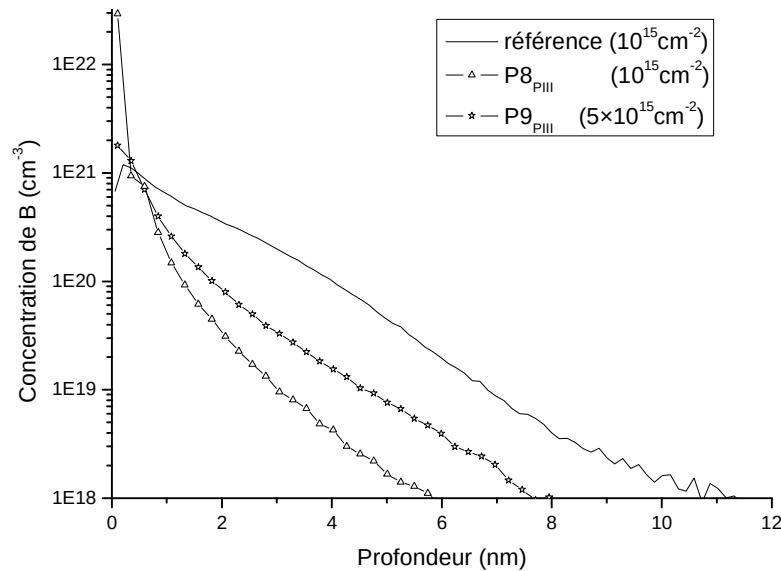


Figure 5.24 Profils SIMS de B réalisés sur un échantillon de référence (Si (111) brut implanté BF_3 à 1 kV et $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) et des échantillons ayant subi les procédés P8_{PIII} ou P9_{PIII} qui sont implantés trois fois: Si à 1 MeV, 10^{16} cm^{-2} , He à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, et le BF_3 à 1,2 kV à faible dose ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ou à forte dose ($5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), respectivement.

Tableau V.9 Effet de perte de dose sur les échantillons orientés (111) P8_{PIII} ou P9_{PIII} (implantations Si à 1 MeV, 10^{16} cm^{-2} puis He à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) implantés BF₃ à $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ou $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ par PIII respectivement.

dose (B) machine implantée par PIII (D_m)	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
dose réellement implantée (D_r)	$6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
taux de perte ($\frac{D_m - D_r}{D_m}$)	$(40 \pm 10)\%$	$(60 \pm 10)\%$

Pour former une jonction la plus courte possible, nous choisissons l'échantillon implanté BF₃ avec la dose $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, possédant la meilleure Xj (figure 5.24), pour effectuer le recuit d'activation. Les profils SIMS du B après activation sont montrés dans la figure 5.25. L'exo-diffusion du B est très importante. Après un recuit à 1000°C pendant 20s, la dose restée dans l'échantillon est $5,1 \times 10^{12} \text{ B/cm}^2$ ce qui ne représente que 8,5 % de la dose introduite réellement dans l'échantillon avant recuit. Une faible dose active de $4,8 \times 10^{11} \text{ B/cm}^2$ et une Rs importante de $35 \text{ k } \Omega / \square$ sont mesurées par nano SRP. Dans cette procédure, la présence du fluor peut être la cause de l'exo-diffusion du B sans limiter sa diffusion. S. P. Jeng et al, montrent que le fluor exo-diffuse facilement dans du c-Si [41], même à faible température (300°C). Mais ce phénomène n'a pas été observé dans les autres échantillons implantés BF₃ par PIII. La quantité de B restée dans l'échantillon diffuse loin jusqu'à quelques centaines de nm dans le volume. Cela signifie soit que les I_{Si} peuvent diffuser vers la surface au cours de la croissance des cavités et aident la diffusion du B, soit que la quantité d'Is introduite pendant le PIII est trop importante pour être annihilée par les volumes ouverts proches de la surface. Il est possible que ces Is, en diffusant vers la surface pour s'annihiler, « poussent » le B et induisent son exo-diffusion. Une étude en MET pour tenter de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu sera présentée dans le chapitre 5.

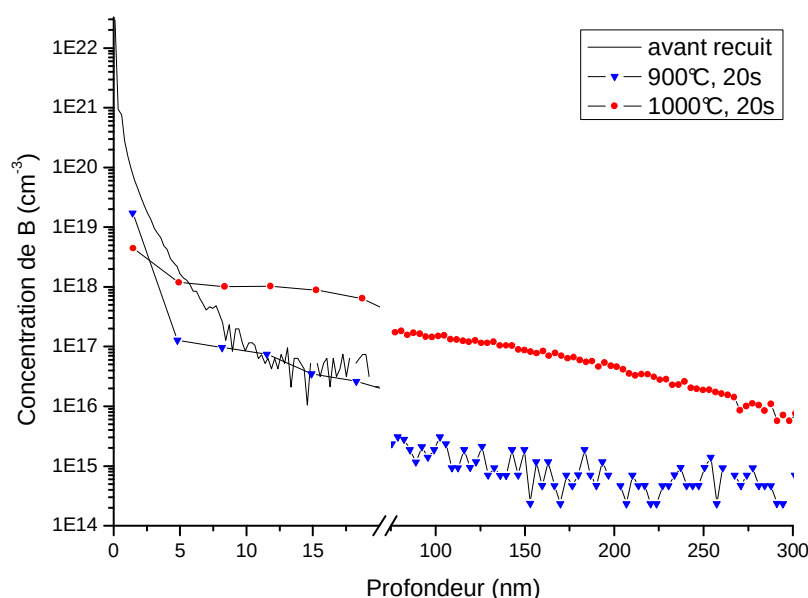


Figure 5.25 Profils SIMS de B mesurés sur des échantillons orientés (111) ayant suivi le procédé P8_{PIII} (implantés Si à 1 MeV, 10^{16} cm^{-2} , He à 50 keV, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et BF₃ à 1.2 kV, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ par PIII) avant ou après recuit pendant 20s à 900°C ou 1000°C.

Résumé :

Dans les procédés utilisés (P8_{PIII} ou P9_{PIII}), la présence de fluor ne permet pas de limiter la diffusion du B et contribue peut être à son exo-diffusion. En effet, l'implantation BF₃ introduit une quantité d'Is trop importante pour être annihilée par les V_{Si} proches de la surface. Le B peut être entraîné par les Is qui diffusent vers la surface lors du recuit d'activation et induisent son exo-diffusion. Une partie des I_{Si} peuvent traverser la zone de formation des cavités lors du recuit et induire l'accélération de la diffusion du B. Les cavités ont un faible effet de pièges d'Is lors de leur croissance. Cela confirme qu'il est préférable de former les cavités avant d'activer le B.

5. Discussion et conclusion du chapitre

L'effet de chaque implantation, He ou Si, sur la diffusion et l'activation du B est vérifié, comme le montre le tableau V.10. Une double implantation (He + B) est capable de limiter la diffusion du B au maximum, par rapport à la procédure double implantation (Si + B), grâce à l'annihilation des I_B par la présence de nano cavités près de la surface et/ou un gradient de lacunes formé au cours de la croissance des nanocavités à la Rp(He). Cette double implantation (He + B) permet d'avoir une longueur de diffusion du B égale à celle obtenue dans les conditions d'équilibre thermodynamique. De plus la présence de F est capable de supprimer totalement la diffusion du B. Mais l'analyse de PAS ne permet pas de confirmer l'existence de ce gradient de lacunes, car des nanocavités sont localisées à la même profondeur que dernier. Celles-ci génèrent un signal PAS important masquant celui d'un éventuel gradient de Vs. Si ce gradient de lacunes existe, nous pensons qu'il est constitué de V₆ ou V₁₀. Grâce au profil SIMS, nous constatons que le B commence à diffuser à partir d'une zone où sa concentration est voisine de son seuil de solubilité. Cependant, la haute valeur de Rs montre un faible taux d'activation (25%) et confirme que les BICs sont stables même à haute température (1000°C). Cela montre que la solubilité effective du B est inférieure à la valeur théorique et signifie que la quantité de Vs est insuffisante pour éliminer les Is. Ce procédé n'introduit et/ou ne sauve pas assez de lacunes pour obtenir une bonne activation et donc une faible Rs. Dans le cas de la double implantation (Si + B), le Si est introduit à faible énergie (≤ 300 keV) ce qui réduit la distance de séparation entre les V_{Si} et les I_{Si} et rapproche ces deux types de défauts de la surface. Les I_{Si} peuvent y diffuser facilement car il manque une barrière à leur diffusion. Ce procédé va donc entraîner un TED important (tableau V.10). Pour les échantillons implantés BF₃ par PIII, la présence de fluor permet de limiter la diffusion du B et de réduire l'effet de TED d'un facteur 6.

Tableau V.10 Comparatif des résultats entre l'implantation classique et PIII obtenus par différents procédés : double implantation (cavités +B) et (Si +B), et triple implantation : cavités (He + recuit) +Si +B. On estime que la quantité de défauts ponctuels générés par les implantations Si (180 keV; $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ou (250 keV ; $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) est comparable.

Procédés Résultats	Cavités (He +recuit) + B		Si + B		Cavités (He +recuit) + Si + B	
	P1 _{classique}	P1 _{PIII}	P4 _{classique}	P3 _{PIII}	P6 _{classique}	P6 _{PIII}
X_j avant recuit (nm)	6 ± 1	7 ± 1	$12,0 \pm 0,5$	16 ± 1	$9,4 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,3$
X_j d'USJ (nm)	9 ± 2	7 ± 3	75 ± 4	26 ± 3	11 ± 3	7 ± 1
Facteur d'effet de TED	1	0	25 ± 1	4 ± 1	1	0

Le procédé de triple implantation (Si + He + B) avec un seul recuit pour à la fois activer les B et former les cavités, ne permet pas d'éviter un TED: lors de la croissance des cavités, les V_{Si} aident à l'agglomération des précurseurs $He_n V_m$ et ont un faible effet sur la recombinaison avec les I_s . Ceci montre qu'il est préférable de former des cavités avant d'activer le B pour créer une barrière d' I_s . En utilisant une triple implantation (He + recuit de formation des cavités +Si +B) et un recuit d'activation, la couche de cavités préformées peut être utilisée pour arrêter la diffusion d' I_{Si} et préserver les V_{Si} pour servir à l'annihilation des I_s et augmenter la solubilité du B dans Si. A haute température, les BICs sont dissous, et le B est bien activé. Une USJ avec les meilleures X_j à $(11,7 \pm 0,4)$ nm et la R_s à $(150 \pm 10) \Omega/\square$ a justement été réalisée par cette méthode (P7_{classique}). Les résultats sur les échantillons traités par l'implantation PIII ont des meilleures X_j , mais nous n'avons pas fait de mesures électriques dessus. Nous pensons qu'ils vont avoir une bonne activation avec la présence de F et peut être avoir des R_s inférieures aux échantillons traités par implantation classique du B.

Un recuit à 900°C n'est jamais suffisant pour activer le B et dissoudre les BICs, quel que soit le procédé utilisé. Un recuit à 1000°C est nécessaire.

Références :

- [1] S. Kilpelainen, et al., Mater. Sci. Eng. B, Volumes 159-160, 164-167(2009).
- [2] E. Bruno, S. Mirabella, E. Napolitani, F. Giannazzo, V. Raineri, F. Priolo, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 257, p 181–185 (2007).
- [3] F. Cayrel, D. Alquier, C. Dubois and R. Jérision, Mat. Sci. and Eng. B 124–125, 271 (2005).
- [4] S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, F. Giannazzo, C. Bongiorno, V. Raineri, E. Napolitani and A. Carnera, App. Phys. Lett. 88 (2006).
- [5] O. Marcelot, A. Claverie, F. Cristiano, F. Cayrel, D. Alquier, W. Lerch, S. Paul, L. Rubin, H. Jaouen, C. Armand, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Volume 257, Issue 1-2, 249-252 (2007).
- [6] L. Shao, X. Lu, X. Wang I. Rusakova, J. Liu, W. K. Chu, Appl. Phys. Lett. 78, 2321 (2001).
- [7] F. Roqueta, A. Grob, J. J. Grob, R. Jérision, J. P. Stoquert and L. Ventura ; Nucl. Instrum. Methods B 147, 298 (1999).
- [8] M. Dumont, M.-V. Coulet, F.Bley, G. Regula, Mater. Sci. Eng. B (2009).
- [9] A. Halimaoui, STMicroelectronic (2009)
- [10] M. Ferri, S. Solmi, D. Giubertoni, M. Bersani, J. J. Hamilton, M. Kah, K. Kirkby, E. J. H. Collart, N. E.B. Cowern, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 102, 103707 (2007).
- [11] Howard Chih-Hao Wang, Chih-Chiang Wang, Chih-Sheng Chang, Tahui Wang, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 22, NO. 2, (2001).
- [12] B. Mohadjeri, J. Linnros, B. G. Svensson, M. Östing, Physical review letters, vol. 68, n°12, pp. 1872-1875 (1992).
- [13] Y.J. Park, J. J. Kim, J. Appl. Phys. 85, 803 (1999).
- [14] G. Impellizzeri, S. Mirabella, A. M. Piro, M. G. Grimaldi, F. Priolo, F. Giannazzo, V. Raineri, E. Napolitani, A. Carnera, Applied Physics Letters, Volume 91, Issue 13, id. 132101 (3 pages) (2007).

- [15] X. D. Pi, C. P. Burrows, "P. G. Coleman, Phys. Rev. Lett. 90, 155901 (2003).
- [16] G. M. Lopez, V. Fiorentini, G. Impellizzeri, S. Mirabella, E. Napolitani, Phys. Rev. B, 72, 045219 (2005).
- [17] M. Jaraiz, G. H. Gilmer, J. M. Poate, T. D. de la Rubia, Appl. Phys. Lett. 68, 409 (1996).
- [18] L. Pelaz, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, S. B. Herner, H.-J. Gossmann, D. J. Eaglesham, G. Hobler, C. S. Rafferty, J. Barbolla, Appl. Phys. Lett. 73, 1421 (1998).
- [19] J. R. Kaschny, P. F. P. Fichtner, A. Muecklich, U. Kreissig, R. A. Yankov, R. Koegler, A. B. Danilin, W. Skorupa ; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 469, 451 (1997).
- [20] A. S. Gandy, S.E. Donnelly, M.-F. Beaufort, V.M. Vishnyakov, J.-F. Barbot, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 242, p 610–613 (2006).
- [21] Romain. Delamare, rapport de thèse, université d'Orléans, 2003.
- [22] J. Grisolia, A. Claverie, G. Ben Assayag, S. Godey, F. Labhom, A. Van Veen, J. Appl. Phys. 91, 9027 (2002).
- [23] D. L. da Silva, P. F. P. Fichtner, M. Behar, A. Peeva, R. Koegler, W. Skorupa, Nucl. Instr. and Meth. Inphys. R. 190 756-760 (2002).
- [24] C.C. Griffioen, J.H. Evans, P.C. De Jong, and A. Van Veen, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 27, 417 (1987).
- [25] J.H. Evans, A. Van Veen, and C.C. Griffioen, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 28, 360 (1987).
- [26] A. Mokhberi, R. Kasnavi, P. B. Griffin, J. D. Plummer, Appl. Phys. Lett. 80, 3530 (2002).
- [27] M. Fujinami, T. Miyagoe, T. Sawada, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Akahane, Physical Reviw B, V 68, 165332 (2003).
- [28] D. J. Chadi, K. J. Chang, physical review B, volume 38, number 2, p 1523 - 1525 (1988).
- [29] T. E. M. Staab, A. Sieck, M. Haugk, M. J. Puska, Th. Frauenheim, H. S. Leipner, Physical review B, Volume 65, 115210 (2002).
- [30] M. Hakala, M. J. Puska, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B 57, no 13, p. 7621 (1998).

- [31] H. Zimmermann, Appl. phys. lett, vol. 59, n°24, p. 3133-3135 (1991).
- [32] N. E. B. Cowern, et al., Cluster ripening and transient enhanced diffusion in silicon. Materials Science in Semiconductor Processing, 2(4): p.369-376 (1999).
- [33] A. Armigliato, D. Nobili, P. Ostoj, M. Servidori, S. Solmi, The Electrochem. Soc., Pro. Series P. V. 77-2, p. 638-647, USA, (1977).
- [34] C. M. Chen, S. Rassa, T. Gessmann, M. P. Petkov, M. H. Weber, K. G. Lynn, H. A. Atwater, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 557, Warrendale, PA, (1999).
- [35] S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, D. De Salvador, E. Napolitani, A. V. Drigo, A. Carnera, Appl. Phys. Lett. 83, 680 (2003).
- [36] V. Raineri, P.G. Fallica, S. Libertino, J. Appl. Phys. 79, 9012 (1996).
- [37] V. Raineri, M. Saggio, F. Frisina, E. Rimini, Solid State Electron. 42, 2295 (1998).
- [38] C. L. Liu, E. Ntsoenzok, M. F. Barthe, P. Desgardin, D. Alquier, S. Ashok, M. O. Ruault, Presentation orale au E-MRS, Strasbourg (2003).
- [39] A. S. Gandy, rapport de thèse, université salford, IMR, UK (2008).
- [40] Vanessa Vervisch, Yannick Larmande, Philippe Delaporte, Thierry Sarnet, Marc Sentis, Hasnaa Etienne, Frank Torregrosa, Fuccio Cristiano, Pier Francesco Fazzini, Applied Surface Science 255, P 5647–5650 (2009).
- [41] S. P. Jeng, T.-P. Ma, R. Canteri, M. Anderleb, G. W. Rubloff, Appl. Phys. Lett. 61 (11), P 1310 – 1312 (1992).
- [42] E. J. H. Collart, K. Weemers, D. J. Gravesteijn, J. G. M. van Berkum, J. Vac. Sci. Technol. B 16.1., (1998).

Conclusion générale et perspectives

Nous avons étudié la formation des jonctions ultra courtes en essayant de tirer profit des défauts générés par des implantations multiples (Si + B, He + B, He + Si + B et Si + He + B). L'objectif de cette thèse était de former une USJ avec une faible profondeur de jonction ($X_j < 30$ nm) et une faible résistance carrée ($< 200 \text{ } \Omega/\square$). Cela nécessitait de contrôler la diffusion du B et son activation dans le Si. Les comportements du B sont influencés par la quantité de défauts introduits par les différentes implantations. Une étude de ces derniers permet d'optimiser les procédés afin de former les meilleures USJs possibles. Nous avons réussi à réaliser des USJs capables de satisfaire les exigences des performances des composants jusqu'en 2015 (ITRS) du point de vue des valeurs du couple (X_j ; R_s).

Les deux techniques de dopage, qui sont l'implantation classique et le PIII, permettent d'introduire des ions B avec des profondeurs similaires en utilisant des énergies d'implantation « équivalentes » : 0,25 keV pour le B ou une tension d'accélération de 1,2 kV pour le BF_3 .

Résultats obtenus sur l'étude des USJs

Dans le cas d'une double implantation (He + B), le recuit thermique avant l'implantation du bore permet de former des cavités autour de la zone d'arrêt des ions He et près de la surface, ce qui permet de consommer efficacement les I_B et limiter la diffusion du B. Celui-ci diffuse peu profondément lorsque l'échantillon est implanté B par la méthode classique ou PIII. La valeur de X_j correspondante est (7 ± 1) nm ou (9 ± 1) nm après un recuit à 1000°C pendant une seconde. La faiblesse de ce procédé est que les V_s surfaciques ne sont pas en nombre suffisant pour améliorer la solubilité et l'activation du B dans le Si. La R_s est $(1400 \pm 300) \text{ } \Omega/\square$, ce qui signifie que les BICs ne sont pas complètement dissous même après un recuit à 1000°C .

Dans le cas d'une double implantation Si + B, deux zones, l'une riche en V_s et l'autre riche en I_s sont introduites dans l'échantillon lors de l'implantation Si. Nous avons effectué des implantations Si à faible énergie (≤ 300 keV) pour que la couche de V_{Si} soit très proche de la surface. Les jonctions sont relativement courtes (≤ 25 nm) avant recuit mais le traitement thermique d'activation induit une forte diffusion du B. Ceci peut s'expliquer par le fait que les I_{Si} diffusent vers la surface et se recombinent avec les V_{Si} , à cause de la faible séparation spatiale entre V_{Si} et I_{Si} due aux faibles énergies d'implantation Si utilisées. Ces recombinaisons réduisent considérablement le bénéfice de la création des V_{Si} . Les facteurs de quantification de l'effet de TED pour les échantillons implantés B de façon classique ou par PIII sont égaux à (26 ± 3) ou (5 ± 2) , respectivement. Le F introduit par l'implantation BF_3

(méthode PIII) semble réduire la diffusion du B, sans qu'une explication fiable ne puisse être proposée.

Dans la procédure de triple implantation (He + Si +B), une couche de cavités est d'abord formée par implantation d'He suivie d'un recuit. Par la suite, une implantation Si introduit une couche surfacique riche en V_{Si} et finalement du B est implanté. Les résultats obtenus montrent que la triple implantation permet de diminuer considérablement la résistance carrée. C'est le seul procédé qui nous a permis d'obtenir des valeurs de R_s compatibles avec les exigences de l'ITRS. Nous avons, en particulier, obtenu une jonction ayant une profondeur de $(11,7 \pm 0,4)$ nm avec une R_s de $(150 \pm 10) \Omega/\square$.

On peut donc dire, en comparant les trois procédés utilisés, que les cavités induites par l'implantation d'He jouent bien leur rôle de barrière pour la diffusion des I_{Si} vers la surface. Cette barrière préserve la zone riche en V_{Si} avec la même efficacité que la couche d'oxyde d'une structure SIMOX (séparation par implantation d'oxygène).

Le budget thermique nécessaire à l'activation du B a été étudié dans cette thèse. Il en résulte que des recuits à 900°C sont insuffisants car ils ne permettent pas de dissoudre les BICs ni d'atteindre un bon taux d'activation. Il est nécessaire que les recuits soient réalisés au moins à 1000°C pour assurer une bonne activation. La triple implantation, par exemple, permet de contrôler la concentration d'Is et d'accéder à un coefficient de diffusion du B proche de la valeur de celle obtenue dans des conditions d'équilibre. Un recuit à 1000°C pendant 20s dans un four RTA (qui est le plus utilisé dans l'industrie) permet d'obtenir des résultats intéressants car très prometteurs. Le passage à un autre procédé de recuit tel que l'utilisation du laser semble inutile dans ce cas. Toutefois la stabilité thermique de la jonction reste encore à être testée.

Résultats obtenus sur l'étude des défauts introduits par les différentes implantations

Différents défauts sont introduits par les diverses implantations. Celle du Si à faible énergie (0,3 MeV) introduit une zone amorphe s'étendant jusqu'à la surface, et celle à haute énergie (1 MeV) introduit une zone amorphe enterrée qui ne commence qu'à 180 nm sous la surface jusqu'à $R_p(Si)$. Le dépôt d'énergie est bien sûr supérieur au seuil d'amorphisation, avec des valeurs beaucoup plus importantes que ce seuil dans le cas du 0,3 MeV, induisant des concentrations de défauts plus élevées.

Dans les échantillons co-implantés Si à 1 MeV et He à 50 keV, hormis les cavités attendues à la $R_p(He)$, d'autres sont aussi observées à la $R_p(Si)$. Le mécanisme de formation de ces cavités reste difficilement explicable. L'He est en principe un élément nécessaire dans leur formation. Mais la quantité d'He qui peut diffuser à la $R_p(Si)$ est assez faible. En particuliers, les résultats NRA montrent une agglomération de l'He à la $R_p(He)$ et aucune diffusion vers $R_p(Si)$ n'est mesurée. Des travaux complémentaires sont nécessaires pour bien définir le rôle de l'He et/ou l'orientation de la surface de l'échantillon sur la formation des cavités dans du Si amorphe.

L'implantation d'He sur un échantillon contenant une couche amorphe enterrée (introduite par une implantation Si à 1 MeV) peut introduire une recristallisation partielle de cette couche amorphe côté surface. Dans le cas d'un échantillon contenant une couche d'amorphe allant jusqu'à la surface (introduite par une implantation Si à 0,3 MeV), aucune recristallisation n'est observée. Une zone cristalline surfacique semble être le germe nécessaire qui induit une recristallisation partielle sous implantation d'He. Mais le rôle de l'He lui-même sur la diminution de la température de recristallisation est encore mal défini. Là encore, une expérience de double implantation Si à 0,3 MeV et He dans un échantillon orienté (111) serait bénéfique pour mieux comprendre ce phénomène de recristallisation.

L'étude des défauts introduits par les différentes implantations utilisées permet de connaître leur évolution lors du recuit d'activation et d'optimiser les paramètres du procédé de formation des USJs. De ces résultats, on peut dire que l'implantation du B se fait exclusivement dans une zone cristalline lorsqu'on utilise une mono-implantation Si à 1 MeV ou He ainsi qu'après une co-implantation He + Si. Le B est introduit dans une couche de a-Si quand on utilise une implantation Si à 0,3 MeV. Dans tous les cas, la X_j avant recuit est toujours moitié moindre par rapport à la référence. Cependant, la présence de nano cavités proches de la surface semble être plus efficace qu'une couche amorphe pour limiter l'effet de canalisation du B.

Perspectives

Bien que très proche des intérêts industriels, ce travail nous a permis de découvrir des phénomènes structuraux inattendus comme des changements locaux de phase a/c au cours d'implantation, des recristallisations avec ou sans maclage au cours de recuits, des formations de cavités par introduction d'une très grande quantité de Vs par implantation de Si à haute énergie et dose, etc.... Nous n'avons malheureusement pas fait une étude systématique de tous ces phénomènes rencontrés au cours des étapes d'élaboration des USJs pour comprendre les mécanismes mis en jeu. Notamment, d'un point de vue purement fondamental, il aurait été très intéressant de réaliser sur des substrats Si orientés (111) ou (100), des implantations d'He directement à la $R_p(\text{Si})$ après une implantation à 1 MeV ou 0,3 MeV (donnant lieu à des couches a-Si enterrées ou non), pour vérifier la formation ou non de bulles d'He, comme cela a été observé dans d'autres travaux (thèse de Gandy). Des recuits rapides de 500°C à 1000°C donneraient des informations sur les cinétiques de formation de bulles dans du a-Si et de la recristallisation du Si avec et sans maclage.

Pour tenter de mettre en évidence la présence de nanocavités et/ou d'un gradient de Vs proches de la surface, qui sont supposés être responsables des excellentes caractéristiques des USJs que nous avons obtenues, il est nécessaire d'utiliser un dispositif PAS permettant de sonder les cents premiers nanomètres de la surface des échantillons.

Il serait sans doute judicieux de chercher à caractériser la qualité du Si amorphe obtenu après implantation Si lorsque la quantité d'énergie déposée est proche ou très loin de celle

correspondant au seuil d'amorphisation du Si. Il s'agirait de déterminer le nombre moyen de liaisons entre premiers voisins (par RBS en canalisation ou par spectroscopie Raman par exemple).

Enfin, pour tester complètement nos jonctions, il faudrait réaliser des gravures (structures MOS) et effectuer des mesures $I(V)$. Les résultats obtenus avec un dopage par la méthode PIII sont très encourageants puisque des recuits à 1000°C pendant seulement une seconde donnent des mesures de résistance de surface de $(2190 \pm 60) \Omega/\square$ et une X_j de (7 ± 1) nm. Cette valeur de R_s n'est plus que de $(700 \pm 60) \Omega/\square$ après un traitement à 1000°C pendant 20 secondes. Il faudrait également déplacer la position des cavités en faisant varier l'énergie d'implantation d'He jusqu'à 100 keV afin de déterminer l'impact de cette position sur X_j .

Annexe 1. Principe de fonctionnement de l'implantation ionique par faisceau d'ions

Le schéma d'un implanteur par faisceau d'ions est donné sur la figure 1.3. Il est composé de quatre parties distinctes : la source d'ions, la séparation magnétique des masses, la colonne d'accélération, la réparation des neutres et la chambre d'implantation.

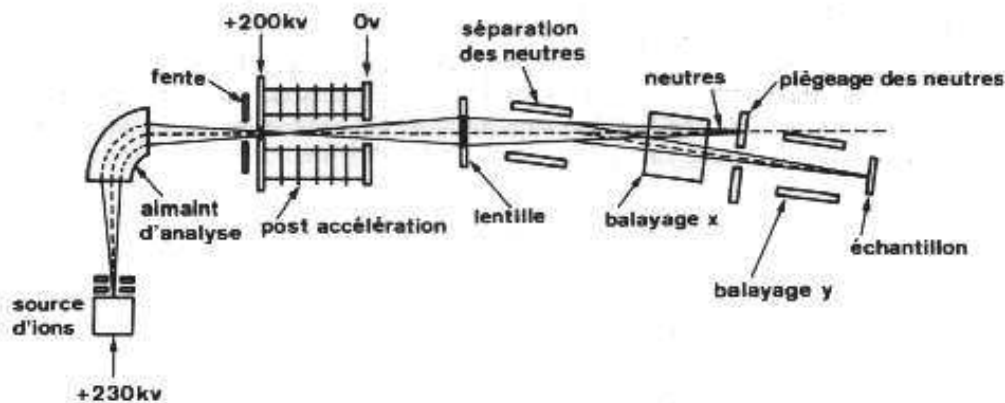


Figure 1.1 Schéma d'un implanteur par faisceau d'ions.

Les atomes à ioniser sont principalement introduits sous forme de gaz dans la chambre d'ionisation. Il y a deux types de sources pour obtenir un plasma :

- La source de Freeman, constituée d'un filament dans lequel circule un fort courant électrique. Les électrons qui sont émis par le filament (cathode) viennent frapper les atomes du gaz et créent ainsi un plasma. L'avantage d'une telle source est qu'elle permet d'utiliser un matériau que l'on sublime en le mettant dans un creuset chauffant.
- La source hyperfréquence : des ondes électriques vont exciter les électrons du gaz introduit et créer le plasma par interactions entre électrons et neutres. Les avantages de cette source sont qu'elle possède une grande durée de vie qu'elle ne nécessite pas de filament et par conséquent sa maintenance est plus aisée comparée à la source de Freeman.

Un champ électrique est appliqué à la sortie de la chambre d'ionisation pour extraire les ions positifs et constituer un faisceau ionique. Celui-ci va traverser un champ magnétique appelé analyseur de masse pour sélectionner les ions mono-énergétiques présentant une seule masse ionique. Après l'étape de séparation des neutres, le faisceau d'ions est focalisé, selon le mode choisi, et accéléré ou décéléré au moyen de différentes optiques électrostatiques et/ou magnétiques situées dans la colonne d'accélération. A la fin, un système de déflexion électrostatique permet de supprimer les atomes neutres et centrer le faisceau sur une surface d'environ 1 cm par 1 cm. Un balayage électrostatique ou magnétique du faisceau éventuellement combiné avec un balayage mécanique de l'échantillon permet une

implantation homogène et reproductible.

Toutes ces procédures sont réalisées dans un environnement sous basse pression (10^{-6} mbar) pour diminuer les collisions entre les ions du faisceau et des molécules résiduelles. Les avantages de l'implantation ionique résident dans le fait que l'on puisse sélectionner précisément (99.9%) une masse donnée, implanter une dose avec une faible erreur et limiter au maximum la contamination de l'échantillon. Cependant, l'implantation ionique révèle des faiblesses dans le cas d'implantation à basse énergie à cause de ce qu'on appelle "un effet de charge d'espace" (cf. section 1.1.2 de chapitre 1). De plus, il peut y avoir un problème de contamination due aux neutres lorsqu'on travaille en mode décélération.

Annexe 2. Diffusion thermique

La diffusion thermique est un phénomène de transfert thermique provoqué par une différence de température entre deux régions en contact, et se réalisant sans déplacement global de matière qui s'interprète comme la transmission de proche en proche de l'agitation thermique : un atome (ou une molécule) cède une partie de son énergie cinétique à l'atome voisin. Elle est une technique traditionnelle la plus utilisée pour introduire les dopants dans le Si pour former des jonctions.

La diffusion thermique des impuretés a lieu dans des tubes en quartz à l'intérieur des fours (figure 2). Le procédé s'appuie sur le déplacement des atomes par agitation thermique. Le temps d'exposition, la température, la pression du gaz, etc. permettent de régler le profil de dopage voulu. Lorsque seule une zone doit être dopée, un masque d'oxyde de Si est déposé autour d'elle par photolithographie et attaque acide, puis éliminé après traitement.

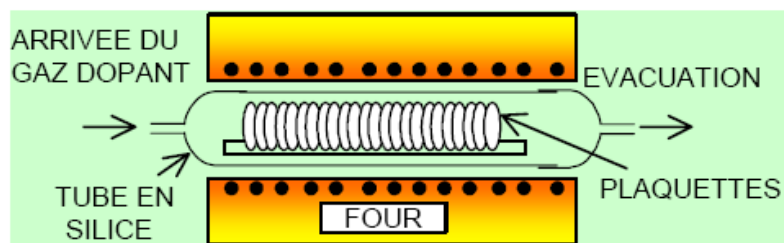


Figure 2. Coupe schéma d'un four pour les dopages de Si

Ce procédé permet de réaliser toutes sortes de structures, comme par exemple, réaliser la jonction présentée dans la Figure 3. Un substrat prédopé en type p reçoit d'abord une zone de type n lors d'un premier dopage par la diffusion thermique de phosphore, puis une autre imbriquée de type p dans un deuxième dopage par diffusion thermique de B. Mais dans cette procédure, la deuxième diffusion thermique du B fait diffuser à une grande concentration pour compenser la zone du phosphore formée dans le premier diffusion thermique d'abord, puis former la couche type p. Il consomme plus du matériau et prend du temps.

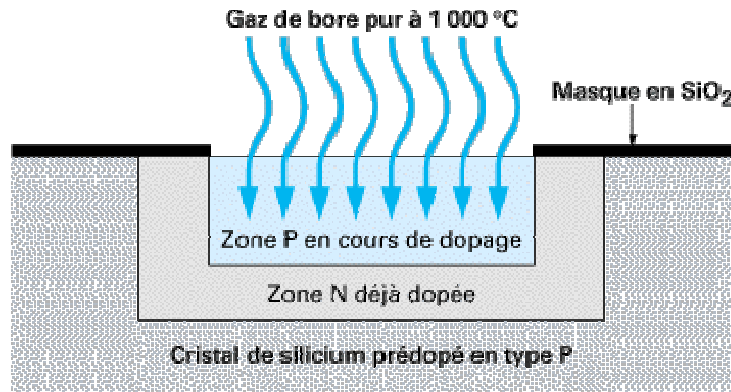


Figure 3. Diffusion thermique de B dans le Si.

La diffusion thermique est une technique permettant de réaliser les jonctions de profondeur micro métrique en fonction de (T, t) sur un grand nombre de plaquettes de Si à la fois, mais le contrôle du profil de dopage avec une précision en nano métrique reste problématique. Avec la tendance de la minutions des circuits intégrés par la loi de Moore [1], cette technique n'est plus adaptée pour réaliser la nouvelle génération de jonctions PN nanométrique.

L'avantage de la technique de la diffusion thermique :

- Elle est capable de réaliser la diffusion thermique sur une grande quantité de plaquette par fois.
- La taille de plaquette est limitée par la taille de chambre à chauffer.

Les inconvénients de la technique de la diffusion thermique :

- Il est difficile de contrôler de façon très précise le profil de dopage et préciser la dose.
- La compensation du dopant consomme plus du dose à diffusés.

Annexe 3. Epitaxie

L'épitaxie est une technique de croissance orientée, de deux cristaux l'un par rapport à l'autre, possédant des éléments de symétrie communs. Elle est utilisée pour faire croître des couches minces (de quelques nanomètres d'épaisseur) d'atomes sur une surface d'un cristal par définition parfaitement ordonnée. Le matériau obtenu présentera ainsi une structure monocristalline, de même orientation que le substrat initial. Il est possible de réaliser une jonction avec le profil de dopage abrupt.

3.1 Epitaxie en phase vapeur

Cette technique consiste à faire croître la couche épitaxiée à l'interface entre une phase solide, le substrat, et une phase gazeuse, mélange d'un gaz porteur et des différentes substances réactives dont le précurseur. Le précurseur gazeux se décompose fournissant les éléments dopants au contact d'un substrat chauffé à une température suffisante, comme le montre la figure 4. Dans le réacteur, les gaz se dissocient pour fournir les atomes de déposition.

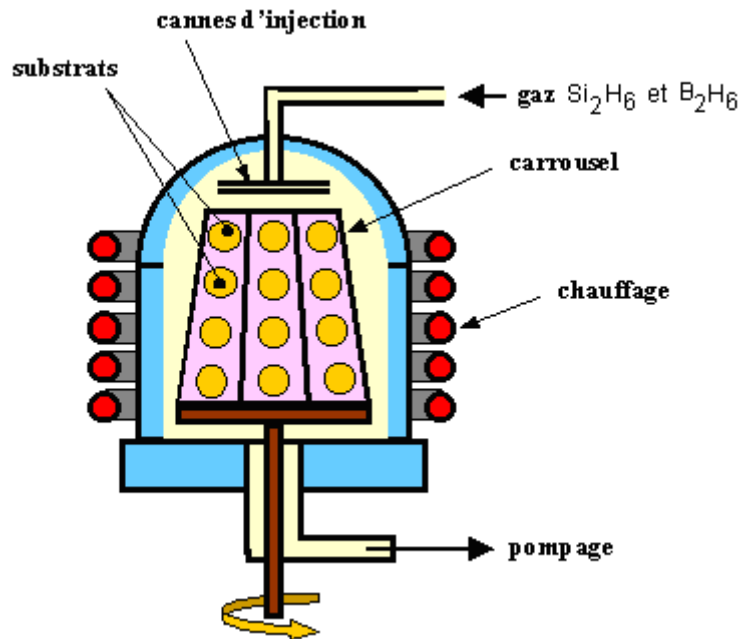


Figure 4. Banc d'épithaxie en phase vapeur pour un dopage au B [2].

Il est important de contrôler l'homogénéité et le flux des gaz pour assurer un bon dopage. Les réactions mises en jeu sont très différentes et qu'elles peuvent même conduire à des effets négatifs suivant la température de croissance. Il faudra donc aussi contrôler les équilibres chimiques par injections des gaz résultant de la décomposition de la source. La vitesse de croissance cristalline peut atteindre plus de $10\mu\text{m}/\text{min}$. Cette technique est actuelle la plus répandue au sein de l'industrie des semi-conducteurs.

L'avantage de la technique de l'épithaxie en phase vapeur:

- La multiplicité des sources gazeuses assure une grande diversité tant dans la nature du matériau épithaxié que dans ses possibilités de dopage
- Une vitesse de croître contrôlabilité permet de fabriquer reproductible des jonctions dans l'industrie.

Les inconvénients de l'épithaxie en phase vapeur :

- L'effet de 'autodopage' : des atomes dopants du substrat diffusent vers la couche épithaxiée durant la croissance [3].

3.2 Epithaxie par jet moléculaire

L'épithaxie par jet moléculaire consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat chauffé sous ultra vide (10^{-6} - 10^{-7} mbar) afin d'éviter tout choc ou contaminations sur leurs parcours. La structure du bâti bâtiment d'épithaxie par jet moléculaire est donnée dans la figure 5 dessous :

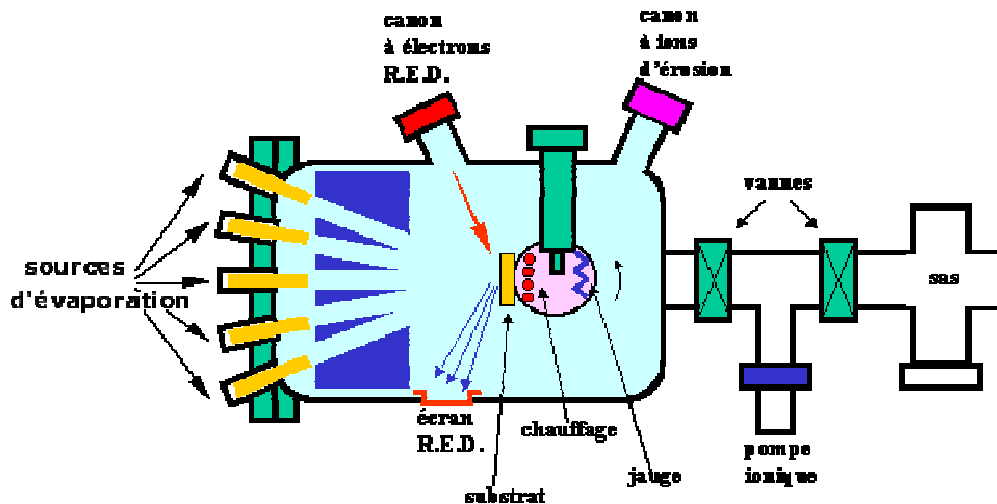


Figure 5. Bâti d'épithaxie par jet moléculaire

Les espèces réactives sont obtenues à partir de sources évaporées par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature ou contenant des autres dopages. Il faut adapter la puissance de chauffage des cellules et du porte-substrat pour chaque élément évaporé. L'évolution dimensionnelle et cristalline de la croissance est contrôlée par réflexion électron diffraction (R.E.D.). Un jet de molécules est créé en direction du substrat pour contrôler des évaporations de cellules. On obtient ainsi une très grande précision de croissance, et donc un profil de jonction très abrupte, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois.

En contrôlant les sources, on peut ainsi réaliser couche après couche des structures très complexes comme des diodes laser.

L'avantage de l'épithaxie par jet moléculaire :

- Il permet de former un profil de dopant abrupt.

Les inconvénients de l'épithaxie par jet moléculaire :

- La vitesse de croissance étant très faible de l'ordre de 0.1 à 1 $\mu\text{m}/\text{heure}$.
- Cette technique est très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée.

Annexe 4. Mesure de résistance de surface par quatre pointes (4PP)

La méthode 4PP (quatre points de sonde) est une technique de mesure de résistance carrée (figure 3.20). Elle ne nécessite aucune préparation de l'échantillon et donne une mesure rapide, mais n'est pas adaptée à la caractérisation des USJs (10 à 30 nm). En fait, les pointes vont traverser la jonction et mesurer la résistance carrée du substrat. En raison de ce problème, nous avons utilisé l'effet Hall pour mesurer la résistance carrée de nos jonctions.

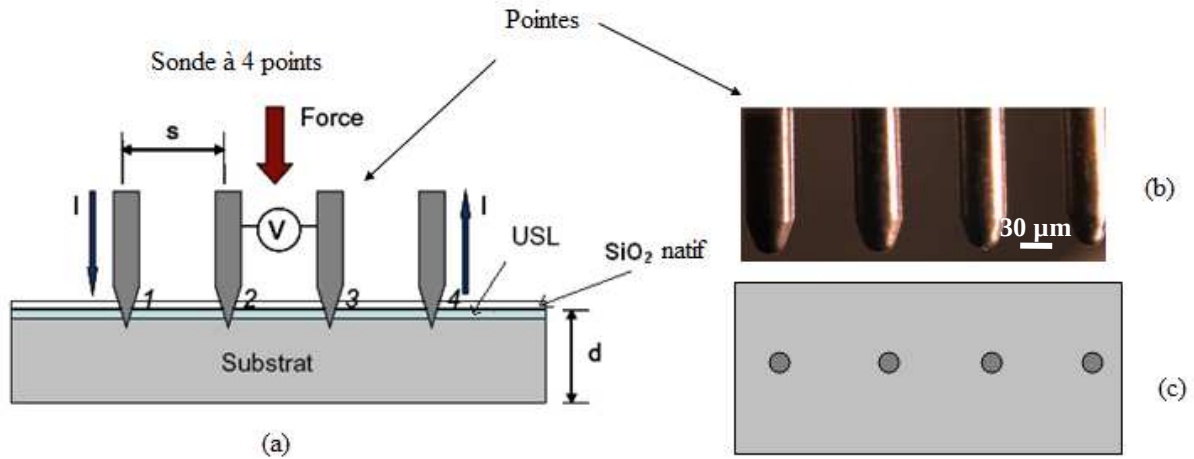


Figure 3.20 Technique de 4PP (a) schéma du système (b) image réelle des 4 pointes, (c) schéma des traces de mesure sur la surface de l'échantillon.

Annexe 5. Résistance de surface à l'échelle nanométrique (nano-SRP)

La nano SRP (spreading resistance profiling) est une technique basée sur la **SRP** conventionnelle pour mesurer un profil de résistivité permettant d'accéder au profil de dopants actifs. Le schéma de la mesure par SRP est donné dans la figure 3.21. Elle utilise deux pointes, qui sont pilotées par un système de micro-déplacements et prennent contact avec la surface d'un échantillon biseauté pour mesurer son courant.

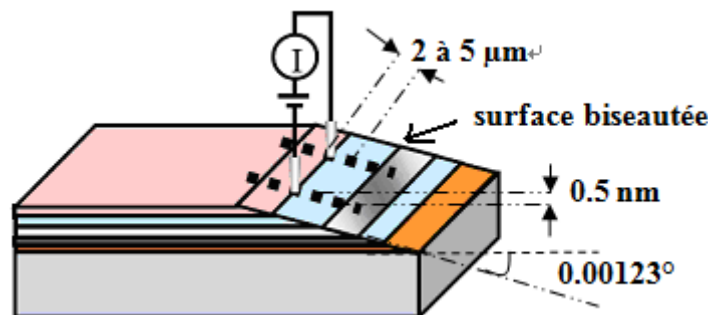


Figure 3.21 Schéma d'une mesure de nano-SRP sur un échantillon biseauté.

La préparation de l'échantillon est réalisée par polissage mécanique. Pour une jonction classique, l'angle de biseau est de 1° à 5° , ce qui permet de réaliser le profil de dopants actifs sur des profondeurs de 1 à 2 μm . Pour les USJs, il faut réaliser un biseau de moins de $0,5^\circ$ correspondant à une profondeur de moins de 500 nm. Les limitations de la SRP conventionnelle sont le poids des pointes qui va induire une pression importante et les faire pénétrer trop profondément dans l'échantillon, de même que le diamètre des pointes qui doit être inférieur à la distance entre deux points de mesure.

Nos échantillons sont préparés et caractérisés par la société SOLECON LABS aux États-Unis. Les pointes ont un diamètre de 10 à 15 nm. Pour réduire leur pénétration, leur poids est seulement de 2,5 grammes. Avec un biseau de $0,00123^\circ$ et un pas de mesure variant de 2 à 5 μm , la résolution en profondeur atteint 0,5 nm. Cette technique est très bien adaptée à la caractérisation des USJs.

Références :

- [1] Schaller, R.R, Spectrum, IEEE, Volume: 34, Issue: 6, P 52-59 (1997)
- [2] H. Kim, G. Glass, T. Spila, N. Taylor, S. Y. Park, J. R. Abelson, J. E. Greene, J. Appl. Phys. 82, 2288 (1997).
- [3] G. R. Srinivasan, Autodoping effects in silicon epitaxy, J. Electrochem. Soc., Vol 127, n° 6, p 1334-1342 (1980)

Réalisation de jonctions ultra courtes par multi-implantation dans Si

Résumé :

Les circuits deviennent de plus en plus intégrés pour augmenter les performances des dispositifs microélectroniques. La formation de jonctions ultra courtes (USJs) est un challenge majeur pour la réalisation de la prochaine génération de transistors à effet de champ (MOSFET) ayant une longueur de grill inférieure à 25 nm. L'implantation ionique est la technique la plus utilisée pour fabriquer des jonctions dans du Si, mais elle génère des défauts étendus, des interstitiels (Is) et des lacunes (Vs), qui introduisent des effets néfastes dans les composants, comme l'effet d'un transitoire de diffusion accélérée (TED) du bore et la formation d'agrégats de bore et d'Is (BICs). Une ingénierie de défauts par triple implantation (He, Si et B) a été utilisée pour maîtriser ces effets. Le rôle de chaque implantation d'He et de Si sur la diffusion du B est présenté dans ce mémoire. Les échantillons ont été caractérisés par SIMS, TEM, effet Hall, PAS, NRA etc.

Pour fabriquer des USJs, le meilleur procédé est dans un premier temps l'introduire des cavités par implantation d'He pour créer une barrière de diffusion aux Is. Puis une implantation Si est réalisée à une énergie telle que la couche de cavités soit située entre les couches de Vs et d'Is qui sont introduites par cette même implantation. Enfin les atomes de B sont introduits à une faible énergie par implantation ionique ou par immersion plasma (PIII) pour créer les USJs. Au cours du recuit rapide d'activation (RTA), les Vs introduites par implantation Si peuvent se recombiner avec les Is introduites par implantation du B pour augmenter l'activation du dopant et limiter la diffusion du B. Une jonction ayant une épaisseur X_j de (12 ± 1) nm et une R_s de $(150 \pm 10) \Omega/\square$ a été réalisée.

Mots clés: B, Si, He, implantation, cavités, TED, jonction ultra courte

Realization of ultra shallow junctions by multi-implantation in Si

Summary :

The circuit becomes more and more integrated. Ultra shallow junctions (USJs) formation is a key challenge for realization of the next sub-25nm generation of metal oxide semiconductor field-effect transistor (MOSFET). Ion implantation is now a basic technique in the manufacture of Si based junctions in microelectronic industry. But it generates damages such as interstitials (Is) and vacancies (Vs) and induces several drawback effects, including boron transient enhanced diffusion (TED) and boron-interstitial clusters (BICs). Defect engineering by triple-implantation (He, Si and B) used to overcome these drawback effects for the USJs formation has been studied in this thesis. Each effect of He or Si implantation on B diffusion has been presented in this rapport. The samples are mainly characterized by SIMS, TEM, Hall effect, PAS and NRA.

The best solution is that the He implantation followed by an annealing is first performed to create cavities to stop the Is diffusion to the surface. Then Si implantation is realized with a appropriate energy to put the band of cavities located in the middle of the zone of Vs and Is introduced by itself. At last, the B is implanted in a low energy by ion implantation or plasma ion immersion implantation (PIII) to realize the USJ. With this structure, the Vs can recombine with the Is introduced by B implantation to raise the activation rate and to limit the B diffusion when rapidly annealed (RTA). A junction with a depth (X_j) of (12 ± 1) nm and a R_s of $(150 \pm 10) \Omega/\square$ is achieved.

Keywords: B, Si, He, implantation, cavities, TED, ultra shallow junction



CEMHTI, site cyclotron
3A, rue de la Férollerie
45071 Orléans Cedex 2.

